

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická  
Katedra obecné a anorganické chemie

## **Fotoindukované jevy ve sklech s vysokým indexem lomu**

DISERTAČNÍ PRÁCE

Autor práce: Ing. Jan Smolík

Školitel: doc. Ing. Eva Černošková, CSc.

Školitel specialista: Ing. Petr Knotek, Ph.D.

2022

University of Pardubice  
Faculty of Chemical Technology  
Department of General and Inorganic Chemistry

**Photo-induced effects in high-refractive index glasses**

Ph. D. THESIS

Author: Ing. Jan Smolík

Supervisor: doc. Ing. Eva Černošková, CSc.

Supervisor-specialist: Ing. Petr Knotek, Ph.D.

2022

Prohlašuji:

Práci s názvem Fotoindukované jevy ve sklech s vysokým indexem lomu 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 8. 6. 2022

Jan Smolík v. r.

## **Poděkování**

Děkuji zejména mé školitelce doc. Ing. Evě Černoškové, CSc. a školiteli specialistovi Ing. Petru Knotkovi, Ph.D. za jejich vedení a přínosné rady v průběhu celého doktorského studia. Dále bych chtěl poděkovat také kolektivu Společné laboratoře chemie pevných látek a Katedry obecné a anorganické chemie za ochotu a pomoc při měřeních.

Na závěr děkuji také mé rodině, především manželce Nikči a dcerce Elišce, za podporu a toleranci během studia.

## ANOTACE

V této práci byly zkoumány převážně fotoindukované jevy vytvářené na povrchu oxidových skel s vysokým indexem lomu (systémy PbO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PbO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a PbO-ZnO-CoO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Působením záření docházelo především k tvorbě konvexních mikročoček, dále pak mikrokráterů či mikrolinií, kdy všechny uvedené mikroútvary nacházejí potenciální uplatnění v optice. Byly zjištěny základní parametry ovlivňující tvorbu mikročoček jako doba expozice, intenzita záření, chemické složení a struktura. Byly popsány některé vlastnosti mikročoček: ověření propustnosti a zobrazování předmětů, určení indexu lomu, poloměru křivosti a ohniskové vzdálenosti. Vytvářené mikroútvary byly charakterizovány pomocí porovnání energiově disperzní rentgenové analýzy, Ramanovy spektroskopie a/nebo nanoindentace s vlastnostmi neosvíceného skla. Pro odhadnutí mechanismu tvorby mikroútvary byl vytvořen teplotní model, který umožňoval určit lokální ohřev vzorku působením záření. Jako efekt ovlivňující tvorbu mikroútvary na povrchu skel byly pomocí termomechanické analýzy zkoumány fotoindukované změny viskózního toku v As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> a vybraném oxidovém skle obsahujícím Co<sup>2+</sup> ionty.

### Klíčová slova

skla s vysokým indexem lomu, přímý zápis kontinuálním laserem, mikročočka, mikrokráter, mikrolinie, fotoviskózní změny

## **TITLE**

Photo-induced effects in high-refractive index glasses

## **ANNOTATION**

In this thesis, mainly the photo-induced effects formed on the surface of oxide high-refractive index glasses (systems PbO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PbO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a PbO-ZnO-CoO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) were examined. The illumination led generally to the formation of microlenses and also microcraters or microlines in some cases. These micro-objects have potential applications in optics. The role of basic parameters influencing the microlenses formation (exposition time, laser power density, chemical composition and structure of glasses) was investigated. Several properties of microlenses from point of potential imaging applications (i.e. optical transmission and ability to display an object, determination of linear refractive index, radius of curvature and focal length) were determined as well. In addition, the all micro-objects were characterized using energy dispersive X-ray analysis, Raman spectroscopy and/or nanoindentation. The properties of created micro-objects and non-illuminated area were compared. The thermal model using the calculation of temperature rise upon the illumination was used to determine the mechanism of micro-objects formation. Finally, the photo-viscous changes, as the effects which influence the formation of micro-objects, were studied using thermomechanical analysis in As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and selected oxide glass containing Co<sup>2+</sup> ions.

## **KEYWORDS**

high-refractive index glasses, direct CW laser writing, microlens, microcrater, microline, photo-viscous changes

## Obsah

Seznam obrázků .....	10
Seznam tabulek .....	14
Seznam zkratk .....	16
Úvod.....	18
1 Teoretická část.....	20
1.1 Úvod do stavu současné problematiky .....	20
1.1.1 Sklo $As_2S_3$ .....	20
1.1.2 Skla systémů $PbO-Ga_2O_3$ a $PbO-Bi_2O_3-Ga_2O_3$ .....	21
1.1.3 Skla $(PbO)_{55}(ZnO)_{10}(P_2O_5)_{35}$ s přídavkem $CoO$ .....	24
1.2 Vybrané optické vlastnosti skel .....	25
1.2.1 Propustnost a absorpce záření .....	25
1.2.2 Lineární a nelineární index lomu.....	29
1.2.3 Samozaostřovací efekt.....	32
1.3 Viskozita podchlazených tavenin skelných materiálů .....	32
1.4 Fotoindukované jevy v chalkogenidových a oxidových sklech .....	34
1.4.1 Změny optické propustnosti .....	36
1.4.2 Krystalizace a amorfizace.....	40
1.4.3 Expanze a tvorba konvexních mikročoček.....	42
1.4.4 Tvorba mikrokráterů.....	45
1.4.5 Změny viskózního toku vlivem osvitů .....	49
2 Experimentální část .....	52
2.1 Příprava chalkogenidového skla $As_2S_3$ .....	52
2.2 Příprava oxidových skel.....	52
2.2.1 Skla systémů $PbO-Ga_2O_3$ a $PbO-Bi_2O_3-Ga_2O_3$ .....	52
2.2.2 Skla systému $PbO-ZnO-CoO-P_2O_5$ .....	53
2.3 Broušení a leštění skel .....	54
2.4 Přímý zápis laserem – tvorba mikroútvárů na povrchu skel.....	54
2.4.1 Optická zařízení používaná pro přímý zápis laserem.....	55

2.4.2	Kalibrace výkonů používaných laserů.....	56
2.4.3	Modelování přenosu tepla ve studovaných sklech .....	56
2.5	Fotoindukované změny viskózního toku .....	57
2.5.1	Měření změn viskózního toku vlivem osvitů .....	58
2.5.2	Dilatometrická měření .....	60
2.6	Charakterizace skel a fotoindukovaných mikroútvárů .....	60
2.6.1	Optické vlastnosti .....	60
2.6.2	Termické vlastnosti .....	61
2.6.3	Magnetické vlastnosti skel .....	61
2.6.4	Chemické složení skel a mikroútvárů.....	61
2.6.5	Struktura skel a mikroútvárů .....	62
2.6.6	Topografie skel a mikroútvárů .....	62
2.6.7	Mechanické vlastnosti skel a mikroútvárů .....	63
2.6.8	Snímky povrchu skel a mikroútvárů a ověření funkčnosti mikročoček .....	63
2.6.9	Ověření nepřítomnosti krystalické fáze.....	63
3	Výsledky a diskuse .....	64
3.1	Fotoindukovaná tvorba mikročoček na povrchu skel systému PbO-Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	64
3.1.1	Charakterizace připravených skel.....	64
3.1.2	Tvorba mikročoček.....	65
3.1.2.1	Vliv chemického složení na tvorbu mikročoček .....	66
3.1.2.2	Vliv doby expozice a intenzity záření na tvorbu mikročoček .....	68
3.1.3	Určování teploty vzorku v místě osvitů.....	69
3.1.4	Charakterizace mikročoček – zobrazování.....	71
3.1.5	Souhrn .....	72
3.2	Fotoindukované změny skel systému PbO-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	73
3.2.1	Charakterizace připravených skel.....	73
3.2.2	Fotoindukovaná tvorba mikroútvárů na povrchu skel PbO-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ...74	
3.2.2.1	Modelování přenosu tepla vzorkem během osvitů.....	76
3.2.2.2	Fotoindukovaná tvorba a charakterizace mikročoček .....	81
3.2.2.3	Fotoindukovaná tvorba a charakterizace mikrolinií .....	86

3.2.2.4	Fotoindukovaná tvorba a charakterizace mikrokráterů .....	88
3.2.3	Souhrn .....	91
3.3	Fotoindukované změny na povrchu skel PbO-ZnO-CoO-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	93
3.3.1	Charakterizace připravených skel.....	93
3.3.2	Fotoindukovaná tvorba mikroútvárů na povrchu skel PbO-ZnO-CoO-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .. .....	97
3.3.3	Charakterizace mikročoček .....	100
3.3.4	Souhrn .....	101
3.4	Fotoindukované změny viskózního toku objemových vzorků skel s odlišnými mechanismy absorpce .....	103
3.4.1	Fotoindukované změny viskózního toku ve skle As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> .....	103
3.4.1.1	Vliv energie fotonů.....	105
3.4.1.2	Vliv intenzity záření .....	108
3.4.1.3	Vliv záření na cyklická měření viskózního toku a dilatometrická měření .....	109
3.4.1.4	Vliv teploty.....	111
3.4.2	Fotoindukované změny viskózního toku ve fosfátových sklech.....	112
3.4.3	Souhrn .....	116
4	Závěr.....	118
5	Použitá literatura.....	123
6	Publikační činnost.....	132
6.1	Impaktované časopisy – články k tématu disertační práce .....	132
6.2	Impaktované časopisy – ostatní články .....	132
6.3	Neimpaktované recenzované časopisy – články k tématu disertační práce.....	132
6.4	Příspěvky na konferencích.....	133
6.4.1	Přednášky .....	133
6.4.2	Postery .....	134
6.4.3	Ostatní příspěvky .....	134

## Seznam obrázků

- Obr. 1** Strukturální model jedné vrstvy skla  $\text{As}_2\text{S}_3$  [6]. .....21
- Obr. 2** a) Fázový diagram systému  $\text{PbO-Ga}_2\text{O}_3$ , + jsou výsledky z DTA,  $\square$   $\text{PbO}$  a  $\text{PbGa}_2\text{O}_4$ ,  $\circ$   $\text{PbGa}_2\text{O}_4$ ,  $\Delta$   $\text{PbGa}_2\text{O}_4$  a  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\bullet$   $\text{Ga}_2\text{O}_3$  a/nebo  $\text{PbO} + \text{Ga}_2\text{O}_3$  dle způsobu ohřevu [15] a b) oblast sklotvornosti systému  $\text{PbO-Ga}_2\text{O}_3$  (červená čára ohraničená prázdnými čtverci) [14] a systému  $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$  [13]. .....22
- Obr. 3** a) Krátkovlnná absorpční hrana (KAH) skelného materiálu (A – Taucova hrana, B – Urbachova hrana, C – absorpční chvost KAH) včetně znázornění optické šířky zakázaného pásu ( $E_g^{\text{opt}}$ ) a b) pásový model amorfni látky (E – energie,  $g(E)$  – hustota stavů,  $E_F$  – Fermiho hladina,  $E_v^m$  a  $E_c^m$  – mobilitní hrany valenčního a vodivostního pásu,  $E_v$  a  $E_c$  – hranice lokalizovaných stavů příslušejících valenčnímu, respektive vodivostnímu pásu,  $E_g^{\text{opt}}$  – optická šířka zakázaného pásu) [38]. .....26
- Obr. 4** Energetické štěpení hladin původně degenerovaných d orbitalů  $d^1$  prvku (např.  $\text{Ti}^{3+}$ ) v oktaedrické a tetraedrické koordinaci vlivem ligandového pole ( $e_g$  – energetická hladina tvořená orbitály  $d_{z^2}$  a  $d_{x^2-y^2}$ ,  $t_{2g}$  – orbitály  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  a  $d_{yz}$ ,  $\Delta_t$  a  $\Delta_o$  jsou energetické rozdíly mezi vzniklými hladinami pro tetraedrické a oktaedrické uspořádání, šipky spojené čárkovanou čarou představují možný d-d přechod elektronu) [37]. .....27
- Obr. 5** Tanabe-Suganův diagram pro  $d^7$  systém, např.  $\text{Co}^{2+}$ , v oktaedrické symetrii. B představuje Racahův parametr [39]. .....28
- Obr. 6** a) Fototmavnutí neboli tzv. červený posun KAH amorfniho filmu  $\text{As}_5\text{Se}_5$  v důsledku osvětlení zářením s  $\lambda = 633$  nm ( $F_L = 160$  mW/cm<sup>2</sup>) po dobu 200 s [68] a b) fotosvětlení neboli tzv. modrý posun KAH amorfniho filmu  $\text{GeS}_2$  vlivem osvětlení zářením  $\lambda = 400$  nm po dobu 180 min [70]. .....37
- Obr. 7** Modely navržené pro popis fototmavnutí: a) koordinačně konfigurační model [72] a b) modely spojené s přeuspořádáním atomů [73]. .....38
- Obr. 8** Porovnání zápisu laserem v CD, DVD a Blu-ray [86]. .....41
- Obr. 9** Snímek mikrokráteru vzniklého na povrchu skla  $\text{Ge}_{35}\text{Sb}_{10}\text{S}_{55}$  osvětlením kontinuálním laserem s  $\lambda = 785$  nm zřejmě v důsledku a) zvýšení viskózního toku a b) tzv. výbušného varu [115]. .....47
- Obr. 10** a) Trvalá deformace vzorku  $\text{As}_2\text{S}_3$  při osvětlení He-Ne laserem při teplotách do 60 °C s  $F_L > 100$  W/cm<sup>2</sup> [3] a b) deformace smykem pozorovaná na skelných vláknech  $\text{GeSe}_9$  při pokojové teplotě (20 °C) při osvětlení zářením s  $\lambda = 790$  nm s maximálním  $F_L \approx 10,4$  W/cm<sup>2</sup> [123]. .....49
- Obr. 11** Zjednodušené schéma sestavené optické aparatury používané pro přímý zápis laserem ( $\lambda = 447$  nm). .....55
- Obr. 12** Zjednodušené schéma upravené měřicí cely termomechanického analyzátoru TMA CX03RA-T (R.M.I., Česká republika) vhodné pro měření za současného působení záření a síly v jednom bodě vzorku. ....58
- Obr. 13** Typický 2D profil a vložený 3D snímek mikročocky (získané pomocí DHM) vytvořené na povrchu skla PG2 zářením s  $\lambda = 447$  nm (expozice 5 s,  $F_L = 1400$  W/cm<sup>2</sup>). .....66

- Obr. 14** (a) Vliv chemického složení na tvorbu mikročoček vyjádřený pomocí závislosti výšky mikročoček na použité intenzitě záření pro expoziční čas 0,5 s (přímky představují lineární proložení použité pro odečtení hodnoty  $F_{th, \text{čočka}}$  (prázdné symboly nebyly použity, viz kapitola 3.1.2.2)), (b) porovnání závislosti prahové hodnoty intenzity potřebné pro tvorbu mikročoček ( $F_{th, \text{čočka}}$ ) na chemickém složení pro studovaná skla (plně černé čtverce) s tzv. „fragility factor“ (prázdné modré kruhy, data převzata z [21]). Křivky jsou pouze pro vedení očí. ....67
- Obr. 15** (a) 2D topografické profily mikročoček vytvořených s použitím CW laseru o vlnové délce 447 nm při různých intenzitách záření (sklo PG2, doba expozice 5 s) a (b) vliv doby expozice (0,1-60 s) a intenzity záření na výšku mikročoček (prázdné body viz text výše). ....68
- Obr. 16** Zvýšení teploty na spodní straně objemového vzorku PG2 v důsledku osvětlení nezaostřeným zářením s  $\lambda = 447$  nm (průměr 5 mm, optický výkon 430 mW). ....70
- Obr. 17** Porovnání (a) typické závislosti fotoindukovaných změn/mikroútvárů na povrchu studovaných skel na intenzitě použitého záření  $F_L$  pro PBG2 sklo se (b) získanou termomechanickou křivkou. Fialové čtverce – žádné fotoindukované jevy, černé čtverce – mikročočky, červené body – mikročočky deformované vlivem zborcení jejich středu („dimple“ mikročočky) a modré trojúhelníky – mikrokrátery. Podrobnosti viz text. ....75
- Obr. 18** 2D profily mikroútvárů indukovaných zářením na povrchu skla PBG2 při použití CW laseru s  $\lambda = 447$  nm a doby expozice 0,5 s: (a) mikročočka ( $F_L = 680$  W/cm<sup>2</sup>, oblast II na Obr. 17a), (b) „dimple“ mikročočka deformovaná vlivem zborcení jejího středu ( $F_L = 970$  W/cm<sup>2</sup>, oblast III na Obr. 17a), (c) mikrokráter ( $F_L = 1170$  W/cm<sup>2</sup>, oblast IV na Obr. 17a). ....76
- Obr. 19** Teplotní závislost (a) měrné tepelné kapacity ( $c_p$ ) a (b) tepelné vodivosti ( $\kappa$ ) pro sklo PBG2. ....77
- Obr. 20** Teplotní závislost optické penetrační hloubky ( $d_p$ ) záření  $\lambda = 447$  nm pro sklo PBG2. ....78
- Obr. 21** Ukázka výsledků získaných pomocí použitého teplotního modelu (viz kapitola 2.4.3) disipace tepla ve skle PBG2 při době expozice 0,5 s a intenzitě záření 600 W/cm<sup>2</sup>: (a) 3D mapa rozložení teploty včetně znázornění přehřátím indukované lokální expanze povrchu a (b) profily teplotních změn vyvolaných osvětlením v různých hloubkách materiálu (povrch odpovídající středu místa osvětlení je [0,0]). ....79
- Obr. 22** Výpočet vzrůstu teploty na povrchu vzorku ve středu osvětlované oblasti během osvětlení skla PBG2 různými intenzitami záření kontinuálního laseru s  $\lambda = 447$  nm použitím teplotního modelu. ....80
- Obr. 23** Závislost výšky mikročoček na intenzitě záření pro vybraná studovaná skla. Přímka prokládající černé body znázorňuje určení  $F_{th, \text{čočka}}$  jako průsečík s osou x. ....81
- Obr. 24** Porovnání struktury (a, Ramanova spektroskopie) a chemického složení (b, EDX analýza) mikročočky a neosvětleného skla pro PBG2. ....83
- Obr. 25** Ukázka nanoindentačních měření: (a) vybraná křivka závislosti hloubky průniku na aplikovaném zatížení pro měření při přibližování hrotu (šipka nahoru) a oddalování hrotu (šipka dolů) a (b) histogramy nanoindentační tvrdosti neosvětleného skla, mikročočky a mikrolinie pro binární sklo PG2 a ternární sklo PBG3. ....84
- Obr. 26** Zobrazení předmětu pomocí optického mikroskopu: (a) USAF 1951 Resolution Target a (b) snímek jeho části zobrazený mikročočkou vytvořenou na PBG2 skle ( $h = 1160$  nm,  $F_L = 730$  W/cm<sup>2</sup>, doba expozice 0,5 s). Pro oba snímky bylo použito stejné zvětšení 200x. ....86

- Obr. 27** (a) Snímek mikrolinie vytvořené na skle PG2 pořízený optickým mikroskopem, (b) 3D snímek mikrolinie vzniklé na PG2 vytvořený pomocí DHM, (c) 3D mapa výšky mikrolinií jako funkce intenzity záření a rychlosti pohybu a (d) závislost výšky mikrolinie na intenzitě záření a obsahu  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  pro stejnou rychlost pohybu  $900 \mu\text{m/s}$  (čáry jsou pouze pro vedení očí).....87
- Obr. 28** (a) 2D topografické profily používané pro určení hloubky mikrokráterů d získané pomocí 3D digitálního optického mikroskopu na binárním skle PG2 a (b) snímek mikrokráteru vytvořeného na ternárním skle PBG3 pořízený pomocí optického mikroskopu. ....89
- Obr. 29** Závislost hloubky a průměru mikrokráterů na intenzitě záření pro vzorky PG2 a PBG3. Přímký odpovídají lineárnímu proložení použitému pro určení  $F_{\text{th, kráter}}$ . ....90
- Obr. 30** Porovnání chemického složení středu mikrokráteru, jeho okolí a neosvětleného skla PBG3 pomocí EDX analýzy. ....91
- Obr. 31** Teplotní závislost magnetické susceptibility ( $\chi_M$ ) použitá pro určení efektivního magnetického momentu iontů  $\text{Co}^{2+}$  ve skle PZPCo5. ....94
- Obr. 32** (a) Spektrální závislost optické propustnosti pro skla PZPCo0-PZPCo3 a (b) závislost absorbance při  $\lambda = 532 \text{ nm}$  (normalizované na tloušťku vzorku  $1 \text{ mm}$ ) na obsahu CoO. Přímký znázorňuje lineární proložení experimentálních dat použité pro určení zdánlivého extinkčního koeficientu. ....95
- Obr. 33** Spektrální závislost absorbance pro sklo PZPCo5 vyjádřená pomocí Kubelka-Munkovy funkce včetně rozložení obalové absorpční křivky na jednotlivé pásy a jejich přiřazení daným elektronovým přechodům. Hladina  ${}^4\text{T}_{1g}$  je základní energetickou hladinou přítomných d-elektronů.....96
- Obr. 34** Průběh fotoindukovaných změn vyvolaných na povrchu skla PZPCo4 působením CW laseru s  $\lambda = 532 \text{ nm}$  v závislosti na použité intenzitě záření. ....98
- Obr. 35** (a) Topografie mikročoček a (b) topografie mikrokráterů vytvářených na skle PZPCo4 v závislosti na použité intenzitě záření při době expozice  $60 \text{ s}$ . ....99
- Obr. 36** (a) Spektrální závislost optické propustnosti objemového vzorku skla  $\text{As}_2\text{S}_3$  při  $T = 22$  a  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  a (b) teplotní závislost  $\Delta E^{03}$ . ....104
- Obr. 37** Porovnání časové závislosti objemu indentoru vtačeného do vzorku pro měření bez a s osvitem ( $\lambda = 650 \text{ nm}$ ,  $F_L = 2,2 \text{ W/cm}^2$ ) na skle  $\text{As}_2\text{S}_3$  při  $T = 178 \text{ }^\circ\text{C}$  při použití přítláčné síly  $500 \text{ mN}$ . ....105
- Obr. 38** (a) Snímek povrchu  $\text{As}_2\text{S}_3$  obsahující důlek vytvořený působením indentoru po měření penetrační metodou bez osvitu po dobu  $5000 \text{ minut}$  a (b) snímek soustředných kruhů vytvářených na povrchu skla  $\text{As}_2\text{S}_3$  působením záření s  $\lambda = 405 \text{ nm}$  po dobu  $540 \text{ minut}$ . Obě měření probíhala při  $T = 178 \text{ }^\circ\text{C}$  za použití přítláčné síly  $500 \text{ mN}$ . ....107
- Obr. 39** (a) Časová závislost objemu indentoru vtačeného do povrchu vzorku pro různé intenzity záření a (b) závislost penetrační rychlosti na intenzitě použitého záření pro sklo  $\text{As}_2\text{S}_3$  při  $T = 178 \text{ }^\circ\text{C}$  a přítláčné síle  $500 \text{ mN}$ . Prázdný bod („dark“) a jím procházející přerušovaná čára odpovídají penetrační rychlosti pro neosvětlený vzorek, plné body jsou penetrační rychlosti pro vzorky osvětlené různými intenzitami a přímký prokládající plné body byla použita pro určení prahové hodnoty intenzity pro vyvolání fotoindukovaných změn viskózního toku  $F_{\text{th}, \eta}$ . ....109
- Obr. 40** Časová závislost objemu indentoru vtačovaného do povrchu vzorku  $\text{As}_2\text{S}_3$  během cyklických měření ( $T = 178 \text{ }^\circ\text{C}$ , přítláčná síla  $500 \text{ mN}$ ): černé čáry („dark“) odpovídají měření bez osvitu, červená čára odpovídá měření při osvitu ( $\lambda = 650 \text{ nm}$ ,  $F_L = 2,2 \text{ W/cm}^2$ ). ....110

- Obr. 41** Dilatometrické křivky pro sklo  $As_2S_3$  získané pro měření bez osvitů (černá čára, „dark“) a s osvitem (červená čára,  $\lambda = 650 \text{ nm}$ ) při stejných rychlostech ohřevu  $5 \text{ }^\circ\text{C/min}$  a přítláčné síle  $10 \text{ mN}$ . .....111
- Obr. 42** Teplotní závislost penetrační rychlosti vtlačení indentoru do povrchu vzorku  $As_2S_3$  při měřeních s osvitem a bez osvitů. ....112
- Obr. 43** Časová závislost objemu indentoru vtlačeného do povrchu vzorků PZPCo0 a PZPCo5 během cyklických měření. Černé čáry představují měření bez osvitů („dark“), červená čára odpovídá měření s osvitem ( $\lambda = 650 \text{ nm}$ ,  $F_L = 2,2 \text{ W/cm}^2$ ). .....113
- Obr. 44** (a) Vliv teploty na penetrační rychlost pro sklo PZPCo5 při měřeních s osvitem a bez osvitů a (b) vliv záření na tvar dilatometrické křivky skla PZPCo5.....116

## Seznam tabulek

<b>Tab. 1</b> Reálné složení skel systémů $(\text{PbO})_x(\text{Ga}_2\text{O}_3)_{100-x}$ ( $x = 69,8-78,9$ mol. %) a $(\text{PbO})_{75-x}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ga}_2\text{O}_3)_{25}$ ( $x = 3,3-29,8$ mol. %) určené pomocí EDX a XRF analýzy. Rovněž je uvedeno značení pro další použití v textu.....	53
<b>Tab. 2</b> Reálné složení skel systému $((\text{PbO})_{55}(\text{ZnO})_{10}(\text{P}_2\text{O}_5)_{35})_{100-x}(\text{CoO})_x$ , $x = 0-3,57$ mol. %, určené pomocí XRF analýzy a další značení v textu. ....	54
<b>Tab. 3</b> Lasery používané pro přímý zápis laserem, odpovídající skelné systémy a použité doby osvitu.....	55
<b>Tab. 4</b> Parametry používaných CW laserů: vlnová délka ( $\lambda$ ), kalibrační rovnice, kde $I$ je optický výkon dopadající na vzorek (mW) a $X$ je parametr určující jeho hodnotu, maximální hodnota optického výkonu ( $I_{\text{max}}$ ) a maximální intenzita záření dopadající na vzorek ( $F_{L, \text{max}}$ ). ....	56
<b>Tab. 5</b> Intenzity záření používaných CW laserových modulů dopadající na jednotku plochy vzorků ( $F_L$ ) při studiu fotoindukovaných změn viskózního toku. ....	58
<b>Tab. 6</b> Optické (optická šířka zakázaného pásu vyjádřená jako $E^{03}$ a optická penetrační hloubka $d_p$ použitého záření $\lambda = 447$ nm) a termické vlastnosti (teplota skelného přechodu ( $T_g$ ), teplota krystalizace ( $T_c$ ) a koeficient teplotní roztažnosti (CTE) v rozmezí 100-300 °C) skel PG1-PG5. ....	65
<b>Tab. 7</b> Vliv doby expozice na prahovou hodnotu intenzity potřebnou pro vznik mikročoček $F_{\text{th, čočka}}$ a výšku mikročoček $h$ pro stejnou intenzitu záření $F_L = 1100$ W/cm <sup>2</sup> .....	69
<b>Tab. 8</b> Parametry popisující vlastnosti mikročoček vytvářených na povrchu skla PG2 při použití CW laseru s $\lambda = 447$ nm, expozičního času 5 s a různých intenzit záření ( $F_L \approx 710-1660$ W/cm <sup>2</sup> ): výška ( $h$ ), pološířka (FWHM), poloměr křivosti ( $r_c$ ) a ohnisková vzdálenost ( $f$ ). ....	71
<b>Tab. 9</b> Vybrané vlastnosti připravených skel PG2, PBG1-PBG5: hustota ( $\rho$ ), termické vlastnosti získané pomocí TMA (objemové vzorky, $T_g$ , $T_d$ a CTE) a DTA (prášek, $T_c$ a $T_i$ ) a optické vlastnosti ( $E^{03}$ , $d_p$ pro $\lambda = 447$ nm). ....	74
<b>Tab. 10</b> Hodnoty prahové intenzity potřebné pro tvorbu mikročoček ( $F_{\text{th, čočka}}$ ) při použití zaostřeného záření s $\lambda = 447$ nm a expozičního času 0,5 s pro skla PG2, PBG1-PBG5. ....	82
<b>Tab. 11</b> Vybrané parametry charakterizující nejvyšší mikročočky připravené při použití CW laseru s $\lambda = 447$ nm na sklech PG2, PBG2, PBG3 a PBG5 při 0,5 s expozicích: výška ( $h$ ), průměr ( $D_{\text{čočka}}$ ), poloměr křivosti ( $r_c$ ) a ohnisková vzdálenost ( $f$ ). ....	82
<b>Tab. 12</b> Maximální výška mikrolinií vytvořených za uvedených podmínek (rychlost pohybu vzorku a použitá intenzita záření ( $F_L$ )) pro studovaná skla PG2, PBG1 a PBG3 s uvedeným množstvím $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . ....	88
<b>Tab. 13</b> Stanovované vlastnosti studovaných skel PZPCo0-PZPCo5: hustota ( $\rho$ ), termické vlastnosti ( $T_g$ , CTE v rozmezí 100-300 °C) a optická penetrační hloubka záření s $\lambda = 532$ nm ( $d_p$ ). ....	97
<b>Tab. 14</b> Vybrané parametry charakterizující tvorbu mikročoček a mikrokráterů na povrchu skel PZPCo4 a PZPCo5 působením CW laseru s $\lambda = 532$ nm: prahová hodnota intenzity potřebná pro vznik mikročoček ( $F_{\text{th, čočka}}$ ) a mikrokráterů ( $F_{\text{th, kráter}}$ ) a maximální výška vzniklých mikročoček ( $h_{\text{max}}$ ) a hloubka mikrokráterů ( $d_{\text{max}}$ ). ....	100
<b>Tab. 15</b> Parametry charakterizující mikročočky vzniklé při různých intenzitách záření ( $F_L = 255-325$ W/cm <sup>2</sup> ) na skle PZPCo4: výška ( $h$ ), průměr ( $D_{\text{čočka}}$ ), poloměr křivosti ( $r_c$ ) a ohnisková vzdálenost ( $f$ ). ....	101

**Tab. 16** Vlastnosti použitých zdrojů záření (vlnová délka ( $\lambda$ ), energie fotonů ( $E^{ph}$ )) a parametry používané pro hodnocení viskózního toku a jeho fotoindukovaných změn v časovém intervalu 200-480 min (penetrační rychlost při měření bez osvětlení  $v_{ind}^{dark}$  a při měření s osvětlením  $v_{ind}^{ill}$  a jejich poměr  $v_{ind}^{ill}/v_{ind}^{dark}$ ) při  $T = 178 \text{ }^\circ\text{C}$  pro sklo  $\text{As}_2\text{S}_3$  ( $E^{03} \approx 2,25 \text{ eV}$ ). .....106

**Tab. 17** Charakteristiky používaných zdrojů záření (vlnová délka  $\lambda$ , energie fotonů  $E^{ph}$ ) a parametry používané pro posouzení fotoindukovaných změn viskózního toku v časovém intervalu 200-480 min (penetrační rychlosti bez osvětlení  $v_{ind}^{dark}$ , s osvětlením  $v_{ind}^{ill}$  a jejich poměr  $v_{ind}^{ill}/v_{ind}^{dark}$ ) pro sklo PZPCo5 při  $T = 366 \text{ }^\circ\text{C}$ . .....114

## Seznam zkratek

A	absorbance
AFM	mikroskopie atomárních sil
$\alpha$	absorpční koeficient
$\alpha_{\text{eff}}^{-1}$	efektivní optická penetrační hloubka
$c_p$	měrná tepelná kapacita
CW	kontinuální
CTE	koeficient teplotní roztažnosti
d	hloubka mikrokráteru
$d_p$	optická penetrační hloubka záření
$d_{\text{MAT}}$	tloušťka vzorku
$dn_0/dT$	thermo-optický koeficient
D	termální difuzivita materiálu
$D_{\text{čočka}}$	průměr mikročočky u její základny
$D_{\text{kráter}}$	průměr mikrokráteru
DAH	dlohovlnná absorpční hrana
DHM	digitální holografická mikroskopie
DSC	diferenciální skenovací kalorimetrie
DTA	diferenciální termická analýza
$E^{03}$	parametr používaný pro vyjádření $E_g^{\text{opt}}$ objemových vzorků, energie odpovídající $\alpha = 1000 \text{ cm}^{-1}$
$E_g^{\text{opt}}$	optická šířka zakázaného pásu
$E^{\text{ph}}$	energie fotonů
$E_\eta$	zdánlivá aktivační energie viskózního toku
EDX	energieově disperzní rentgenová analýza
f	ohnisková vzdálenost
$f(R_\infty)$	Kubelka-Munkova funkce
$F_L$	intenzita záření vztažená na jednotku osvětlené plochy
$F_{\text{th, čočka}}$	prahová hodnota intenzity potřebná pro tvorbu mikročoček
$F_{\text{th, kráter}}$	prahová hodnota intenzity potřebná pro tvorbu mikrokráterů
$F_{\text{th, } \eta}$	prahová hodnota intenzity potřebná pro vyvolání fotoindukovaných změn viskózního toku
FWHM	pološířka mikročočky, tj. šířka v polovině výšky mikročočky
$\Phi_0$	světelný tok dopadajícího elektromagnetického záření
$\Phi_T; \Phi_D; \Phi_R; \Phi_A$	světelné toky záření procházejícího; rozptýleného; odraženého; absorbovaného
h	výška mikročoček/mikrolinií
$h_{\text{teor}}$	teoretická výška mikročočky
$h_{\text{max}}$	maximální výška mikročočky/mikrolinie
H	hloubka penetrace hemisférického indentoru do vzorku
$H_{\text{IND}}$	nanoindentační tvrdost
HAZ	„heat affected zone“ neboli tzv. „tepelně ovlivněná zóna“
HMO	„heavy metal oxide“ skla
$\hbar$	redukována Planckova konstanta ( $1,055 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ )
I	optický výkon laseru
$I_{\text{ABS}}$	intenzita absorbovaného záření

$I^{\text{red}}$	redukována intenzita Ramanova rozptýleného záření
KAH	krátkovlnná absorpční hrana
$\kappa$	tepelná vodivost
$l$	vzdálenost na vzorku od středu místa osvětlení
$l_T$	vzdálenost, do které se teplo rozptýlí z místa osvětlení za určitou dobu osvětlení
$\lambda$	vlnová délka
$m$	tzv. „fragility index“
$\mu^{\text{eff}}$	efektivní magnetický moment přítomného iontu
$n_0$	lineární index lomu
$n_2$	nelineární index lomu
$\eta$	dynamická viskozita
$P$	celkový výkon zdroje tepla
$\bar{q}$	rychlost chlazení
$Q^n$ ( $n = 0-3$ )	parametr vyjadřující počet můstkových kyslíků obsažených v tetraedrech $\text{PO}_4$
$r$	poloměr osvětlovaného místa
$r_c$	poloměr křivosti
$r_v$	poloměr kulového vrchlíku
$r_{\text{ind}}$	poloměr hemisférického indentoru
$r_{\text{zdroj}}$	poloměr zdroje tepla
$R$	reflektance
$R_\infty$	difúzní reflektance v semi-nekonečné vrstvě materiálu
RMS-RR	parametr vyjadřující hrubost povrchu materiálu, tj. „Root Mean Square of Residual Roughness“
$T_{12}$	viskozitní teplota skelného přechodu, tj. teplota, při které $\log \eta = 10^{12} \text{ Pa}\cdot\text{s}$
$T_d$	dilatační teplota měknutí
$T_g$	teplota skelného přechodu
$T_g^{\text{ill}}, T_g^{\text{dark}}$	teplota skelného přechodu získaná z dilatometrických křivek při měření s osvětlením a bez osvětlení
$T^{\text{opt}}$	optická propustnost
TMA	termomechanická analýza
$\tau_{yx}$	smykové napětí vznikající ve skle při aplikaci vnějšího napětí
$v_x$	rychlost tečení materiálu ve směru $x$
$v_{\text{ind}}$	rychlost penetrace indentoru do vzorku, tj. změna vtlačeného objemu indentoru $dV$ za časovou jednotku $dt$ v intervalu 200-480 min
$v_{\text{ind}}^{\text{dark}}, v_{\text{ind}}^{\text{ill}}$	penetrační rychlosti indentoru do vzorku při měření bez osvětlení a s osvětlením
$V$	objem indentoru vtlačený do vzorku
$\bar{\nu}$	frekvence vibrace dané vazby
$w$	teoretický průměr použitého laserového paprsku
XRD	rentgenová difrakční analýza
$\chi_M$	molární magnetická susceptibilita
$\omega$	úhlová frekvence záření

## Úvod

Skla jsou známé materiály využívané pro zlepšení každodenního života, například jako obalový materiál či materiál oken. Na druhou stranu jsou skla zajímavými materiály také pro různé specializované hi-tech aplikace, zejména v optice a optoelektronice, kde tyto materiály nacházejí uplatnění například jako optická vlákna či vlnovody pro vedení světla, čočky, difrakční mřížky, aktivní části laserů či zesilovače záření, hologramy, případně jako paměti se změnou fáze (typicky blu-ray) apod.

Vzhledem k časté využitelnosti zmíněných optických a optoelektronických součástek v IČ oblasti jsou jako vhodní kandidáti zkoumány zejména materiály s dobrou propustností v této oblasti, kde není možno použít běžná křemičitá skla. Mezi tyto vhodné materiály patří chalkogenidová skla s propustností až do 20  $\mu\text{m}$  (v případě skel na bázi teluridů) či oxidová skla s vysokým obsahem oxidů těžkých prvků. Vedle zmíněné dobré propustnosti v IČ oblasti mají navíc tyto materiály vysoký lineární a s ním související nelineární index lomu, vysokou hustotu a koeficient teplotní roztažnosti či nízké energie vazeb a teploty skelného přechodu v porovnání s běžnými oxidovými skly.

Na výše popsaných materiálech mohou být optické a optoelektronické členy připravovány celou řadou různých technik od broušení, leštění, přes různé druhy leptání, tepelného tvarování až po procesy litografické umožňující získávat struktury a součástky o rozměrech řádově velikosti mikrometrů. Vedle těchto technik je v současnosti zkoumána také příprava optických a optoelektronických mikrosoučástek pomocí interakce materiálu s vhodným zářením (typicky lasery), kdy uvedené záření umožňuje rychlou a účinnou modifikaci povrchu bez povrchové kontaminace použitými chemikáliemi.

Cílem této disertační práce je studium fotoindukovaných změn spojených se změnou topografie materiálu (fotoindukovaná expanze včetně tvorby linií a fotoindukované lokální odstraňování materiálu) pro přípravu mikročoček a mikrokráterů. Pro výzkum byla zvolena vysokoindexová skla zahrnující skla oxidová s vysokým obsahem těžkých prvků ( $\text{PbO}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  a  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) a také sklo chalkogenidové ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ). Pro ověření teorie vlivu penetrační hloubky na vyvolané změny byla připravena sada skel o různé koncentraci barevného centra (sklo olovnato-fosfátové s přídavkem různých koncentrací  $\text{Co}^{2+}$  iontů). Fotoindukované jevy byly vyvolávány působením zaostřeného paprsku běžně dostupných kontinuálních laserů ( $\lambda = 447$  a  $532$  nm).

Základní snahou (a nutnou podmínkou pro aplikovatelnost) je rychlé a reprodukovatelné vytvoření symetrického útvaru s vysokým kontrastem, poměrem stran a zakřivením. V rámci

práce jsou připravované útvary charakterizovány z pohledu topografie povrchu (mikroskopie atomárních sil (AFM), digitální holografická mikroskopie (DHM) či 3D digitální mikroskopie), porovnání vlastností vzniklého útvaru s původními vlastnostmi skelné matrice (struktura – Ramanova spektroskopie, změna chemického složení – energiově disperzní rentgenová analýza (EDX), tvrdost – nanoindentace) a reálné schopnosti fokusace paprsku. Na základě získaných výsledků doplněných o základní charakterizaci původních materiálů (zejména termické a optické vlastnosti) je následně fotoindukovaná tvorba zmíněných útvarů posuzována napříč materiály o různém chemickém složení. Navíc pro podpoření některých získaných výsledků jsou prováděna rovněž měření fotoindukovaných změn viskózního toku.

# 1 Teoretická část

## 1.1 Úvod do stavu současné problematiky

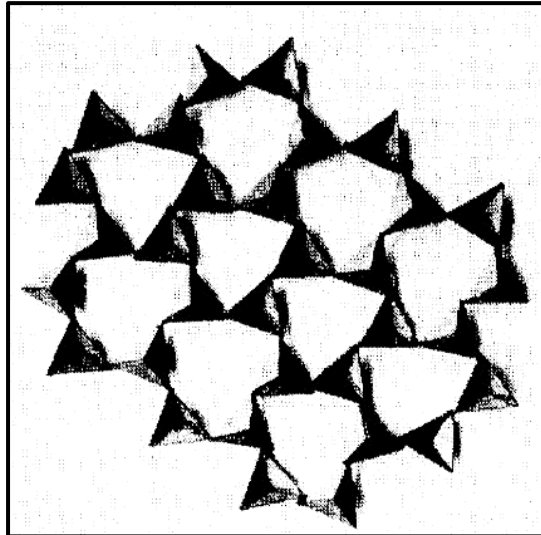
V rámci práce jsou zkoumány fotoindukované jevy spojené především se změnou topografie povrchu, kdy vznikající útvary jsou potenciálně využitelné jako pasivní optické součástky. Pro výzkum byla zvolena vybraná skla s vysokým indexem lomu, zejména skla s vysokým obsahem oxidů těžkých prvků ( $\text{PbO-Ga}_2\text{O}_3$  a  $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ) a také chalkogenidové sklo  $\text{As}_2\text{S}_3$  jako modelový systém pro zkoumání fotoindukovaných změn viskózního toku. Vedle uvedených skel je navíc zkoumáno olovnato-fosfátové sklo s přidavkem různých koncentrací  $\text{Co}^{2+}$  iontů jako modelový materiál pro studium vlivu optické penetrační hloubky záření řízené přidavkem  $\text{Co}^{2+}$  iontů na tvorbu mikroútvárů.

Teoretická část této disertační práce se proto věnuje nejprve základním informacím o vybraných sklech, dále pak základním optickým vlastnostem a měření viskozit podchlazených tavenin skelných materiálů. Závěr teoretické části je věnován popisu nejvýznamnějších fotoindukovaných jevů. Tyto jevy jsou uváděny zejména na příkladu chalkogenidových skel v důsledku faktu, že vzhledem k vlastnostem běžných oxidových skel (krátkovlnná absorpční hrana daleko v UV oblasti, vysoké energie vazeb či teploty skelného přechodu) nebyly na těchto materiálech příliš studovány. Vzhledem k rozvoji intenzivnějších zdrojů záření umožňujících přímý zápis laserem také do oxidových skel jsou, pokud je to možné, uváděny také informace o fotoindukovaných jevech pozorovaných ve sklech oxidových.

### 1.1.1 Sklo $\text{As}_2\text{S}_3$

$\text{As}_2\text{S}_3$  patří mezi nejzkoumanější chalkogenidové sklo z hlediska fotoindukovaných změn (např. obří fotoexpanze [1], fototmavnutí [2] či fotoindukované změny viskózního toku [3, 4]) a zároveň se jedná o modelový systém pro studium celé řady obecných vlastností v chalkogenidových sklech.

Struktura  $\text{As}_2\text{S}_3$  je popisována jako vrstevnatá dvourozměrná síť obsahující kruhy tvořené 5-7 strukturními jednotkami ve formě trigonálních pyramid  $\text{AsS}_{3/2}$  (viz Obr. 1), přičemž atomy jsou v těchto strukturních jednotkách vázány pevnými kovalentními vazbami a mezi jednotlivými vrstvami sítě působí Van der Waalovy síly [5, 6].



**Obr. 1** Strukturální model jedné vrstvy skla As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [6].

Vlastnosti As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> v porovnání s jinými skly systému As<sub>x</sub>S<sub>1-x</sub> obvykle vykazují extrém (např. nejvyšší teplota skelného přechodu ( $T_g$ ), a naopak nejnižší koeficient teplotní roztažnosti (CTE)) [6]. Hustota ( $\rho$ ) As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> je různá v závislosti zejména na způsobu přípravy skla, např. 3,164 g/cm<sup>3</sup> při rychlém chlazení taveniny do vody či 3,227 g/cm<sup>3</sup> při pomalém chlazení taveniny v peci [7]. V případě  $T_g$  se nalezené hodnoty mírně liší podle použité měřicí metody a tepelné historie vzorků, např.  $T_g \approx 200$  °C při měření vzorku ve formě prášku pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) rychlostí ohřevu 10 °C/min [8] nebo  $T_g \approx 188$  °C při měření objemového vzorku pomocí termomechanické analýzy (TMA) při chlazení rychlostí 5 °C/min, kdy při stejných podmínkách byla získána hodnota CTE  $\approx 22,0$  ppm/K [9].

Parametry popisující viskozitní chování As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (zdánlivá aktivační energie viskózního toku ( $E_\eta$ ) a viskozitní teplota skelného přechodu ( $T_{12}$ )) byly rovněž získány za použití různých měřících metod a nalezené hodnoty se poměrně liší v závislosti na použité technice měření a použitém teplotním rozmezí ( $E_\eta \approx 249-386$  kJ/mol,  $T_{12} = 160-189$  °C) [10].

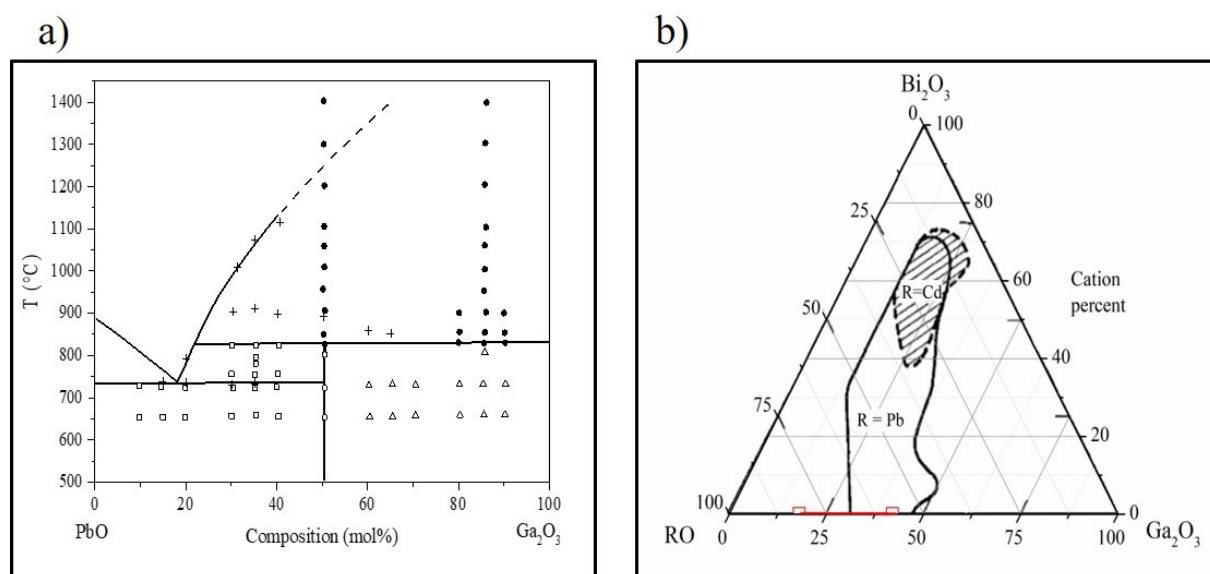
Optická šířka zakázaného pásu ( $E_g^{opt}$ ) As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> je při pokojové teplotě  $\approx 2,4$  eV [3] a objemový materiál („bulk“) je propustný v IČ oblasti až do  $\approx 10$   $\mu\text{m}$  [11]. Lineární index lomu ( $n_0$ ) při 1,5  $\mu\text{m}$  je 2,45 a nelineární index lomu ( $n_2$ ) je  $\approx 4,2 \cdot 10^{-18}$  m<sup>2</sup>/W [12].

### 1.1.2 Skla systémů PbO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a PbO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Skla systémů PbO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a PbO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> patří mezi typické příklady speciální skupiny oxidových skel, tzv. „heavy metal oxide (HMO) glasses“, obsahujících významné množství oxidů těžkých prvků (alespoň 50 kationtových %) [13].

Obecně je oblast sklotvornosti určována tendencí daného složení ke krystalizaci, proto oblast sklotvornosti závisí zejména na rychlosti chlazení vzniklé taveniny. Tvorbou skel

v rámci binárního systému PbO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se zabýval Shelby [14], který pozoroval schopnost tvorby skla v oblasti od 65 do 80 mol. % PbO při běžném chlazení taveniny na vzduchu. V případě chlazení taveniny ve vodě byla pozorována tvorba skla s malým množstvím krystalů v rozmezí od ≈ 58 až po 82 mol. % PbO [14], přičemž maximální obsah PbO (81,5 mol. %) odpovídá eutektiku s teplotou tání (T<sub>1</sub>) 728 °C, viz fázový diagram systému PbO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na Obr. 2a získaný pomocí diferenciální termické analýzy (DTA) a rentgenové difrakční analýzy (XRD) [15]. Zároveň bylo z fázového diagramu zjištěno, že pod eutektickou teplotou existují v rozmezí 50-100 mol. % PbO fáze PbO a PbGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [15]. Oblast sklotvornosti systému PbO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pro 200 g taveniny je znázorněna na Obr. 2b [13].



**Obr. 2** a) Fázový diagram systému PbO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, + jsou výsledky z DTA, □ PbO a PbGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ○ PbGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, △ PbGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ● Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a/nebo PbO + Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dle způsobu ohřevu [15] a b) oblast sklotvornosti systému PbO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (červená čára ohraničená prázdnými čtverci) [14] a systému PbO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [13].

Struktura skel systému PbO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> byla studována pomocí celé řady různých metod. Jednalo se například o studium skla o složení (PbO)<sub>67</sub>(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>33</sub> rentgenovou a neutronovou difrakcí, kdy byla zjištěna přítomnost Pb<sup>2+</sup> ve formě trigonálních a tetragonálních pyramid PbO<sub>3</sub> a PbO<sub>4</sub>, které se nacházejí ve skle v přibližně stejném množství (koordinací číslo Pb<sup>2+</sup> k iontům kyslíku je 3,5 dle neutronové difrakce). Zároveň je předpokládáno, že Ga<sup>3+</sup> se v tomto skle vyskytuje převážně ve formě tetraedrů, malé množství do 10 % pak může být ve formě oktaedrů [16]. Předpokládané strukturální jednotky (PbO<sub>3</sub>, PbO<sub>4</sub> a většina Ga<sup>3+</sup> jako GaO<sub>4</sub>) jsou v souladu s výsledky získanými pomocí Ramanovy a IČ spektroskopie na sklech o složení (PbO)<sub>75</sub>(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>25</sub> a (PbO)<sub>80</sub>(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>20</sub>, kde byl zároveň sledován pokles nemůstkových kyslíků v tetraedru GaO<sub>4</sub> s rostoucím množstvím PbO [17]. Koordinace Ga<sup>3+</sup> ve formě tetraedrů GaO<sub>4</sub>

byla také potvrzena pomocí EXAFS [18] či  $^{71}\text{Ga}$  NMR spektroskopie [19]. V případě  $\text{Pb}^{2+}$  EXAFS rovněž potvrzuje přítomnost výše navržených strukturních jednotek [20].

Na druhou stranu některé vlastnosti v rámci binárního systému vykazují zlom (např.  $\rho$  či teplota krystalizace ( $T_c$ ) [14]) či extrém (např.  $E_\eta$  či tzv. „fragility factor“ [21]) okolo složení  $(\text{PbO})_{75}(\text{Ga}_2\text{O}_3)_{25}$ . Pro vysvětlení tohoto chování navrhli Jewell a Ruller [21] strukturní model předpokládající existenci dvou různých řetězců, které jsou vzájemně provázány různými způsoby. První řetězec je tvořen pouze polyedry  $\text{Pb}^{2+}$ , druhý je pak tvořen tzv. metagallátovými jednotkami  $\text{Pb}_{0,5}\text{GaO}_2$ , kdy v tomto řetězci jsou každé dva tetraedry  $\text{GaO}_4^-$  kompenzovány  $\text{Pb}^{2+}$ . V případě složení skla  $(\text{PbO})_{75}(\text{Ga}_2\text{O}_3)_{25}$  dochází k dosažení rovnováhy mezi oběma řetězci  $(\text{PbO})_{50}(\text{Pb}_{0,5}\text{GaO}_2)_{50}$ , což zřejmě způsobuje přítomnost extrémů u některých vlastností. Zároveň v případě vyšší koncentrace  $\text{PbO}$  je předpokládáno, že jsou vlastnosti materiálu určovány řetězci  $\text{Pb}^{2+}$  polyedrů a opačně v případě většího množství  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , což zřejmě může vést ke zlomu právě v oblasti  $(\text{PbO})_{75}(\text{Ga}_2\text{O}_3)_{25}$  [21].

V případě ternárního systému  $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$  byla struktura zkoumána zejména pomocí Ramanovy či IČ spektroskopie několika autory jako Miyaji a Sakka [17], Janewicz a kolektiv [22], Kharlamov a kolektiv [23] a Mogoš-Milankovič a kolektiv [24], přičemž ve všech pracích je v případě  $\text{Pb}^{2+}$  a  $\text{Ga}^{3+}$  předpokládána existence stejných strukturních jednotek jako v případě binárního systému, tedy  $\text{PbO}_3$ ,  $\text{PbO}_4$  a  $\text{GaO}_4$ , pro  $\text{Bi}^{3+}$  se předpokládá existence deformovaných oktaedrů  $\text{BiO}_6$ . Na druhou stranu, studium struktury pomocí EXAFS předpokládá vedle výše zmíněných strukturních jednotek také existenci  $\text{BiO}_5$  [25]. Zároveň bylo zjištěno, že rostoucí množství  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  způsobuje pokles koordinačního čísla k iontům kyslíku pro  $\text{Pb}^{2+}$  z 3,50 na 2,96, na základě čehož je předpokládána přeměna  $\text{PbO}_4$  jednotek na  $\text{PbO}_3$  s rostoucím množstvím  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  [25].

Skla systémů  $\text{PbO-Ga}_2\text{O}_3$  a  $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$  vykazují obecně podobné vlastnosti vzhledem k blízkosti  $\text{Pb}$  a  $\text{Bi}$  v periodické tabulce. V případě binárního  $\text{PbO-Ga}_2\text{O}_3$  vykazují skla dobrou propustnost v IČ oblasti až do  $\approx 7,4\text{-}7,8 \mu\text{m}$  [14]. Zároveň mají skla  $\rho$  v intervalu  $\approx 7,3\text{-}8,1 \text{ g/cm}^3$  [14] a CTE je přibližně 7,7 až 10,1 ppm/K [21], přičemž hodnoty obou vlastností rostou s rostoucím množstvím  $\text{PbO}$ . Naopak  $T_g$  klesá s rostoucím množstvím  $\text{PbO}$  ( $T_g \approx 480\text{-}350 \text{ }^\circ\text{C}$ ) [14]. Lineární index lomu  $n_0 > 2$ , např. pro sklo  $(\text{PbO})_{75}(\text{Ga}_2\text{O}_3)_{25}$  se rovná 2,19 pro  $\lambda = 600 \text{ nm}$  [26]. U ternárního systému  $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$  v případě zachování konstantního množství  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  se s rostoucím množstvím  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  hustota, propustnost v IČ oblasti a lineární index lomu mírně zvyšují [27], naopak  $T_g$  klesá [28]. Například pro 30 mol. %  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  a  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  v rozmezí 10-40 mol. % leží  $\rho$  v rozmezí 7,53-7,87  $\text{g/cm}^3$ , propustnost v IČ je do 7,85-7,94  $\mu\text{m}$ ,  $n_0$  pro 10-30 mol.%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  leží v rozmezí 2,26-2,31 [27] a  $T_g$  klesá z 390 na

345 °C při vzrůstu obsahu  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  z 10 na 50 mol. % [28]. Na sklech binárního i ternárního systému  $((\text{PbO})_{75}(\text{Ga}_2\text{O}_3)_{25})$  a  $(\text{PbO})_{57}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{25}(\text{Ga}_2\text{O}_3)_{18}$  byla také pozorována fotocitlivost, kdy působením záření  $\text{Ar}^+$  laseru ( $\lambda = 488/514 \text{ nm}$ ) docházelo k fototmavnutí vlivem změny optických vlastností. Větší citlivost byla pozorována pro binární  $(\text{PbO})_{75}(\text{Ga}_2\text{O}_3)_{25}$ , kde došlo ke snížení krátkovlnné absorpční hrany o  $\approx 50 \text{ meV}$  a zvýšení lineárního indexu lomu o  $\approx 0,011$  [26].

### 1.1.3 Skla $(\text{PbO})_{55}(\text{ZnO})_{10}(\text{P}_2\text{O}_5)_{35}$ s přídavkem $\text{CoO}$

Skla systému  $\text{PbO-ZnO-CoO-P}_2\text{O}_5$  nebyla doposud dle literárních údajů studována. Z tohoto systému bylo vybráno složení  $(\text{PbO})_{55}(\text{ZnO})_{10}(\text{P}_2\text{O}_5)_{35}$ , do kterého bylo přidáváno zmíněné množství  $\text{CoO}$  (0-3,57 mol. %) z důvodu vnášení barevného centra/absorpčního pásu vhodného pro přímý zápis laserem s  $\lambda = 532 \text{ nm}$ , kdy koncentrací  $\text{Co}^{2+}$  iontů lze ovlivňovat penetrační hloubku použitého záření.

Sklo  $(\text{PbO})_{55}(\text{ZnO})_{10}(\text{P}_2\text{O}_5)_{35}$  patří do skupiny fosfátových skel, ve kterých bývají základními stavebními jednotkami skelné sítě obvykle tetraedry  $\text{PO}_4$ . Podle množství výchozího  $\text{P}_2\text{O}_5$  a modifikujících oxidů při syntéze pak mohou být vzniklé jednotky  $\text{PO}_4$  spojeny různým počtem můstkových kyslíků, podle čehož bývají označovány jako  $\text{Q}^n$  ( $n = 0-3$  dle počtu můstkových kyslíků, kdy 3 můstkové kyslíky vytváří trojrozměrnou síť  $\text{PO}_4$  tetraedrů, se snižováním počtu můstkových kyslíků se provázanost  $\text{PO}_4$  tetraedrů snižuje, až v případě bez kyslíkového můstku se jedná o aniontové jednotky, kde záporný náboj je kompenzován kationtem přítomného modifikátoru) [29]. Strukturu skla  $(\text{PbO})_{55}(\text{ZnO})_{10}(\text{P}_2\text{O}_5)_{35}$  studovali pomocí IČ a Ramanovy spektroskopie ve své práci Schwarz a kolektiv [30], kteří předpokládali i vzhledem k nízkému obsahu  $\text{P}_2\text{O}_5$  depolymerizaci sítě  $\text{PO}_4$  tetraedrů a tvorbu zejména jednotek  $\text{Q}^1$ , přičemž v určitém množství jsou přítomny také jednotky  $\text{Q}^2$ . Zároveň je předpokládáno, že díky vysokému obsahu (55 mol. %) se  $\text{PbO}$  vyskytující se ve formě tetragonální pyramidy chová jako modifikátor i jako tvůrce sítě a vytváří můstky  $\text{Pb-O-P}$  zvyšující propojenost sítě.  $\text{ZnO}$  by se měl v tomto skle vyskytovat zejména ve formě tetraedrů vázaných ke koncovým jednotkám fosfátové sítě [30].

Sklo  $(\text{PbO})_{55}(\text{ZnO})_{10}(\text{P}_2\text{O}_5)_{35}$  vykazuje v porovnání s některými běžnými fosfátovými skly celou řadu vlastností zajímavých také pro jeho případnou aplikaci v optice. Vzhledem k nízkému obsahu  $\text{P}_2\text{O}_5$  a přítomnosti  $\text{PbO}$  a  $\text{ZnO}$  tento materiál vykazuje dobrou časovou stabilitu i chemickou odolnost vůči hydrolýze [31]. Díky vysokému obsahu  $\text{PbO}$  má toto sklo také relativně velkou hustotu ( $\rho \sim 5,50 \text{ g/cm}^3$ ) [30], lineární a nelineární index lomu ( $n_0 = 1,74$  a  $n_2 = 2,57 \cdot 10^{-12} \text{ esu}$ ). Sklo  $(\text{PbO})_{55}(\text{ZnO})_{10}(\text{P}_2\text{O}_5)_{35}$  je bezbarvé mající krátkovlnnou absorpční

hranu v UV oblasti ( $E_g^{opt} \sim 4,62$  eV při pokojové teplotě) [32]. Teplota skelného přechodu ( $T_g = 359$  °C) je rovněž relativně nízká v porovnání s běžnými oxidovými skly (např. křemenné či křemičité sklo) [30].

V případě CoO je předpokládáno, že se  $Co^{2+}$  může ve fosfátových sklech vyskytovat v oktaedrické i tetraedrické koordinaci, jejichž množství se liší dle celkového množství  $Co^{2+}$  ve skle. Zároveň přídavek  $Co^{2+}$  díky přítomnosti absorpčních pásů v důsledku d-d přechodů elektronů výrazně ovlivňuje propustnost původních skel ve viditelné (2 nebo 3 pásy v oblasti  $\sim 450$  až  $700$  nm) a blízké infračervené oblasti ( $\sim 1400$  nm) [33]. Přesné přiřazení jednotlivých pásů je však obtížné, protože oktaedrická i tetraedrická koordinace mají některé pásy při podobných vlnových délkách, což vede v literatuře k různým způsobům přiřazení. CoO se většinou do skel přidává v relativně malých množstvích (např. do 5-10 mol. %), a proto by dle literatury nemělo příliš ovlivňovat vlastnosti skelné matrice. Obvykle by přítomnost CoO měla mírně zvyšovat  $\rho$  skel a snižovat CTE [34].

## 1.2 Vybrané optické vlastnosti skel

Zvolené materiály jsou studovány z pohledu fotoindukovaných jevů a potenciální aplikace těchto efektů v oblasti optiky a optoelektroniky. Proto jsou v následující části popsány některé důležité optické vlastnosti skel.

V prvním přiblížení můžeme při interakci skla s dopadajícím elektromagnetickým zářením o světelném toku  $\Phi_0$  pozorovat čtyři základní děje. Část záření materiálem prochází ( $\Phi_T$ ), část záření se ztrácí vlivem rozptylu ( $\Phi_D$ ), odrazu ( $\Phi_R$ ) a dochází k absorpci záření ( $\Phi_A$ ). Celková bilance světelného toku je dána vztahem [35]:

$$\Phi_0 = \Phi_T + \Phi_D + \Phi_R + \Phi_A. \quad (1)$$

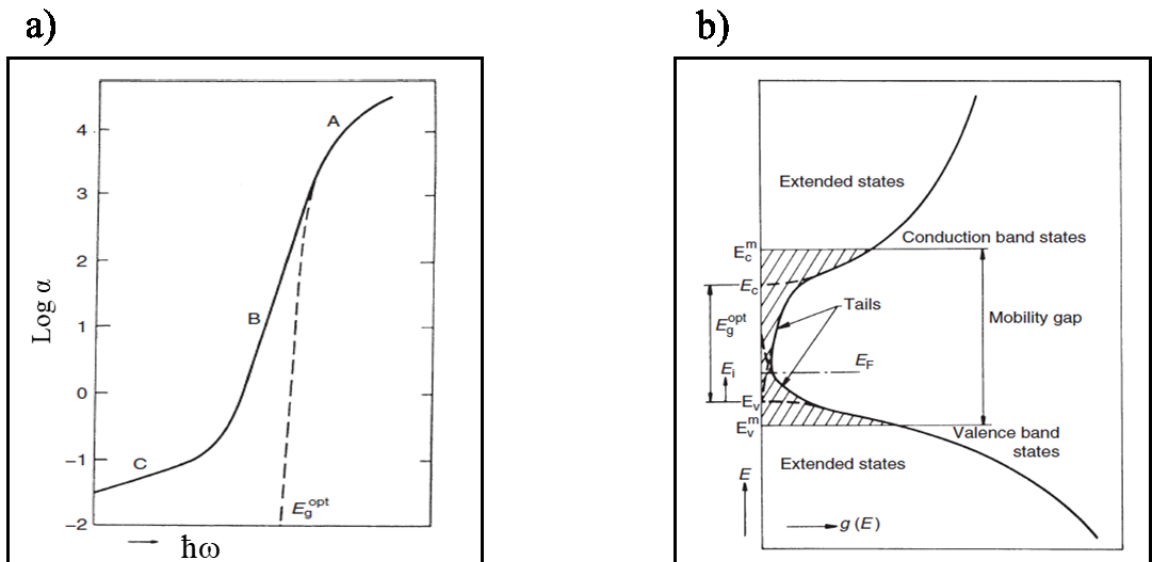
### 1.2.1 Propustnost a absorpce záření

Důležitými vlastnostmi skelných materiálů jsou propustnost a absorpce záření, které spolu souvisí a zároveň obě veličiny závisí na vlnové délce záření. V případě, že záření materiálem prochází, zůstávají jeho vlastnosti vyjma jeho intenzity nezměněny. Při absorpci je však energie fotonů dopadajícího záření v materiálu přeměněna na jinou formu energie (např. teplo) [36].

Ve sklech, kterých se práce týká, rozlišujeme absorpci záření intrinsickou (vlivem složek přítomných ve skelné matrici) a extrinsickou (způsobenou přítomností nežádoucích nečistot, např. vibrace přítomných vazeb O-H). V případě intrinsické absorpce může docházet k absorpci záření elektrony (krátkovlnná absorpční hrana (KAH) či absorpční hladiny v důsledku d-d či

f-f přechodů elektronů) či vibracemi vazeb přítomných atomů, tzv. multifononovou absorpcí (dlouhovlnná absorpční hrana (DAH)) [5, 37].

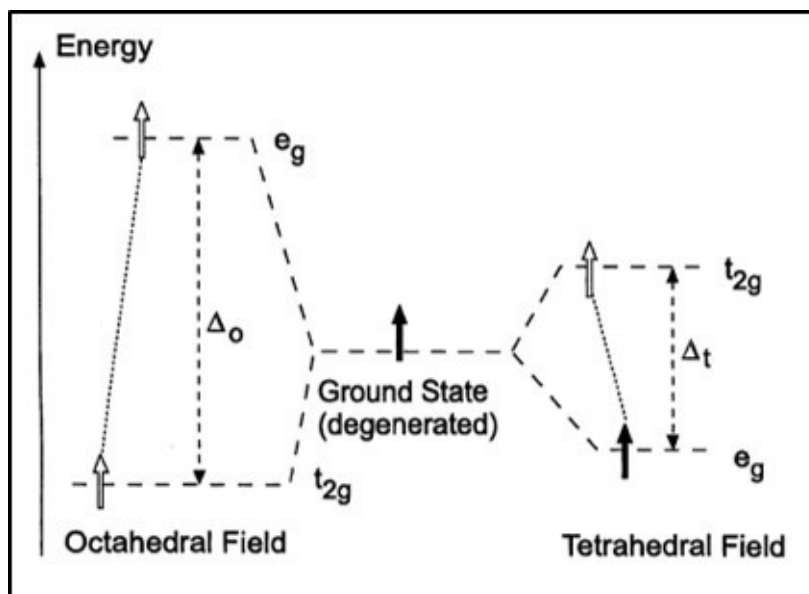
Krátkovlnná absorpční hrana (KAH) skel je v porovnání s krystalickými analogy méně strmá, viz Obr. 3a. Příčinou je nepřítomnost uspořádání na dlouhou vzdálenost ve sklech související s fluktuací délek či úhlů vazeb, fluktuacemi hustoty či indexu lomu a tvorbou defektních stavů, což se následně projevuje v pásovém modelu amorfního polovodiče rozšířením hran valenčního a vodivostního pásu za vzniku lokalizovaných stavů (Obr. 3b) [5, 38]. Při interakci sklovitého materiálu se zářením okolo vlnových délek odpovídajících oblasti KAH může docházet k excitaci elektronů z valenčního pásu do vodivostního pásu či do lokalizovaných stavů poblíž vodivostního pásu, nebo mohou být excitovány elektrony z lokalizovaných stavů u valenčního pásu do vodivostního pásu. Pozice KAH je tedy dána optickou šířkou zakázaného pásu skla ( $E_g^{opt}$ ) [38].



**Obr. 3** a) Krátkovlnná absorpční hrana (KAH) skelného materiálu (A – Taucova hrana, B – Urbachova hrana, C – absorpční chvost KAH) včetně znázornění optické šířky zakázaného pásu ( $E_g^{opt}$ ) a b) pásový model amorfní látky ( $E$  – energie,  $g(E)$  – hustota stavů,  $E_F$  – Fermiho hladina,  $E_v^m$  a  $E_c^m$  – mobilitní hrany valenčního a vodivostního pásu,  $E_v$  a  $E_c$  – hranice lokalizovaných stavů příslušejících valenčnímu, respektive vodivostnímu pásu,  $E_g^{opt}$  – optická šířka zakázaného pásu) [38].

Jsou-li ve skelné matici přítomny d či f prvky, může také vedle KAH docházet k absorpci záření na absorpčních pásech vznikajících v důsledku tzv. „charge transfer“ (elektronové přechody mezi elektronovými obaly dvou různých iontů, u oxidových skel typicky přechod mezi p orbitalem  $O^{2-}$  a d orbitalem daného iontu, např. u  $Fe^{3+}$  absorpční pásy na  $\lambda = 195$  a 240 nm) či vlivem přeskoků elektronů mezi jednotlivými d-d, respektive f-f hladinami (obvykle se nacházejí v blízké ultrafialové, viditelné a blízké infračervené oblasti spektra).

Příčinou vzniku absorpčních pásů spojených s d-d přechody je účinek ligandového pole, které obklopuje daný iont. V případě oxidových skel se jedná o „interakci“  $O^{2-}$  a v nejjednodušším případě  $d^1$  iontu, např.  $Ti^{3+}$ . Vlivem působení ligandů dochází v prvním přiblížení v případě oktaedrické či tetraedrické koordinace iontu ke zrušení degenerace d orbitalů za vzniku dvou energeticky rozdílných hladin, Obr. 4 [37].

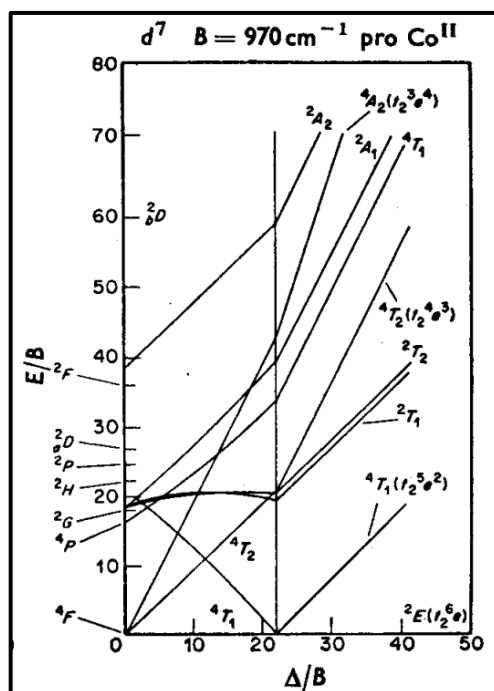


**Obr. 4** Energetické štěpení hladin původně degenerovaných d orbitalů  $d^1$  prvku (např.  $Ti^{3+}$ ) v oktaedrické a tetraedrické koordinaci vlivem ligandového pole ( $e_g$  – energetická hladina tvořená orbitály  $d_{z^2}$  a  $d_{x^2-y^2}$ ,  $t_{2g}$  – orbitály  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  a  $d_{yz}$ ,  $\Delta_t$  a  $\Delta_o$  jsou energetické rozdíly mezi vzniklými hladinami pro tetraedrické a oktaedrické uspořádání, šipky spojené čárkovanou čarou představují možný d-d přechod elektronu) [37].

Energetický rozdíl mezi hladinami  $\Delta$  charakterizuje sílu ligandového pole vyjádřenou tzv. spektrochemickou řadou. Důležitou roli má také koordinace d iontu, která určuje, které d orbitály budou zaujímat nižší, respektive vyšší energie. V případě oktaedricky koordinovaného iontu má hladina  $t_{2g}$  tvořená třemi d orbitály nižší energii než hladina  $e_g$  tvořená dvěma zbývajících d orbitály, viz Obr. 4. Na druhé straně u tetraedricky koordinovaného iontu stav  $e_g$  zaujímá nižší energetickou hladinu (Obr. 4). Současně v případě oktaedrického uspořádání dochází k energeticky výraznějšímu štěpení jednotlivých stavů (pro tetraedr rozdíl mezi hladinami  $\Delta_t$  odpovídá  $4/9\Delta_o$ ).

Zároveň je zapotřebí poznamenat, že výše popsaný efekt energetického štěpení d orbitalů je v případě iontů obsahujících více d elektronů výrazně komplikovanější. Jednou z příčin je působení elektronů mezi sebou, které způsobuje rozpad degenerace d orbitalů za vzniku většího množství energetických hladin již pro volný iont [37]. Další důležitou příčinou způsobující vznik většího množství energetických hladin umožňujících přeskoky d elektronů je tzv. Jahn-Tellerův jev [39], který předpokládá nestálost každého nelineárního molekulárního

systemu v degenerovaném elektronovém stavu. V důsledku toho dochází v takovémto systému k určité deformaci s cílem snížit symetrii, což se projevuje dalším rozštěpením degenerovaných stavů. Typickým příkladem mohou být oktaedrické komplexy přechodných iontů s konfigurací  $d^1$ ,  $d^2$ ,  $d^4$  (všechny vysoko i nízkospinové),  $d^5$  (nízkospinové),  $d^6$  (vysokospinové),  $d^7$  (oba spinové stavy) či  $d^9$  [40]. V této práci studované ionty  $\text{Co}^{2+}$  představují  $d^7$  systém, obsahují tedy 7 d elektronů a v případě oktaedrické koordinace podléhají Jahn-Tellerovu jevu. Lze proto v jejich případě očekávat větší množství energetických hladin a tím také větší množství pozorovaných absorpčních pásů. Přiřazení jednotlivých absorpčních pásů daným elektronovým přechodům se obvykle provádí pomocí Tanabe-Suganových diagramů, viz Obr. 5 pro  $d^7$  systém v oktaedrické koordinaci [39], či Orgelových diagramů (obsahují pouze spinově povolené elektronové přechody [41]).



**Obr. 5** Tanabe-Suganův diagram pro  $d^7$  systém, např.  $\text{Co}^{2+}$ , v oktaedrické symetrii. B představuje Racahův parametr [39].

Vedle výše zmíněných efektů ovlivňuje výslednou absorpci také typ síťotvorného materiálu, který může ovlivňovat hodnotu extinkčního koeficientu daného iontu. V našem případě např. ionty  $\text{Co}^{2+}$  ve fosfátovém skle mají přibližně čtyřikrát nižší extinkční koeficient než ve skle křemičitém a zároveň je mírně ovlivněna poloha maxima absorpčních pásů [37]. Dále také struktura skel může určovat koordinaci daného iontu (například  $\text{Ni}^{2+}$  zaujímá v křemičitých sklech tetraedrickou koordinaci vedoucí k fialovému zbarvení, ve fosfátových sklech pak vznikají oktaedry  $\text{Ni}^{2+}$  způsobující tmavě žluté zbarvení) [37].

Poslední zmiňovanou příčinou omezující optickou propustnost skelných materiálů je dlouhovlnná absorpční hrana (DAH), která se vyskytuje v závislosti na složení skla většinou různě daleko v infračervené oblasti. Vzhledem k nízké energii fotonů infračerveného záření již nedochází k absorpci vlivem excitace elektronů, ale v důsledku vibrační vazby mezi přítomnými strukturními jednotkami ve sklech. V IČ oblasti jsou aktivní pouze vibrace spojené se změnou dipólového momentu. Frekvence vibrační vedoucí k absorpci IČ záření je určována v prvním přiblížení vztahem pro frekvenci jednoduchého harmonického oscilátoru [27, 42]:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{\bar{k}}{\mu}}, \quad (2)$$

kde  $\bar{\nu}$  je frekvence vibrace dané vazby,  $\bar{k}$  je silová konstanta vazby a  $\mu$  je redukovaná hmotnost, kterou lze určit následovně [27]:

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}, \quad (3)$$

kde  $m_1$  a  $m_2$  jsou hmotnosti prvků účastnících se vazby. Poloha DAH tedy závisí přímo úměrně na hmotnosti atomů a nepřímo úměrně na pevnosti vazeb mezi atomy. Například chalkogenidová skla a skla obsahující oxidy těžkých prvků mají díky vysoké hmotnosti přítomných atomů a relativně nižší pevnosti vazeb polohu DAH daleko ve střední infračervené oblasti, např. sulfidová skla jsou propustná do 12  $\mu\text{m}$ , selenidová do 15  $\mu\text{m}$ , telluridová až do 20  $\mu\text{m}$  [5] a skla na bázi  $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$  do 8  $\mu\text{m}$  [27].

### 1.2.2 Lineární a nelineární index lomu

Při interakci monochromatického záření a skla neabsorbujícího toto záření může na rozhraní skla a okolního prostředí, ve kterém interakce probíhá (typicky sklo-vzduch), docházet ke dvěma dějům – část záření se při dopadu na rozhraní odráží, druhá část záření vstupuje do materiálu a současně dochází ke změně jejího směru v důsledku lomu. Veličina popisující zmíněné chování je lineární index lomu ( $n_0$ ), který může být v prostředí vzduchu vyjádřen tzv. Snellovým zákonem jako [35, 37]:

$$n_0(\lambda) = \frac{\sin \gamma_1}{\sin \gamma_2} = \frac{c}{v_\lambda}, \quad (4)$$

kde  $\gamma_1$  a  $\gamma_2$  odpovídají úhlu dopadu a úhlu lomu a  $c$  a  $v_\lambda$  představují rychlosti šíření záření ve vzduchoprázdnu a ve skle. V případě dopadu záření ze vzduchu do skla vždy nastává lom ke kolmici ( $n_{0,\text{vzduch}} < n_{0,\text{sklo}}$ ). Pokud dopadá záření z prostředí o vyšším lineárním indexu lomu, pak nastává lom od kolmice. Lineární index lomu zároveň vyjadřuje, kolikrát pomaleji se šíří záření sklem v porovnání se vzduchem v důsledku vzájemných silových působení

procházejícího záření s vnějšími hladinami elektronových obalů atomů. Rychlost průchodu záření sklem je tím nižší, čím snadněji jsou valenční elektrony polarizovatelné [35]. Obecně skla s obsahem oxidů těžkých prvků a chalkogenidová skla mají vyšší lineární index lomu než běžná oxidová skla, protože polarizovatelnost roste s rostoucí atomovou hmotností [5].

V případě dopadu monochromatického záření kolmo na neabsorbující sklo vyleštěné do optické kvality lze na základě znalostí lineárního indexu lomu skla a prostředí (pro vzduch  $n_{0,vzduch} = 1$ ) určit hodnotu reflektance (R) pomocí Fresnelovy rovnice [37]:

$$\frac{\Phi_R}{\Phi_0} = R = \left( \frac{n_{0,sklo} - 1}{n_{0,sklo} + 1} \right)^2. \quad (5)$$

Obecně platí, že čím je vyšší index lomu, tím jsou vyšší ztráty záření v důsledku odrazu. Proto obvykle optické komponenty ze skel s vysokým indexem lomu bývají opatřeny speciálními antireflexními povlaky či je povrch skla speciálně strukturován pro snížení odrazivosti [5].

Důležitou vlastností lineárního indexu lomu je jeho závislost na vlnové délce, tzv. disperze. U disperze se lineární index lomu většinou zvyšuje s kratšími vlnovými délkami. Anomální disperze pak popisuje opačné chování. Anomální disperze se obvykle objevuje při vlnových délkách odpovídajících absorpčním pásům či v jejich blízkosti [37]. Pro zhodnocení disperze se obvykle v případě skel propustných ve viditelné oblasti používá tzv. Abbeho číslo ( $v_A$ ) [5]:

$$v_A = \frac{n_{0,D} - 1}{n_{0,F} - n_{0,C}}, \quad (6)$$

kde  $n_{0,D}$ ,  $n_{0,F}$  a  $n_{0,C}$  jsou lineární indexy lomu pro  $\lambda = 587,6$ ; 486,1 a 656,3 nm. U chalkogenidových skel absorbujících ve viditelné oblasti se pak pro hodnocení tzv. částečné disperze ( $v_{S-L}$ ) využívá obdobný vztah s lineárními indexy lomu  $n_{0,M}$ ;  $n_{0,S}$  a  $n_{0,L}$ , kde daná skla záření propouštějí, přičemž S a L jsou vlnové délky ohraničující zkoumanou oblast a M je vlnová délka uprostřed mezi nimi [5].

Vedle vlnové délky závisí hodnota lineárního indexu lomu skel také na teplotě, kdy tuto změnu lineárního indexu lomu s teplotou  $dn_0/dT$  nazýváme jako termo-optický koeficient [5]. Předpokládá se, že k  $dn_0/dT$  přispívají jak elektrony, tak fonony, přičemž příspěvky elektronů jsou dominantní [43]. Zároveň byly u skel pozorovány kladné i záporné hodnoty  $dn_0/dT$ , např. u skel systému  $K_2O-Al_2O_3-P_2O_5$  [44], kdy jako příčina je předpokládána souvislost  $dn_0/dT$  s CTE a polarizovatelností, které působí proti sobě [44]. V některých případech pak bývá vliv polarizovatelnosti nahrazován vlivem teplotní změny optické šířky zakázaného pásu materiálu [43].

Při vzrůstu teploty a přechodu ze skla na podchlazenou taveninu obvykle dochází k poklesu  $n_0$  s rostoucí teplotou. Zároveň mohou být hodnota  $n_0$  a její teplotní průběh také ovlivněny způsobem chlazení materiálu v procesu přípravy, kdy rychlé chlazení vede k nižšímu  $n_0$  v důsledku jiného strukturního uspořádání než při chlazení pomalém dosahujícím rovnovážného stavu, při kterém lze dosáhnout maximální hodnoty  $n_0$  pro daný systém [35].

Hodnota indexu lomu skla může být vedle zmíněných parametrů ovlivněna také působením záření o vysoké intenzitě ( $F_L$ ), kdy celkový index lomu ( $n$ ) můžeme v prvním přiblížení určit na základě vztahu [38, 45]:

$$n = n_0 + n_2 F_L, \quad (7)$$

kde  $n_2$  je nelineární index lomu a platí, že  $n_0 \gg n_2$ . Nelineární index lomu souvisí zejména s nelineární polarizovatelností elektronů ( $P_{NL}$ ) [38]:

$$P_{NL} = \chi^{(2)} \bar{E}^2 + \chi^{(3)} \bar{E}^3, \quad (8)$$

kde  $\bar{E}$  je intenzita elektrického pole záření a  $\chi^{(2),(3)}$  jsou nelineární optické susceptibility druhého a třetího řádu. V případě izotropního skla však platí, že  $\chi^{(2)} = 0$  a  $n_2$  je přímo úměrný  $\chi^{(3)}$  dle vztahu [38, 45]:

$$n_2 = \frac{3\chi^{(3)}}{4n^2 c \epsilon_0}, \quad (9)$$

kde  $n$  je již zmiňovaný celkový index lomu a  $\epsilon_0$  je permitivita vakua. Nelineární index lomu  $n_2$  je obvykle vyjadřován dvěma různými jednotkami, konkrétně  $\text{m}^2/\text{W}$  a  $\text{esu}$  [45]. Nelineární optická susceptibilita ( $\chi^{(3)}$ ) a s ní související  $n_2$  jsou obvykle ovlivněny polarizací elektronů, ale také jadernými příspěvky [38].

Obě veličiny výrazně závisí na povaze chemické vazby v materiálu, např. kovalentně vázané Ge má v porovnání s iontovými vazbami v krystalu NaF o pět řádů vyšší hodnotu  $\chi^{(3)}$  [38]. Další faktor ovlivňující  $\chi^{(3)}$  a  $n_2$  je přítomnost prvků o vysoké hmotnosti (např. Pb či Ta), kdy elektrony těžkých prvků jsou slabě vázány k jádru a snadněji dochází k jejich polarizovatelnosti [45]. Některá chalkogenidová skla a oxidová skla s obsahem těžkých prvků mají vyšší hodnoty nelineárního indexu lomu v porovnání s běžnými oxidovými skly (např.  $n_2$  je pro sklo  $(\text{PbO})_{40}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{35}(\text{Ga}_2\text{O}_3)_{25} \approx 4,5 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2/\text{W}$  [46], pro  $\text{As}_2\text{S}_3$   $4,2 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2/\text{W}$  [12], a pro křemenné sklo  $\approx 2,4 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$  [45]).

Vysoká hodnota  $n_2$  následně může při osvětlení intenzivním zářením vést k posunu fáze záření při průchodu materiálem, tzv. samofázové modulaci, která nachází různé praktické aplikace, např. jako optické spínače pro integrované optické obvody, pro stlačování pulzů u pulzních laserů či pro samozaostřovací jevy [45].

### 1.2.3 Samozaostřovací efekt

Samozaostřovací efekt [45] je děj, při kterém působení Gaussovského elektromagnetického záření o velmi vysoké intenzitě (zejména záření pulzních laserů) způsobuje lokální změny indexu lomu materiálu, čímž dochází ke zmenšení rozměru procházejícího paprsku. Jako příčina tohoto zmenšení je předpokládána nejvyšší intenzita záření uprostřed paprsku podél jeho osy, v důsledku čehož je předpokládána nejvyšší hodnota indexu lomu materiálu uprostřed, což vede k zakřivení paprsku a jeho zaostření. V důsledku zaostření paprsku na menší rozměr následně dochází k růstu intenzity dopadajícího záření (intenzita záření vztažená na jednotku osvětlené plochy ( $F_L$ ), udávaná obvykle v jednotkách  $W/cm^2$ ), přičemž tento růst intenzity následně způsobuje další zaostření paprsku, a tím ještě větší zvýšení intenzity dopadajícího záření [45].

Obvykle rozlišujeme několik mechanismů vedoucích k samozaostřovacímu efektu, přičemž často je samozaostřování způsobeno kombinací těchto efektů, za nejdůležitější jsou považovány dva. První mechanismus je spojen s růstem celkového indexu lomu ( $n$ ) při interakci materiálu se zářením o vysoké intenzitě ( $F_L$ ), kdy tento růst vede k zaostřování paprsku [47, 48]. Druhou zmiňovanou příčinou samozaostřování může být termální mechanismus, kdy v důsledku absorpce záření materiálem dochází ke zvýšení teploty a v případě pozitivní hodnoty  $dn_0/dT$  dochází ke zvyšování  $n_0$  a tím zmenšování průměru paprsku [5, 47].

Samozaostřovací efekt může být nežádoucím dějem omezujícím použitelnost optických komponent, protože vlivem výše zmíněného postupného zvyšování intenzity záření může v materiálu způsobovat nevratné poškození [45, 47].

Na druhou stranu může tento efekt vést i k pozitivním změnám nacházejícím využití, např. pro plné optické spínání a zpracování signálu [45]. Samozaostřovací efekt bývá rovněž využíván při procesu přímého zápisu laserem, které se používá pro přípravu různých optických komponent a periodických struktur [49, 50].

## 1.3 Viskozita podchlazených tavenin skelných materiálů

Viskozita je důležitou vlastností podchlazených tavenin skelných materiálů [10]. Z reologického hlediska se podchlazené taveniny skelných materiálů chovají jako newtonské kapaliny. Při aplikaci vnějšího napětí na materiál vzniká ve sklech smykové napětí ( $\tau_{yx}$ ), které je úměrné změně rychlosti tečení kolmo k jeho směru gradientu rychlosti ( $\frac{dv_x}{dy}$ ):

$$\tau_{yx} = -\eta \cdot \frac{dv_x}{dy}, \quad (10)$$

kde  $\eta$  odpovídá dynamické viskozitě (v jednotkách Pa·s), jejíž převrácená hodnota se nazývá fluidita neboli koeficient tekutosti [36].

Změna viskozity se u skelných materiálů obvykle začíná výrazněji projevovat v oblasti teploty skelného přechodu ( $T_g$ ) a následně při zvýšení teploty vzniklá podchlazená tavenina vykazuje výraznou teplotní závislost, kdy s rostoucí teplotou viskozita klesá. V případě popisu chování viskozity ve zvoleném úzkém teplotním intervalu se obvykle využívá rovnice Arrheniova typu v logaritmickém tvaru:

$$\log \eta = \log \eta_0 + \frac{E_\eta}{\ln 10 \cdot \bar{R}T}, \quad (11)$$

kde  $T$  je termodynamická teplota,  $\bar{R}$  je univerzální plynová konstanta,  $\eta_0$  je předexponenciální faktor a  $E_\eta$  je zdánlivá aktivační energie viskózního toku [10].

Pro popis viskózního chování skelných materiálů v širokém teplotním intervalu (tzn. v oblasti skla v blízkosti  $T_g$ , podchlazené tavenině a tavenině) je nutné použít rovnici obsahující tři parametry. Pro tyto účely je často využívána Vogel-Fulcher-Tammannova (VFT) rovnice [10]:

$$\log \eta = A + \frac{B}{T - T_0}, \quad (12)$$

kde  $A$  (známá jako  $\log \eta_0$ ),  $B$  a  $T_0$  jsou teplotně nezávislé konstanty pro daný systém [10].

Na základě Angellovy teorie [51] lze navíc skelné materiály rozlišit dle teplotní závislosti viskozity do dvou skupin: tzv. „strong“ kapaliny vykazující téměř lineární závislost logaritmu viskozity na normalizované reciproké teplotě (např.  $\text{SiO}_2$ ) [51] a tzv. „fragile“ kapaliny vykazující exponenciální závislost logaritmu viskozity na normalizované reciproké teplotě (např. systém  $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-LaF}_3\text{-AlF}_3$  (tzv. ZBLA) [52]).

Aby bylo možné teplotní chování viskozity skelných materiálů kvantifikovat, používá se tzv. „fragility index“ ( $m$ ):

$$m = \lim_{T \rightarrow T_{12}} \frac{d \log \eta}{d \left( \frac{T_{12}}{T} \right)} = \frac{E_\eta}{RT_{12} \ln 10}, \quad (13)$$

kde  $T_{12}$  je tzv. viskozitní teplota skelného přechodu, což je teplota, při které je dosaženo  $\log \eta = 10^{12}$  Pa·s [10].

Při měření teplotní závislosti viskozity jednoho materiálu není možné naměřit celou viskozitní křivku za použití jediné měřicí techniky – viskozita nabývá širokého intervalu hodnot (např. ~ od  $10^2$  po  $10^{13}$  Pa·s). Pro měření viskozit skelných materiálů bývají často používány

kapilární metoda, rotační metoda, metoda paralelních destiček, „beam-bending“ metoda, při které dochází k ohybu materiálu ve směru působícího zatížení, či penetrační metoda [10].

V rámci předkládané práce byla pro všechna měření týkající se viskozity/viskózního toku použita penetrační metoda za použití hemisférického indentoru, proto se následující text věnuje pouze této metodě. Penetrační metoda byla poprvé popsána Coxem [53]. Tato metoda je založená na měření hloubky/rychlosti penetrace indentoru, který je konstantní silou vtlačován do vzorku. Penetrační metoda se obvykle používá pro měření viskozit v rozmezí  $\approx 10^{7-13,5}$  Pa·s a lze při ní použít různé typy a tvary indentorů (obvykle válcový či hemisférický) [54, 55].

Penetrační metoda za použití hemisférického indentoru (typicky zhotovený z korundu) se používá obvykle pro měření viskozit v rozmezí  $\approx 10^{9-13,5}$  Pa·s a viskozita ( $\eta$ ) je určována ze vztahu [54]:

$$\eta = \frac{9}{32\sqrt{2r_{ind}}} \cdot \frac{Ft}{H^{3/2}}, \quad (14)$$

kde  $H$  je hloubka penetrace,  $t$  je doba měření při použití přítláčné síly  $F$  a  $r_{ind}$  je poloměr hemisférického indentoru [54].

#### 1.4 Fotoindukované jevy v chalkogenidových a oxidových sklech

Obecně jsou fotoindukované jevy děje, při kterých dochází ke změnám obvykle pevného materiálu (krystalické či amorfni anorganické materiály, organické polymerní látky atd.) v důsledku interakce s různým typem elektromagnetického záření (zejména z UV, Vis či IČ oblasti) o dostatečné energii záření ( $E^{ph} = \hbar\omega$ , kde  $\hbar$  je redukovaná Planckova konstanta a  $\omega$  je úhlová frekvence záření) a intenzitě fotonů ( $F_L$  obvykle vyjadřována v jednotkách  $W/cm^2$  či  $J/cm^2$ ). Při zmíněné interakci dochází k absorpci záření materiálem, která může vést k excitaci elektronů a děr, přemístění atomů, zesílení fononů či lokálnímu zvýšení teploty, což následně způsobuje například změny elektronové či atomové struktury, složení, vznik nové fáze či změnu fyzikálně-chemických vlastností (např. změnu optických či elektrických vlastností, změnu rozměrů, viskozity apod.) [56].

Fotoindukované jevy lze posuzovat podle celé řady kritérií jako rozsah, vzdálenost, na kterou tyto děje v materiálu probíhají, stabilita vzniklých změn či dle intenzity používaného záření.

V případě prvního kritéria můžeme rozlišit fotoindukované jevy probíhající na krátkou, střední či dlouhou vzdálenost. Jevy probíhající na krátkou vzdálenost jsou typické především pro krystalické materiály, kde je pohyb atomů výrazně omezen z důvodu pravidelného uspořádání na dlouhou vzdálenost/krystalovou mřížkou. Proto u krystalických materiálů

probíhají fotoindukované jevy obvykle pouze v rámci povrchu krystalů a jejich okolí či v okolí přítomných defektů a výsledné změny vlastností bývají malé či vymizí po ukončení osvitu [56, 57]. Naopak amorfni materiály (tenké filmy i objemové vzorky) postrádají uspořádání na dlouhou vzdálenost a obsahují ve struktuře velké množství defektů a nerovnovážných stavů. Navíc v porovnání s jejich krystalickými ekvivalenty (pokud existují) mají nižší hustotu, což vede k většímu volnému objemu. Zmíněné vlastnosti umožňují snadnější pohyb atomů a vyvolané změny mohou být výraznější. V amorfniích materiálech mohou tedy vedle fotoindukovaných jevů probíhajících na krátkou vzdálenost vznikat také děje probíhající na vzdálenost střední či dlouhou. Typickým příkladem jevů na krátkou vzdálenost je vznik bodových defektů (např. nad- nebo pod-koordinované atomy či vznik kývavých vazeb tzv. „dangling bonds“ [57]), které mohou přispět ke vzniku lokalizovaných stavů uvnitř zakázaného pásu, čímž může být ovlivněna např. fotovodivost. Fotoindukované jevy související s uspořádáním na střední a dlouhou vzdálenost jsou obvykle spojeny s pomalým procesem přeuspořádání struktury. Typickým příkladem jevu probíhajícího na střední vzdálenost je fototmavnutí. Nejvýznamnější děje spojené s přeuspořádáním atomů na dlouhou vzdálenost jsou fotoexpanze, fotokontrakce, fotokrystalizace či fotoviskózní změny (též zvané fotofluidita) [57].

Podle stability/doby trvání změn se většinou u skel rozlišují tři skupiny fotoindukovaných dějů: nevratné (ireverzibilní), vratné (reverzibilní) a dočasné (přechodné).

V případě nevratných dějů jsou vyvolané změny trvalé, např. trvalá fotoindukovaná změna optických vlastností chalkogenidových filmů vlivem částečné fotooxidace (např. v systému Ge-S [58]).

Vratnými fotoindukovanými jevy pak rozumíme děje, které lze „vymazat“ a získat zpět původní vlastnosti materiálu. „Vymazání“ vratných fotoindukovaných dějů se obvykle provádí temperací materiálu při teplotách blízko jeho teploty skelného přechodu, např. [59], či působením záření o jiné vlnové délce či intenzitě, než má záření způsobující původní děj [60].

Posledním typem jsou tzv. dočasné či přechodné fotoindukované jevy, což jsou jevy probíhající pouze během osvitů a po ukončení osvitů vymizí a vlastnost materiálu se vrací do původního stavu (např. přechodná světlem způsobená absorpce záření o určité vlnové délce, např. dočasné zvýšení absorpčního koeficientu ( $\alpha$ ) při  $\sim 633$  nm u tenkého filmu  $\text{As}_2\text{S}_3$  při osvitě argonovým laserem emitujícím při 514,5 nm) [61].

Dle intenzity používaného záření lze v amorfniích materiálech rozlišit dvě skupiny fotoindukovaných dějů: děje při nízkých intenzitách ( $F_L < 10 \text{ W/cm}^2$ ) a děje vzniklé působením záření s  $F_L > 10 \text{ W/cm}^2$ .

V prvním případě ( $F_L < 10 \text{ W/cm}^2$ ) obvykle dochází k různým fotostrukturálním změnám, které se následně projevují také změnou fyzikálních vlastností. Ke zmiňovaným fotostrukturálním změnám dochází zejména při interakci materiálu se zářením s energií přibližně odpovídající optické šířce zakázaného pásu materiálu. Mezi tyto děje patří zejména změna optické propustnosti materiálu (např. fototmavnutí či fotosvětlení) [60] či fotoindukovaná krystalizace. V případě chalkogenidových tenkých filmů je fotokrystalizace komerčně využívaná pro paměti na bázi změny fáze – např.  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  [62], u oxidových skel je pak zkoumána příprava struktur obsahujících krystalické fáze s různými optickými, elektrickými či magnetickými vlastnostmi [63].

Druhá skupina dějů, tedy děje způsobené intenzivním zářením ( $F_L > 10 \text{ W/cm}^2$ ), je obvykle spojena s tvorbou různých objektů v důsledku lokálního vzrůstu teploty, např. tvorba mikročoček [64] či různých difrakčních struktur [65], či se změnou chemického složení povrchu v důsledku absorpce vysokoenergetických fotonů (např. fotooxidace či dokonce fotovypařování chalkogenidových skel, např. fotooxidace tenkých filmů  $\text{As}_2\text{S}_3$  působením UV záření při běžné okolní atmosféře a vlhkosti vzduchu [66]).

V nadcházejících kapitolách budou detailněji popsány zejména fotoindukované jevy studované v rámci této práce, dále pak fotoindukované jevy typu fotokrystalizace, fotoamorfizace a jevy spojené se změnou optické propustnosti materiálů, které nacházejí významná praktická uplatnění.

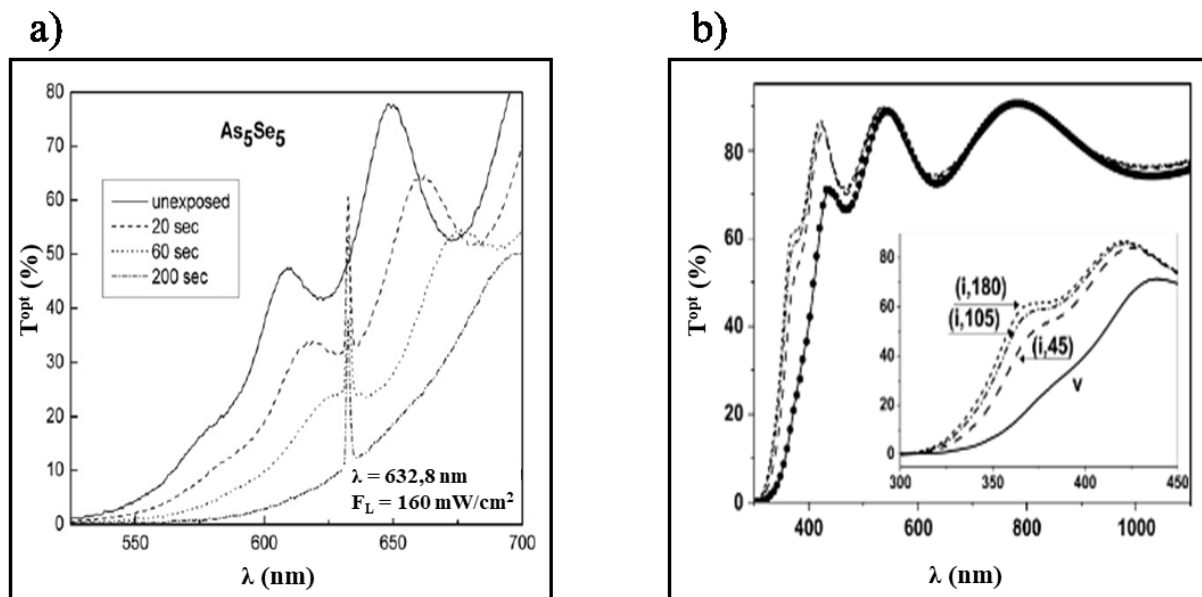
### 1.4.1 Změny optické propustnosti

Fotoindukované změny optické propustnosti lze vyvolat v chalkogenidových i oxidových sklech. Fototmavnutí a fotosvětlení bylo pozorováno zejména na chalkogenidových sklech (např.  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{As}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{As}_{50}\text{Se}_{50}$ , filmy systému Ge-S či Ge-As-S [67]). Fototmavnutí bylo pozorováno rovněž i u oxidových skel (např.  $\text{PbO}-(\text{Bi}_2\text{O}_3)\text{-Ga}_2\text{O}_3$  [26]), avšak vyvolané změny byly výrazně menší v porovnání se skly chalkogenidovými [67]. Fototmavnutí a fotosvětlení bývají také často doprovázeny změnou lineárního indexu lomu. Zároveň mohou být tyto děje vratné i nevratné, avšak vratné fotosvětlení je spíše vzácné [56].

Fototmavnutí je děj, během kterého dochází vlivem osvitů k posunu krátkovlnné absorpční hrany směrem k delším vlnovým délkám (tzv. červený posun, viz Obr. 6a [68]), což se projevuje snížením  $E_g^{\text{opt}}$  a zvýšením  $\alpha$  na stejné vlnové délce v porovnání s výchozím stavem, např. pokles  $E_g^{\text{opt}}$  o  $\approx 125 \text{ meV}$  u objemového vzorku  $\text{Ge}_{20}\text{As}_{20}\text{S}_{60}$  [69].

Naopak fotosvětlení je spojeno s posunem krátkovlnné absorpční hrany směrem k nižším vlnovým délkám (tzv. modrý posun, viz Obr. 6b), což je spojeno s růstem hodnoty  $E_g^{\text{opt}}$

a souvisejícím snížením  $\alpha$  na stejné vlnové délce v porovnání s výchozím stavem před osvitom (např. vzrůst  $E_g^{\text{opt}}$  o  $\approx 410$  meV při osvitu tenkého filmu  $\text{GeS}_2$  zářením s  $\lambda = 400$  nm po dobu 180 min) [70].



**Obr. 6** a) Fototmavnutí neboli tzv. červený posun KAH amorfního filmu  $\text{As}_5\text{Se}_5$  v důsledku osvitom zářením s  $\lambda = 633$  nm ( $F_L = 160$  mW/cm<sup>2</sup>) po dobu 200 s [68] a b) fotosvětlení neboli tzv. modrý posun KAH amorfního filmu  $\text{GeS}_2$  vlivem osvitom zářením  $\lambda = 400$  nm po dobu 180 min [70].

Pro vysvětlení fotoindukovaných změn optické propustnosti v chalkogenidových sklech bylo navrženo několik modelů popisujících princip zejména reverzibilních dějů. Jedná se zejména o modely konfiguračně koordinační, čistě elektronové či modely zahrnující „přepínání“ vazeb a pohyb atomů [56]. Na Obr. 7a je ukázka konfiguračně koordinačního modelu použitého např. Tanakou [71] či Ducharmem a kolektivem [72].

Konfiguračně koordinační model [71, 72] je založen na existenci dvou minim s různými energiemi, viz Obr. 7a. Při vhodné budící energii se systém dostane do excitovaného stavu a následně pomocí relaxačních procesů se může dostat do minima s vyšší energií, dochází k fototmavnutí. Následně vzniklé fototmavnutí může být potlačeno působením záření o vhodné energii či temperací vzorku, kdy se systém z minima s vyšší energií opět dostává do minima o nižší energii (Obr. 7a).

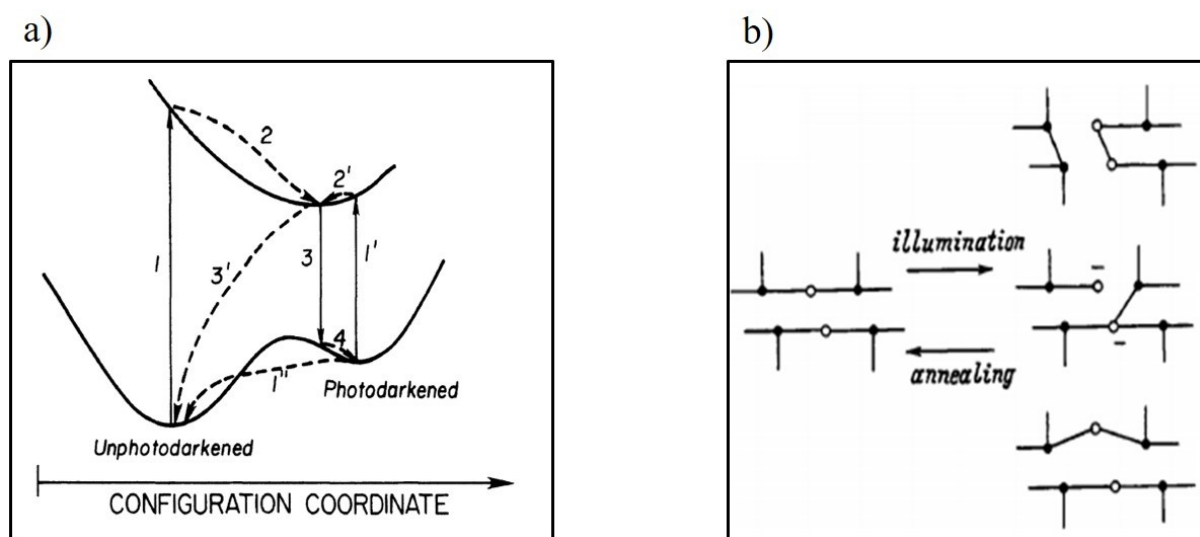
Na Obr. 7b jsou znázorněny možné modely spojené s pohybem atomů a přeuspořádáním vazeb. V některých binárních a ternárních chalkogenidových sklech se často uplatňuje model související zejména s přeuspořádáním vazeb mezi heteroatomy (např. M-C) na homopolární vazby (např. M-M nebo C-C), systém je podle rovnice reverzibilní:

$$2|M - C| \xleftrightarrow{T, h\nu} |M - M| + |C - C|, \quad (15)$$

M označuje daný kov, C atom chalcogenu. Pokud probíhá uvedená reakce směrem doleva, zvyšuje se homogenita systému. Systém se přibližuje blíže k rovnovážnému stavu a krátkovlnná absorpční hrana se posunuje směrem k nižším vlnovým délkám (fotosvětlení). Naopak v případě tvorby homopolárních vazeb se vytváří větší množství defektů a lokalizovaných elektronových stavů ve chvostech valenčního a vodivostního pásu, čímž se sníží  $E_g^{\text{opt}}$  a dojde k fototmavnutí [56, 73].

Další model používaný k popisu fototmavnutí je založený na vzniku nabitých defektů vlivem osvětlení. V důsledku vzniku nabitých defektů se předpokládá vznik elektronových stavů na okrajích valenčního a vodivostního pásu, čímž se  $E_g^{\text{opt}}$  snižuje a dochází k fototmavnutí [73].

Poslední zmíněný model nesouvisí s tvorbou defektů, avšak je spojen s různými fotoindukovanými distorzemi vazeb, tzn. se změnou délky vazeb a vazebných úhlů [73].



**Obr. 7** Modely navržené pro popis fototmavnutí: a) koordinačně konfigurační model [72] a b) modely spojené s přeuspořádáním atomů [73].

V případě oxidových skel je v porovnání s fototmavnutím významným dějem vedoucím ke změně optické propustnosti tzv. fotochromní efekt, který může být způsoben různými mechanismy. Jedním z těchto mechanismů je fotoindukovaná tvorba defektů, tzv. barevných center, způsobujících následnou absorpci záření o určitých vlnových délkách. Například ve fosfátových sklech může docházet k tvorbě defektů spojených se změnou optické propustnosti při interakci se zářením o vysoké  $E^{\text{ph}}$  (např.  $\gamma$  záření či různé UV excimerové lasery) [74].

Fotoindukovaná tvorba defektů může být navíc ovlivněna přidavkem vhodného polyvalentního oxidu do skelné matrice, obvykle oxidů přechodných prvků či vzácných zemin,

kdy působením záření může docházet k jejich fotoionizaci, oxidaci či redukci, čímž dojde k ovlivnění optické propustnosti [74]. Příkladem oxidů přechodných prvků vedoucích k výrazným změnám optické propustnosti při působení  $\gamma$  záření mohou být CoO a  $V_2O_5$ , které byly přidávány do matrice fosfátového skla  $(Na_2O)_{30}(CaO)_{25}(P_2O_5)_{45}$ , naopak přídavek  $TiO_2$  či NiO vedl k odolnosti stejné skelné matrice vůči použitým dávkám  $\gamma$  záření [75].

Dalším možným fotochromním mechanismem je přítomnost dvou polyvalentních iontů ve skelné matrici, kdy působením záření dochází k redoxní reakci za změny oxidačních stavů často také se současnou změnou strukturních jednotek ve skelné síti, čímž se ovlivní také optické vlastnosti materiálu (např. ve sklech systému  $NaPO_3$ - $BaF_2$ - $WO_3$ - $Sb_2O_3$ - $Na_2O$  je předpokládána redukce  $W^{6+}$  na  $W^{5+}$  či  $W^{4+}$  za současné oxidace  $Sb^{3+}$  na  $Sb^{5+}$ ) [76].

Jedním z nejvýznamnějších způsobů vyvolání fotochromního chování je zabudování vhodných anorganických sloučenin/krytalů do skelné matrice (např. halogenidy Cu a Cd, TlCl či především halogenidy Ag [77]). Právě skla obsahující halogenidy Ag patří ke komerčně nejvyužívanějším fotochromním sklům. V původním neosvíceném stavu bývají používaná skla bezbarvá, následně působením osvitů dochází k jejich ztmavnutí za vzniku šedého či červenošedého zabarvení v důsledku redukce  $Ag^+$  na elementární Ag. Navíc se jedná o vratný děj, kdy vyvolané ztmavnutí může být odstraněno za opětovného vzniku bezbarvého skla temperováním vzorku při vyšší teplotě či působením záření s energií fotonů nižší, než byla použita pro vyvolání ztmavnutí. Zvýšení fotochromní absorpce v důsledku redukce  $Ag^+$  může být dosaženo použitím vhodných příměsí, typicky polyvalentních oxidů např. As, Sb, Sn, Pb či Cu [78]. Příkladem komerčního využití je pak např. sklo FOTURAN<sup>TM</sup> od firmy Schott, ve kterém dochází k oxidaci přítomných  $Ce^{3+}$  iontů za současné tvorby nukleačních center  $Ag^0$  v důsledku redukce  $Ag^+$ . Následně vlivem teploty na nukleačních centrech dochází ke vzniku krystalické fáze  $Li_2SiO_3$ , která se v HF leptá výrazně rychleji než původní amorfni fáze, což je využíváno k přípravě různých periodických struktur, vlnodů apod. [79, 80].

Pro vyvolání fotochromních účinků v oxidových sklech je obvykle využíváno záření o vysokých energiích, typicky  $\gamma$  záření, rentgenové či UV záření [81, 82]. V některých případech, zejména při změnách oxidačního stavu dvou polyvalentních iontů, je však využíváno také záření z viditelné oblasti, např.  $\lambda = 633$  nm způsobující fotochromní účinek ve sklech systému  $MoO_3$ - $PbO$ - $B_2O_3$  [83].

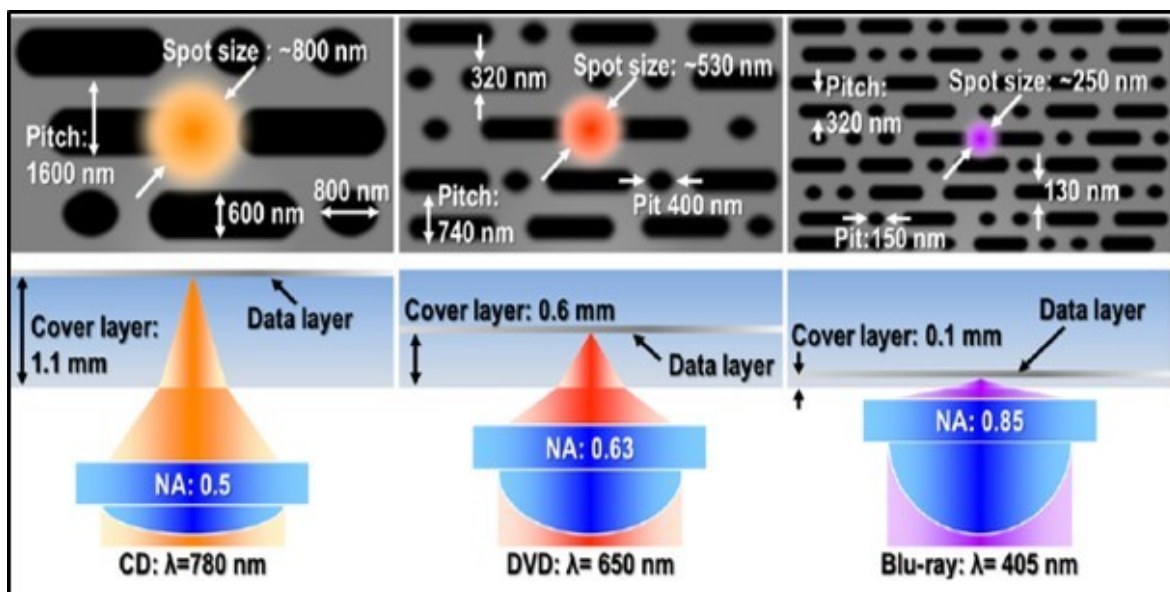
Výše popsané fotoindukované jevy spojené se změnou optické propustnosti materiálů (tzn. fototmavnutí, fotosvětlení či fotochromní efekt) nacházejí uplatnění zejména jako ochranné brýle proti záření, ochranné obaly (léky, jídlo apod.) [78], dále pak také v optických

a fotonických aplikacích (např. optické přepínače, tzv. „smart window“, optická paměťová média, chemické senzory apod.) [84, 85].

### 1.4.2 Krystalizace a amorfizace

Fotoindukovaná krystalizace a amorfizace patří mezi světlem vyvolané děje spojené se změnou fáze. Z pohledu termodynamiky záření dodává materiálu dostatečné množství energie potřebné na překonání energetické bariéry nukleace a kinetické bariéry růstu krystalů. Uvedená fotoindukovaná krystalizace může být děj vratný či nevratný [56].

V případě chalkogenidových skel se setkáváme s využitím zejména s vratnou krystalizací, kdy opakovaně se měnící krystalická a amorfnní fáze nacházejí praktické uplatnění zejména v tzv. pamětech se změnou fáze (typicky CD, DVD, Blu-ray apod.). V těchto aplikacích se obvykle využívá tenký chalkogenidový film, který může být lokálně zakrystalizován působením laseru, který způsobuje místní ohřev materiálu až do oblasti okolo teploty krystalizace, kde následně dostatečně dlouhou dobou působení dochází k nukleaci a vzniku odpovídající krystalické fáze. Vzniklá krystalická fáze následně může být vymazána působením laseru o vyšší intenzitě a kratší době laserového pulzu, který způsobuje ohřev materiálu až nad teplotu tání, čímž následně během rychle probíhajícího chlazení dochází k opětovnému vzniku amorfnní fáze. V pamětech na této bázi se následně využívá zejména rozdílné reflektance krystalické a amorfnní fáze. Zároveň pro praktickou aplikaci je zapotřebí dostatečně velká rychlost krystalizace a amorfizace, vysoká stabilita fází a také vysoké rozlišení umožňující vysokou hustotu zápisu [85]. Dosažení vysoké hustoty zápisu souvisí zejména s vlnovou délkou záření používaného laseru a s ní související minimální dosažitelnou velikostí paprsku, které ovlivňují velikost zápisu a tím také jeho hustotu, viz Obr. 8. Proto na stejném 12 cm disku má CD pracující s  $\lambda = 780$  nm nejmenší hustotu zápisu (700 MB) následované DVD pracující s  $\lambda = 650$  nm (4,7 GB) a největší hustotu zápisu vykazuje Blu-ray využívající laser s  $\lambda = 405$  nm (25 GB) [86, 87]. Doposud byly tyto procesy zkoumány zejména v chalkogenidových sklech na bázi Te (např. systémy In-Sb-Te, Ag-In-Sb-Te či zejména Ge-Sb-Te (tzv. GST) [88]).



**Obr. 8** Porovnání zápisu laserem v CD, DVD a Blu-ray [86].

Tvorba krystalické fáze na sklech na bázi chalkogenidů je vedle tzv. paměti se změnou fáze využívána také pro další aplikace jako např. tvorba ferroelektrických krystalů SbSI na chalkohalogenidových sklech  $\text{GeS}_2\text{-SbSI}$  [89].

U oxidových skel se k vytvoření krystalické fáze působením záření obvykle využívá přítomnosti prvků vzácných zemin (f prvky) či přechodných prvků (d prvky), které jsou spojeny s tvorbou absorpčních pásů ve viditelné a blízké infračervené oblasti. Přítomnost těchto prvků následně umožňuje relativně snadné zapisování i do oxidových skel s krátkovlnnou absorpční hranou daleko v UV oblasti. Principem vzniku krystalické fáze je v tomto případě absorpce záření na vhodné příměsi (f či d prvek), která vede k f-f či d-d přechodům excitovaných elektronů. Následně se během relaxačního procesu excitované elektrony vrací na svoji původní energetickou hladinu a přebytečná energie se přeměňuje na teplo. Teplo je následně vlivem elektron-fononové interakce vedeno do okolí absorpčního centra, které se zahřívá. Při ohřevu osvětlované části materiálu až nad teplotu krystalizace následně dochází ke vzniku nukleí a růstu odpovídající krystalické fáze [63]. Zároveň dle experimentálních podmínek lze získávat různé obrazce či vzory krystalické fáze, např. 0D nanokrystaly, jednorozměrné krystaly ve formě rovných linií či různých zakřivených spirál, dvourozměrné planární krystaly či dokonce krystaly trojrozměrné [90].

V rámci oxidových skel jsou obvykle cílenou krystalizací připravovány skelně-krystalické materiály s cílem využití zejména v optických, elektrických či magnetických aplikacích [91]. Příkladem může být tvorba linií krystalů  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$  vykazujících nelineární

optické vlastnosti působením kontinuálního Yb:YVO<sub>4</sub> vláknového laseru ( $\lambda = 1080$  nm) na skelnou matici (Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>8</sub>(BaO)<sub>42</sub>(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>50</sub> [92].

### 1.4.3 Expanze a tvorba konvexních mikročoček

Působením fotonů může docházet k fotoindukované expanzi vedoucí k lokálnímu zvětšení objemu osvětlené části vzorku. Tento jev byl nejprve studován na fotocitlivých chalkogenidových sklech, zejména As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [93], na kterém byl pozorován výrazný vliv energie použitého záření na velikost fotoindukované expanze. Při osvětlování tohoto materiálu zářením s E<sup>ph</sup> odpovídající E<sub>g</sub><sup>opt</sup> materiálu ( $\approx 2,4$  eV) docházelo k tzv. běžné fotoexpanzi s maximální změnou výšky řádově desetin % vůči původní tloušťce vzorku. V případě použití záření s E<sup>ph</sup> výrazně nižší než E<sub>g</sub><sup>opt</sup> materiálu (E<sup>ph</sup> < 1,7 eV) nebyl jev fotoexpanze vůbec pozorován. Naopak při použití fotonů spadajících do oblasti Urbachovy hrany, tedy s E<sup>ph</sup> mírně nižší než E<sub>g</sub><sup>opt</sup> materiálu (E<sup>ph</sup>  $\approx 2,0$  eV), docházelo u As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> k jevu tzv. „giant photo-expansion“ neboli obří fotoexpanze, při které dochází k lokálnímu zvětšení výšky materiálu až o 5 % vůči tloušťce neexponovaného vzorku. Právě obří fotoexpanze nalézá uplatnění při přípravě různých optických elementů, např. mikročoček či jejich periodických struktur [93].

Mikročočky lze vytvořit působením záření (např. kontinuálním nebo pulzním laserem) na část materiálu řádově v rozsahu mikrometrů pomocí zaostření záření přes vhodný optický člen [94]. Fotoindukovaná tvorba mikročoček byla doposud pozorována v celé řadě chalkogenidových skel. Jedná se například o tvorbu mikročoček o výšce až 1,7  $\mu\text{m}$  s průměrem  $\approx 20$   $\mu\text{m}$  na vzorku skla As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> o tloušťce 50  $\mu\text{m}$  za použití He-Ne laseru ( $\lambda = 633$  nm) o intenzitě  $\approx 3200$  W/cm<sup>2</sup> po dobu 100 s [95], tvorbu mikročoček s výškou až 6  $\mu\text{m}$  a průměrem 170  $\mu\text{m}$  na objemovém vzorku skla Ge<sub>20</sub>Se<sub>80</sub> vznikajících při expozici laserem emitujícím při 800 nm s F<sub>L</sub>  $\approx 140$  W/cm<sup>2</sup> po dobu 440 ms [64]. Dále byl pozorován např. vznik mikročoček o výšce 450 nm a průměru  $\approx 30$   $\mu\text{m}$  vlivem osvitů objemového skla (GeS<sub>2</sub>)<sub>74</sub>(Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>26</sub> kontinuálním laserem emitujícím při 532 nm (F<sub>L</sub>  $\approx 3000$  W/cm<sup>2</sup>, t = 10 min) [94], tvorbu mikročoček o výšce 100 nm a šířce 30  $\mu\text{m}$  pomocí dvoufotonové absorpce femtosekundového Ti:safírového laseru ( $\lambda = 800$  nm, doba pulzu 120 fs, frekvence opakování 10 Hz, F<sub>L</sub> = 2000-3000 J/m<sup>2</sup>) prostřednictvím Sm<sup>2+</sup> přidaných do tenkého chalkogenidového filmu SrS-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [96] či tvorba mikročočkového pole s výškou mikročoček okolo 90 nm vlivem objemové expanze spojené s fotodopováním/fotorozpouštěním Ag do chalkogenidového filmu As<sub>33</sub>S<sub>67</sub> působením UV záření [97].

K fotoexpanzi a s ní související tvorbě mikročoček může u chalkogenidových skel docházet několika rozdílnými mechanismy. Jeden z těchto mechanismů probíhající pouze

v některých chalkogenidových sklech je fotoindukovaná oxidace vedoucí k nevratné fotoexpanzi, např. fotoexpanze v objemových vzorcích skla  $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$  v důsledku fotooxidace za vzniku vazeb Ge-O při osvětlení  $\text{Kr}^+$  laserem ( $\lambda = 351 \text{ nm}$ ,  $F_L = 5 \text{ mW/cm}^2$ ) [98].

Další mechanismus fotoexpanze v chalkogenidových sklech je spojen s různými athermálními fotoelektrostrukturálními změnami, příkladem takového mechanismu je pak obří fotoexpanze a tvorba mikročoček v chalkogenidovém skle  $\text{As}_2\text{S}_3$  způsobená osvětlením He-Ne laserem ( $\lambda = 633 \text{ nm}$ ), kdy vzniklé útvary mohou být vymazány temperací vzorků pod  $T_g$  [95]. Alternativním mechanismem pro tvorbu mikročoček v chalkogenidových sklech bylo také již výše zmiňované fotoindukované dopování a rozpouštění kovových částic, např. Ag [97].

Vedle výše uvedených může k tvorbě mikročoček v chalkogenidových sklech docházet také termálním mechanismem spojeným s lokálním přehřátím osvětlované oblasti, kdy následně dochází k fotoindukované expanzi a po ukončení osvětlení materiál zamrzá v expandovaném stavu. Mikročočky vzniklé termálním mechanismem mohou být taktéž smazány vhodnou temperací a tento mechanismus se uplatňuje např. u  $(\text{GeS}_2)_{74}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{26}$  [94]. Pro odhadnutí vzrůstu teploty při tvorbě mikročoček působením záření lze v prvním přiblížení použít následující vztah [66, 94, 99]:

$$\Delta T = \frac{I_{ABS}}{\kappa r} = \frac{I(1 - e^{-\alpha d_p})S}{2\pi r \kappa}, \quad (16)$$

kde  $I_{ABS}$  je intenzita absorbovaného záření,  $\kappa$  je tepelná vodivost materiálu,  $r$  je poloměr osvětlovaného místa,  $I$  je optický výkon laseru,  $d_p$  je optická penetrační hloubka záření a  $S$  je plocha exponovaného místa [66, 94, 99]. V případě použití záření o určitém optickém výkonu (v mW) a poloměru osvětlované oblasti  $r_1$  lze následně v prvním přiblížení při znalosti přehřátí  $\Delta T^{r_1}$  odhadnout přehřátí  $\Delta T^{r_2}$  způsobené použitím záření o stejném optickém výkonu zaostřeném na jiný poloměr  $r_2$  (obvykle je obtížně měřitelné přehřátí při osvětlení zářením zaostřeným na průměr řádově desítky až stovky  $\mu\text{m}$ ) pomocí zjednodušeného vztahu [94]:

$$\Delta T^{r_2} = \Delta T^{r_1} \cdot \frac{r_1}{r_2}. \quad (17)$$

Pro vysvětlení fotoexpanze vyvolané vlivem fotoelektrostrukturálních změn bylo navrženo několik mechanismů. První navržený model Shimakovou a kolektivem se pokouší vysvětlit změny struktury za pomoci Coulomb-repulzního modelu, jehož předpokladem je vytváření záporných nábojů v osvětlených oblastech, které může následně vést k odpuzování jednotlivých záporně nabitých fragmentů vrstev, což vede k vzájemné expanzi [93].

Druhý navržený model Tanakou předpokládá jako důvod fotoexpanze pohyb atomů v důsledku zvyšující se náhodnosti struktury a následných relaxací. Základním předpokladem modelu je světlem vyvolaný „twisting“ pohyb vazeb vytvářející napětí v oblastech mezivrstev. Vzniklé napětí mezivrsteva odstraňuje relaxací ve formě expanze. Aby se tato vnitřní expanze mohla projevit jako makroskopická expanze, je však zapotřebí atomová fluidita. Na závěr je potřeba vzít v úvahu, že oba zmíněné modely jsou pouze spekulativní [93].

Pro kvantitativní popis fotoexpanze v chalkogenidových sklech byl dále navržen tzv. fototermoelastický model vytvořený autory v práci [100]. Tento model vychází z předpokladu, že absorpcí záření vznikající páry elektron-díra jsou dostatečně silně vázány, čímž nedochází k zářivé rekombinaci (zejména za pokojové teploty), ale energie absorbovaných fotonů je přeměněna na teplo způsobující zvýšení teploty v osvětlené části materiálu. Následně model umožňuje ze získané změny teploty určit změnu rozměru povrchu vlivem expanze. Je předpokládáno, že expanze je způsobena kombinací dvou dějů: (a) lineární termální expanze podél osy laserového paprsku způsobená zvýšením teploty a (b) Poissonův účinek tlakových sil vyvolaných na rozhraní osvětlené a neosvětlené oblasti. V rámci modelování bylo zjištěno, že pro vyvolání obří fotoexpanze je zapotřebí vhodně zvolit parametry záření (průměr paprsku, intenzita a energie záření). Například při použití záření s malou penetrační hloubkou (záření s  $E^{\text{ph}} \gg E_g^{\text{opt}}$  materiálu) nebude plocha mezi osvětlenou a neosvětlenou částí příliš velká, a proto ani účinek tlakových sil, v důsledku čehož fotoexpanze nenastane či nebude dostatečně výrazná. Naopak při použití záření o vhodné penetrační hloubce záření a vhodném průměru je plocha rozhraní velká a zároveň při vhodném zaostření záření dojde k dostatečnému zvýšení teploty, čímž se projeví oba výše zmíněné děje vedoucí k výrazné expanzi materiálu. Výsledná fotoexpanze je následně dle modelu způsobena fototermoelastickou expanzí a fotofluiditou materiálu [100].

Souběžně s navrhováním modelů se někteří autoři pokoušeli měřit fotoindukovanou expanzi v režimu *in situ*, zejména na modelovém systému  $\text{As}_2\text{S}_3$  [99, 101]. Měřením *in situ* bylo zjištěno, že fotoindukovaná expanze u  $\text{As}_2\text{S}_3$  má dvě složky: (a) přechodnou probíhající pouze v průběhu osvitů a (b) výslednou metastabilní, kterou lze pozorovat i po ukončení osvitů. Zároveň Ganjoo a kolektiv [99] pozorovali spojitost mezi velikostí fotoindukované expanze a počtem fotonosičů, kdy v průběhu osvitů postupně mírně klesá jak velikost fotoexpanze, tak počet fotonosičů [99]. Athermální charakter fotoindukované expanze v  $\text{As}_2\text{S}_3$  následně na základě modelování přehřátí osvětlené oblasti a výpočtů odpovídající fotoindukované expanze potvrzují také Moreno a kolektiv [101].

V současné době je snaha o rozšíření tvorby mikročoček také na některá oxidová skla, která vykazují v porovnání s běžnými chalkogenidovými skly vyšší odolnost vůči okolní atmosféře. Doposud byla fotoindukovaná tvorba mikročoček zkoumána především na křemenném, křemičitých a borokřemičitých sklech pomocí absorpce na dlouhovlnné absorpční hraně použitím kontinuálních laserů emitujících v IČ oblasti (typicky CO a CO<sub>2</sub> lasery) [102, 103], dále pak přímý zápis pulzním laserem (typicky Nd:YVO<sub>4</sub> s  $\lambda = 1064$  nm) s následnou tepelnou úpravou vzniklého útvaru pomocí IČ laseru (CO<sub>2</sub>) vedoucí ke vzniku mikročoček [104, 105], tvorba mikročoček pomocí absorpce záření na hladině vytvořené vhodnou příměsí (typicky oxidy přechodných kovů, např. CoO) [106], využití kovových kvantových teček a expozice vhodnými kontinuálními lasery (např. nanočástice Ag a osvit kontinuálním Ar<sup>+</sup> laserem emitujícím na 488 nm [107] či Cu nanočástice osvětlované kontinuálním Ar<sup>+</sup> laserem emitujícím na 514 nm [108]) či absorpce pomocí polovodičů rozptýlených ve formě nanočástic ve skelné matrici (např. tvorba mikročoček v komerčně využívaném skle typu Schott RG610 působením Ar<sup>+</sup> laseru ( $\lambda = 514$  nm) [109]). Tvorba mikročoček v oxidových sklech je převážně spojena s termálním mechanismem v důsledku lokálního ohřevu vzorku, viz např. [102, 103, 107, 108].

Mikročočky a periodická mikročočková pole nachází uplatnění pro celou řadu aplikací v optice a optoelektronice. Jedná se např. o využití v optické komunikaci, výpočetní technice, zobrazovacích systémech či infračervené technologii apod. [110]. Vedle výše uvedeného lze navíc při pohybu vzorku a/nebo zdroje ozařování vytvářet linie expandovaného materiálu, které mohou být využity jako difrakční prvky (tzv. „Fresnell plate zone“ či difrakční mřížky [111]).

#### **1.4.4 Tvorba mikrokráterů**

Dalším fotoindukovaným jevem spojeným se změnou rozměrů materiálu je tvorba mikrokráterů na objemových vzorcích skel či děr v tenkých filmech. V těchto případech dochází k odstraňování materiálu, kdy hnací silou odstraňování materiálu mohou být různé mechanismy popsané níže.

Prvním z těchto mechanismů je fotokontrakce, kdy vlivem lokálního osvitu dochází ke zmenšení tloušťky osvětlené oblasti vlivem různých fotostrukturálních procesů. Fotokontrakce včetně obří fotokontrakce (z anglického „giant photo-contraction“ používaného pro změny > 5 % vůči původní tloušťce) byly pozorovány zejména na tenkých filmech chalkogenidových skel nanesených šikmo na substrát pod určitým úhlem. Například na filmu As<sub>5</sub>Ge<sub>20</sub>S<sub>75</sub> naneseným pod úhlem 80° byla nalezena obří fotokontrakce větší než 26 % vůči původní tloušťce filmu [112]. Jako příčina kontrakce v šikmo nanesených chalkogenidových

sklech bývá označováno mechanické zhroucení vznikajících sloupců vlivem velkého vnitřního napětí v důsledku interakce světlem vytvořených nositelů náboje s nabitými tzv. „dangling“ vazbami [112]. Obří fotokontrakce byla pozorována i v objemovém skle  $\text{GeAsSe}_{13}$  společně s obří fotoexpansí v závislosti na intenzitě použitého záření a způsobu přípravy vzorku (temperované, rychle chlazené sklo). K obří fotokontrakci docházelo pouze v rychle chlazeném skle působením nízké intenzity záření ( $F_L = 0,5 \text{ W/cm}^2$ ). Při vyšších intenzitách záření docházelo naopak k fotoexpansi [113].

K tvorbě mikrokráterů může docházet také termálním mechanismem. V závislosti na typu materiálu, typu laseru a podmínkách osvětlení může docházet k rozdílným fyzikálním procesům či v kombinaci s působením fotonů může docházet k různým změnám složení s následným odstraňováním materiálu [114]. Při termálním mechanismu se odstraňuje materiál v důsledku výrazného ohřevu osvětlené oblasti. Principem procesu je neradiační relaxace absorbované světelné energie na teplo, které následně způsobuje ohřev vzorku. Vzniklé teplo se následně během osvětlení rozptyluje do okolí do určité vzdálenosti  $l_T$ , která může být určena pomocí následujícího vztahu:

$$l_T \approx \zeta \sqrt{Dt}, \quad (18)$$

kde  $\zeta$  je geometrická konstanta závisící na struktuře daného materiálu (např. rozdílná struktura objemových skel a tenkých filmů),  $t$  představuje dobu trvání osvětlení (pro pulzní lasery doba trvání pulzu) a  $D$  je termální difuzivita materiálu, která závisí na tepelné vodivosti ( $\kappa$ ), měrné tepelné kapacitě ( $c_p$ ) a hustotě materiálu ( $\rho$ ) [114]:

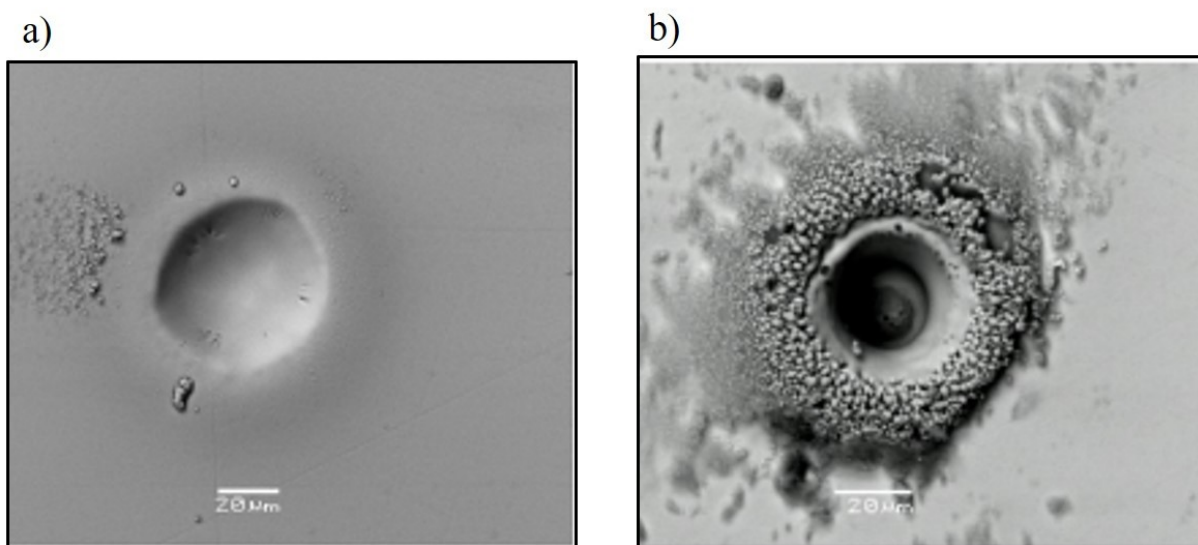
$$D = \frac{\kappa}{c_p \cdot \rho}. \quad (19)$$

Následně po ukončení interakce materiálu se zářením obvykle dochází k šíření tepla až za tuto vzdálenost  $l_T$ , což se následně může projevit také změnou vlastností materiálu. Oblast, ve které k těmto změnám dochází, se označuje jako tzv. tepelně ovlivněná zóna, „heat affected zone“ (HAZ) [114].

V případě termálního mechanismu nejprve při nižších použitých intenzitách záření či kratších dobách expozice dochází k tvorbě mikrokráterů v důsledku zvyšujícího se viskózního toku či případným lokálním táním povrchu materiálu [115]. Následně při vyšším přehřátí osvětlené oblasti může docházet ke vzniku mikrokráterů také v důsledku odpařování či sublimace materiálu. V případě vícesložkových systémů pak může docházet k „uvolnění“ těkavější složky za změny chemického složení. Při vyšších intenzitách laserového záření způsobujících ještě větší přehřátí nejprve může docházet k varu, při dostatečně rychlém ohřevu

až k termodynamické kritické teplotě pak může docházet k tvorbě rychle expandujících bublin projevujících se tzv. výbušným varem (fázovou explozí) [114].

Tvorba mikrokráterů v důsledku zvyšujícího se viskózního toku či případným lokálním táním povrchu materiálu byla pozorována na povrchu objemového vzorku  $\text{Ge}_{35}\text{Sb}_{10}\text{S}_{55}$  při působení kontinuálního laseru emitujícího při 785 nm s intenzitou  $F_L = 21 \text{ kW/cm}^2$  při expozici po dobu 15 s. Byl vytvořen mikrokráter s hladkým dnem o hloubce 500 nm a průměru 40  $\mu\text{m}$ , přičemž okolí mikrokráteru (tzv. HAZ) obsahovalo prstenec s materiálem, který byl během osvitů z důvodu nízké viskozity vytlačen a následně po ukončení osvitů „zamrznu“, viz Obr. 9a. Zároveň chemické složení okolí ani středu mikrokráteru nebylo ovlivněno [115].



**Obr. 9** Snímek mikrokráteru vzniklého na povrchu skla  $\text{Ge}_{35}\text{Sb}_{10}\text{S}_{55}$  osvitěm kontinuálním laserem s  $\lambda = 785 \text{ nm}$  zřejmě v důsledku a) zvýšení viskózního toku a b) tzv. výbušného varu [115].

Tvorba mikrokráterů vlivem výbušného varu byla pozorována rovněž jako tvorba mikrokráterů změnou viskózního toku na objemovém vzorku skla  $\text{Ge}_{35}\text{Sb}_{10}\text{S}_{55}$  [115]. V tomto případě byl vzorek exponován laserem s  $\lambda = 785 \text{ nm}$  o intenzitě  $F_L = 30 \text{ kW/cm}^2$  po dobu 2 a 15 s, přičemž vznikaly krátery s hloubkou 2 a 3  $\mu\text{m}$  dle doby expozice. V obou případech již nebyl pozorován prstenec vytlačeného materiálu ani hladký povrch, ale okolí mikrokráteru připomínalo explozi přehřátého materiálu s velkým množstvím rozptýlených částí vzorku a agregovaných částic o velikosti 10-15  $\mu\text{m}$  připomínajících sopečný popel, viz Obr. 9b. Na základě EDX analýzy a Ramanovy spektroskopie autoři nepozorovali změny chemického složení ani struktury v okolí a středu kráteru v porovnání s neosvitěným materiálem [115].

Pokud se týká selektivního „uvolnění“ materiálu, pak může být příkladem tvorba mikrokráterů na povrchu oxidového skla  $(\text{PbO})_{50}(\text{V}_2\text{O}_5)_{50}$  [116] při osvitě kontinuálním laserem s  $\lambda = 785 \text{ nm}$  s výstupním optickým výkonem laseru (I) v rozmezí 16-160 mW po dobu

expozice 5-20 s, kdy vznikající mikrokrátery byly rozděleny do tří částí s rozdílným chemickým složením: (a) amorfni střed kráterů s topografickou depresí po odstraněném materiálu, přičemž chemické složení amorfni fáze je ochuzeno o těžký PbO, (b) krystalický prstenec ( $\text{PbV}_2\text{O}_6$ ) okolo kráteru přesahující výšku neosvětleného povrchu skla a (c) tzv. HAZ výrazně obohacená o těžký PbO. Jako mechanismus tvorby se předpokládá ohřev materiálu na teplotu  $310\text{ }^\circ\text{C}$ , při které by mělo docházet k fázové dekompozici za vzniku fáze  $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$  a amorfni fáze chudé na  $\text{Pb}^{2+}$ . Následně dalším ohřevem dochází k selektivnímu odstranění fáze bohaté na  $\text{Pb}^{2+}$  ze středu kráteru za vzniku krystalické fáze  $\text{PbV}_2\text{O}_6$  a nadbytečná fáze bohatá na  $\text{Pb}^{2+}$  se dostává dále do oblasti HAZ [116].

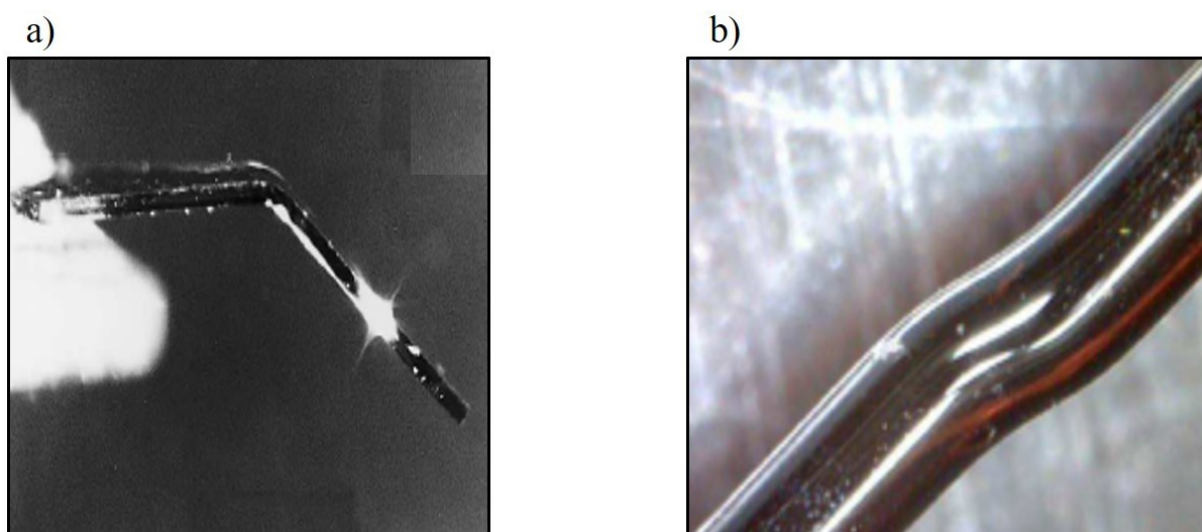
Vedle termálního mechanismu se při velmi krátkých dobách pulzů (např. nanosekundové a kratší) či dostatečně vysokých intenzitách záření mohou při vzniku mikrokráterů uplatňovat také mechanismy fotochemické spojené s procesem ablace. Základem ablace je tvorba plazmy například v důsledku lavinové ionizace vyvržených částic. V tomto případě plazma vzniká vlivem překročení kritické hustoty volných elektronů ve vodivostním pásu daného materiálu, čímž je dosaženo dostatečně vysokých elektrostatických sil způsobujících rozpad materiálu za vzniku ionizovaného plynu [114, 117]. Tvorba mikrokráterů pomocí ablace je studována jak v chalkogenidových, např. objemové vzorky i tenké filmy Ge-Sb-S [118],  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{As}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{GeS}_2$ ,  $\text{GeSe}_2$  a  $\text{GeSe}_3$  [119], tak i oxidových sklech, např. borokřemičité komerční sklo Corning 7740 [117] či různá křemičitá skla [120].

Vedle intenzity použitého záření projevující se rozdílnou teplotou osvětleného materiálu, jak bylo popsáno výše na skle systému Ge-Sb-S (viskózní tok vs. výbušný var) [115], může být navíc mechanismus tvorby mikrokráterů ovlivněn také energií použitých fotonů. Například u skla  $\text{As}_2\text{S}_3$  byla pozorována tvorba děr na tenkém tepelně relaxovaném amorfni filmu (tloušťka  $10\text{ }\mu\text{m}$ ) působením vertikálně polarizovaného  $\text{Ar}^+$  laseru ( $\lambda = 488\text{ nm}$ ,  $E^{\text{ph}} = 2,54\text{ eV}$ ), kdy je jako hnací mechanismus předpokládána teplotní změna viskózního toku v porovnání s neosvětleným povrchem [121]. Naopak při použití záření s  $E^{\text{ph}} \geq 2,7\text{ eV}$  na tenkých amorfni filmech  $\text{As}_2\text{S}_3$  o tloušťce  $\approx 50\text{ }\mu\text{m}$  bylo pozorováno fotoindukované zmenšení tloušťky osvětlených oblastí, kdy jako příčina je předpokládána fotooxidace povrchu  $\text{As}_2\text{S}_3$  za vzniku  $\text{As}_2\text{O}_3$  a  $\text{S}_2$ , které jsou následně odpařovány [122].

Vytvořené mikrokrátery mohou obdobně jako mikročočky nacházet celou řadu aplikací, příkladem pro aplikace v optice může být tvorba pasivních optických členů (např. difrakční mřížky) [119]. Navíc obdobně jako v případě fotoexpanze lze při pohybu vzorku a/nebo zdroje záření vytvářet také periodické struktury ve formě linií/kanálů vzniklých odstraněním materiálu, kdy tyto struktury nachází rovněž využití jako difrakční mřížky [65].

### 1.4.5 Změny viskózního toku vlivem osvětlení

Jak bylo naznačeno v kapitole 1.3, viskozita a viskózní tok výrazně závisí na teplotě. Vedle teploty však může být viskózní tok některých skelných materiálů ovlivněn také působením záření o vhodné  $E^{ph}$  a  $F_L$ , kdy stabilní osvětlení vyvolává výrazné zvýšení viskózního toku ( $\log \eta < 12 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ) již při teplotách nižších než  $T_g$  (např. Tanaka [3] pozoroval výrazné zvýšení viskózního toku  $\text{As}_2\text{S}_3$  již při teplotách do  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ , což je přibližně o  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  níže než  $T_g$   $\text{As}_2\text{S}_3$  [9]). Při současném působení záření a vnější síly se zvýšení viskózního toku projevuje trvalou deformací vzorku (Obr. 10) [3, 123].



**Obr. 10** a) Trvalá deformace vzorku  $\text{As}_2\text{S}_3$  při osvětlení He-Ne laserem při teplotách do  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  s  $F_L > 100 \text{ W/cm}^2$  [3] a b) deformace smykem pozorovaná na skelných vláknech  $\text{GeSe}_9$  při pokojové teplotě ( $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ) při osvětlení zářením s  $\lambda = 790 \text{ nm}$  s maximálním  $F_L \approx 10,4 \text{ W/cm}^2$  [123].

Doposud byly fotoindukované změny viskózního toku podobně jako jiné fotoindukované jevy zkoumány zejména na chalkogenidových sklech především z důvodu vyšší fotocitlivosti v porovnání s oxidovými skly [124]. Fotoindukované změny viskózního toku byly zkoumány na různých vzorcích od skelných vláken (např. [123]) přes tenké vločky/plátky, tzv. „flakes“, (např. [3]) až po objemové vzorky (např. [4, 125]). Zároveň jednotlivá měření probíhala při různých teplotách, např. při teplotách daleko od  $T_{12}$  či  $T_g$  [3, 123] či při teplotách okolo  $T_g$  daného materiálu [4, 125]. V závislosti na teplotě měření, typu materiálu a energii fotonů byly pro vyvolání fotoindukovaných změn viskózního toku používány různé intenzity záření řádově stovky  $\mu\text{W/cm}^2$  [123] až po stovky  $\text{W/cm}^2$  [3].

Tagantsev a Nemilov [4] zkoumali fotoindukované změny viskozity na objemových vzorcích  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{As}_3\text{Ge}_3\text{PS}_{13}$  a  $\text{As}_{50}\text{Se}_{50}$  použitím záření s  $E^{ph}$  v rozsahu od energií nižších než  $E_g^{opt}$  až po energie vyšší než  $E_g^{opt}$  (z polychromatických zdrojů záření bylo získáváno záření o daných energiích pomocí optických filtrů či byl použit He-Ne laser) za použití

tzv. „beam-bending metody“ (měření ohybu materiálu ve směru působení síly). Autoři pozorovali pokles viskozity vlivem osvitů v porovnání s viskozitou neosvícených vzorků, přičemž velikost fotoindukovaných změn rostla s rostoucí intenzitou záření a největší změnu pozorovali na skle  $As_{50}Se_{50}$ , kde došlo k poklesu  $T_g$  vlivem osvitů o  $25\text{ }^\circ\text{C}$  [3]. Zároveň ze závislosti fotoindukovaných změn viskozity na  $E^{ph}$  bylo zjištěno, že největší fotoindukované změny byly způsobeny zářením s  $E^{ph}$  nižší než  $E_g^{opt}$ . Pro sklo  $As_2S_3$  při teplotě  $\approx 177\text{ }^\circ\text{C}$  byly největší změny způsobeny zářením s  $E^{ph} \approx 2,0\text{ eV}$ , kdy  $E_g^{opt}$  pro  $As_2S_3$  při pokojové teplotě je  $\approx 2,4\text{ eV}$  [3]. Dle [126]  $E_g^{opt}$  klesá s teplotou  $\approx 1,6 \cdot 10^{-3}\text{ eV}/^\circ\text{C}$  a při teplotě  $177\text{ }^\circ\text{C}$  by tedy  $E_g^{opt}$  mělo být okolo  $2,16\text{ eV}$ . Zároveň bylo v práci [4] zjištěno, že světlem vyvolaný pokles viskozity probíhá pouze při osvitě a po ukončení osvitů dochází k návratu na téměř původní hodnotu viskozity při dané teplotě – přechodný fotoindukovaný jev [4].

Tanaka a Hisakuni [3, 127] zkoumali fotoindukované změny viskózního toku také na  $As_2S_3$  za použití tenkých vloček/plátků, tzv. „flakes“, a skelných vláken při teplotách do  $60\text{ }^\circ\text{C}$ , přičemž používali He-Ne laser ( $E^{ph} = 2,0\text{ eV}$ ,  $F_L > 100\text{ W}/\text{cm}^2$ ) a působili na vzorky vnější silou (skelná vlákna byla natahována a na tzv. „flakes“ bylo naopak tlačeno). Pozorovali rovněž jako v práci [4] zvýšení viskózního toku s rostoucí intenzitou použitého záření a navíc velikost pozorovaných změn při použití stejné intenzity záření klesala s rostoucí teplotou – tzv. athermální jev [3, 127].

Vedle výše uvedených prací byly fotoindukované změny viskózního toku zkoumány také dalšími autory na různých vzorcích chalkogenidových skel, přičemž autoři pozorovali podobné výsledky jako v případě [3, 4]. Například byly fotoindukované změny viskózního toku pozorovány na objemových vzorcích amorfního Se při osvitě polychromatickým zářením halogenové lampy ( $\lambda = 300\text{-}770\text{ nm}$ ,  $I < 11\text{ mW}$ ) a monochromatickým zářením ( $\lambda = 620\text{ nm}$ ,  $I$  do  $2,2\text{ mW}$ ) za použití penetrační metody na termomechanickém analyzátoru [125]. Dále pak skelná vlákna o složení  $Ge_{10}Se_{90}$ ,  $Ge_{20}Se_{80}$  či  $Ge_{25}Se_{75}$  byla osvětlována polychromatickým zdrojem záření ( $\lambda \sim 350\text{-}780\text{ nm}$ ) a testována vlivem působení napětí na změnu mechanických vlastností (např. „creep“ test, zkouška změny modulu pružnosti ve smyku apod.) [123, 128]. Skelná vlákna  $As_2S_3$  a  $As_{25}S_{75}$  byla osvětlována monochromatickými zářeními s  $\lambda = 514,5$  a  $647,1\text{ nm}$  za současného natahování vlákna přesně definovanou silou pomocí pružiny a současného měření vlivu osvitů na strukturu pomocí Ramanovy spektroskopie při teplotách až do  $120\text{ }^\circ\text{C}$  [129].

Jako příčina pozorovaných fotoindukovaných změn viskózního toku v chalkogenidových sklech jsou předpokládány různé fotoelektrostrukturální procesy, při kterých je předpokládáno

určité přeuspořádání či rozbití některých vazeb či vznik nabitých defektů, které mohou vést k pohybu atomů ve struktuře skla (např. [3, 125, 128, 130]).

V případě oxidových skel byl také zjišťován vliv záření na viskózní tok, např. u borokřemičitého skla PYREX [3],  $(\text{PbO})_{50}(\text{SiO}_2)_{50}$  dopovaného  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [4] a  $\text{Co}(\text{PO}_3)_2$  [4], avšak buď nebyly fotoindukované změny viskózního toku pozorovány a nebo byly tyto změny přisuzovány ohřevu vzorku v důsledku absorpce záření [3, 4].

Světlem indukované zvýšení viskózního toku skelných materiálů nachází uplatnění především při modifikaci skelných vláken či při přípravě různých mikrooptických členů typu mikročoček či mikrokráterů [95, 127].

## 2 Experimentální část

### 2.1 Příprava chalkogenidového skla $\text{As}_2\text{S}_3$

Příprava chalkogenidového skla  $\text{As}_2\text{S}_3$  probíhala v evakuované křemenné ampuli. Ampule byla před syntézou čištěna lučavkou královskou (směs  $\text{HCl}$  a  $\text{HNO}_3$  v poměru 3:1) po dobu alespoň 48 hodin. Následně byla ampule důkladně vymyta destilovanou vodou a ethanolem a sušena v elektrické sušárně při teplotě přibližně  $120\text{ }^\circ\text{C}$  po dobu 1 hodiny.

Objemové vzorky skla  $\text{As}_2\text{S}_3$  byly připravovány přímou syntézou z prvků arsenu (5N, VÚK – čisté kovy, s.r.o.) a síry (4N, Sigma-Aldrich). Arsen byl zároveň přečištěn pomocí vakuové sublimace s cílem odstranit nežádoucí povrchovou vrstvu  $\text{As}_2\text{O}_3$  [131]. Prvky byly ve vhodném poměru (navážka 10 g) naváženy na analytických vahách do připravené ampule, která byla poté evakuována a zatavena. Syntéza skla byla prováděna v kývavé elektrické peci při teplotě  $\approx 800\text{ }^\circ\text{C}$  po dobu 7 hodin. Ampule s taveninou byla ochlazená na vzduchu díky dobré sklotvornosti  $\text{As}_2\text{S}_3$ . Chemické složení připraveného materiálu bylo potvrzeno pomocí energiově disperzní rentgenové analýzy (EDX). Nepřítomnost krystalické fáze byla ověřena pomocí rentgenové difrakční analýzy (XRD). Připravené sklo bylo temperováno v blízkosti pod teplotou skelného přechodu pro odstranění vnitřního pnutí. Sklo  $\text{As}_2\text{S}_3$  bylo připraveno pro použití jako modelový materiál pro kalibraci a ověření funkčnosti modifikovaného termomechanického analyzátoru, viz kapitoly 2.5 a 3.4.1.

### 2.2 Příprava oxidových skel

Oxidová skla byla připravována přímou syntézou z odpovídajících anorganických sloučenin za vysokých teplot v otevřeném systému za přístupu vzduchu. Po přípravě byla všechna skla temperována při teplotách mírně pod teplotou skelného přechodu, aby se odstranilo vnitřní pnutí.

#### 2.2.1 Skla systémů $\text{PbO-Ga}_2\text{O}_3$ a $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$

Objemová skla binárního ( $\text{PbO-Ga}_2\text{O}_3$ ) a ternárního systému ( $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ) byla syntetizována z odpovídajících oxidů:  $\text{PbO}$  ( $> 99,9\%$ , Fluka);  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (5N, Sigma-Aldrich) a  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (5N, Alfa Aesar). V korundovém kelímku připravená 20 g navážka byla po důkladné homogenizaci vložena do kelímkové pece, ve které byla následně ohřívána na reakční teplotu  $1050\text{ }^\circ\text{C}$ . Na této teplotě byla vzniklá tavenina homogenizována po dobu maximálně 15 minut. Důvodem krátké doby homogenizace je značná těkavost přítomných oxidů  $\text{PbO}$  a  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Po homogenizaci byla tavenina odlita na  $\text{Ni}$  plech a chlazená volně na vzduchu. V případě skel

z okraje oblasti sklotvornosti byla rychlost chlazení taveniny zvýšena odlitím mezi dva Ni plechy. Chemické složení připravených skel bylo ověřováno pomocí EDX analýzy (skla systému PbO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) a pomocí rentgenové fluorescenční spektroskopie (XRF), (skla systému PbO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), viz Tab. 1. EDX analýza nebyla použita pro skla ternárního systému v důsledku překryvu linií Pb a Bi, což by mohlo vést k odchýlkám od skutečného složení připravených skel.

**Tab. 1** Reálné složení skel systémů (PbO)<sub>x</sub>(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>100-x</sub> (x = 69,8-78,9 mol. %) a (PbO)<sub>75-x</sub>(Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>x</sub>(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>25</sub> (x = 3,3-29,8 mol. %) určené pomocí EDX a XRF analýzy. Rovněž je uvedeno značení pro další použití v textu.

(PbO) <sub>x</sub> (Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>100-x</sub>		(PbO) <sub>75-x</sub> (Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>x</sub> (Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>25</sub>	
Složení dle EDX	Značení	Složení dle XRF	Značení
(PbO) <sub>69,8</sub> (Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>30,2</sub>	PG1	(PbO) <sub>71,4</sub> (Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>3,3</sub> (Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>25,3</sub>	PBG1
(PbO) <sub>74,7</sub> (Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>25,3</sub>	PG2	(PbO) <sub>67,0</sub> (Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>7,6</sub> (Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>25,4</sub>	PBG2
(PbO) <sub>76,1</sub> (Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>23,9</sub>	PG3	(PbO) <sub>60,0</sub> (Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>15,0</sub> (Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>25,0</sub>	PBG3
(PbO) <sub>77,3</sub> (Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>22,7</sub>	PG4	(PbO) <sub>52,5</sub> (Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>22,5</sub> (Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>25,0</sub>	PBG4
(PbO) <sub>78,9</sub> (Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>21,1</sub>	PG5	(PbO) <sub>45,6</sub> (Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>29,8</sub> (Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>24,6</sub>	PBG5

### 2.2.2 Skla systému PbO-ZnO-CoO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Fosfátová skla formálně vyjádřená ve formě oxidů jako ((PbO)<sub>55</sub>(ZnO)<sub>10</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sub>35</sub>)<sub>100-x</sub>(CoO)<sub>x</sub>, kde x = 0-3,57 mol. %, byla připravena přímou syntézou za využití následujících sloučenin: ZnO (> 99,9 %, Sigma-Aldrich), PbO (> 99,9 %, Sigma-Aldrich), H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (85 hm. % vodný roztok, Penta) a Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (> 98,0 %, Lachema).

Uvedené sloučeniny byly v odpovídajících poměrech navázeny do korundového kelímku. Homogenizována směs byla ohřívána na teploty přibližně 100 a 200 °C za účelem odstranění vody z H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> a termického rozkladu přítomného Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [132]. Reakční směs byla poté zahřívána až na teplotu ≈ 1050 °C. Získaná homogenní tavenina byla odlita na Ni plech a chlazená na vzduchu. Složení připravených skel bylo ověřeno pomocí XRF spektroskopie, viz Tab. 2 obsahující také značení připravených skel v následujícím textu.

**Tab. 2** Reálné složení skel systému  $((\text{PbO})_{55}(\text{ZnO})_{10}(\text{P}_2\text{O}_5)_{35})_{100-x}(\text{CoO})_x$ ,  $x = 0-3,57$  mol. %, určené pomocí XRF analýzy a další značení v textu.

Složení dle XRF	Značení
$(\text{PbO})_{54,92}(\text{ZnO})_{10,04}(\text{P}_2\text{O}_5)_{35,04}$	PZPCo0
$(\text{PbO})_{54,88}(\text{ZnO})_{10,06}(\text{P}_2\text{O}_5)_{34,91}(\text{CoO})_{0,15}$	PZPCo1
$(\text{PbO})_{54,08}(\text{ZnO})_{10,43}(\text{P}_2\text{O}_5)_{35,04}(\text{CoO})_{0,45}$	PZPCo2
$(\text{PbO})_{53,77}(\text{ZnO})_{10,45}(\text{P}_2\text{O}_5)_{34,88}(\text{CoO})_{0,90}$	PZPCo3
$(\text{PbO})_{53,84}(\text{ZnO})_{9,84}(\text{P}_2\text{O}_5)_{34,30}(\text{CoO})_{2,02}$	PZPCo4
$(\text{PbO})_{52,55}(\text{ZnO})_{10,17}(\text{P}_2\text{O}_5)_{33,71}(\text{CoO})_{3,57}$	PZPCo5

### 2.3 Broušení a leštění skel

Pro charakterizaci připravených skel a přímý zápis laserem byly připravené objemové vzorky skel broušeny a leštěny do požadované kvality.

Broušení vzorků pro zajištění jejich planparalelnosti bylo prováděno pomocí suspenze  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o velikosti zrn  $5 \mu\text{m}$  v ethanolu. Broušení bylo prováděno ručně. Pro zlepšení kvality povrchu byly vzorky leštěny pomocí automatické leštičky Minimet 1000 (Buehler, USA) ve třech krocích.

V prvním kroku probíhalo leštění po dobu 1 hodiny za použití suspenze  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (velikost částic  $1 \mu\text{m}$ ) v ethylenglykolu a leštícího plátna MasterTex Polishing Cloth (Buehler, USA). V druhém kroku bylo použito leštící plátno stejného typu a suspenze  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o velikosti zrn  $0,3 \mu\text{m}$  v ethylenglykolu po dobu 2,5 hodin. Dolešťování vzorků do výsledné optické kvality povrchu bylo prováděno působením suspenze  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o velikosti zrn  $0,05 \mu\text{m}$  v ethylenglykolu po dobu 5 hodin, kdy v závislosti na mechanických vlastnostech vzorků byly jako leštící plátna voleny MasterTex Polishing Cloth (Buehler, USA) či DP-NAP (Struers, Dánsko).

### 2.4 Přímý zápis laserem – tvorba mikroútvárů na povrchu skel

Tvorba mikroútvárů (mikročočky, mikrokrátery a mikrolinie) byla prováděna přímým zápisem laserem a byla zkoumána na povrchu objemových vzorků skel vyleštěných do optické kvality. Experimentálně bylo zjištěno, že optimálních mikroútvárů z hlediska jejich topografie bylo dosaženo pro parametr hrubosti RMS-RR (více informací viz kapitola 2.6.6) nižší než  $\approx 1/100$  vlnové délky použitého zdroje záření. Pro přímý zápis laserem byly použity ve všech případech vzorky o podobné tloušťce  $1,2 \pm 0,1 \text{ mm}$ . Pro přímý zápis laserem byly v závislosti na optických vlastnostech materiálů použity kontinuální (CW) lasery emitující ve viditelné

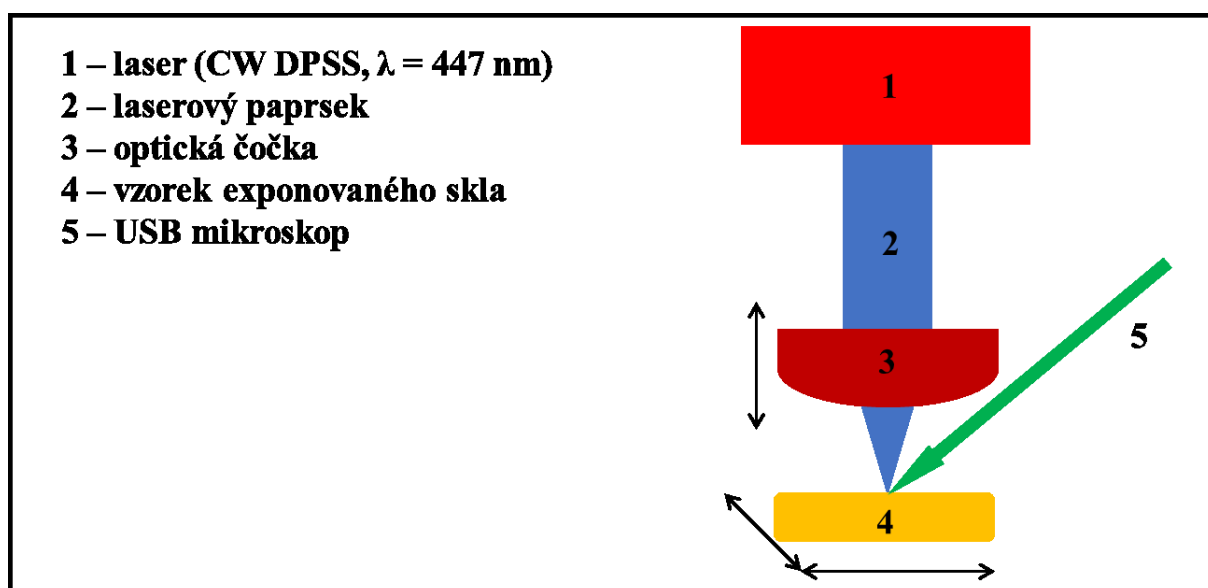
oblasti spektra ( $\lambda = 447$  a  $532$  nm). Údaje o použitých zdrojích záření a dobách osvětlení jsou uvedeny v Tab. 3.

**Tab. 3** Lasery používané pro přímý zápis laserem, odpovídající skelné systémy a použité doby osvětlení.

Typ laseru	Zkoumaná skla	Doba osvětlení (s)
CW laser s $\lambda = 447$ nm	PG1-PG5	0,1; 0,5; 5; 60
	PBG1-PBG5	
CW laser s $\lambda = 532$ nm	PZPCo0-PZPCo5	60

### 2.4.1 Optická zařízení používaná pro přímý zápis laserem

Pro přímý zápis byly použity již zmiňované dva typy CW laserů. V případě použití kontinuálního diodou buzeného pevnolátkového (DPSS z anglického „Diode-Pumped Solid-State“) laseru emitujícího na  $\lambda = 447$  nm byla navržena a sestavena vertikální optická aparatura, jejíž schéma je znázorněno na Obr. 11. Laserový paprsek je pomocí optické čočky (průměr 12,5 mm, pracovní vzdálenost  $\approx 25$  mm) zaostřován na povrch vzorků na průměr o velikosti  $\approx 160$ -180  $\mu\text{m}$ . Průměr paprsku je zjišťován pomocí USB mikroskopu AM7915MZTL Edge (Dino-Lite, Taiwan). Vzorky skel jsou umístěny do držáku, který umožňuje posun ve všech třech osách. Expoziční čas byl regulován motorizovanou otočnou clonou opatřenou různě velkými otvory umožňujícími průchod záření. Doba expozice je pak dána kombinací velikosti otvoru a rychlosti otáčení uvedené clony.



**Obr. 11** Zjednodušené schéma sestavené optické aparatury používané pro přímý zápis laserem ( $\lambda = 447$  nm).

Při použití kontinuálního DPSS laseru s  $\lambda = 532$  nm byla pro zaostření záření na povrchu vzorků používána optická cesta mikroskopu, kterým je opatřen Ramanův spektrofotometr Dimension P2 (Lambda Solution, USA). Pro zaostřování byl používán objektiv se zvětšením 60x s krátkou pracovní vzdáleností, což vedlo k zaostření záření na průměr  $\sim 50$   $\mu\text{m}$ .

### 2.4.2 Kalibrace výkonů používaných laserů

Vzhledem k průchodu emitovaného záření přes různý počet optických členů byla pro oba použité lasery prováděna kalibrace jejich výkonů. Pomocí laserové měrky PD300-3W-V1 (Ophir, Izrael) byly měřeny optické výkony záření při různě nastavených podmínkách daného laseru. Uvedené kalibrační rovnice (Tab. 4) byly následně použity pro výpočty intenzit záření dopadajících na jednotku plochy vzorku v jednotkách  $\text{W}/\text{cm}^2$ . Maximální dostupné optické výkony a intenzity záření dopadající na jednotku plochy vzorku jsou pro jednotlivé CW lasery uvedeny v Tab. 4.

**Tab. 4** Parametry používaných CW laserů: vlnová délka ( $\lambda$ ), kalibrační rovnice, kde  $I$  je optický výkon dopadající na vzorek (mW) a  $X$  je parametr určující jeho hodnotu, maximální hodnota optického výkonu ( $I_{\text{max}}$ ) a maximální intenzita záření dopadající na vzorek ( $F_{L, \text{max}}$ ).

$\lambda$ CW laseru (nm)	Kalibrační rovnice	$I_{\text{max}}$ (mW)	$F_{L, \text{max}}$ ( $\text{W}/\text{cm}^2$ )
447	$I = -155,1 \cdot X^2 + 651,2 \cdot X - 121,2; R^2 = 0,9996$	430	1900
532	$I = 0,0695 \cdot X - 0,0586; R^2 = 0,999$	9,3	475

### 2.4.3 Modelování přenosu tepla ve studovaných sklech

Pro zjištění teploty vzorku v místě osvitu a lepší pochopení mechanismu tvorby mikroútvárů na povrchu studovaných skel byl použit modul „Heat Conduction with a Localized Heat Source on a disc“, který je součástí softwaru COMSOL Multiphysics verze 5.6 [133]. Pomocí tohoto softwaru byl vypracován model, který umožňoval odhadnout vzrůst teploty a přenos tepla ve vzorku během expozice. Pro získání výsledků při použití doby expozice 0,5 s pro CW laser s  $\lambda = 447$  nm ( $I_{\text{max}} = 430$  mW) byla pro početní simulaci využita rovnice popisující přenos tepla:

$$\nabla \cdot (-\kappa \nabla T) = f(l) \text{ v oblasti válcového vzorku,} \quad (20)$$

kde  $T = T_0$  na okrajích válce, přičemž  $f(l) = \frac{Q}{\pi r_{\text{zdroj}}^2}$ , pokud  $l < r_{\text{zdroj}}$  a  $f(l) = 0$ , když  $l \geq r_{\text{zdroj}}$ .

$l$  představuje vzdálenost na vzorku od středu místa osvitu,  $r_{\text{zdroj}}$  odpovídá poloměru zdroje tepla,  $\kappa$  představuje tepelnou vodivost a  $Q$  je teplo a platí, že  $Q = P/d_{\text{MAT}}$ , kde  $P$  je celkový výkon zdroje tepla a  $d_{\text{MAT}}$  odpovídá tloušťce vzorku.

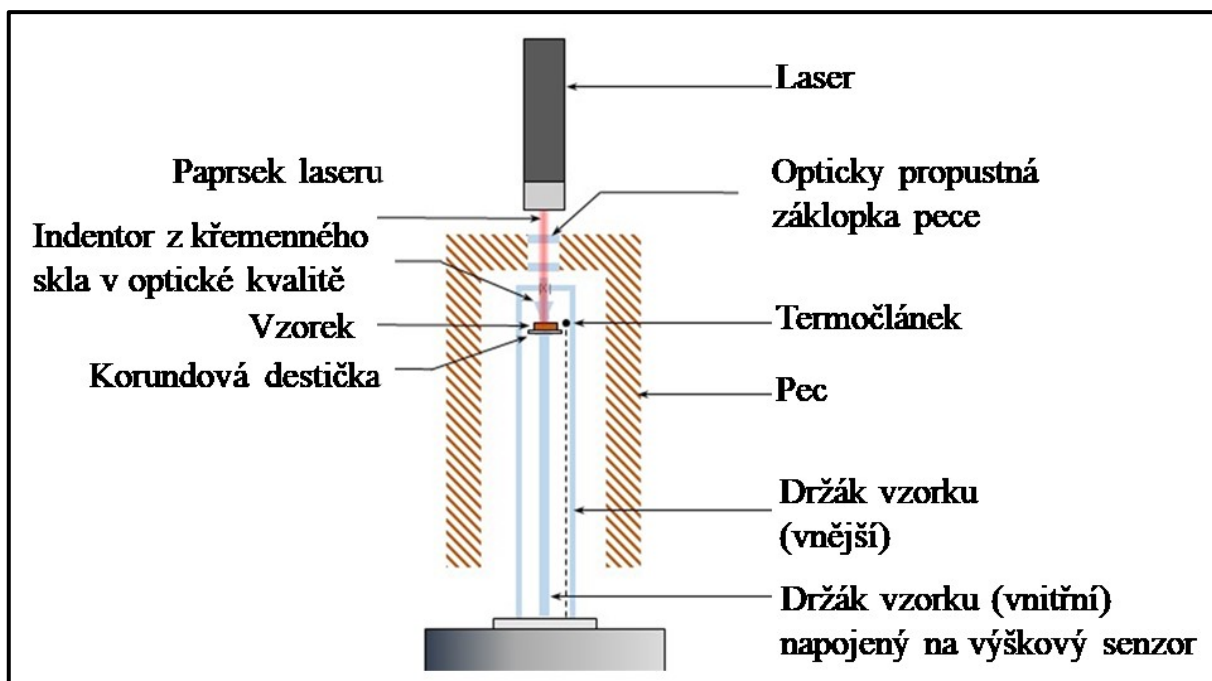
Pro simulaci vzrůstu teploty vzorku pomocí uvedeného modelu byly použity následující vlastnosti a parametry materiálů: (i) hustota ( $\rho$ ), (ii) teplotní závislost tepelné vodivosti ( $\kappa$ ), (iii) teplotní závislost měrné tepelné kapacity ( $c_p$ ), (iv) optická penetrační hloubka použitého záření ( $d_p$ ) včetně její teplotní závislosti, (v) válcový vzorek o průměru a tloušťce 10 mm, (vi) průměr laserového paprsku 180  $\mu\text{m}$  a (vii) teplota okolí vzorku ( $T_0$ ) 300 K.

## 2.5 Fotoindukované změny viskózního toku

Fotoindukované změny viskózního toku byly zkoumány pomocí upraveného termomechanického analyzátoru TMA CX03RA-T (R.M.I., Česká republika) za použití penetrační metody.

Modifikace používaného termomechanického analyzátoru (schéma měřicí cely TMA znázorněno na Obr. 12) spočívala v umožnění vertikálního osvětlování vzorků laserovým paprskem v průběhu měření přímo v peci přístroje. Pro tyto účely byla horní část pece opatřena okénkem z opticky propustného materiálu. Pro dovedení záření přímo na vzorek byl vyroben speciální indentor z křemenného skla v optické kvalitě, který díky optickým vlastnostem umožňuje zaostřovat záření během měření na povrch vzorku. Vhodné experimentální uspořádání výše uvedeného TMA a zakončení indentoru umožňují provádět měření viskozit a změn viskózního toku během osvitů pomocí penetrační metody, kdy současně v jednom bodě vzorku působí aplikovaná síla a záření.

TMA bylo kalibrováno z pohledu výšky, síly a teploty pomocí měření teploty tání čistých kovů (In, Pb, Sn, Zn a Al). Použitelnost upraveného zařízení byla ověřována měřením viskozit v rovnovážném stavu za použití viskozitního standardu SRM 717a [134] v teplotním intervalu 530-570  $^{\circ}\text{C}$  běžnou penetrační metodou.



**Obr. 12** Zjednodušené schéma upravené měřicí cely termomechanického analyzátoru TMA CX03RA-T (R.M.I., Česká republika) vhodné pro měření za současného působení záření a síly v jednom bodě vzorku.

Pro osvětlování vzorků během měření byly používány v závislosti na optických vlastnostech skel různé laserové moduly zaostřené pomocí indentoru na průměr  $\approx 2$  mm: (i)  $\lambda = 405$  nm,  $I = 50$  mW, (ii)  $\lambda = 532$  nm,  $I = 90$  mW, (iii)  $\lambda = 650$  nm,  $I = 115$  mW a (iv)  $\lambda = 808$  nm,  $I = 105$  mW. Intenzity záření dopadající na jednotku plochy vzorku byly určovány pomocí naměřeného optického výkonu (laserová měrka PD300-3W-V1 (Ophir, Izrael)) za křemenným indentorem, který představoval  $\approx 60$  % původní hodnoty. Intenzity záření dopadající na jednotku plochy vzorku ( $F_L$ ) jsou pro jednotlivé lasery uvedeny v Tab. 5. V případě měření vlivu intenzity záření (laser s  $\lambda = 650$  nm,  $F_L = 0,3-2,2$  W/cm<sup>2</sup>) na velikost pozorovaných fotoindukovaných změn viskózního toku byly mezi laserový modul a horní část pece umístěny vhodné optické filtry s různou hodnotou absorbance ( $A = 0,3; 0,6$  a  $0,9$ ).

**Tab. 5** Intenzity záření používaných CW laserových modulů dopadající na jednotku plochy vzorků ( $F_L$ ) při studiu fotoindukovaných změn viskózního toku.

$\lambda$ (nm)	405	532	650	808
$F_L$ (W/cm <sup>2</sup> )	1,0	1,7	2,2	2,0

### 2.5.1 Měření změn viskózního toku vlivem osvitu

Fotoindukované změny viskózního toku byly měřeny na vzorcích o tloušťce  $1,0 \pm 0,1$  mm za použití následujících kroků: (i) ohřev vzorku na požadovanou teplotu rychlostí  $10$  °C/min za použití přítlačné síly  $1$  mN, (ii) izoterma po dobu  $10$  min za použití stejné přítlačné síly  $1$  mN

pro homogenizaci teploty vzorku a (iii) měření penetrační hloubky hemisférického indentoru vtlačeného do povrchu vzorku působením přítláčné síly 500 mN po dobu 540 minut. Osvětlování bylo prováděno v posledním kroku (iii) za použití výše zmíněných CW laserových modulů, viz Tab. 5. Získané hodnoty viskózního toku měřené s osvitom byly porovnány vždy s měřením bez osvitom získaném při stejné teplotě. Všechna měření byla prováděna při teplotách pod teplotou skelného přechodu zkoumaných materiálů získanou pomocí TMA, tzn. 178-189 °C pro As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (T<sub>g</sub> = 202 °C) a 364-376 °C pro PZPCo5 (T<sub>g</sub> = 383 °C).

Doba měření 540 min byla zvolena tak, aby při měření s osvitom nebyla porušena podmínka pro použitelnost penetrační metody, tzn.  $H \ll r_{ind}$  [52], kde H je určovaná hloubka penetrace hrotu do vzorku a  $r_{ind}$  je poloměr hrotu indentoru (1,02 mm). Avšak ani po době 540 min není viskózní tok zcela ustálen a není tak možné přesně určit hodnotu viskozity v rovnovážném stavu. Jako parametr pro popis viskózního toku v použitém časovém rozmezí proto byla použita rychlost penetrace ( $v_{ind}$ ) indentoru do vzorku určovaná jako změna vtlačeného objemu hemisférického indentoru  $dV$  do vzorku za časovou jednotku  $dt$  v časovém intervalu 200-480 min:

$$v_{ind} = \frac{dV}{dt}, \quad (21)$$

kde  $v_{ind}$  je penetrační rychlost průniku hemisférického indentoru do vzorku, tj. viskózní tok, která je v použitém časovém intervalu konstantní a t je aktuální doba měření.

V další části práce je pro lepší rozlišení měření s osvitom a bez osvitom obecné značení  $v_{ind}$  nahrazeno  $v_{ind}^{dark}$  pro penetrační rychlost bez osvitom a  $v_{ind}^{ill}$  pro penetrační rychlosti při osvitom. Objem hemisférického indentoru vtlačený do vzorku (V) byl počítán jako objem kulového vrchlíku pomocí experimentálně naměřené hloubky penetrace hrotu do vzorku:

$$V = \frac{1}{6} \pi H (3r_v^2 + H^2), \quad (22)$$

kde H je hloubka penetrace hrotu do vzorku určovaná pomocí TMA a  $r_v$  je poloměr kulového vrchlíku určený jako:

$$r_v = \sqrt{H(2r_{ind} - H)}. \quad (23)$$

Pro zjištění vlivu osvitom na viskózní tok studovaných vzorků byly získané penetrační rychlosti ( $v_{ind}$ ) v daném časovém intervalu porovnány pro osvětlený a neosvětlený vzorek vždy pro stejnou teplotu. Teplotní rozdíl při měření s osvitom a bez osvitom při každé měřené teplotě nepřesáhl 1 °C (experimentální podmínky pro měření s osvitom byly korelovány podle termočlánkem detekovaného vzrůstu teploty v důsledku absorpce záření materiálem).

## 2.5.2 Dilatometrická měření

Dilatometrická měření vzorků bez osvitů a s osvitem byla rovněž studována pomocí upraveného TMA a byl zjišťován vliv záření na tvar dilatometrické křivky. Byly použity planparalelní vzorky o výšce 2 mm, které byly v prvním kroku ohřívány rychlostí 5 °C/min nad teplotu skelného přechodu pro dosažení obdobné tepelné historie. Následně byly vzorky chlazeny rychlostí  $q = -5$  °C/min přibližně 70 °C pod teplotu skelného přechodu daného materiálu a poté opakovaně ohřívány nad dilatační teplotu měknutí stejnou rychlostí 5 °C/min. Při měřeních byla používána stejná přítláčná síla 10 mN.

## 2.6 Charakterizace skel a fotoindukovaných mikroútvárů

### 2.6.1 Optické vlastnosti

Pro získání informací o optických vlastnostech byly vzorky skel s povrchem v optické kvalitě měřeny pomocí UV/Vis spektroskopie. Měření spektrální závislosti optické propustnosti byla prováděna na přístroji Lambda 20 (Perkin Elmer, USA). Pro měření teplotní závislosti optické propustnosti byl využíván spektrofotometr HP UV-VIS 8453 (Hewlett Packard, USA) opatřený teplotní celou umožňující měření i při vyšších teplotách až okolo  $T_g$  studovaných skel. Získané hodnoty optické propustnosti byly následně přepočítány pro každou vlnovou délku na hodnotu absorpčního koeficientu ( $\alpha$ ) [32]:

$$\alpha = \frac{1}{d_{MAT}} \ln \frac{(1 - R)^2 + \sqrt{(1 - R)^4 + 4R^2 T^{opt2}}}{2T^{opt}}, \quad (24)$$

kde  $d_{MAT}$  je tloušťka materiálu,  $R$  je reflektance a  $T^{opt}$  optická propustnost pro danou vlnovou délku.

Získaná spektrální závislost absorpčního koeficientu byla použita pro určení optické šířky zakázaného pásu materiálů vyjádřené jako  $E^{03}$  (pro objemové vzorky, energie odpovídající  $\alpha = 1000 \text{ cm}^{-1}$ ) a optické penetrační hloubky fotonů ( $d_p$ ) používaných zdrojů záření ( $\lambda = 447$  a  $532 \text{ nm}$ ).

V případě vzorku PZPCo5 ve formě prášku byla měřena spektrální závislost difúzní reflektance pomocí spektrofotometru Cintra 2020 (GBC, Austrálie). Toto měření bylo prováděno z důvodu příliš vysoké hodnoty absorbance neumožňující měření za pomoci optické propustnosti. Naměřené hodnoty difúzní reflektance byly následně použity pro výpočet Kubelka-Munkovy funkce  $f(R_\infty)$  [135]:

$$f(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}}, \quad (25)$$

kde  $R_{\infty}$  je difúzní reflektance v semi-nekonečné vrstvě materiálu.

### 2.6.2 Termické vlastnosti

Pro získání základních termických vlastností skel (teplota skelného přechodu  $T_g$ , měrná tepelná kapacita  $c_p$ ), jejich podchlazených tavenin (teplota krystalizace  $T_c$ ) a teploty tání ( $T_i$ ) byl použit diferenciální skenovací kalorimetr Diamond (PerkinElmer, USA). Pro měření do teplot vyšších než 600 °C byl používán diferenciální termický analyzátor DTA 03 (R.M.I., Česká republika). Všechna měření byla prováděna rychlostí ohřevu 10 °C/min v teplotním rozmezí závislejícím na zkoumaném materiálu. V případě DTA 03 byly vzorky ve formě prášku.

Koeficient teplotní roztažnosti skel (CTE), pro teplotní interval 100-300 °C, teplota skelného přechodu ( $T_g$ ) a dilatační teplota měknutí ( $T_d$ ) byly na objemových vzorcích skel o rozměrech  $\approx 10 \times 5 \times 5 \text{ mm}^3$  určovány rovněž pomocí termomechanického analyzátoru TMA CX04R (R.M.I., Česká republika). Tato měření byla prováděna rychlostí ohřevu 5 °C/min za použití přítlačné síly 20 mN.

Tepelná vodivost vybraných vzorků použitá pro výpočet teplotního modelu byla určována z tepelné difuzivity, která byla měřena pomocí laserového pulzního systému LFA 457 (Netzsch, Německo) v teplotním intervalu  $\approx 26-281 \text{ °C}$ . Pro měření byly použity vzorky ve tvaru kvádrů s rozměry  $1 \times 1 \times 0,1 \text{ cm}^3$ . Tepelná vodivost ( $\kappa$ ) byla určena pomocí vztahu uvedeného v rovnici (19).

### 2.6.3 Magnetické vlastnosti skel

Pro určení koordinace a oxidačního stavu  $\text{Co}^{n+}$  iontů přítomných ve sklech PZPCo1-PZPCo5 byla měřena magnetická susceptibilita v teplotním rozmezí  $\approx (-179)-24 \text{ °C}$  pomocí Goyových vah opatřených teplotně ladiitelnou měřicí celou (Newport Instruments, Velká Británie).

### 2.6.4 Chemické složení skel a mikroútvárů

Pro určení chemického složení připravených skel a pro porovnání složení neosvětleného povrchu se složením vzniklých mikroútvárů byl použit energiově disperzní rentgenový analyzátor s detektorem GRESHAM Sirius 10 (Japonsko), kterým je opatřený skenovací elektronový mikroskop SEM JSM-5500LV (Jeol, Japonsko). Měření byla prováděna s použitím urychlovacího napětí 20 kV. SEM byl rovněž použit pro získání snímků vytvářených mikroútvárů.

Při určování reálného chemického složení skel obsahujících Pb a Bi pomocí EDX docházelo k překryvu jejich signálů. Proto byl pro zjištění složení těchto skel použit rentgenový fluorescenční analyzátor XRF ELVA X (Elvatech, Ukrajina) opatřený Pd anodou.

### 2.6.5 Struktura skel a mikroútvárů

Pro stanovení základních strukturních jednotek tvořících studovaná skla a pro porovnání struktury osvitem vytvářených mikroútvárů s neosvětlenou částí povrchu skel byla použita Ramanova spektroskopie. Měření byla prováděna na přístroji Dimension P2 (Lambda Solution, USA), přičemž jako excitační zdroje byly v závislosti na vlastnostech vzorků využívány lasery s  $\lambda = 532$  či  $785$  nm, které byly na vzorek zaostřovány pomocí objektivu o zvětšení 60x.

Redukovaná Ramanova spektra byla získána z naměřených hodnot přepočtem pomocí Shuker-Gammonova vztahu [136]:

$$I^{red}(\omega) = (\omega_L - \omega)^{-4} \omega \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}\right) I(\omega), \quad (26)$$

kde  $I^{red}$  odpovídá redukované intenzitě,  $\omega_L$  a  $\omega$  představují frekvenci excitačního a rozptýleného záření,  $\hbar$  je redukovaná Planckova konstanta a  $k$  je Boltzmannova konstanta,  $T$  je termodynamická teplota a  $I(\omega)$  odpovídá naměřené Ramanově intenzitě.

### 2.6.6 Topografie skel a mikroútvárů

Pro měření topografie povrchu vyleštěných vzorků skel a laserem vytvořených mikroútvárů byl využíván digitální holografický mikroskop DHM R1000 (Lyncée Tec, Švýcarsko) pracující v reflexním režimu při  $\lambda = 785$  nm. Pro měření byly používány objektivy se zvětšením 10x a 20x. V případě topografie povrchu skel bylo ze šesti nezávislých měření prováděno stanovení residuální hrubosti povrchu pomocí parametru RMS-RR (z anglického „Root Mean Square of Residual Roughness“) [137]:

$$RMS-RR = \left[ \left(\frac{1}{L}\right) \int_0^L Z(x)^2 dx \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (27)$$

kde  $L$  představuje délku, na které je residuální hrubost vyhodnocována, a  $Z(x)$  je funkce výšky profilu od průměrné linie.

U vytvořených mikroútvárů (mikročochy, mikrokrátery a mikrolinie) byla určována topografie pomocí měření profilů ve dvou na sobě kolmých směrech vedoucích přes jejich maximum či minimum (v případě mikrolinií kolmo na směr pohybu vzorku na pěti nezávislých místech na vzdálenost 1 mm). Digitální holografická mikroskopie rovněž umožňovala vytvoření 3D snímků vybraných mikroútvárů.

Pro měření topografie mikrokráterů s hloubkou mimo rozlišovací schopnosti DHM ( $> 10 \mu\text{m}$ ) byl využíván 3D digitální optický mikroskop VHX 6000 (Keyence, Japonsko), který pracuje v reflexním módu. Výsledný 3D obraz je tvořen pomocí složení zaostřených snímků z různých hloubek mikrokráteru.

### **2.6.7 Mechanické vlastnosti skel a mikroútvárů**

Pro porovnání mechanických vlastností (nanoindentační tvrdost) osvitěm vytvářených mikroútvárů (mikročocky, mikrolinie) a neosvětleného povrchu skel byla měřena nanoindentace. Nanoindentace byla měřena na přístroji Hysitron TI 950 (Hysitron, Nizozemsko) s využitím Berkovichova diamantového hrotu s přitlačnou silou do  $\approx 300 \mu\text{N}$ .

### **2.6.8 Snímky povrchu skel a mikroútvárů a ověření funkčnosti mikročockek**

Optický mikroskop BX 60 (Olympus, Japonsko) byl použit pro posuzování kvality povrchů skel v makroměřítku, dokumentaci vzniklých mikroútvárů a jejich charakterizaci (průměr mikrokráterů ve dvou na sobě kolmých směrech). Pomocí optického mikroskopu byla rovněž ověřována funkčnost vytvářených mikročockek – jejich optická propustnost a zobrazení vybraného předmětu přes vytvořenou mikročocku.

Jednotlivá měření byla prováděna za použití reflexního či propustného režimu mikroskopu se zvětšením v rozmezí 50x-500x.

### **2.6.9 Ověření nepřítomnosti krystalické fáze**

Nepřítomnost krystalické fáze v připravených sklech byla ověřována pomocí rentgenové difrakční analýzy. Pro měření byl použit difraktometr D8 Advance (Bruker, USA) opatřený vertikálním goniometrem  $\theta$ - $\theta$  (poloměr 217,5 mm, rozsah měřených úhlů  $2\theta$  v rozmezí  $2$ - $65^\circ$  s krokem  $0,02^\circ$ ) a Cu anodou jako zdrojem rentgenového záření  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$  (urychlovací napětí  $U = 40 \text{ kV}$  a proud  $30 \text{ mA}$ ).

## 3 Výsledky a diskuse

### 3.1 Fotoindukovaná tvorba mikročoček na povrchu skel systému PbO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

První část disertační práce navazuje na diplomovou práci, která se týkala studia fotoindukovaných jevů zejména na objemovém vzorku vybraného skla (PbO)<sub>74,7</sub>(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>25,3</sub> (v disertační práci označeno jako PG2). V diplomové práci [138] byly popsány některé základní parametry ovlivňující tvorbu mikročoček, hlavně kvalita povrchu. Nejvýznamnější výsledky diplomové práce jsou: (a) Pro tvorbu kvalitních mikročoček nesmí být hrubost povrchu vzorku vyjádřená parametrem RMS-RR větší než 1/100 hodnoty použité vlnové délky [37]. (b) Pomocí Ramanových spekter a EDX analýzy bylo zjištěno, že struktura ani chemické složení mikročoček se nemění vůči původnímu neosvětlenému povrchu vzorku. (c) Pomocí silové spektroskopie bylo zjištěno, že vzniklé mikročočky mají ve srovnání s neosvětleným povrchem nižší mechanickou tuhost. (d) Jako převládající mechanismus tvorby mikročoček byla předpokládána termální expanze lokálně přehřátého materiálu.

V rámci disertační práce byly provedeny další navazující a rozšiřující experimenty. Byla rovněž připravena další skla systému PbO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a byl zjišťován vliv chemického složení a doby expozice na vlastnosti mikročoček z pohledu jejich aplikovatelnosti.

#### 3.1.1 Charakterizace připravených skel

Objemové vzorky skel (PbO)<sub>x</sub>(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>100-x</sub>, kde  $x = 69,8-78,9$  mol. % (PG1-PG5, označení viz Tab. 1), byly připraveny a charakterizovány z pohledu základních optických a termických vlastností. Získané hodnoty jsou shrnuty v Tab. 6. V případě optické šířky zakázaného pásu byla používána pro popis hodnota  $E^{03}$ , což je energie odpovídající absorpčnímu koeficientu  $\alpha = 1000 \text{ cm}^{-1}$ .

**Tab. 6** Optické (optická šířka zakázaného pásu vyjádřená jako  $E^{03}$  a optická penetrační hloubka  $d_p$  použitého záření  $\lambda = 447$  nm) a termické vlastnosti (teplota skelného přechodu ( $T_g$ ), teplota krystalizace ( $T_c$ ) a koeficient teplotní roztažnosti (CTE) v rozmezí 100-300 °C) skel PG1-PG5.

Vzorek	$E^{03}$ (eV)	$d_p$ ( $\mu\text{m}$ )	$T_g$ (°C)	$T_c$ (°C)	CTE (ppm/K)
PG1	3,190	384	408	499	8,0
PG2	3,100	318	402	498	10,1
PG3	3,088	201	401	-*	8,9
PG4	3,096	198	396	523	9,1
PG5	3,027	100	384	435	9,8

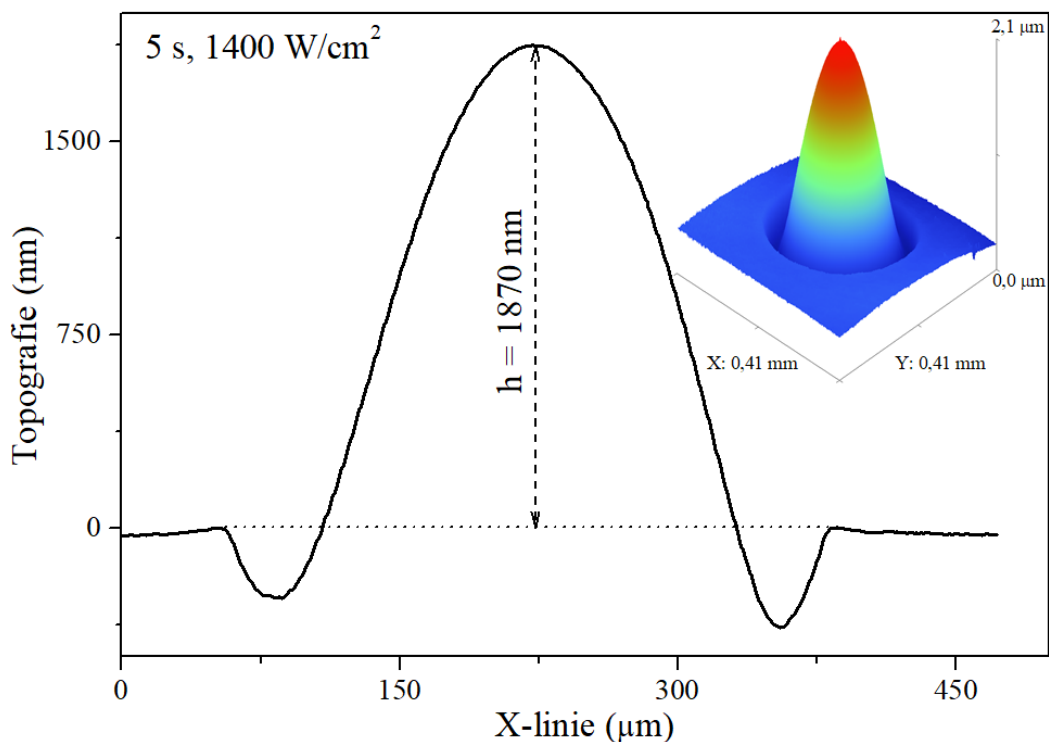
\*V měřeném teplotním rozmezí nedetekováno.

### 3.1.2 Tvorba mikročoček

Mikročočky byly vytvářeny na povrchu objemových vzorků skel PG1-PG5 vyleštěných do optické kvality (RMS-RR  $\sim 4$  nm) pomocí přímého zápisu laserem. Všechna skla byla osvětlována paprskem kontinuálního laseru o vlnové délce 447 nm, který byl zaostřen na povrch vzorku na průměr  $\approx 160 \pm 10$   $\mu\text{m}$  za použití různých intenzit záření ( $F_L = 360\text{-}1800$   $\text{W}/\text{cm}^2$ ) a expozičních časů (0,1-60 s).

Topografie vytvářených mikročoček a jejich okolí byly charakterizovány a porovnány zejména za použití digitálního holografického mikroskopu (DHM). Jako základní parametr popisující vzniklé mikročočky byla použita jejich výška (h). Na Obr. 13 je znázorněna typická ukázka 2D profilu a 3D obrazu mikročočky získaná pomocí DHM.

Jak již bylo řečeno, tvorba mikročoček je ovlivněna hlavně kvalitou povrchu, chemickým složením použitého skla, dobou expozice, vlnovou délkou a intenzitou záření. Byl zjišťován i vliv záření na možné lokální zvýšení teploty. Mikročočky byly rovněž charakterizovány z hlediska jejich aplikovatelnosti, tj. jejich zobrazovací a zaostřovací schopnosti.



**Obr. 13** Typický 2D profil a vložený 3D snímek mikročocky (získané pomocí DHM) vytvořené na povrchu skla PG2 zářením s  $\lambda = 447$  nm (expozice 5 s,  $F_L = 1400$  W/cm<sup>2</sup>).

### 3.1.2.1 Vliv chemického složení na tvorbu mikročockek

V rámci systému PbO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> byl zkoumán vliv chemického složení na tvorbu mikročockek v rozmezí 69,8-78,9 mol. % PbO. Horní hranice uvedeného rozmezí je dána eutektickým složením [15], dolní pak oblastí sklotvornosti [14].

Pro posouzení vlivu chemického složení na tvorbu mikročockek byl používán parametr, který udává prahovou hodnotu intenzity záření potřebnou pro jejich vznik ( $F_{th, \text{čockka}}$ ). Parametr  $F_{th, \text{čockka}}$  tedy představuje intenzitu záření, kterou je ještě schopen materiál absorbovat bez ovlivnění povrchu (v tomto případě bez tvorby mikročockek). Tento parametr byl určován jako úsek na ose x lineární části závislosti výšky mikročockek ( $h$ ) na intenzitě používaného záření ( $F_L$ ) pomocí empirické rovnice [117]:

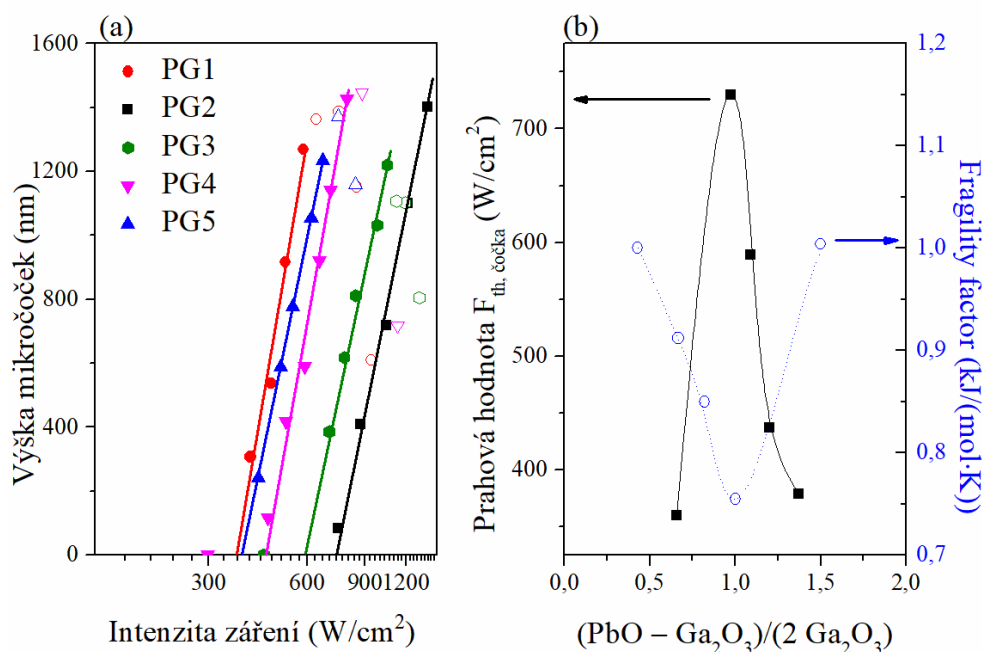
$$h = \alpha_{eff}^{-1} \cdot \ln \frac{F_L}{F_{th, \text{čockka}}}, \quad (28)$$

kde  $\alpha_{eff}^{-1}$  je efektivní optická penetrační hloubka.

Z Obr. 14a je zřejmé, že sklo PG2 má nejvyšší hodnotu  $F_{th, \text{čockka}}$  (730 W/cm<sup>2</sup> pro expoziční čas 0,5 s). Nejvyšší hodnota  $F_{th, \text{čockka}}$  je pravděpodobně způsobena strukturou skla PG2 [21]. Struktura tohoto skla je dle modelu [21] tvořena dvěma odlišnými řetězci: (a) obsahujícími polyedry od Pb<sup>2+</sup> iontů a (b) obsahujícími tetraedry GaO<sub>4</sub><sup>-</sup>, přičemž záporné náboje vždy dvou tetraedrů jsou kompenzovány jedním Pb<sup>2+</sup> iontem. Tyto dva řetězce jsou v případě skla PG2

v rovnováze. Chemické složení může tedy být přepsáno pomocí těchto nejstabilnějších strukturálních jednotek – metagalátů ( $\text{Pb}_{0,5}\text{GaO}_2$ ) a zbývajícího  $\text{PbO}$ . Je předpokládáno, že každá jednotka  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  reaguje s  $\text{PbO}$  a složení PG2 pak odpovídá  $(\text{Pb}_{0,5}\text{GaO}_2)_{50,6}(\text{PbO})_{49,4}$ . Tato struktura s rovnováhou obou řetězců vykazuje nejnižší hodnotu tzv. „fragility factor“ (viz plné čtverce na Obr. 14b), a tím i největší tepelnou stabilitu [21]. Podle Angellovy teorie [51] totiž kapaliny mohou být rozděleny do dvou skupin podle jejich teplotní závislosti viskozity ( $\eta$ ): (a) tzv. „strong“ kapaliny s téměř lineární závislostí  $\log \eta$  na normalizované reciproké teplotě a (b) tzv. „fragile“ s exponenciální závislostí  $\log \eta$  na normalizované reciproké teplotě. Vzhledem k mírnějším teplotním změnám viskozity v oblasti okolo  $T_g$  jsou pak „strong“ kapaliny tepelně stabilnější, což je případ skla PG2.

Hodnota  $F_{\text{th, čočka}}$  tedy pravděpodobně souvisí s hodnotou „fragility factor“. Sklo PG2 má nejnižší hodnotu „fragility factor“, je tedy v dané řadě skel tepelně nejstabilnější, a proto musí být pro vytvoření mikročoček použita největší intenzita záření. Korelace hodnot  $F_{\text{th, čočka}}$  a „fragility factor“ je v dobré shodě v rámci celého studovaného rozmezí chemického složení, viz Obr. 14a a 14b. Vzhledem k výhodné tepelné stabilitě byly další parametry ovlivňující tvorbu mikročoček následně zkoumány zejména na tomto skle PG2.

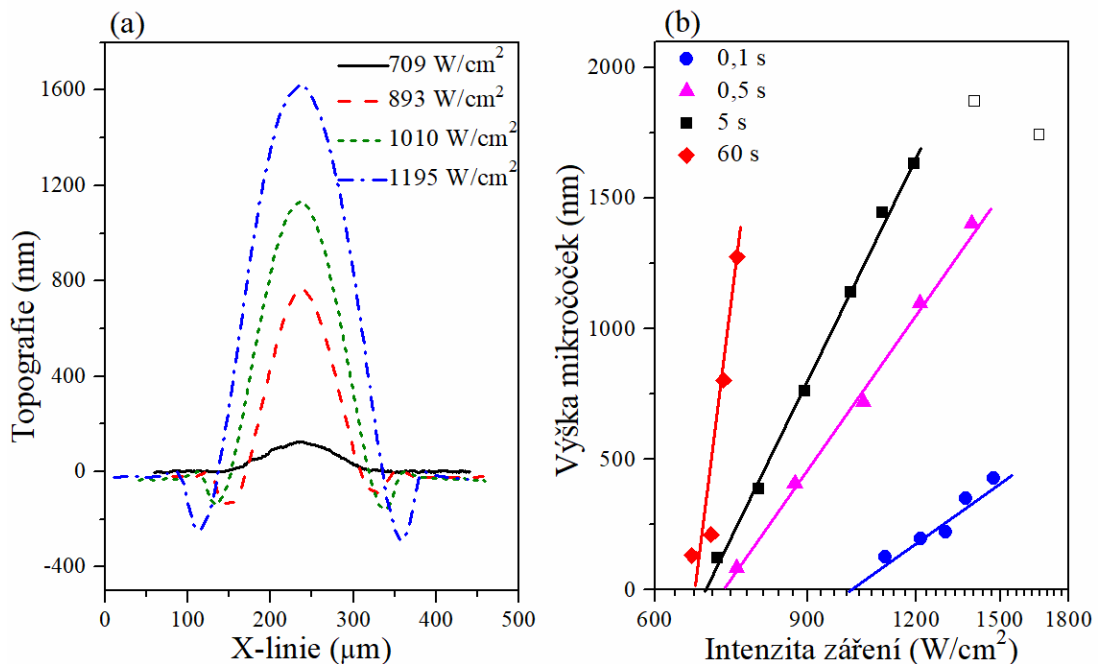


**Obr. 14** (a) Vliv chemického složení na tvorbu mikročoček vyjádřený pomocí závislosti výšky mikročoček na použité intenzitě záření pro expoziční čas 0,5 s (přímky představují lineární proložení použité pro odečtení hodnoty  $F_{\text{th, čočka}}$  (prázdné symboly nebyly použity, viz kapitola 3.1.2.2)), (b) porovnání závislosti prahové hodnoty intenzity potřebné pro tvorbu mikročoček ( $F_{\text{th, čočka}}$ ) na chemickém složení pro studovaná skla (plné černé čtverce) s tzv. „fragility factor“ (prázdné modré kruhy, data převzata z [21]). Křivky jsou pouze pro vedení očí.

### 3.1.2.2 Vliv doby expozice a intenzity záření na tvorbu mikročoček

Doba expozice a intenzita záření byly zkoumány jako další parametry mající vliv na tvorbu mikročoček pomocí CW laseru s  $\lambda = 447$  nm. V rámci práce byly pro tvorbu mikročoček používány čtyři různé expoziční časy (0,1; 0,5; 5 a 60 s) a různé intenzity záření ( $F_L = 360$ -1800 W/cm<sup>2</sup>).

Bylo zjištěno, že v oblasti tvorby mikročoček roste jejich výška jak se zvyšující se intenzitou používaného záření, tak s rostoucí dobou expozice (Obr. 15a a 15b). K tvorbě mikročoček nedochází na skle PG2 při expozičním čase 5 s při intenzitách záření nižších než 680 W/cm<sup>2</sup> (data nejsou na Obr. 15 znázorněna). Při vyšších intenzitách záření výška mikročoček lineárně roste s intenzitou záření v logaritmické škále až k hodnotě  $\approx 1650$  nm ( $F_L \approx 1200$  W/cm<sup>2</sup>). Při použití intenzit vyšších než 1200 W/cm<sup>2</sup> se tvar mikročoček mění. Dochází k zborcení jejich středu za vzniku důlku (v dalším textu označené jako „dimple“ mikročočky), což způsobuje odklon od lineárního trendu (prázdné čtverečky na Obr. 15b). V literatuře [102] jsou jako možné příčiny zvažovány přehřátí vzorku, krystalizace či topografická deprese vznikající v důsledku termokapilárních sil.



**Obr. 15** (a) 2D topografické profily mikročoček vytvořených s použitím CW laseru o vlnové délce 447 nm při různých intenzitách záření (sklo PG2, doba expozice 5 s) a (b) vliv doby expozice (0,1-60 s) a intenzity záření na výšku mikročoček (prázdné body viz text výše).

Pro určování  $F_{th, \text{čočka}}$ , tj. průsečíku závislosti  $h$  vs.  $\ln F_L$  s osou  $x$ , byla používána pouze data splňující lineární závislost. Bylo zjištěno, že hodnota  $F_{th, \text{čočka}}$  klesá s dobou expozice

(např.  $F_{th, \text{čočka}} \approx 1000 \text{ W/cm}^2$  pro dobu expozice 0,1 s a pouze  $660 \text{ W/cm}^2$  pro dobu expozice 60 s, viz Tab. 7). V případě kratší doby expozice 0,1 s se intenzitou záření  $< 1000 \text{ W/cm}^2$  osvětlovaný objem skla PG2 pravděpodobně dostatečně neprohřeje, a proto nedochází k žádným fotoindukovaným změnám povrchu. V případě výšky mikročoček se vliv doby expozice v rozmezí 0,1-5 s pro stejnou použitou intenzitu záření projevuje jejím růstem, např. pro  $F_L = 1100 \text{ W/cm}^2$  roste  $h$  z  $\approx 90 \text{ nm}$  až na  $1390 \text{ nm}$  při použití doby expozice 0,1 a 5 s, viz Tab. 7.

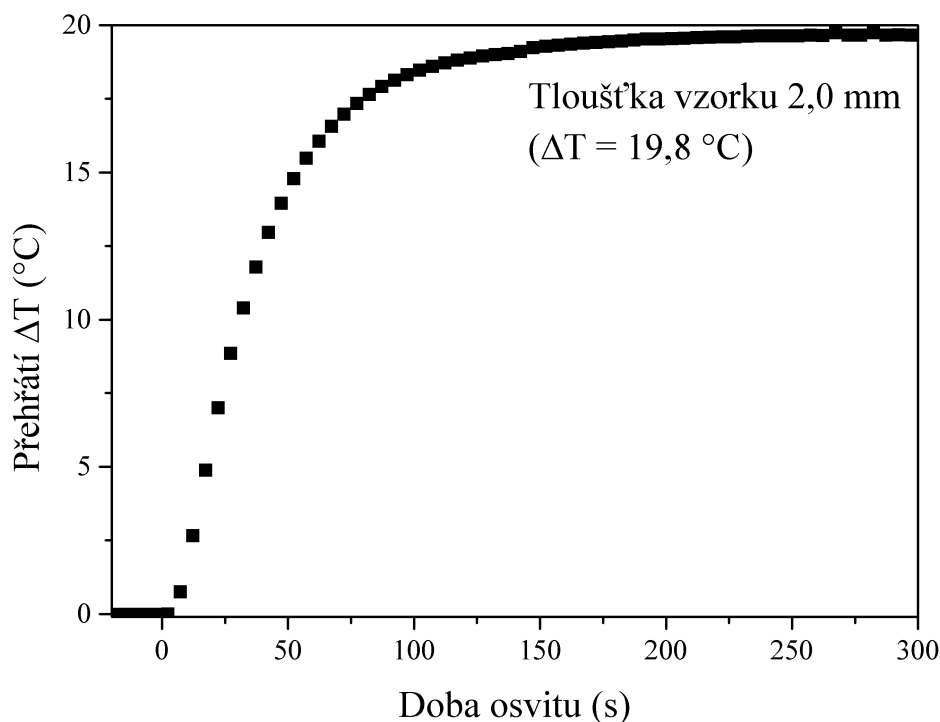
**Tab. 7** Vliv doby expozice na prahovou hodnotu intenzity potřebnou pro vznik mikročoček  $F_{th, \text{čočka}}$  a výšku mikročoček  $h$  pro stejnou intenzitu záření  $F_L = 1100 \text{ W/cm}^2$ .

Doba expozice (s)	$F_{th, \text{čočka}} (\text{W/cm}^2)$	$h$ (nm) pro $F_L = 1100 \text{ W/cm}^2$
0,1	1000	90
0,5	730	870
5	680	1390
60	660	-*

\*Za těchto experimentálních podmínek nedocházelo k tvorbě mikročoček

### 3.1.3 Určování teploty vzorku v místě osvitu

Pro potvrzení našeho předpokladu termálního mechanismu růstu mikročoček, viz např. [64, 139], byl proveden experiment podobně jako v práci [94], kdy byla měřena teplota (pomocí opticky izolovaného termočlánku) na spodní straně vzorku o tloušťce 2 mm při osvitu nezaostřeným zářením s  $\lambda = 447 \text{ nm}$  (průměr 5 mm, optický výkon 430 mW). Bylo zjištěno, že vzorek PG2 o tloušťce 2 mm (tzn. šestinásobek  $d_p$  použitého záření) se za použití daných experimentálních podmínek ohřál o  $\approx 20 \text{ }^\circ\text{C}$  (Obr. 16). Následně pomocí rovnic (16) a (17) (kapitola 1.4.3) bylo odhadnuto lokální přehřátí povrchu vzorku v důsledku expozice zaostřeným zářením (průměr paprsku  $160 \text{ }\mu\text{m}$ ) na  $\Delta T \approx 550 \text{ }^\circ\text{C}$  v ustáleném stavu.



**Obr. 16** Zvýšení teploty na spodní straně objemového vzorku PG2 v důsledku osvitů nezaostřeným zářením s  $\lambda = 447$  nm (průměr 5 mm, optický výkon 430 mW).

Z odhadnutého přehřátí povrchu byla rovněž odhadována teoretická výška vytvářené mikročocky pomocí vztahu [94]:

$$h_{teor} = \Delta T^{160} \mu m \cdot CTE \cdot d_p = 550 \cdot 10,1 \cdot 10^{-6} \cdot 318 = 1,8 \mu m. \quad (29)$$

Vypočtená teoretická výška mikročocky  $h_{teor}$  je srovnatelná s maximální výškou experimentálně získaných mikročockek, viz Obr. 15b. Vlivem lokálního přehřátí dochází v osvětleném materiálu k jeho expanzi nad povrch materiálu. Po ukončení osvitů expandovaný materiál „zamrzne“ a vznikne mikročocka.

Vzhledem k použitým hodnotám intenzit záření a očekávaným hodnotám nelineárních optických parametrů skel  $PbO-Ga_2O_3$  byla snaha odhadnout, zda k pozorované fotoexpanzi nepřispívá rovněž samozaostřovací efekt (viz kapitola 1.2.3). Tanaka zjistil v práci [5], že při absorpci záření o intenzitě dopadající na jednotku objemu  $> 1$  kW/cm<sup>3</sup> může kontinuální záření v materiálu způsobovat termální změny a nelineární optické jevy. Používaná intenzita záření (např. 1200 W/cm<sup>2</sup> s  $d_p = 318$   $\mu m$ ) byla pro porovnání přepočítána a byla získána hodnota  $\approx 37,7$  kW/cm<sup>3</sup>, která výrazně překračuje Tanakou navrženou hodnotu. K lokálnímu ohřevu materiálu způsobujícímu tvorbu mikročocky je proto předpokládán rovněž příspěvek samozaostřovacího efektu, který způsobuje během expozice zvýšení celkového indexu lomu, což vede k dalšímu zmenšení velikosti dopadajícího paprsku v rámci osvětlovaného objemu materiálu a tím zvýšení intenzity záření dopadající na jednotku objemu.

### 3.1.4 Charakterizace mikročoček – zobrazování

Vytvořené mikročočky byly charakterizovány z hlediska potenciální aplikovatelnosti, tzn. jako optický element pro zobrazování a zaostřování. V Tab. 8 jsou shrnuty vybrané parametry charakterizující mikročočky vytvořené na skle PG2 při použití CW laseru  $\lambda = 447$  nm a expozičního času 5 s: výška, pološířka (FWHM), poloměr křivosti ( $r_c$ ) a ohnisková vzdálenost (f). Poloměr křivosti ( $r_c$ ) byl počítán pomocí uvedené rovnice (30) [140]:

$$r_c = \frac{h^2 + r_{\text{čočka}}^2}{2h}, \quad (30)$$

kde h a  $r_{\text{čočka}}$  jsou výška a poloměr mikročočky. Ohnisková vzdálenost (f) byla získána pomocí  $r_c$  a lineárního indexu lomu mikročočky ( $n_0 = 2,07$ , určení  $n_0$  mikročočky popsáno společně s určováním  $n_0$  mikročoček ternárního systému PbO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> v kapitole 3.2.2.2) za použití následujícího vztahu [140]:

$$f = \frac{r_c}{n_0 - 1}. \quad (31)$$

Je patrné z Tab. 8, že FWHM roste s rostoucí výškou mikročoček, přičemž u mikročoček vytvořených při  $F_L > 1200$  W/cm<sup>2</sup> dochází k výraznému vzrůstu FWHM za současné tvorby deformovaných „dimple“ mikročoček. Hodnoty  $r_c$  a f jsou u mikročoček vzniklých v rozmezí intenzit  $\approx 890$ -1200 W/cm<sup>2</sup> velmi podobné ( $r_c = 2,8$ -3,1 mm a  $f = 2,7$ -2,9 mm), viz Tab. 8. V případě nižších intenzit záření byly oba parametry výrazně vyšší. Příčinou by mohla být výrazně nižší výška mikročoček v důsledku menšího přehřátí při zachování podobné FWHM. Nad 1200 W/cm<sup>2</sup> (v tabulce označeno \*) dochází k již zmiňované změně tvaru mikročoček („dimple“/důlky), což se projevilo i na parametrech  $r_c$  a f, viz Tab. 8.

**Tab. 8** Parametry popisující vlastnosti mikročoček vytvářených na povrchu skla PG2 při použití CW laseru s  $\lambda = 447$  nm, expozičního času 5 s a různých intenzit záření ( $F_L \approx 710$ -1660 W/cm<sup>2</sup>): výška (h), pološířka (FWHM), poloměr křivosti ( $r_c$ ) a ohnisková vzdálenost (f).

$F_L$ (W/cm <sup>2</sup> )	h (nm)	FWHM ( $\mu$ m)	$r_c$ (mm)	f (mm)
709	123	90	37,9	35,4
790	388	88	9,3	8,7
893	760	87	3,1	2,9
1010	1139	104	3,1	2,9
1098	1444	112	2,8	2,7
1195	1631	129	3,0	2,8
1401*	1870	149	3,4	3,1
1664*	1743	164	4,8	4,5

### 3.1.5 Souhrn

V rámci této části práce byla zkoumána fotoindukovaná tvorba mikročoček na sklech binárního systému  $(\text{PbO})_x(\text{Ga}_2\text{O}_3)_{100-x}$ , kde  $x = 69,8-78,9$  mol. % (PG1-PG5), působením kontinuálního laseru s  $\lambda = 447$  nm.

Byl určován vliv chemického složení, struktury a doby expozice na tvorbu mikročoček. Nejvyšší mikročočka ( $h \sim 1900$  nm) byla připravena na povrchu skla PG2 při použití doby expozice 5 s. V případě 0,5 s expozice však nebyl pozorován výrazný vliv chemického složení na maximální výšku mikročoček. Nejvyšší hodnota prahové intenzity záření pro tvorbu mikročoček pro dobu expozice 0,5 s byla pozorována na skle PG2 ( $F_{\text{th, čočka}} = 730$  W/cm<sup>2</sup>), kdy důvodem může být nejvyšší termická stabilita tohoto skla. Největší termická stabilita je dána strukturou PG2 skla a s ní související pozvolnější teplotní změnou viskozity okolo  $T_g$  projevující se i nejnižší hodnotou tzv. „fragility factor“.

Vybrané mikročočky vytvořené na PG2 skle byly charakterizovány pomocí poloměru křivosti a ohniskové vzdálenosti, tj. parametry, které slouží k popisu vlastností mikročočky z pohledu její potenciální aplikovatelnosti jako pasivního optického členu.

Na základě měření lokálního přehřátí povrchu v průběhu expozice je jako mechanismus tvorby mikročoček předpokládána termální expanze lokálně přehřátého materiálu, který po ukončení osvětlení „zamrzá“ ve tvaru mikročočky.

## 3.2 Fotoindukované změny skel systému PbO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

V dalším kroku byl zkoumán vliv přídavku Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> do výše uvedeného binárního systému PbO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Byla připravena objemová skla o složení **(PbO)<sub>75-x</sub>(Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>x</sub>(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>25</sub>**, kde **x = 0; 3; 7,5; 15; 22,5 a 30 mol. % Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**, viz Tab. 1. Vlastnosti binárního PbO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a ternárního PbO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> systému byly porovnány a byl zjišťován vliv přídavku Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na tvorbu různých mikroobjektů (mikročočky, mikrokrátery, mikrolinie). Výchozí Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> byl vybrán především z důvodu snahy nahrazovat toxické sloučeniny odvozené od Pb, přičemž Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vykazuje celou řadu srovnatelných vlastností, např. skla ternárního systému mají srovnatelnou propustnost v IČ oblasti se skly binárního systému PbO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 3.2.1 Charakterizace připravených skel

Připravené objemové vzorky skel (PbO)<sub>75-x</sub>(Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>x</sub>(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>25</sub>, kde x = 0-30 (dále v textu binární sklo jako PG2, ternární skla jako PBG1-PBG5, viz Tab. 1 a 9), byly charakterizovány pomocí: (i) hustoty ( $\rho$ , Archimédova metoda za použití destilované vody jako kapalného média), (ii) termických vlastností ( $T_g$ ,  $T_d$ , CTE,  $T_c$  a  $T_t$  pomocí TMA a DTA) a (iii) optických vlastností ( $E^{03}$ ,  $d_p$  určené pomocí UV/Vis spektroskopie). Získané výsledky jsou shrnuty v Tab. 9. Uvedené vlastnosti sloužily k lepšímu pochopení odezvy materiálů na působení zaostřeného záření CW laseru o  $\lambda = 447$  nm a rovněž byly použity pro vytvoření teplotního modelu popisujícího disipaci tepla v materiálu v průběhu osvitu (viz kapitoly 2.4.3 a 3.2.2.1).

Bylo zjištěno, že optické a termické parametry, tzn.  $E^{03}$ ,  $d_p$ ,  $T_g$  a  $T_d$ , klesaly s přídavkem 3,3 mol. % Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (PBG1), viz Tab. 9. Při dalším zvyšování obsahu Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hodnoty  $T_g$  a  $T_d$  klesají podobně jako v [141, 142]. Naopak hodnoty  $E^{03}$  a  $d_p$  se s rostoucím obsahem Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (PBG2-PBG5) v rámci experimentální chyby nemění.

**Tab. 9** Vybrané vlastnosti připravených skel PG2, PBG1-PBG5: hustota ( $\rho$ ), termické vlastnosti získané pomocí TMA (objemové vzorky,  $T_g$ ,  $T_d$  a CTE) a DTA (prášek,  $T_c$  a  $T_t$ ) a optické vlastnosti ( $E^{03}$ ,  $d_p$  pro  $\lambda = 447$  nm).

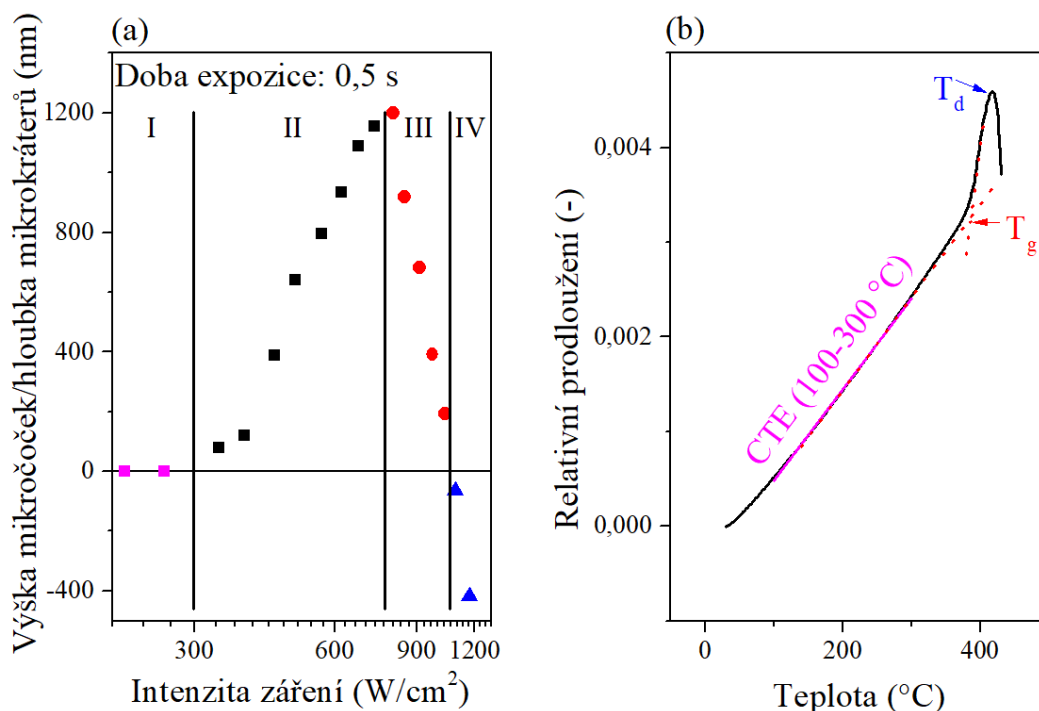
Parametr\značení	PG2	PBG1	PBG2	PBG3	PBG4	PBG5
x Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol. %)	0	3,3	7,6	15,0	22,5	29,8
$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	7,52	7,56	7,60	7,70	7,80	7,89
$T_g$ (°C)	408	394	383	377	372	370
$T_d$ (°C)	435	414	418	410	405	398
CTE* (ppm/K)	10,1	9,8	9,6	10,5	10,7	10,9
$T_c$ (°C)	498	521	496	480	492	501
$T_t$ (°C)	759	594	618	597	590	554
$E^{03}$ (eV)	3,100	3,075	3,054	3,055	3,057	3,048
$d_p$ ( $\mu$ m)	318	285	256	276	284	278

\*CTE bylo určováno v teplotním rozmezí 100-300 °C.

### 3.2.2 Fotoindukovaná tvorba mikroútvárů na povrchu skel PbO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Studované lokální změny na povrchu skel systému PbO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> byly vyvolávány pomocí přímého zápisu laserem (CW DPSS laser s  $\lambda = 447$  nm) zaostřeným na průměr  $180 \pm 10$   $\mu$ m s různými intenzitami záření až do 1900 W/cm<sup>2</sup> a dobou expozice 0,5 s (mikročocky) a 60 s (mikrokrátery). Pro měření byly obdobně jako v případě skel binárního systému PbO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> používány vzorky s hrubostí povrchu RMS-RR < 4,1 nm.

Typický průběh změn výšky či hloubky mikroútvárů vytvářených působením záření na povrchu skel s různým obsahem Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> v závislosti na intenzitě používaného záření pro expoziční čas 0,5 s je znázorněn na Obr. 17. Jako příklad byl zvolen vzorek označený PBG2. Získaná experimentální data na Obr. 17a byla rozdělena podle typu vytvořeného mikroútváru do čtyř oblastí (I-IV):



**Obr. 17** Porovnání (a) typické závislosti fotoindukovaných změn/mikroútvárů na povrchu studovaných skel na intenzitě použitého záření  $F_L$  pro PBG2 sklo se (b) získanou termomechanickou křivkou. Fialové čtverce – žádné fotoindukované jevy, černé čtverce – mikročočky, červené body – mikročočky deformované vlivem zborcení jejich středu („dimple“ mikročočky) a modré trojúhelníky – mikrokrátery. Podrobnosti viz text.

V **oblasti I** ( $F_L < 300 \text{ W/cm}^2$ ) není intenzita záření dostatečná, a nejsou proto pozorovány žádné fotoindukované změny povrchu.

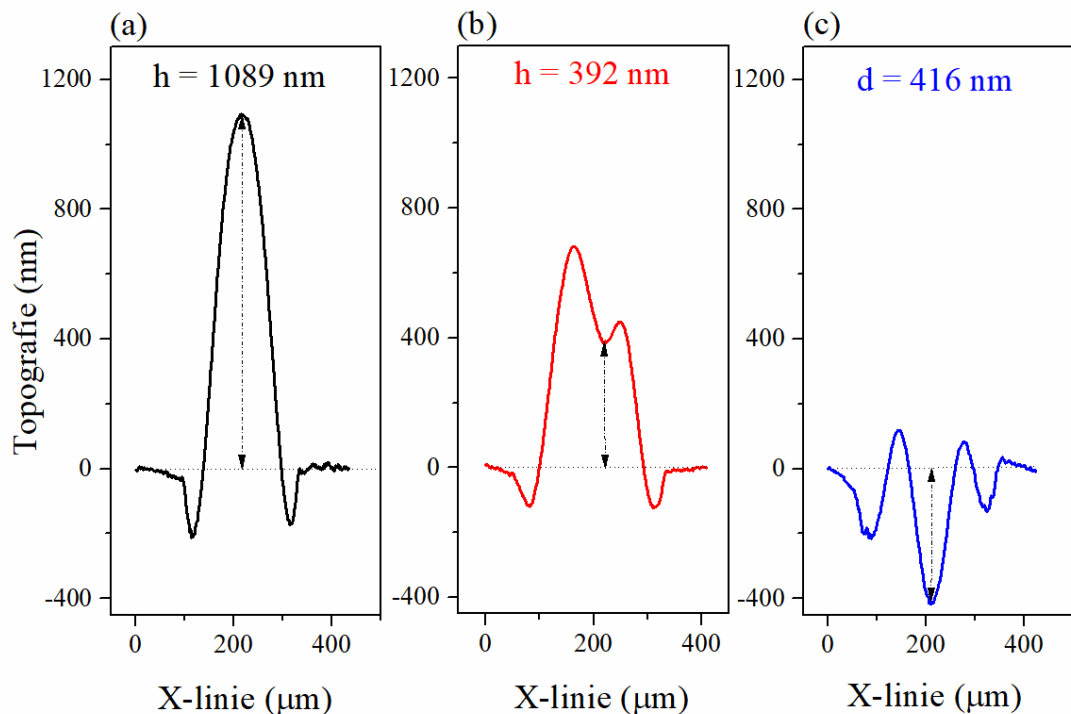
V **oblasti II** ( $F_L = 300\text{-}800 \text{ W/cm}^2$ ) je velikost použité intenzity záření dostatečná k tvorbě mikročoček (černé čtverce na Obr. 17a). Osvětlovaná oblast je absorpcí záření lokálně ohřívána, viz kapitola 3.2.2.1, v důsledku čehož dochází k expanzi lokálně přehřátého materiálu. Po ukončení osvitů teplota expandovaného materiálu rychle klesne na pokojovou teplotu. Výsledkem tohoto procesu je mikročočka, která si za pokojové teploty zachovává svůj tvar (viz 2D profil z DHM na Obr. 18a). Výška mikročoček roste obdobně jako u binárního systému se zvyšující se intenzitou záření v logaritmické škále téměř lineárně až do  $h = 1200 \text{ nm}$  (Obr. 17a).

V **oblasti III** již nedochází k tvorbě běžných konvexních mikročoček, ale objevují se deformované mikročočky s důlkem/prohlubní, tzv. „dimple“ mikročočky (Obr. 17a (červené body) a 18b (2D profil)). Výška středu vytvářených mikroútvárů v oblasti III (pro PBG2 oblast mezi  $800$  a  $1050 \text{ W/cm}^2$ ) klesá s rostoucí intenzitou záření.

V **oblasti IV** jsou používány nejvyšší intenzity záření ( $F_L = 1050\text{-}1170 \text{ W/cm}^2$ ). Osvětlená oblast je nejspíše ohřívána až k teplotám, při kterých již dochází k „odstraňování“

materiálu za vzniku **mikrokráterů** (modré trojúhelníky na Obr. 17a a 2D profil na Obr. 18c). Hloubka mikrokráterů ( $d$ ) rovněž roste s rostoucí použitou intenzitou záření.

Na Obr. 17b je znázorněna typická TMA křivka získaná na skle PBG2. Porovnáním dat na Obr. 17a a 17b je patrné, že průběh pozorovaných fotoindukovaných mikroútvárů částečně kopíruje průběh TMA křivky. Každý pozorovaný mikroútvár z oblasti II-IV (Obr. 17a) pravděpodobně odpovídá termálnímu mechanismu spojenému s odpovídající částí TMA křivky (např. tvorba „dimple“ mikročoček by mohla souviset s lokálním ohřevem vzorku nad teplotu  $T_d$ , kde se již vzorek bortí vlastní tíhou) v důsledku použití rozdílných experimentálních podmínek (intenzita záření a/nebo doba expozice), které vedou k odlišnému přehřátí osvětlené oblasti.

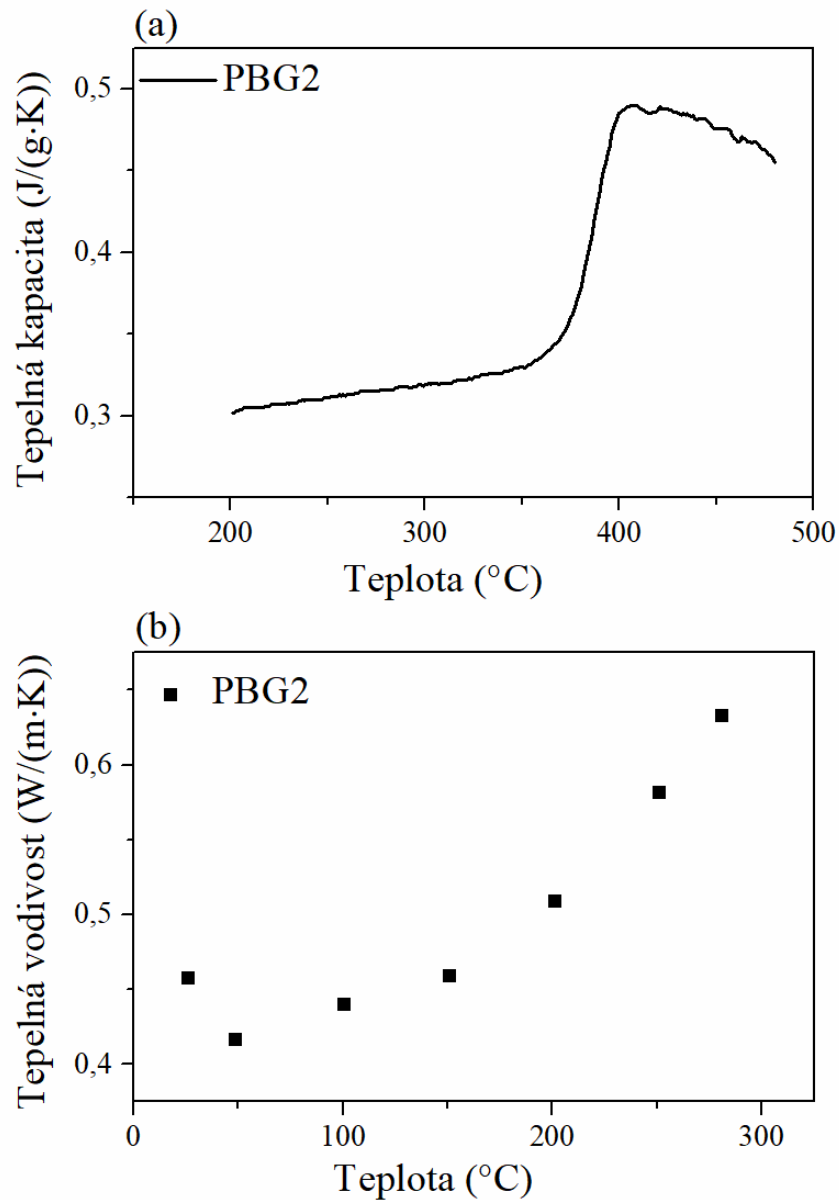


**Obr. 18** 2D profily mikroútvárů indukovaných zářením na povrchu skla PBG2 při použití CW laseru s  $\lambda = 447$  nm a doby expozice 0,5 s: (a) mikročočka ( $F_L = 680$  W/cm<sup>2</sup>, oblast II na Obr. 17a), (b) „dimple“ mikročočka deformovaná vlivem zborcení jejího středu ( $F_L = 970$  W/cm<sup>2</sup>, oblast III na Obr. 17a), (c) mikrokráter ( $F_L = 1170$  W/cm<sup>2</sup>, oblast IV na Obr. 17a).

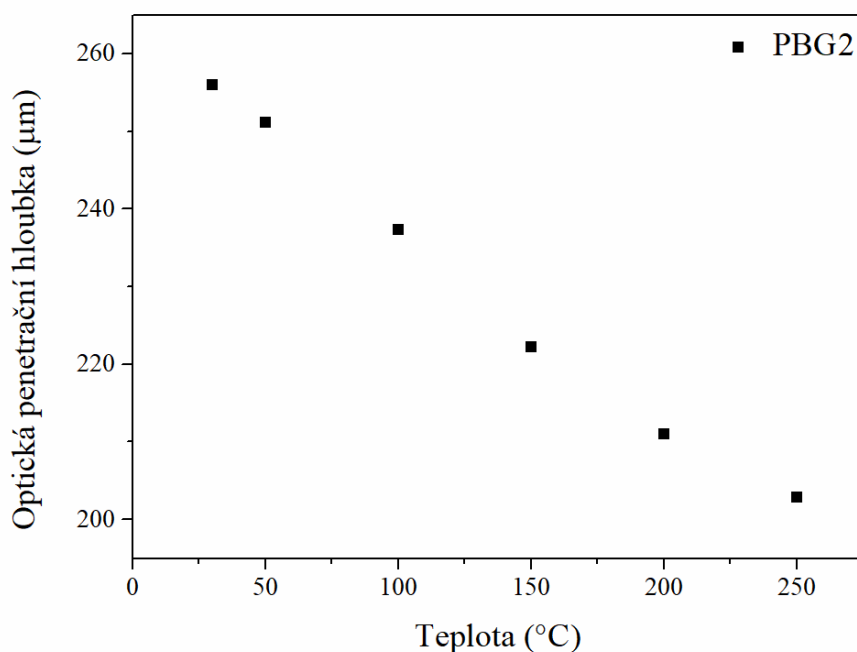
### 3.2.2.1 Modelování přenosu tepla vzorkem během osvitu

Přímý zápis laserem vedl ke vzniku tří různých mikroútvárů (mikročoček, „dimple“ mikročoček a mikrokráterů), u kterých se předpokládá jejich tvorba v důsledku určitého termálního mechanismu. Pro lepší pochopení/určení mechanismu způsobujícího vznik pozorovaných mikroútvárů byl použit teplotní model, který popisuje šíření tepla v materiálu v průběhu expozice včetně odhadnutí lokálního přehřátí vlivem osvitu. Princip modelu a způsob

výpočtu je popsán v kapitole 2.4.3. Parametry použité při vytvoření modelu pro sklo PBG2 jsou uvedeny v Tab. 9, na Obr. 19a a 19b (teplotní závislost  $c_p$  a  $\kappa$ ) a na Obr. 20 (teplotní závislost  $d_p$ ). U teplotního modelu jsou diskutovány zejména použité intenzity záření 600 a 1000 W/cm<sup>2</sup>, které odpovídají horní části oblasti II (mikročochky) a hranici mezi oblastmi III a IV („dimple“ mikročochky/mikrokrátery) (Obr. 17a).



**Obr. 19** Teplotní závislost (a) měrné tepelné kapacity ( $c_p$ ) a (b) tepelné vodivosti ( $\kappa$ ) pro sklo PBG2.



**Obr. 20** Teplotní závislost optické penetrační hloubky ( $d_p$ ) záření  $\lambda = 447$  nm pro sklo PBG2.

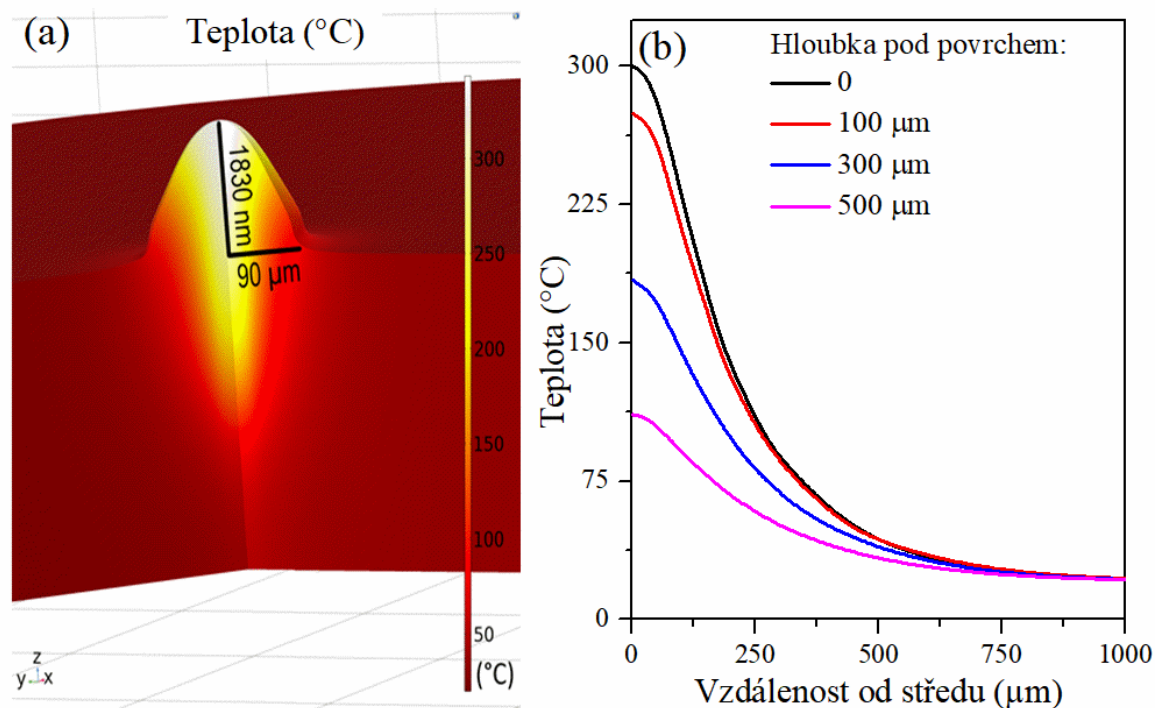
V rámci modelu byl rovněž pro různé teploty  $T$  zaveden vektor lokálního posunutí  $\vec{u}$  vlivem termálního stresu  $\varepsilon$  v důsledku CTE (9,6 ppm/K pro PBG2, Tab. 9 a Obr. 17b):

$$\varepsilon = CTE(T) \cdot dT = \vec{\nabla} \cdot \vec{u}. \quad (32)$$

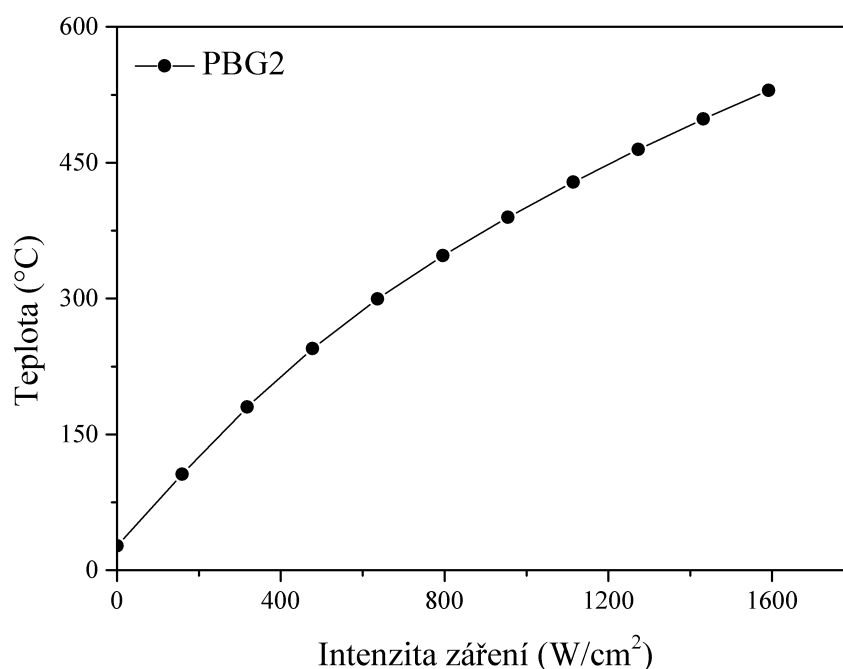
Uvedená rovnice může být přeformulována s cílem odhadnout *in situ* výšku mikročocky kolmo k povrchu ( $\Delta z$ ):

$$d\Delta z = CTE(T) \cdot dT \cdot \Delta z_0. \quad (33)$$

Pomocí teplotního modelu byla získána trojrozměrná teplotní závislost lokálního ohřevu vzorku vlivem osvětlení (3D mapa změny teploty pro  $F_L = 600$  W/cm<sup>2</sup> na Obr. 21). Na základě teplotního modelu bylo zjištěno, že teplota povrchu ve středu osvětlované oblasti roste se zvyšující se intenzitou záření (Obr. 22). Pro intenzity záření poblíž maximálních výšek vytvářených mikročockek ( $F_L = 600$ -800 W/cm<sup>2</sup>) bylo spočítáno lokální přehřátí  $\sim 300$ -350 °C (Obr. 21 a 22). Zároveň je patrné, že přehřátí vzorku rychle klesá s hloubkou materiálu, např. pro hloubky 300 a 500 μm pod povrchem je přehřátí  $\approx 180$  a 110 °C ( $d_p$  pro PBG2 při pokojové teplotě je 256 μm), viz Obr. 21b.



**Obr. 21** Ukázka výsledků získaných pomocí použitého teplotního modelu (viz kapitola 2.4.3) disipace tepla ve skle PBG2 při době expozice 0,5 s a intenzitě záření  $600 \text{ W/cm}^2$ : (a) 3D mapa rozložení teploty včetně znázornění přehřátím indukované lokální expanze povrchu a (b) profily teplotních změn vyvolaných osvitom v různých hloubkách materiálu (povrch odpovídající středu místa osvitu je  $[0,0]$ ).



**Obr. 22** Výpočet vzrůstu teploty na povrchu vzorku ve středu osvětlované oblasti během osvitu skla PBG2 různými intenzitami záření kontinuálního laseru s  $\lambda = 447$  nm použitím teplotního modelu.

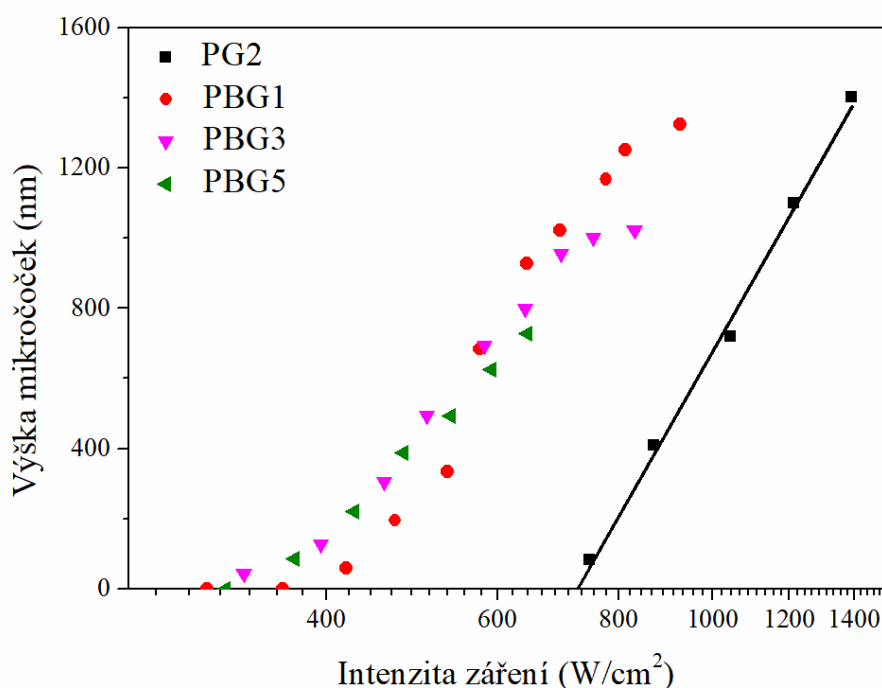
Integrací rovnice (33) přes dané teplotní rozmezí a tloušťku vzorku (osa  $z$ ) byla vypočtena *in situ* výška mikročocky  $\approx 1830$  nm po 0,5 s expozici ( $F_L = 600$  W/cm<sup>2</sup>) před vypnutím laseru. Skutečná výška naměřená pomocí DHM byla výrazně nižší ( $h \approx 900$  nm), což je zřejmě způsobeno relaxací materiálu okamžitě po ukončení osvitu. Podobné chování bylo pozorováno také při lokální expanzi na skle  $As_2S_3$ , kde přechodná fotoexpanze (detekovaná pomocí *in situ* měření za použití AFM) byla zhruba 1,5x větší než fotoexpanze měřená po ukončení osvitu. Tento efekt je přisuzován lokální relaxaci vzniklé mikročocky [101]. Je tedy předpokládáno, že výška  $h \approx 900$  nm určená pomocí DHM je výška mikročocky po relaxaci.

Na základě použitého teplotního modelu lze předpokládat, že vypočtené přehřátí materiálu k teplotám  $\approx 50$  °C pod  $T_g$  je postačující pro vznik stabilních mikročockek. Mechanismem vzniku mikročockek je tedy pravděpodobně termální expanze přehřátého skla.

Pokud se týká rozhraní oblastí III a IV ( $F_L = 1000$  W/cm<sup>2</sup> pro dobu expozice 0,5 s), tvorba deformovaných „dimple“ mikročockek a také mikrokráterů je nejspíše spojena s lokálním přehřátím materiálu nad  $T_d$  ( $T_d = 418$  °C pro PBG2, Tab. 9), viz Obr. 22. Při takovém přehřátí je zřejmě hnací silou tvorby deformovaných „dimple“ mikročockek zvyšující se viskózní tok. V případě tvorby mikrokráterů bylo pozorováno také selektivní odstraňování těkavých složek přítomných ve sklech, viz kapitola 3.2.2.4.

### 3.2.2.2 Fotoindukovaná tvorba a charakterizace mikročoček

V rámci práce bylo po výpočtu velikosti lokálního přehřátí a jeho vlivu na tvorbu daných mikroobjektů pomocí teplotního modelu pokračováno ve studiu tvorby mikročoček (oblast II na Obr. 17). Byl zkoumán především vliv obsahu  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (PG2, PBG1-PBG5) na tvorbu mikročoček. Pro posuzování vlivu chemického složení byl jako optimální použit expoziční čas 0,5 s a různé intenzity záření v závislosti na chemickém složení zkoumaného materiálu (např.  $F_L$  až do  $1400 \text{ W/cm}^2$  pro PG2 oproti  $800 \text{ W/cm}^2$  pro sklo PBG2, viz Obr. 17a a 23).



**Obr. 23** Závislost výšky mikročoček na intenzitě záření pro vybraná studovaná skla. Přímka prokládající černé body znázorňuje určení  $F_{th, \text{čočka}}$  jako průsečík s osou x.

Pro posouzení vlivu chemického složení na tvorbu mikročoček byl použit parametr  $F_{th, \text{čočka}}$ , tj. prahová hodnota intenzity záření potřebná pro tvorbu mikročoček. První přídavek  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  způsobuje výrazný pokles  $F_{th, \text{čočka}}$  v porovnání s binárním sklem PG2 ( $730$  vs.  $425 \text{ W/cm}^2$ ), viz Obr. 23 a Tab. 10. Další zvýšení obsahu  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (PBG2) vede již k mírnému snížení hodnoty  $F_{th, \text{čočka}}$ , která pak zůstává v rámci skel PBG2-PBG5 velmi podobná, viz Tab. 10.

**Tab. 10** Hodnoty prahové intenzity potřebné pro tvorbu mikročoček ( $F_{th, \text{čočka}}$ ) při použití zaostřeného záření s  $\lambda = 447 \text{ nm}$  a expozičního času 0,5 s pro skla PG2, PBG1-PBG5.

Parametr\materiál	PG2	PBG1	PBG2	PBG3	PBG4	PBG5
$F_{th, \text{čočka}} \text{ (W/cm}^2\text{)}$	730	425	360	370	370	350

Pro vysvětlení role obsahu  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  na parametr  $F_{th, \text{čočka}}$  byly použity vybrané optické (např.  $d_p$ ) a termické vlastnosti daných skel (např.  $T_g$ ). Binární sklo PG2 má nejvyšší hodnoty obou  $d_p$  i  $T_g$  (Tab. 9) a zároveň vyšší hodnotu měrné tepelné kapacity (při  $T = 250 \text{ }^\circ\text{C}$  se  $c_p = 0,351 \text{ J/(g}\cdot\text{K)}$  pro PG2 a  $c_p = 0,311 \text{ J/(g}\cdot\text{K)}$  pro PBG2) a srovnatelnou hodnotu tepelné vodivosti (při  $T = 250 \text{ }^\circ\text{C}$  se  $\kappa = 0,581 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$  pro PG2 a  $\kappa = 0,576 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$  pro PBG2). V důsledku kombinace uvedených vlastností musí být do skla PG2 dodáno větší množství energie, aby se větší objem materiálu (větší  $d_p$ ) prohřál na teploty potřebné pro vyvolání tvorby mikročoček.

Přídavkem 3,3 mol. %  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (PBG1) do výchozího binárního systému dochází k výraznému snížení  $F_{th, \text{čočka}}$  nejspíše v důsledku poklesu  $T_g$  a  $d_p$ . Pro vyšší obsahy  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  nastává další pokles hodnoty  $F_{th, \text{čočka}}$ , která je v rámci experimentální chyby stanovení stejná pro skla PBG2-PBG5 (Tab. 10). Příčinou je pravděpodobně kombinace podobných hodnot  $d_p$  a navzájem mírně klesajících hodnot  $T_g$  pro jednotlivé vzorky (Tab. 9).

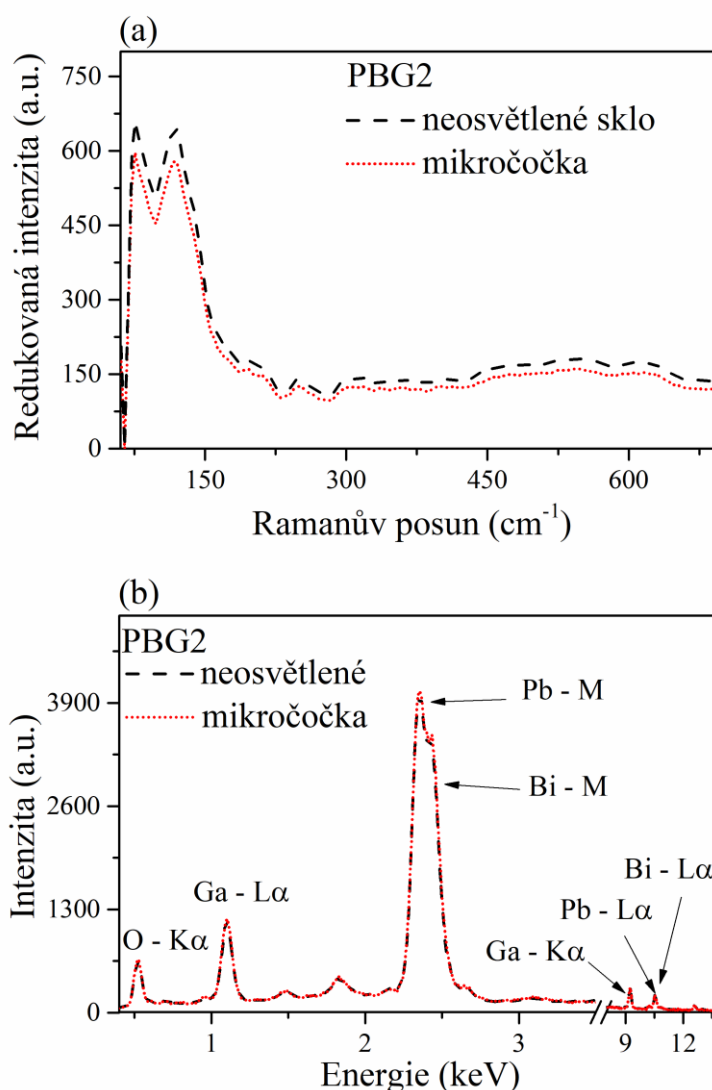
Připravené mikročočky byly charakterizovány různými metodami obdobně jako pro binární systém. Získané parametry popisující rozměry a zaostřovací schopnost (výška, průměr ( $D_{\text{čočka}}$ ), poloměr křivosti a ohnisková vzdálenost) jsou pro nejvyšší mikročočky vzniklé na vybraných sklech (PG2, PBG2, PBG3 a PBG5) shrnuty v Tab. 11. Poloměr křivosti ( $r_c$ ) a ohnisková vzdálenost ( $f$ ) byly počítány pomocí rovnic (30) a (31). Pro určení  $f$  byl navíc pro první přiblížení použit lineární index lomu určený na základě dat v práci [143]. Průběh obou závislostí  $r_c$  a  $f$  na obsahu  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  je podobný. Oba parametry se zvyšují s obsahem  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  od obsahu 7,6 mol. % (PBG2).

**Tab. 11** Vybrané parametry charakterizující nejvyšší mikročočky připravené při použití CW laseru s  $\lambda = 447 \text{ nm}$  na sklech PG2, PBG2, PBG3 a PBG5 při 0,5 s expozičních: výška ( $h$ ), průměr ( $D_{\text{čočka}}$ ), poloměr křivosti ( $r_c$ ) a ohnisková vzdálenost ( $f$ ).

Parametr\materiál	PG2	PBG2	PBG3	PBG5
$h \text{ (}\mu\text{m)}$	1,40	1,16	1,02	0,73
$D_{\text{čočka}} \text{ (}\mu\text{m)}$	187	171	185	182
$r_c \text{ (mm)}$	3,1	3,2	4,2	5,7
$f \text{ (mm)}$	2,4	2,4	3,1	4,1

Mikročočky připravené na sklech ternárního systému byly také charakterizovány pomocí Ramanovy spektroskopie, EDX analýzy a nanoindentace. Pomocí zmíněných metod byly porovnány vlastnosti mikročočky a neosvětleného povrchu materiálu.

Redukovaná Ramanova spektra neosvětleného vzorku a mikročočky vzniklé expozicí 0,5 s na skle PBG2 jsou znázorněna na Obr. 24a. Obě spektra jsou prakticky stejná v rámci experimentální chyby měření. U ternárních skel s obsahem  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  byly podobně jako u skel binárních nalezeny čtyři pásy, které byly přiřazeny následným vibracím: (i)  $\approx 130 \text{ cm}^{-1}$  – Pb-O a/nebo Bi-O; (ii)  $\approx 400 \text{ cm}^{-1}$  – Ga-O-Pb a/nebo Ga-O-Bi; (iii)  $\approx 550 \text{ cm}^{-1}$  – Ga-O-Ga a (iv)  $\approx 650 \text{ cm}^{-1}$  – Ga-O\*, kde O\* je nemůstkový kyslík [17].

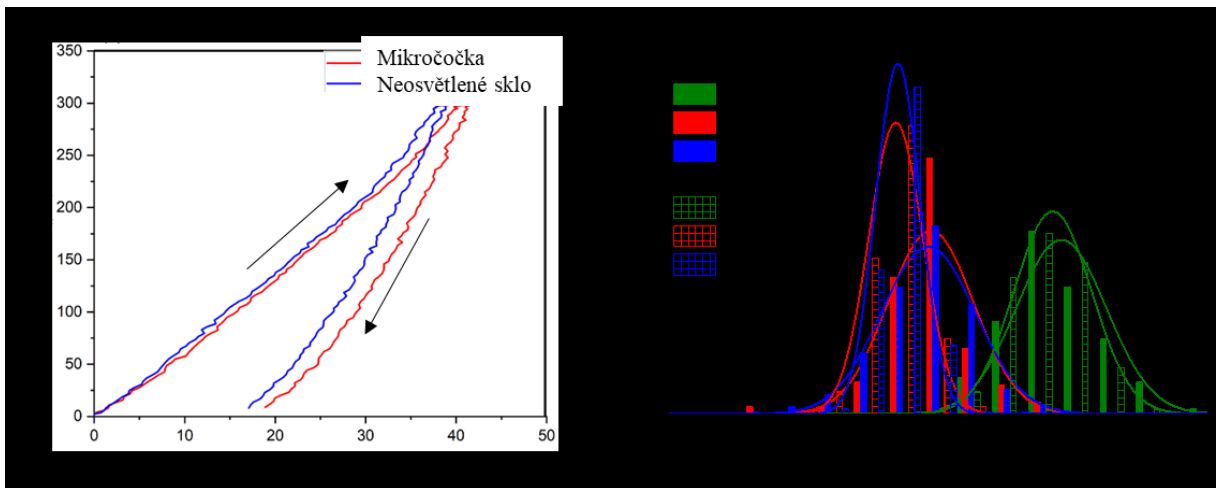


**Obr. 24** Porovnání struktury (a, Ramanova spektroskopie) a chemického složení (b, EDX analýza) mikročočky a neosvětleného skla pro PBG2.

Výsledky EDX analýzy pro mikročočku a neosvětlené sklo PBG2 jsou na Obr. 24b. Pro porovnání byla data normalizována na linii Ga – L $\alpha$  (1,098 eV) v neosvětleném vzorku. Bylo

zjištěno, že chemické složení mikročoček a neosvětleného povrchu je stejné v rámci experimentální chyby. Podobné chování bylo pozorováno také u binárního systému PbO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Použité záření tedy při tvorbě mikročoček nemění chemické složení materiálu.

Nanoindentační tvrdost ( $H_{IND}$ ) byla použita jako další parametr pro porovnání mikročočky a neosvětleného povrchu. Typická nanoindentační křivka v průběhu měření při zatížení (informace o elasticko-plastických vlastnostech) a při oddálení (informace o elastické odezvě vzorku [144, 145]) je znázorněna na Obr. 25. Nanoindentační tvrdost byla určována pomocí Oliver-Pharrova modelu [146]. Bylo zjištěno, že  $H_{IND}$  osvětleného materiálu/mikročočky v porovnání s neosvětleným materiálem poklesla. Pokles  $H_{IND}$  mikročočky odpovídá  $\approx 14$  rel. % vůči  $H_{IND}$  neosvětleného PBG3 skla. Stejné chování bylo taktéž pozorováno u skel binárního systému (např. u skla PG2 pokles  $H_{IND}$  mikročočky o  $\approx 11$  rel. %).



**Obr. 25** Ukázka nanoindentačních měření: (a) vybraná křivka závislosti hloubky průniku na aplikovaném zatížení pro měření při přibližování hrotu (šipka nahoru) a oddalování hrotu (šipka dolů) a (b) histogramy nanoindentační tvrdosti neosvětleného skla, mikročočky a mikrolinie pro binární sklo PG2 a ternární sklo PBG3.

Pro potenciální optické aplikace mikročoček je důležitou vlastností jejich index lomu. Pro určení lineárního indexu lomu mikročočky bylo jako ukázkový příklad vybráno sklo PBG2. Pro výpočet byl použit Lorentz-Lorenzův vztah [147], viz rovnice (35), a bylo postupováno následujícím způsobem: (i) změna objemu mikročočky vztahovaná na jednotkový objem materiálu zvýšená v důsledku lokálního ohřevu materiálu  $\Delta T = 300$  °C (viz kapitola 3.2.2.1) byla určena jako:

$$\frac{\Delta V}{V} = 3 \cdot CTE \cdot \Delta T = 0,0086. \quad (34)$$

(ii) Hustota mikročočky ( $\rho = 7,53$  g/cm<sup>3</sup>) byla určena pomocí hodnoty hustoty objemového skla PBG2 ( $\rho = 7,60$  g/cm<sup>3</sup>, Tab. 9). (iii) Lineární index lomu mikročočky  $n_0$  byl určen porovnáním

lineárního indexu lomu objemového skla PBG2,  $n_0 = 2,33$  (počítáno pomocí dat z [143]), a hustoty objemového skla a mikročocky za použití Lorentz-Lorenzova vztahu [147]:

$$\frac{(n_0^2 - 1)}{(n_0^2 + 2)} = \rho R_m, \quad (35)$$

kde  $R_m$  je molární refrakce a může být určena jako:

$$R_m = \frac{4\pi N_A \alpha_M}{3}, \quad (36)$$

přičemž  $N_A$  odpovídá Avogadrově konstantě a  $\alpha_M$  molekulové polarizovatelnosti. Vzhledem k tomu, že nebyla pozorována výrazná fotoindukovaná změna rozměrů mikročocky v paralelním směru vůči vzorku (tj. změna průměru mikročocky vůči průměru laserového paprsku), byl proveden předpoklad, že příčinou  $\Delta V$  je zejména expanze materiálu kolmo k povrchu. V takovém případě v prvním přiblížení platí:

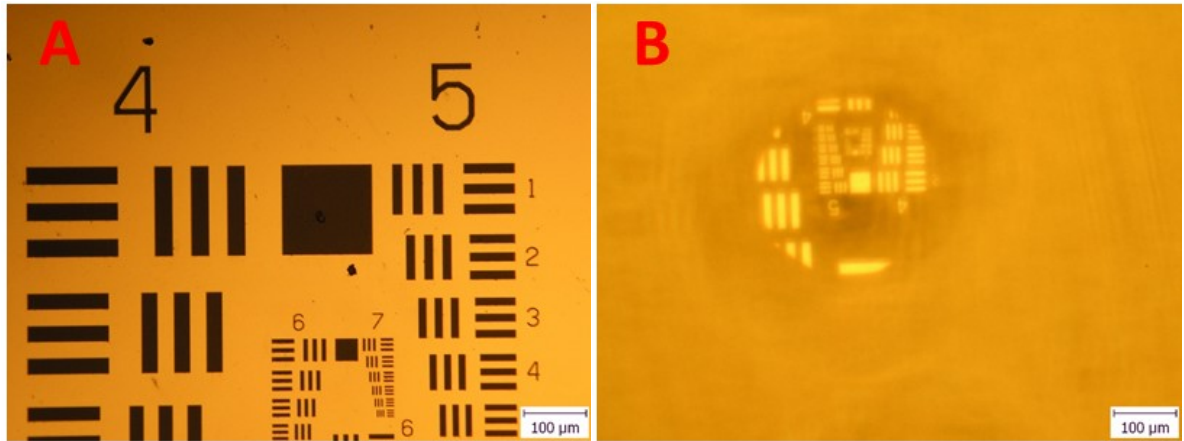
$$\frac{\Delta V}{V} = -\frac{\Delta \rho}{\rho}, \quad (37)$$

přičemž je obecně předpokládáno pro  $x = (n_0, V, \rho, R_m)$ , že  $dx/x = \Delta x/x$ , kde  $\Delta x = x_{\text{mikročocka}} - x_{\text{sklo}}$ . Po provedení úprav lze z Lorentz-Lorenzova vztahu určit  $\Delta n_0$  jako:

$$\Delta n_0 = \left[ \left( \frac{\Delta \rho}{\rho} \right) + \left( \frac{\Delta R_m}{R_m} \right) \right] \cdot \frac{(n_0^2 - 1)(n_0^2 + 2)}{6n_0}. \quad (38)$$

Vzhledem ke stejné struktuře a složení mikročocky a neosvětleného povrchu (Obr. 24) bylo předpokládáno, že polarizovatelnost skla i mikročocky je stejná, tzn.  $\frac{\Delta R_m}{R_m} = 0$ . Na základě toho je pak  $\Delta n_0$  rovno  $-0,02$ , což vede pro mikročocku vzniklou na skle PBG2 k hodnotě  $n_0 \approx 2,31$ . Stejným způsobem byl  $n_0$  mikročocky vypočten pro binární sklo PG2, kde  $\Delta n_0$  byla velmi podobná ve srovnání se sklem PBG2 ( $\Delta n_0 \approx -0,03$ ).

Potenciální aplikovatelnost mikročocky jako optického elementu byla pro sklo PBG2 ověřována pomocí optického mikroskopu. Mikročocka ( $h = 1160 \text{ nm}$ ,  $F_L = 730 \text{ W/cm}^2$ ) byla použita jako zobrazovací systém potvrzující průchod světla včetně schopnosti zaostření obrazu (Obr. 26).



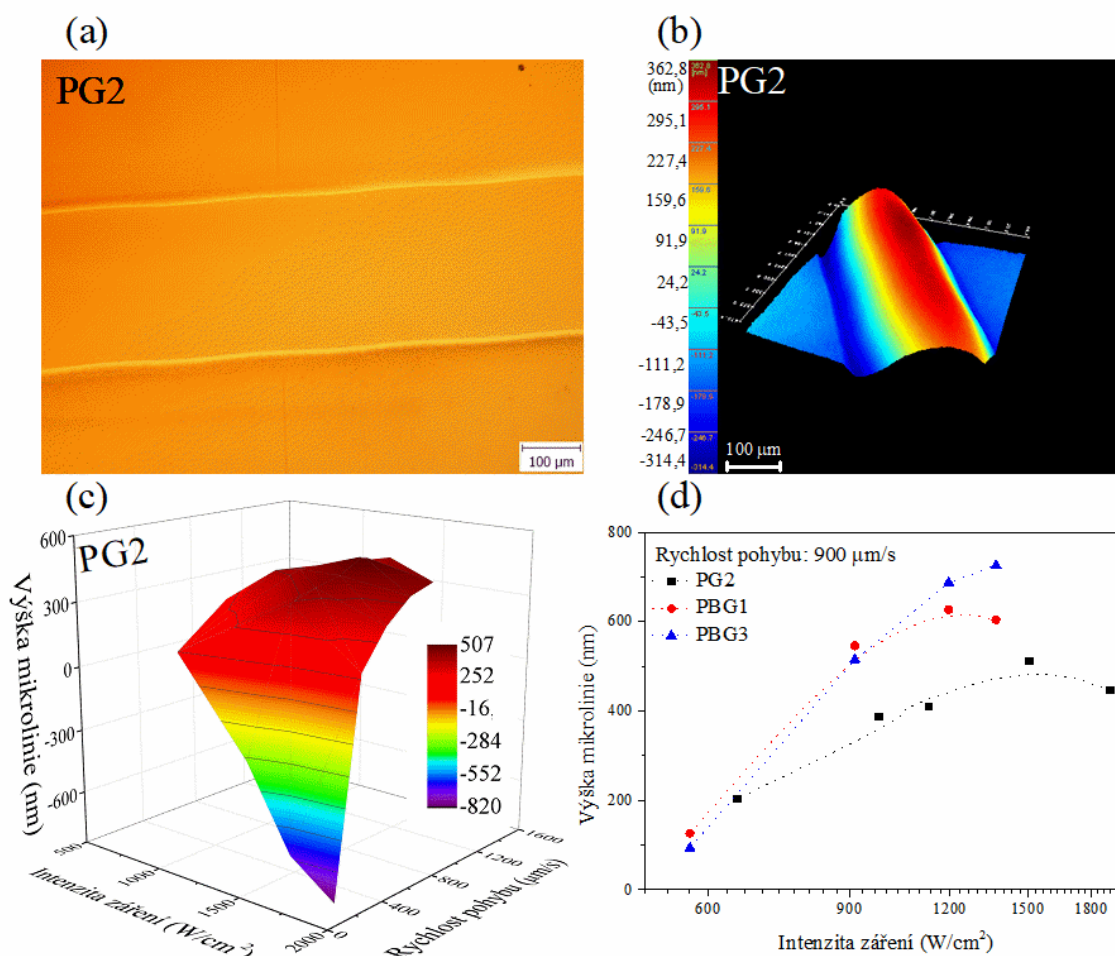
**Obr. 26** Zobrazení předmětu pomocí optického mikroskopu: (a) USAF 1951 Resolution Target a (b) snímek jeho části zobrazený mikročočkou vytvořenou na PBG2 skle ( $h = 1160$  nm,  $F_L = 730$  W/cm<sup>2</sup>, doba expozice 0,5 s). Pro oba snímky bylo použito stejné zvětšení 200x.

### 3.2.2.3 Fotoindukovaná tvorba a charakterizace mikrolinií

Výše byla popsána tvorba mikročoček v systému PbO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Pro optické aplikace jsou rovněž používány mikrolinie (např. [65, 111, 148-150]), proto bylo studium rozšířeno i na světlem indukovanou tvorbu těchto mikroútvárů.

Mikrolinie byly vytvořeny na třech sklech PG2, PBG1 a PBG3, přičemž práce byla zaměřena především na charakterizaci fotoexpanze materiálu (oblast II na Obr. 17a). Tvorba mikrolinií byla zkoumána z pohledu intenzity záření, rychlosti pohybu vzorku a chemického složení.

Typické 2D a 3D snímky vytvořené mikrolinie pořízené pomocí optického mikroskopu a DHM jsou znázorněny na Obr. 27. Vzniklé mikrolinie byly charakterizovány pomocí výšky. Výška každé mikrolinie byla vyhodnocována jako průměrná hodnota z pěti nezávislých měření prováděných kolmo na směr pohybu vzorku na vzdálenost 1 mm. Maximální výška ( $h_{\max} = 510$  nm) byla pro binární sklo PG2 dosažena při intenzitě záření  $F_L = 1500$  W/cm<sup>2</sup> a rychlosti pohybu  $\approx 900$  μm/s (Obr. 27c). V případě použití vyšších intenzit záření a nižších rychlostí pohybu již nevznikaly mikrolinie vlivem expanze, ale přehřátý materiál byl odstraňován za vzniku mikrokanálu (negativní výška vůči původnímu povrchu). Nejhlubší mikrokanál s hloubkou 820 nm vznikl při  $F_L = 1900$  W/cm<sup>2</sup> a rychlosti pohybu 180 μm/s, viz fialová barva na 3D mapě na Obr. 27c.



**Obr. 27** (a) Snímek mikrolinie vytvořené na skle PG2 pořízený optickým mikroskopem, (b) 3D snímek mikrolinie vzniklé na PG2 vytvořený pomocí DHM, (c) 3D mapa výšky mikrolinií jako funkce intenzity záření a rychlosti pohybu a (d) závislost výšky mikrolinie na intenzitě záření a obsahu  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  pro stejnou rychlost pohybu  $900 \mu\text{m/s}$  (čáry jsou pouze pro vedení očí).

Byl zjišťován i vliv chemického složení, tj. obsahu  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  na vznik mikrolinií. Bylo zjištěno, že výška mikrolinií rostla s rostoucím obsahem  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Maximální dosažená výška pro jednotlivá skla obsahující  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  byla:  $h_{\text{max}} = 670 \text{ nm}$  pro PBG1 ( $1200 \text{ W/cm}^2$  a  $1260 \mu\text{m/s}$ ) a dokonce  $h_{\text{max}} = 890 \text{ nm}$  pro sklo PBG3 ( $1370 \text{ W/cm}^2$  a  $360 \mu\text{m/s}$ ), viz Tab. 12. Rovněž při stejné použité rychlosti pohybu roste maximální výška vytvořené mikrolinie s rostoucím obsahem  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (Obr. 27d).

**Tab. 12** Maximální výška mikrolinií vytvořených za uvedených podmínek (rychlost pohybu vzorku a použitá intenzita záření ( $F_L$ )) pro studovaná skla PG2, PBG1 a PBG3 s uvedeným množstvím  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

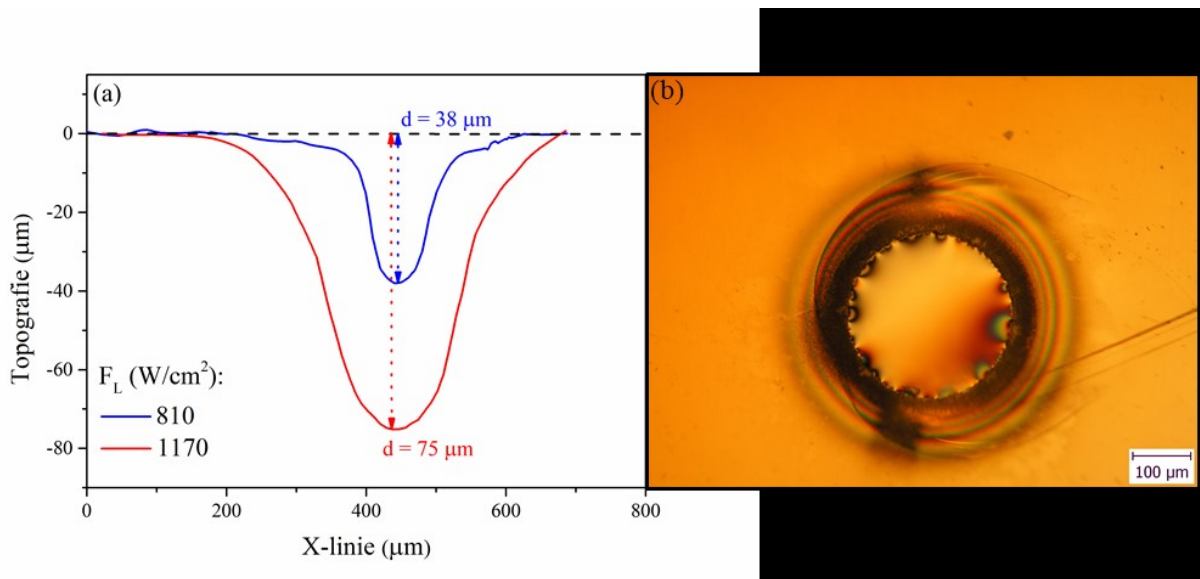
Vlastnost/materiál	PG2	PBG1	PBG3
x $\text{Bi}_2\text{O}_3$ (mol. %)	0	3,3	15,0
$h_{\text{max}}$ (nm)	510	670	890
Rychlost pohybu ( $\mu\text{m/s}$ )	900	1260	360
$F_L$ ( $\text{W/cm}^2$ )	1500	1200	1370

Mikrolinie byly charakterizovány pomocí EDX analýzy a nanoindentace. Expandované mikrolinie se při měření EDX chovají obdobně jako jednotlivé konvexní mikročočky, tzn. jejich chemické složení se osvitom nemění (Obr. 24b). Naopak mikrokanály (negativní výška) vykazují chování odlišné a chovají se podobně jako mikrokrátery, tj. jejich střed se ochuzuje o nejtěkavější složky bohaté na Pb či Bi, viz níže kapitola 3.2.2.4. Pokud se týká mechanických vlastností, hodnota nanoindentační tvrdosti pro mikrolinie byla porovnávána s hodnotou pro neosvětlený povrch a bylo zjištěno, že  $H_{\text{IND}}$  mikrolinií se snižuje osvitom podobně jako v případě mikročoček (Obr. 25). Na základě těchto výsledků je předpokládáno, že mikrolinie stejně jako mikročočky vznikají fototermálním mechanismem podobné povahy.

### 3.2.2.4 Fotoindukovaná tvorba a charakterizace mikrokráterů

Jak již bylo řečeno, v oblasti IV na Obr. 17a nedochází pro intenzity záření větší než  $1050 \text{ W/cm}^2$  v důsledku vyššího lokálního přehřátí k tvorbě mikročoček, ale vznikají mikrokrátery. Tvorba mikrokráterů byla pro porovnání zkoumána na binárním a ternárním skle, tzn. PG2 a PBG3. Pro studium tvorby mikrokráterů byl použit CW laser s  $\lambda = 447 \text{ nm}$ , expoziční čas  $60 \text{ s}$  a intenzity záření  $F_L$  do  $\approx 1200 \text{ W/cm}^2$ . Tato delší doba expozice byla použita pro zajištění tvorby mikrokráterů v dostatečně širokém rozmezí intenzit záření díky dostatečnému lokálnímu přehřátí osvětlené oblasti.

Vytvářené mikrokrátery byly nejprve charakterizovány především z pohledu jejich rozměrů. Hloubka mikrokráterů ( $d$ ) byla určována z 2D topografických profilů naměřených pomocí DHM ( $d < 10 \mu\text{m}$ ) či 3D digitálního optického mikroskopu ( $d > 10 \mu\text{m}$ , viz Obr. 28a). Průměr mikrokráterů ( $D_{\text{kráter}}$ ) byl získáván ze snímků pořízených optickým mikroskopem, viz ukázka snímku na Obr. 28b.



**Obr. 28** (a) 2D topografické profily používané pro určení hloubky mikrokráterů  $d$  získané pomocí 3D digitálního optického mikroskopu na binárním skle PG2 a (b) snímek mikrokráteru vytvořeného na ternárním skle PBG3 pořízený pomocí optického mikroskopu.

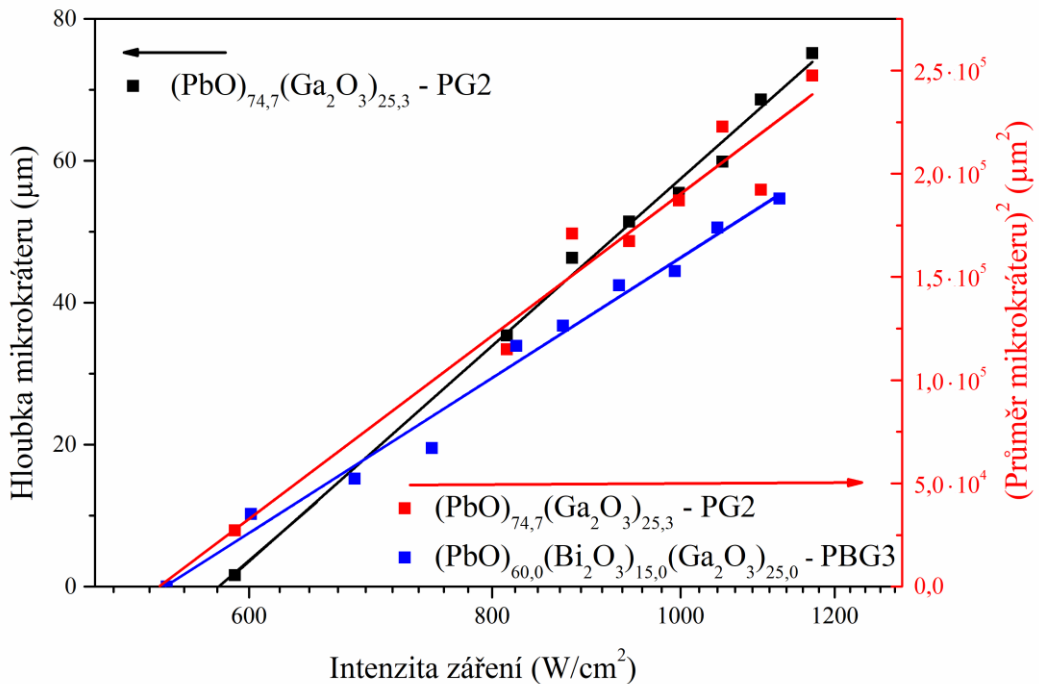
Závislosti obou určovaných rozměrů na intenzitě záření jsou uvedeny pro binární sklo PG2 na Obr. 29. Průměr i hloubka mikrokráterů se dle očekávání zvětšují se zvyšující se  $F_L$  v důsledku rostoucího přehřátí osvětlené oblasti a disipace tepla do okolí, které ovlivňují rychlost a množství odstraňovaného materiálu. Největší mikrokráter pozorovaný na binárním skle PG2 měl následující rozměry: hloubku  $d \approx 75 \mu\text{m}$  a průměr  $D_{\text{kráter}} \approx 500 \mu\text{m}$ . Obě získané závislosti byly rovněž použity ke stanovení prahové hodnoty intenzity potřebné pro tvorbu mikrokráterů ( $F_{\text{th, kráter}}$ ). V případě hloubky bylo pro určení  $F_{\text{th, kráter}}$  použito rovnice (28), ve které je pouze místo výšky mikročocky použita hloubka mikrokráteru. Při stanovení  $F_{\text{th, kráter}}$  z průměru mikrokráterů byla použita závislost  $D_{\text{kráter}}^2$  vs.  $\ln F_L$  [151] ve tvaru:

$$D_{\text{kráter}}^2 = 2w^2 \ln \frac{F_L}{F_{\text{th, kráter}}}, \quad (39)$$

kde  $w$  odpovídá teoretickému průměru použitého laserové záření a  $F_{\text{th, kráter}}$  se určí jako průsečík lineární části závislosti s osou  $x$ . Obě hodnoty  $F_{\text{th, kráter}}$  získané pomocí odlišných způsobů a použitých parametrů jsou v relativně dobré shodě ( $540$  vůči  $580 \text{ W/cm}^2$ ), viz Obr. 29.

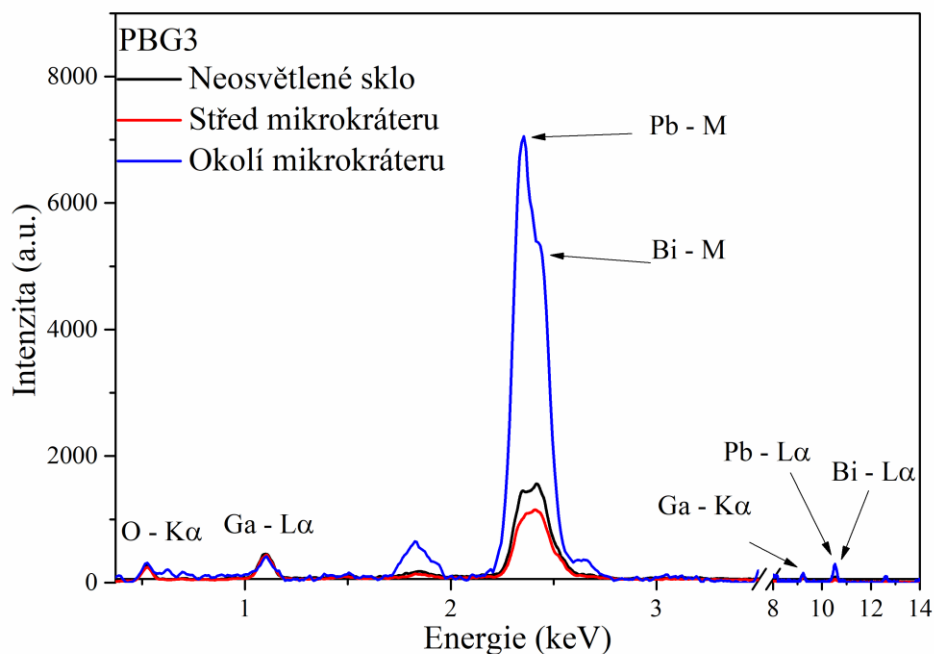
Tvorba mikrokráterů charakterizovaná parametrem  $F_{\text{th, kráter}}$  byla rovněž porovnána z pohledu vlivu chemického složení. Z Obr. 29 je patrné, že hodnota  $F_{\text{th, kráter}}$  je pro obě skla PG2 ( $(\text{PbO})_{74,7}(\text{Ga}_2\text{O}_3)_{25,3}$ ) a PBG3 ( $(\text{PbO})_{60,0}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{15,0}(\text{Ga}_2\text{O}_3)_{25,0}$ ) téměř stejná (s ohledem na experimentální chybu stanovení) a vliv chemického složení se tedy zdá být pro studovaná skla za daných experimentálních podmínek zanedbatelný, což je v souladu s literaturou [152-154]. Jako významnější faktory mající vliv na tvorbu mikrokráterů/prahové „poškození“ povrchu

vzorku se zdají být optické vlastnosti materiálu ve vztahu k vlnové délce používaného záření a také hrubost povrchu [153, 154].



**Obr. 29** Závislost hloubky a průměru mikrokráterů na intenzitě záření pro vzorky PG2 a PBG3. Přímký odpovídají lineárnímu proložení použitému pro určení  $F_{th, kráter}$ .

Vzniklé mikrokrátery byly charakterizovány pomocí EDX analýzy (Obr. 30 pro ternární sklo PBG3). Na rozdíl od mikročoček se chemické složení mikrokrátera a jeho okolí výrazně mění. Bylo pozorováno, že ve středu mikrokrátera dochází k významnému snížení intenzity signálu linií odpovídajících Pb a/nebo Bi. Naopak okolí mikrokráterů obsahuje větší množství Pb- a/nebo Bi-bohaté fáze v porovnání s chemickým složením neosvětleného povrchu, viz Obr. 30. Je předpokládáno, že pozorované změny chemického složení jsou spojeny s výrazným přehřátím osvětlené oblasti v důsledku termických vlastností skel (obecně špatný odvod tepla z místa osvitu do jeho okolí vlivem nižších hodnot tepelné vodivosti) a také s Gaussovým profilem intenzity používaného laseru. Materiál mikrokrátera je bodově přehříván na teploty, při kterých se přítomné Pb- a/nebo Bi-bohaté fáze vypařují v průběhu osvitu. Odstraněná fáze je následně deponována v okolí mikrokrátera a ochlazena při kontaktu s chladnějším povrchem. Podobné chování již bylo pozorováno při tvorbě mikrokráterů v rámci skelných systémů PbO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a BaO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, kde se složení středu mikrokráterů během osvitu ochuzovalo o Pb- či Ba-bohatou fázi [116].



**Obr. 30** Porovnání chemického složení středu mikrokráteru, jeho okolí a neosvětleného skla PBG3 pomocí EDX analýzy.

### 3.2.3 Souhrn

Byl studován vliv přídavku  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  na tvorbu různých mikroútvárů (zejména mikročočky, dále pak mikrokrátery a mikrolinie) na povrchu objemových skel  $(\text{PbO})_{75-x}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ga}_2\text{O}_3)_{25}$ , kde  $x = 0-29,8$  mol. %  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (PG2, PBG1-PBG5), pomocí přímého zápisu CW laserem ( $\lambda = 447$  nm).

Přídavek  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  příznivě ovlivňoval především prahovou hodnotu intenzity potřebnou pro tvorbu mikročoček  $F_{\text{th, čočka}}$ , která klesala s rostoucím obsahem  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  pro 0,5 s expozice z  $730 \text{ W/cm}^2$  (PG2) na  $350 \text{ W/cm}^2$  (PBG5). Jako nejzajímavější materiál pro potenciální optické aplikace se ze studované řady skel jeví sklo PBG2, které vykazovalo v porovnání s binárním PG2 podobné vlastnosti mikročoček jako výška či ohnisková vzdálenost při poloviční hodnotě  $F_{\text{th, čočka}}$ , tj. mikročočky lze vytvářet s použitím nižší intenzity záření.

Rostoucí koncentrace  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  rovněž pozitivně ovlivňovala výšku vytvářených mikrolinií. Naopak vliv chemického složení se zdál být zanedbatelný při tvorbě mikrokráterů, nejspíše v důsledku podobné kvality povrchu, optických a termických vlastností.

Vytvářené mikroútvary byly charakterizovány vhodnými technikami. U mikročoček byla prokázána jejich zobrazovací schopnost, což je důležité z hlediska jejich potenciálních aplikací. Mikročočky i mikrolinie vytvořené lokální termální expanzí materiálu vykazují stejnou strukturu a chemické složení a nižší mechanickou tvrdost v porovnání s neosvětleným

povrchem. Naopak při tvorbě mikrokráterů dochází k odstranění těkavé fáze materiálu z povrchu a jeho depozici v těsném okolí, což se projevuje výraznou změnou složení středu mikrokráteru vůči jeho okolí a neosvětlenému povrchu.

Jako mechanismus tvorby mikroútvárů na povrchu studovaných ternárních oxidových skel se obdobně jako u skel binárního systému předpokládá lokální termální přehřátí osvětlených oblastí, které bylo zjišťováno za použití teplotního modelu.

### 3.3 Fotoindukované změny na povrchu skel PbO-ZnO-CoO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

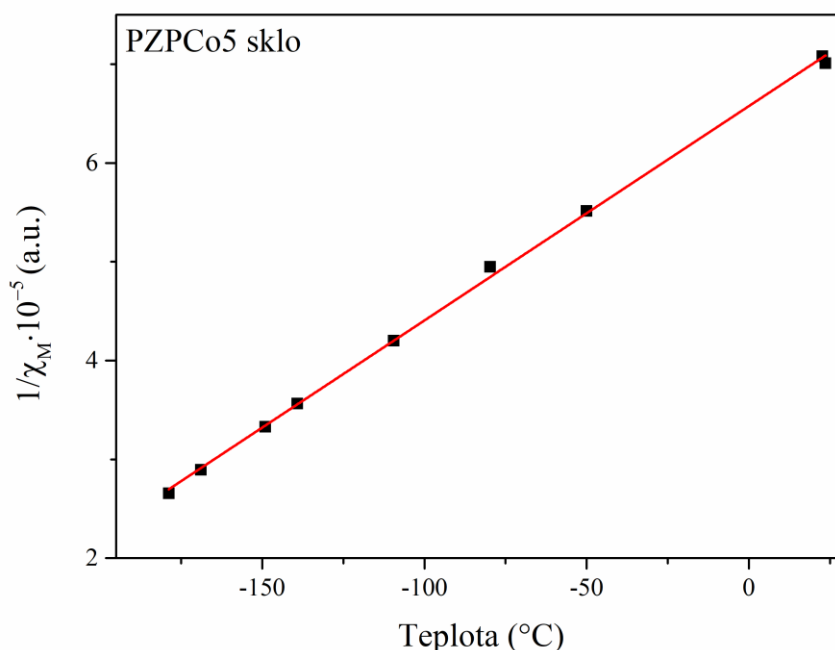
Fotoindukovaná tvorba mikroútvárů na povrchu skel binárního a ternárního systému byla prováděna pomocí přímého zápisu CW laserem ( $\lambda = 447$  nm). Energie použitých fotonů byla absorbována v oblasti Urbachovy hrany, tj. v oblasti krátkovlnné absorpční hrany.

Další část práce je věnována fotoindukované tvorbě mikroútvárů na povrchu skel v důsledku jiného absorpčního mechanismu, tj. pomocí absorpce záření na příměsově hladině vhodného iontu přechodného prvku vnášeného do skelné matrice neabsorbující ve viditelné části spektra. S cílem možnosti použití komerčně levnějšího a používanějšího CW laseru s  $\lambda = 532$  nm byly použity ionty Co<sup>2+</sup> zaručující absorpci záření na této vlnové délce a sklo PZPCo0 ((PbO)<sub>54,92</sub>(ZnO)<sub>10,04</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sub>35,04</sub>) bylo vybráno jako výchozí skelná matrice. Toto sklo má krátkovlnnou absorpční hranu daleko v UV oblasti, což zajišťuje přímý zápis laserem pouze pomocí příměsově hladiny. Zároveň toto sklo vykazuje díky vysokému obsahu Pb<sup>2+</sup> iontů v porovnání s běžnými fosfátovými skly zajímavé optické vlastnosti, jako je vysoký lineární a nelineární index lomu, při dosažení dobré chemické stability.

#### 3.3.1 Charakterizace připravených skel

Skla ((PbO)<sub>55</sub>(ZnO)<sub>10</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sub>35</sub>)<sub>100-x</sub>(CoO)<sub>x</sub>, x = 0-3,57 mol. % (PZPCo0-PZPCo5, Tab. 2) byla připravena a podobně jako v předchozích případech byly zkoumány jejich fyzikální vlastnosti důležité z hlediska interakce materiálů s použitým zářením.

Oxidační stav a koordinace přítomných Co<sup>n+</sup> iontů byly určovány pomocí magnetické susceptibility. Teplotní závislost magnetické susceptibility (Obr. 31) byla použita pro určení efektivního magnetického momentu přítomných iontů ( $\mu_{\text{eff}}$ ) podobně jako v [155]. Hodnoty  $\mu_{\text{eff}}$  se pro sklo s nejvyšším obsahem iontů Co<sup>n+</sup> (PZPCo5) nachází v teplotním rozmezí T = (-179)-24 °C v intervalu 4,75-5,19 B.M. (B.M. je Bohrov magneton), což odpovídá hodnotám pro Co<sup>2+</sup> ionty ve vysokospinovém oktaedrickém uspořádání [39]. Získané informace o oxidačním stavu a koordinaci Co<sup>2+</sup> iontů byly využity pro vysvětlení optických vlastností skel PZPCo1-PZPCo5.

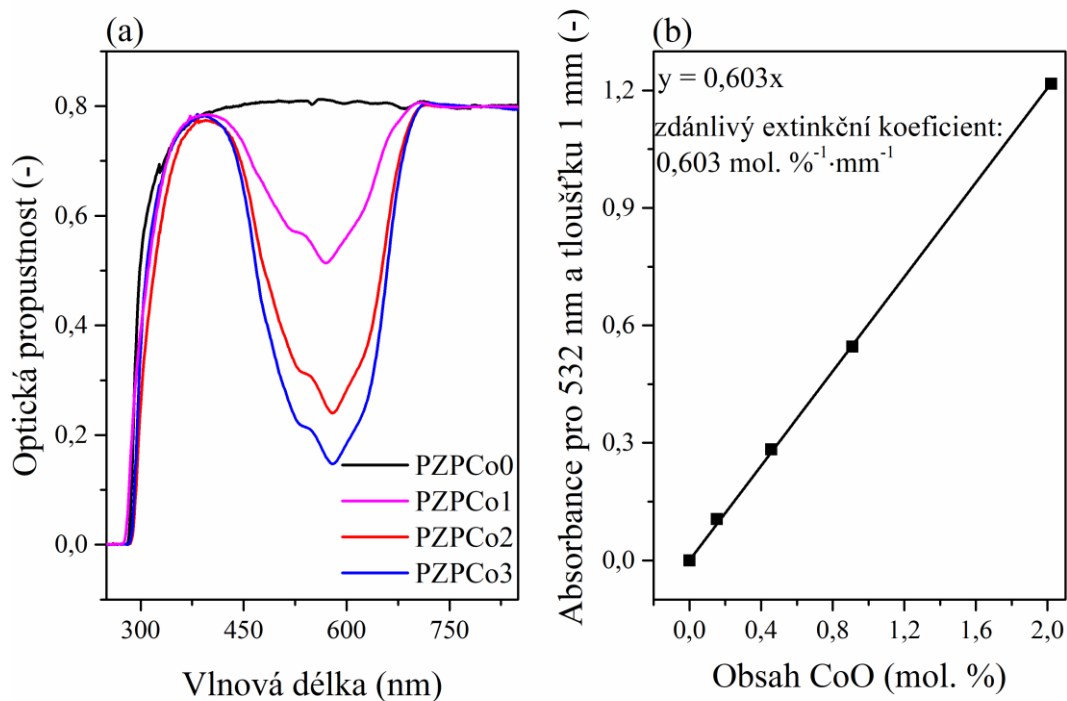


**Obr. 31** Teplotní závislost magnetické susceptibility ( $\chi_M$ ) použitá pro určení efektivního magnetického momentu iontů  $\text{Co}^{2+}$  ve skle PZPCo5.

Optické vlastnosti připravené sady skel byly určovány především pomocí spektrální závislosti optické propustnosti (Obr. 32). V případě skla PZPCo5 jsou optické vlastnosti vyjádřeny z důvodu příliš vysoké absorpce pomocí difúzní reflektance (Obr. 33). Z Obr. 32 je patrné, že sklo bez přítomnosti iontů  $\text{Co}^{2+}$  (PZPCo0) vykazuje konstantní optickou propustnost přes celou viditelnou oblast a jeho krátkovlnná absorpční hrana se nachází v UV oblasti ( $\approx 290$  nm). Přídavek  $\text{Co}^{2+}$  iontů příliš neovlivňuje pozici krátkovlnné absorpční hrany, avšak  $\text{Co}^{2+}$  ionty způsobují vlivem d-d přechodů absorpci záření v oblasti pokrývající téměř celou viditelnou oblast ( $\approx 410$ -700 nm), viz Obr. 32a. Ze získané spektrální závislosti optické propustnosti byla následně počítána hodnota absorpance pro  $\lambda = 532$  nm, která byla normalizovaná na tloušťku vzorku 1 mm. Z lineární závislosti takto určené absorpance na obsahu CoO byl ze směrnice určován zdánlivý extinkční koeficient pro  $\lambda = 532$  nm (Obr. 32b), který byl použit pro výpočet optické penetrační hloubky záření ( $d_p$ ) dle vztahu:

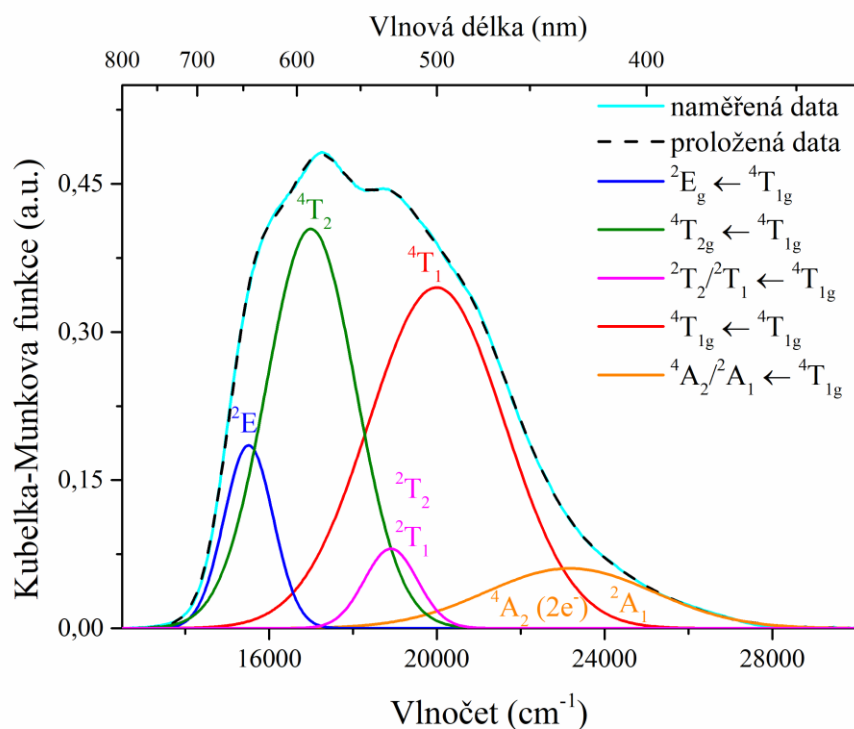
$$d_p = \frac{\log(e)}{C \cdot \bar{\epsilon}}, \quad (40)$$

kde  $e$  je Eulerovo číslo,  $C$  je množství CoO a  $\bar{\epsilon}$  je zdánlivý extinkční koeficient pro  $\lambda = 532$  nm. Hodnoty  $d_p$  klesají exponenciálně s rostoucím obsahem CoO, respektive  $\text{Co}^{2+}$  iontů, viz Tab. 13.



**Obr. 32** (a) Spektrální závislost optické propustnosti pro skla PZPCo0-PZPCo3 a (b) závislost absorbance při  $\lambda = 532$  nm (normalizované na tloušťku vzorku 1 mm) na obsahu CoO. Přímka znázorňuje lineární proložení experimentálních dat použité pro určení zdánlivého extinkčního koeficientu.

Pro vysvětlení absorpce pozorované ve viditelné oblasti skel obsahujících  $\text{Co}^{2+}$  ionty bylo provedeno rozložení obalové absorpční křivky na jednotlivé pásy, které byly přiřazeny příslušným elektronovým přechodům d-elektronů pomocí Tanabe-Suganových diagramů [39], viz Obr. 33.  $\text{Co}^{2+}$  ionty představují  $d^7$  systém. Základní energetickou hladinou je pro oktaedrické uspořádání v slabém ligandovém poli hladina  ${}^4T_{1g}$  (Obr. 33). Počet pozorovaných absorpčních pásů je pravděpodobně způsoben částečným porušením symetrie přítomných oktaedrů v důsledku Jahn-Tellerova jevu [39, 40].



**Obr. 33** Spektrální závislost absorpce pro sklo PZPCo5 vyjádřená pomocí Kubelka-Munkovy funkce včetně rozložení obalové absorpční křivky na jednotlivé pásy a jejich přiřazení daným elektronovým přechodům. Hladina  ${}^4T_{1g}$  je základní energetickou hladinou přítomných d-elektronů.

Hustota a termické vlastnosti ( $T_g$ , CTE) připravených skel byly rovněž určovány a jsou shrnuty v Tab. 13. Hustota skel se s přidavkem  $Co^{2+}$  iontů zvyšuje pouze nepatrně. Pro nízké koncentrace CoO došlo ke zvýšení  $T_g$ . Hodnota  $T_g$  dále monotónně roste s rostoucím obsahem CoO pro skla s obsahem od 0,45 do 3,57 mol. %, tj. pro skla PZPCo2-PZPCo5. Naopak hodnota CTE se prvním přidavkem  $Co^{2+}$  iontů (PZPCo1) do původní skelné matrice skokově snižuje o  $\approx 2$  ppm/K. S dalším rostoucím obsahem  $Co^{2+}$  iontů (PZPCo1-PZPCo5) se CTE pohybuje v rozmezí 14,6-15,2 ppm/K.

**Tab. 13** Stanovované vlastnosti studovaných skel PZPCo0-PZPCo5: hustota ( $\rho$ ), termické vlastnosti ( $T_g$ , CTE v rozmezí 100-300 °C) a optická penetrační hloubka záření s  $\lambda = 532$  nm ( $d_p$ ).

Parametr\materiál	PZPCo0	PZPCo1	PZPCo2	PZPCo3	PZPCo4	PZPCo5
x CoO (mol. %)	0	0,15	0,45	0,90	2,02	3,57
$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	5,54	5,56	5,56	5,57	5,59	5,63
$T_g$ (°C)	359	377	367	371	374	383
CTE (ppm/K)	16,7	14,6	14,9	15,2	14,7	14,8
$d_p$ pro 532 nm (mm)	-*	4,80	1,60	0,80	0,36	0,20

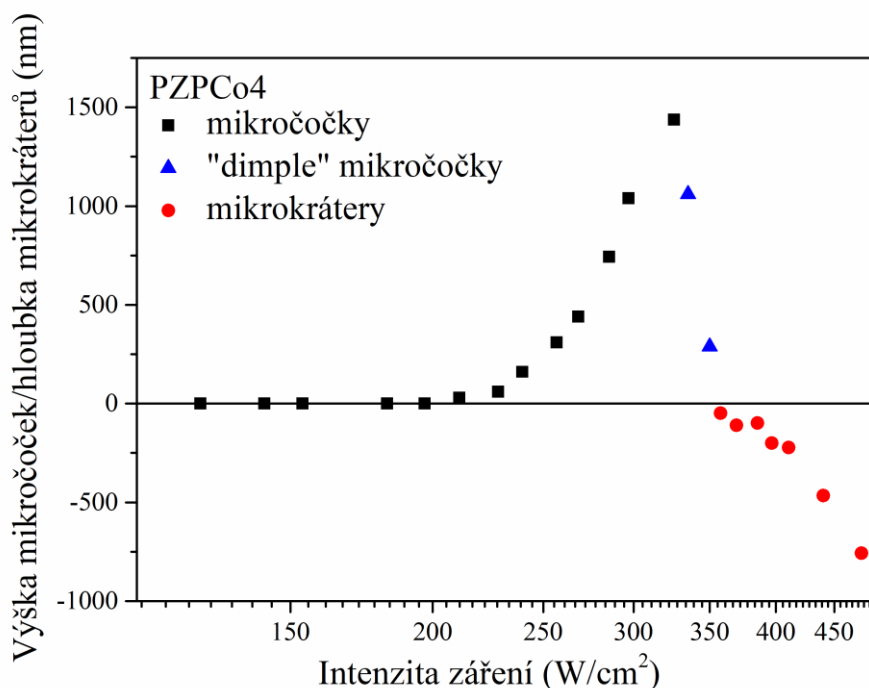
\*Záření o této vlnové délce není materiálem absorbováno.

### 3.3.2 Fotoindukovaná tvorba mikroútvárů na povrchu skel PbO-ZnO-CoO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Přímý zápis CW laserem s  $\lambda = 532$  nm (průměr paprsku  $\approx 50$   $\mu$ m) byl prováděn do všech připravených skel PZPCo0-PZPCo5 vyleštěných do optické kvality za použití intenzit záření  $F_L \approx 110-480$  W/cm<sup>2</sup> po dobu 60 s. Delší doba expozice v porovnání s předchozími studovanými skly (PG1-PG5 a PBG1-PBG5) byla použita především z důvodu nižších dostupných intenzit záření s  $\lambda = 532$  nm.

Fotoindukované změny povrchu nebyly pozorovány na sklech PZPCo0-PZPCo3. Příčinou absence fotoindukovaných změn u skla PZPCo0 je nepřítomnost centra absorbujícího ve viditelné oblasti. U skel PZPCo1-PZPCo3, která obsahují absorpční centra, tj. Co<sup>2+</sup> ionty, dochází k absorpci použitého záření. Množství CoO a tím i Co<sup>2+</sup> iontů je však relativně nízké, proto optická penetrační hloubka záření je velká v porovnání s tloušťkou vzorků ( $1,2 \pm 0,1$  mm). Díky tomu nedochází u vzorků PZPCo1-PZPCo3 vlivem použitého záření k dostatečnému lokálnímu přehřátí a tím k fotoindukovaným změnám povrchu, tzn. k tvorbě mikroútvárů.

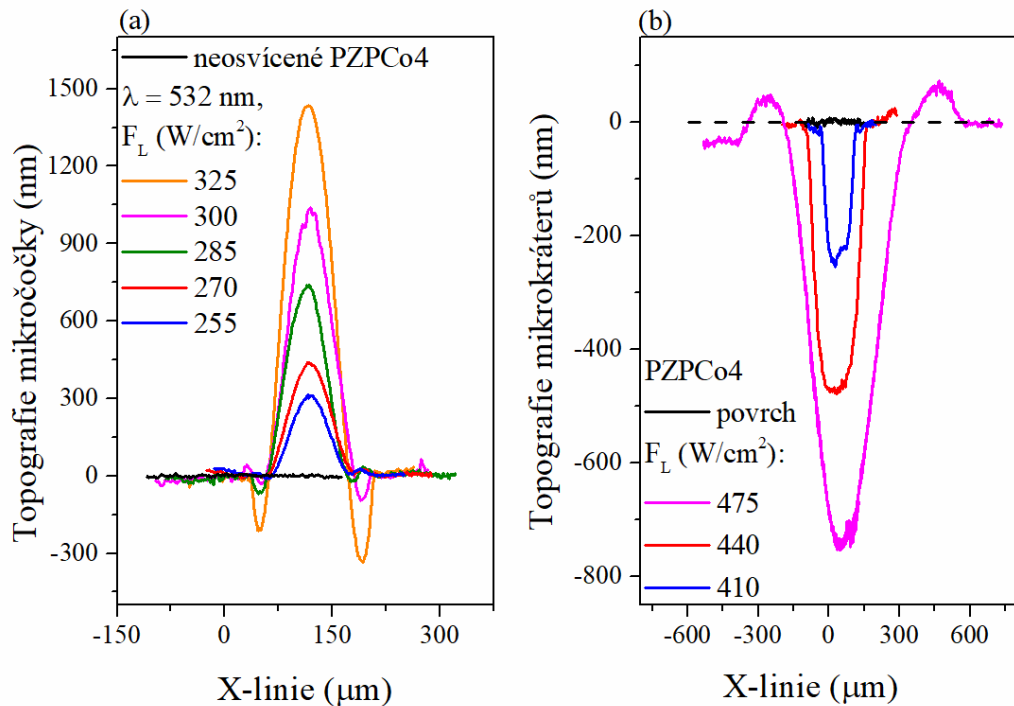
Fotoindukované jevy byly pozorovány pouze na povrchu dvou skel s nejvyšším obsahem Co<sup>2+</sup> iontů – PZPCo4 a PZPCo5, kde bylo záření zachyceno přibližně ve třetině či šestině tloušťky použitých vzorků, viz  $d_p$  v Tab. 13. V důsledku toho docházelo díky lokálnímu osvětlení k dostatečnému zvýšení teploty, což vedlo k tvorbě mikročoček či mikrokráterů, na které byla zaměřena tato část práce, viz Obr. 34 pro sklo PZPCo4. Z obrázku je patrné, že byla získána podobná závislost výšky mikročoček a hloubky mikrokráterů na intenzitě použitého záření jako na sklech binárního (PbO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) a ternárního systému (PbO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).



**Obr. 34** Průběh fotoindukovaných změn vyvolaných na povrchu skla PZPCo4 působením CW laseru s  $\lambda = 532$  nm v závislosti na použité intenzitě záření.

Po překročení určité intenzity záření docházelo nejprve k malé expanzi materiálu a následné tvorbě mikročoček, např. pro sklo PZPCo4 od  $F_L > 200$  W/cm<sup>2</sup>, viz Obr. 34. Z topografie vytvořených mikročoček získané pomocí DHM (Obr. 35a) je patrné, že výška vytvářených mikročoček závisí výrazně na intenzitě záření. Šířka se s rostoucí intenzitou záření nemění, avšak v důsledku částečné disipace tepla do okolí vlivem delší doby expozice 60 s je přibližně dvakrát větší než průměr použitého paprsku.

Mikrokrátery byly vytvářeny na skle PZPCo4 při době expozice 60 s intenzitami záření  $F_L > 350$  W/cm<sup>2</sup>. U mikrokráterů dochází s rostoucí intenzitou záření k výraznému odstraňování materiálu ve vertikálním i horizontálním směru v důsledku vysokého lokálního přehřátí materiálu spojeného s částečnou disipací tepla do okolí osvětlené oblasti. Šířka mikrokráterů se proto na rozdíl od mikročoček výrazně zvyšuje s rostoucí intenzitou záření. Hloubka mikrokráterů vykazuje stejný trend, viz Obr. 35b.



**Obr. 35** (a) Topografie mikročoček a (b) topografie mikrokráterů vytvářených na skle PZPCo4 v závislosti na použité intenzitě záření při době expozice 60 s.

Tvorba mikročoček a mikrokráterů byla rovněž porovnána z pohledu koncentrace CoO, respektive  $\text{Co}^{2+}$  iontů. Porovnávané parametry jsou shrnuty v Tab. 14. Je patrné, že u skla PZPCo4 je pro vytvoření mikročoček i mikrokráterů potřebná vyšší intenzita záření, tzv. prahová intenzita  $F_{\text{th}}$ . Pro mikročočky je tato hodnota u skla PZPCo5 o 21 rel. % nižší, v případě mikrokráterů pak o 23 rel. %. Na skle PZPCo4 vznikají výrazně vyšší mikročočky ( $h_{\text{max}}$  je téměř dvojnásobná, tzn.  $\approx 1440$  nm oproti 770 nm u skla PZPCo5). Naopak maximální hloubka vytvářených mikrokráterů v použitém rozsahu intenzit téměř nezávisí na množství  $\text{Co}^{2+}$  iontů.

Jako příčina vyšších hodnot prahových intenzit obou zkoumaných mikroútvárů pro sklo PZPCo4 je předpokládána kombinace  $T_g$  a  $d_p$ . Sklo PZPCo4 má sice mírně nižší hodnotu  $T_g$ , avšak téměř dvakrát vyšší hodnotu optické penetrační hloubky než sklo PZPCo5, viz Tab. 13. Dopadající záření je zachyceno ve větším objemu vzorku, což vede pro stejné použité intenzity záření k nižšímu přehřátí osvětlené oblasti v porovnání se sklem PZPCo5. Pro vyvolání fotoindukované tvorby pozorovaných mikroútvárů je proto zapotřebí použít u materiálu PZPCo4 vyšší intenzitu záření, aby byl větší objem materiálu ohříván na požadované teploty jejich tvorby. V případě tvorby mikrokráterů je zároveň vhodné poznamenat, že v porovnání s binárním sklem PG2 ( $(\text{PbO})_{74,7}(\text{Ga}_2\text{O}_3)_{25,3}$ ) a ternárním sklem PBG3 ( $(\text{PbO})_{60,0}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{15,0}(\text{Ga}_2\text{O}_3)_{25,0}$ ) závisí prahová intenzita záření pro mikrokrátery  $F_{\text{th, kráter}}$  na

obsahu CoO, respektive  $\text{Co}^{2+}$  iontů. Je předpokládáno, že příčinou může být odlišný absorpční mechanismus. V případě použití barevného centra, tj.  $\text{Co}^{2+}$  iontu, se výrazně mění optická penetrační hloubka záření a také vzdálenost mezi jednotlivými absorpčními centry, ze kterých se teplo přenáší do okolí. Naopak skla PG2 a PBG3 jsou v důsledku podobných optických vlastností a zápisu laserem do krátkovlnné absorpční hrany ohřívány podobným způsobem, což vede k podobným hodnotám  $F_{\text{th, kráter}}$  (Obr. 29).

Na druhou stranu nižší koncentrace  $\text{Co}^{2+}$  iontů a s ní související vyšší hodnota  $d_p$  pozitivně ovlivňuje výšku vytvářených mikročoček, přestože oba materiály mají srovnatelné hodnoty koeficientu teplotní roztažnosti CTE. Poměr maximální výšky mikročoček vytvořených na povrchu skel PZPCo4 a PZPCo5 je v dobré shodě s poměrem odpovídajících  $d_p$ , viz Tab. 13 a 14.

**Tab. 14** Vybrané parametry charakterizující tvorbu mikročoček a mikrokráterů na povrchu skel PZPCo4 a PZPCo5 působením CW laseru s  $\lambda = 532$  nm: prahová hodnota intenzity potřebná pro vznik mikročoček ( $F_{\text{th, čočka}}$ ) a mikrokráterů ( $F_{\text{th, kráter}}$ ) a maximální výška vzniklých mikročoček ( $h_{\text{max}}$ ) a hloubka mikrokráterů ( $d_{\text{max}}$ ).

Parametr\Materiál	PZPCo4	PZPCo5
$F_{\text{th, čočka}}$ ( $\text{W}/\text{cm}^2$ )	240	190
$h_{\text{max}}$ (nm)	1440	770
$F_{\text{th, kráter}}$ ( $\text{W}/\text{cm}^2$ )	375	290
$d_{\text{max}}$ (nm)	760	740

### 3.3.3 Charakterizace mikročoček

V rámci práce bylo hlavním cílem především studium tvorby a charakterizace mikročoček, proto byly i mikročočky vytvořené na těchto sklech charakterizovány z pohledu potenciální aplikace, tzn. jejich zobrazovací schopnosti a určení hodnoty lineárního indexu lomu.

V Tab. 15 jsou uvedeny vybrané parametry charakterizující mikročočky z lineární části závislosti  $h$  vs.  $\ln F_L$  pro sklo PZPCo4. Parametry byly získávány stejným způsobem jako v kapitole 3.1.4. V prvním přiblížení byl zároveň pro výpočet ohniskové vzdálenosti  $f$  použit lineární index lomu získaný přepočtem z optické propustnosti materiálu při  $\lambda = 800$  nm [156]:

$$n_0(800) = \frac{1}{T^{\text{opt}}(800)} + \left[ \left( \frac{1}{T^{\text{opt}}(800)} \right)^2 - 1 \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (41)$$

kde  $T^{\text{opt}}(800)$  je optická propustnost pro  $\lambda = 800$  nm a  $n_0(800)$  je lineární index lomu na této vlnové délce. Je patrné z rovnice (31), že vzhledem k vypočtené hodnotě  $n_0 = 2,0$  jsou hodnoty

$r_c$  a  $f$  totožné. Zároveň je vidět, že hodnoty obou parametrů klesají s rostoucí použitou intenzitou záření v důsledku zvyšování výšky mikročoček. Při porovnání získaných parametrů pro sklo PZPCo4 se skly binárního a ternárního systému, např. PG2 a PBG2, jsou oba parametry  $r_c$  a  $f$  nižší pro podobně vysoké mikročočky. Příčinou je výrazně nižší průměr mikročoček vzniklých na skle PZPCo4 vlivem nižšího průměru použitého záření.

U vytvořených mikročoček byl zároveň u skla PZPCo4 zjišťován jejich lineární index lomu. Pro určení lineárního indexu lomu v místě mikročočky byl podobně jako v předchozích případech použit Lorentz-Lorenzův vztah, viz kapitola 3.2.2.2., a bylo v prvním přiblížení zjištěno, že  $n_0$  mikročočky je  $\approx 1,98$ . Pozorovaná  $\Delta n_0$  vůči neosvětlenému povrchu je tedy porovnatelná se změnou pozorovanou na skle binárního (PG2) a ternárního systému (PBG2).

**Tab. 15** Parametry charakterizující mikročočky vzniklé při různých intenzitách záření ( $F_L = 255-325 \text{ W/cm}^2$ ) na skle PZPCo4: výška ( $h$ ), průměr ( $D_{\text{čočka}}$ ), poloměr křivosti ( $r_c$ ) a ohnisková vzdálenost ( $f$ ).

$F_L \text{ (W/cm}^2\text{)}$	$h \text{ (}\mu\text{m)}$	$D_{\text{čočka}} \text{ (}\mu\text{m)}$	$r_c \text{ (mm)}$	$f \text{ (mm)}$
255	0,31	103	4,3	4,3
270	0,44	117	3,9	3,9
285	0,74	110	2,0	2,0
300	1,04	121	1,8	1,8
325	1,44	111	1,1	1,1

### 3.3.4 Souhrn

Byl zkoumán vliv přídavku  $\text{Co}^{2+}$  iontů na tvorbu mikroútvárů na povrchu objemových skel  $((\text{PbO})_{55}(\text{ZnO})_{10}(\text{P}_2\text{O}_5)_{35})_{100-x}(\text{CoO})_x$ ,  $x = 0-3,57 \text{ mol. \%}$  (označeno jako PZPCo0-PZPCo5), pomocí CW laseru s  $\lambda = 532 \text{ nm}$ .  $\text{Co}^{2+}$  ionty sloužily jako vhodné barevné centrum umožňující absorpci použitého záření.

Připravené vzorky byly nejprve charakterizovány vhodnými technikami. Pomocí magnetické susceptibility byla určena oktaedrická vysokospinová koordinace  $\text{Co}^{2+}$  iontů. Tyto ionty zároveň způsobovaly vlivem přechodů d-elektronů výraznou absorpci pokrývající téměř celou viditelnou oblast spektra ( $\lambda \approx 410-700 \text{ nm}$ ).

Vlivem použitého záření s  $\lambda = 532 \text{ nm}$  nedocházelo k tvorbě mikroútvárů na povrchu skel PZPCo0-PZPCo3 pravděpodobně v důsledku nedostatečného lokálního zvýšení teploty. Pro skla s vyšší koncentrací  $\text{Co}^{2+}$  iontů, tj. PZPCo4 a PZPCo5, se podařilo mikročočky i mikrokrátery vytvořit. Z uvedené sady skel se pro tvorbu mikročoček zdá být optimální sklo PZPCo4 (2,02 mol. % CoO). Uvedené sklo má sice vyšší prahovou hodnotu  $F_{\text{th, čočka}}$ , kvůli

čemuž musí být pro tvorbu mikročoček použito záření o vyšší intenzitě, avšak zároveň jsou vytvořené mikročočky téměř dvojnásobně vyšší, což vede k nižší ohniskové vzdálenosti umožňující zaostřit obraz na kratší vzdálenost.

V případě tvorby mikrokráterů při použití barevných center ( $\text{Co}^{2+}$  ionty) dochází k ovlivnění prahové hodnoty jejich tvorby  $F_{\text{th, kráter}}$ , avšak maximální hloubka připravených mikrokráterů je prakticky stejná za použitých experimentálních podmínek. Při zachování daných podmínek je proto pro tvorbu mikrokráterů vhodnější sklo PZPCo5 s nižší hodnotou  $F_{\text{th, kráter}}$ . Mikrokrátery mohou být rovněž použity jako pasivní elementy pro různé optické aplikace včetně konkávních čoček.

### 3.4 Fotoindukované změny viskózního toku objemových vzorků skel s odlišnými mechanismy absorpce

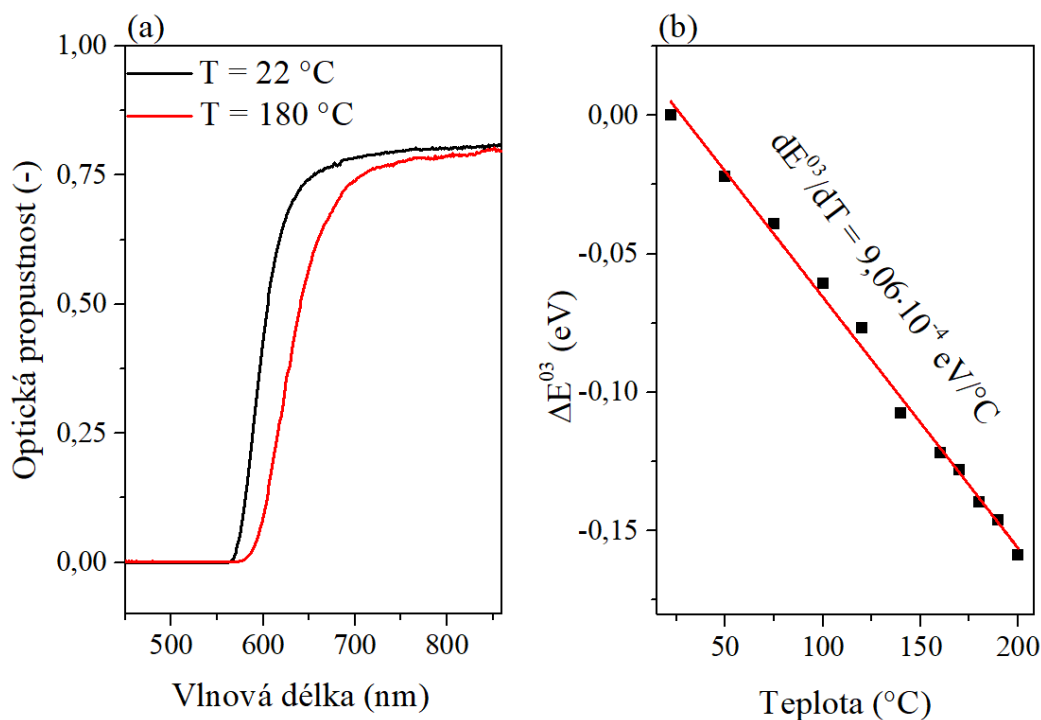
V další části práce byly zkoumány fotoindukované změny viskózního toku, protože by mohly souviset s fotoindukovanou tvorbou mikroútvárů na povrchu některých skel [3]. Zároveň znalosti vlivu záření na změnu viskózního toku v kombinaci se znalostmi lokálního ohřevu materiálu by mohly umožnit lepší pochopení mechanismu vzniku těchto mikroútvárů.

Fotoindukované změny viskózního toku byly zkoumány pomocí termomechanického analyzátoru penetrační metodou, kdy při použitím experimentálním uspořádání působí záření a přítlačná síla na stejném místě vzorku ve stejném směru. Byl měřen viskózní tok při působení přítlačné síly 500 mN při teplotách v blízkosti  $T_g$  a porovnávány jeho změny způsobené osvitem. Pro studium byly použity tři skelné materiály s rozdílnou strukturou a vlastnostmi. Prvním sklem je  $As_2S_3$ , který je známý pro svoji výraznou fotocitlivost včetně fotoindukovaných změn viskózního toku. Proto bylo sklo  $As_2S_3$  použito jako modelový systém, který umožňoval určit základní parametry ovlivňující fotoindukované změny viskózního toku a získané výsledky ověřit porovnáním dat s literaturou, např. [3, 4]. Jako další byla použita dvě fosfátová skla z již zmíněné a studované řady, a to bez  $Co^{2+}$  iontů (PZPCo0) a s obsahem  $Co^{2+}$  iontů (PZPCo5), viz Tab. 13. Sklo bez  $Co^{2+}$  iontů (PZPCo0) bylo vybráno pro potvrzení předpokladu, že příčinou pozorovaných fotoindukovaných změn v uvedené sadě skel jsou ionty  $Co^{2+}$ . Zároveň při porovnání skla PZPCo5 obsahujícího  $Co^{2+}$  ionty s chalkogenidovým sklem  $As_2S_3$  je možné zkoumat také vliv rozdílného absorpčního mechanismu a struktury na fotoindukované změny viskózního toku.

#### 3.4.1 Fotoindukované změny viskózního toku ve skle $As_2S_3$

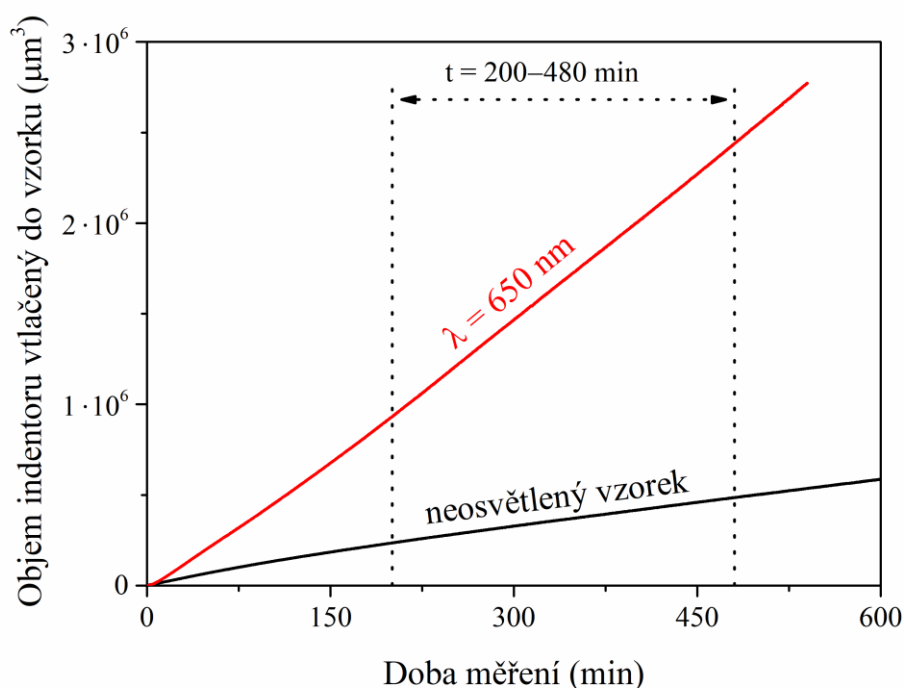
Pro studium fotoindukovaných změn viskózního toku bylo potřeba připravené objemové sklo  $As_2S_3$  charakterizovat především z pohledu optických vlastností, které určovaly výběr laserů vhodných pro osvit při použitých teplotách měření.

Spektrální závislost optické propustnosti skla  $As_2S_3$  pro  $T = 22$  a  $180$  °C je znázorněna na Obr. 36a. Dle očekávání se krátkovlnná absorpční hrana posouvá s rostoucí teplotou k delším vlnovým délkám. Ze získaných experimentálních dat byla vypočtena hodnota  $E^{03}$  odpovídající  $\alpha = 1000$   $cm^{-1}$ . Teplotní závislost  $\Delta E^{03}$  včetně změny  $dE^{03}/dT$  je uvedena na Obr. 36b. Hodnota  $E^{03}$  pro  $T = 178$  °C použitou převážně ke studiu fotoindukovaných změn viskózního toku  $As_2S_3$  odpovídá  $\approx 2,25$  eV.



**Obr. 36** (a) Spektrální závislost optické propustnosti objemového vzorku skla  $\text{As}_2\text{S}_3$  při  $T = 22$  a  $180$  °C a (b) teplotní závislost  $\Delta E^{03}$ .

Vliv záření na viskózní tok objemového vzorku skla  $\text{As}_2\text{S}_3$  je znázorněn na Obr. 37 pro  $\lambda = 650$  nm. Pro hodnocení viskózního toku a jeho změn způsobených zářením byla jako parametr používána penetrační rychlost ( $v_{\text{ind}}$ ), která byla určena jako změna vtlačeného objemu indentoru do povrchu vzorku za časovou jednotku v časovém intervalu 200-480 min, více viz 2.5.1. Pro porovnání vlivu záření je používán poměr mezi penetračními rychlostmi pro měření s osvětlením a bez osvětlení, proto parametr  $v_{\text{ind}}$  je nahrazen označením  $v_{\text{ind}}^{\text{dark}}$  pro rychlost penetrace při měření bez osvětlení a  $v_{\text{ind}}^{\text{ill}}$  při měření s osvětlením. Je patrné, že viskózní tok vyjádřený penetrační rychlostí indentoru se působením záření s  $\lambda = 650$  nm zvyšuje vůči viskóznímu toku neosvětleného vzorku při stejné teplotě ( $T = 178$  °C). Penetrační rychlost se tedy působením záření zvyšuje z  $890$  na  $5370 \mu\text{m}^3/\text{min}$  pro  $T = 178$  °C (Obr. 37).



**Obr. 37** Porovnání časové závislosti objemu indentoru vtlačeného do vzorku pro měření bez a s osvětlením ( $\lambda = 650 \text{ nm}$ ,  $F_L = 2,2 \text{ W/cm}^2$ ) na skle  $\text{As}_2\text{S}_3$  při  $T = 178 \text{ }^\circ\text{C}$  při použití přítláčkové síly  $500 \text{ mN}$ .

Pro lepší pochopení vlivu záření na viskózní tok byly následně na modelovém skle  $\text{As}_2\text{S}_3$  zkoumány základní parametry ovlivňující tento jev (např. energie fotonů, intenzita záření, teplota apod.).

### 3.4.1.1 Vliv energie fotonů

Jako jeden z parametrů ovlivňujících fotoindukovanou změnu viskózního toku byla zkoumána energie fotonů. Na základě výše popsaných optických vlastností (Obr. 36) byly vybrány čtyři různé lasery: (i)  $\lambda = 405 \text{ nm}$ ,  $E^{\text{ph}} = 3,06 \text{ eV}$ ,  $F_L = 1,0 \text{ W/cm}^2$ ; (ii)  $\lambda = 532 \text{ nm}$ ,  $E^{\text{ph}} = 2,33 \text{ eV}$ ,  $F_L = 1,7 \text{ W/cm}^2$ ; (iii)  $\lambda = 650 \text{ nm}$ ,  $E^{\text{ph}} = 1,91 \text{ eV}$ ,  $F_L = 2,2 \text{ W/cm}^2$  a (iv)  $\lambda = 808 \text{ nm}$ ,  $E^{\text{ph}} = 1,53 \text{ eV}$ ,  $F_L = 2,0 \text{ W/cm}^2$ .

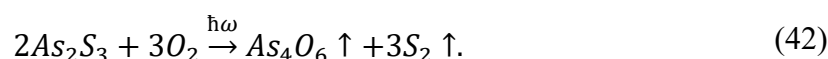
Získané výsledky penetračních rychlostí  $v_{\text{ind}}^{\text{dark}}$ ,  $v_{\text{ind}}^{\text{ill}}$  a jejich poměru  $v_{\text{ind}}^{\text{ill}}/v_{\text{ind}}^{\text{dark}}$  jsou pro  $T = 178 \text{ }^\circ\text{C}$  shrnuty v Tab. 16. Zvýšení penetračních rychlostí vlivem osvětlení bylo pozorováno při použití všech vlnových délek.

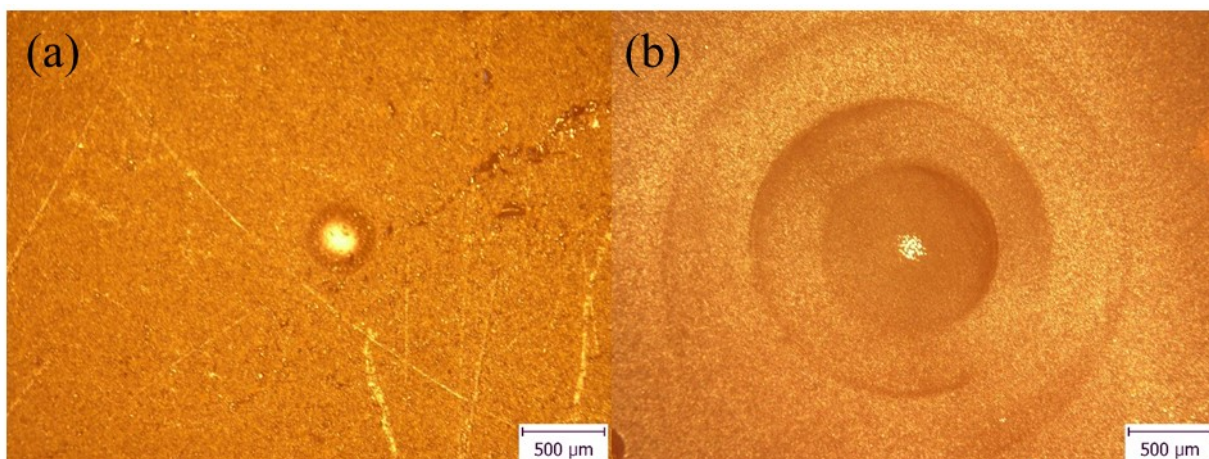
**Tab. 16** Vlastnosti použitých zdrojů záření (vlnová délka ( $\lambda$ ), energie fotonů ( $E^{ph}$ )) a parametry používané pro hodnocení viskózního toku a jeho fotoindukovaných změn v časovém intervalu 200-480 min (penetrační rychlost při měření bez osvitů  $v_{ind}^{dark}$  a při měření s osvitěním  $v_{ind}^{ill}$  a jejich poměr  $v_{ind}^{ill}/v_{ind}^{dark}$ ) při  $T = 178$  °C pro sklo  $As_2S_3$  ( $E^{03} \approx 2,25$  eV).

$\lambda$ (nm)	$E^{ph}$ (eV)	$v_{ind}^{dark}; v_{ind}^{ill}$ ( $\mu m^3/min$ )	$v_{ind}^{ill}/v_{ind}^{dark}$ (-)
Neosvětlený vzorek	-	890	-
405	3,06	3690*	4,1*
532	2,33	1890	2,1
650	1,91	5370	6,0
808	1,53	1530	1,7

\*Nejedná se o skutečné fotoindukované změny viskózního toku, viz text níže.

Při použití záření s  $\lambda = 405$  nm bylo pro sklo  $As_2S_3$  pozorováno relativně vysoké zvýšení penetrační rychlosti. Po ukončení měření viskózního toku při působení zmíněného záření však byly v místech osvitů detekovány pomocí optického mikroskopu kromě běžného důlku vytvořeného pomocí indentoru (Obr. 38a) výrazné soustředné kruhy, které připisujeme fotooxidaci  $As_2S_3$  (Obr. 38b). Proto je v tomto případě zvýšení penetrační rychlosti označováno pouze jako zdánlivé. Při této vlnové délce je pro  $As_2S_3$  při dané teplotě energie fotonů  $E^{ph} \gg$  optická šířka zakázaného pásu vyjádřená jako  $E^{03}$ . V důsledku toho zřejmě dochází vlivem osvitů k přetržení kovalentních vazeb As-S a tím k lokální fotooxidaci povrchu za vzniku  $As_2O_3$  a  $S_2$  [122, 157], viz rovnice (42) navržená v práci [157]. Tvorba těchto sloučenin je pravděpodobně příčinou vzniklých soustředných kruhů projevujících se zdánlivým zvýšením penetrační rychlosti během penetrace indentoru do vzorku.





**Obr. 38** (a) Snímek povrchu  $\text{As}_2\text{S}_3$  obsahující důlek vytvořený působením indentoru po měření penetrační metodou bez osvitů po dobu 5000 minut a (b) snímek soustředných kruhů vytvářených na povrchu skla  $\text{As}_2\text{S}_3$  působením záření s  $\lambda = 405$  nm po dobu 540 minut. Obě měření probíhala při  $T = 178$  °C za použití přítlakové síly 500 mN.

Použití zbývajících vlnových délek spojených s nižší energií fotonů již vedlo ke skutečnému zvýšení viskózního toku skla  $\text{As}_2\text{S}_3$  při  $T = 178$  °C. Největší změny vyvolávalo záření s  $E^{\text{ph}}$  mírně nižší než  $E^{03}$  ( $v_{\text{ind}}^{\text{ill}}/v_{\text{ind}}^{\text{dark}} = 6,0$  pro  $\lambda = 650$  nm). Záření s  $E^{\text{ph}}$  mírně vyšší než  $E^{03}$  ( $\lambda = 532$  nm) vyvolávalo pouze mírně vyšší zvýšení viskózního toku, vyjádřeného penetrační rychlostí, v porovnání se zářením s  $E^{\text{ph}}$  výrazně nižší než  $E^{03}$  ( $\lambda = 808$  nm), viz Tab. 16.

Příčinou pozorovaného chování by nejspíše mohla být rozdílná hodnota absorpčního koeficientu určující také optickou penetrační hloubku záření, s tím že je zároveň zapotřebí vzít v úvahu jevy spojené s absorpcí záření v různých částech krátkovlnné absorpční hrany.

Při použití záření s  $\lambda = 650$  nm ( $E^{\text{ph}} = 1,91$  eV) dochází k absorpci záření v oblasti tzv. Urbachovy hrany materiálu. V této oblasti dochází při absorpci záření k přeskokům elektronů mezi lokalizovanými stavy v blízkosti valenčního a vodivostního pásu a těmito pásy. Odpovídající absorbovaná energie je tedy postačující k praskání a zeslabování různých slabších vazebných interakcí (např. Van der Waalsovy vazby apod.) přítomných ve skle či k tvorbě nabitých defektů [3, 125, 130], které mohou způsobovat lepší klouzání strukturních jednotek vůči sobě. Záření s  $\lambda = 650$  nm má při  $T = 178$  °C v  $\text{As}_2\text{S}_3$  téměř optimální optickou penetrační hloubku (řádově stovky až tisíce mikrometrů) vůči tloušťce vzorku ( $\approx 1$  mm). Světlem je proto ovlivněna prakticky celá tloušťka vzorku, což nejspíše způsobuje největší pozorované fotoindukované změny viskózního toku.

Při použití záření s energií fotonů  $E^{\text{ph}} \ll E^{03}$  ( $\lambda = 808$  nm) je záření spíše absorbováno v rámci chvostu krátkovlnné absorpční hrany. Optická penetrační hloubka záření je řádově desítky centimetrů a rovněž  $E^{\text{ph}}$  je nižší. V důsledku toho je ve vzorku s tloušťkou  $\approx 1$  mm

ovlivněno a narušeno výrazně méně slabých vazebných interakcí či defektů, a proto je pozorované zvýšení viskózního toku výrazně nižší v porovnání se zářením s  $\lambda = 650$  nm.

Pokud se týká záření s energií fotonů  $E^{\text{ph}}$  mírně vyšší než  $E^{03}$ , absorbovaná energie je již postačující i k praskání některých kovalentních vazeb. Záření s touto energií je však v důsledku nízké optické penetrační hloubky (řádově do jednotek mikrometrů) absorbováno pouze v malé hloubce pod povrchem vzorku, což pravděpodobně vede k pouze malému pozorovanému zvýšení viskózního toku (poměr  $v_{\text{ind}}^{\text{ill}}/v_{\text{ind}}^{\text{dark}}$  je pouze 2,1), viz Tab. 16.

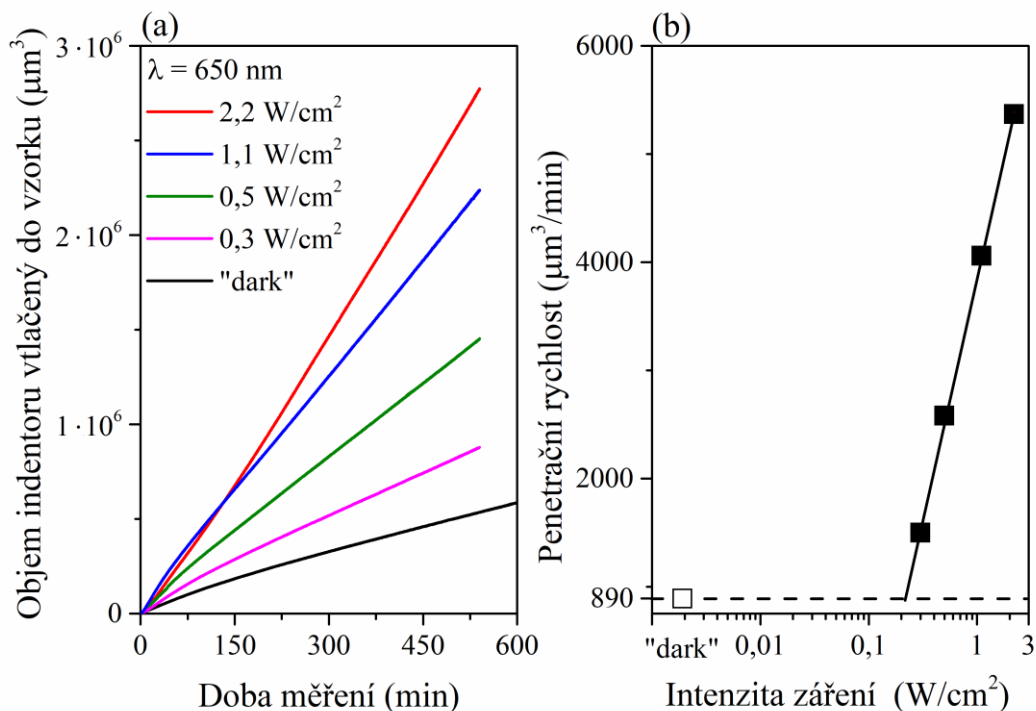
Na základě nejvyšší pozorované rychlosti penetrace bylo pro následné zkoumání dalších parametrů ovlivňujících fotoindukované změny viskózního toku používáno záření s  $\lambda = 650$  nm.

#### 3.4.1.2 Vliv intenzity záření

Intenzita záření byla zkoumána jako další parametr mající vliv na fotoindukované změny viskózního toku. Pro zkoumání bylo použito již zmiňované záření s  $\lambda = 650$  nm o různých intenzitách v rozmezí  $F_L = 0,3-2,2$  W/cm<sup>2</sup> při  $T = 178$  °C.

Všechny použité intenzity záření vedly ke zvýšení penetrační rychlosti v porovnání s neosvětleným vzorkem (Obr. 39). Například při nejnižší použité intenzitě  $F_L = 0,3$  W/cm<sup>2</sup> docházelo ke zvýšení penetrační rychlosti 1,7x z 890 na 1500  $\mu\text{m}^3/\text{min}$ . Získaná závislost  $v_{\text{ind}}^{\text{ill}}$  na  $F_L$  v logaritmické škále byla obdobně jako v případě mikročoček či mikrokráterů použita ke stanovení prahové hodnoty intenzity potřebné pro vyvolání fotoindukovaných změn viskózního toku ( $F_{\text{th}, \eta}$ ). Uvedený parametr představuje prahovou hodnotu intenzity záření, kdy vyšší hodnoty intenzity záření již vyvolávají fotoindukované změny viskózního toku vůči viskóznímu toku neosvětleného vzorku.

V tomto případě byl parametr  $F_{\text{th}, \eta}$  určen jako intenzita záření, při které se penetrační rychlost ještě rovná 890  $\mu\text{m}^3/\text{min}$ , tzn. stejné hodnotě jako je penetrační rychlost neosvětleného vzorku, viz přerušovaná čára na Obr. 39b. Pro  $\text{As}_2\text{S}_3$  byla pro  $T = 178$  °C určena hodnota parametru  $F_{\text{th}, \eta} \approx 0,2$  W/cm<sup>2</sup>.



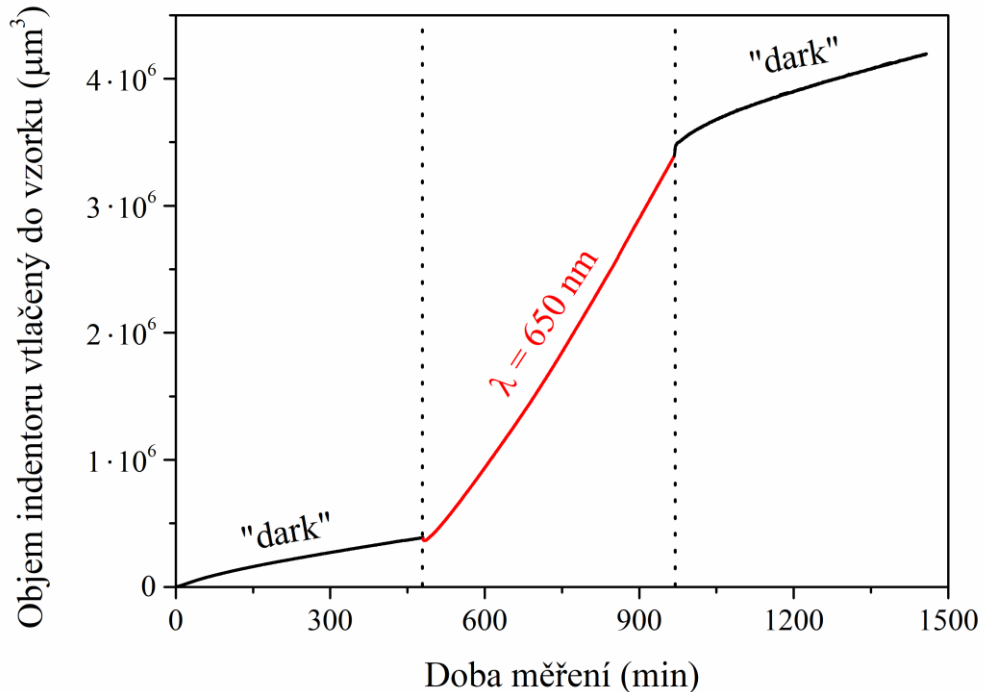
**Obr. 39** (a) Časová závislost objemu indentoru vtlačeného do povrchu vzorku pro různé intenzity záření a (b) závislost penetrační rychlosti na intenzitě použitého záření pro sklo  $\text{As}_2\text{S}_3$  při  $T = 178 \text{ }^\circ\text{C}$  a přítlačné síle 500 mN. Prázdný bod („dark“) a jím procházející přerušovaná čára odpovídají penetrační rychlosti pro neosvětlený vzorek, plné body jsou penetrační rychlosti pro vzorky osvětlené různými intenzitami a přímka prokládající plné body byla použita pro určení prahové hodnoty intenzity pro vyvolání fotoindukovaných změn viskózního toku  $F_{\text{th}, \eta}$ .

### 3.4.1.3 Vliv záření na cyklická měření viskózního toku a dilatometrická měření

Pro lepší pochopení povahy pozorovaných fotoindukovaných změn byla pomocí modifikovaného TMA prováděna cyklická měření viskózního toku a také zkoumán vliv záření na tvar dilatometrických křivek.

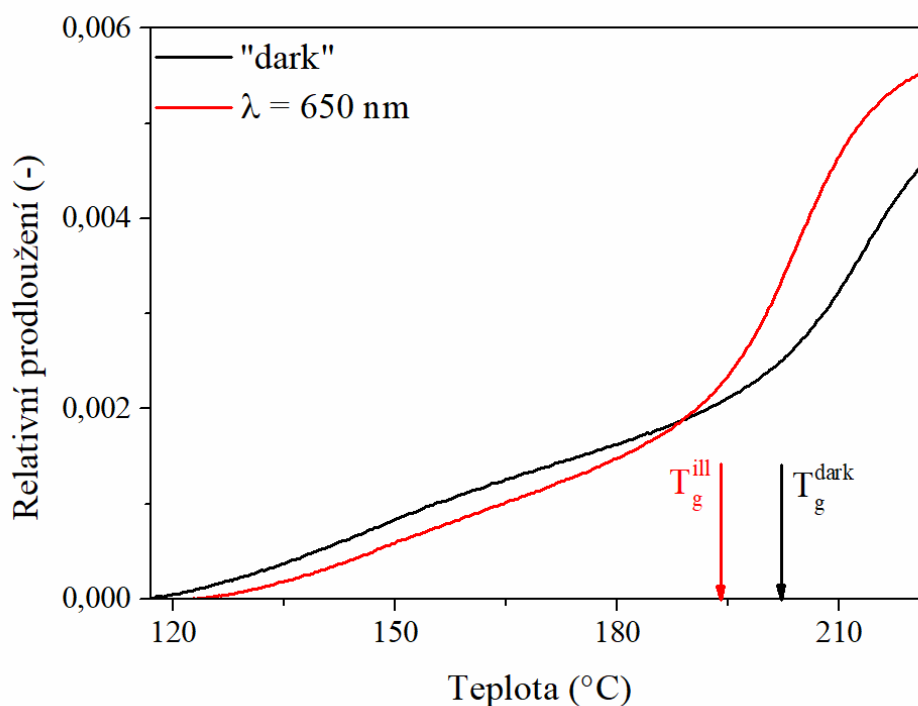
Cyklická měření viskózního toku byla prováděna při teplotě  $178 \text{ }^\circ\text{C}$  penetrační metodou za použití vždy stejné přítlačné síly 500 mN následujícím způsobem: (i) měření bez osvit (dále značeno jako „dark“), (ii) při osvitě zářením s  $\lambda = 650 \text{ nm}$  ( $F_L = 2,2 \text{ W/cm}^2$ ) a (iii) opět měření bez osvit („dark“). Získané výsledky cyklických měření jsou uvedeny na Obr. 40. Je zřejmé, že osvit ( $\lambda = 650 \text{ nm}$ ) způsobuje okamžitě po zapnutí laseru zvýšení viskózního toku, což se projeví zvýšením penetrační rychlosti. Následné vypnutí laseru vede k opačnému efektu, kdy okamžitě dochází ke snížení penetrační rychlosti. Penetrační rychlosti v obou krocích bez osvit („dark“) jsou zároveň velmi podobné i s ohledem na to, že měření viskózního toku je dynamickým procesem a rychlosti jsou tak vyhodnocovány v odlišném časovém intervalu.

Na základě výše zmíněných výsledků je možné říci, že pozorované fotoindukované změny viskózního toku jsou děje dočasné – probíhají pouze během osvitu a nejsou spojeny se žádnými trvalými fotostrukturálními změnami v  $\text{As}_2\text{S}_3$ .



**Obr. 40** Časová závislost objemu indentoru vtláčeného do povrchu vzorku  $\text{As}_2\text{S}_3$  během cyklických měření ( $T = 178\text{ }^\circ\text{C}$ , přitlačná síla 500 mN): černé čáry („dark“) odpovídají měření bez osvit, červená čára odpovídá měření při osvit ( $\lambda = 650\text{ nm}$ ,  $F_L = 2,2\text{ W/cm}^2$ ).

Vliv záření na tvar dilatometrických TMA křivek je uveden na Obr. 41. Zlom na dilatometrické křivce je působením záření posunut k nižším teplotám oproti křivce měřené bez osvit, v důsledku čehož dochází během osvit ke zdánlivému snížení  $T_g$ . Pozorovaný zdánlivý pokles  $T_g$  je  $\approx 8\text{ }^\circ\text{C}$ . Podobný efekt, tedy pokles  $T_g$  získaný z měření viskozit během působení záření byl rovněž pozorován v objemovém vzorku skla  $\text{AsSe}$  ( $\approx 0\text{ }^\circ\text{C}$ ) [4]. Změna viskozitního chování vzorků vlivem osvit může být tedy nepřímo detekována i porovnáním hodnoty zlomu na dilatometrických křivkách, tj. zdánlivým snížením  $T_g$ .

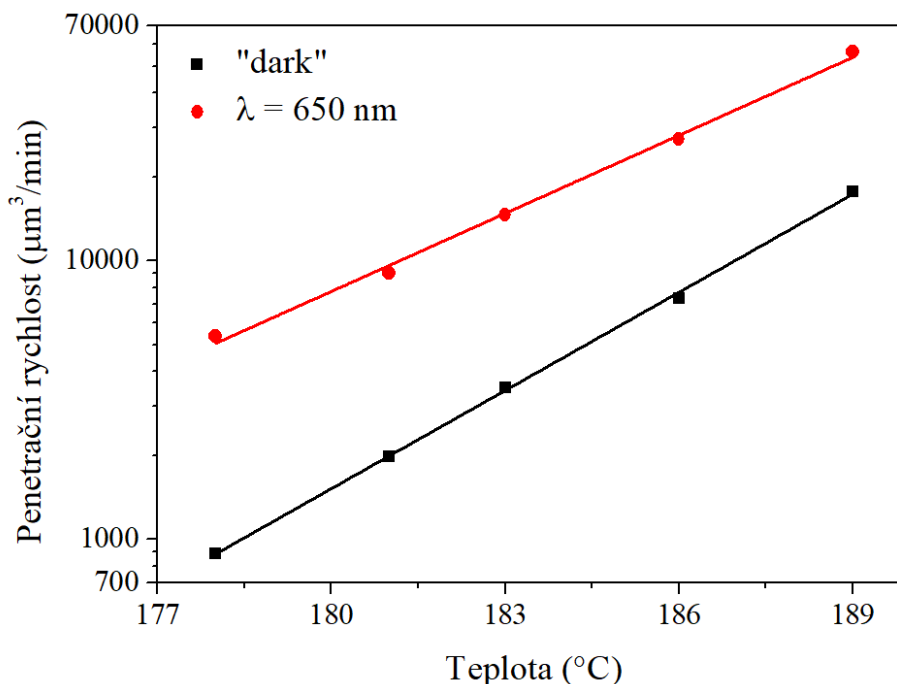


**Obr. 41** Dilatometrické křivky pro sklo  $\text{As}_2\text{S}_3$  získané pro měření bez osvitu (černá čára, „dark“) a s osvitem (červená čára,  $\lambda = 650 \text{ nm}$ ) při stejných rychlostech ohřevu  $5 \text{ °C/min}$  a přítláčné síle  $10 \text{ mN}$ .

#### 3.4.1.4 Vliv teploty

Viskózní tok sklotvorných materiálů závisí výrazně na teplotě v blízkosti  $T_g$  [10], proto byl jako další parametr zjišťován vliv teploty na fotoindukované změny viskózního toku. Vliv teploty byl zkoumán pro modelové sklo  $\text{As}_2\text{S}_3$  při použití laseru s  $\lambda = 650 \text{ nm}$  v teplotním rozmezí  $178\text{-}189 \text{ °C}$ , což odpovídá teplotám mírně pod  $T_g$  určenou pomocí TMA při rychlosti ohřevu  $5 \text{ °C/min}$  ( $\approx 202 \text{ °C}$ ).

Teplotní závislosti penetračních rychlostí při měřeních s a bez osvitu jsou znázorněny na Obr. 42. Je zřejmé, že penetrační rychlost roste exponenciálně se zvyšující se teplotou pro osvětlené a neosvětlené vzorky. Penetrační rychlost  $v_{\text{ind}}^{\text{ill}}$  je větší při působení použitého záření pro všechny měřené teploty. Jednou z možných příčin pozorovaného zvýšení penetrační rychlosti vlivem osvitu může být lokální zvýšení teploty v místě osvitu. Pokud by bylo lokální zvýšení teploty důvodem pozorovaných změn v  $\text{As}_2\text{S}_3$ , pak např. penetrační rychlosti  $v_{\text{ind}}^{\text{ill}} = 5370 \text{ μm}^3/\text{min}$  naměřené při  $T = 178 \text{ °C}$  během měření s osvitom by bylo dosaženo při měření bez osvitu při teplotě  $\approx 7 \text{ °C}$  větší, tzn. teplota v místě osvitu by odpovídala  $\approx 185 \text{ °C}$ . Zároveň pozorovaná  $\Delta T = 7 \text{ °C}$  dobře odpovídá výsledkům pozorovaným při měření dilatometrických křivek s a bez osvitu ( $\Delta T_g = 8 \text{ °C}$ ).



**Obr. 42** Teplotní závislost penetrační rychlosti vtláčení indentoru do povrchu vzorku  $\text{As}_2\text{S}_3$  při měřeních s osvitem a bez osvitu.

Z Obr. 42 je zároveň patrné, že směrnice závislosti penetrační rychlosti v logaritmické škále na teplotě je pro měření s osvitem ( $\lambda = 650 \text{ nm}$ ) menší než směrnice pro neosvětlené vzorky („dark“). Vypočítá-li se v použitém teplotním rozmezí poměr  $v_{\text{ind}}^{\text{ill}}/v_{\text{ind}}^{\text{dark}}$ , je patrný jeho pokles z 6,0 na 3,2 s rostoucí teplotou. Velikost pozorovaných fotoindukovaných změn tedy postupně klesá s rostoucí teplotou. Podobné chování bylo pozorováno také v literatuře, např. v [3, 4, 125], kde autoři předpokládají jako příčinu pozorovaných fotoindukovaných změn viskózního toku různé athermální fotostrukturální změny. V rámci této práce se však pomocí dostupných experimentálních technik přítomnost různých přechodných/dočasných fotostrukturálních změn nepodařilo potvrdit ani vyvrátit.

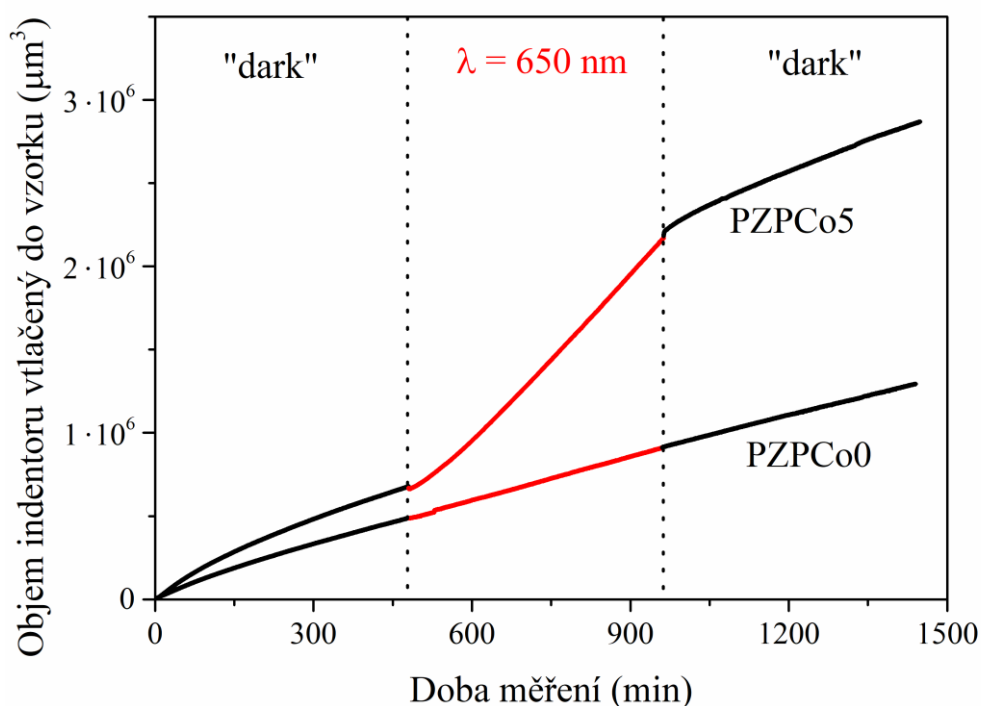
### 3.4.2 Fotoindukované změny viskózního toku ve fosfátových sklech

Fotoindukované změny viskózního toku byly zkoumány také na dvou fosfátových sklech podobného složení (PZPCo0 a PZPCo5, který obsahoval navíc ionty  $\text{Co}^{2+}$ ). U obou studovaných materiálů již byl také zkoumán přímý zápis laserem ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ) s cílem tvorby mikročoček či mikrokráterů, viz kapitola 3.3.2.

Fotoindukované změny viskózního toku byly podobně jako u  $\text{As}_2\text{S}_3$  zkoumány při teplotách těsně pod  $T_g$  materiálů získaných pomocí TMA. Vzhledem k mírně odlišným hodnotám  $T_g$  obou materiálů byla pro porovnatelnost prováděna první uváděná měření při

teplotách, které odpovídají podobným hodnotám  $\log \eta$  v rovnovážném stavu bez osvitů, tzn.  $\log \eta \approx 12,4 \pm 0,2$  Pa·s. Cyklická měření objemu indentoru vtačeného do vzorku použita pro zhodnocení vlivu osvitů na viskózní tok obou materiálů jsou uvedena na Obr. 43. Způsob použitý pro porovnávání viskózního toku a jeho změn způsobených osvitem je uveden v kapitolách 2.5.1 a 3.4.1.

Bylo zjištěno, že ve skle PZPCo0 záření s  $\lambda = 650$  nm podle předpokladů nezpůsobuje žádné změny viskózního toku, protože toto sklo je zcela opticky propustné ve viditelné oblasti spektra, viz Obr. 32. Naopak v případě skla PZPCo5 dochází v důsledku absorpce použitého záření přítomnými  $\text{Co}^{2+}$  ionty k výraznému dočasnému zvýšení viskózního toku, které okamžitě po ukončení osvitů mizí a viskózní tok se vrací na původní hodnotu v rámci experimentální chyby. Jako mechanismus pozorované změny viskózního toku je v tomto případě předpokládán lokální ohřev vzorku těsně pod indentorem. Tvorba fotostrukturálních změn či různých defektů není jako příčina v PZPCo5 očekávána vzhledem k energiím použitých fotonů v porovnání s energiemi přítomných kovalentních vazeb. K tvorbě defektů ve fosfátových sklech obvykle dochází při používání záření s výrazně vyššími energiemi, např. UV,  $\gamma$  záření, či intenzivnějšími pulzními lasery [74].



**Obr. 43** Časová závislost objemu indentoru vtačeného do povrchu vzorků PZPCo0 a PZPCo5 během cyklických měření. Černé čáry představují měření bez osvitů („dark“), červená čára odpovídá měření s osvitem ( $\lambda = 650$  nm,  $F_L = 2,2$  W/cm<sup>2</sup>).

Jak již bylo řečeno, fotoindukované změny viskózního toku byly podle očekávání pozorovány pouze v oxidovém skle s obsahem  $\text{Co}^{2+}$  iontů, proto také další experimenty byly prováděny pouze na tomto složení. Nejprve byl porovnáván vliv energie fotonů/vlnové délky na velikost pozorovaných fotoindukovaných změn při stejné  $T = 366$  °C. Získané penetrační rychlosti  $v_{\text{ind}}^{\text{dark}}$ ,  $v_{\text{ind}}^{\text{ill}}$  a jejich poměr  $v_{\text{ind}}^{\text{ill}}/v_{\text{ind}}^{\text{dark}}$  pro tři použité vlnové délky 532; 650 a 808 nm jsou uvedeny v Tab. 17. Při použití vlnové délky 808 nm byla zjištěna stejná penetrační rychlost v rámci experimentální chyby při porovnání s neosvětleným vzorkem. Příčinou je optická propustnost skla PZPCo5 pro tuto vlnovou délku.

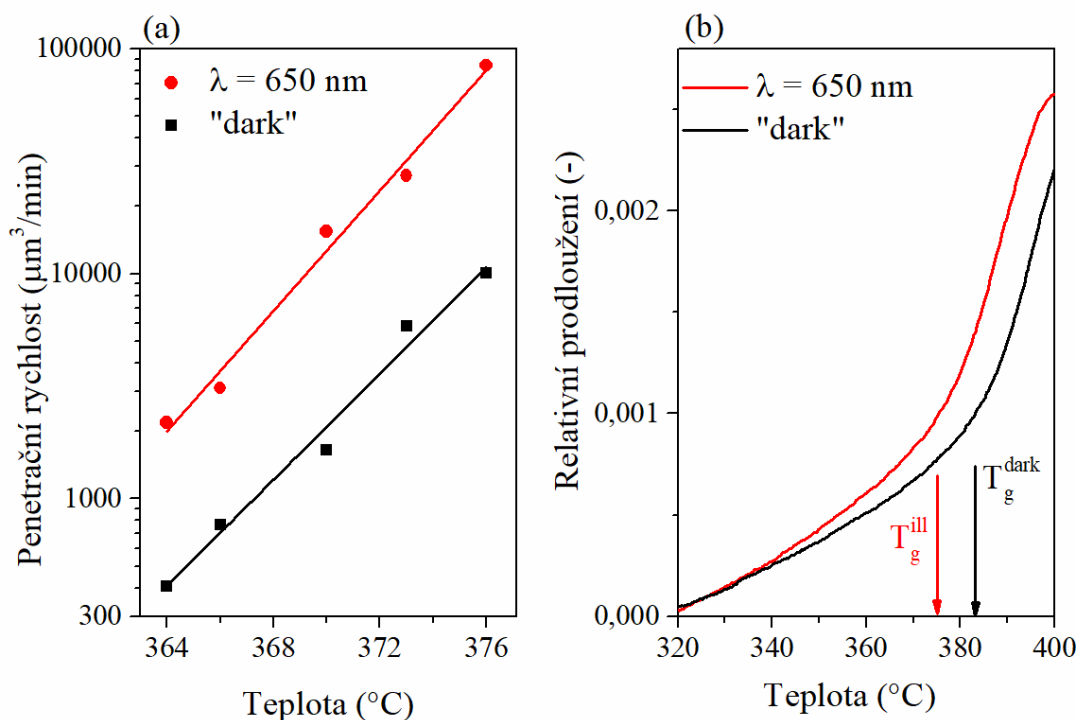
**Tab. 17** Charakteristiky používaných zdrojů záření (vlnová délka  $\lambda$ , energie fotonů  $E^{\text{ph}}$ ) a parametry používané pro posouzení fotoindukovaných změn viskózního toku v časovém intervalu 200-480 min (penetrační rychlosti bez osvitů  $v_{\text{ind}}^{\text{dark}}$ , s osvitěm  $v_{\text{ind}}^{\text{ill}}$  a jejich poměr  $v_{\text{ind}}^{\text{ill}}/v_{\text{ind}}^{\text{dark}}$ ) pro sklo PZPCo5 při  $T = 366$  °C.

$\lambda$ (nm)	$E^{\text{ph}}$ (eV)	$v_{\text{ind}}^{\text{dark}}; v_{\text{ind}}^{\text{ill}}$ ( $\mu\text{m}^3/\text{min}$ )	$v_{\text{ind}}^{\text{ill}}/v_{\text{ind}}^{\text{dark}}$ (-)
Neosvětlený vzorek	-	770	-
532	2,33	1140	1,5
650	1,91	3100	4,0
808	1,53	950	1,2

Při použití zbývajících dvou vlnových délek (532 a 650 nm) bylo pozorováno zvýšení viskózního toku působením záření. Záření s  $\lambda = 650$  nm způsobovalo větší fotoindukované změny vyjádřené poměrem penetrační rychlosti při osvitě a bez osvitě ( $v_{\text{ind}}^{\text{ill}}/v_{\text{ind}}^{\text{dark}} = 1,5$  pro  $\lambda = 532$  nm a  $v_{\text{ind}}^{\text{ill}}/v_{\text{ind}}^{\text{dark}} = 4,0$  pro  $\lambda = 650$  nm), přestože hodnota Kubelka-Munkovy funkce, viz rovnice (25), je pro tuto vlnovou délku nižší v porovnání s  $\lambda = 532$  nm (Obr. 33). Pro vysvětlení tohoto chování bylo využito rozložení změřeného spektra – obalové absorpční křivky na jednotlivé absorpční pásy za zavedení určitého předpokladu, že při spinově povolených přechodech bude vyšší pravděpodobnost zářivé relaxace. Záření s  $\lambda = 650$  nm je absorbováno dvěma elektronovými přechody:  ${}^4T_2 \leftarrow {}^4T_{1g}$  a  ${}^2E \leftarrow {}^4T_{1g}$ , kdy převládá absorpce na spinově zakázaném přechodu na hladinu  ${}^2E$ . Naopak v případě  $\lambda = 532$  nm dochází k absorpci záření v důsledku tří různých elektronových přechodů. Jedná se o spinově povolené (i)  ${}^4T_2 \leftarrow {}^4T_{1g}$  a (ii)  ${}^4T_1 \leftarrow {}^4T_{1g}$  a (iii) spinově zakázaný přechod  ${}^2T_2/{}^2T_1 \leftarrow {}^4T_{1g}$ , kdy v tomto případě převládá absorpce na obou spinově povolených přechodech. Záření s  $\lambda = 650$  nm je tedy převážně absorbováno spinově zakázaným přechodem, kdy nejspíše dochází během relaxačního procesu k přeměně přebytečné energie na teplo. Naopak při použití záření s  $\lambda = 532$  nm by mohla být určitá část záření použita na zářivé relaxační procesy. V důsledku

toho zřejmě dochází k menšímu lokálnímu ohřevu vzorku v porovnání s  $\lambda = 650$  nm, což vede také k nižšímu zvýšení viskózního toku.

Vliv teploty na fotoindukované změny viskózního toku a také vliv osvitů na tvar dilatometrických křivek byly z důvodu nejvyšších pozorovaných změn pro sklo PZPCo5 zkoumány při použití záření s  $\lambda = 650$  nm. Získané výsledky jsou uvedeny na Obr. 44. Je patrné, že podobně jako u  $\text{As}_2\text{S}_3$  je penetrační rychlost na skle PZPCo5 pro všechny měřené teploty vyšší při působení záření než při měření bez osvitů (Obr. 44a). Na druhou stranu směrnice obou závislostí penetračních rychlostí na teplotě pro osvětlený a neosvětlený vzorek jsou prakticky stejné v rámci experimentální chyby stanovení, a tedy poměr  $v_{\text{ind}}^{\text{ill}}/v_{\text{ind}}^{\text{dark}}$  nevykazuje stejný trend jako v případě  $\text{As}_2\text{S}_3$ . V případě  $\text{As}_2\text{S}_3$  docházelo k již zmiňovanému postupnému snižování poměru  $v_{\text{ind}}^{\text{ill}}/v_{\text{ind}}^{\text{dark}}$  s rostoucí teplotou. Je předpokládáno, že toto rozdílné chování by mohlo souviset s rozdílným mechanismem absorpce záření a možnou odlišnou povahou pozorovaných změn. Ve skle PZPCo5 nejspíše dochází pouze k lokálnímu ohřevu bez přechodných fotostrukturálních změn v důsledku absorpce záření na přítomném barevném centru, což se projevuje pouze posunem teplotní závislosti penetrační rychlosti vlivem osvitů o konstantní hodnotu, tzn. stejné hodnoty směrnic obou teplotních závislostí s a bez osvitů v rámci experimentální chyby. V případě dilatometrických měření s osvitěm dochází rovněž k posunu zlomu křivky k nižším teplotám, což se projevuje zdánlivým snížením  $T_g$  stejně jako u  $\text{As}_2\text{S}_3$  (Obr. 44b). Pozorované zdánlivé snížení  $T_g$  o  $\approx 8$  °C je v relativně dobré shodě s odhadovaným lokálním zvýšením teploty způsobujícím zvýšení viskózního toku, které by mělo být  $\approx 6$  °C.



**Obr. 44** (a) Vliv teploty na penetrační rychlost pro sklo PZPCo5 při měřeních s osvitom a bez osvitu a (b) vliv záření na tvar dilatometrické křivky skla PZPCo5.

### 3.4.3 Souhrn

V této části práce byly zkoumány fotoindukované změny viskózního toku měřené pomocí TMA penetrační metodou, kdy díky speciálně upravenému indentoru je možno působit ve stejném bodě současně aplikovanou silou a zářením ve stejném směru.

Schopnost měřit pomocí upraveného TMA byla nejprve ověřována na modelovém skle  $\text{As}_2\text{S}_3$ , kde použité zdroje záření byly absorbovány v různých oblastech krátkovlnné absorpční hrany. Na tomto materiálu byly zároveň určovány základní parametry ovlivňující fotoindukované změny viskózního toku. Při zkoumání vlivu energie fotonů bylo u  $\text{As}_2\text{S}_3$  zjištěno, že v případě  $E^{\text{ph}} \gg E^{03}$  ( $\lambda = 405 \text{ nm}$ ) nedochází ke změnám viskózního toku, ale nastává fotooxidace a následné odstraňování vzniklého  $\text{As}_2\text{O}_3$  a  $\text{S}_2$ . Při použití záření v rozmezí  $\lambda = 532\text{-}808 \text{ nm}$  docházelo působením světla ke zvýšení viskózního toku. Jako optimální se jeví záření s  $\lambda = 650 \text{ nm}$ , které odpovídá  $E^{\text{ph}}$  mírně nižší než  $E^{03}$ . Příčinou je nejspíše optimální optická penetrační hloubka záření v kombinaci s vhodnou energií fotonů, díky čemuž dochází k rozrušování slabých vazebných interakcí přítomných ve skle či k tvorbě nabitých defektů umožňujících větší pohyblivost atomů ve skelné síti.

Intenzita použitého záření rovněž ovlivňuje fotoindukované změny viskózního toku, kdy s rostoucí intenzitou roste velikost pozorovaných změn. Při zkoumání vlivu teploty bylo zjištěno, že v daném teplotním rozmezí při všech použitých teplotách je penetrační rychlost při

měření s osvitem vyšší v porovnání s měřením bez osvitu. Zároveň poměr mezi penetrační rychlostí pro osvětlený a neosvětlený vzorek klesá s rostoucí teplotou.

Na základě cyklických měření bylo zjištěno, že pozorované fotoindukované změny jsou děje dočasné, probíhající pouze během osvitu. Nepřímo lze fotoindukované změny viskózního toku studovat z dilatometrických TMA křivek, na kterých se působením záření zlom posunuje k nižším teplotám a dochází k zdánlivým změnám teploty skelného přechodu.

Stejná měření byla provedena pro vybraná fosfátová skla PZPCo0 a PZPCo5. K fotoindukovaným změnám viskózního toku docházelo pouze ve skle PZPCo5 vlivem působení použitých zdrojů záření  $\lambda = 532$  a  $650$  nm, které byly absorbovány přítomnými ionty  $\text{Co}^{2+}$  ve vysokospinovém oktaedrickém uspořádání. Zároveň největší změny byly pro sklo PZPCo5 pozorovány při použití záření s  $\lambda = 650$  nm. Teplotní závislost pozorovaných fotoindukovaných změn na skle PZPCo5 byla porovnána se změnami pozorovanými na  $\text{As}_2\text{S}_3$ . V případě použití různých teplot byla podobně jako na skle  $\text{As}_2\text{S}_3$  pozorována vždy vyšší penetrační rychlost pro měření s osvitem. Poměr mezi penetrační rychlostí s osvitem a bez osvitu však pro sklo PZPCo5 nevykazoval klesající trend a směrnice obou teplotních závislostí se zdají být stejné v rámci experimentální chyby měření. Je předpokládáno, že podstatou pozorovaných fotoindukovaných změn viskózního toku ve skle PZPCo5 je lokální zvýšení teploty v místě osvitu, které způsobuje zvýšení viskózního toku. Porovnání očekávaného lokálního přehřátí na základě posunu penetračních rychlostí se zdánlivým poklesem teploty skelného přechodu na dilatometrické křivce vykazuje dobrou shodu.

Upravený termomechanický analyzátor s indentorem umožňujícím současné měření hloubky penetrace a průchod záření na vzorek se jeví být vhodným pro studium fotoindukovaných změn viskózního toku jak v chalkogenidových, tak oxidových sklech, kdy získané informace mohou pomoci lépe chápat či odhadovat odezvu materiálu na použité záření a předpovídat vznik deformovaných „dimple“ mikročoček či mikrokráterů vlivem viskózního toku.

## 4 Závěr

Cílem této disertační práce bylo studium fotoindukovaných jevů souvisejících s lokálními změnami topografie povrchu skel majících vysoký index lomu (zejména tvorba mikročoček, mikrokráterů, mikrolinií). Ke studiu byly v závislosti na optických vlastnostech vybraných skel používány kontinuální lasery emitující ve viditelné oblasti ( $\lambda = 447$  a  $532$  nm). Vytvářené mikroútvary byly charakterizovány z pohledu jejich topografie za použití digitální holografické mikroskopie, 3D digitální mikroskopie či optické mikroskopie. Vybrané vlastnosti jako struktura, chemické složení a mechanické vlastnosti vytvářených mikroútvary byly porovnány s vlastnostmi neosvícených vzorků skel. Pro odhadnutí přehřátí vzorků v průběhu expozice byl vytvořen teplotní model, pomocí kterého byly také odhadnuty mechanismy způsobující vznik uvedených mikroútvary za použitých experimentálních podmínek. Na závěr byly pomocí modifikovaného termomechanického analyzátoru zkoumány a charakterizovány fotoindukované změny viskózního toku související s tvorbou mikroútvary. Tvorba všech zmíněných útvarů souvisí a je také výrazně ovlivňována kvalitou/hrubostí připraveného povrchu skel.

Pro studium byly vybrány tři řady skel: binární systém  $(\text{PbO})_x(\text{Ga}_2\text{O}_3)_{100-x}$ , kde  $x = 69,8-78,9$  mol. % PbO, a úpravou složení dva ternární systémy  $(\text{PbO})_{75-x}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ga}_2\text{O}_3)_{25}$ ,  $x = 0-29,8$  mol. %  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , a  $((\text{PbO})_{55}(\text{ZnO})_{10}(\text{P}_2\text{O}_5)_{35})_{100-x}(\text{CoO})_x$ , kde  $x = 0-3,57$  mol. % CoO, kdy všechna skla byla připravována chlazením odpovídající taveniny na vzduchu.

V první části disertační práce je popsáno studium fotoindukované tvorby mikročoček na povrchu skel binárního systému PbO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pomocí kontinuálního laseru ( $\lambda = 447$  nm, doba expozice 0,1-60 s). Použité záření bylo absorbováno v oblasti krátkovlnné absorpční hrany. Topografie vytvořených mikročoček, a především jejich výšky byly získávány pomocí digitální holografické mikroskopie. Závislost výšky mikročoček na intenzitě použitého záření byla využita pro určení prahové hodnoty intenzity záření potřebné pro jejich tvorbu ( $F_{\text{th, čočka}}$ ). Bylo zjištěno, že na tvorbu mikročoček má zásadní vliv několik parametrů, tj. chemické složení skla, kvalita jeho povrchu, dále také intenzita použitého záření a doba expozice. Výška mikročoček v daném systému rostla lineárně při stejné době expozice se zvyšující se intenzitou záření vyjádřenou v logaritmické škále až po dosažení určité mezní hodnoty. Při použití vyšších intenzit záření docházelo ke změně tvaru mikročočky, kdy v důsledku příliš velkého přehřátí docházelo ke zborcení středu mikročoček za vzniku tzv. deformovaných „dimple“ mikročoček. V případě použití stejné intenzity záření a rostoucí doby expozice výška mikročoček s dobou

expozice rostla, pokud za daných podmínek mikročocky vznikají. Zároveň doba expozice ovlivňuje hodnotu  $F_{th, \text{čocka}}$ , která s rostoucí dobou expozice klesá.

Chemické složení a struktura použitého skla jsou další parametry, které významně ovlivňují tvorbu mikročockek. V případě skel binárního systému  $PbO-Ga_2O_3$  byla pozorována nejvyšší prahová hodnota  $F_{th, \text{čocka}} 730 \text{ W/cm}^2$  pro dobu expozice 0,5 s pro sklo PG2 (74,7 mol. %  $PbO$ ), tj. pro tvorbu mikročockek na povrchu skla o tomto složení je potřeba působit nejvyšší intenzitou záření v rámci celého systému. Důvodem pozorovaného chování je nejvyšší termální stabilita uvedeného skla v daném systému. Tato stabilita je způsobena strukturou uvedeného skla, která je tvořena dvěma typy řetězců ve vzájemné rovnováze – řetězce  $Pb^{2+}$  polyedrů a metagallátové řetězce.

Jako mechanismus tvorby mikročockek je v uvedeném systému skel za daných podmínek předpokládána lokální termální expanze spojená se zvětšením objemu přehřátého materiálu. Částečně se zde uplatňuje i samozaostřovací efekt, který způsobuje zvyšování intenzity záření dopadající na jednotku osvětlovaného objemu v průběhu expozice.

V druhé části disertační práce byl do binárního systému  $PbO-Ga_2O_3$  přidán  $Bi_2O_3$  a byl zkoumán vliv jeho přídatku na tvorbu mikročockek ve sklech ternárního systému  $PbO-Bi_2O_3-Ga_2O_3$ . Vedle tvorby mikročockek byly přímým zápisem kontinuálním laserem vytvářeny objemové změny povrchu v podobě mikrolinií a odstraněním materiálu mikrokrátery. Přídavek  $Bi_2O_3$  do binárního skla PG2 (sklo s nejvyšší tepelnou stabilitou v binárním systému) způsoboval výrazný pokles hodnoty  $F_{th, \text{čocka}}$  přibližně na poloviční hodnotu, tj.  $360 \text{ W/cm}^2$  pro 0,5 s expozici zářením s  $\lambda = 447 \text{ nm}$ . Pro tvorbu mikročockek je tedy potřebná daleko nižší intenzita záření, která zůstávala prakticky stejná pro skla v rozmezí 7,6-29,8 mol. %  $Bi_2O_3$ . Příčinou pozorovaného poklesu jsou zejména nižší hodnoty teploty skelného přechodu a optické penetrační hloubky záření skel ternárního systému, kdy u výše uvedeného rozmezí obsahu  $Bi_2O_3$  se zároveň hodnoty těchto vlastností příliš nemění.

Vytvořené mikročocky byly charakterizovány z pohledu jejich potenciální aplikace (pasivní optické elementy) pomocí zobrazovacích schopností, tzn. zobrazení vybraného předmětu skrze mikročocku, určení lineárního indexu lomu pomocí Lorentz-Lorenzova vztahu ( $\Delta n_0 \approx -0,03$ ), poloměru křivosti a ohniskové vzdálenosti (oba parametry hodnoty řádově v jednotkách mm). Při porovnání vlastností mikročockek a neosvíceného povrchu pomocí EDX analýzy a Ramanovy spektroskopie bylo prokázáno, že jejich chemické složení a struktura se neliší. Pomocí měření nanoindentační tvrdosti byl zjištěn pokles tvrdosti mikročocky na skle PBG3 (15,0 mol. %  $Bi_2O_3$ ) o  $\approx 14 \text{ rel. \%}$  vůči neosvícenému sklu.

V případě mikrolinií docházelo ke vzniku dvou odlišných typů, tj. mikrolinie s expandovaným přehřátým materiálem a mikrolinie vzniklé odstraněním přehřátého materiálu. Práce se zaměřila především na mikrolinie tvořené expanzí materiálu, kde byl pozorován vliv rostoucí koncentrace  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  na jejich maximální dosaženou výšku. Tyto vzniklé mikroútvary byly dále charakterizovány pomocí EDX analýzy, Ramanovy spektroskopie a nanoindentace. Získané výsledky pro mikrolinie vzniklé expanzí materiálu jsou v dobré shodě s výsledky pozorovanými u mikročoček.

Mikrokrátery jako další mikroútvary vznikající na povrchu skel byly vytvářeny při použití CW laseru ( $\lambda = 447 \text{ nm}$ ) a, v porovnání s tvorbou mikročoček, delší doby expozice 60 s. Pomocí optické mikroskopie a 3D digitální mikroskopie bylo zjištěno, že průměr mikrokráterů a jejich hloubka se zvyšují se zvyšující se intenzitou záření. Pro hraniční složení, tj. pro sklo bez obsahu  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (PG2), byly oba rozměry použity pro stanovení prahové hodnoty jejich vzniku ( $F_{\text{th, kráter}}$ ), která i přes rozdílnost přístupů a metod dosahovala dobré shody ( $540$  vůči  $580 \text{ W/cm}^2$ ). Pokud se týká vlivu chemického složení na tvorbu mikrokráterů, nebyl pozorován vliv chemického složení na hodnotu  $F_{\text{th, kráter}}$ . Příčinou jsou nejspíše podobné hodnoty termických a optických vlastností použitých skel. Vytvářené mikrokrátery byly zkoumány především pomocí EDX analýzy, kde bylo pozorováno výrazné ochuzení středu mikrokráterů o těžké složky (tj. fáze bohaté na  $\text{Pb}^{2+}$  či  $\text{Bi}^{3+}$ ), které se následně usazovaly v jeho okolí.

Pro odhadnutí přehřátí osvětlených míst vlivem osvětlení pomocí CW laseru s  $\lambda = 447 \text{ nm}$  (0,5 s expozice) a tím lepší pochopení odezvy materiálu a mechanismu tvorby uvedených mikroútvary byl použit teplotní model, který je součástí softwaru COMSOL Multiphysics verze 5.6. Na jeho základě je jako mechanismus tvorby mikročoček na povrchu výše uvedených skel ověřena lokální termální expanze. Zároveň je předpokládáno, že deformované „dimple“ mikročočky jsou vytvářeny v důsledku zvyšujícího se viskózního toku vlivem většího přehřátí středu osvětlené oblasti/mikročočky. Tento proces souvisí se změnou viskózního toku vlivem osvětlení. U mikrokráterů je pak na základě výsledků teplotního modelu a EDX analýzy předpokládáno, že k odstranění materiálu dochází nejspíše postupným selektivním odstraňováním těžkých fází/sloučenin z matrice skla.

Následně byl pro studium tvorby mikročoček a mikrokráterů vybrán skelný systém  $((\text{PbO})_{55}(\text{ZnO})_{10}(\text{P}_2\text{O}_5)_{35})_{100-x}(\text{CoO})_x$ , kde  $x = 0-3,57 \text{ mol. \%}$ , který umožňoval vytvářet tyto mikroútvary pomocí průmyslově dostupnějšího a levnějšího CW laseru o vlnové délce  $532 \text{ nm}$ . V tomto systému dochází zároveň k absorpci použitého záření odlišným mechanismem, tj. pomocí absorpce záření na tzv. barevných centrech prostřednictvím d-d elektronových

přechodů. Přídavek tzv. barevného centra může být potenciálně zajímavý pro rozšíření tvorby mikroútvárů pomocí komerčně běžně dostupných kontinuálních laserů na oxidová skla s krátkovlnnou absorpční hranou daleko v UV oblasti (běžná oxidová skla, např. křemičitá, fosfátová apod.)

V rámci zvolené řady skel byl pozorován výrazný vliv koncentrace CoO zejména na hodnotu optické penetrační hloubky použitého záření  $\lambda = 532$  nm. K tvorbě mikročoček a mikrokráterů docházelo pouze v případě skel obsahujících 2,02 a 3,57 mol. % CoO, které měly vhodnou optickou penetrační hloubku záření, tj. 200 a 360  $\mu\text{m}$ . Vzhledem k téměř dvojnásobné hodnotě optické penetrační hloubky záření pro sklo obsahující 2,02 mol. % CoO při zachování podobných termických vlastností byly pozorovány větší hodnoty  $F_{\text{th, čočka}}$  i  $F_{\text{th, kráter}}$  vůči sklu s nejvyšším obsahem CoO. Na druhou stranu vyšší optická penetrační hloubka záření při zachování podobné hodnoty CTE umožnila získat na skle s 2,02 mol. % CoO téměř dvojnásobně větší maximální výšku mikročoček. Při charakterizaci mikročoček byly pozorovány řádově podobné hodnoty jejich lineárního indexu lomu, poloměru křivosti i ohniskové vzdálenosti jako v případě předchozích studovaných skel. Pro skla s  $x = 0-0,90$  mol. % CoO nebyl vznik mikroútvárů pozorován v důsledku nedostatečné absorpce záření a s ní souvisejícím nedostatečným přehřátím povrchu skel.

Fotoindukované lokální změny topografie na povrchu skel souvisejí se změnou viskózního toku během osvitu. Pomocí modifikovaného termomechanického analyzátoru byly proto studovány fotoindukované změny viskózního toku, kdy upravený přístroj umožňoval měřit tyto změny za současného působení záření a síly v jednom místě vzorku a ve stejném směru působení. Pro popis základních parametrů ovlivňujících fotoindukované změny viskózního toku bylo jako modelový systém použito chalkogenidové sklo  $\text{As}_2\text{S}_3$ . V případě vlivu energie fotonů bylo zjištěno, že nejvyšší změny viskózního toku jsou vyvolány při použití záření s energií mírně nižší než optická šířka zakázaného pásu nejspíše v důsledku optimální optické penetrační hloubky záření, která je srovnatelná s tloušťkou zkoumaných vzorků  $1 \pm 0,1$  mm.

Při stejné teplotě měření se velikost fotoindukovaných změn viskózního toku zvyšovala s rostoucí intenzitou záření. S rostoucí teplotou docházelo k monotónnímu poklesu velikosti pozorovaných fotoindukovaných změn. Důležitým zjištěním bylo, že pozorované změny viskózního toku byly pouze dočasné, probíhající pouze při působení záření. Po ukončení osvitu tyto změny okamžitě vymizely a zároveň bylo možné tyto změny cyklicky opakovat. Na základě získaných výsledků a literatury bylo předpokládáno, že příčinami pozorovaného

chování v  $\text{As}_2\text{S}_3$  mohou být lokální vzrůst teploty vlivem absorpce záření, různé fotostrukturální změny či jejich kombinace.

Fotoindukované změny viskózního toku byly zkoumány také ve vybraných sklech bez a s obsahem iontů  $\text{Co}^{2+}$  (3,57 mol. %  $\text{CoO}$ ) s použitím záření  $\lambda = 532$ ; 650 a 808 nm. Dle očekávání použité záření nezpůsobovalo žádné změny ve skle bez  $\text{Co}^{2+}$  iontů, které má krátkovlnnou absorpční hranu daleko v UV oblasti. V případě skla obsahujícího  $\text{Co}^{2+}$  ionty při použití záření s  $\lambda = 808$  nm, které není těmito ionty absorbováno, nedošlo k žádným fotoindukovaným změnám viskózního toku. Při použití  $\lambda = 532$  a 650 nm již bylo záření pomocí  $\text{Co}^{2+}$  iontů absorbováno a docházelo ke zvýšení viskózního toku. Větší změny byly pozorovány při použití záření s  $\lambda = 650$  nm. Jako příčina pozorovaného chování se předpokládá vyšší intenzita spinově zakázaného přechodu  ${}^2\text{E} \leftarrow {}^4\text{T}_{1g}$  při 650 nm. Získaná teplotní závislost penetrační rychlosti při měření s osvětlením se u skla s  $\text{Co}^{2+}$  zdá být v rámci experimentální chyby pouze posunuta o konstantní hodnotu vůči teplotní závislosti penetrační rychlosti neosvětleného materiálu. S ohledem na energii použitých fotonů ve vztahu k energiím přítomných kovalentních vazeb ve skle s  $\text{Co}^{2+}$  ionty se jako mechanismus pozorovaného děje předpokládá lokální vzrůst teploty.

V této disertační práci byla studována a popsána řada parametrů ovlivňujících fotoindukovanou tvorbu mikroútvárů na povrchu vybraných skel o různém chemickém složení, struktuře a s odlišným absorpčním mechanismem použitého záření. Ze získaných výsledků je patrné, že tvorba mikroútvárů na povrchu skel pomocí přímého zápisu kontinuálními lasery o různých vlnových délkách je komplikovaný proces. Výsledky získané v této práci by mohly pomoci lépe pochopit mechanismus fotoindukované tvorby mikroútvárů potenciálně využitelných jako pasivní optické elementy a jejich tvorbu rozšířit také na skupinu oxidových skel.

## 5 Použitá literatura

- [1]. HISAKUNI, H. a K. TANAKA. Giant Photoexpansion in As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Glass. *Applied Physics Letters*. 1994, **65** (23) 2925-2927. ISSN 0003-6951.
- [2]. TANAKA, K. a H. HISAKUNI. Photoinduced phenomena in As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> glass under sub-bandgap excitation. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1996, **198-200** (Part 2) 714-718. ISSN 0022-3093.
- [3]. TANAKA, K. Photoinduced fluidity in chalcogenide glasses. *Comptes Rendus Chimie*. 2002, **5** (11) 805-811. ISSN 1631-0748.
- [4]. TAGANTSEV, D. a S. NEMILOV. Photoviscosity effect in chalcogenide glasses. *Soviet Journal of Glass Physics and Chemistry (od 1993, Glass Physics and Chemistry)*. 1989, **15** 220-231. ISSN 0360-5043.
- [5]. ADAM, J. a X. ZHANG. *Chalcogenide glasses: preparation, properties and applications*. Cambridge: Woodhead Publishing, 2014. 714 s. ISBN 978-0-85709-345-5.
- [6]. TSUCHIHASHI, S. a Y. KAWAMOTO. Properties and structure of glasses in the system As-S. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1971, **5** (4) 286-305. ISSN 0022-3093.
- [7]. TICHÁ, H., L. TICHÝ, J. KLIKORKA a V. ŠPAČEK. Influence of the thermal treatment on the Urbach edge of glassy As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. *Solid State Communications*. 1988, **68** (6) 575-579. ISSN 0038-1098.
- [8]. KAWAGUCHI, T., S. MARUNO a S.R. ELLIOTT. Effect of addition of Au on the physical, electrical and optical properties of bulk glassy As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. *Journal of Applied Physics*. 1996, **80** (10) 5625-5632. ISSN 0021-8979.
- [9]. MÁLEK, J. Dilatometric study of structural relaxation in arsenic sulfide glass. *Thermochimica Acta*. 1998, **311** (1) 183-198. ISSN 0040-6031.
- [10]. KOŠTÁL, P., J. SHÁNĚLOVÁ a J. MÁLEK. Viscosity of chalcogenide glass-formers. *International Materials Reviews*. 2019, **65** (2) 63-101. ISSN 0950-6608.
- [11]. SANGHERA, J.S. a I.D. AGGARWAL. Active and passive chalcogenide glass optical fibers for IR applications: a review. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1999, **256-257** 6-16. ISSN 0022-3093.
- [12]. BARH, A., S. GHOSH, G. AGRAWAL, R. VARSHNEY, I. AGGARWAL a B. PAL. Design of an efficient Mid-IR light source using As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> based highly nonlinear microstructured optical fibers. *Journal of Optics*. 2013, **15** (3) 035205. ISSN 2040-8986.
- [13]. DUMBAUGH, W.H. a J.C. LAPP. Heavy-Metal Oxide Glasses. *Journal of the American Ceramic Society*. 1992, **75** (9) 2315-2326. ISSN 0002-7820.
- [14]. SHELBY, J.E. Lead Galliate Glasses. *Journal of the American Ceramic Society*. 1988, **71** (5) C-254-C-256. ISSN 0002-7820.
- [15]. NEVRIVA, M., E. POLLERT a K. FISCHER. Phase diagram of the binary system PbO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Materials Research Bulletin*. 1978, **13** (5) 473-476. ISSN 0025-5408.
- [16]. MIYAJI, F., T. YOKO, J. JIN, S. SAKKA, T. FUKUNAGA a M. MISAWA. Neutron and X-ray diffraction studies of PbO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1994, **175** (2) 211-223. ISSN 0022-3093.
- [17]. MIYAJI, F. a S. SAKKA. Structure of PbO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1991, **134** (1-2) 77-85. ISSN 0022-3093.
- [18]. HEO, J., Y.G. CHOI a V.A. CHERNOV. Cryogenic EXAFS investigations of the short-range structural environment of gallium in PbO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1999, **256-257** 119-123. ISSN 0022-3093.

- [19]. MIYAJI, F., K. TADANAGA, T. YOKO a S. SAKKA. Coordination of Ga<sup>3+</sup> ions in PbO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses as determined by <sup>71</sup>Ga NMR. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1992, **139** 268-270. ISSN 0022-3093.
- [20]. CHOI, Y.G., K.H. KIM, V.A. CHERNOV a J. HEO. Pb LIII-edge EXAFS and XANES analyses on the structural environment of lead in PbO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1999, **246** (1) 128-135. ISSN 0022-3093.
- [21]. JEWELL, J.M. a J.A. RULLER. A structural model for PbO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1993, **152** (2) 179-187. ISSN 0022-3093.
- [22]. JANEWICZ, M., J. WASYLAK a E. CZERWOSZ. Raman investigation of PbO-BiO<sub>1.5</sub>-GaO<sub>1.5</sub> glasses. *Physics and Chemistry of Glasses*. 1994, **35** 169-173. ISSN 0031-9090.
- [23]. KHARLAMOV, A.A., R.M. ALMEIDA a J. HEO. Vibrational spectra and structure of heavy metal oxide glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1996, **202** (3) 233-240. ISSN 0022-3093.
- [24]. MOGUŠ-MILANKOVIĆ, A., K. FURIĆ, C. RAY, W.-H. HUANG a D. DAY. Raman Studies of PbO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Glasses and Crystallized Compositions. *Glass Physics and Chemistry*. 1997, **38** 148-155. ISSN 1087-6596.
- [25]. CHOI, Y.G., K.H. KIM, V.A. CHERNOV a J. HEO. EXAFS spectroscopic study of PbO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1999, **259** (1) 205-211. ISSN 0022-3093.
- [26]. HEO, J. a C.Z. QUAN. Photo-Induced Effect in Heavy Metal Oxide Glasses. *Journal of the American Ceramic Society*. 2010, **93** (4) 913-914. ISSN 0002-7820.
- [27]. WASYLAK, J. New glasses of shifted absorption edge in infrared as materials for optics and light fiber technique. *Optical Engineering*. 1997, **36** (6) 1652-1656. ISSN 0091-3286.
- [28]. GOLIS, E., J. FILIPECKI, M. REBEN a J. WASYLAK. Investigation of the structure of gallium oxide glasses by means of positron lifetime measurements. *Chemistry of Metals and Alloys*. 2011, **4** 18-21. ISSN 1998-8079.
- [29]. BROW, R.K. Review: the structure of simple phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2000, **263-264** 1-28. ISSN 0022-3093.
- [30]. SCHWARZ, J., H. TICHÁ, L. TICHÝ a R. MERTENS. Physical properties of PbO-ZnO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glasses I. Infrared and Raman spectra. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 2004, **6** (3) 737-746. ISSN 1454-4164.
- [31]. LIU, H.S., T.S. CHIN a S.W. YUNG. FTIR and XPS studies of low-melting PbO-ZnO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glasses. *Materials Chemistry and Physics*. 1997, **50** (1) 1-10. ISSN 0254-0584.
- [32]. TICHÁ, H., J. SCHWARZ, L. TICHÝ a R. MERTENS. Physical Properties of PbO-ZnO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Glasses II. Refractive Index and Optical Properties. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 2004, **6** (3) 747-753. ISSN 1454-4164.
- [33]. ABDELGHANY, A.M., F.H. ELBATAL, H.A. ELBATAL a F.M. EZZELDIN. Optical and FTIR structural studies of CoO-doped sodium borate, sodium silicate and sodium phosphate glasses and effects of gamma irradiation - a comparative study. *Journal of Molecular Structure*. 2014, **1074** 503-510. ISSN 0022-2860.
- [34]. VOLF, M.B. *Chemie skla*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1978. 470 s.
- [35]. FANDERLÍK, I. *Optické vlastnosti skel*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1979. 252 s.
- [36]. HLAVÁČ, J. *Základy technologie silikátů*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1988. 516 s.
- [37]. BACH, H. a N. NEUROTH. *The Properties of Optical Glass*. New York: Springer Berlin Heidelberg, 1998. 414 s. ISBN 9783642577697.

- [38]. FRUMAR, M., B. FRUMAROVA a T. WAGNER. Amorphous and Glassy Semiconducting Chalcogenides. In: P. Bhattacharya, R. Fornari a H. Kamimura. *Comprehensive Semiconductor Science and Technology*. Amsterdam: Elsevier, 2011, s. 206-261. ISBN 9780444531537.
- [39]. COTTON, F.A. a G. WILKINSON. *Anorganická chemie: Souborné zpracování pro pokročilé*. Praha: ACADEMIA, 1973. 1102 s.
- [40]. HALCROW, M.A. Jahn–Teller distortions in transition metal compounds, and their importance in functional molecular and inorganic materials. *Chemical Society Reviews*. 2013, **42** (4) 1784-1795. ISSN 0306-0012.
- [41]. JUZA, R., H. SEIDEL a J. TIEDEMANN. Color Centers in Alkali Borate Glasses Containing Cobalt, Nickel, or Copper. *Angewandte Chemie*. 1966, **5** (1) 85-94. ISSN 0721-4227.
- [42]. SAVAGE, J.A. Optical properties of chalcogenide glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1982, **47** (1) 101-115. ISSN 0022-3093.
- [43]. GHOSH, G. Model for the thermo-optic coefficients of some standard optical glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1995, **189** (1) 191-196. ISSN 0022-3093.
- [44]. LEE, E.T.Y. a E.R.M. TAYLOR. Thermo-optic coefficients of potassium aluminometaphosphate glasses. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2004, **65** (6) 1187–1192. ISSN 0022-3697.
- [45]. QUIMBY, R.S. *Photonics and Lasers: An Introduction*. Hoboken: John Wiley & Sons, 2006. 533 s. ISBN 9780471791584.
- [46]. JANEWICZ, M., K. KOPCZYNSKI a Z. MIERCZYK. Optical and electro-optical properties of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PbO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses. In: *Fibers '92* [online]. Boston: SPIE, 1993. [11. 8. 2021]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1117/12.141213>.
- [47]. FELDMAN, A., D. HOROWITZ a R. WAXLER. Mechanisms for self-focusing in optical glasses. *IEEE Journal of Quantum Electronics*. 1973, **9** (11) 1054-1061. ISSN 1558-1713.
- [48]. SOILEAU, M., W. WILLIAMS, N. MANSOUR a E. VAN STRYLAND. Laser-Induced Damage And The Role Of Self-Focusing. *Optical Engineering*. 1989, **28** (10) 281133. ISSN 0091-3286.
- [49]. DÍEZ-BLANCO, V., J. SIEGEL a J. SOLÍS. Waveguide structures written in SF57 glass with fs-laser pulses above the critical self-focusing threshold. *Applied Surface Science*. 2006, **252** (13) 4523-4526. ISSN 0169-4332.
- [50]. SIEGEL, J., J.M. FERNÁNDEZ-NAVARRO, A. GARCÍA-NAVARRO, V. DIEZ-BLANCO, O. SANZ, J. SOLIS, F. VEGA a J. ARMENGOL. Waveguide structures in heavy metal oxide glass written with femtosecond laser pulses above the critical self-focusing threshold. *Applied Physics Letters*. 2005, **86** (12) 121109. ISSN 0003-6951.
- [51]. ANGELL, C. Thermodynamic Aspects of the Glass Transition in Liquids and Plastic Crystals. *Pure and Applied Chemistry*. 1991, **63** (10) 1387-1392. ISSN 1365-3075.
- [52]. MÁLEK, J. a J. SHANĚLOVÁ. Viscosity of germanium sulfide melts. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1999, **243** (2) 116-122. ISSN 0022-3093.
- [53]. COX, S.M. A Method of Viscosity Measurement in the Region 10<sup>8</sup> Poises. *Journal of Scientific Instruments*. 1943, **20** (7) 113-114. ISSN 0950-7671.
- [54]. KOŠTÁL, P., T. HOFÍREK a J. MÁLEK. Viscosity measurement by thermomechanical analyzer. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2018, **480** 118-122. ISSN 0022-3093.
- [55]. KOŠTÁL, P. a J. MÁLEK. Viscosity of (GeSe<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub> undercooled melts. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2007, **353** (29) 2803-2806. ISSN 0022-3093.
- [56]. FRUMAR, M., B. FRUMAROVA, T. WAGNER a P. NEMEC. Photo-Induced Phenomena in Amorphous and Glassy Chalcogenides In: A.V. Kolobov. *Photo-induced*

- metastability in amorphous semiconductors*. Cambridge: Wiley-VCH, 2003, s. 23-44. ISBN 3527403701.
- [57]. MYTILINEOU, E. a A.V. KOLOBOV. Short-, Medium- and Long-Range-Order Structural Transformations in Amorphous Semiconductors. In: A.V. Kolobov. *Photo-induced metastability in amorphous semiconductors*. Cambridge: Wiley-VCH, 2003, s. 45-57. ISBN 3527403701.
- [58]. TICHÝ, L., H. TICHÁ, P. NAGELS a E. SLEECKX. A review of the specific role of oxygen in irreversible photo- and thermally induced changes of the optical properties of thin film amorphous chalcogenides. *Optical Materials*. 1995, **4** (6) 771-779. ISSN 0925-3467.
- [59]. KUTÁLEK, P. a L. TICHÝ. On the thickness dependence of both the optical band gap and reversible photodarkening in amorphous Ge-Se films. *Thin Solid Films*. 2016, **619** 336-341. ISSN 0040-6090.
- [60]. KINCL, M., J. TASSEVA, K. PETKOV, P. KNOTEK a L. TICHY. On the photo-induced shift of the optical gap in amorphous  $\text{Ge}_6\text{As}_{43}\text{S}_{35}\text{Se}_{16}$  film. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 2009, **11** (4) 395-398. ISSN 1454-4164.
- [61]. IJIMA, M. a S. KURITA. Transient photoinduced phenomena in amorphous chalcogenide thin films. *Journal of Applied Physics*. 1980, **51** (4) 2103-2105. ISSN 0021-8979.
- [62]. GUO, P., A.M. SARANGAN a I. AGHA. A Review of Germanium-Antimony-Telluride Phase Change Materials for Non-Volatile Memories and Optical Modulators. *Applied Sciences*. 2019, **9** (3) 530. ISSN 2076-3417.
- [63]. KOMATSU, T. a T. HONMA. Laser patterning and characterization of optical active crystals in glasses. *Journal of Asian Ceramic Societies*. 2013, **1** (1) 9-16. ISSN 2187-0764.
- [64]. BEADIE, G., W.S. RABINOVICH, J. SANGHERA a I. AGGARWAL. Fabrication of microlenses in bulk chalcogenide glass. *Optics Communications*. 1998, **152** (4-6) 215-220. ISSN 0030-4018.
- [65]. KOHOUTEK, T., M. HUGHES, J. ORAVA, M. MATSUMOTO, T. MISUMI, H. KAWASHIMA, T. SUZUKI a Y. OHISHI. Direct laser writing of relief diffraction gratings into a bulk chalcogenide glass. *Journal of the Optical Society of America B*. 2012, **29** (10) 2779-2786. ISSN 0740-3224.
- [66]. KNOTEK, P., M. VLCEK, M. KINCL a L. TICHY. On the ultraviolet light induced oxidation of amorphous  $\text{As}_2\text{S}_3$  film. *Thin Solid Films*. 2012, **520** (16) 5472-5478. ISSN 0040-6090.
- [67]. VATEVA, E. Giant photo- and thermo-induced effects in chalcogenides. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 2007, **9** (10) 3108-3114. ISSN 1454-4164.
- [68]. PRIBYLOVA, H., K. ANTOINE, M. VLCEK a H. JAIN. Kinetics of laser-induced photodarkening in arsenic based chalcogenide glasses. *Thin Solid Films*. 2011, **519** (11) 3950-3953. ISSN 0040-6090.
- [69]. TANAKA, K., T. NAKAGAWA a A. ODAJIMA. Photodarkening in glassy chalcogenide systems. *Philosophical Magazine B*. 1986, **54** (1) L3-L7. ISSN 1364-2812.
- [70]. KNOTEK, P., L. TICHY, D. ARSOVA, Z.G. IVANOVA a H. TICHÁ. Irreversible photobleaching, photorefraction and photoexpansion in  $\text{GeS}_2$  amorphous film. *Materials Chemistry and Physics*. 2010, **119** (1) 315-318. ISSN 0254-0584.
- [71]. TANAKA, K. Configurational and Structural Models for Photodarkening in Glassy Chalcogenides. *Japanese Journal of Applied Physics*. 1986, **25** (Part 1, 6) 779-786. ISSN 0021-4922.

- [72]. DUCHARME, S., J. HAUTALA a P. TAYLOR. Photodarkening profiles and kinetics in chalcogenide glasses. *Physical Review B*. 1990, **41** (17) 12250-12259. ISSN 2469-9950.
- [73]. TANAKA, K. Photoinduced structural changes in amorphous semiconductors. *Semiconductors*. 1998, **32** (8) 861-866. ISSN 1090-6479.
- [74]. PETIT, L. Radiation effects on phosphate glasses: Review. *International Journal of Applied Glass Science*. 2020, **11** (3) 511-521. ISSN 2041-1286.
- [75]. EL-BATAL, F., S. ABO-NAF a F. EZZLDIN. Spectroscopic studies of gamma-irradiated transition metals-doped soda lime phosphate glass. *Indian Journal of Pure and Applied Physics*. 2005, **43** 579-590. ISSN 0019-5596.
- [76]. POIRIER, G., M. NALIN, Y. MESSADDEQ a S.J.L. RIBEIRO. Photochromic properties of tungstate-based glasses. *Solid State Ionics*. 2007, **178** (11) 871-875. ISSN 0167-2738.
- [77]. ARAUJO, R.J. Photochromic Glass. In: M. Tomozawa a R.H. Doremus. *Treatise on Materials Science & Technology*. Amsterdam: Elsevier, 1977, s. 91-122. ISBN 978-0123418128.
- [78]. SMITH, G.P. Photochromic glasses: Properties and applications. *Journal of Materials Science*. 1967, **2** (2) 139-152. ISSN 1573-4803.
- [79]. LIVINGSTON, F., P. ADAMS a H. HELVAJIAN. Influence of Cerium on the Pulsed UV Nanosecond Laser Processing of Photostructurable Glass Ceramic Materials. *Applied Surface Science*. 2005, **247** (1-4) 526-536. ISSN 0169-4332.
- [80]. LIVINGSTON, F.E., P.M. ADAMS a H. HELVAJIAN. Examination of the laser-induced variations in the chemical etch rate of a photosensitive glass ceramic. *Applied Physics A*. 2007, **89** (1) 97-107. ISSN 1432-0630.
- [81]. KADONO, K., N. ITAKURA, T. AKAI, M. YAMASHITA a T. YAZAWA. Formation of color centers in a soda-lime silicate glass by excimer laser irradiation. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2010, **22** (4) 045901. ISSN 0953-8984.
- [82]. REN, J., X. XU, W. SHEN, G. CHEN, S. BACCARO a A. CEMMI. Gamma-ray induced reversible photochromism of Mn<sup>2+</sup> activated borophosphate glasses. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2015, **143** 635-639. ISSN 0927-0248.
- [83]. RADA, M., V. MATIES, M. CULEA, S. RADA a E. CULEA. Dual role of the six-coordinated molybdenum and lead ions in novel of photochromic properties of the molybdenum-lead-borate glasses. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2010, **75** (2) 507-510. ISSN 1386-1425.
- [84]. HE, T. a J.N. YAO. Photochromism in transition-metal oxides. *Research on Chemical Intermediates*. 2004, **30** (4-5) 459-488. ISSN 0922-6168.
- [85]. KOLOBOV, A. a J. TOMINAGA. Chalcogenide glasses as prospective materials for optical memories and optical data storage. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2003, **14** 677-680. ISSN 0957-4522.
- [86]. HWU, E.E.-T. a A. BOISEN. Hacking CD/DVD/Blu-ray for Biosensing. *ACS Sensors*. 2018, **3** (7) 1222-1232. ISSN 2379-3694.
- [87]. DINGLEY, J. Processing, storage and display of physiological measurements. *Anaesthesia & Intensive Care Medicine*. 2011, **12** (9) 426-429. ISSN 1472-0299.
- [88]. OHTA, T. Phase-change optical memory promotes the DVD optical disk. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 2001, **3** (3) 609-626. ISSN 1454-4164.
- [89]. GUPTA, P., A. STONE, N. WOODWARD, V. DIEROLF a H. JAIN. Laser Fabrication of Semiconducting Ferroelectric Single Crystal SbSI Features on Chalcohalide Glass. *Optical Materials Express*. 2011, **1** (4) 652-657. ISSN 2159-3930.

- [90]. KOMATSU, T. a T. HONMA. Laser patterning and growth mechanism of orientation designed crystals in oxide glasses: A review. *Journal of Solid State Chemistry*. 2019, **275** 210-222. ISSN 0022-4596.
- [91]. KOMATSU, T. Design and control of crystallization in oxide glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2015, **428** 156-175. ISSN 0022-3093.
- [92]. KOMATSU, T. a T. HONMA. Nucleation and Crystal Growth in Laser-Patterned Lines in Glasses. *Frontiers in Materials*. 2016, **3** 32. ISSN 2296-8016.
- [93]. TANAKA, K. Sub-Gap Photo-Induced Phenomena in Chalcogenide Glasses. In: A.V. Kolobov. *Photo-induced metastability in amorphous semiconductors*. Cambridge: Wiley-VCH, 2003, s. 69-90. ISBN 3527403701.
- [94]. KNOTEK, P. a L. TICHY. On photo-expansion and microlens formation in  $(\text{GeS}_2)_{0.74}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.26}$  chalcogenide glass. *Materials Research Bulletin*. 2012, **47** (12) 4246-4251. ISSN 0025-5408.
- [95]. HISAKUNI, H. a K. TANAKA. Optical fabrication of microlenses in chalcogenide glasses. *Optics letters*. 1995, **20** (9) 958-960. ISSN 1539-4794.
- [96]. TAKEBE, H., R. KITAGAWA a D.W. HEWAK. Non-Toxic Sulfide Glasses and Thin Films for Optical Applications. *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 2005, **113** (1313) 37-43. ISSN 1348-6535.
- [97]. WAGNER, T., G. DALE, P.J.S. EWEN, A.E. OWEN a V. PERINA. Kinetics of the thermally and photoinduced solid state reaction of Ag with  $\text{As}_{33}\text{S}_{67}$  films. *Journal of Applied Physics*. 2000, **87** (11) 7758-7767. ISSN 0021-8979.
- [98]. MESSADDEQ, S.H., V.R. MASTELARO, M. SIU LI, M. TABACKNIKS, D. LEZAL, A. RAMOS a Y. MESSADDEQ. The influence of oxygen in the photoexpansion of GaGeS glasses. *Applied Surface Science*. 2003, **205** (1) 143-150. ISSN 0169-4332.
- [99]. GANJOO, A., Y. IKEDA a K. SHIMAKAWA. In situ photoexpansion measurements of amorphous  $\text{As}_2\text{S}_3$  films: Role of photocarriers. *Applied Physics Letters*. 1999, **74** (15) 2119-2121. ISSN 0003-6951.
- [100]. ZHAO, D., H. JAIN, L.C. MALACARNE a P.R.B. PEDREIRA. Role of photothermal effect in photoexpansion of chalcogenide glasses. *physica status solidi (b)*. 2013, **250** (5) 983-987. ISSN 0370-1972.
- [101]. MORENO, T.V., V.S. ZANUTO, N.G.C. ASTRATH, G.R. SILVA, E.J.S. FONSECA, S.T. SOUZA, D. ZHAO, H. JAIN a L.C. MALACARNE. In situ measurements of photoexpansion in  $\text{As}_2\text{S}_3$  bulk glass by atomic force microscopy. *Optical Materials*. 2019, **94** 9-14. ISSN 0925-3467.
- [102]. 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  $\text{CO}_2$  laser. *Journal of Micromechanics and Microengineering*. 2011, **21** (2) 025004. ISSN 0960-1317.
- [103]. KITAMURA, N., K. FUKUMI a J. NISHII. Surface Modification of Densified Silica Glass by  $\text{CO}$  Laser Irradiation. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2006, **45** (3R) 1725-1728. ISSN 1347-4065.
- [104]. BLANCO, M., D. NIETO a M.T. FLORES-ARIAS. Fabrication of a microlens array in BK7 through laser ablation and thermal treatment techniques. *Journal of Physics: Conference Series*. 2015, **605** (1) 012023. ISSN 1742-6596.
- [105]. DELGADO, T., D. NIETO a M.T. FLORES-ARIAS. Fabrication of microlens arrays on soda-lime glass using a laser direct-write technique and a thermal treatment assisted by a  $\text{CO}_2$  laser. *Optics and Lasers in Engineering*. 2015, **73** 1-6. ISSN 0143-8166.
- [106]. KIM, T.H., Y.S. KIM, Y.J. JEONG, Y.H. NA, H.S. YOON, J.J. KIM a B.K. RYU. Micromachining of transition metal ion doped glass surface by using a pulsed Nd:YAG

- (532 nm) laser for the optical device. *Current Applied Physics*. 2009, **9** (3, Supplement) S234-S236. ISSN 1567-1739.
- [107]. ANTONOV, I., F. BASS, Y. KAGANOVSKII, M. ROSENBLUH a A. LIPOVSKII. Fabrication of microlenses in Ag-doped glasses by a focused continuous wave laser beam. *Journal of Applied Physics*. 2003, **93** (5) 2343-2348. ISSN 0021-8979.
- [108]. KAGANOVSKII, Y., I. ANTONOV, F. BASS, M. ROSENBLUH a A. LIPOVSKII. Mechanism of microlens formation in quantum dot glasses under continuous-wave laser irradiation. *Journal of Applied Physics*. 2001, **89** (12) 8273-8278. ISSN 0021-8979.
- [109]. SMUK, A.Y. a N.M. LAWANDY. Direct laser fabrication of dense microlens arrays in semiconductor-doped glass. *Journal of Applied Physics*. 2000, **87** (8) 4026-4030. ISSN 0021-8979.
- [110]. SAVASTRU, D., S. MICLOS a R. SAVASTRU. Infrared chalcogenide microlenses. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 2006, **8** (3) 1165-1172. ISSN 1454-4164.
- [111]. SMUK, A.Y. a N.M. LAWANDY. Direct laser writing of diffractive optics in glass. *Optics letters*. 1997, **22** (13) 1030-1032. ISSN 0146-9592.
- [112]. CHOPRA, K.L., K. SOLOMON HARSHVARDHAN, S. RAJAGOPALAN a L.K. MALHOTRA. On the origin of photocontraction effect in amorphous chalcogenide films. *Solid State Communications*. 1981, **40** (4) 387-390. ISSN 0038-1098.
- [113]. CALVEZ, L., Z. YANG a P. LUCAS. Reversible giant photocontraction in chalcogenide glass. *Optics Express*. 2009, **17** (21) 18581-18589. ISSN 1094-4087.
- [114]. BROWN, M. a C. ARNOLD. Fundamentals of Laser-Material Interaction and Application to Multiscale Surface Modification. In: K. Sugioka, M. Meunier a A. Piqué. *Laser Precision Microfabrication*. New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010, s. 91-120. ISBN 978-3-642-10522-7.
- [115]. KNOTEK, P. a L. TICHY. Explosive boiling of Ge<sub>35</sub>Sb<sub>10</sub>S<sub>55</sub> glass induced by a CW laser. *Materials Research Bulletin*. 2013, **48** (9) 3268-3273. ISSN 0025-5408.
- [116]. DONGOL, R., L. TWEETON, C. FARIS, S. FELLER a M. AFFATIGATO. Mechanisms of Laser Induced Modification of Lead and Barium Vanadate Glasses. *Journal of Applied Physics*. 2011, **109** 013521. ISSN 0021-8979.
- [117]. BEN-YAKAR, A. a R.L. BYER. Femtosecond laser ablation properties of borosilicate glass. *Journal of Applied Physics*. 2004, **96** (9) 5316-5323. ISSN 0021-8979.
- [118]. KNOTEK, P., J. NAVESNIK, T. CERNOHORSKY, M. KINCL, M. VLCEK a L. TICHY. Ablation of (GeS<sub>2</sub>)<sub>0.3</sub>(Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>0.7</sub> glass with an ultra-violet nano-second laser. *Materials Research Bulletin*. 2015, **64** 42-50. ISSN 0025-5408.
- [119]. KUTÁLEK, P., P. KNOTEK, A. ŠANDOVÁ, T. VACULOVIČ, E. ČERNOŠKOVÁ a L. TICHÝ. Ablation of binary As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, GeS<sub>2</sub>, GeSe<sub>2</sub> and GeSe<sub>3</sub> bulk glasses and thin films with a deep ultraviolet nanosecond laser. *Applied Surface Science*. 2021, **554** 149582. ISSN 0169-4332.
- [120]. GREHN, M., T. SEUTHE, M. HÖFNER, N. GRIGA, C. THEISS, A. MERMILLOD-BLONDIN, M. EBERSTEIN, H. EICHLER a J. BONSE. Femtosecond-laser induced ablation of silicate glasses and the intrinsic dissociation energy. *Optical Materials Express*. 2014, **4** (4) 689-700. ISSN 2159-3930.
- [121]. NORDMAN, O. a N. NORDMAN. Hole formation induced by 488.0-nm light in 10- $\mu$ m-thick amorphous as-evaporated As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> films. *Physical Review B*. 1999, **60** (4) 2833-2838. ISSN 2469-9969.
- [122]. TANAKA, K. Spectral dependence of photoexpansion in As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> glass. *Philosophical Magazine Letters*. 1999, **79** (1) 25-30. ISSN 0950-0839.
- [123]. GUEGUEN, Y., J.-C. SANGLEBOEUF, V. KERYVIN, E. LÉPINE, Z. YANG, T. ROUXEL, C. POINT, B. BUREAU, X.-H. ZHANG a P. LUCAS. Photoinduced

- Fluidity in Chalcogenide Glasses at Low and High Intensities: A Model Accounting for Photon Efficiency. *Physical Review B*. 2010, **82** (13) 134114. ISSN 2469-9969.
- [124]. TANAKA, K. a K. SHIMAKAWA. *Amorphous chalcogenide semiconductors and related materials*. New York: Springer Science+Business Media, 2011. 242 s. ISBN 9781441995100.
- [125]. REPKA, M., M. FRUMAR a M. HRDLICKA. Photo-induced change of viscosity of glassy selenium below its glass transition temperature. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2007, **68** (5) 940-942. ISSN 0022-3697.
- [126]. ZAKIS, J.R. a H. FRITZSCHE. Temperature Dependence of the Absorption Edge in Crystalline and Vitreous  $As_2S_3$ . *physica status solidi (b)*. 1974, **64** (1) 123-130. ISSN 0370-1972.
- [127]. HISAKUNI, H. a K. TANAKA. Optical Microfabrication of Chalcogenide Glasses. *Science*. 1995, **270** (5238) 974-975. ISSN 1095-9203.
- [128]. GUEGUEN, Y., E. KING, V. KERYVIN, J.-C. SANGLEBOEUF, T. ROUXEL, B. BUREAU a P. LUCAS. Photoinduced aging and viscosity evolution in Se-rich Ge-Se glasses. *Journal of Applied Physics*. 2013, **114** (11) 074901. ISSN 0021-8979.
- [129]. KASTRISSIOS, D., G. PAPTAEODOROU a S. YANNOPOULOS. Anomalous temperature dependence of photoinduced fluidity in chalcogenide glasses. *Physical Review B*. 2002, **65** (16) 165211. ISSN 0163-1829.
- [130]. FRITZSCHE, H. Photo-induced fluidity of chalcogenide glasses. *Solid State Communications*. 1996, **99** (3) 153-155. ISSN 0038-1098.
- [131]. FELTZ, A., D. LINKE a B. VOIGT. Chalkogenidgläser als infrarotdurchlässige optische Medien. *Zeitschrift Fur Chemie*. 1980, **20** (3) 81-89. ISSN 0044-2402.
- [132]. BROCKNER, W., C. EHRHARDT a M. GJIKAJ. Thermal decomposition of nickel nitrate hexahydrate,  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , in comparison to  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  and  $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ . *Thermochimica Acta*. 2007, **456** (1) 64-68. ISSN 0040-6031.
- [133]. FREI, W. Modeling Laser-Material Interactions with the Beer-Lambert Law. In: *COMSOL Blog*. [online]. Stockholm (Švédsko): COMSOL Multiphysics. [cit. 20. 5. 2022]. Dostupné z: <https://www.comsol.com/blogs/modeling-laser-material-interactions-with-the-beer-lambert-law/>.
- [134]. Certificate Standard Reference Material 717a, NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS & TECHNOLOGY, Gaithersburg 2018. Dostupné z: <https://www-s.nist.gov/srmors/certificates/717A.pdf>.
- [135]. CHRISTY, A.A., O.M. KVALHEIM a R.A. VELAPOLDI. Quantitative analysis in diffuse reflectance spectrometry: A modified Kubelka-Munk equation. *Vibrational Spectroscopy*. 1995, **9** (1) 19-27. ISSN 0924-2031.
- [136]. FRUMAROVÁ, B., P. NĚMEC, M. FRUMAR, J. OSWALD a M. VLČEK. Synthesis and optical properties of the Ge–Sb–S:PrCl<sub>3</sub> glass system. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1999, **256-257** 266-270. ISSN 0022-3093.
- [137]. EN ISO 4287:2000. *Geometrical product specification (GPS). Surface texture. Profile method. Terms, definitions and surface texture parameters*. 2000.
- [138]. SMOLÍK, J. *Foto-indukované jevy ve skle systému PbO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Pardubice, 2018. Diplomová práce. Univerzita Pardubice, Katedra obecné a anorganické chemie. Vedoucí práce P. Knotek.
- [139]. BEADIE, G. a N.M. LAWANDY. Single-step laser fabrication of refractive microlenses in semiconductor-doped glasses. *Optics letters*. 1995, **20** (21) 2153-2155. ISSN 0146-9592.
- [140]. SANCHEZ, E.A., M. WALDMANN a C.B. ARNOLD. Chalcogenide glass microlenses by inkjet printing. *Applied Optics*. 2011, **50** (14) 1974-1978. ISSN 0003-6935.

- [141]. HEO, J., C.G. KIM a Y.S. KIM. Characterization and X-ray Photoelectron Spectroscopy Investigation of PbO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Glasses. *Journal of the American Ceramic Society*. 1995, **78** (5) 1285-1290. ISSN 0002-7820.
- [142]. RULLER, J. *The optical and physical properties of heavy metal oxide glasses*. New York, 1988. Diplomová práce. Alfred University, College of ceramics. Vedoucí práce J. Shelby.
- [143]. WASYLAK, J. New glassy materials for optics, optoelectronics and light fiber technique. *Optica Applicata*. 1999, **29** (1-2) 5-14. ISSN 0078-5466.
- [144]. FISCHER-CRIPPS, A.C. Critical review of analysis and interpretation of nanoindentation test data. *Surface and Coatings Technology*. 2006, **200** (14) 4153-4165. ISSN 0257-8972.
- [145]. SCHUH, C.A. Nanoindentation studies of materials. *Materials Today*. 2006, **9** (5) 32-40. ISSN 1369-7021.
- [146]. OLIVER, W.C. a G.M. PHARR. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. *Journal of Materials Research*. 2004, **19** (1) 3. ISSN 2044-5326.
- [147]. KRAGH, H. Ludvig Lorenz and nineteenth century optical theory: the work of a great Danish scientist. *Applied Optics*. 1991, **30** (33) 4688-4695. ISSN 0003-6935.
- [148]. EFIMOV, O.M., L.B. GLEBOV, K.A. RICHARDSON, E. VAN STRYLAND, T. CARDINAL, S.H. PARK, M. COUZI a J.L. BRUNÉEL. Waveguide writing in chalcogenide glasses by a train of femtosecond laser pulses. *Optical Materials*. 2001, **17** (3) 379-386. ISSN 0925-3467.
- [149]. EBENDORFF-HEIDEPRIEM, H. Laser writing of waveguides in photosensitive glasses. *Optical Materials*. 2004, **25** (2) 109-115. ISSN 0925-3467.
- [150]. MA, W., L. WANG, P. ZHANG, W. ZHANG, B. SONG a S. DAI. Femtosecond laser direct writing of diffraction grating and its refractive index change in chalcogenide As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> film. *Optics Express*. 2019, **27** (21) 30090-30101. ISSN 1094-4087.
- [151]. HERTWIG, A., S. MARTIN, J. KRÜGER a W. KAUTEK. Interaction area dependence of the ablation threshold of ion-doped glass. *Thin Solid Films*. 2004, **453-454** 527-530. ISSN 0040-6090.
- [152]. CAMPBELL, J., F. RAINER, M. KOZLOWSKI, C. WOLFE, I. THOMAS a F. MILANOVICH. Damage resistant optics for a mega-joule solid-state laser. In: *Laser-Induced Damage in Optical Materials* [online]. Boulder (USA): SPIE, 1990. [11.8.2021]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1117/12.57232>.
- [153]. HACK, H. a N. NEUROTH. Resistance of optical and colored glasses to 3-nsec laser pulses. *Applied Optics*. 1982, **21** (18) 3239-3248. ISSN 0003-6935.
- [154]. BLOEMBERGEN, N. Role of Cracks, Pores, and Absorbing Inclusions on Laser Induced Damage Threshold at Surfaces of Transparent Dielectrics. *Applied Optics*. 1973, **12** (4) 661-664. ISSN 0003-6935.
- [155]. HOLUBOVA, J., Z. ČERNOŠEK, E. CERNOSKOVA a M. NÁDVORNÍK. Spectroscopic studies of zinc manganese metaphosphate glasses. *Physics and Chemistry of Glasses: European Journal of Glass Science and Technology Part B*. 2016, **57** (4) 187-192. ISSN 1753-3562.
- [156]. TICHA, H., J. SCHWARZ a L. TICHY. Raman spectra and optical band gap in some PbO-ZnO-TeO<sub>2</sub> glasses. *Materials Chemistry and Physics*. 2019, **237** 121834. ISSN 0254-0584.
- [157]. JANAI, M., S. OSCAR, S.G. LIPSON a P.S. RUDMAN. Image evaluation of the light-enhanced vaporization photolithographic process in As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films. *Optics letters*. 1978, **2** (2) 51-53. ISSN 0146-9592.

## 6 Publikační činnost

### 6.1 Impaktované časopisy – články k tématu disertační práce

[1] SMOLÍK, J., P. KNOTEK, J. SCHWARZ, E. ČERNOŠKOVÁ, P. KUTÁLEK, V. KRÁLOVÁ a L. TICHÝ. Laser direct writing into PbO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glassy system: Parameters influencing microlenses formation. *Applied Surface Science*. 2021, **540** (1) 148368. ISSN 0169-4332.

[2] SMOLÍK, J., P. KNOTEK, J. SCHWARZ, E. ČERNOŠKOVÁ, P. JANÍČEK, K. MELÁNOVÁ, L. ZÁRYBNICKÁ, M. POUZAR, P. KUTÁLEK, J. STANĚK, J. EDLMAN a L. TICHÝ. 3D micro-structuring by CW direct laser writing on PbO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass. *Applied Surface Science*. 2022, **589** 152993. ISSN 0169-4332.

[3] SMOLÍK, J., E. ČERNOŠKOVÁ, P. KNOTEK, Z. ZMRHALOVÁ, J. SCHWARZ, Z. ČERNOŠEK a T. PLECHÁČEK. Viscous flow changes induced by illumination in selected chalcogenide and phosphate glasses detected by thermomechanical analysis. *Journal of Non-Crystalline Solids* – v recenzním řízení (manuskript NOC-S-22-00859).

### 6.2 Impaktované časopisy – ostatní články

[1] KNOTEK, P., T. PLECHÁČEK, J. SMOLÍK, P. KUTÁLEK, F. DVOŘÁK, M. VLČEK, J. NAVRÁTIL a Č. DRAŠAR. Kelvin probe force microscopy of the nanoscale electrical surface potential barrier of metal/semiconductor interfaces in ambient atmosphere. *Beilstein Journal of Nanotechnology*. 2019, **10** (10) 1401-1411. ISSN: 2190-4286.

[2] HRUŠKA, B., A. NOWICKA, M. CHROMČÍKOVÁ, E. GREINER-WRONA, J. SMOLÍK, V. SOLTÉZS a M. LIŠKA. Raman spectroscopic study of corroded historical glass. *International Journal of Applied Glass Science*. 2021, **12** (4) 613-620. ISSN: 2041-1294.

[3] KUTÁLEK, P., P. KNOTEK, P. JANÍČEK, R. TODOROV, E. ČERNOŠKOVÁ, J. SMOLÍK, A. ATANASOVA a L. TICHÝ. Photo-induced solid-state reaction on the interface of As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Ge<sub>30</sub>Se<sub>70</sub> thin films. *Optical Materials*. **123** 111897. ISSN: 0925-3467.

### 6.3 Neimpaktované recenzované časopisy – články k tématu disertační práce

[1] SMOLÍK, J., P. KNOTEK, J. SCHWARZ, P. KUTÁLEK, M. POUZAR a E. ČERNOŠKOVÁ. Optimization of synthesis and basic characterization of 55PbO-10ZnO-35P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glass modified by CoO. *Scientific Papers of the University of Pardubice, Series A; Faculty of Chemical Technology*. 2020, **26** 181–193. ISSN 1211-5541.

[2] SMOLÍK, J., Z. ZMRHALOVÁ, P. KNOTEK, E. ČERNOŠKOVÁ a T. PLECHÁČEK. Thermomechanical analysis as a useful tool to study photoinduced changes of the viscous flow of glassy materials. *Scientific Papers of the University of Pardubice, Series A; Faculty of Chemical Technology*. 2021, **27** 137–149. ISSN 1211-5541.

## 6.4 Příspěvky na konferencích

### 6.4.1 Přednášky

[1] SMOLÍK, J., P. KNOTEK, P. KUTÁLEK, J. SCHWARZ a E. ČERNOŠKOVÁ. Fotoindukovaná tvorba mikročoček v oxidických sklech systému PbO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a PbO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Anorganické nekovové materiály – odborný seminář doktorandů, Praha (Česká republika), 6.–7. 2. 2019.

[2] SMOLÍK, J., P. KNOTEK, P. KUTÁLEK, J. SCHWARZ a E. ČERNOŠKOVÁ, Photoinduced Expansion of PbO-Based Heavy Metal Oxide Glasses. 7<sup>th</sup> International Conference on Chemical Technology (ICCT), Mikulov (Česká republika), 15.–17. 4. 2019, ISBN: 978-80-88307-01-3.

[3] SMOLÍK, J., J. SCHWARZ, P. KUTÁLEK, P. KNOTEK, J. STANĚK a E. ČERNOŠKOVÁ. Different photoinduced effects in Heavy Metal Oxide Glass. 71. ZJAZD CHEMIKOV, Vysoké Tatry (Slovensko), 9.–13. 9. 2019.

[4] SMOLÍK, J., P. KNOTEK, J. SCHWARZ, P. KUTÁLEK a E. ČERNOŠKOVÁ. From glassy lenses to microlenses. 21. celoslovenská študentská vedecká konferencia s medzinárodnou účasťou - Chémia a technológie pre život, Bratislava (Slovensko), 6. 11. 2019, ISBN 978-80-8208-015-8.

[5] SMOLÍK, J., Z. ZMRHALOVÁ, P. KNOTEK, J. SCHWARZ, L. TICHÝ a E. ČERNOŠKOVÁ. Změny viskózního toku skel vlivem osvit. Anorganické nekovové materiály - XXVI. ročník odborného semináře doktorandů, Praha – virtuální forma (Česká republika), 24.–25. 2. 2021.

[6] SMOLÍK, J., P. KNOTEK, J. SCHWARZ, J. STANĚK, P. KUTÁLEK, L. TICHÝ a E. ČERNOŠKOVÁ. Direct laser writing on the surface of PbO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses. 8<sup>th</sup> International Conference on Chemical Technology (ICCT), Praha – virtuální forma (Česká republika), 3.–5. 5. 2021, ISBN: 978-80-88214-24-3.

## 6.4.2 Postery

- [1] SMOLÍK, J., P. KNOTEK, P. KUTÁLEK, J. SCHWARZ a E. ČERNOŠKOVÁ. Laser direct writing to the PbO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses. Summer School ELISS 2019, Dolní Břežany (Česká republika), 25.–30. 8. 2019.
- [2] SMOLÍK, J., J. SCHWARZ, P. KNOTEK, P. KUTÁLEK a E. ČERNOŠKOVÁ. Direct laser writing to the PbO-rich phosphate glasses modified by CoO. 9<sup>th</sup> EPS-QEOD EUROPHOTON VIRTUAL CONFERENCE, Praha – virtuální forma (Česká republika), 30. 8.–4. 9. 2020.
- [3] SMOLÍK, J., Z. ZMRHALOVÁ, P. KNOTEK, E. ČERNOŠKOVÁ, J. SCHWARZ a L. TICHÝ. TMA measurements of the viscous flow changes in glasses induced by illumination. 14<sup>th</sup> International Conference on Solid State Chemistry (SSC 2020), Trenčín – virtuální forma (Slovensko), 14.–17. 6. 2021, ISBN 978-80-8075-947-6.

## 6.4.3 Ostatní příspěvky

- [1] STANĚK, J., E. ČERNOŠKOVÁ, J. SCHWARZ, J. SMOLÍK, M. VLČEK a P. KNOTEK. Fotoindukovaná tvorba kráterů v PbO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> skle. *Sborník příspěvků: studentská vědecká odborná činnost 2018/2019*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2019. ISBN 978-80-7560-260-2.
- [2] KNOTEK, P., J. SMOLÍK, E. ČERNOŠKOVÁ, L. TICHÝ a P. KUTÁLEK. Ablation of chalcogenide bulk glasses and thin films with a deep ultraviolet nanosecond laser. Conference on Materials and Nanomaterials, Paříž (Francie), 17.–19. 7. 2019, přednáška.
- [3] KUTÁLEK, P., P. KNOTEK, A. ŠANDOVÁ, J. SMOLÍK, L. TICHÝ a T. VACULOVÍČ. Ablation of binary chalcogenide glasses by UV ns laser. 17<sup>th</sup> International Conference of Nanosciences & Nanotechnologies (NN20), Thessaloniki (Řecko), 7.–10. 7. 2020, přednáška.
- [4] KNOTEK, P., J. SMOLÍK, E. ČERNOŠKOVÁ, J. SCHWARZ, P. JANÍČEK, P. KUTÁLEK, J. STANĚK, J. EDLMAN a L. TICHÝ. The effect of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content on micro-lens, -craters and waveguide formation in PbO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses by direct laser writing. The 22<sup>nd</sup> International Symposium on Laser Precision Microfabrication (LPM2021), Hirosaki, Aomori – virtuální forma (Japonsko), 8.–11. 6. 2021, přednáška.
- [5] KOPECKÁ, K., J. SCHWARZ, J. SMOLÍK a P. KNOTEK. Využití mikrovln pro slinování smaltů. *Sborník příspěvků: studentská vědecká odborná činnost 2021/2022*. Pardubice: Univerzita Pardubice, termín obhajoby 13. 6. 2022.

[6] KNOTEK, P., J. SMOLÍK, J. SCHWARZ a E. ČERNOŠKOVÁ. Different approaches for determination of hardness changes in micro-structured glasses. Nanobrücken: Nanomechanical Testing Conference. Praha (Česká republika), 8.–10. 6. 2022, poster.