

UNIVERZITA PARDUBICE

FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2025

Ondřej Augustin

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Vliv NiCl_2 na zápis laserem v TeO_2 sklech
Bakalářská práce

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2024/2025

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: Ondřej Augustin
Osobní číslo: C22064
Studijní program: B0531A130025 Chemie
Téma práce: Vliv NiCl_2 na zápis laserem v TeO_2 sklech
Téma práce anglicky: Effect of NiCl_2 on laser writing in TeO_2 glasses
Zadávající katedra: Katedra obecné a anorganické chemie

Zásady pro vypracování

1. Proveďte literární rešerši na téma TeO_2 skla modifikovaná NiCl_2 .
2. Připravte opticky kvalitní vzorky skel chemického složení $\text{TeO}_2\text{-ZnO-NiCl}_2$.
3. Připravené vzorky skel exponujte vybranými lasery a experiment vyhodnoťte.

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

Seznam doporučené literatury:
Dle pokynů vedoucího práce.

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Jiří Schwarz, Ph.D.**
Katedra obecné a anorganické chemie
Konzultant bakalářské práce: **doc. Ing. Petr Knotek, Ph.D.**
Katedra obecné a anorganické chemie
Datum zadání bakalářské práce: **24. února 2025**
Termín odevzdání bakalářské práce: **1. července 2025**

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

L.S.

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

V Pardubicích dne 24. února 2025

Prohlašuji:

Práci s názvem Vliv NiCl_2 na zápis laserem v TeO_2 sklech jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

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

V Pardubicích dne 30. 6. 2025

Ondřej Augustin

Poděkování

Tímto bych rád poděkoval vedoucímu mě bakalářské práce Ing. Jiřímu Schwarzovi, Ph.D. za velmi trpělivé a poučné vedení mé bakalářské práce. Také bych rád poděkoval konzultantovi této bakalářské práce, doc. Ing. Petru Knotkovi, Ph.D., za pomoc při zpracování a interpretaci naměřených dat a za rady během měření a psaní. Dále bych rád poděkoval Ing. Janu Smolíkovi, Ph.D. za měření SEM-EDX a pomoc při měření na DHM. Chtěl bych poděkovat také Grantové agentuře České republiky za finanční podporu v rámci projektu 25-15635S: Fotoindukované jevy ve sklech propustných pro infračervené záření.

Na závěr bych chtěl velice poděkovat mé rodině a přítelkyni za nesmírnou podporu během celého studia.

ANOTACE

V této bakalářské práci byl studován vliv koncentrace NiCl_2 ve skle $x\text{NiCl}_2 - (20-x)\text{ZnO} - 80\text{TeO}_2$ na zápisy pomocí laserů o různých vlnových délkách. Bylo připraveno 6 skel s koncentrací NiCl_2 0; 0,25; 0,5; 1; 2; 4 mol %. Na připravených sklech byla provedena charakterizace, a byly připraveny vzorky vyleštěné do optické kvality. Vzorky byly exponovány lasery o vlnových délkách 455, 532, 785, 1064, a 10600 nm. U laserů 455 nm a 1064 nm byl pozorován značný vliv koncentrace na prahovou intenzitu pro zápis a také na tvar vytvořených struktur. U zápisů CO_2 (10600 nm) laserem lze prahovou intenzitu v rámci chyby měření považovat za konstantní. Připravené struktury se tvarově podobaly, rozdíly ve výškách nelze jednoznačně přiřadit k rozdílnému složení. U vybraných zápisů 455 nm a CO_2 lasery bylo srovnáno chemické složení ve středu vytvořených struktur a neexponovaného povrchu. Zejména u kráterů byl pozorován úbytek telluru a chloru oproti neexponovanému povrchu, a nebyl pozorován vliv použitého laseru. Pomocí laserů 532 nm a 785 nm se nepodařilo zapsat.

KLÍČOVÁ SLOVA: Přímý zápis laserem, zinečnato-tellurátové sklo, mikročočky, mikrokrátery, dopování přechodnými kovy

TITLE

Effect of NiCl₂ on laser writing in TeO₂ glasses.

ANNOTATION

The effect of NiCl₂ concentration on direct laser writing in xNiCl₂ - (20-x)ZnO - 80TeO₂ glass using lasers of various wavelengths was evaluated in this bachelor's thesis. Six glass samples with NiCl₂ concentration of 0; 0,25; 0,5; 1; 2; 4 mol % were prepared. All glass samples were characterised, and optical quality samples were prepared. The samples were illuminated by lasers with wavelengths 455, 532, 785, 1064, and 10600 nm. A pronounced effect of concentration on threshold intensity and shape of the structures prepared with 455 nm and 1064 nm lasers was observed. Threshold intensity for CO₂ (10600 nm) laser can be considered constant within margin of error. Prepared structures were of similar shape, and differences in height cannot be unequivocally attributed to composition differences. The composition in the centre of select structures prepared with 455 and CO₂ was compared with non-illuminated surface. Loss of tellurium and chlorine compared to non-illuminated surface was observed especially in craters, and no difference was observed between the lasers used. No structures were prepared using 532 nm and 785 nm lasers.

KEYWORDS: Direct laser writing, zinc-tellurite glass, microlens, microcraters, transition metal doping

OBSAH

Seznam zkratk a značek	10
Úvod.....	11
1. Teoretická část	12
1.1. Sklo	12
1.2. Historie a rozdělení skla	12
1.3. Tellurátová skla.....	13
1.4. Systém ZnO-TeO ₂	14
1.5. Barvení skel	15
1.6. Nikl v oxidových sklech	15
1.7. NiCl ₂ v oxidových sklech, oxyhalogenidová skla	17
1.8. Systém NiO ₂ -ZnO-TeO ₂	17
1.9. Přímý laserový zápis (DLW)	18
1.10. Mechanismus vzniku mikrostruktur.....	19
2. Experimentální část.....	21
2.1. Příprava vzorků.....	21
2.1.1. Syntéza.....	21
2.1.2. Leštění.....	21
2.2. Přímý zápis laserem	22
2.2.1. X-tool – 455nm a 1064 nm	22
2.2.2. CO ₂ 10,6 μm	22
2.2.3. Dimension P 532 a 785 nm.....	22
2.3. Charakterizace připravených skel a vytvořených útvarů	23
2.3.1. Měření hustoty	23
2.3.2. Měření termomechanické analýzy (TMA)	23
2.3.3. Měření optické propustnosti (UV-VIS)	23
2.3.4. Prvkové složení – rentgeno fluorescenční analýza (XRF).....	23
2.3.5. Měření SEM-EDX	23
2.3.6. Měření hrubosti povrchu.....	24
2.3.7. Optický mikroskop	24
3. Výsledky a diskuse	25
3.1. Charakterizace připravených skel.....	25
3.1.1. Hustota	25
3.1.2. Termomechanická analýza	25
3.1.3. UV-Vis a IR spektroskopie.....	26
3.1.4. Ověření chemického složení pomocí XRF a EDX.....	28
3.1.5. Měření hrubosti povrchu vyleštěných vzorků na DHM.	29
3.2. Laserové zápisy do vzorků	30
3.2.1. Zápisy pomocí laseru xTool 455 nm.	31
3.2.2. Zápisy CO ₂ laserem	38
3.2.3. Zápisy 1064 nm laserem	42
3.2.4. Změny chemického složení vybraných zápisů.	44
3.2.5. Určení teoretických průměrů paprsku a prahových intenzit pro zápis.	49
4. Závěr	54
Seznam literatury	55

Seznam zkratek a značek

KČ	Koordinační číslo
A	Absorbance
ϵ	Molární absorpční koeficient
l	Tloušťka vzorku
c	Molární koncentrace
DLW	Direct laser writing – přímý zápis laserem
UV	Ultrafialová část elektromagnetického spektra
Vis	Viditelná část elektromagnetického spektra
IR	Infračervená část elektromagnetického spektra
TMA	Termomechanická analýza
XRF	Rentgenová fluorescence
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie
EDX	Energiově disperzní rentgenová spektroskopie
DHM	Digitální holografický mikroskop
RR-RMS	Residual roughness root mean square – parametr hrubosti povrchu
ρ	Hustota
V_m	Molární objem
T_g	Teplota skelného přechodu
T_s	Teplota měknutí
α_1	Koeficient tepelné roztažnosti pod T_g
α_2	Koeficient tepelné roztažnosti nad T_g
cps	Counts per second – počet impulsů za sekundu
λ	Vlnová délka
OM	Optický mikroskop
D	Průměr útvaru
w	Teoretický průměr paprsku
F	Intenzita

Úvod

Sklo je materiál, který je lidskou civilizací používán tisíce let. Po většinu této doby se jednalo výhradně o silikátová skla. Až v poměrně nedávné době došlo k rozšíření o skla na bázi jiných oxidů, která mají často speciální využití. Mezi tato skla se řadí i skla na bázi TeO_2 , která mají díky vysokému indexu lomu a propustnosti v IR oblasti spektra velký potenciál především v optice a mikrooptice. Příprava mikrooptických elementů je nákladná a časově náročná, a možnost jejich přípravy pomocí přímého zápisu laserem by velice zjednodušila tento proces.

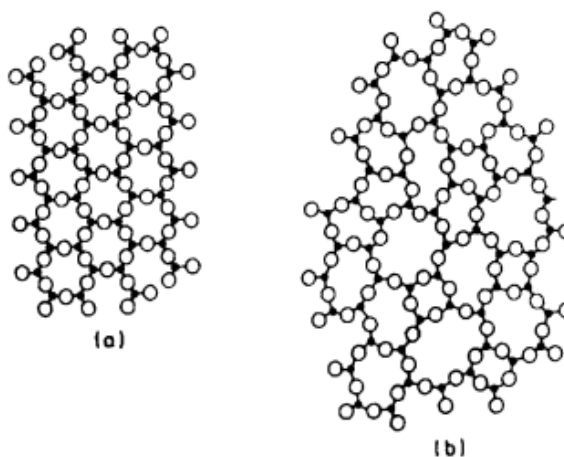
Aby bylo možné vytvářet mikrostruktury na povrchu skla pomocí laseru, je nezbytné, aby sklo absorbovalo záření v oblasti vlnové délky daného laseru. To lze zajistit buď výběrem laseru, jehož vlnová leží mimo propustnou oblast skla, anebo zajistit, aby sklo v určitých částech své propustné oblasti záření absorbovalo. Toho lze docílit například dopováním ionty přechodných kovů. Absorbované záření sklo lokálně zahřeje a povrch skla je poté modifikován tepelnými procesy

Cílem této práce bylo zjistit vliv koncentrace NiCl_2 na laserový zápis do skel systému $x\text{NiCl}_2 - (20-x)\text{ZnO} - 80\text{TeO}_2$ pomocí laserů o vlnových délkách 455, 532, 785, 1064 a 10600 nm. U vytvořených struktur byla zhodnocena topografie, intenzita potřebná pro zápis a změna chemického složení v místě zápisu v závislosti na koncentraci NiCl_2

1. Teoretická část

1.1. Sklo

Sklo je amorfní pevná látka, tedy látka, která nevykazuje pravidelnou strukturu na střední a dlouhou vzdálenost. Ne všechny amorfní látky jsou ale skla. Aby se amorfní látka dala považovat za sklo, musí při zahřívání vykázat skelný přechod, což je teplota, při které se náhle změní vlastnosti látky, jako koeficient teplotní roztažnosti, tepelná kapacita nebo kompresibilita. Tradičně se sklo připravuje podchlazením taveniny takovou rychlostí, že tavenina nestihne zkrystalizovat [1]. Na obrázku 1 je příklad rozdílné struktury amorfní a krystalické látky.

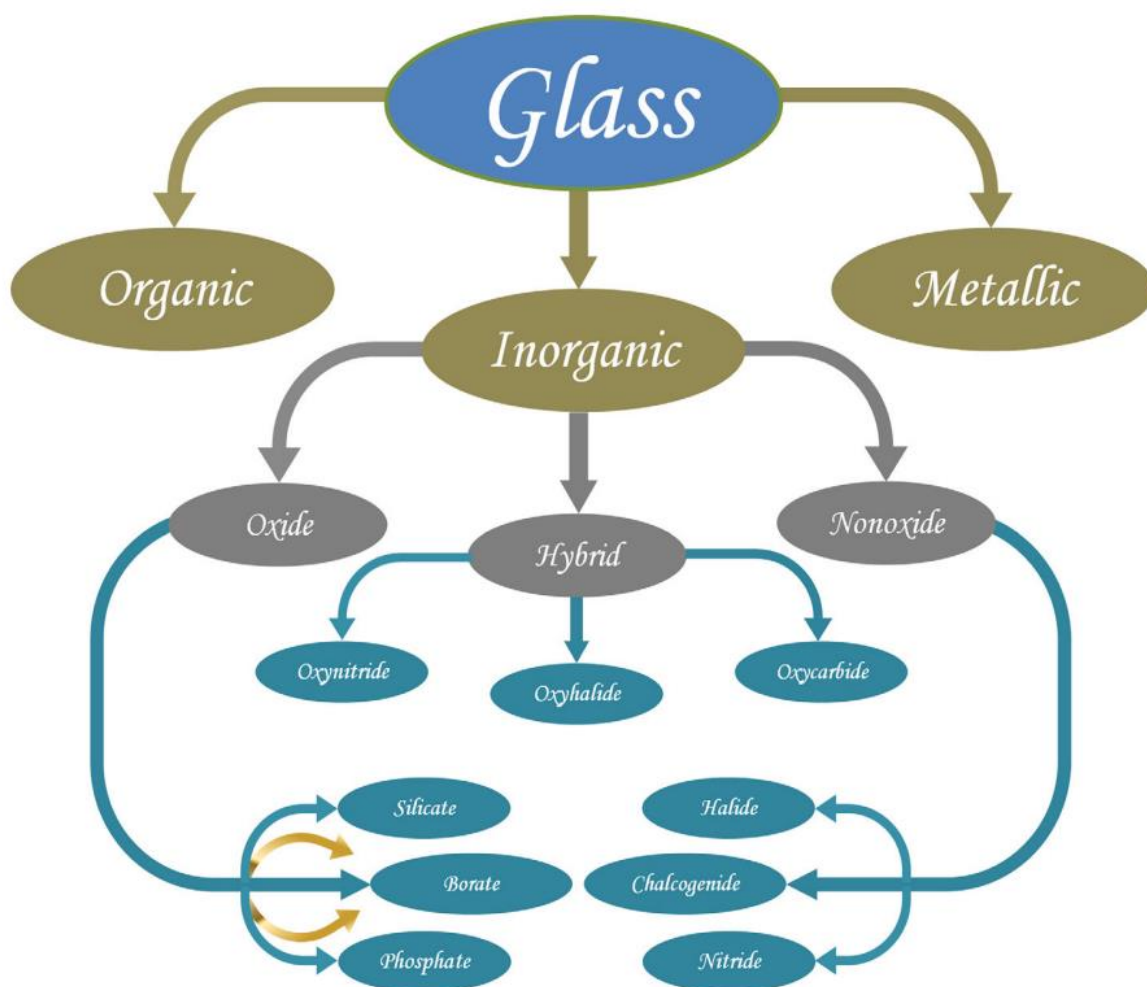


Obr. 1 Příklad a) krystalické struktury, b) amorfní struktury obecné látky A_2O_3 [1].

1.2. Historie a rozdělení skla

Skelné materiály provází lidskou civilizaci po tisíce let. Jako první se lidé naučili využívat přírodně se vyskytující obsidián, který se dal opracovat na ostré nástroje a hroty šípů a oštěpů. Nejstarší nálezy byly v Africe a jsou datovány až statisíce let před naším letopočtem. První člověkem vyráběná skla se objevila na blízkém východě někdy v období dvou až tří tisíc let před naším letopočtem. Nejdříve byly skelné výrobky využívány jako okrasné předměty, například v podobě korálek. Velkou revolucí byl vynález sklářské píšťaly v prvním století před naším letopočtem, díky které bylo možné vyrábět užitekové předměty jako vázy či poháry. Během středověku byly postupně zdokonalovány procesy výroby a procesy přípravy surovin. Nejpokročilejší bylo benátské sklo, jelikož v Benátkách na ostrově Murano skláři objevili, že přidáním oxidu manganatého je možné sklo odbarvit a připravit tak velice čiré sklo. Ve snaze

napodobit benátské sklo bylo v Anglii v 17. století připraveno křišťálové sklo, což je sklo na bázi PbO. Do té doby byla všechna skla na bázi sodno/draselno-vápenato-křemičitých skel [2; 3]. V současnosti existuje mnoho druhů skel s odlišným chemickým složením, které je základem jejich klasifikace. Rozdělení skel na základě chemického složení je znázorněno na obr. 2 [4]. Skla, o kterých se pojednává v této práci ($\text{NiCl}_2\text{-ZnO-TeO}_2$), lze zařadit mezi hybridní oxyhalogenidová skla.



Obr. 2 Rozdělení skel na základě chemického složení [4].

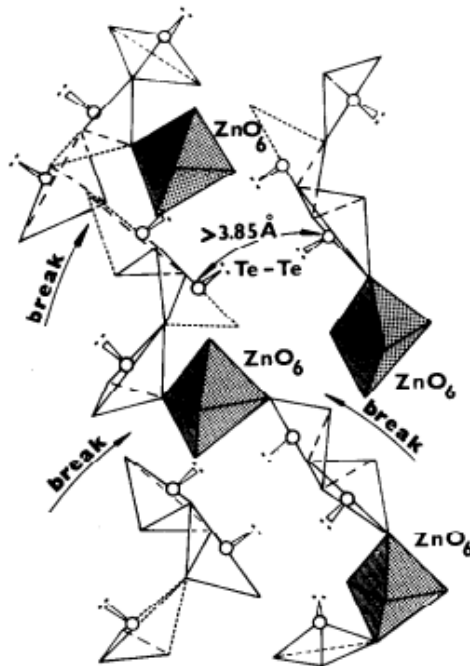
1.3. Tellurátová skla

Hlavní složkou tellurátových skel je oxid telluričitý – TeO_2 . V porovnání s běžnými sodno-vápenato-křemičitými skly jsou tellurátová skla měkčí, taví se při nižší teplotě, mají nižší teplotu skelného přechodu a rozdílné optické vlastnosti. Sklo na bázi oxidu telluričitého s malou příměsí LiO_2 bylo poprvé charakterizováno v roce 1956 [5], od té doby bylo popsáno velké množství systémů, kde je hlavní síťotvornou látkou TeO_2 . Tellurátová skla jsou pro materiálový

výzkum zajímavá svými vlastnostmi, jako jsou vysoký index lomu, široká oblast optické propustnosti ve viditelné a blízké infračervené oblasti, nízká fononová energie a vysoká chemická odolnost [6].

1.4. Systém ZnO-TeO₂

Jelikož čistý TeO₂ neochotně tvoří skla, přidávají se k němu další síťotvorné oxidy, anebo modifikátory, aby se dalo takové sklo připravit konvenčními metodami [7]. Jedním z možných modifikátorů je ZnO, který je schopen v koncentracích 2,5-45 mol % vytvářet tellurátová skla [8]. Studium struktury skla 20ZnO-80TeO₂ bylo zjištěno, že přibližně 35 % strukturních jednotek je stejných jako v krystalickém α -TeO₂ s koordinačním číslem $K\check{C}(Te) = 4$. U zbytku atomů Te bylo zjištěno nižší koordinační číslo. Strukturní jednotky TeO₄, TeO₃, a ZnO₆ jsou nezměněny, ale jsou deformovány pevnými vzdálenostmi atomů kyslíku mezi sebou [9]. Na obr. 3 je strukturní model skla 20ZnO-80TeO₂.



Obr. 3 Model struktury skla 20ZnO-80TeO₂ na krátkou vzdálenost [9].

1.5. Barvení skel

Barevná skla jsou známá po tisíce let, avšak po většinu této doby sloužila primárně jako okrasné elementy – šperky, vitráže, vázy, poháry, aj. Technické využití pro barevná skla se našlo až v moderní době, nezřídka díky tomu, že bylo porozuměno procesům, které stojí za barevností skla, a také způsobům, jak barevnost skla přesně ovlivnit.

Podstata barevných skel spočívá v odlišné transmitanci pro různé vlnové délky v rámci viditelného spektra elektromagnetického záření. Jelikož většina oxidových skel je ve své čisté formě bezbarvá, barevnosti se dosahuje různými příměsemi. Nejčastěji se jedná o kationty přechodných kovů.

Závislost barevnosti na koncentraci barvicích iontů lze stejně jako u roztoků vyjádřit Lambert-Beerovým zákonem:

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot c \quad (1)$$

Tedy, že absorbance A závisí na molárním absorpčním koeficientu ε , tloušťce l a molární koncentraci iontů ve skle c .

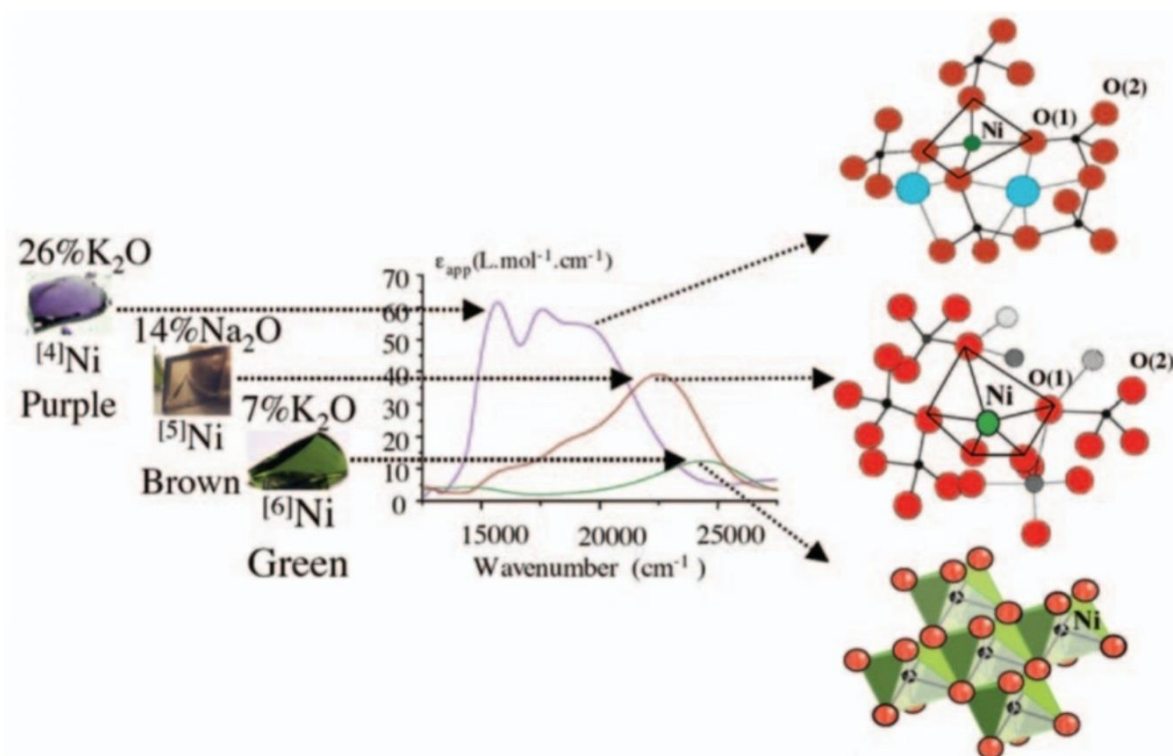
Barvení skel pomocí iontů přechodných kovů spočívá v elektronových přechodech, které energeticky odpovídají fotonům viditelné oblasti elektromagnetického záření, kdy dojde k absorpci fotonu o dané energii a excitaci elektronu na vyšší energetickou hladinu.

Konkrétně se jedná o energetické přechody v d orbitalech rozštěpených ligandovým polem. Jakým způsobem je d orbital rozštěpený závisí nejenom na tom, o jaký prvek se jedná, ale také na chemickém okolí kationtu – tedy skle, ve kterém se iont nachází. Některé kationty, jako například Cr^{3+} , Ti^{3+} , V^{4+} , V^{3+} a Mn^{3+} , zaujímají ve sklech téměř výhradně jedinou geometrii, která je pouze v závislosti na chemickém okolí deformována. Tyto deformace způsobují posun absorpčních pásů, které se ale jinak výrazně nemění. Jiné kationty, jako například Ti^{4+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , a Nd^{3+} , mohou na základě chemického okolí zaujímat různé geometrie, tedy mít různá koordinační čísla, což vede ke změně absorpčních pásů a výrazné změně barvy [10].

1.6. Nikl v oxidových sklech.

Nikl se v oxidových sklech vyskytuje primárně ve formě dvojmocného kationtu Ni^{2+} , v oxidových sklech je také popsán kovový nikl ve formě nanočástic a trojmocný kationt Ni^{3+} .

Ni^{2+} může barvit skla různými barvami v závislosti na chemickém složení skla. Je to způsobeno tím, že se ve sklech může vyskytovat ve 3 různých koordinačních číslech (KČ) 4, 5 a 6. Ni^{2+} s KČ 4 způsobuje fialovou až modrou barvu, s KČ 5 hnědou až žlutohnědou barvu, a KČ 6 barvu žlutou až zelenou. Jsou známy případy, kdy se Ni^{2+} v jednom skle vyskytuje ve více formách. V oranžových borosilikátových sklech s 10 % Li_2O a 2 % NiO byl pozorován Ni^{2+} ve všech 3 koordinačních stavech. Koordinaci Ni^{2+} ve skle lze ovlivňovat zejména koncentrací iontů alkalických kovů, a iontů kovů alkalických zemin. Tento efekt byl nejlépe popsán u silikátových, aluminosilikátových, a alkaliborátových skel. U alkaliborátových skel byly pozorovány 4 různé strukturní geometrie v závislosti na koncentraci a typu alkalického oxidu, konkrétně tetraedr (KČ 4) u skla s obsahem 35 % K_2O , čtvercová pyramida (KČ 5) u skla s obsahem 25 % Li_2O , trigonální bipyramida (KČ 5) u skla s obsahem 27 % K_2O a oktaedr (KČ 6) u skla s obsahem 10 % K_2O . Těmito geometriím také příslušeli rozdílné barvy. Na obr. 4 je příklad skel s různou koordinací Ni. [11; 12; 13]



Obr. 4 Optická spektra a strukturní modely vysvětlující různé barvy ve fialových, hnědých a zelených sklech obsahujících Ni^{2+} ve 4-, 5- a 6-násobné koordinaci [13].

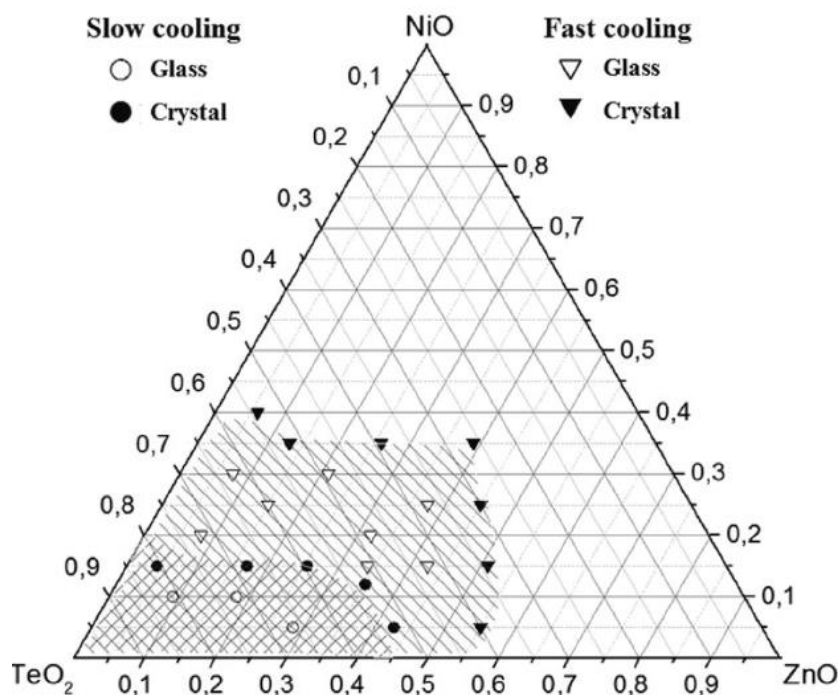
1.7. NiCl₂ v oxidových sklech, oxyhalogenidová skla

O použití chloridu nikelnatého ve sklech toho není příliš mnoho napsáno. Jeho praktické použití je značně omezené, protože při vyšších teplotách má tendenci se oxidovat. Výsledné sklo proto obsahuje jak chlorid, tak i oxid, což lze považovat za obecnou vlastnost oxyhalogenidových skel. Oxyhalogenidová skla na bázi TeO₂ mají tu výhodu, že díky relativně nižší teplotě tavení se halogenidy oxidují méně než u jiných skel [8].

NiCl₂ byl porovnán s NiO v zinečnatofosfátovém skle v koncentraci 20 mol %. Sklo s NiCl₂ mělo menší šířku zakázaného pásu, větší index lomu, a reflektivitu, což bylo přisuzováno menšímu počtu můstkových kyslíků v tomto skle [14].

1.8. Systém NiO₂-ZnO-TeO₂

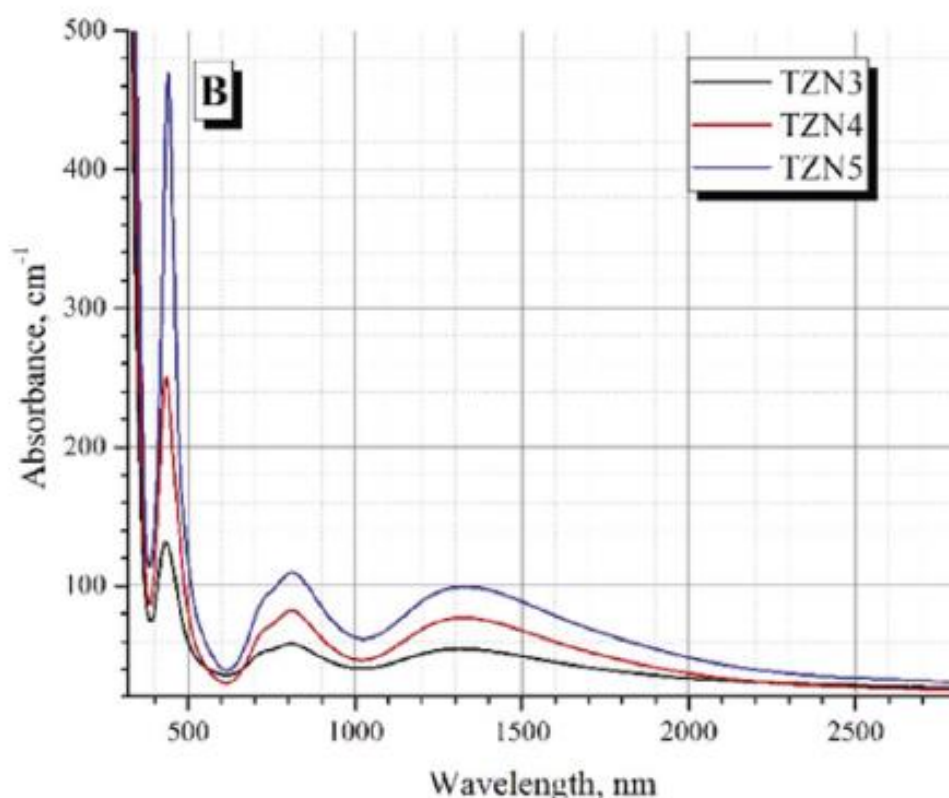
U tohoto skelného systému byla určena oblast sklotvornosti při dvou různých rychlostech chlazení (cca 100 K/s a 1000 K/s). Na obr. 5 je grafické znázornění obou oblastí.



Obr. 5 Oblast sklotvornosti systému NiO-ZnO-TeO₂ při pomalém a rychlém chlazení taveniny (hodnoty jsou uvedeny v molárních zlomcích) [15].

Dále bylo potvrzeno, že se v tomto systému vyskytuje Ni²⁺ s koordinačním číslem 6. Byly určeny 3 absorpční pásy se 4 maximy při vlnových délkách 430, 720, 810, a 1320 nm. Tato

absorpční maxima odpovídají povoleným elektronovým přechodům ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ (430 nm), ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$ (810 nm), ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$ (1320 nm), a zakázanému elektronovému přechodu ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3E_g(D)$ (720 nm). Na obr. 6 je graf absorbance v oblasti 300-2800 nm, ve kterém jsou vidět zmíněné absorpční pásy.



Obr. 6 Optické absorpční spektrum skel $\text{TeO}_2 - \text{ZnO}$ (4:1) s 4, 8, a 12 mol % NiO [15].

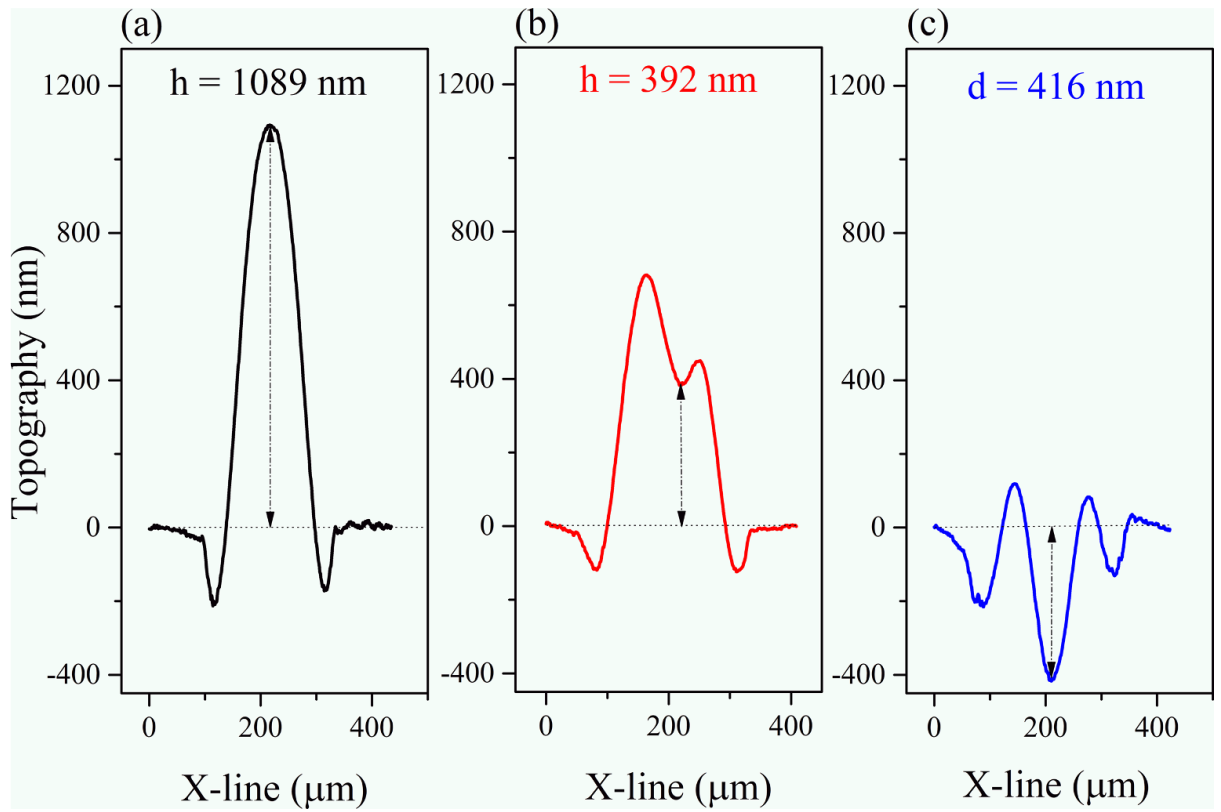
1.9. Přímý laserový zápis (DLW)

Techniku přímého laserového zápisu lze rozdělit do tří kategorií. Závisí na požadovaném efektu dosaženého interakcí mezi paprskem laseru a exponovaným materiálem či substrátem. Subtraktivní technika, DLW (SDLW), je založena na principech ablace, tedy odstranění materiálu z povrchu/objemu tělesa. Aditivní technika, DLW (ADLW), je známý proces pod názvem 3D tisk. Zde interakce laseru s materiálem v kapalném/gelové fázi indukuje fyzikálně chemické procesy, které vytváří nové materiály v tuhé fázi v požadované struktuře a tvaru. Transformativní technika, DLW (TDLW), je založena na přímém ozařování materiálů za účelem transformace jejich chemických nebo strukturních vlastností bez významné ablace

a potřeby externích prekurzorů. Na povrchu materiálu dochází pomocí laseru ke změně chemických nebo strukturních vlastností [16]. V případě přímého zápisu laserem do skel, kterým se zabývá tato práce, mluvíme o vytváření mikrostruktur na povrchu objemového skla pomocí laseru s kontinuálním osvitem [17].

1.10. Mechanismus vzniku mikrostruktur

Mikrostruktury mohou vznikat termálními procesy, tedy zvýšením teploty materiálu. Toho lze docílit osvitem pomocí laseru. Zda osvit laserem povede ke vzniku mikrostruktur závisí na mnoha faktorech. Základní podmínkou je, aby sklo bylo schopné laserové záření o dané vlnové délce absorbovat. V případě účinné absorpce dojde k částečné transformaci záření na teplo, a tím dojde k lokálnímu ohřevu materiálu. Při dostatečném zahřátí materiál expanduje vlivem teplotní roztažnosti. Po skončení osvitu se materiál ochladí tak rychle, že se nestihne vrátit do své původní podoby, a na povrchu materiálu zůstane vytvořená mikročočka. Intenzita záření, při které k tomuto jevu začíná docházet, se nazývá prahová intenzita, a její hodnota je závislá nejen na typu skla, ale také na délce osvitu, a hrubosti vyleštěného povrchu. Při dodání většího množství energie se vlivem viskózního toku střed čočky začne bortit a dochází ke vzniku důlku (dimply), tedy čočky se zborceným středem. Se zvyšováním dodané energie se důlek postupně prohlubuje, až plynule přechází v kráter, tedy objekt, jehož střed se nachází pod úrovní povrchu neosvíceného vzorku. Při dalším zvyšování dodané energie se začne natavený materiál odpařovat, a to tak, že se přednostně odpařuje těkavější složka, takže po skončení osvitu je v kráteru změněné chemické složení, konkrétně je kráter chudší o těkavější složku. Naopak okolí kráteru může mít povrch bohatší na těkavější složku, jelikož odpařený materiál na chladném neosvíceném povrchu kondenzuje. Také může dojít k explozivnímu varu, tedy že je materiál vyvržen do okolí rapidním varem. Při nejvyšších intenzitách dochází až k ablaci, kdy je materiál na povrchu laserovým paprskem přímo ionizován a odchází ve formě plazmy. Na obr. 7 jsou topografie mikročočky, mikročočky s důlkem a mikrokráteru vytvořené různou intenzitou do stejného skla. Ablace a explozivní var jsou tradičně spojovány spíše s pulsními lasery, ale tyto efekty byly pozorovány i u laserů s kontinuálním osvitem. Tyto mechanismy byly popsány u skel systému Ge – Sb – S a skel na bázi PbO, tedy u skel s poměrně vysokým koeficientem tepelné roztažnosti [17; 18; 19; 20; 21].



Obr. 7 Topografie mikrostruktur vytvořených ve skle $7,5\text{Bi}_2\text{O}_3 - 25\text{Ga}_2\text{O}_3 - 67,5\text{PbO}$ intenzitou $680, 970, \text{ a } 1170 \text{ W/cm}^2$ (mikročůčka, mikročůčka s důlkem a mikrokráter) [17].

2. Experimentální část

2.1. Příprava vzorků

2.1.1. Syntéza

Pro přípravu skel složení $x\text{NiCl}_2 - (20-x)\text{ZnO} - 80\text{TeO}_2$ byly použity 20g navážky výchozích látek: TeO_2 (Sigma-Aldrich; o čistotě >99 %), ZnO (Lach-Ner; o čistotě 99,5 %), a čistý $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (LACHEMA a. s. Brno). Syntéza vzorků probíhala v elektrické peci KP 001 (Elektrické pece Svoboda) při teplotě 800 °C po dobu 20 minut. V čase syntézy 10 a 15 minut byla tavenina manuálně míchána. Vzorky byly odlity do grafitové formy v temperační peci CLASIC a temperovány při teplotě 300 °C po dobu 3 hodin. V tabulce č. 1 jsou složení připravených vzorků a označení těchto vzorků, která jsou v této práci dále používána.

Tabulka č. 1 Označení vzorků

Označení vzorku	Složení (mol %)
0 Ni	20 ZnO – 80 TeO ₂
0,25 Ni	0,25 NiCl ₂ - 19,75 ZnO – 80 TeO ₂
0,5 Ni	0,5 NiCl ₂ - 19,5 ZnO – 80 TeO ₂
1 Ni	1 NiCl ₂ – 19 ZnO – 80 TeO ₂
2 Ni	2 NiCl ₂ - 18 ZnO – 80 TeO ₂
4 Ni	4 NiCl ₂ - 16 ZnO – 80 TeO ₂

2.1.2. Leštění

Z objemových vzorků byly na diamantové pile LECO VC-50 nařezány ploché vzorky o tloušťce cca 2 mm. Leštění vzorků probíhalo na leštičce Buehler Phoenix Beta postupně na brusných papírech, s finálním doleštěním na leštícím platně.

2.2. Přímý zápis laserem

2.2.1. X-tool (455nm a 1064 nm)

Zápis laserem o vlnové délce 455 nm probíhal na komerčním přenosném gravírovacím laseru xTool F1 s maximálním, výrobcem udávaným výkonem, 10 W. Výkon laseru byl nastavován v % maximálního výkonu a zapisováno bylo časem 3 ms. Na každém vzorku byla nejprve vyzkoušena řada v intervalech po 10 % výkonu, aby se přibližně určila prahová hodnota pro zápis, a poté byla vytvořena v nejmenším možném výkonovém kroku 1 % tak, aby se při nejmenších intenzitách v této řadě ještě detekovala fotoindukovaná změna. Vzdálenosti exponovaných míst byly nastaveny na 0,5 mm.

Expozice laserem o vlnové délce 1064 nm byla prováděna analogicky. Výrobcem uváděný maximální výkon laseru jsou 2 W, výkon byl nastavován v %.

2.2.2. CO₂ laser (10,6 μm)

Zápis IR laserem o vlnové délce 10,6 μm probíhal na plotteru ThunderBolt. Maximální výrobcem udávaný výkon je 30 W. Nejmenším výkonovým krokem je 0,1 % uvedeného výkonu. Zápisy byly prováděny v řadě ve vzdálenosti 0,5 mm s dobou expozice 1 s, a výkonem v rozmezí 3,5-4,3 %.

2.2.3. Dimension P2 (532 a 785 nm)

Zápisy probíhaly pomocí laserů Dimension P2 od společnosti Lamda Solutions. Zelený laser o vlnové délce 532 nm s maximálním výkonem 35 mW, červený o vlnové délce 785 nm s maximálním výkonem 357 mW. Červeným laserem na vzorku 4 Ni byly postupně vyzkoušeny výkony od 80 mW do 357 mW, v krocích po 30 mW a délkou zápisu 30 s. Poté byl navyšován čas, vždy dvojnásobně, až do 240 s, a poslední experiment proběhl s časem 600 s. Pro ostatní vzorky byl vyzkoušen čas 600 s výkonem 357 mW. Zeleným laserem byl vyzkoušen výkon 20 mW a 35 mW s dobou expozice 30 s pro vzorek 4 Ni a 35 mW s dobou expozice 60 s pro všechny vzorky.

2.3. Charakterizace připravených skel a vytvořených útvarů

2.3.1. Měření hustoty

Hustota připravených skel byla měřena hydrostatickou metodou na analytických vahách Sartorius CP 124 S. Jako referenční kapalina byla použita demineralizovaná voda.

2.3.2. Měření termomechanické analýzy (TMA)

Termomechanická analýza byla měřena na přístroji TMA CX04 (R.M.I. Czech republic) v cyklu ohřívání – chlazení – ohřívání – chlazení s přítlačnou silou 20 mN. Rychlost ohřevu byla 5 °C/min, a rychlost chlazení 2 °C/min.

2.3.3. Měření optické propustnosti (UV-VIS)

Spektrální závislost optické propustnosti byla naměřena na vyleštěných vzorcích o tloušťce 0,84-1,56 mm na spektrofotometru HP (Agilent) 8453 UV-Vis. Intenzita prošlého záření byla měřena pro vlnové délky 190-1100 nm.

2.3.4. Prvkové složení – rentgeno fluorescenční analýza (XRF)

Prvkové složení objemových vzorků bylo měřeno pomocí XRF spektrometru Elvatech ELVA X s Pd anodou. Pro měření bylo použito urychlovací napětí 45 kV, a proud 3,6-4,1 μA. Měřeno bylo s 800 μm Al filtrem.

2.3.5. Měření SEM-EDX

Na elektronovém mikroskopu Jeol JSM 5500-LV byly pozorovány vybrané vytvořené útvary. Pomocí energiově disperzního analyzátoru s detektorem GRESHAM Sirius 10 bylo měřeno prvkové složení vyleštěných neexponovaných vzorků, a také rozdíl v prvkovém složení na různých místech vybraných vytvořených útvarů. Pro měření bylo použito urychlovací napětí 20 kV.

2.3.6. Měření hrubosti povrchu

Pomocí digitální holografické mikroskopie (DHM) byly měřeny hrubosti vyleštěných vzorků na analyzátoru Lyncée Tec DHM R1000. Měřeny byly dvě na sebe kolmé linie na třech náhodně vybraných místech na povrchu vzorku. Hrubost byla vyhodnocována podle rovnice 2, jako parametr RR-RMS (residual roughness root mean square). Na DHM byla také měřena šířka a výška (hloubka) laserem indukovaných útvarů. K měření byl používán primárně objektiv s 10x zvětšením, pro měření rozměrů útvarů pak také objektivy s 20x a 50x zvětšením, v závislosti na kvalitě signálu.

$$RR - RMS = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L Z(x)^2 dx} \quad (2)$$

2.3.7. Optický mikroskop

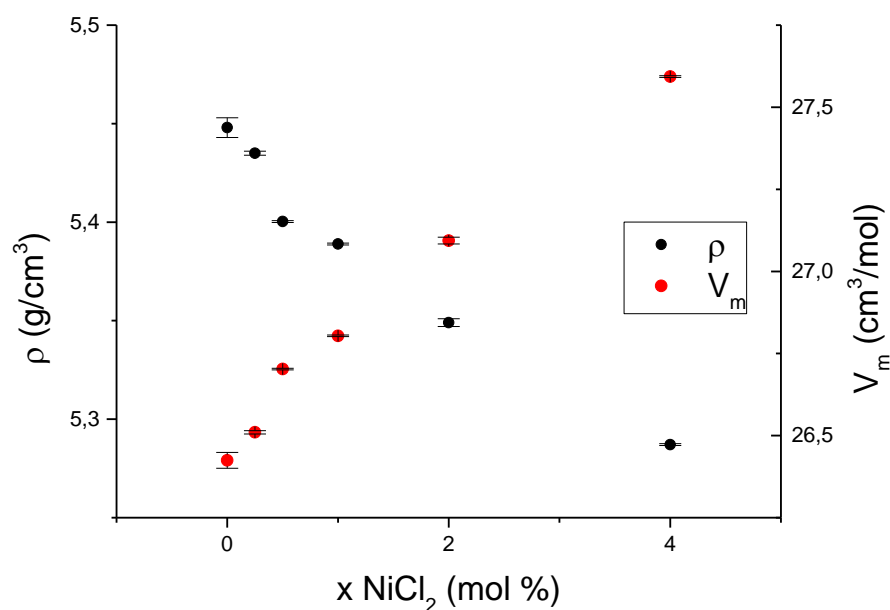
Na optickém mikroskopu Olympus BX 60 byly pozorovány všechny vytvořené útvary a vyhodnoceny průměry útvarů vytvořené 1064 nm laserem, které nebylo možné naměřit pomocí digitální holografické mikroskopie.

3. Výsledky a diskuse

3.1. Charakterizace připravených skel.

3.1.1. Hustota

Pomocí Archimédovy metody byla zjištěna hustota připravených skel a dopočítány hodnoty jejich molárních objemů. Kompoziční závislost obou veličin je uvedena na obr. 8. Hodnota hustoty skelné matrice bez příměsi ($5,45 \text{ g/cm}^3$) je v dobré shodě s hodnotami v literatuře uváděnými [7; 9; 22]. Hodnoty hustoty vykazují sestupný trend se zvyšující se koncentrací NiCl_2 . Kompoziční závislost molárního objemu má trend opačný. To je v souladu s tabelárními hodnotami molárního objemu a hustoty ZnO ($14,52 \text{ cm}^3/\text{mol}$; $5,606 \text{ g/cm}^3$) a NiCl_2 ($36,94 \text{ cm}^3/\text{mol}$; $3,508 \text{ g/cm}^3$), které byly vzájemně nahrazovány. Z kompoziční závislosti lze předpokládat, že NiCl_2 nepodlehlo oxidaci za vzniku NiO ($14,2 \text{ cm}^3/\text{mol}$; $6,67 \text{ g/cm}^3$), kde bychom očekávali trend opačný.



Obr. 8 Kompoziční závislost hustoty a molárního objemu skel $x\text{NiCl}_2 - (20-x)\text{ZnO} - 80\text{TeO}_2$.

3.1.2. Termomechanická analýza

Pomocí termomechanické analýzy byla u všech vzorků zjištěna teplota skelné transformace (T_g), teplota měknutí (T_s), koeficienty teplotní roztažnosti pod T_g (α_1) a nad T_g (α_2). Stanovené

hodnoty jsou uvedeny v tabulce č. 2. Stanovená teplota skelné transformace pro sklo 0 Ni je vyšší než teplota 313 °C uváděná v práci Tagiary [7]. Důvodem je pravděpodobně kontaminace vzorku oxidem hlinitým z použitého kelímku při tavení, jak je uvedeno v literatuře [7]. Kompoziční závislost hodnot T_g a T_s , lze z hlediska chyby stanovení považovat za téměř konstantní. U hodnot α_1 je patrný významný rozdíl u vzorku 0 Ni a 0,5 Ni. V případě hodnot α_2 pozorujeme významný rozdíl opět u vzorku 0 Ni, ale hlavně vzorku 4 Ni. Relativní chyba naměřených hodnot je <2 %.

Tabulka č. 2 Výsledky TMA skel $x\text{NiCl}_2 - (20-x)\text{ZnO} - 80\text{TeO}_2$.

vzorek	T_g (°C)	T_s (°C)	α_1 (ppm/°C)	α_2 (ppm/°C)
0 Ni	338	364	15,1	132,8
0,25 Ni	336	364	17,4	123,6
0,5 Ni	341	359	16,1	123,3
1 Ni	341	365	17,5	129,7
2 Ni	344	369	17,1	128,6
4 Ni	345	370	16,9	97,1

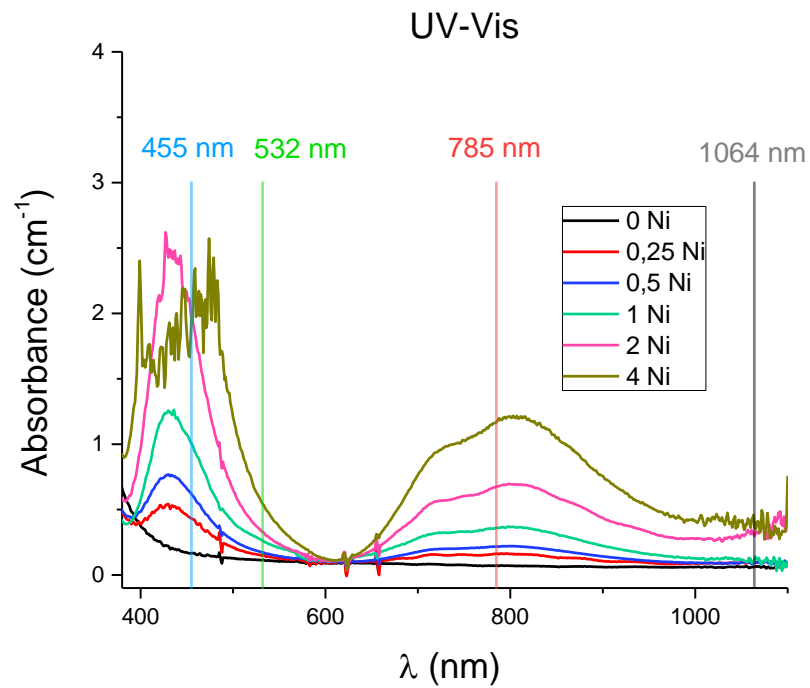
T_g – teplota skelného přechodu, T_s – teplota měknutí, α_1 – koeficient teplotní roztažnosti pod T_g , α_2 – koeficient teplotní roztažnosti nad T_g

Koeficienty α_1 a α_2 jsou významnými parametry pro predikci chování skla během expozice. V místě osvětlení může docházet k ohřevu skla až nad teplotu skelné transformace a vzniku mikrostruktur.

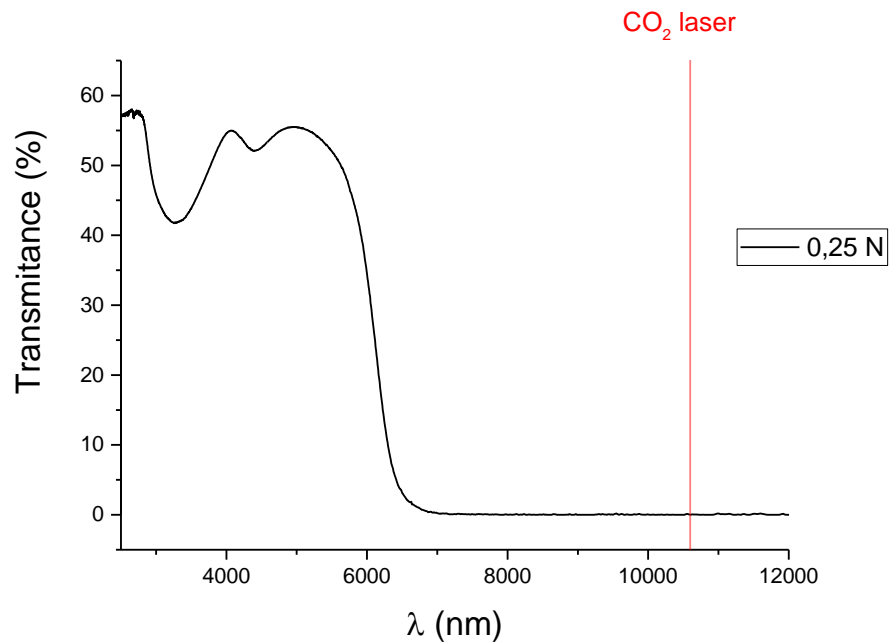
3.1.3. UV-Vis a IR spektroskopie.

Na vyleštěných vzorcích byly naměřeny spektrální závislosti absorpance, v oblasti 190-1100 nm. Naměřená spektra jsou na obrázku č. 9. Na spektrech pozorujeme krátkovlnnou absorpční hranu okolo 360 nm a absorpční pásy s maximy okolo 430, 720 a 810 nm, což je v dobré shodě se spektry uvedenými v literatuře [15]. V oblasti nad 1000 nm je patrné, že absorpance pro skla 2 Ni a 4 Ni nedosahuje nulových hodnot. To může být způsobeno vlivem absorpčního pásu popsaného v literatuře na 1320 nm, který leží mimo měřenou oblast [15]. V grafu jsou také vyznačeny vlnové délky laserů, kterými byla tato skla exponována. Na obrázku č. 10 je znázorněna optická propustnost vzorku 0,25 Ni v infračervené oblasti

s vyznačenou vlnovou délkou CO₂ laseru. Je patrné, že v této oblasti spektra je vzorek zcela nepropustný.



Obr. 9 Kompoziční závislost absorpance studovaných vzorků v UV-Vis oblasti spektra.

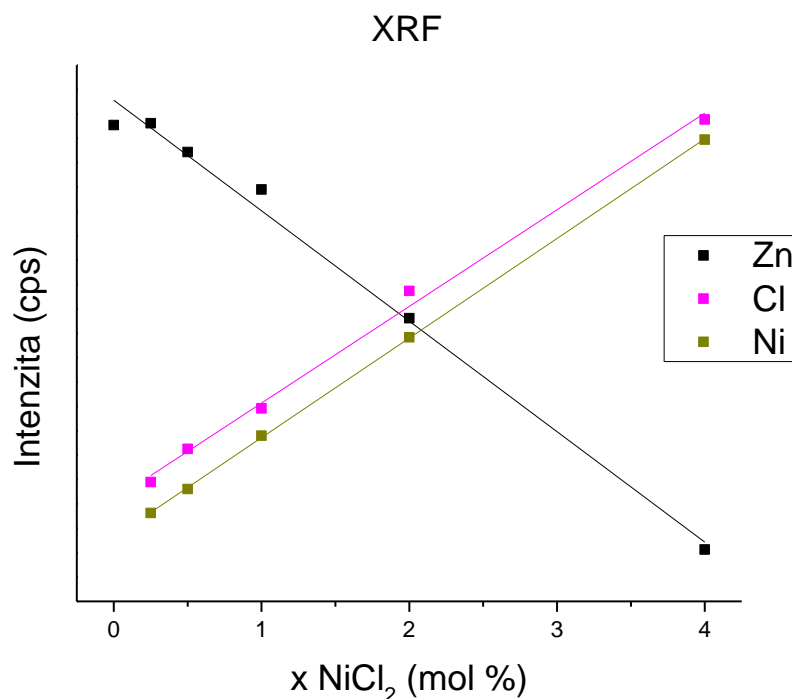


Obr. 10 Optická propustnost vzorku 0,25 Ni v infračervené oblasti spektra.

3.1.4. Ověření chemického složení pomocí XRF a EDX

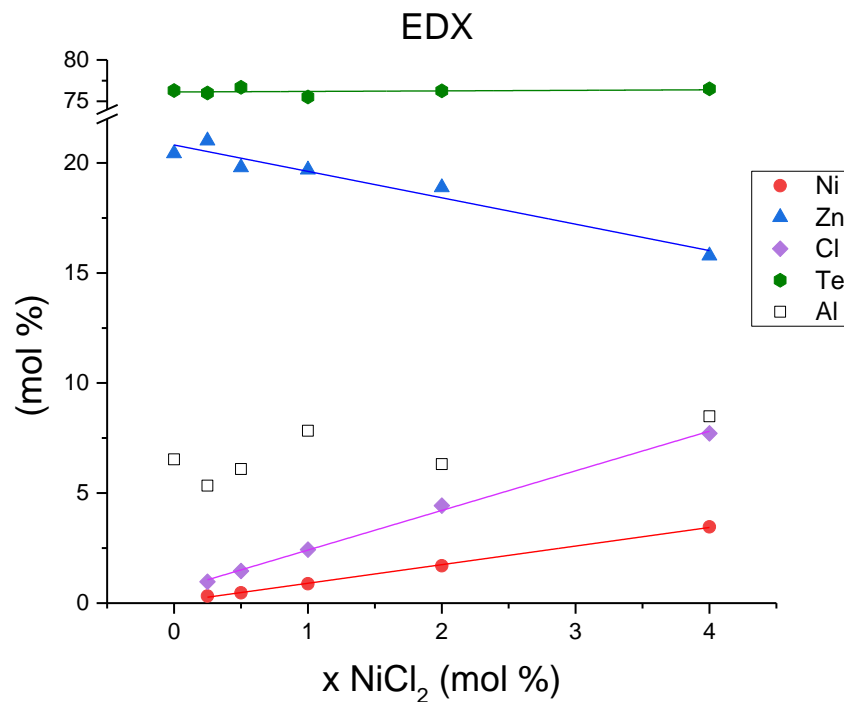
Chemické složení připravených vzorků bylo ověřeno pomocí rentgeno-fluorescenční analýzy (XRF) a energiově disperzní analýzy (EDX). Výsledky jsou uvedeny na obrázku 11 a 12.

Z důvodu absence kalibrace byly u XRF měření stanoveny relativní změny signálu zinku, niklu a chloru. Hliník, který byl poté pozorován při měření EDX, není na použitém přístroji měřitelný. Výsledná data byla před zpracováním standardizována na signál telluru, aby bylo možné porovnat trend naměřených hodnot. Signál zinku lineárně klesá, signál niklu a chloru lineárně stoupá, což odpovídá navážkám.



Obr. 11 Kompoziční závislost relativního zastoupení jednotlivých prvků (normováno na obsah telluru) stanovená pomocí XRF.

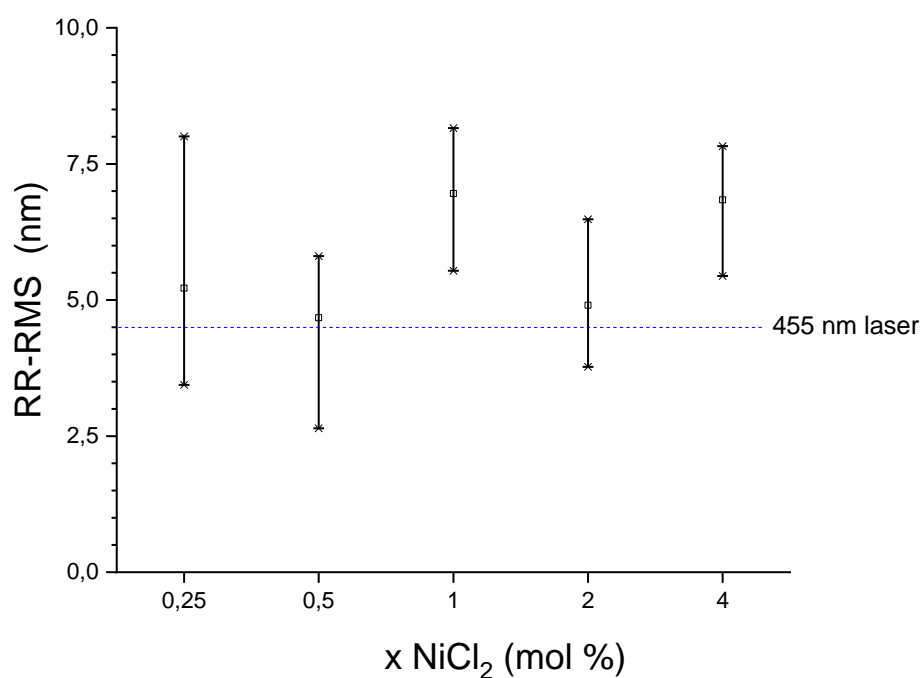
Pomocí EDX bylo ověřeno celkové složení skla (obr. 12). Ve vzorcích byla zjištěna přítomnost hliníku (5-8 %), který se uvolňuje z korundového kelímku během syntézy ve formě Al₂O₃. Po zohlednění kontaminace vzorků Al₂O₃ a chyby měření, lze konstatovat, že výsledky chemické analýzy jsou v souladu s navážkami.



Obr. 12 Kompoziční závislost zastoupení jednotlivých prvků pomocí EDX analýzy.

3.1.5. Měření hrubosti povrchu vyleštěných vzorků na DHM.

Jedním z klíčových parametrů pro účinný zápis fotony do materiálu je také kvalita povrchu. Ta se obvykle charakterizuje parametrem RR-RMS (Residual Roughness – Root Mean Square). Pro přípravu kvalitních mikročoček je doporučená hrubost povrchu vzorku, vyjádřená parametrem RR-RMS, menší než 1/100 hodnoty použité vlnové délky (v našem případě pro laser s nejkratší vlnou délkou 455 nm odpovídá ideální hrubosti <4,5 nm) [23]. Parametr RR-RMS byl stanoven pomocí digitálního holografického mikroskopu. Pro odstranění makroskopické zakřivení povrchu vzorku bylo při vyhodnocení použito odečtení polynomu čtvrtého stupně od naměřené topografie. Z těchto dat byl vypočítán parametr RR-RMS, který byl použit pro porovnání hrubostí povrchů jednotlivých vzorků (obr. 13).



Obr. 13 Kompoziční závislost parametrů hrubosti RR-RMS a doporučená hodnota hrubosti pro použitý laser s nejkratší vlnovou délkou.

Mediány hodnot RR-RMS pro jednotlivé vzorky se pohybují mezi 5 nm a 7,5 nm. Tyto hodnoty se blíží optimální drsnosti pro použitý laser s nejkratší vlnovou délkou 455 nm. I přes opakované přešetřování a zkoušení různých metod leštění se nepodařilo připravit vzorky s nižší drsností povrchu.

3.2. Laserové zápisy do vzorků

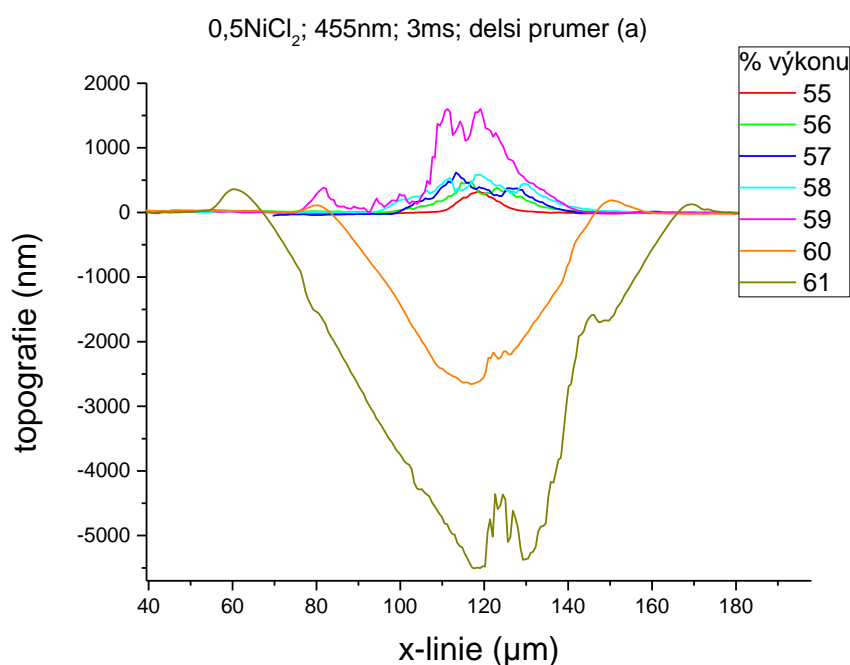
Vyleštěné vzorky s uvedenou drsností byly postupně exponovány jednotlivými lasery. Jejich pozorovatelná účinnost je uvedena v tabulce č. 3. Intenzity laserů, kterými se zapsalo alespoň do jednoho vzorku, jsou spočítané z teoretických průměrů paprsku zjištěných v této práci (tabulka č. 5-7). Intenzity laserů 532 nm a 785 nm vychází z kalibrací pro tyto lasery.

Tabulka č. 3 Přehled interakcí připravených vzorků s použitými lasery.

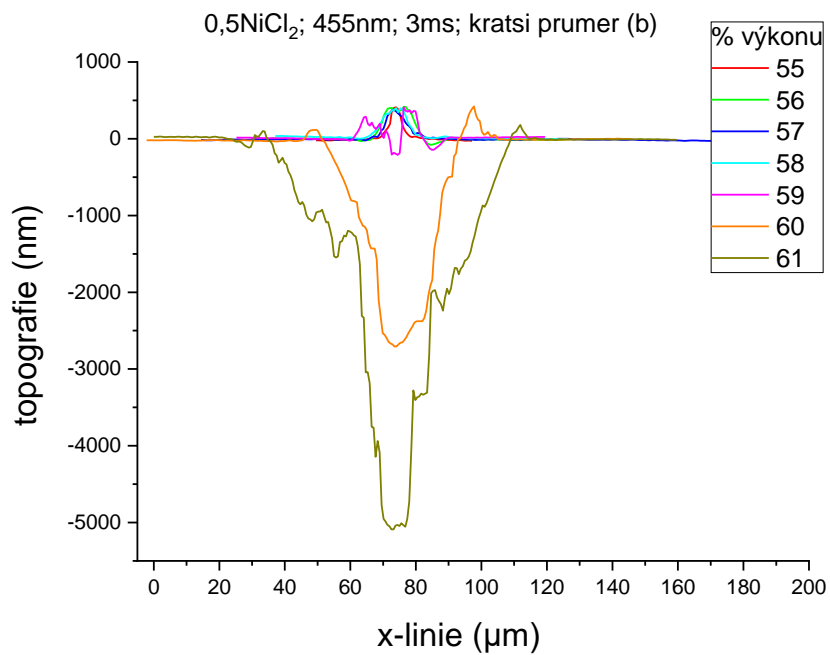
vzorek	λ_{laseru} (nm) / max intenzita (kW/cm ²)				
	455 / 83	532 / 7	785 / 17	1 064 / 115	10 600 / 138
0 Ni	×	×	×	×	✓
0,25 Ni	×	×	×	×	✓
0,5 Ni	✓	×	×	×	✓
1 Ni	✓	×	×	×	✓
2 Ni	✓	×	×	×	✓
4 Ni	✓	×	×	✓	✓

3.2.1. Zápisy pomocí laseru xTool 455 nm.

Laserem o vlnové délce 455 nm na zařízení xTool F1 se podařilo zapsat do čtyř nejkonzentrovanejších vzorků. U vzorku 0,25 Ni se při nejvyšší intenzitě objevila prasklina uvnitř vzorku, ale povrch byl beze změn. Na rozdíl od ostatních použitých laserů má tento laser eliptický paprsek, proto byla topografie vždy vyhodnocována ve dvou směrech, ve směru hlavní (delší) a vedlejší (kratší) osy. Zápisy jsou v grafech označeny procenty z maximálního výkonu, jaká byla nastavena na přístroji.



Obr. 14 Topografie zápisů na vzorku 0,5 Ni ve směru hlavní osy.



Obr. 15 Topografie zápisů na vzorku 0,5 Ni ve směru vedlejší osy.

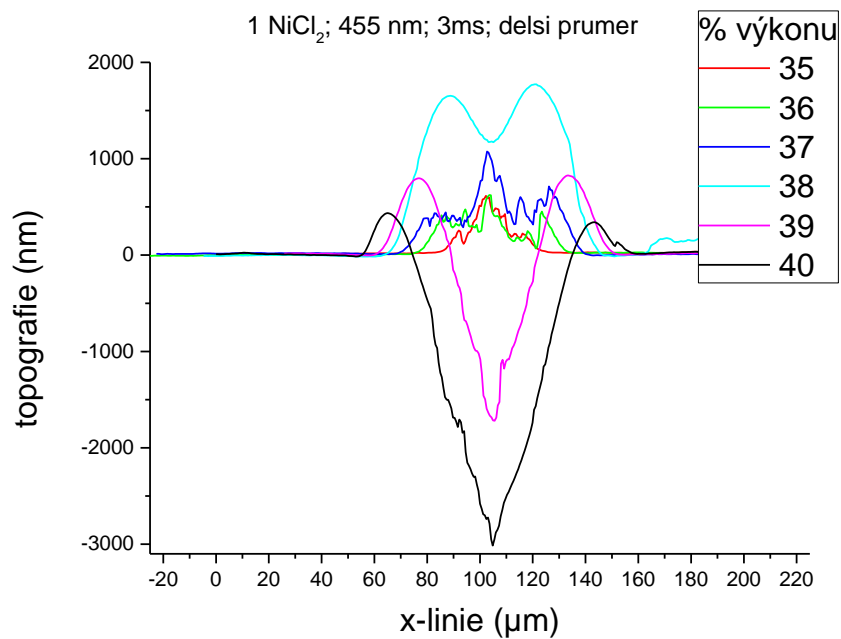
Na obrázcích 14 a 15 jsou topografie zápisů na vzorku 0,5 Ni naměřené na DHM. Signály jsou místy zašuměné, což je patrné zejména ve směru vedlejší osy. Chybějící topografie zápisu při intenzitách 62–65 % nebylo možné na DHM spolehlivě naměřit.



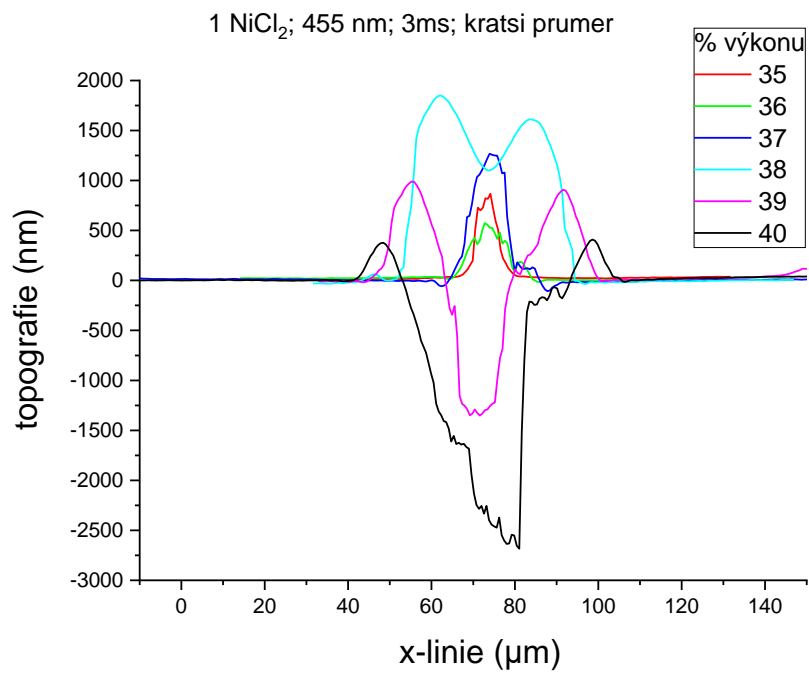
Obr. 16 Kráter vytvořený intenzitou 64 % ve vzorku 0,5 Ni.

Na obr. 16 je snímek kráteru na vzorku 0,5 Ni z optického mikroskopu vzniklého intenzitou 64 %. Uprostřed je znatelná prasklina. Ostatní krátery zapsané intenzitami 62-65 % vykazují podobné defekty, což může být důvod jejich obtížného měření na DHM.

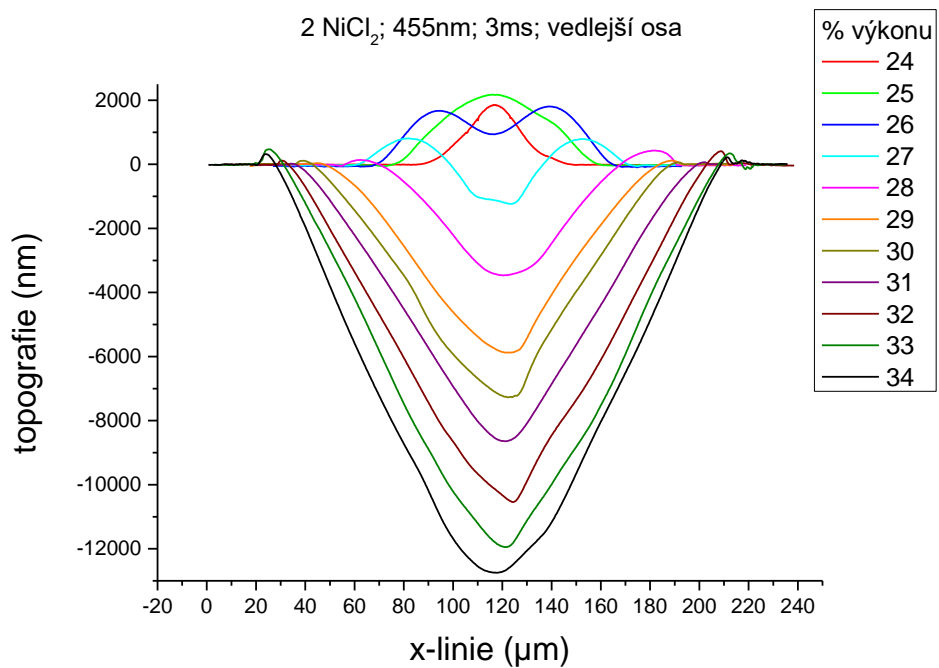
Na obrázku 17 a 18 jsou topografie zápisů na vzorku 1 Ni. Pro vznik zápisů stačila nižší intenzita než u předchozího vzorku 0,5 Ni. Vzniklé útvary už bylo výrazně jednodušší naměřit, nejvyšší útvar vznikl při výkonu 38 % s maximální výškou okolo 1,7 μm .



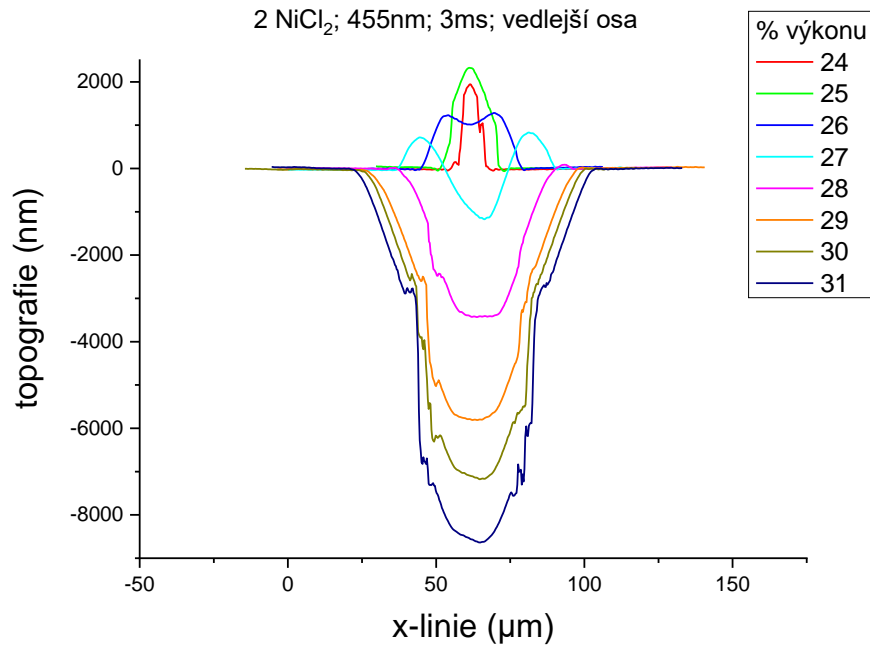
Obr. 17 Topografie zápisů na vzorku 1 Ni ve směru hlavní osy.



Obr. 18 Topografie zápisů na vzorku 1 Ni ve směru vedlejší osy.

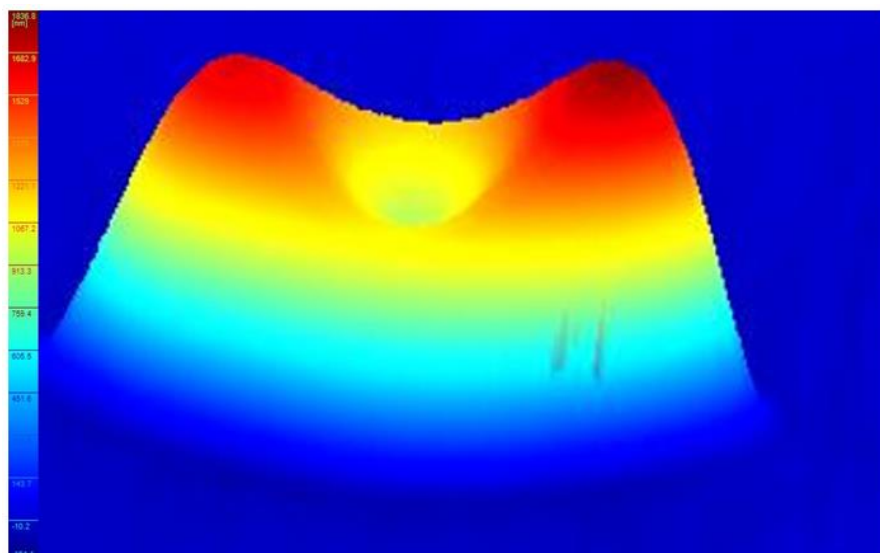


Obr. 19 Topografie zápisů na vzorku 2 Ni ve směru hlavní osy.



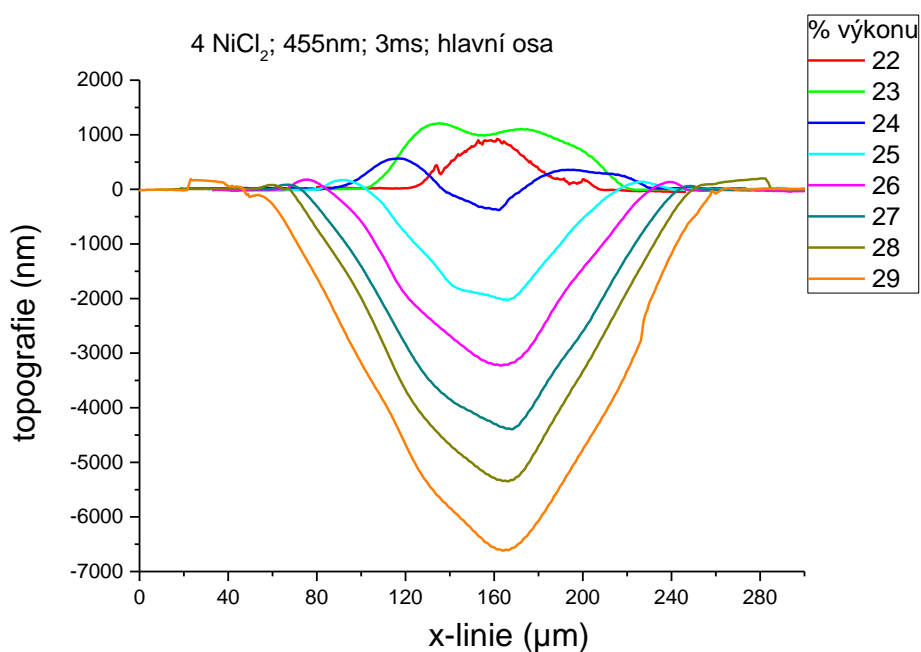
Obr. 20 Topografie zápisů na vzorku 2 Ni ve směru vedlejší osy.

Na obr. 19 a 20 je topografie zápisů vytvořených na vzorku 2 Ni. Ve směru hlavní osy bylo možné naměřit všechny zápisy, ve směru vedlejší osy byly zápisy třemi největšími intenzitami už příliš zašuměné. Na obr. 19, tedy u topografií ve směru hlavní osy, je velice dobře vidět nejprve růst čoček, kde nejvyšší čočka má výšku 2,3 μm. Následuje postupný propad čočky, kdy nejdříve vzniká na čočce dimpl, a poté kráter. Nejhlubší kráter je přes 12 μm hluboký. Také je velmi dobře patrný růst průměrů zápisů se zvyšující se intenzitou. U zápisu s intenzitou 27 % je značný rozdíl ve výšce v obou naměřených směrech. Tento rozdíl lze asi nejlépe vysvětlit pomocí 3D zobrazení útvaru naměřené na DHM, které je na obr. 21.

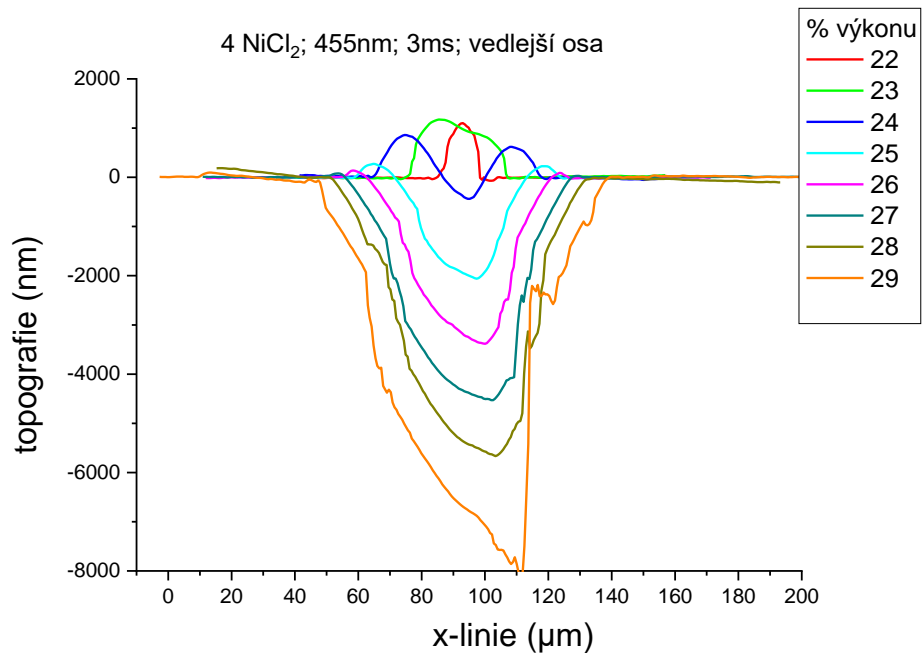


Obr. 21 3D povrch zápisu intenzitou 26 % na vzorku 2 Ni.

Na obr. 22 a 23 je topografie zápisů vytvořených na vzorku 4 Ni. Kráter vytvořený intenzitou 30 % už nebyl dobře měřitelný, a ve směru vedlejší osy je i na zápisu intenzitou 29 % vidět, že je místy signál zašuměný. Stejně jako u vzorku 2 Ni, i u vzorku 4 Ni je dobře vidět vznik čočky, čočky s důlkem a prohlubujících se kráterů se zvyšující se intenzitou zápisu.

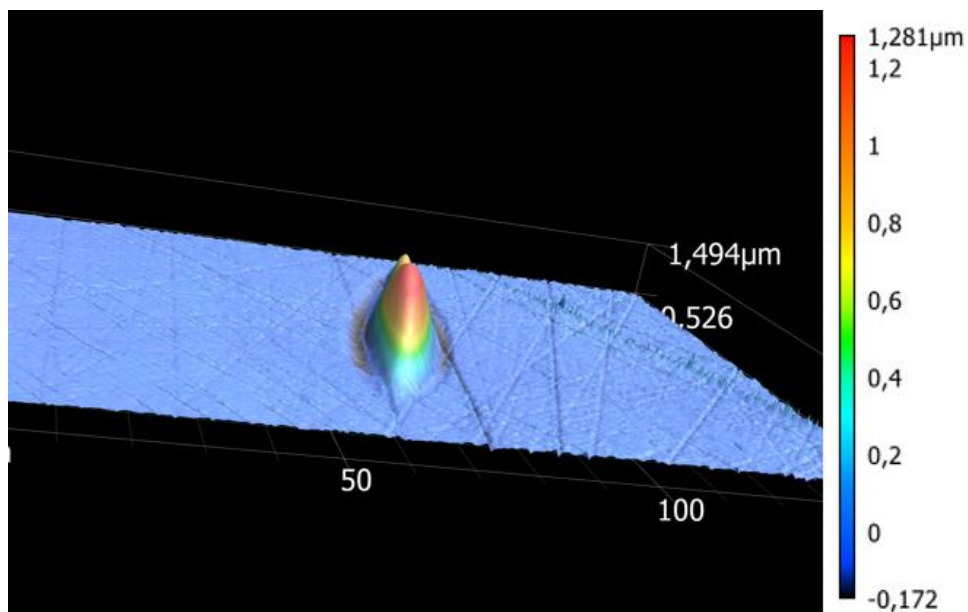


Obr. 22 Topografie zápisů na vzorku 4 Ni ve směru hlavní osy.

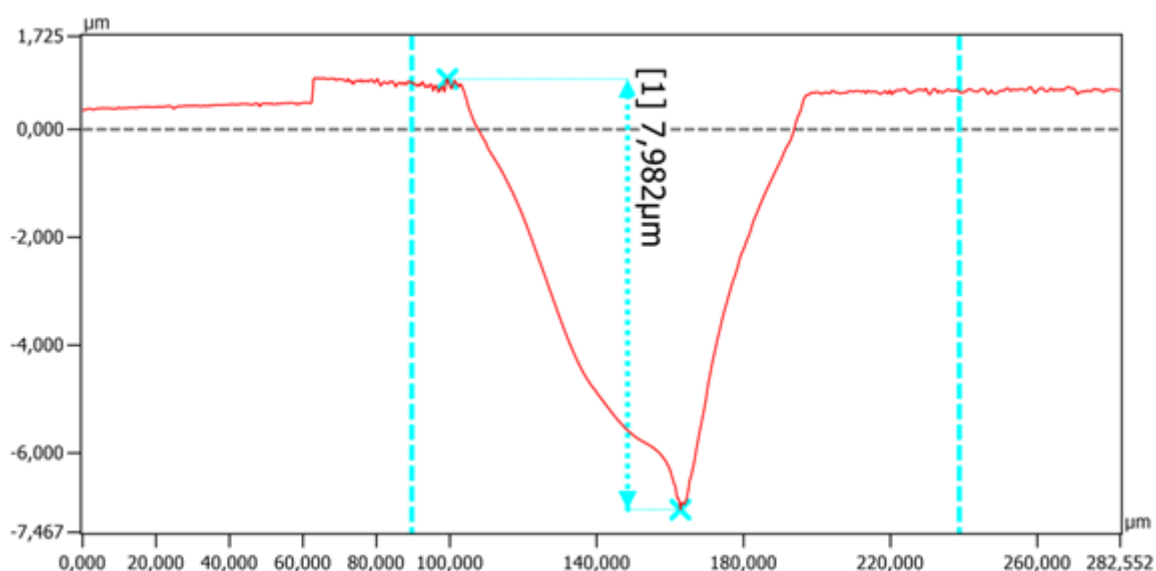


Obr. 23 Topografie zápisů na vzorku 4 Ni ve směru vedlejší osy.

Topografie čočky vzniklé intenzitou 22 % a kráteru vzniklého intenzitou 29 % byly také změřeny v rámci převáděcí akce mikroskopu Keyence. Na obr. 24 je 3D sken čočky zapsané intenzitou 22 %, včetně maximální výšky 1,28 μm, což je v poměrně dobré shodě s měřením na DHM. Na čočce je také vidět, že je výrazně protáhlá. Na obr. 25 je topografie kráteru zapsaného intenzitou 29 % měřeného ve směru vedlejší osy. V porovnání se stejným zápisem na obr. 23 je vidět, že panuje velice dobrá shoda v hloubce kráteru, a až na šum u měření DHM jsou si velice podobné i tvarem.



Obr. 24 Čočka vytvořená intenzitou 22 % ve vzorku 4 Ni na digitálním mikroskopu Keyence.

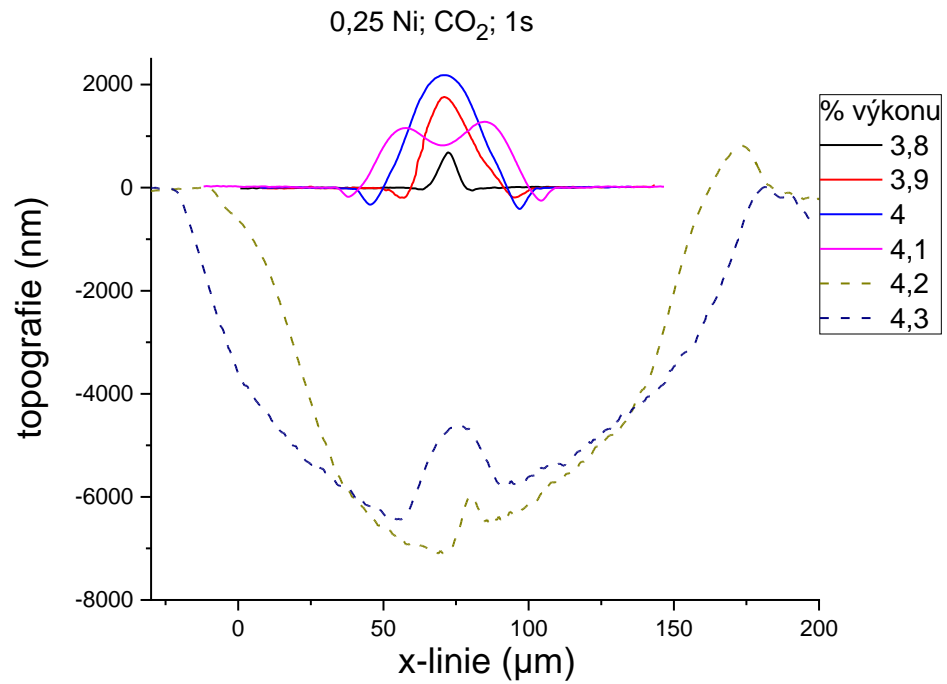


Obr. 25 Topografie zápisu intenzitou 29 % na vzorku 4 Ni ve směru vedlejší osy na mikroskopu Keyence.

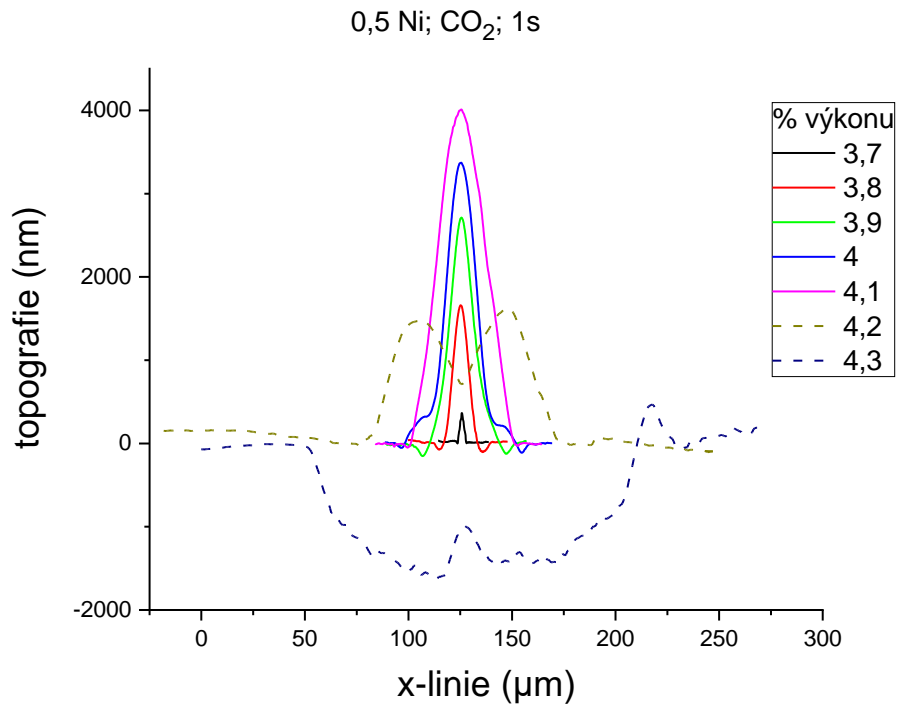
3.2.2. Zápisy CO₂ laserem

Pomocí CO₂ laseru bylo zapsáno do všech vzorků. Vyhodnoceny byly všechny vzorky kromě vzorku bez přídavku NiCl₂, který se nepovedlo vyleštit do dostatečné kvality, a tak je stěžejní hlavně informace, že se do vzorku podařilo zapsat. Jelikož CO₂ laser má na rozdíl od modrého laseru (455 nm) paprsek kulatý, nebylo potřeba vyhodnocovat ve více směrech. V grafech jsou znázorněny plnou čarou topografie naměřené ve standardním výpočetním režimu na DHM.

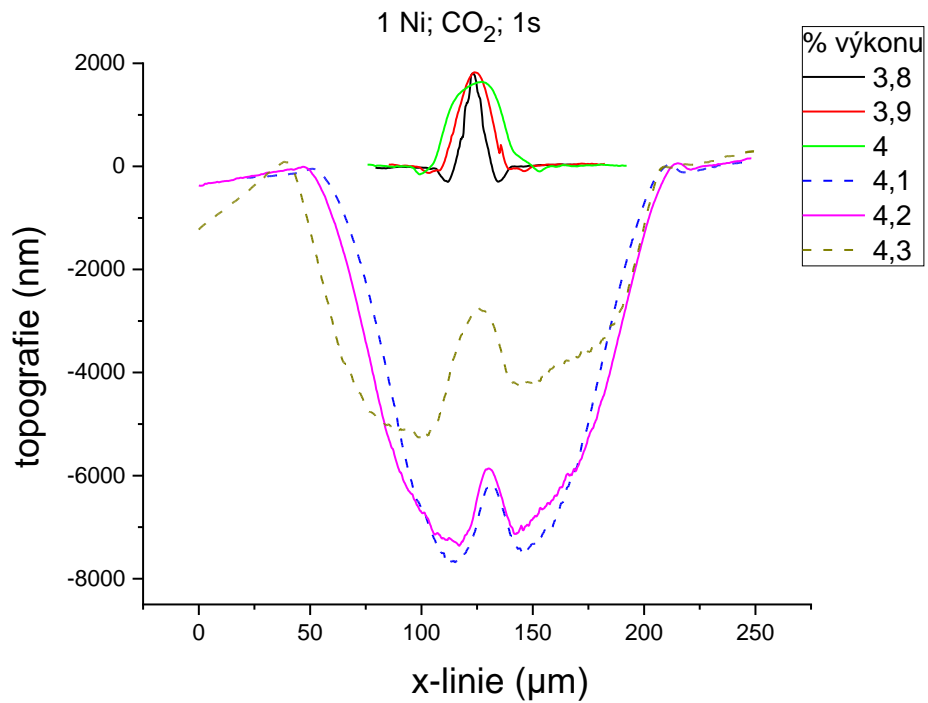
Přerušovanou čarou jsou poté vyznačeny topografie, jejichž signál byl ve standardním režimu zašuměný. Tyto topografie byly zpracovány alternativním výpočetním režimem, který potlačil šum signálu a zároveň snížil přesnost vyhodnocení. Zápisy jsou opět označené dle výkonu nastaveného na přístroji.



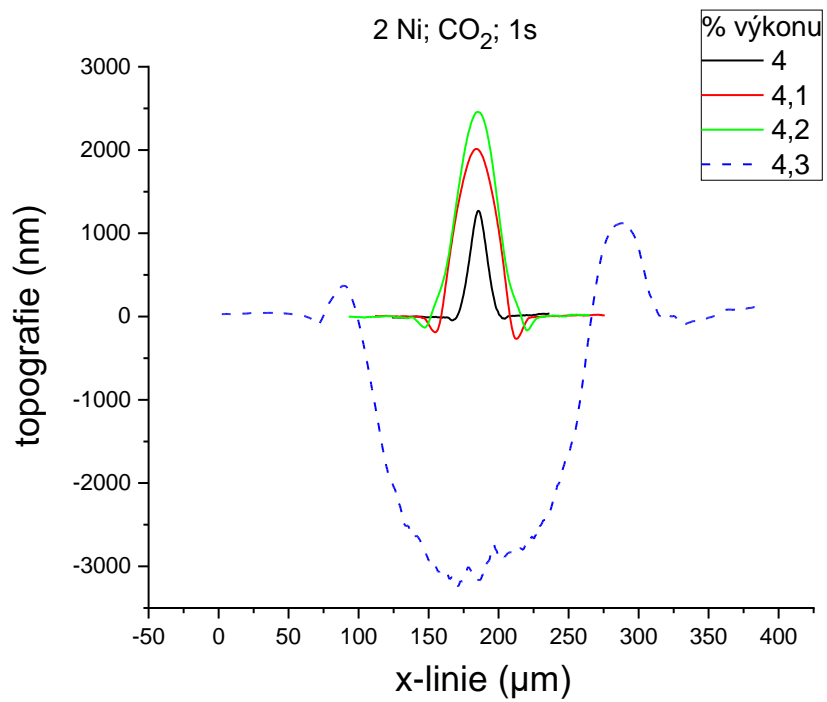
Obr. 26 Topografie zápisů CO₂ laserem do vzorku 0,25 Ni.



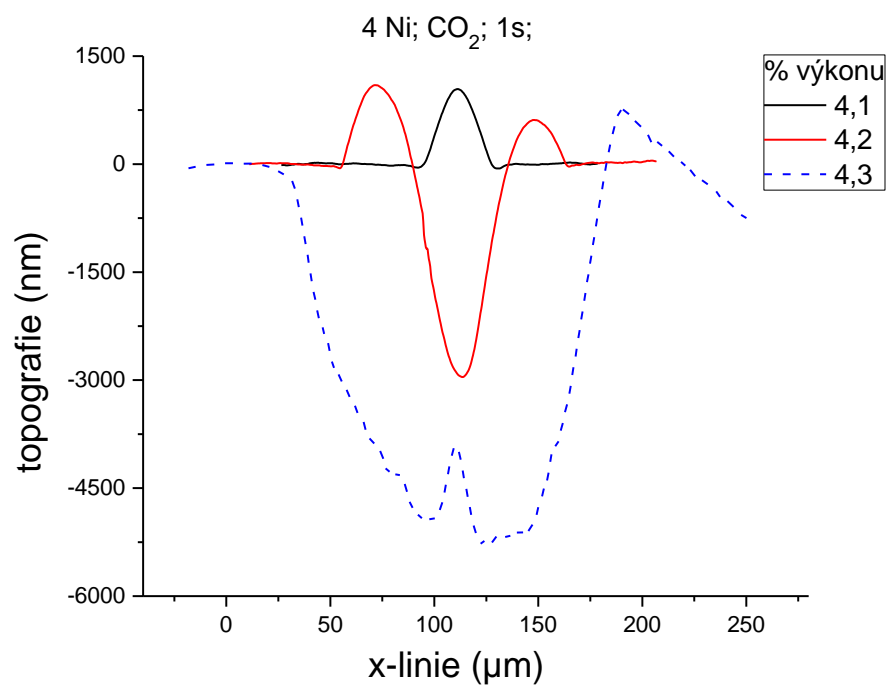
Obr. 27 Topografie zápisů CO₂ laserem do vzorku 0,5 Ni.



Obr. 28 Topografie zápisů CO₂ laserem do vzorku 1 Ni.



Obr. 29 Topografie zápisů CO₂ laserem do vzorku 2 Ni.

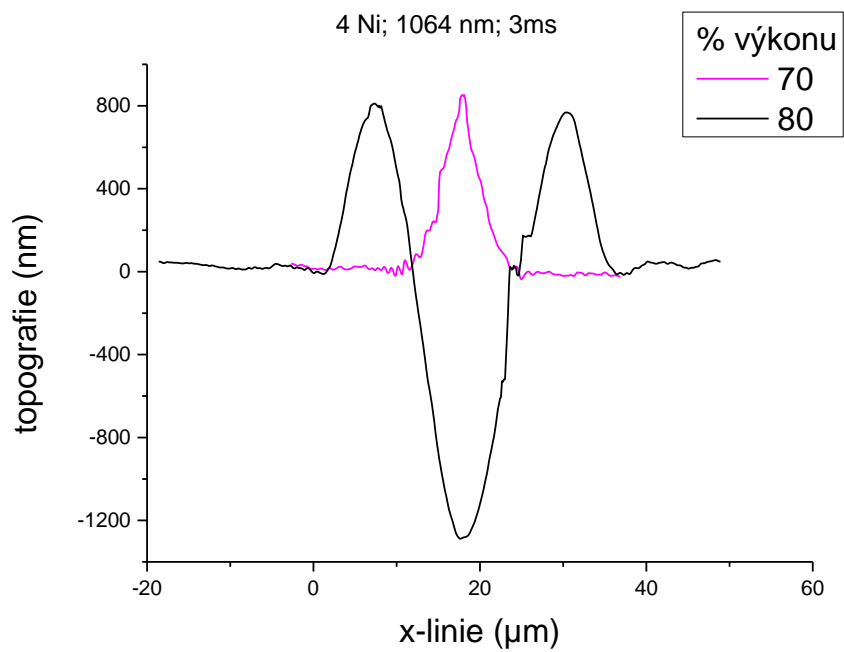


Obr. 30 Topografie zápisů CO₂ laserem do vzorku 4 Ni.

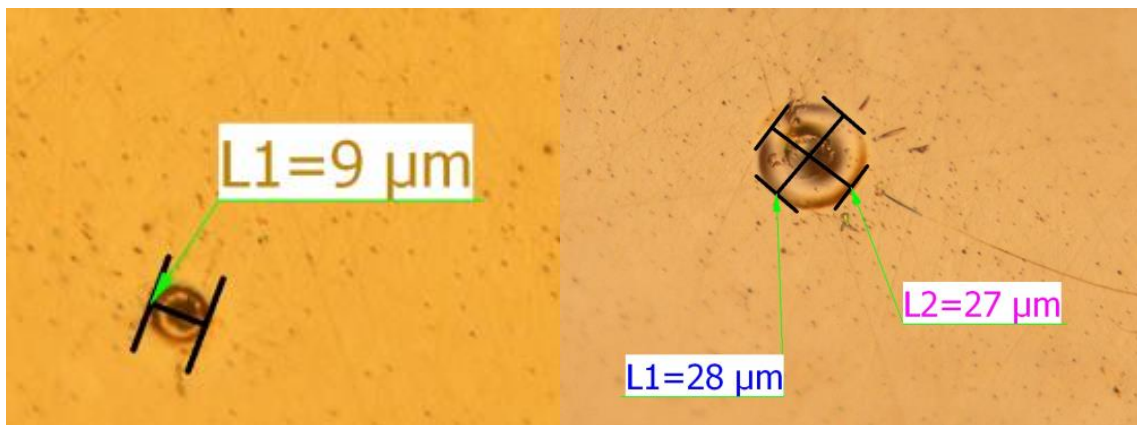
Na obrázcích 26-30 jsou uvedeny topografie zápisů CO₂ laserem do vzorků 0,25 Ni, 0,5 Ni, 1 Ni, 2 Ni, a 4 Ni. Na vzorku 0,25 Ni lze dobře pozorovat růst výšky čoček v závislosti na vzrůstající intenzitě, poté propad středu čočky za vzniku čočky s dimplem, a krátery při dvou nejvyšších intenzitách. Nejvyšší čočka má výšku 2,2 μm. Na vzorku 0,5 bylo vytvořeno celkem 5 čoček, u kterých je opět dobře vidět vzrůstající výška s rostoucí intenzitou zápisu. Do tohoto vzorku se jako do jediného podařilo zapsat intenzitou 3,7 %. Nejvyšší čočka má výšku 4 μm, což je nejvyšší čočka, kterou se podařilo vytvořit v rámci této práce. Na vzorku 1 Ni byly zapsány celkem tři čočky s podobnou výškou, lišící se šířkou. Na tomto vzorku byl také jediný kráter, zapsaný CO₂ laserem, který byl dobře naměřitelný na DHM, s hloubkou 7,3 μm. Na vzorku 2 Ni byly zapsány 3 čočky, na kterých lze vidět vzrůstající výšku s intenzitou zápisu. Nejvyšší čočka má výšku 2,5 μm. Na vzorku 4 Ni byly měřitelné přesnou metodou pouze dva zápisy – čočka a kráter s valem, kde val převyšuje výšku čočky. S přibývajícím koncentrací NiCl₂ ve vzorcích zdánlivě mírně roste i intenzita potřebná pro zápis, avšak toto může být způsobeno i dalšími faktory, jako například rozdílnou hrubostí jednotlivých vzorků nebo výkyvy ve výkonu přístroje.

3.2.3. Zápisy 1064 nm laserem

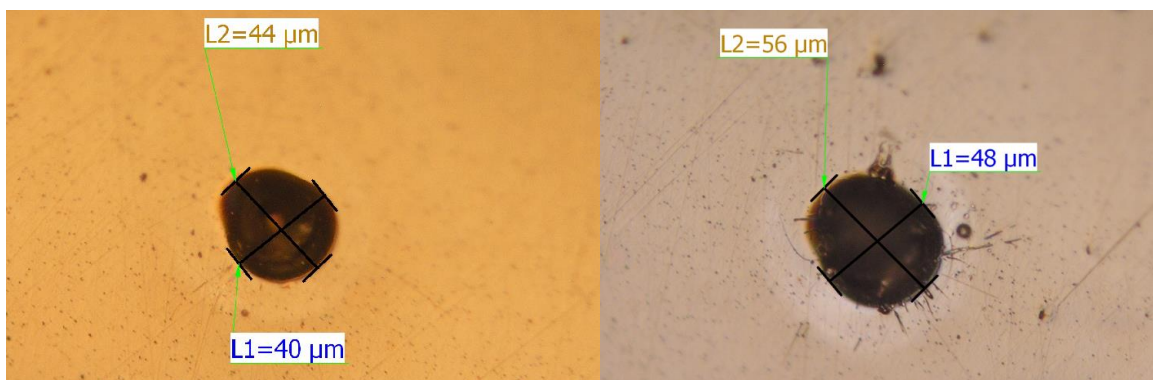
Laserem 1064 nm byly postupně osvětleny všechny vzorky. Zapsalo se však pouze do vzorku 4 Ni. Jak lze vidět z grafu UV-Vis na obr. 9, ani vzorek 4 Ni s nejvyšší koncentrací NiCl₂ v této oblasti příliš neabsorbuje. Na vzorku se podařilo zapsat čtyřmi intenzitami. Pouze dva zápisy bylo možné naměřit na DHM. Zápisy byly také pozorovány na optickém mikroskopu (OM), kde byl také odečten průměr všech zápisů. Laser 1064 nm má kulatý paprsek, ale i přesto nemají dva krátery kulatý tvar při pozorování OM. Pravděpodobně zde došlo k nepravidelnému výtoku materiálu z kráteru. Na obr. 31 je topografie zápisů, které bylo možno naměřit na DHM. Jedná se o čočku a kráter s valem. Čočka dosahuje výšky přes 0,8 μm, val kráteru pak dosahuje podobné výšky jako čočka. Kráter dosahuje hloubky 1,3 μm. Na obrázcích 32 a 33 jsou zápisy vyfocené na OM, včetně ručně naměřených průměrů, které tak nemusí být úplně přesné. Kolem dvou zápisů jsou také vidět malé prasklinky.



Obr. 31 Topografie zápisů 1064 nm laserem do vzorku 4 Ni.



Obr. 32 Záписы intenzitou 70 a 80 % do vzorku 4 Ni na optickém mikroskopu



Obr. 33 Zápisy intenzitou 90 a 100 % do vzorku 4 Ni na optickém mikroskopu

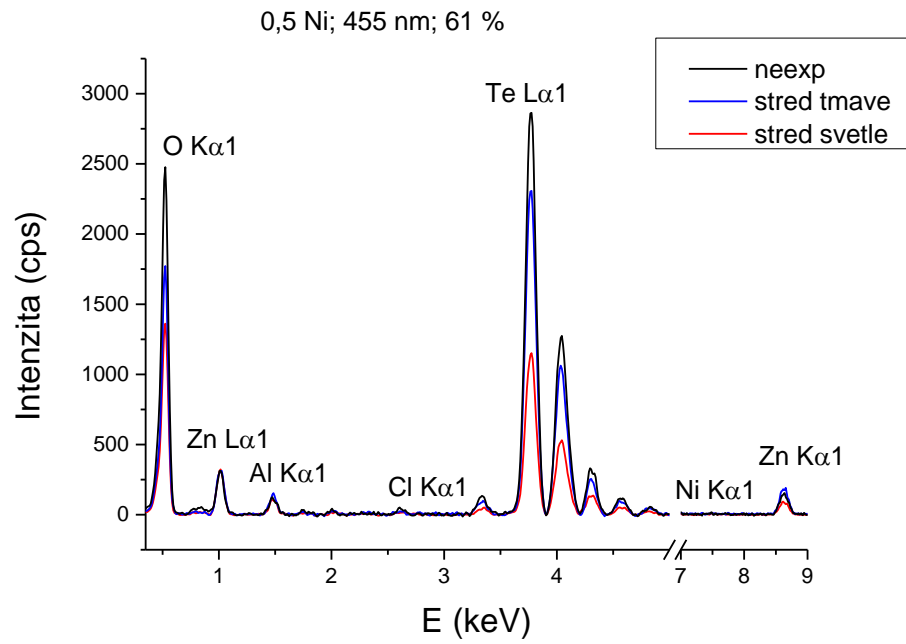
3.2.4. Změny chemického složení vybraných zápisů.

Při expozici povrchu může také docházet ke změnám chemického složení v místě a okolí expozice. Tento jev je nejčastější při vzniku kráterů. Přehled analyzovaných kráterů je uveden v tabulce č. 4. U kráterů vytvořených 455 nm laserem byla ve středu kráteru změřena dvě odlišná místa, tmavé a světlé. Všechna EDX spektra byla normována na Zn L α 1

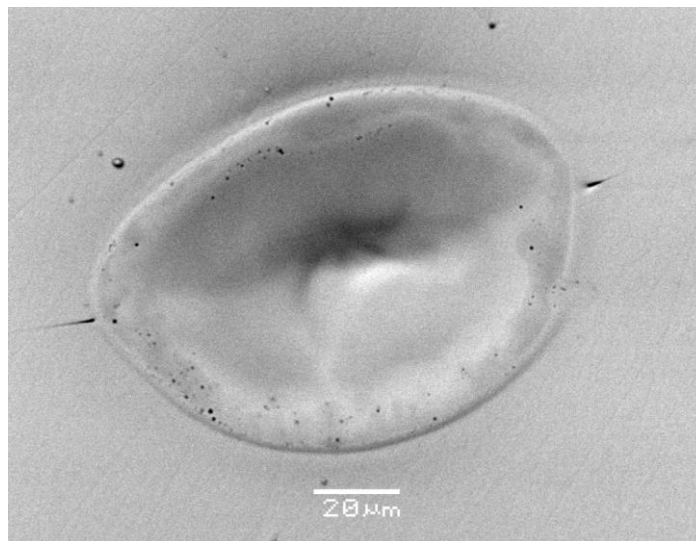
Tabulka č. 4 Přehled analyzovaných kráterů pomocí SEM-EDX

Vzorek	Použitý výkon laseru (%)			
	455 nm		10 600 nm	
0,5 Ni	61 %		4,3 %	
4 Ni	23 %	29 %	4,1 %	4,3 %

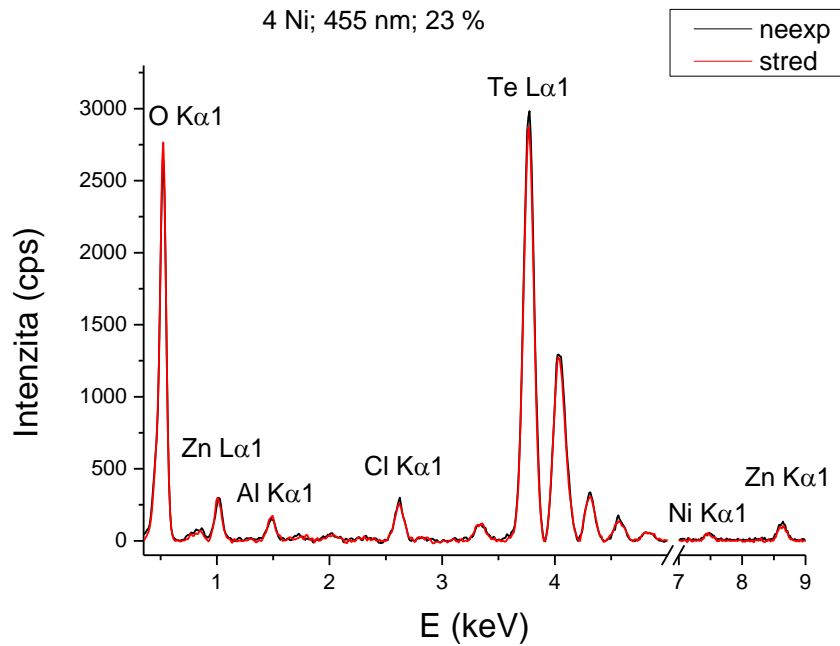
Na obr. 33 je srovnání EDX spektra neexponovaného povrchu a středu kráteru vzorku 0,5 Ni, zapsaného 455 nm laserem intenzitou 61 %. Na spektru je popsán chlor, který je u tohoto vzorku na hranici detekce. Nízká koncentrace Ni nebyla detekována. Oba prvky jsou mnohem lépe detekovatelné u vzorku 4 Ni, tedy s vyšší koncentrací NiCl₂. Signál telluru je zde zastoupen několika pásy. Na obr. 34 je snímek tohoto kráteru z elektronového mikroskopu. Ve středu je vidět světlé a tmavé místo, na kterých se měřilo. V kráteru se snižuje množství telluru oproti zinku, což je zejména patrné u světlého naměřeného místa.



Obr. 33 EDX spektrum zápisu intenzitou 61 % na vzorku 0,5 Ni laserem 455 nm.

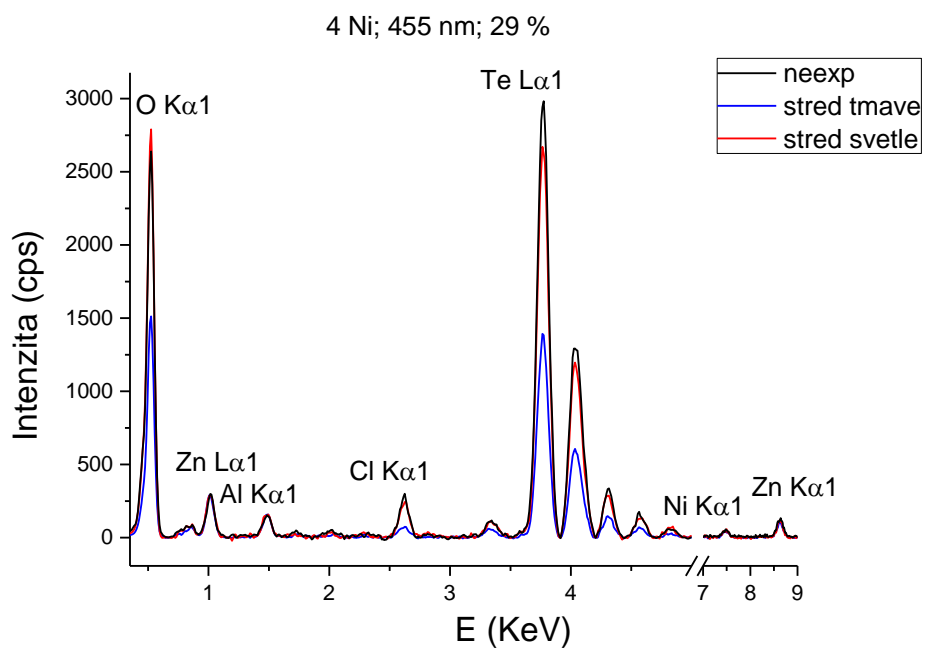


Obr. 34 SEM snímek zápisu intenzitou 61 % na vzorku 0,5 Ni laserem 455 nm.

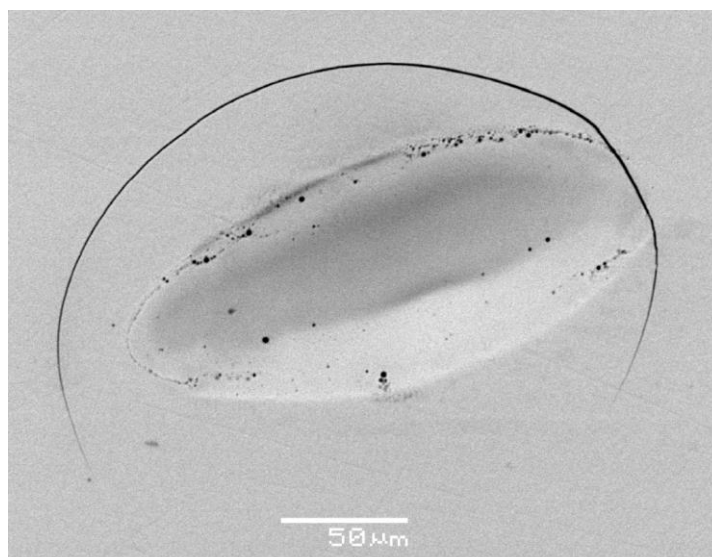


Obr. 35 EDX spektrum zápisu intenzitou 23 % na vzorku 4 Ni laserem 455 nm.

Na obr. 35 je EDX spektrum zápisu intenzitou 23 % do vzorku 4 Ni laserem 455 nm. Je vidět, že spektrum neexponovaného povrchu a středu zápisu se velice dobře překrývají, a lze tak konstatovat, že u tohoto zápisu nedochází ke změně chemického složení.

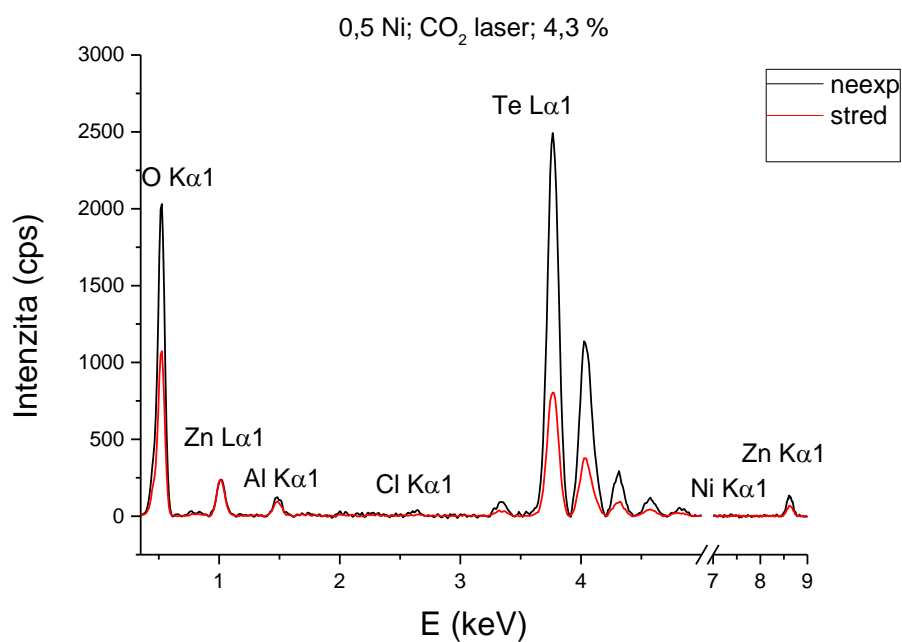


Obr. 36 EDX spektrum zápisu intenzitou 29 % na vzorku 4 Ni laserem 455 nm.

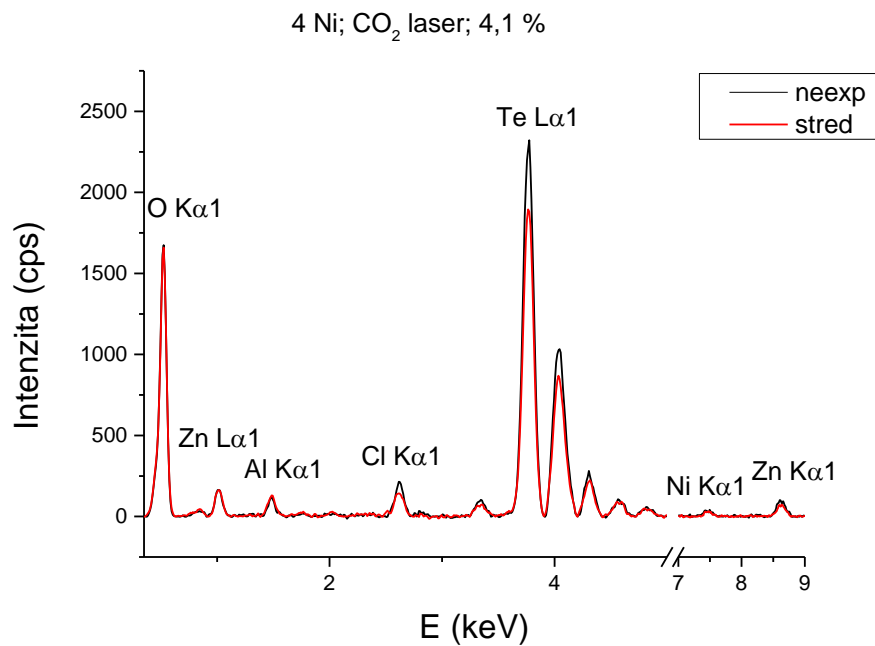


Obr. 37 SEM snímek zápisu 29 % na vzorku 4 Ni laserem 455 nm.

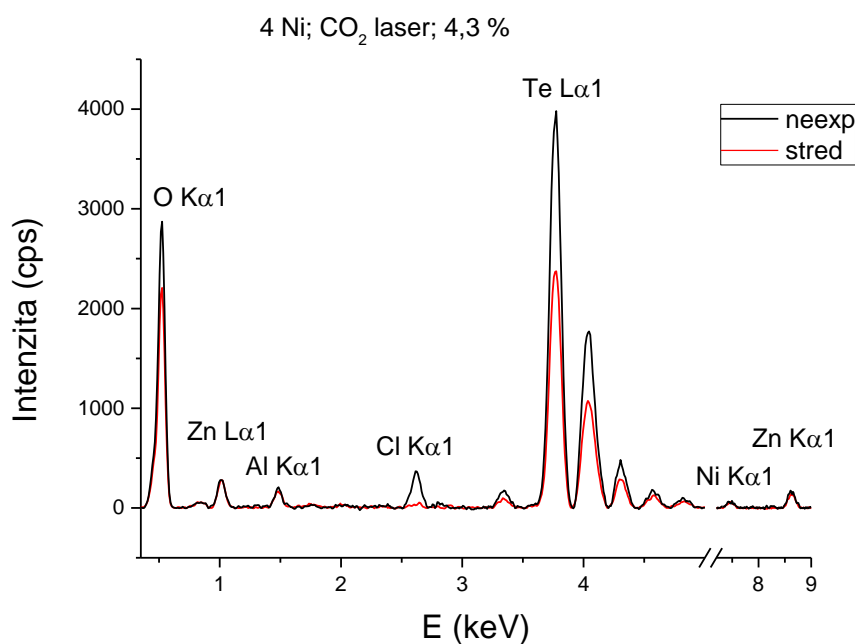
Na obr. 36 je EDX spektrum zápisu intenzitou 29 % na vzorku 4 Ni laserem 455 nm. Snímek tohoto kráteru z elektronového mikroskopu je na obr. 37. Ve středu je vidět tmavé a světlé místo. I zde je patrný úbytek telluru oproti zinku, ale na rozdíl od obr. 32 je u tohoto zápisu větší úbytek telluru na tmavém místě. U tohoto vzorku lze již také naměřit chlor a nikl. Je vidět, že na tmavém místě je úbytek chloru oproti zinku, zatímco poměr niklu k zinku se i po expozici nezměnil. Tady se lze domnívat, že mohlo dojít k rozkladu NiCl_2 za vzniku stabilnějšího NiO .



Obr. 38 EDX spektrum zápisu intenzitou 4,3 % na vzorku 0,5 Ni CO_2 laserem.



Obr. 39 EDX spektrum zápisu intenzitou 4,1 % na vzorku 4 Ni CO₂ laserem.



Obr. 40 EDX spektrum zápisu intenzitou 4,3 % na vzorku 4 Ni CO₂ laserem.

Na obr. 38 je EDX spektrum zápisu intenzitou 4,3 % na vzorku 0,5 Ni CO₂ laserem. Ve středu kráteru je znatelný úbytek telluru oproti zinku v porovnání s neexponovaným povrchem.

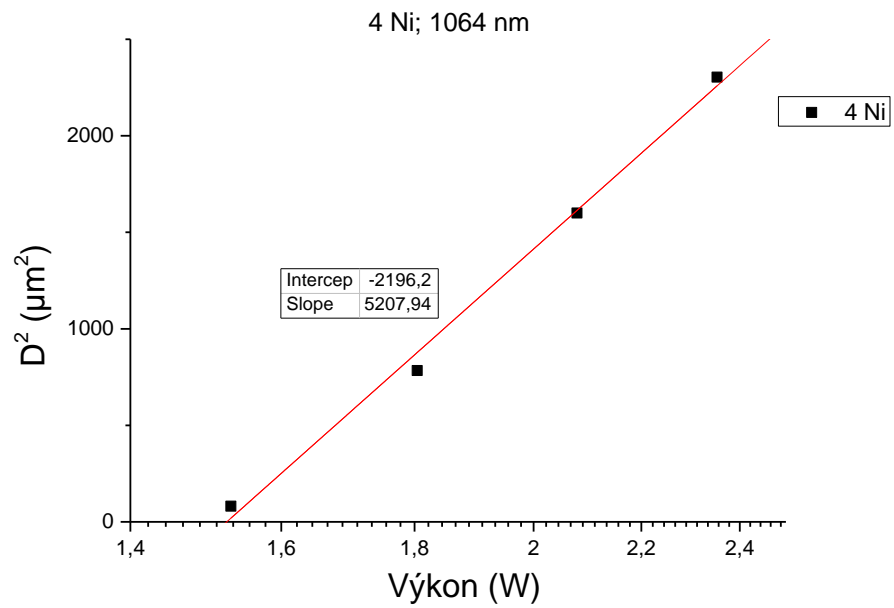
Na obr. 39 je EDX spektrum zápisu intenzitou 4,1 % na vzorku 4 Ni CO₂ laserem. Je vidět úbytek telluru a chloru oproti neexponovanému povrchu. Na obr. 40 je poté EDX spektrum o vyšší intenzitě 4,3 % na stejném vzorku. V porovnání s nižší intenzitou je výraznější úbytek telluru, a hlavně výrazný úbytek chloru, který ve středu tohoto kráteru není téměř měřitelný. Uvedená zjištění korespondují s teplotami tání, varu, sublimace a rozkladu NiCl₂ a TeO₂, jež se zhruba pohybují v oblasti teplot 600-1200 °C, Oproti tomu, uvedené teploty pro ZnO dosahují zhruba 2000 °C [24].

3.2.5. Určení teoretických průměrů paprsku a prahových intenzit pro zápis.

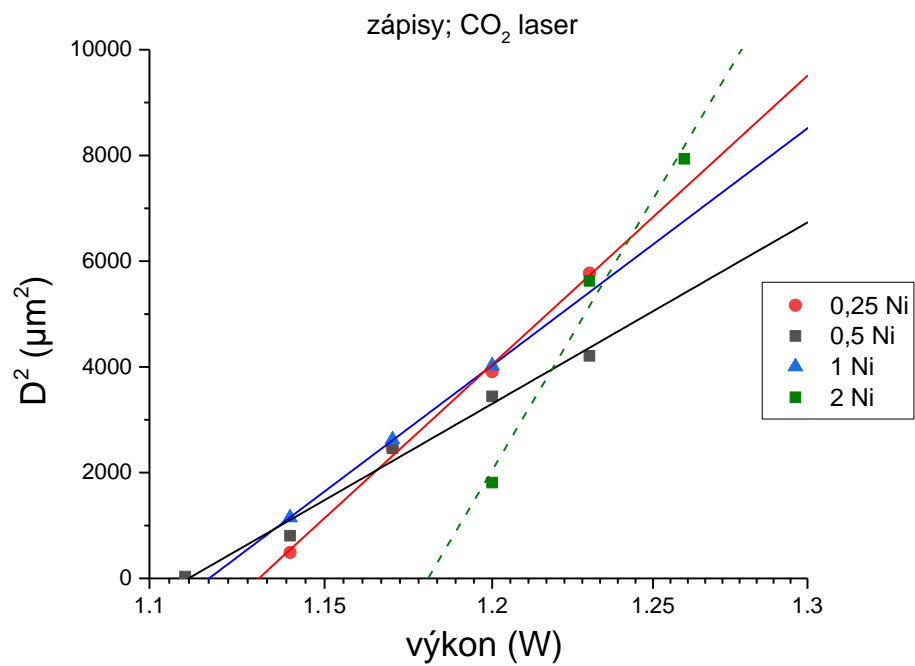
Aby bylo možné porovnat jednotlivé zápisy různými lasery mezi sebou, bylo třeba určit, jakou intenzitou jednotlivé zápisy vznikly. Byla vynesena závislost kvadrátů průměrů jednotlivých útvarů na přirozeném logaritmu výkonu, který byl použit. V případě eliptického laseru 455 nm byl použit průměr ve směru hlavní osy, vynásobený průměrem ve směru vedlejší osy. Teoretický průměr paprsku byl poté určen z následujícího vzorec (3), který je popsán v [25],

$$D^2 = 2w^2 \ln \frac{F}{F_{th}} \quad (3)$$

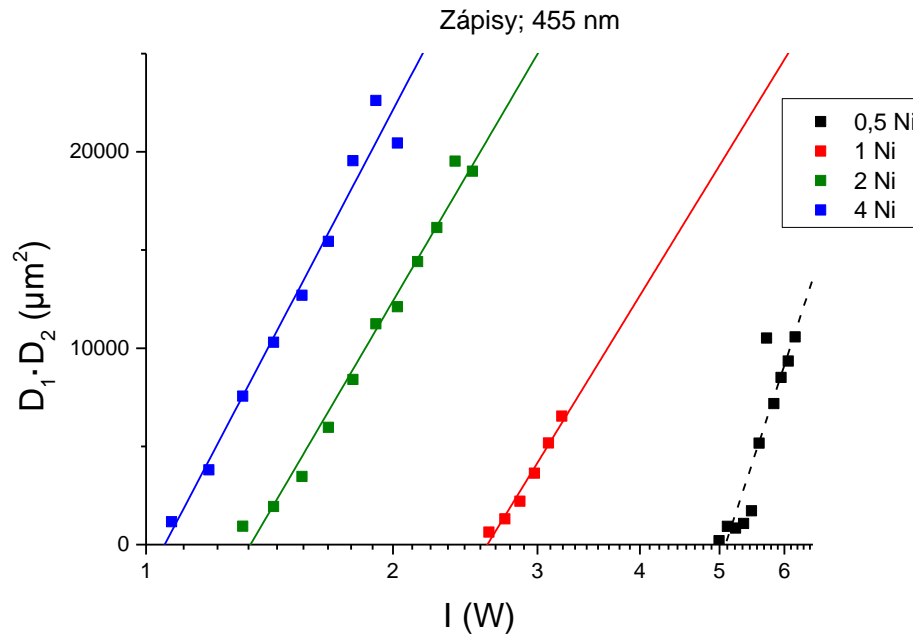
kde D je průměr „zapsaného“ útvaru, w je teoretický průměr paprsku, F je intenzita použitého laseru a F_{th} je prahová intenzita zápisu. Pro lasery 455 nm a 1064 nm byla změřena kalibrace skutečného výkonu dopadajícího na povrch pomocí měřky Ophir StarLab, pro CO₂ laser zatím změřena nebyla, a tak se vychází z údajů poskytnutých výrobcem, tedy že maximální výkon je 30 W.



Obr. 41 Graf závislosti čtverce průměru čočky/kráteru na použitém výkonu 1064nm laseru.



Obr. 42 Graf závislosti čtverce průměru čočky/kráteru na použitém výkonu CO₂ laseru.



Obr. 43 Graf závislosti čtverce průměru čočky/kráteru na použitém výkonu 455nm laseru.

Na obr. 41-43 jsou grafy, ze kterých se vycházelo při určování teoretického průměru paprsku a prahové intenzity pro zápis. Pro zápisy 455 nm laserem bylo místo D^2 dosazeno $D_1 \cdot D_2$, což je délka hlavní a vedlejší osy elipsy. Poté byl již uvažován kruhový profil paprsku pro výpočet prahové intenzity. Závislosti vyznačené přerušovanou čarou nebyly použity pro určení teoretického průměru paprsku, protože se jejich směrnice výrazněji odlišovali od ostatních závislostí. Stanovené hodnoty w a F_{th} jsou uvedeny v tabulkách č. 5-7.

Tabulka č. 5 Vyhodnocení w a F_{th} pro zápisy 455 nm laserem. Červeně vyznačené hodnoty nebyly použity pro určení w .

vzorek	úsek	směrnice	w (μm)	F_{th} (W/cm^2)
0,5 Ni	-89729	55179	166	40852
1 Ni	-28379	29626	122	20942
2 Ni	-9084	31005	125	10770
4 Ni	-1807	34546	131	8467
		\bar{w}	126	

w – teoretický průměr laserového paprsku, F_{th} – prahová intenzita pro zápis

Tabulka č. 6 Vyhodnocení w a F_{th} pro zápisy 1064 nm laserem.

vzorek	úsek	směrnice	w (μm)	F_{th} (W/cm^2)
4 Ni	-2196	5208	51	74546

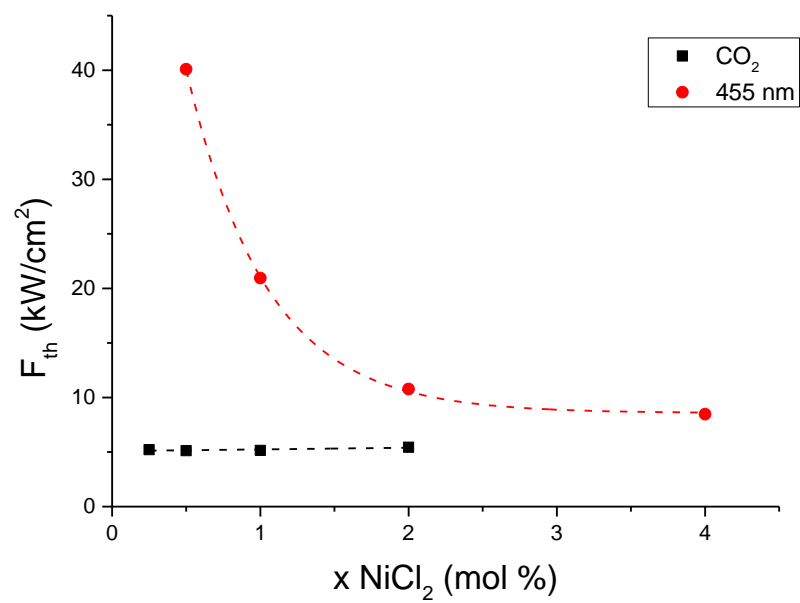
w – teoretický průměr laserového paprsku, F_{th} – prahová intenzita pro zápis

Tabulka č. 7 Vyhodnocení w a F_{th} pro zápisy CO_2 laserem. Červeně vyznačené hodnoty nebyly použity pro určení w .

vzorek	úsek	směrnice	w (μm)	F_{th} (W/cm^2)
0,25 Ni	-8401,87	68272	185	5215
0,5 Ni	-4507,69	42843	146	5123
1 Ni	-6185,58	56026	167	5150
2 Ni	-20862,2	125652	251	5444
		\bar{w}	166	

w – teoretický průměr laserového paprsku, F_{th} – prahová intenzita pro zápis

Obrázek 44 ukazuje kompoziční závislost prahové intenzity záření potřebnou pro změnu zápis do skla pomocí dvou laserů: modrého (455 nm) a infračerveného CO_2 laseru (10600 nm). U modrého laseru (455 nm) je jasně vidět, že potřebná intenzita závisí na koncentraci Ni^{2+} iontů, protože tyto ionty přímo absorbují modré světlo, jak je patrné z absorpčních spekter (obr. 9). To znamená, že zápis modrým laserem je řízen koncentrací niklu Ni^{2+} iontů ve skle. Naproti tomu u CO_2 laseru (10600 nm) je prahová intenzita téměř nezávislá na koncentraci Ni^{2+} iontů. Ačkoli absorpční pásy charakteristických vibrací TeO_2 skel pro tuto vlnovou délku chybí (obr. 10), sklo přesto absorbuje laserové záření. Děje se tak díky multifononové absorpci, což je mechanismus, kdy je energie laseru pohlcena několika vibračními "kvanty" celého molekulárního skeletu skla, nikoliv specifickými vibracemi studovaných skel. Tato absorpce funguje v celém objemu skla bez ohledu na koncentraci NiCl_2 . Proto je pro zápis CO_2 laserem do studovaných skel potřeba nižší intenzita záření.



Obr. 44 Kompoziční závislost prahové energie pro 455nm laser a CO_2 laser.

4. Závěr

Cílem této bakalářské práce bylo připravit řadu skel systému $x\text{NiCl}_2 - (20-x)\text{ZnO} - 80\text{TeO}_2$, a z nich vzorky optické kvality. Hlavním cílem bylo studovat vliv expozice vybranými lasery na připravených vzorcích a vyhodnotit vliv přídavku NiCl_2 na vznik mikrostruktur.

V rámci této práce byla připravena řada skel, ve které se postupně zaměňoval oxid zinečnatý za chlorid nikelnatý. U připravených skel byly stanoveny kompoziční závislosti hustoty, molárního objemu, termických vlastností pomocí TMA a absorpance v UV-Vis a IR (pro vzorek 0,25 Ni) oblasti spektra. Pomocí metod XRF a SEM-EDX bylo ověřeno chemické složení připravených skel. U vyleštěných vzorků byla vyhodnocena hrubost jako parametr RR-RMS, která se pohybovala od 5 nm do 7,5 nm.

Vyleštěné vzorky byly poté exponovány lasery o vlnových délkách 455, 532, 785, 1064 a 10600 nm. Lasery s vlnovými délkami 532 nm a 785 nm se nepodařilo zapsat, nejspíše z důvodu příliš nízké intenzity.

Laserem 455 nm se podařilo zapsat do vzorků 0,5 Ni, 1 Ni, 2 Ni, a 4 Ni. Intenzita potřebná pro zápis se s koncentrací snižovala, což odpovídá zvyšující se absorpanci s koncentrací NiCl_2 v „modré“ části UV-Vis spektra. Nejvyšší, 2 μm čočku se podařilo zapsat do vzorku 2 Ni.

Laserem vlnové délky 1064 nm se podařilo zapsat pouze do vzorku 4 Ni. Ze 4 zapsaných útvarů byly pouze dva měřitelné na DHM, oba dosahovali výšky okolo 1 μm . Do vzorků s nižší koncentrací se nepodařilo zapsat z důvodu příliš nízké absorpance v této oblasti spektra.

CO_2 laserem se podařilo zapsat do všech vzorků, vzorek bez příměsi NiCl_2 nebyl dále vyhodnocován z důvodu špatné kvality vzorku. Nejvyšší čočku o velikosti 4 μm se podařilo zapsat do vzorku 0,5 Ni. Kompoziční závislost prahové intenzity zápisu pro CO_2 laser lze považovat za konstantní. Absorpce záření CO_2 laseru je způsobena multifononovou absorpcí v infračervené části spektra.

U některých vzorků exponovaných 455nm a CO_2 lasery byly také vyhodnoceny změny chemického složení v místě zápisu. Exponované místo je ochuzeno o tellur a chlor, a tento efekt sílí s přibývajícím intenzitou laseru. Rozdíly v závislosti na použitém laseru nebyly pozorovány.

Seznam literatury

1. BRAGG, William. THE GLASSY STATE. In: *Structural Chemistry of Glasses*. Kinglington, Oxford: ELSEVIER SCIENCE, 2002, 13-16, 24. ISBN 9780080439587.
2. RICHET, Pascal; CONRADT, Reinhard a TAKADA, Akira. General Introduction. In: *Encyclopedia of Glass Science, Technology, History, and Culture*. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2021, s. 1-6. ISBN 9781118799420.
3. CHOPINET, M. H. The history of glass. In: MUSGRAVES, J. David; HU, Juenjun a CALVEZ, Laurent. *Springer handbook of glass*. Cham, Switzerland: Springer nature, 2019, s. 3-46. ISBN 978-3-319-93726-7.
4. DAHIYA, Manjeet S.; TOMER, Vijay K. a DUHAN, S. Bioactive glass/glass ceramics for dental applications. Online. In: *Applications of Nanocomposite Materials in Dentistry*. Elsevier, 2019, s. 1-25. ISBN 9780128137420. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813742-0.00001-8>.
5. BRADY, G. W. X-Ray Study of Tellurium Oxide Glass. Online. *The Journal of Chemical Physics*. 1956, roč. 24, č. 2, s. 477-477. ISSN 0021-9606. Dostupné z: <https://doi.org/10.1063/1.1742510>.
6. DE ARAÚJO, Cid B. a KASSA, Luciana R.P. Linear and Nonlinear Optical Properties of Some Tellurium Oxide Glasses. In: RIVERA, V. A. G. a MANZANI, Danilo (ed.). *Technological advances in tellurite glasses*. Cham: Springer International Publishing, 2017, s. 15. ISBN 978-3-319-53038-3.
7. TAGIARA, N.S.; PALLES, D.; SIMANDIRAS, E.D.; PSYCHARIS, V.; KYRITSIS, A. et al. Synthesis, thermal and structural properties of pure TeO₂ glass and zinc-tellurite glasses. Online. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2017, roč. 457, s. 116-125. ISSN 00223093. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.11.033>.
8. EL-MALLAWANY, Raouf A. H. *Tellurite glasses handbook: physical properties and data*. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 2012. ISBN 978-1-4398-4984-2.
9. KOZHUKHAROV, Vladimir; BÜRGER, Herbert; NEOV, Stoiko a SIDZHIMOV, Bozhko. Atomic arrangement of a zinc-tellurite glass. Online. *Polyhedron*. 1986, roč. 5, č. 3, s. 771-777. ISSN 02775387. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(00\)84436-8](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(00)84436-8).
10. CALAS, Georges; GALOISY, Laurence a CORMIER, Laurent. The Color of Glass. In: RICHET, Pascal. *Encyclopedia of Glass Science, Technology, History, and Culture*. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2020, s. 677-690. ISBN 978-1-118-79942-0.

11. GALOISY, Laurence a CALAS, Georges. Role of alkali field strength on the speciation of Ni²⁺ in alkali borate glasses: comparison with crystalline Ni-borates. Online. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2022, roč. 577. ISSN 00223093. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.121320>.
12. KADO, Rikiya; KISHI, Tetsuo; LELONG, Gérald; GALOISY, Laurence; MATSUMURA, Daiju et al. Structural significance of nickel sites in aluminosilicate glasses. Online. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2020, roč. 539. ISSN 00223093. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120070>.
13. GALOISY, L. Structure-Property Relationships in Industrial and Natural Glasses. Online. *Elements*. 2006, roč. 2, č. 5, s. 293-297. ISSN 1811-5209. Dostupné z: <https://doi.org/10.2113/gselements.2.5.293>.
14. EMARA, Ashraf M. a YOUSEF, El Sayed. Structural and optical properties of phosphate-zinc-nickel oxide glasses for narrow band pass absorption filters. Online. *Journal of Modern Optics*. 2018, roč. 65, č. 15, s. 1839-1845. ISSN 0950-0340. Dostupné z: <https://doi.org/10.1080/09500340.2018.1461942>. [cit. 2025-06-10].
15. ZAMYATIN, O.A.; CHURBANOV, M.F.; MEDVEDEVA, J.A.; GAVRIN, S.A.; ZAMYATINA, E.V. et al. Glass-forming region and optical properties of the TeO₂ – ZnO – NiO system. Online. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2018, roč. 479, s. 29-41. ISSN 00223093. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.10.005>.
16. PINHEIRO, Tomás; MORAIS, Maria; SILVESTRE, Sara; CARLOS, Emanuel; COELHO, João et al. Direct Laser Writing: From Materials Synthesis and Conversion to Electronic Device Processing. Online. *Advanced Materials*. 2024, roč. 36, č. 26. ISSN 0935-9648. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/adma.202402014>.
17. SMOLÍK, J.; KNOTEK, P.; SCHWARZ, J.; ČERNOŠKOVÁ, E.; JANÍČEK, P. et al. 3D micro-structuring by CW direct laser writing on PbO-Bi₂O₃-Ga₂O₃ glass. Online. *Applied Surface Science*. 2022, roč. 589. ISSN 01694332. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.152993>.
18. SMOLÍK, J.; KNOTEK, P.; SCHWARZ, J.; ČERNOŠKOVÁ, E.; KUTÁLEK, P. et al. Laser direct writing into PbO-Ga₂O₃ glassy system: Parameters influencing microlenses formation. Online. *Applied Surface Science*. 2021, roč. 540. ISSN 01694332. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148368>.
19. KNOTEK, P. a TICHY, L. On photo-expansion and microlens formation in (GeS₂)_{0.74}(Sb₂S₃)_{0.26} chalcogenide glass. Online. *Materials Research Bulletin*. 2012, roč. 47, č. 12, s. 4246-4251. ISSN 00255408. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.09.024>.
20. SMOLÍK, J.; KNOTEK, P.; ČERNOŠKOVÁ, E.; KUTÁLEK, P.; SAMSONOVA, E. et al. Thermal mechanism-driven microlens formation in Ge–Sb–S glasses by direct laser writing: composition dependent insight. Online. *Journal of Materials Science*. 2024, roč. 59, č. 6, s. 2286-2301. ISSN 0022-2461. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10853-024-09353-6>.

21. KNOTEK, P. a TICHY, L. Explosive boiling of Ge₃₅Sb₁₀S₅₅ glass induced by a CW laser. Online. *Materials Research Bulletin*. 2013, roč. 48, č. 9, s. 3268-3273. ISSN 00255408. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.05.031>.
22. SIDEK, H.A.A.; ROSMAWATI, S.; TALIB, Z.A.; HALIMAH, M.K. a DAUD, W.M. Synthesis and Optical Properties of ZnO-TeO₂ Glass System. Online. *American Journal of Applied Sciences*. 2009, roč. 6, č. 8, s. 1489-1494. ISSN 15469239. Dostupné z: <https://doi.org/10.3844/ajassp.2009.1489.1494>.
23. SMOLÍK, Jan. *Fotoindukované jevy ve sklech s vysokým indexem lomu*. Disertační práce. Pardubice: Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, 2022.
24. PATNAIK, Pradyot. *Handbook of inorganic chemicals*. New York: McGraw-Hill, 2003, s. 612, 919, 990. ISBN 0-07-049439-8
25. SMOLÍK, Jan. *Foto-indukované jevy ve skle systému PbO-Ga₂O₃*. Diplomová práce. Pardubice: Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, 2018.