

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

Bakalářská práce

2020

Jakub Staněk

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Katedra obecné a anorganické chemie

Přímý zápis laserem do skel systému PbO-Ga₂O₃
Jakub Staněk

Bakalářská práce

2020

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2019/2020

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Jakub Staněk**
Osobní číslo: **C17022**
Studijní program: **B2802 Chemie a technická chemie**
Studijní obor: **Chemie a technická chemie**
Téma práce: **Přímý zápis laserem do skel systému PbO-Ga₂O₃**
Zadávající katedra: **Katedra obecné a anorganické chemie**

Zásady pro vypracování

1. Proveďte rešerši prací věnovaných foto-indukovaným jevům v oxidových sklech.
2. Syntetizujte minimálně tři různé skelné materiály daného systému.
3. Studujte tvorbu kráterů v tomto systému pomocí zaostřeného CW laseru o vlnové délce 447 nm.
4. Charakterizujte vzniklé krátery vhodnými technikami a určete prahovou intenzitu vzniku kráterů.
5. Korelujte a diskutujte vliv hrubosti materiálu a chemického složení.

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

Seznam doporučené literatury:

Dle pokynů vedoucího práce.

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Petr Knotek, Ph.D.**
Katedra obecné a anorganické chemie
Konzultant bakalářské práce: **Ing. Jan Smolík**
Katedra obecné a anorganické chemie
Datum zadání bakalářské práce: **28. února 2020**
Termín odevzdání bakalářské práce: **7. srpna 2020**

L.S.

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

prof. Ing. Zdeněk Černošek, CSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 25. února 2020

Prohlašuji:

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

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

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

V Pardubicích dne 14. 6. 2020

.....

Jakub Staněk

Poděkování:

Tímto bych rád poděkoval vedoucímu mé bakalářské práce Ing. Petrovi Knotkovi, Ph.D. za jeho cenné rady a připomínky, vedení, všestrannou pomoc, čas a v neposlední řadě za trpělivost při psaní této práce. Dále bych chtěl poděkovat svému konzultantovi Ing. Janu Smolíkovi za pomoc při práci v laboratoři a za věcné informace k danému tématu, kolektivu Společné laboratoře chemie pevných látek a Ing. Lucii Zárybnické (ITAM, Jihlava) za změření vzniklých útvarů na 3D digitálním mikroskopu Keyence.

Na závěr mé poděkování patří též mé rodině a přítelkyni Báře za pomoc a podporu během celého studia.

ANOTACE

V této bakalářské práci byla na sklech systému $x\text{PbO}-(100-x)\text{Ga}_2\text{O}_3$, kde $x = 71, 75$ a 80 mol. %, studována tvorba kráterů na povrchu pomocí zaostřeného laserového záření o vlnové délce 447 nm při maximální intenzitě 1200 W/cm^2 a expoziční době 60 sekund. Kráter vzniká při zahřátí skla nad jeho teplotu tání (dosaženo vysokými intenzitami absorbovaného záření v místě expozice) a následném „zamrznutí“ kráteru po ukončení expozice. Vzniklé útvary byly charakterizovány pomocí digitálního holografického mikroskopu DHM (topografie kráterů), 3D digitálního mikroskopu Keyence (topografie kráterů pro hloubky $> 10\text{ }\mu\text{m}$) a optického mikroskopu (průměr kráterů). Při největších intenzitách okolo 1200 W/cm^2 s průměrem paprsku $200\text{ }\mu\text{m}$ vznikají krátery o hloubce až $80\text{ }\mu\text{m}$ na nejhladším vzorku skla $75\text{PbO}-25\text{Ga}_2\text{O}_3$ (parametr hrubosti $RMS = 4,6\text{ nm}$). Z dat naměřených na základě výše uvedených technik byla určena prahová intenzita pro vznik kráterů ($F_{\text{th}}^{\text{kráter}}$) v závislosti na hrubosti připravených skel. Pomocí EDX analýzy bylo určeno chemické složení kráterů po expozici laserovým paprskem při nejvyšších intenzitách a zjištěno výrazné ochuzení středu kráteru o těžavější složku (Pb ve formě PbO), který se ukládal v oblasti „*Heat Affected Zone*“. Na závěr byl v této práci zjišťován vliv chemického složení.

KLÍČOVÁ SLOVA: fotoindukované jevy, oxidové sklo, PbO-Ga₂O₃, laser

TITLE

Direct laser writing in the glassy PbO-Ga₂O₃

ANNOTATION

This bachelor thesis is focused on the creating of craters in oxide bulk glasses $x\text{PbO}-(100-x)\text{Ga}_2\text{O}_3$, for $x = 71, 75$ and 80 mol% by the focused laser beam emitting at the 447 nm for 60 seconds expositions. The crater is created on the glassy surface using the focused laser beam by the heating over the melting point of the material. After finishing the illumination, the crater is frozen at the room temperature. The topography of created craters was determined by the Digital Holographic Microscope DHM (the depth of created craters and the topography of the surface), the 3D Digital Microscope Keyence (the depth of created craters larger than $10\ \mu\text{m}$) and the optical microscope (diameter of created craters). The largest crater (depth $\sim 80\ \mu\text{m}$) was created on glassy $75\text{PbO}-25\text{Ga}_2\text{O}_3$ using these conditions (RMS = $4.6\ \text{nm}$, fluency = $1200\ \text{W}/\text{cm}^2$, diameter of laser beam $\sim 200\ \mu\text{m}$). Subsequently, the laser induced threshold for the craters creation ($F_{\text{th}}^{\text{crater}}$) as a function of the surface roughness was determined. There was proved the chemical modification of the surface by EDX analysis as the lead was removed from the middle of the crater. The effect of chemical composition on the creating of craters in glassy system $x\text{PbO}-(100-x)\text{Ga}_2\text{O}_3$ was also evaluated.

KEYWORDS: photo-induced effects, oxide glass, PbO-Ga₂O₃, laser

OBSAH

ÚVOD	12
1. TEORETICKÁ ČÁST	13
1.1. Skelná fáze	13
1.2. Oxidová skla.....	14
1.3. „Heavy Metal Oxide (HMO) glasses“	15
1.3.1. Skla s vysokým obsahem PbO.....	16
1.4. Optické vlastnosti skel	18
1.4.1. Reflektivita (odraz záření)	19
1.4.2. Absorpce	19
1.4.3. Rozptyl světla	20
1.5. Elektromagnetické záření.....	20
1.5.1. Laser.....	22
1.6. Fotoindukované jevy	23
1.6.1. Fotoindukované jevy v oxidových sklech	23
1.6.2. Změna objemu materiálu	24
2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	26
2.1. Syntéza skel PbO-Ga ₂ O ₃	26
2.1.1. Broušení a leštění.....	26
2.2. Expozice vzorků pomocí kontinuálního laseru o vlnové délce 447 nm.....	26
2.3. Metody používané při charakterizaci vytvořených kráterů.....	27
2.3.1. Digitální holografický mikroskop (DHM).....	27
2.3.2. Optický mikroskop	28
2.3.3. 3D digitální mikroskop Keyence	28
2.3.4. Skenovací elektronový mikroskop (SEM) a energiově disperzní analýza (EDX)	28
2.3.5. Diferenční termická analýza (DTA)	28
2.3.6. Statistické zpracování dat	29
3. VÝSLEDKY A DISKUZE.....	30
3.1. Charakterizace skel systému PbO-Ga ₂ O ₃	30

3.1.1.	Termické vlastnosti skla	30
3.1.2.	Určení hrubosti připravených vzorků skla $75\text{PbO}-25\text{Ga}_2\text{O}_3$	31
3.1.3.	Tvorba kráterů přímým zápisem laseru s $\lambda = 447 \text{ nm}$	33
3.1.4.	Určení prahové intenzity pro vznik kráteru	35
3.1.5.	Vliv změny chemického složení na tvorbu kráterů v systému $\text{PbO}-\text{Ga}_2\text{O}_3$	39
4.	ZÁVĚR.....	41
5.	POUŽITÁ LITERATURA	43

SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

A	Absorpce záření
c	Rychlost světla ve vakuu ($c = 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$)
CTE	Koeficient teplotní roztažnosti ($\text{ppm} \cdot \text{K}^{-1}$)
D	Průměr vzniklých útvarů (μm)
D_{rozptyl}	Rozptyl záření
D_{spot}	Průměr zaostřeného laserového paprsku (μm)
DHM	Digitální holografický mikroskop
DPSSL	Pevnolátkový diodou buzený laser
DTA	Diferenční termická analýza
E	Energie (eV)
E_E	Energie elektronů (eV)
E_I	Energie interakce (eV)
E_R	Energie rotačního pohybu (eV)
E_V	Energie vibračního pohybu (eV)
EDX	Energiově disperzní analýza
F	Intenzita dopadajícího záření na vzorek (W/cm^2)
F_{max}	Maximální intenzita dopadajícího záření na vzorek (W/cm^2)
$F_{\text{th}}^{\text{kráter}}$	Prahová intenzita vzniku kráteru (W/cm^2)
$F_{\text{th}}^{\text{HAZ}}$	Prahová intenzita vzniku „ <i>Heat Affected Zone</i> “ (W/cm^2)
h	Planckova konstanta ($\text{J} \cdot \text{s}$)
H	Hloubka kráterů (nm)
HAZ	„ <i>Heat Affected Zone</i> “, tzv. teplem zasažená oblast
HMO	„ <i>Heavy Metal Oxide</i> “, tzv. oxidy těžkých kovů
I	Intenzita záření
I_0	Počáteční intenzita záření
I_A	Absorbovaná intenzita záření
I_D	Rozptýlená intenzita záření
I_R	Odražená intenzita záření
IČ	Infračervená část elektromagnetického spektra
k'	Extinkční koeficient (-)
n	Index lomu (-)
N	Počet měření

R	Činitel odrazu (reflektivita) (-)
RMS	„ <i>Root Mean Square</i> “, tzv. střední průměrná kvadratická odchylka výšky profilu od střední linie (nm)
SE	Standardní chyba průměru neboli směrodatná chyba „ <i>Standard Error</i> “
SEM	Skenovací elektronový mikroskop
T	Teplota (°C)
T _c	Teplota krystalizace (°C)
T _g	Teplota skelného přechodu (°C)
T _t	Teplota tání (°C)
TMA	Termomechanická analýza
UV	Ultrafialová část elektromagnetického spektra
Vis	Viditelná část elektromagnetického spektra
w	Teoretický průměr paprsku použitého záření (μm)
x	Tloušťka materiálu (cm)
x _i	Naměřená hodnota
\bar{x}	Aritmetický průměr
Z (x)	Funkce výšky profilu od průměrné linie
α	Absorpční koeficient (cm ⁻¹)
λ	Vlnová délka (nm)
σ _x	Standardní chyba populace
v	Rychlost záření v jiném prostředí (m·s ⁻¹)

ÚVOD

Oxidová skla, obzvláště křemičitá skla, patří mezi nepostradatelné materiály dnešní doby, které nalézají své široké uplatnění zejména v odstínění vnějších klimatických podmínek (oknech), bytových doplňcích (zrcadlech či varných nádobách), tak jako funkční doplňky (dioptrické brýle). V současnosti se můžeme setkat rovněž s celou řadou speciálních skel, která mají uplatnění v hi-tech aplikacích. Příkladem těchto speciálních skel jsou „*Heavy Metal Oxide (HMO) glasses*“, do nichž patří i skelný systém $\text{PbO-Ga}_2\text{O}_3$. *HMO* skla se oproti běžným oxidovým silikátovým sklům vyznačují vysokým indexem lomu, vysokou hustotou a nižší teplotou skelného přechodu. Díky těmto vlastnostem nalézají uplatnění zejména v optice a optoelektronice.

Fotoindukované jevy jsou děje, při kterých vlivem interakce fotonů z různých částí spektra dochází na povrchu či uvnitř pevného materiálu (skla) k řadě změn – např. tvorbě nové fáze, změně struktury či fyzikálně-chemických vlastností projevujících se např. změnou optických charakteristik. Tyto jevy byly detailněji studovány u chalkogenidových skel (systémy As-S či Ge-S) a v dnešní době se díky posunu intenzit dostupných expozičních zdrojů začaly studovat i u *HMO* skel. Mezi typickými úkazy fotoindukovaných jevů na povrchu těchto skel je tvorba kráterů, mikročoček, fototmavnutí/světlení či cílená krystalizace. Krátery vznikají kvůli lokálnímu přehřátí povrchu, kdy teplota vyrostne nad teplotu tání materiálu, materiál je odstraněn ve formě kapaliny (viskózní tok), plynu (odpaření/sublimace) či plazmy (ablace) a následně kráter po ukončení expozice „zamrzne“. Své potenciální uplatnění nacházejí jako trvalý zápis informace či pasivní optický element.

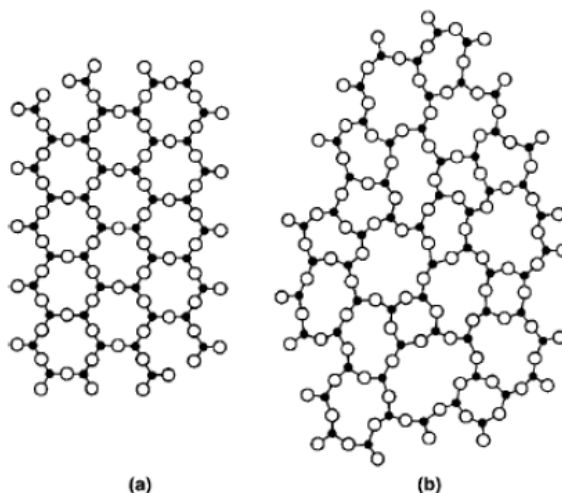
Cílem této bakalářské práce je studium tvorby kráterů ve skelném systému $\text{PbO-Ga}_2\text{O}_3$ pomocí zaostřeného záření kontinuálního laseru o vlnové délce 447 nm, studium vlivu hrubosti a chemického složení na tvorbu kráterů.

1. TEORETICKÁ ČÁST

1.1. Skelná fáze

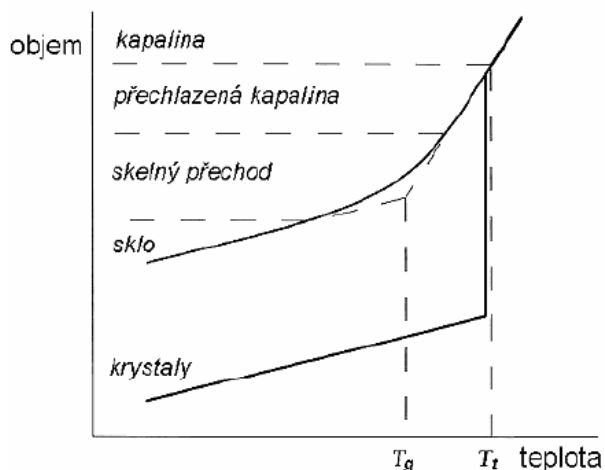
Skla se řadí mezi metastabilní materiály. Metastabilní stav je nerovnovážná fáze, která však může mít vysokou časovou stabilitu, pokud ji od jiného metastabilního stavu dělí vysoká energetická bariéra ΔG . Sklo lze připravit rychlou změnou okolních podmínek, zejména změnou tlaku či teploty [1].

Sklo patří mezi amorfni pevné látky, které mají pravidelné geometrické uspořádání na krátkou vzdálenost, většinou 2 až 3 strukturních atomů. Avšak na delší vzdálenost chybí pravidelné periodické uspořádání jako u krystalické fáze [2].



Obr. 1: Dvourozměrné znázornění SiO₂ (a) krystalická forma; (b) amorfni skelná forma [3]

Skla se obvykle připravují rychlým ochlazením taveniny, během kterého musí být rychlost chlazení vyšší než rychlost tvorby nukleí či následného růstu krystalů [1]. Výsledkem tavení je homogenní sklovina v kapalně formě, která se po vyjmutí z pece mění buď na skelnou, či nechtěnou krystalickou fázi. Krystalická fáze na rozdíl od amorfniho skla mění skokově svůj objem v průběhu chlazení. Kolem oblasti teploty tání T_f se většina sklovin mění na přechlazenou kapalinu, která je metastabilním stavem a u které se výrazně mění její objem a viskozita stoupá s klesající teplotou. Při dosažení viskozity 10^{12} Pa·s (přechod mezi kapalnou a pevnou fází) je sledován tzv. skelný přechod T_g . V tomto bodě se mění podchlazená kapalina na sklo. Hodnota T_g není konstantní pro všechny systémy a většinou závisí na rychlosti chlazení odlité skelné fáze [4].



Obr. 2: Znárodnění závislosti objemové změny skelné fáze na teplotě [4]

Díky dostatečně rychlým způsobům chlazení taveniny se již podařilo připravit celou řadu různých skelných materiálů. V těchto skelných fázích jsou atomy spojeny vazbami kovovými, iontovými (např. halogenidy, dusičnany), kovalentními (chalkogenidy, SiO_2) či Van der Waalsovými (polymethylmethakrylát - PMMA, aceton) [1].

Skelné fáze jsou většinou děleny podle chemického složení na organická (PMMA) nebo čtenější anorganická skla. Mezi anorganická skla jsou většinou řazena skla oxidová (křemičitá, borátová nebo fosfátová) a neoxidová (halogenidová, chalkogenidová nebo kovová) [4].

1.2. Oxidová skla

Přesná historie oxidového skla není známá, ale první zmínky se datují do období 3500 př. n. l. na území bývalé Mezopotámie, dnešní Sýrie a Iráku. Nejstarší archeologické nálezy byly objeveny na území starověkého Egypta a Číny. V Číně za období dynastie Hun (kolem roku 220 n. l.) byly vyráběny brýle z oxidu barnatého a olova. Největší rozmach výroby skla a jeho používání je datován od 14. století (zejména gotika, renesance a baroko) [5], zejména jako architektonický prvek užívaný především v kostelích, zámcích či hradech pro dekorace a odstínění podnebí.

V dnešní době mají oxidová skla široké uplatnění jako okenní výplně v budovách nebo automobilech, v chemii často užívané jako chemicky odolné sklo (Simax). Dále nacházejí uplatnění na poli vědy a techniky zejména jako optická vlákna, materiál pro trvalý zápis informace či ochranné brýle proti záření s vyšší energií, než má viditelná složka spektra [4, 5].

Oxidové skelné fáze mají strukturní mříž složenou z kyslíků spojených s elektropozitivními prvky. Oxidová skla se dají třídit podle typu valenčních orbitalů elektropozitivního prvku, který ovlivňuje vlastnosti vzniklého skla nebo podle typu vazby kyslíku a jeho sousedního atomu [2].

Podle valenčních orbitalů elektropozitivního prvku spojeného s kyslíkem lze třídit na:

prvky modifikující; s – orbitaly: Na^+ , Ba^{2+} , K^+ ;

prvky síťotvorné a síťobytné; p – orbitaly: Si^{4+} , B^{3+} , P^{5+} , Ge^{4+} , Al^{3+} , Ga^{3+} ;

prvky nukleující a barvící; d – orbitaly: Fe^{3+} , Ag^+ , Au^+ , $\text{Co}^{2+/3+}$, Cd^{2+} , Zn^{2+} ;

prvky barvící; f – orbitaly: Ce^{4+} , Nd^{3+} , U^{4+} [2].

Oxidová skla se vyznačují vynikajícími chemickými a fyzikálními vlastnostmi jako vysoká chemická odolnost, optická propustnost (optická skla) a chemická stabilita vůči okolnímu prostředí [1, 4].

1.3. „*Heavy Metal Oxide (HMO) glasses*“

V současnosti se můžeme setkat s celou řadou speciálních skel, která mají uplatnění v aplikacích s vysokou přidanou hodnotou. Příkladem těchto speciálních materiálů jsou skla obsahující oxidy těžkých kovů, zabudovaných v matici skelného systému (*Heavy Metal Oxide glasses – HMO glasses*), a vyznačující se vysokými indexy lomu ($\approx 2,5$ vs. běžné křemičité sklo $\approx 1,5$). Typickými zástupci oxidů patřících do této skupiny jsou PbO , Ga_2O_3 a Bi_2O_3 , které mají dle obsahu funkci modifikátoru či síťotvorného prvku [6, 7].

U *HMO* skel, která obsahují minimálně 50 % kationtů olova nebo bismutu ve své matici, lze očekávat vysokou molekulovou hmotnost, malou vazebnou sílu, vysokou hustotu a vysokou polarizovatelnost. Jak již bylo zmíněno, *HMO* skla mají vysoký index lomu srovnatelný s chalkogenidovými skly. Dále se vyznačují vysokou chemickou odolností vůči běžným okolním podmínkám a vysokou propustností v IČ oblasti, což jim dává potenciální uplatnění ve fotonice a optoelektronice jako trvalý zápis informace, pasivní optická vlákna nebo ochranná skla chránící před radiací a jiné [6, 8].

1.3.1. Skla s vysokým obsahem PbO

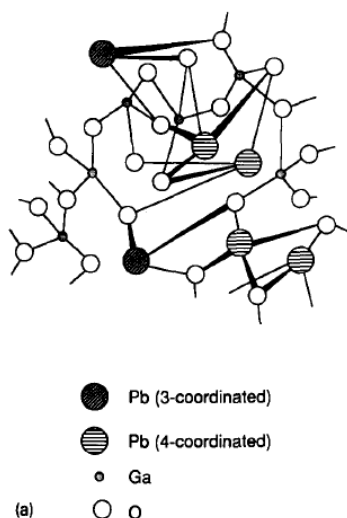
Nejdéle zkoumaným skelným systémem na bázi PbO je olovnatý křišťál. Olovnatý křišťál je nepostradatelnou součástí šperkařství a sklářství už od 17. století. Jedná se o křemičité sklo (SiO_2) s vysokým obsahem PbO (18 až 40 hmot. %), což mu propůjčuje vysoký index lomu n a díky tomu vysokou reflexi, v praxi oceňovaný lesk. To vedlo k aplikacím ve svítidlech, avšak za cenu toxicity materiálu při výrobě. První příznaky onemocnění ledvin a poruchy nervového systému spojovaného s PbO byly zaznamenány u pařížských sklářů na počátku 19. století. Bylo prokázáno, že víno uchovávané v křišťálových karafách nebo skleničkách způsobuje rozpouštění Pb^{2+} iontu z matrice skla již po několika hodinách [9]. Akutním účinkem Pb^{2+} iontu na lidský organismus je poškození jater a ledvin. Při dlouhodobém neboli chronickém vystavování olovu se může projevit u mužů špatná tvorba spermií, poškození kostní dřeně a paralýza nervového pohybového systému. V České republice má výroba křišťálu dlouhou tradici a vyráběl se ve sklárnách Sklářny Bohemia – Poděbrady, Preciosa – Jablonec nad Nisou a Moser – Karlovy Vary, kde přechází na bezolovnatou výrobu křišťálu (PbO je nahrazen ZnO nebo BaO) [10].

Přídavkem PbO do systému se zlepšuje samotné tavení skloviny, přestože Pb^{2+} iont má podobnou pevnost vazby ke kyslíku jako Ca^{2+} iont. Avšak přídavkem PbO do křemičitého skla se výrazně snižuje jeho T_t (PbO-SiO_2) ≈ 740 °C (pro porovnání T_t (CaO-SiO_2) ≈ 2150 °C) [2].

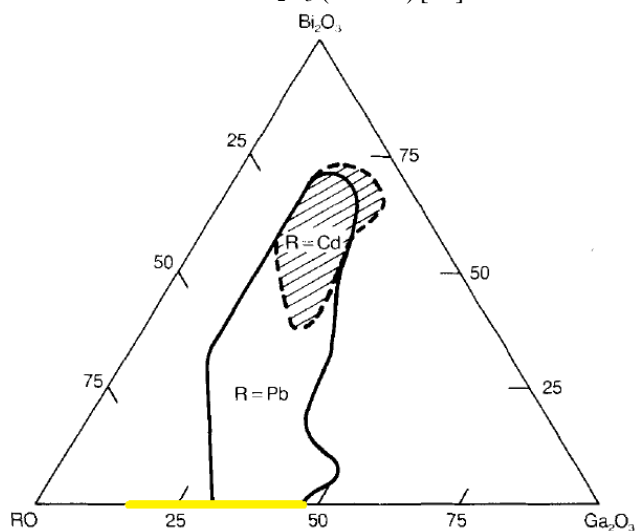
Přídavkem Ga_2O_3 do křemičitého skla se zvyšuje stabilita a zlepšuje se chemická odolnost syntetizovaného skla [2].

V této práci studovaná skla systému PbO- Ga_2O_3 se řadí mezi typické zástupce *HMO* skel. Byla intenzivně studována jejich charakteristika v ternáru PbO- Ga_2O_3 - Bi_2O_3 jako extrémní případ skel bez obsahu Bi_2O_3 . Důvodem studia tohoto systému je kombinace vhodných vlastností jako stabilita skel, nízká hodnota T_g a potenciální aplikovatelnost v optice [6, 11].

Při vysokých koncentracích se PbO chová jako síťotvorný prvek a ve vzniklých skelných systémech tvoří $[\text{PbO}_{4/2}]$ tetraedry pospojované v matici sdíleným můstkovým kyslíkem [12]. Bylo zjištěno, že u binárních skel PbO- Al_2O_3 jsou ionty Pb^{2+} přítomné ve formě trigonálních pyramid $[\text{PbO}_{3/2}]$ [13]. V případě binární směsi 50PbO-50 Ga_2O_3 se Pb^{2+} iont nalézá ve formě tetraedrů $[\text{PbO}_{4/2}]$ a trigonálních pyramid $[\text{PbO}_{3/2}]$, Ga^{3+} ionty jsou v tetraedrickém i částečně oktaedrickém uspořádání ke kyslíkům [14, 15].

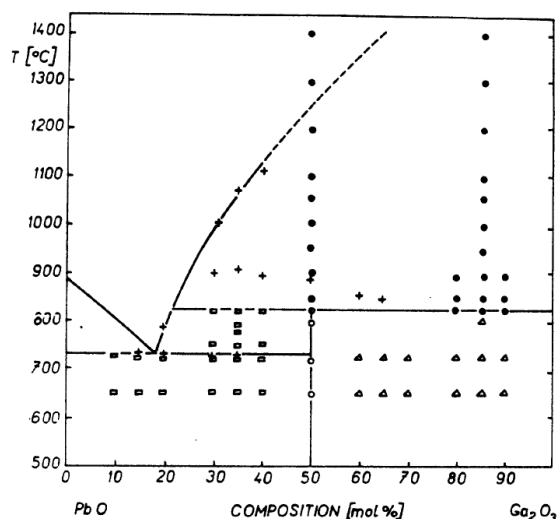


Obr. 3: Molekulový model skelné fáze 50PbO-50Ga₂O₃ (mol. %) [15]



Obr. 4: Znázornění ternárního diagramu a vyznačená oblast sklotvornosti pro systém RO-Ga₂O₃-Bi₂O₃, kde R je Pb nebo Cd [6]. Pomocí žluté čáry je zvýrazněna oblast sklotvornosti binárního systému PbO-Ga₂O₃ [11].

Pomocí diferenční termické analýzy (DTA) a rentgenové difrakční analýzy (XRD) byl zjištěn fázový diagram pro binární systém PbO-Ga₂O₃. V tomto skelném systému bylo nalezeno eutektikum s koncentrací 18,5 mol. % Ga₂O₃ při teplotě 728 °C. Zároveň byla zjištěna rovnovážná křivka kapalina-pevná fáze v rozmezí 728-1100 °C [16].



Obr. 5: Fázový diagram skelné fáze PbO-Ga₂O₃ zjištěný pomocí DTA, kde □ PbO-PbGa₂O₄; ○ PbGa₂O₄; Δ PbGa₂O₄-Ga₂O₃; ● Ga₂O₃-PbO nebo Ga₂O₃ získaných dle různých způsobů chlazení [16]

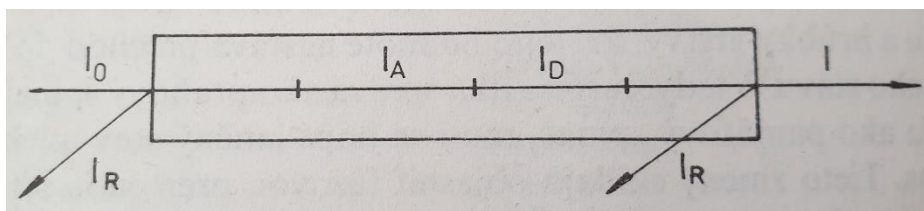
1.4. Optické vlastnosti skel

Optické vlastnosti popisují interakci materiálu s dopadajícím elektromagnetickým zářením a určují barvu, optickou propustnost či jiné vlastnosti materiálu. Na samotných optických vlastnostech skla se podílí mnoho fyzikálních aspektů, zejména index lomu, absorpance a transmitance, odraz záření, lom, disperze aj. [4].

$$n = \frac{c}{v}$$

Index lomu n je charakterizován jako poměr rychlosti světla c ve vakuu k rychlosti světla v v jiném optickém prostředí (v tomto případě ve skle). Index lomu n_j popisuje změnu úhlu při lomu světla na rozhraní dvou optických materiálů [4].

Při samotné interakci elektromagnetického záření dopadajícího na pevnou skelnou fázi dochází k mnoha jevům, které popisuje odraz záření – R ; absorpce záření – A ; rozptyl záření – $D_{rozptyl}$ a propustnost záření – T (viz Obr. 6) [17].



Obr. 6: Interakce elektromagnetického záření se sklem [17]

Vstupující světlo má na povrchu skla počáteční intenzitu záření I_0 . Při průchodu světla skrz skelný materiál jsou způsobeny ztráty intenzity zapříčiněné odraženou intenzitou záření I_R na rozhraní sklo-vzduch, absorpcí intenzity záření I_A a rozptylem intenzity záření I_D . Výsledná intenzita záření I je pak dána rozdílem těchto interakcí, viz vztah [17]:

$$I = I_0 - (I_R + I_A + I_D)$$

1.4.1. Reflektivita (odraz záření)

Dopadne-li paprsek elektromagnetického záření z opticky řidšího prostředí indexu lomu n' (vzduch) nebo z opticky hustšího do řidšího prostředí kolmo na rozhraní opticky hustšího prostředí indexu n (sklo), tak část paprsku se odrazí a druhá část paprsku monochromatického záření projde do skelné fáze. Tato změna se dá zjistit na základě rozdílu indexu lomu obou prostředí [18]:

$$\frac{I_R}{I_0} = R = \left(\frac{n - n'}{n + n'} \right)^2$$

kde R je činitel odrazu (reflektivita), n index lomu opticky hustšího prostředí - sklo, n' index lomu opticky řidšího prostředí - vzduch [18].

1.4.2. Absorpce

Pokud prochází monochromatický paprsek skrz sklo, část tohoto záření se pohltí nebo odrazí, což má za následek snížení jeho vystupující intenzity ze skla. Tento děj se dá popsat vztahem [17]:

$$\frac{I_A}{I_0} = A = \frac{I_0 - I_T - I_R - I_D}{I_0} = 1 - e^{-\alpha x}$$

kde A je absorpce záření, I_0 intenzita vstupujícího paprsku, I_T intenzita vystupujícího záření, I_R odražená intenzita záření, I_A absorbovaná intenzita záření, I_D rozptýlená intenzita záření, α absorpční koeficient a x tloušťka materiálu [17].

Procházející záření skrz sklo vyvolává vynucené harmonické kmity elektronů nebo celých molekul. Tyto částice absorbují více záření, pokud je frekvence dopadajícího záření bližší jejich vlastní frekvenci [18].

Absorpce v objemovém skle lze dělit na intrinzické nebo extrinzické. Intrinzická absorpce je založena na elektronové nebo vibrační strukturní absorpci skla. Tato absorpce je způsobena samotným chemickým složením skla a určuje oblast propustnosti v krátkovlnné nebo dlouhovlnné části spektra záření. Extrinzická absorpce je zapříčiněná nečistotami nebo stechiometrickými odchylkami ve skelném systému. Všeobecně určuje maximální propustnost záření při dané vlnové délce [17]. Absorpční koeficient α určující míru absorpce se určí pomocí vztahu [18]:

$$\alpha = \frac{4\pi k'}{\lambda}$$

kde k' je extinkční koeficient a λ vlnová délka světla [18].

1.4.3. Rozptyl světla

Ke snížení intenzity záření procházejícího skrz materiál přispívá vedle absorpce a odrazu záření také rozptyl světla. Tento jev se rovněž dělí na intrinzický a extrinzický. Intrinzický rozptyl záření se děje ve všech homogenních sklech a je způsobený náhodným uspořádáním atomů uvnitř systému. Extrinzický rozptyl světla se projevuje hlavně na mechanických neabsorbujících defektech (prach, bubliny, krystalická centra) obsažených uvnitř skelného systému. Samotné sklo může být nehomogenně připraveno a obsahuje tzv. šlíry, což jsou fluktuace v hodnotách indexu lomu uvnitř skla. Tyto defekty se dají pozorovat například pomocí infračervené spektroskopie [17].

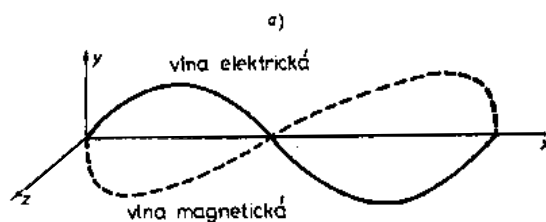
1.5. Elektromagnetické záření

Záření lze definovat jako šíření kvant energie prostorem a má charakter elektromagnetické vlny. Jakékoliv záření má určitou vlnovou délku světla λ , resp. může se převádět na počet kmitů za jednotku času, tedy frekvenci ν a platí vztah [18]:

$$\lambda = \frac{c}{\nu}$$

kde c je rychlost světla ve vakuu ($c = 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$) [18].

Světlo je složeno z magnetické a elektrické vlny šířící se prostorem ve stejné fázi v rovinách si navzájem kolmých a kolmých na směr šíření. V nepolarizovaném světle (Slunce, žárovka) proudí elektromagnetické vlny ve všech směrech ke směru šíření paprsku. Mimo to mohou existovat i případy usměrnění elektromagnetických vln do lineárního, eliptického nebo kruhového směru [18]. Jedná se o polarizované světlo a můžeme se s ním setkat u řady polarimetrů nebo brýlí.



Obr. 7: Ukázka šíření elektromagnetické vlny prostorem [18]

Základní popis elektromagnetické vlny nevysvětloval například interakci záření s látkami. Proto Max Planck zavedl hypotézu, v níž světelné zdroje emitují elektromagnetické záření ve formě světelných kvant tzv. fotonů. Energie fotonů je dána vztahem [18]:

$$E = h\nu$$

kde h je Planckova konstanta ($h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ J·s) a ν frekvence [18].

Molekuly jsou schopné absorbovat nebo emitovat pouze ty fotony, jejichž energie se rovná rozdílu energetických hladin uvnitř molekuly. Energii fotonů lze vyjádřit za pomoci elektronvoltů (eV), kdy vlnová délka světla λ se musí uvádět v nm [18].

$$E = \frac{1240}{\lambda}$$

V dnešní době se používá různých přirozených nebo umělých zdrojů elektromagnetického záření, které emitují monochromatické nebo polychromatické světlo.

Tab. 1: Druhy elektromagnetického záření, zdroje těchto záření a příklady jejich využití [19]

Elektromagnetické záření, vlnění	Vlnová délka λ	Použití, výskyt
Radiové vlny Dlouhé (DV) Střední (SV) Krátké (KV) Velmi krátké (VKV) Ultra krátké (UKV)	2 000 m – 1 000 m 600 m – 150 m 50 m – 15 m 15 m – 1 m 1 m – 0,1 m	Rozhlas, televize
Mikrovlny	0,1 m – 0,3 mm	mobilní telefony , GPS, WiMax, Wifi, mikrovlnné trouby, radar
Infračervené záření	0,3mm – 750 nm	dálkové ovladače, noční vidění, tepelné záření
Světlo červené oranžové žluté zelené modré fialové	760 nm – 390 nm	Viditelné světlo
Ultrafialové záření	390 nm – 10 nm	Opalování, solária, sterilizace
Rentgenové záření	10 nm – 1 pm	lékařská diagnostika, průmyslová diagnostika
Záření gama	< 300 pm	ozařování nádorů, kosmické záření, jaderné reaktory

1.5.1. Laser

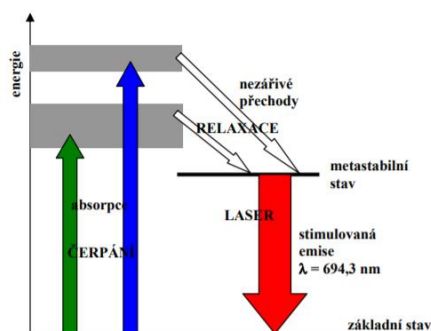
V této práci se pro samotné studium fotoindukovaných jevů využívá jako zdroj záření laser. Laser je zdroj monochromatického, koherentního záření (tzn. světlo se pohybuje stejným směrem o stejné fázi). Samotné slovo pochází z anglických slov „*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*“, což lze volně přeložit jako zesílení světla pomocí stimulované emise záření. První laser s rubínovým aktivním prostředím a vlnovou délkou 694 nm sestrojil americký vědec T. H. Maiman v roce 1960. Běžné laserové zařízení se skládá z aktivního prostředí, optického rezonátoru a budícího prostředí. Laser nalézá uplatnění v mnoha oborech, zejména v medicíně, IT aplikacích nebo v laboratořích [20, 21].

Jednou z podmínek pro dosažení správného fungování laseru je dosažení tzv. inverzní populace. Tedy stavu, při kterém bude vyšší populace elektronů lokalizována ve vyšší energetické hladině, než je stabilní nižší energetická hladina. To se provádí v budícím prostředí laseru při použití LED diody, elektrické výbojky plynu nebo pomocí chemické reakce. Pokud by nebyla splněna tzv. inverzní populace, byl by upřednostněn jev absorpce záření před stimulovanou emisí [20, 21].

Součástí každého laseru je aktivní prostředí, kde dochází ke stimulované emisi. Jde o jev, kdy vybuzený elektron nacházející se ve vyšší energetické hladině interaguje s fotonem, který má energii shodnou s rozdílem energetických hladin. Foton donutí excitovaný elektron vrátit se zpět do základní energetické hladiny za uvolnění energie v podobě záření, které má shodnou vlnovou délku jako foton. Při opakované interakci fotonů s elektrony dochází k zesílení záření, které je ve stejné fázi, směru a energii [20, 21].

Běžně se využívá aktivního prostředí v podobě plynného prostředí (He-Ne, He-Cd), pevné látky (rubín - Al_2O_3 s Cr^{3+} iontem, Ti:safír), polovodiče (GaAs, GaAlAs) nebo kapaliny (cyanin, rhodamin) [20, 21].

Aktivní prostředí bývá v laseru ohraničené optickým rezonátorem sestávajícím se z dvojice zrcadel, z nichž jedno je částečně polopropustné. Zrcadla dovolují opětovné odražení záření zpět do aktivního prostředí, a tím dochází k zesílení laserového záření. Po dosažení stanovené intenzity záření opouští fotony aktivní prostředí právě přes polopropustné zrcadlo [20, 21].



Obr. 9: Princip stimulované emise u rubínového laseru [21]

1.6. Fotoindukované jevy

Fotoindukované jevy jsou děje, při kterých vlivem působení fotonů na povrchu pevného materiálu (skla) dochází k řadě změn – např. tvorbě nové fáze, změně struktury, fyzikálně-chemických vlastností (zejména optických) [22].

Od 70. let 20. století byly tyto jevy intenzivně studovány na chalkogenidových sklech (typicky As-S či Ge-S), u kterých byla pozorována objemová expanze, změna viskozity nebo světlání či ztmavení materiálu. U chalkogenidových skel dochází při interakci materiálu se zářením ke dvojím změnám: vratným nebo nevratným [23, 24].

Nevratná změna byla pozorována například v systému $\text{Ge}_{30,8}\text{As}_{5,7}\text{S}_{61,5}$, kde docházelo k poklesu indexu lomu o 0,21 a k fotoexpanzi z důvodu porušení nestabilních homopolárních vazeb vzniklých rychlým ochlazením taveniny za vzniku vazeb heteropolárních [25].

U skel As_2S_3 a As_2Se_3 docházelo k posunu absorpční hrany při expozicích a po ukončení došlo k opětovnému navrácení absorpční hrany na původní polohu. Jednalo se tedy o změnu vratnou [24].

1.6.1. Fotoindukované jevy v oxidových sklech

V současnosti se fotoindukované jevy začaly studovat díky zkonstruování intenzivnějších laserů i na různých oxidových sklech (např. *HMO* skla – vykazující nižší energie vazby či na silikátových sklech – zajímavých jejich širokou aplikací a využitím). Nejčastějšími pozorovanými fotoindukovanými jevy na povrchu těchto skel jsou změny objemu materiálu (tvorba kráterů, mikročoček), krystalizace nebo fotochromní jev [26].

1.6.2. Změna objemu materiálu

Častý fotoindukovaný jev, který je pozorován jak u chalkogenidových, tak u *HMO* skel, je změna objemu materiálu. K tvorbě mikročoček dochází z důvodu fotoexpanze, při níž lokálně přehříváný materiál expanduje za vzniku mikročočky, která po skončení expozice zamrzne ve svém tvaru [27]. S tvorbou mikročoček se výrazně mění i jejich index lomu oproti samotné skelné fázi, což má potenciální využití jako světelný vlnovod v integrované optice [28].

V případě oxidových skel byla tvorba mikročoček studována na skle $75\text{PbO}-25\text{Ga}_2\text{O}_3$ s použitím laseru o vlnové délce 447 nm. Při nejvyšší intenzitě laseru $\approx 1400 \text{ W/cm}^2$ vznikala mikročočka s výškou až 1900 nm při osvětlování po dobu 5 sekund. Samotné útvary se neměnily ani po dobu 9 měsíců, což potvrzuje jejich časovou stabilitu [29].

Krátery (v angličtině označované „holes“ či „craters“) vznikají stejným způsobem jako mikročočky, jen s tím rozdílem, že se lokálně přehřeje místo nad teplotu tání T_t skla, což způsobí odstranění materiálu a po skončení expozice kráter „zamrzne“ [30].

S růstem IT techniky je potřeba ukládat obrovské množství dat, a tím by mohly krátery nalézt své potenciální uplatnění jako trvalý zápis informace nebo uchování dat bez rizika fázové změny jako v případě CD/DVD [31].

Tvorba kráterů byla studována v organickém PMMA skle v závislosti na teplotě při teplotách 20, 40, 60 a 80 °C při expozici femtosekundovým pulsním laserem s $\lambda = 800 \text{ nm}$. Při pulsu 25 μJ a laboratorní teplotě 20 °C vznikal kráter s hloubkou 900 nm. Samotné sklo bylo poté zahříváno a při nejvyšší teplotě vznikal kráter o hloubce až 7,1 μm za použití stejné intenzity laserového záření jako při laboratorní teplotě. Tedy platí, že s rostoucí teplotou vznikají hlubší krátery. Důvodem tohoto jevu je, že při vyšších teplotách se zvyšuje optická absorpce, snižuje odvod tepla do okolního materiálu a dochází k tvorbě povrchové plazmy u PMMA [30].

Při expozicích laserového záření do oxidových skel byla pozorována:

- tvorba kráterového pole s průměry kráterů $(127 \pm 2) \mu\text{m}$ v křemenném skle obsahujícím 10 % Ag^+ kationtů za použití pulzního Ti:safirového laseru o $\lambda = 775 \text{ nm}$ [32].

- tvorba kráterů s průměrem okolo 6 μm a hloubkou až 300 μm při zápise femtosekundovým laserem emitujícím záření o $\lambda = 800 \text{ nm}$ v komerčním skle $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$, které bylo exponováno v destilované vodě [33].

- tvorba kráterů s průměrem 12 μm a hloubkou 700 nm v borosilikátovém skle $\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}$ při expozicích femtosekundovým laserem o $\lambda = 780 \text{ nm}$ [34].

Cílem této bakalářské práce bylo studium tvorby kráterů kontinuálním laserem do skel systému PbO-Ga₂O₃. Jednalo se zejména o ověření vlivu hrubosti povrchu materiálu a chemického složení na prahovou intenzitu tvorby kráterů.

2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1. Syntéza skel PbO-Ga₂O₃

Skla o reálném složení 75PbO-25Ga₂O₃ (v mol. %) byla připravena přímou syntézou z výchozích oxidů (PbO, Fluka, 99 %, Švýcarsko; Ga₂O₃, Alfa Aesar, 99,999 %, USA) navážených na analytických vahách v molárním poměru 72PbO-28Ga₂O₃. Zhomogenizovaná navážka 20 g byla tavena v korundovém kelímku s porcelánovým víčkem při teplotě 1100 °C po dobu 10 minut v peci (Elektrické pece Svoboda, Česká republika). Homogenní tavenina byla ochlazená odlitím na Ni plát. Čirý žluto-oranžový vzorek byl následně temperován při teplotě 360 °C po dobu 2 hodin. Zbývá použitá skla o chemickém složení 71PbO-29Ga₂O₃ a 80PbO-20Ga₂O₃ byla připravena obdobným způsobem.

2.1.1. Broušení a leštění

Byly připraveny 4 vzorky skla o složení 75PbO-25Ga₂O₃ o různé hrubosti povrchu. Všechny 4 vzorky byly uchyceny k držáku pomocí roztaveného včelího vosku a množství odstraněného materiálu při opracování bylo nastaveno objímkou.

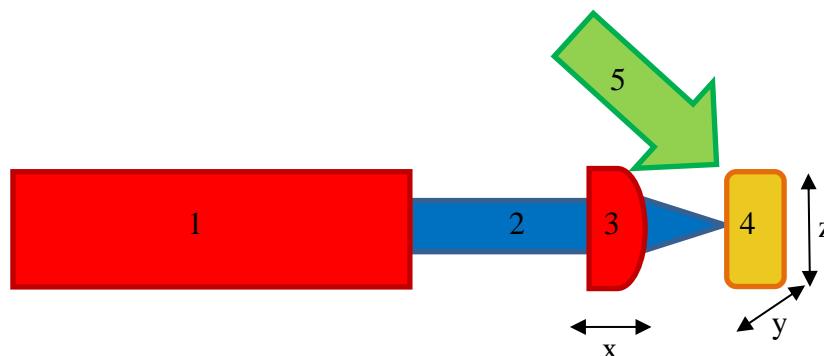
Vzorky (A), (B) byly postupně broušeny a leštěny na planetární leštičce (Phoenix Beta, Buehler, USA). Finální leštění bylo provedeno na leštícím plátně (MD CHEM P4000, Struers, USA) po dobu (A) - 60 min, (B) - 30 min.

Středně hrubý vzorek (C) a hrubý vzorek (D) byly hrubě zabroušeny pomocí suspenze Al₂O₃ v etanolu a leštěny v suspenzi Al₂O₃ o velikosti částic 1 μm a ethylenglykolu po dobu 60 minut na automatické leštičce (Minimet 250, Buehler, USA). Tím byl připraven vzorek (D). Pro finální vyleštění u vzorku (C) byla použita suspenze Al₂O₃ s velikostí částic 0,3 μm a ethylenglykolu po dobu 90 minut. Předpokládaná hrubost povrchů vzorků skel tedy rostla v pořadí (A)<(B)<(C)<(D).

2.2. Expozice vzorků pomocí kontinuálního laseru o vlnové délce 447 nm

Vzorky byly exponovány pomocí DPSS laseru (CNI-laser, Čína) o vlnové délce 447 nm ($I_{\max} = 374 \text{ mW}$) po dobu 60 sekund. Během expozice byl laserový paprsek zaostřen pomocí optické čočky (průměr 12,5 mm, pracovní vzdálenost 50 mm) na průměr 210 μm, čímž byly dosaženy intenzity záření na vzorku v rozmezí 450 až 1170 W/cm². Velikost zaostřeného laserového paprsku byla odečtena pomocí USB digitálního mikroskopu AM7915MZTL Edge (Dino-lite, Taiwan) a softwaru DinoCapture 2.0.

Tvorba kráterů byla prováděna pomocí optické laserové aparatury skládající se z kontinuálního laseru (1) emitujícího záření o $\lambda = 447 \text{ nm}$ (2), optické čočky (3) schopné zaostřit laserový paprsek na horizontálně umístěný vzorek (4) a optického mikroskopu (5) umožňujícího odečíst průměr paprsku (viz Obr. 10). Čočka a vzorek jsou umístěny na translačních stolcích s možností pohybu v jednotlivých osách.



Obr. 10: Schéma laserové aparatury

Do všech 4 vzorků byla vytvořena série 7 kráterů (od 70 % do 100 % intenzity zdroje laserového záření) při 60 s expozicích s průměrem osvětleného bodu $(210 \pm 10) \mu\text{m}$. Dále na nejhladším vzorku (A) bylo vytvořeno 5 nezávislých kráterů a zjištěna reprodukovatelnost kráterů. Stejně podmínky měření byly použity i pro zbývající připravené vzorky o složení $71\text{PbO}-29\text{Ga}_2\text{O}_3$ a $80\text{PbO}-20\text{Ga}_2\text{O}_3$.

2.3. Metody používané při charakterizaci vytvořených kráterů

2.3.1. Digitální holografický mikroskop (DHM)

Hrúbosti připravených vzorků a topografie vzniklých kráterů byly určovány pomocí digitálního holografického mikroskopu DHM R1000 (Lynceé Tec, Švýcarsko), který měří v reflexním módu laseru o $\lambda = 785 \text{ nm}$. Charakterizace probíhala pomocí objektivu s 10x zvětšením. Hrúbost vzorků byla měřená z 6 nezávislých linií a vyhodnocena pomocí parametru hrúbosti *RMS* vyjadřující kvadratickou odchylku výšky profilu od střední linie dle rovnice:

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

kde L je vyhodnocovaná délka a $Z(x)$ je funkcí výšky profilu od průměrné linie [35].

Topografie vzniklých kráterů byly měřeny ve dvou na sebe kolmých směrech a byla určena hloubka a průměr studovaných kráterů. Samotná studie průměrů kráterů pomocí DHM je maximálně omezená délkou linie 500 μm a hloubkou ostrosti 2 μm .

2.3.2. Optický mikroskop

Průměr kráterů a oblasti „*Heat Affected Zone*“ HAZ, volně přeloženo jako teplem zasažená oblast, byly charakterizovány pomocí optického mikroskopu BX 60 (Olympus, Japonsko). Snímání vytvořených útvarů na vzorcích probíhalo při polarizovaném světle v reflexním režimu se zvětšením 50-500x.

2.3.3. 3D digitální mikroskop Keyence

Krátery byly studovány na nejhladším vzorku (A) skla 75PbO-25Ga₂O₃ pomocí 3D digitálního mikroskopu VHX 600 (Keyence, Japonsko). Tento mikroskop pracoval v reflexním módu umožňujícím analýzu topografie pomocí skládání zaostřených částí snímku z různých hloubek ostrosti, které již byly mimo detekční limit DHM.

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

Skenovací elektronový mikroskop (SEM) JSM-5500LV (Jeol, Japonsko) pracoval při typickém urychlovacím napětí 20 kV s penetrační hloubkou elektronů 1,3 μm . SEM byl použit pro zobrazení neosvíceného skla i vzniklých útvarů.

Pro stanovení reálného chemického složení připraveného skla a vytvořených kráterů byla použita EDX mikroanalýza využívající mikroanalyzátor EDX IXRF Systems (detektor GRESHAM Sirius 10).

2.3.5. Diferenční termická analýza (DTA)

Termické vlastnosti materiálu, zejména teplota skelného přechodu T_g , teplota krystalizace T_c a teplota tání T_t , byly stanoveny pomocí DTA. Vzorek 75PbO-25Ga₂O₃ byl nadrcen v achátové misce a měření probíhalo na přístroji DTA 03 (R.M.I., Česká republika) při rychlosti ohřevu 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ v teplotním intervalu 30-850 $^{\circ}\text{C}$.

2.3.6. Statistické zpracování dat

Experimentální data byla statisticky zpracována pomocí:

- Aritmetického průměru [36]:

$$\bar{x} = \frac{1}{N} (x_1 + x_2 + \dots + x_n) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i$$

kde je \bar{x} aritmetický průměr, N počet měření a x_i naměřená hodnota.

- SE neboli standardní chyba měření [37]:

$$\sigma_x = \frac{\sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}}{\sqrt{N}}$$

kde je σ_x standardní chyba populace, N počet měření, x_i naměřená hodnota a \bar{x} aritmetický průměr.

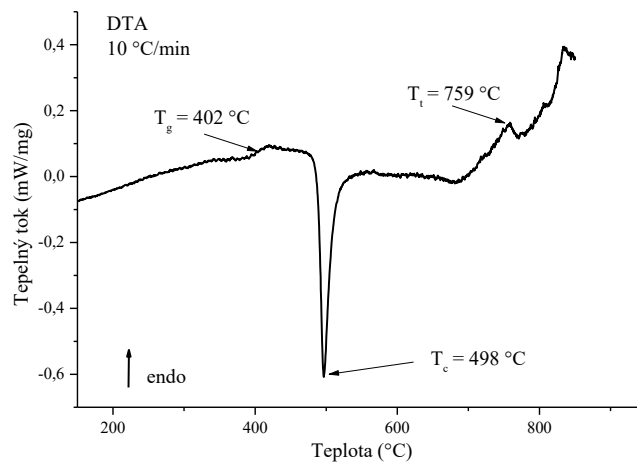
3. VÝSLEDKY A DISKUZE

Cílem této bakalářské práce bylo studium fotoindukované tvorby kráterů, tj. cílené odebírání či kontrakce materiálu, do řady oxidových skel systému PbO-Ga₂O₃. Připravené skelné materiály byly po syntéze charakterizovány řadou metod. Pro zjištění termických vlastností (teploty skelného přechodu T_g , teploty krystalizace T_c a teploty tání T_t) byla použita diferenční termická analýza (DTA). Při studiu tvorby kráterů byl na 4 vzorcích oxidového skla 75PbO-25Ga₂O₃ zjišťován vliv hrubosti. Krátery vznikaly při 60 sekundových expozicích za použití kontinuálního laseru o vlnové délce 447 nm s maximální intenzitou záření až 1170 W/cm². Vliv chemického složení na tvorbu kráterů byl porovnáván se skly obsahující 71 a 80 mol. % PbO. Skla byla vyleštěna na kvalitu povrchu odpovídající vzorku (A) skla 75PbO-25Ga₂O₃. Topografie leštěných povrchů a vzniklých kráterů byla určována pomocí digitálního holografického mikroskopu (DHM) a 3D digitálního mikroskopu Keyence. Snímky neosvětleného povrchu, odečty průměru skelné fáze, kráterů a oblastí „*Heat Affected Zone*“ byly získány optickým mikroskopem. Ze získaných průměrů byla určena prahová intenzita potřebná pro vznik daného útvaru. Tato hodnota byla získána jako závislost druhých mocnin průměrů vzniklých útvarů na intenzitě záření laserového paprsku. Chemické složení vzniklých útvarů a syntetizovaného skla bylo ověřeno pomocí energiově disperzní (EDX) analýzy.

3.1. Charakterizace skel systému PbO-Ga₂O₃

3.1.1. Termické vlastnosti skla

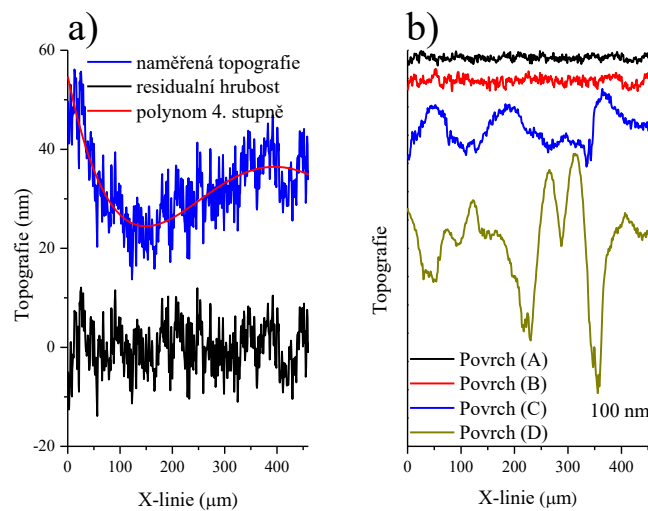
Pomocí diferenční termické analýzy (DTA) byly určeny termické vlastnosti objemového skla 75PbO-25Ga₂O₃. Hodnoty teploty skelného přechodu T_g (endotermní změna tepelného toku), teploty krystalizace T_c (výrazný exotermní pík) a teploty tání T_t (výrazný endotermní pík) byly určeny ze závislosti tepelného toku na teplotě (viz Obr. 11) [29]. Hodnota teploty skelného přechodu $T_g = 402$ °C pro toto *HMO* sklo je blízká hodnotě T_g některých chalkogenidových skel (např. GeSe₂, 386 °C) [38] a výrazně nižší než pro silikátová skla (SIMAX, 525 °C) [39].



Obr. 11: Ukázka určení termických vlastností pro sklo 75PbO-25Ga₂O₃ naměřených pomocí DTA [29]

3.1.2. Určení hrubosti připravených vzorků skla 75PbO-25Ga₂O₃

Na Obr. 12a) je příklad zpracování primárních topografických dat naměřených pomocí DHM a odstranění makroskopického zakřivení povrchu (> desítky μm) jejich proložením polynomem 4. stupně.



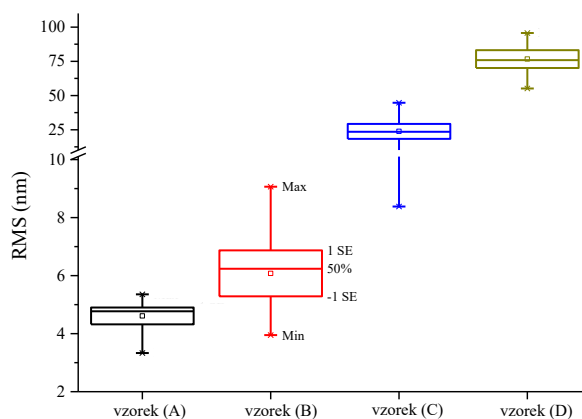
Obr. 12: a) Příklad prokládání naměřené topografie polynomem 4. řádu a následné vyhodnocení lokální hrubosti na nejhladším vzorku (A) skla v molárním poměru 75PbO-25Ga₂O₃; b) Příklad topografického profilu vzorků v molárním poměru 75PbO-25Ga₂O₃ s různou hrubostí

Na Obr. 12b) jsou znázorněny typické linie lokální residuální hrubosti pro vzorek (D) (defekty způsobené hrubým leštěním hluboké až 200 nm). U vzorku (C) jsou patrné lokální defekty až 100 nm, které byly způsobeny středně hrubými částicemi Al_2O_3 o velikosti 300 nm. Vzorky (A), (B) mají nerovnosti v rozmezí 20 až 30 nm. Výrazně hladší povrch vzorků (A), (B) je způsoben leštěním pomocí nejjemnějšího leštícího plátna. Výsledná hrubost vzorků byla porovnávána na základě parametru hrubosti *RMS* „Root Mean Square“ [35]. Pro každý vzorek byla hodnota parametru hrubosti *RMS* určena jako průměr ze šesti jednotlivých hodnot *RMS* nezávislých linií o délce 460 μm (viz Obr. 12b).

Průměr hodnot *RMS* linií spolu se směrodatnou odchylkou a rozdílem hodnoty maxima a minima jsou zobrazeny v Tab. 2 a Obr. 13. Hodnoty hrubosti *RMS* vzorků vzrůstaly v pořadí (A)<(B)<(C)<(D).

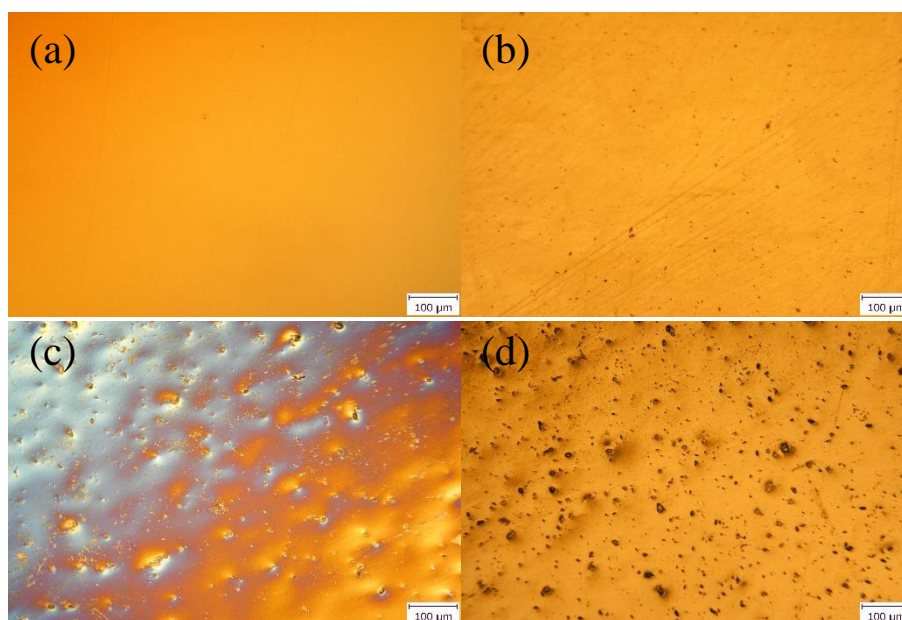
Tab. 2: Porovnání hrubostí *RMS*, standardní chyby *SE* od průměru hrubosti *RMS* a $\Delta(h_{\text{max}} - h_{\text{min}})$ linie naměřené pomocí DHM pro skla systému 75PbO-25Ga₂O₃

Vzorek	(A)	(B)	(C)	(D)
RMS [nm]	4,6	6,1	24	77
SE [nm]	$\pm 0,7$	$\pm 1,9$	± 12	± 15
$\Delta(h_{\text{max}} - h_{\text{min}})$ [nm]	30	40	130	420



Obr. 13: Statistické vyhodnocení hodnot parametru hrubosti *RMS*, standardní chyby *SE*, 50 % (medián) a □ průměrné hodnoty pro různým způsobem vyleštěné vzorky skla 75PbO-25Ga₂O₃

Na Obr. 14 je možno sledovat povrchy všech 4 připravených vzorků pořízené pomocí optického mikroskopu, kde ve shodě s topografií jsou na vzorcích (A) a (B) viditelné pouze rýhy po leštění, kdežto na vzorcích (C) a (D) jsou viditelné výrazné defekty v podobě děr a rýh způsobené hrubšími částicemi leštiva. Při porovnání středně hrubého vzorku (C) a (D) je pozorována nižší koncentrace defektů u vzorku (C).



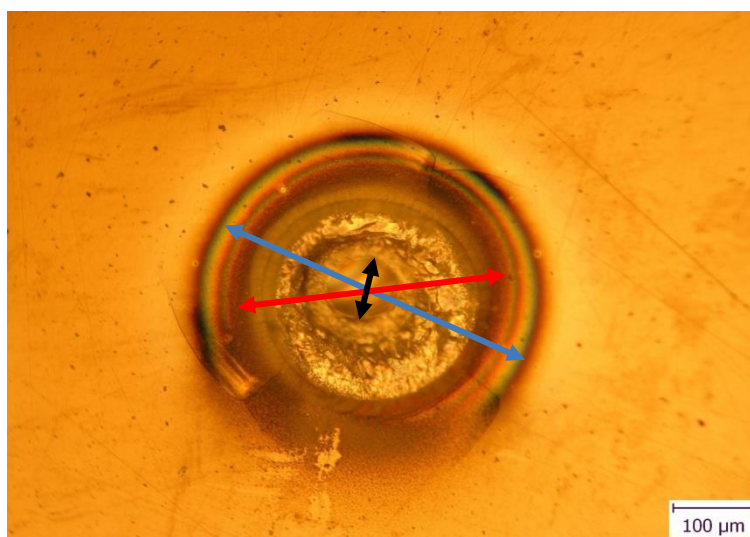
Obr. 14: Snímky povrchů různě leštěného skla z optického mikroskopu, (a) - vzorek (A), (b) - vzorek (B), (c) - vzorek (C) a (d) - vzorek (D)

3.1.3. Tvorba kráterů přímým zápisem laseru s $\lambda = 447 \text{ nm}$

Chemicky identické materiály skla $75\text{PbO}-25\text{Ga}_2\text{O}_3$ pocházející z jedné syntézy, se stejnou tepelnou historií vyznačující se však výrazně odlišnou hrubostí, byly exponovány zaostřeným kontinuálním laserem o vlnové délce 447 nm po dobu 60 sekund. Během osvitu docházelo ke vzniku kráterů dobře viditelných na optickém mikroskopu. Vlnová délka byla zvolena na základě předchozí práce [29], ve které byla zkoumána tvorba mikročoček vlivem termální expanze na materiálu s optickou penetrační hloubkou $318 \mu\text{m}$.

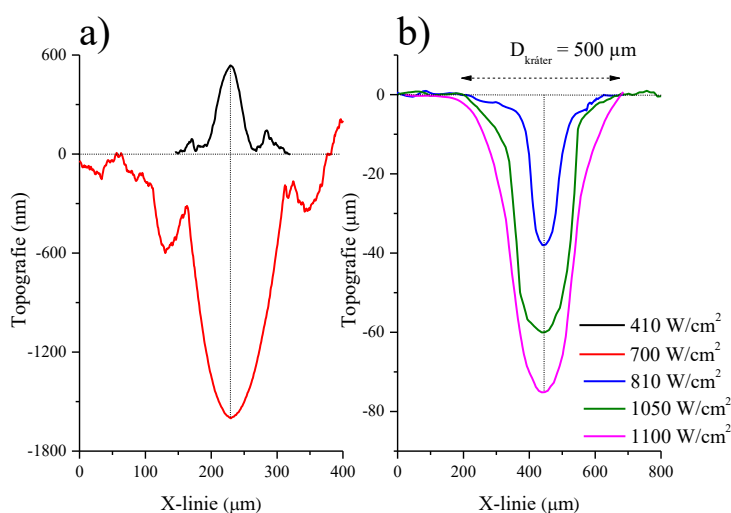
Na Obr. 15 je znázorněn způsob odečtu jednotlivých charakteristických hodnot kráteru jako průměr přetavené skelné fáze, průměr kráteru ($D_{\text{kráter}}$) a průměr „Heat Affected Zone“ (D_{HAZ}). V rozmezí používaných intenzit $450-1170 \text{ W/cm}^2$ se vytvářely krátery, jejichž rozměry s rostoucí intenzitou rostly – průměr 260 až $525 \mu\text{m}$, doprovázené HAZ o průměru $320-570 \mu\text{m}$.

Skelná fáze Kráter HAZ



Obr. 15: Ukázka odečtu průměru přetavené skelné fáze, průměru kráteru a HAZ „Heat Affected Zone“ po expozici laserem pro vzorek (A)

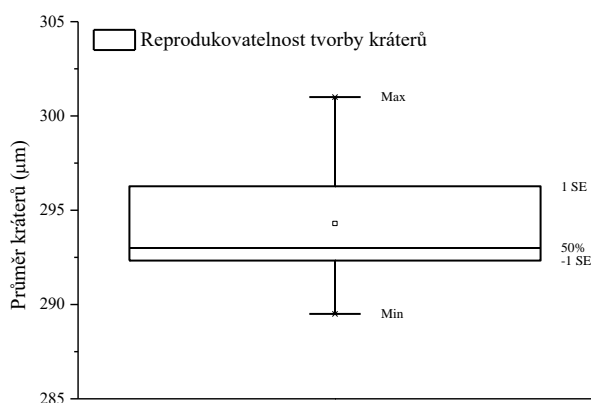
Na Obr. 16a) a 16b) je zobrazen vliv intenzity záření na změnu topografie povrchu vzorku (A) při 60 sekundových expozicích kontinuálním laserem o vlnové délce 447 nm. Při nejnižší intenzitě dopadajícího laserového záření (410 W/cm^2) nejprve vzniká čočka s výškou 530 nm a šířkou $80 \mu\text{m}$. Následně se zvyšující se intenzitou (700 až 1100 W/cm^2) se již osvětlovaná část zřejmě ohřívá nad teplotu tání a vznikají krátery se šířkou okolo $200 \mu\text{m}$.



Obr. 16: Vliv intenzity expozice na změnu topografie povrchu na vzorku (A) pořízené pomocí a) digitálního holografického mikroskopu DHM a b) 3D digitálního mikroskopu Keyence

S rostoucí intenzitou záření hodnota průměrů kráterů roste až na 500 μm . Zároveň se výrazně s rostoucí intenzitou záření mění především hloubka vzniklých kráterů. Při intenzitě 700 W/cm^2 vzniká kráter o hloubce 1620 nm (analyzováno pomocí DHM) a při největších intenzitách vzniká kráter o hloubce až 80 μm (analýza pomocí 3D digitálního mikroskopu Keyence), viz Obr. 16b. Lze tedy konstatovat, že se zvyšující se intenzitou dopadajícího záření na povrch skla dochází k výraznému růstu jak hloubky, tak šířky kráteru.

Při intenzitě 830 W/cm^2 byla stanovena reprodukovatelnost tvorby a odečtu průměru kráterů. Do skla bylo vytvořeno 5 nezávislých kráterů, jejich průměr byl odečten pomocí optického mikroskopu a hodnoty byly statisticky vyhodnoceny (viz Obr. 17). Průměr z průměrů kráterů činil 294 μm s 2% relativní chybou.



Obr. 17: Statistické určení standardní chyby SE , 50 % (medián) a \square průměrné hodnoty reprodukovatelnosti tvorby kráterů na vzorku (A)

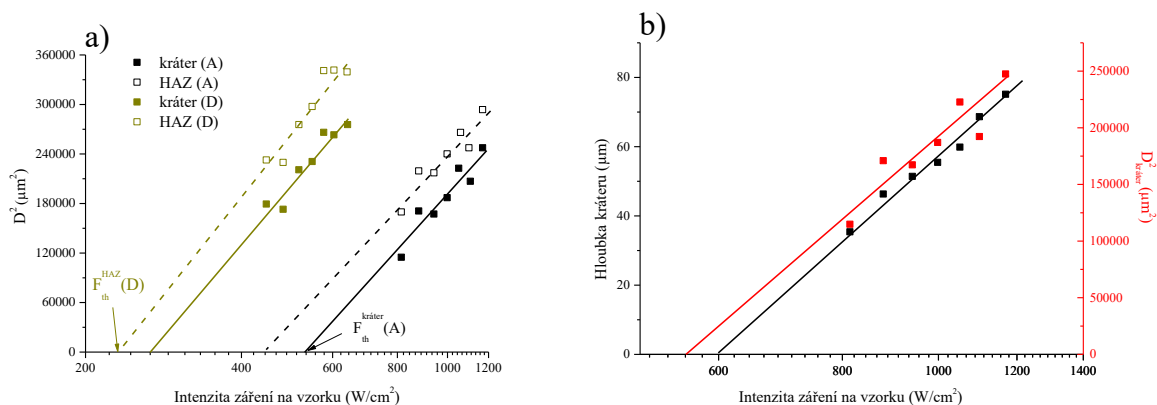
3.1.4. Určení prahové intenzity pro vznik kráteru

Každý materiál je schopen absorbovat jistou intenzitu záření bez jakýchkoli změn v materiálu. Nad určitou intenzitu ale záření změní povrch materiálu. V případě tvorby kráterů nazýváme mezní hodnotu prahovou intenzitou pro vznik daného útvaru (kráter, HAZ), kterou lze určit pomocí vztahu:

$$D^2 = 2w^2 \ln \frac{F}{F_{th}^{kráter, HAZ}}$$

kde D je průměr útvaru (kráter, HAZ), w je teoretický průměr paprsku použitého záření, F je dopadající intenzita záření na vzorek a $F_{th}^{kráter, HAZ}$ je prahová intenzita pro vznik útvaru [40].

Na Obr. 18a) je znázorněno vyhodnocení experimentálních dat jejich proložením lineární závislostí, přičemž prahové hodnoty intenzity byly určeny jako úsek na ose x získaných závislostí. Hodnoty činily $F_{th}^{kráter} = 534 \text{ W/cm}^2$ a $F_{th}^{HAZ} = 443 \text{ W/cm}^2$ pro nejhladší vzorek (A). Pro nejhrubší vzorek (D) byly odečteny prahové intenzity pro vznik kráteru $F_{th}^{kráter} = 268 \text{ W/cm}^2$ a $HAZ F_{th}^{HAZ} = 232 \text{ W/cm}^2$.



Obr. 18: a) Příklad určení prahové hodnoty intenzity pro tvorbu kráterů a oblasti HAZ pro nejhladší vzorek (A) a nejhrubší vzorek (D); b) Porovnání určení prahové intenzity v závislosti na hloubkách vzniklých kráterů vs. druhých mocninách průměrů kráterů

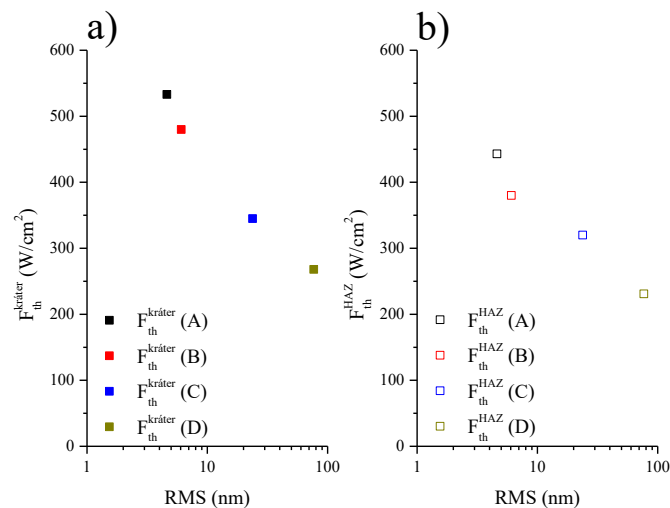
Ze směrnice lineární závislosti byl následně určen teoretický průměr paprsku použitého záření, který byl v dobré shodě s naměřeným průměrem paprsku (teoretický paprsek $w = 240 \mu\text{m}$ vs. naměřený paprsek $d = 210 \mu\text{m}$).

Alternativně lze prahovou intenzitu určit pomocí růstu hloubky kráteru (DHM) její extrapolací na nulovou hodnotu (Obr. 18b) [34]. Prahová intenzita získaná z hloubky vykazovala hodnotu 600 W/cm^2 , tedy o 10 % vyšší hodnotu než výsledná hodnota získaná pomocí optického mikroskopu z průměru kráteru. Výsledky jsou tedy s ohledem na různé metody odečtu a vyhodnocení v dobré shodě.

Na Obr. 19a) a 19b) je znázorněná závislost prahové intenzity kráterů a oblasti HAZ na hrubosti materiálu pro sklo $75\text{PbO}-25\text{Ga}_2\text{O}_3$. Lze si všimnout exponenciálního průběhu křivky, kdy při jejím průběhu je patrný výrazný nárůst prahové intenzity s klesající hrubostí povrchu materiálu. Pro vznik kráterů se na nejhladší vzorek (A) musí dodat vyšší intenzita záření než oproti zbývajícím 3 hrubším vzorkům obsahujícím defekty. Předpokládáme, že důvodem je narušení povrchové vrstvy při leštění. Na těchto místech dochází k vyšší absorpci záření, snížení mechanické pevnosti materiálu a případné nukleaci na defektech při povrchové krystalizaci [41, 42].

Působením stejného laseru na povrchu stejného materiálu se zabýval ve své diplomové práci Ing. Jan Smolík. Exponoval vzorky skla systému $75\text{PbO}-25\text{Ga}_2\text{O}_3$ kontinuálním laserem o $\lambda = 447$ nm. Při 5 sekundových expozicích vznikaly mikročočky s výškou až 1900 nm na vzorku s hodnotou *RMS* 2,8 nm [29].

Důvodem vzniku mikročoček předpokládal termickou expanzi materiálu. Během osvitu se exponované místo ohřeje nad teplotu skelné transformace $T_g = 402$ °C a teplotu nižší než teplotu krystalizace $T_c = 498$ °C, materiál expanduje a při ukončení osvětlení „zamrzne“ v podobě mikročočky. V rámci této práce vznikaly při čase expozice 60 s rovněž mikročočky s prahovou intenzitou 660 W/cm^2 . Pro tento studovaný materiál o zmiňované hrubosti (*RMS* = 2,8 nm) lze extrapolací našich dat odhadnout hodnotu prahové intenzity potřebnou pro vznik kráterů (740 W/cm^2). Získaný odhad je v dobré shodě se získanou hodnotou prahové intenzity vzniku mikročoček, neboť při vzniku mikročoček se materiál ohřívá do oblasti pod teplotou krystalizace T_c (660 W/cm^2) a při vzniku kráterů již dochází k odstraňování materiálu ohřevem osvětlované oblasti nad teplotu tání $T_t > 700$ °C (740 W/cm^2) [29].

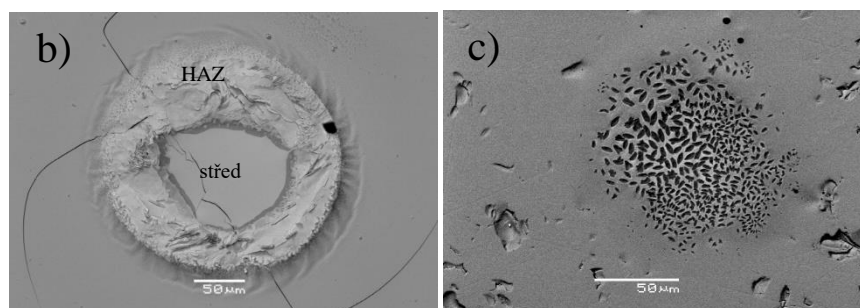
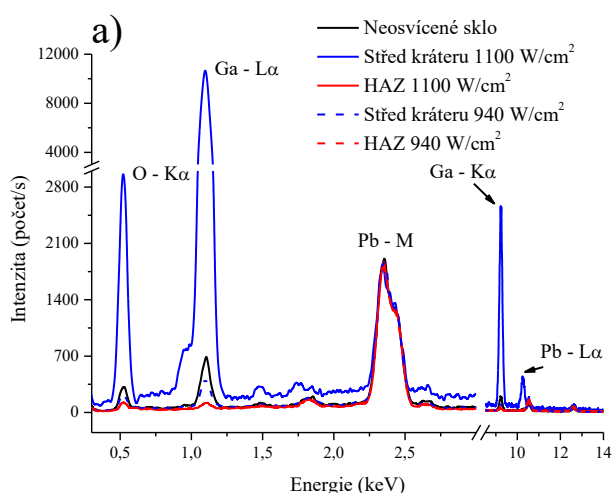


Obr. 19: Porovnání závislostí prahové intenzity útvarů na hrubosti materiálu a) pro krátery; b) pro oblast *HAZ*

Pomocí EDX analýzy byly sledovány změny chemického složení kráterů (střed kráteru, oblast *HAZ*) v porovnání s neosvětlenou částí povrchu skla. Naměřená data z EDX analýzy byla normalizovaná na intenzitu signálu náležící Pb v neosvíceném skle. Z měření (viz Obr. 20a) byly získány tři hlavní signály odpovídající O – $K\alpha$ (0,525 keV), Ga – $L\alpha$ (1,095 keV) a Pb – M (2,345 keV) [43].

Na Obr. 20b) je pomocí SEM zobrazeno skelné dno kráteru na vzorku (A), které vzniklo při použité intenzitě $\sim 940 \text{ W/cm}^2$. Při EDX analýze středu kráteru bylo zjištěno, že skelná fáze má složení $81\text{PbO}-19\text{Ga}_2\text{O}_3$, což odpovídá eutektickému složení vznikajícímu při $728 \text{ }^\circ\text{C}$ (viz Obr. 4). Exponovanému místu nebyl zajištěn dostatečný ohřev nad teplotu tání podchlazené taveniny, a proto reálné složení kleslo do eutektického složení.

Ve středech kráterů, při intenzitách okolo 1100 W/cm^2 , bylo pomocí EDX analýzy zjištěno zvýšení obsahu Ga a reálné složení následně odpovídá $11\text{PbO}-89\text{Ga}_2\text{O}_3$. Okolí kráteru (oblast *HAZ*) je naopak o Pb obohaceno, reálné složení této oblasti pak odpovídá $96\text{PbO}-4\text{Ga}_2\text{O}_3$. Tento efekt přisuzujeme výraznému ohřevu při samotných expozicích, kdy dopadající laserové záření lokálně zahřeje materiál nad $T_1 \text{ PbO}$ ($884 \text{ }^\circ\text{C}$) [2]. To má za následek těkání PbO ze středu kráteru. Analýzou bylo také určeno přesné složení skla po syntéze a leštění, které odpovídalo chemickému složení v molárním poměru $75\text{PbO}-25\text{Ga}_2\text{O}_3$.



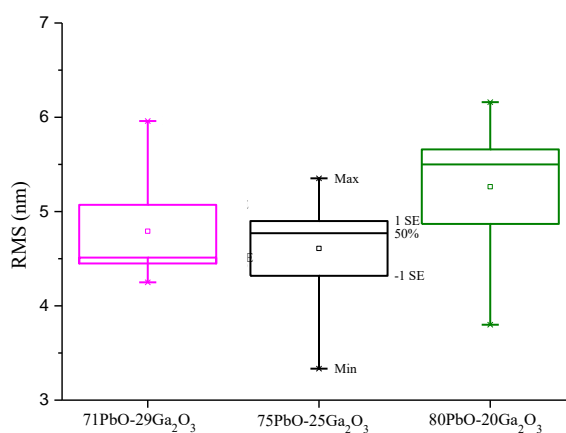
Obr. 20: a) EDX analýza složení samotného neosvíceného skla, středu kráteru a oblasti *HAZ* normovaná na intenzitu Pb v neosvíceném skle; SEM snímky kráterů vzniklých při intenzitách zápisu b) 940 W/cm^2 na nejhladším vzorku (A) a c) 580 W/cm^2 na nejhrubším vzorku (D)

Okolí kráteru je obklopeno v některých případech krystalickou fází, zejména na nejhladších vzorcích (A) a (B), kdy při vyšších intenzitách laserového záření vznikala ve středu kráteru nová skelná fáze a při nižších intenzitách vznikala krystalická fáze okolo 820 W/cm^2 . U hrubších vzorků (C) a (D) docházelo spíše k tvorbě krystalického dna středu kráteru (viz Obr. 20c). To může být způsobené velkou koncentrací defektů či případných nukleačních center uvnitř vzorků (C) a (D).

U sklo-keramického systému Sitall ST-50-1 (SiO_2 (60,5 %), Al_2O_3 (13,5 %), CaO (8,5 %), MgO (7,5 %), TiO_2 (10 %)) [44], který obsahoval 2 krystalové fáze (rutilová fáze $\alpha\text{-TiO}_2$ a $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$), byla studována tvorba kráterů a skelné fáze pomocí CW CO_2 laseru emitujícího záření $\lambda = 10,6 \text{ }\mu\text{m}$. Bylo zjištěno, že při vyšších intenzitách laserového záření vznikala skelná fáze a při nižších krystalická fáze. Tvorba amorfni (skelné) fáze byla přisuzována vyšším intenzitám laserového záření, při kterých docházelo k rychlému ohřátí exponovaného místa nad teplotu tání sklo-keramiky a po ukončení expozice se povrch skla rychle ochladil za vzniku skla. Při nižších intenzitách záření přehřátí nebylo dostatečné pro rychlé ochlazení taveniny bez přítomné nukleace a následně krystalizace, čímž docházelo ke vzniku krystalické fáze [45].

3.1.5. Vliv změny chemického složení na tvorbu kráterů v systému $\text{PbO-Ga}_2\text{O}_3$

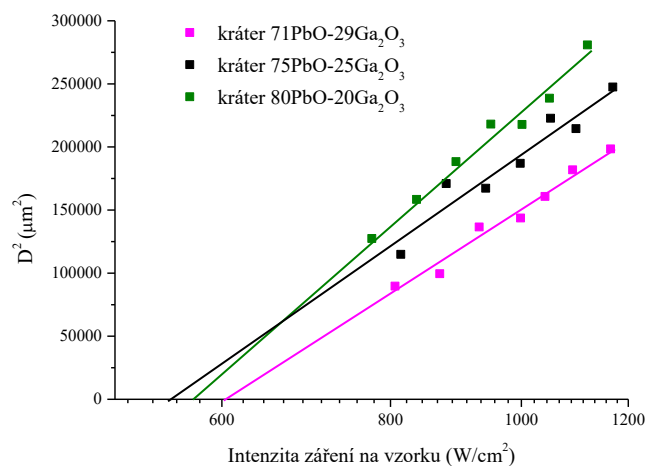
Pro zjištění vlivu chemického složení na tvorbu kráterů byl výše zmíněný skelný materiál $75\text{PbO-}25\text{Ga}_2\text{O}_3$ s kvalitou povrchu odpovídající vzorku (A) porovnáván s podobně vyleštěnými vzorky o složení $71\text{PbO-}29\text{Ga}_2\text{O}_3$ ($RMS = 4,8 \text{ nm}$) a $80\text{PbO-}20\text{Ga}_2\text{O}_3$ ($RMS = 5,3 \text{ nm}$). Statisticky se všechny tři vzorky v hrubosti shodují (Obr. 21).



Obr. 21: Statistické určení hodnoty parametru hrubosti RMS , standardní chyby SE , 50 % (medián) a \square průměrné hodnoty pro vzorky $71PbO-29Ga_2O_3$, $75PbO-25Ga_2O_3$ a $80PbO-20Ga_2O_3$

Za stejných podmínek jako pro vzorek (A) byly prováděny 60 sekundové expozice DPSS laserem o vlnové délce 447 nm. Během těchto expozic se vytvořily v obou sklech krátery o průměru 300-500 μm .

Pro oba vzorky byla určena prahová intenzita pro vznik kráterů obdobně jako na vzorku (A) dle rovnice pro určení prahové intenzity pro vznik útvarů. Na Obr. 22 je znázorněn vliv chemického složení na prahovou hodnotu vzniku kráterů. Přesto, že se penetrační hloubka fotonů ve zkoumaných materiálech liší v intervalu 100 až 400 μm , vychází pro všechny materiály prahová hodnota intenzity vzniku kráterů podobně. Téměř shodné hodnoty mohou souviset s podobnými termickými vlastnostmi materiálů (T_t se pohybují v rozmezí 730-760 $^{\circ}C$) [29].



Obr. 22: Příklad určení prahové hodnoty intenzity pro tvorbu kráterů u vzorků $71PbO-29Ga_2O_3$, $75PbO-25Ga_2O_3$ a $80PbO-20Ga_2O_3$

4. ZÁVĚR

V této bakalářské práci byla na sklech systému $x\text{PbO}-(100-x)\text{Ga}_2\text{O}_3$, kde $x = 71, 75$ a 80 mol. %, studována fotoindukovaná změna povrchu pomocí laserového záření o vlnové délce 447 nm při maximální intenzitě až 1200 W/cm^2 . Na sestavené laserové aparatuře byly prováděny 60 sekundové expozice zaostřeného laserové paprsku o průměru cca 200 μm , při kterých docházelo ke změně topografie exponované oblasti. Pomocí různých charakterizačních technik byl prokázán růst mikročoček při nízkých intenzitách záření a kráterů (při růstu intenzity/teploty v místě expozice).

Vzniklé útvary byly charakterizovány pomocí digitálního holografického mikroskopu DHM (určení topografie vzniklých útvarů a hrubosti materiálu), 3D digitálního mikroskopu Keyence (určení topografie vzniklých útvarů pro hloubky > 10 μm), optického mikroskopu (průměry kráterů) a SEM-EDX analýzy (chemické složení). Bylo zjištěno, že na povrchu nejhladšího vzorku (A/ parametr hrubosti $RMS = 4,6$ nm) při nejnižší intenzitě 410 W/cm^2 vznikala mikročočka o výšce 530 nm. Se zvyšující se intenzitou záření již vznikají krátery, jejichž hloubka i průměr se výrazně zvyšuje. Při největších intenzitách vznikají krátery o hloubce až 80 μm na nejhladším vzorku (A). Při intenzitě 830 W/cm^2 byla provedena reprodukovatelnost tvorby kráterů, během níž bylo do nejhladšího vzorku vytvořeno 5 nezávislých kráterů a jejich průměr činil 294 μm s 2% relativní odchylkou. Pomocí EDX analýzy bylo zjištěno různé chemické složení kráteru, kde 1) při vysokých intenzitách v místě kráteru došlo k výraznému ochuzení složení skla o těkavější složku (PbO), která po ochlazení naopak obohacuje okolí kráteru, ale 2) při nižších intenzitách dochází k tvorbě eutektického složení $81\text{PbO}-19\text{Ga}_2\text{O}_3$.

Na chemicky identických vzorcích se 4 různými hrubostmi (parametr hrubosti RMS v rozmezí $4,6-76$ nm) byl zhodnocen vliv hrubosti na prahovou intenzitu tvorby kráterů. Pomocí změny průměru kráterů vzniklých při různých intenzitách byla vyhodnocena prahová intenzita pro vznik kráterů a HAZ . Na povrchu vzorku o nejnižší hrubosti (A) byla určena nejvyšší prahová intenzita pro vznik kráteru ($F_{\text{th}}^{\text{kráter}} = 534$ W/cm^2), se zvyšující se hrubostí prahová intenzita výrazně klesá ($F_{\text{th}}^{\text{kráter}} = 268$ W/cm^2 pro nejhrubší vzorek (D)). Rovněž bylo zjištěno, že při stejné intenzitě záření se tvoří nejširší krátery na nejhrubším povrchu vzorku (D).

Na závěr této bakalářské práce byl porovnáván vliv chemického složení na tvorbu kráterů pro materiály z oblasti sklotvornosti. Všechny vzorky byly vyleštěny do podobné optické kvality jako nejhladší vzorek (A) skla $75\text{PbO}-25\text{Ga}_2\text{O}_3$. U skla $80\text{PbO}-20\text{Ga}_2\text{O}_3$ vznikaly krátery, které nebyly téměř doprovázeny oblastí *HAZ*. U skla $71\text{PbO}-29\text{Ga}_2\text{O}_3$ vznikaly krátery s podobným průměrem jako u nejhladšího vzorku (A) skla systému $75\text{PbO}-25\text{Ga}_2\text{O}_3$. Bylo zjištěno, že prahová intenzita tvorby kráterů se u zkoumaných skel výrazně nelišila a pohybovala se v rozmezí $530-600 \text{ W/cm}^2$, což je v souladu s literaturou popisující důležitost kvality povrchu v porovnání se změnou chemického složení.

5. POUŽITÁ LITERATURA

1. FRUMAR, M. *Chemie pevných látek I: (úvod)*. Pardubice: Vysoká škola chemicko-technologická Pardubice, 1992. 205 s. ISBN 80-85113-414.
2. VOLF, M. B. *Chemie skla*. Praha: SNTL, 1978. 470 s.
3. BOYD, D. C., et al., *Glass*, in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. John Wiley & Sons, 2000, s. 565–626. ISBN 978-0-471-48494-3.
4. KRATOCHVÍL, B., V. ŠVORČÍK a D. VOJTĚCH. *Úvod do studia materiálů*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická Praha, 2005. 190 s. ISBN 80-7080-568-4.
5. YADAV, A. K. a P. SINGH. A review of the structures of oxide glasses by Raman spectroscopy. *RSC Advances*. 2015, roč. 5, č. 83, s. 67583-67609.
6. DUMBAUGH, W. H. a J. C. LAPP. Heavy-Metal Oxide Glasses. *Journal of the American Ceramic Society*. 1992, roč. 75, č. 9, s. 2315-2326. ISSN 0002-7820.
7. FERREIRA, M. R. F. S. *Nonlinear effects in optical fibers*. Washington, D.C.: Optical Society of America, 2011. 374 s. ISBN 0470464666.
8. LEŽAL, D., et al. Heavy metal oxide glasses: preparation and physical properties. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2001, roč. 284, č. 1, s. 288-295. ISSN 0022-3093.
9. GRAZIANO, J. H. a C. BLUM. Lead-Exposure from Lead Crystal. *Lancet*. 1991, roč. 337, č. 8734, s. 141-142. ISSN 0140-6736.
10. BOBKOVA, N. M., E. E. TRUSOVA a G. B. ZAKHAREVICH. Lead-Free High-Quality Glass for Assorted Glassware. *Glass and Ceramics*. 2013, roč. 70, č. 1-2, s. 41-42. ISSN 0361-7610.
11. SHELBY, J. E. Lead galliate glasses. *Journal of the American Ceramic Society*. 1988, roč. 71, č. 5, s. C-254-C-256. ISSN 1551-2916.
12. BACH, H. a N. NEUROTH. *The properties of optical glass*. Vyd. 2., New York: Springer, 1998. 410 s. ISBN 3540583572.
13. BARNEY, E. R., et al. Structural studies of lead aluminate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2007, roč. 353, č. 18, s. 1741-1747. ISSN 0022-3093.
14. MIYAJI, F., et al. Coordination of Ga³⁺ ions in PbO-Ga₂O₃ glasses as determined by ⁷¹Ga NMR. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1992, roč. 139, č. s. 268-270. ISSN 0022-3093.
15. MIYAJI, F., et al. Neutron and X-ray diffraction studies of PbO-Ga₂O₃ and Bi₂O₃-Ga₂O₃ glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1994, roč. 175, č. 2, s. 211-223. ISSN 0022-3093.
16. NEVŘIVA, M., E. POLLERT a K. FISCHER. Phase diagram of the binary system PbO-Ga₂O₃. *Materials Research Bulletin*. 1978, roč. 13, č. 5, s. 473-476. ISSN 0025-5408.
17. LEŽAL, D. a P. MACKO. *Nekryštalické polovodiče*. Bratislava: Alfa, 1988. 238 s.
18. FANDERLÍK, I. *Optické vlastnosti skel*. Praha: SNTL, 1979. 252 s. ISBN
19. NOVÁK, I. Účinky elektromagnetického pole na lidský organismus. [online]. [2015] [cit. 03.03.2020]. Dostupné z: <https://elektro.tzb-info.cz/13319-ucinky-elektromagnetického-pole-na-lidsky-organismus>.
20. LAPŠANSKÁ, H. *Laserové technologie v praxi*. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2010. 42 s. ISBN 978-80-87240-65-6.
21. BAUMRUK, V., J. ŠTĚPÁNEK a H. ŠTĚPÁNKOVÁ. Einsteinovy koeficienty. Princip činnosti laseru. *Einsteinovo odvození Planckova zákona* [online]. [2018] [cit. 03.03.2020]. Dostupné z: http://fu.mff.cuni.cz/biomolecules/media/files/courses/Princip_cinnosti_laseru.pdf.
22. KOLOBOV, A. V. *Photo-induced metastability in amorphous semiconductors*. Cambridge: Wiley-VCH, 2003. 436 s. ISBN 3527403701.

23. SATI, D. C., A. DAHSHAN a P. SHARMA. Photoinduced Effects for Amorphous Chalcogenide Semiconductors. *Applied Materials Today*. 2019, roč. 17, č. s. 142-158. ISSN 2352-9407.
24. TANAKA, K. Photo-induced metastability in amorphous semiconductors. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1991, roč. 137-138, č. s. 1-10. ISSN 0022-3093.
25. VATEVA, E. Giant photo- and thermo-induced effects in chalcogenides. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 2007, roč. 9, č. 10, s. 3108-3114. ISSN 1454-4164.
26. RADA, M., S. RADA a E. CULEA. Structural properties of the tungsten–lead–borate glasses before and after laser irradiation. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2011, roč. 357, č. 10, s. 2024-2028. ISSN 0022-3093.
27. KNOTEK, P. a L. TICHY. On photo-expansion and microlens formation in $(\text{GeS}_2)_{0.74}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.26}$ chalcogenide glass. *Materials Research Bulletin*. 2012, roč. 47, č. 12, s. 4246-4251. ISSN 0025-5408.
28. MENDES, A. C., et al. Photoexpansion and photobleaching effects in oxysulfide thin films of the $\text{GeS}^{2+}\text{Ga}_2\text{O}_3$ system. *Physica B: Condensed Matter*. 2011, roč. 406, č. 23, s. 4381-4386. ISSN 0921-4526.
29. SMOLÍK, J. *Foto-indukované jevy ve skle systému PbO-Ga₂O₃*. Pardubice, 2018. 81 s. Univerzita Pardubice. Vedoucí práce Ph.D. Ing. Petr Knotek.
30. ZHANG, F., et al. Temperature effects on the geometry during the formation of micro-holes fabricated by femtosecond laser in PMMA. *Optics & Laser Technology*. 2018, roč. 100, č. s. 256-260. ISSN 0030-3992.
31. SHUN, S., et al. Branched hole drilling in silica glass by continuous-wave laser backside irradiation. *Precision Engineering*. 2019, roč. 60, č. s. 189-193. ISSN 0141-6359.
32. NIKUMB, S., et al. Precision glass machining, drilling and profile cutting by short pulse lasers. *Thin Solid Films*. 2005, roč. 477, č. 1, s. 216-221. ISSN 0040-6090.
33. RAN, A., et al. Laser Micro-Hole Drilling of Soda-Lime Glass with Femtosecond Pulses. *Chinese Physics Letters*. 2004, roč. 21, č. 12, s. 2465-2468. ISSN 0256-307X.
34. BEN-YAKAR, A. a R. L. BYER. Femtosecond laser ablation properties of borosilicate glass. *Journal of Applied Physics*. 2004, roč. 96, č. 9, s. 5316-5323. ISSN 0021-8979.
35. ELECTROPOLISHING, H. Ra & RMS: Calculating Surface Roughness. HARRISON ELECTROPOLISHING L.P. [online]. [2018] [cit. 03.03.2020]. Dostupné z: <http://www.harrisonep.com/electropolishing-ra.html>.
36. DENYER, M. Medical Statistics at a Glance. *Journal of Anatomy*. 2010, roč. 216, č. 4, s. 543-543. ISSN 0021-8782.
37. BIRD, J. Engineering Mathematics, 3rd edn. *Measurement Science and Technology*. 2002, roč. 13, č. 4, s. 643-643. ISSN 0957-0233.
38. BORISOVA, Z. U. *Glassy semiconductors*. Plenum Press, 1981. s. ISBN 9780306406096.
39. KAVALIERGLASS, A. S. Simax glass. [online]. [2020] [cit. 15.04.2020]. Dostupné z: <https://www.kavaliar.cz/en/simax-professional/simax-glass.html>.
40. HERTWIG, A., et al. Interaction area dependence of the ablation threshold of ion-doped glass. *Thin Solid Films*. 2004, roč. 453-454, č. s. 527-530. ISSN 0040-6090.
41. LEE, Y. *Evaluating subsurface damage in optical glasses*. 2011. Roč. 6. 2011. s. ISBN 1990-2573.
42. BLOEMBERGEN, N. Role of cracks, pores, and absorbing inclusions on laser induced damage threshold at surfaces of transparent dielectrics. *Applied optics*. 1973, roč. 12, č. 4, s. 661-664. ISSN 1559-128X.

43. JEOL. Energy table for EDS analysis. [online]. [1996] [cit. 03.03.2020]. Dostupné z: <https://www.unamur.be/services/microscopie/sme-documents/Energy-20table-20for-20EDS-20analysis-1.pdf>.
44. VEIKO, V. P., E. B. YAKOVLEV a E. A. SHAKHNO. Physical mechanisms of CO₂-laser-induced rapid structural changes in glass-ceramics. *Quantum Electronics*. 2009, roč. 39, č. 2, s. 185-190. ISSN 1063-7818.
45. VEIKO, V. P., et al. Laser-induced modification of glass–ceramics microstructure and applications. *Applied Surface Science*. 2005, roč. 248, č. 1, s. 231-237. ISSN 0169-4332.