

UNIVERZITA PARDUBICE

FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2024

Jan Vaňourek

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Chemická analýza kráterů vzniklých laserovým zápisem do vybraných skel
Bakalářská práce

2024

Jan Vaňourek

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2023/2024

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Jan Vaňourek**
Osobní číslo: **C21356**
Studijní program: **B0531A130025 Chemie**
Téma práce: **Chemická analýza kráterů vzniklých laserovým zápisem do vybraných skel**
Zadávající katedra: **Katedra obecné a anorganické chemie**

Zásady pro vypracování

- Proveďte rešerši detekce změn chemického složení při zápisech lasery do materiálů.
- Syntetizujte sadu skel a připravte jejich povrch v optické kvalitě leštěním.
- Do skel vhodnými lasery připravte krátery a vzniklé útvary analyzujte pomocí dostupných technik s ohledem na chemické složení.

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

Seznam doporučené literatury:

Dle pokynů vedoucí práce.

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Petr Knotek, Ph.D.**
Katedra obecné a anorganické chemie

Konzultant bakalářské práce: **Ing. Michal Kurka**

Datum zadání bakalářské práce: **15. února 2024**

Termín odevzdání bakalářské práce: **5. srpna 2024**

L.S.

prof. Ing. Petr Němec, Ph.D.
děkan

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

V Pardubicích dne 15. února 2024

Prohlašuji:

Práci s názvem Chemická analýza kráterů vzniklých laserovým zápisem do vybraných skel 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 28. 6. 2024

Jan Vaňourek

Poděkování

Tímto bych rád poděkoval svému vedoucímu své bakalářské práce Ing. Petru Knotkovi Ph. D. za jeho skvělé vedení, čas, ochotu a neuvěřitelnou trpělivost. Také bych rád poděkoval konzultantovi své bakalářské práce Ing. Michalu Kurkovi Ph. D. za pomoc a konzultaci při získání vyhodnocení získaných dat z mikrorentgenfluorescenční spektrometrie. Dále bych chtěl poděkovat Ing. Jiřímu Schwarzovi Ph. D. za měření termomechanické analýzy a Ing. Janu Smolíkovi Ph. D. za měření na skenovacím elektronovém mikroskopu.

Závěrem děkuji své rodině za podporu během celého studia.

Anotace

Tato bakalářská práce se věnuje studiu chemických změn v útvarech vzniklých laserovou expozicí na sklech o různém chemickém složení. Byla připravena čtveřice skel s rozdílným chemickým složením. Poté byla v každém skle, vyleštěného do optické kvality, pomocí laserů vytvořena řada útvarů s požadavkem na mikrokrátery a mikrolinie. Vzniklé útvary byly charakterizovány pomocí optické mikroskopie, skenovacího elektronového mikroskopie s energiově disperzní rentgenfluorescenční spektrometrií a mikrorentgenfluorescenční spektrometrií. Velikost vzniklých útvarů byla v rozmezí 60 až 500 μm . Analýzou změn chemického složení bylo pozorováno, že z exponované části skla uniká nejtěžavější sklotvorný oxid na úkor termicky značně odolných oxidů. Z analýz dále vyplývá, že při narůstajících intenzitách laserového zápisu, se mění mechanismus vzniku útvaru, a to od viskózního toku, přes explozivní var, až po ablaci.

Klíčová slova: laserový zápis, oxidové sklo, rentgenfluorescence, vlnová délka, EDX analýza

Title

Chemical analysis of the craters in the special glasses induced by direct laser writing

Annotation

This bachelor's thesis is devoted to the study of chemical changes in formations created by laser exposure on glasses of different chemical composition. A quartet of glasses with different chemical compositions was prepared. Afterwards, a series of features with the requirement of microcraters and microlines were created in each glass, polished to optical quality. The resulting formations were characterized using optical microscopy, scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry and micro-X-ray fluorescence spectrometry. The size of the formed formations was in the range of 60 to 500 μm . By analyzing the changes in the chemical composition, it was observed that the most volatile glass-forming oxide escapes from the exposed part of the glass at the expense of thermally resistant oxides. The analyzes also show that with increasing intensities of laser writing, the formation mechanism changes, from viscous flow, through explosive boiling, to ablation.

Key words: laser writing, oxide glass, X-ray fluorescence, wavelength, EDX analysis

Obsah

Seznam zkratk a značek.....	11
Úvod.....	12
1 Teoretická část.....	13
1.1 Sklo.....	13
1.2 (mikro)strukturování skel.....	13
1.2.1 Mechanické strukturovací procesy.....	13
1.2.2 Chemické strukturovací procesy.....	13
1.2.3 Tepelné a termomechanické strukturovací procesy.....	14
1.2.4 Geometrické fotostrukturovací procesy.....	15
1.2.5 Laserové strukturovací procesy.....	15
1.2 Analýza změn chemického složení.....	18
1.2.1 XRF.....	18
1.2.2 SEM/EDX.....	23
2. Cíle.....	25
3. Experimentální část.....	26
3.1 Syntéza skel a příprava vzorků pro laserový zápis.....	26
3.2 Přímý zápis laserem.....	27
3.3 μ -XRF.....	27
3.4 SEM/EDX.....	27
3.5 Ostatní techniky.....	28
3.5.1 Hustota skel.....	28
3.5.2 Termomechanická analýza (TMA).....	28
3.5.3 Digitální holografický mikroskop (DHM).....	28
3.5.4 UV-Vis.....	28
3.5.5 Optický mikroskop.....	28
4. Výsledky a diskuze.....	29
4.1 Charakterizace připravených skel.....	29
4.1.1 Termomechanická analýza (TMA).....	29
4.1.2 Měření hustoty skel.....	30
4.1.3 UV-Vis spektrometrie.....	30
4.1.4 Měření hrubosti povrchů.....	31
4.2 Charakterizace vytvořených útvarů.....	33
4.2.1 Sklo P-Zn-Cu.....	33
4.2.2 Sklo Pb-P-Zn-Cu.....	39

4.2.3 Sklo Te-Zn-Cu	44
4.2.4 Sklo Pb-Bi-Ga	51
5. Závěr.....	56
6. Použitá literatura	57

Seznam zkratek a značek

d	tloušťka
E^{03}	energie opticky zakázaného pásu
DHM	digitální holografický mikroskop(ie)
ED	energievě disperzní (energy dispersive)
EDX	energievě disperzní rentgenová spektroskopie (energy dispersive X-ray spectroscopy)
HMO	oxidy těžkých kovů (heavy metal oxide)
IČ	infračervená část elektromagnetického spektra
K	absorpční koeficient
m_k	hmotnost vzorku v kapalině
m_v	hmotnost vzorku na vzduchu
R	odrazivost materiálu
RMS square)	střední průměrná kvadratická odchylka výšky profilu od střední linie (root mean square)
RTG	rentgenové
SEM	skenovací elektronov(ý/á) mikroskop(ie)
T_g	teplota skelného přechodu
T_s	teplota měknutí
TMA	termomechanická analýza
UV	ultrafialová část elektromagnetického spektra
Vis	viditelná část elektromagnetického spektra
WD	vlnově disperzní (wavelength dispersive)
XRF	rentgenová fluorescence (X-ray fluorescence)
α_1	koeficient teplotní roztažnosti před teplotou skelného přechodu
α_2	koeficient teplotní roztažnosti za teplotou skelného přechodu
λ	vlnová délka
μ -XRF	mikro-rentgenová fluorescence (μ -X-ray fluorescence)
ρ_s	hustota skla
ρ_k	hustota kapaliny
τ	optická propustnost pro konkrétní vlnovou délku

Úvod

V moderním světě mají oxidová skla, zvláště pak křemičitá, nezastupitelnou roli. Od použití v domácnostech, dopravě, průmyslových výrobcích a mnoha dalších oborech nám usnadňují život. Kromě již zmíněného křemičitého skla existuje velké množství speciálních skel, které mají důležitou roli ve speciálních aplikacích. Mezi tato skla se řadí například skla oxidů těžkých kovů (HMO – heavy metal oxide), která vynikají svou vysokou propustností v IČ oblasti, mají vysoký index lomu, vysokou hustotu a špatně propouští vysokofrekvenční záření. Dalším příkladem jsou chalkogenidová skla, která mají téměř nezastupitelnou roli v optice pro noční vidění.

Požadavky na miniaturizaci řadí skla mezi perspektivní materiály, neboť fotoindukcí laserovým paprskem lze do skel dělat zápisy (mikročočky, mikrokrátery a mikrolinie), které jsou trvalé. Je studováno jejich uplatnění v optice a optoelektronice, kde mohou být použity například jako pasivní optické elementy, nebo záznamová média.

Fotoindukované jevy ovšem ovlivňují chemické a mechanické vlastnosti původního skla. Proto je důležité vědět k jakým změnám dochází, a jak budou ovlivněny jeho vlastnosti.

Cílem této práce byla příprava čtveřice skel s odlišným chemickým složením. Po vyleštění jejich povrchu do optické kvality byly do nich pomocí laserů zapsány mikroútvary. Ty byly následně charakterizovány pomocí optické mikroskopie, SEM-EDX a μ -XRF.

1. Teoretická část

1.1 Sklo

Sklo je známo lidstvu od nepaměti, neboť v přírodě vzniká celou řadou dějů. Příklady těchto dějů je například sopečná činnost, kde rozžhavená láva odtéká do moře za vzniků obsidiánu. Dále pak bouřková činnost, kde sklo vzniká úderem blesku do zeminy bohaté na oxid křemičitý. V neposlední řadě vznik přírodního skla je spjat s dopady meteoritů. Příkladem je vznik dnes ceněných Vltavínů spojených s dopadem meteoritu do oblasti dnešního Německa.

Lidé se naučili sklo vyrábět uměle již ve starověku. První lidmi připravená skla však byla značně nečistá, což se zvláště pak ve středověku začalo rychle měnit. Velkých pokroků v přípravě čistých skel bylo dosaženo v Itálii, zejména v Benátkách. Jak přírodní, tak umělé procesy mají společné prudké ochlazení roztaveného materiálu, kde rychlost chlazení taveniny musí být vyšší, než jsou rychlosti nukleace a růstu krystalů. Sklo řadíme mezi materiály amorfni, neboť na vzdálenost delší, než je několik atomů postrádá pravidelné uspořádání. Kromě samotné výroby surového skla je též nepostradatelná znalost jeho zpracování.

1.2 (mikro)strukturování skel

(Mikro)strukturování je nedílnou součástí zpracování skla pro aplikační účely. V technologickém měřítku jsou nejzastoupenější skupinou mechanické procesy, kvůli ekonomičnosti velkovýroby skel. Pro dosažení velmi hladkých povrchů je nejčastěji využíváno odlévání taveniny skla na hladinu roztaveného cínu a jeho následné řezání řeznými kotouči na požadovanou velikost. S rozmachem miniaturizace přestává klasické mechanické strukturování stačit, neboť jeho přesnost je limitována. Tím je tvořen požadavek na rozvoj přesnějších metod.

1.2.1 Mechanické strukturovací procesy

Mechanické (mikro)strukturování je v průmyslové výrobě nejrozšířenější ze všech procesů a zahrnuje následující procesy: (mikro)obrábění řezáním, ultrazvukové obrábění, pískování a řezání vodním paprskem. Všechny procesy jsou založeny na působení mechanických sil. Jedná se o souběžné operace, jejichž výhodou jsou relativně nízké náklady a možnost dosáhnout značného množství tvarů. Nevýhodou je relativně nízká přesnost oproti pokročilým metodám.¹

1.2.2 Chemické strukturovací procesy

S rostoucími požadavky na přípravu menších a přesnějších obrobků je značná část pozornosti věnována chemickým procesům. Ty jsou založeny na chemickém, případně elektrochemickém odleptávání materiálu z povrchu skla. Mohou být prováděny na „mokrém“ i „suchém“ cestě. Ke strukturování materiálu je často používána „leptací maska“, která chrání část povrchu proti odleptávání. Touto metodou lze připravit struktury v rozsahu mikrometrů, avšak nehodí se, je-li cílem dosáhnout složitých geometrických tvarů. Jako leptací činidlo je v případě silikátových skel velmi často používán fluorovodík. V makroskopickém měřítku proces obvykle zahrnuje nános vrstvy včelího vosku na povrch skla a v následném kroku je vrstva vosku, kde je požadováno leptání, odstraněna rytím. Poté následuje ponoření takto připraveného skla do lázně s kyselinou fluorovodíkovou (mokrý cesta), případně je sklo vystaveno působení plynného fluorovodíku (suchá cesta), na definovaný čas.¹ Ukázka takto zpracovaného povrchu skla je na obrázku č. 1.



Obrázek č. 1: Ukázka leptaného skla ze skláren Karolínka ²

Požadavkem na vznik struktur mikroskopických rozměrů je včelí vosk nahrazen fotolitografickým lakem a hrot fotolitografickou maskou a laserem. Těmito změnami je možno dosáhnout submikrometrových zápisů. ¹

1.2.3 Tepelné a termomechanické strukturovací procesy

Tepelné a termomechanické procesy jsou užívány, je-li cílem masová výroba sklenic, nebo příprava porézních povrchů, které nelze připravit mechanickými procesy, ani leptáním. Tyto procesy zahrnují slinování, nebo ražbu a lisování, nebo tahové vytlačování, dále pak foukání, případně tiskové procesy.

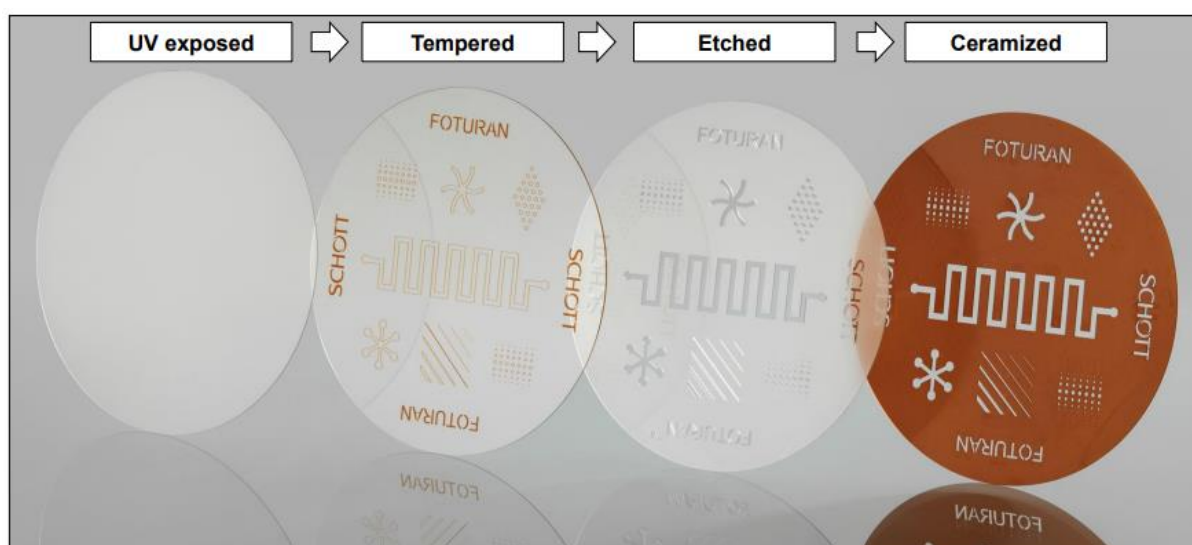
Mezi průmyslově nejužívanější jsou procesy jsou foukání dutých skleněných tvarů (lahve, sklenice. V případě požadavku nerovných plošných skel (přední skla automobilů) se sklo tvaruje pomocí vyhřáté formy. Dalším procesem je slinování, které je využíváno pro dosažení materiálů s velkou pórovitostí. Požadovaná velikost pórů je dosahována slinováním skelných částic o definované velikosti. Předcházejícím procesem je proto často frakcionalizace a míchání vhodných poměrů výchozí skelné směsi. Samotné slinování probíhá působením zvýšeného tlaku a teploty blízké teplotě měknutí po definovaný čas. Tyto podmínky lze upravit přísadami. Samotné tepelné slinování bez přísad je nejnáročnějším procesem, avšak velikou předností je vysoká čistota získaného materiálu, neboť chemická odolnost, případně teplotní stabilita není ovlivněna přísadami. Typickým produktem tohoto procesu jsou laboratorní frity. ¹ Ukázka laboratorní frity je na obrázku č. 2.



Obrázek č. 2: Laboratorní fritra od firmy VERKON ³

1.2.4 Geometrické fotostrukturovací procesy

Metoda je užívána pouze pro speciální fotoredukovatelná skla, kde je možné s výhodou kombinovat expozici vhodným zářením s následným chemickým strukturováním. Celý proces zahrnuje trojici po sobě jdoucích kroků, a to expozici UV zářením, tepelné zpracování a leptání. Během expozice UV zářením dochází k redoxním reakcím některých dopantů. Při následném tepelném zpracování dochází vzniku ke krystalickým fázím, z nichž jsou některé velmi snadno rozpustné v kyselině. Z kyselin je hojně využívána kyselina fluorovodíková. Tvarování obrobku je dosahováno zákrytem části povrchu „UV maskou“ při expozici. ¹ Příkladem takového procesu jsou skla Futuran® II (Schott, Německo). Matrice těchto skel je na bázi $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ a je dopována malým množstvím Ce_2O_3 a Ag_2O . UV záření způsobí v exponovaných místech oxidaci Ce^{3+} na Ce^{4+} . Akceptorem elektronu je Ag^+ a dochází k jeho redukci na Ag^0 . Ohřevem dochází k agregaci částic stříbra, která fungují jako zárodečná místa pro krystalizaci Li_2SiO_3 . Dalším zvýšením teploty je podpořena krystalizace Li_2SiO_3 , který je výrazně více rozpustný v HF než zbytek matrice. Proces je dokončen odleptáním právě této fáze. ⁴ Ukázka jednotlivých meziproductů takové výroby je na obrázku č. 3.



Obrázek č. 3: Meziproducty při výrobě skla Futuran® II ⁴

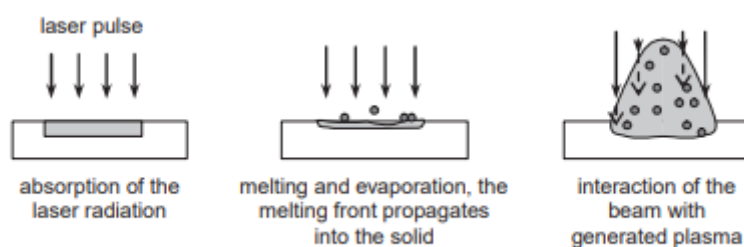
1.2.5 Laserové strukturovací procesy

Laserové (mikro)strukturovací procesy se v procesu zpracování skelných materiálů hojně využívají k řezání, leštění, gravírování a tvorbě mikrostruktur. Pro strukturování klasických silikátových skel jsou nejvíce využívány CO_2 a excimerové lasery, neboť je jejich záření v těchto sklech silně absorbováno. Nd:YAG lasery jsou využívány v případě vhodně dopovaných speciálních skel, neboť běžná silikátová skla jsou pro jejich emisní záření značně propustná. ¹

Pro řezání skel je využívána dvojice mechanismů. V prvním případě po expozici povrchu zářením dochází k jeho částečnému zahřátí, aniž by došlo k tání, nebo odpařování. Nahromaděná tepelná energie vede k tvorbě trhliny podél dráhy laserového svazku. Metoda je užívána u skel s vysokým koeficientem teplotní roztažnosti. V druhém případě po expozici povrchu zářením dochází k jeho tání a odpařování. Tato metoda je využívána naopak pro skla s nízkým koeficientem teplotní roztažnosti. ¹

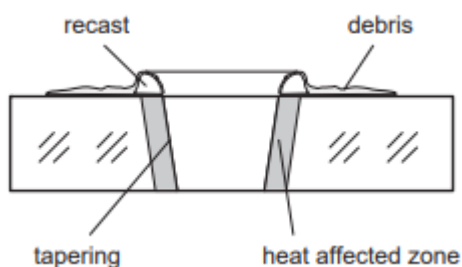
Čisté křemenné sklo je značně propustné v širokém spektrálním rozsahu. Optická propustnost je určena vazebným stavem kyslíkových aniontů a interakcí záření s jeho vnějšími elektrony. Na absorpenci má značný vliv přítomnost polyvalentních iontů, které interakcí se zářením mění svůj oxidační stav. Jsou to například kombinace iontů $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ a jiné. ¹

Fotony elektromagnetického záření excitují elektrony v pevném materiálu, které přechází z valenčního do vodivostního pásu. Vysoce excitované elektrony interagují se skelnou sítí a způsobují ohřev v místě expozice. Je-li energie dopadajícího záření vyšší, než je energie opticky zakázaného pásu, dochází k absorpci tohoto záření. Je-li energie dopadajícího záření nižší, může k absorpci tohoto záření dojít pouze na nečistotách, příměsích, případně síťových defektech. ¹ Děj je znázorněn na obrázku č. 4.



Obrázek č. 4: Časový průběh expozice povrchu skla laserovým paprskem ¹

Při nejvyšších intenzitách expozic, často dosahovaných pomocí pulzních laserů, dochází ke ztrátě soudržnosti sil pevné fáze a vzniku plazmatu. Generovaná plazma expanduje dále do materiálu a nadále interaguje s laserovým paprskem za tvorby vedlejších produktů. Na okraji exponované části je tvořen val materiálu, vzniklého vymrštěním materiálu z exponovaného místa a vytlačení viskózním tokem, který bývá odstraněn mechanicky. Na povrch neexponované části se usazují trosky ze zasažené oblasti, které se odstraňují čištěním v ultrazvukové lázni. ¹ Jednotlivé části vzniklého útvaru jsou zobrazeny na obrázku č. 5.

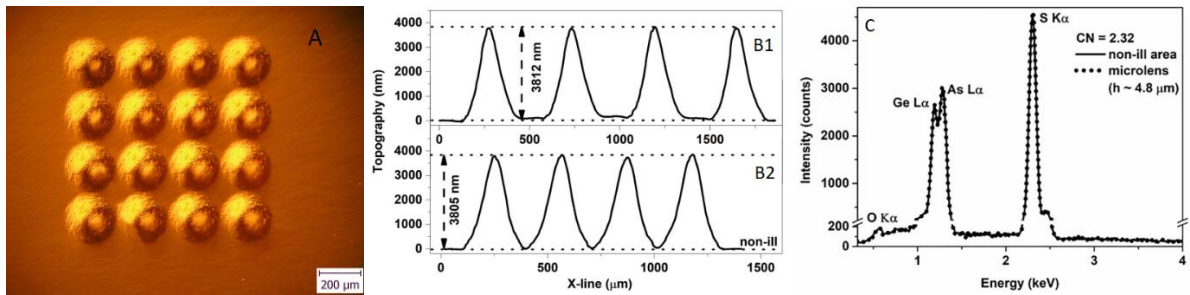


Obrázek č. 5: Popis zóny zasažené laserovou expozicí ¹

Velikost tepelně ovlivněné zóny je dána především délkou laserového pulzu. Struktury vzniklé při laserové mikrostrukturaci se zužují s rostoucí hloubkou, což je způsobeno optickou difrakcí, nelineárními optickými jevy, numerickou aperturou použité optiky, divergencí laserového paprsku a stínícími efekty. ¹

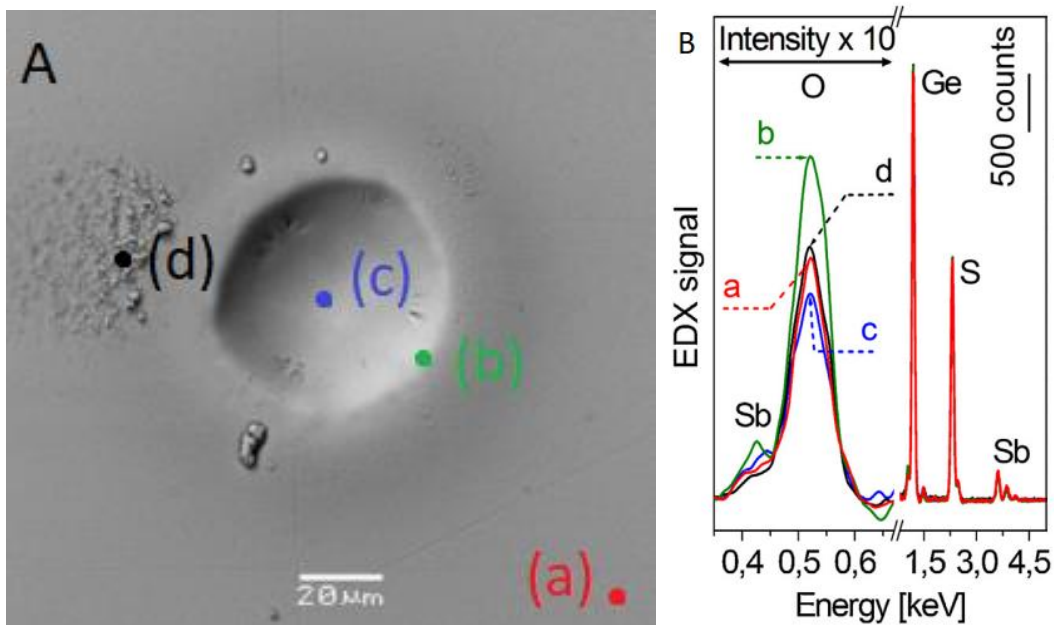
V závislosti na energii předané laserovým paprskem a materiálu vzorku může dojít ke vzniku několika odlišných útvarů. Při předání nepatrně vyšší energie, než je prahová intenzita pro vznik mikrokráteru, je často pozorován vznik mikročoček, přičemž jejich chemické složení je téměř totožné se složením neexponované části vzorku. Příkladem je EDX spektrum ze studie laserového

zápisu do skla o složení $\text{Ge}_{9.0}\text{As}_{14.0}\text{S}_{77.0}$.⁵ Snímek z optického mikroskopu vzniklého mikročočkového pole, záznam topografie z DHM a EDX spektra jsou na obrázku č. 6.



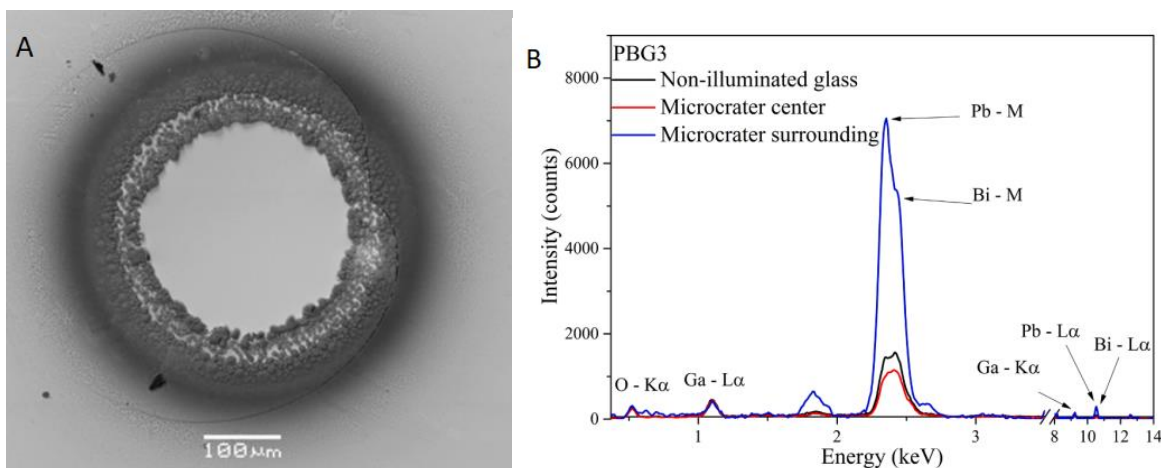
Obrázek č. 6: Fotografie z optického mikroskopu: (A) mikročočkového pole, (B1) topografie povrchu vzniklého mikročočkového pole pomocí digitálního holografického mikroskopu, kde vrchní záznam je veden z levého spodního rohu do pravého horního, (B2) spodní záznam je z horní řady a (C) překrytá EDX spektra středu mikročočky a neexponovaného povrchu⁵

Dodáním většího množství energie dochází k tvorbě mikrokráterů mechanismem viskózního toku. V tomto případě téměř nedochází ke změně prvkového složení mezi neexponovanou částí, středem kráteru a vyteklým materiálem, s výjimkou zastoupení kyslíku, neboť vyteklý materiál může podlehnout oxidaci. Jev pozorován na studii laserového zápisu do skla $\text{Ge}_{35}\text{Sb}_{10}\text{S}_{55}$, kde na obrázku č. 7 je snímek z SEM a záznam EDX analýzy.⁶



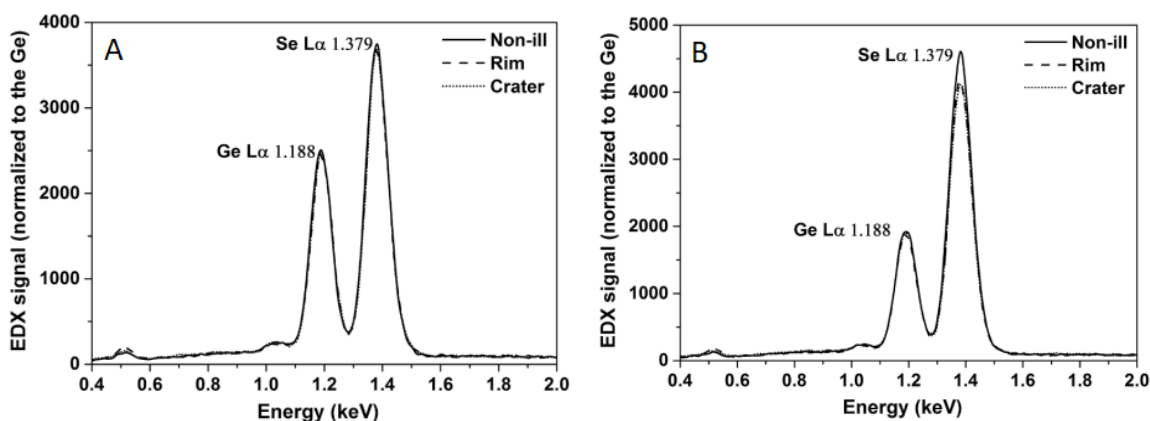
Obrázek č. 7: Snímek ze SEM vytvořeného kráteru (A) a jeho EDX analýza (B), kde a (červené spektrum) patří neexponované části vzorku, b (zelené spektrum) nahromaděné části materiálu na okraji kráteru, c (modré spektrum) středu kráteru a d (černé spektrum) odpařeným částicím⁶

Dodáním většího množství energie se začne uplatňovat mechanismus explozivního varu. Při studiu explozivního varu na skle o složení $(\text{PbO})_{60}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{15}(\text{Ga}_2\text{O}_3)_{25}$ byla pozorována značná změna prvkového složení. Data ukazují, že dochází ke snížení zastoupení těžavějších složek ve středu kráteru a jejich hromadění na jeho okrajích.⁷ Snímek kráteru získaný prostřednictvím SEM a EDX analýza je na obrázku č. 8.



Obrázek 8: Snímek kráteru ze SEM (A) a EDX analýza (B) jeho středu, okolí a neexponované části

Extrémním případem je ablace, kdy dodaná energie způsobuje téměř okamžitý odpar exponované části povrchu. Změna chemického složení není proto výrazná. Ze studií na sklech As_2S_3 , As_2Se_3 , GeS_2 , $GeSe_2$ a $GeSe_3$ vyplývá, že k výraznější změně došlo pouze u systému, který neodpovídá stechiometrickému složení stabilního chalcogenidu, konkrétně $GeSe_3$.⁸ Pro porovnání je v obrázku č. 9 uvedena dvojice vybraných EDX spekter.



Obrázek č. 9: EDX spektra vybraných skel, přičemž vlevo (A) je spektrum patřící $GeSe_2$ a vpravo (B) je spektrum patřící $GeSe_3$ ⁸

1.2 Analýza změn chemického složení

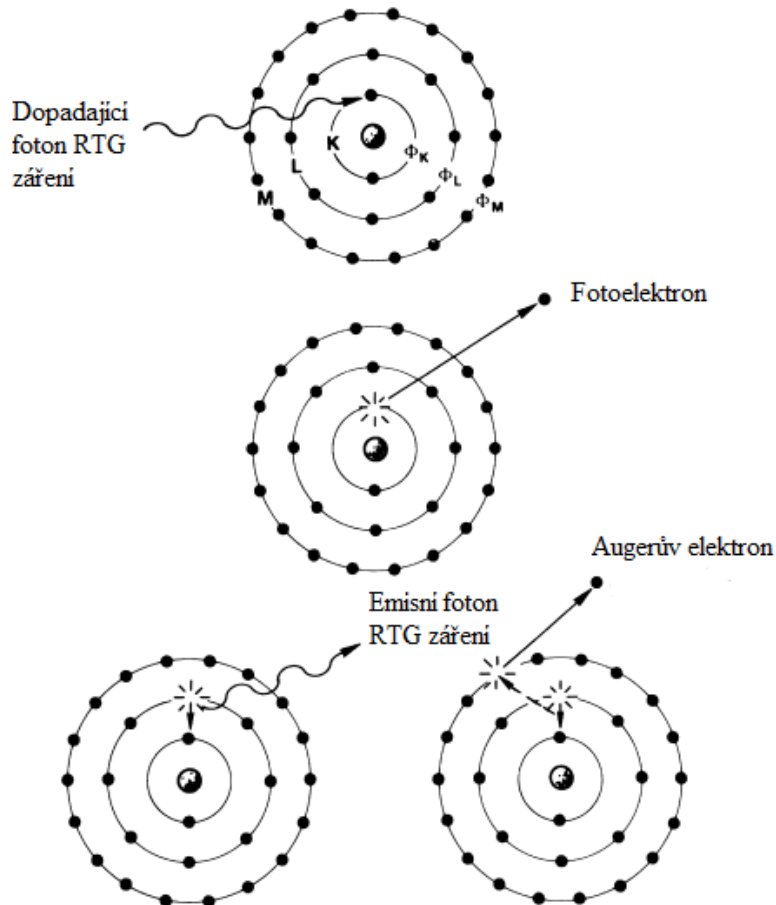
Pro analýzu chemických změn ve vzniklých mikroútvarech je běžně užívána dvojice metod, a to rentgenfluorescenční spektrometrie (XRF) a skenovací elektronová mikroskopie s energeticky disperzní rentgenovou spektroskopií (SEM – EDX). Kombinace těchto metod poskytuje výhodu pokrytí značného rozsahu prvků a získání informací z různých hloubek vzorků.

1.2.1 XRF

1.2.1.1 Teorie XRF

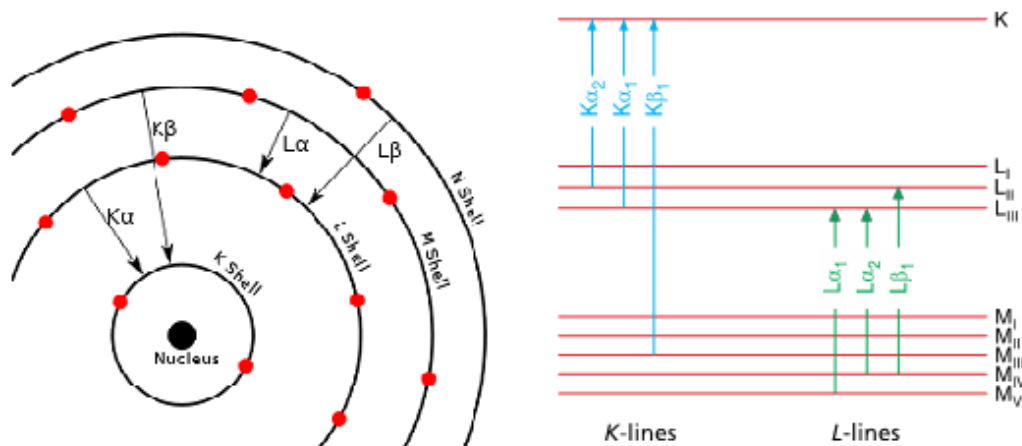
Principem metody je expozice materiálu rentgenovým zářením s detekcí fluorescenčního záření. Má-li foton RTG záření energii stejnou, nebo vyšší, než je ionizační energie vnitřních elektronů

atomu, tak při srážce dochází k předání energie a vytržení vnitřního elektronu, zvaného fotoelektron. Vakance v orbitalu je vzápětí odstraněna přeskokem elektronu z vyššího orbitalu na nižší, za současné emise fotonu RTG záření, jehož energie odpovídá rozdílu energií jednotlivých orbitalů. Parazitním jevem k fotoemisi je vyzáření Augerových elektronů⁹. Jednotlivé děje jsou zobrazeny na obrázku č. 10.



Obrázek č. 10: Děje probíhající v orbitalech po expozici RTG zářením (upraveno z⁹)

S rostoucím protonovým číslem atomu narůstá také množství orbitalů, a tím i počet povolených přechodů. Tedy je možné získat rozsáhlejší energetické spektrum, jehož maxima jsou pro každý prvek charakteristická. Maxima příslušných povolených přechodů jsou tabelována a specificky značena jako například přechody $K\alpha_1$, $K\alpha_2$, $K\beta_1$ atp. Značení jednotlivých přechodů je specifikováno na obrázku č. 11.



Obrázek č. 11: Příklady povolených přechodů a jejich značení ¹⁰

Pro analýzu fotonů fluorescenčního záření se využívá buď difrakce na vhodném krystalu (LiF aj.), kdy na scintilační detektor dopadá záření o konkrétní vlnové délce (vlnově disperzní – WDXRF), nebo je detektorem proporcionální, zpravidla křemíkovým detektorem, kterým je měřena energie příslušných fotonů (energiově disperzní – EDXRF). ¹⁰ Výhody a nevýhody příslušných spektrometrů jsou zahrnuty v tabulce č. 1.

Tabulka č.1: Porovnání EDXRF a WDXRF spektrometrů (převzato z ¹⁰)

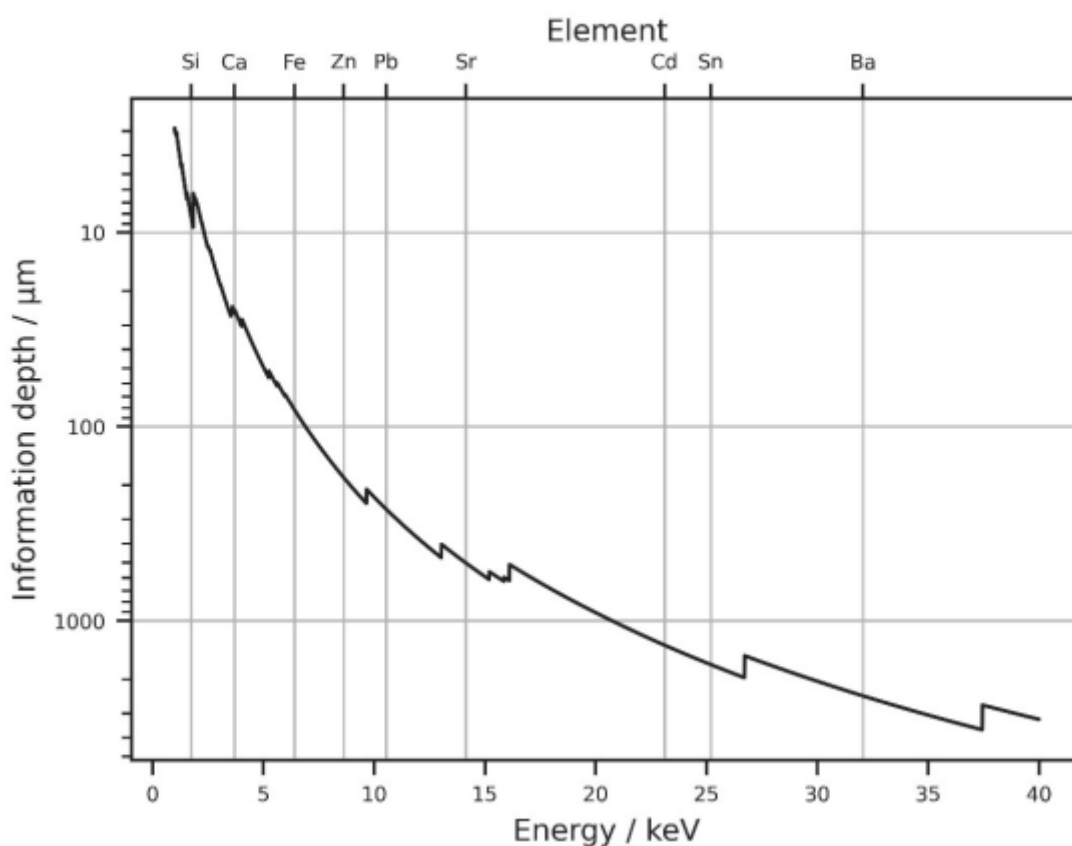
	EDXRF	WDXRF
prvkový rozsah	Na – U	Be – U
detekční limit	méně vhodný pro lehké prvky, vhodný pro těžké	vhodný pro Be a těžší prvky
citlivost	méně vhodná pro lehké prvky, vhodná pro těžké	přijatelná pro lehké prvky, dobrá pro těžší
rozlišení	méně vhodné pro lehké prvky, vhodné pro těžké	vhodné pro lehké prvky, méně vhodné pro těžké
cena	relativně levný	relativně drahý
spotřeba energie	5–1000 W	200–4000 W
měření	simultánní	sekvenční/simultánní
kritické pohyblivé části	ne	krystal, goniometr

S rostoucí tloušťkou vzorku dochází k absorpci stále většího množství fluorescenčního záření. Hloubka, ze které se toto záření ze vzorku ještě dostane, je nazývána informační hloubka. Informační hloubka je dána materiálem, ze kterého je vzorek tvořen a energií příslušného fluorescenčního záření. Pro představu jsou v tabulce č. 2 uvedeny naměřené přibližné informační hloubky pro různé materiály, s různou energií fluorescenčního záření (Mg K α = 1,25 keV; Cr K α = 5,41 keV; Sn K α = 25,19 keV). ¹⁰

Tabulka č. 2: Informační hloubka v μm pro trojici energií fluorescenčního záření vybraných prvků v různých materiálech (převzato z ¹⁰)

Materiál	Mg K α	Cr K α	Sn K α
Olovo	0,7	4,5	55
Železo	1	35	290
SiO ₂	8	110	9000
Li ₂ B ₄ O ₇	13	900	46000
H ₂ O	16	1000	53000

Přibližná informační hloubka ve skelných materiálech je odhadována na 10 μm pro lehké prvky (Si), 100 μm pro těžší prvky (Fe, Zn) a 1000 μm pro těžké prvky (Cd, Sn, Ba). ¹¹ Tento trend je zobrazen na obrázku č. 12.



Obrázek č. 12: Informační hloubka různých prvků ve skelné matrici NIST1412 (počítáno pro 1 % zbytkové intenzity vystupující z objemu po absorpci) ¹¹

Signál z detektoru je veden přes zesilovač do multikanálového analyzátoru. Získán je histogram intenzit energií dopadajících fotonů, který je v počítači s příslušným programem zpracován na spektrum obalových křivek příslušných intenzit. Polohy maxim těchto křivek jsou údajem kvalitativním, zatímco plochy, případně výšky, odpovídají kvantitativnímu zastoupení příslušných prvků. V obalové křivce se vyskytuje dvojice parazitických maxim. Jsou to součtová a úniková maxima. Jelikož materiál detektoru sám může interagovat s fluorescenčním zářením, tak se ve spektru vyskytuje další vrchol o nižší energii. Energetický rozdíl odpovídá vazebné energii elektronu materiálu detektoru. Pro Si je to asi 1,7 keV, pro Ge 10 keV a pro Ar asi 3 keV. Druhý

nežádoucí jev je způsoben současným dopadem dvojice fotonů na detektor. Potom zobrazené maximum odpovídá součtu energií dopadajících fotonů. Výskyt obou jevů je systematický a je nutno s nimi počítat při každém měření.¹⁰

Detektor měří nejen vlastní fluorescenční záření, ale též rozptýlené záření z RTG trubice a záření vzniklé dalšími ionizacemi ve vzorku, případně v atmosféře nad vzorkem. Následkem je vznik pozadí a šumu. Rozptýlené záření RTG trubice se dá výrazně potlačit umístěním vhodného filtru mezi zdroj budícího záření a vzorek. Filtrem je většinou kovový plech o definovaném složení a tloušťce, který absorbuje příslušné rozptýlené záření. Vliv atmosféry se potlačuje evakuací měřicí komory, případně heliovou atmosférou.¹⁰

XRF se řadí mezi metody porovnávací. V kvantitativních analýzách jsou intenzity převáděny na koncentrace. Kalibrace se provádí měřením standardu o podobné matici a chemickém složení, případně proměřením kalibrační řady s vyhodnocením regrese. Zjištěním vztahu mezi intenzitou a koncentrací standardu(ů) lze dopočítat koncentraci složení vzorku. Vlivem matričních vlivů není vždy vztah intenzity a koncentrace lineární a vyžaduje experimentální korekce. V 50. letech na základě znalostí fyziky RTG záření byly Shermanem odvozeny rovnice popisující vztah mezi intenzitou prvku a složením vzorku. Rovnice obsahují mnoho fyzikálních konstant a parametrů, které jsou nazývány „základní parametry“. Není-li k dispozici standard, lze koncentraci na základě zmíněných „základních parametrech“, které jsou tabelovány, odhadnout.¹⁰ Výsledky jsou ovšem méně přesné.

Velikou výhodou užití XRF je nedestruktivnost metody. Další výhodou je rychlost získání dat. Metoda je vhodná pro analýzu materiálů složených ze středně těžkých a těžkých jader, zvláště pak slitin kovů. Dále je tato metoda vhodná k hledání stopových množství příměsí zvláště těžších prvků. Metoda se těší velké oblibě v provozech výroby kovů a slitin pro schopnost analýzy velkého množství vzorků za krátký čas s vysokou přesností.

1.2.1.2 μ -XRF

Klasické XRF průměruje záznam z plochy vzorku, řádově se jedná o cm^2 , zatímco μ -XRF je schopno záznamu z plochy o velikosti pixelu $10 \mu\text{m}$, což vzhledem k velikosti mikroútvárů, vzniklých laserovým zápisem, vylučuje klasické XRF jako metodu vhodnou k analýze chemických změn. Je tedy nezbytné analyzovat chemické změny pomocí μ -XRF. Moderní μ -XRF zařízení se skládají z RTG trubice, RTG optiky (mono- / poly-kapilární a / nebo kolimátorů), motorizovaného stolku pro vzorky, polohovacího systému, alespoň jednoho energiově disperzního detektoru, vakuové pumpy a počítače pro provoz systému a zpracování dat. RTG záření z rentgenky je směřováno pomocí kapilární optiky, nebo kolimátoru na vzorek, který je umístěn na pohyblivém stolku. Operátor určí souřadnice a požadovanou výšku, čímž si vzorek zaostří a nastaví požadavky analýzy (bodové měření, řádkové skenování, nebo tvorbu mapy). Signál ze vzorku je přiveden na detektor. Moderní spektrometry jsou vybaveny křemíkovým driftovým detektorem (SDD), avšak stále je ještě v provozu řada starších typů spektrometrů vybavených křemíkovým detektorem dopovaným lithiem (Si-Li) a chlazených kapalným dusíkem. Celý proces probíhá zpravidla za nízkého tlaku, případně v atmosféře helia. Měření je možné provádět i v přítomnosti vzduchu, avšak jeho přítomnost výrazně snižuje citlivost na lehké prvky.¹¹

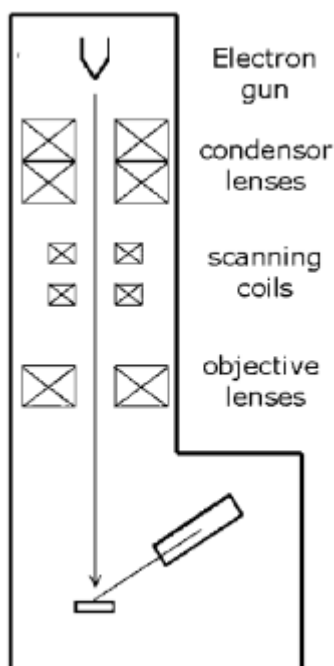
1.2.2 SEM/EDX

1.2.2.1 SEM

Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) je založena na rastrování povrchu vzorku úzkým elektronovým svazkem a detekcí sekundárních a zpětně odražených elektronů, jako funkci polohy primárního svazku. Odražené elektrony pocházejí z primárního svazku a jsou zpětně odraženy elektronovými obaly atomů, zatímco sekundární elektrony jsou elektrony vyražené z elektronových obalů atomů. Kontrast je způsoben orientací vzorku, kde části povrchu s normálou směřující na detektor se jeví světlejší než části povrchu nakloněné od detektoru. Sekundární elektrony pocházejí pouze z povrchu vzorku a mají nízké energie (5–50 eV). Zpětně odražené elektrony pocházejí z hlubších částí vzorku a nesou informaci o složení vzorku, neboť těžší prvky tyto elektrony lépe odrážejí a na obrazovce se jeví jako světlejší části. Vyhrazené přístroje mohou mít rozlišení asi 3 až 10 nm, zatímco jednodušší verze řádově mikrometry. Nutností je též evakuovat vnitřní část aparatury, aby k výše zmíněným elektronovým dějům docházelo až na vzorku, nikoliv uvnitř tubusu. U měření nevodivých vzorků může být problém s nabíjením vzorku, který se dá zmírnit potáhnutím jeho povrchu tenkou vrstvou vodivého materiálu. Obvykle se k tomuto účelu používá zlato, nebo grafit.¹²

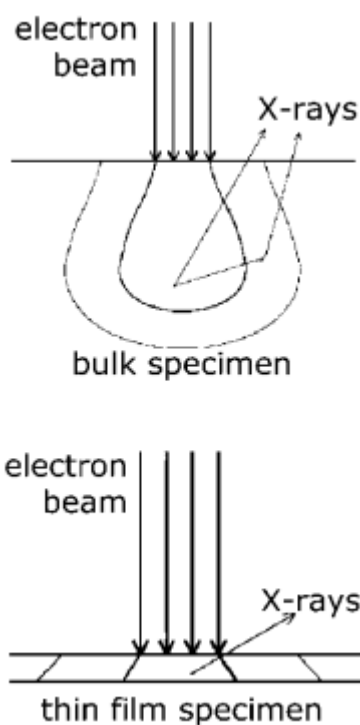
1.2.2.2 EDX

Dopadem elektronů na atomy dochází také k vyrážení elektronů z vnitřních slupek. Jak již bylo zmíněno v kapitole o XRF, dochází při deexcitaci k emisi fluorescenčního záření, které je nositelem informace o chemickém složení materiálu. Detektorem je typicky energiově disperzní křemíkový detektor. Dopadající foton vyrazí fotoelektron, který ztrácí svou kinetickou energii za tvorby párů elektron – díra v polovodiči se ztrátou 3,8 eV na jeden pár. Počet vzniklých párů je úměrný měřené intenzitě protékajícího proudu v detektoru pod napětím. Výška pulzu odpovídá energii fotoelektronu, která je shodná s energií fotonu.¹² Uspořádání sestavy je znázorněno na obrázku č. 13.



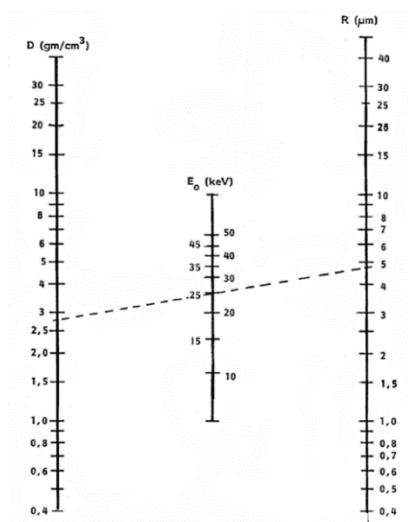
Obrázek č. 13: Uspořádání měřící sestavy skenovacího elektronového mikroskopu¹²

Pro přesnou kvantitativní analýzu jsou zapotřebí standardy o známém složení, aby byly eliminovány matriční vlivy. Objem aktivovaný elektronovým svazkem má tvar hrušky a jeho rozměry jsou řádově mikrometry v závislosti na energii budících elektronů. Důsledkem toho může být RTG záření v hlubších vrstvách pohlceno za stimulace emise dalších fotoelektronů, Augerových elektronů a dalšího RTG záření. Poslední jev je nazýván sekundární fluorescence a může zkreslovat výsledky koncentrací. Například ve slitině Fe – Ni, kde fotony Ni K α jsou absorbovány železem za emise K elektronů železa a následnému vyzáření fotonu Fe K α . Koncentrace Ni ve slitině je tedy podhodnocena v důsledku značné absorpce Ni K α , zatímco koncentrace železa je nadhodnocena důsledkem sekundární fluorescence. Proto na výše zmíněné jevy je třeba provést korekce, případně převést vzorek do podoby tenkého filmu, kde jsou tyto nechtěné jevy silně potlačeny.¹² Tvar aktivovaného objemu a vznik RTG záření je na obrázku č. 14.



Obrázek č. 14: Tvar aktivovaného objemu vzorku a vznik fluorescenčního RTG záření¹²

Vyhodnocení dat je analogické jako u výše zmíněné metody XRF. Hlavními rozdíly jsou v charakteru budícího záření, které ovlivňuje informační hloubku. Rozdílné jsou také často energie budícího záření, které ovlivňují charakteristické energetické přechody, na nichž je vlastní analýza prováděna příslušným detektorem. Hloubka vzniku RTG záření značně závisí jak na urychlovacím napětí elektronů, tak na hustotě materiálu. Na obrázku č. 15 je vztah pro přibližný přepočítání informační hloubky ze znalosti hustoty a energie elektronů.



Obrázek č. 15: Vztah mezi hustotou skla, energií elektronů a informační hloubkou

2. Cíle

Celosvětově je věnována výzkumu fotostrukturování skel velká pozornost. S možností tvorby mikrostruktur laserovou expozicí narůstá aplikační potenciál těchto materiálů především v optice a elektrooptice. Pro aplikace je důležité znát chemické změny při tvorbě těchto elementů. Příkladem může být změna v chemická odolnosti, změna elektrické vodivosti, mechanické pevnosti a řadě dalších vlastností. S tím je spojena snaha o optimalizaci analytických metod, pomocí nichž lze tyto změny co možná nejpřesněji charakterizovat. Se značným množstvím skel, lišících se jak na strukturní úrovni, chemickým složením, mechanickými vlastnostmi (např. hustota, pevnost), tak řadou dalších vlastností, je potřeba brát na zřetel i ekonomickou stránku analýz.

Snahou o pokrytí co největšího prvkového rozsahu jak kvalitativně, tak kvantitativně, byla námi zvolena skla k analýze lokálních změn chemického složení dvojice běžně užívaných a dostupných metod, a to SEM-EDX a μ -XRF analýzy. Výhodou obou metod je jejich nedestruktivnost, relativně nízká časová náročnost a poměrně dobré laterální i chemické rozlišení pro námi vytvořené útvary.

Vzorky skel byly zvoleny tak, aby zastupovaly skla se složením z převážně lehkých prvků ($50\text{P}_2\text{O}_5$ - $49,5\text{ZnO}$ - $0,5\text{CuO}$), těžkých (80TeO_2 - $19,5\text{ZnO}$ - $0,5\text{CuO}$ a 60PbO - $15\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $25\text{Ga}_2\text{O}_3$) a kombinovaných (55PbO - $35\text{P}_2\text{O}_5$ - $9,5\text{ZnO}$ - $0,5\text{CuO}$). Tři z nich byly dopovány 0,5 mol. % CuO, kvůli zvýšení absorpce materiálů ve viditelné oblasti a usnadnění tvorby kráterů laserovým svazkem.

3. Experimentální část

3.1 Syntéza skel a příprava vzorků pro laserový zápis

Byla syntetizována 4 skla o složení 55PbO-35P₂O₅-9,5ZnO-0,5CuO, 50P₂O₅-49,5ZnO-0,5CuO, 80TeO₂-19,5ZnO-0,5CuO a 60PbO-15Bi₂O₃-25Ga₂O₃ (mol. %).

Pro syntézy byly použity chemikálie PbO (Honeywell; ≥ 99,9 %), ZnO (Lach:ner; 99,9 %), TeO₂ (Sigma-Aldrich; +99 %), Bi₂O₃ (Sigma-Aldrich; 99,999 %), Ga₂O₃ (Alfa Aesar; 99,999 %), CuO (Lachema; p.a.) a H₃PO₄ (85 %; Penta; p.a.). Navážky byly spočítány na celkovou hmotnost vzorku 20 g.

Postup přípravy všech čtyř vzorků skel byl obdobný. Zahrnoval navážky výchozích oxidů do korundového kelímku, s výjimkou vzorků skel s obsahem P₂O₅, kde výchozí surovinou byla 85 % H₃PO₄, která byla tepelně dehydratována na elektrické plotýnce s navážkou ostatních surovin. Každý kelímek s navážkou byl poté vložen do předehřívací pece. Následovalo vložení kelímku s navážkou do tavicí pece po definovaný čas, se zamícháním po cca polovině doby tavení. Poté byl každý vzorek taveniny odlit na grafitový blok a umístěn do temperační pece. Všechny vzorky byly temperovány minimálně po dobu 1 hodiny, poté byla pec vypnuta a ponechána volně vychladnout se vzorky uvnitř. Jednotlivé podmínky jsou zahrnuty v tabulce 3 i s následně používaným označením jednotlivých vzorků.

Tabulka č. 3: Podmínky přípravy jednotlivých skel

vzorek	víčko	předehřev (°C)	čas (min)	tavení (°C)	čas (min)	temperace (°C)	zkratka
55PbO-35P ₂ O ₅ -9,5ZnO-0,5CuO	ano	675	10	1 250	18	330	Pb-P-Zn-Cu
50P ₂ O ₅ -49,5ZnO-0,5CuO	ano	675	10	1 250	20	330	P-Zn-Cu
80TeO ₂ -19,5ZnO-0,5CuO	ano	400	10	800	20	300	Te-Zn-Cu
60PbO-15Bi ₂ O ₃ -25Ga ₂ O ₃	ne	800	20	1 200	5	350	Pb-Bi-Ga

Z každého vzorku byl odřezán vzorek přibližně planparalelního tvaru. Ten byl přilepen kalafunou na kovový váleček a oboustranně zabroušen na planparalelní leštičce (Phoenix Beta, Buehler, USA) brusným kotoučem z karbidu křemičitého. Vzorky byl následně doleštěny na kotoučích z téhož materiálu, avšak se snižující se drsností. Vzorek Te-Zn-Cu byl ještě následně doleštěn na automatické leštičce (Minimet 250, Buehler, USA) v suspenzi Al₂O₃ (300 nm) v PEG.

3.2 Přímý zápis laserem

Do vzorků skel byly zapsány linie, krátery a čočky. Pro vlastní zápis byly použity lasery xTool F1 (modrý, $\lambda = 455$ nm, 10 W), xTool F1 (infračervený, $\lambda = 1064$ nm, 2 W), Thunder Bolt (CO_2 , $\lambda = 10\,600$ nm, 30 W) a DPSS Laser (modrý, $\lambda = 447$ nm, CNI-laser; Čína).

Do skla o složení P-Zn-Cu byly vytvořeny 4 krátery laserem o vlnové délce 10 600 nm, s výkony 1,2; 1,5; 1,8 a 2,1 W a dobou expozice pokaždé 5 s.

Do skla o složení Pb-P-Zn-Cu byly vytvořeny 3 krátery laserem o vlnové délce 10 600 nm, s výkony 1,08; 1,14 a 1,2 W a dobou expozice pokaždé 5 s.

Do skla o složení Te-Zn-Cu byly vytvořeny 2 krátery laserem o vlnové délce 10 600 nm, s výkony 1,08 a 1,2 W a dobou expozice pokaždé 5 s. Dále potom 3 čočky tím samým laserem s výkony 1,08; 1,14 a 1,14 W se stejnou dobou expozice.

Do druhého vzorku o tom samém složení (Te-Zn-Cu) bylo zapsáno 5 linií. Délka všech linií byla 3 mm, s rychlostí pojezdu laseru 2 mm / s. Modrým laserem o vlnové délce 455 nm byly zapsány 2 linie s výkony 2 a 2,5 W. Další 3 linie byly zapsány infračerveným laserem o vlnové délce 1064 nm s výkony 0,7; 0,8 a 0,9 W, přičemž zápis s nejnižší intenzitou byl jen částečný.

Do skla se složením Pb-Bi-Ga byla zapsána šestice kráterů laserem o vlnové délce 447 nm, se šířkou svazku 200 μm a maximální intenzitou záření 1 900 W / cm^2 . Tři krátery byly udělány maximální intenzitou a další tři intenzitami 70, 80 a 90 %. Ve všech šesti případech byla doba expozice pokaždé 60 s.

3.3 μ -XRF

Na μ -XRF spektrometru (Atlas X 8010) byly měřeny změny prvkového složení v oblasti středů zápisů, jejich okolí a neexponovaných částí vzorků. Zaznamenaná data byla jak v podobě prvkových map, tak v podobě liniových skenů. Pro mapování i liniové skeny bylo použito urychlovací napětí 32,5 kV, proud 100 μA , evakuovaná komora, žádný filtr a velikost pixelu 10 μm . Liniové skeny měly dobu měření na bodu 1000 ms, zatímco při mapování 300 ms. Při mapování i liniových skenech nebylo možné měřit středy kráterů kvůli efektům na jejich hranách.

Pro vzorek Pb-Bi-Ga byly však podmínky měření mírně odlišné, přičemž urychlovací napětí bylo 50 kV, proud 600 μA , evakuovaná komora, filtr Ti40Cu60 a velikost pixelu 11 μm . Podmínky byly upraveny kvůli vyššímu rozlišení pro značně těžké prvky (Pb a Bi).

3.4 SEM/EDX

Na skenovacím elektronovém mikroskopu (JSM-5500LV; Jeol; Japonsko) byly pozorovány vytvořené útvary. Dále byly pomocí EDX (detektor GRESHAM Sirius 10) analýzy zjišťovány změny prvkového složení ve vybraných oblastech. Na stejném vzorku byly porovnány tyto změny, ve stejných oblastech, při různé intenzitě laserového zápisu. Bylo použito urychlovací napětí 20 kV kvůli optimálnímu rozlišení mezi lehkými a těžkými prvky ve složeních připravených skel.

3.5 Ostatní techniky

3.5.1 Hustota skel

Hustota pro každý vzorek skla byla stanovena Archimedovou metodou, přičemž všechna měření byla prováděna ve velmi čisté vodě a s použitím analytických vah. Hustota byla dopočtena ze vztahu:

$$\rho_s = \frac{m_v}{m_v - m_k} \rho_k$$

kde ρ_s je zjišťovaná hustota skla ρ_k hustota vody, m_v je hmotnost vzorku na vzduchu a m_k je hmotnost ponořeného vzorku.

3.5.2 Termomechanická analýza (TMA)

Každý vzorek byl podroben termomechanické analýze (CX04R; R.M.I.; Czech Republic) s rychlostí ohřevu 5 °C / min, rychlostí chlazení 2 °C / min a přítlačnou silou 20 mN. Byly získány grafy závislosti délky vzorku na teplotě, z nichž byly odečteny koeficienty teplotních roztažností, teplota skelného přechodu (T_g) a teplota měknutí (T_s) daného skla.

3.5.3 Digitální holografický mikroskop (DHM)

Pomocí DHM (R1000; Lyncee Tec; Švýcarsko) byla analyzována hrubost povrchu vyleštěných vzorků. Záznamy byl pořízeny v reflexním módu, při vlnové délce 785 nm a desetinásobném zvětšení objektivu. Hrubost byla stanovena jako průměr ze čtyřech různých míst na každém vzorku oboustranně. Hrubost byla definována podle parametru RMS (Root Mean Square), vyjadřujícího střední průměr kvadratické odchylky od střední linie dle rovnice:

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

kde L je vyhodnocená délka a Z(x) je funkce výšky profilu od průměrné linie.

3.5.4 UV-Vis

Na UV-Vis spektrofotometru (HP UV-VIS 8453) byla naměřena UV-Vis spektra ode všech čtyř vzorků v transmittančním módu. V rozmezí 190-100 nm byla zjištěna krátkovlnná absorpční hrana ode všech vzorků. Referenčním prostředím byl vzduch.

Ze získaných grafů byla dopočtena hodnota E^{03} , která vyjadřuje hodnotu šířky optického zakázaného pásu, jakožto $\log K = 1000 \text{ cm}^{-1}$, přičemž koeficient K byl dopočítán podle vzorce:

$$K = \frac{1}{d} \ln \frac{1-R^2 + \sqrt{(1-R)^2 + 4R^2\tau^2}}{2\tau}$$

kde R je odrazivost materiálu, d je tloušťka a τ optická propustnost pro konkrétní vlnovou délku.

3.5.5 Optický mikroskop

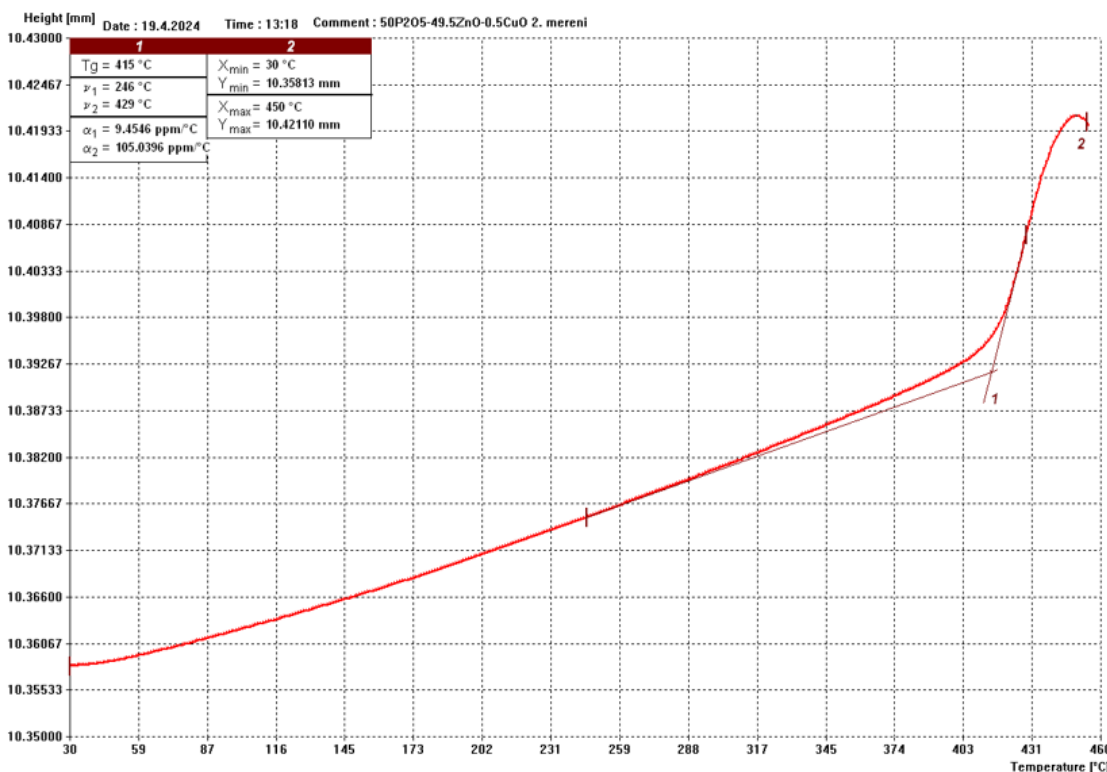
Pomocí optického mikroskopu (BX 60; Olympus; Japonsko) byl pozorován neexponovaný povrch všech vzorků a útvarů na nich vytvořených.

4. Výsledky a diskuze

4.1 Charakterizace připravených skel

4.1.1 Termomechanická analýza (TMA)

Pomocí termomechanické analýzy byly získány grafy závislosti délky vzorku na teplotě, z nichž byly odečteny koeficienty teplotních roztažností před (α_1) a za (α_2) teplotou skelného přechodu, kde teplota skelného přechodu (T_g) byla určena jako průsečík přímkou se směrnicemi přímkou v inflexních bodech v nízkoteplotní a vysokoteplotní části a teplota měknutí (T_s) daného skla jako poloha maxima na křivce. Příkladem měření je obrázek č. 16, kde je záznam TMA P-Zn-Cu skla.



Obrázek č. 16: Ukázková křivka TMA od vzorku se složením P-Zn-Cu, s koeficienty teplotních roztažností před (α_1) a za (α_2) teplotou skelného přechodu, bod 1 označuje teplotu skelného přechodu (T_g) a poloha maxima udává teplotu měknutí (T_s).

Koeficienty teplotních roztažností nám mohou pomoci odhadnout, jakým způsobem bude vzorek reagovat při lokálním ohřevu, například expozicí laserovým paprskem. Znalost teploty skelné transformace je důležitá pro správnou temperaci vzorku, kvůli odstranění vnitřního pnutí. Všechna skla mají velmi nízké hodnoty T_g v rozmezí 340–415 °C, kde nejnižší je pro sklo na bázi TeO_2 a nejvyšší pro P_2O_5 . Podle očekávání, skla mající vyšší zastoupení fosforu, mají také vyšší hodnoty T_g . Naopak je tomu u skel s vyšším zastoupením těžších prvků. Pro každý vzorek jsou uvedena experimentální data v tabulce 4.

Tabulka č. 4: Výsledky TMA, kde α_1 je koeficient teplotní roztažnosti pod T_g a α_2 je koeficient teplotní roztažnosti nad T_g , což je teplota skelného přechodu a T_s je teplota měknutí

vzorek	T_g (°C)	T_s (°C)	α_1 (ppm / °C)	α_2 (ppm / °C)
55PbO-35P ₂ O ₅ -9,5ZnO-0,5CuO	385	410	16,2	82,5
50P ₂ O ₅ -49,5ZnO-0,5CuO	415	450	9,45	105
80TeO ₂ -19,5ZnO-0,5CuO	339	364	17,1	127
60PbO-15Bi ₂ O ₃ -25Ga ₂ O ₃	377	410	10,5	ND

*ND...neměřeno

4.1.2 Měření hustoty skel

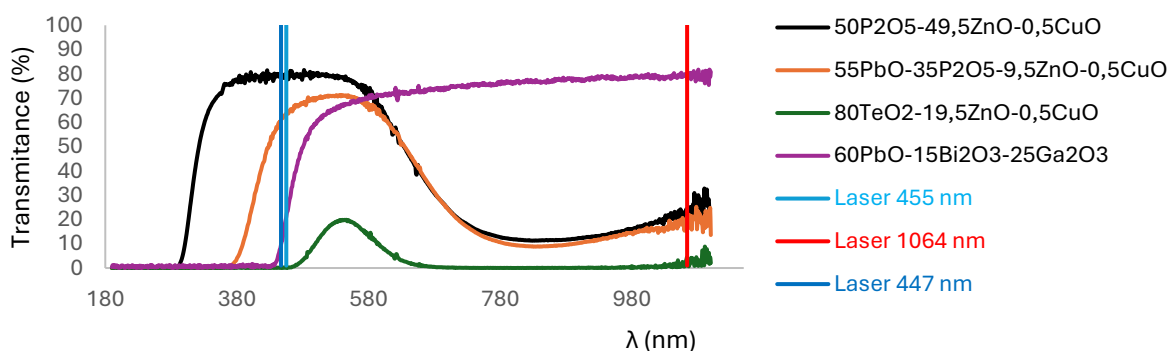
V tabulce č. 5 jsou změřené hustoty jednotlivých vzorků pomocí Archimedovi metody. Rozsah zjištěných hustot odpovídá očekávaným hodnotám, a to od 3,48 g / cm³ pro skla se zastoupením převážně lehčích prvků, až po 7,71 g / cm³ pro skla, kde dominují převážně těžké prvky.

Tabulka č. 5: Změřené hustoty jednotlivých vzorků

vzorek	ρ_s (g / cm ³)
55PbO-35P ₂ O ₅ -9,5ZnO-0,5CuO	5,58
50P ₂ O ₅ -49,5ZnO-0,5CuO	3,48
80TeO ₂ -19,5ZnO-0,5CuO	5,43
60PbO-15Bi ₂ O ₃ -25Ga ₂ O ₃	7,71

4.1.3 UV-Vis spektrometrie

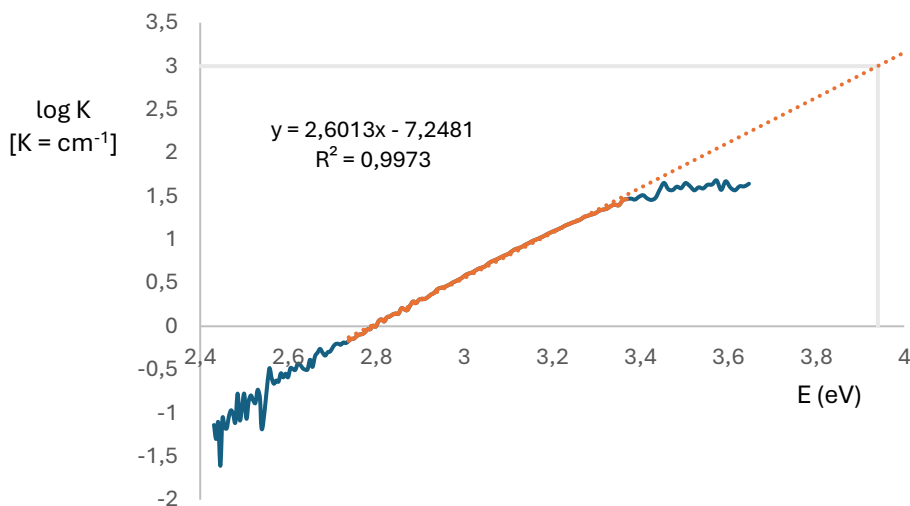
V grafu č. 1 jsou uvedena naměřená UV-Vis spektra v transmisním módu ode všech vzorků a vyznačeny vlnové délky trojice laserů použitých pro vlastní zápisy. Laser, který zde není uveden, je laser s vlnovou délkou 10 600 nm, neboť je mimo rozsah vlnových délek UV-Vis spektrometrie.



Graf č. 1: Naměřená UV-Vis spektra všech vzorků

Na spektrech je viditelná nepropustná část spektra, kde $T=0\%$. V této části je energie fotonů vyšší než hodnota energie opticky zakázaného pásu ($E_{rot} > E^{03}$) a fotony jsou tak plně absorbovány. V případě P₂O₅ matrice do cca 290 nm, pro HMO (heavy metal oxide) sklo 430 nm. Ze spekter byly dopočteny hodnoty E^{03} . V grafu č. 2 je ukázka modelového odečtu pro jeden ze vzorků. Pro tento konkrétní vzorek (sklo Pb-P-Cu) vyšla hodnota E^{03} 3,94 eV, což odpovídá energii lineární části grafu po prodloužení do hodnoty $\log K = 3$. Dopočítané hodnoty E^{03} pro ostatní vzorky,

s odpovídající tloušťkou vzorku jsou dále uvedeny v tabulce č. 6. Nad hranici krátkovlnné absorpční hrany spojené s E^{03} by skla propouštěla bez poklesu transmitance. Vzhledem k tomu, že do skel byl přidáván CuO, tak je vidět charakteristický pás Cu^{2+} iontů v pásu s maximem na 810 nm, odpovídajícím oktaedrální koordinaci¹³. Vyšší míra absorpce pro vzorek TeO_2 se stejným obsahem CuO (potvrzeno na XRF) je dána vyšší tloušťkou tohoto vzorku (TeO_2 sklo 3,8 mm a ostatní 1,7 a 2,2 mm, viz tabulka č. 6).



Graf č. 2: Ukázka určení hodnot E^{03} pro vzorek Pb-P-Zn-Cu

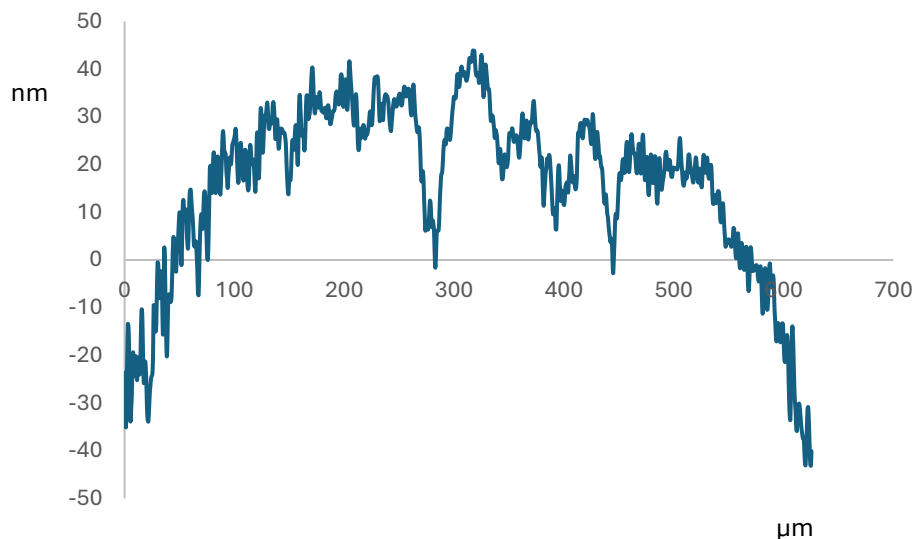
Tabulka č. 6: Naměřené tloušťky jednotlivých vzorků a energie optického zakázaného pásu E^{03} některých vzorků

vzorek	d (cm)	E^{03} (eV)
55PbO-35P ₂ O ₅ -9,5ZnO-0,5CuO	0,169	3,94
50P ₂ O ₅ -49,5ZnO-0,5CuO	0,219	4,86
80TeO ₂ -19,5ZnO-0,5CuO	0,380	4,17*
60PbO-15Bi ₂ O ₃ -25Ga ₂ O ₃	0,050	3,06

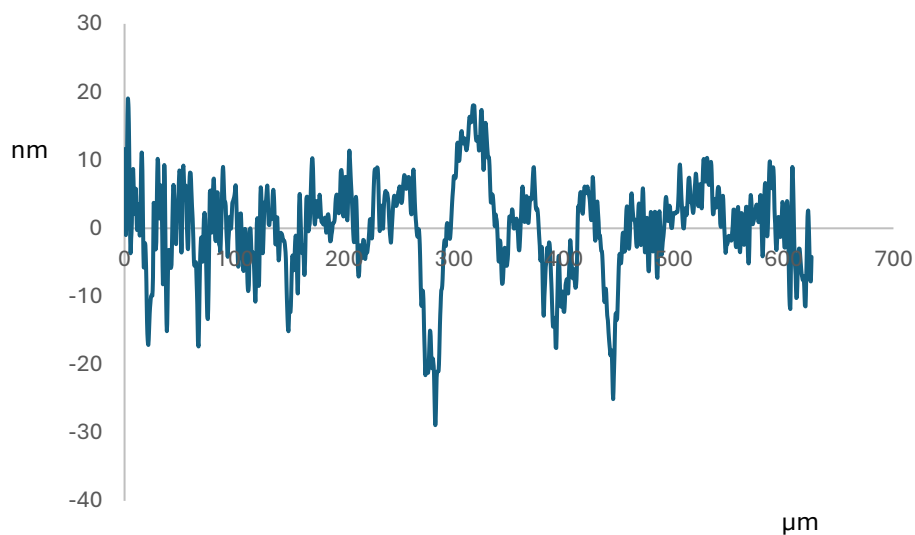
*hodnota získána z vyfouknuté bubliny

4.1.4 Měření hrubosti povrchů

Hrubost vyleštěných povrchů před zápisem byla popsána pomocí residuální hrubosti RMS. Naměřená topografie vybraného povrchu na DHM je uvedena v grafu č. 3. Pro odstranění makroskopického zakřivení byla získaná data proložena polynomem 4. stupně. Graf č. 4 zobrazuje reziduální topografii povrchu po provedení korekce.



Graf č. 3: Topografie povrchu vybraného vzorku



Graf č. 4: Topografie povrchu vybraného vzorku s korekcí na makroskopické zakřivení

Hrubost povrchu byla po korekci na makroskopické zakřivení získána v podobě parametru RMS a průměrována ze šesti různých míst povrchu vzorku. Hodnota RMS se pohybovala od přibližně 6 do 16 nm) (tab. č. 7), což je pro zápis mikročoček laserem nedostatečné, avšak postačující pro zápis mikrokráterů. Od dalšího leštění, i vzhledem ke čtyřem různým složením vzorků o unikátních vlastnostech, bylo upuštěno.

Tabulka č. 7: Hodnoty RMS pro všechny vzorky

vzorek	50P2O5- 49,5ZnO- 0,5CuO	80TeO2- 19,5ZnO- 0,5CuO (krátery)	80TeO2- 19,5ZnO- 0,5CuO (linie)	55PbO- 35P2O5- 9,5ZnO- 0,5CuO	60PbO- 15Bi2O3- 25Ga2O3
RMS (nm)	6,65	11,8	10,3	11,5	16,0
Směrodatná odchylka	2,47	1,61	2,23	1,44	1,93

4.2 Charakterizace vytvořených útvarů

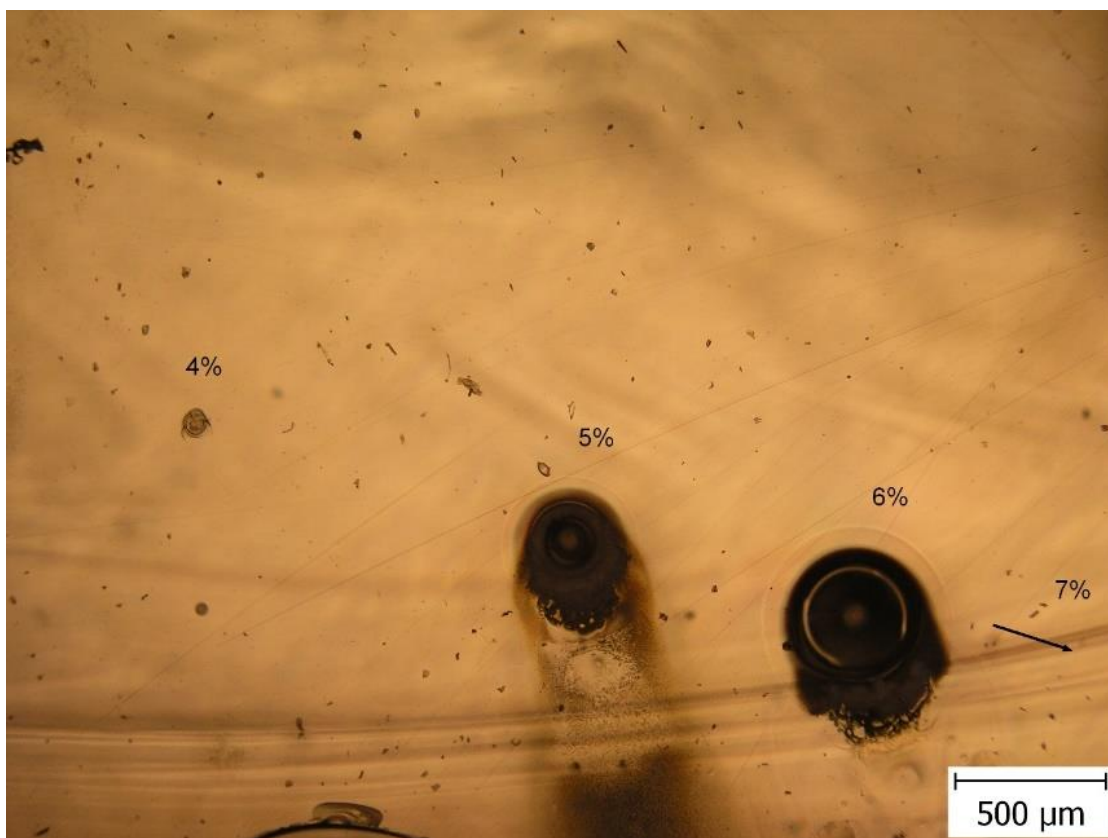
Do takto charakterizovaných a připravených skel byly dělány zápisy pomocí různých laserů s cílem vytvořit krátery. Tyto útvary byly následně charakterizovány pomocí optické mikroskopie, SEM-EDX a μ -XRF. Kvůli přehlednosti bude analýza popsána dle jednotlivých složení.

4.2.1 Sklo P-Zn-Cu

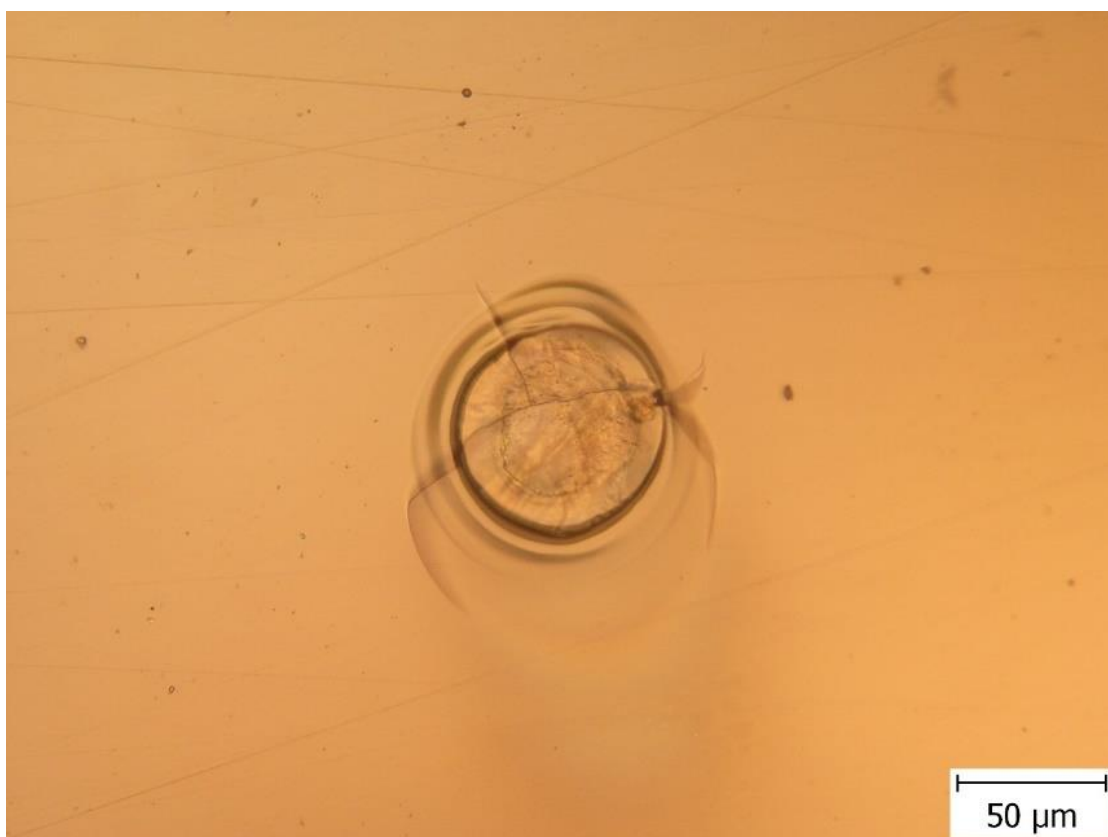
4.2.1.1 Optická mikroskopie

Do skla s označením P-Zn-Cu byla CO_2 laserem ($\lambda = 10\ 600\ \text{nm}$) o intenzitě 4, 5, 6 a 7 % zapsána čtveřice útvarů, přičemž trojice z nich je zachycena na obrázku č. 17. Snímky z optického mikroskopu potvrzují vznik mikrokráterů, které s rostoucí intenzitou laserového zápisu zvětšují svůj poloměr. Kráter zapsaný s nejnižší intenzitou (4 %) má poloměr přibližně 60 μm , zatímco maximálního poloměru, asi 250 μm , bylo dosaženo u kráteru zapsaného intenzitou (6 %).

Na snímku s intenzitou zápisu 4 % je na okraji patrný vznik valu z materiálu „vyplaveného“ z místa zápisu (v detailu pak na obrázku č. 18). S použitou intenzitou zápisu 5 % je vidět již zřetelná stopa po materiálu odneseném z kráteru ve směru proudění vzduchu („air asist“ pro ochranu optických elementů přístroje) a místa jeho usazení. Na snímku kráteru vzniklého zápisem s intenzitou 6 % je také patrná stopa po odpařeném materiálu, avšak chybí daleká kondenzační část. Vysvětlením je vyšší teplota expozice materiálu, a tudíž vzdálenější místo usazení.



Obrázek č. 17: Krátery zapsané do skla P-Zn-Cu s vyznačenými intenzitami laseru



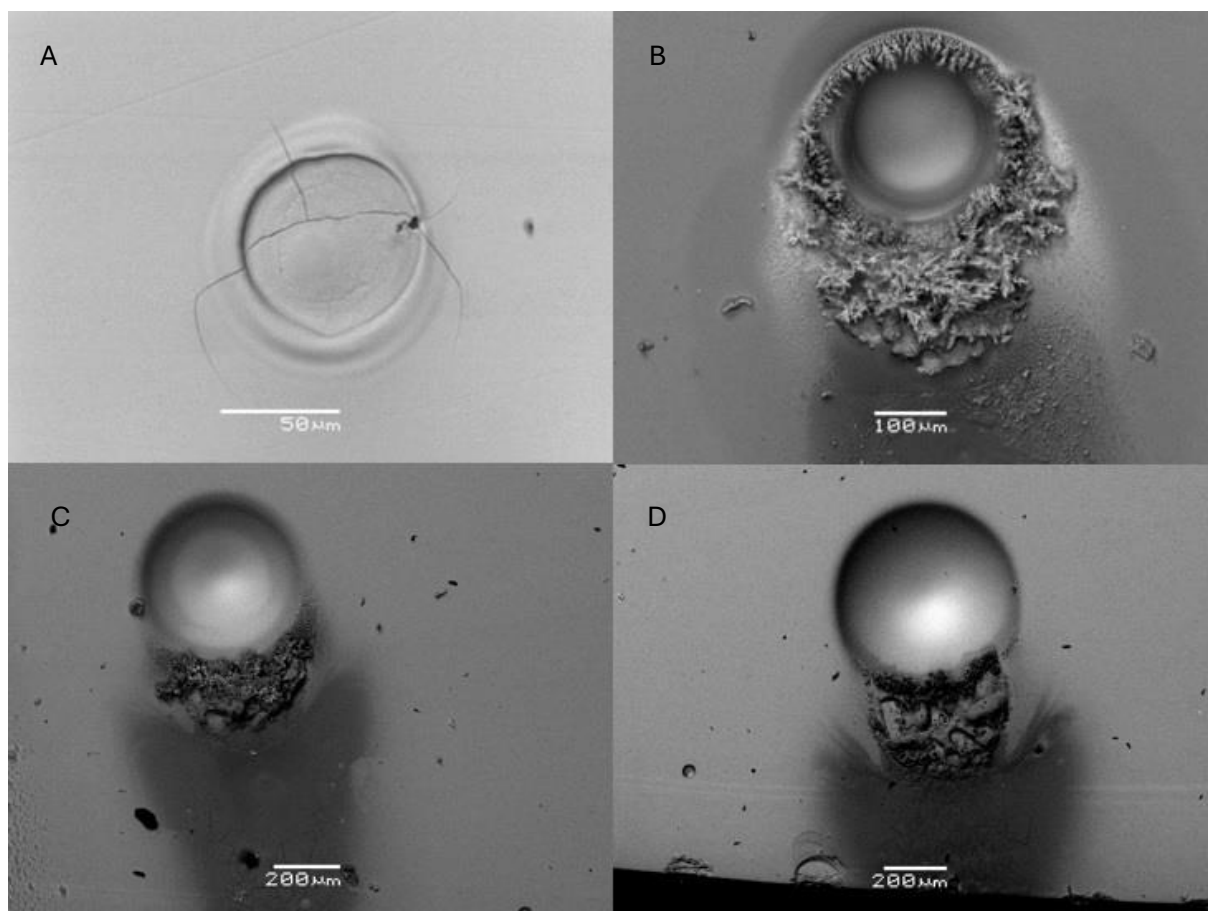
Obrázek č. 18: Zobrazení kráteru zapsaného do skla P-Zn-Cu intenzitou 4 %

4.2.1.2 SEM

Pomocí SEM byly pořízeny obrázky, které doplňují pozorování z optické mikroskopie. Jejich série je na obrázku č. 19 níže. Kráter s nejnižší intenzitou zápisu (4 %) se na SEM mikrofotografii velmi podobá snímku z optické mikroskopie a není na něm patrná žádná stopa, že by se jakýkoliv materiál dostal mimo okrajový val. Ve shodě je také jeho přibližná velikost kolem 60 μm .

Snímek s použitou intenzitou laserového zápisu 5 % je však mnohem detailnější. Je zde dobře patrný vznik krystalické fáze na okraji kráteru ve „vyplaveném“ materiálu. Také je zde dobře vidět vliv „air assist“, neboť se tento přemístěný materiál výrazně hromadí ve spodní části snímku. Zřetelná je i stopa po části odpařeného materiálu. Vzhledem rozdílu barev v různých částech kráteru je možno očekávat, že krystalická fáze bude obohacena o těžší prvky (sloučeniny Zn), zatímco odpařená část bude obohacena lehčími prvky (sloučeniny P). Šířka tohoto kráteru je větší, než v předchozím případě a pohybuje se okolo 150 μm .

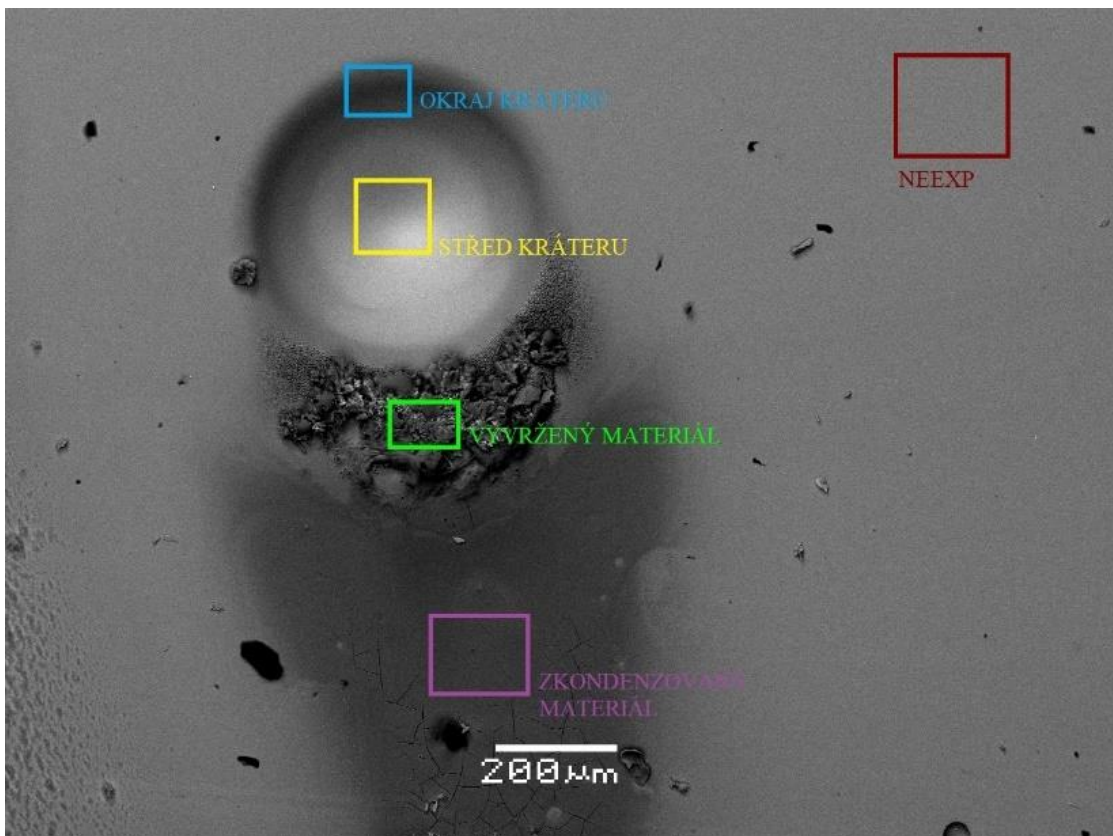
Snímky kráterů po vyšších intenzitách zápisů (6 a 7 %) jsou si navzájem podobné. Není již na nich vidět souvislý val vyteklého materiálu, ale ve směru „air assist“ je vidět značné množství vyvrženého materiálu. U kráteru s intenzitou zápisu 6 % je vidět ve vyvrženém materiálu částečně krystalická fáze, zatímco u kráteru s nejvyšší intenzitou zápisu (7 %) je vidět její výrazný úbytek. Výrazná je také stopa po usazení odpařeného materiálu. Středů kráterů jsou světlejší oproti nezasaženému okolí, což naznačuje, že se obohatily těžšími prvky, zatímco stopa po usazeném materiálu je výrazně tmavá, což naznačuje přítomnost lehčích prvků. Poloměr kráteru s nižší intenzitou (6 %) se pohybuje okolo 400 μm . Poloměr kráteru s nejvyšší intenzitou zápisu (7 %) je okolo 500 μm .



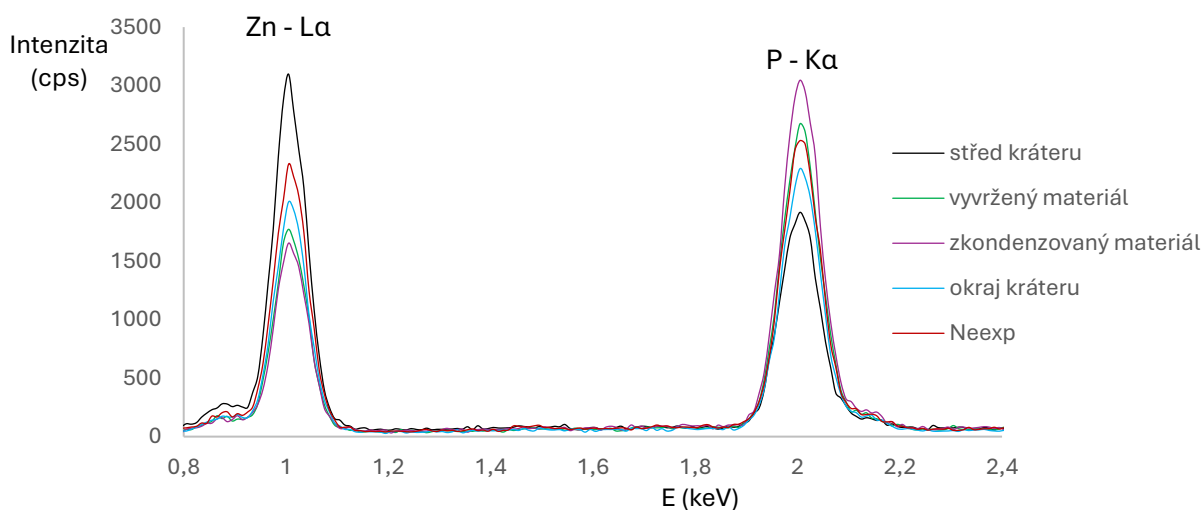
Obrázek č. 19: Krátery zapsané intenzitami: (A) 4 %, (B) 5 %, (C) 6 a (D) 7 %

4.2.1.3 EDX

Pomocí EDX analýzy byly zjišťovány změny prvkových poměrů ve vybraných částech kráteru a jeho okolí. Ilustrační obrázek č. 20 zachycuje zájmové oblasti na kráteru s expozicí intenzitou 6 %, kde byla měřena EDX spektra uvedená v grafu č. 5. Z grafu je patrné, že střed kráteru je obohacen o těžší a méně těkavé sloučeniny Zn oproti neexponované části vzorku. Přesně naopak tomu je v části vzorku, kde jsou zkondenzované částice, vzniklých odparem ze zasažené části, kde bylo pozorováno hromadění se lehčích sloučenin P, neboť teplota sublimace $P_2O_5 = 360\text{ }^\circ\text{C}$ \ll teplota varu $ZnO = 2\ 360\text{ }^\circ\text{C}$. Byla pozorována také změna v materiálu vyvrženém z kráteru, opět ve prospěch sloučenin P, avšak méně výrazná. Z měření z okrajové části kráteru, ačkoliv je pro ilustraci uvedeno, není možné učinit jakýkoliv závěr, neboť se zde významně uplatnil „hranový efekt“. Spektrum nebylo možné normovat, neboť nasbíraný signál byl zatížen zvýšeným šumem a nemusel by kvůli absorpci spektrálních čar o nižších energiích na hraně poskytovat spolehlivé informace.

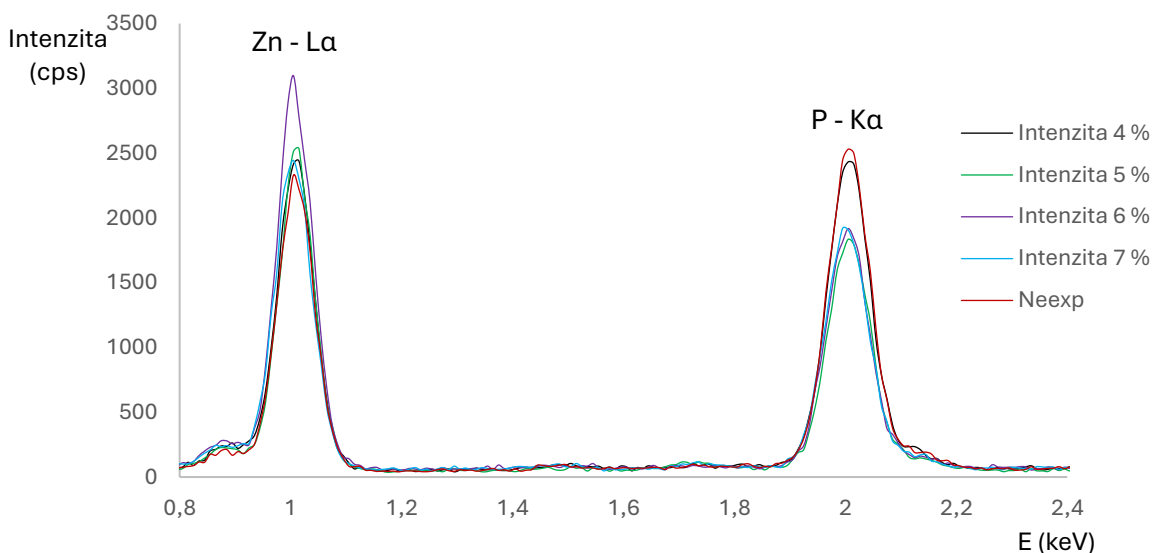


Obrázek č. 20: SEM zobrazení kráteru vzniklého laserovým zápisem o intenzitě 6 % s vyznačenými zájmovými oblastmi pro EDX analýzu



Graf č. 5: EDX spektra zájmových oblastí kráteru a jeho okolí vzniklých laserovou expozicí o intenzitě 6 % do skla P-Zn-Cu

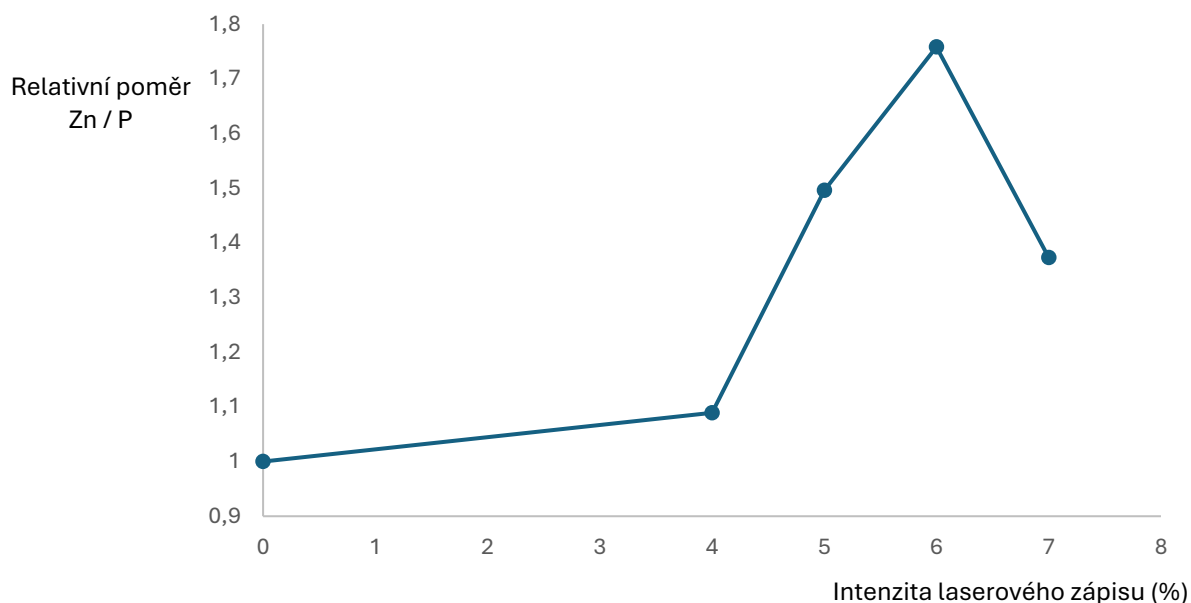
Pro srovnání změn chemického složení v závislosti na intenzitě laserového zápisu byly vybrány středy kráterů jako nejrovnější a nejreprezentativnější části. Naměřená spektra byla normalizována na celkový signál neexponované části vzorku a jejich srovnání pro různé intenzity laserového zápisu je zobrazeno v grafu č. 6. Z grafu je patrné, že s narůstající intenzitou zápisu se mění prvkové složení středu kráterů ve prospěch těžšího Zn. Toto chování je trendové v řadě od neexponovaného povrchu po zápis intenzitou 6 %. Z trendu vybočuje zápis intenzitou 7 %. Pro lepší přehlednost jsou v grafu č. 7 zobrazeny relativní poměry intenzit Zn / P.



Graf č. 6: EDX spektra středů kráterů při laserovém zápisu o různých intenzitách a neexponovaného povrchu ve skle P-Zn-Cu

Relativní poměry intenzit Zn / P v kráterech oproti neosvícenému povrchu ve skle P-Zn-Cu jsou uvedeny v grafu č. 7. Z trendu bylo odhadnuto, že se uplatnily všechny tři mechanismy tvorby kráteru. Pro intenzitu 4 % byl u tvorby kráteru nejspíše uplatněn mechanismus viskózního toku

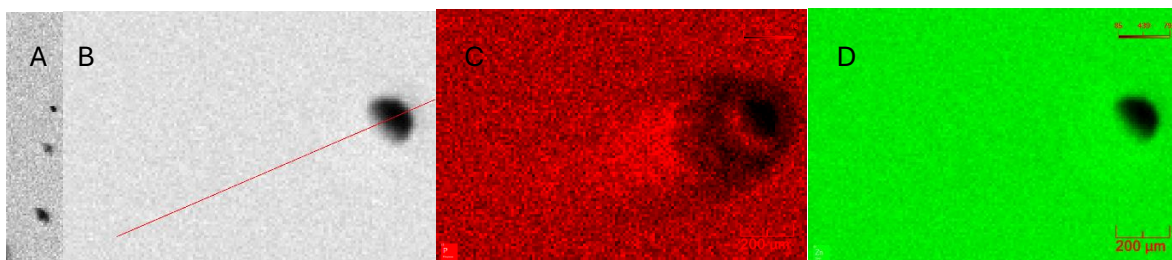
(malá změna chemického složení). Při intenzitách laserového zápisu 5 a 6 % krátery nejspíše vznikaly explozivním varem (detekce krystalů na okraji i výrazná změna chemického složení), zatímco u nejvyšší intenzity zápisu (7 %) se patrně začala uplatňovat ablace.



Graf č. 7: Relativní poměry intenzit Zn / P vůči stejné hodnotě na neexponovaném místě pro různé intenzity zápisů do skla P-Zn-Cu

4.2.1.4 μ -XRF

Pomocí μ -XRF analýzy byla vytvořena od každého vzorku mapa povrchu. Následně byly jednotlivé krátery mapovány samostatně, přičemž byl přes každý zaznamenaný kráter udělán čárový sken a prvková koncentrační mapa každého kráteru. Příkladem byl zvolen kráter s intenzitou laserového zápisu 5 % a celý postup je zachycen na obrázku č. 21.



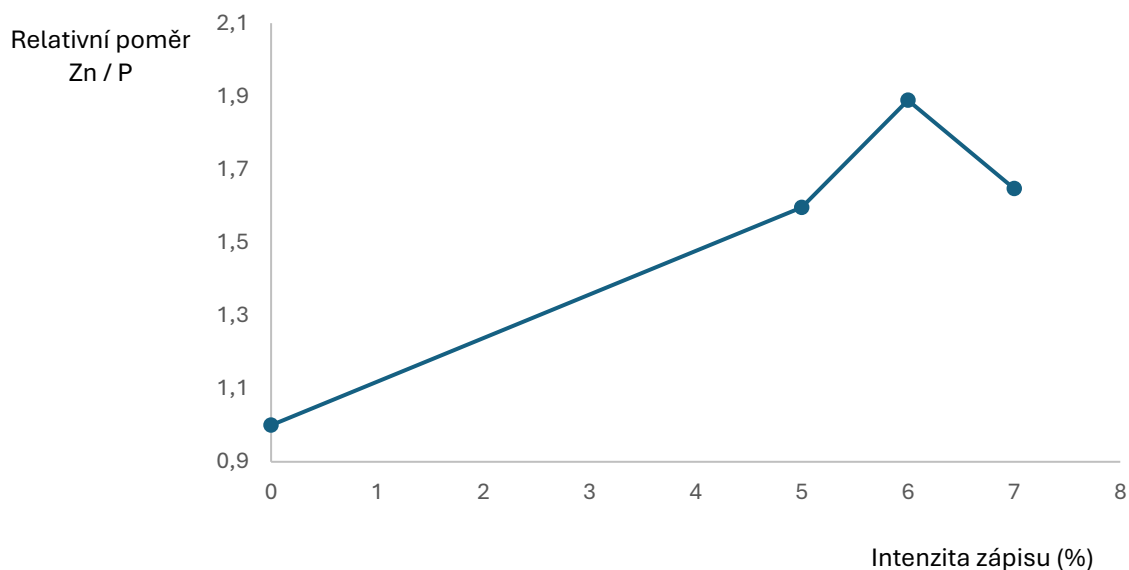
Obrázek č. 21: Data získaná z μ -XRF: (A) mapa kráterů, (B) čárový sken pro kráter vzniklý intenzitou 4 %, (C) prvková koncentrační mapa pro P a (D) prvková koncentrační mapa pro Zn

Výstupem měření byl získán intenzita zvolených prvků na jednotku délky posunu. Z ní byl dopočítán poměr intenzit Zn / P, který byl zpracován graficky (graf č. 8) jako závislost poměru Zn / P na jednotce délky čárového skenu.



Graf č. 8: Poměr intenzit Zn / P liniového skenu, ve skle P-Zn-Cu, při intenzitě zápisu 5 %

Následně byl totožně z neexponované části dopočten průměr poměru intenzit Zn / P. Touto hodnotou byl podělen průměr poměru intenzit Zn / P v místě kráteru, čímž byl získán relativní poměr Zn / P v závislosti na intenzitě laserového zápisu a graficky zpracován (graf č. 9). Z grafu je patrné, že kráter je ochuzován o lehčí sloučeniny P. Trendově jsou pozorované změny shodné s výsledky EDX analýzy (viz graf č. 7). Měřeno bylo ovšem jen ze tří kráterů, neboť v kráteru s intenzitou zápisu 4 % byla změna prvkového zastoupení tak malá, že klesla pod mez detekce.

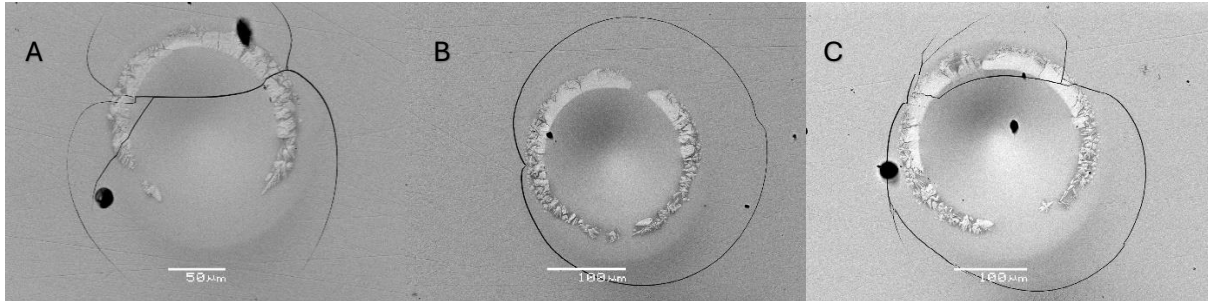


Graf č. 9: Relativní poměry intenzit Zn / P v P-Zn-Cu skle v závislosti na intenzitě laserového zápisu 4.2.2 Sklo Pb-P-Zn-Cu

4.2.2.1 SEM

Do skel systému Pb-P-Zn-Cu byly zapsány 3 krátery pomocí CO₂ laseru ($\lambda = 10\ 600$ nm). Elektronová mikroskopie byla využita k zobrazení trojice vytvořených kráterů, které jsou uvedeny na obrázku č. 22. Všechny tři krátery si jsou díky podobné intenzitě zápisu (3,6; 3,8 a 4 %) podobné. Tvořeny jsou podobnými středy, kolem kterých je dobře patrný vznik valu vyplavených

části z exponované oblasti, na kterých je pozorován vznik krystalické fáze. Je patrný vliv „air assist“, který lze vidět v podobě kondenzačních stop směřujících do spodní části. Rozdílná je šířka vzniklých útvarů, kde pro kráter s intenzitou zápisu 3,6 % je přibližně 150 μm , pro intenzitu 3,8 % asi 220 μm a pro intenzitu 4 % kolem 250 μm . Vzhledem k barevné podobnosti středu kráteru a neexponované části, lze očekávat jen malou změnu v prvkových poměrech. Oproti tomu u výrazně světlejší krystalické fáze lze očekávat vyšší zastoupení těžších prvků.

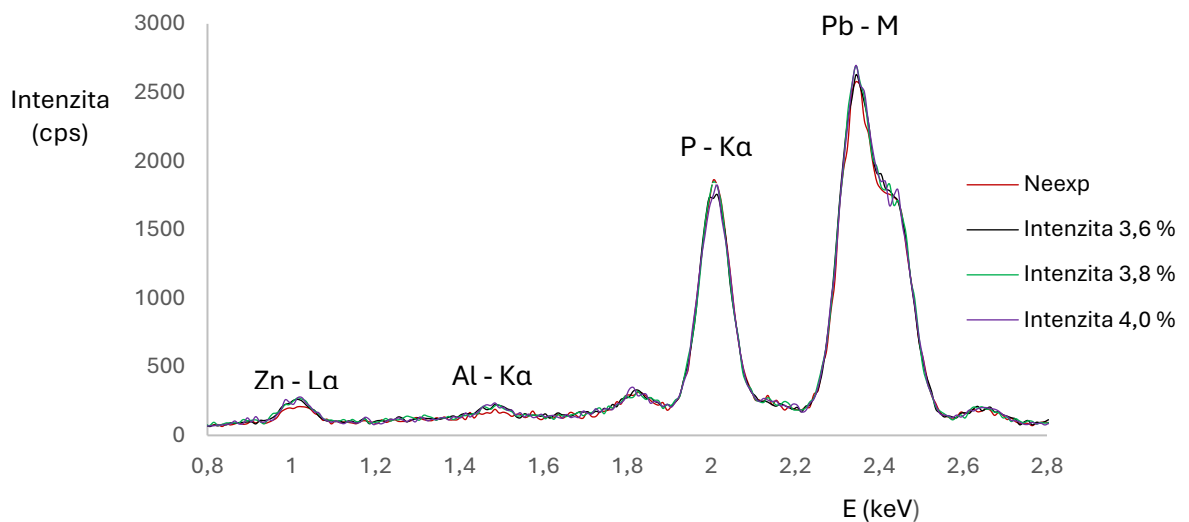


Obrázek č. 22: Trojice kráterů vzniklých laserovým zápisem do skla Pb-P-Zn-Cu, s použitými intenzitami laserového zápisu: (A) 3,6 %, (B) 3,8 % a (C) 4%

4.2.2.2 EDX

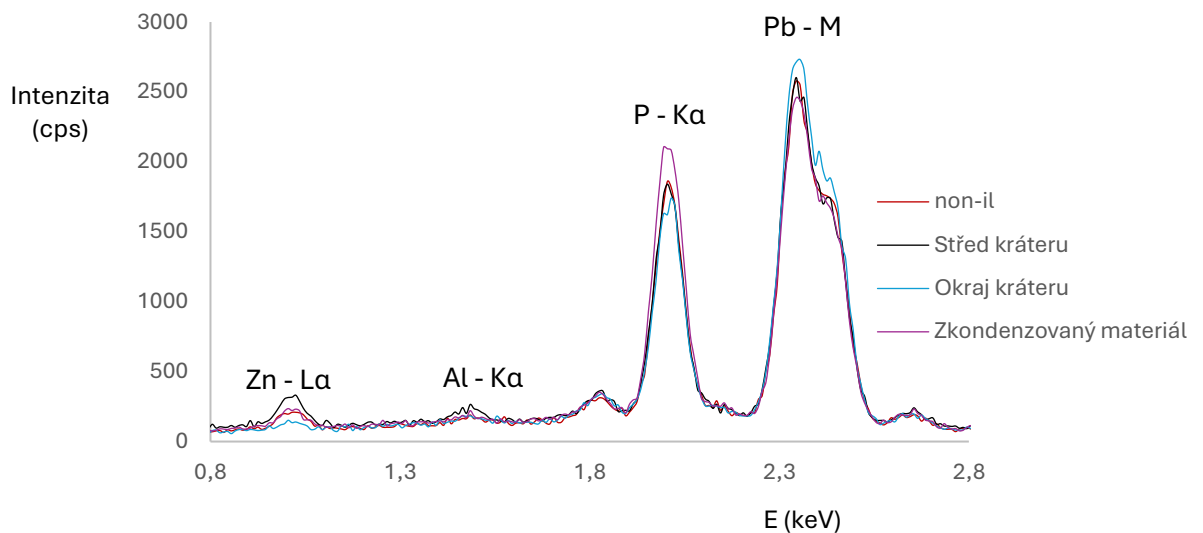
Pomocí EDX analýzy byly pozorovány změny prvkového složení. Stejně jako v předchozím případě byly porovnány poměry prvků ve středech kráterů v závislosti na intenzitě zápisu, tak změny v rámci částí jednoho vybraného kráteru, přičemž zájmové oblasti zůstávají stejné jako na obrázku č. 20.

Naměřená spektra intenzitní závislosti pro středy kráterů jsou uvedena v grafu č. 10, přičemž je patrné, že oproti neexponované části vzorku dochází při nízké intenzitě pouze k malým změnám v rámci experimentální chyby. U intenzit zápisů 3,8 a 4,0 % lze pozorovat nepatrný přírůstek signálu Pb. Lze si též povšimnout přítomnosti pásu Al, který do skla nejspíše dostal z procesu tavby v korundovém kelímku.



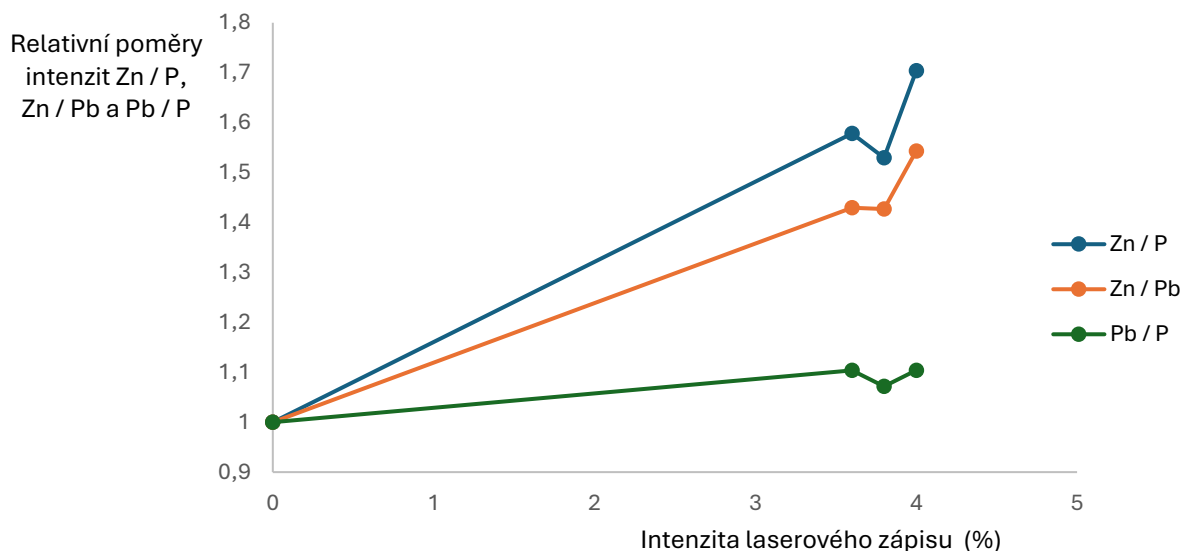
Graf č. 10: EDX spektra středů kráterů laserového zápisu o různých intenzitách a neexponovaného povrchu ve skle Pb-P-Zn-Cu

V grafu č. 11 jsou zobrazeny výsledky EDX analýzy zájmových oblastí na kráteru, vzniklého zápisem nejvyšší intenzitou (4 %), které zahrnují střed kráteru, krystalickou fázi na jeho okraji a zkondenzovanou stopu odpařených částic. Z grafu lze vyvodit, že ve středu kráteru vzrostlo zastoupení sloučenin Zn a nepatrně i Al oproti neexponované části. Na okraji kráteru (krystalická fáze) si lze povšimnout přírůstku signálu od Pb na úkor P. Současně z této oblasti významně poklesl signál Zn, který patrně nešel detekovat skrz vrstvu sloučenin Pb. Zvýšený podíl lehkého P byl nalezen ve zkondenzovaném materiálu, odpařeného z exponované části.



Graf č. 11: EDX spektra zájmových oblastí kráteru a jeho okolí vzniklých laserovou expozicí ve skle Pb-P-Zn-Cu s intenzitou zápisu 4 %

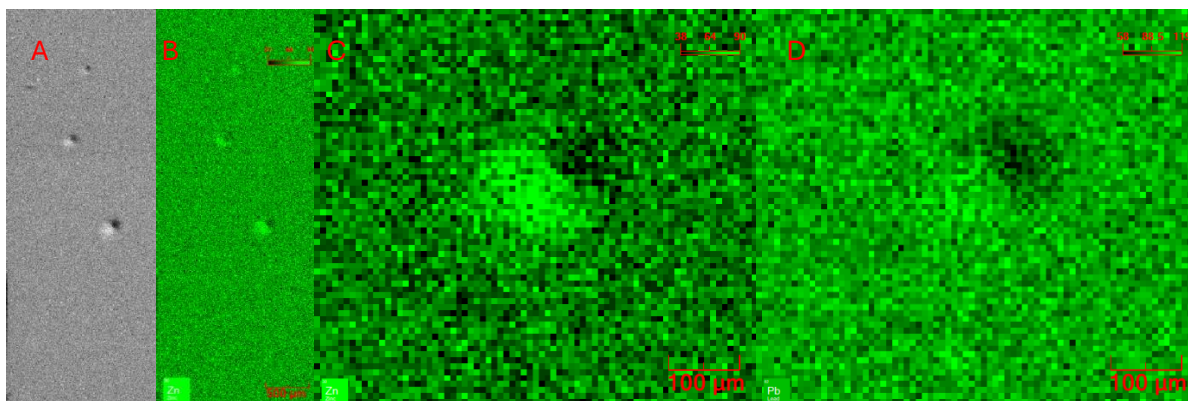
Pro přehlednost, stejně jako v případě fosfátového skla, jsou v grafu č. 12 vyneseny normalizované poměry naměřených intenzit od přítomných prvků v závislosti na intenzitě zápisu. Ve všech případech došlo k detekovatelné změně chemického složení, nejvýraznější byl pokles P i Pb. Trend je možné vysvětlit tak, že při prahové intenzitě zápisu (3,6 %) dochází k odtěknání částí sloučenin P a nepatrnému množství sloučenin Pb. Při vyšší intenzitě (3,8 %) se částice dostanou do vznosu a vzápětí kondenzují zpětně na povrchu. Při nejvyšší intenzitě (4 %) již nedochází ke zpětnému usazování na horkém povrchu.



Graf č. 12: Relativní poměry intenzit prvků ve skle Pb-P-Zn-Cu pro různé intenzity laserového zápisu

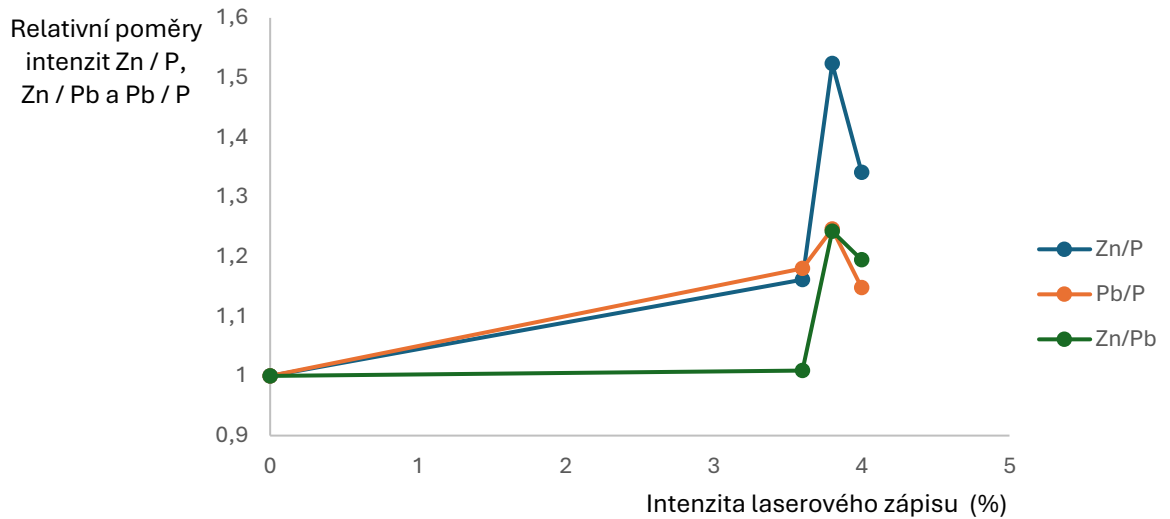
4.2.2.3 μ -XRF

Stejným způsobem, jak tomu bylo u skla P-Zn-Cu, byly naměřeny prvkové koncentrační mapy, jednotlivé krátery a pořízeny čárové skeny. Na obrázku č. 23 je zaznamenána mapa kráterů, prvková koncentrační ukázková mapa kráterů a dvě prvkové koncentrační mapy jednoho kráteru.



Obrázky č. 23: Na snímcích je zachycena: (A) mapa povrchu, (B) prvková koncentrační mapa povrchu pro Zn, (C) prvková koncentrační mapa kráteru pro Zn a (D) prvková koncentrační mapa kráteru pro Pb

Na grafu č. 13 jsou vyjádřeny relativní poměry intenzit prvku při různých hodnotách intenzity laserového zápisu. Trend není shodný s výsledky EDX analýzy a lze jej vysvětlit výrazně vyšší informační hloubkou měření. Ve shodě je, že při prahové intenzitě zápisu kráterů do tohoto skla (3,6 %) začnou tékat sloučeniny P, přičemž vyšší intenzita zápisu (3,8 %) děj ještě umocní. Při nejvyšší intenzitě (4 %) dochází k výraznějšímu zastoupení ablace ostatních složek skla.

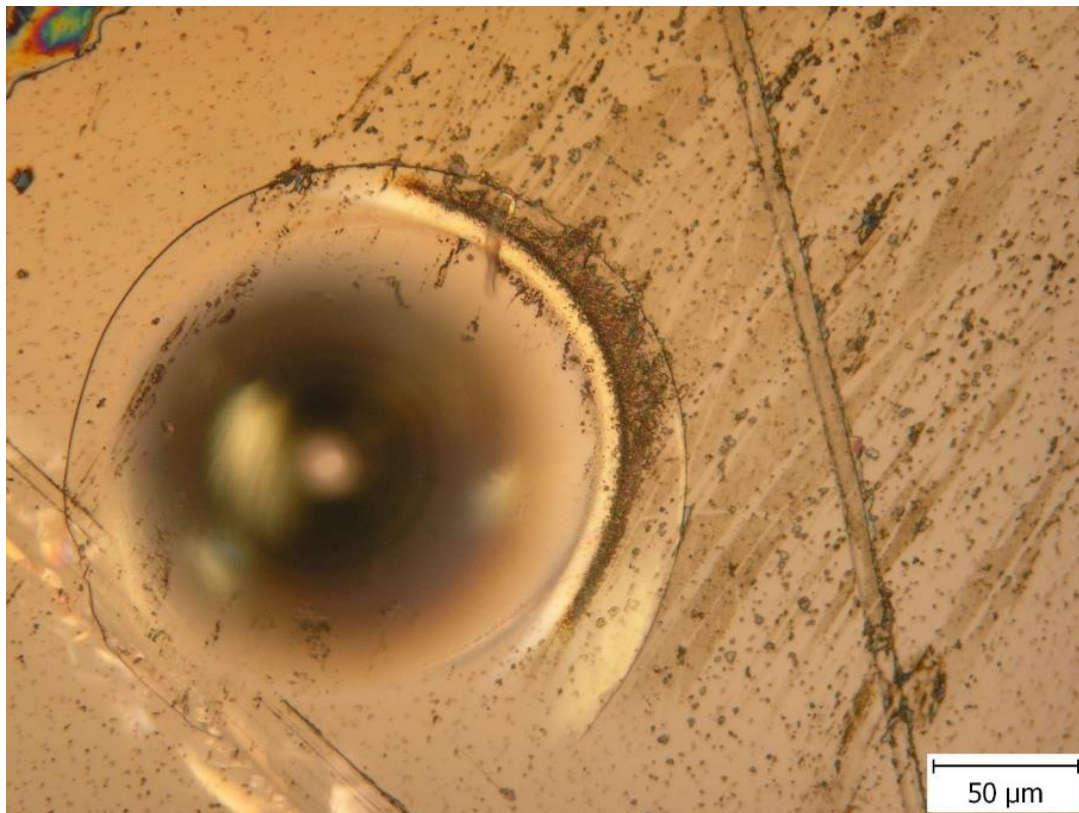


Graf č. 13: Relativní poměry intenzit prvků ve skle Pb-P-Zn-Cu pro různé intenzity laserového zápisu

4.2.3 Sklo Te-Zn-Cu

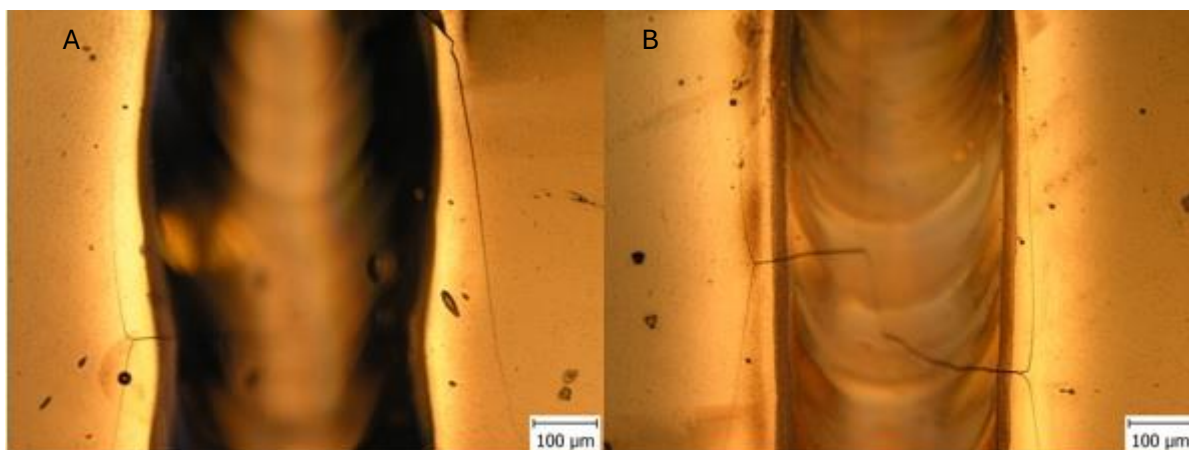
4.2.3.1 Optická mikroskopie

Kráter zapsaný do skla Te-Zn-Cu intenzitou 4 %, CO₂ laserem (10 600 nm) je zachycen na obrázku č. 24, jeho šířka je přibližně 200 μm.

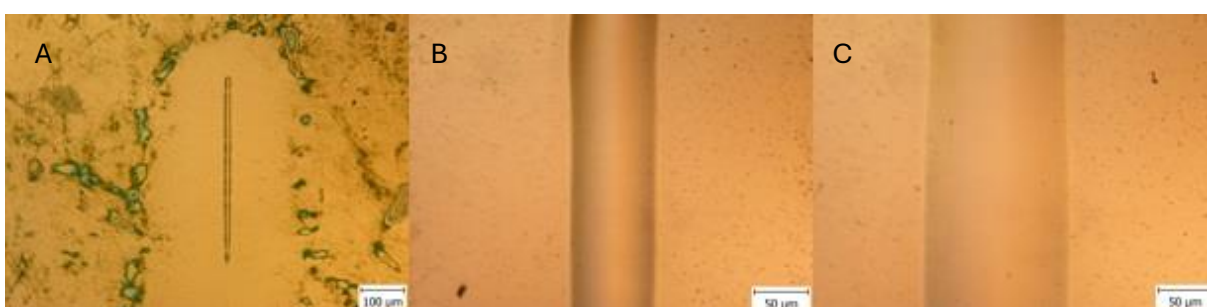


Obrázek č. 24: Detail kráteru zapsaného do skla Te-Zn-Cu intenzitou zápisu 4 %

Na obrázku č. 25 jsou zachyceny linie zapsané do skla Te-Zn-Cu modrým laserem ($\lambda = 455$ nm). Pod nimi obrázek č. 25, linií zapsaných IČ laserem ($\lambda = 1\,064$ nm), přičemž u zápisu nejnižší intenzitou došlo jen k částečné tvorbě linie při rychlosti posunu 2 mm / s, která je shodná pro všechny zápisy. Jev je přisuzován postupnému vzrůstu teploty na povrchu vzorku až v průběhu zápisu. Šířky linií vytvořených pomocí modrého laseru jsou přibližně 350 μm pro intenzitu zápisu 20 % a až 450 μm pro intenzitu 25 %. U zápisu IČ laserem byly šířky přibližně 100 μm pro intenzitu 40 % a 150 μm pro intenzitu 45 %.



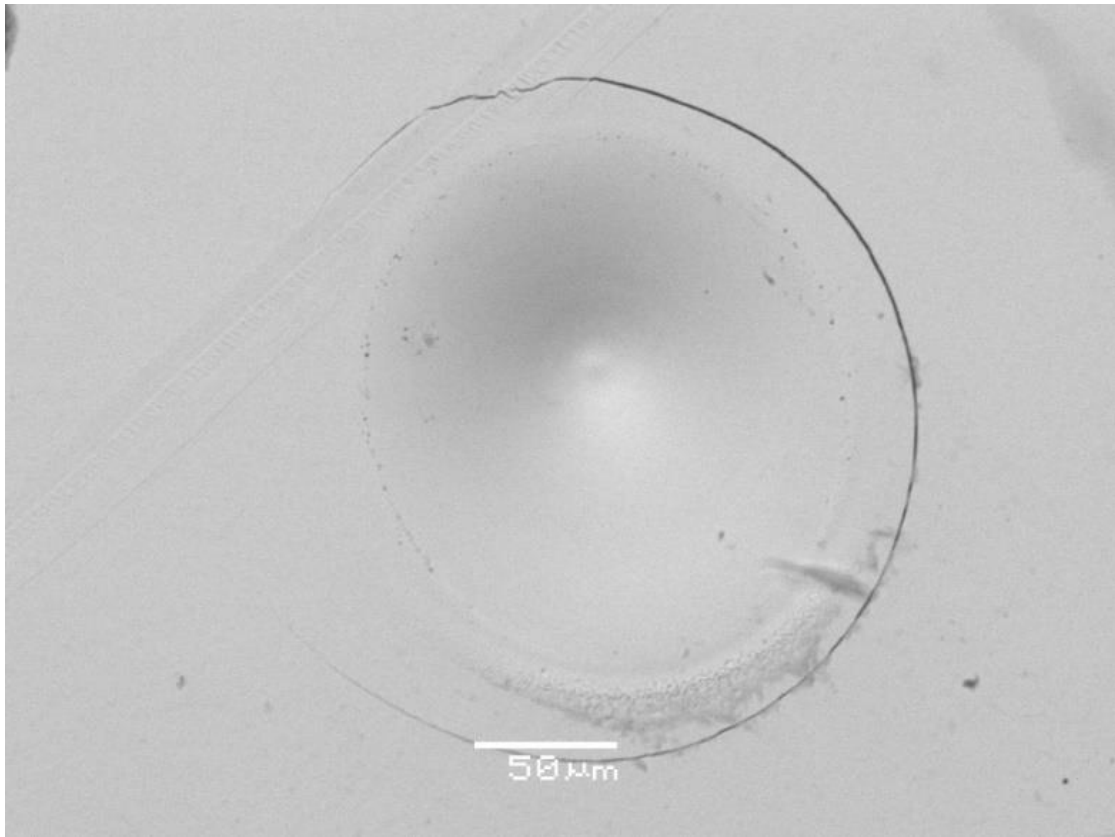
Obrázky č. 25: Linie zapsané modrým laserem ($\lambda = 455 \text{ nm}$), přičemž (A) odpovídá intenzitě 20 % a (B) odpovídá intenzitě 25 %



Obrázky č. 25: Linie zapsané IČ laserem ($\lambda = 1064 \text{ nm}$), přičemž částeční zápis na obrázku (A) odpovídá intenzitě 35 %, (B) odpovídá intenzitě 40 % a (C) odpovídá intenzitě 45 %

4.2.3.2 SEM

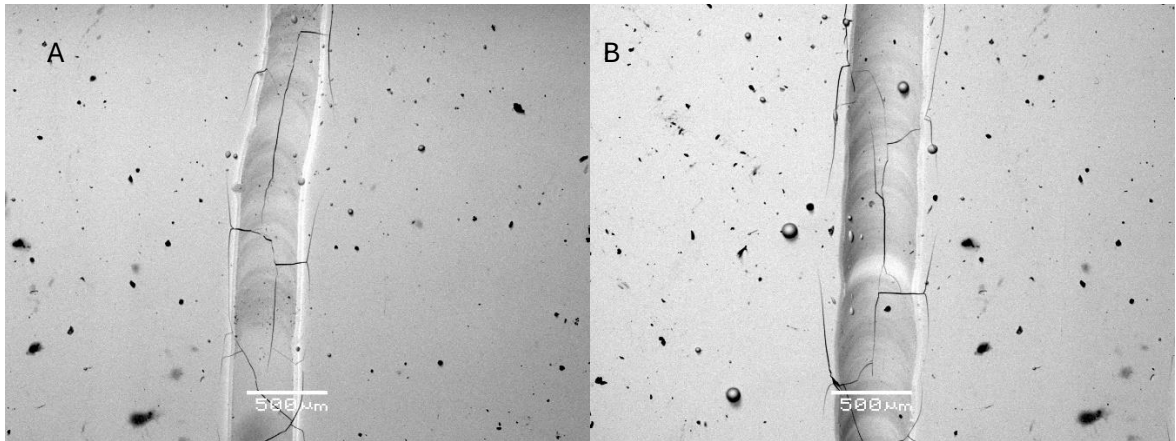
Ze všech útvarů ve vzorku skla určeném pro tvorbu kráterů byl zaznamenán pouze jediný kráter, s použitou intenzitou zápisu 4 %, který je na obrázku č. 26. Důvodem je, že změna prvkového zastoupení v ostatních útvarech (krátery i čočky) byla minimální, tedy ostatní útvary nebylo možno nalézt. Průměr vzniklého kráteru byl přibližně 170 μm . Z barevných rozdílů lze usuzovat pouze na malé změny v prvkovém zastoupení, s výjimkou hmoty vyplavené z exponovaného místa ve spodní části kráteru.



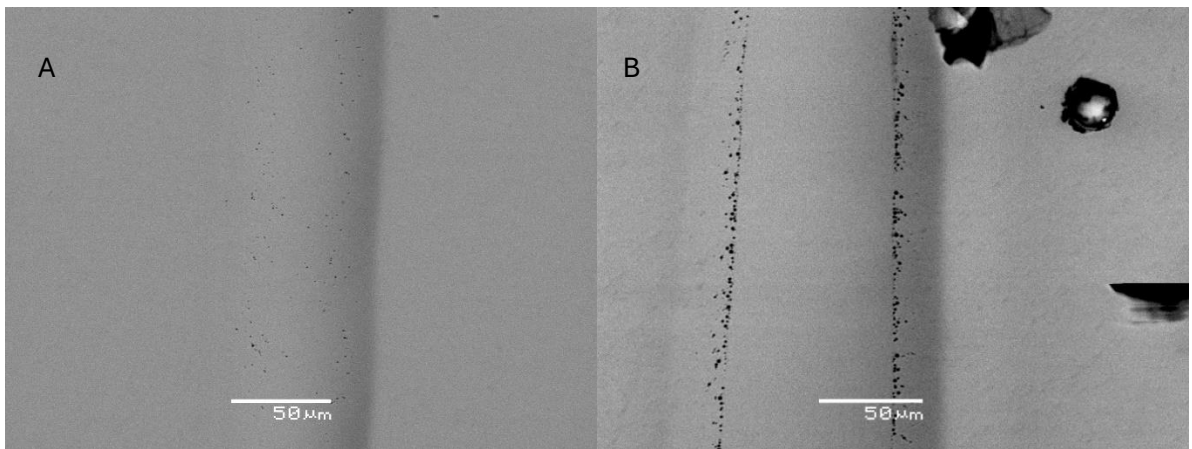
Obrázek č. 26: Snímek kráteru ve skle Te-Zn-Cu s intenzitou zápisu 4 %

Ze zapisovaných linií byla na SEM dobře patrná čtveřice linií. První dvojice linií, zachycená na snímku č. 27, vznikla zápisem modrým laserem ($\lambda = 455 \text{ nm}$) a intenzitách 20 a 25 %, s podmínkami uvedenými pod kapitolou „přímý zápis laserem“. Na snímcích je patrná světlejší část okrajů obou linií, což by mohlo naznačovat hromadění se těžších sloučenin Te, možná i elementárního Te. Naopak tmavší středy naznačují vyšší zastoupení sloučenin Zn. Průměr linie vytvořené zápisem o intenzitě 20 % je asi $480 \mu\text{m}$, zatímco pro intenzitu zápisu 25 % dosahuje $500 \mu\text{m}$.

Druhá dvojice linií, která je na snímku č. 28, vznikla zápisem IČ laserem ($\lambda = 1064 \text{ nm}$) a intenzitách 40 a 45 %. Částečný zápis linie při intenzitě zápisu 35 % nebyl kvůli prahové intenzitě zápisu v rámci této práce hodnocen. Malá barevná změna naznačuje, že jak linie, tak neexponovaný povrch budou mít velmi podobné složení. Šířka linií byla přibližně $80 \mu\text{m}$ pro zápis intenzitou 40 % a $150 \mu\text{m}$ pro intenzitu zápisu 45 %.



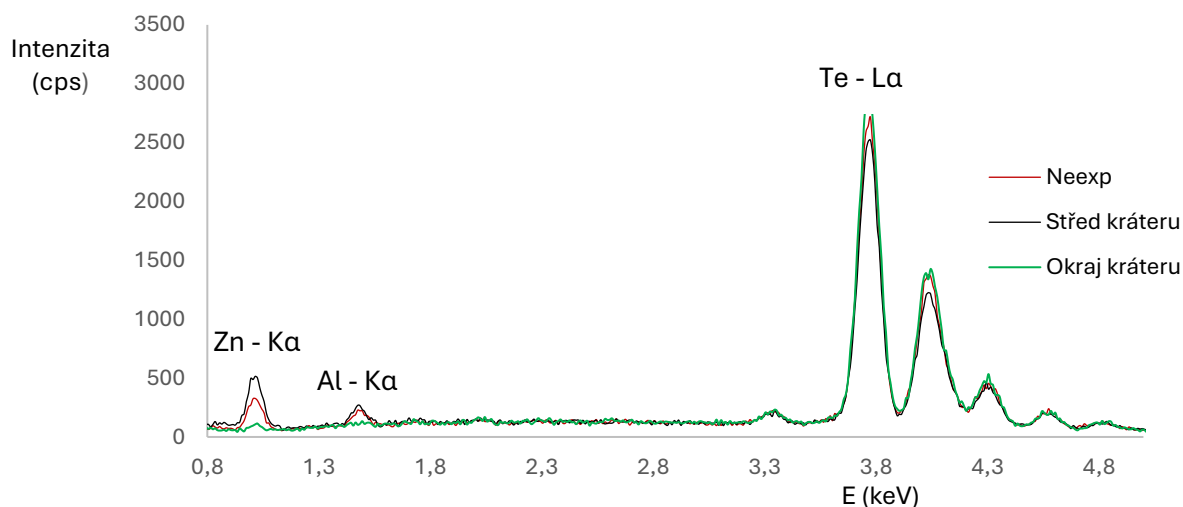
Obrázek č. 27: Linie zapsané modrým laserem při použitých intenzitách zápisu: (A) 20 % a (B) 25 %



Obrázek č. 28: Linie zapsané IČ laserem při použitých intenzitách zápisu: (A) 40 % a (B) 45 %

4.2.3.3 EDX

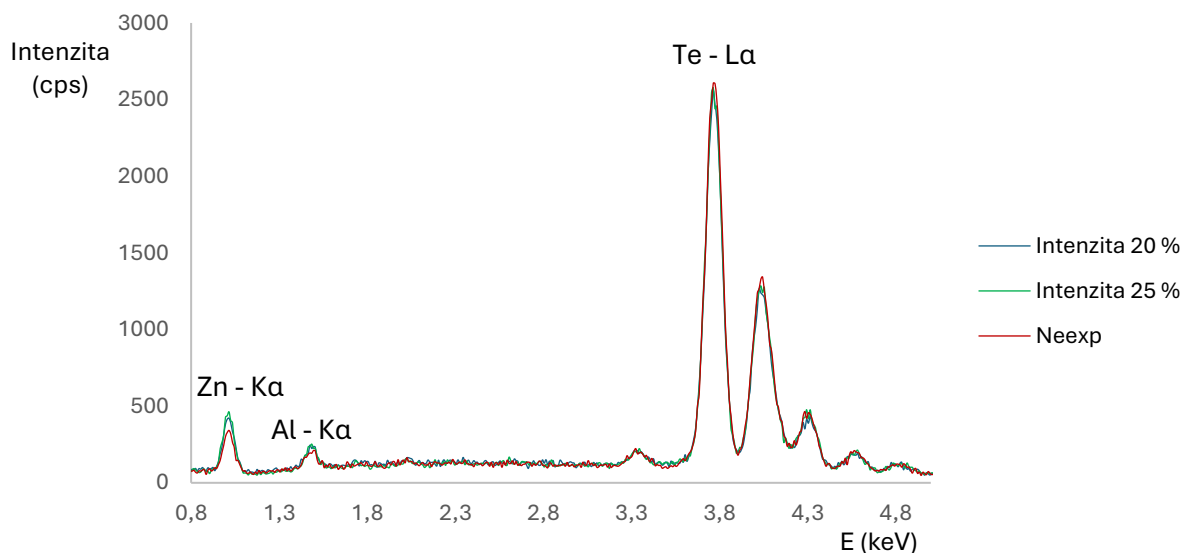
Nejprve byl vyhodnocen kráter vzniklý intenzitou laserového zápisu 4 %. EDX spektrum je v podobě grafu č. 14. Střed kráteru je obohacen sloučeninami Zn, přičemž unikající sloučeniny Te se hromadí na okrajích kráteru a překrývají signál Zn a Al, který se do vzorků dostal patrně z korundových kelímků.



Graf č. 14: EDX spektra zájmových oblastí kráteru a jeho okolí vzniklých laserovou expozicí s intenzitou zápisu 4 % ve skle Te-Zn-Cu

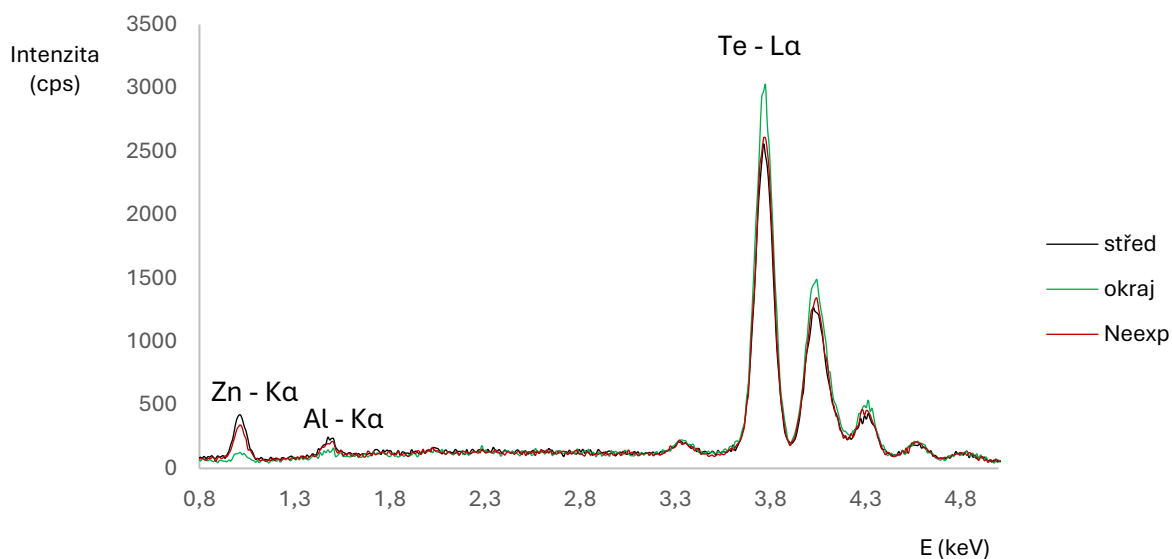
Následně byly EDX analýzou hledány rozdíly v prvkovém zastoupení ve středu linie oproti jejímu okraji, zároveň porovnávány středy linií, zapsaných stejným laserem, proti sobě.

V grafu č. 15 jsou naměřené intenzity analyzované ze středů zapsaných linií. Je patrné, že oproti neexponované části vzorku došlo na středech linií k menšímu úbytku sloučenin Te a byla tedy obohacena sloučeninami Zn. Vzájemně je však zastoupení obou prvků pro obě intenzity zápisu nerozlišitelné.



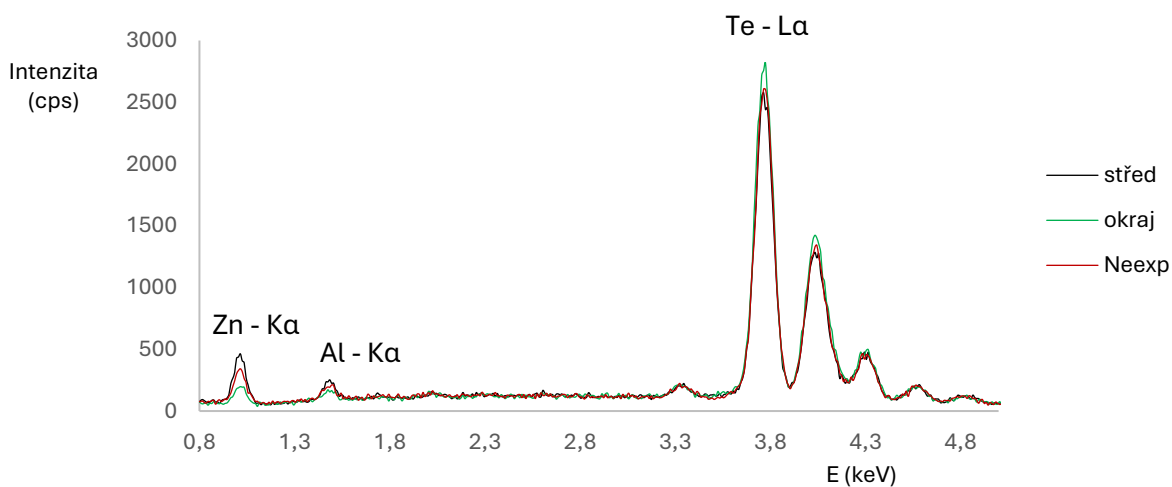
Graf č. 15: EDX spektra pro dvojici středů linií a neexponovaný povrch s různou intenzitou laserového zápisu ve skle Te-Zn-Cu

Jiná situace nastává, jsou-li srovnány středy linií a jejich okraje oproti neexponovanému povrchu. Z příslušného grafu č. 16 lze odečíst, že sloučeniny Te se hromadí na okrajích linií, přičemž jeho vrstva dokáže značně odstínit signály Zn a Al. Stejný jev již byl pozorován na vytvořeném kráteru.



Graf č. 16: EDX spektra pro střed linie, její okraj a neexponovanou část vzorku při intenzitě laserového zápisu 20 %, do skla Te-Zn-Cu

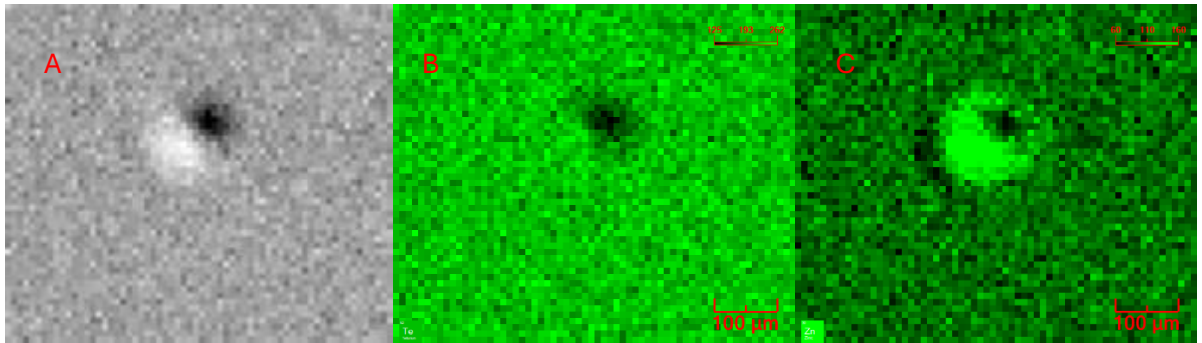
Obdobná situace nastává při intenzitě laserového zápisu 25 %, což vyplývá z grafu č. 17.



Graf č. 17: EDX spektra pro střed linie, její okraj a neexponovanou část vzorku při intenzitě laserového zápisu 25 %, do skla Te-Zn-Cu

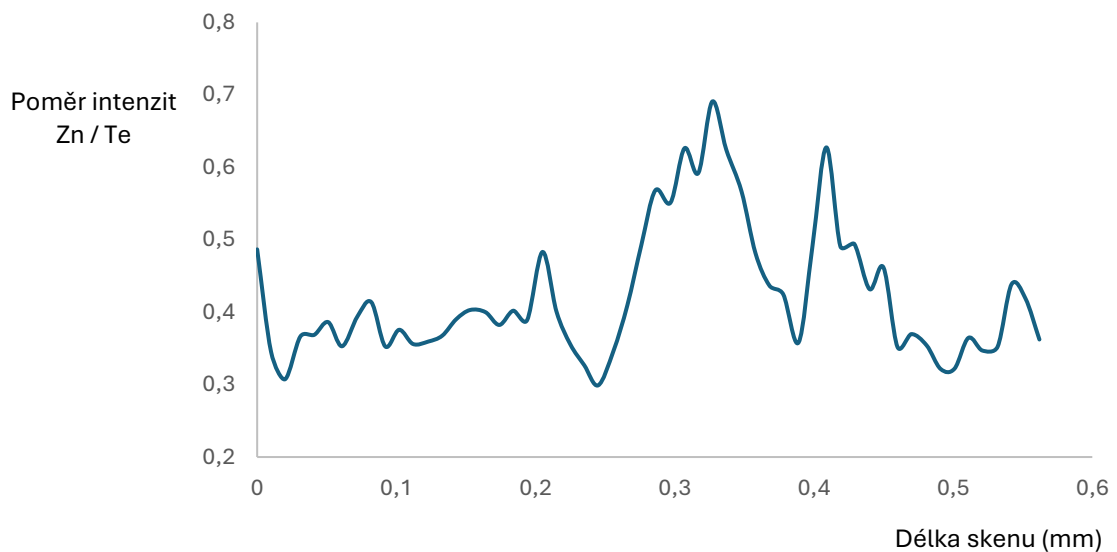
4.2.3.4 μ -XRF

Pomocí μ -XRF analýzy byl mapován kráter vzniklý zápisem IČ laseru ($\lambda = 10\ 600\ \text{nm}$) intenzitou 4 %. Na obrázku č. 29 je ukázka jak samotného kráteru, tak dvojice prvkových map. Zejména na koncentrační mapě pro Zn je patrný nárůst koncentrace jeho sloučenin, na úkor sloučenin Te, ve středu kráteru.



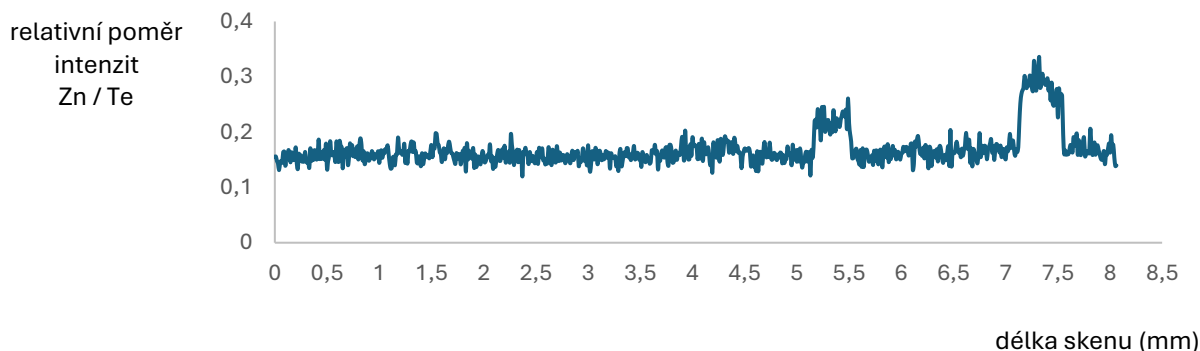
Obrázek č. 29: Kráter zapsaný do skla Te-Zn-Cu intenzitou 4 %, kde: (A) detail na kráter, (B) je prvková koncentrační mapa pro Te a (C) je prvková koncentrační mapa pro Zn

Zastoupení jednotlivých analyzovaných prvků byla zpracována do grafu č. 18, jako poměr intenzity Zn / Te. Do prvních 2 mm je vidět profil neexponované části vzorku. Na 2,5 mm lze pozorovat významný pokles poměru Zn / P, který je patrně způsoben vyhrnutou vrstvou sloučenin Te ze středu kráteru. Vzhledem k tomu, že Te je výrazně těžší než Zn, může pohlcovat část charakteristického záření od Zn. Mezi přibližně 2,5 až 3,8 mm je vidět značný nárůst poměru Zn / P, což je vlastní kráter ochuzený o sloučeniny Te a za kterým následuje další propad způsobený sloučeninami Te.



Graf č. 18: Poměr intenzit Zn / Te z liniového skenu, vedeného přes střed kráteru, s intenzitou zápisu 4 %, do skla Te-Zn-Cu

Další liniový sken byl udělán na skle, kam byla zapsána čtveřice linií modrým ($\lambda = 455 \text{ nm}$) a IČ laserem ($\lambda = 1064 \text{ nm}$). Zpracované hodnoty, zpracované v podobě závislosti relativního poměru Zn / Te na délce skenu jsou v grafu č. 19. Pozorovatelné změny nastaly pouze u linií zapsaných modrým laserem, neboť pouze v tomto případě došlo k dostatečným změnám v prvkových poměrech, že byly zaznamenatelné v podobě vzrůstu relativního poměru Zn / Te na asi 5,4 a 7,3 mm délky skenu.



Graf č. 19: Relativní poměr Zn / Te v liniovém skenu, se záznamem dvojice zapsaných linií s intenzitami zápisu 20 a 25 %, do skla Te-Zn-Cu

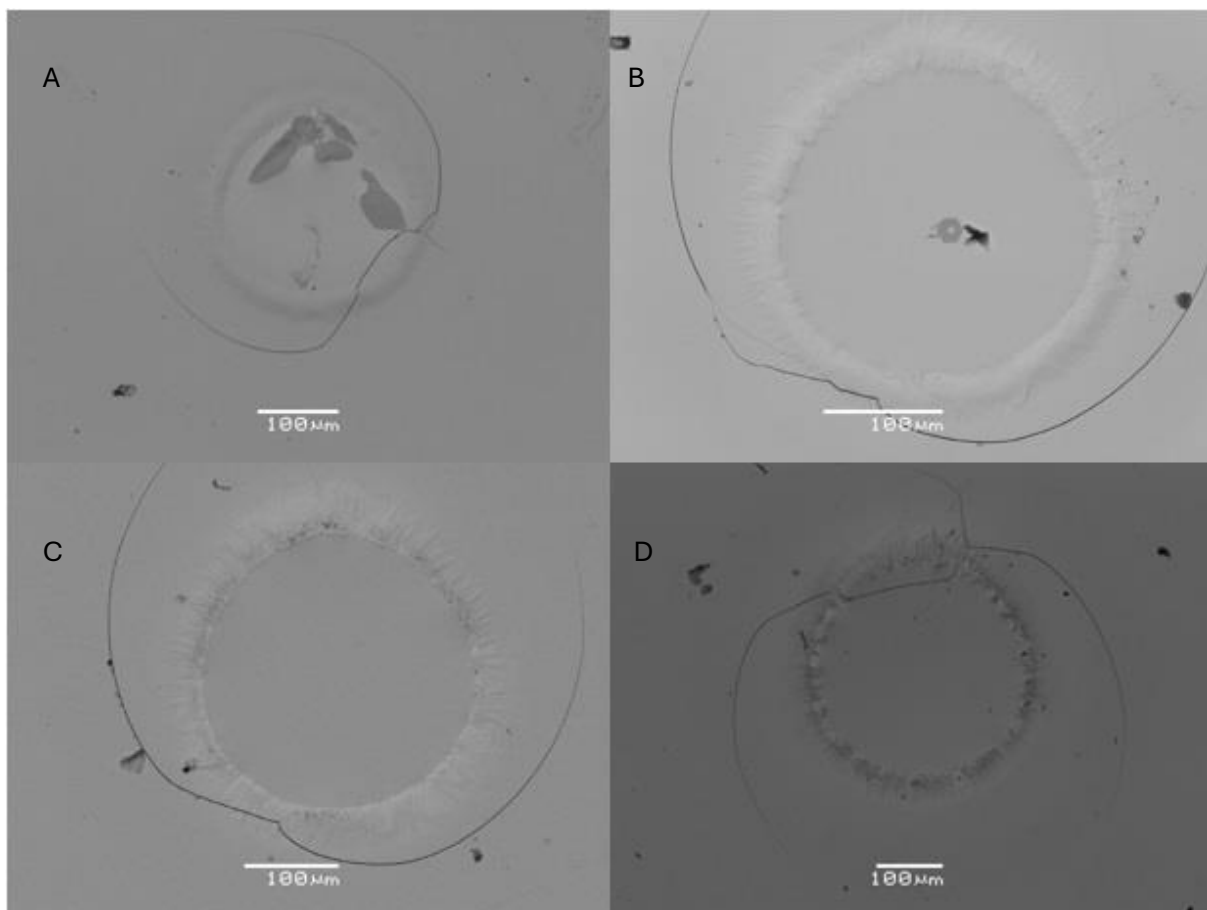
4.2.4 Sklo Pb-Bi-Ga

4.2.4.1 SEM

Využitím SEM byly pořízeny snímky všech udělaných kráterů, přičemž čtveřice z nich je uvedena na obrázku č. 30, a to konkrétně pro intenzity laserového zápisu 50, 70, 90 a 100 %. Protože trojice kráterů zapsaných při intenzitě 100 % byla téměř shodná, je pro ilustraci uveden jeden z nich.

Na kráterech jsou vidět jejich charakteristické části, tedy jejich středy valy materiálu vyhrnutého ze zasažených míst, avšak chybí zde lokální místa odnosu materiálu, neboť byl při zápisích použit laser bez „air assist“. Odpařené částice jsou homogenně rozptýleny v okolí kráterů.

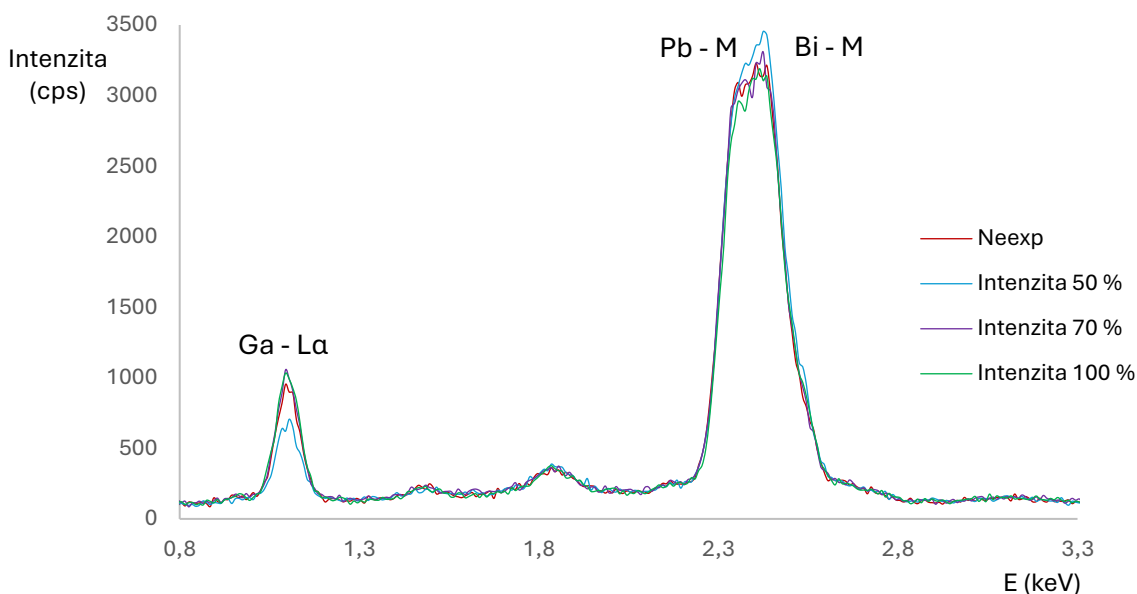
Přibližné průměry jsou 300 μm pro kráter s intenzitou zápisu 50 a 70 %, 320 μm pro kráter s intenzitou 90 % a 330 μm pro kráter s intenzitou 100 %. Na kráterech s 50 a 70 % intenzitou zápisu byl pozorován vznik nových krystalických fází, obohacených na lehčí prvky. Jejich vznik je zapříčiněn nižší dosaženou teplotou, než je tomu u vyšších expozičních, tedy roztavená hmota chladne pomaleji a má možnost krystalizovat. Následná EDX analýza byla udělána mimo místa s touto fází.



Obrázek č.30: Čtveřice kráterů zapsaných do skla Pb-Bi-Ga, s intenzitou zápisu: (A) 50 %, (B) 70 %, (C) 90 % a (D) 100 %

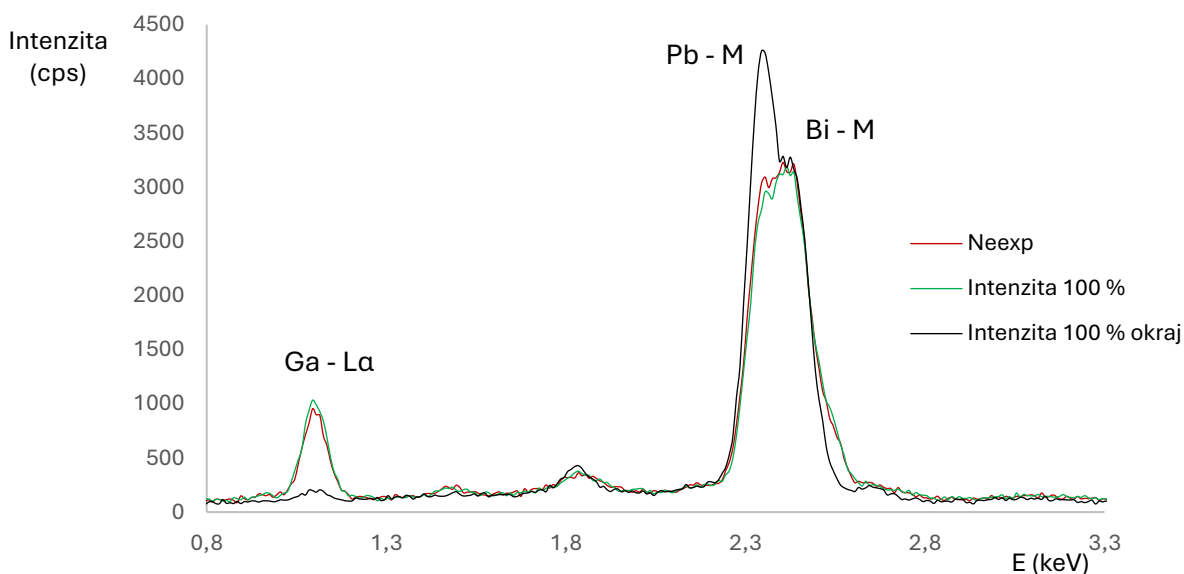
4.2.4.2 EDX

Z naměřených spekter (graf č. 20) je vidět, že závislost úbytku těkavějších složek (sloučeniny Pb) je přímo úměrná intenzitě laserového zápisu. Střed kráteru je obohacen sloučeninami Ga, zatímco na okraji kráteru se hromadí především sloučeniny Pb. Signál Ga je tímto nánosem silně potlačen. Z trendu vybočuje pouze zápis intenzitou 50 %, kde naopak střed kráteru je bohatší na těžší prvky, neboť dodaná energie postačuje pouze vytavení se těchto sloučenin na povrch, ale není dostatečná, aby umožnila jejich únik do okolí. Na spektrech je viditelný výrazný překryv pásů M linií Pb a Bi, které touto technikou jsou díky nižšímu spektrálnímu rozlišení obtížně kvantifikovatelné mezi sebou.



Graf č. 20: EDX spektra pro různé hodnoty intenzit laserových zápisů a neexponované části skla Pb-Bi-Ga

Významný je ovšem rozdíl prvkového zastoupení ve středu krátera a valu odplavených částic. Porovnání je zobrazeno na grafu č. 21, přičemž za povšimnutí stojí, že val je významně obohacen sloučeninami Pb, které téměř potlačují signál Ga.

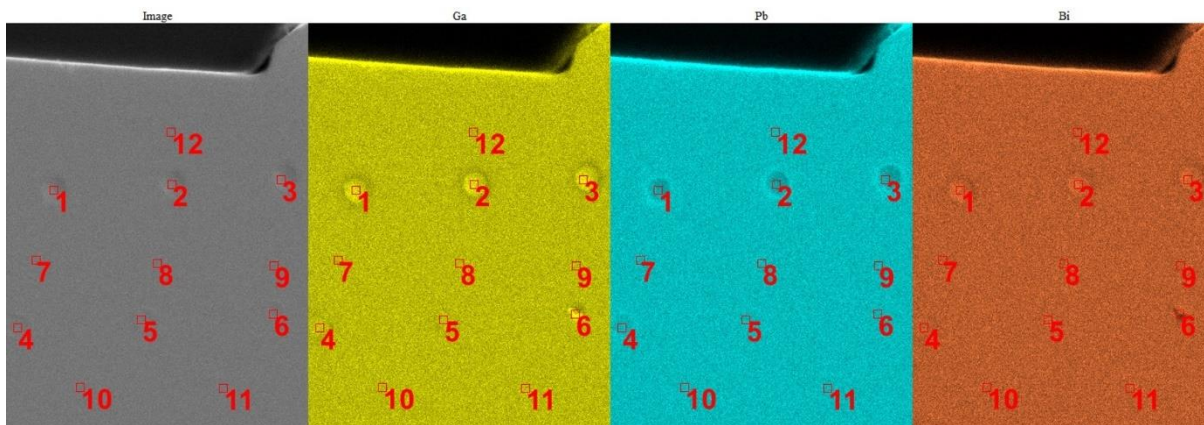


Graf č. 21: EDX spektra neexponovaného povrchu, středu krátera při intenzitě zápisu 100 % a okraje krátera do skla Pb-Bi-Ga

4.2.4.3 μ -XRF

Pomocí μ -XRF analýzy byly udělány prvkové mapy ploch se všemi krátery s body určenými k analýze (obrázek č. 31 a tabulka č. 8). Analýza udává hmotnostní poměry Ga:Pb:Bi pro jednotlivé analyzované oblasti o velikosti strany 11 pixelů pomocí metody fundamentálních parametrů (FMP). Zejména v kráterech s maximální intenzitou zápisu je vidět navýšení koncentrace Ga a

pokles koncentrace Pb oproti neexponovaným částem. V kráteru s intenzitou expozice 50 % je vidět nárůst koncentrace Ga, což je ve shodě s výsledky ze SEM a EDX analýzy.

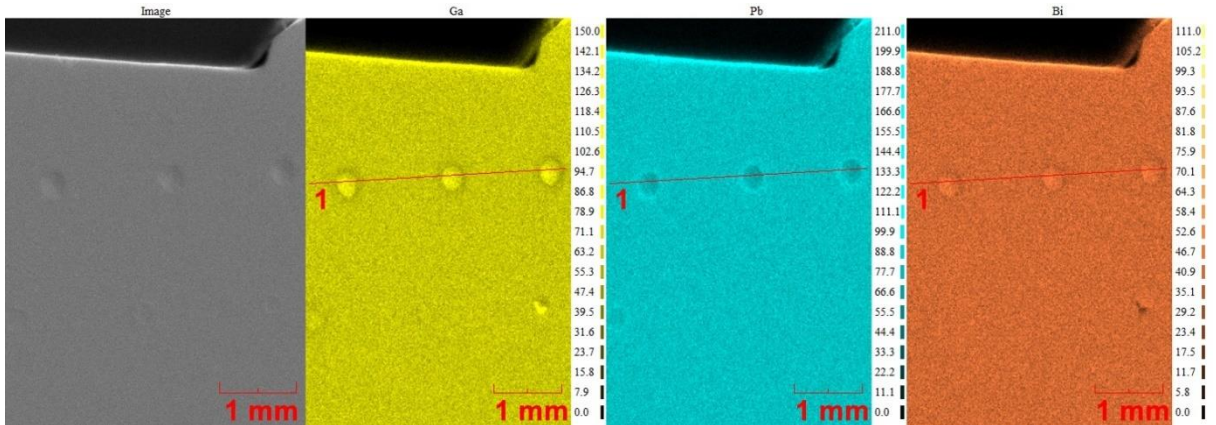


Obrázek č. 31: Povrch a koncentrační prvkové mapy (čím světlejší místo, tím vyšší zastoupení prvku) ve skle Pb-Bi-Ga

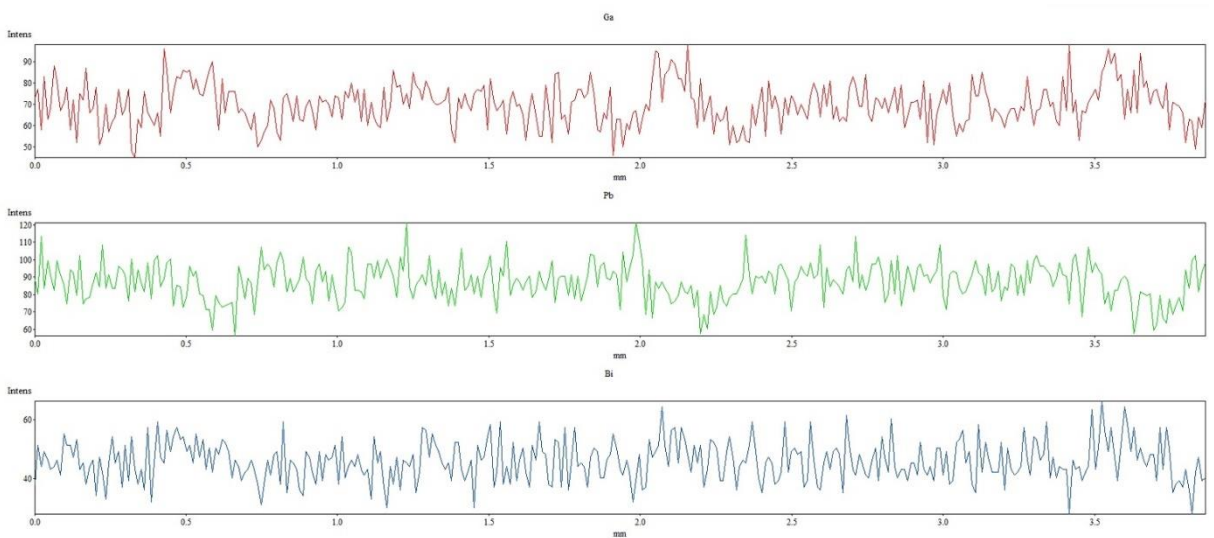
Tabulka č. 8: Chemické složení jednotlivých analytických bodů

Bod	intenzita zápisu (%)	Ga (hm. %)	Pb (hm. %)	Bi (hm. %)
1	100	13,83	60,74	25,43
2	100	14,63	58,8	26,57
3	100	14,4	60,27	25,33
4	90	12,31	64,96	22,74
5	70	12,12	65,13	22,75
6	50	14,64	67,04	18,32
7	Neexp	11,57	66,57	21,86
8	Neexp	11,71	66,55	21,75
9	Neexp	11,59	66,63	21,78
10	Neexp	11,27	66,53	22,19
11	Neexp	11,87	65,1	23,03
12	Neexp	11,4	66,83	21,77

Všechny tři krátery s intenzitou zápisu 100 % byly dále analyzováno pomocí liniového skenu, jehož profil je zaznamenán na obrázku č. 32. Vyhodnocení liniového skenu na obrázku č. 33. Liniový sken byl udělán s detekcí intenzit trojice přítomných prvků (Pb, Bi a Ga). Na skenu s detekcí pro charakteristické záření Ga je vidět trojice zvýšených intenzit oproti pozadí, a to konkrétně na asi 0,5; 2,1 a 3,6 mm, které odpovídá středům kráterů a potvrzuje výsledky z SEM-EDX. Ve shodě je také sken s detekcí charakteristického záření Pb, kde je ve stejných místech vidět jeho úbytek. Obdobný, avšak ne natolik výrazný trend je na posledním skenu pro charakteristické záření Bi.



Obrázek č. 32: Poloha liniového skenu ve skle Pb-Bi-Ga



Obrázek č. 33: Záznam liniového skenu kráterů zapsaných při intenzitě 100 % do skle Pb-Bi-Ga

5. Závěr

Na syntetizované, v optické kvalitě připravenou a makroskopicky ocharakterizovanou čtveřici skel byla laserem zapsána řada útvarů, zahrnující mikrokrátery, mikročočky a mikrolinie. Předmětem zájmu byly hlavně mikrokrátery a mikrolinie, jejichž průměry se pohybovaly v rozmezí od 60 μm po 500 μm . Pro zápisy byla použita čtveřice laserů s vlnovou délkou zahrnující viditelnou a infračervenou oblast spektra. Pro vlastní zápis byly použity lasery xTool F1 (modrý, $\lambda = 455 \text{ nm}$, 10 W), xTool F1 (infračervený, $\lambda = 1064 \text{ nm}$, 2 W), Thunder Bolt (CO_2 , $\lambda = 10\,600 \text{ nm}$, 30 W) a DPSS Laser (modrý, $\lambda = 447 \text{ nm}$, CNI-laser; Čína). Důvodem použití čtveřice různých laserů bylo, že ne každý vzorek účinně absorboval záření dané vlnové délky. Trojice skel byla záměrně dopována CuO na úkor ZnO, aby se zvýšila jejich absorbance ve viditelné oblasti.

Skla se svým chemickým složením značně lišila. Snahou bylo mít sklo se složením z „lehkých“ prvků (sklotvorný oxid P_2O_5), přes kombinované, až po sklo tvořeno výhradně „těžkými“ prvky (skelná matrice TeO_2). Důvodem byla citlivost technik použitých k analýze vzniklých útvarů.

K analýze útvarů byla použita dvojice metod. První z nich, SEM-EDX, byla zvolena kvůli její vyšší citlivosti pro „lehké“ prvky. Svazek elektronů má malou penetrační hloubku, proto získané informace pocházejí řádově z jednotek μm , s ohledem na hustoty našich skel. Tato metoda je obecně vhodná pro mapování povrchů. Druhá metoda, μ -RFX, je sice založena na podobném principu, avšak RTG záření má oproti svazku elektronů výrazně vyšší pronikavost, proto získané informace nejsou pouze povrchového rázu. Metoda má vysokou citlivost zvláště pro „těžké“ prvky. S velikostí pixelu 10 μm a schopností zmapovat poměrně velké oblasti poskytuje cenné informace o migraci analyzovaných prvků po expozicích.

Obě techniky zachytily rozdíly v chemických složení v různých místech jednotlivých kráterů (často ochuzení středu kráterů o těkavější složky typu P_2O_5 a PbO na úkor oxidů s vyššími teplotami varu ZnO) a byly detekovány trendy v rámci různých intenzit. Rozdíly v detekovaných intenzitách jsou spojeny s různými detekčními limity a informačními hloubkami excitačního záření.

Dále obě metody poskytly cenné informace, které jsou v souladu s teorií o mechanismech vzniku kráterů. Tedy, že při nízké intenzitě expozice se uplatňuje vznik kráteru mechanismem viskózního toku. Při vyšších intenzitách expozic se začne uplatňovat mechanismus explozivního varu, který při dalším zvyšování intenzity přechází v ablacii.

6. Použitá literatura

1. Hülsenberg, D.; Harnisch, A.; Bismarck, A., *Microstructuring of Glasses*. Springer Series in Materials Science: Berlin, 2008.
2. Sklárna_Karolínka <https://eshop.prodejnaskla.cz/cely-sortiment/sklenice-na-nealko-angela-leptane-380-ml--6-ks/>.
3. VERKON <https://www.verkon.cz/nuc-s-rovnou-fritou-simax/>.
4. Schott *Photosensitive glass FOTURAN® II*; 2015.
5. Kutálek, P.; Samsonova, E.; Smolík, J.; Knotek, P.; Schwarz, J.; Černošková, E.; Zárbybnická, L.; Tichý, L., On the parameters influencing the formation of microelements in the Ge-As-S glasses by visible CW laser direct writing. *Applied Surface Science* **2024**, 665, 160297.
6. Knotek, P.; Tichý, L., Explosive boiling of Ge₃₅Sb₁₀S₅₅ glass induced by a CW laser. *Materials Research Bulletin* **2013**, 48 (9), 3268-3273.
7. Smolík, J.; Knotek, P.; Schwarz, J.; Černošková, E.; Janíček, P.; Melánová, K.; Zárbybnická, L.; Pouzar, M.; Kutálek, P.; Staněk, J.; Edlman, J.; Tichý, L., 3D micro-structuring by CW direct laser writing on PbO-Bi₂O₃-Ga₂O₃ glass. *Applied Surface Science* **2022**, 589, 152993.
8. Kutálek, P.; Knotek, P.; Šandová, A.; Vaculovič, T.; Černošková, E.; Tichý, L., Ablation of binary As₂S₃, As₂Se₃, GeS₂, GeSe₂ and GeSe₃ bulk glasses and thin films with a deep ultraviolet nanosecond laser. *Applied Surface Science* **2021**, 554, 149582.
9. Jenkins, R., *X-Ray Fluorescence Spectrometry*. Wiley: Hoboken, 1999.
10. Brouwer, P., *Theory of XRF*. PANalytical B.V: Almelo, 2003.
<https://www.malvernpanalytical.com/en/learn/knowledge-center/booklets/wp171108xrfbooklet>
11. Kadamski, A. *GUIDELINE FOR THE MICRO X-RAY FLUORESCENCE SPECTROSCOPY OF GLASS SAMPLES IN FORENSIC SCIENCE (Version 10)*; ENFSI BOARD: 2022.
12. Niemantsverdriet, J. W., *Spectroscopy in Catalysis*. Wiley-VCH: Weinheim, 2007.
13. Thiemsorn, W.; Keowkamnerd, K.; Suwannathada, P.; Hessenkemper, H.; Phanichaphant, S., Redox ratio and optical absorption of polyvalent ions in industrial glasses. *Bulletin of Materials Science* **2007**, 30 (5), 487-495.