

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA STROJNÍ

Studijní program: B 2301 Strojní inženýrství
Studijní zaměření: 2301R016 Materiálové inženýrství a
 strojírenská metalurgie

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Laserová syntéza metastabilní Al-Sn slitiny v plynné fázi

Autor: Martin Šorm

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

Akademický rok 2011/2012

Prohlášení o autorství

Předkládám tímto k posouzení a obhajobě bakalářskou práci, zpracovanou na závěr studia na Fakultě strojí 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

Obsah

Přehled použitých zkratk a symbolů	6
1. Úvod	7
2. Teoretická část.....	8
2.1 Hliník.....	8
2.1.1 Historie hliníku	8
2.1.2 Vlastnosti hliníku	8
2.1.3 Výroba hliníku	9
2.1.4 Využití hliníku	10
2.2 Cín	12
2.2.1 Historie cínu	12
2.2.2 Vlastnosti cínu.....	12
2.2.3 Výroba cínu	13
2.2.4 Využití cínu	13
2.3 Slitina hliníku a cínu	13
2.4 Současný stav přípravy slitiny Al-Sn	15
2.5 Organokovové sloučeniny	17
2.5.1 Tetramethylcín	17
2.5.2 Trimethylhliník	17
2.6 Laserová technika	18
2.6.1 Princip laseru	18
2.6.2 Vlastnosti laserového záření.....	19
2.6.3 Dělení laserů	19
2.6.4 Aplikace laserů.....	20
2.6.5 Použitý laser	20
2.8 Použité analytické metody	23
2.8.1 Konfokální mikroskopie	23
2.8.2 Ramanova spektroskopie	23
2.8.3 SEM/EDX.....	24
2.8.4 XRD	24
2.8.5 HRTEM.....	25

3	Návrh vlastního řešení	25
3.1	Laserová ablace za současného rozkladu organometalika	25
3.2	Vlastní cíle experimentu	27
4	Experimentální část/shrnutí výsledků	28
4.1	Ablace samotných kovových terčů na vzduchu	28
4.2	Ablace samotných kovových terčů ve vakuu	28
4.2.1	Vznik a původ laserově indikovaných periodických struktur	30
4.3	Ablace Al za současného rozkladu TMT	31
4.3.1	SEM/EDX (Morfologie a chemické složení)	31
4.3.2	XRD	34
4.3.3	Ramanova spektroskopie (Chemické vazby a fázové složení)	35
a)	Al + 1 TMT	35
b)	Al + 3 TMT	36
c)	Al + 5 TMT	37
4.4	Ablace Sn za současného rozkladu TMA	38
4.4.1	SEM/EDX (Morfologie a chemické složení)	38
4.4.2	Ramanova spektroskopie (Chemické vazby a fázové složení)	42
a)	Sn + 1 TMA	42
b)	Sn + 3 TMA	43
c)	Sn + 5 TMA	43
5	Závěr	44
6	Poděkování	47
7	Použitá literatura	48

Přehled použitých zkratk a symbolů

Al + TMT = Hliník s organometalíkem TMT

(Al + X TMT, kde X číslo určující tlak v torrech)

EDX = z anglického Energy-Dispersive X-ray spectroscopy (popř. EDS),
česky Energiově disperzní spektroskopie

HRTEM = z anglického High-resolution transmission electron microscopy,
česky Transmisní elektronový mikroskop s vysokým rozlišením

KPC = Kubická Plošně Centrovaná

LASER = z anglického Light Amplification by Stimulated Emission of
Radiation, česky zesilování světla stimulovanou emisí

MASER = z anglického Microwave Amplification by Stimulated Emission of
Radiation, česky zesilování mikrovln stimulovanou emisí

Nd:YAG = Laser s nosným prostředím, které tvoří ionty neodymu Nd^{3+} . To je
dotováno yttrium aluminium granátem.

SEM = z anglického Scanning Electron Microscopy, česky Řádkovací
elektronová mikroskopie

Sn + TMT = Cín s organometalíkem TMA

(Sn + X TMA = X je číslo určující tlak v torrech)

TMA = z anglického Trimethylaluminium, česky trimethylhliník

TMT = z anglického Trimethyltin, česky tetramethylcín

XRD = z anglického X-Ray Diffraction, česky Rentgenová difrakce

1 torr = 133.322368 Pa

1 μm = 10^{-6} m

1 nm = 10^{-9} m

1. Úvod

Al-Sn slitina se vzájemnou rozpustností vyšší než 0.026at.% se řadí do skupiny metastabilních slitin. Tato specifikace odpovídá slitinám, jež jsou za rovnovážných podmínek nemísitelné. Jako podskupiny je dobré zmínit amorfni slitiny, multifázové slitiny, slitiny s rozšířenou rozpustností. Využití takových slitin je značné: polovodičové vlastnosti, tenké filmy s tvarovou pamětí, katalyzátory, senzory, zpevnění měkkých matric a využití v elektrotechnice (díky μ rozměru). Mezi další zástupce slitin s minimální nebo žádnou rozpustností patří Sn-Ge, Sn-Si, Al-Pb.

Cílem této práce je pokus o vytvoření jednofázové slitiny hliníku s cínem. Dosud známé metody, jako např. naprašování za studena^[1], mechanické slinování, odpařování elektronovým svazkem^[2], vytvoří pouze dvoufázovou slitinu. Ta má své vlastní využití, a to jednak jako materiál pro ložiska^[3] (cín se chová jako velmi dobrý lubrikant). Případně jako materiál s dobrou technologickou vlastností, kterou je zabíhavost, opět zlepšené zásluhou cínu. Jednofázová Al-Sn slitina ovšem otevírá možnosti nového využití, kde je předpokládáno, že by se jednalo o slitinu s velmi dobrou vodivostí, a to vlivem synergií, ale i tím, že jsou spojovány už tak kovy, které jsou dobrými vodiči. Dalším využitím – pro budoucnost možná ještě důležitějším – je pak výroba baterií právě za účasti této slitiny. Z odborných studií vyplývá, že oba tyto prvky by zvýšily kapacitu akumulátorů^[4]. V rámci této práce byl použit pro syntézu Al-Sn slitiny postup spočívající v laserové ablací kovového terčíku (Al/Sn) za současného rozkladu plynného organokovového reaktantu (TMT/TMA).

2. Teoretická část

2.1 Hliník

2.1.1 Historie hliníku

Symbol hliníku Al je utvořen z názvu aluminium, což je odvozenina z latinského alumen (český ekvivalent je hořká sůl). Tento latinský název označoval podvojný síran $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, který byl již ve starém Řecku a Římě používán jako adstringentní, jinak řečeno stahující, látka v lékařství. O mnoho později se objevuje název aluminum, který navrhl Humphry Davy, a to i přesto, že se mu hliník nepodařilo izolovat. Posléze byl název změněn na aluminium, který je dnes užíván po celém světě, vyjma Severní Ameriky, kde v roce 1925 Americká chemická společnost rozhodla o užívání názvu aluminum. Prvním člověkem, kterému se podařilo izolovat znečištěný kov, byl H. C. Oersted, a to za pomoci reakce zředěného amalgamu draslíku s $AlCl_3$. Zanedlouho potom proces přípravy vylepšil H. Wöhler, který pro reakci použil samotný draslík. S návrhem na průmyslový způsob výroby pak přišel v 1854 H. Saint-Claire Deville, díky reakci se sodíkem. V tom samém roce získali, nezávisle na sobě, hliník elektrolýzou roztaveného $Na[AlCl_4]$ již zmiňovaný H. Saint-Claire Deville a s ním také R.W. Bunsen. Jeho průmyslová výroba začala o pár let později, v roce 1859. Jednalo se o kov velmi drahý, dokonce natolik, že byl použit jako šperk na královské koruně na Světové výstavě v Paříži v roce 1855. Na jeho ceně se promítala velká energetická náročnost výroby. Avšak už před koncem století se cena rapidně snížila a došlo k tisícinásobnému poklesu ceny, a to jednak za přispění konstrukce dynama W. von Siemense, a tudíž mnohem lacinější elektrické energii a také díky P.L.T. Héroultovi z Francie, respektive C. M. Hallovi z USA, kteří v roce 1855, a ve stejném věku dvaadvaceti let, provedli nezávisle elektrolýzu oxidu hlinitého rozpuštěného v kryolitu ($Na_3[AlF_6]$). Od těchto událostí výroba rychle vzrůstala a v roce 1893 prolomila poprvé hranici 1000 tun za rok.^[5]

2.1.2 Vlastnosti hliníku

Hliník se řadí mezi nejrozšířenější prvky v zemské kůře (8.3 hm.%), v pomyslném žebříčku ho předstihuje pouze kyslík (45.5%) a křemík (25.7%) a těsně za ním řadíme pouze Fe (6.2%) a Ca (4.6%). Hliník je dále hlavní složkou například živce nebo slíd. Vyskytuje se také v mnoha známých, avšak vzácnějších minerálech, jako jsou kryolit, spinel, granát, beryl a tyrkys. Jednou z nejznámějších sloučenin a zároveň nejtvrďší je korund (Al_2O_3), který se používá i jako brusný materiál. Avšak nejdůležitějším materiálem z pohledu výroby hliníku je bauxit $AlO_x(OH)_{3-2x}$ ($0 < x < 1$). Jeho výskyt tvoří široké pásy v tropických a subtropických oblastech. Bauxit byl objeven v roce 1821 zásluhou P. Berthiera v oblasti Provence. Tato oblast leží v mírném pásu, ve kterém se bauxit vyskytuje spíše jako „monohydrát“ $AlO(OH)$, zatímco v již zmíněných tropických a subtropických pásech se nalézá jako „trihydrát“ $Al(OH)_3$ (gibbsit a hydrargillit). V roce 2006 byla roční produkce 36 miliónů tun primárního hliníku.^[6] I přes toto velké číslo jsou zásoby bauxitu stále ohromné, v severní a západní Austrálii asi $5 \cdot 10^9$ tun. V Brazílii, Guinei a Jamajce více než 10^9 tun. Následují další země, jako jsou Afrika a Střední Amerika. Největším výrobcem oxidu hlinitého je dnes Austrálie s téměř pětiovým celosvětovým podílem. Bauxit ale nachází i jiná využití, například slouží jako žáruvzdorný materiál do cementů, kde je vysoký obsah Al. V malém množství se pak s ním můžeme setkat jako s materiálem pro sušidla a katalyzátory v petrochemickém průmyslu.

Vedle titanu (včetně jeho slitin) se hliník řadí mezi kovy s nejrychlejším růstem výroby za poslední desetiletí. To je zřejmé z následující Tabulky 1, kde je znázorněn obrovský růst průmyslu Al v porovnání s jinými neželeznými kovy.

Kov / Rok	1900	1960	1973
Al	0,0057	4,67	13,6
Cu	0,50	4,40	8,79
Zn	0,48	3,07	6,28
Pb	0,88	2,63	4,42

Tabulka 1 - Růst průmyslu Al^[5]

Můžou za to především vlastnosti samotného hliníku i jeho slitin. Jedná se především o velmi výhodnou kombinaci fyzikálních, mechanických, chemických a technologických vlastností. Pokud bychom chtěli uvést některé příklady těchto vlastností, pak z fyzikálních se jedná o tepelnou vodivost. Dobrá odolnost vůči korozi díky ochranné vrstvě spadá do skupiny chemických vlastností. Vrstva vzniká na povrchu hliníku o tloušťce asi 5 – 20 μm. V neposlední řadě je to i na poli technologickém, kde hliník vyniká dobrou schopností tváření za tepla, tak také za studena. Vzhledem ke všem zmíněným parametrům je zřejmé, že využití hliníku je obrovské a zasahuje téměř do všech oblastí lidské činnosti.

Pokud navážeme na předešlé řádky – konkrétně na oblast tváření a jeho plastické vlastnosti za tepla a za studena – je nepochybně dobré zmínit, že za tyto vlastnosti je odpovědná stavba krystalové mřížky. Tou je mřížka kubická plošně středěná s označením K12. Skluzové roviny jsou {111} α, skluzové směry potom <110> α. Další důležité hodnoty z pohledu fyzikálních vlastností znázorňuje následující Tabulka 2.^[5]

Vlastnosti	Hodnoty
Mřížka	Kubická plošně středěná K12
Parametry mřížky	a=0,404958 mm
Hustota	2.6989 g.cm ⁻³ (při 20 °C)
Teplota tavení	660.4 °C
Teplota varu	2494 °C
Teplená vodivost	247 W.m ⁻³ (při 25 °C)

Tabulka 2 - Základní vlastnosti Al^[5]

2.1.3 Výroba hliníku

Tento proces je nutné dělit na dvě stádia:

- 1) extrakci, čištění a dehydrataci bauxitu
- 2) elektrolýzu Al₂O₃ rozpuštěného v roztaveném kryolitu Na₃[AlF₆]

Při výrobě hliníku se dnes bauxit téměř výhradně zpracovává tzv. Bayerovým procesem. Ten tvoří rozpuštění bauxitu ve vodném roztoku NaOH, separaci od nerozpustných nečistot (červený kal), dále pak v částečném vysrážení trihydrátu a kalcinaci při teplotě 1200 °C. Rozdíl v tlaku a teplotě používaných během výroby se liší, pokud se ve výrobě vyskytuje monohydrát, resp. trihydrát. Druhý zmiňovaný potřebuje nižší teplotu, ale také tlak. Teplota

při následné elektrolýze se pohybuje mezi 940 až 980 °C v celách vyložených uhlíkem, které tvoří katodu a uhlíkovými anodami. Al_2O_3 se původně rozpouštěl v kryolitu (Heroultův-Hallův proces, původ viz výše), ale protože kryolit je vzácnější minerál a produkce řeckých dolů činila jen okolo 30 000 t ročně, což nepokrývalo světovou potřebu, vznikl způsob, jak vytvořit kryolit synteticky za použití nádob chráněných olovem, a to touto reakcí:



Podrobný mechanismus elektrolýzy není doposud dokonale znám. Výroba hliníku z bauxitu je extrémně energeticky náročná. Na výrobu 1 kg kovu se spotřebuje 47,5 kWh elektřiny, což je skoro 23 krát víc než energie potřebná na výrobu skla (při 50% podílu recyklované suroviny) a 9 krát víc než na výrobu kilogramu pocínovaného plechu. Už začátkem devadesátých let byla spotřeba elektřiny ve světových hliníkárnách vyšší než celková poptávka po elektřině ve všech afrických zemích dohromady.^[7] Je tedy zřejmé, že zájmem firem vyrábějících hliník, je co nejlevnější elektrická energie. Hlavními producenty jsou USA, Rusko, Japonsko, Kanada a Německo.^[5]

2.1.4 Využití hliníku

Na začátku připomeňme některé vlastnosti hliníku, které determinují i následné produkty z něj vytvořené. Jedná se o lehký, netoxický kov příjemného vzhledu, u kterého lze navíc dosáhnout vysokého lesku. Mezi další vlastnosti patří velká tepelná a elektrická vodivost, výborná odolnost proti korozi. Hliník je navíc nemagnetický, nejjiskřivější, v tvárnosti se řadí těsně za zlatem a v tažnosti je šestý. Mnohé slitiny disponují vysokou mechanickou pevností a jsou pevné i v tahu (oproti samotnému hliníku). Jak hliník, tak jeho slitiny lze lít, válcovat, tlačit, kovat, táhnout nebo obrábět. To umožňuje vyrábět trubky, roury, tyče, dráty, desky, plechy nebo fólie.

Odolnost proti korozi není dána postavením v elektrochemické řadě, nýbrž schopností hliníku vytvářet souvislou vrstvičku oxidu hlinitého. Hrozba koroze je však při styku s grafitem, Fe, Ni, Cu, Ag, nebo Pb. U kovů jako je ocel, zinek nebo kadmium závisí odolnost na hodnotě pH. Není těžké odolnost vůči korozi uměle zvýšit a to tak, že se hliník ponoří do 15%ní H_2SO_4 . Za pomoci anodické oxidace, kdy je hliník spojen s kladným pólem se začne povrch dané součásti obalovat oxidem hlinitým. To nám umožní vytvořit vrstvičku o tloušťce 10 až 20 μm , což postačuje pro odolnost v prostředí s hodnotou pH od 4,5 do 8,7. Jedná se pak o vhodnou variantu hliníku pro stavitelství. Pro otěruvzdornost je nutná silnější vrstvička okolo 50 až 100 μm . Vrstvičku lze barvit organickými i anorganickými sloučeninami, popřípadě je možné nanést fotocitlivou vrstvu pro fotografii nebo nechat působit NH_4HF_2 , díky kterému se na kovu vytvoří ozdobné obrazce.

Pokud je potřeba, mechanické vlastnosti čistého hliníku lze zlepšit legováním. Mezi nejdůležitější legury se řadí Cu, Mn, Si, Mg, nebo Zn. Jednotlivé slitiny hliníku dělíme do řad, které jsou uvedeny v následující Tabulce 3.^[5]

Řada	Popis
1000	Technicky čistý Al (< 1 % dalších prvků); má dobré vlastnosti kromě pevnosti. Používá se na chemická zařízení, reflektory, tepelné výměníky, budovy a dekorace
2000	Slitina s mědí (asi 5 %); výborná pevnost a obrobiteľnosť, omezená odolnosť vůči korozi. Používá se tam, kde se požaduje velká pevnost při malé hmotnosti, například pro plošiny nákladních vozů nebo součásti letadel
3000	Slitina s manganem (asi 1,2 %); středně pevný, výborně zpracovatelný. Používá se na potřeby pro domácnost, tepelné výměníky, zásobní nádrže, rolety, nábytek, značení na dálnicích, krytiny, panely, atd.
4000	Slitina s křemíkem ($\leq 12\%$); nízká teplota tání a koeficient roztažnosti. Používá se na odlévání a jako plnidlo při svařování a pájení; snadno oxiduje a zabarvuje se šedě
5000	Slitina s hořčíkem (0,3 až 5 %); slitiny jsou pevné, dobře se svařují a nekorodují působením mořské vody. Užívají se na zdobení a dekorace, pouliční svítlny, lodě, čluny, mrazicí nádoby, dělové lafety a části jeřábů
6000	Slitina Al-Mg-Si; dobře se tvaruje a má velkou odolnost proti korozi. Používá se ve stavebnictví, zařízeních na přepravu, na mosty, zábradlí a svařované konstrukce
7000	Slitina se zinkem (3 až 8 %) a hořčíkem; po zahřátí a stárnutím získávají vysokou pevnost. Používají se hlavně na letecké konstrukce, zařízení pro přepravu a na zařízení, kde se vyžaduje velká pevnost při malé hmotnosti

Tabulka 3 - Jednotlivé třídy Al a jejich použití^[5]

Jak bylo uvedeno v tabulce u řady 7000, hliník dosahuje po zahřátí vysoké pevnosti, a to díky tzv. stárnutí. Tento proces je přirozený, avšak jde zvýšit jeho rychlost zahřátím, kdy při 100 až 150 °C se po pár minutách začínají objevovat ve slitině Guinierovy-Prestonovy zóny a materiál tvrdne. Tyto zóny byly objeveny v roce 1938 oběma vědci, jak A. Guinierem ve Francii, tak nezávisle na něm G. D. Prestonem z Anglie. Zóny mající tvar disků mají průměr 100 atomů při tloušťce 4 atomů. V těchto oblastech je vysoká koncentrace Cu. Mají tendenci se síťovitě šířit v hostující struktuře ve směrech roviny (1,0,0), nikoli ale ve třetím rozměru. Zóny vyvolávají souvislé pnutí, což má za následek vytvrzení slitiny. Tento jev má obrovský technologický význam a je to jeden z prvních známých případů jednoduché fáze, která pravidelně mění složení v celém rozsahu.^[5]

2.2 Cín

2.2.1 Historie cínu

Cín se ještě s olovem řadí k nejstarším známým kovům, zmínky o něm je možné nalézt již ve Starém zákoně. Chemický symbol je odvozen od latinského názvu stannum. Začátek jeho výroby se datuje již do let 3500 až 3200 let př. Kr. Cín je netoxický.

Cín se v přírodě vyskytuje ve formě cínovce (kassiterit) SnO_2 , který je v podstatě jediným důležitým zdrojem tohoto prvku již od pradávna. Naleziště v oblasti Cornwallu (jihozápadní Anglie) objevil již Julius Caesar a tento zdroj postačoval až do minulého století pro celou poptávku v Evropě. V roce 2008 byly hlavními producenty Čína (110 tisíc tun/rok), Indonésie (96 tisíc tun/rok), Peru (39 tisíc tun/rok).^[8]

2.2.2 Vlastnosti cínu

Jedná se o nízkotavitelný kov, který dobře odolává korozi a zároveň není zdravotně závadný. Netvrký stříbrobílý lesklý kov, který vyniká značnou tažností, je tak ideální pro válcování. Ve sloučeninách se vyskytuje v mocenství: Sn^{+2} a Sn^{+4} . Cín je stálý vůči vodě i vzduchu, ale např. v kyselině chlorovodíkové (ostatně i u jiných minerálních kyselin) a ještě za přítomnosti HNO_3 , nebo H_2O_2 se ochotně rozpouští. Důležitou vlastností cínu je jeho alotropie, neboli schopnost vyskytovat se v různých krystalických mřížkách. Cín může krystalizovat v následujících třech typech mřížky:

- 1) šedý α -cín krystalizující v kubické soustavě
- 2) bílý β -cín krystalizující v tetragonální krystalické soustavě
- 3) γ -cín krystalizující v kosočtverečné soustavě

Přechod mezi formou bílého a šedého je v okolí teploty 13,2 °C. Je-li předmět z cínu dlouhodobě vystaven nízkým teplotám, dochází ke změně krystalové mřížky z původně bílého cínu na cín šedý a předmět se rozpadá v prach. Tento jev se označuje jako cínový mor a je znám již od středověku. Alotropická forma γ -cín vzniká až při 160 °C. Je zajímavostí zmínit i to, že cín je supravodičem I. typu a to při extrémně nízkých teplotách.^[5] Shrnutí důležitých vlastností popisuje Tabulka 4.

Vlastnosti	Hodnoty
Mřížka	Tři formy – α -cín, β -cín a γ -cín (viz výše)
Hustota	(bílý) 7,26 g.cm ⁻³ , (šedý) 5.769 g.cm ⁻³
Teplota tavení	231,93 °C
Teplota varu	2602 °C
Teplená vodivost	64 W.m ⁻³ (při 25 °C)

Tabulka 4 - Základní vlastnosti Sn^[5]

2.2.3 Výroba cínu

Díky snadné redukci SnO_2 pouze žhnoucím uhlím byl vyráběn cín již od doby bronzové. Moderní technologie využívají principu plamenných pecí, které jsou vyhřívány na teplotu 1200 až 1300 °C. Problém, který se však objevuje při redukci SnO_2 , je přítomnost železa v rudě, což v důsledku znamená vysokou tvrdost produktu s nepříjemnými vlastnostmi. Cenu Sn reguluje mezinárodní organizace International Tin Council a nerovnováha mezi zdroji a potřebami se změnila ze 4000 dolarů za tunu v roce 1972 na více než 11000 dolarů za tunu v 1978, kdy se stabilizovala.^[5]

2.2.4 Využití cínu

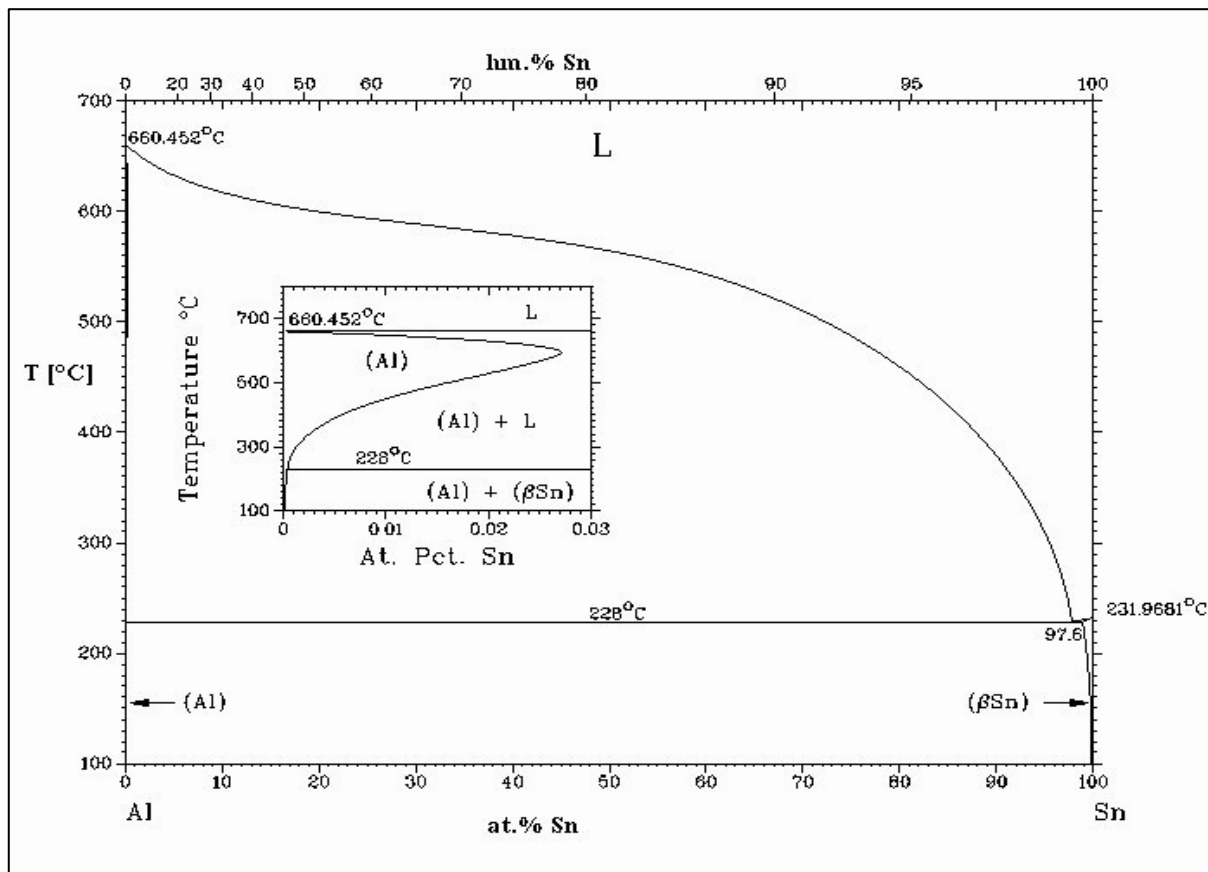
Z důvodu nevýhodné materiálové vlastnosti v podobě malé pevnosti a také kvůli vysoké ceně se Sn jako čistý kov používá jen málo. Avšak nachází použití v obalové technice a pak především ve slitinách. Okolo 40% se využije jako antikorozi povlak ocelových povrchů, a to metodou pocínování. Tento povlak, tlustý přibližně 0.4 až 25 μm , má navíc výhodu toho, že je netoxický. Tato metoda má dvě varianty. Tou první je ponoření plechu do roztaveného Sn a druhou možností je – elegantnější a lépe kontrolovatelnou – elektrolytické pocínování. Tento proces hraje čím dál tím důležitější roli v potravinářském průmyslu, především v balení potravin, zejména pak u výroby a pocínování plechovek.^[5]

2.3 Slitina hliníku a cínu

Cín je v hliníkových slitinách méně významný legující prvek. Dříve byl přidáván pro zvýšení zatékavosti odlévaných slitin, dnes se přidává do slitin pro ložiska.

Na Obrázku 1 je prezentován rovnovážný binární diagram systému Al-Sn. Jedná se o jednoduchý eutektický systém se značně omezenou rozpustností v oblastech tuhých roztoků kubického plošně středěného Al i tetragonálního Sn. Čistý Sn transformuje z tetragonálního β -Sn diamantovou kubickou strukturou a α -Sn při nízké teplotě.

Rozpustnost Sn v tuhém roztoku Al má retrográdní charakter s maximem přibližně 0.026 at.%Sn při teplotě 625 ± 20 °C (viz detail v Obrázku 1). U slitiny Al s 0.05hm.% rozpuštěného Sn při 530 °C byly po zakalení a následném stárnutí při 13, 190, 220, 300 a 400 °C pozorovány při rentgenové difrakční analýze rovnovážné precipitáty Sn pouze při teplotách nad 300°C. Při nižších teplotách stárnutí byl detekován precipitát, který by mohl být označený jako Sn s mírně roztaženou mřížkou.^[9]



Obrázek 1 – Binární diagram Al-Sn^[9]

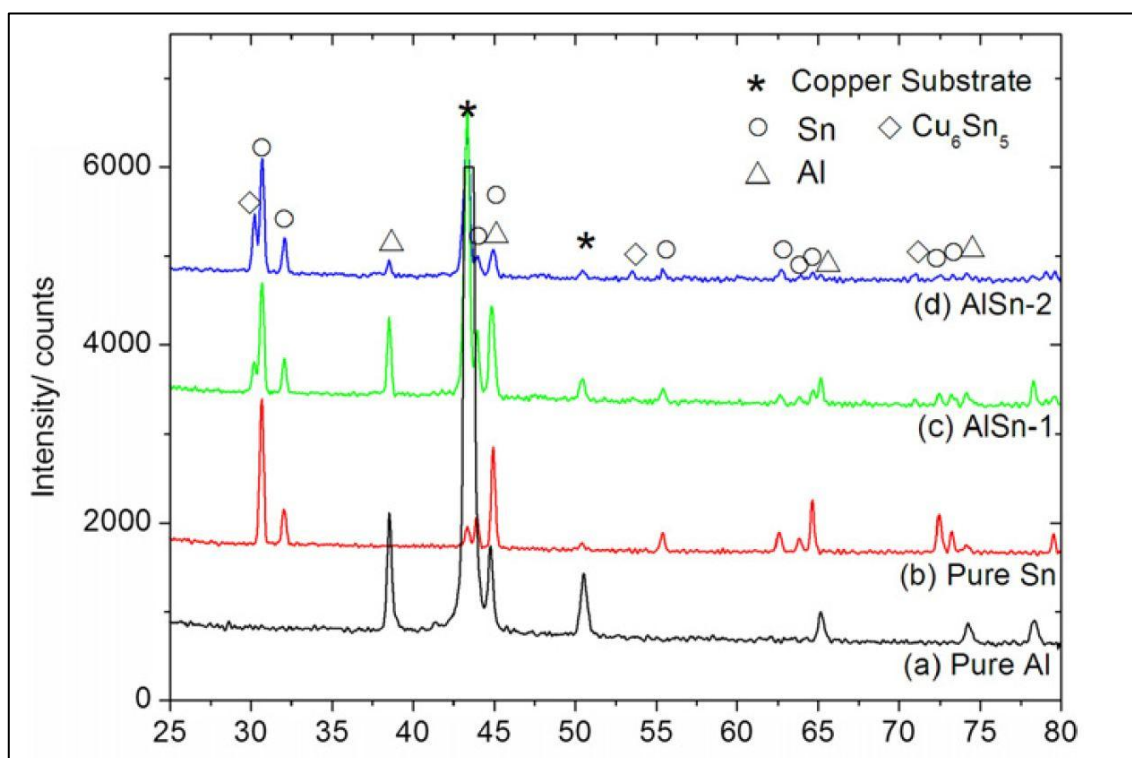
A. Kirin prováděl XRD na rychle zakalených vzorcích s obsahem 0.06, 0.12, 0.17, 0.23 a 0.26at.%Sn. Mřížkové parametry Al fáze sejevily jako lineární, indikující metastabilní rozpustnost nejméně 0.26 at.%Al. Naopak D. Kunstelj nechal kondenzovat odpařené slitiny s 0.72, 1.44 a 5.1 at.%Sn na SiO substrátech při -190 °C a na základě elektronové mikroanalýzy usoudil, že byly získány jednofázové Al filmy.^[9]

2.4 Současný stav přípravy slitiny Al-Sn

Slitina Al-Sn se svým charakterem řadí do skupiny nemísitelných slitin za rovnovážných podmínek. K jisté malé rozpustnosti dochází, ale v tak zanedbatelném množství, že se vžilo označení nemísitelné. Do této skupiny je možné dále zařadit slitiny Sn-Ge, Sn-Si, Al-Pb. Pokud se však změni podmínky na metastabilní, lze docílit i jiných výsledků. Ať už jsou to amorfní slitiny, multifázové slitiny, slitiny s rozšířenou rozpustností. Takto připravené materiály pak mohou sloužit jako polovodiče, tenké filmy s tvarovou pamětí, katalyzátory, senzory a mají též využití v elektrotechnice, především v oblasti mikroelektroniky.

Tato kapitola má za úkol především shrnout již vyzkoušené postupy, jak připravit slitinu Al-Sn a také přiblížit v jakých ohledech by mohla být užitečná. Ze zahraničních odborných článků vyplývá, že způsobů, které byly vyzkoušené, není málo.

Prvním je příprava slitiny pomocí odpařování elektronovým svazkem. Tato studie měla za cíl vytvořit tenkou vrstvu na materiálu, který by byl použit jako anodová součást lithiové baterie. Tato tenká vrstva se skládala z malých Sn částic homogenně rozprostřených po matici Al. Zkoumali se počáteční nabíjecí kapacity jednotlivých baterií. V prvním případě s větším zastoupením Al (Al-33hm%Sn) a v druhém případě s převažujícím Sn (Al-64hm%Sn). Po měřeních se dospělo k závěru, že tato slitina ve formě tenkého filmu je vhodný kandidát na anodové části baterií. Zlepšení vlastností je ve zvýšení počátečních kapacit a také lepší odolnost vůči nabíjecím cyklům. Tyto tenké vrstvy jsou pouze dvoufázového charakteru (to je patrné i z XRD analýzy na Obrázku 2, která znázorňuje pouze peaky Al a Sn ve svých známých pozicích). Přesto lze předpokládat, že pokud by byla jednofázová slitina Al-Sn vytvořena, tyto vlastnosti vhodné pro lithiové baterie by minimálně zůstaly zachovány.^[4]



Obrázek 2 – XRD analýza ze studie vhodnosti Al-Sn slitiny na výrobu anodových součástí baterií^[4]

Jiná studie naznačuje další metody přípravy: odlévání za současného míchání, PVD, elektrodepozice, rychlé tunutí, extrémní plastická deformace, mechanické slinování nebo prášková metalurgie. Těmito postupy se ovšem opět získá pouze dvoufázová slitina Al-Sn, ale jak článek dále zmiňuje, jsou i další její využití. V Al matici se Sn totiž chová také jako výjimečný lubrikant, což se s výhodou využívá u ložiskových materiálů, protože zastoupení Sn zlepšuje třecí faktor. Výše zmíněné přípravy však poměrně obtížně či časově náročně připraví homogenní slitinu, v důsledku velkých změn hustot obou kovů.^[3]

Třetí studie zkoumala vliv teploty během mechanického slinování, a to pod a nad teplotou eutektika Sn (487 K, tj. cca 213 °C). Z výsledků vyplývá, že po 40 hodinách slinování dosahovaly částice Al velikosti 94, resp. 55 nm pro Sn. A pokud tento proces probíhal pod teplotou eutektika Sn, byl právě Sn homogenně rozprostřen v Al matici. V opačném případě vznikaly místní nehomogenity. Výsledná synergie se u tohoto vzorku vytrácí.^[10]

Další výzkum byl věnován využití oxidační vrstvy Al za pomoci anodické oxidace získat vrstvu s Sn, za pomoci iontů Sn^{2+} , resp. Sn^{4+} . Do 0,09hm%Sn se žádný významný přínos nevyskytl a nad touto hranicí došlo pouze k vlivu formování přirozeně se tvořící oxidační vrstvy Al_2O_3 .^[11]

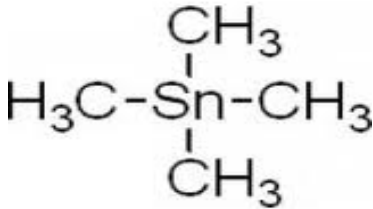
Aktuální situace je tedy taková, že žádná z výše popsaných metod nepřipraví jednofázovou slitinu Al-Sn a také že metoda laserové ablace za současného rozkladu reaktantu nebyla v člancích pojednávajících o této konkrétní slitině aplikována. Předpokládané využití takové slitiny je především v elektrotechnice, buďto na přípravu tenkých filmů na anodách lithiových baterií, popř. jako vodivých částí (oba kovy jsou dobré vodiče). Jakou účinnost by slitina měla jako film u ložiskových materiálů, lze jen stěží odhadovat, kvůli vysokým teplotám během provozu (hrozil by přechod z metastabilního stavu), ale také kvůli opotřebení.

2.5 Organokovové sloučeniny

V rámci této práce použijeme vybrané těkavé organokovové sloučeniny jako zdroje příslušných kovů Al a Sn. Jsou dobře známé, proto následující kapitola pouze shrne základní vlastnosti.

2.5.1 Tetramethylcín

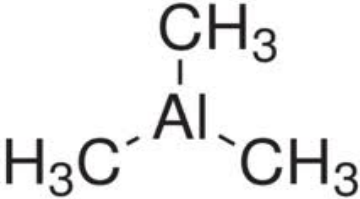
Jedná se o bezbarvou tekutinu, která se řadí k nejjednodušším organometalickým Sn. Důležité je, že je nestálá a těkavá. Další údaje se nachází v Tabulce 5.

Vzorec	C ₄ H ₁₂ Sn
Vzorec graficky	
Bod tání	-54 °C
Bod varu	74 - 76 °C
Hustota	1.291 g cm ⁻³

Tabulka 5 – Základní údaje TMT

2.5.2 Trimethylhliník

Stejně jako u předešlého TMT je i TMA těkavá, bezbarvá tekutina. Její vlastnosti jsou shrnuty v Tabulce 6.

Vzorec	C ₃ H ₉ Al
Vzorec graficky	
Bod tání	15 °C
Bod varu	125 °C
Hustota	0.752 g cm ⁻³

Tabulka 6 – Základní údaje TMA

2.6 Laserová technika

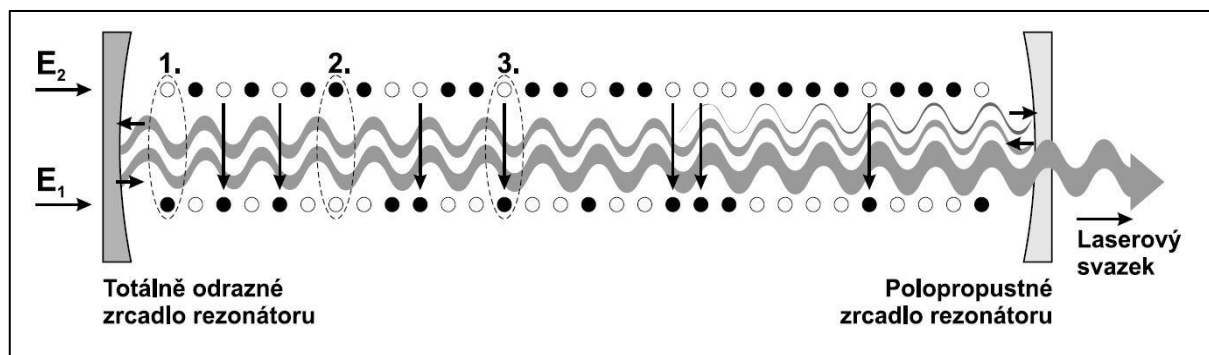
2.6.1 Princip laseru

Laserům, které jsou dnes známé a používané v širokém spektru lidských činností, předcházela vývoj dlouhý asi 60 let. V padesátých letech minulého století vznikl totiž nový obor známý jako kvantová elektronika. Díky principu stimulované emise záření začínají vznikat první zařízení generující a zesilující elektromagnetické záření. Mimochodem stimulovaná emise byla předpovězena už v roce 1917 Albertem Einsteinem. V již zmíněných padesátých letech se poprvé objevuje název MASER, což je anglický název vytvořený z počátečních písmen popisného názvu „Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation“. Do českého jazyka se tento název dá přeložit jako „zesilování mikrovln stimulovanou emisí“. O pár let později, konkrétně v roce 1958, je navrženo zařízení zesilující a generující na obdobném principu záření z optické spektrální oblasti. Název optický MASER byl rychle nahrazen dnes používaným LASER, kde L nahradilo M a jeho význam je v anglickém jazyce Light, tedy světlo.^[12]

Všechny fyzikální systémy mají tendence zaujímat tzv. rovnovážný stav, neboli takový stav s nejmenší možnou energií. Tento stav je možné pojmenovat jako základní. Pokud atom převedeme do vyššího energetického stavu, přijímá tato částice energii o velikosti rozdílu energie vyššího a základního stavu. To platí i naopak.

Dále je podstatné, že lasery jsou zařízení pracující se světelnými spektry. Nezbytné je tedy popsat, že elektromagnetické záření sahá od radiových vln až po záření gama. U dlouhovlnných částí spektra má záření charakter vlnění, čemuž odpovídají specifické vlastnosti. Se zkracující se vlnovou délkou (tzn. zvyšující se frekvencí) se charakter mění a je výhodnější na záření nahlížet jako na proud částic, tzv. fotonů. Tento pohled bude využit pro popsání principu laseru. Nachází-li se atom v proudu fotonů, může dojít k interakci pouze tehdy, jestliže je energie E rovna rozdílu energetických hladin v atomu. Energie fotonu se přemění na vnitřní energii atomu (ten excituje na vyšší hladinu) Tento jev se nazývá absorpce. Pokud bude atom přecházet na nižší energetickou hladinu, dojde k tzv. emisi fotonu, neboli uvolnění částice.^[12, 13]

Pro lepší představu poslouží Obrázek 3, který názorně ukazuje dvě energetické hladiny 1 a 2, dále v bodě (1.) základní stav kvantové soustavy (např. už zmíněných atomů), v bodě



Obrázek 3 – Schéma děje, během kterého vzniká laserový svazek^[13]

(2.) excitovaný stav a v bodě (3.) stimulovanou emisí, díky které získáváme fotony jednoho směru a fáze, jež jsou důležité pro tvorbu paprsku laseru. Celý děj probíhá uvnitř válcového prostoru, který je ohraničen dvěma zrcadly. Jedno je totálně odrazné, druhé polopropustné, tudíž vychází výsledný paprsek, a to tehdy pokud se spontánní emise stane zanedbatelnou vůči

emisi stimulované (příčinou tohoto jevu je tzv. inverze populace, což lze popsat jako přítomnost více kvantových soustav v excitovaném stavu). Zjednodušeně lze říci, že pokud se získá dostatek fotonů o stejném směru a fázi, laserový svazek prostoupí polopropustné zrcadlo. Celý tento proces probíhá v tzv. aktivním prostředí, což je prostor, v němž se nachází dostatek kvantových soustav schopných excitovat na vyšší hladinu. Jedná se o shluky molekul, atomů či iontů. Aktivní prostředí dělíme na pevnolátkové, kapalně a plynné nebo plazmatické.^[12, 13]

2.6.2 Vlastnosti laserového záření

Laserové záření je specifické a velmi se liší od běžných světelných zdrojů. V následujících bodech budou shrnuty základní vlastnosti laserového záření:

- a) Koherentní záření
Tento jev se vyznačuje pevným fázovým vztahem vln emitovaných z různých míst aktivního prostředí.
- b) Extrémně vysoké hustoty výkonu
Těchto vysokých hodnot je docíleno v důsledku toho, že se záření nešíří všemi směry, ale v úzkém svazku, který je tzv. fokusován na dané místo.
- c) Vysoká přesnost frekvence – tzv. monochromaticnost
Vlivem zanedbatelných fázových nerovností je laserové záření koherentní, neboli je zde vysoká přesnost frekvence záření.
- d) Optický výkon pulzních laserů
Při použití pulzních laserů lze uvolnit energii a tím uvolnit výkon o hodnotách od 10^{10} až do 10^{13} W.^[13]

2.6.3 Dělení laserů

Dle režimu generace se dělí přístroje na kontinuální a pulzní lasery. Jak už z názvu vyplývá, kontinuální po zapnutí stále vypouští laserový svazek. Kdežto pulzní uvolní svazek na velmi krátkou dobu. Druhý zmíněný můžeme dále dělit na lasery pracující v režimu volné generace, lasery pracující v režimu spínání zisku a na lasery pracující v režimu synchronizace módů (délka pulzu v pořadí vyjmenovaných podskupin: 10^{-4} s, 10^{-8} s a 10^{-12} s). Nabízí se mnoho dalších dělení, které však není, až na výjimku rozdělení dle aktivního prostředí, nutné dále rozvádět. Jak již bylo zmíněno výše, aktivní prostředí laseru (neboli jakou kvantovou soustavou disponují) a jeho dělení je následující: Pevnolátkové, kapalně a plynné nebo plazmatické. Vzhledem k zaměření práce postačí, pokud budou popsány lasery pevnolátkové. Jejich aktivní prostředí má charakter pevného skupenství. Obecně lze říci, že se toto prostředí skládá z matrice a dopantů, kde matici tvoří krystalické či amorfni prostředí a jako dopující příměs se používá vhodný iont. Kombinací bylo vyzkoušeno mnoho, avšak funkčních a efektivních tolik není. Je dobré zmínit známý červeně zářící laser, kde nosné prostředí (matici) tvoří safír, jež dotuje chrom – rubín. Technicky dobře zvládnutý a dnes patrně nejrozšířenější je laser označený zkratkou Nd:YAG. Ten je charakteristický nosným prostředím, které tvoří ionty neodymu Nd^{3+} dotovaný yttrium aluminium granátem.^[12,13]

2.6.4 Aplikace laserů

Kromě naší použité metody laserové ablace, mají lasery široké využití. Ať už v oční chirurgii nebo jako prostředek pro přenášení dat v optických mechanikách počítačů či DVD přehrávačů.^[13]

2.6.5 Použitý laser

Přístroj, se kterým byla prováděna laserová ablace za současného rozkladu dielektrika, je pevnolátkový Nd:YAG laser. Důležité parametry jsou vlnová délka ($\lambda = 1064 \text{ nm}$), délka pulzu ($t = 6 \div 15 \text{ ns}$) a také energie pulzu ($E = 65 \text{ mJ} \pm 2 \text{ mJ}$). Jak tento laser vypadá, je vidět na Obrázku 4.



Obrázek 4 – Použitý laser

2.7 Vybavení laboratoře

K popisu laboratoře nejlépe poslouží fotografie Obrázek 4. Na ní je zachycen pohled na celou soustavu zařízení. Do snímku bylo zařazeno očíslování pro lepší orientaci a snazší popis jednotlivých komponent.

1) Pulzní laser Nd:YAG (popsán výše)

2) Reaktor

Experimenty byly prováděny buď v křížové kyvetě zapojené v soustavě tak jako na Obrázku 4 nebo v jednoduché kyvetě (reaktoru), jejíž snímek je na Obrázku 5. Ten se skládá z přístupové trubice (a), na kterou je napojena hadice. Skrz tuto hadici je reaktor napojen na vakuovou linku. Touto trubicí se reaktor evakuuje, popř. naplňuje plynným reaktantem. Díky ventilu s teflonovými kroužky (b), které dokonale těsní, se snáze udrží požadované podmínky pouze uvnitř reaktoru, zatímco ze zbytku soustavy se organometalikum může bezpečně odčerpat. Důležitým prvkem je i vstupní okénko, které je za pomoci speciálního stahovacího nástroje nasazeno v místě (c). Fotografie sklíčka nebylo nutné přikládat, vizuálně nevýjimečné borosilikátové sklíčko má ale tu vlastnost, že propouští vlnovou délku 1064 nm paprsku laseru a neovlivní tak dopadající svazek na terčik.

3) Tlakoměr

Díky tomuto zařízení, jež je připojeno k vakuové lince, je monitorován tlak uvnitř soustavy v reálném čase. Zařízení slouží i k zjištění netěsností, když je sledováno během uzavírání dílčích okruhů soustavy.

4) Vlastní vakuová linka soubor skleněných trubic

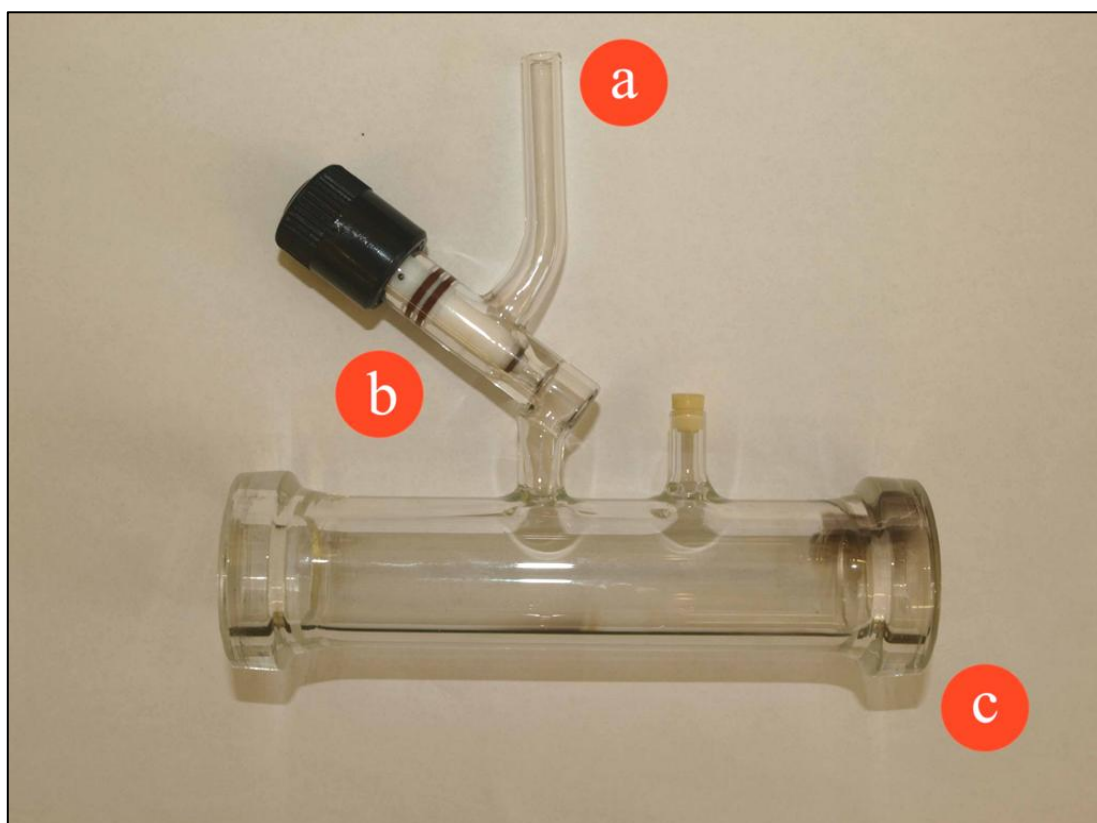
Jedná se o soubor trubic ze skla a z teflonu, které spojují jednotlivé body. Především u skleněných zakončení je potřeba dbát zvýšené opatrnosti, protože hrozí riziko popraskání, popř. ulomení.

5) Vakuová pumpa

Pro všechny experimenty byla využita běžná rotační olejová vakuová pumpa.



Obrázek 5 – Celá soustava zařízení



Obrázek 6 – Jednoduchá kyveta

2.8 Použité analytické metody

Pro vyhodnocení laboratorní práce byly použity různé metody. Ty budou stručně popsány – snad vyjma základních a dobře známých, jako optická mikroskopie – v tomto odstavci.

2.8.1 Konfokální mikroskopie

Princip

Obraz v konfokálním mikroskopu není tvořen najednou ale bod po bodu, tedy řádkováním. Za využití laseru jakožto zdroje bodového světla a dvou clonek dochází k získání obrazu. Celý obraz je pak zpracováván řádkováním bod po bodu třemi způsoby: rozmítání laserového paprsku, příčný posuv vzorku před objektivem, posuv objektivu nad vzorkem. Mezi možností aplikace patří přesné 3D zobrazování a měření pro rozměrovou a tvarovou analýzu částic, charakteristika materiálových povrchů vytvořených technologií vodních paprsků a dalšími desintegračními metodami (analýza drsnosti povrchu, měření objemu, měření ploch a vzdáleností, geometrická analýza a další).^[14]

Základní specifikace používaného zařízení

Specifikace jsou následující: Rozlišení 0,12 μm , maximální výška vzorku 100 mm, maximální hmotnost vzorku 10 kg, celkové zvětšení 120x až 14400x, zorné pole 2560x2560 – 21x21 μm , motorizovaný x-y křížový stolek 150x100 mm.

2.8.2 Ramanova spektroskopie

Princip

Využívá se laserového paprsku, který interaguje s elektrony zkoumaného materiálu. Tyto elektrony vyexcitují do virtuální roviny a zkoumaným hlediskem je vracející se vlnová délka laserového paprsku (a posun od původní frekvence), která je buďto stejná, nenese žádnou analytickou informaci, anebo je jiná a ta informuje o rozdílech jednotlivých kvantových hladin. Tomuto jevu říkáme Ramanův.

Této metody využíváme při analýze vzorků při identifikaci jednotlivých chemických vazeb v konkrétním bodě právě na změně vlnové délky.^[15]

Základní specifikace používaného zařízení

Ramanův spektrometr "DXR Raman microscope" s rozsahem měření 50 - 3000 cm^{-1} . Pro měření byl použit zelený excitační laser o vlnové délce 532 nm, výkon laseru 1 mW, velikost spotu podle zvětšení (zvětšení 10x = spot o průměru 2.1 mikrometru, 50x = 1.1 mikrometru, 100x = 0,7 mikrometru).

2.8.3 SEM/EDX

Princip SEM

Přístroj určený k pozorování povrchů a ke stanovení morfologie zkoumaného vzorku. Jedná se o analogii k optickému mikroskopu, ale s tím rozdílem, že obraz utváří odraz tzv. sekundárních elektronů (tím pádem se jedná o nepřímou metodu). Tato metoda disponuje velkou hloubkou ostrosti.^[16]

Princip EDX

Pokud je ozářen materiál elektrony, vzniká též rentgenové záření, které je vyvoláno působením elektronů a materiálu. Při zásahu primárních elektronů jsou z vnitřních slupek atomů vyraženy elektrony, jež jsou nahrazeny atomy z vyšších energetických hladin a rozdíl této energie se projeví ve formě záření. Pro každý prvek toto záření dosahuje specifických hodnot energie, podle níž se poté určuje zastoupení prvků ve vzorku.^[17]

Základní specifikace používaného zařízení

Elektronový mikroskop Quanta 200 od firmy FEI s energiovým analyzátozem (EDS) od firmy EDAX k určování prvkového složení. Mikroskop má termoemisi wolframový zdroj elektronů a dokáže v režimu ESEM zkoumat i nevodivé vzorky včetně změření jejich složení pomocí EDS s korekcí na pohlitvost prostředí v nízkém vakuu a ESEM režimu.

2.8.4 XRD

Princip

Zde dochází k interakci rentgenového záření a atomů zkoumaného vzorku. Při průchodu krystalem dochází k difrakci a ta částečně dopadá na stínítko, které je připojeno k analytické jednotce. Syntézou více výsledků dostáváme mapu elektronové hustoty. Díky pravidelnému periodickému uspořádání atomů v krystalické fázi dochází po rozptylu a následné interferenci rentgenového záření ke vzniku difrakčních maxim, které jsou poté vyhodnoceny. Jako výstupy z této analýzy slouží krystalické složení a možné je také studovat mikrostrukturu.^[18]

Základní specifikace používaného zařízení

Automatický práškový difraktometr Bruker AXS D8 Discover s kobaltovou RTG lampou. Pro měření se využívá nesymetrická geometrie, kdy je RTG lampa nastavena na pevný úhel vzhledem k povrchu vzorku a pohyb vykonává pouze detektor. Lampa je navíc vybavena polykapilárou, která fokusuje primární RTG svazek na kruhovou stopu o průměru 0.5 mm. Difraktované záření je snímáno plošným, pozičně citlivým detektorem HI-STAR. Integrací plošných záznamů podél radiálního profilu lze získat stejný difraktogram jako při použití symetrické Bragg-Brentano geometrie.

2.8.5 HRTEM

Princip

Tato metoda dokáže zobrazit jednotlivé atomy uspořádané v krystalové mřížce materiálu. Vysokorozlišovací TEM přináší informace o uspořádání atomů v krystalové mřížce a o poruchách, které se v krystalu běžně vyskytují.^[19]

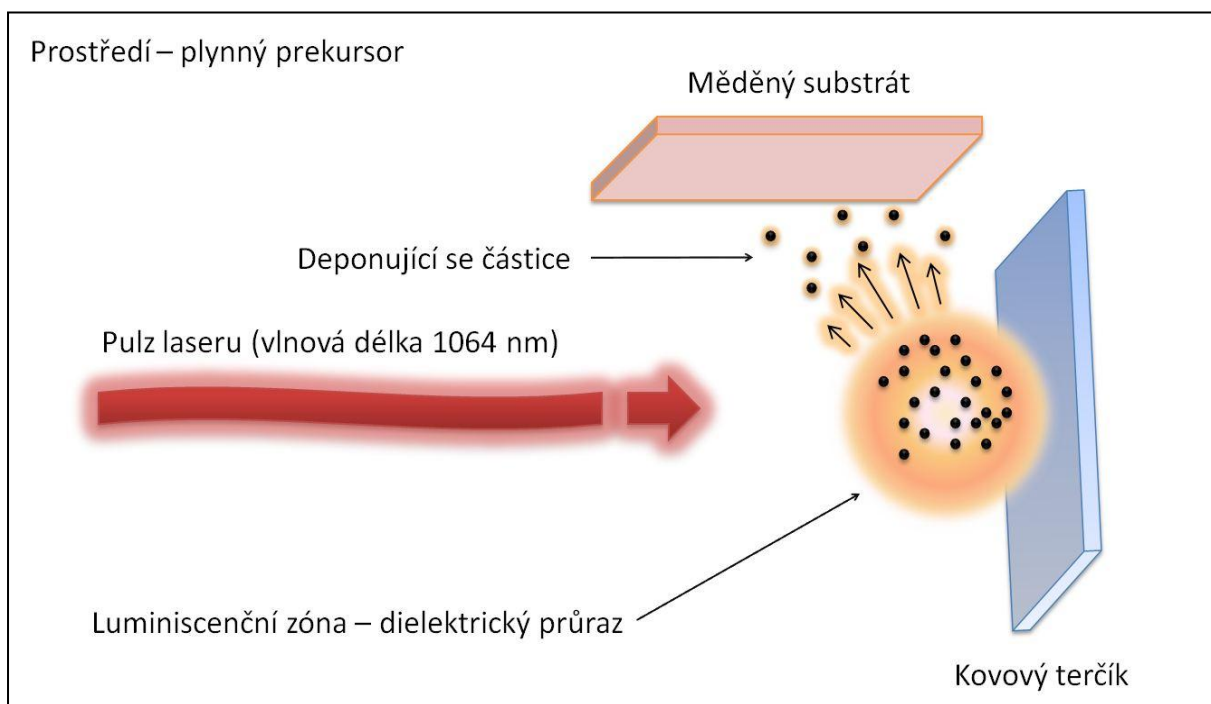
Bohužel na tomto zařízení nebylo měřeno, z důvodů dlouhotrvající instalace, přesto se v textu vyskytuje, a proto je v této kapitole uveden.

3 Návrh vlastního řešení

3.1 Laserová ablace za současného rozkladu organometalika

Před samotným začátkem je nutné připravit reaktor. Prvním úkolem je jeho vyčištění, a vsunutí kovového terčíku (Al/Sn) do zhruba poloviny délky vlastního reaktoru. Terčík musí být v poloze kolmé vůči desce pracovního stolu. Druhým krokem je zasunutí pečlivě vybroušeného měděného substrátu, který je upevněn rovnoběžně s deskou stolu. Základní rozestavení v reaktoru je tedy následující: Terčík a nad ním téměř se dotýkající substrát a mezi nimi pravý úhel. Grafická podoba je vidět na Obrázku 7, který ukazuje už celé schéma ablace. Následuje uzavření reaktoru borsilikátovým sklíčkem a jeho napojení na vakuovou linku.

Z takto zapojeného systému odčerpáme vzduch, abychom docílili vakua. Reaktor nastavíme do takové vzdálenosti od čočky laseru, aby byl paprsek fokusován na povrch ablaovaného terčíku. Popisovaný krok vypadá v praxi tak, že je snahou vidět na terčíku

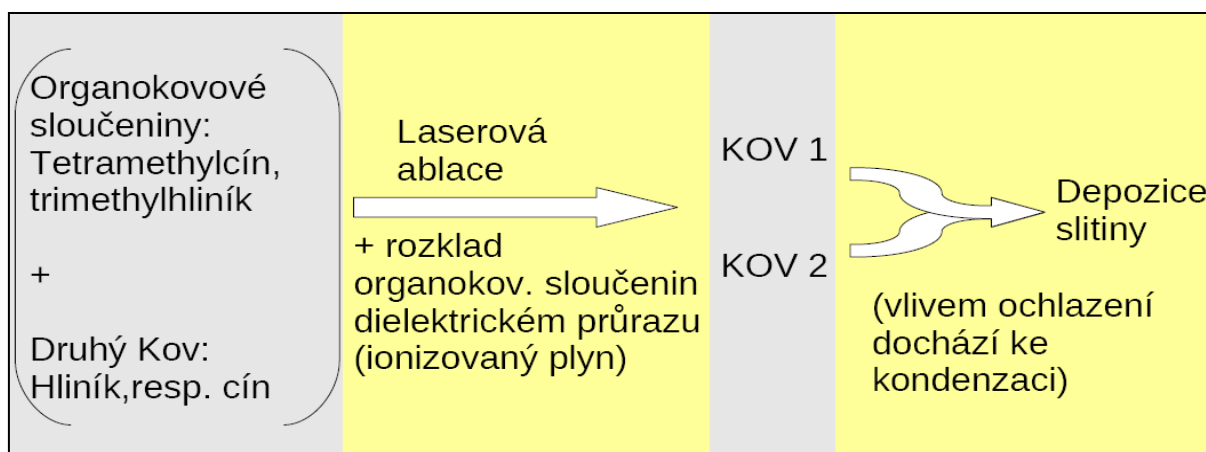


Obrázek 7 – Grafické schéma laserové ablace za současného rozkladu reaktantu v dielektrickém průrazu

výraznou bílou jiskru. Tento jev potvrdí, že fokusace laserového svazku je ideální, tedy že v tomto místě dopadá paprsek laseru s největší intenzitou, tím pádem i s největším tepelným výkonem. Samotná ablace probíhá tak, že jsou vysílány pulzy laserového paprsku, které dopadají na terčík. Zde dochází k vysokému ohřevu a z místa dopadu laserového svazku se začínají odpařovat částice kovu. Ty kondenzují na měděném substrátu. Protože pulz trvá řádově nanosekundy, dochází k okamžitému ochlazení a kondenzaci jednotlivých částic. Laserová ablace v této práci byla prováděna i za běžného tlaku, tedy 101,325 kPa, ale tento tlak je příliš vysoký na to, aby se odpařené částice dostaly k substrátu, jinými slovy řečeno, kondenzují ještě na terčíku a jeho kráter je podstatně více natavený. Proto byla ablace popsána na soustavě s vakuem, kdy dolet odpařených částic je větší díky nižšímu tlaku.

Jak ale název vlastního řešení napovídá, ablace je pouze jednou fází celého procesu. Tou druhou je rozklad organokovové sloučeniny, která je připuštěna pod určitým tlakem. Navrhované tlaky v této práci byly 1, 3 a 5 torr, kde jednotka 1 torr je zhruba 133 Pa. Pod těmito tlaky je organometalikum napuštěno do soustavy. Po uzavření ventilu reaktoru se tak v okolí terčíku a substrátu nachází druhý kov, ve formě plynu. V plynné fázi jsou organokovové sloučeniny díky nízkým tlakům, a to i přestože se pracuje za pokojové teploty a v tabulkách popisujících jejich vlastnosti jsou teploty varu vyšší (74° C, ale i 125° C). Pokud se nyní započne se samotným pulzováním na terčík k procesu ablace, přibude další proces, a tím je rozklad právě organokovové sloučeniny. Tyto dva děje probíhají zároveň a k odpařeným částicím se z terčíku se v ideálním případě připojují částice kovu z rozložených reaktantů. To by znamenalo, že pokud byl zvolen Al terčík, částice Sn z TMT by měly doputovat na substrát společně. V druhém případě pro Sn terčík částice Al z TMA. Důležitým jevem je samotný rozklad organometalika. Ten probíhá v důsledku dielektrického průrazu, jehož důsledkem je tzv. luminiscenční zóna, která vypadá jako pouhým okem viditelná jiskra.

Pokud tedy shrneme celý děj na následujícím schématu (Obrázek 8), je patrné že výchozí stav je přítomnost jednoho kovu ve formě terčíku a druhého ve formě organokovové sloučeniny.



Obrázek 8 – Popisné schéma laserové ablace za současného rozkladu reaktantu v dielektrickém průrazu

Měděný substrát je poté vyjmut a zkoumán. Měď jako materiál pro substrát byla volena zcela záměrně a to z těchto důvodů:

- 1) Nezasahuje totiž do vlastní reakce. Neovlivní výslednou slitinu vzniklou při samotné ablaci při současném rozkladu reaktantu.
- 2) Dále měď je elektricky vodivá, a tím pádem umožňuje analýzu SEM/EDX.
- 3) V neposlední řadě, nanesenou vrstvu není těžké seškrábat, což ovšem v případě této práce neproběhlo.

3.2 Vlastní cíle experimentu

Tato část textu by měla shrnout všechny vytyčené cíle a zdůraznit důležité body celé práce, na které by měla být zaměřena největší pozornost.

1) Optimalizace depozice Al-Sn struktury

Vzhledem k nemalému množství podmínek, které ovlivňují výsledný vzorek, bylo nutné brát v potaz několik základních aspektů, které je možno ovlivnit. Prvním nepochybně bylo určení terčíku (Al/Sn) a organokovové sloučeniny (TMT/TMA) a vybrat ze dvou variant tu, která bude vhodnější. Dalším výrazným činitelem celého procesu byl tlak, pod nímž je vháněno organometalikum (TMT/TMA) do reaktoru. S tím souvisí i tlak před jeho napuštěním. Pro správnou optimalizaci je pochopitelně nutné pokusy opakovat s předem určenými tlaky a porovnávat s již dosaženými výsledky.

2) Zmapování morfologie jednotlivých vzorků

Nedílnou součástí analýz vzorků bylo zkoumání vzhledu částic nadeponovaných na měděném substrátu. K tomuto účelu byly zvoleny metody SEM a konfokální mikroskopie, která ukázala celkový pohled na deponovanou vrstvu, kdežto první jmenovaná analýza poskytla detailní pohled na samotné částice a pomohla určit jejich tvar a velikost.

3) Zjištění, zda se v depozitu nacházejí oba kovy

Zásadní bod celého experimentu, který určí chemické složení a především potvrdí, resp. vyvrátí přítomnosti obou kovů v náhodně zvolené částici depozitu. Jak se ukázalo, volba kombinace měla zásadní vliv na zastoupení prvků ve výsledném depozitu (souvislost s prvním cílem). Chemické složení bylo určováno na zařízení EDX.

4) Určení fázového složení

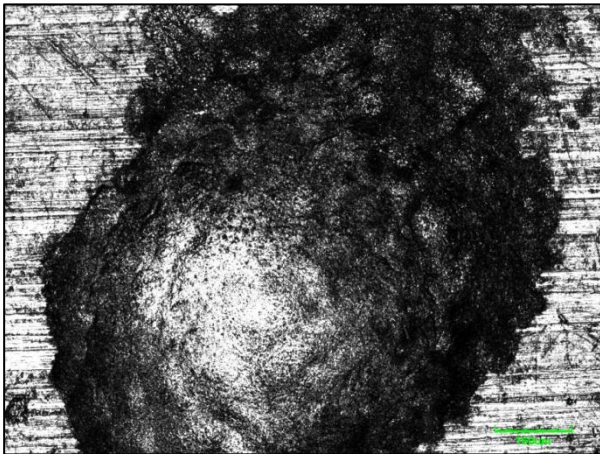
Protože předchozí cíl neprokazuje přítomnost jednofázové slitiny, pouze určuje, zdali se v konkrétním místě nachází Al a Sn, bylo nutné zařadit další měření, jako Ramanovu spektroskopii a XRD, které sice jednofázovou slitinu také stoprocentně nepotvrdí, ale tyto výsledky poskytují dílčí informace, které mohou sloužit k objasnění fázového složení. Je však potřeba zmínit, že rozbor těchto výsledků není jednoduchý. S naprostou jistotou by jednofázovou slitinu Al-Sn potvrdilo měření na HRTEMu, ke kterému bohužel nemohlo dojít a která je plánována v rámci dalšího výzkumu depozitů.

4 Experimentální část/shrnutí výsledků

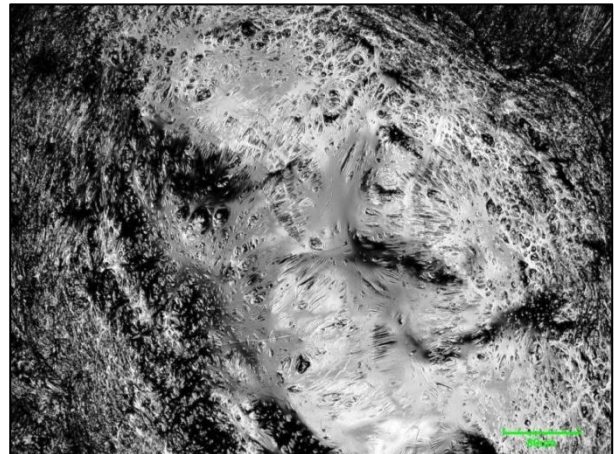
Tato kapitola má dvě hlavní části, které se dělí do několika dílčích. Schéma je takové, že hlavní části tvoří varianty kombinace terčik/organometalikum. A menší pododdíly popisují výsledky jednotlivých vzorků, dle toho za jakého tlaku vznikaly.

4.1 Ablace samotných kovových terčiků na vzduchu

Během prvního experimentu probíhala laserová ablace samotného Al nebo samotného Sn za atmosférického tlaku 101,325kPa. Za takto vysokého tlaku ovšem nedochází k depozici částic, protože odpařené částice zkondenzují na povrchu samotného terčiku, kde vzniká kráter. Vysoký tlak totiž dovolí odpařeným částicím pouze omezený pohyb, nikoli však v takovém rozsahu, aby došlo k jejich přemístění na substrát. Na Obrázku 9 je patrný kráter na terčiku Al a na Obrázku 10 trochu jiná podoba kráteru Sn.



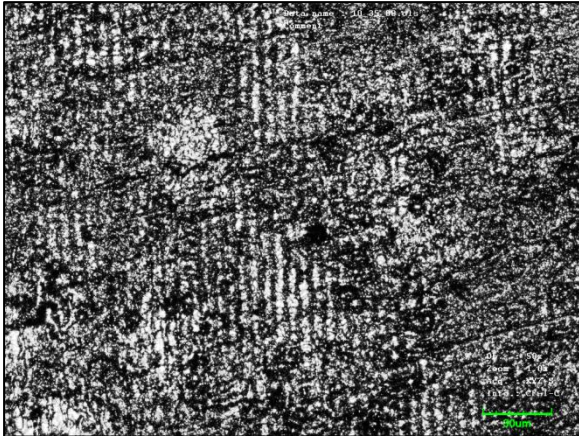
Obrázek 9 – Kráter na terčiku Al



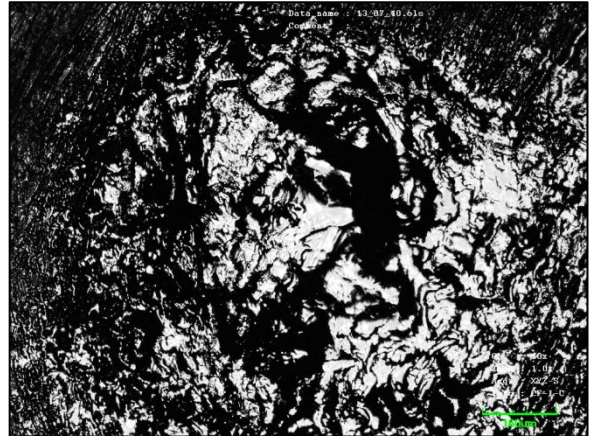
Obrázek 10 – Kráter na terčiku Sn

4.2 Ablace samotných kovových terčiků ve vakuu

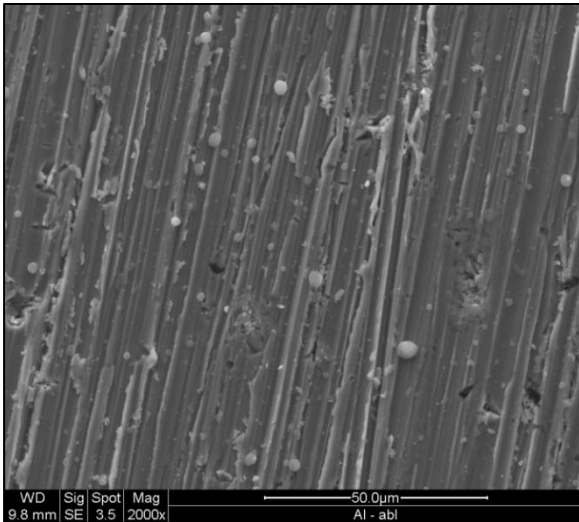
Dalším pokusem bylo sledováno chování částic Al, respektive Sn odpařených ve vakuu. V tomto případě částice putují až na měděný substrát, kde zkondenzují. K depozici tedy dochází. Navíc se u Al vytvořila tzv. laserově indukovaná periodická struktura. Jak je patrné na Obrázku 11, je zde vidět kráter na terčiku Al, ve kterém jsou patrné pravidelně uspořádané pruhy. Snímek Obrázek 12 ilustruje kráter na Sn terčiku. Na Obrázcích 13 až 16 jsou pak morfologie substrátu (celkový pohled a detail) po depozici Al a Sn.



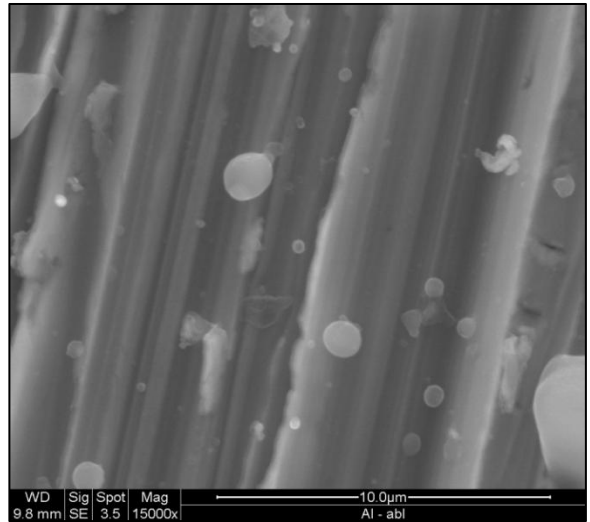
Obrázek 11 – Terčik Al po ablaci ve vakuu
(periodická struktura)



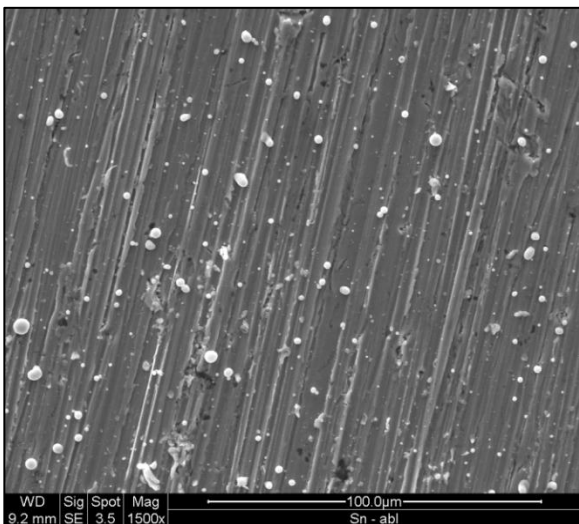
Obrázek 12 – Terčik Sn po ablaci ve vakuu



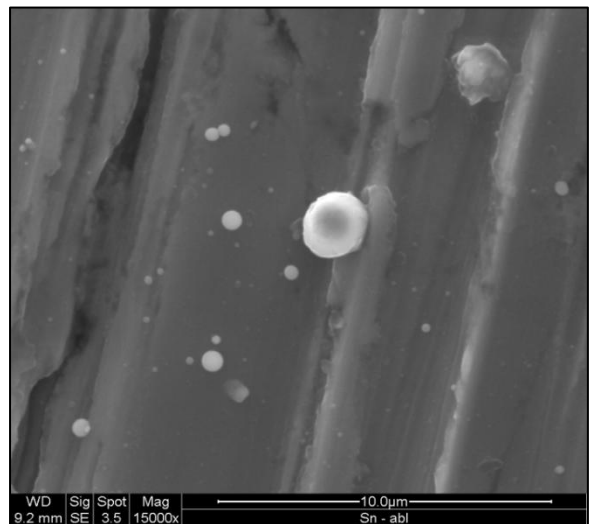
Obrázek 13 – Substrát s depozitem Al (SEM),
(2 000x) Al ve vakuu



Obrázek 14 – Detail substrátu s depozitem,
Al,(15 000x) Al ve vakuu



Obrázek 15 – Substrát s depozitem Sn (SEM),
(1 500x), Sn ve vakuu

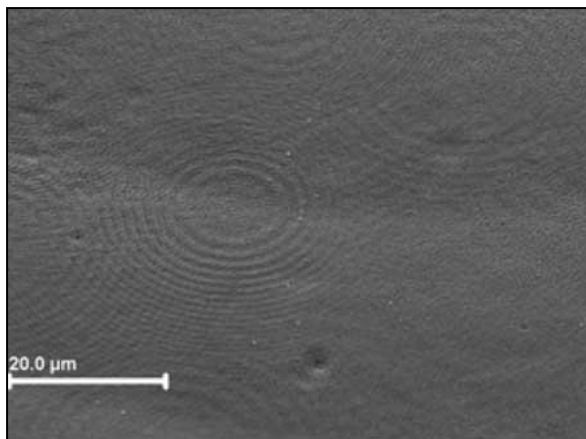


Obrázek 16 – Detail substrátu s depozitem Sn,
(15 000x), Sn ve vakuu

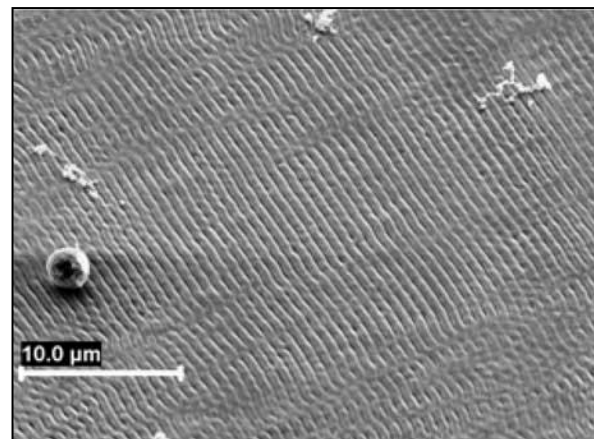
4.2.1 Vznik a původ laserově indukovaných periodických struktur

Vzhledem k tomu, že během samotné ablace Al terčíku došlo na jeho povrchu k vytvoření střídajících se tmavých a světlých pruhů, bylo nutné tento jev vysvětlit a odůvodnit. Tento oddíl popisuje, jak periodické struktury vznikají.

Jejich charakter bývá lineární, kruhový či eliptický, jak ukazují Obrázky 17 a 18. Periodicita povrchu zásadně ovlivňuje výsledné vlastnosti vzorku. Tyto struktury jsou v jednotkách μm či nm . Dnes se i takto získané povrchy využívají k různým účelům, ať už jako světlo odrazné či nesmáčivé (díky "zvlněnému" povrchu má kapka neustálou tendenci posouvat se dál, a tak vzniká tzv. efekt lotosového květu). Struktury na površích vzorků nejčastěji vznikají na kovech vystavených laserovému pulzu - a to jednomu či vícenásobnému - právě ve formě terčíku během laserové ablace. Pokud má pulz dostatečnou energii na to, aby přeměnil skupenství vzorku (táním, odpařováním, částečným či celkovým žháním), může dle A. Siegmana docházet k vytvoření periodicity na povrchu. Pro lepší představu je dobré, rozdělit dobu pulzu na dvě fáze. V první fázi část svazku doputuje na povrch terčíku, po jehož ploše se rozptýlí. V druhé fázi putuje zbytek svazku stále na povrch terčíku, kde se však už nachází i rozptýlená část a dochází tak ke skládání těchto vlnění - neboli k interferenci. Vytváří se "vlnky", které mají podobu sinusoidy a tam, kde docházelo k vyrušení amplitud obou vlnění, se nachází vyšší (světlejší) místo, tam kde se naopak sečítaly, vzniká místo hlubší (tmavší). Periodicita je samozřejmě závislá na vlnové délce laserového svazu a na jeho charakteru zase závisí výsledný tvar periodických struktur.^[20]



Obrázek 17 – Kruhový charakter laserově indukovaných periodických struktur^[20]

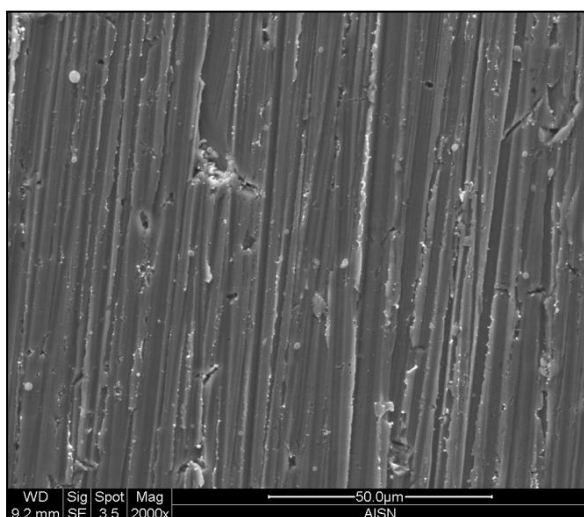


Obrázek 18 – Lineární charakter laserově indukovaných periodických struktur^[20]

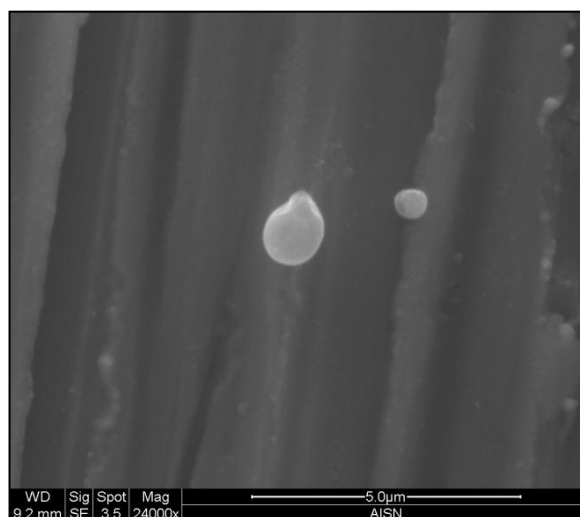
4.3 Ablace Al za současného rozkladu TMT

4.3.1 SEM/EDX (Morfologie a chemické složení)

Metodou SEM byla určena morfologie každého vzorku. Ta ve všech třech případech vypadá podobně, ovšem některé rozdíly se přece jen vyskytují. Při pohledu na vzorek Al + 1 TMT na Obrázku 19 je z celkového pohledu patrný nízký počet částic, které tvoří vrstvu na substrátu. Na detailním snímku (Obrázek 20), jsou pak patrné globulární částice o velikosti μm až pod μm . Tvar těchto částic vzniká během kondenzace v důsledku ochlazení vzorku.

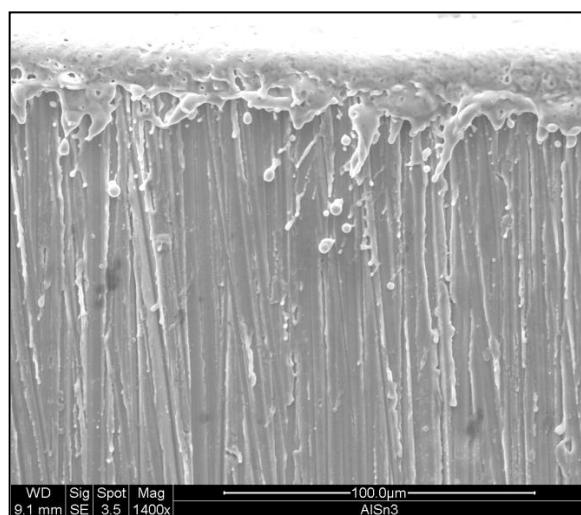


Obrázek 19 – Celkový snímek (SEM),
(2 000x) vzorku Al + 1 TMT

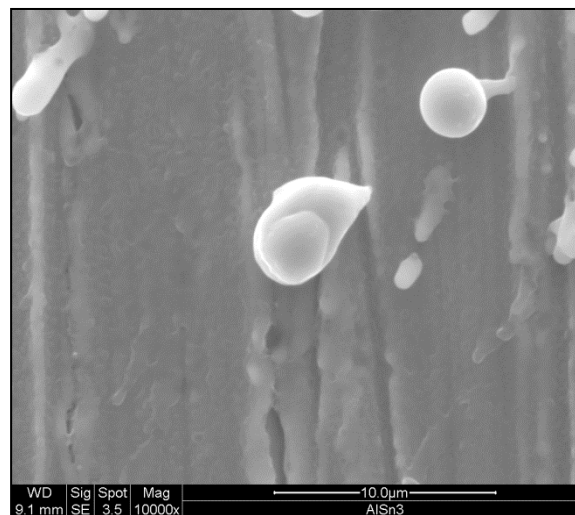


Obrázek 20 – Detailní snímek (SEM),
(24 000x) vzorku Al + 1 TMT

Na Obrázcích 21 a 22 je patrný okraj vzorku (světlé místo) z pokusu Al + 3 TMT. Na celkovém pohledu je dobře viditelná oblast, která byla ovlivněna tepelnou zónou na okraji



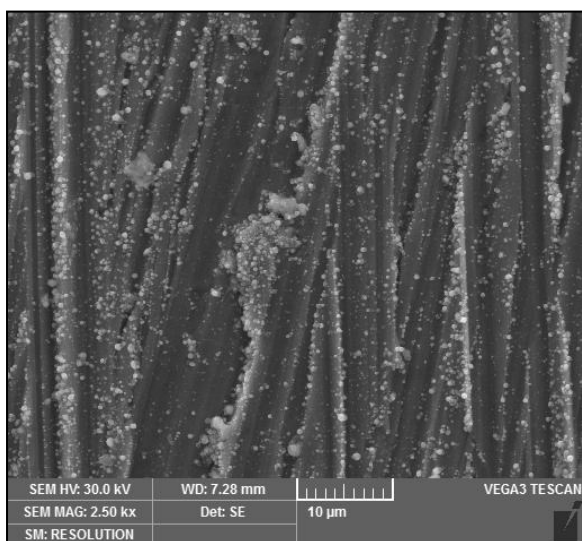
Obrázek 21 – Celkový snímek (SEM),
(1 400x) vzorku Al + 3 TMT



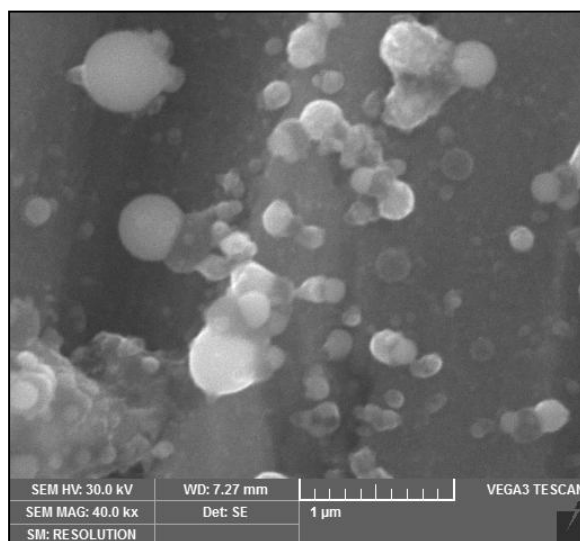
Obrázek 22 – Detailní snímek (SEM),
(10 000x) vzorku Al + 3 TMT

substrátu. Tento kraj leží blízko místu dopadu laserového svazku, a proto jsou částice natavené, jednotlivé kapky se sdružují do větších celků. Navíc se zhuští počet částic, jež pokrývají substrát. Tomu odpovídá i detailní pohled na Obrázku 22, kde kromě globulárních částic jsou vidět i ty natavené. Velikost těchto částic je však stále stejná (μm až pod μm).

Celkový pohled (Obrázek 23) na vzorek Al + 5 TMT ukazuje, že je substrát velmi hustě pokryt depozitem. To znamená, že s rostoucím tlakem organometalika se zvětšuje i plocha substrátu, která je po dokončení experimentu pokrytá vrstvou částic. Velmi detailní snímek (40 000x zvětšeno) na Obrázku 24 pak zachycuje jednotlivé částice. Ty mají opět globulární charakter a dále je možné vidět, jak menší kulové částice vyrůstají na povrchu těch větších. Jejich rozměr je v jednotkách μm , některé jsou ještě menší (pod μm).



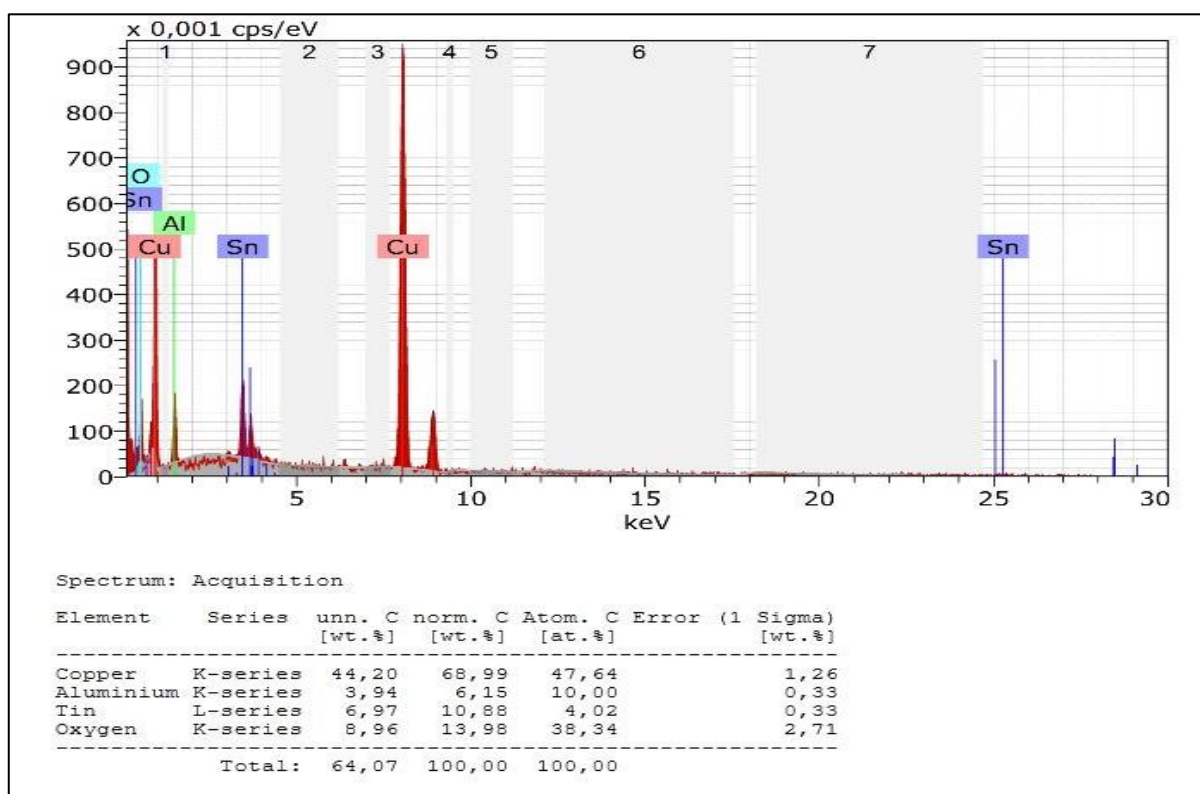
Obrázek 23 – Celkový snímek (SEM),
(2 500x) vzorku Al + 5 TMT



Obrázek 24 – Celkový snímek (SEM),
(40 000x) vzorku Al + 5 TMT

Pro všechny tři vzorky z toho vyplývá, že velikost částic je stále stejná, jejich tvar je převážně globulární. Pokud jsou ovlivněny tepelným rázem v blízkosti dopadu laseru (okraje substrátů ležící u terčíku) jsou částice natavené a mají tendenci seskupovat do větších celků. Hustota pokrytí substrátu depozitem pak roste s tlakem TMT.

Metoda EDX znázorněna na Obrázku 25 určuje zastoupení jednotlivých prvků v jedné částici depozitu. Je dobře vidět, že se zde nachází Al, Sn, O a také Cu. Měď se zde vyskytuje v důsledku přítomnosti měděného substrátu, se kterým byly experimenty prováděny. Snímek zachycující graf na Obrázku 25 je z měření vzorku s 5 torrů a slouží jako ilustrativní ukázka toho, jak výstup z měření EDX vypadá. Z tabulky (uvnitř Obrázku 18) pod grafem lze dále vyčíst zastoupení jednotlivých prvků číselně. Toho bylo využito pro stanovení poměru Al/Sn a to v at.%. Tento výpočet byl proveden pro všechny tři vzorky a jejich souhrn je pak k nalezení v Tabulce 7. Z té je patrné, že s rostoucím tlakem TMT, stoupá i zastoupení Sn. To lze považovat za dobrý signál a z pohledu optimalizace se jeví pokus s tlakem 5 torrů jako nejlepší. Dalším výsledkem je, že dochází k velmi dobrému vzájemnému promísení obou prvků v jedné zkoumané částici.



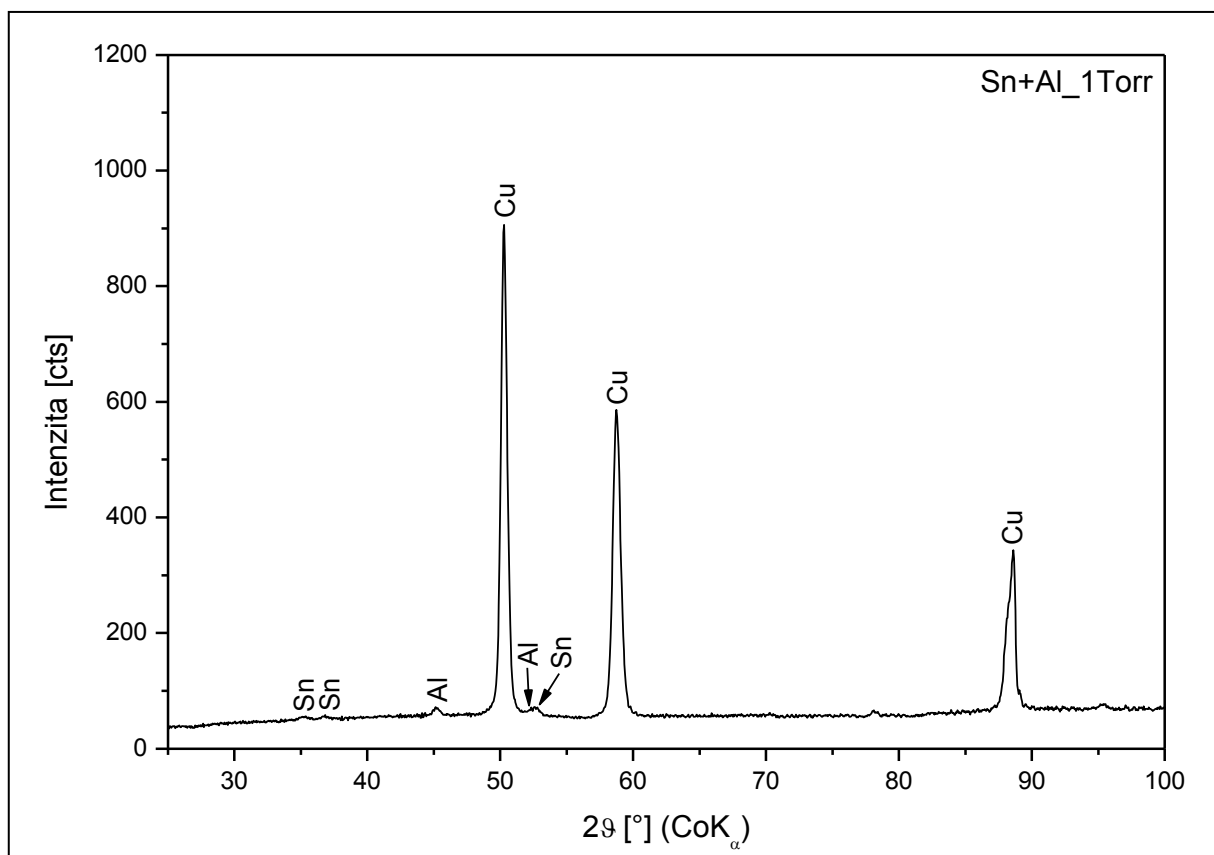
Obrázek 25 – EDX analýza vzorku Al + 5 TMT

Tlak	Poměr Al/Sn (at. %)
1 torr	4 – 6
3 torr	3 – 4
5 torr	2,5 – 3

Tabulka 7 – Poměry Al/Sn za různých tlaků

4.3.2 XRD

Tato metoda byla bohužel měřena jen jednou a to na vzorku Al + 1 TMT. Na grafu (Obrázek 26) jsou patrné peaky Al a Sn, což dokazuje přítomnost jejich krystalické formy. Zřejmé je i místo, do kterého směřují šipky s popisky Al a Sn. Šipky neoznačují slitinu Al-Sn, pouze se v tomto bodě nalézají stejné peaky pro Al a Sn. Tato dvojice peaků se navzájem překrývá. Jako výsledek této analýzy je však možné považovat posunutí všech peaků Al i Sn ze svých běžných poloh. Tento jev může indikovat slitinu Al-Sn. K posunutí peaků může ale docházet i z jiných důvodů. Např. během ablace dochází k vytvoření velkých tlaků uvnitř částic (v řádech GPa), v důsledku rychlého tuhnutí. Tento jev může také pozici peaků ovlivnit. Tato metoda vystupuje v celé experimentální práci spíše jako dílčí. Určitě neposkytuje jasnou informaci o přítomnosti Al-Sn slitiny ve vzorku.



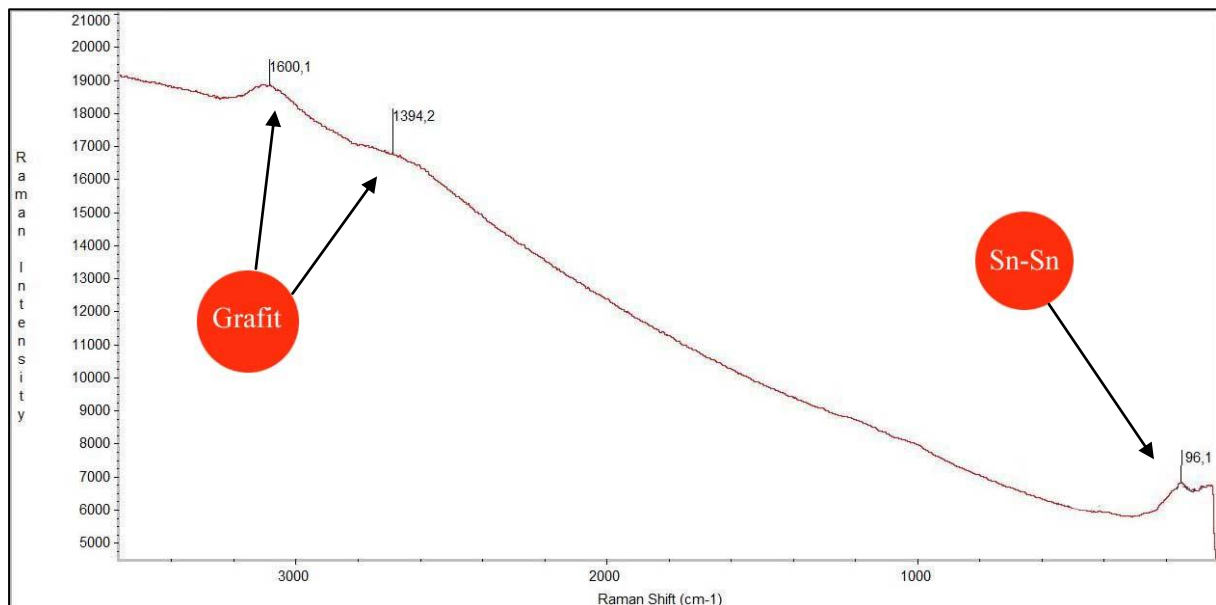
Obrázek 26 – XRD analýza vzorku Al + 1 TMT

4.3.3 Ramanova spektroskopie (Chemické vazby a fázové složení)

Tento oddíl je rozdělen na tři části. V každé se nalézá rozbor konkrétního Ramanova spektra pro daný vzorek. U této metody je potřeba zmínit, že jednotlivé peaky musí být porovnávány s již naměřenými. To vyžaduje vyhledávání těchto hodnot v odborných člancích. Proto se za každou hodnotou objevuje reference, z které bylo čerpáno. Pro lepší orientaci byly vytvořeny červené bubliny, přímo uvnitř grafů, popisujících jednotlivé peaky.

a) Al + 1 TMT

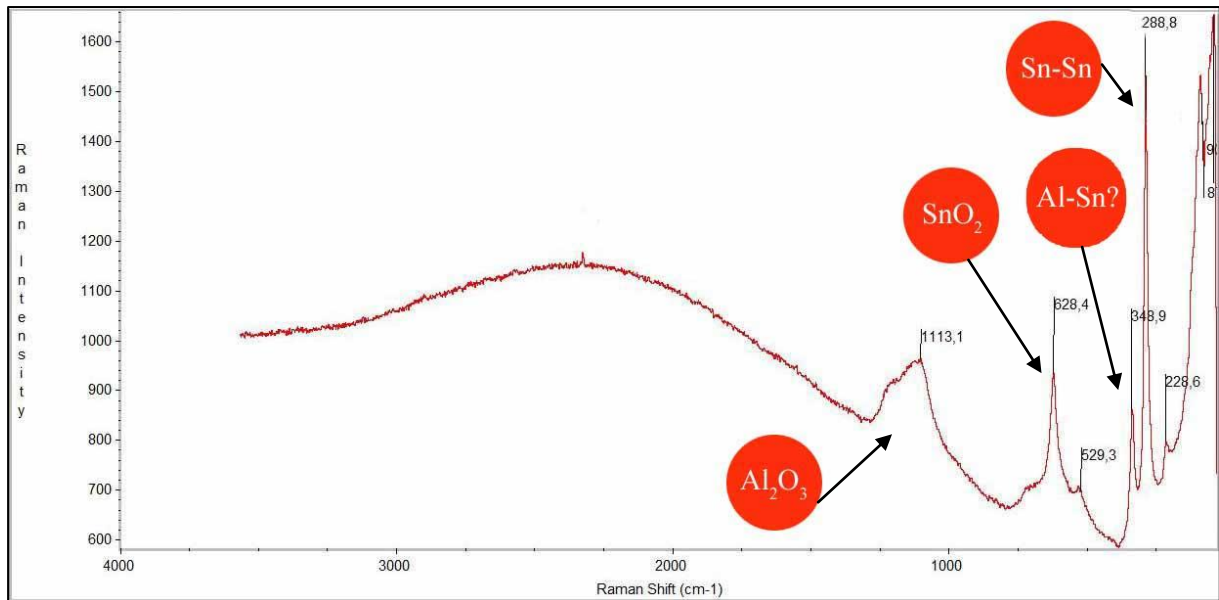
U prvního vzorku (Obrázek 27) jsou dobře viditelné dvě oblasti. V té levé se nacházejí dva peaky o hodnotách $1600,1 \text{ cm}^{-1}$ a $1394,2 \text{ cm}^{-1}$. Tyto hodnoty se nazývají jako tzv. G-D peaky a popisují přítomnost uhlíku ve formě grafitu.^[21] Na pravé straně se nachází peak o hodnotě $96,1 \text{ cm}^{-1}$. Ten náleží cínu ve vazbě Sn-Sn.^[22]



Obrázek 27 – Ramanova spektroskopie Al + 1 TMT

b) Al + 3 TMT

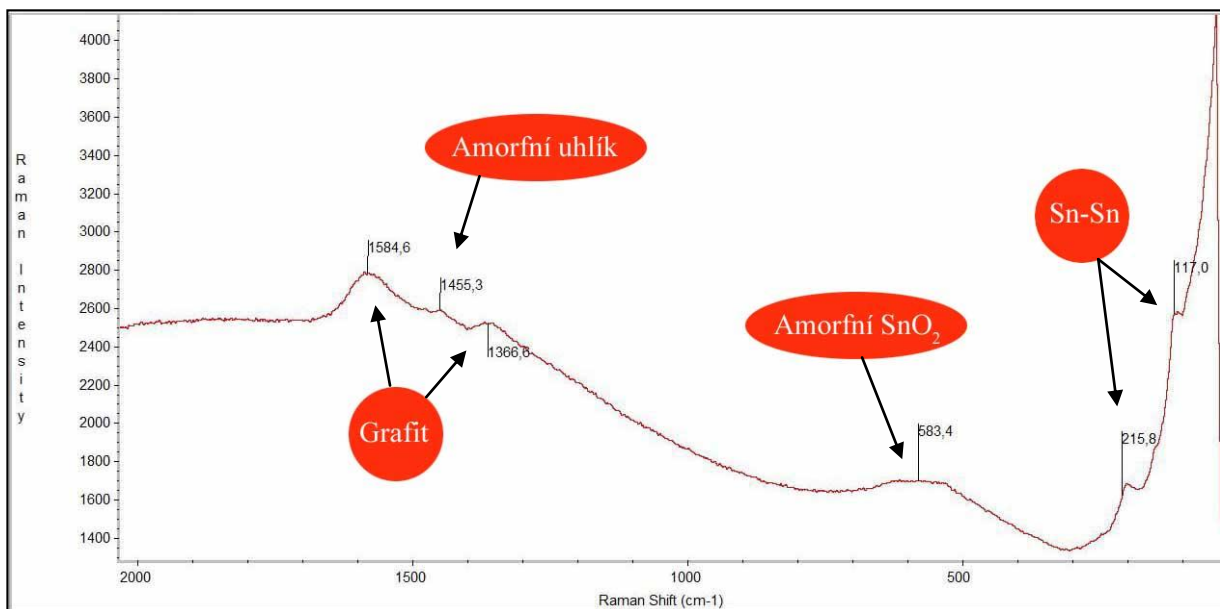
O poznání mnohem zajímavější spektrum poskytla analýza vzorku Al + 3 TMT (Obrázek 28). Spektrum bude opět popisováno zleva doprava. První peak s hodnotou $1111,3 \text{ cm}^{-1}$ spolu s druhým, méně výrazným, odpovídá Al_2O_3 ve fázi δ a θ .^[23] Peaky $628,4 \text{ cm}^{-1}$ a $529,3 \text{ cm}^{-1}$ odpovídají krystalům SnO_2 .^[22] Tyto krystaly se mohou vyskytovat i ve velikosti nano.^[22] Peak $348,9 \text{ cm}^{-1}$ při porovnání s jinou studií^[24] náleží slitině Au-Sn. Předběžně lze prohlásit, že v těchto místech se nachází Al-Sn slitina. Hodnoty $288,8 \text{ cm}^{-1}$, $228,6 \text{ cm}^{-1}$ a oblast v okolí Ramanova posunu 90 cm^{-1} pak náleží samotnému Sn ve vazbě Sn-Sn.^[22]



Obrázek 28 – Ramanova spektroskopie Al + 3 TMT

c) Al + 5 TMT

Na spektru (Obrázek 29) vzorku Al + 5 TMT se nově objevuje soustava tří peaků ležících vlevo ($1584,6\text{ cm}^{-1}$; $1455,3\text{ cm}^{-1}$; $1366,8\text{ cm}^{-1}$). Je zde opět patrná dvojice peaků G-D, které poukazují na výskyt uhlíku ve formě grafitu.^[21] Třetí prostřední peak ($1455,3\text{ cm}^{-1}$) znázorňuje zastoupení amorfního uhlíku.^[21] Peak o hodnotě $583,4\text{ cm}^{-1}$ náleží oxidům SnO_2 .^[22] V tomto případě je ale peak natažen do šířky, což znamená, že tyto oxidy jsou v amorfní fázi.^[22] Peak $215,8\text{ cm}^{-1}$ a 117 cm^{-1} znázorňují vazbu Sn-Sn.^[22]

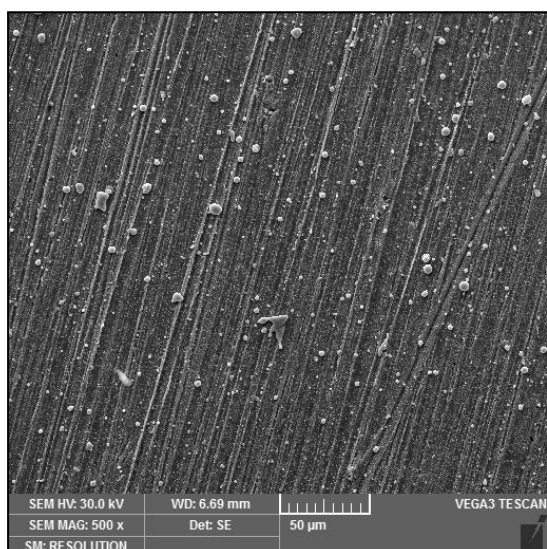


Obrázek 29 – Ramanova spektroskopie Al + 3 TMT

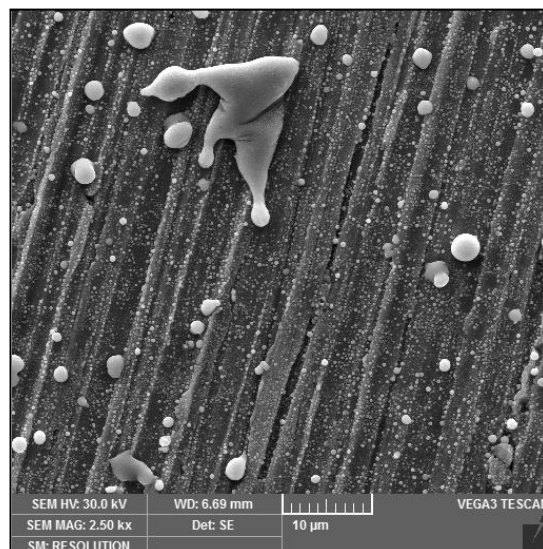
4.4 Ablace Sn za současného rozkladu TMA

4.4.1 SEM/EDX (Morfologie a chemické složení)

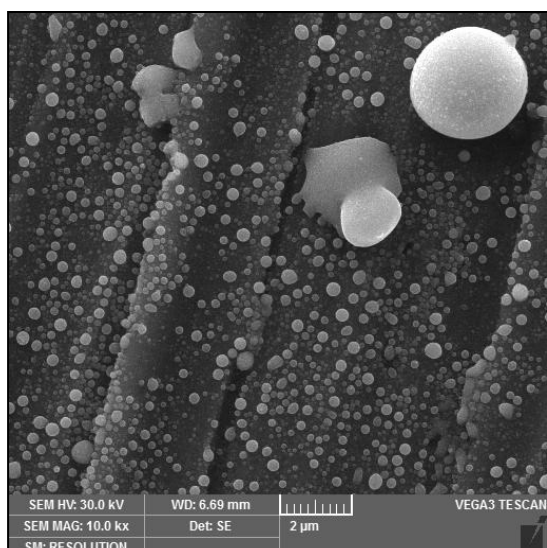
Oproti předešlým vzorkům se kombinace Sn + TMA v morfologii poněkud liší. To bude popsáno opět u jednotlivých vzorků. Při celkovém pohledu na vzorek Sn + 1 TMA (Obrázek 30) vidíme poměrně hustě pokrytý substrát vzhledem k předchozí kombinaci pro tlak 1 torr. Částice jsou rozprostřeny po substrátu rovnoměrně. Jejich velikost má však široký rozsah. Částice mají natavený charakter, popř. jsou globulární tak jako na Obrázku 31. Natečení částic a jejich následné spojení do větších útvarů se neděje jen na okraji substrátu, ale po celé jeho délce. Tento jev lze vysvětlit nízkou teplotou tání Sn. Při pohledu na velice detailní snímky Obrázky 31 až 33 odhalují velikost jednotlivých částic. Ty nejmenší v řádech pod μm . v průměru však μm . Největší částice, které vznikly natavením a vzájemným spojením více částic, měří řádově 10 μm .



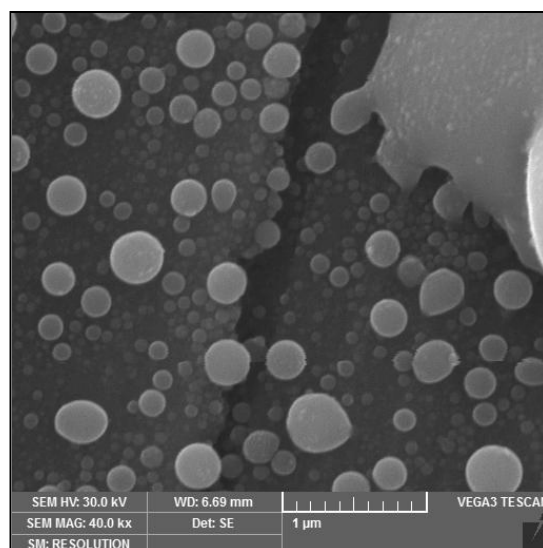
Obrázek 30 – Celkový snímek (SEM),
(500x) vzorku Sn + 1 TMA



Obrázek 31 – Detailní snímek (SEM),
(2 500x) vzorku Sn + 1 TMA

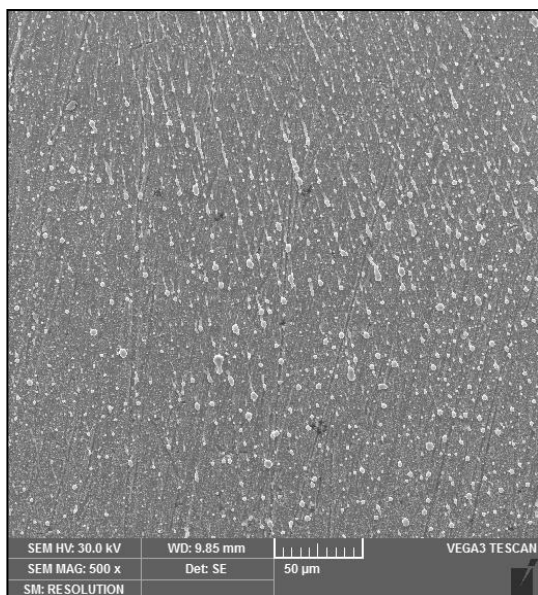


Obrázek 32 – Detailní snímek (SEM),
(10 000x) vzorku Sn + 1 TMA

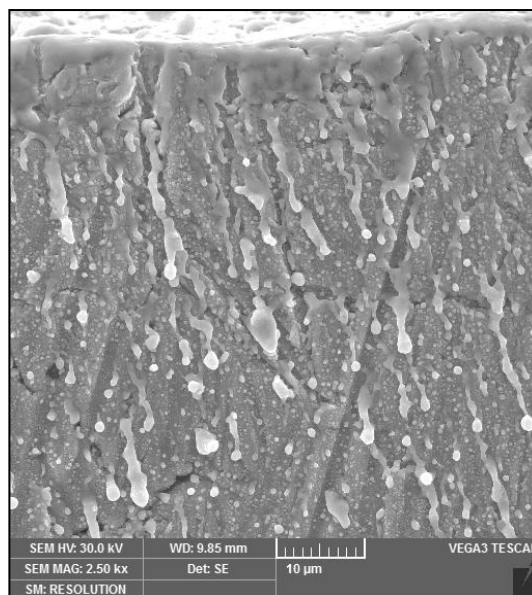


Obrázek 33 – Detailní snímek (SEM),
(40 000x) vzorku Sn + 1 TMA

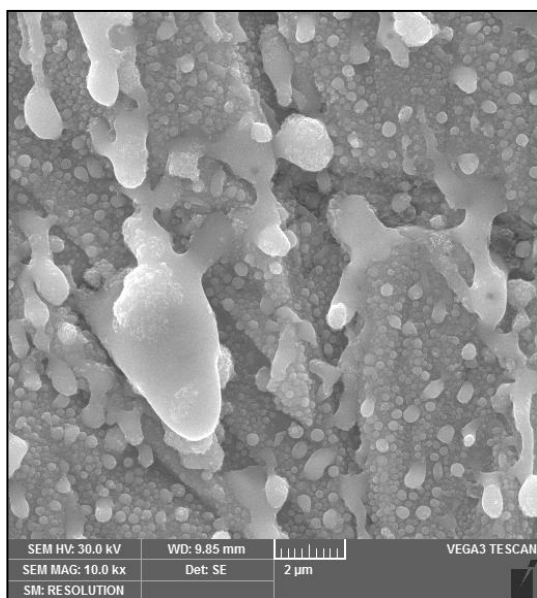
Stejně jako u popisu morfologie Al + TMT, i v tomto případě bylo druhé měření na SEM prováděno v blízkosti okraje substrátu. Okolí dopadu laserového svazku bylo opět poznamenáno, jak je patrné z Obrázku 34. Kapičky mají jeden směr a jsou protáhlé, jako kdyby v průběhu experimentu dále tekly. To může mít dvě příčiny. Buďto se částice deponovaly z kapalného stavu nebo je to vliv tepelné zóny paprsku, která tyto částice po celou dobu experiment ovlivňovala. Plocha pokrytá částicemi je větší než v případě Sn + 1 TMA. Pokud se pozornost obrátí ještě k detailnějším snímkům (Obrázek 35 – 37), je nutno uvést, že částice tvoří velké útvary, které mají natavený charakter. Na Obrázku 36 jsou pak vidět globulární částice o velikosti pod μm , které se na těchto útvarech tvořily.



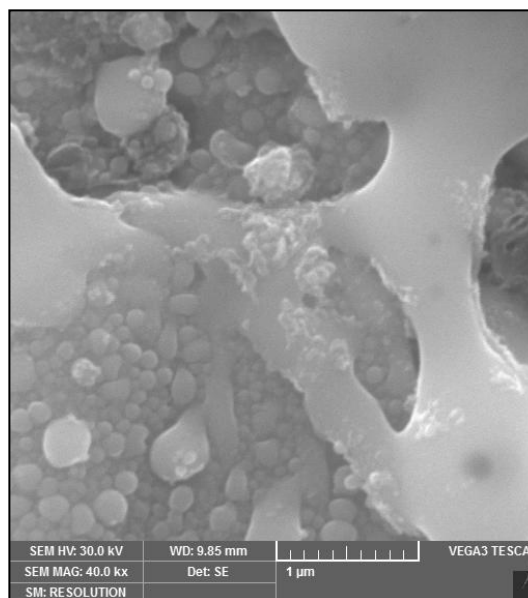
Obrázek 34 – Celkový snímek (SEM),
(500x) vzorku Sn + 3 TMA



Obrázek 35 – Detailní snímek (SEM),
(2 500x) vzorku Sn + 3 TMA

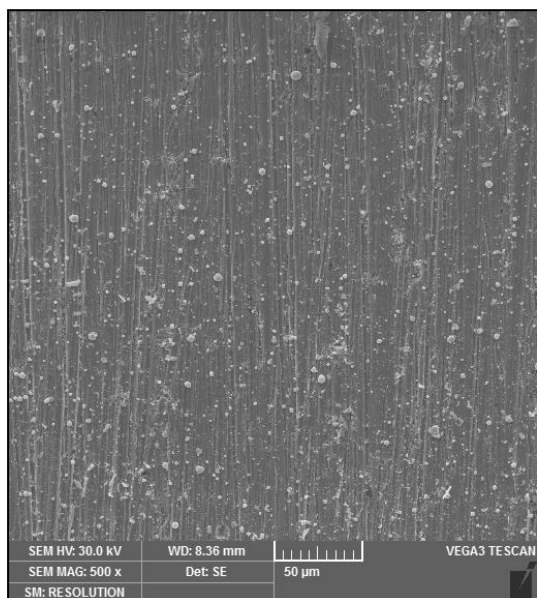


Obrázek 36 – Detailní snímek (SEM),
(10 000x) vzorku Sn + 3 TMA

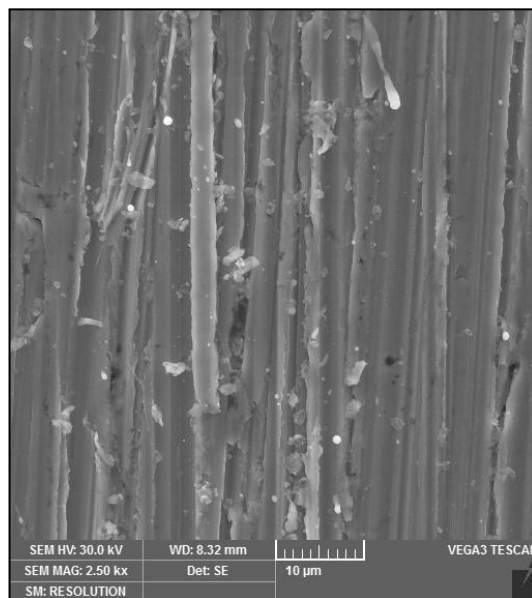


Obrázek 37 – Detailní snímek (SEM),
(40 000x) vzorku Sn + 3 TMA

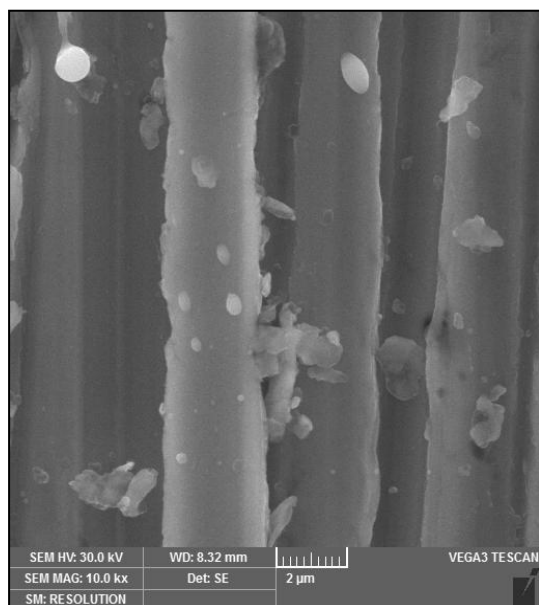
V posledním případě, tj. Sn + 5 TMA je celkový pohled zaměřen na substrát hustě pokrytý částicemi. V porovnání se vzorkem Sn + 1 TMA je toto pokrytí větší a asi obdobné jako u vzorku Sn + 5 TMA. Z Obrázku 38 až 41 je velmi zajímavý především poslední. Tento snímek poskytuje 60 000x zvětšení pohled na globulární částici, na kterou se deponují další o mnohem menší velikosti. Právě velikost těchto částic je ve desítkách nm.



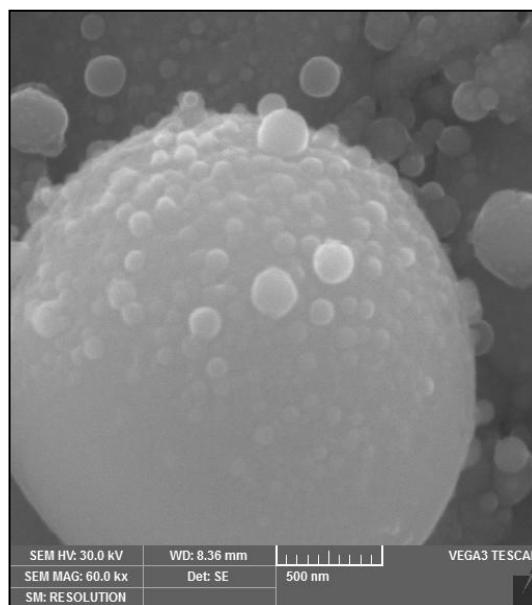
Obrázek 38 – Detailní snímek (SEM),
(500x) vzorku Sn + 5 TMA



Obrázek 39 – Detailní snímek (SEM),
(2 500x) vzorku Sn + 5 TMA

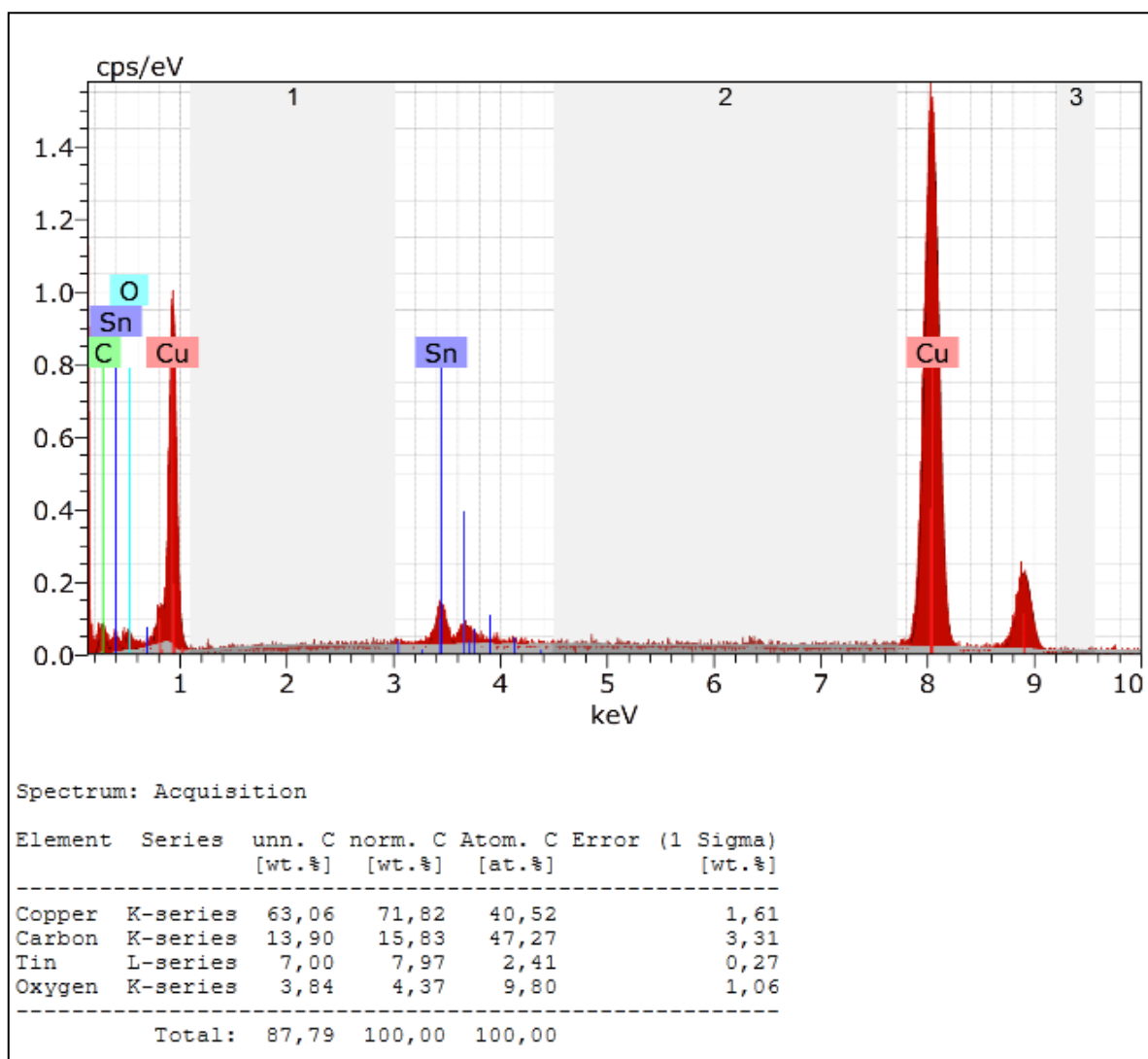


Obrázek 40 – Detailní snímek (SEM),
(10 000x) vzorku Sn + 5 TMA



Obrázek 41 – Detailní snímek (SEM),
(60 000x) vzorku Sn + 5 TMA

Analýza EDX vzorku Sn + 5 TMA (Obrázek 42), která reprezentuje charakter tohoto měření pro všechny tři vzorky, neprokázala přítomnost Al. Ten se neobjevil na žádném substrátu. Pokud přesto popíšeme Obrázek 42 je z grafu patrný výskyt Sn, Cu a dále pak O a C. Z pohledu tohoto měření v rámci optimalizace experimentu lze označit kombinaci Sn + TMA jako tu méně vhodnou.

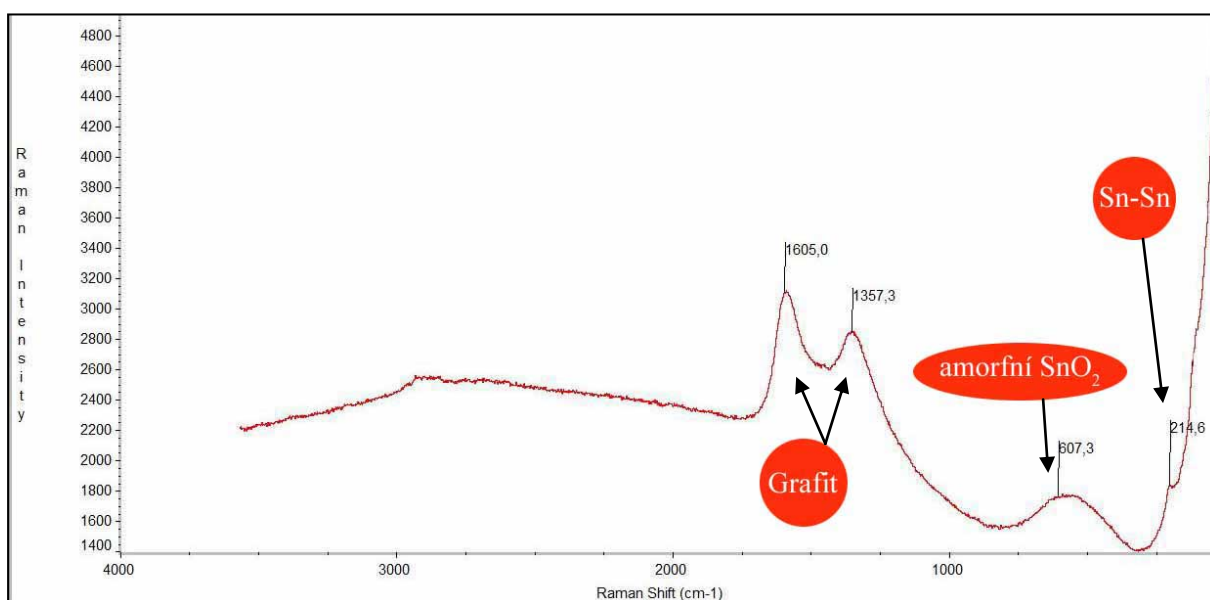


Obrázek 42 – EDX analýza vzorku Sn + 5 TMA

4.4.2 Ramanova spektroskopie (Chemické vazby a fázové složení)

a) Sn + 1 TMA

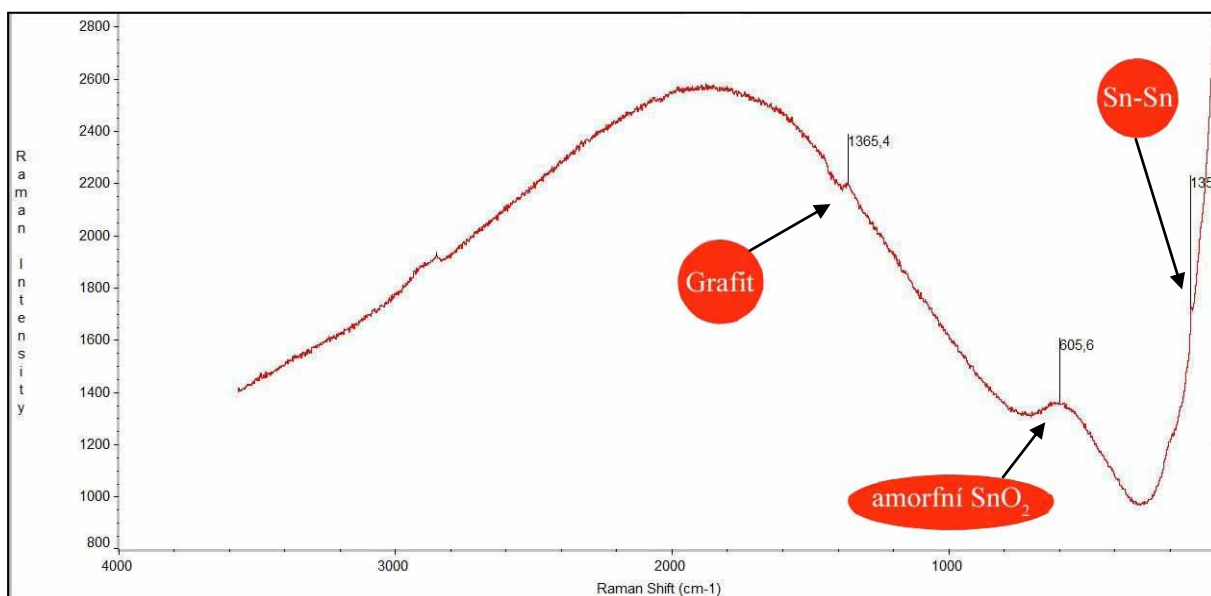
Na spektru pro vzorek Sn + 1 TMA (Obrázek 43) se nachází G-D peaky (tj. 1605 cm^{-1} a 1357 cm^{-1}), což jako v předchozím případě značí uhlík ve formě grafitu.^[21] Dále pak peak s hodnotou $607,3\text{ cm}^{-1}$, který je protáhlý do šířky, znázorňuje SnO_2 v amorfní podobě.^[22] Hodnota $214,6\text{ cm}^{-1}$ značí Sn ve vazbě Sn-Sn.^[22]



Obrázek 43 – Ramanova spektroskopie Sn + 1 TMA

b) Sn + 3 TMA

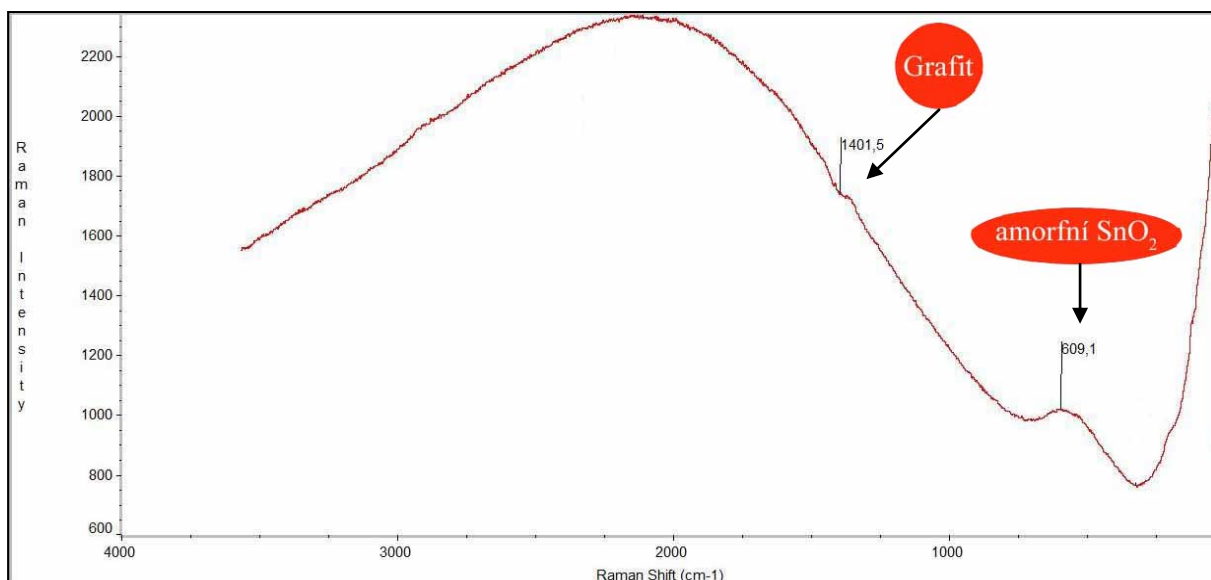
V dalším případě se situace příliš neliší. Na Obrázku 44 je vidět spektrum vzorku Sn + 3 TMA. Peak o hodnotě $1365,4 \text{ cm}^{-1}$ odpovídající uhlíku ve formě grafitu.^[21] Hodnota $605,6 \text{ cm}^{-1}$ a neostrý tvar peaku poukazují amorfni SnO_2 .^[22] Peak 135 cm^{-1} značí Sn ve formě Sn-Sn.^[22]



Obrázek 44 – Ramanova spektroskopie Sn + 3 TMA

c) Sn + 5 TMA

Spektrum vzorku Sn + 5 TMA (Obrázek 45) má podobný charakter jako předchozí. Peak $1401,5 \text{ cm}^{-1}$ značí grafit^[21] a $609,1 \text{ cm}^{-1}$ amorfni SnO_2 .^[22]



Obrázek 45 – Ramanova spektroskopie Sn + 3 TMA

5 Závěr

Tato kapitola by se nyní mohla vrátit k vytyčeným cílům celé práce a odpovědět na jednotlivé zvlášť.

1) Optimalizace depozice Al-Sn struktury

Z tohoto pohledu se pro přípravu Al-Sn jeví jako lepší kombinace Al + TMT. Důvodem je přítomnost Sn v chemickém složení určené metodou EDX. V druhém případě u Sn + TMA se napuštění organometalika (za všech tří tlaků) na EDX vůbec neprojevovalo. Pokud bude tedy vybrána první varianta Al + TMT, dále je potřeba zmínit vliv tlaku organometalika. Pokud roste, zvyšuje se i plocha pokrytá nadeponovanými částicemi. Ze zvolených a vyzkoušených tlaků se tedy jako ideální jeví tlak 5 torrů.

2) Zmapování morfologie jednotlivých vzorků

U všech vzorků varianty Al + TMT se ve velké míře objevovaly částice globulárního charakteru. Jejich rozměr odpovídá jednotkám μm až pod μm . Při detailním pohledu je patrné, že menší částice se formují na těch větších. Pokrytí částic na substrátu je přímo úměrné velikosti tlaku, tedy že s rostoucím tlakem roste plocha nadeponované vrstvy. Po prozkoumání okraje substrátu byly částice natavené vlivem tepelné zóny. Tu způsobuje laserový svazek dopadající na substrát, který se nachází blízko u okraje substrátu.

Varianta Sn + TMA a její SEM analýza poskytla podobné výsledky. Je zachován princip tlaků vůči pokryté ploše. Snad jen už není patrný tak velký rozdíl mezi tlaky 3 a 5 torrů. Tyto vzorky byly totiž pokryty přibližně stejnou vrstvou. Teplotní zóna ale ovlivňuje výrazněji částice, to díky nižší teplotě tání Sn. Proto jsou patrné kapičky protáhlého charakteru. Největším rozdílem v morfologii oproti první variantě je přítomnost částic v jednotkách nm. Ty se tvoří na větších částicích a mají zpravidla globulární charakter.

3) Zjištění, zda se v depozitu nacházejí oba kovy

Pro zjištění této informace posloužila metoda EDX. Zde lze stručně shrnout, že při zvolené kombinaci Al + TMT, se Al i Sn v jedné konkrétní částici vyskytovaly. S rostoucím tlakem dokonce roste zastoupení cínu a poměr Al/Sn se menší dle Tabulky 8. Celkově lze říci, že tyto výsledky signalizují dobré promísení uvnitř jednotlivých zkoumaných částic.

Pro variantu Sn + TMA bohužel ani jedno z měření neprokázalo přítomnost Al. Nešel tedy ani stanovit poměr.

Tlak	Poměr Al/Sn (at.%)
1 torr	4 – 6
3 torr	3 – 4
5 torr	2,5 – 3

Tabulka 8 – Poměry Al/Sn za různých tlaků

4) Určení fázového složení

XRD analýza byla provedena pouze na jednom vzorku, a tak není možné dát celistvý obraz o dalších vzorcích. Pokud i tak shrneme tyto dílčí výsledky, můžeme konstatovat, že vzorek Al + 1 TMT vykazoval v grafu XRD posunuté peaky Al a Sn. Jednou z možných příčin je přítomnost těchto dvou kovů ve formě slitiny. Druhá příčina, která toto posunutí způsobuje, jsou velké tlaky uvnitř jednotlivých částic (v řádech GPa), které během laserové ablace obecně vznikají v důsledku rychlého tuhnutí. Pokud se ovšem zhodnotí Ramanova spektroskopie, je důležité konstatovat, že ablace měla i spoustu vedlejší produktů. Jedním z nich je uhlík ve formě grafitu či jeho amorfni podoba. Dále byl také častý výskyt oxidů SnO₂, buďto ve formě krystalů, nanokrystalů nebo v amorfni fázi. Pravidelně se ve spektrech objevoval i Sn ve vazbě Sn-Sn. V neposlední řadě i výskyt Al₂O₃ u vzorku Al + 3 TMT lze považovat za zajímavý výsledek. Nejpodstatnější ovšem je u právě zmíněného vzorku peak s hodnotou 348,9 cm⁻¹. Ten je velmi blízký peaku Au-Sn slitiny z jiné studie.^[24] Z toho lze předběžně usoudit, že tento peak náleží i slitině Al-Sn. Toto tvrzení ovšem potvrdí až HRTEM analýza, která bude následovat až v dalším průběhu studia. Pokud by se měla shrnout spektra u vzorku Sn + TMA, pak výsledkem je opakující se výskyt grafitu, SnO₂ v amorfni formě a Sn ve vazbě Sn-Sn. Žádné další peaky se na těchto vzorcích neobjevily.

Přehledné shrnutí důležitých výsledků přináší Tabulka 9 na další straně.

	Al + TMT	Sn + TMA
Morfologie	<ul style="list-style-type: none"> • Převážně globulární částice • velikost μm a pod μm • Plocha depozitu roste s tlakem TMT. 	<ul style="list-style-type: none"> • Globulární částice i útvary nataveného charakteru. • Velikost μm až pod μm, ovšem i nm • Plocha depozitu neroste tak zřetelně
EDX	<ul style="list-style-type: none"> • Zastoupení Sn roste se zvyšujícím se tlakem TMT 	<ul style="list-style-type: none"> • Nepřítomnost Al ve všech vzorcích
Ramanova spektroskopie	<ul style="list-style-type: none"> • Pravděpodobný výskyt Al-Sn slitiny • Al_2O_3 • SnO_2 – (nano)krystaly • SnO_2 – amorfni • Grafit • Amorfni uhlík 	<ul style="list-style-type: none"> • Sn-Sn • SnO_2 – amorfni • Grafit
XRD	<ul style="list-style-type: none"> • Posunuté peaky u Al + 1 TMT • žádné další výsledky 	<ul style="list-style-type: none"> • neměřeno
Vhodnější varianta	Ano	Ne

Tabulka 9 – Shrnutí výsledků

6 Poděkování

Rád bych touto cestou poděkoval několika lidem. V první řadě děkuji svému vedoucímu práce Ing. Tomášovi Křenkovi, Ph.D. za ochotu při odborných konzultacích a trpělivost především v době blížícího se data odevzdání.

Poděkování zaslouží také Michal Pola, který byl skvělým pomocníkem v laboratoři. Dále bych jmenovitě rád poděkoval: Ing. Marii Netrvalové za pomoc a ukázkou měření Ramanovi spektroskopie a také za výsledná spektra, Ing. Rostislavovi Medlínovi a Ing. Jaromírovi Dlouhému za čas a výsledky z analýz SEM/EDX tak i Ing. Janovi Říhovi, který vypomohl s XRD. Souhrnně pak děkuji subjektu Nové technologie - výzkumné centrum (NTC) a projektu CENTEM.

Za jazykovou korekci a stylistickou úpravu děkuji Mgr. Naděždě Vlasákové.

7 Použitá literatura

- [1] NING, Xian-Jin, Jae-Hoon JANG, Hyung-Jun KIM, Chang-Jiu LI a Anders CHANGHEE LEE. Cold spraying of Al-Sn binary alloy: Coating characteristics and particle bonding features. *Surface and Coatings Technology*. 2008, roč. 202, č. 9, s. 1681-1687. ISSN 02578972. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2007.07.026. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897207007876>
- [2] BALCHEV, I., N. MINKOVSKI, Ts. MARINOVA, M. SHIPOCHKA a N. SABOTINOV. Composition and structure characterization of aluminum after laser ablation. *Materials Science and Engineering: B*. 2006, roč. 135, č. 2, s. 108-112. ISSN 09215107. DOI: 10.1016/j.mseb.2006.08.042. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092151070600506X>
- [3] LIU, X., M.Q. ZENG, Y. MA a M. ZHU. Wear behavior of Al-Sn alloys with different distribution of Sn dispersoids manipulated by mechanical alloying and sintering. *Wear*. 2008, roč. 265, 11-12, s. 1857-1863. ISSN 00431648. DOI: 10.1016/j.wear.2008.04.050. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043164808002470>
- [4] HU, R.Z., L. ZHANG, X. LIU, M.Q. ZENG a M. ZHU. Investigation of immiscible alloy system of Al-Sn thin films as anodes for lithium ion batteries. *Electrochemistry Communications*. 2008, roč. 10, č. 7, s. 1109-1112. ISSN 13882481. DOI: 10.1016/j.elecom.2008.05.012. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1388248108001951>
- [5] GREENWOOD, N a Alan EARNSHAW. *Chemie prvků*. 1. vyd. Praha: Informatorium, 1993, s. 1-793. ISBN 80-854-2738-9.
- [6] Production. *The International Aluminium Institute* [online]. 2006 [cit. 2012-06-19]. Dostupné z: <http://www.world-aluminium.org/About+Aluminium/Production>
- [7] TŘEBICKÝ, V. a kol. Česká stopa: Ekologické a sociální dopady domácí spotřeby za našimi hranicemi. Zelený kruh a Hnutí DUHA, Praha/Brno 2005, s.20–23
- [8] Ložiska nerostů - rudy. [online]. 2010 [cit. 2012-06-19]. Dostupné z: http://geologie.vsb.cz/loziska/loziska/loziska_rud.html
- [9] MICHNA, Štefan, Ivan LUKÁČ, Petr LOUDA, Vladivoj OČENÁŠEK a kol. Encyklopedie hliníku. Děčín: Alcan Děčín Extrusions, 2005, 700 s. ISBN 80-890-4188-4.

- [10] LIU, X., M.Q. ZENG, Y. MA a M. ZHU. Melting behavior and the correlation of Sn distribution on hardness in a nanostructured Al-Sn alloy. *Materials Science and Engineering: A*. 2009, roč. 506, 1-2, s. 1-7. ISSN 09215093. DOI: 10.1016/j.msea.2008.12.054.
Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092150930900015X>
- [11] GUDIĆ, S., RADOŠEVIĆ, J. M. KLIŠKIĆ. Study of passivation of Al and Al-Sn alloys in borate buffer solutions using electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochimica Acta* 47, 2002, s. 3009–3016
- [12] ENGST, P. a M. HORÁK. Aplikace laserů. Praha: Nakladatelství technické literatury, n.p., 1989, s.9–45
- [13] ŠULC, J.: Lasery a jejich aplikace, 2002, s.1–6
- [14] Confocal Scanning Laser Microscope OLS3000/3100, User's manual, Ver. 5.0, 2007
- [15] GARDINER, D, P GRAVES a H BOWLEY. Practical Raman spectroscopy. New York: Springer-Verlag, c1989, viii, 157 p. ISBN 03-875-0254-8.
- [16] GOLDSTEIN, I. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. 3rd ed. New York: Kluwer, 2003, xix, 689 s. ISBN 03-064-7292-9.
- [17] HULL., A. A New Method of X-Ray Crystal Analysis. *Physical Review*. 1917, roč. 10, č. 6, s. 661-696. ISSN 0031-899x. DOI: 10.1103/PhysRev.10.661.
Dostupné z: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.10.661>
- [18] Rentgenová difrakční analýza. In: [online]. 2012 [cit. 2012-06-15]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/rentgenova-difrakcni-analyza-xrd>
- [19] JÄGER, A a V GÄRTNEROVÁ. Elektronovým mikroskopem do nitra materiálů aneb jak vypadá jejich struktura. [online]. 2008 [cit. 2012-06-15]. Dostupné z: <http://www.fzu.cz/popularizace/elektronovym-mikroskopem-do-nitra-materialu-aneb-jak-vypada-jejich-struktura>
- [20] NAYAK, Barada K. a Mool C. GUPTA. Ultrafast laser-induced self-organized conical micro/nano surface structures and their origin. *Optics and Lasers in Engineering*. 2010, roč. 48, č. 10, s. 966-973. ISSN 01438166. DOI: 10.1016/j.optlaseng.2010.05.009.
Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0143816610001144>
- [21] CHU, Paul K. a Liuhe LI. Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films. *Materials Chemistry and Physics*. 2006, roč. 96, 2-3, s. 253-277. ISSN 02540584. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2005.07.048.
Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0254058405004530>

- [22] KŘENEK, Tomáš, Nataliya MURAFI, Petr BEZDIČKA, Jan ŠUBRT, Husain M. MASOUDI a Josef POLA. IR laser-induced breakdown in tetramethyltin adjacent to Ag or Au: deposition of β -Sn nanograin-containing amorphous Au-Sn/C and Ag-Sn/C films. *Applied Organometallic Chemistry*. 2012, roč. 26, č. 3, s. 135-139. ISSN 02682605. DOI: 10.1002/aoc.2825.
Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/aoc.2825>
- [23] BOULLOSA-EIRAS, Sara, Estelle VANHAECKE, Tiejun ZHAO, De CHEN a Anders HOLMEN. Raman spectroscopy and X-ray diffraction study of the phase transformation of $ZrO_2-Al_2O_3$ and $CeO_2-Al_2O_3$ nanocomposites. *Catalysis Today*. 2011, roč. 166, č. 1, s. 10-17. ISSN 09205861. DOI: 10.1016/j.cattod.2010.05.038.
Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920586110003809>
- [24] CHEN, Shu, Youping CHU, Jufang ZHENG a Zelin LI. Study on the two dealloying modes in the electrooxidation of Au-Sn alloys by in situ Raman spectroscopy. *Electrochimica Acta*. 2009, roč. 54, č. 3, s. 1102-1108. ISSN 00134686. DOI: 10.1016/j.electacta.2008.07.044.
Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468608008669>