ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

Fakulta strojní

Studijní program: B2301 – Strojní inženýrství

Studijní zaměření: 2301R016 – Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Příprava metastabilní Al-Pb slitiny pomocí pulzní laserové depozice

Autor: Adéla Kašparová

Vedoucí práce: Ing. Tomáš Křenek, Ph.D.

Akademický rok 2013/2014

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
Fakulta strojní
Akademický rok: **2013/2014**

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení:	**Adéla KAŠPAROVÁ**
Osobní číslo:	**S13B0149K**
Studijní program:	**B2301 Strojní inženýrství**
Studijní obor:	**Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie**
Název tématu:	**Příprava metastabilní Al-Pb slitiny pomocí pulsní laserové depozice**
Zadávající katedra:	**Katedra materiálu a strojírenské metalurgie**

Zásady pro vypracování:

1. Úvod do problematiky homotetických slitin
2. Základní informace o hliníku a olovu a jejich slitinách
3. Současný stav v problematice přípravy Al-Pb slitiny
4. Návrh vlastního přístupu k syntéze Al-Pb slitiny
5. Popis vlastního experimentu
6. Diskuse výsledků
7. Závěr

Rozsah grafických prací:	**fotodokumentace, obrázky**
Rozsah pracovní zprávy:	**30-40 stran**
Forma zpracování bakalářské práce:	**tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

- **Sedláček, V.: Neželezné kovy a slitiny. Vydání 1. Praha: SNTL, 1979. 398 s. L14-B2-V-31f/41753**
- **Ibbs, K. G., Osgood, R. M.: Laser chemical processing for microelectronic, Cambridge University Press, 1989, ISNB 0 521 32254 5**
- **Ratke, L., Diefenbach, S.: Materials Science and Engineering, RlS (1995) 263-347**
- **Jang, S. et al. / Acta Materialia 56 (2008) 4750-4761**
- **Berrenberg, Th., Mergen, R.: Materials Science and Engineering, A173 (1993) 413-417**

Vedoucí bakalářské práce:	**Ing. Tomáš Křenek, Ph.D.** Katedra materiálu a strojírenské metalurgie
Konzultant bakalářské práce:	**Ing. Tomáš Křenek, Ph.D.** Katedra materiálu a strojírenské metalurgie
Datum zadání bakalářské práce:	**23. září 2013**
Termín odevzdání bakalářské práce:	**27. června 2014**

Doc. Ing. Jiří Staněk, CSc.
děkan

L.S.

Prof. Ing. Václav Mentl, CSc.
vedoucí katedry

V Plzni dne 23. září 2013

ANOTAČNÍ LIST BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

AUTOR	**Příjmení** Kašparová	**Jméno** Adéla
STUDIJNÍ OBOR	2301R016 - Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie	
VEDOUCÍ PRÁCE	**Příjmení (včetně titulů)** Ing. Křenek, Ph.D.	**Jméno** Tomáš
PRACOVIŠTĚ	ZČU – FST – KMM	
DRUH PRÁCE	BAKALÁŘSKÁ	
NÁZEV PRÁCE	Příprava metastabilní Al-Pb slitiny pomocí pulzní laserové depozice	

FAKULTA	Strojní	**KATEDRA**	KMM	**ROK ODEVZDÁNÍ**	2014

POČET STRAN (A4 a ekvivalentů A4)

CELKEM		**TEXTOVÁ ČÁST**		**GRAFICKÁ ČÁST**	

STRUČNÝ POPIS ZAMĚŘENÍ, TÉMA, CÍL POZNATKY A PŘÍNOSY	Cílem předložené bakalářské práce je vytvoření slitiny dvou za termodynamicky rovnovážných podmínek navzájem nemísitelných kovů Al a Pb. K tomuto účelu byla použita metoda laserově indukované chemické depozice plynného reaktantu (LCVD) při současné ablaci pevného terčíku. Díky vlastnostem pulzního laserového záření je dosaženo nerovnovážných podmínek experimentu, během kterých je očekáván vznik metastabilních struktur obou prvků. Tyto jsou dále analyzovány za pomoci metod světelné, konfokální a elektronové řádkovací mikroskopie (SEM), energeticky disperzivní (EDX) a Ramanovo spektroskopie.
KLÍČOVÁ SLOVA ZPRAVIDLA JEDNOSLOVNÉ POJMY, KTERÉ VYSTIHUJÍ PODSTATU PRÁCE	homotektické slitiny, monotektické slitiny Al-Pb, CVD, laserová ablace, dielektrický průraz, metastabilní struktury, nanoslitina

SUMMARY OF BACHELOR SHEET

AUTHOR	**Surname** Kašparová	**Name** Adéla
FIELD OF STUDY	2301R016 - Materials Engineering and Engineering Metallurgy	
SUPERVISOR	**Surname (Inclusive of Degrees)** Ing. Křenek, Ph.D.	**Name** Tomáš
INSTITUTION	ZČU – FST – KMM	
TYPE OF WORK	BACHELOR	
TITTLE OF THE WORK	Preparation of metastable Al-Pb alloy by pulsed laser deposition	

FACULTY	Mechanical Engineering	**DEPARTMENT**	Material Science and Technology	**SUBMITTED IN**	2014

NUMBER OF PAGES (A4 and equivalent A4)

TOTALLY		**TEXT PART**		**GRAPHICAL PART**	

BRIEF DESCRIPTION **TOPIC, GOAL, RESULTS AND CONTRIBUTIONS**	The focus of this Bachelor thesis is the preparation of an alloy consisting of two metals Al and Pb which are non-miscible under thermodynamic equilibrium conditions. The method of Laser assisted chemical deposition (LCVD) of a gas reactant and simultaneous ablation of a solid target was used. Thanks to the properties of pulsed laser radiation metastable experiment conditions are obtained, during which the occurrence of the metastable structure from both elements is anticipated. These are further analysed with the help of light, confocal and scanning electron microscopy, and energy dispersive X-ray (EDX) and Raman spectroscopy.
KEY WORDS	homotectic alloy, monotectic alloys Al-Pb, CVD, laser ablation, dielectrical breakdown, metastable structure, nanoalloy

Prohlášení o autorství

Předkládám tímto k posouzení a obhajobě bakalářskou práci, zpracovanou na závěr studia na Fakultě strojní Západočeské univerzity v Plzni.

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně, s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených v seznamu, který je součástí této bakalářské práce.

V Plzni dne: …….. . . . . .

podpis autora – Adéla Kašparová

„Člověk vlastně ví, jen když ví málo. Čím víc ví, tím větší jsou pochybnosti.“ -- Johann Wolfgang von Goethe

Seznam používaných zkratek odborných pojmů

ALD – Atomic Layer Deposition

CVD – Chemical Vapour Deposition

EDX – Energy Dispersive X-ray analysis

LCVD - Laser (assisted) Chemical Vapour Deposition

LPCVD – Low-Pressure Chemical Vapour Deposition

LSW – Lifshitz-Slyozov-Wagner theory

MA – Mechanical Alloying

MOCVD – Metal-Organic Chemical Vapour Deposition

NS – Navier-Stokesova rovnice

PVD – Physical Vapour Deposition

SEM – Scanning Electron Microscope

TEL – Tetra Ethyl Lead

TMA – Tri Methyl Aluminium

Obsah

ANOTAČNÍ LIST BAKALÁŘSKÉ PRÁCE ... 4
SUMMARY OF BACHELOR SHEET ... 5
Prohlášení o autorství ... 6
Seznam používaných zkratek odborných pojmů ... 7
Úvod ... 10
Motivace práce ... 10
1. Materiálová teorie ... 11
1.1. Elementární kovové látky ... 11
1.1.1. Hliník ... 12
1.1.2. Olovo ... 14
1.2. Organokovové sloučeniny ... 16
1.2.1. Trimethylaluminium ... 16
1.2.2. Tetraethyllead ... 17
2. Teorie slitin ... 19
2.1. Základní pojmy ... 19
2.2. Nemísitelnost ... 19
2.3. Termodynamika fázových přeměn ... 21
2.4. Další teoretické podklady ... 23
2.4.1. Marangoniho efekt ... 23
2.4.2. Stokesovo pravidlo ... 25
3. Systém Al-Pb ... 27
3.1. Konvenční slitina Al-Pb ... 27
3.2. Nanoslitina Al-Pb ... 30
3.2.1. Svět v nanoměřítku ... 31
3.2.2. Nanostruktury ... 31
3.2.3. Obecné poznatky o nanoslitině Al-Pb ... 32
3.2.4. Simulace, modelace ... 33
3.2.5. Pevnostní hledisko ... 35
3.2.6. Energetické hledisko ... 36
3.3. Příprava nanoslitiny ... 36
3.3.1. Alternativní způsoby přípravy systému Al-Pb ... 37
3.4. Návaznost na praxi ... 40
3.4.1. Přínosné vlastnosti ... 40
3.4.2. Citovaná aplikace ... 41

3.4.3. Využití nanoslitiny Al-Pb ... 42
4. Popis zařízení a metod ... 43
4.1. Laserová technika ... 43
4.1.1. Pevnolátkové lasery ... 45
4.2. Zařízení pump ... 48
4.2.1. Rotační pumpa ... 48
4.2.2. Turbomolekulární pumpa ... 49
4.3. CVD metody ... 50
4.3.1. LCVD metody ... 51
4.4. Vyhodnocovací metody ... 52
4.4.1. Konfokální mikroskopie ... 52
4.4.2. SEM a EDX ... 53
4.4.3. Ramanova spektroskopie ... 54
5. Experimenty laserové ablace ... 58
5.1. Popis experimentu laserové ablace ... 58
5.2. Technické vybavení a podmínky experimentu laserové ablace ... 62
5.3. Výsledky a pozorování experimentu laserové ablace ... 63
5.3.1. Pb-terčík a TMA-atmosféra ... 64
5.3.2. Shrnutí vyhodnocení měření Ramanovo spektroskopie experimentů laserové ablace 78
6. Komparativní experimenty ... 79
6.1. Vysokovýkonný laser ... 79
6.1.1. Technické vybavení a podmínky experimentu ... 79
6.1.2. Výsledky a pozorování experimentu vysokovýkonné laserové ablace ... 80
6.2. CVD metoda ... 86
6.2.1. Popis a podmínky experimentu pyrolýzy ... 86
6.2.2. Výsledky a pozorování experimentu pyrolýzy ... 88
Závěr ... 89
Návrh dalších postupů a navazujících prací ... 90
Poděkování ... 91
Seznam použité literatury ... 92
Seznam obrazových zdrojů ... 97

Úvod

Předložená bakalářská práce se zabývá přípravou binární slitiny hliníku a olova. Přes potenciál těchto prvků využití v praxi zejména jako ložiskových materiálů není jejich výroba konvenční, jelikož tvoří na základě svých fyzikálních vlastností v kapalném stavu nemísitelný systém a tedy značně nehomogenní strukturu ve stavu pevném, tedy po ztuhnutí. V prvních dvou materiálově zaměřených kapitolách uvedené práce je věnována pozornost osvětlení teoretických podkladů týkajících se zmíněných elementárních látek (kovy Al, Pb) a prekurzorů organokovových látek (TMA, TEL), které tyto elementy obsahují a jichž bude využito při uskutečnění v dalších kapitolách popsaných experimentech, a dále pak také stručnému objasnění teorie systémů slitin jako takových. V následující třetí kapitole je analyzován systém Al-Pb samotný, jsou uvedeny známé poznatky o něm a také některé zatím použité metody jeho přípravy a jejich základní aspekty. Kromě zmínění dalších možností použití tohoto slitinového systému je zde zdůrazněna důležitost přechodu v měřítku k nano rozměrům částic (zejména pak fáze olova) obsažených v dané slitině a rozdílech výsledných vlastností takového systému oproti „klasické“ a tedy známější slitině Al-Pb. Čtvrtá kapitola se věnuje stručnému popisu základních v rámci této práce použitých přístrojů a zařízení. Vedle základních objasnění funkcí a provozu specializovaného technického vybavení a obecnému vysvětlení pro účel této práce relevantních CVD metod je zde zahrnuta nejnutnější teorie laserového záření a dále pak také principy vyhodnocovacích mikroskopických a analytických metod, které jsou aplikovány na výsledky v závěrečných kapitolách popsaných experimentů. Experimentální část obsažená v páté kapitole se zabývá popisem a předvedením výsledků hlavní navržené metody této práce - pulzní laserové depozice v atmosféře organokovového prekurzoru za současné ablace pevného kovového terčíku. Pro porovnání jsou v šesté kapitole uvedeny taktéž popisy a výsledky obdobných experimentů s použitím výkonnějšího laserového zařízení, kontinuálního laserového záření a také "klasické" CVD metody rozkladu plynných reaktantů zmíněných organokovových látek obsahujících fokusované prvky. Uvedená práce si neklade za cíl sloužit jako plnohodnotný a úplný zdroj teoretických podkladů daného tématu, nýbrž se jedná spíše o jejich částečně analyzovaný myšlenkový nástin a v závěru uvedený seznam použité literatury pak může sloužit jako seznam vodítek k odbornějším cíleně hledaným popisům kontextově (vyplývajíce z osnovy práce) řazených podtémat. Jelikož tématem práce je v současné době stále ještě nepříliš často studovaná a popsaná problematika, je důležité upozornit na rozsáhlé možnosti navazujících experimentálních (a z nich vyplývajících, či také s nimi přímo souvisejících teoretických) námětů, jejichž nástin je shrnut v závěru. Ze zkušenosti autora této práce plyne přesvědčení, že daná témata disponují zajímavým a dalšího-zkoumání-hodným potenciálem.

V Plzni dne 24. 06. 2014
Adéla Kašparová

Motivace práce

Mezi cíle předložené práce patří primárně provedená rešerše a zpracování v současné době známých vědomostí a poznatků ohledně vlastností a možností vytvoření systému Al-Pb. Na základě toto je proveden návrh optimalizace stávajícího způsobu přípravy tohoto systému, či návrh zcela nového typu experimentu procesu syntézy této slitiny. Zvolená metoda této práce je principielně depozicí tenké vrstvy za daných podmínek provedení. Výsledky těchto experimentů jsou podrobeny analýze, na základě které je potvrzena (či vyvrácena) přítomnosti prvků Al, Pb, a jsou popsány ohledně své struktury. Popis chemického složení (pomocí EDX) a morfologické struktury (optické mikroskopovací metody) jsou doplněny analýzou fázového složení (SEM, Ramanova spektroskopie).

1. Materiálová teorie

Analytická myšlenková struktura předloženého textu podněcuje k prioritnímu přednesu statí z materiálové vědy a členěnému popisu nejzákladnějších použitých látek, na něž je zaměřena pozornost práce.

Představení kovových elementů hliníku a olova samotných je tedy logickou zahajující kapitolou, která je přibližuje z pohledu v běžných podmínkách se vyskytujících pevných látek, známých sloučenin a jejich praktickému použití a také jejich způsobu přípravy z přírodních zdrojů.

Jelikož uvedená práce zahrnuje v souvislosti s později navrženými experimenty ale vedle pevného a kapalného skupenství taktéž plynné formy obou prvků, budou v této kapitole představeny i dva příklady sloučenin vzniklých katalýzou organických látek se žádanými kovovými prvky hliníku a olova [1-5], které jsou obecně nazývány jako „organokovy“.

1.1. Elementární kovové látky

Pro oba níže uvedené, dobře známé a běžně rozšířené kovové prvky platí společné typické fyzikální vlastnosti, a to zejména: kujnost, tažnost a dobrá tepelná i elektrická vodivost (tato schopnost ovšem klesá spolu s podmínkami rostoucí teploty). Dále pak můžeme zmínit výrazně dobré vlastnosti tavitelnosti, schopnosti pasivace vrstvami oxidů (odtud plyne jejich značná odolnost vůči korozi za běžných podmínek prostředí) a dobrou rozpustností v kyselinách i hydroxidech alkalických kovů [1-1].

V jiných ohledech a veličinách se oba prvky ale samozřejmě odlišují, což výrazně ovlivňuje nejen obecné makroskopické vlastnosti jich samotných, nýbrž i společně tvořeného *systému* a efektů, které během jeho formování vznikají a které hrají zásadní roli na jeho výsledné, pro praxi důležité vlastnosti.

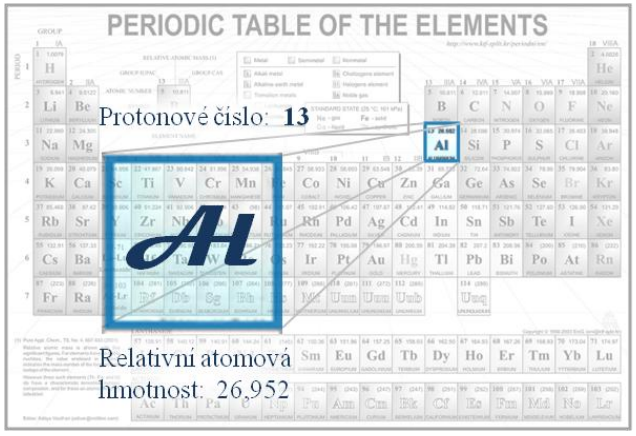
Jako základní přehled o měřitelných a definovatelných vlastnostech hliníku a olova z oborů fyziky a chemie slouží níže uvedená sumarizační tabulka č.1. Bližší popisy jednotlivých kovových látek jsou uvedeny v odpovídajících podkapitolách.

	jednotky	Al	Pb
Protonové číslo	[-]	13	82
Relativní atomová hmotnost	[-]	26,981	207,2
(Perioda)	[-]	3	6
(Skupina)	[-]	III.A	IV.A
Atomový poloměr	[pm]	118	154
Kovalentní poloměr	[pm]	118	147
Hustota	[$kg \cdot m^{-3}$]	2 702	11 340
Hustota při teplotě tání	[$kg \cdot m^{-3}$]	2 375	10 660
Teplota tání	[°C]	660,37	327,502
Teplota varu	[°C]	2519	1740
Molární tepelná kapacita	[$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$]	24,2	26,65
Slučovací teplo	[$kJ\ mol^{-1}$]	10,79	4,799

Tepelná vodivost	[W m^{-1} K^{-1}]	237	35,3
Kovový poloměr	[pm]	143	175
Elektronová konfigurace	[-]	[Ne] $3s^2$ $3p^1$	[Xe] $4f^{14}$ $5d^{10}$ $6s^2$ $6p^2$
Oxidační stavy	[-]	I, II, III	II, IV
Magnetický charakter	[-]	paramagnetický	diamagnetický
Elektronegativita	[-]	1,5	2,33
Elektrická vodivost	[S m^{-1}]	$37,7.10^6$	$4,8.10^6$
Bod supravodivosti	[°C]	-272	-266
Youngův modul pružnosti v tahu	[GPa]	70	16
Youngův modul pružnosti ve smyku	[GPa]	26	5,6
Tvrdost podle Mohse	[-]	2,75	1,5
(Tvrdost podle Brinella)	[MPa]	245	38,3
CAS-číslo[1]	[-]	7429-90-5	7439-92-1

Tabulka č.1.: souhrn fyzikálních a chemických obecných vlastností základních kovových prvků [1-1], [1-2]

1.1.1. Hliník



bauxitová ruda - $Al_2O_3 \cdot 2 H_2O$

Obrázek č.1.1: vlevo: umístění prvku Al v periodické tabulce prvků [1/1]; vpravo: ilustrační fotografie bauxitu – nejhojnějšího zdroje výroby čistého hliníku [1/2]

Třináctý prvek periodické tabulky, náležící III.B „borové“ skupině periodického systému (díky čemuž se vyznačuje zvýšenou chemickou reaktivitou při zvýšených teplotách a dobře definovanou chemií kationtů ve vodných roztocích [1-1]) a jehož zkratka Al pochází z latinského názvu Aluminium, je co do procentuálního obsahu o 81% vůbec nejhojněji se vyskytujícím kovovým prvkem zemské kůry. Také ve světové produkci kovů se řadí dle množstevního objemu i dle mnohostrannosti použití hned na druhé místo, hned za železo (a ocel) a předstihuje tak měď, zinek i olovo [1-3]. Nicméně volně v přírodě se vzhledem ke

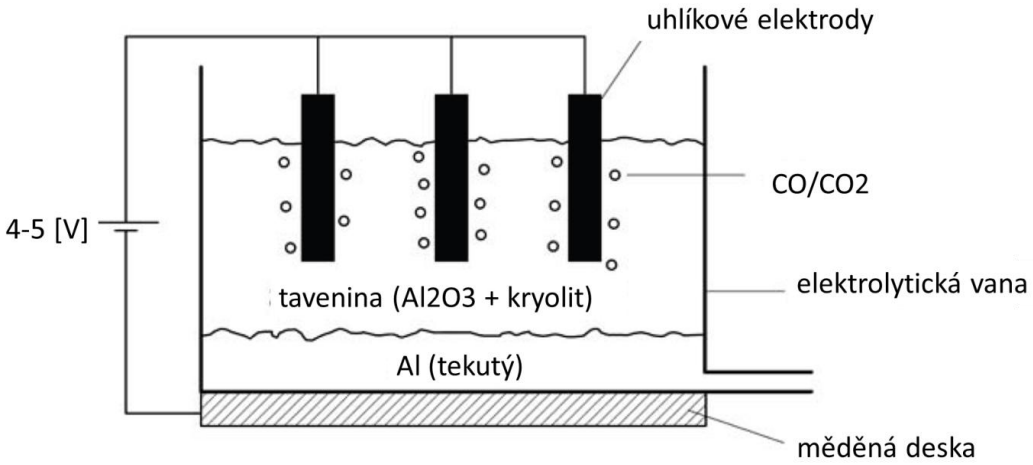
[1] CAS – *American Chemical Society* – mezinárodní numerický systém pro implicitní identifikaci chemických

svému neušlechtilému charakteru vyskytuje pouze ve formě sloučenin, jako jsou živce, slídy, dále pak pro jeho výrobu důležitý minerál kryolit s chemickou značkou $Na_3(AlF_6)$ a nejhojněji těžená ruda *bauxit* (ilustrační fotografie na obr.č.1.1). Bauxit, coby sumárně označovaného jako dihydrát oxidu hlinitého, je ve skutečnosti směsí sloučenin böhmitu, nebo-li γ-AlO(OH) a hydrargelitu α-$Al(OH)_3$ [1-3]. Dalšími méně hojnými sloučeninami jsou například diaspor, kaolinit, spinel, a také významný korund a jeho formy (safír, granát, rubín), přičemž všechny tyto sloučeniny se vyznačují značnou tvrdostí.

V posledních přibližně 60 lety produkce hliníku masivně vzrostla a musela se při svém vývoji potýkat (a stále potýká) s faktem své značné energetické náročnosti. Jako příklad mohou sloužit data výroby průměrného závodu na výrobu hliníku, který k produkci denní kapacity Al o objemu 100 tun denně spotřebuje 1,4 miliónů [kWh], což odpovídá spotřebě celého města [2-1]. Energetická náročnost také byla důvodem vzniku přezdívky hliníku coby „energetické konzervy“ a snahám o jeho dobrou recyklaci a opětovného zužitkování tohoto mnohostranně použitelného materiálu.

Před samotnou výrobou hliníku z bauxitové rudy je nutné její vyčištění od oxidů železa (díky obsahu Fe_2O_3 vykazuje právě pro bauxit typickou načervenalou barvu), křemíku a titanu, což se provádí takzvanou Bayerovou metodou, kdy je bauxit mineralizován 40-ti procentním louhem sodným, poté schlazen a očkován $Al(OH)_3$, respektive profukován oxidem uhličitým a tak je obdržen zmíněný hydroxid hlinitý. Tento se při 4 000°C odvodní a při 1 200 °C se jeho kubická struktura γ-Al_2O_3 transformuje do hexagonální α-Al_2O_3 [1-3].

Od původních čistě chemických postupů výroby hliníku z Al_2O_3 se s postupem času přešlo na metodu dle Hall-Héroulta elektrolýzou taveniny. Jelikož se ovšem oxid hlinitý taví „teprve“ při 2050°C, je do něj z důvodu úspory energie přimícháván již zmíněný kryolit, čímž vzniká eutektikum o teplotě tavení 950°C. Tavenina v elektrickém poli disociuje, kationty Al^{3+} se redukují na katodě – stěně ocelové nádoby – a tekuté Al (o teplotě tavení 660°C) klesá ke dnu nádoby (viz skica na obr.č.1.2), kde díky nad ním se nacházející tavenině je chráněno před oxidací účinkem vzduchu.



Obrázek č.1.2: schéma výroby hliníku elektrolýzou taveniny Al_2O_3 [1-3]

Problémem tohoto způsobu výroby se ovšem stává z kryolitu se uvolňující fluor, je proto tedy dalším úkolem najít a zdokonalit energeticky méně náročnou a životnímu prostředí vhodnější metodu výroby hliníku například elektrolýzou $AlCl_3$.

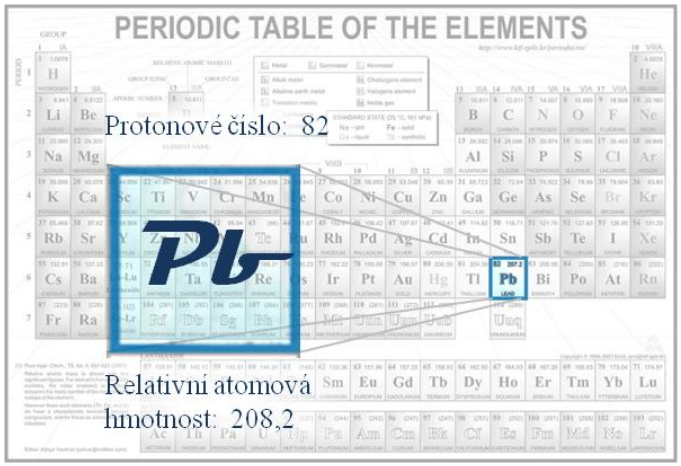
Hliník se svojí charakteristickou stříbřitě bílou barvou je relativně měkký kov s vlastnostmi vynikající elektrické a termické vodivosti. I přes svůj neušlechtilý charakter je

díky vysoké afinitě ke kyslíku odolný vůči oxidaci na vzduchu a vlhkosti pasivací povrchu tenkou, tvrdou, průhlednou kompaktní oxidační vrstvou. Tato jej chrání také ve vodních roztocích o kyselostech v rozmezí pH 4,5-8,5 (z této schopnosti plyne technologie cíleného vytváření například zabarveného povrchu hliníkové součástky či výrobku elektrolytickou oxidací, kdy není materiál nanášen, nýbrž je transformována vrchní vrstva součástky o tloušťce přibližně 5-25 mikrometrů).

Samotný Al se používá jako redukční prostředek obecně, jako ochrana proti korozi (povlakování), balicí materiál, reflexní vrstva zrcadel, redukční prostředek při výrobě oceli, elektrotechnické vedení, ve výměnících tepla a hojně ve stavebním průmyslu (trubky, plechy, tyče). Taktéž jeho slitiny nachází četné technické uplatnění, například přídavky hořčíku, křemíku a zinku je docíleno zvýšení pevnosti slitiny, odolnosti vůči korozi a zápalu. Díky tomu jsou hliníkové slitiny oblíbeným materiálem v letecké a astronautické technologii (výroba letadel, raket, satelitů), jakožto i lodní a automobilové konstrukce. Slitiny s mědí, nazývané hliníkové bronzy, se vyznačují svojí pevností a dobrou odolností vůči chemicky agresivnímu prostředí i vysokým teplotám (parní trubky, kohouty). Mezi dalšími v praxi využívanými sloučeninami hliníku jmenujme například Al_2O_3 - adsorpční prostředek, α-Al_2O_3 - leštící a brusný prostředek, slinutý α-Al_2O_3 - špičkově technologická keramika, β-Al_2O_3 - pevnolátkový elektrolyt (Na/S-baterie), $Al(OH)_3$ - plnicí materiál plastů, AlF_3 - tavicí metalurgický prostředek, $AlPO_4$ - tavicí prostředek pro výrobu skla, keramiky a smaltu [1-3].

Vedle již zmiňovaných předností tohoto kovu (nízká hustota, vodivost, žádná toxičnost, korozivzdornost) je důležité zmínit i jeho univerzálnost z hlediska široké palety možností jeho zhotovování, tváření a přetváření (lití, kování, válcování do tloušťky 5 mikrometrů, protlačování, tažení za studena…) a tím i dosažených vlastností (například škála tvrdostí 70 – 800 [$N \cdot mm^{-2}$]. Základem dalšího vývoje inovativních hliníkových materiálů a optimalizace jeho vlastností je možnost kontroly a cíleného ovlivňování mikro a makro struktury. Volba výchozího stavu, způsobu zpracování, tepelných vlivů a řada dalších faktorů dovolují vylepšit výrobní proces, náklady i chování vyrobené součástky z hliníku [1-4].

1.1.2. Olovo



Obrázek č.1.3: vlevo: umístění prvku Pb v periodické tabulce prvků [1/1]; vpravo: ilustrační fotografie galenitu – nejhojnějšího zdroje výroby čistého olova [1/3]

Kovový prvek olovo s atomovým číslem 82 náležící v periodickém systému do IV.A „uhlíkové“ skupiny a označovaný zkratkou Pb z latinského pojmenování Plumbum, se nachází v periodické tabulce o 3 řádky níže, než hliník, jeho kovový charakter je tedy oproti předchozímu výraznější.

Z atomového hlediska můžeme učinit poznámku o vazbách olova: jeho kubické nejtěsnější uspořádání, ve kterém olovo krystalizuje, a absence existence diamantového typu struktury jsou následky nestability kovalentní vazby Pb-Pb a také jeho čtyř-vaznosti [1-1].

Jeho nejčastějším přírodním zdrojem je sloučenina zvaná galenit – sulfid olovnatý (ilustrační fotografie na obr.č.1.3), nicméně existuje také ve formách $PbCO_3$ (cerusit), $PbSO_4$ (anglesit), $PbCrO_4$ (krokoit), řídce pak $Pb_5[Cl|(PO_4)_3]$ (pyromorfit) a $Pb_5[Cl|(AsO_4)_3]$ (mimetesit). Samotné olovo se v přírodě téměř nevyskytuje, je však možné nalézt jeho typické stopové radioaktivní izotopy.

Z galenitu je olovo vyráběno redukčním pražením v šachtových pecích, kdy dochází k oxidaci sulfidu kyslíkem a následné redukci uhlím či koksem. Někdy je také používána pražně-reakční metoda, kdy dochází pouze k částečné oxidaci (takzvané „neúplné pražení“) a po uzavření přívodu vzduchu zároveň se zvyšováním teploty dochází k reakci s dosud nepřeměněným sulfidem. Méně častou používanou možností je také redukce železem. Problémem všech uvedených metod jsou nečistoty ve vzniklé směsi, všechny musí být tedy následovány rafinací pro vyčištění olova od mědi, stříbra, cínu, arsenu, antimonu a zinku [1-3].

Velmi měkké olovo vykazuje velkou tažnost, relativně nízkou elastičnost, výrazně nízkou teplotu tavení o 327°C a v porovnání s ostatními zástupci skupiny vysokou hustotu (11,4 g/cm3). Čerstvě obnažený povrch olova je lesklý modro bílé barvy, rychle však na vzduchu zmatní modrošedou pasivační vrstvou oxidů. Olovo se samotnou vodou nereaguje a v přítomnosti kyslíku tvoří tenkou, těžko rozpustitelnou vrstvu hydroxidu olovnatého, která chrání kov před další korozí. Díky takové pasivační vrstvě čistý prvek nereaguje ani s CO_2-nasycenou vodou, kyselinou chloro-/fluorovodíkovou, chlórem, kyselinou sírovou a sirovodíkem. Naproti tomu způsobí CO_2 a O_2 obsahující voda vytvoření hydrogenuhličitanu olova a postupné rozpouštění olověného materiálu. Velmi výrazně reaguje olovo s kyselinou dusičnou a to za vzniku dusíkatých plynů [1-3].

Samotné olovo velmi měkké a proto jsou pro konstrukční aplikace využívány pouze jeho slitiny, ve kterých je pozitivním přídavkem například pro zvýšení odolnosti proti korozi nádob a trubek vedoucích agresivní kapaliny. Téměř polovina produkce olova je proto použita jako olověné desky akumulátorů. Jeho dalšími aplikacemi jsou opláštění kabeláží a přidává se do letovacích směsí a ložiskových materiálů. Zvláštní schopností olova (díky vysoké hustotě) je poté pohlcování γ a rentgenového záření, díky čemuž nachází své uplatnění také v oboru medicíny. Kvůli vysoké toxicitě rozpustitelných vazeb olova se opustilo od dřívějšího používání olova ve vodovodních potrubích. Mezi další aplikované sloučeniny olova patří například takzvaný suřík s chemickou značkou Pb_3O_4, který se používá jako prostředek proti korozi železa a ocelí, dále pak $PbCrO_4$ - žluté barvivo, PbO – ve skelném a keramickém průmyslu, $PbZrO_3$ a $PbTiO_3$ - "feroelektrické[2]" materiály, PbTe a PbSe - polovodičová technologie, Pb(OOCC17H35)2 - (stearát olova) kluzný a mazný prostředek, a také jako stabilizátor PVC[3] [1-3].

1.2. Organokovové sloučeniny

Jak již bylo nastíněno v úvodu kapitoly, nebude výzkumný pokus prováděn pouze s prvky hliníku a olova, které jsou středem zájmu této práce, pouze v klasické formě tuhých

[2] *Ferroelectricity* – obdoba feromagnetismu – materiálová vlastnost spontánního vytváření elektrické polarizace

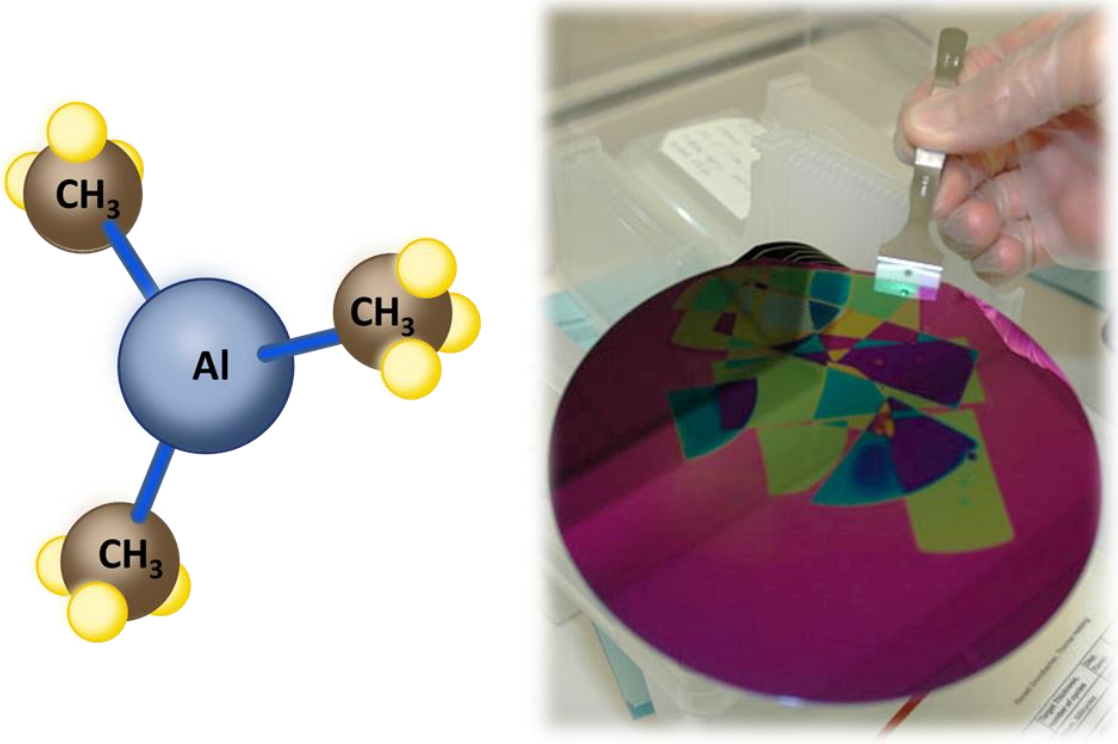
[3] PVC – *Polyvinylchlorid* – zkratka z chemického označení pro uměle vytvořený plastický materiál tvořený organickými sloučeninami obsahujícími atomy chloru

kovových látek, případně jejich kapalných roztavených fází, nýbrž bude nutné zahrnout i jejich podoby v *plynném* skupenství. Pro účely experimentu byly zvoleny dva prekurzory organokovových látek, jež žádané prvky Al, Pb obsahují a zároveň jsou svými vlastnostmi vhodné pro charakter navržených experimentů. Tedy vyskytují se za stabilních termodynamických podmínek ve stavu kapalném, což je příhodné pro jejich skladování a aplikaci v laboratorních podmínkách, nicméně jsou těkavé a spontánně vytvářejí dostatečné množství par, jež budou tvořit základ použité prekurzorové atmosféry provedených experimentů.

Jak jejich obecné kategorizační pojmenování naznačuje, jsou tyto látky tvořeny atomy kovových prvků, na něž jsou připojeny organické vazby uhlíku a vodíku. Je zřejmé, že se po štěpení těchto látek i právě *uhlík* bude účastnit probíhajících reakcí a vytvářet své modifikace v různých strukturách a sloučeninách.

V následujících podkapitolách jsou opět stručně popsány základní charakteristické rysy obou organokovových látek, způsob jejich syntetické výroby, souvislosti s použitím v praxi a ilustračně znázorněna jejich struktura.

1.2.1. Trimethylaluminium



Obrázek č.1.4: vlevo: strukturně znázorněný vzorec organokovu TMA -Trimethylaluminium ; vpravo: ilustrační fotografie: ALD[4] přístrojem rovnoměrně nanesená vrstva oxidu hliníku, jejímž zdrojem je TMA, o tloušťce v nanometrech na wafer (substrátový disk) - rozdílné tloušťky vrstvy způsobují barevné efekty na povrchu [1/4]

Trimethyl hliníku (/Trimethylhliník), známý pod zkratkou TMA (strukturní vzorec a příklad výzkumné aplikace TMA jsou znázorněny na obr.č.1.4), nebo také TMA I, je prakticky bezbarvý, na vzduchu za pokojové teploty díky reakci se vzdušným kyslíkem

[4] ALD – *Atomic Layer Deposition* – zkratka anglického termínu, volně přeložitelného jako nanášení vrstvy o tloušťce v řádech několika poloměrů atomů

samozápalný alkyl hliníku, který je díky svým termodynamickým tlakovým vlastnostem pozorovatelný také jako lehce bílý opar ve skladované nádobě.

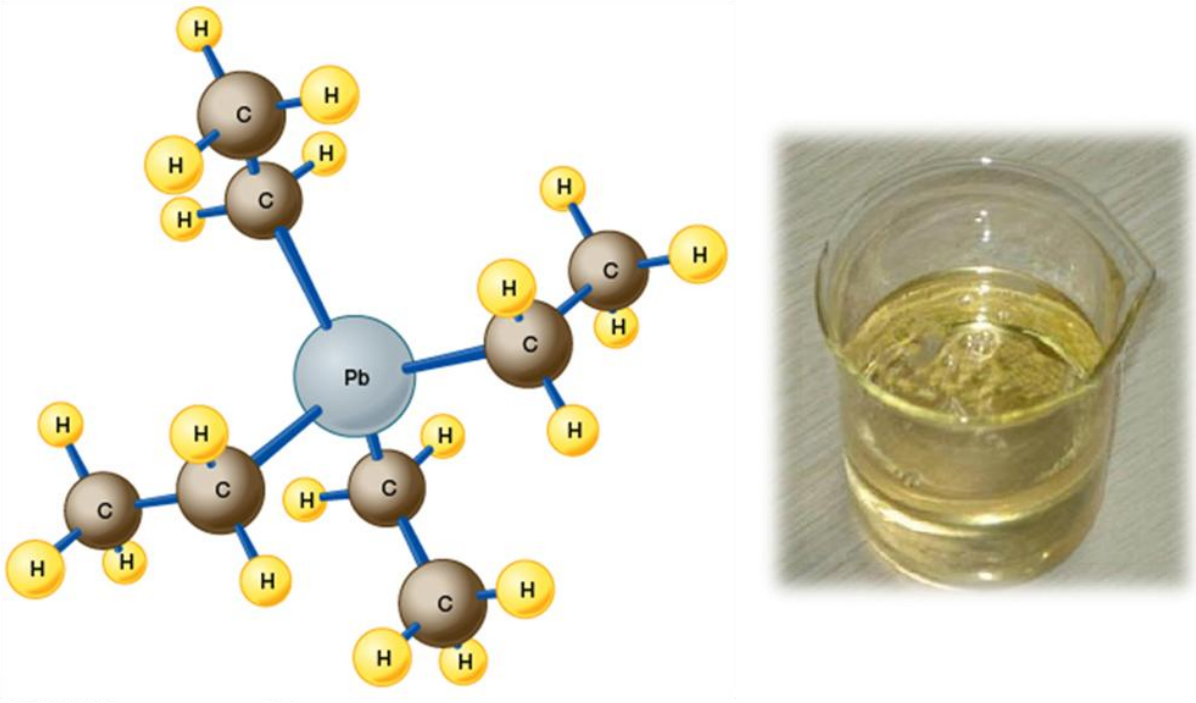
Je velmi reaktivní nejen se vzduchem, při spojení s vodou reaguje dokonce explozivně, proto je manipulace s ním prováděna pod argonovou či dusíkovou ochrannou atmosférou.

Z chemického hlediska struktury vazeb tvoří na základě vaznosti hliníku TMA většinou dvouatomové molekuly spojené můstkem dvou methylových skupin. Vzniká tak ale skrze čtyř-vaznost uhlíku jedno elektronová vakance, která je právě příčinou velmi vysoké *reaktivnosti* této sloučeniny [1-6].

TMA patří mezi takzvané Lewisovy kyseliny (ty které disponují celým volným vazebným orbitalem, jsou nezávislé na protonech a mohou přijmout celý elektronový pár). Při svých častých reakcích s mnohými látkami dochází k výměně methylové skupiny s těmi, které obsahují více elektronů. Proto bývá tato sloučenina využívána i jako vynikající prostředek „methylace“ - obohacování o CH_3 skupiny.

Kromě methylace bývá TMA v praxi využíván také jako aktivátor a polovodič, dále pak k výrobě takzvaných Tebbe-Reagentových organokovových vazeb a to sice methylací esterů a ketonů.

1.2.2. Tetraethyllead



Obrázek č.1.5: vlevo: strukturně znázorněný vzorec organokovu TEL –Tetraethyllead / tetraethyl olova [1/5] ; vpravo: ilustrační fotografie kapalného TEL v laboratorní kádince [1/6]

Tetraethyl olova (/Tetraethylolovo), jmenovaný nejčastěji zkratkou obsahující anglický termín pro olovo – lead, tedy TEL, je za normálního stavu nasládle vonící, ve vodě nerozpustnou a především značně jedovatou tekutinou lehce nažloutlé barvy (strukturní vzorec a ilustrativní fotografie této látky jsou vyobrazeny na obr.č.1.5). Právě z důvodu své toxicity bývá v praxi poslední dobou nahrazován sloučeninami známými pod zkratkami MTBE, či ETBE. Tetraethyl olova je látka negativně ovlivňující nejen životní prostředí, nýbrž je nebezpečná i vůči lidskému tělu - vstřebává se kůží a usazuje se v lidském těle (měřitelné

krevním testem), působí jako neurotoxin a proto je oficiálním registrem chemických látek označena za „velmi jedovatou, rakovinotvornou a ohrožující životní prostředí“ [1-7].

TEL byl původně vyvinut při výzkumu a optimalizaci složení leteckých benzínů jako antidetonační přísada a tedy prostředek potlačující efekt označovaný „klepání motoru. Tato vlastnost se zakládá na poměrně slabé vzájemné vazbě olova a uhlíku, která se při spalování motoru rozpadá a vznikající ethylové radikály napomáhají zabránit předčasnému shoření spalovací směsi v motoru. Nicméně právě tyto radikály jsou taktéž zdraví člověka nebezpečné. Díky tomuto svému pozitivnímu technickému efektu - zvyšování stupně účinnosti motoru – byl pod označením „Ethyl“ patentován jako aditivum (viz ilustrační fotografie na obr.č.1.6) i do klasických automobilových benzínových pohonných látek. Na druhou stranu vytváří taktéž nevhodné usazeniny na součástkách motoru, kudy protéká (ilustrační fotografie detailu takového průtokového vstupu je znázorněno na obr.č.1.6). Přes jeho do dnešních dnů občasné mísení do leteckých motorů, označovaných jako AvGas[5], na něj byly postupně vztahovány mnohá s postupem času stále se zpřísňující zákonná a vyhlášková omezení použití. Snad vůbec obecně nejznámější jsou především limity jeho obsahu, respektive v něm obsažených olovnatých látek (takzvaná oktanová čísla), v pohonných hmotách běžného automobilového provozu.

Obrázek č.1.6: vlevo: zásobník pod označením „Ethyl“ patentovaného benzínového aditiva proti klepání motoru obsahující olovnaté složky pozitivní pro výkon motoru, avšak nevhodně ovlivňující životní prostředí [1/7] ; uprostřed: ilustrační fotografie označeného tanku dříve uchovávajícího pohonnou hmotou obsahujícího přísady toxického tetraethyl olova (časté zejména v Americe, kde byly olovnaté přísady poměrně rozšířené) [1/8] vpravo: detailní fotografie usazenin olova na motorových součástkách [1/9]

Tetraedrické uspořádání ethylových skupin kolem atomu olova se navzájem elektrickým nábojem vyrovnávají a molekula nevykazuje žádnou polarizaci. TEL je tedy rozpustné v olejích ale nikoli v polárních rozpouštědlech (například vodě).

[5] AvGas – *Aviation Gasoline* – zkratka anglického termínu pro letecký benzín

2. Teorie slitin

V následujícím oddílu bude pozornost věnována teoretickému popisu systémů slitin, základních pojmů, které jsou v souvislosti s nimi používány, a také s tímto tématem spojených problematik relevantních a nutných pro pozdější popis systému Al-Pb. Nejedná se tedy o plnohodnotný přehled všech souvisejících teoretických podtémat, nýbrž pouze jejich stručný myšlenkový nástin, umožňující orientaci v dále uvedených referencích o systému, na nějž je tato práce zaměřena.

2.1. Základní pojmy

Stav hmoty dle svého skupenství a dalších podmínek (tlak, teplota, koncentrace) zanášíme do takzvaných binárních diagramů. Tekutý stav látky tvořené atomy kovových prvků je označován jako tavenina. Jako její fáze jsou označovány látky s jednotnou atomární nebo molekulární strukturou o stejných vlastnostech (krystalová mřížka, fero-/paramagnetický charakter, vodivost, atp.). Homogenní (stejnorodá) část fáze je nazývána jako složka systému. Proces tuhnutí taveniny, probíhající za určitých podmínek sestává z vytvoření nukleačních a jejich dendritického růstu do podoby zrn.

Celý proces změny fáze systému je samozřejmě kromě teploty ovlivňován celou řadou dalších fyzikálních proměnných – například rozdílné hustoty jednotlivých složek vedou k vzájemnému pohybu částic vlivem gravitace a v krajním případě k vzájemné nemísitelnosti v pevné, kapalné či obou fázích systému; rozdílné atomové poloměry určují umístění (vnoření) atomů ve výsledné krystalové struktuře; rozdílné tepelné kapacity a součinitele tepelné vodivosti zapříčiňují různé rychlosti tuhnutí částí složek a tím ovlivňují charakter struktury a dalších procesů tepelného zpracování atd. Mezi nejdůležitější procesní mechanismy značně ovlivňujících průběh procesu patří ovšem vliv difuze – pohyb vedoucí k přenosu částic způsobený lokálními rozdíly koncentračních hodnot na rozhraní jednotlivých látek, či jejich částí mezi sebou a to nejen v kapalném skupenství, nýbrž v případě kovů taktéž v pevném stavu. (V souvislosti s tímto pojmem je doporučen zajímavý zdroj dizertační práce s tématem Více komponentní difuze v tekutinách [2-7].)

2.2. Nemísitelnost

V předchozím obecném popisu týkajícím se systému kovových látek a v nich probíhajících procesech během změn skupenství zatím nebylo zmíněno rozhodující hledisko určující nejen chování ale také obecný charakter systému jako takového – rozpustnost. Uvažujeme dále převážně pouze binární systémy kovových látek, přičemž nežádoucí ale nevyhnutelně přítomné elementy plynů (vodík, kyslík, dusík) jsou pro svůj minimální obsah v systému zanedbány.

Pro názornější vysvětlení nadpisu této kapitoly bude nejprve demonstrován opačný stav – *systém s úplnou mísitelností* jednotlivých komponent a pravidla jeho existence: Aby dva kovy mohli tvořit v pevném stavu kontinuální řadu smíšených krystalů, musí splnit tyto dané předpoklady [2-4]:

- Oba kovy musí být plně mísitelné v tekutém stavu.
- Oba kovy musí vykazovat stejný typ krystalové mřížky. (Dva kovy vytvoří řadu smísených krystalů bez mezery jen tehdy, pokud mají oba například hexagonální – hcp[6], nebo

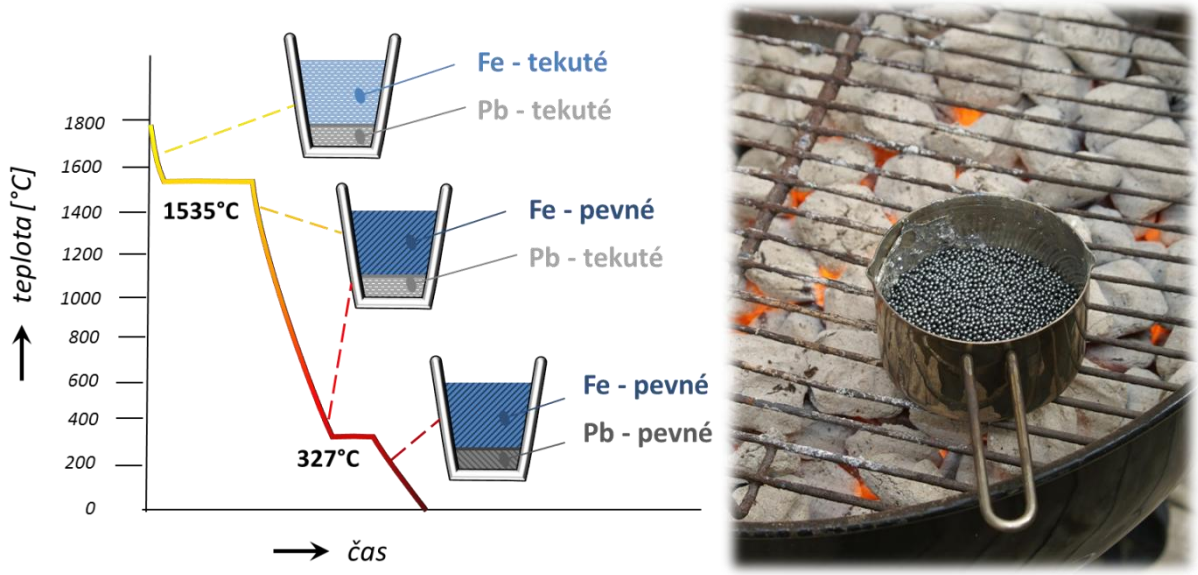
[6] hcp – *hexagonal close-paking* – zkratka anglického pojmenování hexagonální „těsně uzavřené“ krystalové mřížky (jednotlivé vrstvy atomů zjednodušeně nahlížených jako sférické objekty jsou „naskládané v mezerách“,

kubickou plošně centrovanou – fcc[7], nebo kubickou prostorově centrovanou – bcc[8] – krystalovou mřížku. Fcc-mřížka nemůže při tvorbě systému smíšených krystalů kontinuálně přecházet v bcc-mřížku.)

- Mřížkové konstanty obou kovů se mohou odlišovat nanejvýš o 14%.
- Oba kovy musí vykazovat určitou chemickou podobnost. (Z toho vyplývá, že například bcc-mřížka sodíku netvoří s taktéž bcc-mřížkou wolframu žádnou spojitou řadu smíšených krystalů, jelikož Na a W se svými chemickými charaktery velmi odlišují.)

Naproti tomu, pokud některý z uvedených předpokladů není splněn – látky jsou navzájem v daném skupenství nemísitelné na základě přílišných atomárních rozdílů či rozdílů hustot, nebo toto není možné z energetického hlediska (či samozřejmě kombinací těchto případů) – nastává případ systémů vykazujících *mezeru mísitelnosti* v pevném, nebo dokonce i tekutém stavu.

Případ úplné nemísitelnosti v kapalném stavu je snadné demonstrovat například v běžné potravinářské praxi – voda a olej vytváří i po mechanickém smíchání navzájem nemísitelný systém disperzního roztoku – emulze – a kapičky oleje jsou díky své menší hodnotě hustoty postupně vytlačovány vodou k hladině, až po dosažení statické rovnováhy vytvoří spojitou vrstvu kapaliny v nádobě. (Naopak voda smíchaná se rtutí bude díky své oproti rtuti menší hustotě vyloučena na hladině.) Stejným způsobem se chová i například systém železo – olovo, přičemž ani ve stavu po ztuhnutí není systém mísitelný, nachází se díky rozdílným hustotám a působení gravitace ve dvou navzájem oddělených vrstvách (viz obr.č.2.1), které mezi sebou nebudou difundovat žádné částice. Tento fakt může být při metalurgické praxi využíván i pozitivně: olovo je možné roztavit v železném tavicím kelímku, aniž by mezi nimi docházelo k chemické reakci a ovlivnění taveniny [2-4].



Obrázek č.2.1: vlevo: křivka chladnutí systému železo-olovo, který vykazuje úplnou nemísitelnost v kapalném i pevném stavu [2-4] ;
vpravo: ilustrační fotografie tavení olova v železném kelímku, kdy na základě úplné nemísitelnosti tohoto systému nedochází k žádné chemické reakci mezi oběma kovy [2/1]

---

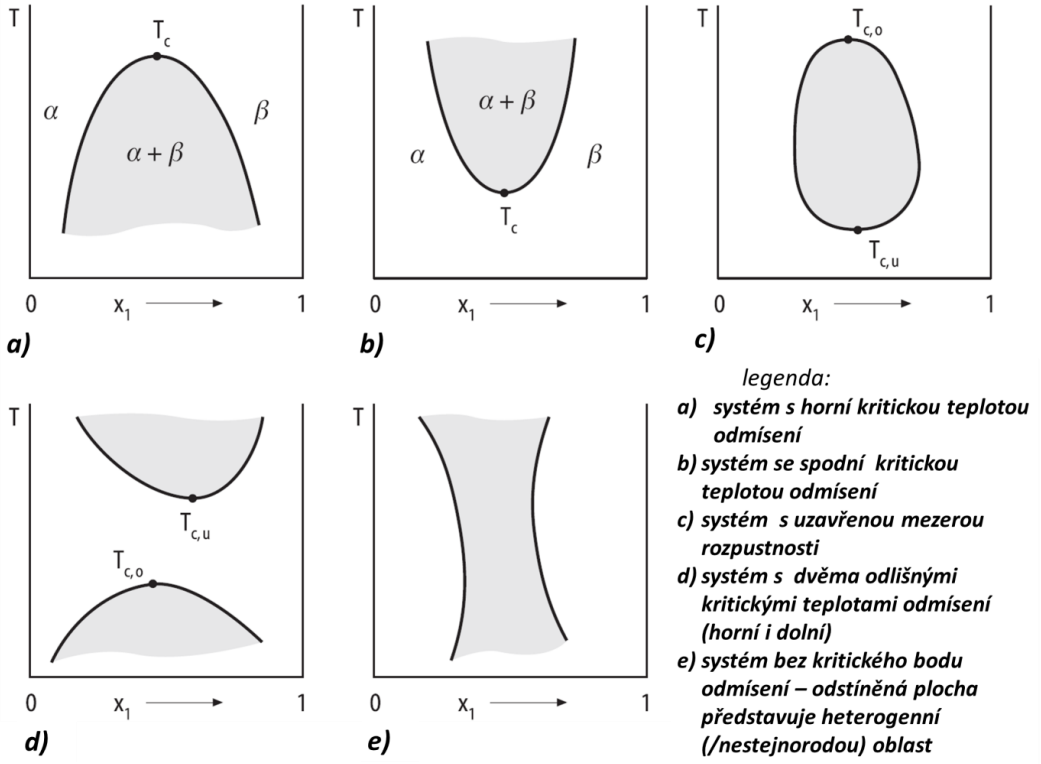
tedy uspořádané způsobem, kdy se každý z nich dotýká právě šesti dalších – třech ve spodní a třech v horní vrstvě –jedná o nejtěsněji možném způsobu vyplnění prostoru sférickými objekty)

[7] fcc – *face centered cubic* – zkratka anglického pojmenování kubické plošně centrované krystalové mřížky

[8] bcc – *body centered cubic* – zkratka anglického pojmenování kubické prostorově centrované krystalové mřížky

Vykazuje-li systém pouze velmi omezenou rozpustnost v tekutém stavu, je tato, jak bylo objasněno výše, závislá na teplotních podmínkách a v binárním diagramu se projeví jako typické obloukovité spojení obou hraničních stavů teplot tuhnutí daných kovových prvků. Typickým příkladem je systém olovo – zinek, který je schopen při svém kapalném stavu rozpustit ve svém objemu velmi malé množství minoritního prvku a rozpustnost obou kovů se vzrůstající teplotou prudce roste až do stavu (pro tento systém konkrétně 789°C) úplné vzájemné mísitelnosti obou prvků [2-4], což v diagramu odpovídá pozici nad zmíněnou obloukovou křivkou.

Obecně mohou nicméně existovat i jiné formy mezery rozpustnosti (viz příklady schémat na obr.č.2.2) dle odpovídajících kritických teplot odmísení (/odměšování), jiným výrazem segregací[9] (v odborné terminologii je používána segregace fází jako proces, kdy vlivem neuskutečněné difuze nastávají v systému koncentračně nerovnovážné podmínky, výsledkem je nestejnorodé chemické složení, vyloučení minoritních prvků nejčastěji po hranicích zrna majoritní fáze či také vznik samostatných fází).



Obrázek č.2.2: schematická znázornění rozdílných typů mezer rozpustnosti [2-3] svislé osy představují (rostoucí) teplotu, vodorovné koncentraci x_1 *daného prvku 1 v systému prvků 0 a 1*

2.3. Termodynamika fázových přeměn

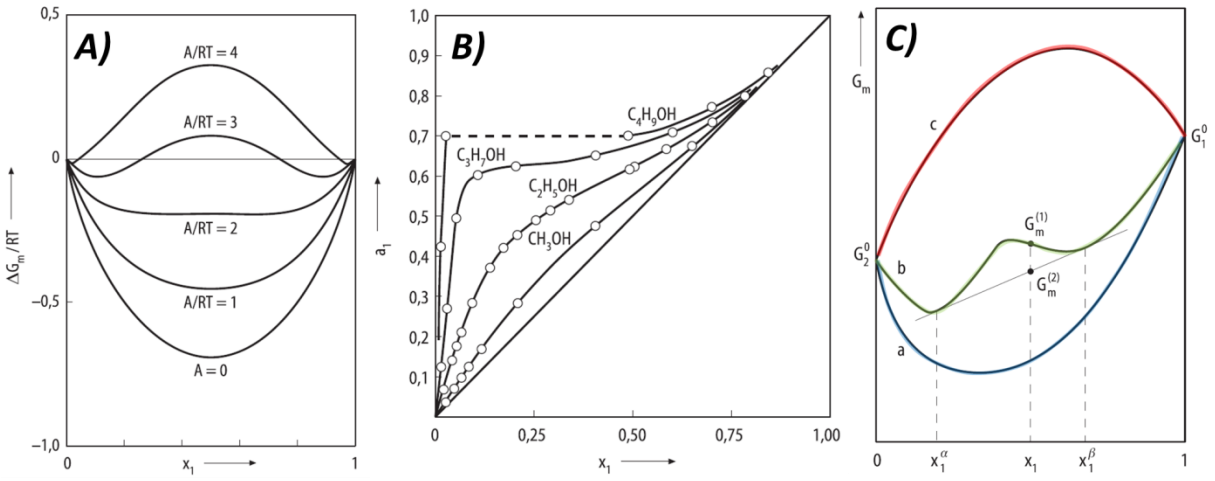
Z termodynamického hlediska je systém vykazující nemísitelnost dvou kapalných fází srovnatelným s nemísitelným systémem kapaliny a pevné látky. A to díky tomu, že průběhy koncentrace aktivity a volné entalpie se vztahují na pevné fáze mísení. Mezery rozpustnosti jsou tedy vypočítány a určeny ze stejných závislostí a analogicky jsou vykládány i fázové diagramy – pouze s pevnými místo kapalnými fázemi [2-3].

[9] segregace – *sé-gregó* – spojení latinských slov vyjadřujících vyloučení / odloučení / oddělení

Takzvaná volná entalpie je ekvivalente Gibbsovo (volné) energie, či také Gibbsovo potenciálu nebo funkce vyjadřující termodynamický potenciál. Jedná se o extenzivní stavovou veličinu závisející na proměnných teplota, tlak a látkové množství (či ekvivalentní počet částic) [2-5] vyjadřující energetický stav systému. Z její hodnoty je možné usoudit „směr" reakce, při jejím odchýlení od termodynamicky rovnovážného stavu[10], respektive tedy stabilitu systém. Na obr.č.2.3A) jsou v této souvislosti znázorněné příklady interpretace křivek Gibbsovy volné energie v závislosti na koncentračním podílu. Konkrétně platí, že záporná změnu Gibbsovy energie vyjadřuje exogenní reakce, tedy takové, které za daných podmínek probíhají samovolně (za uvolnění energie), kladná změna pak endogenní reakce, které pro svůj průběh naopak potřebují energii dodávat, a nulová hodnota odpovídá stavu rovnováhy.

V oboru chemie je pojem „aktivita" interpretovatelný jako termodynamická veličina vyjadřující míru *interakce* molekul reálné směsi nahrazující veličinu látkové koncentrace a sloužící pro uplatnění fyzikálních zákonitostí (např. body tání a tuhnutí, vodivost elektrolytických roztoků, elektrické napětí, tlak par roztoků, atp.) platných pro ideální směs na reálný systém [2-5]. Příklady křivek aktivity v závislosti na koncentračním podílu jsou na vodného roztoku s různými typy alkoholů je na obr.č.2.3B). Jako koeficient aktivity je poté definován poměr aktivity a koncentrace, nabývá hodnoty 1 pro ideální případ nekonečného zředění a klesá s přibývající koncentrací.

V předchozí kapitole zmíněné odmísení (segregace) je tedy důsledek *změny rozpustnosti* systému (ať již tedy tuhého roztoku či dvou kapalných fází) se změnou teploty a tento děj může blíže být popsán následovně: Rozpad homogenní kapalné směsi dvou kapalných fází se děje tehdy, když je jedna z kapalných fází směsi termodynamicky *nestabilní* a její *energie se rozpadem sníží* [2-3]. Je totiž jedním z nejzákladnějších tendencí jakéhokoliv hmotného systému obecně dosáhnout nejnižšího možného rovnovážného energetického stavu (volně odvoditelné z druhého a třetího termodynamického zákona). Nachází-li se průběh volné entalpie v závislosti na koncentraci v oblasti poměrně vysokých hodnot, je zřejmé, že budou tyto látky vzájemně nemísitelné, jelikož hodnota volné entalpie jejich jednotlivých komponent je znatelně nižší. Jinými slovy: systému je nutné dodat velké množství energie, aby tato umožnila smísení obou daných složek.



Obrázek č.2.3 [2-3]:

[10] Velmi názorně vysvětlující je ekvivalentní situace kuličky na zvlněné podložce a její potenciální energie, aktivační energie (postrčení působením mechanické síly) potřebné pro vychýlení ze stabilní či metastabilní polohy a samovolném pohybu z nestabilní polohy, jak je uvedeno např. v [2-6].

Obrázek č.2.3 [2-3]:

A) schematický průběh molární volné energie mísení, kde změna Gibbsovy energie je popsána: $\Delta G_m^{ex} = RT(x_1 ln x_1 + x_2 ln x_2) + G_m^{ex}$ *pro binární směs, jejíž volná entalpie procesu vyhovuje formulaci dle Portera jako* $G_m^{ex} = Ax_1x_2$*; podle hodnot parametru* A *a teploty* T *(*R *je univerzální plynová konstanta, x značí koncentraci) je směs STABILNÍ (*A/RT<2*) nebo NESTABILNÍ (*A/RT>2*), přičemž pro* A=0 *stav odpovídá ideální směsi*

B) aktivita a_1 *komponent alkoholu v závislosti na molárním podílu* x_1 *ve vodném alkoholovém roztoku při 25°C [Butler et al. 1933]; systém butanol-voda vykazuje výraznou MEZERU MÍSITELNOSTI, přičemž ostatní druhy alkoholu jsou s vodou PLNĚ MÍSITELNÉ*

C) molární volná energie binární směsi v závislosti na složení (dané koncentracemi x) při konstantním tlaku a teplotě;
- modře vyznačená křiva a *odpovídá systému s ÚPLNOU ROZPUSTNOSTÍ*
- zeleně vyznačená křivka b *značí průběh systému MEZEROU MÍSITELNOSTI: směs při složení* x_1 *se rozpadá do obou fází α a β o složeních* x_1^{α} *a* x_1^{β} *a může tak snížit svoji energii z* $G_m^{(1)}$ *na* $G_m^{(2)}$ *(zde též zdroj [3-7]*
- červeně vyznačená křivka c *vyjadřuje NEMÍSITELNOST*

Na základě tohoto energetického pohledu může být případ systému vykazujícím „mezeru mísitelnosti“ (z germánských jazyků převzatý, často v původním znění používaný termín „immiscibility gab“ v anglickém, či „eine Mischungslücke“ v německém jazyce) jako případ, když molární volná (směsná) entalpie systému vykazuje v závislosti na složení jedno maximum a dva body zvratu (viz obr.č.2.3C)). Na základě znalostí těchto průběhů a daných konstant (teplota, tlak, obecná konstanta *A*) může být pomocí nástrojů matematiky definováno kritérium nestability. Jelikož je tedy *mísitelnost* jako taková veličina závislá jednak na koncentraci daných komponent a na teplotě, jsou v praxi používány termíny „kritická teplota odmísení“, po jejím překročení dochází k odmísení jedné z komponent a rozpadu systému do dvou fází, a jejich zanesením do binárního diagramu je tak obdržena křivka rozpustnosti[11].

2.4. Další teoretické podklady

Vedle difuze, termodynamických změn a celé řady dalších fyzikálních a chemických jevů, které zásadním způsobem ovlivňují změny skupenství systému (nejen binárních) budou v následujících podkapitolách krátce představeny ještě dva dosud nezmíněné procesy ovlivňující nemísitelný systém Al-Pb, jež s danou problematikou úzce souvisí a budou často v třetí rešeršní kapitole často zmíněny.

2.4.1. Marangoniho efekt

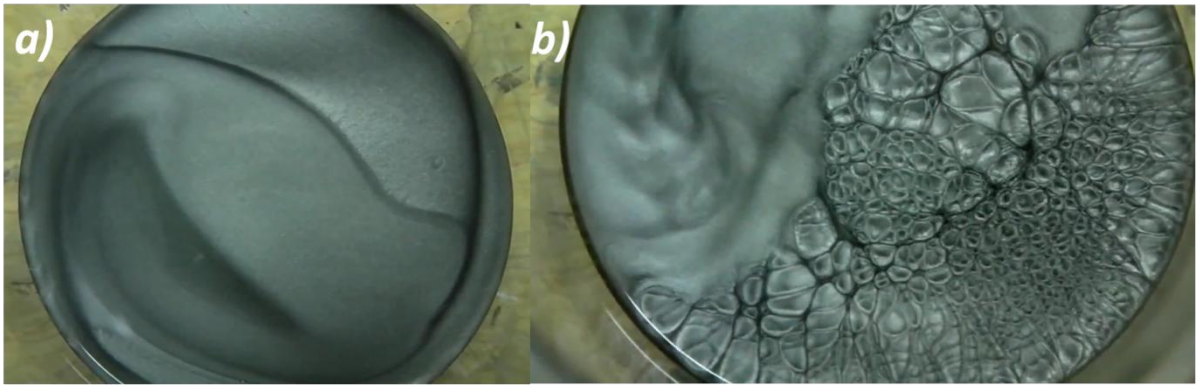
Při popisu chování nemísitelného systému dvou kapalin nelze pominou účinek takzvaného Marangoniho pohybu (v odborné literatuře častěji v originálním anglickém výrazu jako „Marangoni motion“), který bezprostředně souvisí s Marangoniho efektem. Ten je ve své podstatě důsledkem *povrchového napětí* kapalin/plynu na rozhraní jednotlivých fází [2-8]. (Právě tato napětí způsobují tvorbu charakteristické podoby kapek kapaliny, kdy sférický tvar je nejméně energeticky náročný a tedy nejvhodnějším pro daný systém. Dle velikostí napětí je také definována pro technickou praxi důležitá smáčivost v přímé souvislosti s úhlem, jaký svírá stěna kapky kapaliny vůči pevné podložce. například dle [3-7]). Vyrovnávání těchto napětí způsobuje *pohyb* hmoty kapaliny, respektive proudění jejích částic, ve směru podél těchto mezifázových rozhraní. Systém se tak snaží se uvést se do energeticky rovnovážného

[11] Pro termín českého jazyka „křivka rozpustnosti“ je v germánské odborné literatuře užíváno pojmu „Binode“, „Binodal“ či „Binodalkurve“. Tento pojem bývá také překládán jako „hranice rozpustnosti“.

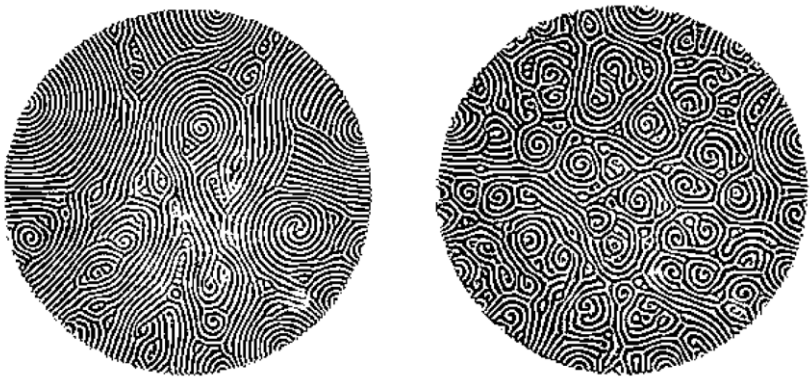
stavu a tímto pohybem vyrovnává diferenci (/rozdíl) mezi místy s vyšším a nižším napětím, což lze také vyjádřit jako následování směru gradientu povrchového napětí. Tento pohyb na základě svých příčin popisujeme jako *termokapilární* a někdy je možné jej nalézt v odborné literatuře také pod pojmenování „Gibbsův-Marangoniho efekt“. Úzce souvisejícím efektem je takzvaná Rayleigh-Bénardova konvekce [2-9] zohledňující více než povrchové napětí a tepelný gradient (Marangoni) vliv gravitace a tlakové diference, a tak související vznik samovolného proudění a způsob jeho modelace (jako například ukázka modelace hustoty vírů na obr.č.2.5).

Kromě snadno ve světě kolem nás pozorovatelného příkladu tohoto jevu v podobě stěny sklenice obsahující vinný nápoj (po zakroužení a usazení hladiny kapaliny je viditelná oblast nad hranicí prostředí, kde na stěnách ve ztenčené vrstvě vzlínající alkohol se pohybuje směrem vzhůru a způsobuje „spadávání“ zbytku hmoty kapaliny vody v podobě takzvaných „slz“, které jsou formovány silami vyvolaných úbytkem koncentrace alkoholu, kdy vyšší povrchové napětí „tlačí“ kapky vzhůru, ty jsou ale strženy gravitační silou zpět po stěně směrem dolů). Existuje mnoho dalších „vděčných“ experimentálních znázornění tohoto efektu, jako například model loďky poháněné na vodní hladině kapkou glycerolu nebo mýdla, či také například pokus směsi vody, alkoholu a stříbrných částic, jež svou optickou výrazností zviditelňují proces proudění ve směsi (ilustrační fotografie z tohoto pokusu je znázorněna na obr.č.2.4).

Důležité je ještě poznamenat, že tento efekt nalezneme jak u jednoduchého, tak i u vícesložkového systému a nejčastějším důvodem vzniku konvekce na základě rozdílu v povrchových napětích je hodnota termické energie, tedy *teploty* jednotlivých částí systémů. U kapalin platí, že povrchové napětí je teplotě nepřímo úměrné, pro vícesložkové systémy je díky rozdílným vlastnostem například při vypařování či absorpci dalším možným zdrojem rozdílů energetických vlastností rozdíl v koncentracích.



Obrázek č.2.4: ukázka experimentální demonstrace Marangoniho efektu za použití vodného roztoku alkoholu a v něm rozptýlených částeček stříbra; na obrázku a) je stav systému (sklenice se suspenzí) těsně po mechanickém smíchání a před začátkem působení efektu a na obrázku b) je vidět stav po pěti minutách, během kterých se stále aktivně celý systém mění (efekt svojí rychlostí vývoje a dynamickým průběhem připomíná vařící se vodu) [2/2]



Obrázek č.2.5: ukázka modelace takzvaných „spiral defect chaos" (SDC) turbulencí vznikajících v proudícím systému při nízkých hodnotách Prandtlova (podobnostního) čísla; hustota spirál se zvyšuje s postupem Rayleigho (podobnostní) číslo překračuje hranici vzniku SDC[2/3]

2.4.2. Stokesovo pravidlo

Kovové prvky olovo a hliník se liší ve vícero fyzikálních a chemických parametrech, kromě atomového poloměru, relativní atomové hmotnosti, oxidačních stavů atd. jsou to teploty tání, které způsobují rozdílné v čase nesouběžné tuhnutí jednotlivých fází, a také rozdílné hustoty, které v případě kapalného skupenství obou fází zapříčiní skrze účinek gravitačního pole Země vytlačování „lehčí" fáze na hladinu taveniny (viz kap.2.2-Nemísitelnost). Na základě těchto diferencí může nastat stav, kdy se ztuhlé částice minoritní fáze slitiny pohybují ve stále ještě tekuté majoritní fáze (aplikováno na případ této práce: Al-částice ztuhnou při ochlazení pod teplotu 660°C, zatímco matricové olovo teprve při 327°C) a je tedy nutné zohlednit zákonitosti *hydrodynamiky*, procesy proudění a obtékání těles.

Ze širokého spektra tomuto tématu příslušných teoreticko-matematických popisů bude na tomto místě uveden pouze velmi hrubý základ nauky o přenosu hmoty a pro potřeby popisu systému Al-Pb relevantní *Stokesovo pravidlo* (anglický častěji používaný ekvivalent „Stokes law" [12]) vztahující se právě na případ sférické částice pohybující se kapalinným kontinuem.

➤ Při popisu systému kontinua (spojité prostředí) budeme uvažovat takzvané *Newtonovské kapaliny*, což jsou kapaliny, u nichž je zanedbávána stlačitelnost a pro něž platí lineární závislost mezi tečným napětím τ [N·m^{-2}] a derivace rychlosti proudění w_x [m·s^{-1}] podle souřadnice kolmé na směr proudění, násobené danou konstantou – dynamickou viskozitou η [Pa·s][N·s·m^{-2}][kg·m^{-1}·s^{-1}], tedy: $\tau(y) = \eta \cdot \frac{dw_x}{dy}$ [2-10].

➤ Obecný předpis Navier-Stokesovy (NS) rovnice dle [2-11] je uveden níže. Je nutné podotknout, že existuje mnoho forem této fundamentální fyzikální zákonitosti (vyjádření pro síly, či rychlosti, zrychlení, atd. a také rozdílná značení jednotlivých veličin) dle čerpaného zdroje a jeho výkladu. Zde je uvedena forma soupisu na tekutinu působících zrychlení:

$$\frac{\partial w_i}{\partial t} + w_k \frac{\partial w_i}{\partial k} = R_i - \frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial i} + \frac{1}{3}\nu \frac{\partial}{\partial i}\left(\frac{\partial w_k}{\partial k}\right) + \nu \frac{\partial^2 w_k}{\partial k^2}$$

Navier-Stokesova rovnice dle [2-11]

kde uvedené veličiny představují:

w [m·s^{-1}]	- rychlost
t [s]	- čas

[12] Stokes law – zde přeložené jako „Stokesovo pravidlo", přičemž tento popis může být vyložen jako zavádějící, jelikož v teorii proudění a hydrodynamiky obecně je mnoho pojmů, odvození a rovnic, která s těmito pojmy souvisí a každý jazyk přejímá jiné výrazivo pro odpovídající obsahy.

R [m·s^{-2}] - složka setrvačných sil na jednotku hmoty
ρ [kg·m^{-3}] - hustota
p [Pa] - tlak
ν [m^2·s^{-1}] - kinematická viskozita; platí: $\eta = \nu \cdot \rho$
i, k [-] - sčítací koeficienty; $i, k \in R$

➤ První zjednodušení rovnice můžeme provést například dle [2-12] a sice pro situaci působení pouze tíhového zrychlení g [m·s^{-2}] a převedení tak tlaku na zredukovanou formu, která odpovídá součtu tlaku vnějšího prostředí a hydrostatického $p_h = \rho g z$ [Pa].

➤ Přechodem od obecného popisu k systému popsanému na začátku kapitoly bude definováno, že pohybující se objekty jsou sférické částice o rozměrech v řádech mikrometrů či nanometrů, které se pohybují v tavenině. Proudění v takovém prostředí bude považováno za takzvané „Stokesovské“[13] a platí pro něj, že třecí síly jsou výrazně větší, než setrvačné, z čehož vyplývají malé hodnoty Reynoldsovo podobnostního čísla. Příklady takových tekutin jsou vysoko-viskózní tekutiny mazných ložisek nebo šnekových čerpadel.

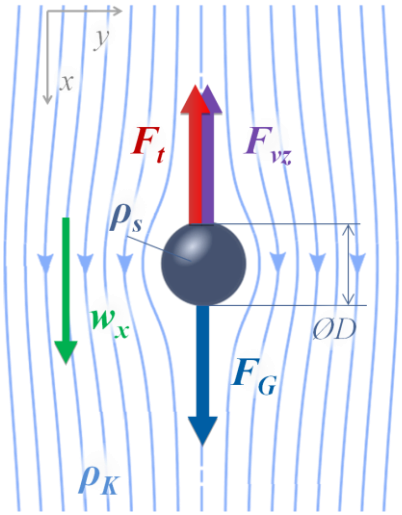
➤ Dalším zjednodušováním základní NS rovnice je obdržen popis obtékání sférického objektu (o malých rozměrech) skrze vyjádření (odporové) třecí síly F_t [N] jako: $F_t = 3\pi\eta D w_x$ dle [2-13]. Tento bývá také pojmenován jako *Stokesovo zákon* či pravidlo. Přepisem průměru sférického objektu D z této rovnice na dvounásobek poloměru R obdržíme používanější tvar tohoto pravidla:

$$F_t = 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot R \cdot w_s \text{ [N]}$$

Stokesovo pravidlo – odporová třecí síla působící na sférický objekt při Stokesovo proudění

➤ Pro přesnější výpočty je možná aplikace upřesněné rovnice: $F_t = 3\pi\eta D w_x[1(3/8)Re]$ dle [2-14]; (Re – Reynoldsovo podobnostní číslo).

➤ V praxi lze vztahy platící pro Stokesovo proudění (tokesovo pravidlo) využít k výpočtu dynamické viskozity ve viskozimetrech, při tomto jednoduchém experimentu se skrze stacionární kapalinu ve vertikální skleněné trubici nechá klesat objekt o známé velikosti a hustotě. Na obr.č.2.6 jsou graficky vyznačeny působící síly na takový objekt a naznačen výpočet hledané viskozity.



$$F_t = -3\pi\eta D w_x \text{ [N]}$$

$$F_{vz} = -\rho_K g \pi D^3/6 \text{ [N]}$$

$$F_G = \rho_S g \pi D^3/6 \text{ [N]}$$

$$\Sigma F_{ix} = 0 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \eta = gD^2(\rho_S - \rho_K)/(18 w_x) \text{ [N]}$$

Obr.č.2.6: grafické znázornění působících sil na sférický objekt propadající konstantní rychlostí wx skrze vysoce viskózní kapalinu ⇒ případ Stokesovo proudění; znázorněný postup výpočtu při experimentálním výpočtu dynamické viskozity zkoumané tekutiny [2-14]

[13] „Stokesovské proudění“ – volně převzato z cizojazyčných ekvivalentů „stokes flow“ ~ creeping (tečení) flow v angličtině či také „schleichende (plíživé) Strömung“ ~ Stokes-Strömung

3. Systém Al-Pb

Cílem následující kapitoly je představení hlavního objektu této práce ze všech dostupných a důležitých úhlů pohledu na danou problematiku. Po základním popisu „klasického“ makro systému Al-Pb, jak jej známe z pohledu materiálového slévárenství a tepelného zpracování materiálu dochází ke změně náhledného měřítka do oblasti slitiny tvořené částicemi vykazujících rozměrového hodnoty v jednotkách nanometry. Tento (nano)systém je dále představen dle zadaných a v návaznosti na dané tematiky samostatně vyhledaných odborných článků (případně literatury), jejichž problematiky byly charakterově roztříděny a postupně představeny náhledy do daných oborů a výsledků provedených výzkumů. Na závěr této kapitoly je naznačena již využívaná či potenciální možnost využití tohoto systému v praxi a obecné vazby na sféru technické praxe.

3.1. Konvenční slitina Al-Pb

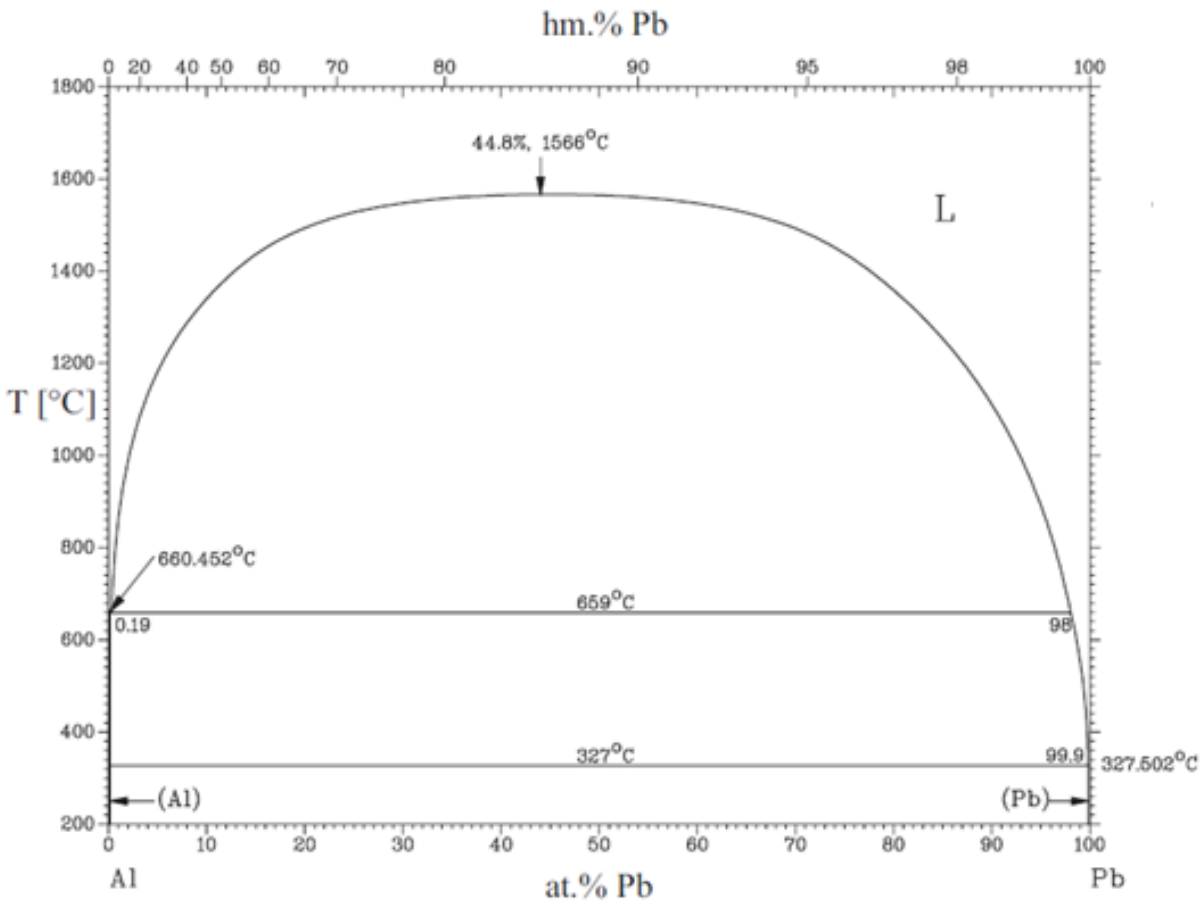
Olovo a hliník tvoří systém s extrémně *nízkou*, téměř zanedbatelnou *vzájemnou rozpustností* v tuhém stavu i stavu likvid + solid (kapalina a látka v pevném skupenství). Této vlastnosti přísluší typická forma diagramu, jak již bylo objasněno v kapitole 2.2. Pro konkrétní případ kovů hliníku a olova, které představují typického zástupce takovýchto homotektických[14] slitin, poté platí binární diagram zobrazený na obr.č.3.1. dle [3-10] a detail jeho pravé levé strany, kde existuje určitá hodnota rozpustnosti olova v hliníkové matrici je uveden dle …

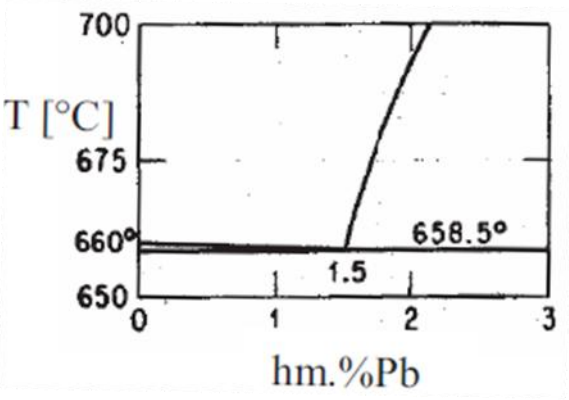
Pozn.: Mezi další systémy s obdobnou výraznou nerozpustností v tekutém stavu jsou řazeny například binární systémy kovů: Al-Bi [3-7], Cu-Pb, Al-In, Al-Sn, Pb-Zn (zde i charakterová podobnost se systémem Al-Pb), dále pak například Ag-Fe, Cu-W, Ag-Ni [3-16] atd.

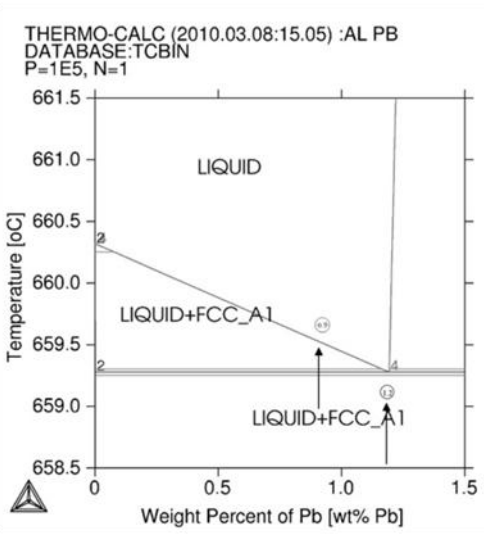
Jak již bylo naznačeno v předchozí kapitole, nemísitelnost *tekutých* fází obou látek vychází z vysokých hodnot směsných entalpií způsobených přeměnami krystalových mřížek prvků, formulováno dle [3-4]. Dále pak vykazovaná nerozpustnost v tuhém stavu naznačuje značnou slabost vazby Al-Pb oproti vazbám Al-Al či Pb-Pb, což také vysvětluji absenci intermediálních fází v tomto systému [3-4].

Ve stavu kapalin při velmi vysokých teplotách je sice možné zaznamenat existenci vzájemně rozpuštěné taveniny obou prvků (tato však nemá pro praktické využití žádný význam), avšak při poklesu pod kritickou teplotou rozpustnosti, v daném případě se jedná o 1566°C, ale v praxi je většinou požívána teplota dostatečná k roztavení z hlediska tepelné kapacity náročnějšího prvku – hliníku – tedy přibližných 800°C, vytváří vzájemně nemísitelnou směs z fyzikálního hlediska pojmenovanou jako disperzní roztok. Uvažujeme-li obsah jedné ze složek jako výrazně dominující (což bývá nejčastěji hliník), jedná se o malé sférické útvary kapek o přibližném průměrném radiusu 0,5 mikrometru (ovšem závisí na vnějších termodynamických podmínkách působících na systém).

[14] „homotektický“ – převzato z anglického zdroje [3-0] jako „homo“=same a „tectic“=melt, tedy volně přeloženo jako samo-rozpustný / rozpustný jen sám v sobě; v této práci ekvivalent pro častější odborný výraz „monotektický“ (monotectic)







Obrázek č.3.1: nahoře: fázový diagram systému Al-Pb spolu s detailem teploty tání na straně hliníku[3-10]
dole vlevo: detail horního fázového diagramu na jeho levé straně, kde je vyznačena daná minimální rozpustnost olova v hliníku[3-10]
dole vpravo: matematicky vytvořený model stejného detailu [3-20]

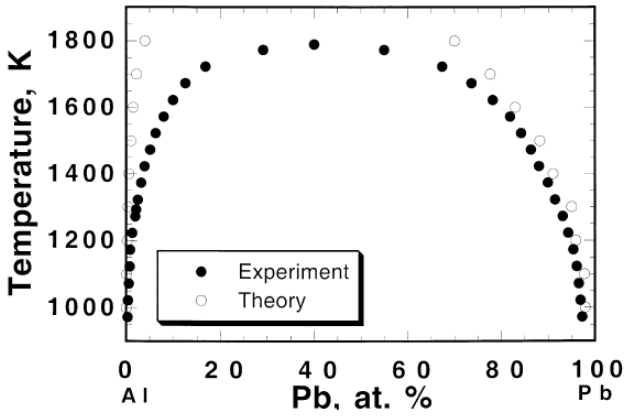
Je uvažována klesající teplota systému: Monotektické reakce probíhá spolu s tuhnutím hliníku přibližně za 656°C, během které je rozpustnost olova v hliníku pouhých 0,025% (atomový obsah). Částice olova se začínají během dalšího ochlazování tuhého roztoku

vylučovat za teploty 327°C, kdy probíhá eutektická reakce[15]. Sumárně vykazuje systém Al-Pb obsah pozitivní entalpie (mísení).

Pro svůj již zmíněný relativně řídký výskyt experimentálních a praktických dat o diskutovaném systému se tento stává ideálním tématem disciplínám numerických simulací, kalkulativních analýz a dalších hypotetických modelovacích disciplín (šířeji uvedené v kapitole 3.2.3.). Na tomto místě je příhodná ukázka výsledků matematicko-modelačních postupů aplikovaného právě na kalkulaci fázového diagramu systému Al-Pb (viz obr.č.2), přičemž v tabulce č.3. je shrnuta komparace skutečných naměřených materiálových vlastností tohoto systému s těmi určenými matematickými metodami. Na jejich základě byla určena i řada elastických vlastností pro konkrétní systémy, jako například pro Al_3Pb v tabulce č. 2:

vlastnost	jednotky	stanovená velikost
rovnovážná mřížková konstanta *a*	[Å]	4,753
modul objemové stlačitelnosti *B*	[GPa]	527
tatragonální modul střihu C_{11}-C_{12}	[kbar]	140
trigonální modul střihu C_{44}	[kbar]	220

Tabulka č.2: souhrn matematickými metodami určených fyzikálních a mechanických vlastností systému Al_3Pb dle [3-4]



Obrázek č.3.2: fázový diagram systému Al-Pb v oblasti likvidu – porovnání experimentálních a teoretických hodnot jako výsledků numerických simulací vyhodnocení „glue-type" potenciálů a současného použití MC1-modelovacích metod [3-4]

Parametr	Systém	Teorie	Experiment
rovnovážná mřížková konstanta *a*[Å]	Al	3,98	4,03
	Pb	4,88	4,91
modul objemové stlačitelnosti *B*[GPa]	Al	79,9	83,2
	Pb	50,8	48,8

Tabulka 3.: porovnání vypočítaných a naměřených hodnot parametru mřížky a modulu objemové stlačitelnosti pro Al a Pb [3-4]

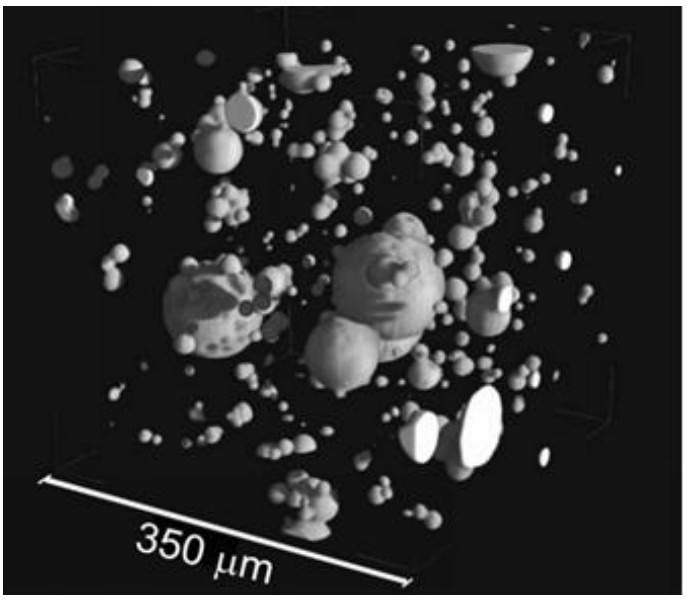
Na základě energetických vlivů, teplotních gradientů, rozdílů povrchových napětí mezi fázemi a působících sil – gravitační a vztlakové – vznikají efekty (například termokapilární konvence jako princip související s „*Marangoniho efektem*" [3-8] popsaném v kapitole 2.4.1)

[15]eutektická reakce – tuhnutím (při konstantní teplotě) krystalizují obě složky systému v určitém poměru fází

zapříčiňující nerovnoměrné rozmístění částic minoritní fází během procesu tuhnutí roztoku. Velikost vznikajících segregátů je samozřejmě nepřímo úměrná rychlosti ochlazování systému, míra pravidelnosti rozptýlení segregátů naopak přímo úměrná.

Při klasickém způsobu přípravy slitiny Al-Pb je dále nutno zohledňovat celkový čas výdrže na teplotě likvidu a použité materiálové vybavení. Ukazuje se totiž, že slitina (zejména hliník) má silnou tendenci reagovat s uhlíkovou formou za tvorby karbidů při dlouhých časech žíhání taveniny. Taktéž se mohou vytvářet nežádoucí shluky částic olova na hladině taveniny [3-1]. Ale i například keramické částice mohou katalyticky ovlivňovat nukleaci částic Pb [3-9]. Hliník obecně je při během odlévání značně *reaktivní* a oxidy, které vytváří, se mohou stát výchozími produkty dalších reakcí.

Za normálních podmínek ochlazování vznikající v rámci mikrometrů velká zrna. která se dále seskupují a ta větší rostou na úkor menších (efekt známý také jako „Ostwaldovo zrání“/“Ostwald ripening [3-8], tento efekt je popisován takzvanou klasickou Lifshitz-Slyozov-Wagner[16] teorií), dokud nebudou vyrovnány koncentrační gradienty a tím dosažena i energetická rovnováha systému. Pro zabránění růstu zrn a vytváření aglomerací minoritní fáze je možno slitinu úspěšně očkovat (například prášky Al_2O_3, ZrO_2, TiB_2 například viz [3-9]). Ukázka naproti tomu neočkované prostorové struktury základní slitiny Al-Pb je velmi názorně vyobrazena na obr. č. 3.3.



Obrázek č.3 3: tomografický snímek pořízené rentgenovými paprsky – slitina Al_91Pb_9 znázorňující prostorové rozmístění částic olova (světlé objekty) v hliníkové matrici; segregáty mají v průměru velikost 10+100 mikrometrů[3-9]

Je tedy zřejmé, že není zdaleka triviální úkol zajistit, aby struktura odlitků ze slitiny Al - Pb vykazovala pokud možno maximálně rovnoměrně rozmístěné precipitáty olova a tedy přibližně homogenní složení a vlastnosti v celém svém objemu a směrech (což je pro většinu mechanických nároků praktických aplikací takových součástek bezpodmínečně nutné). I z tohoto důvodu je praktické využití za standardních podmínek nemísitelných slitin nepříliš využívanou a popsanou oblastí.

3.2. Nanoslitina Al-Pb

Následuje několik popisných podkapitol odlišujících se v úhlu pohledu na stejný subjekt – systém nanoslitinu (volně přeloženo z anglického ekvivalentu „nanoalloy“) Al-Pb, který z výše uvedených důvodů není právě frekventovaným objektem experimentálních a

[16] LSW - Lifshitz-Slyozov-Wagner

teoretických studií materiálových věd. Budiž znovu zdůrazněno, že uvedené shrnutí by mělo splňovat *odkazovou* funkci spíše zevrubné všeobecné rešerše ohledně daného tématu, než jako přesného výkladu a reprodukce obsahu daných zdrojů.

3.2.1. Svět v nanoměřítku

Přechod do prostoru *nano*rozměrů je v této práci jedním z nejdůležitějších myšlenkových kroků vůbec. Stejně jako probíhá zvědavá a vědění-žádoucí objevovací činnost astrofyziků do prostoru nekonečně velkého vesmíru či kvantovými fyziky do těžko představitelných světů zlomky atomu malých částiček, se stejnou fascinací lze nahlížet i na svět v úseku měřítka na předponě nano – svět na hranici mezi kompozicí patrných milimetrových částiček a vlnových délek viditelného světla, svět her s atomy jako stavebnicí Merkuru, svět na samé startovní linii kvantové mechaniky…

Při pohledu na svět a technické problémy v něm z perspektivy nanorozměrů se vlastnosti a charakteristiky matérie a hmoty začínají totiž chovat nám často dosud neznámým způsobem. Mění se mechanické, termické, elektromagnetické, chemické, magnetické, a další fyzikální vlastnosti materiálu a někdy se mohou i poměrně dramaticky odlišovat od těch nám běžně známých. (Zmíněným zásahem do oblasti vlnových délek viditelného světla se dostávají ke slovu lidskému zvídavému duchu tak vděčné optické efekty a tedy fakt, že například látka naprosto stejného chemického složení může pouhou změnou velikostí obsahujících částeček úplně změnit svůj barevný charakter.) Tím se ale právě otevírá mnoho často dosud nevyzkoušených a neočekávaných možností uplatnění v praxi i výzkumu nových nekonvenčních a přínosných materiálů a obohacení archivu znalostí o těch známých.

Když R. Feynmann v roce 1959 pronesl své slavné „There is Plenty of Room at the Bottom“[17], nemohl ani on ani kdokoliv z nadšených objevitelů světa tohoto měřítka tušit, jak dlouho, do jakých hloubek a do jak širokého spektra vědních oborů bude tento „nový“ obor zlákávat do dnešních dnů stále další nadšené odborníky. A to i přes fakt, že s objevy mohou v tomto případě vyvstat i nové neznámé hrozby (přítomnost nových uměle vytvořených nanočástic v přírodě a jejich možné ovlivňování životního prostředí dosud není uspokojivě zmapováno). Při tomto odhalování neznámého tedy nesmí být opomenut zřetel na respektování a snaze předejít možných rizikům a následkům pro nejen bezprostřední okolí, jenom tak může být zachována další funkce schopná existence jak zkoumaného objektu, tak zkoumajícího subjektu.

3.2.2. Nanostruktury

Dle obecné definice mluvíme o *nano*struktuře, jedná-li se o popis morfologie obecně či nanokrystalu v měřítku 8krát až 4 000krát větším než průměr jednoho atomu a sice 0,25 [nm]. Porovnáním „klasické“ krystalové látky s ekvivalentem obsahujícím krystaly o rozměrech nanometrů je konstatována u druhého případu mnohem četnější přítomnost atomů *na povrchu* krystalu (vytknutý jednotkový pozorovaný objem).

Právě tyto na povrchu umístěné atomy způsobují v rámci krystalové struktury nejvýraznější poruchy periodické výstavby krystalu a tyto u nanokrystalu četnější poruchy pravidelnosti mají výrazné následky na vlastnosti nanostrukturovaných materiálů oproti klasickým materiálům. Povrchové atomy jsou totiž mezi sebou a s okolními strukturami vázány *jiným typem vazby*, než ty uvnitř krystalu, a z hlediska makroskopických vlastností

[17] „There is Plenty of Room at the Bottom“ – českým volně přeloženým ekvivalentem „Tam úplně dole je spoustu místa.“

materiálu hrají výraznější ovlivňující roli – určují například mechanické, elektrické, magnetické, optické a chemické vlastnosti vždy v závislosti na velikosti a tvaru částic daného materiálu [3-30] (adíky efektům kvantové fyziky samozřejmě také optické vlastnosti).

Důležité je také podotknout, že *nanomateriály* jako takové nejsou žádným vynálezem člověka, nýbrž se nachází v přirozených podobách v přírodě ve formě například takzvaného bílého azbestu, lastury mušlí, kostí, zubů atd.

Je tedy zřejmé, že vyrobením *nanočástic* o cílené velikosti a vzorech je možné získat nový materiál o *specifických* vlastnostech a chování a takto také cíleně optimalizovat či modifikovat materiály již známé (kompozity, zlepšování vlastností, atd.).

Příkladem navrženého kompozitu a využití oboustranného pozitivního ovlivnění vlastností komponent (takzvaný synergický efekt – vzájemné umocnění pozitivního efektu na hodnotu převyšující prostý jejich součet) je uveden v [3-14]. nízkouhlíkové plechy oceli byly navzájem spojeny tekutým hliníkem a díky difuzním procesům se stane ocel odolnější vůči korozi. (Podobným principem vyrobená ložiska se nazývají bimetalická.)

Mezi příklady dnešního použití nanostruktur uveďme například [3-30]:

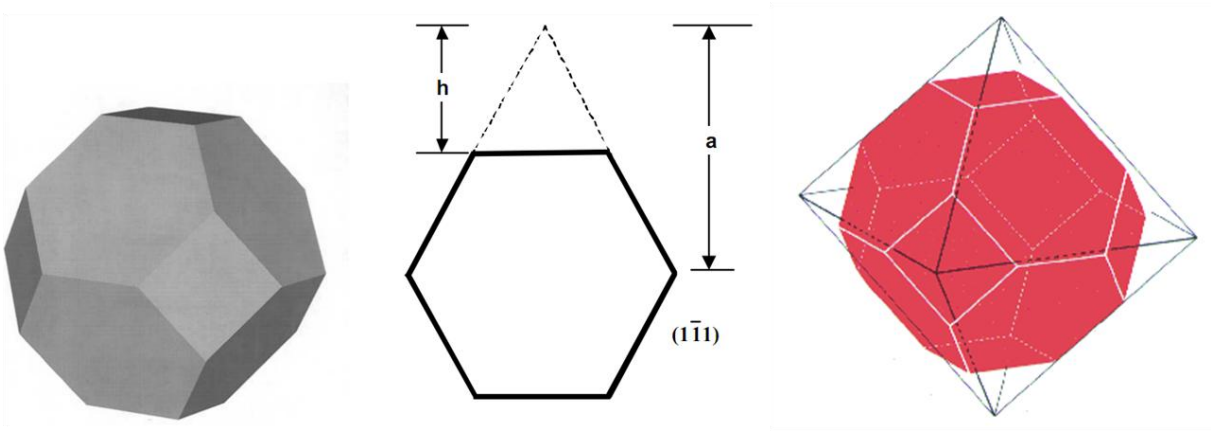
- nanokontejnery k zapouzdření látek, které se při působení tlaku uvolní
- lepidla, parfémy
- TiO_2 v krémech na opalování – zlepšují přilnavost k pleti
- vodu a špínu odpuzující nátěry „nanohrotů“ (vyvolání takzvaného lotosového efektu)
- nanokuličky z SiO_2 k žárovému antireflexnímu povlakování skel
- ukládání dat pomocí železo-elektrických $Pb(Ti,Zr)O_3$ nanočástic

Jako definici slitiny je možné citovat zdroj [3-17]: “Jako nanofázovou kompozitní slitinu nazýváme systém, který obsahuje alespoň jednu ze dvou přítomných fází (její částice) o velikosti v řádech nanometrů.“

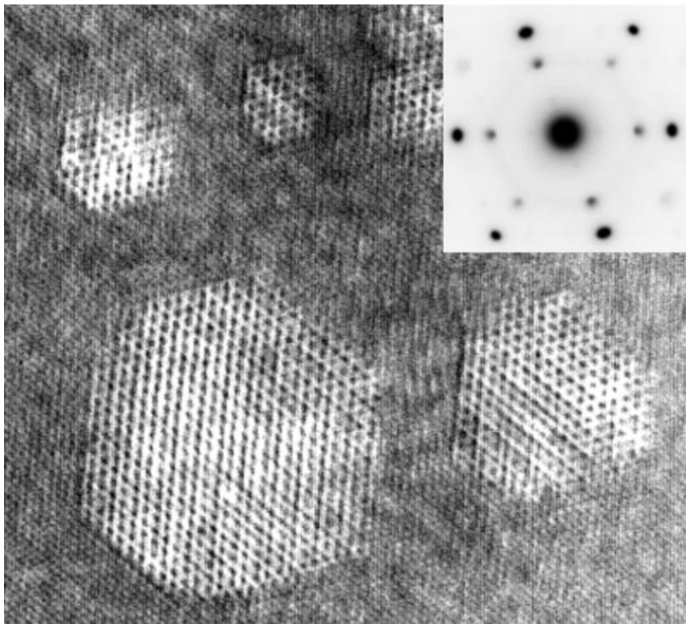
3.2.3. Obecné poznatky o nanoslitině Al-Pb

I pro systém slitiny hliníku s olovem se přechodem do manometrické dimenze rozšiřuje náhled na dané problematiky o další důležité faktory. Například dle provedených výzkumů v [3-3] a jim podobných byla učiněna tato pozorování vyjadřující vhodnost přítomnosti částic ve slitině daného systému o velikosti nanometrů ve smyslu: „pro termodynamickou stabilitu a zjemnění zrna ve slitině je segregace částic olova po hranicích zrn hliníku ideální právě v měřítku nanometrů. Růst zrna v nanokrystalických materiálech může být zpomalen, nebo úplně eliminován, buďto kineticky například při poklesu difuse atomů podél hranic zrn, nebo termodynamicky při snižování Gibbsovy volné energie na hranicích zrn.“ [3-3]

Tvarem minoritních částic olova je vě většině pozorování modifikovaný oktaedr takzvaný cuboctahedral (ilustrační obrázek na obr.č.3.4) vzniklý „seříznutím“ vrcholů běžného pravidelného oktaedru. Ve zdroji [3-23] je zkoumán tvar těchto nanočástic. Na obr.č.3.5 je poté připojen snímek transmisního elektronového mikroskopu zdokumentovaného tvaru mikročástice hliníku.



Obrázek č.3.4: Cuboctahedral –tvar a popis dle [3-27] a naznačení jeho odvození od oktaedru dle [3/1]



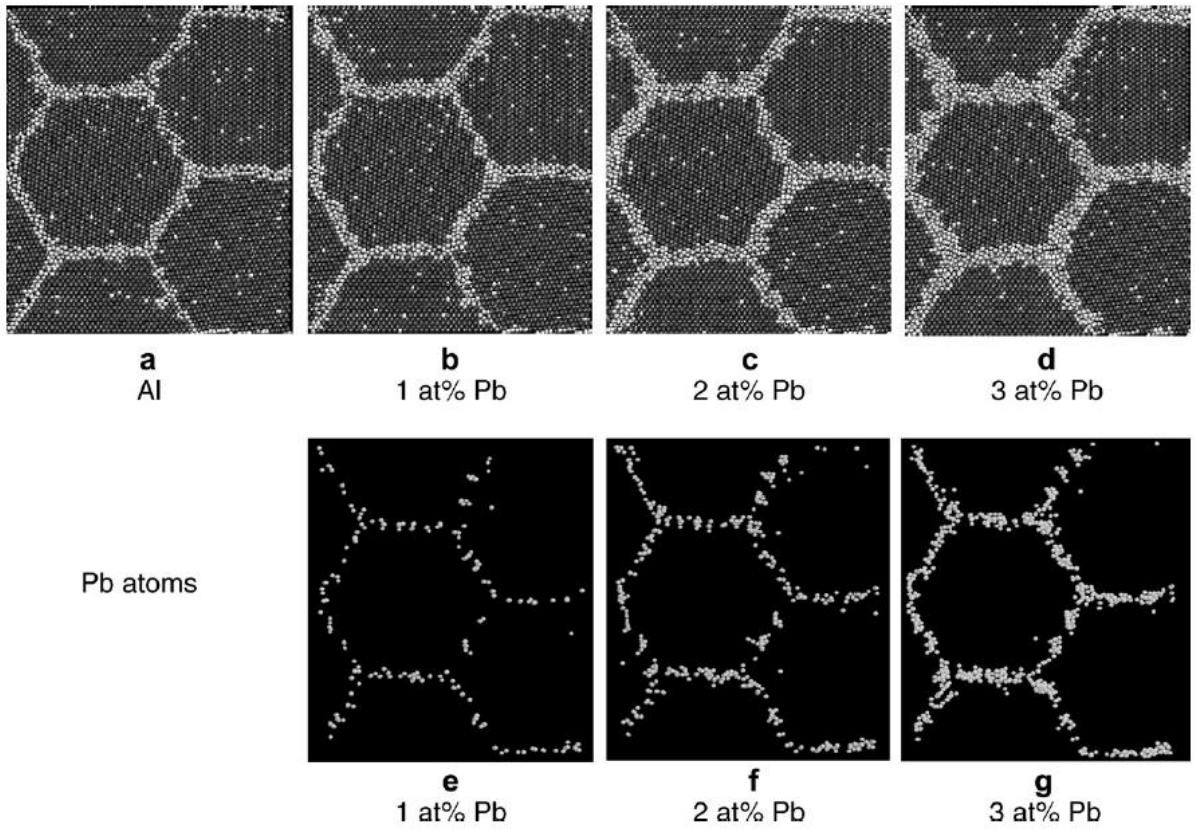
Obrázek č.3.5: Snímek transmisního elektronového mikroskopu (vysoké rozlišení) hliníkové slitiny v krystalografické rovině [110]; parametry: 1 [MeV] elektronové záření při 300 [K]; znatelná blízkost vozrů se substrátem

Za zmínku stojí i poznatek, že vmíseniny Pb nanočástic vykazující se fcc-mřížkou se kompatibilně mísí mezi Al matrici. Dále byla učiněna pozorování o změně vlastností Pb částic oproti klasickému makro rozměru: „Při přechodu do *nano* měřítka se větší množství atomů olova umísťuje na rozhraní Al-Pb za rozdílných podmínek než v tavenině jako celku. Toto nevyhnutelně ovlivňuje fyzikální a strukturální vlastnosti vměstků v nanoměřítku, které nejenže se výrazně liší od vlastností matrice, ale vykazují taktéž silnou závislost na své vlastní velikosti.“[3-23]

3.2.4. Simulace, modelace

Právě v souvislosti s posledním odstavcem předchozí podkapitoly souvisí zde jako první uvedená matematická modelace systému Al-Pb. Také u oproti popsané tendenci (shlukování částic minoritní fáze olova na hranicích zrn matricového hliníku) „rovnoměrně“ neuspořádaným částicím Pb v makroskopickém měřítku slitiny můžeme pozorovat, že v nanodimenzi mají částice olova tendenci vytvářet v hliníkové matrici pro mechanické vlastnosti příhodné shluky a seskupení na hranicích fází. Segregace tedy probíhá nejčastěji po hranicích zrn hliníku (viz obr.č.3.6), což je také obecně typický úkaz pro kovové sloučeniny vykazujících změnu vzájemné mísitelnosti v závislosti na teplotě systému.

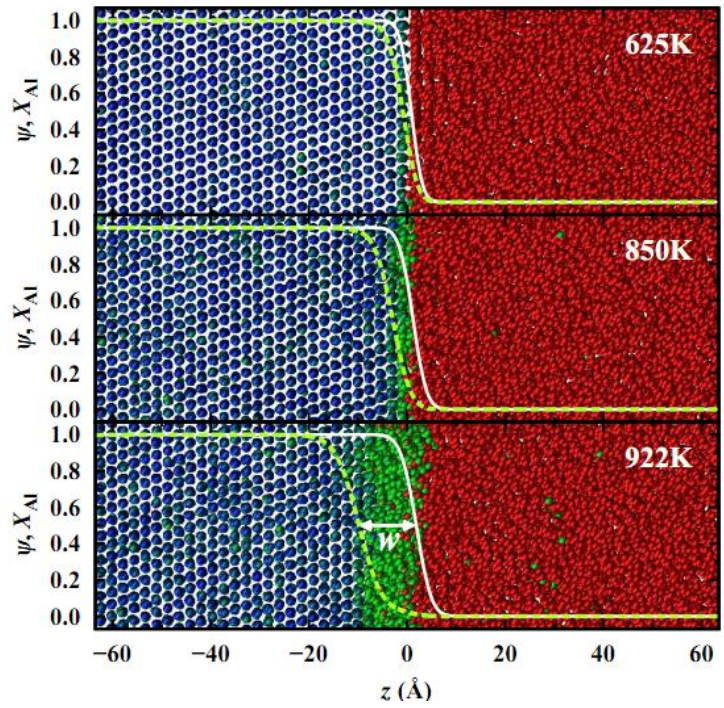
„Další faktory pro popis segregace přísad (myšleno minoritních fází v systému slitiny) na hranicích zrn vycházejí z počtu atomů přídavného prvku potřebného pro vytvoření vrstvy na hranici zrna podél, za normálních okolnosti nedeformované, matrice zrna.“ [3-5] Za předpokladu, že poměrné atomové objemy prvků Al a Pb v jejich slitině jsou stejné jako odpovídajících elementů krystalové plošně centrované mřížky čistých krystalů, a že zmíněná monovrstva konkrétně prvku olova má šířku třetí odmocniny poměrného atomového objemu (která musí být mnohem menší, než průměr zrna), obdržíme pro model 10 nanometrů velkého zrna frakci olova v poměru 1/(1+2,55 · průměr zrna), což odpovídá právě koncentraci 3,8% (atomových) Pb v této oblasti. [3-5]



Obrázek č.3.6: Ukázka modelace struktury zrn Al o velikosti cca 10 nanometrů) vytvořené MS simulací: slitina Al-Pb při teplotě cca 27°C; snímky a-d znázorňují světlé částice olova v segregované po hranicích zrn předpřipravené (tmavě znázorněné) matrice hliníku s kubickou plošně centrovanou mřížkou; snímky e-g znázorňují zvýraznění termálních vakancí atomů olova na černém pozadí; je zřejmé, že s rostoucím obsahem částic olova se zvětšuje šířka vrstvy na hranici zrn a tím i míra dezorganizace v této lokální oblasti [3-5] (uvedené procentní obsahy olova jsou atomové)

Další příklad simulace dle [3-13] se tentokrát zabývá autodifuzí a zdůrazňuje vyšší rychlost difuze atomů olova oproti hliníku (proto také s oblibou využíván jako minoritní fáze) a sice výpočetním určením aktivační energie pro autodifuzi hliníku jako ,099557 [eV] a olova 0,85919 [eV]. Nicméně pro nanočástice těchto kovů platí snížené hodnoty (0,83192 [eV] pro Al a 0,70455 [eV] pro Pb), z čehož vyplývá jejich snažší difuze oproti klasickým makro částicím.

Dle zdroje [3-29] je simulován postup rozhraní kapalina versus pevná látka při rozdílných teplotách tavení jednotlivých komponent. Na obr.č.3.7. je uveden jeden ze stavových snímků vyhodnocení šířky přechodové zóny mezi oběma fázemi.



Obrázek č.3.7: stavový obraz simulace systému Al-Pb při tání: rozhraní tekutina versus pevná látka při 3 různých teplotách v jednotkách Kelvinů; na prvním snímku shora (625[K]) rozhraní je čelní bez přechodové zóny; na středním snímkuje rozhraní hrubé; na dolním snímku natavené rozhraní – Al atomy jsou zbarveny modře a kódovány operačními parametry jako pevná látka a natavená látka zeleně; Pb atomy jsou vyznačeny červeně; v každém snímku je plnou bílou čarou vyneseny průměrné hodnoty chemických operačních parametrů (náleží pevné látce)a tečkovanou zelenou čarou průměrné hodnoty strukturálních operačních parametrů; šířka natavení w *tedy odpovídá vůči struktuře kolmé vzdálenosti obou těchto křivek [3-29]*

Metodou molekulární dynamické simulace, která je jednou z nejčastěji aplikovaných na diskutované téma binárních sloučenin, vyhodnocuje zdroj [3-15] deformace v nanokrystalické slitině Al-Pb.

3.2.5. Pevnostní hledisko

Z obecného hlediska může být o charakteru zrn ztuhlého systému Al-Pb konstatováno, že i pro nanoslitinu systému Al-Pb je platný takzvaný Hall-Petchův efekt, vyjadřující závislost velikosti zrna systému nepřímo úměrně na pevnostními vlastnostech materiálu. Obecně tedy platí, že pevnost stoupá se zmenšujícími se rozměry zrna (více zrn znamená větší počet hranic tvořících překážky pro šířící se dislokace, respektive pohlcování jejich energie při jejich pohybu napříč masou materiálu) a to až do kritické hodnoty středního průměru zrna. Při pokračujícím zmenšování velikosti zrna nastupuje v účinek invertovaný Hall-Petchův efekt. Podle provedených simulací v [3-5] vyplývá hodnota středního („optimálního“) průměru zrna jako 15–20 nanometrů.

Nechť je z mikroskopického hlediska zohledněno především chování obsažených minoritních fází ve vyjádření: Substituční částice olova na *hranicích zrn* matricového materiálu brání pohybu dislokací (zejména skluzy a takzvané „dvojčatní“) a tím působí k příznivému *zpevnění materiálu*. Na druhou stranu mají jejich shluky také tendenci ke spékání a jsou samy o sobě z hlediska mikrotvrdosti fází se znatelně nižší hodnotou, než jakou má hliník, proto přílišné množství olova ve slitině vede ke snižování její souhrnné makroskopické tvrdosti. Dle [3-28] může být takový pokles i 50ti procentní při porovnání nanokrystalů čistého hliníku a nanoslitiny s obsahem 5% (objemových) olova.

Taktéž díky většímu kovovému *poloměru atomů olova* vnáší tyto do systému tlaková napětí, která jsou „výhodná“ v nízké míře výskytu (splňují funkci obsazení či „vyplnění“ objemu slitiny i z hlediska mezi atomy a molekulami nežádoucích mezer, či jinak vyjádřeno: snížení takzvaných vakančních objemů), avšak při výskytu ve vysoké míře se mohou taková místa stát iniciazičními místy defektů při mechanickém namáhání objemu této slitiny.

Celkové shrnutí pevnostních charakteristik nanoslitiny Al-Pb neumožňuje jasné a přímé vyjádření faktorů, které systém nanoslitiny ovlivňují pozitivně či negativně, neboť jednotlivé výzkumy, měření a výsledky simulací se někdy částečně rozcházejí, či si dokonce protiřečí. Je tedy zřejmé, že dosud nebylo nasbíráno dostatek obecných znalostí, aby se daná problematika jevila ve více osvětlujícím pohledu a dala se vyjádřit jako dostatečně popsaná a porozuměná.

3.2.6. Energetické hledisko

V předchozí podkapitole zmíněné hledisko vytvoření vnitřního tlakové napětí substitučními atomy olova se také samozřejmě svým účinkem projevuje jako lokální zvýšení hodnot negativní entalpie v místech hranic zrn (na rozdíl od celkové pozitivní entalpie systému, kterážto je obdobně platná i pro systém nanoslitiny Al-Pb) a tím přispívají ke *stabilizaci zrna*.

Dle výpočtů a simulací provedených ve zdroji [3-3] jsou tyto hodnoty stanoveny na základě konkrétních hodnot vazebních energií Al a Pb určených jako: 3.35 a 2.04 elektronvoltů dle MEAM[18] metody (zohledňuje velikost systému), respektive 3.40 a 2.98 [eV] dle DFT[19] kalkulace (používá „superbuňku“ o počtu 160 atomů a periodické vazby).

Simulace dále ukazuje trend, že se stoupajícím obsahem substituentů Pb ve slitině stoupá i její celková entalpie (což koresponduje s rysem nemísitelnosti obou látek) a naproti tomu lokální entalpie na hranicích zrn v relaci k celému tuhému roztoku klesá. Což je jen alternativním vyjádřením k v předchozí podkapitole uvedenému shrnutí pevnostních vlastností nanoslitiny Al-Pb.

3.3. Příprava nanoslitiny

Nejčastějším a nejčastěji zmiňovaným způsobem přípravy nanoslitiny Al-Pb je metoda zvaná „melt spinning“ (obrázek 3.8) - druh kontilití taveniny na ochlazovaný otáčející se válec – čímž je zajištěn vysoký stupeň (~ prudké) ochlazení slitiny v řádech 10^4-10^7 [$K \cdot s^{-1}$] a následné drcení vzniklého tuhého pásu v kulových mlýnech[20] [3-28] (obrázek 3.9).

Touto metodou lze připravit slitiny s obsahem až 30% (objemových) olova o velikosti částic 5÷30 nanometrů. (Například dle [3-11] připraveného prášku byla obdržena zrna Pb o průměrné velikosti 20 [nm] a zrna Al 30 [nm].) Obecně platí, že je možné získání až 10krát menších částic v případě olova [3-12].

Jak již bylo zmíněno, částice olova segregují zejména po hranicích zrn, což je také častý projev popsaného způsobu výroby, který vnáší do systému skrze vysoké hodnoty deformačních energií značné množství energie. Díky takto zinscenovaným metastabilním podmínkám je možné vytvoření tuhého roztoku obsahujícího příhodné *amorfní nano a mikrostruktury* [3-11] příhodných mechanických a morfologických vlastností.

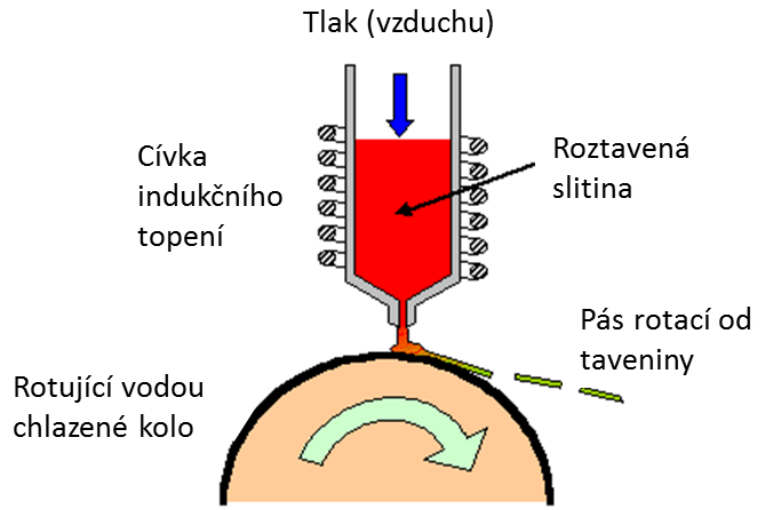
Po dalším tepelném zpracování například žíháním, či slinováním je možné dosažení vyrovnané a homogenně rozmístěné struktuře Pb nanočástic po hranicích Al matričních zrn a

[18] MEAM - Monte Carlo simulations using a modified Embedded-Atom Method

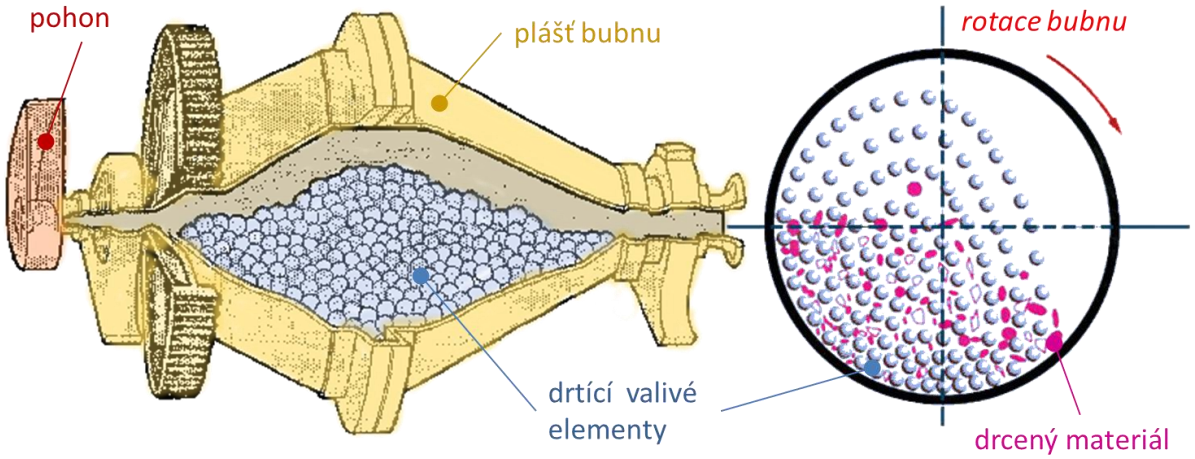
[19] DFT – *Density Functional Theory*

[20] slitiny, respektive *prášky* pro výrobu odpovídajících materiálů slinováním připravené popsaným postupem (metodou takzvaného „melt spinning" a následného mletí v attritorech – kulových mlýnech) se označují zkratkou MA – *mechanical alloying* ; vyznačují se vysokou mírou do své hmoty vnesené energie a tedy i určitým charakterem (potenciální) reaktivnosti

tak značně zvýšit pevnostní vlastnosti výsledného materiálu. Úpravy vakuově provedeného slinování popisuje například [3-12].



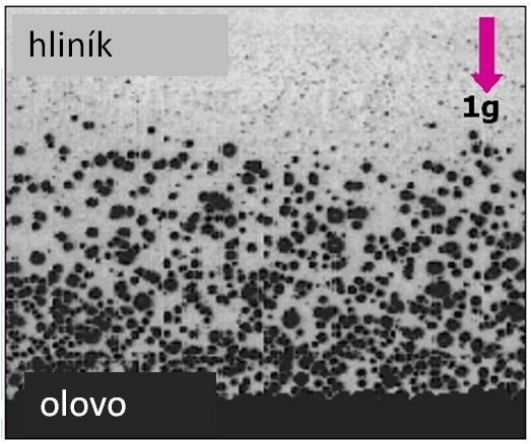
Obrázek č.3.8: schéma principu metody kontilití zvané „melt spinning“, ve kterém je kladen důraz na vysokou hodnotu stupně ochlazení slitiny (za co nejkratší čas co nejvíce odebrané tepelné energie taveniny)[3/2]



Obrázek č.3.9: schéma principu metody „ball milling“ drcení v kulovém mlýnu (zde kónický typ Hardingův) [3/3]

3.3.1. Alternativní způsoby přípravy systému Al-Pb

Jak již ale bylo nejen popsáno ve 2. kapitole, nýbrž i naznačeno při popisu „klasické“ slitiny Al-Pb, mnoho různých fyzikálních a chemických mechanismů ovlivňuje proces vytváření tohoto systému. Vedle diskutovaného Marangoniho efektu způsobeného zejména povrchovými napětími na rozhraních vykazujících diference ve svých stavech fyzikálních veličin to je v kapitole 2.4.2. popsané Stokesovo proudění a jako vůbec nejzásadnějším způsobem ovlivňující faktor budiž jmenováno tíhové pole Země – tíhové zrychlení totiž přímo působí na částice olova, vykazující samozřejmě vyšší hodnotu hustoty než hliník, a způsobuje odmísení jeho dispergované fáze z matrice hliníku při kapalném stavu systému (ilustrační snímek s dobře patrným odmíšením struktury je uveden na obr.č.3.10).



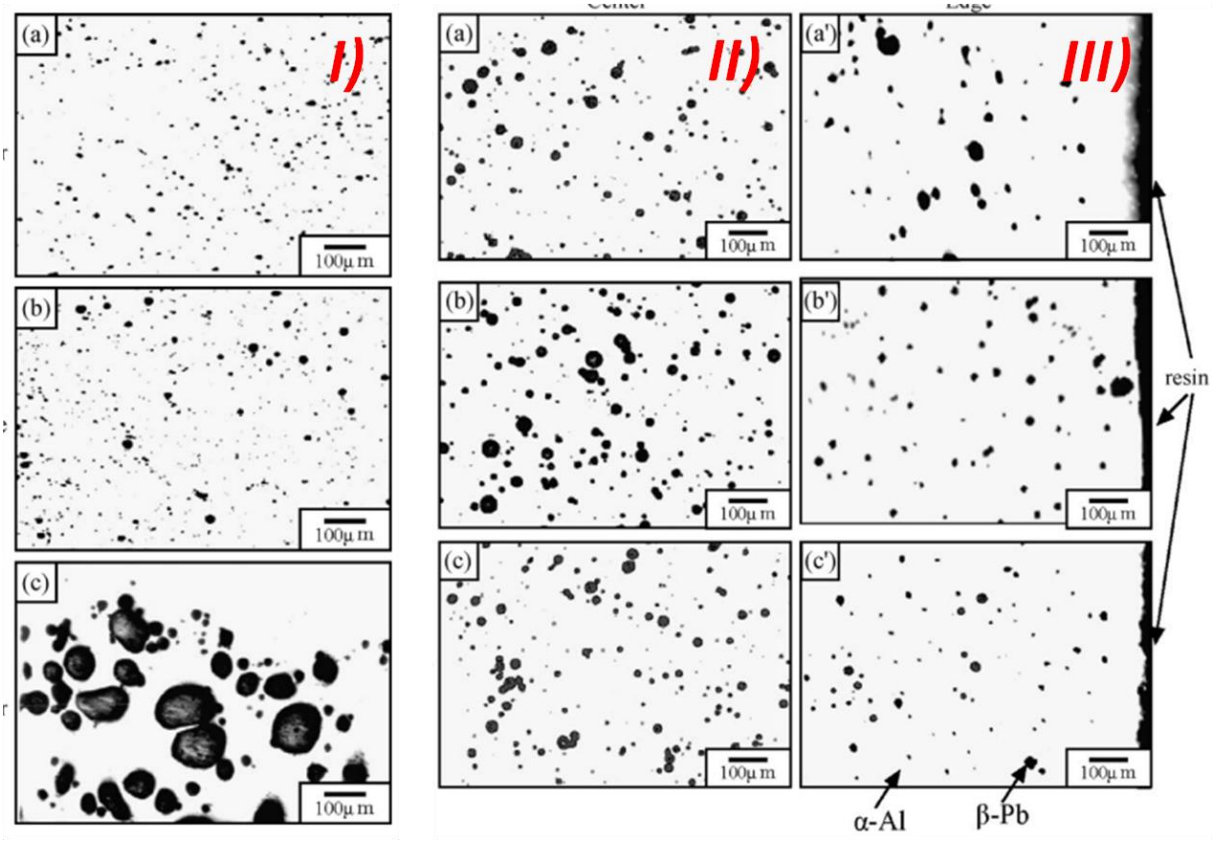
Obrázek č.3.10: ilustrační snímek rentgenové difrakce struktury Al-Pb pro demonstraci účinku tíhového zrychlení na částice olova dispergované v hliníkové matrici a jejich úplném odmísení (při stabilních statických podmínkách systému) [3/4]

Při snaze obejít právě působení gravitačního zrychlení se vyvinula celá řada dalších doplňujících způsobů metod přípravy systému Al-Pb. Jako například tuhnutí slitiny při potlačování gravitačního účinku (stav nazývaný z anglického termínu jako „microgravity“) odstředivým zrychlením (*rotační pohyb* nádoby se slitinou) použitého například v [3-6] nebo [3-18] – snímky výsledných struktur jsou zaneseny na obr.č. 3.11.

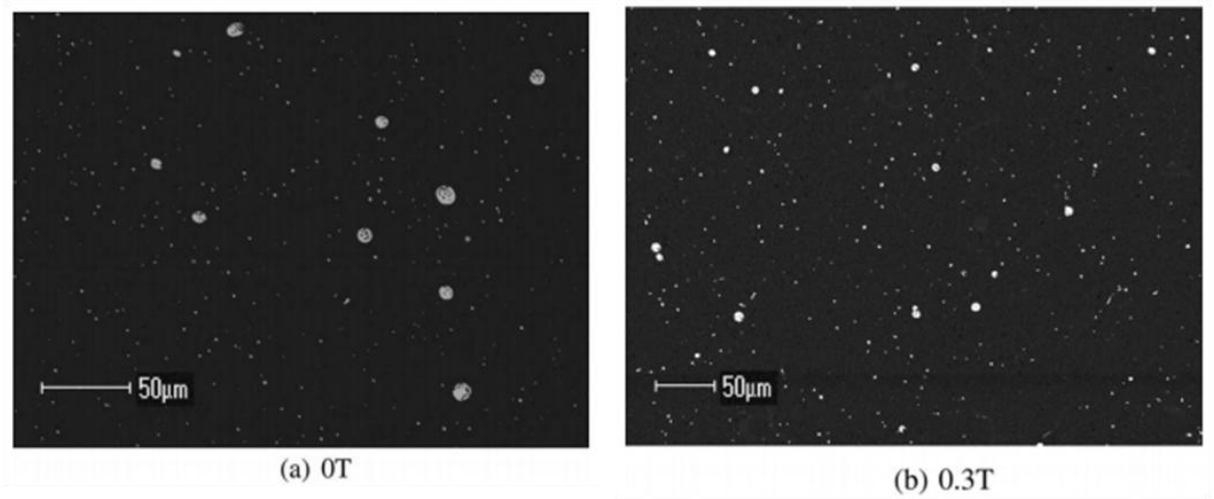
Je zřejmé, že při této metodě bude rychlost rotace přímo úměrná klesající velikosti dispergovaných částeček olova poměrně homogenně rozmístěných v objemu hliníkové matrice. Avšak pro dosažení optimálního rozmístění olova by musela být rychlost otáčení obtížně dosažitelně vysoká.

Další možnou metodou, jak obejít působení tíhového zrychlení může být použití *statického magnetického pole*, jako to například popisuje [3-19]. Tento proces optimalizuje homogenní rozmístění Pb částic díky potlačení konvektivních dějů a tímto způsobem také sníží průměrnou velikost Pb částic.

Tato metoda působí svými možnostmi potlačením konvekce – proudění – minoritní fáze olova skrze taveninu dle vnější působící gravitační síly a dalších faktorů, poměrně potenciálně a po krátké optimalizaci v každém experimentu odlišných podmínek ji lze použít k vytvoření příhodně rozmístěné minoritní Pb fáze v systému slitiny. Dvousnímkové porovnání efektu při použití statického elektromagnetického pole na tuhnoucí slitinu je možné porovnat na obr.č. 3.12.



Obrázek č.3.11: Porovnání snímků struktury Al-20(obj.)%Pb při I) normálním tuhnutí (pod sebou umístěné snímky a, b, c odpovídají i vzájemné poloze míst odběrů vzorků a pořízení fotografií)– výrazné ovlivnění gravitací; II), III) struktura tuhnoucí v podmínkách microgravity při otáčení nádoby s taveninou, přičemž: II)- blíženi ose otáčení, III) – blíže k okraji umístěná oblast rotující nádoby [3-18]



Obrázek č.3.12: snímek mikrostruktury slitiny Al-5(objemových)%Pb tuhnoucí stupněm 5 [mm·s^{-1}]ve statickém magnetickém poli na levém snímku s nulovou účinností a na pravém s intenzitou 0,3[T] [3-19]

Další možností je samozřejmě kombinace několika doplňkových metod paralelně – jako například zdroj [3-21] používá vedle působení elektromagnetických sil ultrazvukové vibrace již během procesu odlévání slitiny. Dosaženo bylo průměrné velikosti distribuovaných Pb částic 4 mikrometrů.

Dle [3-20] jsou pak vyjmenovány další možnosti optimalizace procesu je například upravením termodynamických podmínek (rychlé podchlazení tuhnoucí taveniny, aby nedošlo k růstu Pb-fáze), očkování ionty, či CVD.

Této práci charakterem odpovídající metoda je uvedená ve zdroji [3-22] a sice modifikace odolnosti proti opotřebení Al-Pb slitiny za pomocí pulsního elektronového paprsku. V tomto zdroji je dále pozornost zaměřena na analýzu otěru vzdorných vlastností vzniklého modifikovaného depozitu.

Pozn.: V převažující většině případů přípravy systému Al-Pb bude uvažován cíl v nanoměřítkové struktuře minoritní komponenty, jelikož se pro téměř všechny aplikace vyznačují svými vlastnostmi jako vhodnější a jsou tedy brány jako cílené. Nicméně uvedené metody by teoreticky mohly být aplikovány i na zpracování „klasických“ makro slitin hliníku a olova.

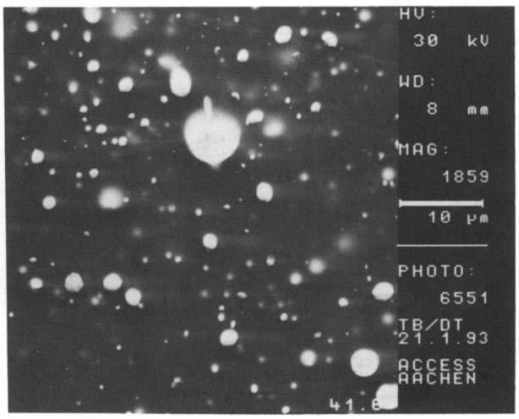
3.4. Návaznost na praxi

Jelikož i přes svůj mnohokrát zdůrazněný charakter „neznámého“ a nepříliš často citovaného oboru je materiálový systém slitiny Al-Pb nikoliv pouze v jediné aplikaci uplatnitelný v praxi, popíše následujících několik podkapitol tomuto faktu adekvátní objasnění.

3.4.1. Přínosné vlastnosti

Systém Al-Pb je i přes svoji zdánlivou problematičnost skutečně běžně v praxi využíván a to zejména díky své výhodné kombinaci vlastností obou obsažených fází: „měkké“ částice olova se snadno otírají a jejich atomy se uvolňují z pevné matrice, čímž fungují jako perfektní mazivový prostředek, zejména pak v kombinaci s hliníkovou materiálovou matrici, která disponující značnou tvrdostí a také otěru vzdorností a tím i dlouho životností a odolností proti opotřebení – tato vlastnost totiž velmi závisí právě na mikrostruktuře – tedy homogenním rozmístění Pb nanočástic [3-12].

Tyto popsané vlastnosti jsou naprosto ideální kombinací pro součástky *samomazných ložisek* v mechanismech a ústrojích. Obecně vztaženo je tedy lze identifikovat jako vhodné nanášené vrstvy otěru vystavených povrchů, skrze což zajišťují velmi vhodné materiálové vlastnosti celé součásti (příkladem budiž povlakování ložiskových komponentních materiálů z bronzů a oceli dle [3-2] metodou rovinného kontilití/„planar flow casting process“ – ukázka struktury slitiny na obr. č. 3.13). Hliníkové slitiny s příměsemi Pb nebo Bi mohou nahrazovat dříve používané slitiny Al-Sn v použití kluzných ložisek obecně, kde je využíváno především jejich dlouhé životnosti, otěru vzdornosti, odolnosti proti opotřebení a únosnosti [3-9] a také faktu, že olovo je příhodným ekvivalentem cínu pro svoji větší dosažitelnost a snadnější výrobu, dále pak pro účel ložiskových materiálů má přednost vyšší tepelné vodivosti a korozivzdornosti [3-11].



Obrázek č.3.13: Snímek průřezu vrstvy nanesené na kompozitní kovový materiál, na kterém je zachycena slitina $AlPb_{10}$, vznikající za podmínek rychlého ochlazování se stupněm cca 2700 [$K \cdot s^{-1}$]; vznikající globulární částice Pb (světlá fáze) mají velikost v průřezu 1+5 mikrometrů [3-2]

Další často zmiňovanou možností praktické aplikace systému Al-Pb je použití olova jako příměsi (v rámci několika mála procent) v hliníkových slitinách pro zlepšení jejich *obrobitelnosti*. Pro tuto funkci bývá také míchán například s bismutem. Oba prvky jsou výhodné z hlediska tepelné roztažnosti (podobné hliníku), jelikož nevnáší vnitřní napětí do slitiny během tuhnutí vlivem objemových změn a olovo je oproti bizmutu co do výskytu v přírodních zdrojích dosažitelnější a také snadněji zpracovatelné, tedy i ekonomičtější.

Deponování vrstvy Al-Pb také vyjde významně levněji než ekvivalentní PVD metoda sputteringu (blíže vysvětleno v kapitole 4.3.), která se pro samomazná ložiska někdy používá.

Návrhy další aplikací slitiny Al-Pb dle [3-17] jsou nejen na ložiskové materiály, nýbrž i materiál baterií (uchovávání elektrické energie), tvrdokovy a materiály k ukládání a uchovávání vodíku (nové zdroje energie). Dle [3-20] jsou to také elektrické spínače (Ni-Ag)

3.4.2. Citovaná aplikace

Z předchozí kapitoly vyplývající použití Al-Pb slitiny jako ložiskového materiálu (což je také vždy citované použití téměř všech této kapitole odpovídajících odborných zdrojů) přivedlo autora této práce k otázce, jak četná je praktická aplikace samomazného ložiska jako součástky kromě nepřeberné řady dalších technických aplikací konkrétně v automobilovém průmyslu. Po provedení krátké rešerše a velké pomoci ze strany personálního oddělení firmy Daimler AG©[21] bylo oficiálně potvrzena instalace samomazného ložiska konkrétně do horního oka motorových ojnic (viz ilustrační obr.3.14).

[21] citace firmy Daimler AG© s laskavým svolením a pomocí paní Niegel Sybille - Corporate Marketing & Sponsorship, Cooperations&Trusts

Obrázek č.3.14: vlevo: ilustrační fotografie motorové ojnice s viditelným povrchem samomazného ložiska uvnitř vnitřního radiusu malého oka[3/5]; vpravo: model sestavy na hřídel napojených ojnic s naznačením napojení na písty motorů [3/6]

V celé jediné konstrukci průměrného osobního automobilu se počet přítomných samomazných ložisek pohybuje v řádech desítek až stovek instalovaných součástí využívajících právě tohoto principu a tím i nejen teoretických předností slitiny Al-Pb. Díky významnosti výrobní kapacity a uplatnění dopravní a manipulativní technologie obecně je tedy zřejmé, že ani aplikace v této práci diskutované slitiny není pouze nevýznamným okrajovým tématem.

3.4.3. Využití nanoslitiny Al-Pb

K výše zmíněným aplikacím jsou využívány zejména „klasické“ formy slitiny hliníku a olova. Nicméně popisované nanoměřítko je v mnoha již zmíněných ohledech pozitivním charakterem slitinového systému Al-Pb – může zvyšovat pevnostní vlastnosti celého materiálu, či například otěru vzdornost nanesené vrstvy.

Ve většině případů je obdobně ke klasické slitině uvažováno olovo jako minoritní přítomná fáze ve struktuře jednak z důvodu své možné (různým stupněm optimalizovatelné) rozpustnosti v hliníku a také vhodným mechanickým vlastnostem „měkkého“ kovu pro vytváření mazivových vrstev.

Je snadno odvoditelné, že systém s *homogennější*, tedy rovnoměrněji rozloženou mikrostrukturou ve svém objemu bude vždy pro své výhodnější sekundární vlastnosti přednostněji použit. Čím se tedy podaří připravit vyváženější a „řízenější“ strukturu těchto dvou prvků, případně deponovat z nich tvořenou tenkou vrstvu, tím širší bude následné možné uplatnění těchto zajímavých kovových látek. Nicméně právě pro v aktuálním čase nízké množství informací o tomto systému zůstává nejdříve „úkolem“ navržení vhodného způsobu přípravy a regulace struktury nanoslitiny Al-Pb a teprve poté bude, či patrně během tohoto vývoje, se nové aplikační možnosti jistě samy dostanou do středu pozornosti.

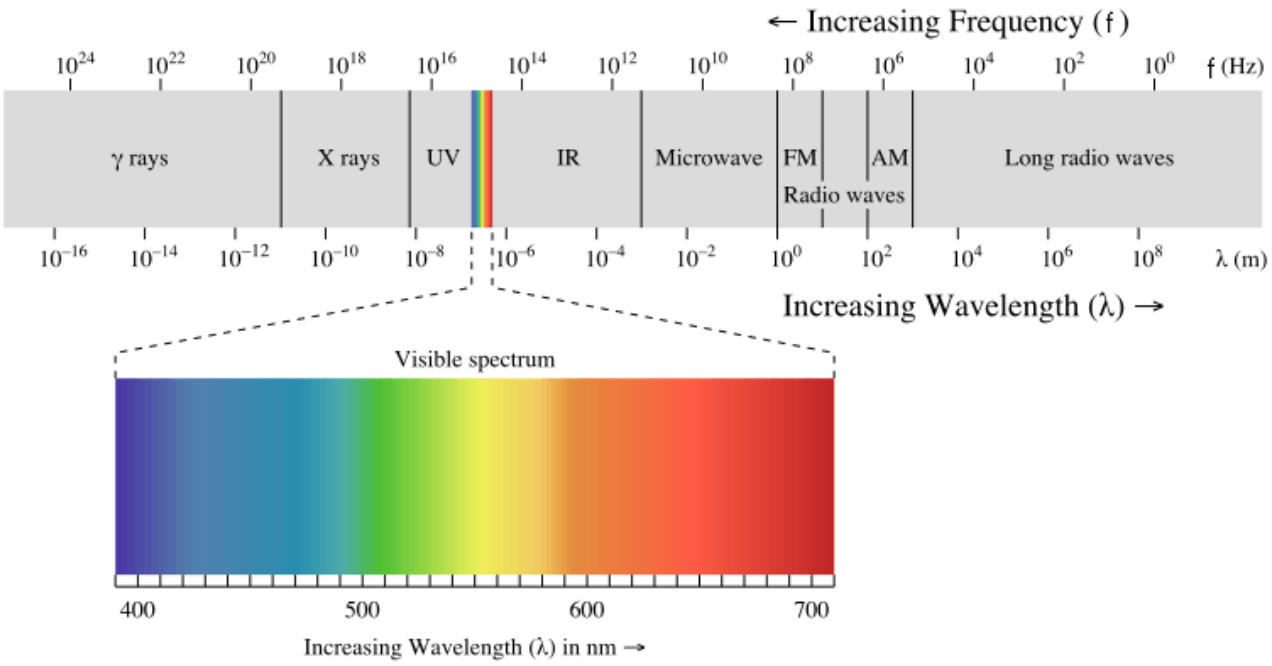
4. Popis zařízení a metod

4.1. Laserová technika

Vybavení laserového zařízení plní v uvedené práci samozřejmě klíčovou roli a je tedy nutné alespoň krátce vysvětlit princip fungování této technologie fyzikálního kontextu.

Samotné slovo LASER[22], převzaté z anglického jazyka, je zkratka z výrazu vyjadřující fyzikální efekt záměrného „zesílení světelného paprsku pomocí řízené emise záření".

Základem pro vývoj laseru (zařízení) jako takového pak byl poznatek A. Einsteina učiněný již v roce 1917, kdy byla potvrzena možnost vzniku atomů v nabuzeném stavu spontánní emisí fotonů nejen cestou „přirozených" zdrojů světla, nýbrž že je také možné *stimulovat* skrze pole záření již existující emisi [4-1] a tuto zesílit natolik, aby překonala efekt absorpce energie atomů přecházejících mezi jednotlivými energetickými stavy a ty tak udržela na úrovni s „vyšší" energií. Systém takto nabuzených atomů a jimi vyvolaných efektů a procesů kvantové mechaniky poté slouží jako *zesilovač* záření. Celé spektrum elektromagnetického záření je pro představu interpretováno na obr.č.4.1. na jedné ose uspořádané dle frekvence vlnění ***f***, respektive vlnové délky λ .



Obrázek č.4.1.: spektrum elektromagentického vlnění – závislost typu vlnění na směrem doleva stoupající frekvence f *a doprava stoupající vlnové délky* λ*: typy vlnění (zleva): gama-záření, rentgenové-záření, ultrafialové-záření, lidským okem běžně viditelné světlo – viz vyjmutý detail „visible spectrum", infračervené záření (člověkem vnímané jako teplo), mikrovlnné záření, rádiové záření „krátkých" a „dlouhých" vln [4/1]*

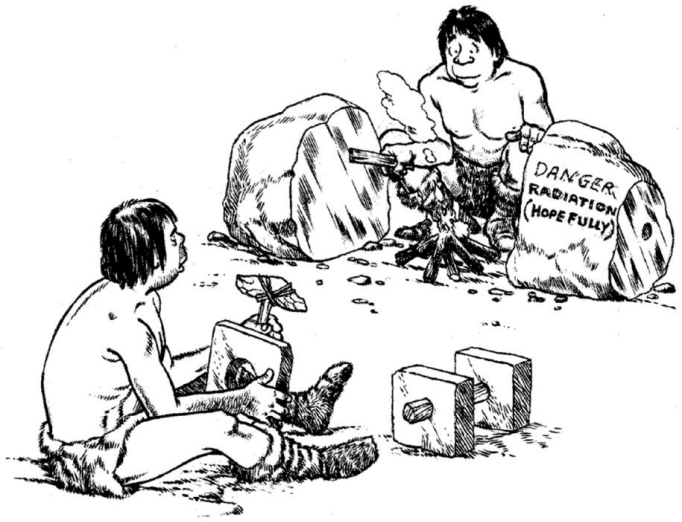
Dále bylo ovšem nutné dále zkoumat vlastnosti laserového paprsku, přejít s jeho aplikací z oblasti mikrovln, díky čemuž bylo vlastně původní pojmenování tohoto efektu „maser" (microwave amplification by stimulated emission of radiation), do odvětví optiky

[22] LASER - *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*

(američtí fyzikové A. L. Schawlow a Towners v roce 1958 [4-1]) a teprve v roce 1960 bylo experimentem dokázána možnost zesílení *světla* indukovanou emisí v rubínovém krystalu.

Nyní následoval intenzivní výzkum snažící se přesněji popsat složitý komplex mnoha různých fyzikálních procesů, které vznikají při působení laserového záření na hmotu a materii a způsob, jakým tuto ovlivňují.

Zesílené elektromagnetické záření tak teprve o něco později začalo nacházet svá nesčetná uplatnění v mnoha oblastech lidského působení: nejen ve výzkumu, ale i v medicíně, v běžném životě, a samozřejmě velmi hojně i v technické praxi, kde má laserová technika svou aplikaci téměř ve všech jejích oblastech (tváření, svařování, povlakování, dělení, spojování materiálu, senzorová technika, optika, vysoko precizní mechanika, atd.). Tento proces výzkumu samozřejmě ještě není zdaleka ukončen, a proto zůstává tato oblast zajímavým potenciálem nejen v teoretické oblasti detailnějšího porozumění všech efektů, ale i velkého množství možných praktických aplikací v širokém spektru oblastí. (Aby se při tomto procesu nezapomínalo právě na onu praktičnost, která hraje v procesu poznávání svoji tak zásadní roli, je na obr.č. 4.2. pro odlehčení ilustrovaná citace ze zdroje [4-2].)



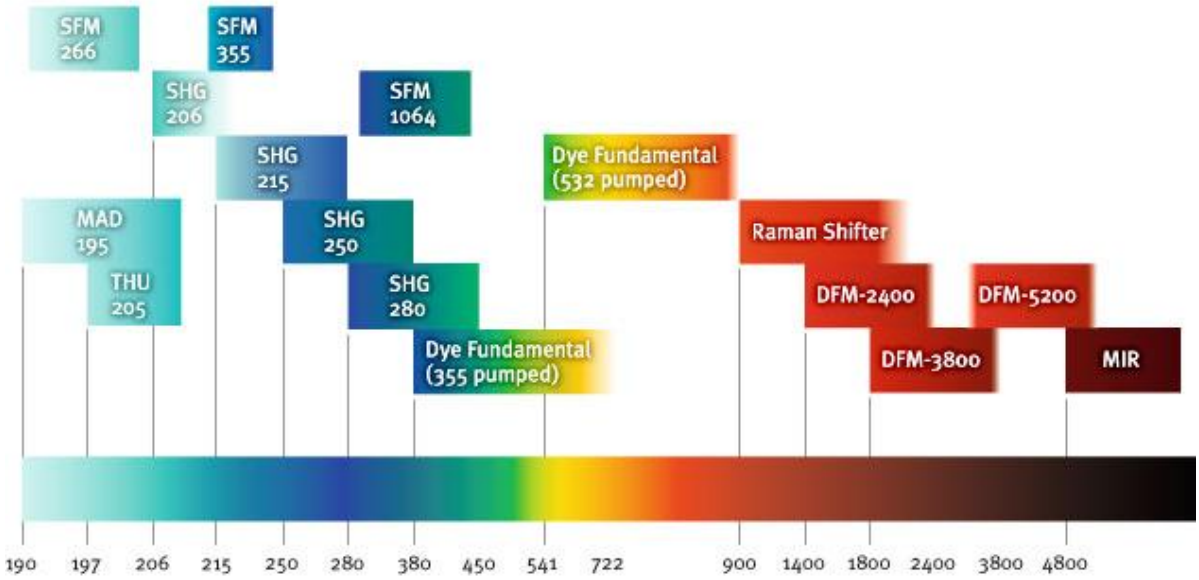
Obázek. č. 4.2.: „Možná až bys dokončil ta měření ohledně toho tvého 'nebezpečí – radiace (snad)' mohl bys mi pomoci s tím kolem...“[4-2]

S pomocí dnešních laserů je možné dosáhnout extrémně velkého množství vnášené energie a tím i teplot a tlaků. To je možné zejména díky vlastnostem laserového záření, které se od toho „klasického“ (například denní světlo či záře žárovky) v několika ohledech výrazně odlišují. Jedna z hlavních rozdílností tkví například v *koherentnosti*[23] (s tím souvisí i příhodná periodičnost záření), čímž je myšlena jednotnost fází vlnění – u laserového paprsku téměř úplná synchronizace vysílaných vln, dále se jedná o možnost *polarizovatelnosti* vlnění, z toho vyplývá i exaktní rovnoběžnost vysílaného paprsku, i ovlivňování jeho vlastností. Díky tomu, že záření se nachází ve velmi úzkém spektru vysílaných frekvencí, blíží se laser zdroji cíleného *monochromatického* světla.

[23] koherence ~ spojitost, souslednost časová a místní

Uvažujeme-li nyní pojem laser jako čistě strojní zařízení, můžeme souhrnně říci, že jej definujeme jako *zdroj a zesilovač* elektromagnetického záření. Jeho hlavním úkolem je tedy řízená emitace záření a jeho cílené zesilování probíhající v laserovém aktivním *médiu* – plynné, pevnolátkové či kapalné prostředí – s pomocí *rezonátoru*, který skrze optickou *pumpu* (nebo jiným způsobem) přivádí ze zdroje (například výbojka) energii a na základě principů termodynamiky a kvantové mechaniky excituje elektrony (jejich vybuzení do vyšších energetických hladin) až ke stavu takzvaného „inverzi obsazení". Sníží-li se nyní elektrony zpět na nižší energetickou úroveň, rozdíl energie bude vyzářen ve formě fotonů, tento proces nazýváme *emisí*. Pomocí přídavného optického zařízení (například zrcadla) je pak ještě možné stimulovat mezi dalšími elektrony k získání vhodně souhlasných frekvencí a fází navzájem a tím dále záření před vypuštěním zesílit. Rezonátor hraje svou roli určování frekvence záření, které bude zesilováno a vypuštěno a tím určuje tak konkrétně ovlivnitelné vlastnosti laserového záření. Dle konstrukce laserového zařízení je také možné určit, zda bude vysílat záření kontinuálně[24], či jednotlivé oddělené pulsy.

Exaktní definování žádaných vlastností je sice samo vztaženo na široké pole možností, ale pracovní možnosti daného laserového zařízení zůstávají omezeny. Jak můžeme však vidět na obr.č.4.3., kde je jako ilustrační příklad dle frekvenčního přechodu seřazené nabídky produktů firmy Sirah Lasertechnik, obsazují jednotlivá zařízení dnešní moderní techniky výrazně široký pás spektra známého elektromagnetického vlnění.



Obrázek .č.4.3.: doklad faktu, že dnešní laserová technika již pracuje v poměrně širokém spektru elektromagnetického záření [4/2]
(osa x představuje hodnoty pracovních frekvencí elektromagnetického záření)

4.1.1. Pevnolátkové lasery

Laserová zařízení, využívající jako aktivního média pro své výhodné optické vlastnosti (například transparentnost) prostředí tuhé materie krystalů dopovaných přídavky iontů, se nazývají *pevnolátkové* lasery.

[24] kontinuální lasery, či kontinuální laserový modus se často označuje písmeny *cw* – zkratka z anglického continuous wave

Nejčastěji jsou jako aktivní přídavky používány ionty náležící do jedné ze skupin přechodových elementů periodické tabulky, zejména vzácných zemin či přechodových kovů. Jako krystalová matrice slouží nejčastěji buďto oxidy (například Al_2O_3) či fluoridy ($YliF_4$ pojmenovávaný zkratkou YLF) [4-4].

Jako první byl pro sestavení laserového zařízení použit krystal rubínu, v jehož krystalové mřížce se pohybovaly laserově aktivní ionty chromu třetího řádu (Cr^{3+}). Rubínové lasery patří sice mezi ty nejznámější, nicméně provozní režim vyžaduje tak výrazné optické pumpování, že mohou pracovat pouze v pulzním modu. Naopak z hlediska optického pumpování nenáročným a dnes také jedním z nejrozšířenějších pulzních laserů vůbec je takzvaný Nd: YAG laser.

Pro pevnolátkové lasery je typický poměrně široký pás laserového přechodu (což jako následek nehomogenního pole krystalu souvisí s navzájem se překrývajícími, blízko sousedícími energetickými úrovněmi) [4-1]. Této vlastnosti využívají například výrazně titan-safírové lasery, umožňující vyvolávání extrémně krátkých impulsů v jednotkách femtosekund.

Dalším o něco novějším typem pevnolátkových laserů je takzvaný fiber[25] laser, jehož laserově aktivní médium tvoří skleněná optická vlákna o průměrech 3-10 [μm], která jsou dotována ionty erbia, ytterbia nebo neodymu a je opticky pumpován laserovými diodami. Výhodou přenosu optického přenosu (i vedení za hranicí laserového zařízení samotného) je samozřejmě flexibilita spojená s přenosem v porovnání s Nd:YAG[26] výrazně vyššího výkonu, což je využíváno zejména v oblastech opracovávání materiálu a medicíně.

Shrnutí některých vlastností dle odborného zdroje [4-2] a oblastí využití jednotlivých pevnolátkových laserů je uvedeno v tab.č.4. (tato tabulka je z daného zdroje uvedena bez překladu jednotlivých pojmů pro zachování autentičnosti odborných výrazů).

[25] *fiber* – anglický termín pro „vlákno“

[26] YAG – zkratka z anglického *Yttrium aluminium garnet* – českým ekvivalentem „yttrito – hlinitý granát“

Property		Types of solid-state lasers					
		Ruby	Nd:glass	Nd:YAG (CW)	Nd:YAG (pulsed)	Yb:fibre	Er:fibre
Wavelength (μm)		0.694	1.06	1.06	1.06	1.03–1.1	1.5–1.6
Standard beam operating mode	CW			•			
	Pulsed	•	•		•	•	•
	Q-switched			•			
Average output power (W)		10–20		0.04–800	0.04–400	0.01–20,000	0.01–500
Output stability (percentage variation)		1–5	1–5	1–5	1–5	1–2	1–2
Pulse energy (J/pulse)		0.3–100	0.15–100		0.01–100		
Repetition rate (pulses/s)		0.01–4	0.1–1		0.05–300	10^{10}	
Beam diameter (mm)							
Beam divergence (mrad)		0.2–10	3–10	2–18	0.3–10		
Wall plug efficiency (%)		0.1–0.5	1–5	0.1–2	0.1–2	12.5	
Price range ($)		15,000–70,000	8,000–110,000	3,000–90,000	3,500–110,000		
Most suitable applications	Cutting			•			
	Drilling	•	•	•	•		
	Part marking				•		
	Welding	•			•	•	•
	Cladding						
	Alloying			•	•		
	Microsoldering					•	•
	Heat treating			•			
	Cleaning				•		

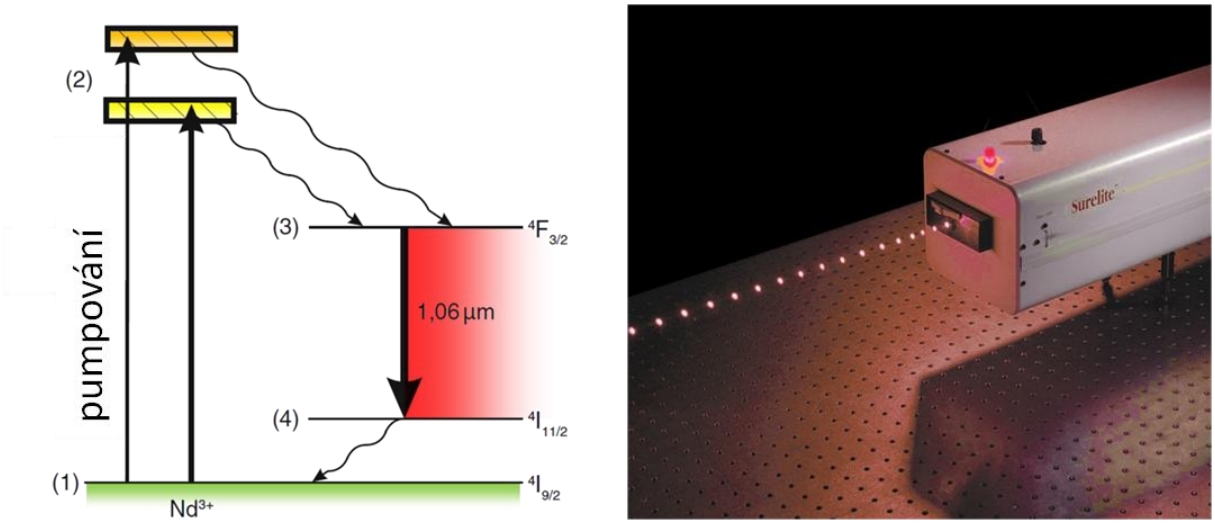
Tabulka č.4: shrnutí vybraných vlastností a aplikací jednotlivých pevnolátkových laserů: (zleva) rubínový, skleněný dopovaný neodymem, yttrium-hliníkový granát dopovaný neodymem v kontinuálním a pulzním modu, vláknový dopovaný ytterbiem a dopovaný erbiem [4-2]

Pro v dalších kapitolách popsané experimenty bylo použito laserové zařízení pevnolátkového *Nd YAG laseru*, které patřící k jednomu z nejužívanějších v mnoha laserových aplikacích nejen v technické praxi (řezání, vrtání, svařování, úprava povrchu, atd.), ale i medicíně a biologii. Označení Nd platí pro element neodym (čtvrtý prvek skupiny Lanthanoidů - kovů vzácných zemin, pořadové číslo 60), kterým je dopován pevný krystal použitý v tomto laserovém zařízení, přesněji řečeno jeho kation 3. řádu (proto úplné označení zní „Nd^{3+}: YAG“).

Tímto krystalem je uměle vytvořený yttrito-hlinitý granát [27] chemické značky $Y_3Al_5O_{12}$ tvořený kubickou krystalovou mřížkou a vyráběný pomocí takzvané Czochralského metody (také pojmenováno jako „tažení z taveniny“ – očkovací krystal je ponořen do taveniny žádaného prvku, která má teplotu na hranici tvorby nukleačních zárodků, a vysouván za pomalého soustavného otáčení do vzniku pravidelného válce dané délky tvořeného téměř dokonalým monokrystalem). Podobná velikost iontů yttria a neodymu umožňuje jejich vzájemnou náhradu v krystalové mřížce [4-4] a tím jsou zajištěny stejně dobré optické vlastnosti jako u rubínových laserů. Dříve byly pro optické pumpování využívány takzvané

bleskovky, dnes v těchto zařízeních najdeme nejčastěji speciální seskupení diod, díky kterým se dosahuje vyšších výkonů.

Vlnová délka výstupního paprsku YAG laserů se pohybuje v oblasti infračerveného záření (viz obr.č.4.4., kde jsou schematicky zaznamenány energetické hladiny, mezi kterými atomy v laserovém médiu přecházejí), je možné jej dalším optickým zařízením bohužel spojených se ztrátou na výkonu modulovat na vyšší harmonické funkce a je možné jej dle technologie buzení – výbojkou či diodou – vysílat jak kontinuálně i v podobě jednotlivých pulzů (pulzní modus u tohoto typu laseru pracuje na principu takzvaném Q-spínání).



Obrázek č.4.4.:
vlevo: schéma energetických hladin dnes téměř nejčastěji používaného pevnolátkového laseru – Nd:YAG laser – s vlnovou délkou 1064 [nm], který provozován v takzvaném „4úrovňovém systému“: Optickým pumpováním je obsazena energetická úroveň (2). Laserový přechod při 1,06 [µm] probíhá z úrovně (3) na úroveň (4). Laserově aktivní ionty Nd^{3+} v krystalu yttrium-hliníkového granátu (YAG) jsou nabuzeny z laserové hladiny (4) na vyšší, při pokojové teplotě neobsazený stav, který je ve velmi krátkém čase (přibližně 10^{-7} [s]) vyprázdněn.[4-1]
vpravo: laserové zařízení od firmy Continuum v pulzním módu [4/3]

4.2. Zařízení pump

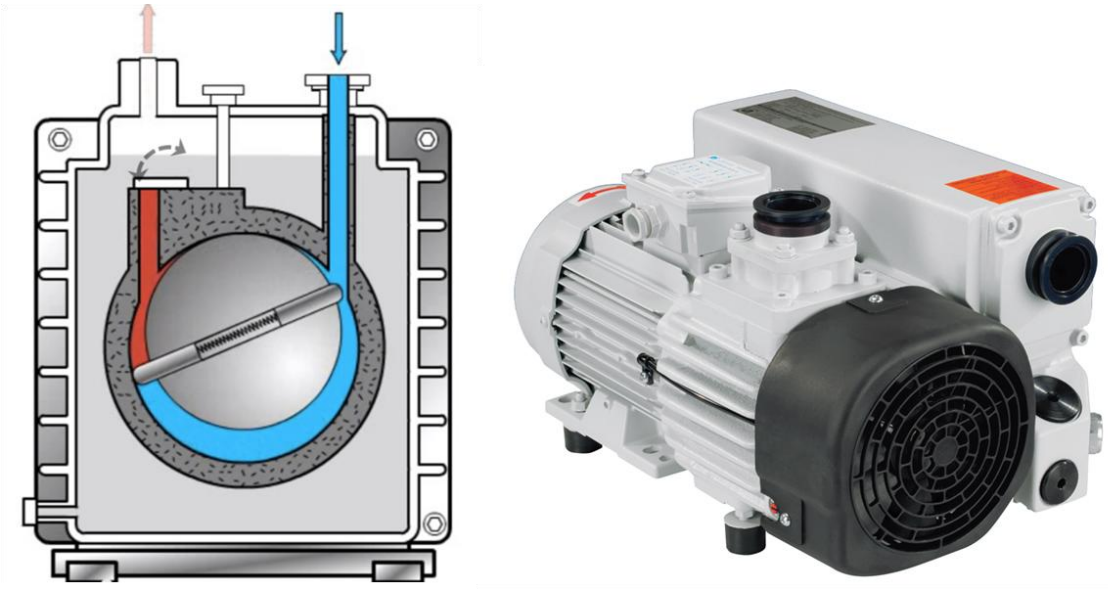
Pro účely vytvoření potřebných podmínek průběhu v dalších kapitolách popsaných experimentů bylo mimo jiné nutné zařízení, které vytvoří dostatečně vysoké vakuum v pokusném reaktoru. K tomuto účelu byl dle povahy experimentu použit jeden či dva navzájem se doplňující systémy vývěv pumpujících vzduch z reaktoru.

4.2.1. Rotační pumpa

Z mechanických vzduch čerpajících zařízení, též nazývanými jako vývěvy, schopných vytvořit v žádaném technickém či laboratorním prostoru podmínky jemného vakua v relativně krátkém čase je nejrozšířenější olejová *rotační pumpa*.

Tato funguje na principu stlačování čerpaného vzduchu lopatkami (např. 12-ti) umístěnými na vůči válcovému statoru excentricky uchyceném rotoru (princip znázorněn na obr.č.4.5) a sice v pohyblivých vedeních umožňujících jejich zasouvání do středu statoru. Zásadní roli v celém mechanismu hraje použitý olej, který plní nejen funkci těsnící, mazací (v místě dotyku statoru a rotoru) a chladící, ale má-li tento nevhodné vlastnosti, může do svého objemu pojímat i nasycené páry látek ze stlačeného vzduchu, zejména vodní páru [4-5] a ty tímto negativním způsobem vracet do odčerpávaného prostoru. Účinnost rotačních pump tedy

závisí především na kvalitě použitého oleje, jeho vlastnostech absorpce a také pokud možno nízkému tlaku jeho nasycených par, v opačném případě hrozí taktéž infikace čerpaného prostoru.



Obrázek č. 4.5:
vlevo: znázornění principu funkce rotační olejové vakuové pumpy – přiváděný vzduch (modrá barva) je stlačen kroužícími lopatkami, stlačen (červená barva) a poté tlakem se otevírající klapkou vypuštěn ven [4/4]
vpravo: rotační olejová vakuová pumpa značky - Leybold Sogevac SV40 [4/5]

4.2.2. Turbomolekulární pumpa

Molekulární, respektive turbomolekulární pumpa se svou konstrukcí a principem částečně skupině rotačních pump podobá, zároveň je ale důležité zmínit ty detaily, které jí propůjčují vlastnosti vytvořit v žádaném prostoru *vysoké vakuum*.

S ohledem na pojmenování těchto vývěv je odvoditelné, že při čerpání jsou zachycovány samotné molekuly vzduchu, které jsou dále strhávány nerovnostmi na povrchu lopatek a urychlovány proti stěně válcového statoru (čím vyšší molekulovou hmotností částice disponují, tím větší impuls síly je jim udělen a jsou snadněji odčerpány). Tyto rotující lopatky jsou konstrukčně rozmístěny ve vícero "patrech" nad sebou a navzájem odděleny statorovými plechy (příklad konstrukce turbomolekulární pumpy v řezu je znázorněn na obr.č.4.6). Celá soustava je vzhledem ke svým provozním podmínkám, kdy otáčky dosahují až 90 000 [1/min], což odpovídá 1500 [Hz] (pro dosažení vhodných kinematicko-energetických poměrů s pracovním médiem – molekulami vzduchu) a je tudíž vysoce náročná na kvalitu a provedení konstrukce, zejména co se týče vyvážení rotoru [5-2] a tedy i uložení hřídele, které je nejvhodnější provést pomocí bezkontaktní levitace v magnetickém poli. Jemnost a náchylnost konstrukce se neslučuje s podmínkami provozu v běžné atmosféře, kdy by rotujícím lopatkám vlivem tření o vzduch a vzniklou značnou disipativní energií hrozila destrukce. Z tohoto důvodu je jejich použití možné teprve po předchozím odčerpání žádaného prostoru jiným typem vývěvy, nejčastěji právě výše představenou rotační olejovou pumpou.

Obrázek č.4.6:
vlevo: fotografie průřezu turbomolekulární vakuové pumpy od firmy AVT SERICES [4/6]
vpravo: detail rotorových lopatek se speciálně strukturovaným povrchem (chemické leštění) [4/7]

4.3. CVD metody

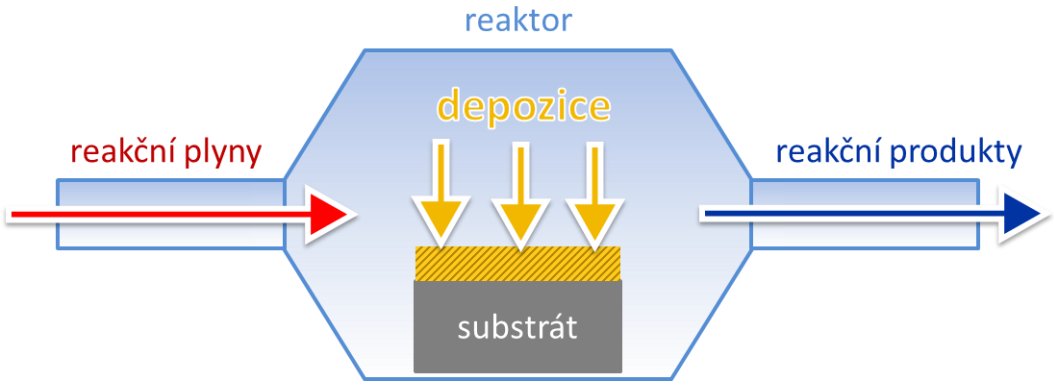
Zkratka CVD z anglického Chemical Vapour[28] Deposition označuje metody vytváření tenkých povlaků na substrátu s využitím chemických reakcí a procesů probíhajících zejména v plynné fázi. Dle podmínek během těchto procesů dále rozlišujeme například CVD za nízkého či atmosférického tlaku nebo vakua, přítomnosti plasmy či aerosolu, použití horkého drátu či organokovových prekurzorů, vytváření jednoatomových vrstev (označované jako ALD / ALE / ALCVD), ...

Na rozdíl od metod PVD[29], jako například napařování a reakční naprašování (v angličtině takzvaný „sputtering“) vedoucích k hromadění látky na pevném povrchu substrátu ve vrstvě atomů či molekul, kde se některý z výchozích materiály nachází v pevném stavu, při CVD procesu se oba prekurzory dostávají do kontaktu se substrátem v *plynné fázi* [4-6]. Základní schéma průběhu CVD metody je zobrazené na obr.č.4.7.

Výhodou této metody je nanášení vrstvy i na objekty poměrně komplikovaných tvarů a forem (například „zlaté“ povlaky TiC jsou jedním z nejoblíbenějších metod zvyšování pevnosti, otěruvzdornosti a životnosti obráběcích nástrojů, zlepšují také odolnost vůči oxidaci respektive korozi) a také široké možnosti kombinací materiálů – matrice versus povrch. Nanesené vrstvy dle charakteru chemických reakcí můžeme rozdělovat jako dielektrické, induktivní, pasivační, oxidační, atd. Jejich předností je vysoká míra „čistoty“ a rovnoměrnosti i na složitých tvarech substrátů a také značná možnost kontroly nad probíhajícím procesem povlakování (dle připravené směsi plynů, působících teplot a tlaků, atd.). Nevýhodou této metody oproti PVD je ovšem větší časová náročnost. [4-7]

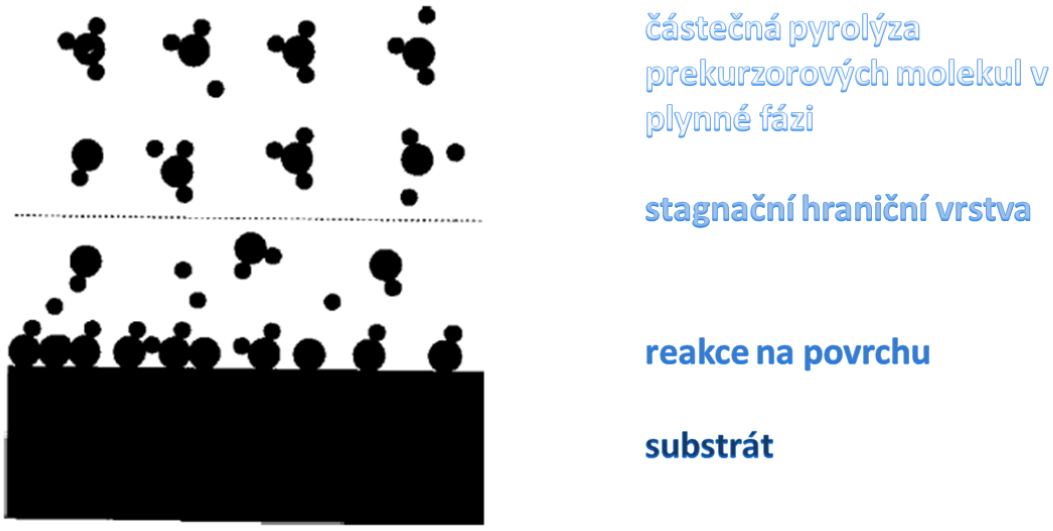
[28] Pozor, v odborné literatuře jsou používány dva způsoby zápisu tohoto anglického slova: *vapor* i *vapour* s prakticky identickým významem (~ pára, opar, vypařování)!

[29] PVD - *Physical vapour deposition*



Obrázek č.4.7: základní schéma obecného průběhu CVD metody, při které se chemických reakcí účastní deponované materiály v plynné formě [4-7]

Reakce může být dále podporována nejenom termálně ale také vysoko-frekvenční radiací (například UV) či plasmou (takové metody jsou označované jako PECV) a díky všem působím faktorům je nutno říci, že se jedná se o extrémně komplexní a rozvinutou sérii reakcí (plynných fází a povrchu). Ve zjednodušeném schématku na obr.č.4.8 jsou tyto probíhající reakce molekul prekurzorů a povrchu substrát spolu s jejich důsledkem na tvorbu jednotlivých zón v prostorovém odstup od substrátu.



Obrázek č.4.8: zjednodušené schéma chemických reakcí a jejich důsledku tvorby jednotlivých zón v prostorovém odstupu od substrátu [4/8]

Metoda za použití organokovových prekurzorů, nebo přesněji řečeno sloučeniny obsahující přímou vazbu kov-uhlík (σ nebo π, například alkyly a karbonyly kovů) či vazbu kov-kyslík a kov-dusík, se nazývá zkratkou MOCVD[30] [4-6].

4.3.1. LCVD metody

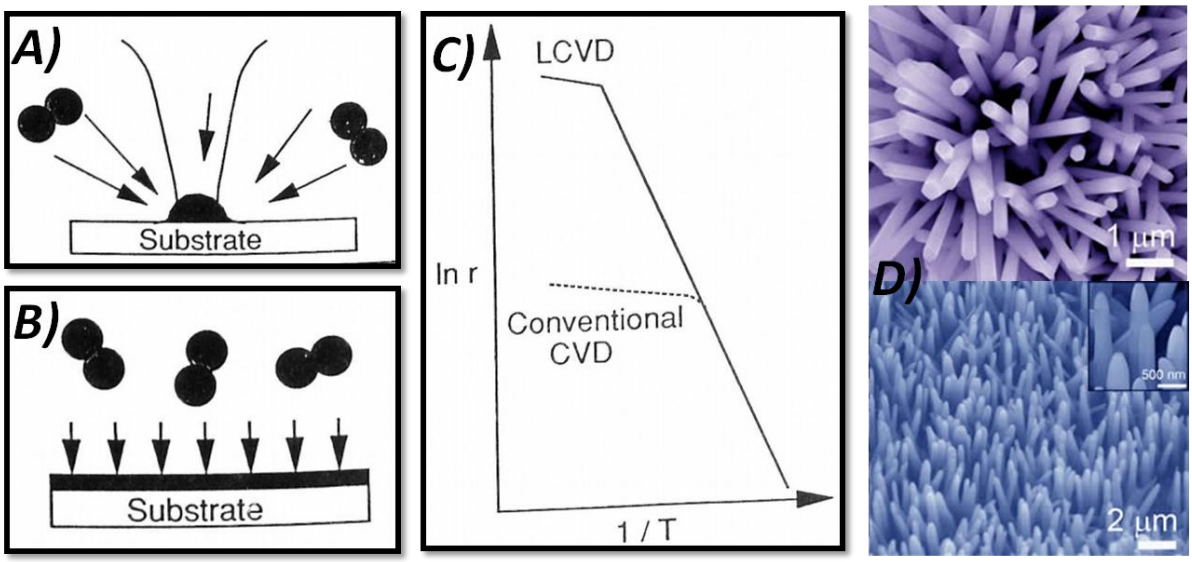
Jak zmíněno, použitím laserového zařízení jako lokálního zdroje do procesu vnášeného tepla je specifikována oblast metod nazývaných LCVD[31]. Podle průběh reakce či také charakter použití mohou být tyto metody rozděleny jako termální či fotolytické [4-7]

[30] MOCVD - *Metal-organic chemical vapour deposition* – chemické povlakování za rozkladu organokovů

[31] LCVD – *Laser (assisted) Chemical Vapor Deposition* – chemické povlakování za použití laserové technologie

(stručně řečeno: zda je laserové záření použito ke vnášení tepla do obecně, či k cílenému vyvolání fotoluminiscencích efektů na přítomnou plynnou atmosféru – v takovém případě je směr laserového záření většinou paralelně se substrátem).

LCVD se odlišují v tom, že na rozdíl od „klasických" CVD nejsou vždy proveditelné za stejných podmínek (jsou tedy jejich „podmnožinou"). Vyžadují totiž mnohem vyšší míru depozice [4-7], jinak řečeno větší množství přenesené hmoty soustředěné v místě fokusace paprsku (viz obr.č.4.9). Naproti tomu z hlediska teploty a složení plynů se jedná o většinou stejné podmínky jako u CVD.



Obrázek č.4.9:
A) naznačení přenosu hmoty u metody LCVD (~ místu fokusace laserového paprsk)
B) naznačení přenosu hmoty u"klasické" metody CVD [4-7]
*C) funkční závislost logaritmu stupně depozice (*ln r*) a invertované teploty* 1/T*; skica „přechodu" od řízení přenosu reakce na povrchu k řízení přenosu hmoty (v originále: „sketch of the transition from surface reaction control to mass transport control „)[4-7]*
D) využití laserového záření při vytváření nanostrukturovaného povrchu ZnO [4/9]

4.4. Vyhodnocovací metody

4.4.1. Konfokální mikroskopie

Pro kompenzování některých nedostatků světelné mikroskopie – zejména rozlišení – byla v polovině 20. stolení začala být tato rozvíjena o technologii mikroskopie *konfokální*[32] , která na rozdíl od klasické neosvěcuje celý sledovaný vzorek, nýbrž v každém časovém úseku pouze jeho malou část (pouze o velikosti světelné skvrny). Toto osvětlování rastruje část po části postupně celý vzorek, v mikroskopu tedy nevzniká v žádném okamžiku kompletní obraz, nýbrž je zpětně konstruován z jednotlivých informací získaných skrze reflektovanou intensitu světla či jeho fluorescencí[33]. Průchodu paprsků detekovaného světla je vystavena světelná clona, která propouští zaostřenou oblast a blokuje světlo přicházející z ostatních úrovní. Tak se na detektor dostává informace pouze o úzké oblasti kolem zaostřeného místa a vznikají tak snímky se žádaným vysokým *kontrastem*. Nutná úroveň výpočetní techniky pro toto

[32] konfokální – z anglického konfokal či *confocal* ~ „mít stejné ohnisko"

[33] *fluorescence* – samovolná produkce světla materiálem, který byl krátce předtím aktivován elektromagnetickým vlněním

zpracování umožnila širší uplatnění těchto mikroskopů teprve v 80. letech. Výsledný trojrozměrný efekt pořízených snímků je vhodný pro přesné analýzy povrchů z hlediska geometrie a morfologie obecně.

Nejčastěji používaným typem konfokálního mikroskopu je *rastrovací* konfokální mikroskop[34] využívající fokusovaného laserového paprsku k bodovému snímání vzorku. Existují ale formy mikroskopů snímajících čárově, čímž se dosahuje vyšší rychlosti snímání. Další poměrně rozšířená varianta používá takzvanou Nipkowův kotouč, na němž jsou spirálovitě uspořádané malé otvory, které při rotaci kotouče dovolují snímat vždy právě jeden řádek žádaného obrazu a umožňují jeho kvalitní přenos.

Parametry v této práci používaného světelného a konfokálního mikroskopu jsou uvedeny v tabulce č.5.

	jednotky	hodnoty
Zařízení světelného a konfokálního mikroskopu **OLYMPUS**:		
Rozlišení	[μm]	0,12
Celkové zvětšení	-	120x-14400x
Zorné pole	[μm]	2560x2560- 21x21
Maximální výška vzorku	[mm]	100
Maximální hmotnost vzorku	[kg]	10
Motorizovaný x-y křížový stolek	[mm]	150x100

Tabulka č.5: shrnutí nejzákladnějších parametrů a vybavení v uvedené práci použitého zařízení světelného a konfokálního mikroskopu značky Olympus

4.4.2. SEM a EDX

Rastrovací elektronový mikroskop označovaný anglickou zkratkou SEM[35] využívající *interakce elektronů* se sledovaným objektem a jejich hlavní předností je značnou hloubka ostrosti pořízených snímků a vysoké rozlišení, jsou tedy s oblibou využívány k pozorování ploch a povrchů objektů. První vysokorozlišovací rastrovací elektronový mikroskop s rozlišením 10 [nm] v řádkovém směru byl sestaven ve třicátých letech 20. století.

Principem fungování tohoto typu mikroskopu je emitace elektronů na rozžhavené katodě (nejčastěji wolframový drát či krystal boridu lantanového) a jejich urychlení v elektrickém poli o napětí mezi 8-30 [kV]. (Pro zlepšení kvality pořízených snímků se u dražších přístrojů dále využívá technika takzvané emise pole – anglicky „Field electron emission“ – pro přesnější řízení rychlosti elektronů.) Pozorovaný povrch je postupně rastrován velmi úzkým svazkem elektronů, proto je nutné provádět celý proces za podmínek vysokého vakua, kdy nehrozí kolizi s částicemi vzduchu. Elektronový paprsek je fokusován elektromagnetem na bod objektu a dle jeho reakce s povrchem je výsledný signál dále vyhodnocen. Vedle silného odraženého proudu primárních elektronů (pocházejících přímo z katody) je nejdůležitějším zdrojem informací o pozorovaném objektu detekce sekundární elektronů, které se nějakým způsobem navzájem ovlivňovali (/interagovali) s atomy jeho

[34] CLSM či LSCM - *confocal laser scanning microscope* – „konfokální mikroskop snímající laserem“

[35] SEM - *scanning electron microscope* - “elektrony snímající mikroskop”

povrchu. Jejich relativně nízká energie v řádu jednotek elektronvoltů je zachycována částicovým ET-detektorem[36]. Na základě tak malé hodnotě energie pocházejí tyto elektrony jen z několika „nejvrchnějších“ nanometrů povrchu sledovaného objektu a tak vytvářejí jeho topografický obraz (závisející na více parametrech, než klasický světelný snímek – například na orientaci jednotlivých plošek, hranách, efektu odstínění, daném materiálu objektu, jeho chemických vazbách, atomovém čísle, elektrické vodivosti, atd..).

Pro pořízení takzvaného materiálového kontrastního obrazu jsou pak využívány zpětně rozptýlené elektron [37] o typických energetických hodnotách odpovídajících středním atomovým číslům materiálu. Pro charakterizování chemického složení na velmi malém povrchu je vhodnější další detekování rentgenového záření, vznikající vyražení blízko jádra nacházejícího se elektronu atomu ozářeného detekujícími elektrony. Vzniklá mezera v orbitalu je okamžitě doplněna elektronem z vyšší energetické hladiny a přebývající energie je uvolněna ve formě kvanta rentgenového záření a její hodnota je typická pro daný atom tedy i daný prvek. Tato metoda, která energii tohoto záření vyhodnocuje, se označuje zkratkou *EDX*[38], volně přeloženo jako energeticky disperzivní analýza rentgenového záření. (Dále je možné vyhodnocovat též vlnovou délku rentgenového záření, pak se metoda nazývá WDX[39] a je využívána především v mikrosondách.)

V této práci byl při vyhodnocování použit:

Elektronový mikroskop **Quanta 200** od firmy FEI s energiovým analyzátorem (EDS) od firmy EDAX k určování prvkového složení

4.4.3. Ramanova spektroskopie

Mezi analytické metody využívající efekty interakce elektromagnetického záření s materií, v tomto případě zejména rozptyl světla na pevné látce (takzvaný Ramanův jev), se řadí i *Ramanova spektroskopie* (dle indického fyzika C. V. Ramana) využívaná zejména ke zkoumání materiálových vlastností (například polovodičů či pigmentů) na základě identifikace jednotlivých chemických vazeb.

Nutnou podmínkou pro použití Ramanovy spektroskopie u molekul je schopnost změny polarizovatelnosti při jejich rotaci či vibraci. Zkoumaný materiál je ozářen monochromatickým světlem, nejčastěji laserovým paprskem. Kromě záření, které transmituje či je povrchem absorbováno, je jeho část rozptýlena buďto se stejnou frekvencí jako vysílané záření (pak se mluví o takzvaném Rayleigho rozptylu), nebo až po interakci s ozářeným atomem a díky tomu se změněnou frekvencí, respektive posunutým vlněním, taktéž se mluví o neelastickém rozptylu. Energetická změna těchto rozptýlených fotonů (někdy nazývaných dle změny Stokesovy či anti-Stokesovy fotony) a změna jejich spektra – frekvence a intensita – a polarizace rozptýleného světla se dají určit krystalové vlastnosti a chemické složení a je dokonce možné zkoumat i biochemické systémy.

[36] ET-detektor – z anglického *Everhart-Thornley-Detektor*

[37] BSE – zkratka z anglického *backscattered electrons* – zpětně rozptýlené elektrony

[38] EDX – zkratka z anglického *energy dispersive X-ray analysis*

[39] WDX - zkratka z anglického *wavelength dispersive X-ray analysis*

Obecně je výsledná analýza *chemického složení* prováděna na výstupním záznamu intenzit Ramanovo spektra. Výrazné zvýšení intenzity – nápadné vrcholky/špičky v grafu této funkce – jsou nazývány anglickým termínem „peak“ a označují dané pásy energetických vlastností typických pro danou látku (respektive chemickou vazbu, kterou je tvořena).

Parametry zařízení, pomocí kterého byli pořízeny v této práci použitého výsledky, jsou shrnuty v tabulce č. 6.

	jednotky	**hodnoty**
Ramanův spektrometr **DXR Raman microscope**:		
Rozsah měření	[cm^{-1}]	50 - 3000
Excitační laser – vlnová délka	[nm]	532
– výkon	[mW]	1
Velikost spotu dle zvětšení	[μm]	Ø 2,1 pro zvětš. 10x Ø 1,1 pro zvětš. 50x Ø 0,7 pro zvětš. 100x

Tabulka č.6: shrnutí nejzákladnějších parametrů vybavení použitého pro zhotovení analýz chemického složení v této práci

Pro konkrétní potřeby této práce byla na základě zdrojů [R1- R9] a převzatého zdroje [R10] vytvořena tabulka č.7, ve které jsou shrnuty popsané peakové hodnoty relevantních sloučenin a struktur, jejichž vznik lze během řady experimentů laserové pulzní ablace očekávat:

PEAK – hodnota [cm-1]	**Chemicko-fázová struktura**	**Zdroj**
(2,8-3,3)	α-PbO / β-PbO	[R3]
(81)	α -PbO	[R3]
(87,5)	β -PbO	[R3]
122	Pb_3O_4 – „Red lead“	[R3]
143 *[~ vibracím Pb-atomů]*	β -PbO	[R3]
145,5 *[~ vibracím Pb-atomů]*	α -PbO	[R3]
(149)	Pb_3O_4 – „Red lead“	[R3]
(168)	$2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ – „White lead“	[R3]
(223)	Pb_3O_4 – „Red lead“	[R3]
(290) *[dobře rozlišitelný při analýze směsi PbO]*	β -PbO	[R3]
(300)	$2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ – „White lead“	[R3]
(313)	Pb_3O_4 – „Red lead“	[R3]
(337) *[dobře rozlišitelný při analýze směsi PbO]*	α -PbO	[R3]
(340)	Pb_3O_4 – „Red lead“	[R3]
(345)	β -PbO	[R3]
370	Al_2O_3	[R2]
377	Al_2O_3 (1250°C)	[R2]
378	Al_2O_3	[R10]
(390)	β -PbO/red lead	[R3]
415,6	Al_2O_3 (1250°C)	[R2]
(416)	$2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ – „White lead“	[R3]
418	Al_2O_3	[R2]

430	Al_2O_3 (1250°C)	[R2]
432	Al_2O_3	[R2]
451	Al_2O_3	[R2]
(480)	Pb_3O_4 – „Red lead“	[R3]
548	Pb_3O_4 – „Red lead“	[R3]
578	Al_2O_3	[R10]
640	Al_2O_3 (1250°C)	[R2]
645	Al_2O_3	[R2]
(681)	$2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ – „White lead“	[R3]
751	Al_2O_3	[R10]
871	Al_2O_3 (1250°C)	[R2]
992	Al_2O_3 (1250°C)	[R2]
1020	Al_2O_3 (1250°C)	[R2]
1050	$2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ – „White lead“	[R3]
1060	T-pás uhlíku	[R5]
1097	Al_2O_3 (1250°C)	[R2]
1150	Nanokrystalické fáze diamantu	[R1]
1330	D-pás uhlíku – vazba C-H **	[R1]
1332	Diamant	[R1]
1340-1345	α -helické molekuly (proteiny)	[R6]
1350	D-pás uhlíku (disordered) D-pás uhlíku ***	[R1] [R5]
1360	D-pás uhlíku (tvořené pouze sp^2 orbitaly, řetězová struktura)	[R5]
(1375)	$2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ – „White lead“	[R3]
1450	Nanokrystalický diamant *	[R5]
1500	Neuspořádaný sp^3 uhlík	[R1]
1560	G-pás uhlíku (tvořené pouze sp^2 orbitaly, řetězová či cyklická struktury)	[R5]
1580	G-pás uhlíku (crystalline grafit)	[R1]
max 1600	G-pás uhlíku – sp^2 orbitaly pouze v cyklické struktuře	[R5]
nejvíce 1630	G-pás uhlíku – sp^2 orbitaly pouze v řetězové struktuře	[R5]
(2100-2200)	směs vazeb sp^3C-H_2 a sp^3C-H	[R5]
2440	„non-planar“ grafit	[R9]
2600	G‘-pás uhlíku	[R7]
2850	CH_2 - vazba	[R4]
2920	směs vazeb sp^3C-H_2 a sp^3C-H	[R5]
2935	CH_3 - vazba	[R4]

Tabulka č.7: záznam relevantních peakových hodnot Ramanovy spektroskopie

Poznámka: peakové hodnoty v závorkách označují menší intenzitu pásu

bližší popis jednotlivých struktur:

- α-PbO – tetragonální fáze oxidu olovnatého, nazývaná „klejt“ [4-x] či „červená forma“ (dle své barvy), stabilní za pokojové teploty až do 489°C [R2] (polymorfická přeměna[40])

[40] *polymorfie* sloučenin je obdobou *alotropie* prvků – možnost existence chemického elementu v pevné fázi ve více formách krystalové mřížky v závislosti na teplotě prostředí, alotropická / polymorfická přeměna ~ transformace

- β-PbO – ortorombická fáze oxidu olovnatého, nazývaná „masikot“ [4-9] či „žlutá forma“ (dle své barvy), stabilní při teplotě nad 489°C [R2]
- Pb_3O_4 – „red lead“ - tetraoxid diolovnato-olovičitý, nazýván „suřík“ [4-9], užívaný jako pigment a přísada korozivzdorných nátěrů
- $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ – „white lead“ - dihydrát uhličitanu olovnatého, hojně užívaný bílý pigment
- Al_2O_3 – oxid hlinitý, obvykle nazývaný dle svého v přírodě se vyskytujícího nerostu jako korund, meziprodukt výroby hliníku, polymorfická přeměna z γ-Al_2O_3 na α- Al_2O_3
- Al_2O_3 – oxid hlinitý zahřívaný na teplotu 1250°C
- „D-pás uhlíku“ – neuspořádaná forma uhlíku
- „G-pás uhlíku“ – krystalová forma uhlíku
- „G‘-pás uhlíku“ – efekt vzniklý interakce sekundárních fotonů a phononů[41][R7]
- „T-pás uhlíku“ – forma uhlíku viditelný při excitaci v UV záření – zviditelnění vibrace sp^3 orbitalů [R5]
- „sp^3 uhlík“ – neuspořádaná forma uhlíku s hybridizovanými orbitaly
- „non-planar“ grafit – prostorové struktury síťoví grafitu uspořádaného sp^2 vazbami do tvaru navzájem navazujících šestiúhelníků (jednoatomová vrstva takové struktury je nazývána grafenem, v anglickém ekvivalentu „graphen“) [4-10]
- * směs sp^2 CH aromatických a sp^3 CH_3 asymetrických či sp^3 CH_2 vazeb „nůžkového“ typu, neviditelné v UV[42] oblasti
- ** neuspořádaná forma uhlíku ve směsi s C-H vazbou, viditelná v F TIR[43] metodou
- *** D-pás uhlíku tvořený pouze shluky aromatických šestinásobnými cykly sp^2 orbitalů či nedisperzivními přídavky v amorfní fázi sp^2 orbitalů podobajících se cyklické struktuře

[41] *phonon* – „kvazičástice“ – teoretická částice fyziky pevných těles popisující kmitání krystalové mřížky (jeho přenos, z toho vyplývá i přenos zvuku v krystalech)

[42] UV – z anglického výrazu *ultraviolet* – ultrafialová oblast záření v rozmezí 380 až 10 [nm] vlnové délky

[43] F TIR – z anglického výrazu *Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy* – Fouriérova transformovaná infračervená spektroskopie

5. Experimenty laserové ablace

Z předchozí teoretické části by měly plynout všechny nutné podklady ohledně homotektické soustava tvořená prvky hliníkem a olovem. Byly také představeny výsledky známých výzkumů ohledně tohoto tématu, co se týče chování a vlastností tak i možností jeho přípravy. Jelikož je tedy tato soustava je v kapalném stavu díky svým vlastnostem značně nehomogenní, motivací provedených experimentů tedy bude tedy její vytvoření během skupenství *plynného* a dále bude vzniklá soustava popsána a vyhodnocena v předchozí kapitole představenými analytickými metodami za účelem potvrzení vzniku homogenní slitiny Al-Pb či vyloučení úspěchu tohoto záměru.

Hlavní experimentální téma této práce je aplikace laserové technologie jako zdroje značného množství vnášené *energie* (viz kapitola 4.2.) se záměrem vytvoření podmínek umožňujících proběhnutí reakcí štěpení, mísení, depozice atd. Při těchto experimentech připadají v úvahu (jako proměnné experimentu) tyto faktory:

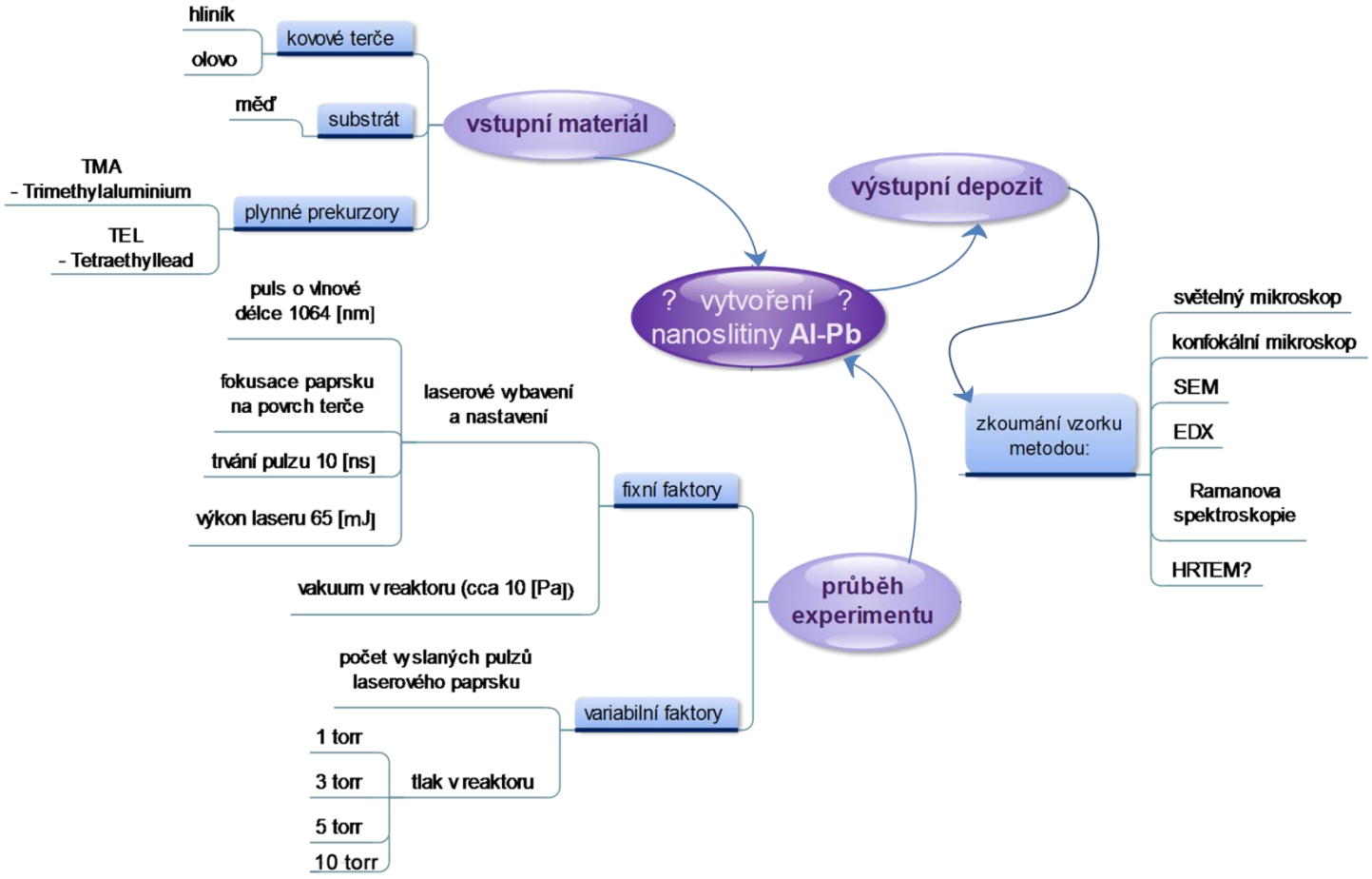
- typ (a případně měnné parametry) použitého laseru
- stav, respektive skupenství jednotlivých komponent
- podmínky samotného experimentu

Pozn.: Experimentální textová část této práce je dělená dle použitých metod a skupin vzorků. Nejprve bude vždy popsána ohledně svého principu a technický detailů relevantních pro daný experiment. Poté budou analytickým způsobem představeny výsledky od makro- k mikroskopickým snímkům a následně výsledky analytických metod zabývajících se chemickým složením a vazbami vzniklých sloučenin.

5.1. Popis experimentu laserové ablace

Pro shrnutí zvážených vstupních a výstupních složek a faktorů experimentu byla v první řadě vytvořena takzvaná myšlenková mapa[44] zobrazená na obr.č.5.1, z které je i zřejmé, které z *faktorů* je jsou při provádění experimentů ovlivnitelné či žádaně měnitelné, a které budou naopak stanoveny jako nutné kontinuální podmínky.

[44] převzato z anglického ekvivalentu zvaného *mind map*



Obrázek č.5.1.: Mind Map pro návrh experimentu za použití laserové technologie

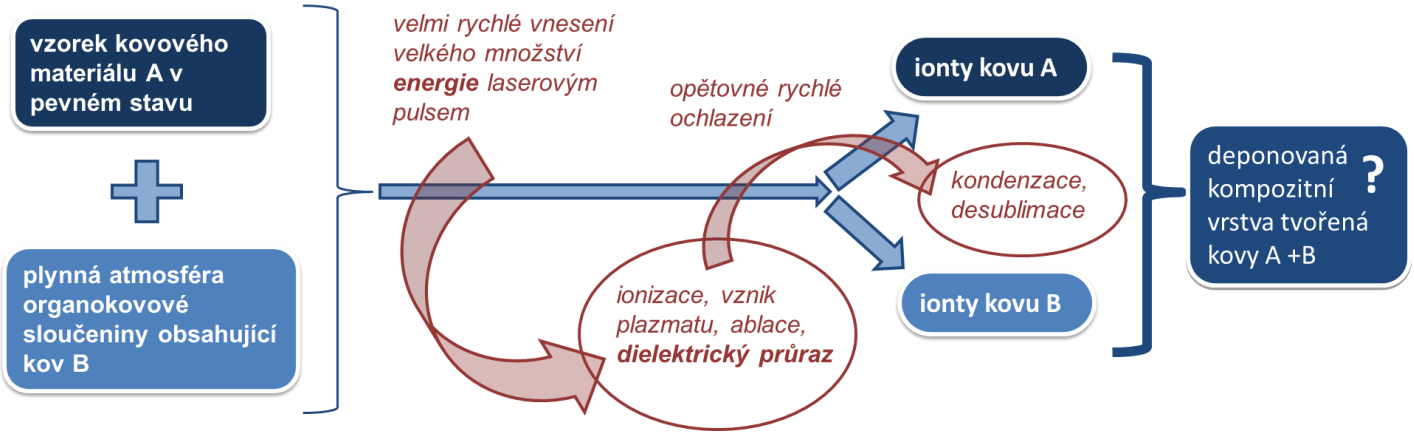
Fixním parametrem je samozřejmě laserové vybavení, blíže popsané v kapitole 4.1.1., a zvolené vstupní materiály v daných skupenstvích (kapitola 1.). Zmiňme na tomto místě ještě krátce, že jako substrátový materiál byla zvolena měď, která by neměla svými chemickými a fyzikálními vlastnostmi reakci žádným způsobem výrazně ovlivňovat a zároveň je vhodná pro mnohé vyhodnocování struktury a chemického složení (např. metodou SEM a EDX) díky své velmi dobré elektrické vodivosti.

Naopak uváženíhodné během stanovení matrice experimentů je například počet vyslaných pulzů laserového paprsku a tomu i přímo úměrně odpovídající množství do reakce vnášené energie, kdy se rámcově jedná o měřítko desítek až stovek vyslaných pulzů (50, 100 či 150 pulzů), a dále pak skrze tlak plynu vyjádřené „množství“ k reakci připuštěného organokovového prekurzoru a tedy i množství žádaného kovového elementu – v této práci bude tento faktor vyjádřen jako tlak prekurzoru udávaný v jednotkách Torry[45], přičemž platí pro tuto jednotku přepočet:
1 Torr ≈ 133,322 Pa
1 Torr ≈ 1,333 mbar

[45] Torricelliho jednotka tlaku vyjádřená v milimetrech rtuťového sloupce (mm Hg)

(1 Torr ≈ 0,001 bar)
(1 Torr ≈ 2,785 pound-force per sq. foot[46])

Jako další krok následuje úkol týkající se odhadu očekávaného průběhu samotného experimentu, k jehož vyjádření slouží na obr.č.5.2 schematický popsaný záznam pokusu, žádané procesy a děje.



Obrázek 5.2.: schematicko-procesní popis průběhu experimentu laserové ablace

Z výše uvedeného schématu mimo jiné tedy vyplývá, že jeden ze vstupních materiálů – olovo či hliník – bude v reakci použit jako *pevný* kovový vzorek nazývaný terčík zatímco druhý je přiveden v podobě *výparů* představených organokovových sloučenin – TMA či TEL – jako prekurzor.

Proces samotného experimentu by v časovém měřítku za sebou řazených událostí měl probíhat takto:

Z laserového zařízení vystupuje po velmi krátký časový úsek (v měřítku nanosekund) fokusovaný (koncentrovaný/soustředěný/zaměřený) laserový paprsek. Tento vstupuje do reaktoru, ve kterém bylo pomocí rotační vzduchové pumpy (blíže popsána v kapitole 4.2.1.) vytvořeno vakuum o tlaku hodnoty nižší než 10 Pascalů – toto pásmo technického vakua je označováno jako *„jemné“ vakuum* (blízko své hranici s „vysokým“ vakuem) a pohybuje se v měřítku jednotek až stovek Pascalů, znemožňujícím běžné chemické reakce ale zároveň umožňujícím vysokou střední volnou dráhu tedy i pohyb ionizovaných částic a existenci některých výbojů (například plazmatu). Do tohoto prostředí byla dále před začátkem experimentu přivedena atmosféra daného organokovového prekurzoru o definovaném tlaku.

Paprsek laserového záření se svojí největší intenzitou, která je zajištěna danou konkrétní fokusační vzdáleností „výstup paprsku ↔ místo dopadu“, pak dále dopadá na povrch cestě paprsku napříč nastavenému povrchu pevného kovového terčíku.

Na tomto místě dopadu a fokusace paprsku dochází díky velkému množství přenesené energie, velmi vysoké rychlosti tohoto procesu a daném prostředí k jevu zvanému *dielektrický průraz* (anglickým termínem LIDB[47]), během nějž dochází hned k několika různým jevům paralelně. Především se zprostředkováním prudkého energetického přenosu vytváří

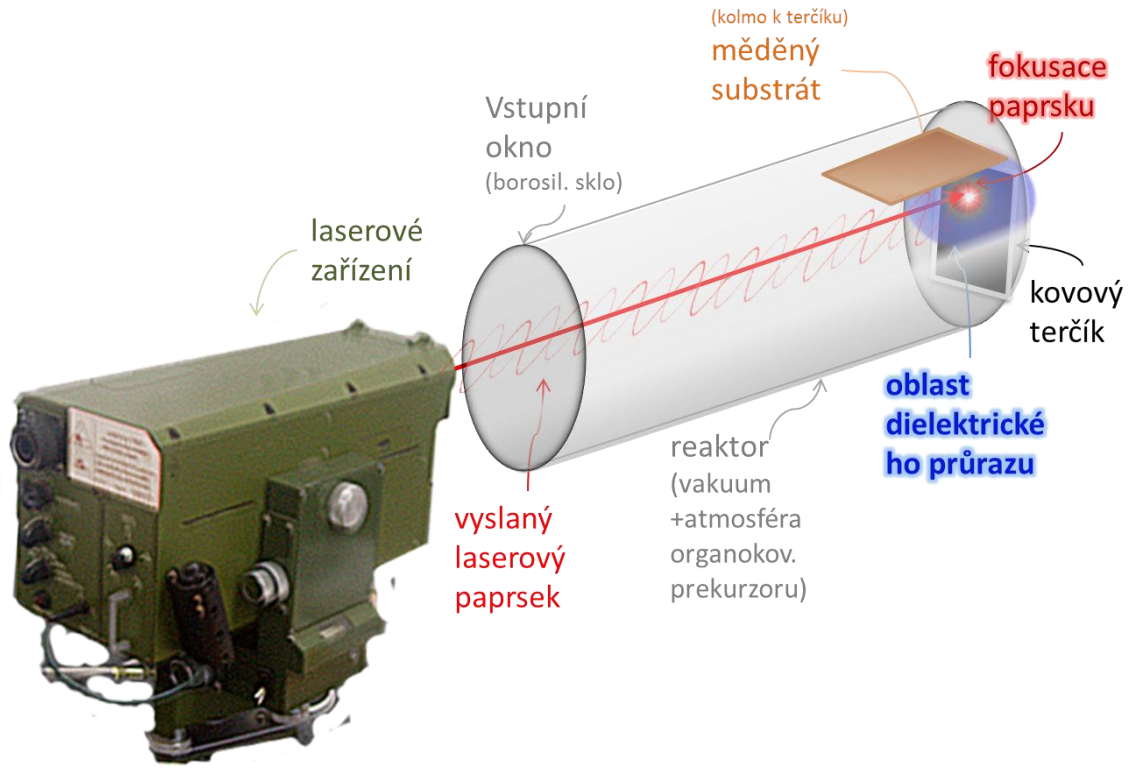
[46] *pound force per square* – anglosaská jednotka tlaku, výraz pro „síla libry na čtvereční...“ - *foot* ~ stopa / / *inch* ~ palec

[47] LIDB – zkratka z anglického *L*aser-*I*nduced *D*ielectric *B*reakdown

plasmatické[48] skupenství účastněných komponent, přičemž se jedná nejen o ionizované částice v reaktoru zbývajícího vzduchu, ale jelikož dochází zároveň také k rozkladu a štěpení prekurzoru, vytváří se z organokovové atmosféry plasma příslušných kovových iontů a jako vedlejší produkt prekurzoru taktéž částice uhlíku. I vzorek pevného kovu samozřejmě vlivem energie laserového paprsku mění svoje skupenství a z terčíku ablaují[49] kovové částice druhé z komponent žádané sloučeniny.

Díky extrémně krátkému času laserového pulzu je celá plasmaticko-plynná směs extrémně rychle opět ochlazena a kondenzuje (/desublimuje) dle podmínek v bezprostředním okolí místa dielektrického průrazu, v našem případě je tímto jevem zajištěna žádaná *depozice* připraveného vhodně umístěného substrátu – svojí ploškou paralelně se směrem laserového paprsku, tedy kolmo k terčíku a sice v orientaci nad ním (rozptýlené plasmatické „páry“ se v daném prostředí budou koncentrovat především směru vzhůru nad místo svého vzniku) s co možná nejmenším odstupem (v ideálním případě přímý kolmý kontakt obou kovů), čím kratší vzdálenost totiž částice v reaktoru musí urazit, tím je nižší pravděpodobnost, že se po své vzájemné reakci těsně po štěpení (a snad i sloučení) znovu ovlivní či dekomponují.

Pro znázornění praktického provedení experimentu slouží ilustrační schéma na obr.č.5.3, které vedle prostorového uspořádání laboratorního vybavení naznačuje i oblast, ve které se budou odehrávat žádané reakce laserové ablace.



Obrázek č.5.3: ilustrační schéma prostorového uspořádání experimentu laserové ablace

S ohledem na výslednou morfologii očekáváme vznik *vícefázové struktury* (směs amorfní a krystalické fáze) deponované v podobě tenké vrstvy na substrátu měděné destičky.

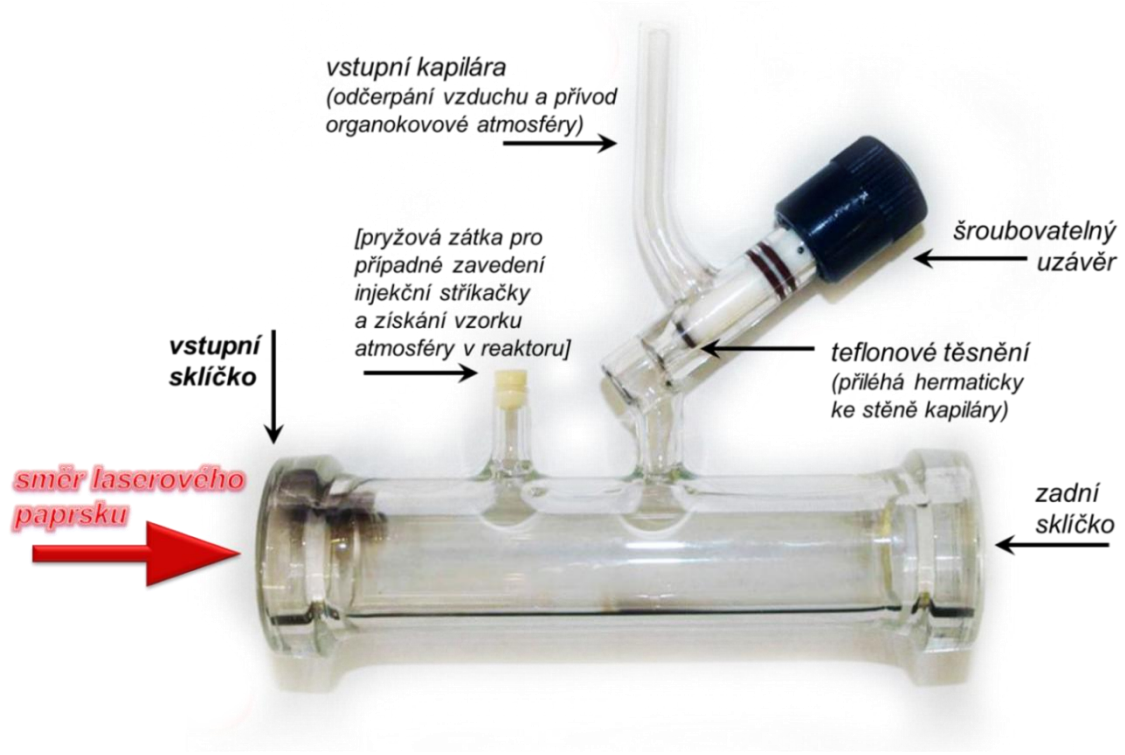
[48] plasma – vysokoenergetický stav hmoty ve formě elektricky nabitých atomů, molekul a částic

[49] ablace – v oboru laserového zpracování kovů se jedná o odpařování hmoty odtavováním, jinak řečeno sublimaci

Tato struktura by měla být tvořena elementy hliníku, olova a pravděpodobně i uhlíku, přičemž je-li zdůrazněno rozměrové hledisko, mělo by se patrně jednat o krystalické *nano*částice v amorfní matrici.

5.2. Technické vybavení a podmínky experimentu laserové ablace

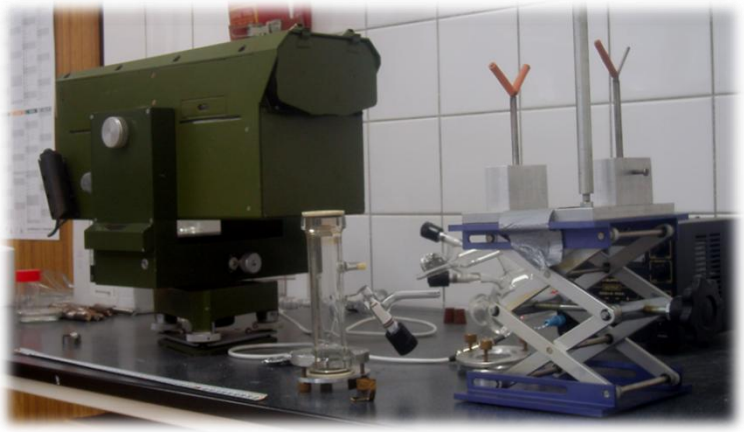
Kromě v kapitole 4. již popsaného principu laserového zařízení a vakuové rotační pumpy budou na tomto místě přiblíženy další technické prostředky a konkretizující parametry v rámci této práce provedených experimentů laserové ablace kovového terčíku za přítomnosti organokovové atmosféry.



Obrázek č.5.4: fotografie laboratorní kyvety sloužící jako reaktor v experimentu laserové ablace [5/1]

Jako reaktor slouží v daném experimentu kromě dalšího laboratorního skla, gumových hadiček a teflonového těsnění také speciální cylindrická kyveta, vyobrazená na obr.č.5.4, vybavená vakuově uzavíratelným přívodem a odnímatelným vstupním sklíčkem z borosilikátového skla voleného pro své optické vlastnosti umožňující prostup a neovlivnění procházejícího laserového paprsku o vlnové délce 1064 [nm].

Kovový terčík a substrát jsou uchyceny v kovovém rozevíratelném kroužku, který se jednoduše axiálně vloží do reaktoru kyvety a jako pružina se tlakem na sklo ve své poloze zajistí. Vstupní sklíčko s dvojím těsněním (teflonové a pryžové zvenčí) je svěrným způsobem přišroubováno ke kyvetě a tato hadičkou napojena na zbytek aparatury. Fotografie tohoto příslušenství společně s komparativní fotografií použitého laserového zařízení je zobrazena na obr.č.5.5 a 5.6.



Obrázek č.5.5 a 5.6: fotografie laboratorního příslušenství, použitého laserového zařízení, pozice aparatury, rozebraného reaktoru a použitého měděného substrátu

Po zapojení celé laboratorní soustavy a přípravě nutných zařízení je nejprve vyčerpán vzduch v kyvetě do oblasti takzvaného jemného vakua a přitom zároveň překontrolována požadovaná těsnost všech spojů a součástí. Jakmile tlak uvnitř reaktoru klesne na hodnotu přibližně 6 [Pa] je uzavřeno odčerpávání a otevřením vzduchového přístupu prekurzoru nastavena atmosféra organokovových par o daném tlaku.

Přeměřením a optickým přezkoušením je paprsek laserového záření fokusován na horní část terčíku a proveden daný počet pulsů vyslaného záření. Po každých 50 provedených pulsech je obnovena atmosféra v reaktoru (vyčerpána stávající do opětovného vakua, uzavření odsávání, opětovně nastaven žádaný tlak prekurzoru).

Záznam technických parametrů relevantních pro řadu experimentů laserové ablace je vynesen v tabulce č.8:

	Jednotky	Hodnoty
- Rotační olejová pumpa **Siemens**		
- Pulsní **Nd YAG laser:**		
Fokusační vzdálenost	[mm]	31,3
Délka pulsu	[ns]	10
Energie pulsu	[mJ]	65
Vlnová délka záření	[nm]	1064
Počet pulzů	Σ	50, 100, 150
Tlak prekurzoru	[Torr]	1, 3, 5, 7, 10

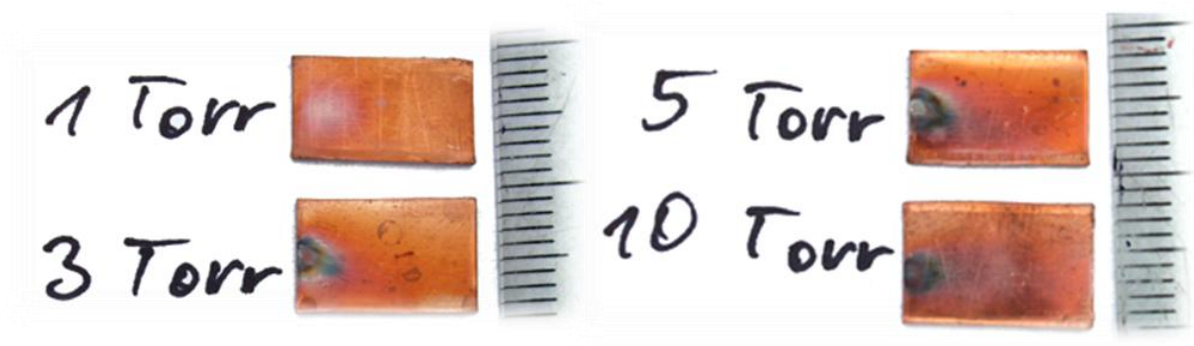
Tabulka č.8: shrnutí použitých zařízení a parametrů experimentu laserové ablace

5.3. Výsledky a pozorování experimentu laserové ablace

Jako první a nejhlavnější byla provedena řada experimentů laserové ablace pevného olověného kovového terčíku za přítomnosti plynné atmosféry TMA v hodnotách tlaku 1, 3, 5 a 10 Torrů a poté pro tytéž tlaky a další podmínky ablace hliníkového terčíku za přítomnosti atmosféry TEL.

5.3.1. Pb-terčík a TMA-atmosféra

Nejdříve bude představena řada experimentů pevného terčíku olova a organokovové atmosféry trimethylhliníku. Komparativní makro snímek na obr.č.5.7 dává poměrně dobrou představu, jakým způsobem přítomný prekurzor průběh experimentu ovlivňoval – vyšší tlak a tím vyšší koncentrace přítomných částic hliníku pomohla vytvořit zřetelnější deponovanou vrstvu, aniž by při tom byla dosažena tlaková hranice, která by naopak štěpně-adiční reakci během experimentu potlačovala.

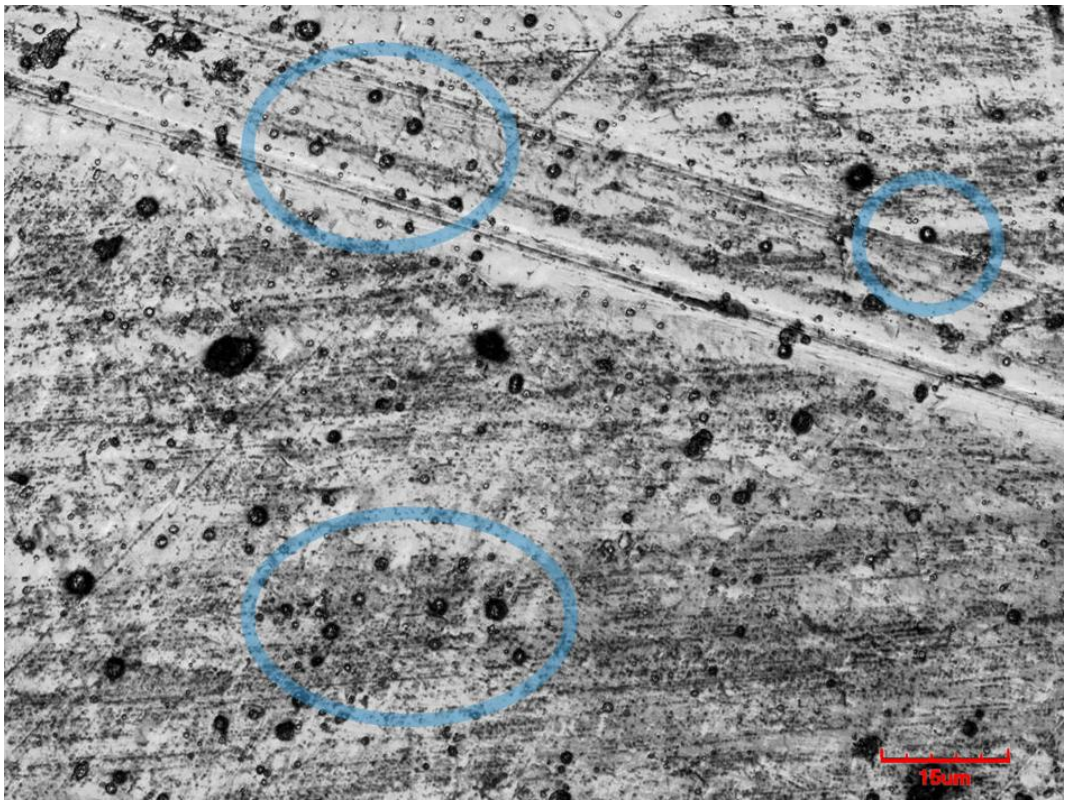


Obrázek č.5.7: komparativní makro snímek řady experimentů laserové ablace o tlacích organokovové atmosféry 1, 3, 5 a 10 Torrů

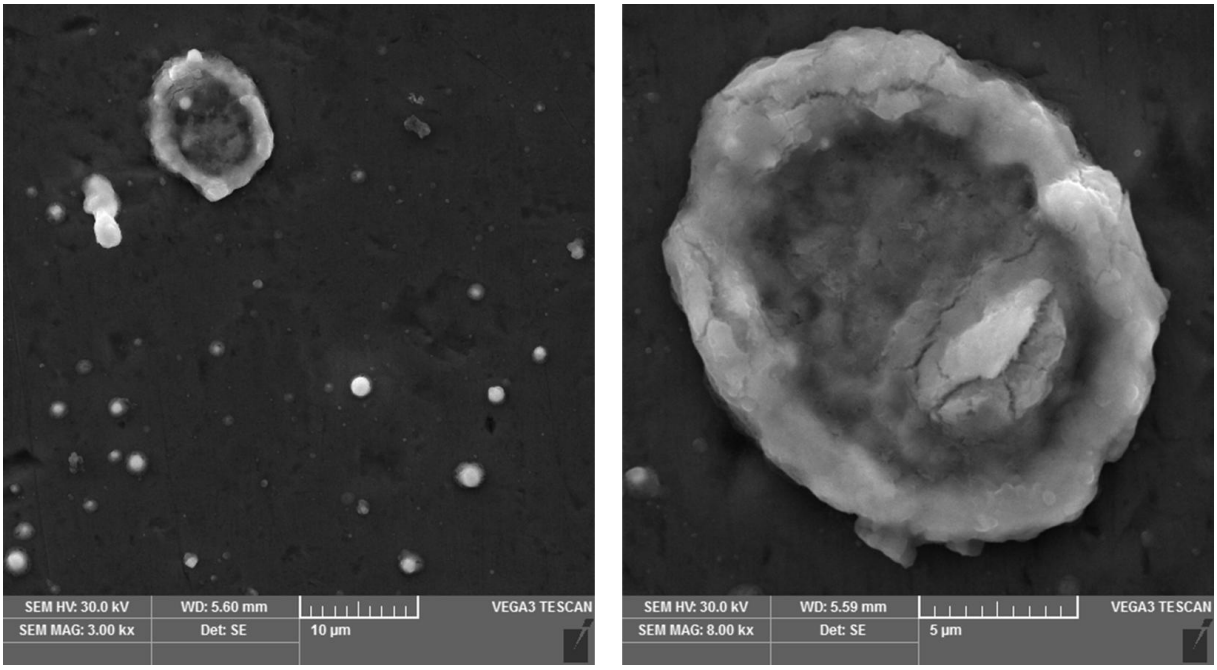
Lze tedy očekávat, že i při analyzování vzorků dalšími metodami se projeví rozdílnost morfologie i chemického složení vzniklých vrstev dle podmínek experimentu – tlaku organokovové atmosféry, která se pro nás stává rozhodujícím rozlišujícím faktorem. Následující podkapitoly jsou tedy řazeny setříděny vzestupně podle použitých tlaků organokovové atmosféry.

5.3.1.1. Olověný terčík v atmosféře 1 Torru TMA:

Na této struktuře není sice patrný souvislý deponovaný povrch, ale od sebe oddělené pravidelné útvary kruhového půdorysu (modře zvýrazněné na obr. č.5.8) vzniklé s nejvyšší pravděpodobností jako rozstříknuté kapky depozitu, které za vysoké rychlosti opět většinu svého objemu při vypařování ztratily a tak se vytvořily jakési anuloidní útvary pokrývající spolu s kapkami menšího měřítka povrch substrátu v oblasti kolem ohniska dopadu laserového paprsku na terčík. Detail těchto útvarů je znázorněn na obrázcích č.5.9, na kterých je patrný i smrštěním popraskaný povrch rozptýlených částic většího měřítka a sférické útvary menšího měřítka mezi nimi. Většina zbylého povrchu substrátu se zdá být mikroskopickými metodami nepokryta jiným morfologicky nápadným depozitem.



Obrázek č.5.8: snímek mikroskopu v konfokálním modu při zvětšení 2400x
*- deponovaný povrch vzniklý pulzní laserovou ablací **Pb terčíku** v atmosféře **1 Torru TMA***
- nápadné pravidelné útvary kruhového půdorysu zvýrazněny modrým zakroužkováním



Obrázek č.5.9: snímky SEM při zvětšení 3000x (vlevo) a 8000x (vpravo)
*- deponovaný povrch vzniklý pulzní laserovou ablací **Pb terčíku** v atmosféře **1 Torru TMA***
- detail anuloidových útvarů vzniklých pravděpodobně rychlým vypařením kapek depozitu

Co se týče chemického složení, byla zároveň při pořizováním snímků SEM metodou provedena též EDX analýza a dva její záznamy (vyhodnocení atomového procentuelního obsahu přítomných prvků) pořízené z různých oblastí depozitu jsou zobrazeny na obr.č.5.10 (oblast mimo sférické částice) a č.5.11 (oblast zaměřená na sférické částice).

Spectrum: Acquisition 48

Element	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (3 Sigma) [wt.%]
Oxygen	K-series	4,77	5,90	13,31	3,18
Copper	K-series	45,17	55,87	31,75	3,46
Lead	L-series	17,04	21,08	3,67	1,51
Carbon	K-series	13,72	16,97	51,02	7,84
Aluminium	K-series	0,14	0,18	0,24	0,13
	Total:	80,84	100,00	100,00	

Obrázek č.5.10: záznam vyhodnocení metodou EDX při zvětšení 33000x
*- deponovaný povrch vzniklý pulzní laserovou ablací **Pb terčíku** v atmosféře **1 Torru TMA***
- oblast zaměřená na volný povrch substrátu mezi deponovanými morfologicky nápadnými částicemi – přítomnost olova(Lead) i hliníku (Aluminium) potvrzují pokrytí vrstvou patrně jemně kondenzovaných par prekurzoru i terčíku

Spectrum: Acquisition 52

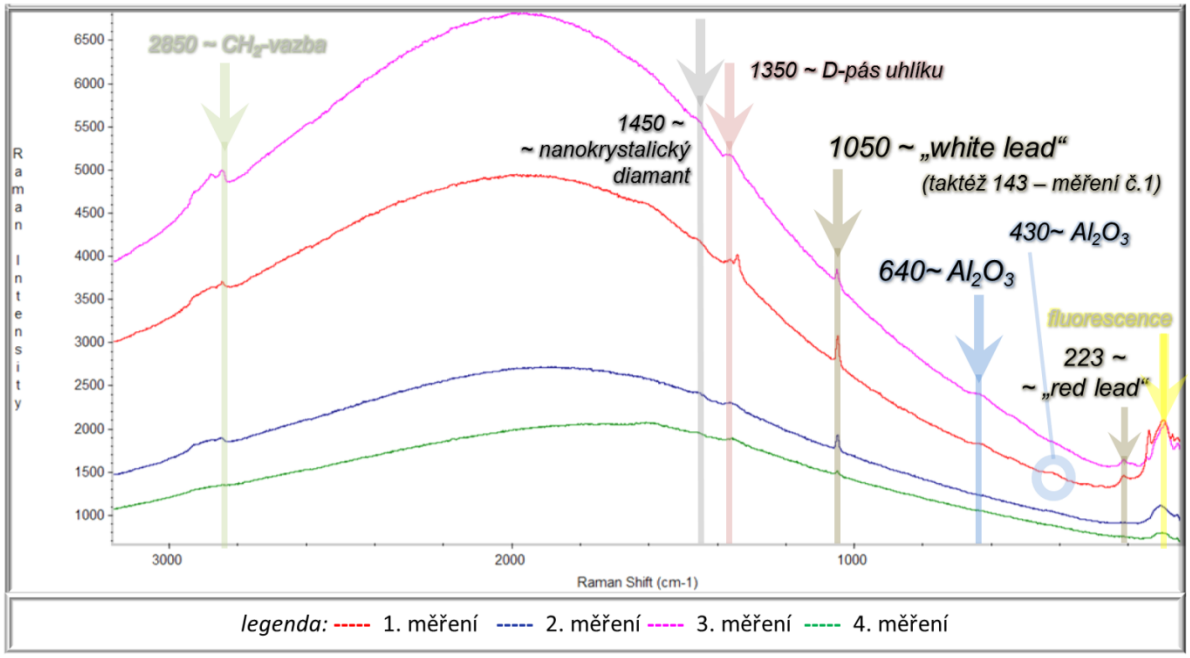
Element	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (3 Sigma) [wt.%]
Carbon	K-series	13,85	17,63	49,89	10,65
Oxygen	K-series	3,28	4,17	8,86	3,18
Copper	K-series	59,32	75,50	40,38	4,59
Aluminium	K-series	0,31	0,39	0,49	0,20
Lead	L-series	1,81	2,30	0,38	0,46
	Total:	78,57	100,00	100,00	

Obrázek č.5.11: záznam vyhodnocení metodou EDX při zvětšení 41000x
*- deponovaný povrch vzniklý pulzní laserovou ablací **Pb terčíku** v atmosféře **1 Torru TMA***
- oblast zaměřená na deponované objekty sférického tvaru- potvrzení přítomnosti malého množství hliníku (Aluminium) a přibližně 3,7 atomových procent hliníku (Lead)

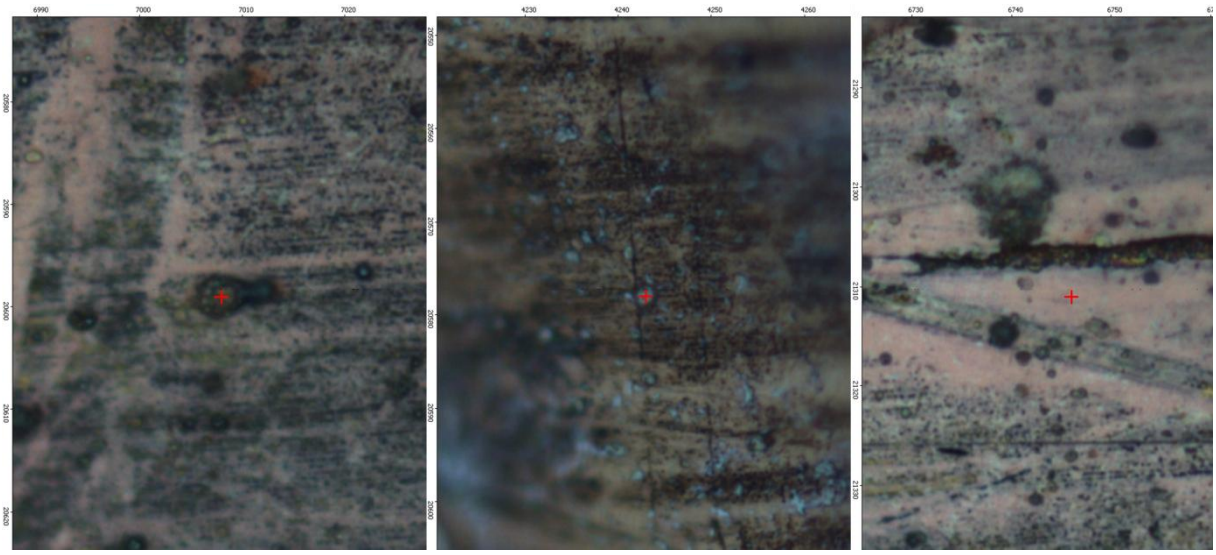
Zajímavým pozorováním této analýzy je fakt, že nápadné sférické částice jsou tvořeny z větší míry olovem, než hliníkem, patrně z důvodu nižší teploty tání tohoto prvku a tedy snadnějšímu odpaření během experimentu a následné kondenzaci na substrátu. Na rozdíl od nich obsahuje jemněji pokrytý prostor mezi nimi oba prvky v podobné míře zároveň. Při štěpení prekurzoru uvolněné částice hliníku o daném tlaku se patrně pohybovaly do jisté míry separované od částic olova a vytvořily jakýsi sekundární depozit menšího měřítka / jemnějšího rastru, než snadno pozorovatelné kapky obsahující převážně olovo.

Také výsledek Ramanovy spektroskopie potvrzuje přítomnost obou žádaných prvků vázaných ve sloučeninách korundu a suříku (red lead). Dále tato analýza vykazuje výskyt dihydrátu uhličitanu olovnatého (white lead) na peakové hodnotě 1050 [cm^{-1}], což ovšem příliš neodpovídá charakteru experimentu (nedostatek atomů vodíku umožňujících vznik dihydrátu). Pro objasnění správné interpretace tohoto peaku by byly nutné další rešerše. Spolu se zmíněnými prvky dokázala tato analýza taktéž přítomnost jak neuspořádané formy uhlíku, tak i uspořádané formy nanokrystalického diamantu, a dále pak organickou CH_2 vazbu. Na

obrázku č.5.12. je zachycen výtisk intenzit jednotlivých peakových hodnot na celém měřeném Ramanovo spektru všech 4 měření vzorku, na kterém byly jmenované struktury zvýrazněny.



Obrázek č.5.12: záznam 4 měření Ramanovo spektroskopie vytvořený programem OMNIC (jednotlivá měření seřazena funkcí „c“ pro porovnání hodnot přítomných peaků všech měření, osa x zachycuje Ramanovo spektrum a osa y pak příslušnou naměřenou intenzitu spektra) a zvýraznění vyhodnocení ve vzorku přítomných struktur
*- deponovaný povrch vzniklý pulzní laserovou ablací **Pb terčíku** v atmosféře **1 Torru TMA***
- potvrzena přítomnost olova jak ve sloučenině white lead a red lead (pro měření č.1, 3) i přítomnost hliníku ve sloučenině korundu; uhlík jako vedlejší produkt štěpení přítomen ve formě uspořádané (nanokrystalický diamant) i neuspořádané (D-pás uhlíku)

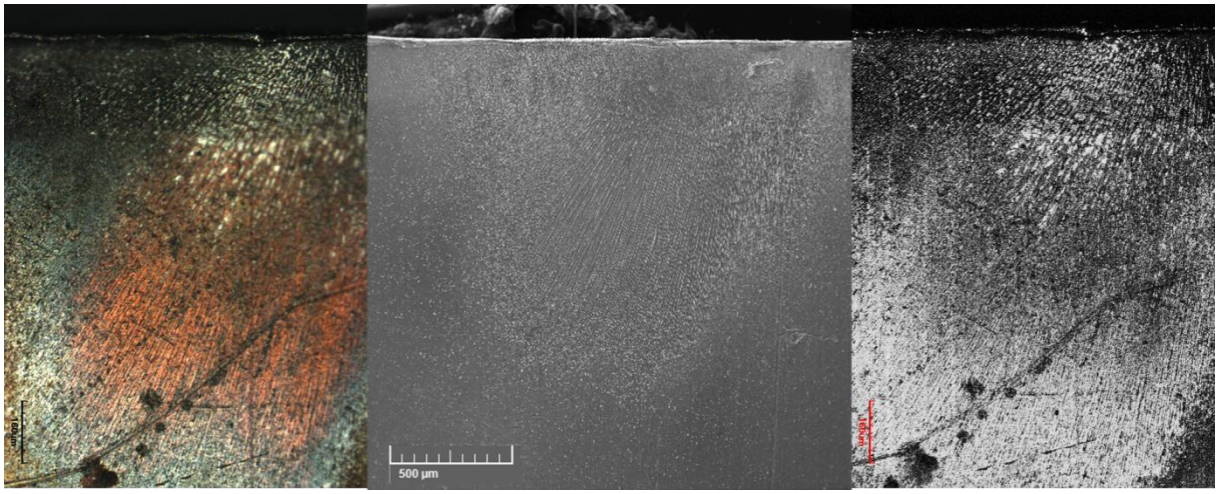


Obrázek č.5.13: snímky světelného mikroskopu dokumentující oblasti vzorku, na kterých bylo prováděno (zleva)1., 3. a 4. měření Ramanovo spektroskopií při zvětšení (zleva)100x, 100x a 100x
*- deponovaný povrch vzniklý pulzní laserovou ablací **Pb terčíku** v atmosféře **1 Torru TMA***
- 1.měření: oblast depozitu blízko okraje vzorku (tedy i blízko reakce během experimentu), 3.měření: oblast depozitu vzdálenějším od okraje vzorku, 4.měření: oblast mimo depozit vzdálenější od okraje vzorku

Po detailnějším vyhodnocování této analýzy je možné dále uvést další za zmínku hodná pozorování. Například je patrné, že první měření, prováděné na objektu považovaném za výraznou deponovanou částici v blízkosti okraje substrátu, tedy v místě v blízkosti během experimentu proběhnuvší reakce, (viz obr.č.5.13, na němž jsou zachyceny snímky oblastí odběru měření č. 1, 3 a 4) vykazuje nápadně vyšší intenzitu výskytu sloučeniny white lead než ostatní měření a spolu s třetím měřením – též výrazný depozit, tentokrát vzdálenější od okraje – i přítomnost sloučeniny red lead. Naproti tomu čtvrté měření zaměřené na oblast bez nápadného depozitu vykazuje minimální přítomnost jmenovaných sloučenin. Třetí měření dále vyniká intenzitou přítomnosti neuspořádaného uhlíku v D-pásu, zatímco uspořádaný uhlík ve formě nanokrystalického diamantu se vyskytuje s podobnou mírou u všech ostatních měření.

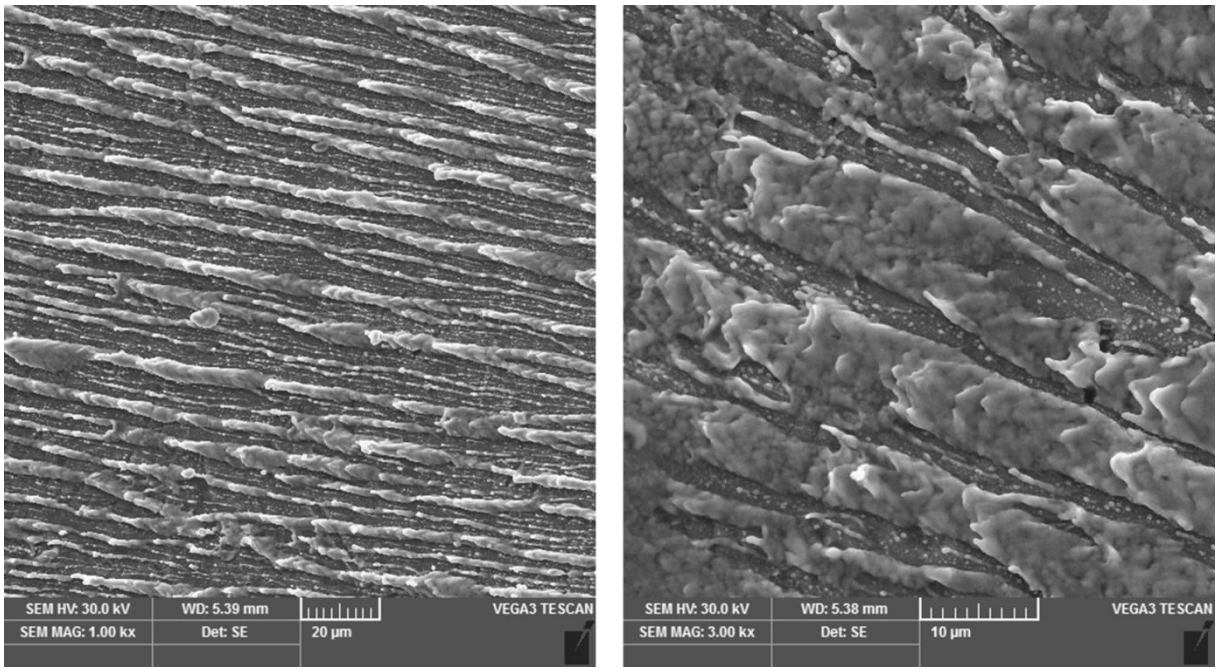
5.3.1.2. Olověný terčík v atmosféře 3 Torry TMA:

Vyšší tlak prekurzoru očividně podpořil probíhající reakci a daný vzorek je nápadný již makroskopickým pohledem na okraj substrátu, které bylo v bezprostřední blízkosti během experimentu proběhnuvší rekce. Barevné zvýraznění této oblasti substrátu naznačuje jeho tepelné ovlivnění a v jeho středu je rozeznatelný depozit ve formě rozstřiku. Ten je z topografického hlediska dobře zachycen na snímku v konfokálním modu z téže oblasti a pro komparaci použitých snímacích metod zobrazen na obr.č.5.14.



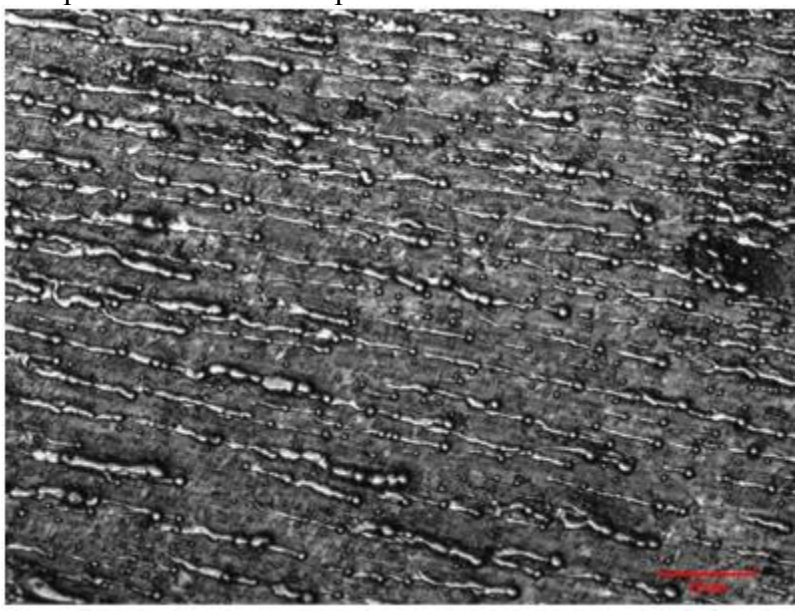
*Obrázek č.5.14: komparace snímků (zleva) světelného mikroskopu, SEM metody a konfokálního modu - deponovaný povrch vzniklý pulzní laserovou ablací **Pb terčíku** v atmosféře **3 Torry TMA** - detail okraje substrátu (horní okraj snímků) pokrytého depozitem ve formě rozstřiku*

Povrchu depozitu má výrazné kovově lesklý vzhled a tvoří výrazné vrásy, vytvořenými patrně rozstřikem depozitu během reakce Tyto byly zachyceny i na snímcích pořízených SEM metodou (obr.č.5.15), na kterých je dobře patrné zatuhnutí kapalného depozitu po reakci proběhnuvší za teploty nad body tavení olověného terčíku.



Obrázek č.5.15: snímky SEM při zvětšení 1000x (vlevo) a 3000x (vpravo)
*- deponovaný povrch vzniklý pulzní laserovou ablací **Pb terčíku** v atmosféře **3 Torry TMA***
- vrásy depozitu v místě rozstřiku na okraji substrátu

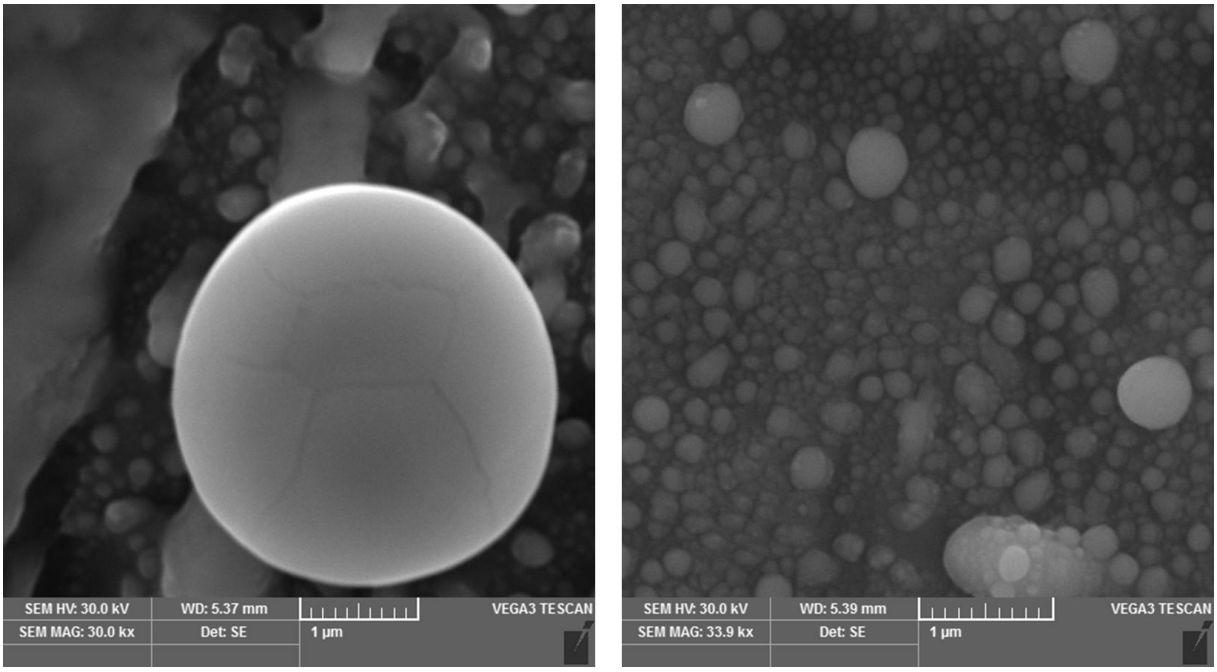
Vzhled těchto vrás je velmi obdobný i v o něco vzdálenější oblasti od okraje substrátu, naproti tomu na obr.č.5.16. je byl zachycen přechod těchto „litých“ vrás do morfologie zatuhlých kapek, což bylo nepochybně způsobeno postupným poklesem teploty se zvětšující se vzdáleností od bezprostředního místa u proběhnuvší reakce.



Obrázek č.5.16: snímek světelného mikroskopu (vlevo) a jemu odpovídající provedený v konfokálním modu při zvětšení 2400x
*- deponovaný povrch vzniklý pulzní laserovou ablací **Pb terčíku** v atmosféře **3 Torry TMA***
- kovový vzhled depozitu zachycený světelným modem a topografická struktura depozitu zatuhlých kapek zachycená konfokálním modem

Je patrné, že volný prostor mezi a za výraznými vrásami vrstvy je vyplněn sférickými o řád menšími částicemi depozitu (jak je patrné v detailu na obr.č.5.17) připomínajícím svým principem velikostního kroku rekurzivní chování. Tyto částice o „stupeň menšího měřítka se

nachází nejen na substrátu, ale i částicích měřítka o řád většího (- sférické částice se deponují na již deponovaných). Tento efekt bude patrně mít souvislost s prudce se měnícími a tedy extrémně nerovnovážnými podmínkami během proběhnuvšího experimentu, které se s odstupem od centra reakce výrazně mění a dovolují ablaci „pouhých“ plynných atomů namísto jejich vysokoenergetických forem v podobě iontů. Prudké snížení teploty vedlo patrně k popraskání částic větších průměrů (obdobně jako na předchozím vzorku vzniklém za tlaku prekurzoru 1 Torru).



Obrázek č.5.17: snímky SEM při zvětšení 30000x (vlevo) a 33900x (vpravo)
*- deponovaný povrch vzniklý pulzní laserovou ablací **Pb terčíku** v atmosféře **3 Torry TMA***
- na levém snímku zachyceny praskliny na povrchu jedné ze sférických částic depozitu a na pravém depozit v detailu vysokého zvětšení na kterém je patrná existence částic o menším měřítku na povrchu již deponovaných o řád měřítka větších

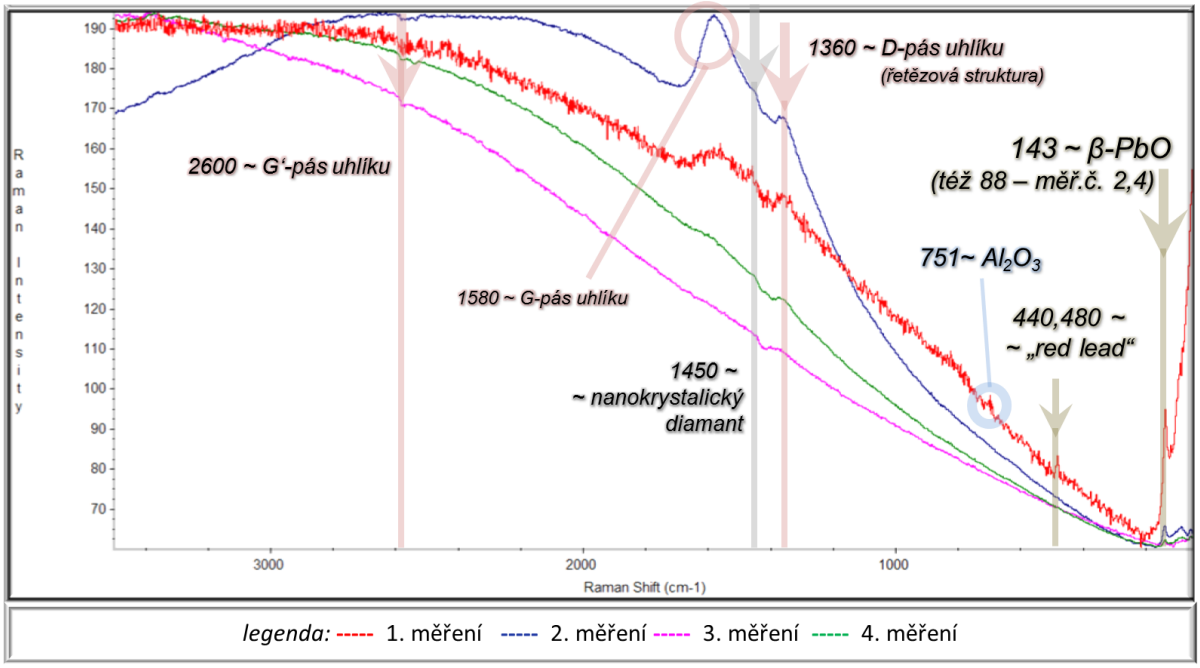
Z hlediska chemického složení byla i u tohoto vzorku provedena EDX analýza při zvětšení 35000x (její záznam na obr.č.5.18) zaměřená na oblast jemně deponovaného povrchu substrátu se sférickými částicemi nejmenšího metodou SEM zobrazitelného průměru, která taktéž potvrzuje přítomnost prvků olova a hliníku, a sice v obdobném atomovém množství, jako u předchozího vzorku 1 Torru TMA.

Spectrum: Acquisition 60

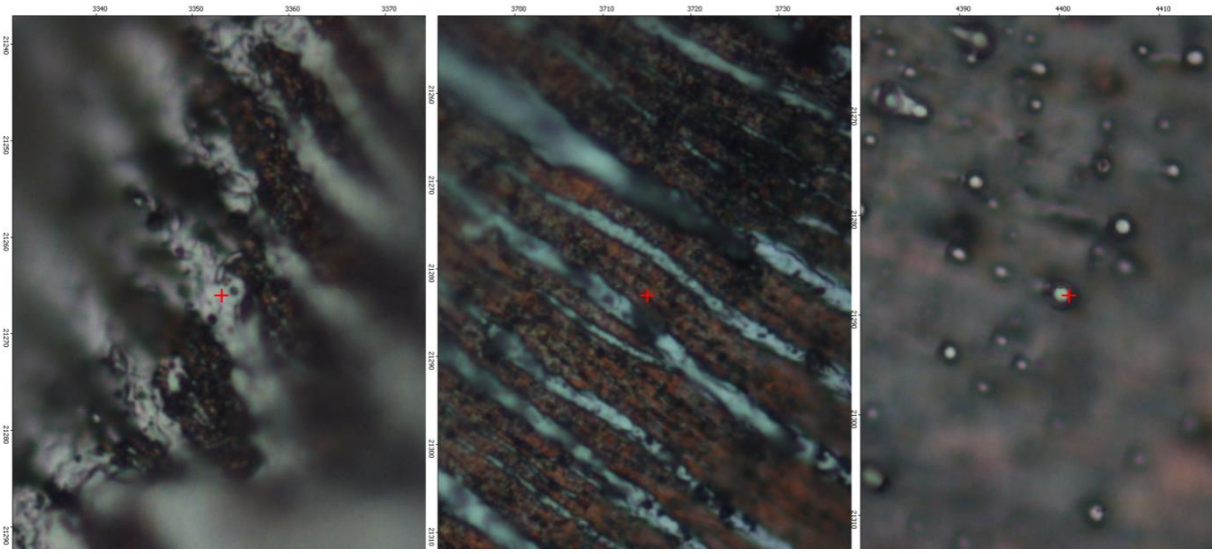
Element	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (3 Sigma) [wt.%]
Copper	K-series	45,78	57,71	29,50	4,12
Carbon	K-series	16,61	20,94	56,64	19,03
Oxygen	K-series	4,30	5,42	11,01	6,89
Aluminium	K-series	0,27	0,34	0,41	0,27
Lead	L-series	12,36	15,58	2,44	2,31
	Total:	79,32	100,00	100,00	

Obrázek č.5.18: záznam vyhodnocení metodou EDX při zvětšení 35000x
*- deponovaný povrch vzniklý pulzní laserovou ablací **Pb terčíku** v atmosféře 3 Torry **TMA***
- oblast zaměřená na substrát pokrytý jemným depozitem nejmenších metodou SEM zobrazitelných sférických částic- potvrzení přítomnosti malého množství hliníku (Aluminium) a přibližně 2,4 atomových procent hliníku (Lead)

Z hlediska analýzy Ramanovo spektroskopie (viz záznam na obr.č.5.194.) se opět potvrzuje přítomnost olova, tentokrát nejčastěji ve struktuře ortorombického oxidu olovnatého (β-PbO) a sloučeniny red lead. Peak hodnoty 751 [cm^{-1}] odpovídající korundu je na shrnujícím snímku patrný zejména u prvního měření (povrch depozitu v blízkosti reakci přikloněnému konci substrátu, viz obr.č.5.20). Druhé měření (oblast mezi ztuhlými rozstřiky depozitu) je velmi nápadné naměřenými hodnotami uspořádané formy uhlíku v G-pásu, jeho echo obraz (G'-pás uhlíku - 2600 [cm^{-1}]) je patrný pro všechna měření tohoto vzorku, stejně tak jako opět nanokrystalický diamant a neuspořádaná forma uhlíku v D-pásu.



*Obrázek č.5.19: záznam 4 měření Ramonovo spektroskopie vytvořený programem OMNIC (jednotlivá měření seřazena funkcí „c" pro porovnání hodnot přítomných peaků všech měření, osa x zachycuje Ramanovo spektrum a osa y pak příslušnou naměřenou intenzitu spektra) a zvýraznění vyhodnocení ve vzorku přítomných struktur - deponovaný povrch vzniklý pulzní laserovou ablací **Pb terčíku** v atmosféře **3 Torry TMA** - potvrzena přítomnost olova jak ve sloučenině red lead a ortorombickém oxidu PbO a přítomnost hliníku ve sloučenině korundu (patrný zejména na měření č.1); uhlík jako vedlejší produkt štěpení přítomen ve formě uspořádané (nanokrystalický diamant; G'-/G-pás uhlíku) i neuspořádané (D-pás uhlíku)*

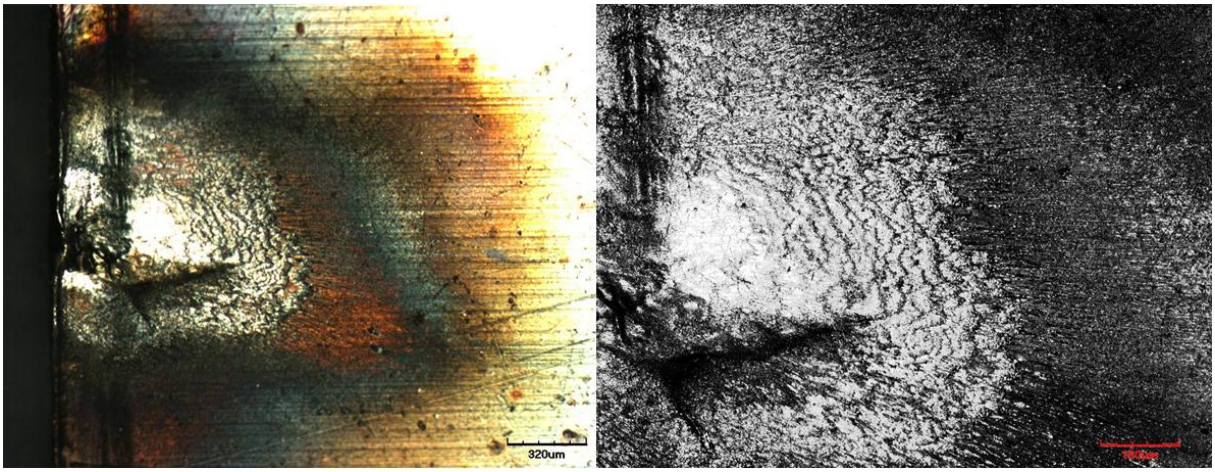


Obrázek č.5.20: snímky světelného mikroskopu dokumentující oblasti vzorku, na kterých bylo prováděno (zleva)1., 2. a 3. měření Ramanovo spektroskopií při zvětšení 100x

*- deponovaný povrch vzniklý pulzní laserovou ablací **Pb terčíku** v atmosféře **3 Torry TMA***
- 1.měření: oblast depozitu blízko okraje vzorku (tedy i blízko reakce během experimentu), 2.měření: oblast mezi makro rozstřiky depozitu, 3.měření: oblast depozit sférických částic vzdálenější od okraje vzorku

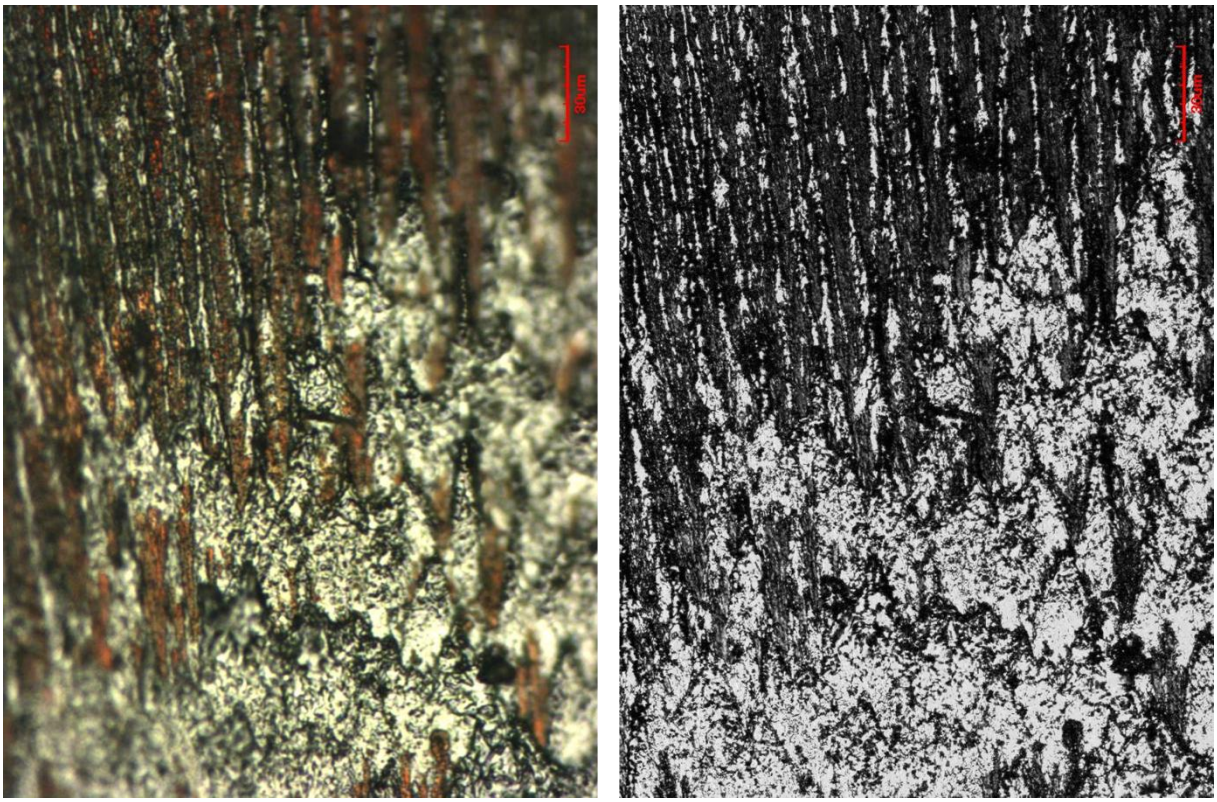
5.3.1.3. Olověný terčík v atmosféře 5 Torrů TMA:

Trend zvýrazňování depozitu s vyšším tlakem do reakce připuštěného prekurzoru se dále potvrzuje, což potvrzuje makro snímek okraje substrátu během reakce nejblíže se nacházejícího u proběhnuvší reakce (obr.č.5.21), na kterém je patrné, že se oblast rozstřiku nejen rozšířila ale je očividně také tvořena větším objeme deponovaného materiálu (vrstva bude nepochybně disponovat větší tloušťkou než u předchozích vzorků).

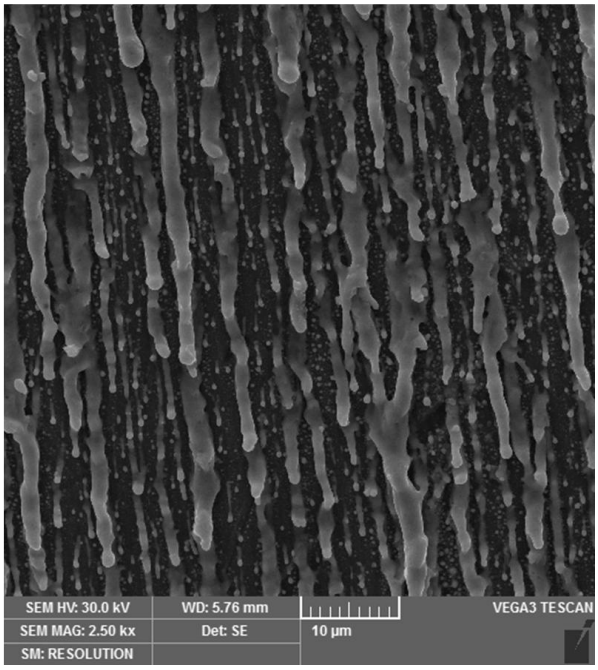


Obrázek č.5.21: snímek světelného mikroskopu při zvětšení 120x
*- deponovaný povrch vzniklý pulzní laserovou ablací **Pb terčíku** v atmosféře **5 Torrů TMA***
- na levé straně snímku okraj substrátu, který byl přítomen během experimentu nejblíže proběhnuvší reakci

Opět můžeme pozorovat, jak s odstupem od místa bezprostředně blízko dielektrického průrazu klesající teplotou byl ovlivňován vznik morfologie depozitu, což dobře ilustruje opět dobře patrný přechod mezi jednotlivými oblastmi depozitu, tentokrát mezi téměř jednolité vrstvy do oblasti vrásových rozstřiků (viz komparativní obr.č.5.22. a detailu na obr.č.5.23) pozorovaných na předchozím vzorku 3 Torry TMA. Struktura na tomto místě je viditelně více zvrásněna (vykazuje „složitější“ morfologii) než na odpovídajícím přechodu předchozího vzorku, což je nepochybně způsobeno podmínkami experimentu - nižšími teplotami v této od reakce vzdálenější oblasti.

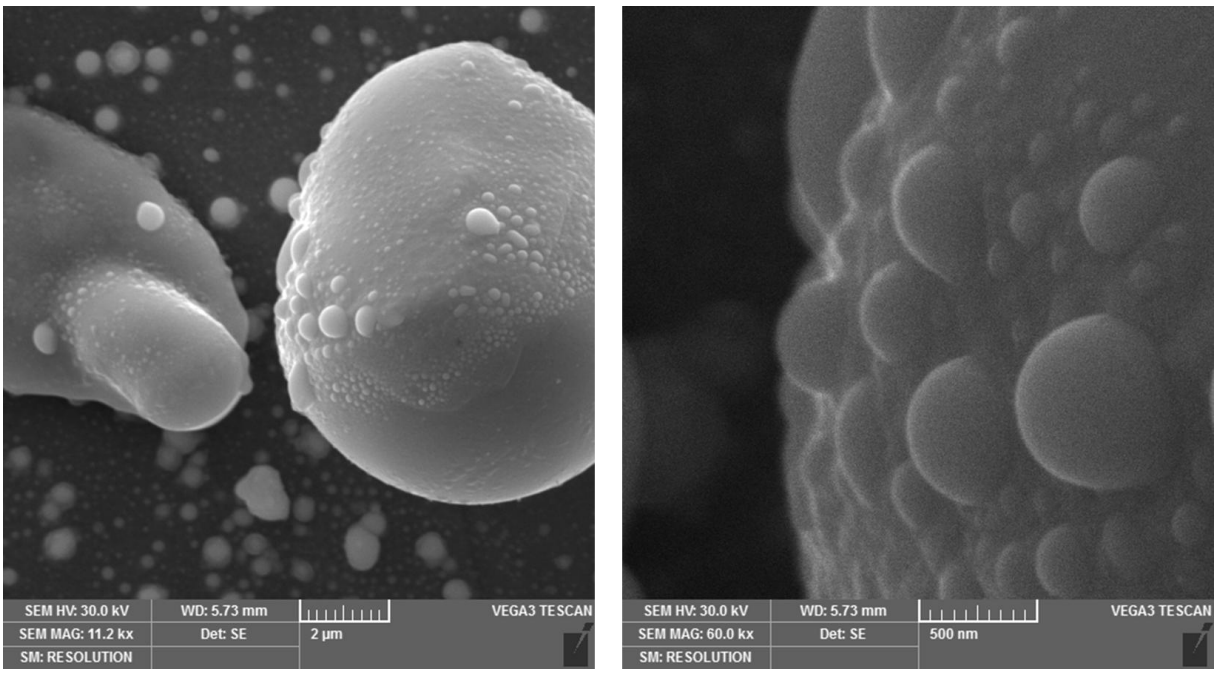


Obrázek č.5.22: snímek světelného mikroskopu (vlevo) a jemu odpovídající provedený v konfokálním modu při zvětšení 1200x
*- deponovaný povrch vzniklý pulzní laserovou ablací **Pb terčíku** v atmosféře **5 Torrů TMA***
- kovově lesklý depozit vykazuje díky podmínkám vzniku za nižších teplot v porovnání s odpovídající oblastí vzorku o nižšího tlaku prekurzoru více zvrásněnou strukturu; okraj substrátu směrem k dolnímu okraji snímků

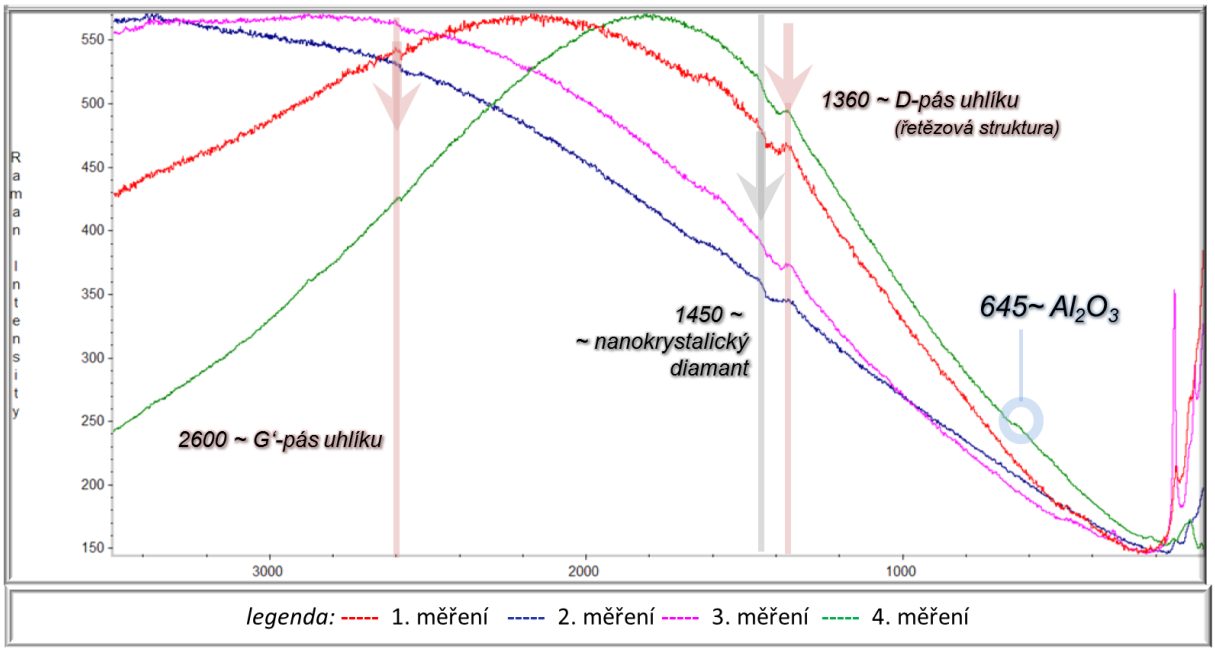


Obrázek č.5.23: snímky SEM při zvětšení 2500x
*- deponovaný povrch vzniklý pulsní laserovou ablací **Pb terčíku** v atmosféře **5 Torrů TMA***
- na levém snímku detail končící spojitější struktury depozitu a její přechod do formy ztuhlých rozstřiků jejichž detail je pravém snímku

Struktura ztuhlých zakončení rozstřiků a povrch substrátu mezi nimi, který je opět pokrytý drobnými sférickými částicemi, je tvořený depozitem ještě drobnějších částic na jejich povrchu je dokumentován na obr.č.5.24.



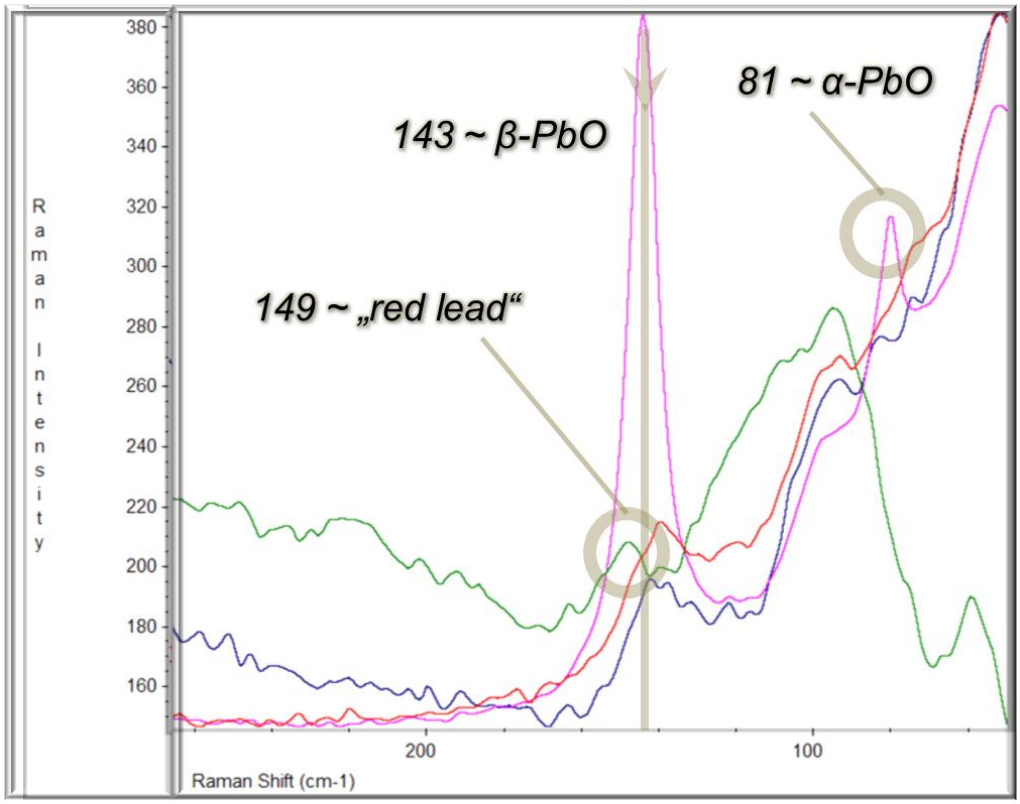
Obrázek č.5.24: snímky SEM při zvětšení 11200x (vlevo) a 60000x (vpravo)
*- deponovaný povrch vzniklý pulzní laserovou ablací **Pb terčíku** v atmosféře **5 Torrů TMA***
- detail povrchu sférických částic depozitu



Obrázek č.5.25: záznam 4 měření Ramonovo spektroskopie vytvořený programem OMNIC (jednotlivá měření seřazena funkcí „c" pro porovnání hodnot přítomných peaků všech měření, osa x zachycuje Ramanovo spektrum a osa y pak příslušnou naměřenou intenzitu spektra) a zvýraznění vyhodnocení ve vzorku přítomných struktur
*- deponovaný povrch vzniklý pulzní laserovou ablací **Pb terčíku** v atmosféře **5 Torrů TMA***
- potvrzena přítomnost hliníku ve sloučenině korundu při měření č.4; uhlík jako vedlejší produkt štěpení přítomen ve formě uspořádané (nanokrystalický diamant; G'-pás uhlíku) i neuspořádané (D-pás uhlíku)

Z hlediska chemického složení se podařilo pro tento vzorek provést pouze analýzu Ramanovo spektroskopie – její záznamy jsou na obr.č.5.25 v souhrnu pro všechna měření,

potvrzující výskyt hliníku při měření č.4 a na obr.č.5.26 je poté zvětšena oblast peaků sloučenin obsahujících olovo v různých strukturách u všech provedených měření.



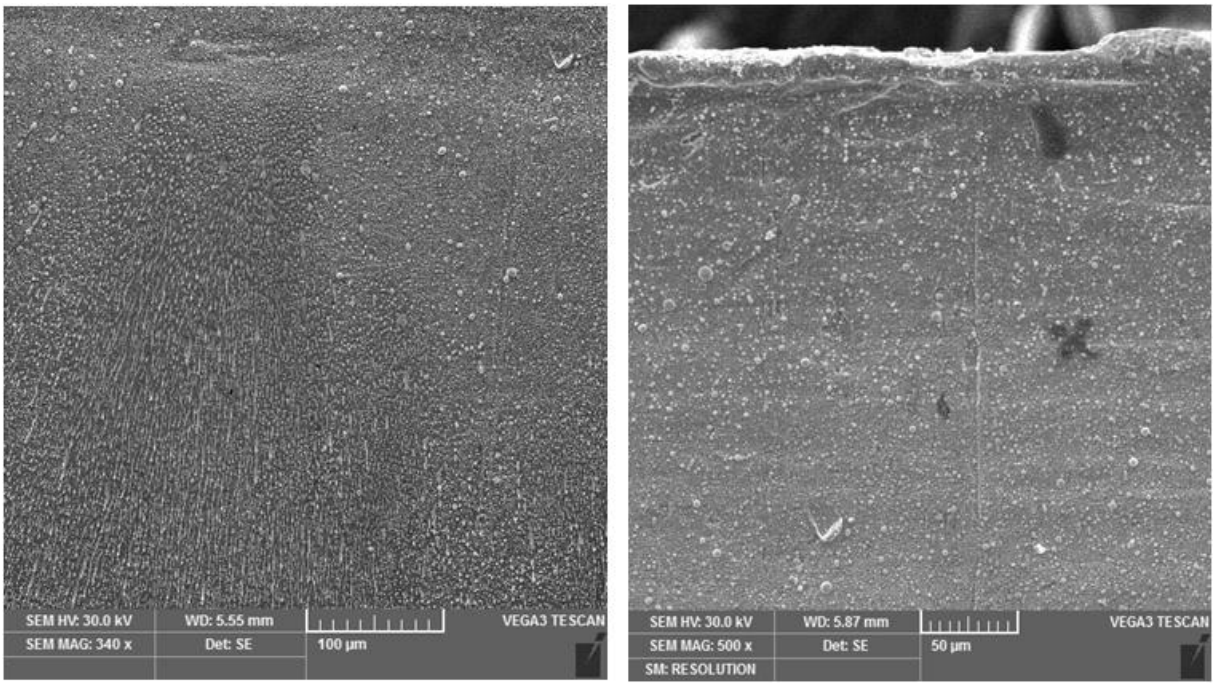
Obrázek č.5.26: detail 4 měření Ramonovo spektroskopie vytvořený programem OMNIC a zvýraznění vyhodnocení ve vzorku přítomných struktur olova
- deponovaný povrch vzniklý pulzní laserovou ablací ***Pb terčíku*** *v atmosféře* ***3 Torry TMA***

5.3.1.4. Olověný terčík v atmosféře 10 Torrů TMA:

Z morfologického hlediska je okraj substrátu nacházejícího se během reakce nejblíže oblasti dielektrickému průrazu u tohoto vzorku velmi různorodý (SEM snímek na obr.č.5.27) – jsou na něm zaznamenatelné všechny typy struktury vyskytujících se na předchozích vzorcích rozmístěné v oblastech bezprostředně sousedících „polí“, která ovšem mají mezi sebou porovnatelnou hustotu deponovaných částic, čímž vytváří z této řady patrně nejrovnoměrnější zaznamenaný typ depozice.

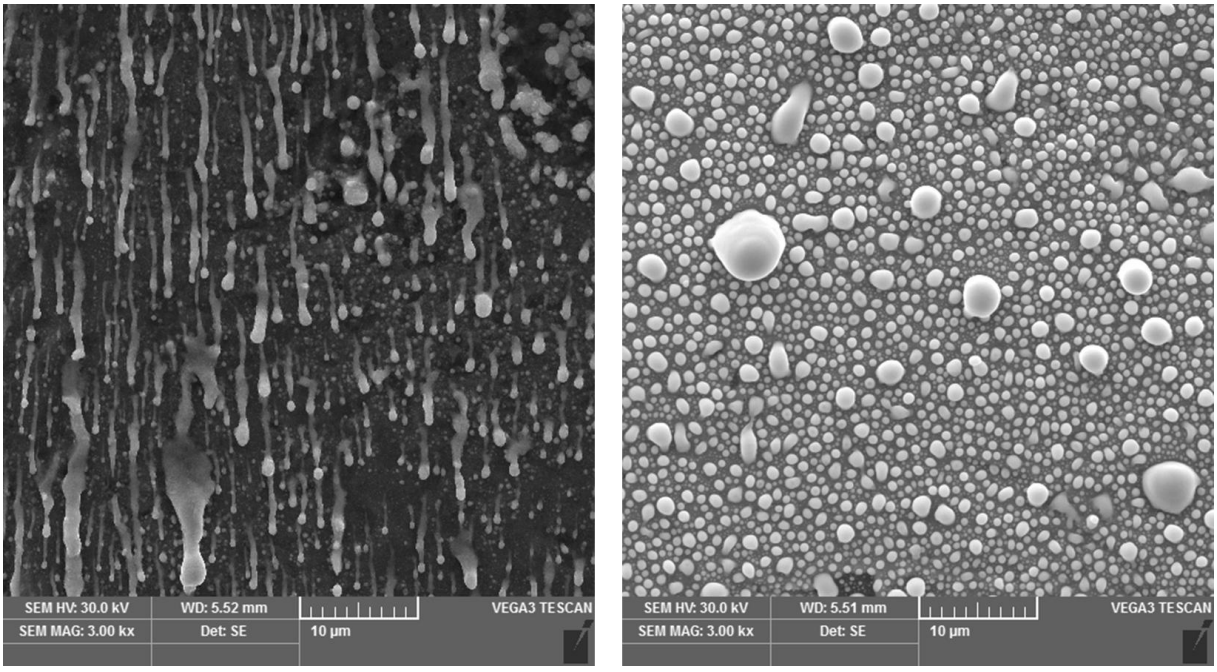
Příhodnou rovnoměrnost tohoto depozitu napříč celým povrchem substrátu potvrzuje i obr.č.5.28 (taktéž pořízený SEM metodou), který ovšem zachycuje opačný konec substrátu – tedy ten, který se během experimentu nacházel nejdále od dielektrického průrazu a probíhajících štěpně-aditivních reakcí.

(Tento trend jasně naznačuje, že by bylo vhodné provést další řadu experimentů s vyššími tlaky prekurzorů, aby mohla být definována hranice tlaku prekurzoru, která již bude na vznik depozitu působit degresivně.)

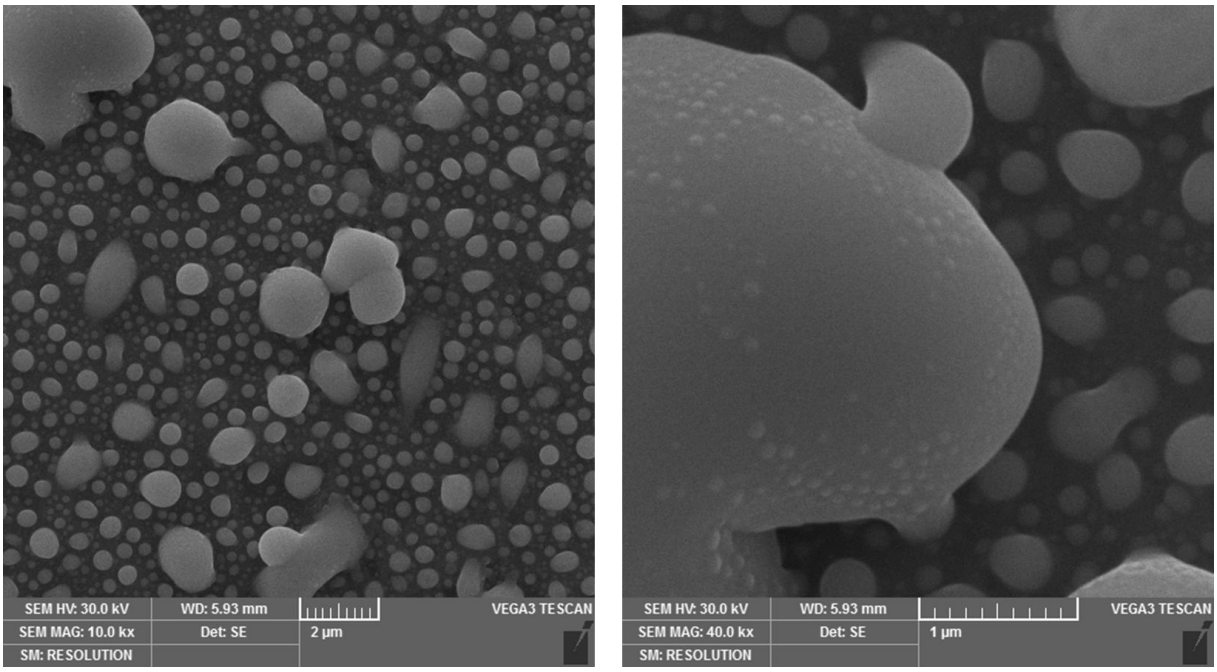


Obrázek č.5.27 a 5.28: snímky SEM při zvětšení 340x a 500x
*- deponovaný povrch vzniklý pulzní laserovou ablací **Pb terčíku** v atmosféře **10 Torrů TMA***
- okraj substrátu, který byl během depozice nejvzdálenější od místa dielektrického průrazu

Jednotlivý typy struktur tohoto depozitu jsou dokumentovány na SEM snímcích obr.č.5.30 a 5.31.

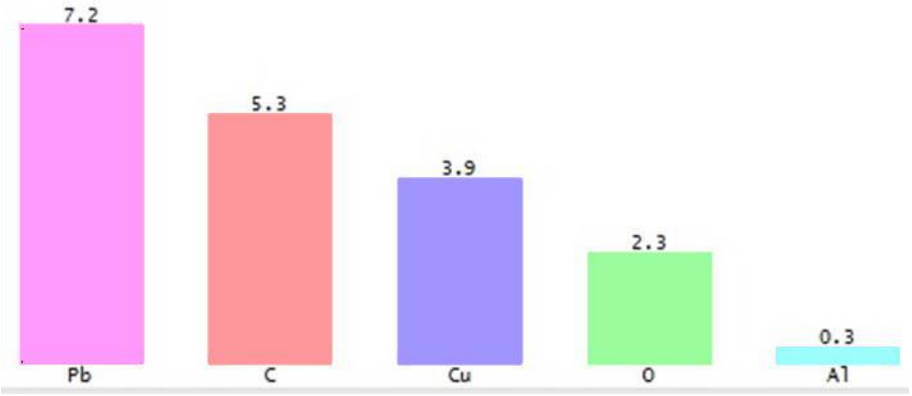


Obrázek č.5.30: snímky SEM při zvětšení 3000x
*- deponovaný povrch vzniklý pulzní laserovou ablací **Pb terčíku** v atmosféře **10 Torrů TMA***
- detail depozitu ve formě ztuhlých rozstřiků a pravidelných sférických částic

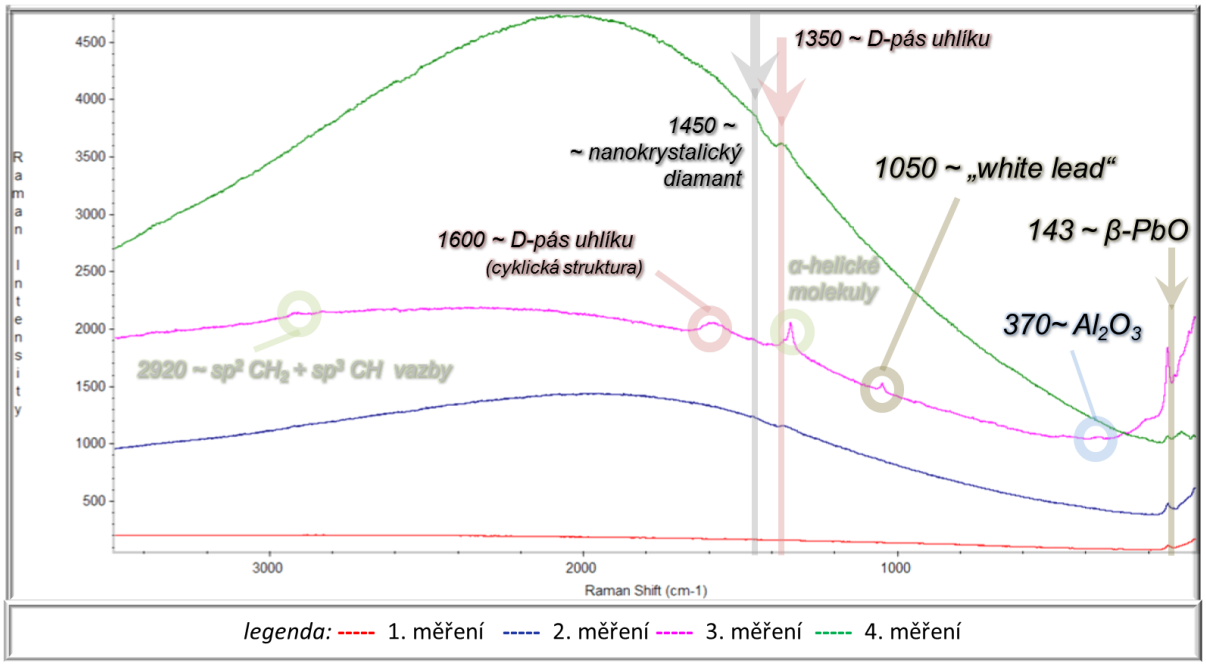


Obrázek č.5.31: snímky SEM při zvětšení 10000x (vlevo) a 40000x (vpravo)
*- deponovaný povrch vzniklý pulzní laserovou ablací **Pb terčíku** v atmosféře **10 Torrů TMA***
- detail sférických částic depozitu (vlevo) a jejich povrch (vpravo)

Z hlediska chemického složení se u tohoto vzorku nepodařilo provést relevantní vyhodnocení EDX analýzou v klasickém „peakovém“ grafu, je proto na obr.č.5.32 uveden záznam vyhodnocení rentgenových dat BSE (viz kap.4.3.2.), provedeného při fokusaci na sférickou částici depozitu a na obr.č.5.33 je souhrn měření a vyhodnocení Ramanovo spektroskopie tohoto vzorku.



*Obrázek č.5.32: výsledná zpráva vyhodnocení chemického složení z rentgenových dat BSE sférické částice deponovaného povrchu vzniklého pulzní laserovou ablací **Pb terčíku** v atmosféře **10 Torrů TMA***



*Obrázek č.5.33: záznam 4 měření Ramonovo spektroskopie vytvořený programem OMNIC (jednotlivá měření seřazena funkcí „c“ pro porovnání hodnot přítomných peaků všech měření, osa x zachycuje Ramanovo spektrum a osa y pak příslušnou naměřenou intenzitu spektra) a zvýraznění vyhodnocení ve vzorku přítomných struktur - deponovaný povrch vzniklý pulzní laserovou ablací **Pb terčíku** v atmosféře **10 Torrů TMA** - potvrzena přítomnost hliníku ve sloučenině korundu při měření č.3; olova ve sloučeninách white lead u měření č.3 a ortorombického PbO ve všech měřeních; přítomnost uhlík jako vedlejší produkt štěpení přítomen ve formě uspořádané (nanokrystalický diamant) i neuspořádané (D-pás uhlíku ve vícero formách)*

5.3.2. Shrnutí vyhodnocení měření Ramanovo spektroskopie experimentů laserové ablace

Na vzorcích celé řadě experimentů laserové pulzní ablace olověného terčíku za přítomnosti TMA atmosféry byla při všech měření potvrzena přítomnost struktur:

- **neuspořádané** formy **uhlíku** (takzvaný "D-pás uhlíku")
- **nanokrystalického diamantu**
- obsahujících **olovo** vázané převážně ve formě ortorombického PbO

Další velmi častá forma uhlíku takzvaného „G-pásu“, tedy uspořádané krystalové formy uhlíku, se vyskytovala zejména na vzorcích vytvořených za atmosféry 3 a 5 Torrů TMA a velmi výrazně byla tato patrna u 3. měření vzorku 10 Torrů TMA (zaměřeno na povrch depozitu nekovového vzhledu vzdálenějšího od okraje substrátu). Olovo se vedle ortorombické struktury PbO často vyskytuje vázané ve struktuře "white lead" a občasně „red lead“. Přítomnost **hliníku** vázaného ve struktuře korundu (Al_2O_3) byla prokázána na všech vzorcích experimentu, ne však za každého měření. Potvrzení jeho výskytu by mohlo být blíženi svázáno s podmínkami proběhnuvších experimentů, či způsobem měření Ramanova rozptylu na vzorcích.

Na tomto místě je vhodné zmínit, že metody Ramanovy spektroskopie mohou v případě zkoumaných materiálů pouze z hlediska funkce potvrzení přítomnosti daných prvků (Al, Pb) ve vzniklém depozitu. Jelikož tyto prvky vykazují vysokou váhu atomů, dojde k ovlivnění během analýzy vznikajících vibrací a samotné atomy prvků nebudou metodou zaznamenány, nebude možné prokázat přítomnost *sloučeniny* Al+Pb jako takové.

6. Komparativní experimenty

Provedení porovnávacích (řad) experimentů vůči hlavní použité metodě této práce má několik motivací: Jednak byly tyto umožněny právě univerzitou pořízeným vybavením laboratoře (výkonnější laser) a jednak slouží tyto k možnosti lepšího vyhodnocení hlavní řady experimentů, respektive podtržení některých jejich charakterových rysů a tendencí.

Na základě již získaných zkušeností z provedené řady experimentů olověného terčíku za přítomnosti TMA atmosféry byly provedeny dva experimenty za použití *výkonnějšího* laserového záření, *vyšší tlaků* prekurzoru a více pulsů vyslaných na povrch kovového terčíku. Dále byl proveden experiment přímého odpaření kovového terčíku za použití *cw* laserového záření. Na závěr pro uplatnění přímé pyrolýzy TMA a TEL byla provedena „klasická“ *CVD* metoda.

6.1. Vysokovýkonný laser

Obrázek č.6.1: vysokovýkonný laser Q-smart (850mJ) od firmy Quantel aplikovaný při experimentech pulzní laserové ablace kovového terčíku za rozkladu plynného organokovového prekurzoru [6-1]

Nová laboratorní technologie dovolila provést dvou-vzorkový experiment za použití laserového zařízení o více jak 13krát vyšším výkonu oproti původnímu, aplikovanému na hlavní řadu experimentů této práce. Bylo také požito 2krát více vyslaných pulsů a pro ablaci hliněného terčíku byl použit 10krát vyšší tlak prekurzorové atmosféry TEL.

6.1.1. Technické vybavení a podmínky experimentu

Pro tento pokus byly použity v kapitole 4. popsané vakuové pumpy a laserové zařízení společně se dvěma modulátory vysílané vlnové délky vlnění (čímž se toto nachází v oblasti UV záření), jehož technické parametry společně s podmínkami experimentu jsou uvedeny v tabulce č.9.

Dále byla použita speciální fokusační čočka instalovaná v aparatuře v dané vzdálenosti před vstupem laserového paprsku do reaktoru a tento je uzavřen tentokrát křemenným vstupním sklíčkem (vhodného pro UV záření na rozdíl od borosilikátového pro IR záření v předchozí řadě pokusů).

	Jednotky	Hodnoty
Tlak TMA prekurzoru	[Torr]	5
Tlak TEL prekurzoru	[Torr]	10
Počet pulzů	Σ	300

Vlnová délka modulovaného paprsku		[nm]	355
Vzdálenost fokusační čočky od reaktoru		[mm]	150
- Rotační olejová pumpa **Siemens**			
- Turbomolekulární pumpa **Pfeiffer HiCube™** ECO Dry Pumping Stations			
- Pulsní **Nd YAG laser Q-smart (850 mJ)** od firmy Quantel**:**			
Počet opakování		Σ	10
Délka pulsu		[ns]	6
Odchylka paprsku		[mrad]	<0,5
Energie pulsu	➢ **1064 [nm]**	[mJ]	850
	➢ **532 [nm]**	[mJ]	430
	➢ **355[nm]**	[mJ]	230
	➢ **266 [nm]**	[mJ]	100
	➢ **213 [nm]**	[mJ]	20

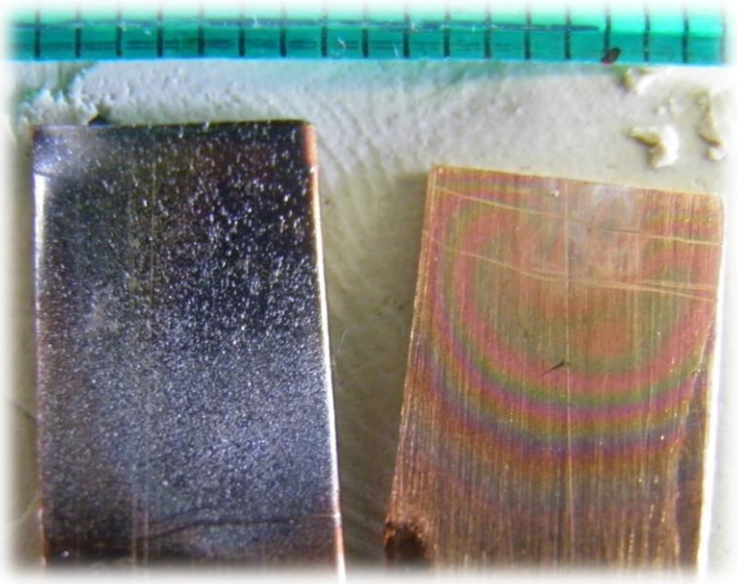
Tabulka č.9: shrnutí použitých zařízení a parametrů experimentu laserové ablace za použití vysokovýkonného laserového zařízení (Nd YAG laser Q-smart 850mJ [5-1])

6.1.2. Výsledky a pozorování experimentu vysokovýkonné laserové ablace

Výsledky experimentů ablace olověného terčíku za rozkladu 5 Torrů TMA a hliníkového terčíku za rozkladu 10 Torrů TEL budou představeny společně a následující podkapitoly jsou členěny dle měřítka jejich zkoumání (v částečně přeneseném slova smyslu). Vzorky budou tedy nejprve představeny z hlediska makro a mikrostruktury (také za použití konfokální mikroskopie), a poté budou uvedeny výsledky jejich analytických metod ohledně chemického složení a typu přítomných vazeb ve strukturách.

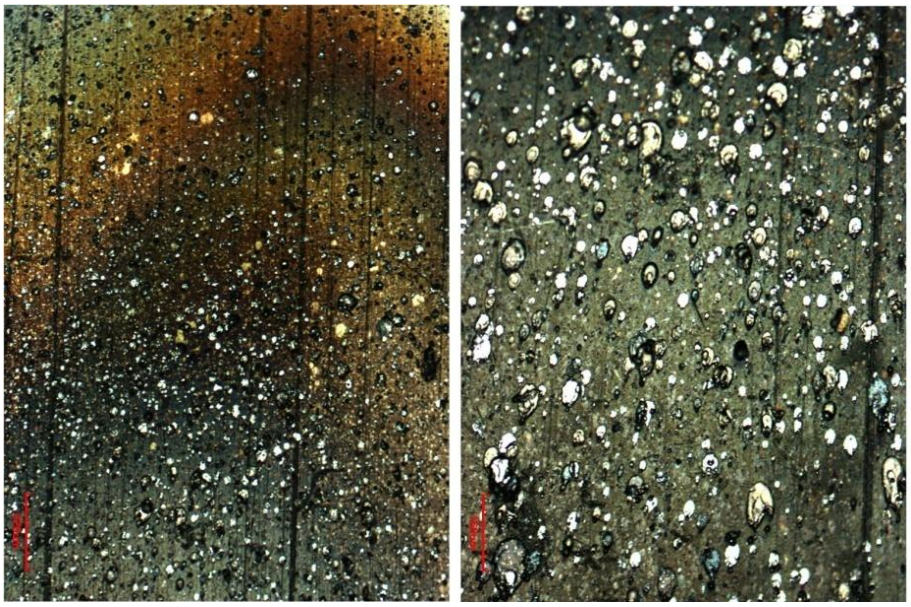
6.1.2.1. Pozorování struktury

Makro snímek výsledných vzorků vytvořených za uvedených podmínek je zobrazen na obr.č.6.2, na kterém je patrný výrazný charakterový rozdíl mezi výslednými depozity obou vzorků. Ablací hliníkového terčíku byť za v porovnání s předchozími experimenty vysokého tlaku prekurzoru se vytvořila pouze tenká, byť díky optickým efektům zřetelná vrstva kolem místa fokusace energie na kraji substrátu až do poloviny jeho povrchu. Naproti tomu celý povrch substrátu deponovaného ablací olověného terčíku za „průměrné“ organokovové atmosféry je pokrytý i makroskopicky dobře zřetelnou kovově lesknoucí se vrstvou – je zřejmé, že olovo se díky své nízké teplotě tání dobře z pevného stavu odpařilo a vytvořilo minimálně na polovině substrátu rovnoměrně rozmístěné rozstřiky.



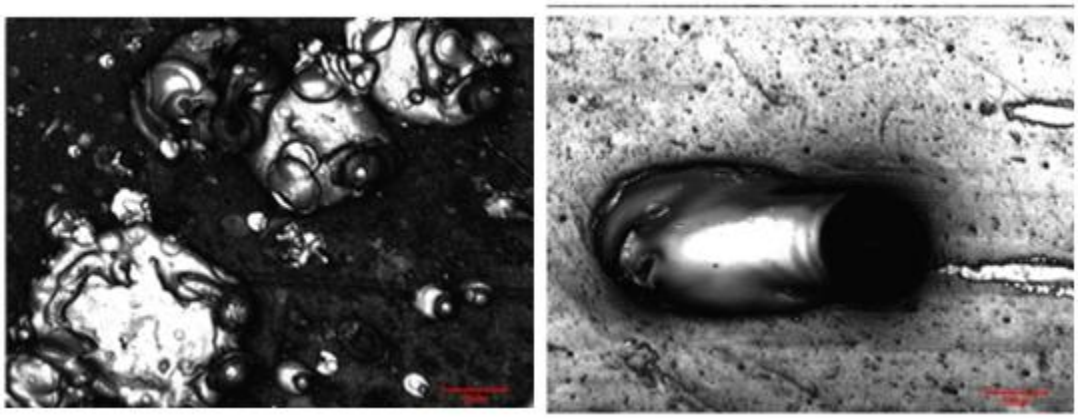
*Obrázek č.6.2: komparativní makro snímek výsledných vzorků experimentu **vysokovýkonné** laserové ablace s přiloženými milimetrovým měřítkem:*
*vlevo: vzorek ablace **Pb terčíku** v atmosféře **10 Torrů TMA***
*vpravo: vzorek ablace **AL terčíku** v atmosféře **5 Torrů TMA***

Rozdíl mezi jednotlivými strukturami je patrný i při bližším pohledu pomocí světelného a elektronového mikroskopu. Na obr.č.6.3 je zobrazena oblast hlavního rozstřiku depozitu a přehled obou maximálně se odlišujících struktur zřetelného kovového vzhledu z pozic různě vzdálených od okraje substrátu. Je zřejmé, že ve větší vzdálenosti od proběhnuvší reakce se vlivem snížení teplot a tlaků, ale také geometrickým promítnutím změní charakter deponovaných kapek (tyto musí při reakci urazit větší dráhu a jejich charakter se proto tak výrazně mění) a sníží se jejich hustota umístění. Zajímavé jsou také na prvním snímku zprava viditelné „obtisky“ kapkovitého tvar, které by mohly naznačovat odlišné chemické složení ať již depozitu či průběhem reakce při ulpívání vrstvy ovlivněného substrátu.



*Obrázek č.6.3: komparace snímků světelného mikroskopu - deponovaný povrch vzniklý **vysokovýkonnou** pulzní laserovou ablací **Pb terčíku** v atmosféře **5 Torrů TMA, zleva:***
- detail oblasti fokusace energie na okraji substrátu (dolní okraj snímků) pokrytého depozitem ve formě rozstřiku- zvětšení120x
- oblast fokusace energie na okraji substrátu, depozit ve formě v poměru délka-šířka nedeformovaných kapek – zvětšení 240x

V oblasti bezprostředně u místa fokusace energie během reakce proběhnuvší reakce je možné pozorovat kapkovitý depozit s kovovým vzhledem relativně rovnoměrného tvar, očividně vzniklý za podobných metastabilních podmínek experimentu. Naproti tomu ve vzdálenějších oblastech jsou kapky vlivem delší dráhy rozstřiku, jejím sklonem vůči substrátu a změnami termodynamických podmínek deformovány ve svém podélném rozměru ke směru rozstřiku (viz porovnání na obr.č.6.4).

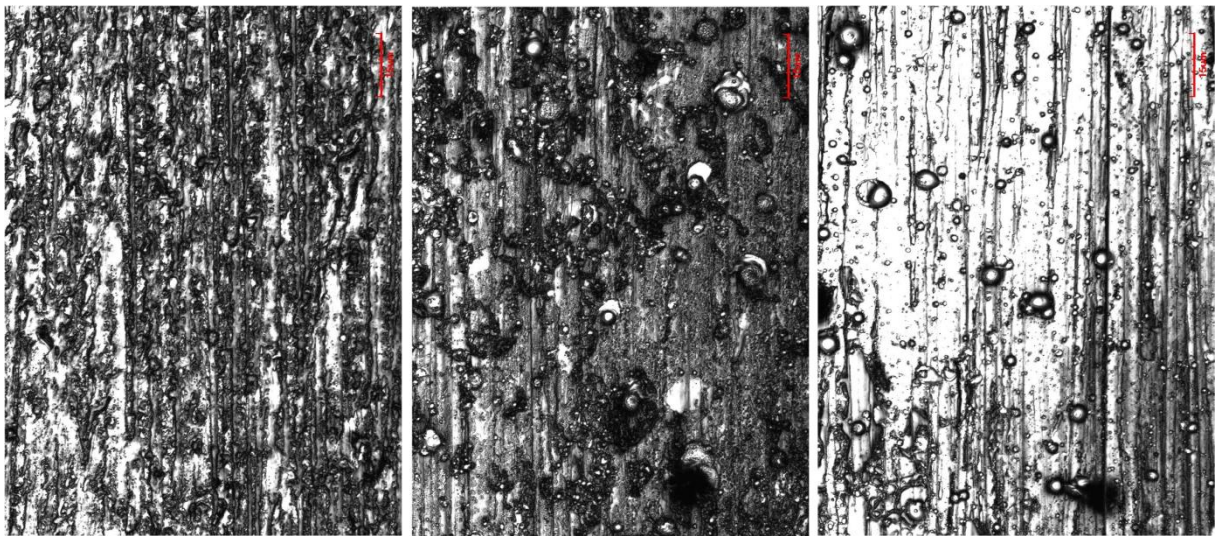


Obrázek č.6.4: snímky mikroskopu v konfokálním modu - deponovaný povrch vzniklý ***vysokovýkonnou*** *pulzní laserovou ablací* ***Pb terčíku*** *v atmosféře* ***5 Torrů TMA, „*** *rovnoměrnější" charakter kapkovitého depozitu při zvětšení 2400x*

Vedle složitě strukturované a vrstvené stavby „rovnoměrnějších" kapek je patrné i na zobrazených detailech podélně deformovaných kapek značný prostorový efekt, zapříčiněný patrně pozvolněji se měnícími termodynamickými podmínkami umožňující růst depozitu ve směru kolmém k povrchu substrátu.

Za tlaku celých 10 Torrů atmosféry TEL byl ablaován hliníkový terčík, jehož v samém středu fokusace energie během proběhnuvší reakce vytvořená vrstva sestává z různorodých stop materiálu matně kovového vzhledu, mezi nimiž jsou patrné pro tento typ pokusu typické pravidelné sférické útvary s lesklým kovovým povrchem. Ty budou patrně tvořeny roztaveným a nesublimovaným kovem, na rozdíl od nich zbylé méně prostorově výrazné stopy budou pravděpodobně tvořeny usazenými uhlíkovými sloučeninami. Vzniklé duhové efekty jsou mohou být důsledky tepelnými účinky reakce ovlivněné substrátové mědi či se také může jednat o velmi tenkou homogenní nanesenou vrstvu (například oxidů mědi), která není použitelnými zobrazovacími metodami viditelná.

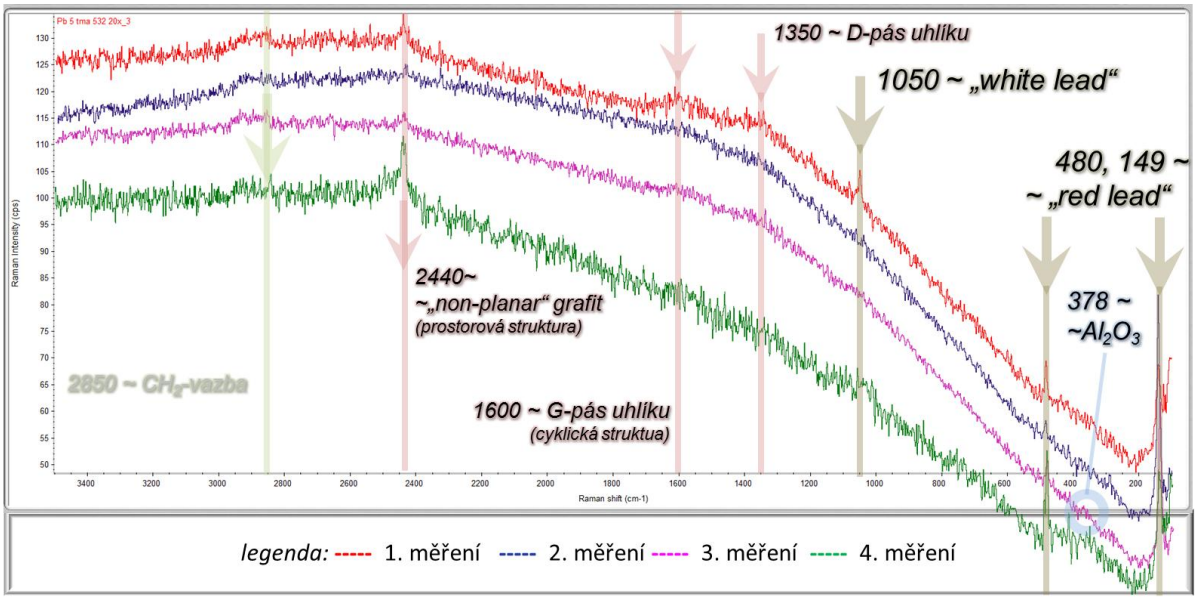
Na následujících snímcích konfokální mikroskopie (obr.č.6.5) je opět prostorově odstupňovaný přehled strukturních depozitu, který je v blízkosti místa fokusace energie v porovnání se zbytkem depozitu sférického typu značně tvarově nerovnoměrný, byť vykazuje určitou míru uspořádání dle podélných linií rozstřiku (viz charakter dříve pozorovaných „vrás" například v kapitole 5.3.1.3.). S rostoucí vzdáleností od fokusovaného okraje substrátu je v těchto oblastech nepravidelný charakter částic nejdříve doplněn a posléze zcela nahrazen výrazně odlišným typem částic depozitu - objevují se velmi pravidelné sférické útvary, známé taktéž z předchozích pokusů v kapitole 5.3.1. Na těchto snímcích použitý konfokální mód také zvýrazňuje odlišný mikrostrukturní charakter matně a leskle působícího povrchu depozitu.



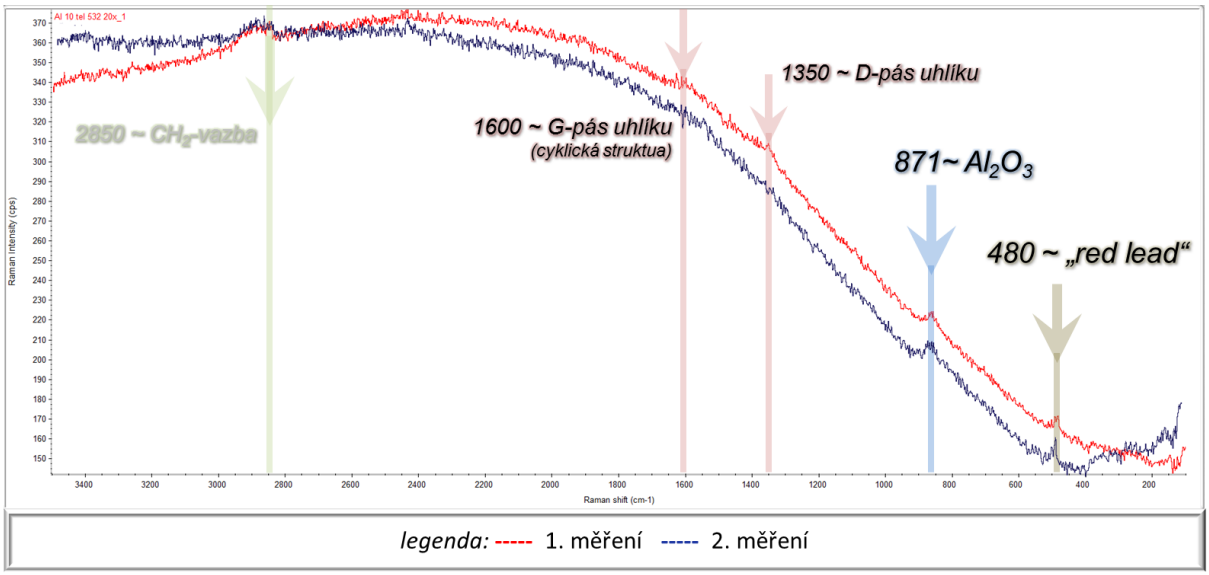
Obrázek č.6.5: snímky mikroskopu v konfokálním modu - deponovaný povrch vzniklý ***vysokovýkonnou*** *pulzní laserovou ablací* ***Pb terčíku*** *v atmosféře* ***5 Torrů TMA,*** *nerovnoměrnější charakter „vrásově" uspořádaného depozitu s odstupem od okraje vzorku nahrazen pravidelnými sférickými částicemi – zvětšení 2400x*

6.1.2.2. Výsledky analytických metod

Souhrnné výsledky Ramanovo spektroskopické analýzy jsou uvedeny na obr.č.6.6 pro ablaci olověného terčíku za tlaku 5 Torrů TMA a obr.č.6.7 pro ablaci hliněného terčíku za tlaku 10 Torrů TEL.

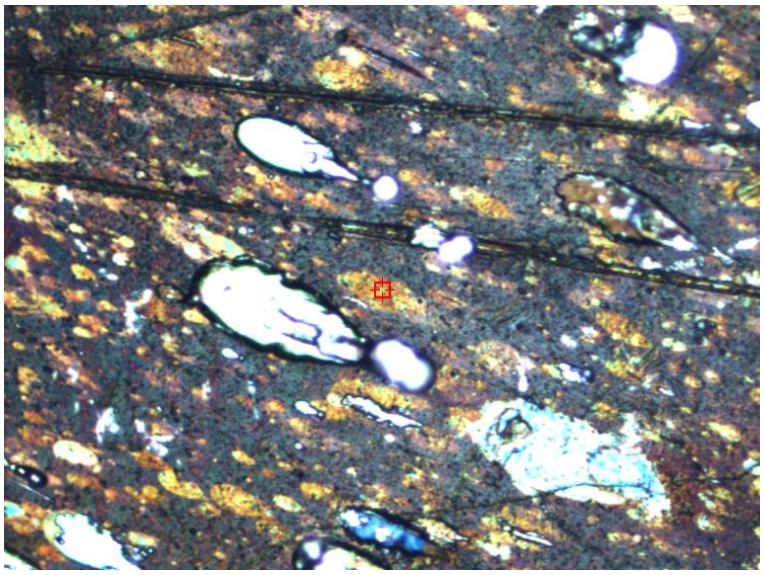


Obrázek č.6.6: Záznam 4 měření Ramonovo spektroskopie (osa x zachycuje Ramanovo spektrum a osa y pak příslušnou naměřenou intenzitu spektra) a zvýraznění vyhodnocení ve vzorku přítomných struktur - deponovaný povrch vzniklý pulzní laserovou ablací ***Pb terčíku*** *v atmosféře* ***5 Torrů TMA*** *za použití* ***vysokovýkonného*** *laserového zařízení*



*Obrázek č.6.7: Záznam 2 měření Ramonovo spektroskopie (osa x zachycuje Ramanovo spektrum a osa y pak příslušnou naměřenou intenzitu spektra) a zvýraznění vyhodnocení ve vzorku přítomných struktur - deponovaný povrch vzniklý pulzní laserovou ablací **Al terčíku** v atmosféře **10Torrů TEL** za použití **vysokovýkonného** laserového zařízení*

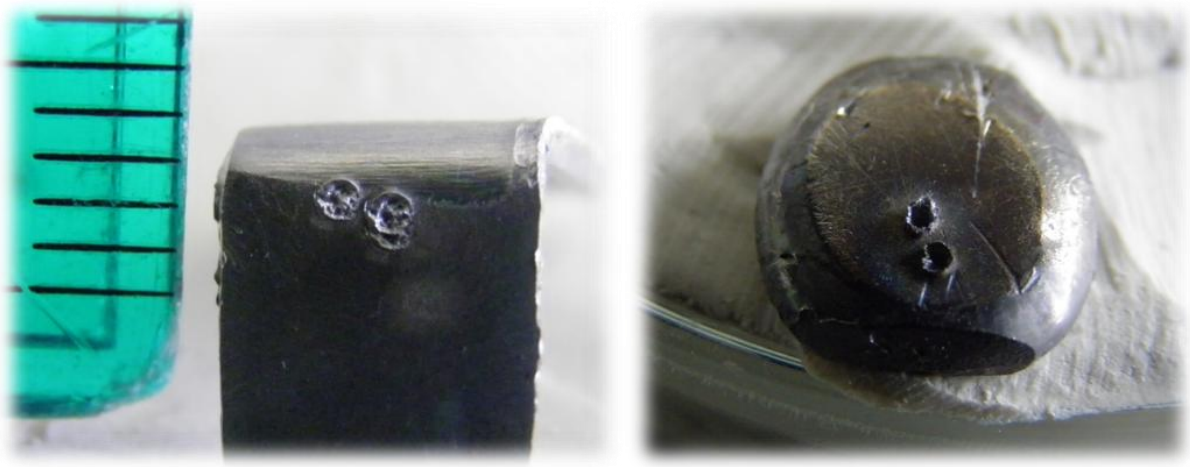
Při ablaci olověného terčíku je tento prvek výrazně přítomen v podobě struktur white a zejména pak red lead. Přítomnost hliníku je patrná na třetím měření (viz obr.č.6.7-b)), které bylo prováděno mimo výrazně deponovaný povrch, avšak se zřetelnými stopami po proběhnuvší reakci. Ablace hliníkového terčíku se projevila ve výrazném projevu peaku Al_2O_3 u obou provedených měření odpovídajícího vzorku. Oba vzorky vykazují přítomnost uhlíku ve formě neuspořádaného uhlíku takzvaného D-pásu grafitu a také uspořádané cyklické struktury takzvaného G-pásu. Na rozdíl od předchozí řady experimentů laserové ablace nebyl při žádném měření identifikován uhlík ve formě nanokrystalického diamantu. Zato se na všech měřeních vzorku ablace olověného terčíku výrazně projevuje uhlík ve formě takzvaného non-planar grafitu (popsány a modelovány například v [4-10]), který se dosud během hlavní řady experimentu neobjevil.



*Obrázek č.6.7-b): Záznam světelného mikroskopu dokumentující oblasti vzorku, na kterých bylo prováděno 3. měření Ramanovo spektroskopie - deponovaný povrch vzniklý pulzní laserovou ablací **Pb terčíku** v atmosféře **5 Torrů TMA** za použití **vysokovýkonného** laserového zařízení*

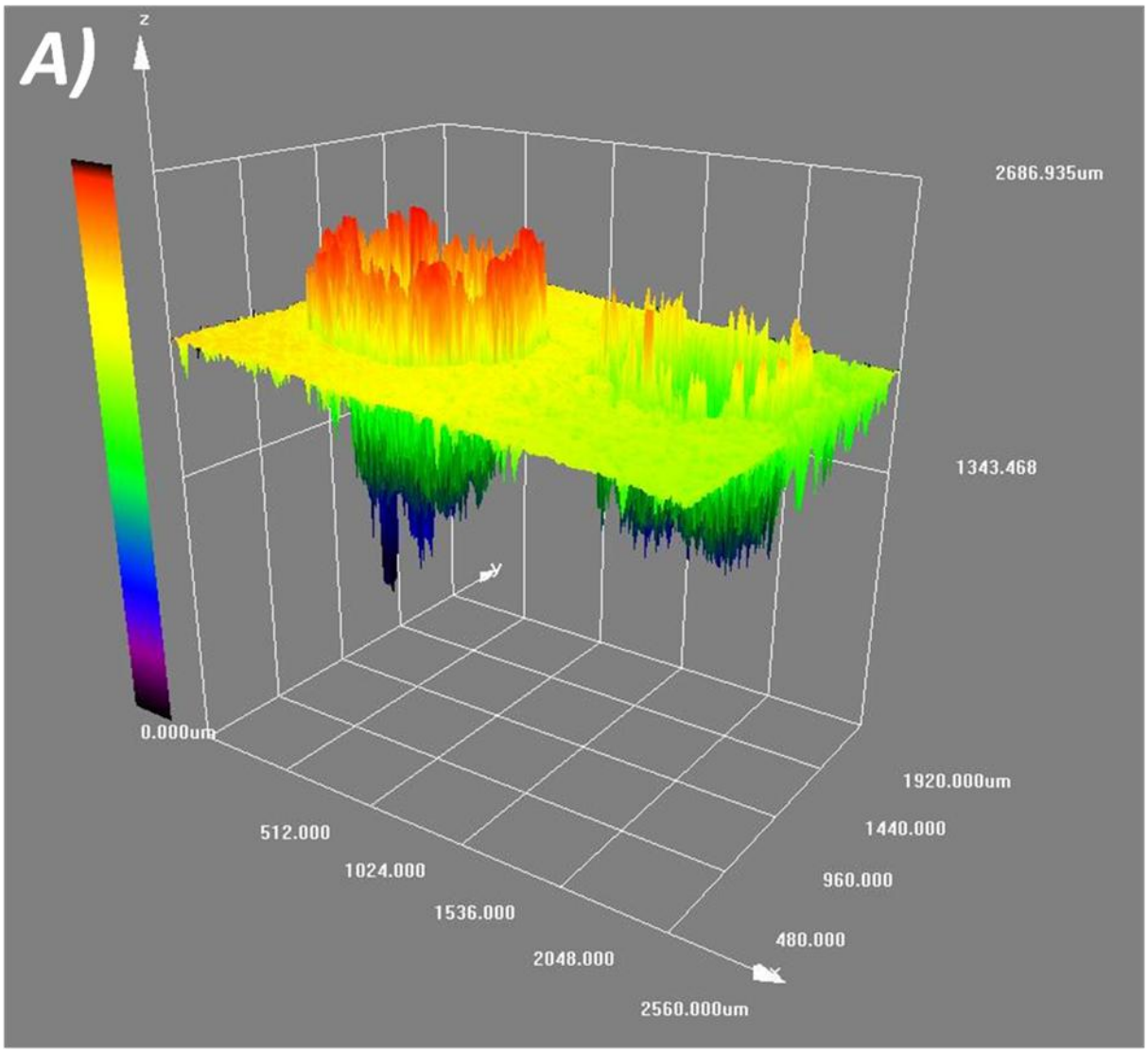
6.1.2.3. Kovové terčíky

Jako další podkapitola této řady experimentů bude uvedena krátká dokumentace během experimentu použitých pevných kovových terčíků látek olova a hliníku, neboť vlivem velkého množství působící energie laserového paprsku došlo k jejich výrazným makroskopickým změnám. Na obrázku č.6.8 jsou makroskopické fotografie obou těchto terčíků v přímém pohledu na vzniklé krátery, ty jsou od sebe vzájemně odsazené vlivem nepřesnosti při obnovování organokovové atmosféry v reaktoru a opětovné instalaci aparatury.



Obrázek č.6.8: fotografický snímek hliníkového (vlevo) a olověného (vpravo) terčíku vystavených 300 pulsům laserového záření o vlnové délce 355 [nm] a přibližném výkonu230 [mJ] za podmínek vakua a organokovové atmosféry (5 Torrů TMA pro olovo a 10 Torrů TEL pro hliník)

Během tohoto experimentu došlo také díky interakci faktorů nízké teploty tání olova a vysoké vnesené energii laserového záření k výraznému opracování olověného terčíku, do nějž bylo fokusovaným paprskem vypáleno hluboké vyhloubení, přičemž tento odtavený materiál ztuhl ve formě zkrystalizovaného rozstřiku v okolí díry. Záznamy strukturního modu konfokálního mikroskopu je zobrazen na obr.č.6.9.



Obrázek č.6.9: záznamy strukturních analýz konfokálního modu mikroskopu Olympus olověného terčíku vystaveného 300 pulsům laserového záření o vlnové délce 355 [nm] a přibližném výkonu230 [mJ] za podmínek vakua atmosféry 5 Torrů TMA

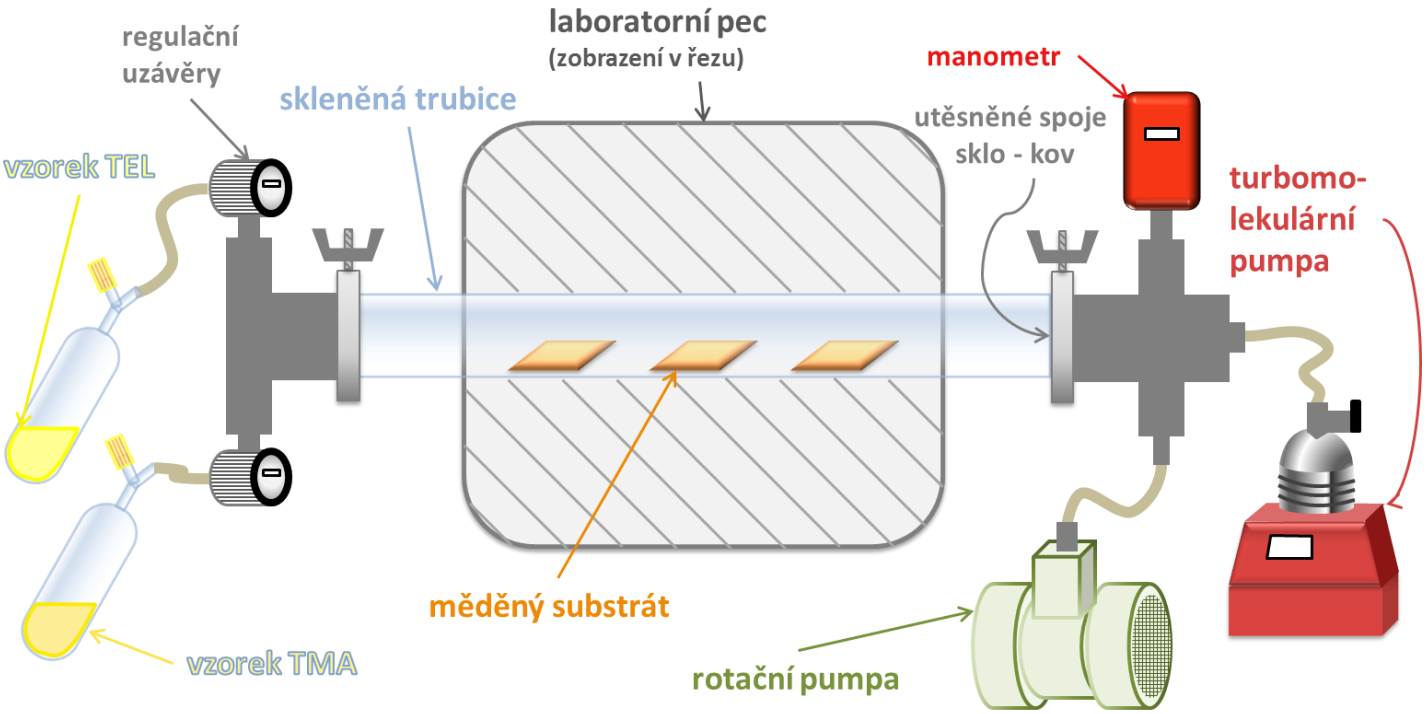
6.2.CVD metoda

Vzhledem k motivaci této práce (shrnuté na začátku kapitoly 5.) byl proveden doplňující experiment zabývající se sloučením elementů olova a hliníku výhradně za plynného stavu při použití obou odpovídajících organokovových sloučenin TMA a TEL a žádného pevného kovového vzorku. Za tímto účelem byl připraven experiment *pyrolýzy* těchto plynů, tedy termický rozklad daných látek přívodem dostatečného množství tepelné energie k porušení jejich termické stability pro jejich štěpení.

6.2.1. Popis a podmínky experimentu pyrolýzy

Jak bylo již částečně vysvětleno v kapitole 4.3., základním principem pyrolýzy je *ohřev* plynných reaktantů na teplotu vyšší, než je jejich hranice štěpení a připravení podmínek pro (dané teploty, časy tepelné výdrže, vakuum, případně další přídavné prekurzory, atd.) nutných pro dosažení cílené struktury řetězcem chemických reakcí. Uvedený experiment se řadí díky svým provozním podmínkám mezi takzvané „*low pressure CVD*“ (LPCVD).

V tomto experimentu bude použita křemenná laboratorní *trubice*, která poté, co do ní budou vloženy měděné *substráty*, bude instalována horizontálně skrze laboratorní *pec*, na průchodech stěnami pece samozřejmě tepelně utěsněna speciální vatou nazývanou Sibral a svými konci bude vmontována do aparatury schematicky naznačené na obr.č.6.10.



*Obrázek č.6.10.: schéma aparatury experimentu CVD metody (pyrolýza **TMA** a **TEL** atmosféry)*

V první fázi jsou organokovové vzorky od aparatury utěsněny regulačními ventily a ze zbytku aparatury bude vyčerpán vzduch rotační olejovou pumpou na hodnotu tlaku řádově 40 [Pa] a tím i překontrolována těsnost všech spojů a ventilů. Dále bude uzavřen její přívod (a ukončeno působení rotační pumpy) a turbomolekulární pumpou zvýšena kvalita *vakua* na hodnotu tlaku méně než 1 [Pa].

Po stabilizaci vakua v aparatuře jsou regulačními uzávěry u vzorků organokovových látek nastaveny přívodní tlaky jejich par o hodnotách 50 [Pa] pro každý, dohromady tedy bude přívodní *tlak prekurzorů* o hodnotě 100 [Pa].

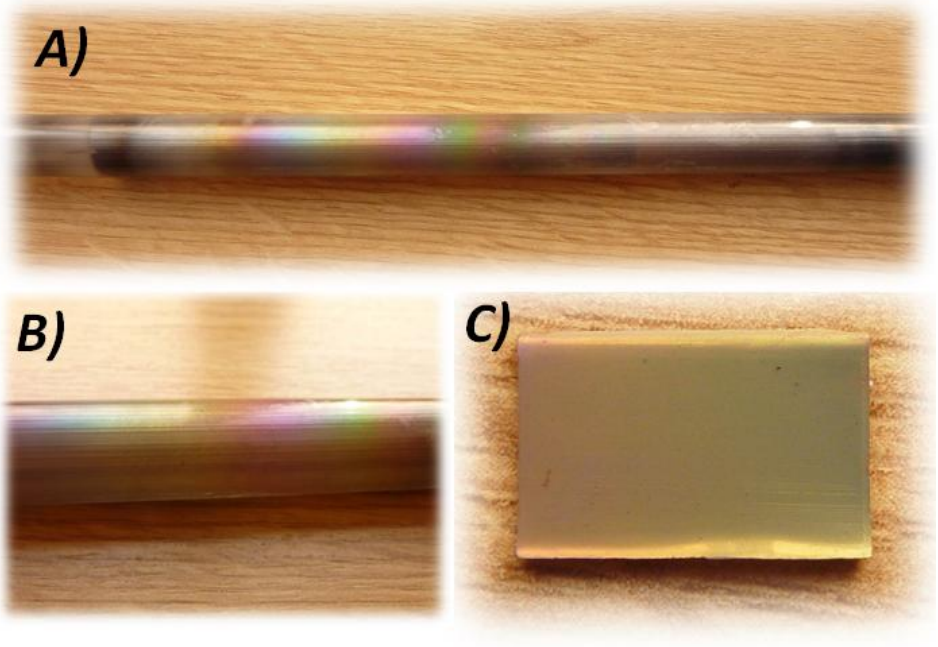
Nyní je zapnuta pec a naprogramována na zahřátí na hodnotu 500°C a *výdrži* této teploty po 1,5 hodin. Po uběhnutí tohoto času se pec vypíná a celá soustava se nechá samovolně chladnout při udržování vakua, alespoň dokud teplota nedosáhne 100°C. Poté může být vyřazena z provozu i tato pumpa a celou aparaturu je možné rozebrat a vyjmout výsledné vzorky.

Z hlediska technického vybavení aplikovaného pro daný experiment je kromě použití v kapitole 4.2. popsaného zařízení vakuových pump samozřejmě nejvíce rozhodující zajištění dostatečného přívodu tepelné energie, k čemž bude použita speciálně upravená laboratorní pec o příkonu 1,3 [kW] (zobrazena na ilustračních fotografiích na obr.č. 6.11).

Obrázek č.6.11: fotografie aparatury CVD metody z pravé strany laboratorní pece, kde se nachází vakuově těsná připojení turbomolekulární (na obrázku) pumpa, rotační pump a manometru (shora připojený červený kvádr v bezprostřední blízkosti pece)

6.2.2. Výsledky a pozorování experimentu pyrolýzy

Po ukončení experimentu, důsledném ochlazení a rozebrání aparatury byla pozorována depozice vnitřního povrchu trubice i substrátů ve formě povlaku vzhledu lesklého kovu s barevnými duhovými efekty – toto je dokumentováno makro snímky v experimentu použité trubice a deponovaného substrátu na obr.č.6.12.



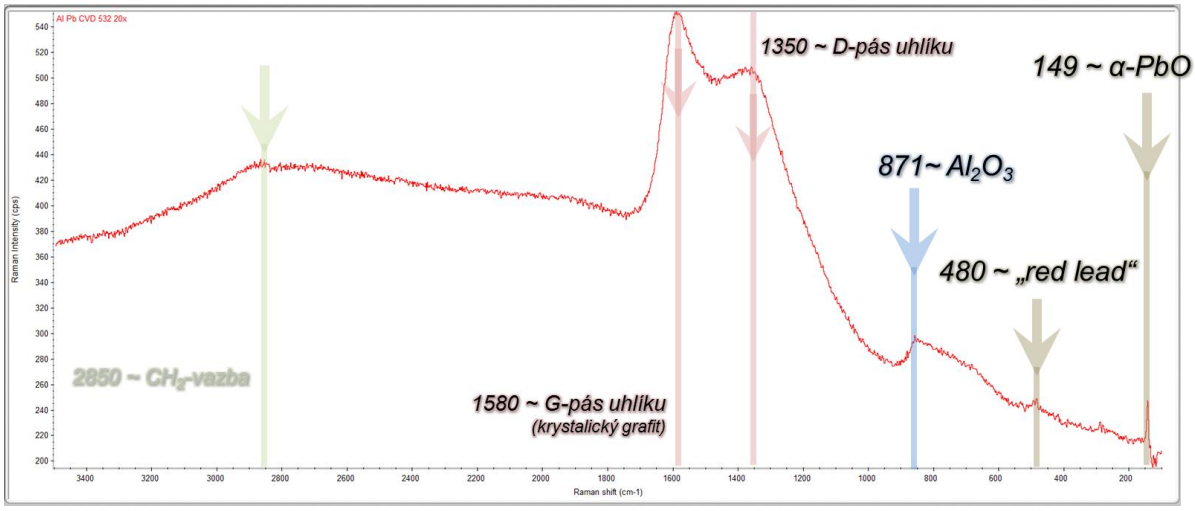
*Obrázek č.6.12: fotografie výsledků experimentu CVD pyrolýzy prekurzorů **TMA** a **TEL**:*
A) z aparatury laboratorní pece vyjmutá křemenná trubice s deponovanou vnitřní stěnou
B) detail křemenné trubice
C) deponovaný substrát(z makroskopického hlediska homogenně)

Z hlediska chemického složení byla provedena jak EDX-analýza (záznam na obr.č.6.13), tak i analýza Ramanovo spektroskopie na obr.č., která potvrzuje přítomnost obou žádaných prvků (záznam měření na obr.č.6.14) ve vzniklé tenké vrstvě na povrchu substrátů.

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
O K	1,1	3,76	0,003	1,1598	0,2385	1,0031
AlK	11,58	23,5	0,0216	1,0851	0,1716	1
CuK	83,15	71,64	0,8201	0,9884	0,9939	1,0039
PbL	4,17	1,1	0,0322	0,8059	0,9587	1
Total	100	100				

Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
O K	2,02	2,22	3,98	0,91
AlK	32,28	3,6	0,62	8,96
CuK	367,11	5,61	0,17	65,45
PbL	3,66	3,59	2,84	1,02

*Obrázek č.6.13: záznam vyhodnocení metodou EDX – deponovaná vrstva CVD metodou při pyrolýze atmosféry **TMA** a **TEL** - potvrzení přítomnosti jak hliníku Al, tak olova Pb v depozitu (majoritní procentuální část náleží substrátové mědi)*



*Obrázek č.6.14: Záznam měření Ramonovo spektroskopie (osa x zachycuje Ramanovo spektrum a osa y pak příslušnou naměřenou intenzitu spektra) a zvýraznění vyhodnocení ve vzorku přítomných struktur - CVD metoda pyrolýzy **TMA** a **TEL***

Závěr

V rámci provedených experimentů předložené bakalářské práce docházelo za pomocí vnášené energie laserového paprsku k reakcím, vykazujících z termodynamického hlediska specifický vzorec chování: V „centru“ fokusace energie se vytváří oblast dielektrického průrazu a jsou tak způsobeny za velmi krátké časy výrazně se měnící, tedy silně nestabilní termodynamické podmínky. Za takových podmínek vznikají vlivem existence stavů vysoce nabuzených částic (plazma ve formě iontů, nabuzených molekul i vysokoenergetických stavů celých kapek taveniny) a jejich intenzivních vzájemných reakcí (shlukování iontů, interakce částic mezi sebou, velmi časté vzájemné kolize) *metastabilní*, zejména *amorfní* struktury. Jak se vzrůstající vzdáleností od hlavního působiště těchto reakcí nabývají probíhající změny *vyrovnanějších* průběhů, přítomné plynné atomy a molekuly (disponující menší celkovou energií, než nabuzené v intenzivně reakční oblasti) vzájemně a případně se substrátem reagují za vzniku tentokrát spíše *krystalických* struktur.

Z hlediska ablace olověného terčíku za přítomnosti TMA atmosféry byla provedena poměrně (ohledně počtu kroků) detailní řada experimentů. Naopak ablace hliníkového terčíka

byla provedena jen pro dva různé tlaky prekurzoru a její výsledky tudíž nejsou příliš relevantní (nedostatek komparativního materiálu).

Pro ujasnění způsobu chování se kovových prvků vázaných v organokovových sloučeninách byla provedena i jejich pyrolýza (klasická CVD metoda), jež z hlediska chemického složení úspěšně splnila svůj cíl, jak vykazují EDX analýzy a analýza Ramanovo spektroskopie. Nicméně pro plné pochopení jejího (zdánlivě velmi homogenního) charakteru by bylo záhodno provést taktéž morfologická pozorování, zejména pak pomocí metody SEM. Toto z časových důvodů bohužel nemohlo být splněno v rámci této práce.

Co se týče závěrečné komparace všech naměřených parametrů a učiněných závěrů z pohledu přítomnosti prvků, morfologie a strukturně-fázového složení byla vytvořena názorná shnující tabulky zobrazená na straně 91.

Návrh dalších postupů a navazujících prací

Rozšiřující, či také doplňující funkci by v každém případě měly doplňující analytické metody navržené v následujícím výčtu:

- mikro X-Ray Diffraction Analysis – rentgenová krystalografie vhodná pro nerovnoměrné depozity
- HRTEM - analýza elektronovou difrakcí za použití vysokorozlišovacího mirkoskopu

a dále pak případně:

- FESEM - Field Emission Scanning Electron Microscopy – vysokorozlišovací typ mikroskopu schopný prostorového rozlišení v řádech atomů, z čehož vplývá, že zkoumané vzorky jsou zviditelněny ve svých atomových strukturách
- použí selektivní rentgenové difrakce na cílené lokality a struktury

Dále, jak již bylo naznačeno, by bylo vhodné vytvoření porovnávací řady experimentů ablace hliníkového terčíku za přítomnosti TEL atmosféry o, jak naznačují první pokusy, výrazně vyšších tlacích, než ekvivalentní experimenty s Pb terčíkem.

Poděkování

Na tomto místě musí být zdůrazněné, že existence předložené práce by nikdy nebyla možná bez trpělivé a vysoce odborné konzultační činnosti vedoucího a zároveň konzultanta této bakalářské práce – pana Ing. Tomáše Křenka, Ph.D.

Další vyjádření poděkování za pomoc při vyhotovování vzorků náleží paní Ing. Savkové, paní doktorce Vavruňkové, panu Ing. Davidu Aišmanovi a dalším odborným asistentům, bez nichž by nevznikl žádný experimentální obsah této práce.

Zvláštní poděkování za trpělivou výzkumně-konzultační komunikaci s paní Sibylle Niegel od firmy Daimler AG.

	Prvky				Morfologie					Ramanovo spektroskopie									
	Přítomnost **hliníku**	Přítomnost **olova**	Převaha **Al** (v poměru)	Převaha **Pb** (v poměru)	Makroskopicky pozorovatelný **depozit**	„Homogennost“	Depozice celého (většiny) povrchu vzorku	**Vrásy** rozstřiku	**Globulární** depozit	Al_2O_3	α-**PbO**	β-**PbO**	Pb_3O_4 – „Red lead“	$2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ – „White lead“	Nanokrystalické fáze diamantu	D-pás uhlíku - neuspořádaný	D-pás uhlíku (tvořené pouze sp^2 orbitaly; řetězová struktura)	G-pás uhlíku – krystalický grafit	„non-planar graphite“
Pb+1TMA (65 [mJ])	✓	✓	-	✓ 15/1	✓			✓	✓			✓		✓	✓				
Pb+3TMA (65 [mJ])	✓	✓		✓ 6/1	✓		✓	✓			✓	✓		✓		✓	✓		
Pb+5TMA (65 [mJ])	✓	✓			✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓		✓		✓	✓		
Pb+10TMA (65 [mJ])	✓	✓		✓ 24/1	✓	✓	✓	✓	✓		✓		✓	✓	✓	✓			
Pb+5TMA (230 [mJ])		✓			✓	✓	✓		✓			✓	✓		✓		✓	✓	
Al+10TEL (230 [mJ])	✓	✓			✓				✓	✓		✓			✓		✓		
TMA+TEL Σ0,75	✓	✓	21/1	-	?	✓	✓			✓	✓	✓			✓		✓		

Poznámky:
čísla u pojmenování vzorků ~ tlaky v jednotkách Torr
„vlastnost“ – pozorovatelná, naměřená, vyhodnocená veličina / faktor / popis
otazník ~ nutné provedení další upřesňující analytické metody
(pomlčka – nelze / nemůže existovat)

Závěrečná shrnující tabulka provedených pozorování a učiněných závěrů při provedení experimentů laserové ablace Pb terčíku za přítomnosti různých tlaků nekurzorových par TMA za použití dvou různých typů laserového záření lišících se v energii vysílaného paprsku, dále pak inverzního experimentu ablace Al terčíku a také doplňující CVD metody pyrolýzy atmosféry složené z TMA a TEL.

.

Seznam použité literatury

[1-1] Muck Alexander; *Základy strukturní anorganické chemie;* ACADEMIA Praha 2006; 1. Vydání; 508 s.

[1-2] Dipl. Phys.-Chem. Binder Harry H.; *Lexikon der chemischen Elemente;* S Hirzel Verlag Stutgart-Leipzig Germany 1999; 856 s.

[1-3] Briehl Horst; *Chemie der Werkstoffe*; B. G. Teubner Verlag GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden Německo 2008; 2. vydání; 285 s.

[1-4] Prof. Dr.-Ing. Ostermann Friedrich; *Anwendungstechnologie Aluminium*; Springer-Verlag Berlin Heidelberg Germany 2007; 2. vydání; 715 s.

[1-5] Steinborn Dirk; *Grundlagen der metallorganischen Komplexkatalyse*; B.G. Teubner Verlag - Studienbücher Chemie – Wiesbaden 2007; 346 s.

[1-6] Haynes William M.; *CRC Handbook of Chemistry and Physics*; Taylor & Francis, 2013; 94. vydání

[1-7] GESTIS – Databáze známých nebezpečných látek; Institut pro bezpečnost práce Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung; na internetových stránkách dosažitelné pod: http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/013430.xml?f=templates$fn=default.htm$3.0

[2-1] Prof. Dr. Gobrecht Jürgen; *Werkstofftechnik - Metalle;* Oldenbourg Verlag München - Germany; Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH 2009; 3. přepracované vydání; 370 s.

[2-2] Prof. Dr. Gottstein Günter; *Physikalische Grundlagender Materialkunde;* Institut für Metallkunde und Metallphysik – Aachen - Germany; Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2007; 3. vydání; 475 s.

[2-3] Prof. Dr. Lüdecke Christa, Prof. Dr. Lüdecke Dorothea; *Thermodynamik: Physikalisch-chemische Grundlagen der thermischen Verfahrenstechnik;* Springer-Verlag Berlin Heidelberg Germany 2000; 836 s.

[2-4] Prof. Dr. Albe K.; podklady k přednáškám předmětu *Grundlagen der Materialwissenschaft II – Phasendiagramme und heterogene Gleichgewichte*; letní semestr 2007; 30 s.

[2-5] International Union of Pure and Applied Chemistry; *Compendium of Chemical Terminology – Gold Book*; verze 2.3.3, 2014-02-24; 1670 s.; na internetových stránkách dosažitelné pod: http://goldbook.iupac.org/A00115.html – aktivity (relative aktivity), *a*; http://goldbook.iupac.org/G02629.html – Gbbs energy (function), *G*

[2-6] doc. Ing. Skálová Jana, CSc., prof. Ing. Koutský Jaroslav, DrSc., Ing. Motyčka Vladislav; skripta *Nauka o materiálech*; KMM na ZČU v Plzni 2008; 201 s.

[2-7] Rehfeldt Sebastian; dizertační práce *Mehrkomponentendiffusion in Flüssigkeiten*; Technická univerzita Münschen – Lehrstuhl für Anlagen- und Prozesstechnik Německo 2009; 138 s.

[2-8] COMSOL Multiphysics – Software Product; galerie modelů; na internetových stránkách dosažitelné pod: http://www.comsol.com/model/marangoni-convection-110

[2-9] Manneville Paul; *Rayleigt-Bénard convection, thirty years of experimental, theoretical, and modeling work;* Laboratoire d'Hydrodynamique, École polytechnique France; 24 s.

[2-10] Prof. Dr.-Ing.Spurk Joseph H.[1], Prof. Dr. rer. nat. Aksel Nuri[2]; *Strömungslehre – Einführung in die Theorie der Strömungen*; [1]TU Darmstadt – Institut für Technische

Strömungslehre, [2]Universität Bayreuth – Fakultät für Angewandte Naturwissenschaften Německo; Springer-Verlag Heidelberg Dordrecht London New York 2010; 8. vydání; 576 s.

[2-11] Prof. Ing. Mareš Radim, CSc.; přednášky z předmětu Mechanika tekutin pro dálkové studium; KKE na ZČU v Plzni 2013; 57 s.

[2-12] Prof. Dr.-Ing. Siekmann H.E., Prof. Dr.-Ing. Thamsen P.U.; *Strömungslehre für den Maschinenbau – Technik und Beispiele*; Technische Universität Berlin – Fluidsystemdynamik – Strömungstechnik in Maschinen und Anlagen Německo; Springer-Verlag Berlin Geidelberg 2009; 2. vydání; 281 s.

[2-13] Schade Heinz, Kunz Ewald, přepracováno Prof. Dr.-Ing. Kameier Frank[1], Prof. Dr.-Ing. Paschereit Christian Oliver[2]; *Strömungslehre*; [1]Fachbereich Maschinenbau und Verfahrenstechnik – Fachhochschule Düsseldorf, [2]Hermann-Föttinger-Institut für Strömungsmechanik – Technische Universität Berlin Německo; Walter de Gruyter Berlin · New York 2007; 558 s.

[2-14] Prof. Dr.-Ing. Grote K.-H.[1], Prof. Dr.-Ing. Feldhusen J.[2]; *Dubbel – Taschenbuch für Maschinenbau*; [1]Universität Magdeburg, [2]Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen Německo; Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2007; 22. vydání; 1810 s.

[3-0] Okamoto H.; *A two- peak miscibility gap*; ASM International Materials Park 1992, OH 44073; Springer-Link Journal of Phase Equilibria, June 1993, Volume 14, Issue 3, pp 336-339

[3-1] L. Ratke; *Coarsening Of Liquid Al-Pb Dispersions under Microgravity-A Eureca Experiment*; Institute for Space Simulation, DLR, COSPAR1995 Germany; 5 s.

[3-2] Th. Berrenberg, R. Mergen; *Casting of rapidly solidified AlPb-coatings*; Materials Science and Engineering, A173 1993 Germany; 5 s.

[3-3] Y. Purohit, L. Sun, D.L. Irving, R.O. Scattergood, D.W. Brenner; *Computational study of the impurity induced reduction of grain boundary energies in nano- and bi-crystalline Al–Pb alloys;* Department of Materials Science and Engineering, North Carolina State University, Raleigh, NC 27695-7907, 2010 United States; 7s.

[3-4] A. Landa, P. Wynblatt1, D. J. Siegel, J. B. Adams3, O. N. Mryasov and X.-Y. Liu; *Development Of Glue-type Potentials For The Al-Pb System: Phase Diagram Calculation*; Acta mater. 48 1753-1761, 2000 USA; 9 s.

[3-5] S. Jang, Y. Purohit, D.L. Irving, C. Padgett, D. Brenner, R.O. Scattergood; *Influence of Pb Segregation on the deformation of nanocrystallineAl: Insights from molecular simulations*; Department of Materials Science and Engineering, North Carolina State University, Raleigh, NC 27695, 2008 USA; 12 s.

[3-6] L. Ratke, G. Korekt, S. Drees; *Phase Separation And Solidification Of Immiscible Metallic Alloys Under Low Gravity*; Institute f*ürRaumsimulation*, DLR, COSPAR1998 Germany; 10 s.

[3-7] L. Ratke, S. Diefenbach; *Liquid immiscible alloys*; Institute for Space Simulation, DLR, COSPAR1994 Germany; 85 s.

[3-8] výklad teorie o Marangoniho efektu a Ostwaldovo růstu; na internetových stránkách dosažitelné pod: http://vydavatelstvi.vscht.cz/

[3-9] I. Kaban, M. Köhler, L. Ratke, W. Hoyer, N. Mattern, J. Eckert, A.L. Greer; *Interfacial tension,wetting and nucleation in Al–Bi and Al–Pbmonotectic alloys*; ActaMaterialia 59 6880–6889, 2011 UK; 10 s.

[3-10] Štefan Michna, Ivan Lukáš, Petr Louda, Vladivoj Očenášek a kol.*; Encyklopedie hliníku*; Adin s.r.o. 2005 Prešov; 701 s.

[3-11] Ran Guang, Zhou Jing-En, Xi Shengqi, Li Pengliang; *Microstructure and morphology of Al–Pb bearing alloy synthesized by mechanical alloying and hot extrusion;* State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, School of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, People's Republic of China; Journal of Alloys and Compounds 419 (2006) 66–70, 2005; 5 s.

[3-12] Zhu M.[1], Gao Y.[1], Chung C.Y.[2], Che Z.X.[1], Luo K.C.[1], Li B.L. [1]; *Improvement of the wear behaviour of Al–Pb alloys by mechanical alloying;* [1]Department of Mechano-electronics Engineering, South China Uniĺersity of Technology, Guangzhou 510640, [2]Department of Physics and Materials Science, City Uniĺeristy of Hong Kong, Kowloon, Hongkong, People's Republic of China 2000; 7 s.

[3-13] F. Fang[1,2], Zhub M.[1], Dengc H.Q. [3], Shud X.L. [4], Huc W.Y. [3]; *Self-diffusion of Al and Pb atoms in Al–Pb immiscible alloy systém*; [1]Thin Films and Microfabrication Key Laboratory of State Education Ministry, Research Institute of Micro/Nanometer Science and Technology, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200030, [2]School of Mechanical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, [3]Department of Applied Physics, Hunan University, Changsha 410082, [4]Central of Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, China; Materials Science and Engineering B 108 (2004) 253–257, 2004; 5 s.

[3-14] An Jian, Liu Yongbing, Lu You, Sun Daren; *Hot roll bonding of Al–Pb-bearing alloy strips and steel sheets using an aluminized interlayer;* Department of Materials Science and Engineering, Nanling Campus of Jilin University, Renmin Street 142, Changchun 130025, China; Materials Characterization 47 (2001) 291– 297, 2001; 7 s.

[3-15] Jang S.[1], Purohit Y. [1], Irving D. [1], Padgett C. [2], Brenner D.[1], Scattergood R.O. [1]; *Molecular dynamics simulations of deformation in nanocrystalline Al–Pb alloys;* [1]Department of Materials Science and Engineering, North Carolina State University, Raleigh 27695-7907, NC, USA, [2]Department of Chemistry, Armstrong Atlantic State University, Savannah 31419, GA, USA; Materials Science and Engineering A 493 (2008) 53–57, 2007; 5 s.

[3-16] Fang Fang, Zeng M.Q., Che X.Z., Zhu M.; *E mbedded atom potential calculation of the Al–Pb immiscible alloy systém;* Department of Mechano-Electronic Engineering, South China University of Technology, Wushan, Guangzhou 510641, PR China; Journal of Alloys and Compounds 340 (2002) 252–255, 2002; 4 s.

[3-17] Zhua M.[1], Liua X.[1], Wub Z.F.[2], Ouyanga L.Z.[1], Zenga M.Q.[1]; *Heterogeneous coarsening of Pb phase and the effect of Cu addition on it in a nanophase composite of Al–10 wt%Pb alloy prepared by mechanical alloying; Materials Science and Engineering;* [1]School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, PR China, [2]College of Materials and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, PR China; A 501 (2009) 99–104, 2008; 6 s.

[3-18] Ozawaa Shumpei[1,2], Motegia Tetsuichi[1]; *Solidification of hyper-monotectic Al–Pb alloy under microgravity using a 1000-m drop shaft;* [1]Department of Metallurgical Engineering and Science, Chiba Institute of Technology, Narashino, 275-0016, Japan, [2]Institute of Space and Astronautical Science, Japan Aerospace Exploration Agency, 3-1-1 Yoshinodai, Sagamihara, Kanagawa 229-8510, Japan; Materials Letters 58 (2004) 2548–2552, 2004; 5 s.

[3-19] Li Haili, Zhao Jiuzhou; *Directional solidification of an Al–Pb alloy in a static magnetic field*; Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China; Computational Materials Science 46 (2009) 1069–1075, 2009; 7 s.

[3-20] Silva Adrina P.[1], Garcia Amauri[1], Spinelli Jose E.[2]; *Microstructure morphologies during the transient solidification of hypomonotectic and monotectic Al–Pb alloys*; [1]Department of Materials Engineering, University of Campinas–Brazil, [2]Department of Materials Engineering, Federal University of São Carlos SP, Brazil; Journal of Alloys and Compounds 509 (2011) 10098– 10104, 2011; 7 s.

[3-21] Abramov V.O.[1], Abramov O.V.[2], Sommer F.[1], Orlov D.[2]; *Properties of Al-Pb base alloys applying electromagnetic forces and ultrasonic vibration during casting*; [1]Max-Planck-lnstitut für Metallforschung, Institut für Werkstoffwissenschaft, Stuttgart, Germany, [2]Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia; Materials Letters 23 (1995) 17-20, 1994; 4 s.

[3-22] An J., Shen X.X., Lu Y., Liu Y.B.; *Microstructure and tribological properties of Al–Pb alloy modified by high current pulsed electron beam*; Key Laboratory of Automobile Materials, Ministry of Education, Department of Materials, Science and Engineering, Nanling Campus of Jilin University, Changchun 130025, PR China; Wear 261 (2006) 208–215, 2005; 8 s.

[3-23] Johnson E.[1], Johansen A.[1], Dahmenb U.[2], ChenS.[2], Fujii T.[2]; *Shapes and sizes of nanoscale Pb inclusions in Al*; [1]Ørsted Laboratory, University of Copenhagen, DK-2100 Copenhagen Ø, Denmark, [2]National Center for Electron Microscopy, LBNL, UC Berkeley, Berkeley, CA, USA; Materials Science and Engineering A304–306 (2001) 187–193, 2001; 7 s.

[3-24] Wu Z.F., Zeng M.Q., Ouyang L.Z., Zhang X.P., Zhu M.; *Ostwald ripening of Pb nanocrystalline phase in mechanically milled Al-Pb alloys and the influence of Cu additive*; College of Mechanical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, PR China; Scripta Materialia 53 (2005) 529-533, 2005; 5 s.

[3-25] An J. [1], Liu Y.B.[1], Lu Y.[1], Zhang Q.Y.[2]; *The formation of reacted film and its influence on tribological properties of extruded Al-Si-Cu-20-25Pb alloy under dry sliding*; [1]Department of Materials Science and Engineering, [2]State Key Laboratory for Laser, Ion and Electron Beams, PR China; Journal of material science 38 (2003) 1975 – 1982; 8 s.

[3-26] Fang X.[1], Fan Z.; *Rheo-diecasting of Al–Si–Pb immiscible alloys; Brunel Centre for Advanced Solidification Technology (BCAST)*; Brunel University, Kingston Lane, UK; Scripta Materialia 54 (2006) 789–793, 2005; 5 s.

[3-27] Allen C. W., Birtcher R. C., Dahmen U.[1], Furuya K.[2], Song M.[2], Donnelly S. E.[3]; *What Xe Nanocrystals in Al Can Teach Us in Materials Science*; Materials Science Division, Argonne National Laboratory, USA; Nanophase and Nanocomposite Materials IV held in Boston, Massachusetts on November 26-29, 2001; 7 s.

[3-28] Babu S. S., Miller M. K., Vitek J. M., David S. A.; *Characterization of the microstructure evolution in a nickel base superalloy during continuous cooling conditions*; Metals and Ceramics Division, Oak Ridge National Laboratory, USA; Acta mater. 49 (2001) 4149–4160, 2001; 12 s.

[3-29] Yang Yang[1], Asta Mark[2], Laird Brian B.[1]; *Solid-liquid interfacial premelting*; [1]Department of Chemistry, University of Kansas, Lawrence, KS 66045, USA, [2]Department of Materials Science and Engineering, University of California, Berkeley, CA 94720, USA; 2012; 6 s.

[3-30] Prof. Dr. rer. nat.. Müller Ulrich; *Anorganische Strukturchemie*; Vieweg&Teubner STUDIUM Německo 2008 ; 6. vydání; 394 s.

[4-1] Prof. Dr. Radloff Wolfgang, Prof. Dr. Lüdecke Dorothea*; Laser in Wissenschaft und Technik;* Germany*;* Spektrum – AKADEMISCHER VERLAG Heidelberg Germany 2010; 149 s.

[4-2] Svelto Orazio, Hanna David C.*; Principles of Lasers;* FIFTH EDITION, Springer London Dordrecht Heidelberg New York 2010; 620 s.

[4-3] Steen William M., Mazumder Jyotirmoy*; Laser Material Processing;* Library Catalouguing in Publication Data, Springer-Verlag London Limited 2010, 4. vydání; 558 s.

[4-4] Encyclopedia of Laser Physics and Technology - YAG lasers, Nd:YAG; na internetových stránkách dosažitelné pod: http://www.rp-photonics.com

[4-5] Ing. Erben Milan, Ph.D; *Vakuová technika - Získávání a měření vakua, využití vakuových technologií;* Katedra obecné a anorganické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice 2008; 28 s.

[4-6] Jones Anthony C.[1], Hitchman Michael L.[2]*; Chemical Vapour Deposition – Precursors, Processes and Applications;* [1]Department of Chemistry, University of Liverpool, Liverpool, UK, [2]Thin Film Innovations Limited, Glasgow, UK; Royal Society of Chemistry – RSC Publishing 2009; 582 s.

[4-7] Westberg Helena; *Thermal Laser-Assisted Chemical Vapour Deposition: Aspects of Kinetics and Materials Structures*; Doctoral dissertation from the Faculty of Science, Uppsala University, Almqvist & Winsell International Stockholm – Sweden 1992; 39 s.

[4-8] Laser Micro/Nano Fabrication Laboratory; na internetových stránkách dosažitelné pod: http://laser.gist.ac.kr/board/bbs/board.php?bo_table=rese_02

[4-9] Vohlídal Jiří, Štulík Karel, Julák Alois; *Chemické a analytické tabulky;* Grada Česká republika 1999; 652 s.

[4-10] Rotkin Slava V.[1], Gogotsi Yury[2]; *Analysis of non-planar graphitic strucktures: from arched edge plane sof graphite crystals to nanotubes*; [1]Beckamn Institute, University of Illinois at Urbana-Champaign USA, [2]Drexel University, Department of Materials Engineering, Philadelphia USA; Mat res Innovat (2002) 5:191-200; Springer-Verlag 2002; 10 s.

[R1] Paul K. Chu, Liuhe Li; *Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films*; Department of Physics & Materials Science, City University of Hong Kong, Tat Chee Avenue, Kowloon, Hong Kong 2005; 25 s.

[R2] Aminzadeh A., Sarikhani-fard H.; *Raman spectroscopic study of Ni:Al_2O_3 catalyst*; College of Chemistry, Isfahan Unirersity of Technology, Isfahan, IR, Iran 1998; 5 s.

[R3] Detlef U., Wiechert T., Grabowski H., Simon Matthias; *Raman spectroscopic investigation of evaporated PbO layers;* Philips Research Laboratories Aachen, Weisshausstrabe 2, 52066 Aachen, Germany 2005; 10 s.

[R4] Romero Gabriela[1], Rojas Elena[1], Estrela-Lopis Irina[2], Donath Edwin[2], Moya Sergio Enrique[1]; *Spontaneous confocal Raman microscopy--a tool to study the uptake of nanoparticles and carbon nanotubes into cells;* Nanoscale Research Letters, a SpringerOpen Journal 2011; [1]CIC biomaGUNE, Paseo Miramón 182 C, 20009 San Sebastian, Spain; [2]Institute of Biophysics and Medical Physics, University of Leipzig Härtelstraße 16-18, D-04107 Leipzig, Germany; 5 s.

[R5] Ferrari A. C., Robertson J.; *Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon*; Department of Engineering, University of Cambridge, Cambridge CB2 1PZ, United Kingdom 2001; 13 s.

[R6] Tsuboi M. , Suzuki M., Overman SA., Thomas GJ Jr.; *Intensity of the polarized Raman band at 1340-1345 cm-1 as an indicator of protein alpha-helix orientation: application to Pf1 filamentous virus;* ACS Publications Biochemistry 2000; http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/10704218

[R7] Geng Ying[1], Fang David[2], and Sun Lei[3]; *Determining Carbon Nanotube Properties from Raman Scattering Measurements;* [1]The Institute of Optics, [2]Electrical and Computer Engineering, [3]Laboratory for Laser Energetics Rochester, NY 14627; 7 s.

[R8] Kloprogge J. Theo, Hickey Leisel and Frost Ray L.; *FT-Raman and FT-IR spectroscopic study of synthetic Mg/Zn/Al-hydrotalcites;* Inorganic Materials Research Program, Queensland University of Technology, GPO Box 2434, Brisbane Q 4001, Australia 2004; Journal of Raman Spectroscopy, 35, 967-974; 22 s.

[R9] Tan By PingHeng[1], Dimovski Svetlana[2] and Gogotsi Yury[2]; *Raman scattering of non-planar graphite: arched edges, polyhedral crystals, whiskers and cones;* [1]State Key Laboratory for Superlattices and Microstructures, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, People's Republic of China, [2]Department of Materials Science and Engineering and A. J. Drexel Nanotechnology Institute, Drexel University, Philadelphia, USA; The Royal Society 2004; 22 s.

[R10] převzatý zdroj z [R2]: S.P.S. Porto, R.S. Krishnan, J. Chem. Phys. 47 (1967) 1009.

[6-1] laser Q-smart 850mJ od firmy Quantel; ; na internetových stránkách dosažitelné pod: http://www.quantel-laser.com/products/item/q-smart-850-mj-.html

Seznam obrazových zdrojů

[1/1] http://www.ktf-split.hr/periodni/en – periodická tabulka prvků

[1/2] http://phycodea.hgbecker.de/Bauxit/Html/Rabac.htm – fotografie bauxitové rudy

[1/3] http://www.mineralium.com/index.php?list=GALENIT-GALENA – fotografie galenitové rudy

[1/4] http://archiv.ethlife.ethz.ch/articles/tages/aldfirstlab.html – aplikace ALD přístroje

[1/5] http://www.britannica.com/EBchecked/media/171067 – strukturní vzorec TEL

[1/6] http://www.kangbaoji999.com/product/class/23.html – fotografie kapalného TEL

[1/7] https://ksj.mit.edu/tracker/2013/01/lead-and-crime/ - Ethyl aditivum obsahující olovo

[1/8] https://www.flickr.com/photos/cgull/2378882777/ - fotografie označení tanku obsahujícího pohonnou látku s olovnatými aditivy

[1/9] http://www.hi-flow.com/HP016aOS.html – usazeniny olova na součástce motoru

[2/1] http://captnkidd.blogspot.cz/2013/03/2013-02-24-hot-molten-leadwhat-could-go.html – tavení olova v železném kelímku

[2/2] http://www.youtube.com/watch?v=dP0zb3mqmOE – ukázka Marangoniho efektu

[2/3] převzatý zdroj z [2/9]: S.W. Morris, E. Bodenschatz, D.S. Cannell, G. Ahlers, \The spatio-temporal structure of spiral-defect chaos," Physica D 97 (1996) 164-179.

[3/1] http://www.galois.ch/Gif/Oktaederstumpf1.gif – oktaeder a odvozená struktura

[3/2] http://www.birmingham.ac.uk - hard magnet meltspining

[3/3] http://www.fastonline.org/, www.alibaba.com/product-gs/599467356 - ball milling

[3/4] http://www.spaceflight.esa.int/impress/text/education/Solidification/Intermetallics_Immiscibles.html – odmísení složek Al a Pb účinkem gravitace

[3/5] http://www.rrconnectingrods.com/steel-connecting-rods/steel-connecting-rods.html – fotografie motorové ojnice

[3/6] http://www.shutterstock.com/s/connecting-rod/search.html – model zapojení ojnice na hřídel a připojení pístů motoru

[4/1] http://www.sengpielaudio.com/SpectrumOfElectromagneticRadiation.gif - el.mg.záření

[4/2] http://www.sirah.com/laser/frequency-conversion – nabídka laserové technologie firmy Sirah

[4-3] http://www.directindustry.com/prod/continuum/pulsed-nd-yag-lasers-27505-84814.html – pulsní laser firmy Continuum

[4/4] https://www.youtube.com/watch?v=AFHogF-9eGA – „Rotary Vane Pump Animation„ - princip funkce rotační vakuové pumpy

[4/5] http://www.sisweb.com/vacuum/leybold-rv-pump.htm - Leybold Sogevac SV40 BI Single-Stage, Oil-Sealed Rotary Vane Vacuum Pump

[4/6] http://www.avtservices.com.au/products/turbomolecular-pumps-turbopumps.html – turbomolekulární pumpa v řezu

[4/7] http://www.surfacetreatments.it/gallery_all.asp?area=technology&catGal=Technology&galTitle=Technology%20Transfer%20Projects&back=yes&ID=28

[4/8] převzato ze zdroje [4-6]: P. O'Brien, in InorganicMaterials, Chapter 9, eds. D.W. Bruce and D. O'Hare,Wiley, New York,1992, p. 500; Copyright John Wiley & Sons Limited, 1992

[4/9] http://www.polymtl.ca/lm2/en/recherche/anciensprojets08.php – nanostruktura ZnO

[5/1] převzato z bakalářské práce: Šorm Martin; BP KMM na ZČU v Plzni 2011/2012 – *Laserová syntéza metastabilní Al-Sn slitiny v plynné fázi*; FST na ZČU v Plzni