

**ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΟΠΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΔΟΜΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ
ΤΗΣ ΦΩΣΦΟΡΙΚΗΣ ΥΑΛΩΔΟΥΣ ΜΗΤΡΑΣ IOG1
ΕΠΕΙΤΑ ΑΠΟ ΕΚΘΕΣΗ ΣΕ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ
ΥΠΕΡΒΡΑΧΕΩΝ ΠΑΛΜΩΝ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ ΛΕΙΖΕΡ**

ΜΙΧΕΛΑΚΑΚΗ ΕΙΡΗΝΗ



**ΙΔΡΥΜΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΕΡΕΥΝΑΣ,
ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ ΚΑΙ ΛΕΙΖΕΡ**



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ,
ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ**

ΗΡΑΚΛΕΙΟ, ΜΑΡΤΙΟΣ 2009

Περίληψη

Η παρούσα εργασία αναφέρεται στη μελέτη της φωτοευαισθησίας φωσφορικής υαλώδους μήτρας, μετά από έκθεση σε υπερβραχείους παλμούς υπεριώδους ακτινοβολίας λέιζερ. Η υαλώδης μήτρα που χρησιμοποιήθηκε είναι η IOG-1 η οποία κατασκευάζεται από την εταιρία Schott USA, και φέρει προσμίξεις ιόντων σπανίων γαίων Er και Yb. Η μελέτη της φωτοευαισθησίας του παραπάνω ύαλου πραγματοποιήθηκε σε τρία στάδια.

Στο πρώτο στάδιο, δείγματα του υλικού υπέστησαν φωτοβόληση με ακτινοβολία KrF λέιζερ στα 248nm και παλμούς χρονικής διάρκειας 120fs, 500fs και 120fs. Στην συνέχεια με χρήση φασματοσκοπικών μετρήσεων πραγματικού και μεταγενέστερου χρόνου προσδιορίστηκαν τα φάσματα απορρόφησης τα οποία δημιουργούνται μετά την έκθεση στην υπεριώδη ακτινοβολία. Μέσω αυτών των φασμάτων απορρόφησης και εφαρμόζοντας την τεχνική των Kramers-Kronig, υπολογίστηκαν οι μεταβολές του δείκτη διάθλασης οι οποίες οφείλονται στην δημιουργία χρωματικών κέντρων. Τα δημιουργούμενα χρωματικά κέντρα ταυτοποιήθηκαν με την ανάλυση των φασμάτων σε γκαουσιανές ζώνες απορρόφησης και ποσοτικοποιήθηκαν εφαρμόζοντας την σχέση Smakula. Στη συνέχεια, και με βάση την θεωρία των Mott και Davis, προσδιορίστηκαν οι μεταβολές του οπτικού ενεργειακού χάσματος της υαλώδους μήτρας οι οποίες προκλήθηκαν από την προηγούμενη ακτινοβόληση. Επιπλέον, φασματοσκοπικές μετρήσεις μικρο-Raman πραγματοποιήθηκαν με στόχο την διερεύνηση δομικών αλλαγών στο μικρο-πλέγμα της γυάλινης μήτρας. Από τα παραπάνω πειραματικά δεδομένα και την πολυσχιδή επεξεργασία τους, προέκυψαν πληροφορίες για τις φωτοεισαγόμενες μεταβολές στην χημική τάξη του υλικού.

Στο δεύτερο στάδιο της παρούσας εργασίας, προκειμένου να διερευνηθούν περαιτέρω οι μηχανισμοί της φωτοευαισθησίας του υλικού, πραγματοποιήθηκε η εγγραφή μονοδιάστατων φραγμάτων περίθλασης Bragg, με χρήση ακτινοβολίας KrF λέιζερ στα 248nm και παλμούς χρονικής διάρκειας 120fs, 500fs και 5ps. Από μετρήσεις της ικανότητας απόδοσης σκέδασης των φραγμάτων, προσδιορίστηκαν οι συνολικές φωτοεισαγόμενες μεταβολές του δείκτη διάθλασης και συγκρίθηκαν με αυτές που προκύπτουν με βάση την τεχνική Kramers-Kronig. Εν γένει, αλλαγές δείκτη διάθλασης της τάξης των 4×10^{-4} , προσδιορίστηκαν με χρήση της τεχνικής Kramers-Kronig, ενώ αντίστοιχα αλλαγές της τάξης 8×10^{-5} , μετρήθηκαν από την σκέδαση των φραγμάτων Bragg.

Στο τελευταίο μέρος της διπλωματικής μελετήθηκε η μεταβολή της σκληρότητας Knoop των εκτεθειμένων γυάλινων δειγμάτων, για την περαιτέρω ταυτοποίηση φωτοεπαγόμενων μηχανικών και δομικών αλλαγών. Συγκεκριμένα η παραπάνω μελέτη πραγματοποιήθηκε για δείγματα εκτεθειμένα σε ακτινοβολία KrF λέιζερ στα 248nm, με διάρκεια παλμού 120fs, 500fs και 5ps, και ArF λέιζερ στα 193nm και διάρκειας παλμού 10ns. Τέλος, με χρήση του μοντέλου Marshal, και μέσω των προηγούμενων μετρήσεων σκληρότητας Knoop υπολογίστηκαν οι μεταβολές του μέτρου ελαστικότητας του εν λόγω γυαλιού, λόγω της ισχυρής φωτοβόλησης.

Abstract

In the present study, the photosensitivity of phosphate glass to ultrashort, ultraviolet laser radiation is demonstrated. The glass material that was studied, is named IOG-1 Er/Yb codoped, and is fabricated from Schott, USA. The study of its photosensitivity was performed in three steps.

During the first step, samples were irradiated with a KrF laser working at a wavelength of 248nm and for three different pulse durations 120fs, 500fs and 5ps. By performing spectrophotometric measurements on the UV irradiated samples, their absorption spectra were recorded. By applying the Kramers-Kronig theoretical model to these spectra, the changes of refractive index due to the creation of color centers in the volume of the exposed material, were calculated. The induced color centers were identified by analyzing the absorption spectra in Gaussian bands, and their concentrations were calculated by using Smakulas formula. In order to identify the changes induced in the optical absorption gap of the irradiated samples, the theory of Davis and Mott was applied. Furthermore in order to enhance our understanding on the induced structural changes, micro-Raman measurements were performed. From the up-mentioned results, conclusion could be done about the changes induced in the chemical order of the material.

In the second step, in order to examine the photosensitivity mechanisms further and to improve our understanding of defect formation, 1-dimensional Bragg gratings were inscribed into the glass matrix. For that procedure, ultrashort pulses from a KrF laser emitting at 248nm, and for pulse duration of 120fs, 500fs, 5ps were used again. By measuring the diffraction efficiency of the gratings, the total refractive index changes were calculated and compared with these estimated from the Kramers-Kronig relationship. Refractive index changes calculated from the Kramers-Kronig technique and from the diffraction efficiency measurements was up to $4 \cdot 10^{-4}$ and $8 \cdot 10^{-5}$ each.

As a third and final step, in order to examine if photo-induced changes would affect the mechanical properties of the material, Knoop Hardness measurements were performed. These measurements were performed on samples irradiated with KrF laser emitting at 248nm, and for pulse duration of 120fs, 500fs, 5ps. Finally by using the Knoop Hardness measurements and by applying Marshall theoretical model, changes on the elastic modulus of the irradiated samples were determined.

Πίνακας περιεχομένων

1. Εισαγωγή	7
1.1 Τεχνολογικές Εφαρμογές Φωσφορικών Υάλων	9
1.2 Σκοπός της Διπλωματικής Εργασίας	10
1.3 Δομή της Διπλωματικής Εργασίας	13
Αναφορές.....	14
2. Γυαλί: Φύση-Δομή-Ιδιότητες	16
2.1 Δομή Υαλωδών Στερεών	16
2.1.1 Διαδικασία Υαλοποίησης	17
2.2 Υλικά για την παρασκευή γυαλιών	18
2.3 Ηλεκτρονικές καταστάσεις σε άμορφα στερεά.....	20
2.4 Σημειακές Ατέλειες σε άμορφα στερεά	22
2.5 Φωσφορικά γυαλιά: Δομή και ιδιότητες	24
2.5.1 Υδροσκοπική φύση φωσφορικών γυαλιών	25
2.6 Δομή φωσφορικής υαλώδους μήτρας	26
2.7 Φάσμα Raman σε IOG-1 φωσφορική υαλώδη μήτρα.....	30
2.8 Συμπεράσματα.....	32
Αναφορές.....	33
3. Αλληλεπίδραση ακτινοβολίας λέιζερ με άμορφα οπτικά υλικά.....	35
3.1 Χρωματικά κέντρα	36
3.2 Χρωματικά κέντρα σε φωσφορικά γυαλιά.....	38
3.3 Μοντέλο χρωματικών κέντρων	40
3.3.1 Τεχνική Kramers-Kronig.....	41
3.4 Μοντέλο μεταβολής Όγκου	42
Αναφορές.....	45
4. Φωτοευαισθησία Φωσφορικής Υαλώδους Μήτρας σε femtosecond ακτινοβολία λέιζερ	46
4.1 Μεθοδολογία Πειράματος.....	46
4.1.1 Σύστημα Λείζερ.....	46
4.1.2 Πειραματική Διάταξη.....	47
4.2 Βάθη διείδυσης της ακτινοβολίας.....	48

4.3 Φασματικές μεταβολές.....	50
4.4 Οπτικό Ενεργειακό Χάσμα	54
4.4.1 Υπολογισμός μεταβολών οπτικού ενεργειακού χάσματος	55
4.5 Φασματοσκοπία Raman σε φωτοβολημένο δείγμα	61
4.6 Ζώνες απορρόφησης-Ταυτοποίηση χρωματικών κέντρων	62
4.7 Μεταβολή ζώνης απορρόφησης στα 543nm.....	69
4.8 Μεταβολή δείκτη διάθλασης λόγω δημιουργίας χρωματικών κέντρων	72
4.9 Συμπεράσματα.....	73
Αναφορές.....	75
5. Εγγραφή φραγμάτων περίθλασης Bragg σε φωσφορική υαλώδη	
μήτρα IOG-1.....	77
5.1 Περίθλαση Bragg	77
5.2 Εγγραφή φραγμάτων περίθλασης με τη μέθοδο της μάσκας φάσης.....	79
5.3 Μεθοδολογία πειράματος εγγραφής φραγμάτων περίθλασης Bragg.....	80
5.4 Ικανότητα απόδοσης σκέδασης	81
5.5 Επαγόμενες μεταβολές του δείκτη διάθλασης των φραγμάτων περίθλασης.....	83
5.6 Συμπεράσματα.....	86
Αναφορές.....	87
6. Φωτοευαισθησία φωσφορικής υαλώδους μήτρας σε ακτινοβολία λέιζερ στα	
193nm-10nm	88
6.1 Φασματικές μεταβολές.....	88
6.2 Εγγραφή φραγμάτων περίθλασης Bragg με υπεριώδη ακτινοβολία	
στα 193nm.....	91
6.3 Σκληρότητα Knoop	92
6.4 Προσδιορισμός μεταβολών της σκληρότητας Knoop φωσφορικής υαλώδους	
μήτρας λόγω φωτοβόλησης.....	94
6.5 Προσδιορισμός μεταβολών του μέτρου ελαστικότητας φωσφορικής υαλώδους	
μήτρας λόγω φωτοβόλησης.....	97
6.6 Συμπεράσματα.....	102
Αναφορές	103
7. Συμπεράσματα.....	104
Κατάλογος Δημοσιεύσεων-Πρακτικά Συνεδρίων.....	106

ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ι

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ιστορία του γυαλιού έχει τις ρίζες της στα προϊστορικά χρόνια. Το φυσικό γυαλί υπήρχε ανέκαθεν και είναι προϊόν ταχείας ψύξης ηφαιστειακού μάγματος. Εικάζεται ότι ο άνθρωπος της λίθινης εποχής χρησιμοποιούσε κοπτικά εργαλεία φτιαγμένα από οψιδιανό (φυσικό γυαλί ηφαιστειακής προέλευσης).

Σύμφωνα με το αρχαίο Ρωμαίο ιστορικό Πλίνιο (23-79μ.Χ) το γυαλί το ανακάλυψαν τυχαία Φοίνικες έμποροι που μετέφεραν λίθους στην περιοχή της Συρίας γύρω στο 5000π.Χ. Ο Πλίνιος περιγράφει πως οι έμποροι αφού επιβιβάστηκαν στην ακτή, τοποθέτησαν τα μαγειρικά τους σκεύη στη φωτιά, στηριγμένα πάνω σε κομμάτια νιτρικού άλατος. Με την υψηλή θερμοκρασία κομμάτια του νιτρικού άλατος έλιωσαν, αναμίχτηκαν με την άμμο της παραλίας και σχημάτισαν μια θαμπή υαλομάζα. Με αυτή τη σύντομη ιστορία ξεκινάει η εξέλιξη του γυαλιού από τον άνθρωπο. Τα πλέον πρώιμα γυάλινα αντικείμενα ανάγονται γύρω στο 3500π.Χ, με ευρήματα από την Αίγυπτο και την ανατολική Μεσοποταμία. Πυριτικά άλατα αναμειγνύονταν με σόδα και λιώνονταν σε ένα υπερθερμασμένο καμίνι. Ωστόσο η μέθοδος κατασκευής γυάλινων αντικειμένων άρχισε να εξελίσσεται γύρω στο 1500 π.Χ. Οι πρώτοι υαουργοί έδιναν σχήμα και μορφή στο μαλακό γυαλί τυλίγοντας το γύρω από ένα πυρήνα άμμου η πηλού, ψύχοντας το στη συνέχεια και αφαιρώντας το υλικό του πυρήνα. Κατά την επόμενη χιλιετία, η υαουργία διαδόθηκε ευρύτερα. Οι υαουργοί έμαθαν να προσθέτουν διάφορα υλικά στο γυαλί για να βελτιώσουν την αντοχή του, να παράγουν διάφανο γυαλί ή να παράγουν γυαλί σε ειδικά χρώματα. Μια σημαντική στιγμή στην υαουργία ήταν, όταν Σύριοι υαουργοί εφηύραν το σωλήνα του φουσητού γυαλιού, γύρω στο 50 π.Χ. Ο λεπτός σωλήνας φουσηματος έχει αλλάξει ελάχιστα από τότε. Η τεχνική αυτή εξελίχθηκε στη διάρκεια της Ρωμαϊκής Αυτοκρατορίας, όπου άρχισε να κατασκευάζεται γυαλί όχι μόνο για διακοσμητικούς σκοπούς αλλά και για πρακτικούς. Πρώτα κατασκευάστηκαν γυάλινα δοχεία και αργότερα γυάλινα παράθυρα. Με τη πτώση της Ρωμαϊκής αυτοκρατορίας, η τέχνη της κατασκευής γυαλιού συνεχίστηκε από το Βυζάντιο και αργότερα από τους Άραβες. Στη συνέχεια,

κατά τη διάρκεια του μεσαίωνα η Βενετία αποτέλεσε το κέντρο της υαλουργίας του δυτικού κόσμου [1].

Ωστόσο ενώ οι τεχνικές κατασκευής και οι εφαρμογές του γυαλιού έχουν μια μακρά ιστορία, μέχρι και τον εικοστό αιώνα, όλες οι πρακτικές και εφαρμογές γινόντουσαν εμπειρικά. Η επιστημονική ανάλυση στην κατανόηση της φύσης του γυαλιού και η εξέλιξη των τεχνολογικών εφαρμογών του, ξεκίνησε μόλις τις τελευταίες δεκαετίες. Μετά τον δεύτερο παγκόσμιο πόλεμο οι δραστηριότητες στην επιστήμη του γυαλιού, αυξήθηκαν ραγδαία. Η δεκαετία του 1960 χαρακτηρίζεται ως η χρυσή εποχή της επιστήμης του γυαλιού. Κατά την διάρκεια αυτής της περιόδου αυτής έγιναν προσπάθειες προκειμένου να κατανοηθεί η φύση του με βάση τη δομή του και ανάλογα με τη σύστασή του. Είναι περίεργο το γεγονός, ότι ενώ αυτό το υλικό χρησιμοποιούνταν πολύ πριν από άλλα υλικά όπως π.χ μέταλλα αποτέλεσε σχεδόν ένα από τα τελευταία το οποίο μελετήθηκε επιστημονικά. Η καθυστέρηση αυτή αποδίδεται στην μεγάλη ποικιλία που διαθέτει τόσο ως προς τις ιδιότητες του, όσο και ως προς την σύστασή του, σε συνδυασμό με την έλλειψη περιοδικότητας μακράς εμβέλειας [2].

Σήμερα το πιο διαδεδομένο υλικό για την παρασκευή γυαλιών, με πληθώρα εφαρμογών, είναι το SiO_2 με διάφορες προσμίξεις όπως π.χ CaO , Na_2O , Al_2O_3 , PbO , B_2O_3 . Ανάλογα με τις προσμίξεις που χρησιμοποιούνται τροποποιείται το πλέγμα του γυαλιού και έτσι διαφοροποιούνται οι ιδιότητες του. Έτσι για παράδειγμα το πιο διαδεδομένο γυαλί για την κατασκευή αντικειμένων καθημερινής χρήσης όπως μπουκαλιών, τζαμιών είναι το soda lime glass. Το βασικό συστατικό του είναι SiO_2 με προσμίξεις CaO και Na_2O . Το κόστος παρασκευής του είναι πολύ χαμηλό και μια από τις ιδιότητες του είναι η μέτρια αντίσταση σε υψηλές θερμοκρασίες. Αντίθετα το γυαλί που παρασκευάζεται από καθαρό διοξείδιο του πυριτίου SiO_2 , χωρίς προσμίξεις, έχει ιδιαίτερα αυξημένο κόστος παραγωγής και σε αντίθετα με το soda lime glass, παρουσιάζει ισχυρή ανθεκτικότητα σε υψηλές θερμοκρασίες έως και 1260C , είναι διαπερατό στο υπεριώδες και χρησιμοποιείται ευρύτατα στην παρασκευή οπτικών ινών, οπτικών εξαρτημάτων αλλά και ως θερμομονωτικό υλικό διαστημοπλοίων [12].

Ήδη από τις αρχές του περασμένου αιώνα προσπαθούσαν, προσθέτοντας διάφορες προσμίξεις σε διάφορες αναλογίες, να κατασκευάσουν γυαλιά προκειμένου να ανταπεξέλθουν στις σύγχρονες τεχνολογικές προκλήσεις. Έτσι η πρόταση του διάσημου χημικού Otto Schott (1851-1936), με τεράστια συνεισφορά στην μελέτη για την κατασκευή ομοιογενών γυαλιών, να προσθέσουν B_2O_3 σε πυριτικά γυαλιά, έλυσε

το πρόβλημα του δευτερογενούς φάσματος στα οπτικά μικροσκόπια και τηλεσκόπια [3]. Τα τελευταία χρόνια οι αυξημένες τεχνολογικές απαιτήσεις οδήγησαν στην περαιτέρω ανάπτυξη των γυαλιών η σύσταση των οποίων δεν βασίζεται μόνο στο διοξείδιο του πυριτίου SiO_2 . Μεταξύ αυτών ανήκει και το γυαλί που μελετήθηκε στην παρακάτω εργασία. Η ονομασία του είναι IOG-1 και κατασκευάζεται από την εταιρία Schott, USA. Το βασικό δομικό συστατικό του είναι το πεντοξείδιο του φωσφόρου P_2O_5 , με προσμίξεις οξειδίου του νατρίου Na_2O , οξειδίου του αλουμινίου Al_2O_3 και προσμίξεις οξειδίων σπάνιων γαιών Er, Yb.

1.1 Τεχνολογικές Εφαρμογές Φωσφορικών Υάλων

Τα τελευταία χρόνια η μελέτη και η ανάπτυξη των φωσφορικών γυαλιών παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Οι λόγοι είναι πολλαπλοί. Καταρχάς λόγω της δομής τους επιτρέπουν την παρουσία υψηλών ποσοστών προσμίξεων χωρίς να αλλοιώνονται σημαντικά οι μηχανικές και οπτικές τους ιδιότητες [5]. Στην περίπτωση προσμίξεων σπάνιων γαιών, όπως Er και Yb τα φωσφορικά γυαλιά αποτελούν ιδανικά ενεργά μέσα για την κατασκευή λέιζερ οπτικών ινών, ενισχυτών και οπτικών κυματοδηγών [26]. Το βασικό πλεονέκτημά τους έναντι της χρήσης του παραδοσιακού SiO_2 , είναι ότι μπορούν να φιλοξενήσουν μεγαλύτερο ποσοστό προσμίξεων σπάνιων γαιών [14], και τελικά να αποδώσουν μεγαλύτερες σοδειές εκπεμπόμενων φωτονίων. Παραδείγματος χάριν ενώ σε γυαλί διοξειδίου του πυριτίου το ποσοστό προσμίξεων Yb μπορεί να φτάσει το 10wt%, σε φωσφορικό γυαλί μπορεί να φτάσει το 30wt% [14]. Αυτό έχει ως συνέπεια σε έναν οπτικό ενισχυτή να απαιτούνται μικρότερα μήκη οπτικών ινών προκειμένου να επιτευχθεί η ίδια τιμή ενίσχυσης [15]. Το γεγονός ότι τα φωσφορικά γυαλιά είναι ιδιαίτερα “φιλόξενα” σε προσμίξεις, δίνει επίσης τη δυνατότητα σχεδιασμού λέιζερ φωσφορικών γυαλιών με ποικίλες εφαρμογές. Παραδείγματος χάριν το μήκος κύματος μετάβασης στα $2.8\mu\text{m}$ του Er χρησιμοποιείται για την κατασκευή χειρουργικών λέιζερ, ενώ το μήκος κύματος μετάβασης στα $1.5\mu\text{m}$ του Er βρίσκει εφαρμογές στις τηλεπικοινωνίες [9]. Ένα άλλο πλεονέκτημα τους, είναι ότι η ενεργός διατομή εξαναγκασμένης εκπομπής των σπάνιων γαιών εντός φωσφορικών γυαλιών, είναι μεγαλύτερη σε σχέση με τα πυριτικά γυαλιά. Αυτό έχει ως συνέπεια τα φωσφορικά γυαλιά να είναι κατάλληλα για εφαρμογές λέιζερ υψηλών εντάσεων [16]. Ένα ακόμη πλεονέκτημα κάποιων φωσφορικών γυαλιών είναι ότι

έχουν καλύτερη θερμική μεταβλητότητα σε σχέση με τα πυριτικά, δηλαδή ο θερμικός συντελεστής του δείκτη διάθλασης προσεγγίζει το μηδέν [16], [9]. Αυτό έχει ως συνέπεια να μην επηρεάζεται η διάδοση του φωτός εντός οπτικών στοιχείων κατασκευασμένων από φωσφορικό γυαλί ακόμη και όταν η θερμοκρασία μεταβάλλεται. Επιπλέον το γεγονός ότι τα φωσφορικά γυαλιά εμφανίζουν μεγάλη διαπερατότητα στο υπεριώδες, τα καθιστά κατάλληλα για διάφορα οπτικά εξαρτήματα, όπως φακούς και οπτικά παράθυρα [13]. Επίσης ορισμένα σύνθετα φωσφορικά γυαλιά, προσφέρονται ως στερεοί ηλεκτρολύτες σε μπαταρίες και ηλεκτροχημικές διατάξεις λόγω της υψηλής αγωγιμότητας που παρουσιάζουν [7]. Τέλος εξαιτίας της αυξημένης χημικής ανθεκτικότητας των φωσφορικών γυαλιών με προσμίξεις σιδήρου, έναντι των πυριτικών και βοριοπυριτικών, χρησιμοποιούνται στην υαλοποίηση και αποθήκευση ραδιενεργών αποβλήτων [8].

1.2 Σκοπός της Διπλωματικής Εργασίας

Το γεγονός ότι τα φωσφορικά γυαλιά ενδείκνυνται για χρήση σε ποικίλες τεχνολογικές εφαρμογές, καθιστά αναγκαία την μελέτη της δομής και των φυσικών ιδιοτήτων τους, αλλά και την μελέτη της φωτοευαισθησίας τους. Δηλαδή την μελέτη του συνόλου των μεταβολών που υφίστανται όταν αλληλεπιδρούν με ακτινοβολία και οι οποίες σχετίζονται με μεταβολές του δείκτη διάθλασης του οπτικού υλικού. Το φαινόμενο της φωτοευαισθησίας σε οπτικά υλικά έχει μεγάλη πρακτική σημασία για την κατασκευή φραγμάτων περίθλασης και κυματοδηγών, δομές οι οποίες αποτελούν βασικά στοιχεία φωτονικών κρυστάλλων και οπτικών διατάξεων. Διαφορετικοί λόγοι και ενδιαφέροντα μπορούν να αποτελέσουν κίνητρο για τη μελέτη της φωτοευαισθησίας ενός οπτικού υλικού. Οι λόγοι παραδείγματος χάριν μπορεί να είναι πρακτικού ενδιαφέροντος, εξαιτίας της πληθώρας των τεχνολογικών εφαρμογών που σχετίζονται με αυτό το φαινόμενο, μπορεί να είναι όμως και γενικού ενδιαφέροντος και να σχετίζονται με τη διερεύνηση των μηχανισμών της φωτοευαισθησίας της ίδιας. Οι λόγοι για τους οποίους η φωτοευαισθησία των φωσφορικών γυαλιών ελκύει ιδιαίτερα το ενδιαφέρον, οφείλονται στο ότι η δομή τους είναι θεμελιωδώς διαφορετική από αυτή των πυριτικών γυαλιών και επίσης κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες ακτινοβολήσης, οι αλλαγές του δείκτη διάθλασης σε αυτά τα γυαλιά τείνουν να γίνουν μόνιμες και σχετικά σημαντικές σε μέγεθος. Το γεγονός αυτό μπορεί να οδηγήσει στην ανάπτυξη

διαφόρων φωτονικών διατάξεων όπως αισθητήρες οπτικών ινών, λέιζερ, κυματοδηγούς και φωτονικούς κρυστάλλους. Άλλος ένας σημαντικός λόγος για την μελέτη της φωτοευαισθησίας τους είναι ότι, ενώ τα υψηλής καθαρότητας φωσφορικά γυαλιά εμφανίζουν εξαιρετική διαπερατότητα για ένα μεγάλο εύρος μηκών κύματος από 185nm-3μm, όταν εκτίθενται σε ακτινοβολία η διαπερατότητα τους στο ορατό και υπεριώδες τους μειώνεται. Το γεγονός αυτό περιορίζει τη χρήση τους σε οπτικά εξαρτήματα [22].

Η μελέτη της φωτοευαισθησίας των φωσφορικών γυαλιών έχει ξεκινήσει εδώ και μισό αιώνα περίπου. Αρχικά μελετήθηκε η φωτοευαισθησία των φωσφορικών γυαλιών σε ακτίνες γ. Οι πρώτοι ήταν ο Kreidl και ο Hensler το 1955 [18], ενώ ακολούθησε ο Bishay το 1961 [17] και οι Weeks και Bray το 1968 [19]. Μία εκ των ομάδων που μελετάει συστηματικά τα τελευταία δεκαπέντε χρόνια την φωτοευαισθησία των φωσφορικών γυαλιών σε διάφορες πηγές ακτινοβολίας (υπεριώδη λέιζερ, λάμπες υπεριώδους ακτινοβολίας, ακτίνες X) είναι αυτή των Ehrh, Natura, Ebeling στο πανεπιστήμιο της Jena στη Γερμανία. Κίνητρο για τις μελέτες τους είναι οι σύγχρονες τεχνολογικές απαιτήσεις για γυαλιά διαπερατά στο υπεριώδες με σκοπό την εφαρμογή τους σε συστήματα μικρολιθογραφίας, λέιζερ και ειδικά οπτικά εξαρτήματα για υπεριώδη ακτινοβολία [20], [21], [22].

Παράλληλα συστηματικές μελέτες γίνονται και για την κατασκευή κυματοδηγών σε φωσφορικά γυαλιά, με την διαδικασία ανταλλαγής ιόντων, π.χ ανταλλαγή ιόντων Na^+ , K^+ από ιόντα Ag^+ [23]. Ενώ ταυτόχρονα μελετάται και η δυνατότητα κατασκευής κυματοδηγών εντός φωσφορικών γυαλιών χωρίς την διαδικασία ανταλλαγής ιόντων, αλλά εκμεταλλεύοντας την φωτοευαισθησία των γυαλιών αυτών. Τέτοιες μελέτες έχουν γίνει με χρήση ακτινοβολίας λέιζερ παλμών femtosecond μήκους κύματος στο κοντινό υπεριώδες [25] και υπέρυθρο [24]. Επίσης σχετικά πρόσφατα έγιναν οι πρώτες προσπάθειες για την δημιουργία ολογραμμάτων όγκου σε φωσφορικά γυαλιά, στα οποία έχει προηγηθεί ανταλλαγή ιόντων αργύρου, εγγράφοντας φράγματα περίθλασης με ακτινοβολία λέιζερ στο UV [26]. Τέτοιες δομές θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν σε κοιλότητες λέιζερ αντί για καθρέπτες. Η μελέτη αυτή συνεχίστηκε με την δημιουργία οπτικών καναλιών εντός των παραπάνω δομών με σκοπό να χρησιμοποιηθούν σε οπτικές κοιλότητες λέιζερ κυματοδηγών [6]. Τέλος πρόσφατα, έγιναν προσπάθειες, για πρώτη φορά, για την ανάπτυξη δισδιάστατων, ανάγλυφων δομών σε φωσφορικά γυαλιά, χρησιμοποιώντας την μέθοδο της χημικής εγχάραξης εκτεθειμένων με ακτινοβολία λέιζερ περιοχών [27].

Με σκοπό την περαιτέρω διερεύνηση της φωτοευαισθησίας των φωσφορικών γυαλικών, πραγματοποιήθηκε η παρούσα εργασία. Στη εργασία αυτή μελετηθήκαν οι μεταβολές που εισάγονται στον όγκο φωσφορικού υάλου μετά από φωτοβόληση με παλμική ακτινοβολία λέιζερ διάρκειας femtosecond και μήκους κύματος στο υπεριώδες. Σκοπός ήταν να μελετηθούν οι οπτικές μεταβολές και οι μεταβολές της δομής του υάλου μετά από έκθεση σε ακτινοβολία συνολικής εντάσεως της τάξης των Terrawatt/cm².

Συγκεκριμένα προκειμένου η μελέτη να γίνει συστηματικά, δείγματα γυαλιού εκτέθηκαν σε παλμική ακτινοβολία λέιζερ στα 248nm, διαφορετικών πυκνοτήτων ενέργειας (από 25mJ/cm² έως 260 mJ/cm²) και διαφορετικής διάρκειας παλμών. Οι χρονικές διάρκειες των παλμών με τις οποίες εκτέθηκαν τα δείγματα ήταν 5ps, 500fs, 120fs. Για την περαιτέρω μελέτη της φωτοευαισθησίας εγγράφηκαν φράγματα περίθλασης Bragg, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της μάσκας φάσης. Ταυτόχρονα έγιναν περαιτέρω συγκεκριμένες μελέτες στην φωτοευαισθησία του γυαλιού σε παλμική ακτινοβολία λέιζερ στα 193nm-10ns.

Προκειμένου να διερευνηθούν οι μηχανισμοί της φωτοευαισθησίας, πραγματοποιήθηκαν φασματοφωτομετρικές μετρήσεις για τον προσδιορισμό και την ταυτοποίηση των φασμάτων απορρόφησης που δημιουργούνται μετά την έκθεση. Επιπρόσθετα έγινε εφαρμογή του θεωρητικού μοντέλου των Tauc και Mott προκειμένου να ελεγχτεί αν και κατά πόσο μεταβάλλεται το οπτικό ενεργειακό χάσμα του εκτεθειμένου υλικού. Τα φάσματα απορρόφησης, αναλύθηκαν σε ζώνες απορρόφησης προκειμένου να ταυτοποιηθούν τα χρωματικά κέντρα που εμφανίζονται στο γυαλί μετά την ακτινοβόληση. Από τα δεδομένα εφαρμόζοντας το μοντέλο Smakula έγινε ένας πρόχειρος υπολογισμός των συγκεντρώσεων των χρωματικών κέντρων που δημιουργούνται στο όγκο του γυαλιού λόγω της ακτινοβολίας. Παράλληλα εφαρμόζοντας την θεωρία των Kramers-Kronig υπολογίστηκαν οι μεταβολές που υφίσταται ο δείκτης διάθλασης. Τα αποτελέσματα των μεταβολών του δείκτη διάθλασης που προέκυψαν με βάση τη θεωρία των Kramers-Kronig συγκρίθηκαν με τις μεταβολές του δείκτη διάθλασης που προέκυψαν από τον συντελεστή απόδοσης σκέδασης των φραγμάτων περίθλασης Bragg. Τέλος προκειμένου να διερευνηθεί αν υπάρχουν εισαγόμενες δομικές αλλαγές λόγω της ακτινοβόλησης και το πώς σχετίζονται με μεταβολές των μηχανικώς ιδιοτήτων, μελετήθηκε η μεταβολή της σκληρότητας Knoop.

1.3 Δομή της Διπλωματικής Εργασίας

Κεφάλαιο 1^ο: Σύντομη εισαγωγή για τη δομή και τις ιδιότητες που χαρακτηρίζουν ένα υαλώδες πλέγμα

Κεφάλαιο 2^ο: Αναφορά στη δομή φωσφορικής υαλώδους μήτρας και στα κέντρα απορρόφησης που δημιουργούνται στο πλέγμα της λόγω ακτινοβόλησης

Κεφάλαιο 3^ο: Ανάλυση των δεδομένων φασματοφωτομετρικών μετρήσεων, δειγμάτων ακτινοβολημένων με KrF ακτινοβολία λέιζερ στα 248nm και παλμούς διάρκειας 120fs/500fs/5ps. Υπολογισμός των μεταβολών του δείκτη διάθλασης οι οποίες σχετίζονται με τη δημιουργία χρωματικών κέντρων.

Κεφάλαιο 4^ο : Περαιτέρω διερεύνηση των μηχανισμών της φωτοευαισθησίας με την εγγραφή φραγμάτων περίθλασης Bragg, με ακτινοβολία KrF λέιζερ στα 248nm και διάρκειας παλμών 120fs/500fs/5ps. Παρατίθενται μετρήσεις μεταβολής της σκληρότητας Knoop των ακτινοβολημένων δειγμάτων.

Κεφάλαιο 5^ο : Διερεύνηση των μηχανισμών της φωτοευαισθησίας σε ακτινοβολία ArF και KrF excimer λέιζερ στα 248nm και 193nm με έμφαση στις δομικές μεταβολές της υαλώδους μήτρας, οι οποίες σχετίζονται με αλλαγές των μηχανικών ιδιοτήτων της σκληρότητας Knoop και του μέτρου ελαστικότητας

Κεφάλαιο 6^ο : Περίληψη των συμπερασμάτων του συνόλου της εργασίας

Αναφορές

1. G. W. Morey, "The Properties of Glass", edn., Reinhold, New York, 1954.
2. Doremus, "The Science of glass", Willey Interscience publication, 1994
3. Ehrt, Vogel, "Radiation effects in Glass", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B65, 1-8, 1992
4. Natura, Feurer, Ehrt, "Kinetics of UV laser radiation defects in high performance glasses", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B166-167 470-475, 2000
5. . Christos Papas, Fabrication of 1d and 2d relief Bragg Reflectors in rare earth doped Phosphate Glass by employing Holographic Laser induced structural modification, Masterthesis, University of Crete- Physics Department, Herakleion 2006.
6. Yliniemi, Honkanen, Ianoul, Laronche, Albert "Photosensitivity of volume gratings in phosphate glasses for rare earth doped ion-exchanged optical waveguide lasers", J. Opt. Soc. Am. B/Vol. 23, No. 12/December 2006
7. J. Fu, "Fast Li^+ ion conduction in $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ glass ceramic", Journal of Material Science 33, 1549-1553, 1998
8. Day, Zu, Ray, "Chemically durable iron phosphate glass wasteforms", J. of Non-Crystalline Solids 241, 1-12, 1998
9. Weber, "Science and Technology of Glass", J. Non Crystalline Solids 123, 208-222, 1990
10. Gruber, Sardar, Zandi, "Modeling Absorption Spectra of Er^{+3} , Yb^{+3} in phosphate glass", Journal of Applied Physics, Vol. 94, Number 8, 2003.
11. Brown, "Structure of vitreous phosphate glass", "Journal of Non-Crystalline Solids", 263&264, p. 1-28, 2000.
12. Πίσσης, Ράπτης, "Κεραμικά-Διηλεκτρικά", Εκδόσεις Πολυτεχνείου 2003
13. Lebullenger, Nunes, Hernandes, "Properties of glass from fluoride to phosphate composition", J. of Non-Crystal. Sol. 284, p.55-60, 2001
14. Lange, Bryant, "High gain ultra short length Phosphate glass Erbium Doped Fiber Amplifier Material", Optical Fiber Communication, 2002
15. "Rare earth doped multi-component glass optical fiber amplifier, using short active fiber length", Patent WO/2001/097342
16. Mogus, Milaskovic, "Structure of sodium phosphate Glass containing Al_2O_3 and Fe_2O_3 ", J. Non-Crys. Solids, Vol. 289, Issue 1-3, 2001

17. Bishay, "Gamma Ray Induced coloring of Phosphates Glasses", *J. of Am. Cer. Soc.*, Vol. 44, No. 11, 1961
18. Kreidl, Hensler, "Formation of Color Centers in Glasses Exposed to Gamma Radiation," *J. Am. Ceram. Soc.*, 38, 423-32, 1955
19. Weeks, Bray, "Electron spin Resonant Spectra of Gamma Irradiated Phosphate Glasses and Compounds", *Journal of Chem. Phys.*, 48, No. 1, 1968
20. Ebeling, Ehrt, Friedrich, "X-Ray induced defects in phosphate glass", *Optical Materials* 20, 101-111, 2002
21. Ehrt, Ebeling, Natura, "UV Transmission and radiation-induced defects in phosphate Fluoride phosphate glasses" *J. Non Cryst. Solids* 263&264, 240-250, 2000
22. Natura, Feurer, Ehrt, "Kinetics of UV laser radiation defects in high performance glasses", *Nucl. Instr. and Methods B*, 166-167, 470-475, 2000
23. Veasey, Funk, Peters, Sanford, Obarski, Fontaine, Young, Peskin, Liu, Houde-Walter, Hayden, "Yb/Er-codoped and Yb-doped Waveguide Lasers in Phosphate Glass", *J. Non-Crystalline Sol.*, 263&264, 369-381, 2000
24. Chan, Huser, Risbud, Hayden, Krol, "Waveguide fabrication in phosphate glasses using femtosecond laser Pulses", *Appl. Phys. Lett.*, 82, 2371-2373, 2003
25. Watanabe, Namikawa, Onuki, Nishio, Tsuchiya, "Photosensitivity in phosphate glass doped with Ag^+ upon exposure to near ultraviolet femtosecond pulses", *Appl. Phys. Lett.*, Vol.78, Num. 15, 2001
26. S. Pissadakis, A. Ikiades, "Photosensitivity of ion-exchanged Er-doped phosphate glass using 248nm excimer laser radiation", *Optics Express*, Vol. 12, No14, 2004
27. C.Pappas, S. Pissadakis, "Periodic Nanostructuring of Er/Yb-codoped Phosphate Glass by Using UV assistant chemical etching", *J. of Appl. Phys.* 100, 114308, 2006

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙ

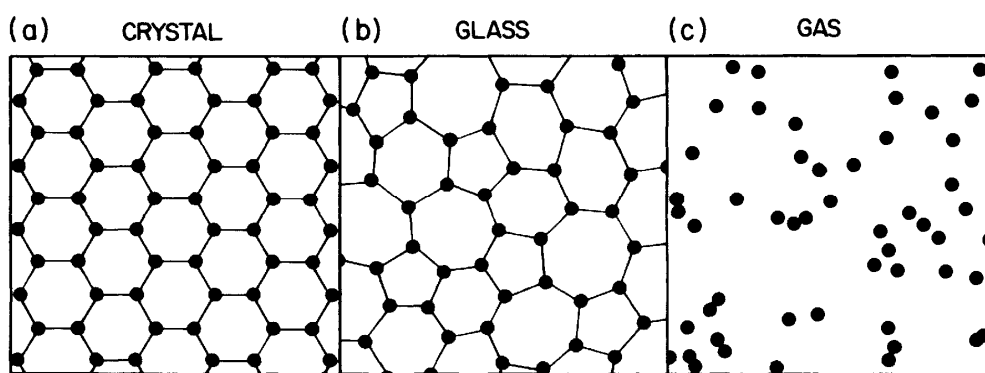
ΓΥΑΛΙ: ΦΥΣΗ-ΔΟΜΗ-ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Στο παρακάτω κεφάλαιο αρχικά γίνεται μία σύντομη εισαγωγή για την φύση και τις ιδιότητες των άμορφων στερεών γενικά, σε αντιπαράθεση με τα κρυσταλλικά στερεά. Σκοπός είναι να εισαχθούν κάποιες έννοιες απαραίτητες για την ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων. Οι τελευταίες παράγραφοι επικεντρώνονται κυρίως στην ανάλυση της δομής της φωσφορικής υαλώδους μήτρας, που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα. Οι πληροφορίες που παρατίθενται για τη δομή του γυαλιού έχουν προκύψει κυρίως από βιβλιογραφική αναζήτηση, αλλά και από μετρήσεις φασματοσκοπικών μετρήσεων Raman που πραγματοποιηθήκαν στα δείγματα.

2.1 Δομή Υαλωδών Στερεών

Το γυαλί ανήκει στη κατηγορία των άμορφων στερεών. Η θεμελιώδης ιδιότητα που χαρακτηρίζει τη δομή του είναι η απουσία περιοδικότητας μακράς εμβέλειας, σε αντίθεση με τα κρυσταλλικά στερεά η δομή των οποίων αποτελείται από μία περιοδική διάταξη ατόμων στο χώρο (Σχήμα 2.1a). Η απουσία περιοδικότητας μακράς εμβέλειας, υποδηλώνει την ύπαρξη τοπολογικής αταξίας της δομής, η οποία συνεπάγεται τυχαιότητα για μεγάλες πλεγματικές αποστάσεις. Ως εκ τούτου γνωρίζοντας τις θέσεις των ατόμων ή μορίων σε ένα σημείο, δεν είναι δυνατός ο μονοσήμαντος προσδιορισμός των θέσεων των αντιστοιχών ατόμων ή μορίων σε άλλο σημείο. Ωστόσο οι θέσεις των ατόμων στα άμορφα στερεά δεν είναι εντελώς τυχαία κατανομημένες στο χώρο. Τυχαιότητα παρατηρείται στην αέρια κατάσταση, τουλάχιστον όταν πρόκειται για αέρια χαμηλής πυκνότητας όπου μπορούμε να θεωρήσουμε ότι τα άτομα δεν αλληλεπιδρούν καθόλου μεταξύ τους άρα και οι θέσεις τους είναι εντελώς ασυσχέτιστες. Στο γυαλί υπάρχει μία τάξη κοντινής εμβέλειας που απορρέει από την χημική τάξη. Αν μελετήσουμε ένα υλικό που σχηματίζει τόσο κρυσταλλική όσο και άμορφη φάση θα παρατηρήσουμε αρκετές διαφορές αλλά και αρκετές ομοιότητες όσον αφορά τη δομή τους. Ας θεωρήσουμε για χάριν ευκολίας,

δισδιάστατα πλέγματα και για τις δύο φάσεις (Σχήμα 2.1a, 2.1b) αλλά και μια τυχαία κατανομή ατόμων, π.χ ενός αερίου (σχήμα 2.1c). Η τοπική δομή του άμορφου χαρακτηρίζεται από αρκετά υψηλή συμμετρία (λόγω της χημικής συμμετρίας) και είναι σχεδόν ίδια με αυτή του κρυστάλλου. Οι διαφορές μεταξύ της τοπικής δομής του άμορφου από αυτής του κρυστάλλου συνίσταται σε οριακές διακυμάνσεις των ατομικών αποστάσεων και των γωνιών μεταξύ των δεσμών, οι οποίες συνεπάγονται μακροσκοπική αταξία (τυχαιότητα). Όμως σε ατομική κλίμακα η δομή του άμορφου δεν είναι καθόλου τυχαία όπως είναι η διάταξη των ατόμων του αερίου. Με βάση τα παραπάνω μπορούμε να πούμε ότι το γυαλί είναι ένα στερεό, που διαθέτει περιοδικότητα κοντινής εμβέλειας [2].

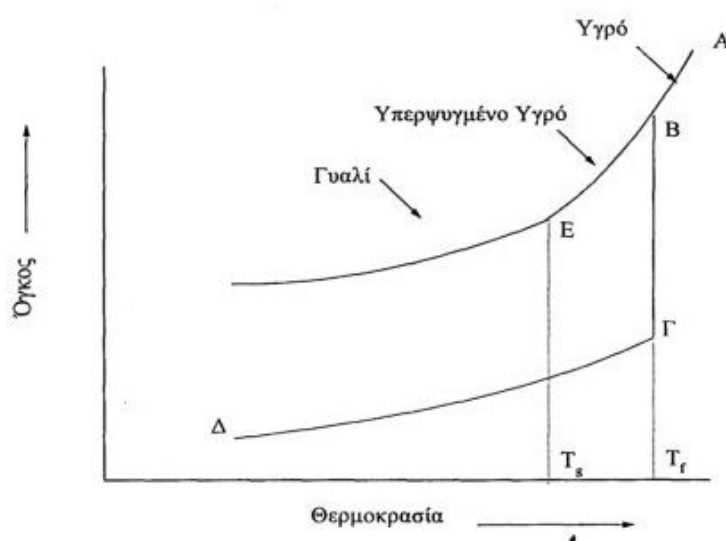


Σχήμα 2.1: Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης των ατόμων σε α) κρυσταλλικά στερεά, b) γυαλιά, c) σε αέρια [1].

2.1.1 Διαδικασία Υαλοποίησης

Ανάλογα με τις συνθήκες του περιβάλλοντος, όπως αυτή της πίεσης και της θερμοκρασίας, η ύλη μπορεί να βρεθεί σε τρεις διαφορετικές φάσεις, την αέρια, την υγρή και την στερεή. Στο σχήμα 2.2 φαίνεται πως τα άτομα από την υγρή φάση μπορούν να συμπυκνωθούν στην στερεή. Όταν ψύχεται ένα υγρό από μία αρχική θερμοκρασία υψηλότερη από το σημείο τήξης (κατάσταση Α στο σχήμα 2.2), μπορεί να ακολουθήσει δύο διαδρομές στο διάγραμμα θερμοκρασίας όγκου. Στη μία περίπτωση στο σημείο Β και σε θερμοκρασία T_f θα υπάρξει κρυστάλλωση και απότομη μείωση του όγκου μέχρι το σημείο Γ. Ακολούθως ο κρύσταλλος θα αρχίσει να συστέλλεται κατά μήκος της διαδρομής ΓΔ. Στην άλλη περίπτωση το υγρό θα προσπεράσει το σημείο Β και θα συνεχίσει με τον ίδιο ρυθμό ως υπερψυγμένο υγρό,

κατά μήκος της BE μέχρι τη θερμοκρασία T_g . Στη συνέχεια θα αλλάξει κλίση και θα συνεχίσει με τον ρυθμό συστολής του κρυστάλλου ΓΔ. Η T_g ονομάζεται θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης και εξαρτάται από τον ρυθμό ψύξης. Είναι ορθότερο να μιλάμε για περιοχή υαλώδους μετάβασης. Το ποια από τις δύο διαδρομές θα επιλέξει ένα υλικό εξαρτάται κυρίως από τον ρυθμό ψύξης. Όσο πιο απότομα ψυχθεί ένα υγρό τόσο περισσότερες πιθανότητες έχει να ακολουθήσει τη δεύτερη διαδρομή, να μεταπέσει δηλαδή σε υαλώδη κατάσταση.



Σχήμα 2.2: Σχέση μεταξύ υγρού, γυαλιού και κρυστάλλου

Συμφώνα με τα παραπάνω, ένας ορισμός που μπορεί να περιγράψει τι είναι γυαλί και ο οποίος θα συσχετιζόταν με τον τρόπο παρασκευής είναι ο εξής: Γυαλί είναι το προϊόν που παράγεται από την απότομη ψύξη ενός υγρού χωρίς να μεσολαβήσει κρυστάλλωση. Ωστόσο ο ορισμός αυτός δεν είναι απολύτως ικανοποιητικός. Γυαλιά μπορούν να παραχθούν και με άλλες μεθόδους (π.χ μέθοδος sol-gel).

2.2 Υλικά για την παρασκευή γυαλιών

Θεωρητικά από το κάθε υλικό θα μπορούσε να κατασκευαστεί γυαλί, ψύχοντας το αρκετά γρήγορα από την υγρή φάση ώστε να αποφευχθεί η κρυστάλλωση. Η τελική θερμοκρασία θα έπρεπε να είναι τόσο χαμηλή ώστε τα άτομα να κινούνται πολύ αργά προκειμένου να μην αναδιαταχτούν στη πιο σταθερή κρυσταλλική μορφή. Ωστόσο στη

πράξη, η σχηματισμός γυαλιών μπορεί να επιτευχθεί μόνο με συγκεκριμένα υλικά, γνωστά και ως *σχηματιστές γυαλιών*. Ο Zachariansen ήταν ο πρώτος που μελέτησε συστηματικά πια οξειδία της μορφής A_mO_n σχηματίζουν γυαλιά [7]. Το συμπέρασμα στο οποίο κατάληξε, είναι ότι η βασική προϋπόθεση για να σχηματίσει ένα οξειδίο γυαλί, είναι η ικανότητα του να σχηματίζει ένα τρισδιάστατο πλέγμα το οποίο να στερείται περιοδικότητας, και να έχει ενέργειες σύνδεσης συγκρινόμενες με αυτές του αντίστοιχου κρυστάλλου. Από αυτή την βασική αρχή κατέληξε στους ακόλουθους κανόνες:

1. Κανένα οξυγόνο δεν πρέπει να μοιράζεται από περισσότερα από δύο άτομα A.
2. Ο αριθμός των οξυγόνων γύρω από ένα άτομο A πρέπει να είναι μικρός.
3. Τα πολύεδρα πρέπει να ενώνονται μέσω των κορυφών τους και ποτέ μέσω των ακμών ή των πλευρών τους.
4. Τα πολύεδρα πρέπει να σχηματίζουν ένα τρισδιάστατο πλέγμα (κάθε πολύεδρο έχει τουλάχιστον τρεις κοινές κορυφές με τα γειτονικά του πολύεδρα).

Οι παραπάνω κανόνες δεν ικανοποιούνται από οξειδία της μορφής A_2O , AO , A_2O_3 . Οι κανόνες του Zachariansen είναι αρκετά ακριβής στη πρόβλεψη τους για το από ποιο οξειδία μπορούν να σχηματίσουν γυαλιά, και προφανώς συνεπάγονται κάποιο φυσικό νόημα. Π.χ η απαίτηση ένα οξείδιο να σχηματίζει ένα τρισδιάστατο πλέγμα προκύπτει από το γεγονός η ιξώδης ροή είναι δύσκολη και απαιτεί σπάσιμο δεσμών.

Κάποια από τα οξειδία τα οποία σχηματίζουν ή συμμετέχουν στο σχηματισμό γυαλιών με βάση τον Zachariansen φαίνονται στο πίνακα 2.

Τα οξειδία του πίνακα 2 τα οποία αναφέρονται ως τροποποιητές πλέγματος. Όταν προστίθενται στο υαλώδες πλέγμα το “μαλακώνουν” ή με άλλα λόγια μειώνουν το ιξώδες του γυαλιού. Αυτά τα οξειδία σπάζουν το υαλώδες πλέγμα δημιουργώντας έτσι αιωρούμενους δεσμούς (dangling bonds) οξυγόνου O^- . Τα ιόντα τους π.χ Na^+ , K^+ δεν εισέρχονται μέσα στο ομοιοπολικό πλέγμα αλλά καταλαμβάνουν θέσεις στα διάκενα και η συνοχή του στερεού εξασφαλίζεται μέσω των ασθενέστερων ιοντικών δεσμών μεταξύ των ιόντων του Na^+ και των αιωρούμενων οξυγόνων O^- .

Τέλος τα ενδιάμεσα οξειδία (Πίνακας 2) δεν σχηματίζουν από μόνα τους γυαλιά αλλά μπορούν να εισαχθούν σε ένα υπάρχον υαλώδες πλέγμα. Σκοπός τους είναι να μεταβάλουν τις ιδιότητες του εκάστοτε γυαλιού. Π.χ η προσθήκη Al_2O_3 σε πυριτικό

γυαλί το κάνει πιο πυρίμαχο, ενώ η προσθήκη PbO αυξάνει το δείκτη διάθλασης του [2], [23].

Σχηματιστές Πλέγματος	Τροποποιητές Πλέγματος	Ενδιάμεσα Οξειδία
SiO ₂	Na ₂ O	Al ₂ O ₃
P ₂ O ₅	BaO	PbO
GeO ₂	CaO	ZnO
B ₂ O ₃	Li ₂ O	CdO
As ₂ O ₃		Ti ₂ O

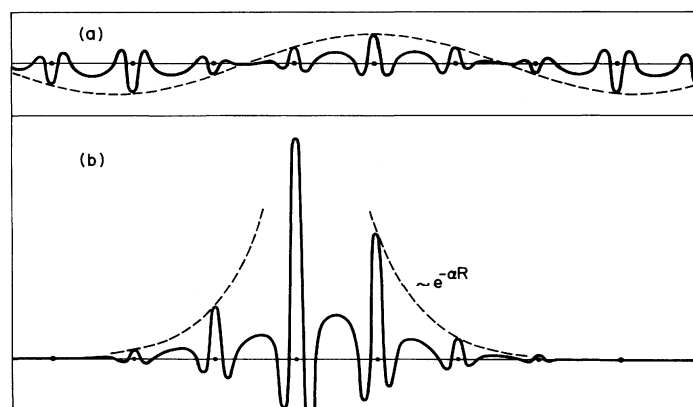
Πίνακας 1: Ταξινόμηση των οξειδίων των υάλων κατά Zachariansen [2].

2.3 Ηλεκτρονικές καταστάσεις σε άμορφα στερεά

Στα κρυσταλλικά στερεά η κίνηση των ηλεκτρονίων μπορεί να περιγραφεί από την θεωρία ενεργειακών ζωνών. Η θεωρία αυτή υποθέτει ότι υπάρχουν διαθέσιμες στάσιμες καταστάσεις για όλα τα ηλεκτρόνια, και ότι όλα τα ηλεκτρόνια είναι κατανεμημένα σε αυτές τις καταστάσεις σύμφωνα με την κατανομή Fermi-Dirac. Οι ιδιοκαταστάσεις ψ_{nk} των ηλεκτρονίων δίνονται από την εξίσωση Schrodinger $H\psi_{nk}=E_{nk}\psi_{nk}$, στην οποία ο τελεστής της Χαμιλτονιανής εκτός από την κινητική ενέργεια του ηλεκτρονίου συμπεριλαμβάνει και το δυναμικό του κρυστάλλου $V(r)$. Το δυναμικό αυτό οφείλεται στην αλληλεπίδραση του ηλεκτρονίου με όλα τα σωματίδια του κρυστάλλου και λόγω της περιοδικότητας των κρυστάλλων ισχύει $V(x+a)=V(x)$, όπου a η σταθερά του πλέγματος. Για το λόγο αυτό οι ιδιοκαταστάσεις περιγράφονται από τις κυματοσυναρτήσεις Bloch $\Psi_{nk}=e^{ikx}u_{kx}(x)$. Η κάθε ιδιοκατάσταση χαρακτηρίζεται από δύο κβαντικούς αριθμούς, το κυματόνισμα k και τον κβαντικό αριθμό n που προσδιορίζει την ενεργειακή στάθμη.

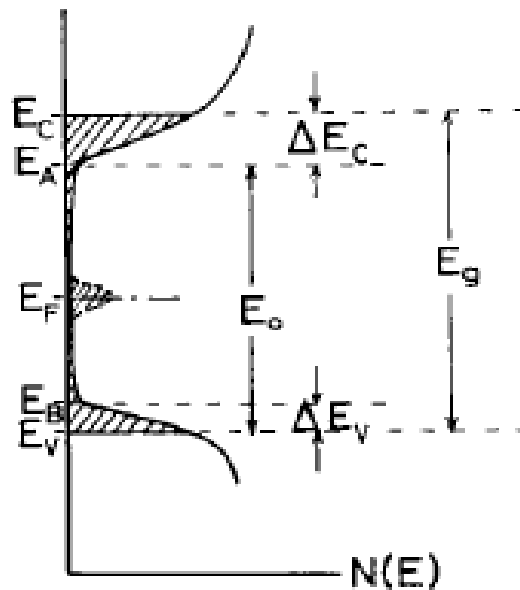
Κάθε ενεργειακή ζώνη $E_n(k)$ μπορεί να φιλοξενήσει $2N$ ηλεκτρόνια, όπου N είναι ο αριθμός των μοναδιαίων κυψελίδων στον κρύσταλλο και το 2 οφείλεται στο σπιν. Με βάση τη θεωρία του Bloch ένας κρύσταλλος είναι μονωτής όταν η κάθε ζώνη είναι είτε πλήρως κατειλημμένη είτε πλήρως κενή, ενώ αν είναι μερικώς κατειλημμένη ή κενή πρόκειται για αγωγό.

Στα άμορφα στερεά λόγω έλλειψης περιοδικότητας μακράς εμβέλειας το κυμαάνυσμα k δεν αποτελεί καλό κβαντικό αριθμό, και γι' αυτό η θεωρία ενεργειακών ζωνών καταρρέει. Η πιο κατάλληλη θεωρία που περιγράφει τις μεταβάσεις των ηλεκτρονίων σε άμορφα στερεά είναι οι μεταβάσεις Anderson [1].



Σχήμα 2.3: Γραφική αναπαράσταση μίας εκτεταμένης κυματοσυνάρτησης Bloch (a) και μίας εντοπισμένης κυματοσυνάρτησης, όπου η παράμετρος a αντιστοιχεί στο ανάστροφο μήκος εντοπισμού (b). Η συνεχής γραμμή αντιστοιχεί στο πραγματικό ή φανταστικό μέρος της κυματοσυνάρτησης ενώ η διακεκομμένη στην περιβάλλουσα.

Με βάση τη θεωρία των μεταβάσεων Anderson, η μονωτική πλευρά των μεταβάσεων αντιστοιχεί σε εντοπισμένες κυματοσυναρτήσεις και όχι σε κυματοσυναρτήσεις Bloch όπως στη περίπτωση των κρυσταλλικών στερεών (Σχήμα 2.3b). Ο χαρακτήρας των κυματοσυναρτήσεων των ηλεκτρονίων στα γυαλιά φαίνεται από το διάγραμμα της πυκνότητας καταστάσεων συναρτήσει της ενέργειας (Σχήμα 2.4). Στα κρυσταλλικά στερεά μεταξύ της ζώνης αγωγιμότητας E_c και της ζώνης σθένους E_v δεν υπάρχουν διαθέσιμες καταστάσεις και η διαφορά της ενέργειας μεταξύ των δύο ζωνών είναι το λεγόμενο ενεργειακό χάσμα $E_g = E_c - E_v$. Αντίθετα στα άμορφα στερεά, λόγω απουσίας μακράς εμβέλειας και της ύπαρξης δομικών ατελειών δημιουργείται ένα ψευδοχάσμα όπου η πυκνότητα καταστάσεων $n(E)$ είναι πολύ μικρή και οι κυματοσυναρτήσεις οι οποίες περιγράφουν τα ηλεκτρόνια είναι εντοπισμένες (Σχήμα 2.4). Σε ένα άμορφο στέρεο ως ενεργειακό χάσμα ορίζεται $E_g = E_c - E_v$, ενώ ως οπτικό χάσμα E_o ορίζεται $E_o = E_A - E_B$.



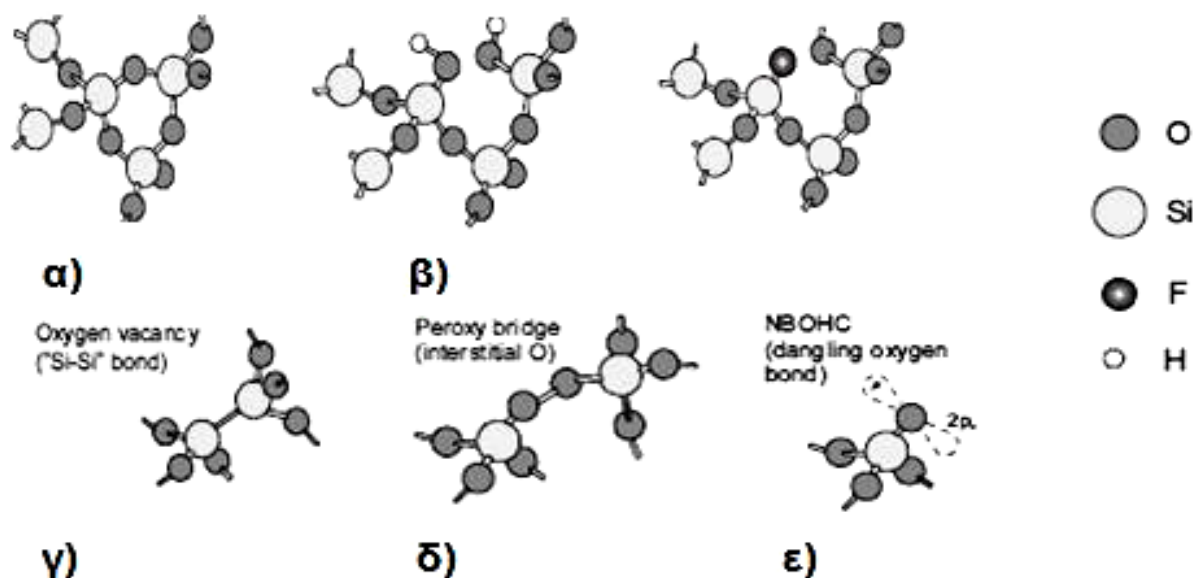
Σχήμα 2.4: Αναπαράσταση της πυκνότητας καταστάσεων σε άμορφα στερεά. Οι σκιασμένες περιοχές αντιστοιχούν στις εντοπισμένες κυματοσυναρτήσεις [22].

2.4 Σημειακές ατέλειες σε άμορφα στερεά

Όλα τα στέρεα περιέχουν σημειακές ατέλειες στο πλέγμα τους. Γενικά υπάρχει αμφιβολία στο πώς να οριστεί μια ατέλεια σε ένα άμορφο υλικό. Στους κρυστάλλους όπου επικρατεί περιοδικότητα μακράς εμβέλειας, δεν υπάρχει αυτό το πρόβλημα, κάθε απόκλιση από τον καθαρό δομικά τέλειο κρύσταλλο μπορεί να θεωρηθεί ως ατέλεια. Κάτι ανάλογο προφανώς δεν μπορεί να ισχύει για τα άμορφα υλικά, όπου π.χ ούτε η απόσταση μεταξύ δύο ατόμων ούτε και η γωνία που σχηματίζει ο μεταξύ τους δεσμός, δεν ακολουθεί κάποιον συγκεκριμένο κανόνα. Ωστόσο καθορίζοντας γενικά μία ατέλεια σε ένα οποιοδήποτε στερεό, μπορούμε να πούμε ότι αποτελεί τη διαμόρφωση στην οποία ένα άτομο ή μία ομάδα ατόμων δεν ικανοποιεί τις προϋποθέσεις ή κανόνες που ισχύουν στη ιδανική κατάσταση αναφοράς του στερεού [8]. Υπάρχουν πολλοί τύποι δομικών ατελειών, ωστόσο όλες έχουν ένα κοινό χαρακτηριστικό. Η δομική διαταραχή που συνδέεται με αυτές τις ατέλειες είναι εντοπισμένη στο χώρο, δηλαδή η ύπαρξη των ατελειών συνδέεται με χωρική ανομοιογένεια. Άρα και στα άμορφα υλικά μπορούμε να μιλάμε για ατέλειες, έχοντας υπόψη την «ιδανική» δομή τους.

Σαν παράδειγμα, θα παρουσιάσουμε κάποιες δομικές ατέλειες που παρατηρούνται στο υαλώδες πλέγμα του άμορφου SiO_2 . Τα βασικά δομικά μπλοκ του υαλώδους

διοξειδίου του πυριτίου SiO_2 είναι SO_4 τετράεδρα τα οποία συνδέονται μεταξύ τους μέσω των κοινών οξυγόνων (Σχήμα 2.5α). Κάποιες βασικές δομικές ατέλειες που παρατηρούνται στο πλέγμα συνοψίζονται στο σχήμα 2.5.



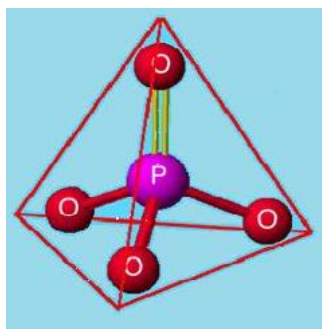
Σχήμα 2.5: α) Δομή υαλώδους διοξειδίου του πυριτίου SiO_2 . β) Ατέλειες λόγω προσμίξεων ξένων ατόμων όπως H, F. γ) Ατέλειες λόγω απουσίας οξυγόνων από κανονικές πλεγματικές θέσεις δ) Ατέλειες λόγω επιπρόσθετων ατόμων οξυγόνων ε) Ατέλειες λόγω αιωρούμενων δεσμών οξυγόνων [5].

Οι ατέλειες που παρατηρούνται σε ένα υαλώδες πλέγμα είναι είτε ενδογενείς είτε εξωγενείς και ενεργειακά βρίσκονται μέσα στο ενεργειακό χάσμα του υλικού. Οι ενδογενείς ατέλειες οφείλονται στο τρόπο παρασκευής του υλικού, ενώ οι εξωγενείς δημιουργούνται από εξωτερικούς παράγοντες όπως π.χ με τον βομβαρδισμό του υλικού με ακτινοβολία. Ειδικότερα, όταν εντοπίζεται ηλεκτρικό φορτίο στις σημειακές ατέλειες του στερεού, τότε έχουμε τη δημιουργία χρωματικών κέντρων. Χρωματικά κέντρα είναι ατέλειες μη στοιχειομετρικού χαρακτήρα, και ονομάζονται έτσι διότι απορροφούν επιλεκτικά το φως, με αποτέλεσμα να χρωματίζουν το γυαλί. Η δημιουργία χρωματικών κέντρων μπορεί να οφείλεται στο βομβαρδισμό του υλικού με ιονίζουσα ακτινοβολία. Ωστόσο στη δημιουργία ατελειών και χρωματικών κέντρων στην υαλώδη μήτρα, λόγω ακτινοβολήσης, θα γίνει αναφορά στα επόμενα κεφάλαια.

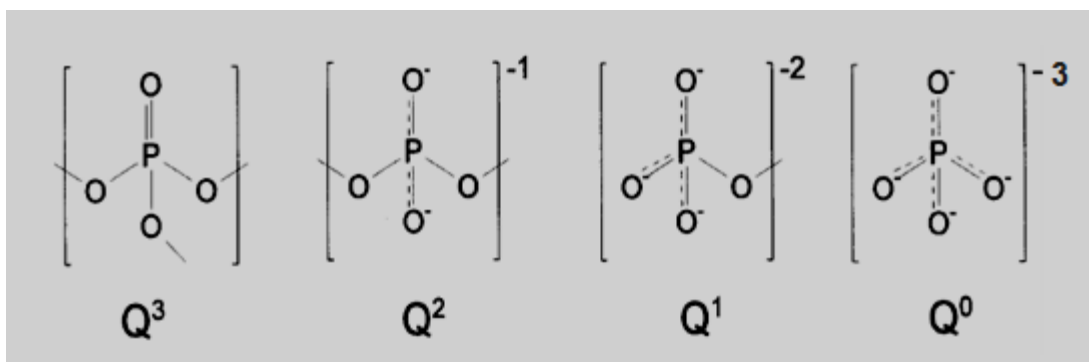
2.5 Φωσφορικά γυαλιά: Δομή και Ιδιότητες

Το βασικό συστατικό των φωσφορικών γυαλιών είναι το πεντοξείδιο του φωσφόρου P_2O_5 . Πρόσφατες μελέτες επιβεβαίωσαν ότι τα βασικά δομικά μπλοκ της υαλώδους μήτρας του ν - P_2O_5 είναι P-τετράεδρα PO_4 (Σχήμα 2.6α) [9], [10]. Τα τετράεδρα αυτά διαθέτουν τρία οξυγόνα, τα οποία ενώνονται με απλό ομοιοπολικό δεσμό με το άτομο του φωσφόρου, και ένα τερματικό οξυγόνο το οποίο συνδέεται με διπλό ομοιοπολικό δεσμό με ένα άτομο P (double bonded or non bridging oxygen) [11]. Τα τετράεδρα συνδέονται μεταξύ τους μέσω των μη τερματικών οξυγόνων (bridging oxygen) με ομοιοπολικούς δεσμούς με άλλα άτομα P, σχηματίζοντας έτσι ένα τρισδιάστατο πλέγμα. Έτσι στο καθαρό P_2O_5 , το κάθε τετράεδρο συνδέεται με τις γειτονικές του μονάδες με τις τρεις από τις τέσσερις κορυφές του. Η μία κορυφή είναι κατειλημμένη από ένα τερματικό οξυγόνο.

Το μειονέκτημα του καθαρού P_2O_5 είναι ότι είναι εξαιρετικά υδροσκοπικό και πτητικό. Για το λόγο αυτό δεν συμπεριλαμβάνεται στα γυαλιά με τεχνολογικές και βιομηχανικές εφαρμογές. Προκειμένου να ξεπεραστούν αυτά τα μειονεκτήματα, το πλέγμα του γυαλιού τροποποιείται με την προσθήκη διαφόρων οξειδίων μετάλλων. Ανάλογα με τη περιεκτικότητα των φωσφορικών γυαλιών σε τροποποιητές η δομή των τετραέδρων αλλάζει. Προκειμένου να προσδιοριστούν τα τετράεδρα χρησιμοποιείται η ορολογία Q^i , με το i να αντιπροσωπεύει τον αριθμό των κοινών ατόμων οξυγόνου (bridging oxygen) (Σχήμα 2.6b). Ως κοινά οξυγόνα ορίζονται αυτά τα οποία συμμετέχουν στο δεσμό P-O-P. Η μορφή του πλέγματος των φωσφορικών υάλων προσδιορίζεται από τον λόγο ατόμων οξυγόνου προς ατόμων φωσφόρου O/P (Πίνακας 2). Ανάλογα με το παραπάνω λόγο υπερτερούν διαφορετικά τετράεδρα στη δομή του φωσφορικού υάλου [10].



Σχήμα 2.6α: Σχηματική απεικόνιση PO_4 τετραέδρων



Σχήμα 2.6β: Μορφή τετραέδρων Q_i που σχηματίζουν το υαλώδες πλέγμα των φωσφορικών γυαλιών [10].

ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ	[O]/[P]	Q^i
Υαλώδες	2.5	Q^3
Υπερφωσφορικό	$2.5 < O/P < 3$	Q^2, Q^3
Μεταφωσφορικό	3	Q^2
Πολυφωσφορικό	$3 < O/P < 3.5$	Q^1, Q^2
Πυροφωσφορικό	3.5	Q^1
Ορθοφωσφορικό	> 3.5	Q^0

Πίνακας 2: Κατηγοριοποίηση των φωσφορικών γυαλιών ανάλογα με το λόγο O/P.

2.5.1 Υδροσκοπική φύση Φωσφορικών Γυαλιών

Η δομή της επιφάνειας των γυαλιών τροποποιείται λόγω της ύπαρξης αιωρούμενων δεσμών (oxygen dangling bonds). Έτσι στην επιφάνεια των φωσφορικών υάλων υπάρχουν αιωρούμενοι δεσμοί φωσφόρου και οξυγόνου. Αυτοί οι δεσμοί αντιδρούν με το νερό που υπάρχει στην ατμόσφαιρα και σχηματίζουν POH ομάδες. Το πάχος και η δομή των επιφανειών εξαρτάται από τη σύσταση του γυαλιού, την υγρασία, τον τρόπο παρασκευής του και από τον τρόπο επεξεργασίας της επιφάνειας του μετά την παρασκευή του [18].

Ο Brown et al. συμπέρανε επίσης ότι η κατανομή των μονάδων Q^n για φωσφορικά γυαλιά που περιέχουν Na_2O , εξαρτάται από τον λόγο $(Na+H)/(P)$ και όχι από τον λόγο $(Na)/(P)$ [19]. Αυτό συνεπάγεται ότι το H_2O αντιμετωπίζεται σαν ένας επιπρόσθετος διαφοροποιητής πλέγματος, όπου όλη ή σχεδόν όλη η ποσότητα του νερού που υπάρχει στον ύαλο, δεν υπάρχει υπό την μορφή μορίων νερού αλλά υπό την μορφή

τερματικών –OH ομάδων. Στον γυαλί που χρησιμοποιήθηκε για τους σκοπούς του πειράματος δεν γνωρίζουμε την περιεκτικότητα σε H₂O. Από διαφορές μελέτες ωστόσο έχει διαπιστωθεί ότι για Na/P<1 η περιεκτικότητα σε νερό είναι μεγαλύτερη σε σχέση με Na/P>1 (Πίνακας 4) [20].

Glass compositions					
Glass	Oxide (mol%)			[Na]/[P]	[Na + H]/[P]
	Na ₂ O	H ₂ O	P ₂ O ₅		
25/75	19.8	23.0	57.2	0.346	0.748
30/70	24.7	19.1	56.2	0.439	0.779
40/60	37.9	7.4	54.7	0.692	0.828

Πίνακας 4: Περιεκτικότητα σε H₂O φωσφορικών υάλων [20].

2.6 Δομή Φωσφορικής Υαλώδους Μήτρας IOG-1

Η εμπορική ονομασία της υαλώδους μήτρας που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα είναι IOG-1 και κατασκευάστηκε στην εταιρία Schott USA. Η σύσταση της και οι ιδιότητες της φαίνονται στους πίνακες 3 και 4.

ΣΥΣΤΑΣΗ IOG-1 mol%	
<i>P₂O₅</i>	<i>60%</i>
<i>Na₂O</i>	<i>24%</i>
<i>Al₂O₃</i>	<i>13%</i>
<i>R₂O₃</i>	<i>3%</i>
<i>R: Σπάνιες γαίες Er, Yb</i>	

Πίνακας 3: Σύσταση του φωσφορικού γυαλιού IOG-1 με προσμίξεις Er/Yb, το οποίο χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα.

Optical properties	
n_d	1.523
V_d	67.53
n_{1054nm}	1.515
n_{1540nm}	1.513

Erbium Laser Properties	
Emission Peak, λ (nm)	1534.0
Radiative Lifetime, T_{Rad} (msec)	10.7
Emission Cross Section, σ_{em} ($10^{-21}cm^2$)	6.6
Absorption Peak for the 800nm Pump Band ($10^{-21}cm^2$)	2.0

Ytterbium Laser Properties	
Emission Peak, λ (nm)	1001.5
Radiative Lifetime T_{Rad} (msec)	1.36
Emission Cross Section σ_{em} ($10^{-21}cm^2$)	5.4
Absorption Peak for the 980nm Pump Band ($10^{-21}cm^2$)	14.5

Πίνακας 4: Ιδιότητες φωσφορικής υαλώδους μήτρας IOG-1.

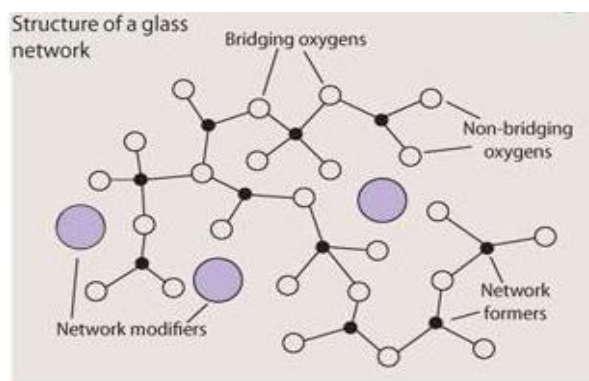
Ο λόγος [O]/[P] για την IOG-1 ισούται με [O]/[P]=3.1, και άρα ανήκει στην κατηγορία των μεταφωσφορικών υάλων με κάποιο πυροφωσφορικό χαρακτήρα. Συνεπώς τα βασικά δομικά μπλοκ του είναι τετράεδρα της μορφής Q^2 . Τα τετράεδρα αυτά συνδέονται μέσω των κοινών οξυγόνων με ομοιοπολικούς δεσμούς σχηματίζοντας γραμμικές πολυμερικές αλυσίδες. Ενώ οι αλυσίδες αυτές συνδέονται μεταξύ τους μέσω ιοντικών δεσμών των αιωρούμενων οξυγόνων και των ιόντων των τροποποιητών [12].

Όπως ήδη έχει προαναφερθεί η πρόσμιξη οξειδίων σε ένα γυαλί οδηγεί σε τροποποίηση των ιδιοτήτων του, με αποτέλεσμα είτε την βελτίωση του υλικού για δεδομένες τεχνολογικές εφαρμογές είτε το σχηματισμό ενός “νέου” υλικού με σκοπό την χρησιμοποίησή του σε νέες τεχνολογικές εφαρμογές. Παρακάτω παρουσιάζονται συνοπτικά παρουσιάζονται οι μεταβολές που επέρχονται από την πρόσμιξη Na_2O , Al_2O_3 , R_2O_3 , σε καθαρό φωσφορικό γυαλί.

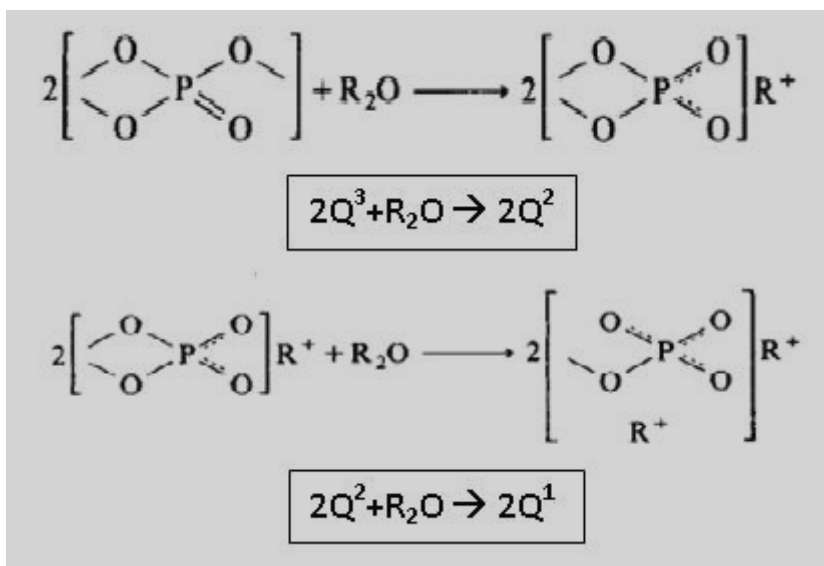
Na_2O

Τα οξείδια των αλκαλικών γαιών όπως το Na_2O προστίθενται στο προκειμένου να μειωθεί το ιξώδες του γυαλιού και να αυξηθεί η αγωγιμότητά του. Η προσθήκη τέτοιων οξειδίων έχει ως αποτέλεσμα τον αποπολυμερισμό του τρισδιάστατου πλέγματος. Τα οξείδια σπάνε τους P-O-P δεσμούς των τετραέδρων δημιουργώντας

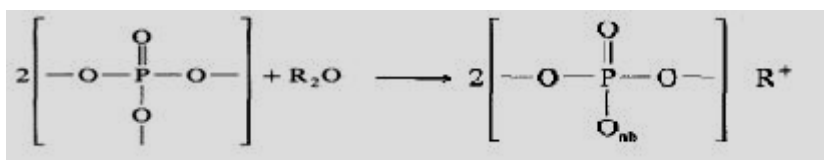
έτσι αιωρούμενους δεσμούς οξυγόνου O^- . Η συνοχή του στερεού εξασφαλίζεται μέσω των ασθενέστερων ιοντικών δεσμών μεταξύ κατιόντων Na^+ και αιωρούμενων δεσμών O^- [12]. Καθώς ο λόγος Na_2O/P_2O_5 αυξάνει, οι δομικές μονάδες που επικρατούν στο γυαλί αλλάζουν από την Q_3 στην Q_2 , στην Q_1 και τελικά Q_0 . Συγκεκριμένα στη μεταφωσφορική φάση, το αρχικό τρισδιάστατο πλέγμα μετατρέπεται σε γραμμικές φωσφορικές αλυσίδες η οποίες αποτελούνται από Q_2 τετράεδρα. Εδώ αξίζει να αναφέρουμε η προσθήκη Na_2O σε P_2O_5 οδηγεί στην ίση διανομή του δεσμού $P=O$ σε δύο νέους $P-O^-$ τερματικούς δεσμούς [13]. Δεν μπορεί να γίνει πλέον καμία διάκριση μεταξύ των διπλών ομοιοπολικών δεσμών O_d ($P=O$) και των δεσμών των μη κοινών οξυγόνων O_{nb} (Σχήμα 2.7β). Μια απεικόνιση όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 2.7γ θα ήταν λανθασμένη [13].



Σχήμα 2.7α: Πλέγμα φωσφορικού γυαλιού στο οποίο έχουν προστεθεί τροποποιητές (modifiers). Όπως φαίνεται τα άτομα των τροποποιητών σπάνε το πλέγμα χωρίς να εισέρχονται μέσα σε αυτό.



Σχήμα 2.7β: Αντίδραση μεταξύ των PO_4 μονάδων και τροποποιητών της μορφής R_2O . Όπως φαίνεται από το σχήμα ο διπλός δεσμός $\text{P}=\text{O}$ διανέμεται μεταξύ των δύο $\text{P}-\text{O}$ μη κοινών δεσμών οξυγόνου[13].



Σχήμα 2.7γ: Αανθασμένη απεικόνιση της αντίδρασης μεταξύ των PO_4 μονάδων και τροποποιητών της μορφής R_2O . Αρχικά επικρατούσε η αντίληψη ότι ο διπλός τερματικός δεσμός $\text{P}=\text{O}$ παραμένει ως έχει με την προσθήκη τροποποιητών της μορφής R_2O [13].

Al_2O_3

Μερικά οξείδια δεν σχηματίζουν από μόνα τους γυαλιά, ωστόσο μπορούν να εισαχθούν σε ένα υπάρχον υαλώδες πλέγμα και να τροποποιήσουν τις ιδιότητες του. Τα οξείδια αυτά ονομάζονται ενδιάμεσα οξείδια και τέτοιο είναι και το Al_2O_3 . Η προσθήκη του τριοξειδίου του αλουμινίου Al_2O_3 σε φωσφορικά γυαλιά συνεπάγεται την μείωση της πυκνότητας και την αύξηση της χημικής τους σταθερότητας. Συγκεκριμένα οδηγεί στην ελάττωση του συντελεστή θερμικής διαστολής, την αύξηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης T_g , και την μείωση της υδροσκοπικότητας [14]. Οι μεταβολές αυτές αποδίδονται στο γεγονός ότι η προσθήκη οξειδίων της μορφής Me_2O_3 σε υαλώδη μήτρα P_2O_5 διασταυρώνει τις φωσφορικές αλυσίδες. Αυτό που συμβαίνει είναι ότι σπάνε οι δεσμοί $\text{P}-\text{O}-\text{P}$, τα άτομα του αλουμινίου εισέρχονται στο πλέγμα, σχηματίζοντας ένα διασταυρωμένο AlPO_4 πλέγμα.

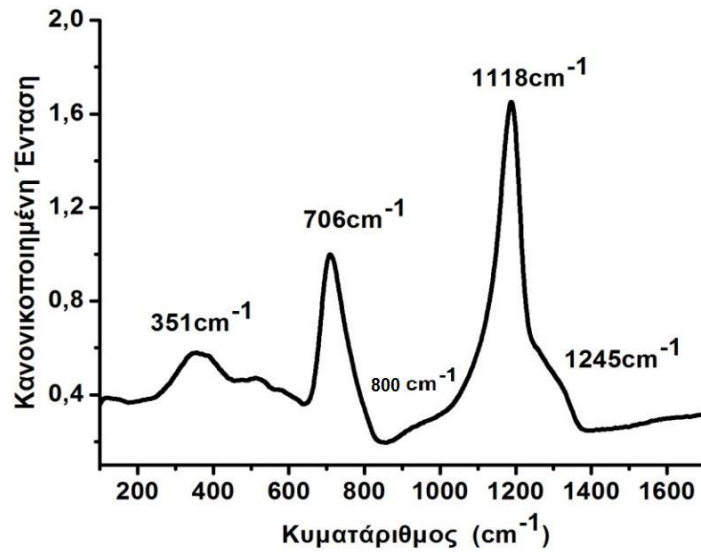
Yb/Er

Το Έρβιο (Er) και το Υττέρβιο (Yb) ανήκουν στη κατηγορία των σπάνιων γαιών ή αλλιώς λανθανίδων. Η πρόσμιξη σπάνιων γαιών οφείλεται στο ότι αποτελούν ιδανικά ενεργά μέσα για λέιζερ και οπτικούς ενισχυτές. Τα φωσφορικά γυαλιά έναντι των παραδοσιακών πυριτικών γυαλιών προσφέρουν το πλεονέκτημα ότι μπορούν να δεχτούν μεγαλύτερη συγκέντρωση προσμίξεων Yb, Er, χωρίς να εμφανίζονται φαινόμενα συσσωμάτωσης. Ο λόγος για τον οποίο προστίθεται και Έρβιο και Υττέρβιο είναι για να ενισχυθεί η αναστροφή πληθυσμού και άρα η απόδοση του ενεργού μέσου. Συγκεκριμένα η πρόσμιξη υψηλών συγκεντρώσεων Ερβίου έχει ως αποτέλεσμα να μειώνεται ο πληθυσμός των διεγερμένων σε μετασταθή κατάσταση ιόντων Er^{+3} και άρα και η απόδοση του ενεργού μέσου. Το πρόβλημα αυτό λύνεται με την προσθήκη Υττερβίου [24].

2.7 Φασματοσκοπία Raman σε IOG-1 Φωσφορικό Γυαλί

Σημαντικά συμπεράσματα για την δομή του IOG-1 προέκυψαν από μετρήσεις Raman που πραγματοποιήθηκαν σε ακέραια δείγματα τα οποία δεν είχαν υποστεί ακτινοβολία. Οι λήψεις των μετρήσεων έγιναν με δέσμη Ar^{+} λέιζερ, εκπομπής στα 473nm. Η ανίχνευση της σκέδασης Raman έγινε με χρήση φακού μικροσκοπίου 50X. Η διακριτική ικανότητα των μετρήσεων ήταν 1cm^{-1} . Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο διάγραμμα 2.1.

Η χαρακτηριστική κορυφή στα 706cm^{-1} οφείλεται σε συμμετρικές δονήσεις τάσης (stretching) του $(P-O-P)_{\text{sym}}$ δεσμού σε Q^2 τετράεδρα. Η συγκεκριμένη κορυφή έχει περίπου ίδια συχνότητα και ένταση σε όλα τα μεταφωσφορικά γυαλιά. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το κατιόν του μετάλλου αλληλεπιδρά ασθενώς με τα κοινά οξυγόνα O_b τα οποία σχηματίζουν την φωσφορική αλυσίδα. Για αυτό το λόγο γίνεται και η κανονικοποίηση ως προς αυτή την κορυφή [15]. Η κορυφή στα 1188cm^{-1} οφείλεται σε $(PO_2)_{\text{sym}}$ δεσμούς σε Q^2 τετράεδρα. Δηλαδή οφείλεται σε συμμετρικές δονήσεις τάσης (stretching) των μη κοινών οξυγόνων O_{nb} σε Q^2 τετράεδρα.



Διάγραμμα 2.1: Φάσμα Raman IOG-1.

Επίσης αξίζει να αναφερθεί ότι ο διπλός δεσμός P=O σε Q³ τετράεδρα διαθέτει ξεχωριστή κορυφή μετά τα 1390cm⁻¹. Στην περίπτωση του IOG-1 αυτή η κορυφή δεν παρατηρείται, κάτι που δηλώνει ότι λόγω των προσμίξεων δεν υπάρχουν Q³ τετράεδρα στο πλέγμα [16]. Γι' αυτό παρατηρούμε μόνο την κορυφή στα 1118 cm⁻¹. Μία σημαντική παρατήρηση που προκύπτει από τις μετρήσεις Raman είναι ότι τα κατιόντα των προσμίξεων είναι τυχαία κατανομημένα μέσα στην υαλώδη μήτρα, και δεν υπάρχουν περιοχές όπου υπερισχύει το ένα ή το άλλο κατιόν προσμίξεων. Το συμπέρασμα αυτό προκύπτει από το γεγονός ότι παρατηρείται μόνο μία συχνότητα δόνησης για το δεσμό (PO₂)_{sym}. Αν υπήρχε ανομοιογένεια στη κατανομή των προσμίξεων, τότε θα είχαμε δύο ή περισσότερες συχνότητες για τη συγκεκριμένη δόνηση, ανάλογα με το περιβάλλον ιόντων στο οποίο δονείται ο δεσμός [17]. Η κορυφή που εμφανίζεται στα 800cm⁻¹ σχετίζεται με συμμετρικές δονήσεις τάσης του POP δεσμού, φωσφορικών αλυσίδων μικρότερου μήκους ή κυκλικών δομών [18]. Τέλος η κορυφή που εμφανίζεται στα 1245 cm⁻¹ οφείλεται σε μη συμμετρικές δονήσεις τάσης μη κοινών οξυγόνων (PO₂)_{asym}, ενώ οι κορυφές <500cm⁻¹ οφείλονται σε καμπτικές δονήσεις (bending) και δονήσεις στρέψης (twisting) του P-O-P δεσμού [18].

2.8 Συμπεράσματα

Στο παραπάνω κεφάλαιο έγινε μία σύντομη εισαγωγή για την δομή και τις ιδιότητες των υαλωδών στερεών γενικά. Αναφέρθηκε το πώς ορίζονται οι σημειακές ατέλειες σε ένα άμορφο στερεό και πως επηρεάζουν την ηλεκτρονική του δομή. Στη συνέχεια έγινε μία περίληψη για τη δομή φωσφορικών υάλων γενικά και για το πώς η προσθήκη προσμίξεων επηρεάζει τη δομή τους. Τέλος παρουσιάστηκε η δομή φωσφορικής υαλώδους μήτρας IOG-1, και μετρήσεις Raman που πραγματοποιήθηκαν σε αυτό το γυαλί.

Αναφορές:

1. Zallen, *The physics of amorphous solids*, 1983-Wiley Interscience Publications
2. Robert Doremus, *Glass science*, 1994- 2nd edition, Wiley Interscience Publication
3. Morigaki, *Physics of amorphous semiconductors*
4. Adler, "Defects in amorphous Semiconductor", "Journal of Non-Crystalline Solids", Vol.35 & 36, 1980, pp. 819-824
5. Skuja, Hirano, Hosono, Kajihara, "Defects in oxide Glass", "Phys. stat. sol. (c) 2", No. 1, 15-24 (2005)
6. Tanaka, Maruyama, Shimada, Okamoto, *Amorphous Silicon*, Wiley & Sons
7. Zachariasen, "Journal of the Am. Ceramic Society", Vol. 54, pp. 3841, (1932)
8. Χημεία Στερέας Κατάστασης, Μπουρουσιάν, Εκδόσεις:EMPI
9. Hudgens, James J., and Martin, Steve W., "Glass transition and infrared spectra of low-alkali, anhydrous lithium phosphate glasses," *Journal of the American Ceramic Society.*, Vol. 76, No. 7, pp. 1691-1691, 1993
10. Hoppe, Walter, Barzom, Stachel, Hannon, "The P-O bond length in vitreous P₂O₅ probed by neutron diffraction with high real-space resolution", "J. Phys. Condens. Matter", Vol. 10, (1998), pp. 261
11. Brown, "Structure of vitreous phosphate glass", "Journal of Non-Crystalline Solids", 263&264 (2000), page 1-28
12. Moustafa, El-Egili, "Infrared spectra of sodium phosphate glass", "Journal of Non-Crystalline Solids", 240, 1998, pp. 144-153
13. Brown, Tallant, Hudgens, Martin, Irvin, "The short range structure of sodium ultraphosphate glasses", "Journal of Non-Cryst. Solids", 177 (1994), page 221-228
14. Brow, "Nature of Alumina Phosphate Glass", "Journal of American Ceramic society", Vol. 76, pp 913-918, 1993
15. Nelson, Exarxos, "Vibrational spectroscopy of cation site in phosphate glasses", "Journal of chemical Physics", Vol.71, No. 7, 1979
16. Hudgens, Brow, Tallant, Martin, "Raman Spectroscopy of the structure of lithium and Sodium Ultraphosphate Glasses", "Journal of Non -Cryst. Solids", (1998), abstract: 223, page: 21-31
17. Rouse, Miller, Risen, "Mixed Alkali Glass Spectra and Structure", "Journal of Non-Cryst. Solids", 28 1978, pp. 193-207
18. Hezzat, Et-tabirou, Montagne, Bekaert, Palavit,

- Mazzah, Dhamelin court, Structure and ac conductivity of sodium–lead–cadmium metaphosphate glasses, Materials Letters 58 (2003) 60– 66*
19. Robert Doremus, *Glass Science, John Willey & Sons Inc.*
21. R.K. Brow et al., R.J. Kirkpatrick, G.L. Turner, “ Short range structure of sodium phosphate glasses I”, “*Journal of Non-Crystalline Solids*”, 116 (1990), page 39-45
22. Davis, Mott, “Conduction in non-Crystalline systems. Conductivity, Optical Absorption and Photoconductivity in Amorpous Semiconductors,”*Philosophical Magazine*”, Vol.22, issue. 179, p.903-922, 1970
23. Πίσσης, Ράπτης, *Κεραμικά- Διηλεκτρικά, Ε.Μ.Π 2003*
24. Hwang et al., “Cooperative upconversion and energy transfer of new high Er^{+3} and $Yb^{+3} - Er^{+3}$ -doped phosphate glasses”, *J. Opt. Soc. Am. B, Vol. 17, No. 5, (2000)*

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙΙ

ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ ΛΕΙΖΕΡ ΜΕ ΑΜΟΡΦΑ ΟΠΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

Ως φωτοευαισθησία ενός οπτικού υλικού ορίζεται, το σύνολο των μηχανισμών αλληλεπίδρασης, και οι επαγόμενες συνέπειες λόγω της φωτοβόλησης του υλικού με οποιαδήποτε πηγή ακτινοβολίας (ακτινοβολία λέιζερ, ακτίνες-γ,-X). Οι μεταβολές αυτές μπορεί να είναι τόσο δομικές όσο και ηλεκτρονικές. Η πρώτη περίπτωση αφορά αλλαγές στη φάση, στην πυκνότητα και στην μικροσκοπική του δομή του υλικού. Η δεύτερη περίπτωση αφορά τη δημιουργία ελεύθερων φορτισμένων φορέων στο όγκο του υλικού που μπορεί να οδηγήσουν στο σχηματισμό επιπλέον χρωματικών κέντρων ή ακόμα στη δημιουργία φωτοελαστικών, φωτοθλαστικών τάσεων. Ωστόσο και οι δύο μεταβολές εκδηλώνονται με μόνιμη ή προσωρινή μεταβολή του δείκτη διάθλασης του υλικού [8]. Η ιδιαίτερη σημασία της φωτοευαισθησίας έγκειται στο γεγονός ότι παρέχει την δυνατότητα εγγραφής εντός των γυαλιών μικρο- και νανοδομών, όπως φράγματα περίθλασης Bragg και κυματοδηγούς. Το πλεονέκτημα της χρήσης του φαινομένου της φωτοευαισθησίας για την κατασκευή δομών, είναι η ευκολία πραγμάτωσης, η παρακολούθηση της εγγραφής σε πραγματικό χρόνο και η δυνατότητα κατασκευής περίπλοκων χωρικά και διαθλαστικά δομών.

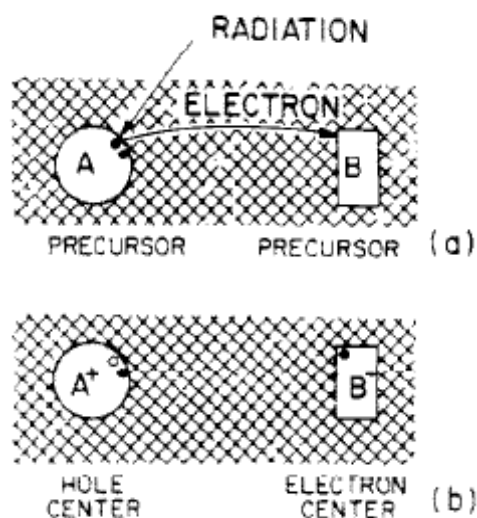
Στο παρόν κεφάλαιο γίνεται μία θεωρητική παρουσίαση των χρωματικών κέντρων που δημιουργούνται σε άμορφα υλικά λόγω της έκθεσής τους σε ακτινοβολία, με έμφαση στη περίπτωση των φωσφορικών γυαλιών. Περιγράφονται επίσης συνηθισμένες ενδογενείς ατέλειες των φωσφορικών γυαλιών και ο τρόπος με τον οποίο αυτές οδηγούν στο σχηματισμό χρωματικών κέντρων όταν το υλικό εκτεθεί σε ακτινοβολία. Τέλος παρουσιάζονται συνοπτικά δύο δημοφιλή μοντέλα τα οποία χρησιμοποιούνται για την ερμηνεία μηχανισμών της φωτοευαισθησίας που σχετίζονται με μεταβολές του δείκτη διάθλασης: Το μοντέλο των Χρωματικών Κέντρων και το μοντέλο Μεταβολής Όγκου.

3.1 Χρωματικά Κέντρα

Όταν ένα άμορφο υλικό, όπως το γυαλί, υπόκειται σε ιονίζουσα ακτινοβολία οι μεταβολές στο όγκο του υλικού, οφείλονται κυρίως σε ηλεκτρονιακές μεταβάσεις. Ανάλογα με την ενέργεια και την ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας τα ηλεκτρόνια διεγείρονται σε μία ανώτερη στάθμη ή ιονίζονται και κινούνται ελεύθερα στο υαλώδες πλέγμα του υλικού. Κάθε ηλεκτρόνιο που ιονίζεται και εγκαταλείπει την αρχική του θέση αφήνει πίσω του μία οπή. Στη συνέχεια τα ηλεκτρόνια και οι οπές είτε επανασυνδέονται, είτε παγιδεύονται σε ατέλειες του πλέγματος, όπως άτομα παρεμβολής (interstitial atoms), κενά (vacancies), προσμίξεις (impurities), μη κοινά οξυγόνα (non bridging oxygen). Αν τα ηλεκτρόνια παγιδευτούν πριν προλάβουν να επανασυνδεθούν, τότε δημιουργούνται κάποια κέντρα επιλεκτικής απορρόφησης φωτός, με ενέργεια μέσα στο ενεργειακό χάσμα του υλικού, γνωστά και ως χρωματικά κέντρα. Συνοψίζοντας, χρωματικά κέντρα δημιουργούνται όταν ηλεκτρικό φορτίο εντοπίζεται στις πλεγματικές ατέλειες του άμορφου στερεού. Τα χρωματικά κέντρα περιλαμβάνονται στη κατηγορία των εξωγενών ατελειών γιατί διαμορφώνονται από εξωτερικούς παράγοντες, όπως π.χ ακτινοβολία, θέρμανση, πίεση.

Μία πολύ απλή και γενική περιγραφή δημιουργίας χρωματικών κέντρων σε ένα υλικό δίνεται από τον Nassau [1], και φαίνεται στο σχήμα 3.1. Όπως φαίνεται στο σχήμα, χρειάζονται δύο άτομα για το σχηματισμό χρωματικών κέντρων, ένα άτομο ικανό να χάσει ένα ηλεκτρόνιο, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός κέντρου οπής (hole center HC) και ένα άτομο που μπορεί να προσλάβει το ελεύθερο ηλεκτρόνιο με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός κέντρου ηλεκτρονίου (electron center EC). Είτε το A^+ , είτε το B^- , είτε και τα δύο μπορούν να αποτελέσουν χρωματικά κέντρα τα οποία απορροφούν φως σε συγκεκριμένα μήκη κύματος. Στο σχηματισμό χρωματικών κέντρων μπορούν να συμμετέχουν ενδογενείς ατέλειες της υαλώδους μήτρας, ή και ατέλειες που δημιουργούνται από την ίδια την ακτινοβολία. Έχουν γίνει εκτεταμένες μελέτες για τα διάφορα είδη χρωματικών κέντρων σε διάφορα γυαλιά [2], [3]. Τα περισσότερα γυαλιά, μετά την ακτινοβολία τους, αλλάζουν χρώμα. Το χρώμα είναι αποτέλεσμα της ανακατανομής των ηλεκτρονίων λόγω των κέντρων των οπών (HC), οι οποίες απορροφούν στο ορατό. Ενώ τα κέντρα των ηλεκτρονίων (EC) οδηγούν σε απορρόφηση στο υπεριώδες [4]. Γενικά σε κάποια υλικά οι μεταβολές που

υπαισέρχονται είναι μόνιμες, ενώ σε κάποια άλλα είναι αντιστρεπτές, οπότε το υλικό επανέρχεται στην αρχική του κατάσταση μετά το τέλος της ακτινοβολήσης [4].



Σχήμα 3.1: Περιγραφή υλικού, όπου υπάρχει η δυνατότητα δημιουργίας χρωματικών κέντρων α) Πριν τη δημιουργία χρωματικών κέντρων β) Μετά τη δημιουργία χρωματικών κέντρων, φαίνεται ο σχηματισμός κέντρου οπής και ηλεκτρονίων

Ωστόσο υπάρχει και η πιθανότητα ένας φορέας παγιδευμένου φορτίου, να διαφύγει. Η πιθανότητα αυτή περιγράφεται από τον όρο $se^{-E/kT}$, όπου E το φράγμα δυναμικού που βλέπει το παγιδευμένο ηλεκτρόνιο και s η συχνότητα διαφυγής. Εφόσον το φράγμα δυναμικού που βλέπει το αρχικά παγιδευμένο ηλεκτρόνιο είναι μικρότερο ή περίπου ίσο με την ενέργειας λόγω θερμικής κίνησης kT , τότε το ηλεκτρόνιο θα καταφέρει να διαφύγει. Γι' αυτό συχνά μετά την θέρμανση του υλικού τα χρωματικά κέντρα τα οποία είχαν δημιουργηθεί αρχικά καταστρέφονται. Επίσης οι μεταβολές που παρατηρούνται στα φάσματα απορρόφησης υλικών τα οποία είχαν εκτεθεί σε ακτινοβολία, μετά από κάποιο χρόνο οφείλονται στο γεγονός ότι η πιθανότητα παγίδευσης των ηλεκτρονίων είναι μικρή. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η επίτευξη κατάστασης ισορροπίας στο υλικό να διαρκεί έως και μέρες [3].

3.2 Χρωματικά κέντρα σε Φωσφορικά Γυαλιά

Η κατανόηση και η εκμετάλλευση των ατελειών, που ενυπάρχουν ή δημιουργούνται στο υαλώδες πλέγμα ενός οπτικού υλικού, έχει μεγάλη σημασία για την μελέτη της φωτοευαισθησίας του. Εκτεταμένες μελέτες προς αυτή την κατεύθυνση έχουν γίνει κυρίως σε φωσφοροπυριτικά γυαλιά [6]. Στη παρακάτω παράγραφο συνοψίζονται τα χαρακτηριστικά κάποιων βασικών χρωματικών κέντρων που παρατηρούνται σε φωσφορικά γυαλιά

• Κέντρα οπών POHC

Δημιουργούνται λόγω της παγίδευσης οπών σε ένα μη κοινό οξυγόνο ενωμένο με ένα άτομο φωσφόρου ή ένα ζεύγος μη κοινών οξυγόνων, τα οποία ενώνονται με ομοιοπολικό δεσμό στο ίδιο άτομο φωσφόρου (Σχήμα 2.2) [5], [6], [7]. Διακρίνονται για την υψηλή θερμική τους σταθερότητα σε θερμοκρασίες έως και 600K [16], και παρουσιάζουν κορυφές απορρόφησης στο ορατό για μήκη κύματος στα 540nm, 430nm, 325nm. Δημιουργούνται μετά από έκθεση σε ακτινοβολία γ , X, και ακτινοβολία λείζερ υψηλής εντάσεως [7],[17]. Στη βιβλιογραφία συχνά συναντώνται και με τη μορφή PO_4^{-2} .

• Κέντρα ηλεκτρονίων (EC) PO₄

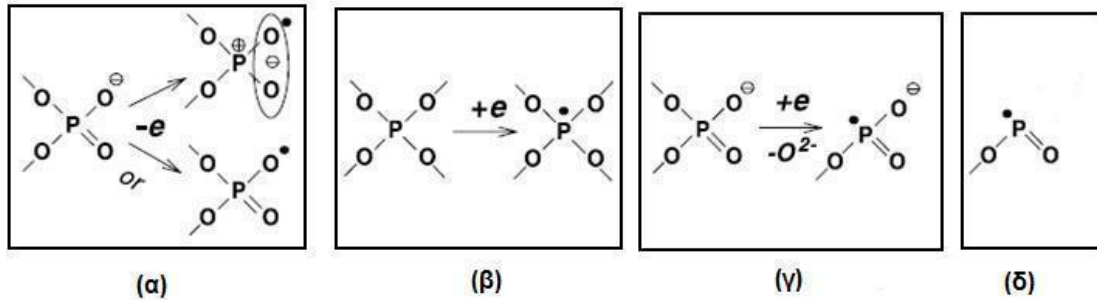
Δημιουργούνται με πρόσληψη ηλεκτρονίου σε τετράεδρα φωσφόρου όπου απουσιάζει ο διπλός δεσμός PO_4^{-2} και παρουσιάζουν κορυφή απορρόφησης στα 240nm [5],[7].

• Κέντρα ηλεκτρονίων (EC) PO₃

Δημιουργούνται όταν ένα ηλεκτρόνιο παγιδεύεται σε άτομο φώσφορου το οποίο περιβάλλεται από τρία αντί για τέσσερα οξυγόνα. Επίσης δημιουργούνται και από κέντρα PO₄ με την απομάκρυνση ενός ατόμου οξυγόνου, με αποτέλεσμα το σχηματισμό κέντρων PO_3^{-2} . Απορροφούν στο υπεριώδες με κορυφή απορρόφησης τα 210nm [7].

• **Κέντρα PO₂**

Δεν έχει διευκρινιστεί ακόμη αν τα κέντρα αυτά είναι κέντρα οπών ή ηλεκτρονίων, δηλαδή αν δημιουργούνται με την παγίδευση ή αποβολή ηλεκτρονίου. Η δομή τους αποτελείται από ένα μονήρες ηλεκτρόνιο σε ένα άτομο φώσφορου ενωμένο με δύο οξυγόνα και παρουσιάζουν κορυφή απορρόφησης στα 265nm [7].



Σχήμα 2.2 : Χρωματικά κέντρα που δημιουργούνται σε φωσφορικά γυαλιά λόγω ακτινοβόλησης α) Κέντρο οπών POHC β) Κέντρο ηλεκτρονίων PO₃ γ) Κέντρο ηλεκτρονίων PO₂ δ) Κέντρο PO₂ [7].

Περισσότερα χαρακτηριστικά των χρωματικών κέντρων συνοψίζονται στο Πίνακα 1

Defect	Type	Structure ^a [4]	EPR parameters ^b	Optical absorption ^c		
				λ (nm)	E (eV)	W (eV)
POHC	HC		$W = 1$ mT $A_{iso} = (4.0 \pm 0.3)$ mT $g_m = 2.008 \pm 0.003$	540 430 325	2.30 ± 0.02 2.89 ± 0.04 3.82 ± 0.04	0.50 1.00 1.12
PO ₃	EC		$W = 10$ mT $A_{iso} = (86 \pm 2)$ mT $g_m = 2.064 \pm 0.005$	210	5.90 ± 0.06	1.00
PO ₄	EC		$W = 9$ mT $A_{iso} = (126 \pm 2)$ mT $g_m = 2.142 \pm 0.008$	240	5.12 ± 0.06	1.00
PO ₂	EC ?		$W = 7$ mT $A = (27 \pm 2)$ mT $g_m = 2.006 \pm 0.003$	265	4.68 ± 0.08	1.00
OHC	HC	Oxygen related center of unknown structure	$W = 7$ mT $g = 2.014 \pm 0.001$	290	4.28 ± 0.06	1.00

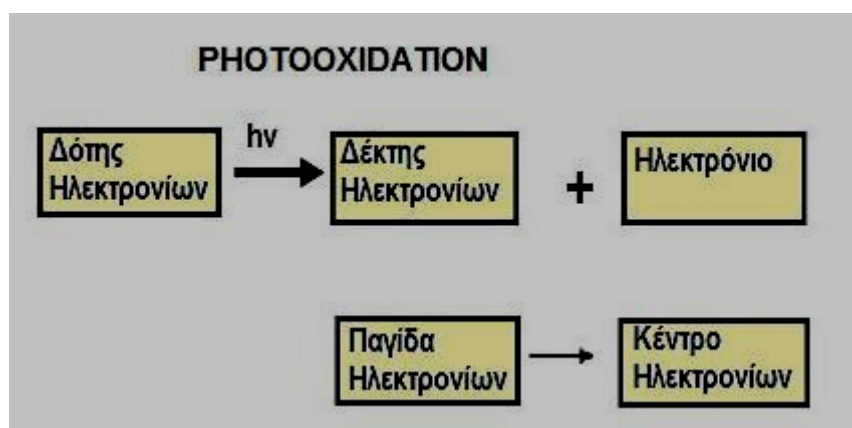
^a Symbols: (O) oxygen ion; (P) phosphorus ion; (+) positive charge; (-) negative charge; (●) paramagnetic electron.
^b W — the half amplitude width of the line; $A_{(iso)}$ —(isotope) hyperfine splitting due to ³¹P, the distance (in mT) between two lines; g_m —the middle value between g -values of both lines of a doublet; $g_{mid} = (g_1 + g_2)/2$.
^c λ —wavelength of the band maximum (error ± 5 nm); E —energy of the band maximum; W —a half amplitude width of the band (error $\pm(0.03-0.07)$ eV).

Πίνακας 1. Χρωματικά κέντρα που παρατηρήθηκαν μετά από έκθεση φωσφορικού γυαλιού σε ακτίνες X [7].

3.3 Μοντέλο Χρωματικών Κέντρων

Για την περιγραφή του φαινομένου της φωτοευαισθησίας έχουν προταθεί διάφορα μοντέλα, ανάλογα με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας και τη δομή του γυαλιού. Ωστόσο οι μικροσκοπικοί μηχανισμοί της φωτοευαισθησίας δεν έχουν κατανοηθεί ακόμα πλήρως.

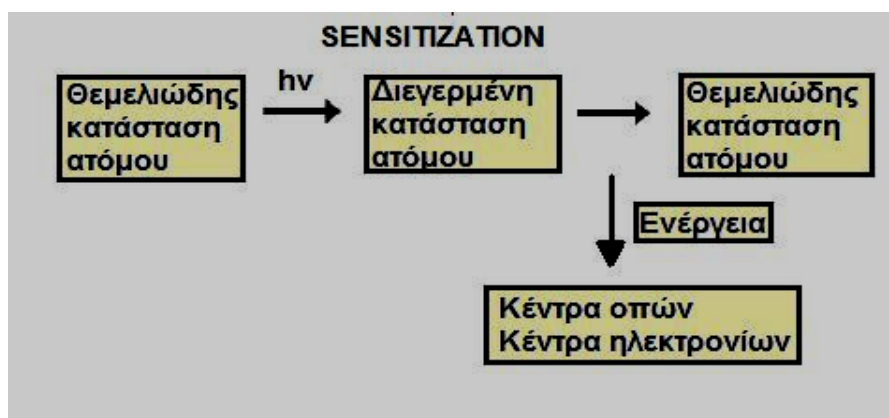
Ένα πολύ δημοφιλές μοντέλο περιγραφής των προϊόντων της φωτοευαισθησίας σε διάφορα οπτικά υλικά, είναι αυτό των χρωματικών κέντρων. Με βάση το μοντέλο αυτό, τα χρωματικά κέντρα που σχηματίζονται κατά την ακτινοβολήση του υλικού, οδηγούν σε μεταβολές του συντελεστή απορρόφησης και κατά συνέπεια του δείκτη διάθλασης. Οι μεταβολές του δείκτη διάθλασης υπολογίζονται από τις σχέσεις Kramers-Kronig (σχέσεις 3.3, 3.4). Το μοντέλο των χρωματικών κέντρων βασίζεται στην επιλεκτική διέγερση των προσμίξεων και των ατελειών του πλέγματος, και περιγράφεται από δύο διαδικασίες, αυτήν της φωτοοξείδωσης (photooxidation) και της φωτοευαισθητοποίησης (sensitization) [13], [14]. Ως φωτοοξείδωση περιγράφεται η διαδικασία κατά την οποία οι διεγερμένες λόγω της ακτινοβολήσης ατέλειες του πλέγματος δρουν ως δότες ηλεκτρονίων. Τα ηλεκτρόνια που απελευθερώνονται από τους δότες παγιδεύονται από άλλες ατέλειες του υαλώδους πλέγματος, σχηματίζοντας έτσι κέντρα ηλεκτρονίων EC (Σχήμα 3.3).



Σχήμα 3.3: Σχηματική απεικόνιση του φαινομένου της φωτοοξείδωσης

Κατά την διαδικασία της φωτοευαισθητοποίησης (sensitization), τα διεγερμένα ηλεκτρόνια των ιόντων δεν απομακρύνονται από το άτομο, αλλά αποδιεγείρονται στην

θεμελιώδη κατάσταση μεταφέροντας ενέργεια στο υαλώδες πλέγμα του γυαλιού, με αποτέλεσμα το σχηματισμό κέντρων οπών και ηλεκτρονίων (Σχήμα 3.4).



Σχήμα 3.4: Σχηματική απεικόνιση του φαινομένου της φωτοευαισθητοποίησης.

3.3.1 Τεχνική Kramers-Kronig

Η τεχνική των Kramers-Kronig, η οποία χρησιμοποιείται στο μοντέλο των χρωματικών κέντρων, αποτελεί μία από τις πιο ισχυρές τεχνικές για τον ακριβή προσδιορισμό και την αλληλοσυσχέτιση οπτικών σταθερών. Στη τεχνική αυτή χρησιμοποιείται η φασματική κατανομή, για μεγάλο εύρος συχνοτήτων, οπτικών συναρτήσεων όπως η διαπερατότητα και η ανακλαστικότητα. Κάθε οπτική συνάρτηση αποτελείται από το φανταστικό και το πραγματικό μέρος. Αυτό που κάνουν οι σχέσεις Kramers-Kronig είναι να συνδέουν το πραγματικό με το φανταστικό μέρος (Σχέσεις 3.3, 3.4). Οπότε γνωρίζοντας κανείς το ένα από τα δυο έχει τη δυνατότητα να υπολογίσει το άλλο [14].

Χρησιμοποιώντας το νόμο των Beer-Lambert (Σχέση 3.1) που περιγράφει την απορρόφηση του φωτός καθώς διέρχεται από ένα μέσο, σε συνδυασμό με τη σχέση που συνδέει το συντελεστή απορρόφησης με το μιγαδικό μέρος του δείκτη διάθλασης (Σχέση 2), συνδέεται η διαπερατότητα με το μιγαδικό μέρος του δείκτη διάθλασης.

$$I_t = I_0 e^{-ad} \rightarrow T = e^{-ad} \quad (3.1)$$

Όπου I_t και I_0 η ένταση της διερχόμενης και της προσπίπτουσας ακτινοβολίας αντίστοιχα, α ο συντελεστής απορρόφησης, d το πάχος του δείγματος, και T η διαπερατότητα.

$$\alpha(\omega) = 2\omega k(\omega)/c \quad (3.2)$$

Όπου k το μιγαδικό μέρος του δείκτη διάθλασης $\hat{n} = n + ik$.

Γνωρίζοντας την διαπερατότητα ενός υλικού γνωρίζει κανείς το φανταστικό μέρος του δείκτη διάθλασης και άρα με βάση τις σχέσεις Kramers-Kronig να υπολογίζεται το πραγματικό μέρος του δείκτη διάθλασης n .

$$n(\omega') - 1 = \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega k(\omega)}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega \quad (3.3)$$

$$k(\omega) = -\frac{2\omega'}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{n(\omega') - 1}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega \quad (3.4)$$

Συνδυάζοντας τις σχέσεις Kramers-Kronig μπορεί κανείς γνωρίζοντας τις μεταβολές του συντελεστή απορρόφησης να υπολογίσει τις μεταβολές του δείκτη διάθλασης Δn (Σχέση 3.5)

$$\Delta n(\lambda) = \frac{1}{2\pi^2} P \int_0^{\infty} \frac{\Delta \alpha(\lambda')}{1 - (\lambda'/\lambda)^2} d\lambda' \quad (3.5)$$

3.4 Μοντέλο Μεταβολής Όγκου

Ένας δεύτερος αρκετά διαδεδομένος μηχανισμός ο οποίος ερμηνεύει την φωτοευαισθησίας ενός υλικού, που σχετίζεται με μεταβολές του δείκτη διάθλασης του υλικού, περιγράφεται από το μοντέλο μεταβολής όγκου. Η μεταβολή του όγκου μπορεί να εκδηλώνεται είτε με διαστολή (expansion), είτε με συστολή (densification), και οι δύο περιπτώσεις συνοδεύονται από αλλαγές του δείκτη διάθλασης. Οι μεταβολές του δείκτη διάθλασης λόγω μεταβολής του όγκου του υλικού περιγράφονται από τη σχέση

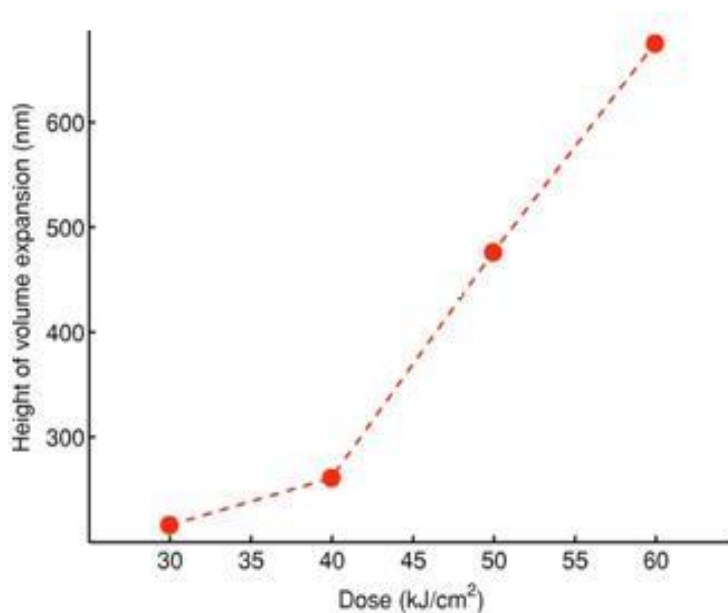
Lorenz-Lorenz (Σχέση 3.6). Με βάση τη σχέση αυτή η συμπύκνωση του όγκου οδηγεί σε αύξηση του δείκτη διάθλασης ενώ η διαστολή σε μείωση.

$$\frac{\Delta n}{n} = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{6n} \left\{ \frac{V}{\Delta V} \frac{\Delta R}{R} - 1 \right\} \frac{\Delta V}{V} \quad (3.6)$$

Όπου Δn η μεταβολή του δείκτη διάθλασης, ΔV η μεταβολή του όγκου του υλικού και ΔR η μεταβολή στην πολωσιμότητα.

Μία κοινής αποδοχής ερμηνεία για την μεταβολή του όγκου του υλικού με την ακτινοβολία, βασίζεται στην τοπική τήξη λόγω ακτινοβόλησης του υλικού και την επακόλουθη στερεοποίηση του [9], [10].

Οι μεταβολές που τελικά θα υποστεί ο όγκος του γυαλιού λόγω ακτινοβόλησης καθορίζονται από τη δομή του. Παράδειγματος χάριν, έχει παρατηρηθεί ότι το υαλώδες πλέγμα των πυριτικών γυαλιών αναδιατάσσεται σε πιο πυκνή δομή, και άρα συμπυκνώνεται [15], [12]. Αντίθετα σε φωσφορικά έχει παρατηρηθεί διαστολή του όγκου. Συγκεκριμένα έχει παρατηρηθεί μείωση της πυκνότητας (Διάγραμμα 3.1) μετά την έκθεση σε ακτινοβολία excimer λειζερ στα 193nm [12].



Διάγραμμα 3.1: Ύψος της διεσταλμένης επιφάνειας φωσφορικού γυαλιού IOG-1 συνάρτηση της συνολικής πυκνότητας ενέργειας έκθεσης. Οι μετρήσεις έγιναν σε φράγματα περίθλασης Bragg που εγγράφηκαν με excimer λειζερ στα 193nm [12].

Το ποιος μηχανισμός θα επικρατήσει τελικά στο φαινόμενο της φωτοευαισθησίας εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως η δομή του υλικού και τα χαρακτηριστικά της ακτινοβολίας στην οποία εκτίθεται. Πάντως έχει μεγάλη σημασία να μελετάται η θερμική σταθερότητα των δομών που έγγραφονται, προκειμένου να εξασφαλίζεται η αξιόπιστη λειτουργία τους σε οπτικές διατάξεις στις οποίες ενδέχεται να χρησιμοποιηθούν. Αξίζει να σημειωθεί ότι η φωτοευαισθησία που βασίζεται κυρίως στο σχηματισμό χρωματικών κέντρων, παρουσιάζει το μειονέκτημα ότι δεν παρουσιάζει πάντα σταθερότητα με την θερμοκρασία. Οι μεταβολές του δείκτη διάθλασης λόγω σχηματισμού χρωματικών κέντρων, μπορούν να μεταβληθούν ή και να αναιρεθούν θερμαίνοντας το υλικό σε ορισμένη θερμοκρασία, με αποτέλεσμα να αλλάζουν οι οπτικές του ιδιότητες. Ενώ συνήθως οι μεταβολές του δείκτη διάθλασης οι οποίες αποδίδονται με δομικές μεταβολές παρουσιάζουν μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα [14].

Αναφορές

1. K. Nassau, *ibid.*, p. 427
2. W. Jahn, *Glastechn. Ber.* 31 (1958) 41
3. P.W. Levy, "The Kinetics of gamma ray induced coloring of glass" *J. Amer. Ceram. Soc.* 43 (1960) 389
4. Ehrt, Vogel, "Radiation Effects in Glass", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B65* (1992), 1-8
5. Weeks, Bray, "Electron spin Resonant Spectra of Gamma Irradiated Phosphate Glasses and Compounds", *Journal of Chem. Phys.*, 48,(1968), No. 1
6. Griscom, Friebele, Long, "Fundamental defects center in glass", *J. Apl.Phys.* 54, (1983), No.7, P.3745
7. Ebeling, Ehrt, Friedrich , "X-Ray induced defects in phosphate glass", *Optical Materials* 20 (2002) 101–111
8. S. Pissadakis, *Microsoft PowerPoint Presentation*, "An Introduction to Optical Glass Photosensitivity Mechanisms using Intense Laser Radiation",
10. Douillard, Duraud , " Swift heavy ion amorphization of quartz - a comparative study of the particle amorphization mechanism of quartz" *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 107 (1996), 212-217
11. Lianqing Zheng, Sheng-Nian Luo, "Vacancy-induced densification of silica glass" *Journal of Non-Crystalline Solids* 352 (2006) 3320–3325
12. Yliniemi, Honkanen, Albane, Laronche, Albert "Photosensitivity and volume grating in phosphate glasses, for rare-earth doped ion exchanged optical waveguide lasers" *J. Opt. Soc. Am. B/Vol. 23*, No. 12/December 2006
13. "Photosensitivity, Fundamentals and Overview", H. Ebendorff-Heidepriem, *Optoelectronics Research Center, University of Southampton.*
14. Othonos, Kalli, "Fiber Bragg Gratings: fundamentals and application in telecommunications", *Artech House, Inc.*, 1999
15. Heike Ebendorff-Heidepriem, "Laser writing of waveguides in photosensitive glasses", *Optical Materials* 25, (2004), 109–115
16. M. Fanciulli, E. Bonera, and S. Nokhrin , "Phosphorous–oxygen hole centers in phosphosilicate glass films", *Physical Review B* 74, 134102 , 2006
17. Natura, Feurer, Ehrt, "Kinetics of UV laser radiation defects in high performance glasses", *Nuclear Inst. And Meth. B*, 166-167,2000, 470-475

ΚΕΦΑΛΑΙΟ IV

ΦΩΤΟΕΥΑΙΣΘΗΣΙΑ ΦΩΣΦΟΡΙΚΗΣ ΥΑΛΩΔΟΥΣ ΜΗΤΡΑΣ ΣΕ FEMTOSECOND ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ ΛΕΙΖΕΡ

Εκτεταμένες μελέτες της φωτοευαισθησίας φωσφορικών γυαλιών με διαφορετικές ακτινοβολίες έχουν πραγματοποιηθεί στο παρελθόν. Ενδεικτικά αναφέρονται κάποιες μελέτες που έχουν γίνει, όπως φωτοευαισθησία φωσφορικού γυαλιού σε ακτίνες X [18], σε παλμική ακτινοβολία λέιζερ στα 388nm-350fs [19], στα 800nm-130fs [20], στα 248nm-35ns [21], στα 213nm-5ps [3], στα 193nm-14ns [22]. Ωστόσο μέχρι τώρα δεν έχει μελετηθεί η φωτοευαισθησία φωσφορικών γυαλιών σε ακτινοβολία λέιζερ που να συνδυάζει παλμούς υψηλών εντάσεων (υπερβραχέους παλμούς) και μήκος κύματος κοντά στο ενεργειακό χάσμα του υλικού.

Στο παρόν κεφάλαιο καταγράφονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την έκθεση IOG-1 φωσφορικής υαλώδους μήτρας, σε ακτινοβολία KrF λέιζερ, στα 248nm για τρεις διαφορετικές διάρκειες παλμών, 120fs-500fs-5ps. Από τα πειράματα προέκυψαν πληροφορίες για τα βάθη διείσδυσης της ακτινοβολίας στο όγκο του γυαλιού, για τις μεταβολές του δείκτη διάθλασης, για τις μεταβολές του οπτικού χάσματος του υλικού αλλά και για τα είδη και τις συγκεντρώσεις των χρωματικών κέντρων που δημιουργήθηκαν.

4.1 Μεθοδολογία Πειράματος

4.1.1 Σύστημα Λείζερ

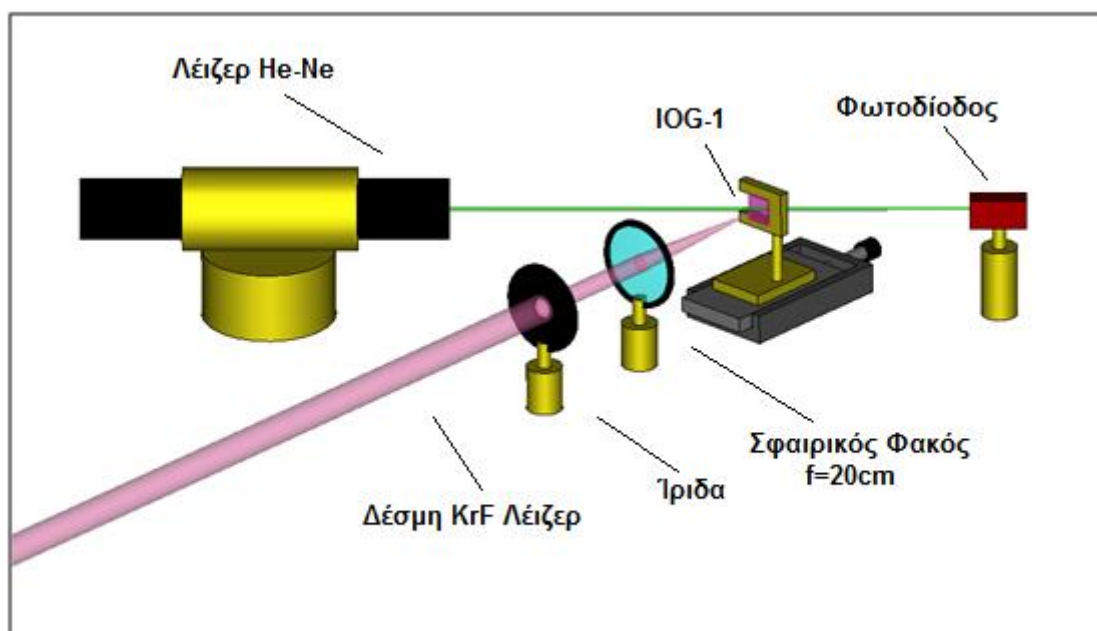
Για την εκτέλεση των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε ένα KrF excimer λέιζερ κατασκευασμένο από την Lambda Physik, το οποίο εκπέμπει στα 248nm-500fs. Το λέιζερ αυτό παρέχει τη δυνατότητα μεταβολής της χρονοδιάρκειας των παλμών σε 5ps και 120fs. Η χρονική διεύρυνση από 500 fs σε 5ps επιτυγχάνεται με την προσθήκη ενός έταλον στο τελευταίο στάδιο ενίσχυσης του παλμού [1]. Αντιστοίχα προκειμένου να συμπίσσει ο παλμός στα 120fs, τοποθετούνται δύο φράγματα περίθλασης στον οπτικό δρόμο της δέσμης αφού εξέλθει από το λέιζερ. Τα φράγματα επιτυγχάνουν τη

φασματική διεύρυνση του παλμού με αποτέλεσμα την χρονική του συμπίεση. Η χωρική συμφωνία του λέιζερ για λειτουργία στα 500fs είναι 75 μ m και η συχνότητα επανάληψης του δεν ξεπερνάει τα 10Hz.

4.1.2 Πειραματική Διάταξη

Για την εκτέλεση των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε φωσφορικό γυαλί IOG-1 πάχους 1mm. Τα δείγματα εκτέθηκαν με πυκνότητες ενέργειας ανά παλμό που κυμαίνονταν μεταξύ 25mJ/cm² και 260mJ/cm². Η συχνότητα του λέιζερ ήταν ρυθμισμένη στα 10Hz και ο συνολικός χρόνος έκθεσης ήταν 60min. Το κάθε δείγμα εκτέθηκε με αριθμό παλμών ίσο με 36000, και με συνολικές εντάσεις που έφταναν την τάξη των TW/cm². Τόσο κατά την διάρκεια της έκθεσης όσο και για 30min μετά τη λήξη της πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σε πραγματικό χρόνο για τη μεταβολή της ζώνης απορρόφησης στα 543nm.

Η πειραματική διάταξη η οποία χρησιμοποιήθηκε για την εκτέλεση των πειραμάτων φαίνεται στο σχήμα 4.1.



Σχήμα 4.1: Πειραματική Διάταξη [20]

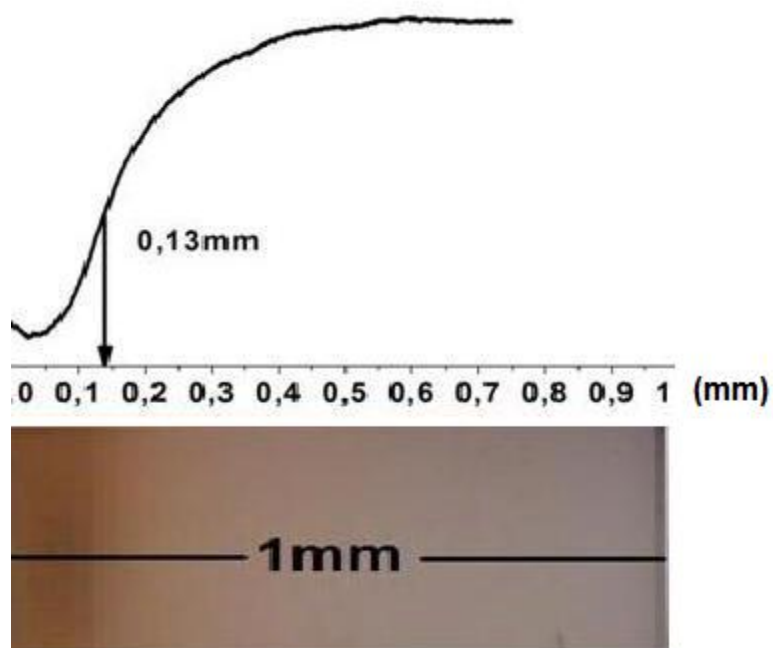
Αρχικά τοποθετήθηκε μία ίριδα προκειμένου να επιλέγεται μία ομοιόμορφη περιοχή της δέσμης. Για την εστίαση της δέσμης χρησιμοποιήθηκε ένας σφαιρικός φακός εστιακής απόστασης 20cm. Για την μεταβολή της προσπίπτουσας πυκνότητας ενέργειας μετατοπιζόταν το δείγμα ως προς την εστιακή απόσταση του φακού. Μπροστά από το δείγμα ήταν τοποθετημένο, ένα ταλαντευόμενο πλακίδιο CaF_2 προκειμένου να εξασφαλίζεται η ομοιομορφία της δέσμης που προσέπιπτε στο δείγμα. Για την παρατήρηση των μεταβολών της ζώνης απορρόφησης στα 543nm, χρησιμοποιήθηκε ένα λέιζερ He-Ne στα 543nm. Το λέιζερ ήταν στερεωμένο με τέτοιο τρόπο, ώστε να κατευθύνεται στο κέντρο της εκτεθειμένης περιοχής του δείγματος. Για την μέτρηση της έντασης της διερχόμενης ακτινοβολίας τοποθετήθηκε μία φωτοδίοδος πίσω από το δείγμα. Προκειμένου να απαλειφθούν τα σφάλματα λόγω της διακύμανσης του λέιζερ, τοποθετήθηκε ένας διαχωριστής δέσμης στον οπτικό δρόμο της προσπίπτουσας δέσμης του He-Ne και ένα μέρος της κατευθύνθηκε σε μία δεύτερη φωτοδίοδο, συνδεδεμένη με ένα μετρητή έντασης.

4.2 Βάθη Διείσδυσης της Ακτινοβολίας

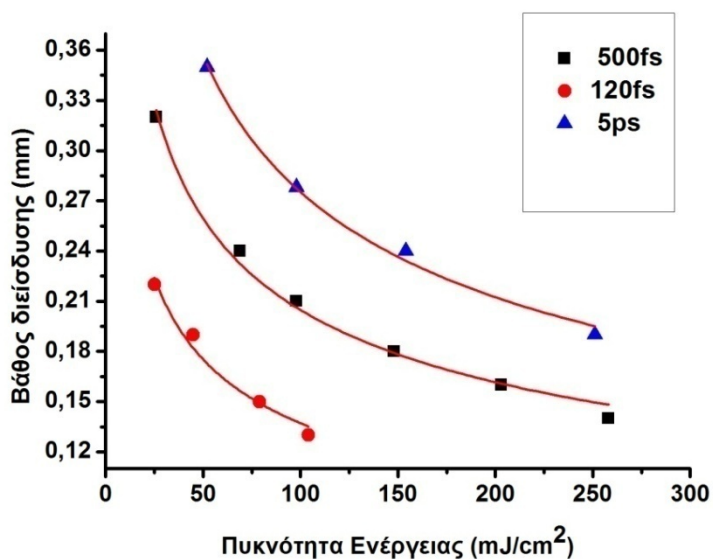
Μετά την έκθεση του γυαλιού παρατηρήθηκαν έντονες μεταβολές στο χρώμα της εκτεθειμένης επιφάνειας (Σχήμα 4.2). Στις περιοχές αυτές το γυαλί εμφανίζεται πιο σκούρο με αποχρώσεις του καφέ. Οι χρωματικές αυτές μεταβολές αποδίδονται στο σχηματισμό χρωματικών κέντρων που απορροφούν στο ορατό. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι χρωματικές αλλαγές παρέμειναν οπτικά αναλλοίωτες με την πάροδο του χρόνου.

Με βάση το βάθος στο οποίο παρατηρούνταν οι χρωματικές μεταβολές υπολογίστηκε το βάθος διείσδυσης της ακτινοβολίας. Τα δείγματα λειάνθηκαν εγκάρσια μέχρι να προσεγγιστούν οι εκτεθειμένες περιοχές. Στη συνέχεια φωτογραφήθηκαν οι εγκάρσιες διατομές μέσα από οπτικό μικροσκόπιο. Με χρήση κατάλληλου λογισμικού πραγματοποιήθηκε η χρωματική ανάλυση των φωτογραφιών. Το βάθος διείσδυσης ορίστηκε στο $1/e$ της μέγιστης χρωματικής μεταβολής. Ενδεικτικά παρουσιάζεται η ανάλυση για ένα δείγμα γυαλιού εκτεθειμένο με 248nm-500fs και πυκνότητα ενέργειας ίση με $258\text{mJ}/\text{cm}^2$ (Διάγραμμα 4.2). Τα συνολικά

αποτελέσματα των βαθών διείσδυσης για διαφορετικές ακτινοβολήσεις φαίνονται στο διάγραμμα 4.3.



Διάγραμμα 4.2: Βάθος διείσδυσης της ακτινοβολίας για δείγμα εκτεθειμένο με 36000 παλμούς πυκνότητας ενέργειας $258\text{mJ}/\text{cm}^2$.



Διάγραμμα 4.3: Βάθη διείσδυσης της ακτινοβολίας για δείγματα εκτεθειμένα με διαφορετικές ενέργειες και διάρκειες παλμών.

Όπως φαίνεται το βάθος διείσδυσης της ακτινοβολίας εξαρτάται τόσο από την πυκνότητα ενέργειας όσο από την χρονική διάρκεια των παλμών. Συγκεκριμένα μειώνεται καθώς αυξάνει η πυκνότητα ενέργειας και η χρονική διάρκεια του παλμού. Από την προσαρμογή των δεδομένων με χρήση της εξίσωσης $y(x) = a \cdot F^b$ φαίνεται ότι το βάθος διείσδυσης μειώνεται εκθετικά με την πυκνότητα ενέργειας F , με τον εκθέτη b να είναι παρόμοιος και για τις τρεις χρονοδιάρκειες παλμών (Πίνακας 1).

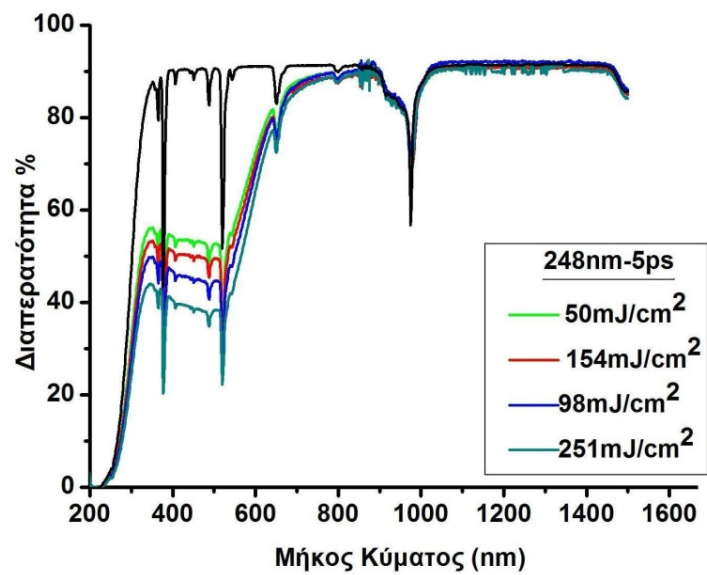
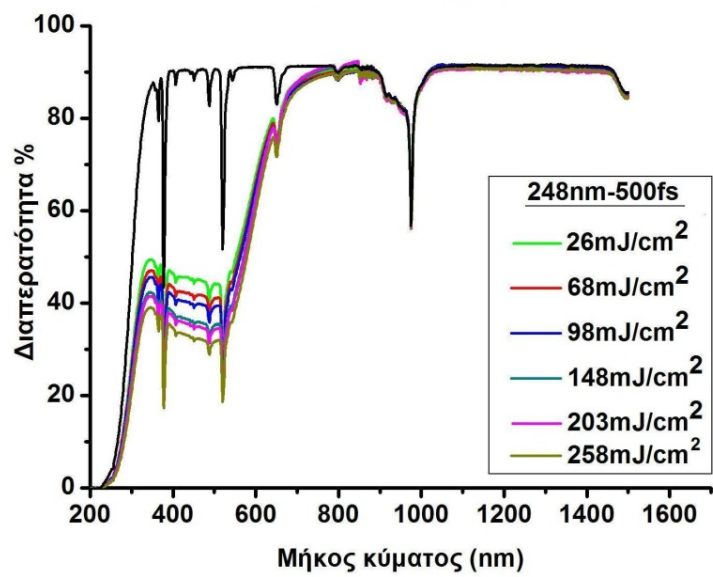
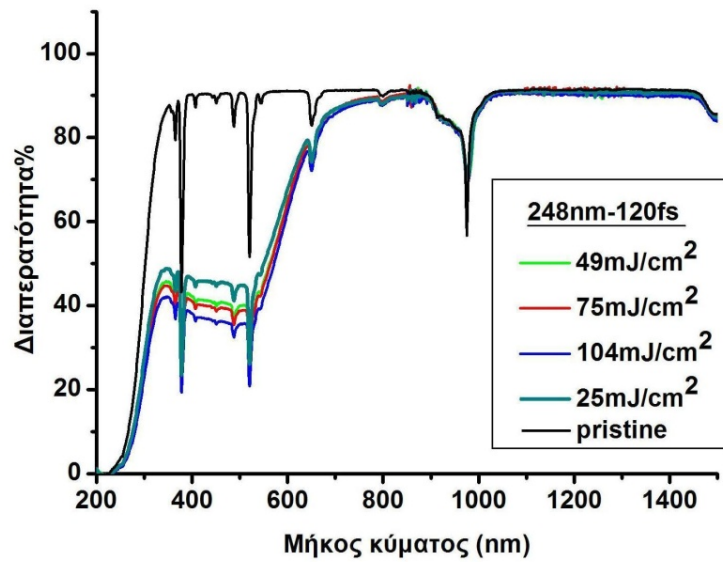
	A	B	C	D
1	Equation	$y = a \cdot x^b$		
2	Adj. R-Square	0,99068	0,96629	0,99315
3			Value	Standard Error
4	pd500fs	a	0,98557	0,06078
5	pd500fs	b	-0,34123	0,01437
6	pd120fs	a	0,69919	0,10285
7	pd120fs	b	-0,35367	0,03838
8	pd5ps	a	1,53959	0,12817
9	pd5ps	b	-0,37383	0,01826

Πίνακας 1: Αποτελέσματα προσομοίωσης των βαθών διείσδυσης συνάρτηση της πυκνότητας ενέργειας με συνάρτηση της μορφής $y = a \cdot x^b$.

4.3 Φασματικές μεταβολές

Για την μελέτη των μεταβολών τους φάσματος απορρόφησης πραγματοποιήθηκαν φασματικές μετρήσεις διαπερατότητας για μήκη κύματος μεταξύ 240-1500nm (Διάγραμμα 4.4). Οι μετρήσεις έγιναν την επόμενη μέρα της έκθεσης, προκειμένου να εξασφαλιστεί ότι στο γυαλί είχε επέλθει κατάσταση ισορροπίας.

Η έντονη πτώση της διαπερατότητας που παρατηρείται στην περιοχή του ορατού οφείλεται στη δημιουργία χρωματικών κέντρων, λόγω της ακτινοβόλησης του γυαλιού. Οι τέσσερις έντονες κορυφές που παρατηρούνται στα 377nm, 521nm, 650nm, 976nm αποδίδονται στις προσμίξεις του Er και Yb [3].



Διάγραμμα 4.4: Φάσμα Διαπερατότητας πριν και μετά από έκθεση σε παλμική ακτινοβολία λέιζερ στα 248nm-120fs/500fs/5ps.

Ο συντελεστής απορρόφησης υπολογίστηκε μέσω της σχέσης των Beer-Lambert $I_t = I_0 e^{-\alpha d} \rightarrow T = e^{-\alpha d}$, η οποία όπως φαίνεται συνδέει την διαπερατότητα (T) ενός υλικού πάχους d με το συντελεστή απορρόφησης α.

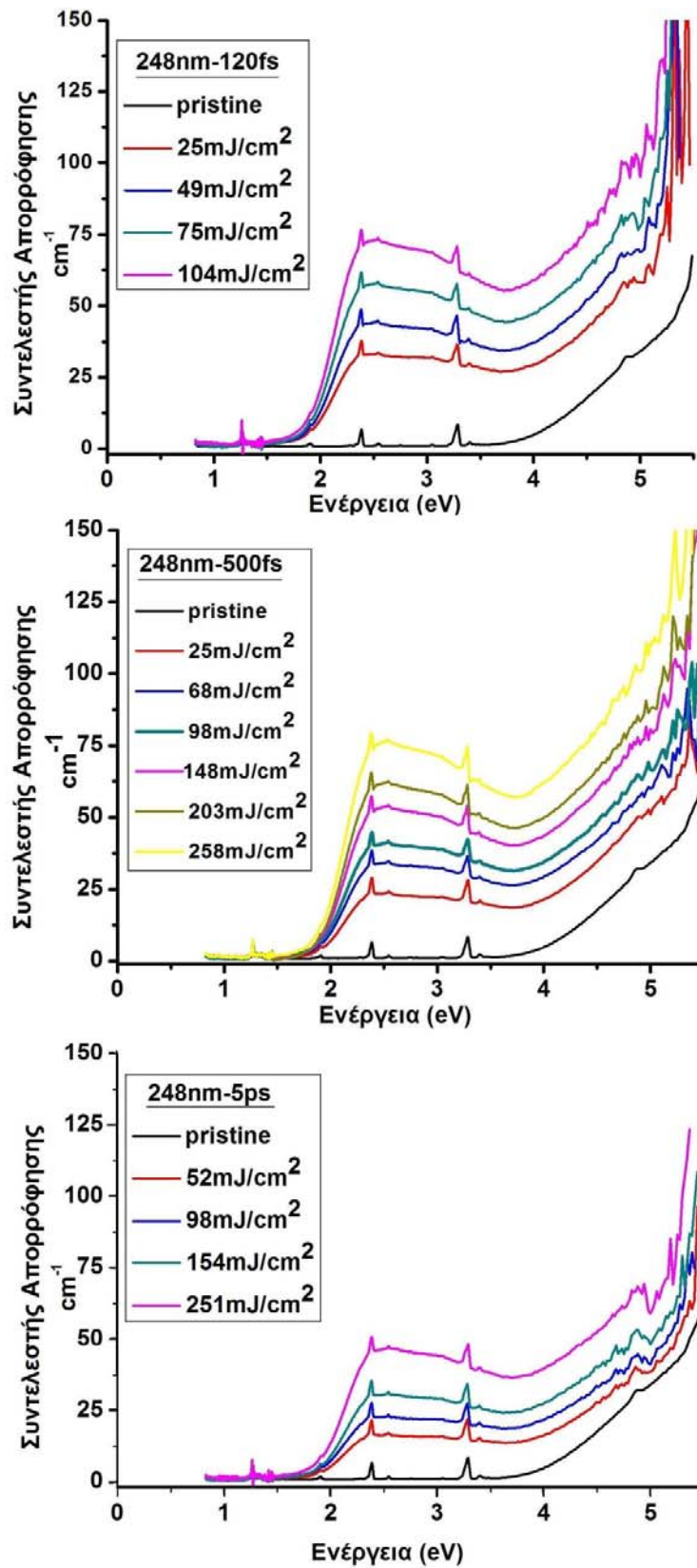
Στο διάγραμμα διαπερατότητας, η διαπερατότητα του υλικού οφείλεται τόσο στον εκτεθειμένο όσο και από στον μη εκτεθειμένο όγκο του γυαλιού, διότι τα βάθη διείσδυσης της ακτινοβολίας δεν φτάνουν το 1mm που είναι το πάχος όλων των δειγμάτων. Προκειμένου να υπολογιστεί ο συντελεστής απορρόφησης μόνο του εκτεθειμένου όγκου του υλικού, χρησιμοποιήθηκε η σχέση 4.1 [5].

$$T = e^{-\alpha_{ir} d_{ir} - \alpha_{pr} d_{pr}} \quad (4.1)$$

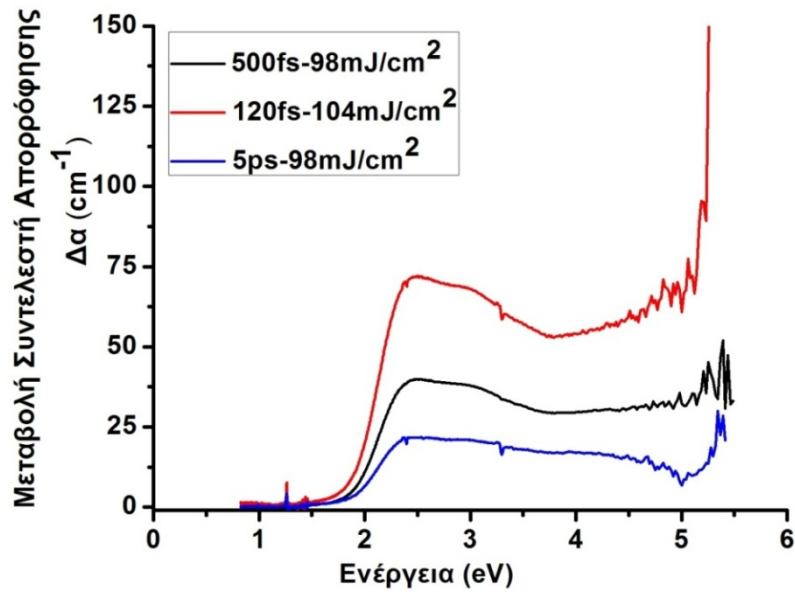
Ο όρος α_{ir} είναι ο συντελεστής απορρόφησης της εκτεθειμένης περιοχής. d_{ir} το βάθος διείσδυσης της ακτινοβολίας όπως υπολογίστηκε από τις χρωματικές αναλύσεις των δειγμάτων, α_{pr} ο συντελεστής απορρόφησης του μη εκτεθειμένου γυαλιού και $d_{pr}=1\text{mm}$ - d_{ir} το πάχος της.

Με βάση τα παραπάνω ανάλυση προέκυψε η γραφική παράσταση της μεταβολής του συντελεστή απορρόφησης συνάρτηση της ενέργειας, όλων των εκτεθειμένων δειγμάτων (Διάγραμμα 4.5). Από τα διάγραμμα παρατηρούνται έντονες μεταβολές του συντελεστή απορρόφησης στο ορατό και το υπεριώδες. Η παρατήρηση αυτή οδηγεί στο συμπέρασμα ότι δημιουργήθηκαν κέντρα οπών (HC) και κέντρα ηλεκτρονίων (EC). Είναι γνωστό ότι τα κέντρα οπών παρουσιάζουν επιλεκτική απορρόφηση στο ορατό ενώ τα κέντρα ηλεκτρονίων στο υπεριώδες [18]. Από το διάγραμμα επίσης φαίνεται η ομαλή αύξηση του συντελεστή απορρόφησης στο υπεριώδες, χαρακτηριστικό της άμορφης φάσης [26].

Από συγκριτικές μετρήσεις δειγμάτων που εκτέθηκαν με παλμούς διαφορετικής χρονικής διάρκειας (120fs/ 500fs/ 5ps) και με πυκνότητα ενέργειας ίση με 100mJ/cm² (Διάγραμμα 4.6) φαίνεται ξεκάθαρα η επίδραση του παράγοντα της χρονικής διάρκειας του παλμού στις φωτοεισαγόμενες μεταβολές που υπέστη το υλικό. Για δείγματα εκτεθειμένα με παλμό διάρκειας 120fs η μεταβολή του συντελεστή απορρόφησης στο ορατό είναι περίπου κατά 50% μεγαλύτερη σε σχέση με δείγματα που εκτέθηκαν με παλμό 500 fs και περίπου κατά 75% μεγαλύτερη σε σχέση με δείγματα που εκτέθηκαν με παλμό 5ps.



Διάγραμμα 4.5: Μεταβολή του συντελεστή απορρόφησης συναρτήσει της ενέργειας, για δείγματα εκτεθειμένα σε παλμική ακτινοβολία λέιζερ 248nm-120fs/500fs/5ps και συνολικό αριθμό παλμών ίσο με 36000.



Διάγραμμα 4.6: Μεταβολή συντελεστή απορρόφησης ($\Delta\alpha = \alpha_{pristine} - \alpha_{exposed}$) δειγμάτων που έχουν εκτεθεί με 36000 παλμούς ίδιας πυκνότητας ενέργειας (100mJ/cm^2) και χρονικής διάρκειας 120fs/500fs/5ps.

4.4 Οπτικό ενεργειακό χάσμα

Η μελέτη του φάσματος απορρόφησης αποτελεί μία από τις πιο αποτελεσματικές μεθόδους για την κατανόηση της δομής και του ενεργειακού χάσματος των κρυσταλλικών και άμορφων υλικών. Οι περιοχές υψηλής απορρόφησης σε άμορφα στερεά έχουν περιγραφεί από τον Tauc [8] και τους David, Mott [9]. Με βάση την ανάλυση που πραγματοποίησαν κατέληξαν και οι δύο στην ίδια σχέση (Σχέση 4.2) του συντελεστή απορρόφησης συνάρτηση του οπτικού ενεργειακού χάσματος για έμμεσες μεταβάσεις σε άμορφα στερεά (για οπτικό ενεργειακό χάσμα βλέπε παρ.2.3).

$$\alpha = B * (\hbar\nu - E_0)^2 / \hbar\nu \quad (4.2)$$

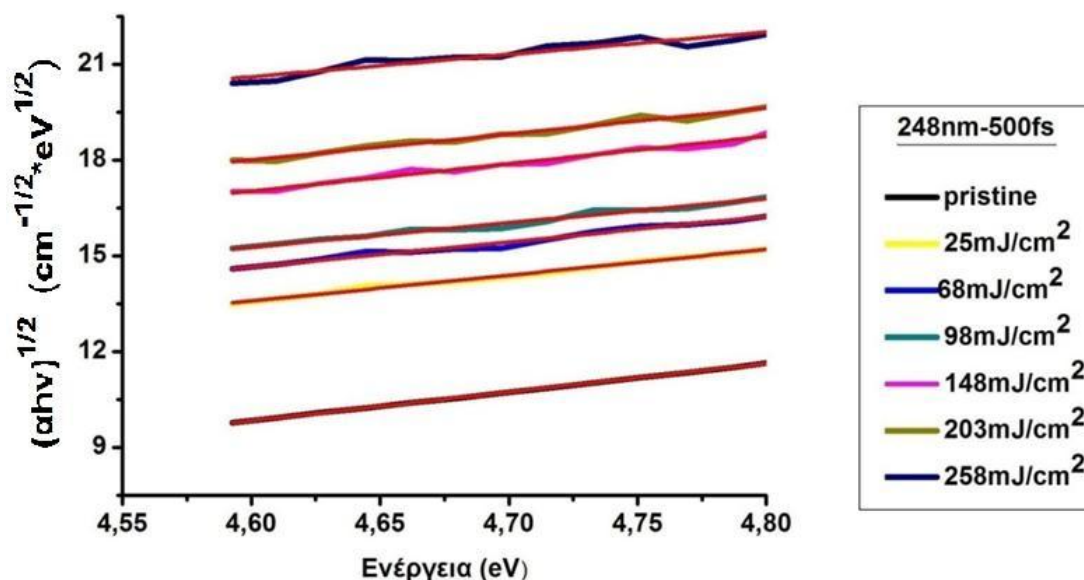
Όπου $\hbar\nu$ η ενέργεια των φωτονίων και E_0 το οπτικό ενεργειακό χάσμα του υλικού και B μία σταθερά.

Εφαρμόζοντας την θεωρία των David και Mott μπορεί κανείς να υπολογίσει το οπτικό ενεργειακό χάσμα E_0 ενός άμορφου υλικού, από το σημείο τομής της γραφικής παράστασης $(\alpha\hbar\nu)^{1/2}$ συνάρτηση της ενέργειας $\hbar\nu$. Η μέθοδος αυτή μπορεί να

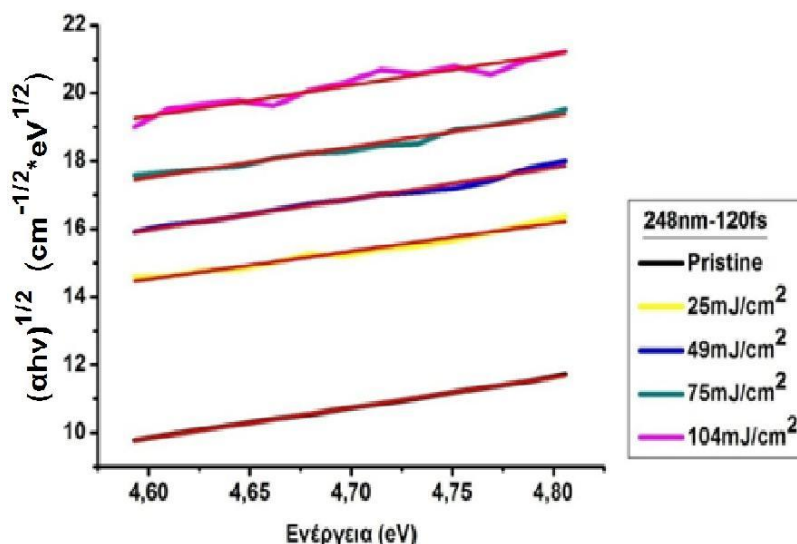
εφαρμοστεί μόνο εάν το γινόμενο του συντελεστή απορρόφησης και του πάχους του δείγματος είναι μεγαλύτερο της την μονάδας $\alpha(E)*d>1$ [10].

4.4.1 Υπολογισμός μεταβολών οπτικού ενεργειακού χάσματος

Από τις μετρήσεις οπτικής απορρόφησης (Διάγραμμα 4.5) υπολογίστηκε η ποσότητα $(\alpha h\nu)^{1/2}$ και σχεδιάστηκε συνάρτηση της ενέργειας, για ενέργειες που ικανοποιείται η συνθήκη $\alpha(E)*d>1$ (Διάγραμμα 4.7α, 4.7β). Οι καμπύλες προσαρμόστηκαν με μία γραμμική συνάρτηση $y=a*x+b$. Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε μόνο για δείγματα εκτεθειμένα με παλμούς χρονικής διάρκειας ίσης με 500fs και 120fs. Η μελέτη του οπτικού χάσματος, των δειγμάτων που εκτέθηκαν με παλμούς διάρκειας 5ps ήταν αδύνατη λόγω του υψηλού θορύβου των φασμάτων απορρόφησης στη περιοχή του υπεριώδους. Επίσης λόγω του θορύβου που παρουσιάζουν τα φάσματα απορρόφησης δειγμάτων εκτεθειμένα με παλμούς διάρκειας 500fs, 120fs, για ενέργειες μεγαλύτερες των 4.5eV, ο υπολογισμός του οπτικού ενεργειακού χάσματος πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας μια μικρή περιοχή δεδομένων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα οι τιμές του E_0 όπως υπολογίστηκαν να είναι ενδεικτικές και να έχουν κυρίως συγκριτικό χαρακτήρα.



Διάγραμμα 4.7α: Γραφική παράσταση της ποσότητας $(\alpha h\nu)^{1/2}$ συνάρτηση της ενέργειας. Προσαρμογή των καμπυλών με γραμμική συνάρτηση προκειμένου να υπολογιστεί το οπτικό χάσμα του γυαλιού πριν και μετά την έκθεση με παλμούς διάρκειας 500fs .



Διάγραμμα 4.7β: Γραφική παράσταση της ποσότητας $(\alpha h\nu)^{1/2}$ συνάρτηση της ενέργειας. Προσαρμογή των καμπυλών με γραμμική συνάρτηση προκειμένου να υπολογιστεί το οπτικό χάσμα του γυαλιού πριν και μετά την έκθεση με παλμούς διάρκειας 120fs .

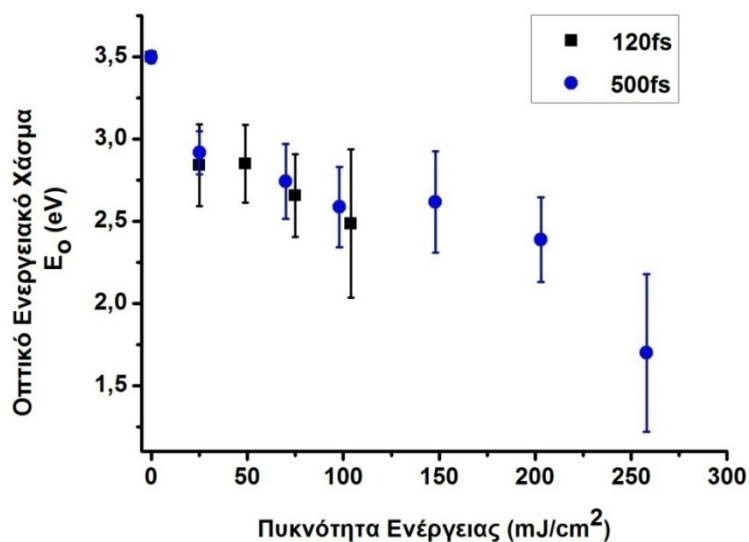
Τα αποτελέσματα για το οπτικό ενεργειακό χάσμα, τα οποία προέκυψαν συνοψίζονται στους πίνακες 2, 3. Στο διάγραμμα 4.8 φαίνεται η μεταβολή του οπτικού ενεργειακού χάσματος συναρτήσει της πυκνότητας ενέργειας.

Πυκνότητα Ενέργειας -120fs	E_0 (eV)
<i>pristine</i>	$3,50 \pm 0,04$
25 mJ/cm^2	$2.84 \pm 0,25$
49 mJ/cm^2	2.85 ± 0.21
75 mJ/cm^2	2.66 ± 0.25
104 mJ/cm^2	2.48 ± 0.45

Πίνακας 2: Οπτικό ενεργειακό χάσμα φωσφορικού υάλου πριν και μετά από ακτινοβολήση με 36000 παλμούς χρονικής διάρκειας 120fs.

Πυκνότητα Ενέργειας - 500fs	E_0 (eV)
<i>pristine</i>	$3,50 \pm 0.04$
25 mJ/cm^2	$2,92 \pm 0.13$
68 mJ/cm^2	$2,74 \pm 0.22$
98 mJ/cm^2	$2,59 \pm 0.24$
148 mJ/cm^2	$2,62 \pm 0.31$
203 mJ/cm^2	$2,39 \pm 0.26$
258 mJ/cm^2	$1,66 \pm 0.5$

Πίνακας 3: Οπτικό ενεργειακό χάσμα φωσφορικού υάλου πριν και μετά από ακτινοβολήση με 36000 παλμούς χρονικής διάρκειας 500fs.



Διάγραμμα 4.8: Οπτικό χάσμα μη εκτεθειμένου δείγματος και εκτεθειμένων δειγμάτων με πυκνότητες ενέργειας/παλμό που κυμαίνονται από το 25 mJ/cm^2 έως 258 mJ/cm^2 και διάρκειες παλμών 500fs και 120fs.

Η τιμή του οπτικού ενεργειακού χάσματος μη εκτεθειμένου δείγματος βρέθηκε ίση με 3.5eV και είναι παρόμοια με μετρήσεις οπτικού χάσματος που έχουν γίνει σε

φωσφορικά γυαλιά με διαφορετικές προσμίξεις. Συγκεκριμένα σε μεταφωσφορικό γυαλί με λόγο O/P= 3.1 και σύσταση PbO: 33.6% , Bi₂O₃ %: 12.4%, και P₂O₅ %: 54%, το οπτικό ενεργειακό χάσμα βρέθηκε ίσο με 3.6eV [24], ενώ σε υπερφωσφορικό γυαλί (O/P=2.9) με σύσταση MgO 45% και P₂O₅ % 55% έχει βρεθεί ίσο με 3.62eV [26].

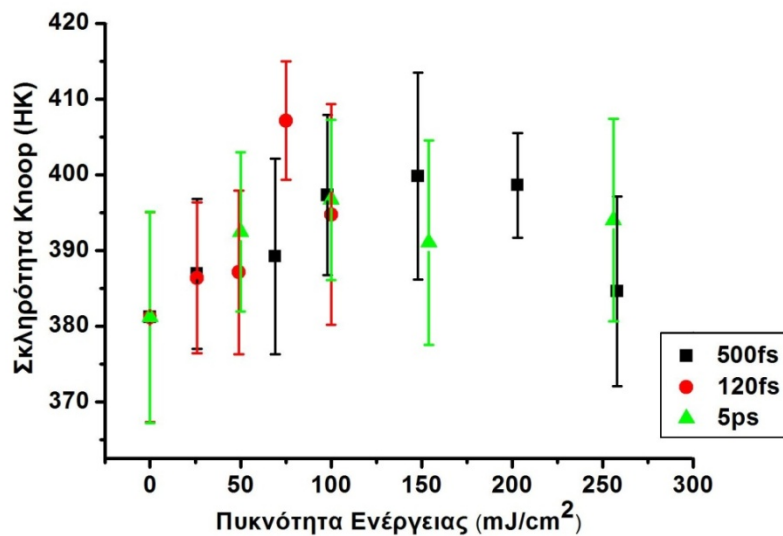
Η μετατόπιση του ενεργειακού χάσματος προς μικρότερες τιμές, για δείγματα τα οποία έχουν υποστεί ακτινοβόληση, αποδίδεται στην αύξηση των συγκεντρώσεων των μη κοινών οξυγόνων του υαλώδους πλέγματος, εις βάρος των κοινών οξυγόνων (P-O-P). Δηλαδή η έκθεση του γυαλιού σε παλμική ακτινοβολία στα 248nm-500fs/120fs οδηγεί σε σπάσιμο των δεσμών P-O-P, και στη συνεπαγόμενη αύξηση της συγκέντρωσης των μη κοινών οξυγόνων. Αντίστοιχα συμπεράσματα για τις μεταβολές του ενεργειακού χάσματος φωσφορικής υαλώδους μήτρας έχουν προκύψει από μεταβολές των συγκεντρώσεων των προσμίξεων [12],[24], [25].

Τέλος έχει διαπιστωθεί πειραματικά ότι η μείωση του οπτικού ενεργειακού χάσματος σε φωσφορικά γυαλιά με προσμίξεις PbO και Bi₂O₃ σχετίζεται με αύξηση της πυκνότητας του υαλώδους πλέγματος (Πίνακας 4). Η αύξηση της πυκνότητας αποδίδεται στην επαναδιάταξη του υαλώδους πλέγματος σε μία πιο πυκνή μορφή, καθώς αυξάνει η συγκέντρωση των μη κοινών οξυγόνων [24]. Στο ίδιο συμπέρασμα οδηγούν και οι μετρήσεις της σκληρότητας Knoop που πραγματοποιηθήκαν για όλα τα εκτεθειμένα δείγματα (για θεωρία και μεθοδολογία πειράματος μετρήσεων σκληρότητας Knoop βλέπε παρ.6.3). Από το διάγραμμα 4.9 παρατηρείται μία μικρή αύξηση της σκληρότητας του υλικού με την πυκνότητα ενέργειας της ακτινοβολίας. Η αύξηση αυτή οδηγεί στο συμπέρασμα ότι μηχανισμοί που ενεργούν κατά την ακτινοβόληση της υαλώδους μήτρας πιθανόν να οδηγούν σε συμπύκνωση του όγκου της υαλώδους μήτρας. Το συμπέρασμα αυτό ενισχύεται και από τις παρατηρήσεις που προέκυψαν από την μείωση του οπτικού ενεργειακού χάσματος. Ωστόσο διατυπώνεται με κάποια επιφύλαξη, διότι έχει διαπιστωθεί ότι η έκθεση της ίδιας υαλώδους μήτρας σε ακτινοβολία λέιζερ στα 193nm-14ns έχει οδηγήσει σε αύξηση του όγκου της υαλώδους μήτρας [22].

Table 1: Glass composition, density and optical band gap for lead-bismuth phosphate glass system.

Glass sample	Weight %			Density			E_{opt} (eV)
	PbO	Bi ₂ O ₃	P ₂ O ₅	(kgm ⁻³)	n	ϵ	
A1	31.5	3.5	65.0	4330.93	1.514	2.293	3.37
A2	41.5	4.5	54.0	5346.08	1.747	3.052	3.68
A3	49.4	5.4	45.2	5690.63	1.799	3.238	3.43
A4	55.7	6.1	38.2	5697.64	1.812	3.284	3.40
B1	28.5	6.5	65.0	3952.27	1.347	1.815	3.50
B2	37.4	8.6	54.0	4825.79	1.668	2.784	3.42
B3	44.5	10.3	45.2	5003.04	1.708	2.919	3.40
B4	50.2	11.6	38.2	5428.22	1.765	3.117	3.66
C1	25.6	9.4	65.0	4009.99	1.582	2.502	3.71
C2	33.6	12.4	54.0	4832.39	1.693	2.868	3.60
C3	40.0	14.8	45.2	5415.94	1.767	3.123	2.96
C4	45.2	16.6	38.2	5448.43	1.767	3.123	3.06

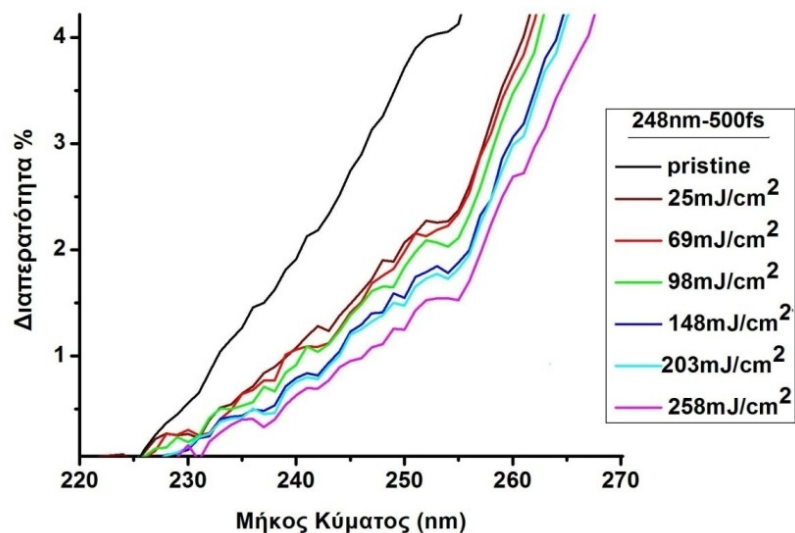
Πίνακας 4. Πυκνότητα και οπτικό ενεργειακό χάσμα φωσφορικών γυαλιών με διαφορετική περιεκτικότητα σε Bi₂O₃ και PbO.



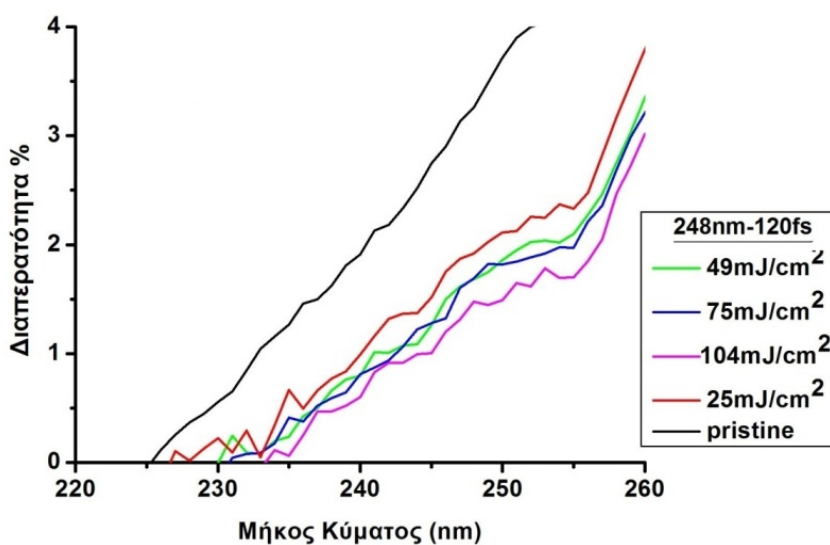
Διάγραμμα 4.9: Μεταβολή της σκληρότητας συνάρτηση της πυκνότητας ενέργειας, για δείγματα εκτεθειμένα με παλμούς 120fs/ 500fs/5ps.

Τέλος το συμπέρασμα για την μετατροπή κοινών οξυγόνων σε μη κοινά επαληθεύεται και από την μετατόπιση της γωνίας απορρόφησης, η οποία ορίζεται για διαπερατότητα $T < 0.5\%$, προς τα μικρότερα μήκη κύματος (Διάγραμμα 4.10α, 4.10β). Η θέση της UV γωνίας απορρόφησης σχετίζεται με την συγκέντρωση μη κοινών οξυγόνων (NBO). Η

μετατόπιση της γωνίας προς τα μεγαλύτερα μήκη κύματος υποδηλώνει την αύξηση της συγκέντρωσης των μη κοινών οξυγόνων [13].



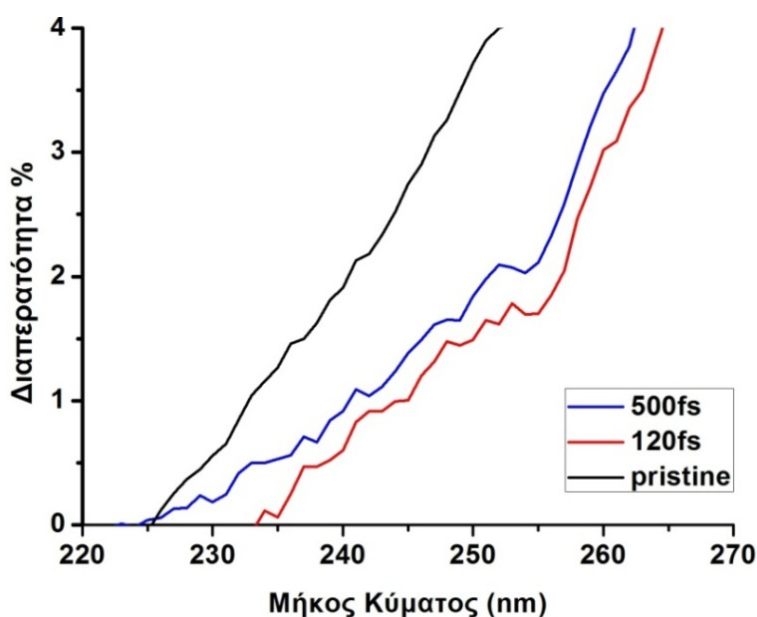
Διάγραμμα 4.10α: Μετατόπιση της γωνίας αποκοπής στο υπεριώδες προς τα μεγαλύτερα μήκη κύματος για δείγματα εκτεθειμένα με παλμούς χρονικής διάρκειας $\tau_{pulse}=500fs$



Διάγραμμα 4.10β: Μετατόπιση της γωνίας αποκοπής στο υπεριώδες προς μεγαλύτερα μήκη κύματος για δείγματα εκτεθειμένα με παλμούς χρονικής διάρκειας $\tau_{pulse}=120fs$

Αντίστοιχη μελέτη δεν πραγματοποιήθηκε για δείγματα που είχαν φωτοβοληθεί με διάρκεια παλμών 5ps, λόγω του υψηλού θορύβου των φασμάτων σε αυτή την περιοχή. Προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση του παράγοντα της έντασης της ακτινοβολίας στις φωτοεισαγόμενες μεταβολές, συγκρίθηκαν οι γωνίες απορρόφησης δειγμάτων που

είχαν ακτινοβοληθεί με τη ίδια πυκνότητα ενέργειας ίση με $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ και παλμούς διαφορετικής διάρκειας 120fs, και 500fs αντίστοιχα (Διάγραμμα 4.11). Από το διάγραμμα φαίνεται η μετατόπιση της γωνίας απορρόφησης προς μεγαλύτερα μήκη κύματος για δείγματα που εκτέθηκαν με παλμούς χρονικής διάρκειας 120fs, σε σχέση με δείγματα που εκτέθηκαν με παλμούς χρονικής διάρκειας 500fs. Η παρατήρηση αυτή οδηγεί στο συμπέρασμα ότι με τη μείωση της χρονικής διάρκειας των παλμών ο μηχανισμός, στον οποίο οφείλεται η καταστροφή P-O-P δεσμών στο υαλώδες πλέγμα, δρα πιο έντονα.

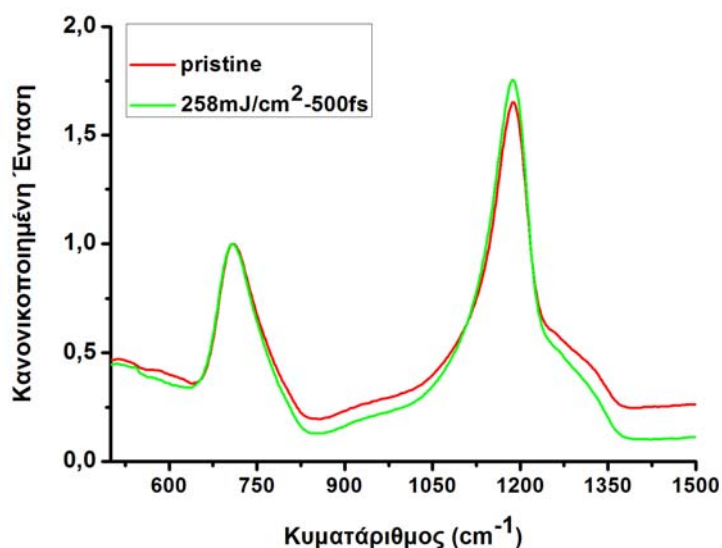


Διάγραμμα 4.11: Μετατόπιση της γωνίας αποκοπής στο υπεριώδες, προς μεγαλύτερα μήκη κύματος για δείγματα εκτεθειμένα με βραχύτερους παλμούς. Η πυκνότητα ενέργειας/ παλμό ήταν και στις δύο περιπτώσεις ίση με $100\text{mJ}/\text{cm}^2$.

4.5 Φασματοσκοπία Raman σε φωτοβολημένο δείγμα

Η πραγματοποίηση μετρήσεων φασματοσκοπίας Raman σε δείγμα το οποίο είχε υποστεί ακτινοβολία με ακτινοβολία λέιζερ πυκνότητας ενέργειας $258\text{mJ}/\text{cm}^2$ στα 248nm και διάρκειας παλμών 500fs, αποκάλυψε άμεσα ότι η συγκέντρωση των μη κοινών οξυγόνων στο υλικό μετά την έκθεση είχε αυξηθεί (Διάγραμμα 4.12). Οι λήψεις των μετρήσεων έγιναν με τη δέσμη Ar^+ λέιζερ εκπομπής 473nm. Η ανίχνευση της σκέδασης Raman έγινε με χρήση φακού μικροσκοπίου 50X. Αυτό που

παρατηρείται από τα αποτελέσματα είναι μία αύξηση κατά 13% της κορυφής που παρατηρείται στα 1118cm^{-1} , του δείγματος το οποίο είχε υποστεί ακτινοβολία. Η κορυφή αυτή αποδίδεται σε συμμετρικές δονήσεις τάσεις του δεσμού $(\text{PO}_2)_{\text{sym}}$. Η παρατήρηση αυτή συμπληρώνει άμεσα τα προηγούμενα συμπεράσματα για την αύξηση της συγκέντρωσης των μη κοινών οξυγόνων μετά την ακτινοβολία.



Διάγραμμα 4.12: Μετρήσεις Raman σε δείγμα μετά από έκθεση σε ακτινοβολία 248nm και διάρκειας παλμών 500fs και πυκνότητας ενέργειας $258\text{mJ}/\text{cm}^2$.

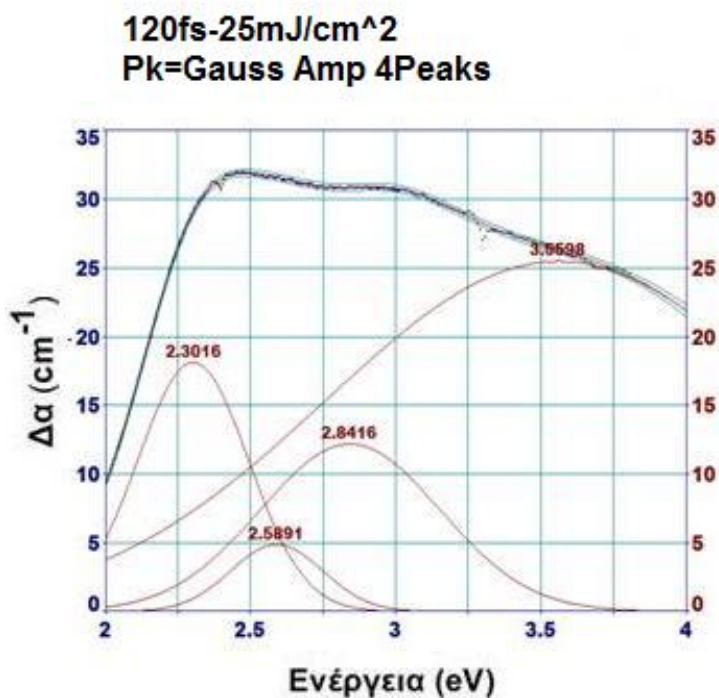
4.6 Ζώνες απορρόφησης – Ταυτοποίηση των χρωματικών κέντρων

Από οπτικές μετρήσεις και μετρήσεις ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού (ESR) σύνθετων γυαλιών έχει προκύψει ότι κατά την έκθεση φωσφορικών γυαλιών σε ακτινοβολία λέιζερ δημιουργούνται διάφορα είδη χρωματικών κέντρων. Τα κέντρα αυτά συσχετίζονται με συγκεκριμένες ενεργειακές θέσεις των οπτικών ζωνών απορρόφησης και αποδίδονται σε ηλεκτρόνια ή οπές παγιδευμένα σε διαφορετικά σημεία του υαλώδους πλέγματος. Το φάσμα απορρόφησης των περισσότερων γυαλιών μπορεί να αναλυθεί σε επιμέρους ζώνες απορρόφησης, οι οποίες αντιστοιχούν σε διαφορετικά χρωματικά κέντρα. Σε φωσφορικά γυαλιά οι ζώνες απορρόφησης προσομοιώνονται ικανοποιητικά με γκαουσιανές καμπύλες (Σχέση 4.3) [4].

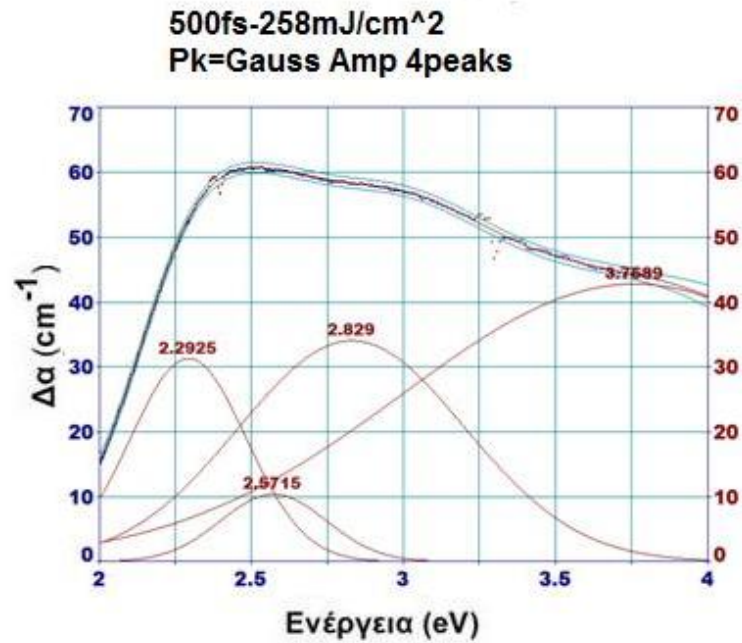
$$\alpha(E) = \alpha_0 \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{E - E_0}{\sigma} \right)^2 \right] \quad (4.3)$$

Όπου a_0 η ένταση στη κορυφή της ζώνης, E_0 η θέση της κορυφής και U το FWHM της γκαουσιανής καμπύλης.

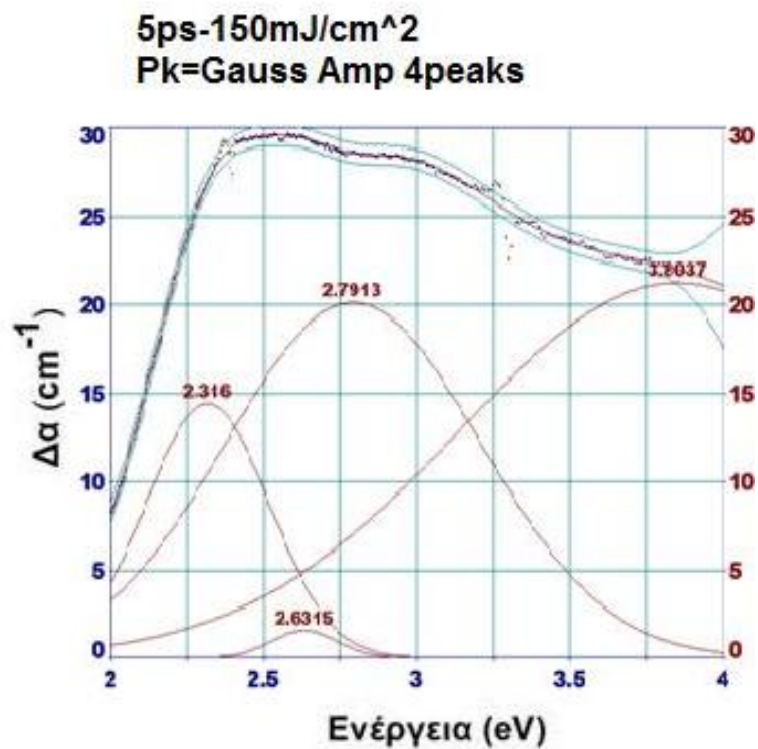
Η ανάλυση των φασμάτων απορρόφησης σε επιμέρους ζώνες πραγματοποιήθηκε με το εξειδικευμένο λογισμικό ανάλυσης φασμάτων Peakfit 4.12 [27] και έγινε με βάση τον μικρότερο απαιτούμενο αριθμό ζωνών προκειμένου η προσαρμογή της καμπύλης να είναι βέλτιστη. Η φασματική περιοχή που αναλύθηκε εκτείνεται από 2eV έως 4eV. Η ανάλυση για ενέργειες μεγαλύτερες των 4eV ήταν αδύνατη λόγω του υψηλού θορύβου σε αυτές της περιοχές ενέργειας. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα να είναι αδύνατη η ανίχνευση κέντρων ηλεκτρονίων (EC). Ενδεικτικά παρατίθεται η ανάλυση κάποιων φασμάτων, για δείγματα εκτεθειμένα με παλμούς διαφορετικής διάρκειας (Διάγραμμα 4.12, 4.13, 4,14).



Διάγραμμα 4.12: Ανάλυση φάσματος απορρόφησης για δείγμα που έχει εκτεθεί με παλμική ακτινοβολία λέιζερ στα 248nm-120fs και πυκνότητα ενέργειας ίση με 25mJ/cm²



Διάγραμμα 4.13: Ανάλυση φάσματος απορρόφησης για δείγμα που έχει εκτεθεί με παλμική ακτινοβολία λέιζερ στα 248nm-500fs και πυκνότητα ενέργειας ίση με 258mJ/cm².



Διάγραμμα 4.14: Ανάλυση φάσματος απορρόφησης για δείγμα που έχει εκτεθεί με παλμική ακτινοβολία λέιζερ στα 248nm-5ps και πυκνότητα ενέργειας ίση με 150mJ/cm².

Από τα διαγράμματα παρατηρείται ότι σε όλα τα δείγματα δημιουργήθηκαν κέντρα απορρόφησης στα 2.3eV, 2.9eV. Τα συγκεκριμένα κέντρα απορρόφησης έχουν παρατηρηθεί και στο παρελθόν σε φωσφορικά γυαλιά μετά από έκθεση σε ακτίνες X [17,18]. Τα κέντρα αυτά αντιστοιχούν σε κέντρα οπών ΡΟΗC (βλέπε παρ. 2.2). Ο σχηματισμός κέντρων οπών ΡΟΗC οφείλεται στην παγίδευση οπών από μη κοινά οξυγόνα. Η ζώνη απορρόφησης στα 2.5 eV σχετίζεται επίσης με κέντρα οπών και έχει παρατηρηθεί σε φωσφορικά γυαλιά, όταν εκτίθενται σε ακτινοβολία X [17]. Η ύπαρξη της αποδεικνύει ότι ίσως οι γκαουσιανές καμπύλες δεν είναι εντελώς κατάλληλες για την ανάλυση των ζωνών απορρόφησης σε αυτή την περιοχή [17]. Η ζώνης 3.55eV λόγω του μεγάλου πλάτους που παρουσιάζει δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για βγουν συμπεράσματα για τα δημιουργούμενα χρωματικά κέντρα. Τα αποτελέσματα των υπολοίπων ζωνών απορρόφησης για όλα τα δείγματα φαίνονται στους Πίνακες 5,6,7.

Πυκνότητα Ενέργειας -120fs	Ea (eV)	Ea (eV)	Ea (eV)
100	2,29	2,56	2,82
75	2,27	2,53	2,85
50	2,26	2,52	2,86
25	2,3	2,58	2,84

Πίνακας 6: Ενέργειες ζωνών απορρόφησης δειγμάτων εκτεθειμένων με 248nm-120fs, και διαφορετικές πυκνότητες ενέργειας.

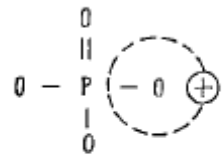

Πυκνότητα Ενέργειας -500fs	Ea (eV)	Ea (eV)	Ea (eV)
25	2,29	2,58	2,78
68	2,39	2,22	2,78
98	2,38	2,22	2,78
148	2,25	2,49	2,83
203	2,29	2,57	2,82
258	2,24	2,46	2,81

Πίνακας 7: Ενέργειες ζωνών απορρόφησης δειγμάτων εκτεθειμένων με 248nm-500fs, και διαφορετικές πυκνότητες ενέργειας.

Πυκνότητα Ενέργειας -5ps	Ea (eV)	Ea (eV)	Ea (eV)
50	2,3	2,6	2,88
98	2,31	2,61	2,93
150	2,31	2,63	2,79
251	2,31	2,62	2,77

Πίνακας 8: Ενέργειες ζωνών απορρόφησης δειγμάτων εκτεθειμένων με 248nm-5ps, και διαφορετικές πυκνότητες ενέργειας.

Ο λόγος που τα κέντρα απορρόφησης στα 2.3eV παρατηρούνται στην ίδια περίπου κορυφή σε όλα τα φωσφορικά γυαλιά όταν εκτίθενται σε ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, οφείλεται στο γεγονός ότι αυτή η κορυφή απορρόφησης είναι ανεξάρτητη από την περιεκτικότητα και το είδος των προσμίξεων που έχουν προστεθεί στο γυαλί. Αντίθετα η κορυφή στα 2.9eV, εξαρτάται από το είδος των προσμίξεων που έχουν προστεθεί στην υαλώδη μήτρα (Διάγραμμα 4.15) [16].

type of colour centre	absorption max.
	2.4 eV
	3.0 to 3.3 eV depending on M ²⁺ cation

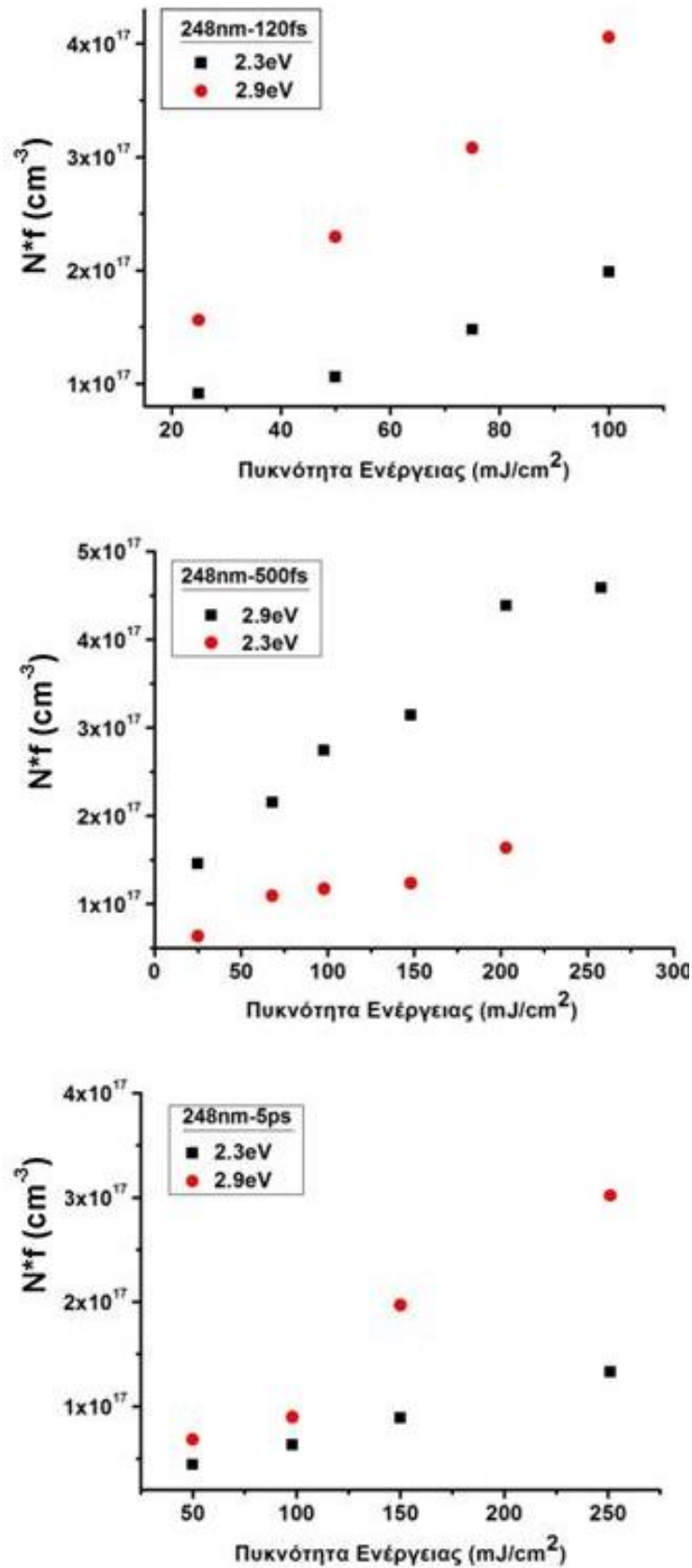
Διάγραμμα 4.15: Σχηματική απεικόνιση κέντρων οπών σε φωσφορικά γυαλιά [16].

Οι καμπύλες απορρόφησης δίνουν επίσης πληροφορίες για την πυκνότητα των χρωματικών κέντρων των γυαλιών μετά την έκθεση. Η σχέση η οποία συσχετίζει τον αριθμό των χρωματικών κέντρων με τη θέση και το πλάτος των καμπυλών απορρόφησης ονομάζεται σχέση Smakula (Σχέση 4.4) [27].

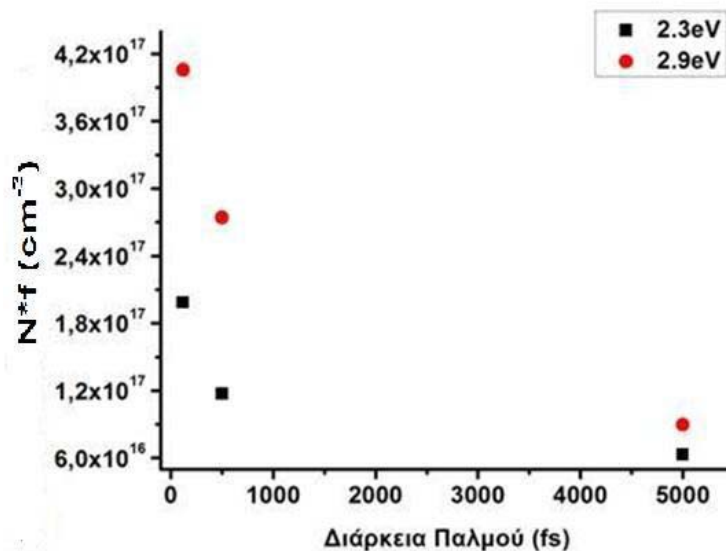
$$N_i f = 0.87 * 10^{17} \frac{n}{(n^2 + 2)^2} U \alpha_m \quad (4.4)$$

Όπου N_i είναι ο αριθμός των χρωματικών κέντρων, f ισχύς της ταλάντωσης, n ο δείκτης διάθλασης, U το FWHM της ζώνης απορρόφησης, και a_m ο συντελεστής απορρόφησης στην κορυφή της κάθε ζώνης. Το γινόμενο $N \cdot f$ αντιστοιχεί στον αριθμό των χρωματικών κέντρων ανά μονάδα όγκου.

Θεωρώντας το δείκτη διάθλασης σταθερό και για $f=1$ υπολογιστήκαν οι συγκεντρώσεις των χρωματικών κέντρων που απορροφούν στα 2.3 και 2.9eV (Διάγραμμα 4.16). Τα δεδομένα αυτά δεν προσφέρονται για να δει κανείς τον ακριβή ρυθμό μεταβολής των χρωματικών κέντρων με την ενέργεια, διότι όπως φάνηκε η ανάλυση σε γκαουσιανές καμπύλες εισάγει κάποια σφάλματα. Παρόλα αυτά οι παρακάτω μετρήσεις μπορούν να αξιοποιηθούν συγκριτικά μεταξύ τους για να σχηματιστεί μια σαφέστερη εικόνα για τις μεταβολές που επιφέρει η ακτινοβολία με ακτινοβολία λέιζερ 248nm-120fs/500fs/5ps (Διάγραμμα 4.17).



Διάγραμμα 4.16: Πυκνότητα φορέων συναρτήσει της πυκνότητας ενέργειας ανά παλμό, για τρεις διαφορετικές διάρκειες παλμού.

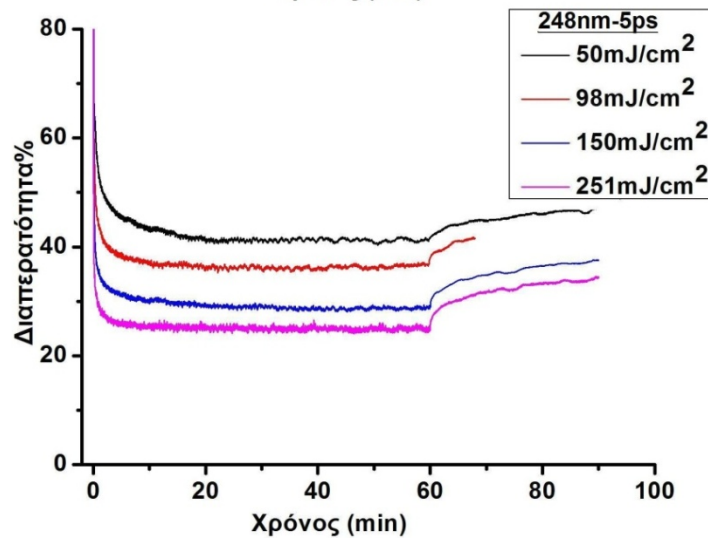
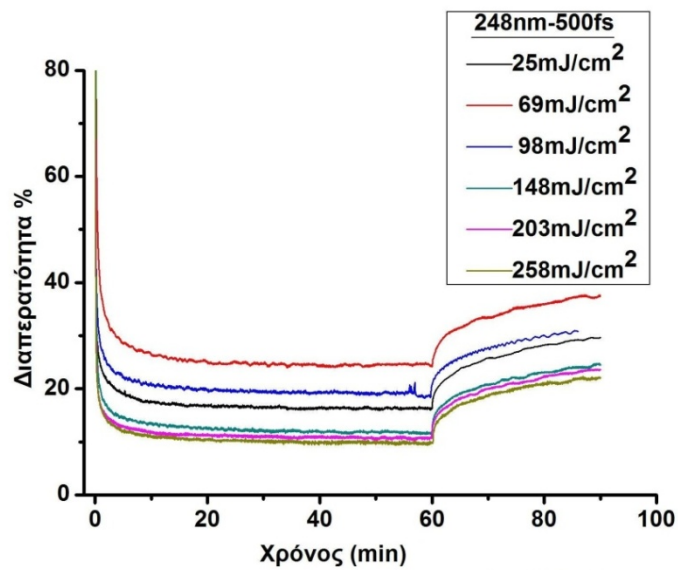
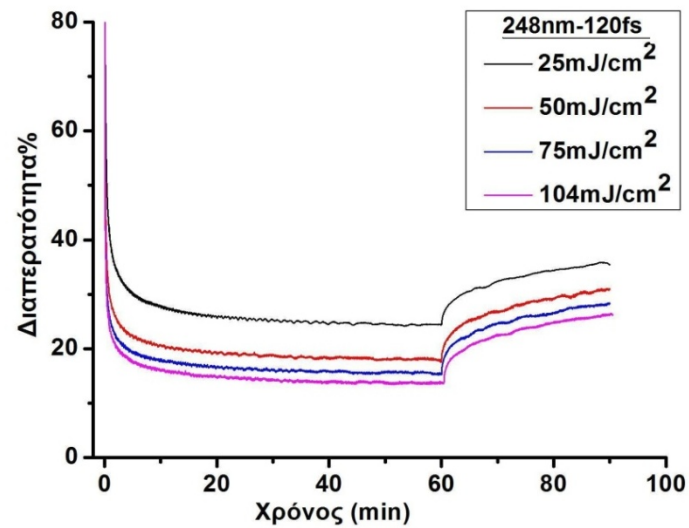


Διάγραμμα 4.17: Συγκέντρωση φορέων που απορροφούν στα 2.3eV και 2.9eV συναρτήσει της διάρκειας των παλμών λέιζερ με τον οποίο ακτινοβολήθηκαν. Η πυκνότητα ενέργειας και για τους τρεις παλμούς ήταν ίση με 100mJ/cm².

Από διάγραμμα φαίνεται ότι η πυκνότητα των χρωματικών κέντρων στο γυαλί είναι της τάξης 10¹⁷cm⁻¹. Μεγαλύτερες είναι οι συγκεντρώσεις των ROHC που απορροφούν στα 2.9eV. Αντίστοιχες τιμές συγκεντρώσεων έχουν βρεθεί για φθοριούχα φωσφορικά γυαλιά, εκτεθειμένα με 248nm-600fs [15]. Άλλη μία παρατήρηση που προκύπτει ότι τουλάχιστον για αυτές τις πυκνότητες ενέργειας με τις οποίες εκτέθηκαν τα δείγματα ο σχηματισμός ROHC χρωματικών κέντρων δεν φαίνεται να φτάνει σε κορεσμό.

4.7 Μεταβολή της ζώνης απορρόφησης στα 543nm

Από τις μετρήσεις της ζώνης απορρόφησης στα 543nm (2.3eV) σε πραγματικό χρόνο (βλέπε παρ.3.1) προέκυψαν τα αποτελέσματα που φαίνονται στο διάγραμμα 4.18.

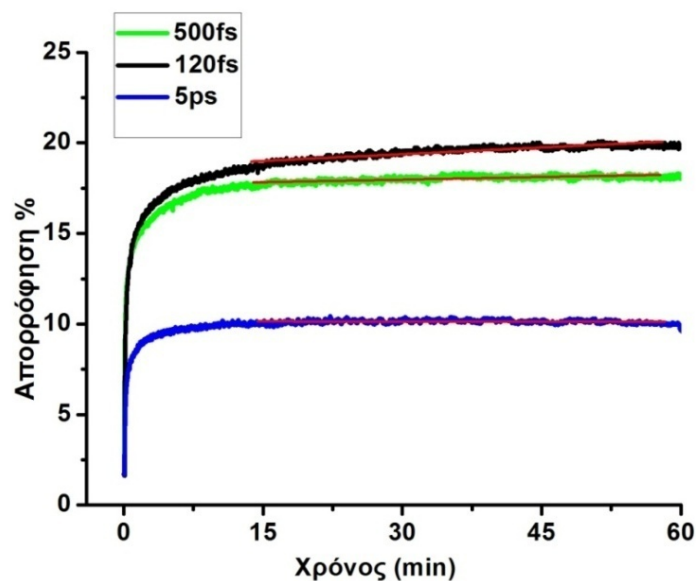


Διάγραμμα 4.18: Μεταβολές σε πραγματικό χρόνο της ζώνης απορρόφησης στα 543nm για προσπίπτουσα ακτινοβολία στα 248nm και διάρκεια παλμού 120fs/500fs/5ps . Για χρόνους από 60 έως 90min φαίνεται η επαναφορά της διαπερατότητας μετά την λήξη της ακτινοβολίας.

Από το διάγραμμα 4.18 προκύπτει, ότι η πτώση της διαπερατότητας είναι έντονη στο πρώτο λεπτό της έκθεσης (στους 600 πρώτους παλμούς), ενώ στη συνέχεια φαίνεται να επικρατεί μία κατάσταση ισορροπίας. Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι ο σχηματισμός χρωματικών κέντρων που απορροφούν στα 543nm φτάνει σε κορεσμό για μικρή συσσώρευση ενεργειών στην επιφάνεια. Παρόμοια φαινόμενα έχουν παρατηρηθεί σε πειράματα με γυαλί SiO₂ με ακτινοβολία femtosecond [14]. Λαμβάνοντας μετρήσεις σε χρονική κλίμακα της τάξης των ms, ns , έχει παρατηρηθεί ότι με την πρόσπτωση των πρώτων παλμών η διαπερατότητα πέφτει έντονα χωρίς να παρατηρείται μεγάλη επαναφορά, ενώ για παρατεταμένη έκθεση (μετά από 10 παλμούς) η πτώση της διαπερατότητας μικραίνει και η επαναφορά αυξάνει με ρυθμό $\sim t^{-1/2}$ μεταξύ δύο παλμών. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα χρωματικά κέντρα κινούμενα τυχαία σε μία ευθεία εξουδετερώνεται λόγω της επανασύνδεσης με τον φορέα που τα δημιούργησε [14].

Από την παρακολούθηση σε πραγματικό χρόνο της απορρόφησης στην περιοχή «κορεσμού» (Διάγραμμα 4.19), προκύπτει ότι η κλίση της ευθείας είναι σχεδόν μηδέν ($b=2 \cdot 10^{-4}$) για δείγματα που έχουν εκτεθεί σε ακτινοβολία ps, και αυξάνει σταδιακά για δείγματα που έχουν εκτεθεί με βραχύτερους παλμούς, για 500fs η κλίση ισούται με $b=0.009$ και για 120fs είναι $b=0.02$ (Πίνακας 9). Δηλαδή ενώ για ακτινοβολία ps πράγματι η δημιουργία χρωματικών κέντρων φτάνει σε κορεσμό μετά τα πρώτα λεπτά της έκθεσης, για ακτινοβολία 500fs και 120fs συνεχίζει να αυξάνει με αργό ρυθμό.

Τέλος από τις καμπύλες επαναφοράς ($60\text{min} < t < 90\text{min}$), φαίνεται ότι παραμένει ένα 30-40% των δημιουργούμενων χρωματικών κέντρων. Αυτά τα χρωματικά κέντρα δεν συμμετέχουν σε διαδικασίες επανασύνδεσης που θα οδηγήσουν στην εξουδετέρωση των χρωματικών κέντρων [14]. Μπορεί για παράδειγμα να βρίσκονται σε ένα περιβάλλον απομονωμένο από φορείς, όπως κέντρα ηλεκτρονίων EC, που θα μπορούσαν να τις εξουδετερώσουν.



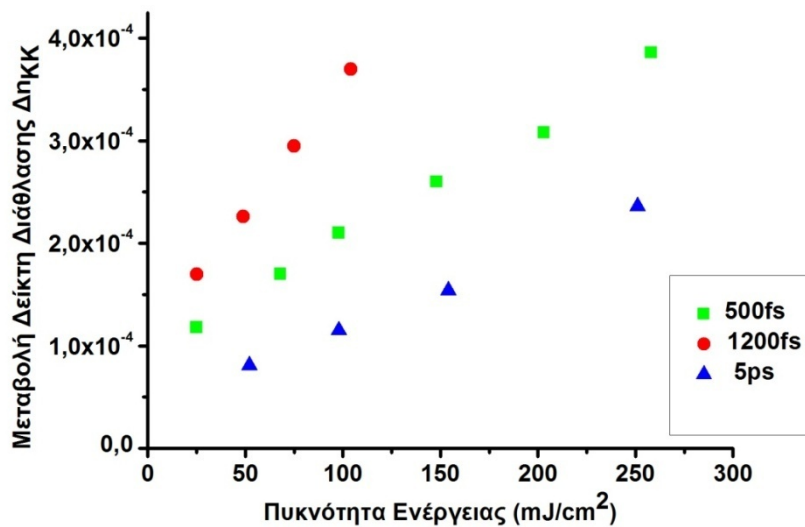
Διάγραμμα 4.19: Μεταβολή της απορρόφησης στα 543nm σε πραγματικό χρόνο. Η πυκνότητα ενέργειας είναι $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ για παλμούς διάρκειας 120fs, 500fs, 5ps,. Η προσαρμογή της περιοχής έγινε με γραμμική συνάρτηση.

	A	B	C	D
1	Equation	$y = A + B \cdot x$		
2	Adj. R-Square	0,60032	0,83543	6,05611E-4
3			Value	Standard Error
4	a500fs	A	17,68987	0,00498
5	a500fs	B	0,00945	1,30945E-4
6	a120fs	A	18,63743	0,00705
7	a120fs	B	0,0247	1,85093E-4
8	a5ps	A	10,14794	0,00467
9	a5ps	B	-2,13807E-4	1,21357E-4

Πίνακας 9: Παράμετροι προσομοίωσης του διαγράμματος 4.19

4.8 Μεταβολές Δn του δείκτη διάθλασης λόγω δημιουργίας χρωματικών κέντρων

Με βάση το μετασχηματισμό Kramers-Kronig (βλέπε παρ.3.3.1) υπολογίστηκαν οι μεταβολές του δείκτη διάθλασης. Οι μεταβολές αυτές αποδίδονται σε χρωματικά κέντρα που δημιουργούνται λόγω της έκθεσης του γυαλιού σε ακτινοβολία. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο διάγραμμα 4.20.



Διάγραμμα 4.20: Μεταβολές του δείκτη διάθλασης όπως υπολογιστήκαν με βάση τις σχέσεις Kramers-Kronig, συναρτήσει της πυκνότητας ενέργειας, για δείγματα εκτεθειμένα με παλμούς διάρκειας 120fs/500fs/5ps. Οι μεταβολές αναφέρονται σε μήκος κύματος στα 543nm.

Οι μεταβολές που προέκυψαν είναι της τάξης του 10^{-4} , χωρίς όμως να γνωρίζουμε το πρόσημο τους. Για το ίδιο γυαλί αλλά μετά από έκθεση σε παλμούς στα 213nm-150ps, οι μεταβολές ήταν της τάξης του 10^{-6} [3]. Τέλος η γραμμικότητα μεταξύ των μεταβολών του δείκτη διάθλασης και της πυκνότητας ενέργειας, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι οι φωτοεισαγόμενες μεταβολές σχετίζονται μάλλον με μονοφωνική απορρόφηση [28].

4.9 Συμπεράσματα

Από την ανάλυση των πειραματικών δεδομένων για την φωτοευαισθησία IOG-1 φωσφορικής υαλώδους μήτρας, σε ακτινοβολία λέιζερ στα 248nm-120fs/500fs/5ps προέκυψαν τα παρακάτω βασικά συμπεράσματα:

- ▶ Οι έντονες μεταβολές των φασμάτων απορρόφησης, λόγω της ακτινοβόλησης του υλικού, τόσο στο υπεριώδες όσο και στο ορατό, οφείλονται στη δημιουργία ηλεκτρονίων και κέντρων οπών στο υαλώδες πλέγμα του υλικού.
- ▶ Από την ανάλυση των φασμάτων απορρόφησης με βάση την θεωρία των Davis και Mott, προκύπτει ότι το οπτικό ενεργειακό χάσμα του υλικού μειώθηκε. Η μείωση αυτή

σχετίζεται με την δημιουργία μη κοινών οξυγόνων εις βάρος κοινών. Οι αλλαγές ίσως να σχετίζονται με επαναδιάταξη του υαλώδους πλέγματος σε μία πιο πυκνή δομή.

► Η ακτινοβολήση των δειγμάτων οδήγησε σε μία αύξηση της σκληρότητας του υλικού. Το γεγονός ίσως οφείλεται σε στο ότι το πλέγμα του γυαλιού συμπυκνώνεται.

► Από την ανάλυση των φασμάτων απορρόφησης σε γκαουσιανές ζώνες απορρόφησης, ταυτοποιήθηκαν τα δημιουργούμενα κέντρα των οπών. Τα κέντρα αυτά σχετίζονται με δομές POHC, παρουσιάζουν μέγιστο απορρόφησης στα 2.3eV και 2.9eV ενώ οι συγκεντρώσεις τους είναι της τάξης των 10^{17}cm^{-3} .

► Από την ανάλυση των δεδομένων με βάση τους μετασχηματισμούς Kramers-Kronig προκύπτει ότι φωτοεισαγόμενες μεταβολές του δείκτη διάθλασης είναι της τάξης των 10^{-4} . Η γραμμική αύξηση της μεταβολής του δείκτη διάθλασης με την πυκνότητα ενέργειας, οφείλεται μάλλον στο γεγονός ότι ο μηχανισμός απορρόφησης της ακτινοβολίας είναι μονοφωτονικός.

► Από την πραγματοποίηση μετρήσεων Raman, παρατηρείται μία αύξηση της έντασης της κορυφής που σχετίζεται με συμμετρικές δονήσεις τάσεις των μη κοινών οξυγόνων (PO)₂ κατά 13%.

Αναφορές

1. Hernandez, “Fabry-Pérot Interferometers”, Cambridge University Press, Cambridge, (1986)
2. Ehrt, *J.non.Crys. Sol.* 263-264 (2000)
3. Christos Papas, *Fabrication of 1d and 2d relief Bragg Reflectors in rare earth doped Phosphate Glass by employing Holographic Laser induced structural modification*, Masterthesis, University of Crete- Physics Department, Herakleion 2006.
4. Levy, “Color Center and Radiation induced Defects in Al_2O_3 ”, *Physical Review*, Vol.123, No 4, (1961)
5. Zeller, Lasser, Limberger, Mazé, “UV-Induced Index Changes in Undoped Fluoride Glass”, *Journal of Lightwave Technology*, vol. 23, NO. 2, February 2005
6. Dürr, Limberger, Salathé, Hindle, Douay, Fertein, Przygodzki, “Tomographic measurement of femtosecond-laser induced stress changes in optical fibers”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, pp.4983–4985, 2004
7. Ehrt, Ebeling, Natura, “UV Transmission and radiation-induced defects in Fluoride phosphate glasses” *J.Non Cryst. Solids* 263&264 (2000) 240-250
8. Tauc, Grigorovici, Vanacu, “Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium”, *Phys. St.Sol.* 15 (1966), p.627
9. Davis, Mott, “Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors”, *Philosophical Magazine*, .vol.22, issue 179, (1970), p. 903-922
10. Tanaka, Maruyama, Shimada, Okamoto, *Amorphous Silicon*, Wiley
11. Stevals 1953, *Proc.11th int. cong. Pure and applied chemistry* 5, 519
12. Arbuzov 1996, *Glas. Phys. and Chem.* 22 477.
13. Gray, Klein, “Optical Spectra of sodium Phosphate Glass”, *J. Non Cryst. Solids*, Vol. 68, (1984), p. 75-86
14. Avanesyan, Orlando, Langford, Dickinson, *Point defect production by ultrafast laser irradiation of alkali containing silica glasses*, *Applied Surface Science* 248 (2005) 129–137
15. Natura, Ehrt, *Nucl. Instr. And Meth. In Phys. Res. B* 174 (2001)143-150, “Generation and healing behavior of radiation induced optical absorption in fluoride glasses: the dependence on UV radiation source and temperature”

16. Notovky, Spurny, "Absorption Shift in Aluminophosphate Glasses", *Phys. Stat. Sol. (a)* 52, 603, 1979
17. Griscom, Friebele, Long, "Fundamental defects center in glass", *J. Apl.Phys.* 54, (1983), No.7, P.3745
18. Ebeling, Ehrt, Friedrich "X-ray induced effects in phosphate glasses" *J. Opt. Mat.* 20 (2002), 101-110.
19. Watanabe, Nawikama, Onuki, Nishio, Tsuchiya, "Photosensitivity in phosphate glass doped with Ag upon exposure to near-ultraviolet femtosecond laser pulses" *App.Phys.Lett.*, Vol. 78, Num. 15, 2001
20. Chan, Huser, Risbud, Hayden, Krol, "Waveguide fabrication in phosphate glass using femtosecond laser pulses", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 82, Num. 15, 2003.
21. Pissadakis, Ikiades, "Photosensitivity of ion-exchanged Er-doped Phosphate Glass using 248nm excimer laser radiation", *Optics Express*, Vol.12, No 14, 2004
22. Yliniemi, Honkanen, Albane, Laronche, Albert "Photosensitivity and volume grating in phosphate glasses, for rare-earth doped ion exchanged optical waveguide lasers" *J. Opt. Soc. Am. B/Vol.* 23, No. 12/December 2006
23. Μαργακός Νίκος, Λογισμικό: *Microwave Studio*
24. Sidek H. A. A., Hamezan M., Zaidan A. W., Z.A. Talib and Kaida K., "Optical Characterization of Lead-Bismuth Phosphate Glasses", *American Journal of Applied Sciences* 2 (8): 1266-1269, 2005.
25. Dayanand, "Optical properties of lead phosphate glasses", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 167, (1994) ,122-126.
26. S. K. J. Al-Ani, Higazy, "Study of optical absorption edges in MgO-P205 glasses ", *Journal of Materials Science* 26 (1991) 3670-3674.
27. Systat Software Inc., www.systat.com
27. Bishay, Gamma-ray induced coloring of some phosphate glasses, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 44, No. 11, 1961.
28. Pissadakis, Michelakaki "Photosensitivity of the Er/Yb-Codoped Schott IOG1 Phosphate Glass Using 248 nm, Femtosecond, and Picosecond Laser Radiation *Laser Chemistry*", Volume 2008, Article ID 868767, 7 pages

ΚΕΦΑΛΑΙΟ V

ΕΓΓΡΑΦΗ ΦΡΑΓΜΑΤΩΝ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗΣ BRAGG ΣΕ ΦΩΣΦΟΡΙΚΗ ΥΑΛΩΔΗ ΜΗΤΡΑ IOG-1

Στο παρόν κεφάλαιο μελετάται η φωτοευαισθησία της φωσφορικής υαλώδους μήτρας εγγράφοντας φραγμάτα περίθλασης Bragg, με ακτινοβολία Krf λέιζερ στα 248nm και για διαφορετικές χρονικές διάρκειες παλμών ίσες με 120fs, 500fs, 5ps. Η μελέτη αυτή πραγματοποιήθηκε προκειμένου να διερευνηθούν περαιτέρω οι μηχανισμοί φωτοευαισθησίας του υλικού. Από την ανάλυση των δεδομένων στο προηγούμενο κεφάλαιο, υπάρχουν ενδείξεις ότι το μοντέλο των χρωματικών κέντρων δεν επαρκεί για να ερμηνεύσει την φωτοευαισθησία του υλικού, διότι επέρχονται και δομικές μεταβολές στην υαλώδη μήτρα. Μία σαφέστερη εικόνα για τους μηχανισμούς που εμπλέκονται, μπορεί να δοθεί μελετώντας τις μεταβολές του δείκτη διάθλασης, οι οποίοι προκύπτουν από μετρήσεις της ικανότητας απόδοσης σκέδασης φραγμάτων περίθλασης Bragg. Οι μεταβολές του δείκτη διάθλασης που προκύπτουν από τέτοιες μετρήσεις, σχετίζονται με το σύνολο των αλλαγών που έχει υποστεί η υαλώδη μήτρα, και άρα είναι εξαιρετικά χρήσιμες για την βαθύτερη κατανόηση του φαινομένου της φωτοευαισθησίας.

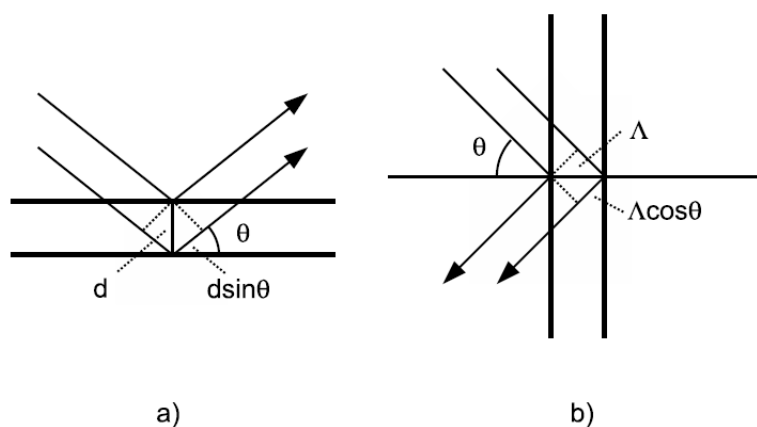
5.1 Περίθλαση Bragg

Το 1915 ο Bragg ανακάλυψε ότι η περίθλαση σε έναν κρύσταλλο μπορεί να ερμηνευθεί ως η ανάκλαση μιας εισερχόμενης δέσμης από διαφορετικά κρυσταλλικά επίπεδα. Με βάση αυτή την ερμηνεία διατύπωσε τη συνθήκη του Bragg (σχέση 5.1):

$$m\lambda = 2d \sin\theta \quad (5.1)$$

όπου d η απόσταση μεταξύ των κρυσταλλικών επιπέδων, λ το μήκος κύματος της ακτινοβολίας, και θ η γωνία που σχηματίζει η δέσμη με το επίπεδο πρόσπτωσης.

Με βάση τη συνθήκη του Bragg, ενισχυτική συμβολή συμβαίνει, όταν η διαφορά δρόμου μεταξύ δύο ανακλώμενων από διαφορετικά επίπεδα δεσμών, ισούται με το ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος λ της εισερχόμενης δέσμης (Σχήμα 5.1)

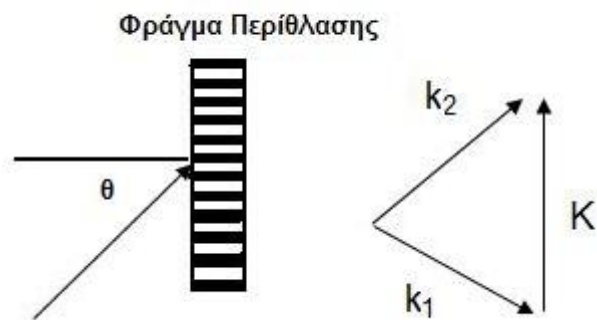


Σχήμα 5.1: Περίθλαση Bragg α) σε κρύσταλλο β) σε ίνα/κυματοδηγό. Το d αναφέρεται στην απόσταση μεταξύ των ατομικών επιπέδων σε ένα κρύσταλλο ενώ το Λ αναφέρεται στην περίοδο των φραγμάτων περίθλασης Bragg.

Ένα φράγμα περίθλασης Bragg υπακούει στο νόμο του Bragg και ουσιαστικά είναι μια περιοδική διαμόρφωση του δείκτη διάθλασης σε έναν κυματοδηγό. Η περίοδος των μεταβολών του δείκτη διάθλασης είναι της τάξης οπτικού μήκους κύματος. Στη περίπτωση φραγμάτων περίθλασης Bragg είναι πιο βολικό η συνθήκη του Bragg να διατυπώνεται με τη βοήθεια των κυματανυσμάτων της εισερχόμενης δέσμης k_{in} , της περιθλώμενης k_{out} και του φράγματος περίθλασης K (Σχέση 5.2- Σχήμα 5.2).

$$\mathbf{k}_{in} - \mathbf{k}_{out} = \mathbf{K} \quad (5.2)$$

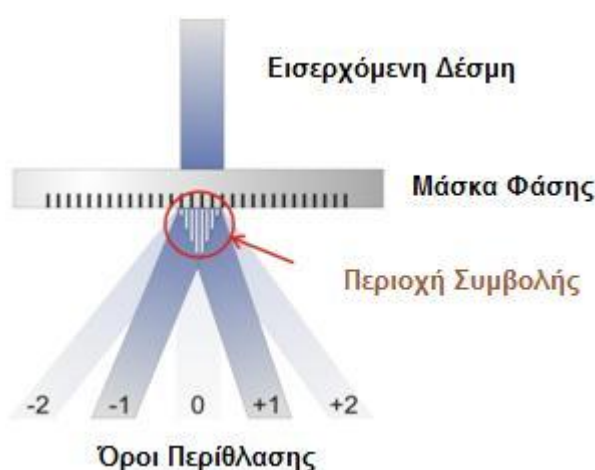
Όπου $k=2\pi/\lambda$ και λ το μήκος κύματος της ακτινοβολίας



Σχήμα 4.2: Η εισερχόμενη δέσμη k_1 θα περιθλαστεί από το φράγμα περίθλασης κυματανύσματος K , προς την κατεύθυνση k_2 , ώστε να ικανοποιείται η συνθήκη του Bragg $K = k_2 - k_1$

5.2 Εγγραφή φραγμάτων περίθλασης με τη μέθοδο της Μάσκας Φάσης

Προκείμενου να εγγράψει κανείς ένα φράγμα περίθλασης Bragg στον όγκο ενός οπτικού υλικού, μία πολύ δημοφιλής μέθοδος είναι η μέθοδος της μάσκας φάσης [1]. Η μάσκα φάσης είναι ένα διαφανές οπτικό στοιχείο με ένα ανάγλυφο φράγμα περίθλασης εγχαραγμένο στη επιφάνεια της. Όταν διέρχεται ακτινοβολία από την μάσκα η φάση του διερχόμενου φωτός μεταβάλλεται περιοδικά, με αποτέλεσμα τη δημιουργία φωτεινών και σκοτεινών κροσσών (Σχήμα 5.3). Οι ισχυρότεροι όροι περίθλασης είναι ο +1 και -1.



Σχήμα 5.3 Συμβολή φωτός πίσω από την μάσκα φάσης.

Τα υλικά από τα οποία κατασκευάζονται οι μάσκες φάσης εξαρτώνται από τα μήκη κύματος για τα οποία θα χρησιμοποιηθούν. Οι μάσκες που χρησιμοποιούνται για εγγραφή φραγμάτων Bragg περίθλασης στο υπεριώδες, είναι συνήθως κατασκευασμένες από μη κρυσταλλικό διοξείδιο του πυριτίου SiO_2 υψηλής καθαρότητας.

Αν τοποθετηθεί σε κατάλληλη απόσταση από τη μάσκα φάσης ένα φωτοευαίσθητο οπτικό υλικό, ώστε που σχηματίζονται οι φωτεινοί κροσσοί στο εσωτερικό του, τότε μπορεί να σχηματιστεί μια διαμόρφωση στον όγκο του με περιοδικά μεταβαλλόμενο δείκτη διάθλασης. Οι περιοχές όπου ο δείκτης διάθλασης του υλικού μεταβάλλεται, θα είναι εκείνες όπου σχηματίζονται οι φωτεινοί κροσσοί. Αυτό διότι οι φωτεινοί κροσσοί περιέχουν μεγάλη πυκνότητα ηλεκτρικού πεδίου άρα και ενέργειας, με αποτέλεσμα να μεταβάλλουν τις οπτικές ιδιότητες του φωτοευαίσθητου υλικού.

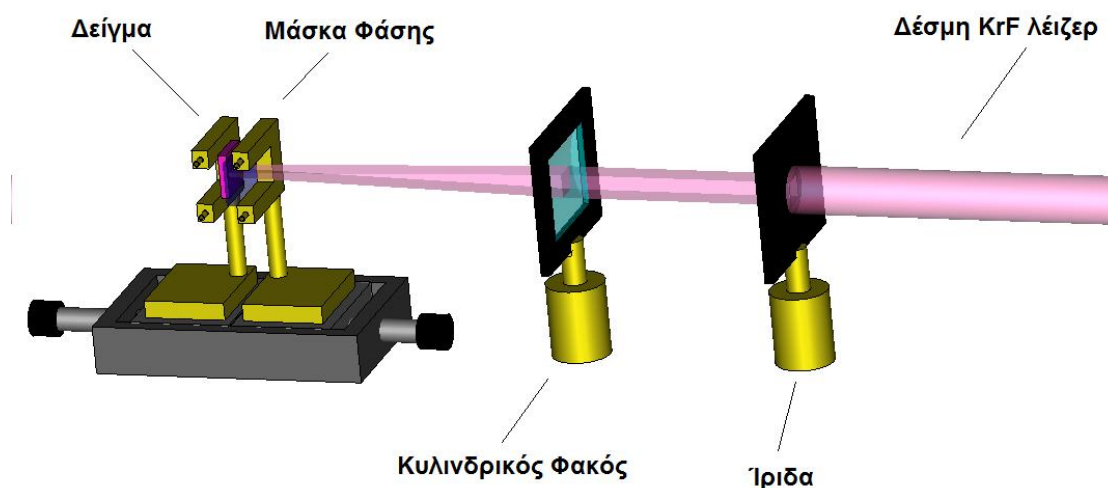
Η περιοδικότητα της περιοχής μεταβολής του δείκτη διάθλασης εξαρτάται από την περίοδο Λ της μάσκας.

5.3 Μεθοδολογία Πειράματος Εγγραφής Φασμάτων Περίθλασης Bragg

Για τη έγγραφη των φραγμάτων περίθλασης χρησιμοποιήθηκε ένα KrF λέιζερ στα 248nm και παλμούς διάρκειας 120fs/500fs/5ps. Κατά τη διάρκεια της εγγραφής η συχνότητα του λέιζερ ήταν ρυθμισμένη στα 10Hz, ενώ η διάρκεια εγγραφής των ήταν μία ώρα. Δηλαδή τα δείγματα δέχτηκαν συνολικά 36000 παλμούς το κάθε ένα. Εγγραφές πραγματοποιήθηκαν για πυκνότητες ενέργειας μεταξύ 25mJ/cm^2 και 75mJ/cm^2 . Οι μέγιστες πυκνότητες ενέργειας επιλέχτηκαν με βάση το όριο αντοχής της μάσκας φάσης.

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε φαίνεται στο σχήμα 5.3. Αρχικά τοποθετήθηκε μία ίριδα ώστε να επιλέγετε μία ομοιόμορφη περιοχή της δέσμης. Στη συνέχεια, η επιλεγμένη δέσμη εστιάστηκε με ένα κυλινδρικό φακό εστιακής απόστασης $f=20\text{cm}$. Η μάσκα που χρησιμοποιήθηκε είχε περίοδο 1084nm. Κατά τη διάρκεια της εγγραφής η μάσκα φάσης και το δείγμα βρίσκονταν σε απόσταση μικρότερη από 50 μm . Η απόσταση αυτή επιλέχτηκε με βάση το μήκος χωρικής συμφωνίας του λέιζερ, το οποίο είναι ίσο 75 μm . Πριν τη έναρξη της εγγραφής γινόταν έλεγχος της παραλληλίας του δείγματος με τη μάσκα φάσης με τη βοήθεια ενός

διοδικού λέιζερ στο ορατό. Προκειμένου να εξασφαλιστεί ότι η μάσκα και το δείγμα ήταν παράλληλα, ευθυγραμμίζονταν οι ανακλώμενες δέσμες του διοδικού λέιζερ από την επιφάνεια της μάσκας και την επιφάνεια του γυαλιού.



Σ
 χήμα 5.3: Διάταξη για την εγγραφή φραγμάτων περίθλασης Bragg με τη μέθοδο της μάσκας φάσης.

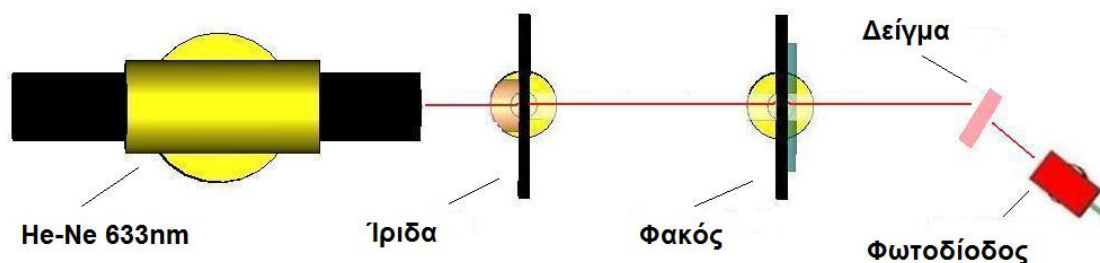
5.4 Ικανότητα απόδοσης σκέδασης

Τα φράγματα περίθλασης Bragg χαρακτηρίζονται από την ικανότητα απόδοσης σκέδασης τους, η οποία ορίζεται ως ο λόγος της έντασης της περιθλώμενης δέσμης δια την ένταση της προσπίπτουσας δέσμης (Σχέση 5.4).

$$\eta = \frac{\text{ένταση περιθλώμενης δέσμης}}{\text{ένταση προσπίπτουσας δέσμης}} \quad (5.4)$$

Για τον υπολογισμό της ικανότητας απόδοσης σκέδασης των φραγμάτων χρησιμοποιήθηκε ένα λέιζερ He-Ne στα 633nm, η δέσμη του οποίου εστιαζόταν μέσω ενός φακού, στο εγγεγραμμένο στο γυαλί φράγμα περίθλασης. Το γυαλί ήταν

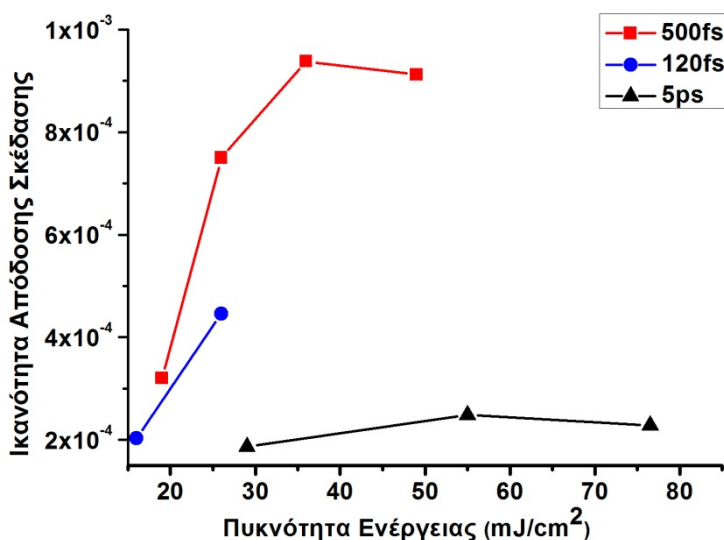
τοποθετημένο πάνω σε μία περιστρεφόμενη βάση. Η φωτοδιόδος χρησίμευε στην μέτρηση της έντασης της περιθλώμενης δέσμης. Για την πειραματική εύρεση της γωνίας Bragg, το δείγμα περιστρεφόταν, μέχρι τη γωνία όπου η ένδειξη της φωτοδιόδου γινόταν μέγιστη. Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε φαίνεται στο σχήμα 5.4.



Σχήμα 5.4: Διάταξη για μετρήσεις της ικανότητας απόδοσης σκέδασης των φραγμάτων.

Εφαρμόζοντας το νόμο του Bragg, για $\lambda=533\text{nm}$ και $\Lambda=542\text{nm}$ η τιμή της γωνίας Bragg προκύπτει ίση με 36° . Οι γωνίες των φραγμάτων όπως μετρήθηκαν πειραματικά προσεγγίζουν ικανοποιητικά την θεωρητικά αναμενόμενη. Η απόκλιση η οποία παρουσιάζουν πειραματικά είναι της τάξης της μία μοίρας.

Τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις ικανότητας απόδοσης σκέδασης των φραγμάτων περίθλασης φαίνονται στο διάγραμμα 5.1. Από το διάγραμμα παρατηρείται μία τάση κορεσμού για δείγματα που είχαν ακτινοβοληθεί με παλμούς διάρκειας 500fs, και 5ps, για πυκνότητες ενέργειας που ξεπερνούσαν τα $40\text{mJ}/\text{cm}^2$ τα $55\text{mJ}/\text{cm}^2$ αντίστοιχα.



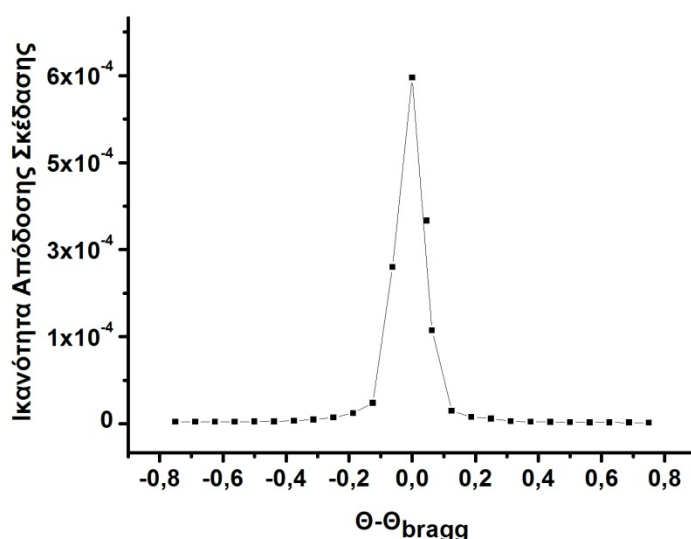
Διάγραμμα 5.1 : Ικανότητα απόδοσης σκέδασης φραγμάτων περίθλασης Bragg εγγεγραμμένων με ακτινοβολία λέιζερ στα 248nm , με διαφορετικές διάρκειες παλμών.

5.5 Επαγόμενες Μεταβολές του Δείκτη Διάθλασης των Φράγματων Περίθλασης Bragg

Τα φράγματα περίθλασης Bragg τα οποία κατασκευάστηκαν με ακτινοβολία λέιζερ στα 248nm, 120fs/500fs/5ps στη φωσφορική υαλώδη μήτρα ανήκουν στην κατηγορία των ολογραμμάτων όγκου. Το συμπέρασμα αυτό απορρέει από το γεγονός ότι παρουσιάζουν μεγάλο εύρος γωνιών, γύρω από τη γωνία Bragg, για τις οποίες περιθλάται η ακτινοβολία λέιζερ στις μετρήσεις απόδοσης σκέδασης (Διάγραμμα 5.2). Στα ολογράμματα όγκου, στα οποία μεταβάλλεται περιοδικά και ο δείκτης διάθλασης και ο συντελεστής απορρόφησης, οι μεταβολές του δείκτη διάθλασης δίνονται από τη σχέση 5.5 [6].

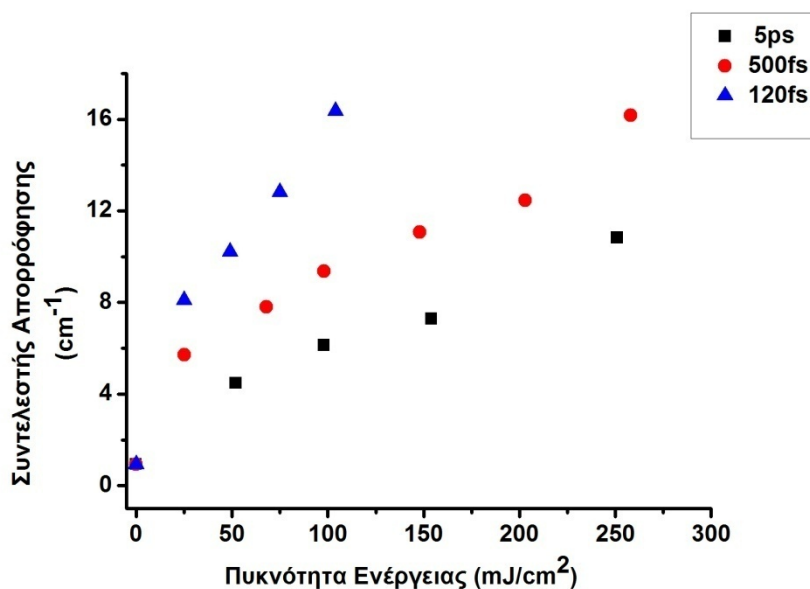
$$\Delta n = \arcsin \left(e^{\alpha d / \cos \theta} \sqrt{\eta} \right) \frac{\lambda \cos \theta}{\pi d_{eff}} \quad (5.5)$$

όπου η την ικανότητα απόδοσης σκέδασης, α ο συντελεστής απορρόφησης, d το πάχος του δείγματος, d_{eff} το ενεργό πάχος του φράγματος περίθλασης, λ το μήκος κύματος με το οποίο μετράται η ικανότητα απόδοσης σκέδασης, Θ η γωνία Bragg και Δn η μεταβολή του δείκτη διάθλασης.



Διάγραμμα 5.2: Ικανότητα απόδοσης σκέδασης φράγματος περίθλασης για γωνίες γύρω από την γωνία Bragg. Η εγγραφή του φράγματος περίθλασης πραγματοποιήθηκε με ακτινοβολία λέιζερ στα 248nm/500fs, και με πυκνότητα ενέργειας ίση με 36mJ/cm².

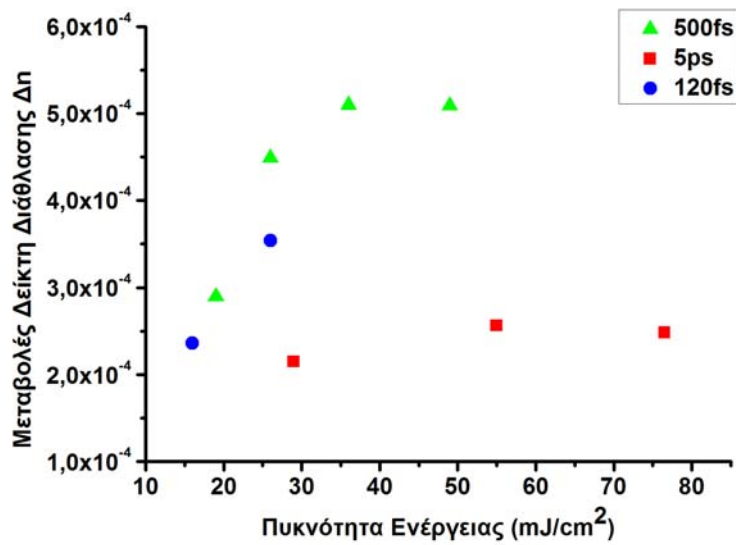
Για την εύρεση των μεταβολών του δείκτη διάθλασης τέθηκε $\theta_{\text{Bragg}}=36$, $\lambda=633\text{nm}$, και $d_{\text{eff}}=75\mu\text{m}$, που αντιστοιχεί στο μήκος χωρικής συμφωνίας των παλμών. Ο συντελεστής απορρόφησης στα 633nm προέκυψε από τα φάσματα απορρόφησης των δειγμάτων, όπως υπολογίστηκαν στο κεφάλαιο 4 (Διάγραμμα 5.3).



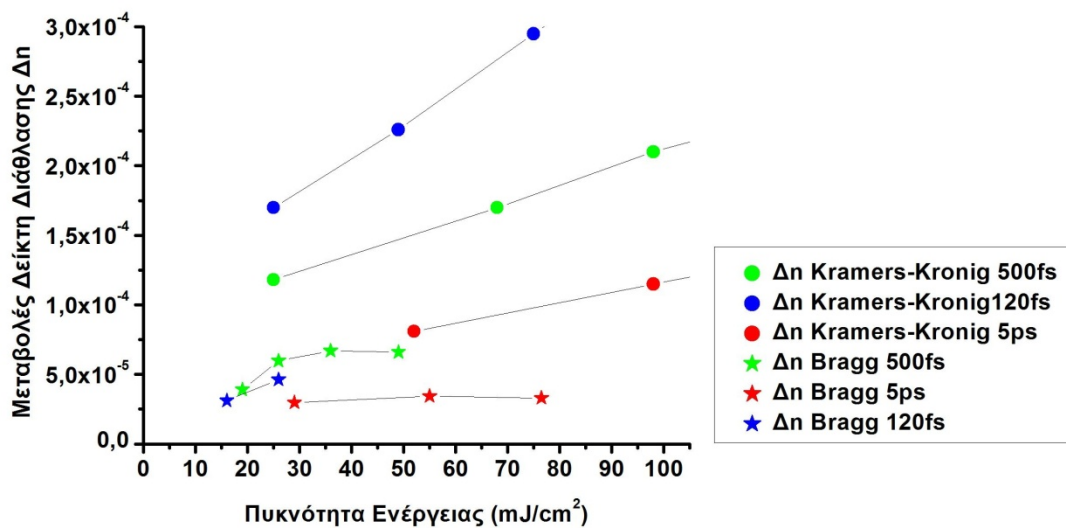
Διάγραμμα 5.3: Καμπύλης απορρόφησης στα 633nm συναρτήσει της πυκνότητας ενέργειας για δείγματα ακτινοβολημένα με ακτινοβολία λέιζερ μήκους κύματος 248nm.

Εφαρμόζοντας τη σχέση 4.5 υπολογίστηκαν οι μεταβολές του δείκτη διάθλασης Δn των φραγμάτων περίθλασης (Διάγραμμα 4.4). Οι μεταβολές είναι της τάξης των 10^{-5} . Παρόμοιες μεταβολές του δείκτη διάθλασης έχουν παρατηρηθεί σε φράγματα περίθλασης το οποίο εγγράφηκαν IOG-1 φωσφορική υαλώδη μήτρα με ακτινοβολία λέιζερ στα 213nm/150ps.

Από συγκριτικές μετρήσεις μεταξύ των δεικτών διάθλασης που υπολογίστηκαν με βάση την τεχνική Kramers-Kronig, και αυτών που υπολογιστήκαν από τα φράγματα περίθλασης, τα αποτελέσματα που προκύπτουν είναι διαφορετικά. Όπως φαίνεται από το διάγραμμα 4.5 οι μεταβολές του δείκτη διάθλασης που υπολογιστήκαν με βάση την τεχνική Kramers-Kronig είναι μεγαλύτερες από αυτές που προκύπτουν από τα φράγματα περίθλασης Bragg. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει μάλλον οι το μοντέλο των χρωματικών κέντρων δεν επαρκεί για να εξηγήσει τους μηχανισμούς φωτοευαισθησίας, και ότι εμπλέκονται και μηχανισμοί που σχετίζονται με δομικές μεταβολές του υλικού. Το συμπέρασμα αυτό ενισχύεται από την αύξηση της σκληρότητας Knoor που μετρήθηκε στα δείγματά μετά την ακτινοβολήση.



Διάγραμμα 5.4: Μεταβολή του δείκτη διάθλασης για φράγματα περίθλασης Bragg, εγγεγραμμένα με διαφορετικές πυκνότητες ενέργειας. Οι μεταβολές αυτές αναφέρονται σε μήκος κύματος $\lambda=633\text{nm}$



Διάγραμμα 5.5: Μεταβολή του δείκτη διάθλασης σε φράγματα περίθλασης Bragg και μεταβολές του δείκτη διάθλασης όπως υπολογίστηκαν με βάση την τεχνική Kramers-Kronig.

5.6 Συμπεράσματα

Από την εγγραφή φραγμάτων περίθλασης Bragg με ακτινοβολία Krf λείζερ 248nm-500fs/120fs/5ps σε φωσφορικά γυαλιά IOG-1 προέκυψαν τα εξής συμπεράσματα:

- Οι μεταβολές του δείκτη διάθλασης που υπολογιστήκαν από τις μετρήσεις της ικανότητας απόδοσης σκέδασης είναι της τάξης των $5 \cdot 10^{-5}$ και είναι μικρότερες από αυτές που υπολογίστηκαν με βάση το μοντέλο των χρωματικών κέντρων.
- Οι διαφορές αυτές αποδίδονται στην συμμετοχή επιπλέον μηχανισμών, πέρα από τη δημιουργία χρωματικών κέντρων στο υλικό. Πιθανότατα ο μηχανισμός αυτός να οδηγεί σε δομικές αλλαγές της φωσφορικής υαλώδους μήτρας που σχετίζονται με φαινόμενα μεταβολής του όγκου. Το συμπέρασμα αυτό ενισχύεται από την παρατήρηση της αύξησης της σκληρότητας της υαλώδους μήτρας των ακτινοβολημένων δειγμάτων.

Αναφορές

1. Hill, Malo, Bilodeau, D. C. Johnson, and J. Albert, “Bragg gratings fabricated in monomode photosensitive optical fiber by UV exposure through a phase mask”, *Applied Physics Letters* 62, p.1035-1037, (1993)
2. Buchwald Kristian (2007) “Fused Silica Transmission Gratings”, *White Paper* (available through www.ibsen-photonics.dk)
3. Othonos , Kali, “Fiber Bragg gratings”, *Artech House Inc., London*, (1999)
4. Kogelnig, *Coupled Wave Theory for Thick Hologram Gratings*, *The Bell System Technical Journal*, 48, 2909 (1969)
5. Smith, *Holographic Recording Materials* 20, *Springer-Verlag*(1977)
6. Pissadakis, Ikiades, Anna, Sheridan, J.S. Wilkinson, *High Photosensitivity of ion-exchanged Er-doped Phosphate Glass Using 248nm Excimer Laser Radiation*, *Opt. Express*, 12, 3131-3136 (2004)
7. Yliemi, Honkanen, Ianoul, Laronche, Albert, *J.Opt. Soc. Am. B* 23,2470-2478(2006)
8. Pappas, Pissadakis, “Periodic nanostructuring of Er/Yb-codoped IOG1 phosphate glass by using ultraviolet laser-assisted selective chemical etching”, *J. of Appl. Phys.*100, 114308, (2006).
9. Limberger, Fonjallaz, Salathe, Cochet, “Compaction- and photoelastic-induced index changes in fiber Bragg gratings”, *Appl.Phys. Lett.*68, 3069-30721,(1996)
10. Christos Papas, *Fabrication of 1d and 2d relief Bragg Reflectors in rare earth doped Phosphate Glass by employing Holographic Laser induced structural modification*, *Masterthesis, University of Crete- Physics Department, Herakleion* 2006.

ΚΕΦΑΛΑΙΟΙ VI

ΦΩΤΟΕΥΑΙΣΘΗΣΙΑ ΦΩΣΦΟΡΙΚΗΣ ΥΑΛΩΔΟΥΣ ΜΗΤΡΑΣ ΣΕ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ ΛΕΙΖΕΡ ΣΤΑ 193nm-10ns

Στο παρόν κεφάλαιο μελετάται η φωτοευαισθησία φωσφορικής υαλώδους μήτρας IOG-1 σε ακτινοβολία λέιζερ στα 193nm και διάρκειας παλμών 10ns. Ανάλογες μελέτες έχουν γίνει στο παρελθόν σε φωσφορική υαλώδη μήτρα με ακτινοβολία excimer λέιζερ στα 193nm από την Yliniemi [2]. Η συγκεκριμένη έρευνα έρχεται να συμπληρώσει τα αποτελέσματα Yliniemi. Γνωρίζοντας ότι η έκθεση της φωσφορικής υαλώδους IOG-1 σε υπεριώδη ακτινοβολία λέιζερ στα 193nm προκαλεί δομικές αλλαγές της υαλώδους μήτρας, δόθηκε έμφαση στο εάν και σε τι βαθμό οι αλλαγές αυτές επηρεάζουν τις μηχανικές ιδιότητες του υλικού. Συγκεκριμένα μελετήθηκε η εξάρτηση της σκληρότητας Knoop του υλικού από συνολική ενέργεια με την οποία ακτινοβολήθηκε η υαλώδης μήτρα. Από τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις μεταβολές της σκληρότητας και εφαρμόζοντας το μοντέλο του Marshall [7] υπολογίστηκαν οι μεταβολές του μέτρου ελαστικότητας του υλικού. Τα αποτελέσματα έχουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον, επίσης και πρακτική αξία σε βιοιατρικές εφαρμογές που χρησιμοποιούνται φωσφορικά γυαλιά όπως στην οδοντιατρική, σε τεχνολογία τεχνικών πρόσθετων οστών, και όπου οι μεταβολές των μηχανικών τους ιδιοτήτων των γυαλιών έχουν ιδιαίτερη σημασία [10], [11].

6.1 Φασματικές Μεταβολές

Με σκοπό να διερευνηθεί ποιος είναι ο μηχανισμός φωτοευαισθησίας που επικρατεί κατά την ακτινοβολία του υλικού σε excimer ακτινοβολία λέιζερ στα 193nm, μελετήθηκαν αρχικά οι φωτοεισαγόμενες μεταβολές λόγω δημιουργίας χρωματικών κέντρων στο υαλώδες πλέγμα. Για το λόγο αυτό μελετήθηκαν τα φάσματα απορρόφησης που προέκυψαν από την ακτινοβολία δειγμάτων με πυκνότητες ενέργειας μεταξύ $17\text{mJ}/\text{cm}^2$ και $164\text{mJ}/\text{cm}^2$, και συνολικό αριθμό παλμών ίσο με 108000. Η συχνότητα του λέιζερ ήταν ρυθμισμένη στα 100Hz.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για τον υπολογισμό του συντελεστή απορρόφησης και των μεταβολών του δείκτη διάθλασης είναι η ίδια με αυτή που περιγράφεται στη παράγραφο 4.3. Αφού μετρήθηκαν η διαπερατότητα και τα βάθη διείσδυσης της ακτινοβολίας των φωτοβολημένων δειγμάτων (Σχήμα 6.1), υπολογίστηκαν οι μεταβολές του συντελεστή απορρόφησης υλικού (Διάγραμμα 6.1).



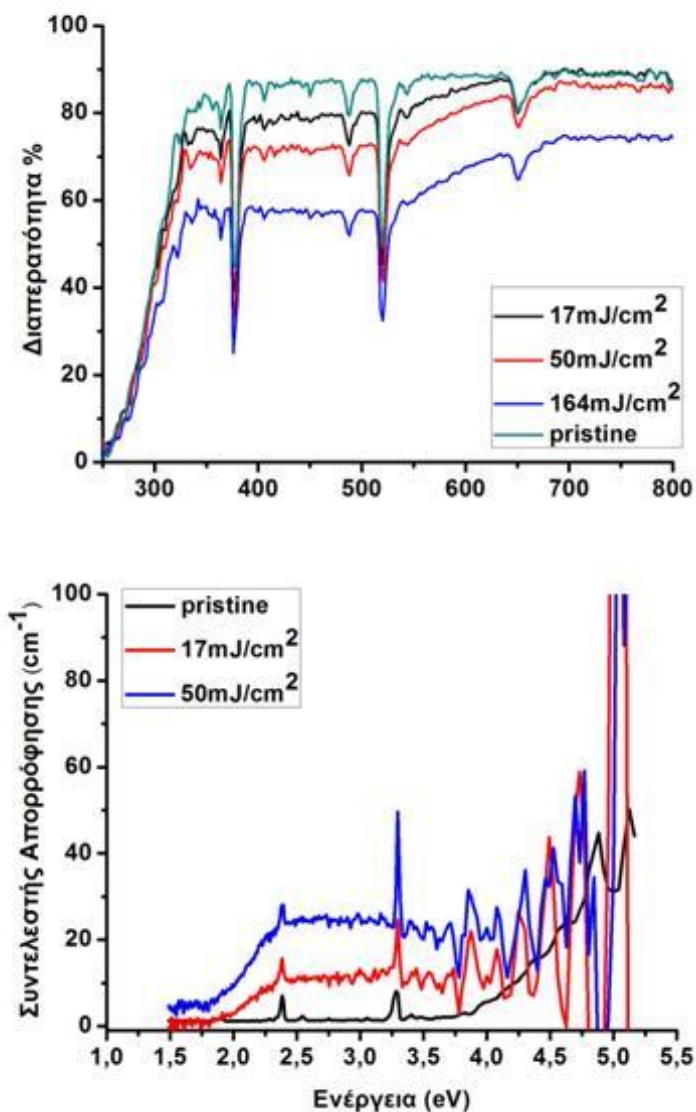
Σχήμα 6.1: Φωτογραφίες της εγκάρσιας διατομής των εκτεθειμένων δειγμάτων. Η φωτογραφία αντιστοιχεί σε δείγμα που έχει ακτινοβοληθεί με 108000 παλμούς και πυκνότητα ενέργειας $17\text{mJ}/\text{cm}^2$ και $160\text{mJ}/\text{cm}^2$ αντίστοιχα. Το βάθος διείσδυσης της ακτινοβολίας στην φωτογραφία μετρήθηκε $93\mu\text{m}$

Μία πρώτη διαπίστωση που προκύπτει από τις φωτογραφίες των ακτινοβολημένων δειγμάτων, είναι ότι οι χρωματικές αλλαγές των δειγμάτων που φωτοβολήθηκαν με ακτινοβολία λέιζερ στα 193nm - 10fs , είναι λιγότερο έντονες σε σχέση με τις χρωματικές μεταβολές που παρατηρήθηκαν σε δείγματα που ακτινοβολήθηκαν με λέιζερ στα 248nm και παλμούς femtosecond. Η παρατήρηση αυτή οδηγεί άμεσα στο συμπέρασμα οι συγκεντρώσεις των κέντρων οπών που δημιουργήθηκαν λόγω ακτινοβολήσεως με λέιζερ στα 193nm είναι σίγουρα μικρότερη σε σχέση με τις συγκεντρώσεις που προέκυψαν από την ακτινοβολήση με 248nm .

Επίσης από τη χρωματική ανάλυση των δειγμάτων, υπολογίστηκαν τα βάθη διείσδυσης και οι τιμές τους είναι $76\mu\text{m}$ και $93\mu\text{m}$ για δείγματα εκτεθειμένα με $17\text{mJ}/\text{cm}^2$ και $160\text{mJ}/\text{cm}^2$ αντίστοιχα. Το αποτέλεσμα αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι οι οποίες μεταβολές επέρχονται στη υαλώδη μήτρα είναι επιφανειακές. Το αποτέλεσμα αυτό ήταν αναμενόμενο λόγω της ισχυρής απορρόφησης που παρουσιάζει το υλικό στα 193nm .

Τέλος τα φάσματα απορρόφησης των ακτινοβολημένων δειγμάτων παρουσιάζουν μεταβολές σε σχέση με το μη ακτινοβολημένο δείγμα (Διάγραμμα 6.1), οι οποίες αποδίδονται στην δημιουργία κέντρων απορρόφησης. Ωστόσο λόγω του υψηλού θορύβου των φασμάτων απορρόφησης, δεν ήταν δυνατή ταυτοποίηση αυτών των κέντρων, μέσω της ανάλυσης σε γκαουσιανές ζώνες. Ωστόσο συγκριτικά με τις μεταβολές που παρουσιάζουν τα δείγματα που εκτέθηκαν σε ακτινοβολία λέιζερ

248nm και διάρκειας παλμών femtosecond, οι αλλαγές που παρατηρούνται είναι σαφώς ασθενέστερες.

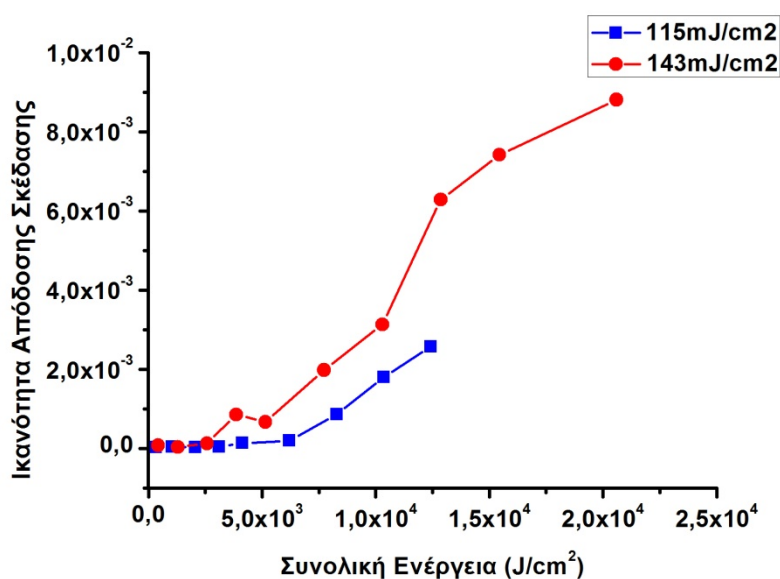


Διάγραμμα 6.1 : Μεταβολή του συντελεστή απορρόφησης δειγμάτων ακτινοβολημένων με excimer laser στα 193nm και με συνολικό αριθμό παλμών ίσο με 108000.

6.2 Εγγραφή φραγμάτων περίθλασης Bragg με υπεριώδη ακτινοβολία στα 193nm

Για την περαιτέρω μελέτη της φωτοευαισθησίας σε ακτινοβολία λέιζερ στα 193nm, πραγματοποιήθηκε η εγγραφή φραγμάτων περίθλασης Bragg, με τη μέθοδο της μάσκας φάσης. Η μάσκα που χρησιμοποιήθηκε είχε περίοδο 1070nm και οι πυκνότητες ενέργειας ανά παλμό με τις οποίες εκτέθηκε το κάθε δείγμα ήταν 115mJ/cm^2 και 143mJ/cm^2 . Η συχνότητα του λέιζερ ήταν ρυθμισμένη στα 100Hz, και οι χρόνοι έκθεσης κυμαίνονταν μεταξύ 0.5min και 18min.

Οι μετρήσεις της ικανότητας απόδοσης σκέδασης πραγματοποιήθηκαν με ένα λέιζερ He-Ne στα 633nm και φαίνονται στο διάγραμμα 5.2.



Διάγραμμα 6.2: Απόδοση της ικανότητας σκέδασης φραγμάτων περίθλασης Bragg στα 633nm συναρτήσει της συνολικής πυκνότητας ενέργειας με την οποία ακτινοβολήθηκε το κάθε δείγμα. Τα φράγματα περίθλασης εγγράφηκαν με excimer laser στα 193nm/10ns.

Από τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο διάγραμμα 6.2, προκύπτει ότι η ικανότητα απόδοσης σκέδασης των φραγμάτων περίθλασης που εγγράφηκαν με συνολικές πυκνότητες ενέργειας έως και 5kJ/cm^2 είναι της τάξης 10^{-4} , ενώ τα

φράγματα περίθλασης που εγγράφηκαν με συνολικές πυκνότητες ενέργειας $20\text{kJ}/\text{cm}^2$ παρουσιάζουν ικανότητα απόδοσης σκέδασης που φτάνει έως και $8,8 \cdot 10^{-3}$.

Με βάση μελέτες φωτοευαισθησίας που έχουν γίνει στο ίδιο φωσφορικό γυαλί χωρίς προσμίξεις Yb/Er στα $193\text{nm}/14\text{ns}$, προκύπτει ότι το υαλώδες πλέγμα του υλικού διαστέλλεται [2]. Η διαστολή αυτή οφείλεται σε δομικές μεταβολές του υαλώδους πλέγματος λόγω της ακτινοβόλησης. Συγκεκριμένα αποδίδονται στον αποπολυμερισμό του υαλώδους πλέγματος και σε αύξηση του λόγου $(\text{PO}_2)/(\text{POP})$ [2].

6.3 Σκληρότητα Knoop (HK)

Προκειμένου να διερευνηθεί εάν οι επιφερόμενες δομικές μεταβολές, λόγω της φωτοβόλησης του υαλώδους πλέγματος φωσφορικής υαλώδους μήτρας με ακτινοβολία λέιζερ στα 193nm επιφέρουν και μεταβολές στις μηχανικές ιδιότητες, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις της σκληρότητας των ακτινοβολημένων δειγμάτων. Πριν παρατεθούν τα αποτελέσματα ακολουθεί μία σύντομη θεωρητική ανάλυση της μηχανικής ιδιότητας της σκληρότητας ενός υλικού.

Η σκληρότητα HK, είναι μία σημαντική παράμετρος για τον προσδιορισμό των μηχανικών ιδιοτήτων ενός υλικού και αφορά την αντοχή του υλικού σε επιφανειακές αλλοιώσεις από τριβή με άλλα υλικά καθώς και την αντοχή του σε θραύση που προκαλείται από κρούση.

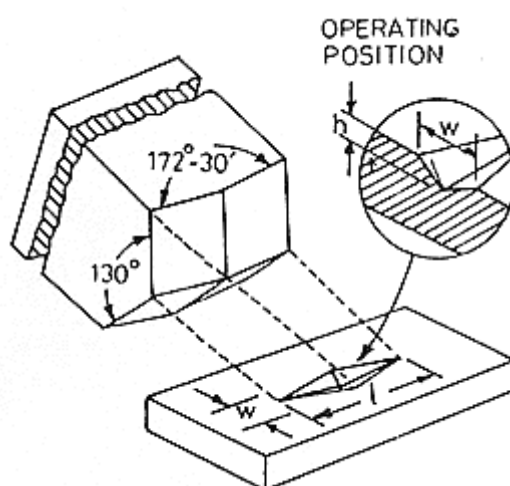
Υπάρχουν διάφοροι τύποι εργαστηριακών δοκιμών για τον προσδιορισμό της σκληρότητας, κρυσταλλικών, άμορφων ή μεταλλικών στερεών. Όλες οι μέθοδοι βασίζονται στη μέτρηση κάποιας παραμέτρου, όπως π.χ διάμετρος, πλευρά, της παραμόρφωσης που προκαλεί επί του υλικού η έμπηξη σκληρών προτύπων αντικειμένων (π.χ χαλύβδινη σφαίρα, αδαμάντινη πυραμίδα), συγκεκριμένου φορτίου και για συγκεκριμένο χρόνο. Ανάλογα με τη μέθοδο που χρησιμοποιείται για τις μετρήσεις, προκύπτει και διαφορετικός αριθμός σκληρότητας. Δύο ευρέως διαδομένες μέθοδοι για την μέτρηση του αριθμού σκληρότητας κεραμικών και γυαλιών είναι η Vickers και η Knoop.

Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό της σκληρότητας των δειγμάτων εφαρμόσαμε την μέθοδο Knoop. Η μέθοδος αυτή είναι κατάλληλη για την

μέτρηση του αριθμού σκληρότητας ευθραύστων υλικών και αυτό διότι δίνει τη δυνατότητα να χρησιμοποιήσει κανείς μικρά φόρτια, τα οποία ωστόσο αφήνουν ένα μετρήσιμο με αρκετή ακρίβεια αποτύπωμα. Το πρότυπο αντικείμενο είναι μία αδαμάντινη πυραμίδα συγκεκριμένης γεωμετρίας (Σχήμα 6.2) η οποία μετά την έμπηξη στο υλικό, για χρόνους που κυμαίνονται από 5sec έως 50sec, αφήνει ένα αποτύπωμα σε σχήμα ρόμβου. Τα φορτία με τα οποία μπορεί να πραγματοποιηθεί η παραπάνω διαδικασία κυμαίνονται μεταξύ 25gf και 2kgf. Το μήκος του ρόμβου που αποτυπώνεται είναι προσεγγιστικά 7.114 φορές μεγαλύτερο από το πλάτος, και το βάθος είναι το 1/30 του μήκους. Με βάση αυτά τα δεδομένα το εμβαδόν του αποτυπώματος μπορεί να υπολογιστεί μετρώντας το μήκος του ρόμβου. Η μέτρηση πραγματοποιείται με την βοήθεια οπτικού μικροσκοπίου. Τελικά ο αριθμός της σκληρότητας Κnoop υπολογίζεται από τη σχέση 6.1.

$$HK = \frac{\text{φορτίο (kgf)}}{\text{εμβαδόν αποτυπώματος (mm}^2\text{)}} = \frac{P}{C_p L^2} \quad (6.1)$$

Όπου P το φορτίο σε kgf, L το μήκος του ρόμβου σε mm και C_p μία σταθερά που σχετίζεται με τη γεωμετρία της πυραμίδας και ιδανικά παίρνει τη τιμή 0,070279.



Σχήμα 6.2 : Πρότυπο αντικείμενο και το αποτύπωμα του που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του αριθμού σκληρότητας Κnoop [12].

6.4 Προσδιορισμός Μεταβολών στην σκληρότητα Κποορ Φωσφορικής Υαλώδους Μήτρας λόγω Φωτοβόλησης

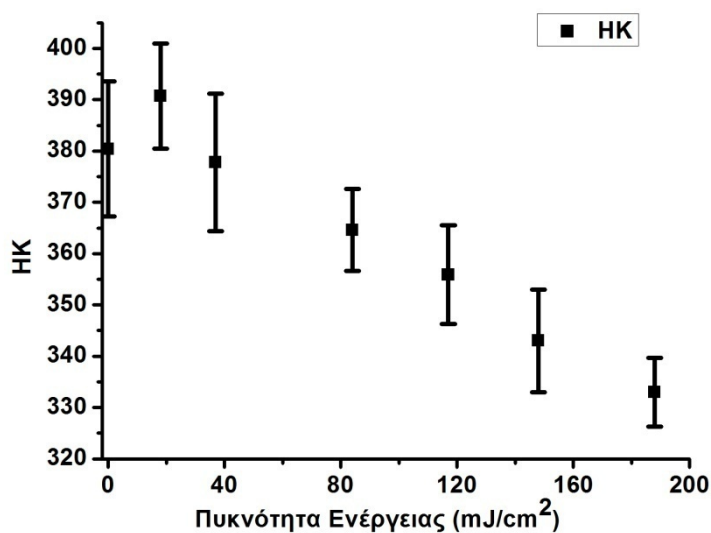
Προκειμένου να ελεγχθεί εάν η φωτοβόληση της υαλώδους μήτρας σε ακτινοβολία excimer λέιζερ στα 193nm/10ns, μπορεί να επιφέρει μεταβολές στις μηχανικές ιδιότητες του υλικού, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις της σκληρότητας Κποορ. Τα δείγματα τα οποία μελετηθήκαν είχαν φωτοβοληθεί με διαφορετικές πυκνότητες ενέργειας και διαφορετικό αριθμό παλμών. Κατά τη διάρκεια της ακτινοβόλησης η συχνότητα του λέιζερ ήταν σταθερή στα 50Hz.

Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις της σκληρότητας είναι ένα Matsuzawa, MXT70. Το όργανο αυτό παρέχει την δυνατότητα μετρήσεων σκληρότητας Κποορ και Vickers. Τα φορτία που διαθέτει είναι μεταξύ 25gf και 2kgf. Επίσης υπάρχει η δυνατότητα επιλογής του χρόνου έμπηξης. Για τις μετρήσεις σκληρότητας Κποορ, μετριέται με τη βοήθεια ενός ενσωματωμένου στο όργανο οπτικού μικροσκοπίου, το μήκος του ρόμβου που αποτυπώνεται στο υλικό .

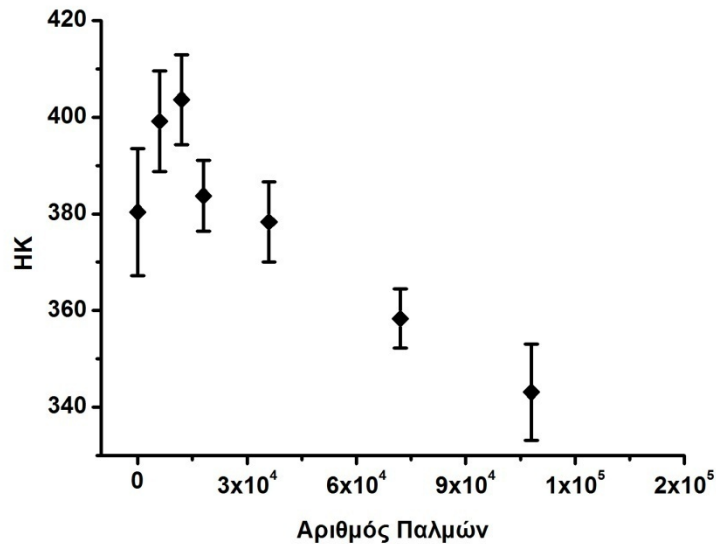
Τα φορτία που χρησιμοποιήθηκαν στις μετρήσεις ήταν 50gf, με χρόνο έμπηξης 20sec. Το κριτήριο για την επιλογή των φορτίων ήταν το όριο θραύσης του υάλου. Το εμβαδόν των εκτεθειμένων στην ακτινοβολία λέιζερ περιοχών ήταν περίπου 1.8mm^2 , αρκετά μεγάλο ώστε να πραγματοποιηθούν 15 με 20 μετρήσεις στις κεντρικές περιοχές των ακτινοβολημένων περιοχών, αποφεύγοντας έτσι τις ακραίες περιοχές, όπου η φωτοβόληση έχει μερικό αποτέλεσμα. Ο λόγος που πραγματοποιήθηκε μεγάλος αριθμός μετρήσεων για το κάθε δείγμα, ήταν προκειμένου να ελαχιστοποιηθούν τα στατιστικά σφάλματα λόγω ανομοιομορφιών που υπάρχουν στην επιφάνεια του γυαλιού. Οι ανομοιομορφίες αυτές προκύπτουν τόσο από την ίδια τη φύση του γυαλιού, αλλά και λόγω της φωτοβόλησης του, εάν η δέσμη του λέιζερ δεν είναι ομοιόμορφη. Επίσης για να είναι σωστό το αποτέλεσμα, όταν πραγματοποιεί κανείς μετρήσεις σε λεπτά στρώματα, δεν πρέπει το πάχος του αποτυπώματος να ξεπερνάει τα 3/4 του πάχους του στρώματος. Στις μετρήσεις που έγιναν μία μέση τιμή βάθους είναι στα $1.40\mu\text{m}$. Από μετρήσεις των βαθών διείσδυσης της ακτινοβολίας για δύο δείγματα εκτεθειμένα με δύο ακραίες τιμές πυκνότητας ενέργειας, $17\text{mJ}/\text{cm}^2$ και $160\text{mJ}/\text{cm}^2$ η συνθήκη αυτή ικανοποιείται (τα βάθη προέκυψαν $93\mu\text{m}$ και $76\mu\text{m}$

αντίστοιχα). Ωστόσο εάν η σκληρότητα δεν μεταβάλλεται με βάση τα χρωματικά κέντρα, άλλα οφείλεται σε κάποιον άλλο μηχανισμό, τότε το συγκεκριμένο βάθος και κατά επέκταση ο λόγος αυτός μας είναι άγνωστος.

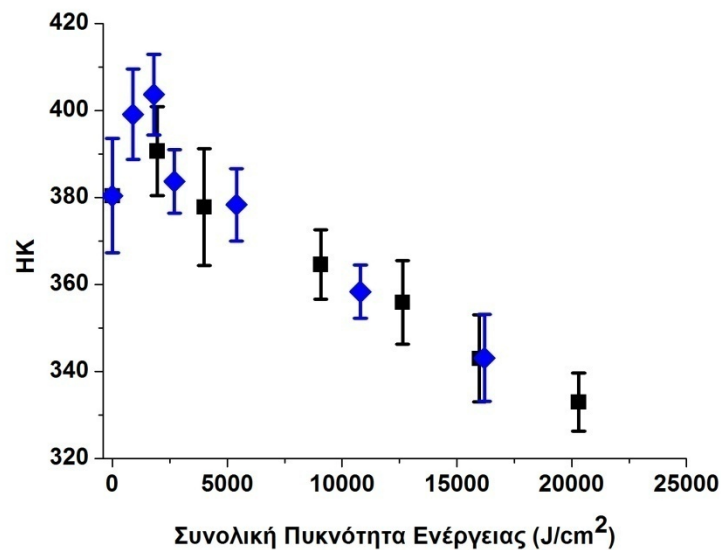
Αρχικά πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις για δείγματα που έχουν εκτεθεί σε διαφορετικές πυκνότητες ενέργειας ανά παλμό, αλλά ίδιο αριθμό παλμών (Διάγραμμα 6.3). Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σε δείγματα που έχουν εκτεθεί με πυκνότητα ενέργειας $150\text{mJ}/\text{cm}^2$ ανά παλμό, αλλά διαφορετικό αριθμό παλμών (Διάγραμμα 6.4). Τέλος φαίνεται η μεταβολή της σκληρότητας συναρτήσει της συνολικής ενέργειας ανά κυβικό εκατοστό ((συνολικός αριθμός παλμών) \times (πυκνότητα ενέργειας/παλμό)) που έχει εναποτεθεί στο κάθε δείγμα (Διάγραμμα 6.5).



Διάγραμμα 6.3: Μεταβολή της σκληρότητας HK για δείγματα εκτεθειμένα με διαφορετικές πυκνότητες ενέργειας ανά παλμό και ακτινοβολία 193nm. Ο συνολικός αριθμός παλμών με τον οποίον φωτοβολήθηκαν όλα τα δείγματα είναι 108000.



Διάγραμμα 6.4: Μεταβολή της σκληρότητας HK συναρτήσει του συνολικού αριθμού παλμών για δείγματα φωτοβολήθηκαν με παλμούς πυκνότητα ενέργειας ίση με $150\text{mJ}/\text{cm}^2$



Διάγραμμα 6.5: Μεταβολή της σκληρότητας HK συναρτήσει της συνολικής ενέργειας που έχει εναποτεθεί στα δείγματα. Τα σημεία που απεικονίζονται με ρόμβους αντιστοιχούν σε δείγματα που υποστεί φωτοβολήση με διαφορετικές πυκνότητες ενέργειας, ενώ οι κύβοι σε δείγματα που έχουν υποστεί ακτινοβολήση με ίδια πυκνότητα ενέργειας και ίση με $150\text{mJ}/\text{cm}^2$.

Η σκληρότητα του γυαλιού πριν εκτεθεί βρέθηκε 380, η τιμή αυτή είναι πολύ κοντά σε αυτή που προβλέπει ο κατασκευαστής [3]. Από τα παραπάνω διαγράμματα φαίνεται ότι η μεταβολή στη σκληρότητα, χωρίζεται σε δύο περιοχές. Μια αρχική όπου

παρατηρείται μία άνοδος στην σκληρότητα του γυαλιού κατά 5%, και μία δεύτερη όπου ακλουθεί μία σταδιακή πτώση της σκληρότητας καθώς αυξάνεται ο αριθμός των συνολικών παλμών που προσέπεσαν στο δείγμα. Η πτώση αυτή φτάνει μέχρι τη τιμή των 330. Παρατηρούμε επίσης ότι στη δεύτερη περιοχή υπάρχει μία γραμμική σχέση μεταξύ της πτώσης στη σκληρότητα και στην συνολική προσπίπτουσα ενέργεια χωρίς το φαινόμενο να φτάνει σε κορεσμό [4].

Με βάση την ανάλυση της φωτοευαισθησίας που προηγήθηκε υποθέτουμε ότι η πτώση της σκληρότητας οφείλεται στην διαστολή του όγκου της υαλώδους μήτρας όταν εκτίθεται παρατεταμένα ή σε μεγάλες πυκνότητες ενέργειας ανά παλμό [4].

Από την αρχική αύξηση της σκληρότητας φαίνεται ότι το πλέγμα αναδιατάσσεται σε μία πυκνή δομή ίσως οφείλεται στην εξάντληση ατελειών που σχετίζονται με μη κοινά οξυγόνα [6], [4], ενώ η παρατεταμένη ακτινοβολία του οδηγεί σε δομική χαλάρωση του υαλώδους πλέγματος.

6.5 Προσδιορισμός των Μεταβολών του μέτρου Ελαστικότητας Όγκου Φωσφορικής Υαλώδους Μήτρας λόγω Φωτοβόλησης

Χρησιμοποιώντας τις μετρήσεις της σκληρότητας και εφαρμόζοντας την μέθοδο που ανέπτυξε ο Marshall et. al [7], υπολογίστηκε το μέτρο ελαστικότητας φωσφορικής υαλώδους μήτρας μετά από φωτοβόληση σε ακτινοβολία excimer λέιζερ στα 193nm-10ns.

Η μέθοδος Marshall εφαρμόζεται για τον υπολογισμό μετρήσεων ελαστικότητας από μετρήσεις σκληρότητας Knoop ενός υλικού. Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην μέτρηση της ελαστικής ανάκαμψης της μικρής διαμέτρου του αποτυπώματος Knoop (Σχήμα 6.3). Ο λόγος της μεγάλης προς τη μικρή διάμετρο a/b ορίζεται από την γεωμετρία της πυραμίδας έμπηξης, και κατά τη διάρκεια που ασκείται φορτίο στο υλικό ισούται με $a/b=7.11$, όπου a η μεγάλη διάμετρος και b η μικρή.



Σχήμα 6.3: Εικόνα SEM αποτυπώματος Κνοορ σε γυαλί IOG-1

Όταν όμως το ασκούμενο φορτίο απομακρύνεται, λόγω της ελαστικής ανάκαμψης του υλικού ο λόγος αυτός αλλάζει. Η ανάκαμψη αυτή εξαρτάται από λόγο της σκληρότητας προς το μέτρο ελαστικότητας. Όσο μεγαλύτερος ο λόγος τόσο μεγαλύτερη θα είναι η ανάκαμψη του υλικού. Τελικά από τον υπολογισμό της τιμής του λόγου a'/b' , λόγω της ανάκαμψης, μπορεί κανείς να προσδιορίσει το λόγο H/E μέσω της σχέσης 6.3

$$\frac{b'}{a'} \approx \frac{b'}{a} = \frac{b}{a} - \alpha \frac{H}{E} \quad (6.3)$$

Θεωρείται ότι η μεταβολή του μήκους της μεγάλης διαμέτρου είναι αμελητέα και άρα $a' = a$. Ο όρος α ισούται με την κλίση της καμπύλης λόγου $\frac{b'}{a}$ συναρτήσεως του

λόγου $\frac{H}{E}$. Από πειραματικές μετρήσεις αυτών των ποσοτήτων $\frac{b'}{a}$ και $\frac{H}{E}$ σε διάφορα

υλικά η τιμή του όρου α έχει προκύψει ίση με 0.45 (Διάγραμμα 6.6)

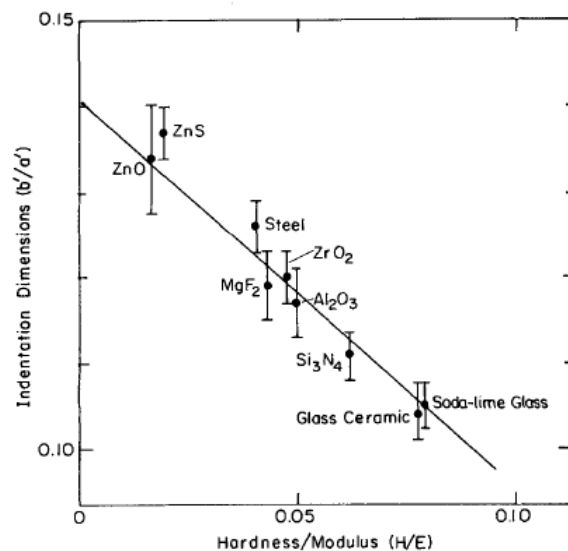
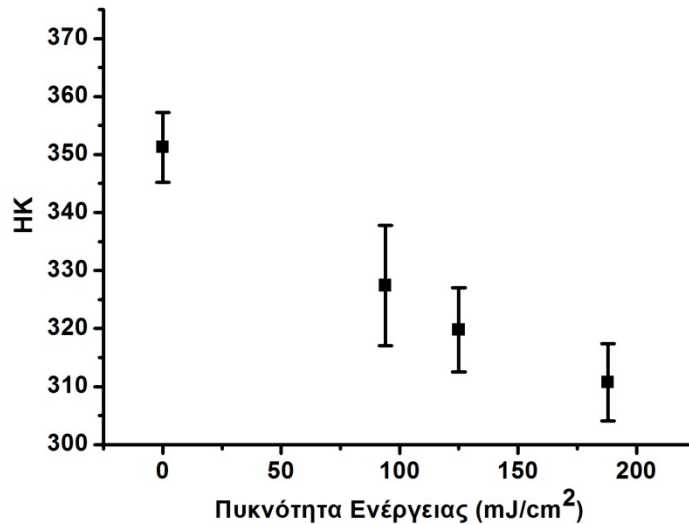


Fig. 2. Variation of residual Knoop impression dimensions with hardness-to-modulus ratio; indenter load 10–100 N.

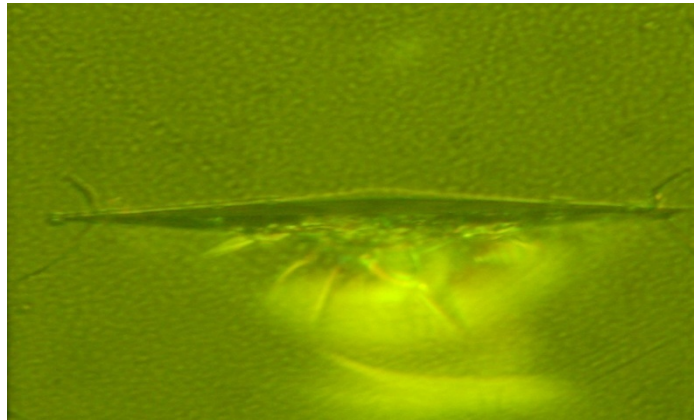
Διάγραμμα 6.6: Μεταβολές των διαστάσεων του αποτυπώματος Knoop b/a συναρτήσει του λόγου H/E [7].

Για την εφαρμογή της μεθόδου Marshall οι μετρήσεις σκληρότητας σε εκτεθειμένα δείγματα επαναλήφθηκαν, αυτή τη φορά χρησιμοποιώντας φορτία 200gf. Μεγαλύτερα φορτία οδηγούν σε μεγαλύτερο αποτύπωμα στο υλικό, με αποτελέσματα να μειώνονται τα στατιστικά σφάλματά της μέτρηση της διάστασης b του σχηματιζόμενου ρόμβου. Όλα τα δείγματα τα οποία μετρήθηκαν είχαν εκτεθεί με 108000 παλμούς ακτινοβολίας λέιζερ στα 193nm/10ns. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις μεταβολές της σκληρότητας συναρτήσει της πυκνότητας ενέργειας απεικονίζονται στο διάγραμμα 6.7. Από το διάγραμμα 6.7 φαίνεται ότι οι μετρήσεις που έγιναν με φορτίο 200gf παρουσιάζουν μία μεγαλύτερη πτώση στη σκληρότητας σε σχέση με αυτές που έγιναν με φορτίο 50gf. Η διαφορά αυτή δεν οφείλεται σε σφάλματα των μετρήσεων, και είναι αναμενόμενη όταν αυξάνει κανείς το φορτίο που χρησιμοποιεί στις μετρήσεις.

Μετρήσεις σκληρότητας για δείγματα εκτεθειμένα με μικρότερες πυκνότητες ενεργείας ανά παλμό, δεν ήταν αδύνατον να γίνουν, διότι μετά την έμπηξη τα δείγματα παρουσίαζαν ρωγμές, σε ποσοστό $\approx 90\%$, που καθιστούσαν τη λήψη αξιόπιστων μετρήσεων αδύνατη (Σχήμα 6.4). Αντίστοιχες ρωγμές παρατηρήθηκαν και σε γυαλί που δεν είχε υποστεί ακτινοβόληση, αλλά σε μικρότερο ποσοστό $\approx 50\%$, τέλος παρόμοιο φαινόμενο σε ποσοστό $\approx 10\%$, παρατηρήθηκε και για δείγματα ακτινοβολημένα με μεγαλύτερη ενέργεια. Αυτή η παρατήρηση οδηγεί στο συμπέρασμα ότι ανάλογα με τις συνθήκες έκθεσης, αλλάζει η δυσθραυστότητα του γυαλιού [8].



Διάγραμμα 6.7: Μεταβολή της σκληρότητας συνάρτηση της πυκνότητας ενέργειας ανά παλμό. Ο συνολικός αριθμός με τον οποίο εκτέθηκε το κάθε δείγμα είναι 108000. Το φορτίο που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις σκληρότητας ισούται με 200gf.



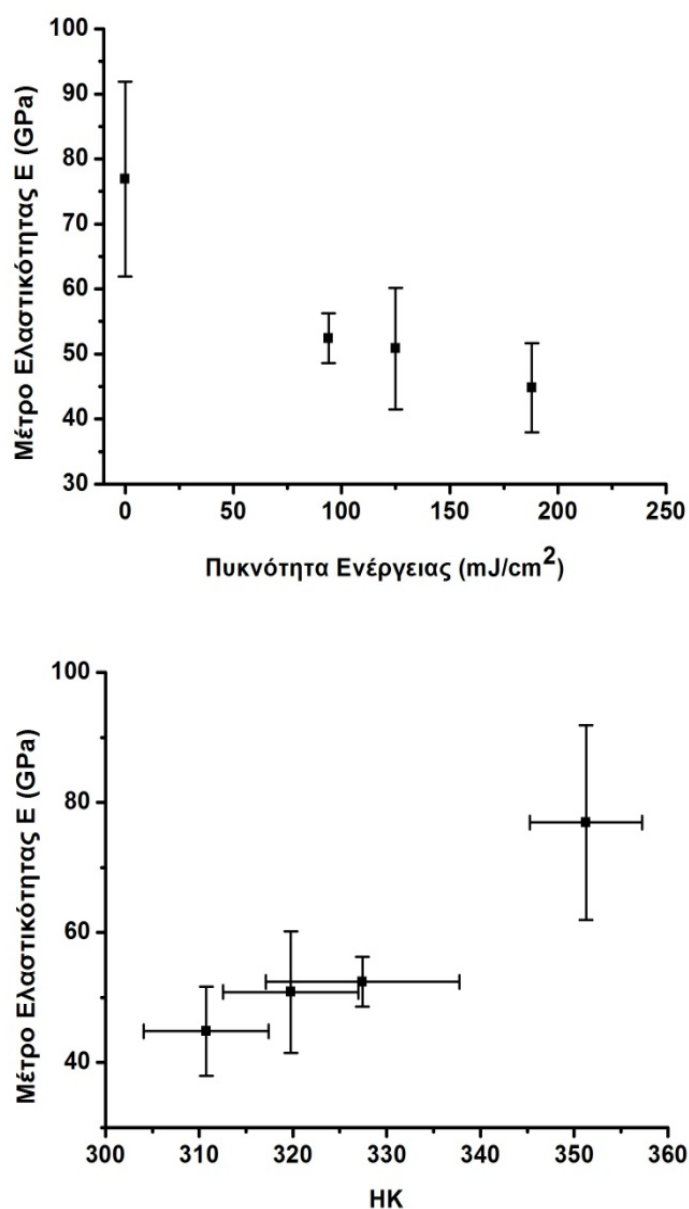
Σχήμα 6.4: Αποτύπωμα μετά από έμπηξη φορτίου 200gf σε δείγμα που είχε υποστεί ακτινοβολή με παλμούς πυκνότητας ενέργειας ίση με 17mJ/cm²

Μετρώντας τις διαστάσεις a και b , των αποτυπωμάτων και εφαρμόζοντας τη θεωρία του Marshall προέκυψε η τιμή του μέτρου ελαστικότητας συναρτήσει της πυκνότητας ενέργειας (Διάγραμμα 6.7).

Όμως φαίνεται από το διάγραμμα το μέτρο ελαστικότητας της υαλώδους μήτρα πριν ακτινοβοληθεί ισούται με 76.9GPa. Η τιμή αυτή είναι αρκετά μεγαλύτερη από αυτή που προβλέπει ο κατασκευαστής για το IOG-1 (61.23GPa) [13]. Για το λόγο αυτό τα

δεδομένα που προέκυψαν έχουν κυρίως συγκριτικό χαρακτήρα, και δεν αποτελούν τις πραγματικές τιμές των μέτρων ελαστικότητας.

Από το διάγραμμα παρατηρείται μείωση του μέτρου ελαστικότητας με την πυκνότητα ενέργειας της ακτινοβολίας. Η παρατήρηση αυτή επιβεβαιώνει την υπόθεση ότι κατά την ακτινοβολία της υαλώδους μήτρας με ακτινοβολία λείζερ στα 193nm συμβαίνουν δομικές αλλαγές στο πλέγμα οι οποίες σχετίζονται με δομική χαλάρωση του υαλώδους πλέγματος και αύξηση του όγκου της υαλώδους μήτρας.



Σχήμα 6.7: Μεταβολές του μέτρου ελαστικότητας συνάρτηση της πυκνότητας ενέργειας ανά παλμό και της σκληρότητας HK.

6.6 Συμπεράσματα

Από την μελέτη της φωτοευαισθησίας φωσφορικής υαλώδους μήτρας σε ακτινοβολία excimer λέιζερ στα 193nm-10ns προέκυψαν τα εξής συμπεράσματα:

- Παρατηρήθηκε μία σταδιακή πτώση σκληρότητας του υαλώδους πλέγματος με την αύξηση της πυκνότητας ενέργειας της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Η μέγιστη πτώση που παρατηρήθηκε ήταν από HK=380 για μη εκτεθειμένο δείγμα σε HK=330 για δείγμα που είχε υποστεί ακτινοβόληση με συνολική πυκνότητα ενέργειας 20J/cm².
- Η μείωση αυτή στην σκληρότητα οφείλεται σε δομική χαλάρωση του υαλώδους πλέγματος και στην αναδιάταξη του σε μία δομή πιο αραιή.
- Εφαρμόζοντας την μέθοδο Marshall στα ακτινοβολημένα δείγματα όπου είχε μετρηθεί η σκληρότητα, υπολογίστηκαν οι μεταβολές του μέτρου ελαστικότητας του υλικού συναρτήσει της ενέργειας ακτινοβόλησης των δειγμάτων. Από τα αποτελέσματα προέκυψε ότι μείωση του μέτρου ελαστικότητας του υλικού μειώνεται καθώς αυξάνει η ενέργεια έκθεσης. Η παρατήρηση αυτή επιβεβαιώνει το προηγούμενο συμπέρασμα για αύξηση της πυκνότητας του υλικού.

Αναφορές

1. Pappas, Pissadakis, "Periodic Nanostructuring of Er/Yb-codoped IOG1 Phosphate Glass by using ultraviolet laser-assisted Selective Chemical Etching *J. Appl. Physics* 100, 114308, (2006).
2. Yliniemi, Honkanen, Ianoul, Laronche, Albert, Photosensitivity and volume gratings in phosphate glasses for rare earth doped ion exchanged optical waveguide lasers, *Journal of the Optical Society of America B* 23, 24702478 (2006).
3. Datasheets for Schott IOG1 glass
4. Michelakaki, Pissadakis, Atypical behaviour of the surface hardness and the elastic modulus of a phosphate glass matrix under 193 nm laser irradiation, *Appl. Phys. A*, (2008)
5. Ky, Limberger, Salathe, Cochet, Dong, "UV-irradiation induced stress and index changes during the growth of type-I and type-IIA fiber gratings," *Opt. Commun.* 225, 313-318 (2003)
6. Ebeling, Ehrt, Friedrich, *Opt. Mater.* 20, 101-111(2002)
7. Marshall, Noma, Evans, "A simple method for determining elastic-modulus to hardness ratios using Knoop Indentation Measurements" *Comm. Am Cer. Soc.*, C175/C176 (1982)
8. Smith, Borelli, Price, Allen, "Excimer laser-induced expansion in hydrogen-loaded silica," *Appl. Phys. Lett.* 78, 2452-2454 (2001)
9. Christos Papas, *Fabrication of 1d and 2d relief Bragg Reflectors in rare earth doped Phosphate Glass by employing Holographic Laser induced structural modification, Masterthesis, University of Crete- Physics Department, Herakleion 2006.*
10. Lopes, Monteiro, Santos, "Glass-reinforced hydroxyapatite composites: fracture toughness and hardness dependence on microstructural characteristics", *Biomaterials* Volume 20, Issue 21, November 1999, P. 2085-2090
11. Ensanya, Austin, Edmund, Campbell "Processing characterisation, and biocompatibility of zinc modified metaphosphate based glasses for biomedical applications", *J. of materials science, Materials in medicine* 2008;19(4):1669-79
12. www.istron.com, Company for Material Testing Solutions

ΚΕΦΑΛΑΙΟ VII

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα διπλώματικη εργασία μελετήθηκε η φωτοευαισθησία φωσφορικής υαλώδους μητρας IOG-1 έπειτα από έκθεση σε υπερβραχέους παλμούς υπεριώδους ακτινοβολίας λέιζερ. Συγκεκριμένα τα λέιζερ που χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη ήταν ένα KrF excimer λέιζερ στα 248 nm και χρονικής διάρκειας παλμών 120fs/500fs/5ps και ένα excimer laser στα 193nm και διάρκειας παλμού 10ns.

Αρχικά πραγματοποιηθήκαν φασματομετρικές μετρήσεις σε δείγματα που είχαν φωτοβληθεί με παλμούς μήκους κύματος στα 248nm και διάρκειας 120fs/500fs/5ps

Από τις μετρήσεις αυτές και εφαρμόζοντας την θεωρία των Davis και Mott, διαπιστώθηκε ότι το οπτικό χάσμα του υλικού μειώθηκε με τη ακτινοβολία του. Η μείωση αυτή αποδίδεται στη αύξηση της συγκέντρωσης των μη κοινών οξυγόνων είς βάρος των κοινών. Οι μεταβολές αυτές ενδεχομένως να οδηγούν σε δομική συμπύκνωση του υλικού, στην οποία οφείλεται και η μικρή αύξηση της σκληρότητας που παρατηρήθηκε μετά από μετρήσεις που πραγματοποιηθήκαν στα εκτεθειμένα με ακτινοβολία δείγματα. Από την ανάλυση των φασμάτων απορρόφησης σε γκαουσιανές ζώνες απορρόφησης, ταυτοποιήθηκαν τα δημιουργούμενα κέντρα οπών λόγω της ακτινοβολίας. Τα κέντρα αυτά σχετίζονται με δομές POHC, και παρουσιάζουν μέγιστο απορρόφησης στα 2.3eV και 2.9eV ενώ οι συγκεντρώσεις τους είναι της τάξης των 10^{17}cm^{-3} .

Οι μεταβολές του δείκτη διάθλασης λόγω δημιουργίας χρωματικών κέντρων υπολογίστηκαν με την τεχνική Kramers-Kronig και είναι τις τάξεις των 10^{-4} . Η γραμμική αύξηση της μεταβολής του δείκτη διάθλασης με την πυκνότητα ενέργειας, οδήγησε στο συμπέρασμα ότι ο μηχανισμός απορρόφησης ακτινοβολίας είναι μάλλον μονοφωτονικός.

Για τη περαιτέρω μελέτη της φωτοευαισθησίας σε ακτινοβολία λέιζερ στα 248nm πραγματοποιήθηκε εγγραφή φραγμάτων περίθλασης. Οι μεταβολές του δείκτη διάθλασης που υπολογίστηκαν από τις μετρήσεις της ικανότητας απόδοσης σκέδασης είναι της τάξης των $5 \cdot 10^{-5}$ και είναι μικρότερες από αυτές που υπολογίστηκαν με βάση το μοντέλο των χρωματικών κέντρων. Οι διαφορές αυτές αποδίδονται στην

συμμετοχή επιπλέον μηχανισμών, πέρα από τη δημιουργία χρωματικών κέντρων στη φωτοευαισθησία του υλικού. Πιθανότατα ο μηχανισμός αυτός να οδηγεί σε δομικές αλλαγές της φωσφορικής υαλώδους μήτρας που σχετίζονται με φαινόμενα μεταβολής του όγκου.

Τέλος μελετήθηκαν οι μηχανικές μεταβολές που προκαλούνται στο φωσφορικό πλέγμα λόγω έκθεσης σε ακτινοβολία excimer λέιζερ στα 193nm. Αυτό που παρατηρήθηκε ήταν μία σταδιακή πτώση της σκληρότητας του υαλώδους πλέγματος με την αύξηση της πυκνότητας ενέργειας της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Η μέγιστη πτώση που παρατηρήθηκε ήταν από $HK=380$ για μη εκτεθειμένο δείγμα σε $HK=330$ για δείγμα που είχε υποστεί ακτινοβολία με συνολική πυκνότητα ενέργειας $20J/cm^2$. Η μείωση αυτή στην σκληρότητα αποδόθηκε σε δομική χαλάρωση του υαλώδους πλέγματος και στην αναδιάταξη του σε μία δομή πιο αραιή. Οι μεταβολές αυτές οφείλονται στη μετατροπή κοινών οξυγόνων σε μη κοινά

Τέλος με την εφαρμογή της μεθόδου Marshall σε φωτοβολημένα δείγματα με ακτινοβολία στα λέιζερ στα 193nm, βρέθηκε ότι το μέτρο ελαστικότητας του υλικού μειώνεται καθώς αυξάνει η ενέργεια έκθεσης. Η παρατήρηση αυτή επιβεβαίωσε το προηγούμενο συμπέρασμα για αύξηση της πυκνότητας του υαλώδους πλέγματος.

Κατάλογος Δημοσιεύσεων:

1. S.Pissadakis and I.Michelakaki, Photosensitivity of the Er/Yb-codoped Schott IOG1 phosphate glass using 248nm, femtosecond and picosecond laser radiation, Laser Chemistry Volume 2008, Article ID 868767, 7 pages, doi:10.1155/2008/868767
2. I.Michelakaki, S.Pissadakis, Atypical behaviour of the surface hardness and the elastic modulus of a phosphate glass matrix under 193nm laser irradiation, Appl. Phys. A 95, pp. 453–456 (2009)

Πρακτικά Συνεδρίων:

I.Michelakaki, M.Livitzis, S.Pissadakis, Photosensitivity of Er/Yb-codoped Schott IOG1 phosphate glass using 248nm, 500fs laser radiation, CLEO-Europe 2007, CJ-22-TUE

