

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA STROJNÍ

Studijní program: N2301 Strojní inženýrství
Studijní obor: Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Příprava nanokompozitních materiálů na bázi kov-uhlík
laserovou ablací

Autor: **Petr Marchevka**
Vedoucí práce: **Ing. Tomáš Křenek, Ph.D.**

Akademický rok 2011/2012

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE
(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Petr MARCHEVKA**
Osobní číslo: **S09B0378P**
Studijní program: **B2301 Strojní inženýrství**
Studijní obor: **Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie**
Název tématu: **Syntéza nanokompozitních materiálů na bázi kov-uhlík laserovou ablací**
Zadávající katedra: **Katedra materiálu a strojírenské metalurgie**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Úvod do problematiky nanokompozitních materiálů
2. Základní informace o Ge, Te, C a jejich slitinách a sloučeninách
3. Současný stav v problematice přípravy nanokompozitů na bázi Ge-C, Te-C
4. Návrh vlastního přístupu k syntéze nanokompozitních materiálů na bázi kov-uhlík
5. Popis vlastního experimentu
6. Výsledky a diskuse
7. Závěr

Rozsah grafických prací: fotodokumentace, obrázky

Rozsah pracovní zprávy: 30-40 stran

Forma zpracování bakalářské práce: tištěná/elektronická

Seznam odborné literatury:

- Bhattacharia, S. N.; Gupta, R. K.; Kamal, M. R.: Polymeric Nanocomposites. Hanser Gardner Pubns, 2007, ISBN 9781569903742
- Optoelectronic Properties of Semiconductors and SuperLattice, Vol.15. Silicon-Germanium Carbon Alloy, Edited by S.T. Pantelides and S. Zollner, Chapter 2, J. Kouvetakis, J. W. Mayer, 19-58, Taylor & Francis Books (2002)
- Tyczkowski, J.; Kazimierski P.; Odrobina, E.: Surface and Coatings Technology, 60 (1993) 609-6 12
- Vilcarromero, J. et al.: Journal of Non-Crystalline Solids 227-230 (1998) 427-431
- Mahmood, A. et al.: Current Applied Physics 11 (2011) 547e550

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

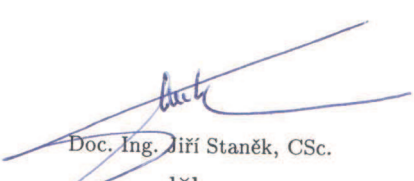
Katedra materiálu a strojírenské metalurgie

Konzultant bakalářské práce: Ing. Tomáš Křenek, Ph.D.

Katedra materiálu a strojírenské metalurgie

Datum zadání bakalářské práce: 19. září 2011

Termín odevzdání bakalářské práce: 25. května 2012


Doc. Ing. Jiří Staněk, CSc.

děkan




Prof. Ing. Václav Mentl, CSc.

vedoucí katedry

V Plzni dne 19. září 2011

ANOTAČNÍ LIST BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

AUTOR	Příjmení Marchevka	Jméno Petr	
STUDIJNÍ OBOR	3911T016 „Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie“		
VEDOUcí PRÁCE	Příjmení (včetně titulů) Ing. Křenek, Ph.D.	Jméno Tomáš	
PRACOVISŤE	ZČU - FST - KMM		
DRUH PRÁCE	DIPLOMOVÁ	BAKALÁŘSKÁ	Nehodící se škrtněte
NÁZEV PRÁCE	Syntéza nanokompozitních materiálů na bázi kov-uhlík laserovou ablací		

FAKULTA	strojní	KATEDRA	KMM	ROK ODEVZD.	2012
----------------	---------	----------------	-----	--------------------	------

POČET STRAN (A4 a ekvivalentů A4)

CELKEM	56	TEXTOVÁ ČÁST	56	GRAFICKÁ ČÁST	0
---------------	----	---------------------	----	----------------------	---

STRUČNÝ POPIS (MAX 10 ŘÁDEK) ZAMĚŘENÍ, TÉMA, CÍL POZNATKY A PŘÍNOSY	Tato bakalářská práce je zaměřena na laserově indukovanou syntézu nanokompozitních materiálů na bázi Ge-C, Te-C, které vykazují polovodivý charakter. Nanokompozitní materiály byly deponovány pomocí pulsní laserové ablace Te a Ge terče za současného rozkladu hexanu v dielektrickém průrazu. Získané deposity byly analyzovány optickou mikroskopií, SEM/EDX, Ramanovou spektroskopií a rentgenovou difrakcí.
KLÍČOVÁ SLOVA ZPRAVIDLA JEDNOSLOVNÉ POJMY, KTERÉ VYSTIHUJÍ PODSTATU PRÁCE	pulsní laserová ablace, dielektrický průraz, nanokompozity, SEM/EDX, Ramanova spektroskopie, rentgenová difrakce

SUMMARY OF BACHELOR SHEET

AUTHOR	Surname Marchevka	Name Petr	
FIELD OF STUDY	3911T016“Materials Engineering and Engineering Metallurgy” “		
SUPERVISOR	Surname (Inclusive of Degrees) Ing. Křenek, Ph.D.	Name Tomáš	
INSTITUTION	ZČU - FST - KMM		
TYPE OF WORK	DIPLOMA	BACHELOR	Delete when not applicable
TITLE OF THE WORK	Formation of nanocomposite material based on metal-carbon using laser ablation		

FACULTY	Mechanical Engineering	DEPARTMENT	Material Science and Technology	SUBMITTED IN	2012
----------------	------------------------	-------------------	---------------------------------	---------------------	------

NUMBER OF PAGES (A4 and eq. A4)

TOTALLY	56	TEXT PART	56	GRAPHICAL PART	0
----------------	----	------------------	----	-----------------------	---

BRIEF DESCRIPTION TOPIC, GOAL, RESULTS AND CONTRIBUTIONS	This bachelor thesis is focused on laser induced synthesis of nanocomposites based on semiconducting Ge-C and Te-C. These deposits were created using pulse laser ablation of Te and Ge target by simultaneous decomposition of hexane of dielectric breakdown. Obtained deposits we analyzed by optical microscopy, SEM/EDX, Raman spectroscopy and XRD.
KEY WORDS	laser pulse ablation, dielectric breakdown, nanocomposites, SEM/EDX, Raman spectroscopy, XRD

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

Obsah

Prohlášení o autorství.....	1
Obsah.....	2
Přehled použitých zkratk a symbolů.....	4
1. Úvod.....	6
Teoretická část.....	7
2. Kompozitní materiály.....	7
2.1. Dělení kompozitů.....	8
2.1.1. Nanokompozity.....	8
3. Popis návrhu experimentu.....	9
3.1. Vysokotlaké struktury germania a teluru.....	11
4. Uhlík.....	12
4.1. Výskyt.....	12
4.2. Struktura uhlíku.....	12
4.3. Modifikace uhlíku.....	13
4.3.1. Grafit.....	13
4.3.2. Diamant.....	14
4.3.3. Fulleren.....	15
4.3.4. Nanotubulární uhlík.....	15
4.4. Vlastnosti uhlíku.....	16
5. Germanium.....	17
5.1. Výskyt.....	17
5.2. Fyzikální vlastnosti.....	17
5.2.1. Germanium jako polovodič.....	18
5.3. Chemické vlastnosti.....	19
5.4. Sloučeniny germania.....	19
6. Telur.....	20
6.1. Výskyt.....	20
6.2. Vlastnosti teluru.....	20
6.3. Sloučeniny.....	21
7. Hexan.....	21
8. Laser.....	22
8.1. Princip laseru.....	22
8.2. Typy laserů.....	23
8.2.1. Nd: YAG laser.....	23
9. Nové poznatky v oblasti depozice tenkých vrstev Te,Ge.....	24
9.1. Tenké vrstvy Te.....	24
9.2. Tenké vrstvy Ge.....	24
10. Metody vyhodnocení zkoumaného vzorku.....	25
10.1. Konfokální mikroskopie.....	25
10.2. Řádkovací elektronový mikroskop (SEM).....	26
10.3. Rentgenová difrakční analýza (XRD).....	27
10.4. Ramanova spektroskopie.....	28
10.5. Energiově disperzní spektroskopie (EDX).....	29
Praktická část.....	30
11. Podmínky experimentu.....	30
12. Popis reaktoru pro laserovou depozici kovové nanostruktury.....	30
13. Morfologie kráteru germania a teluru po pulzní laserové ablaci.....	31
13.1. Původ a vznik laserově indukované povrchové periodické struktury.....	33

14.	Ablace teluru či germania ve vakuu (bez prekurzoru)	34
14.1.	Depozit teluru	34
14.2.	Depozit germania.....	34
15.	Depozice germania s přítomností plynného prekurzoru (hexanu)	36
15.1.	Depozit germania + 1 Torr hexanu.....	36
15.2.	Depozit germania + 3 Torry hexanu.....	39
15.3.	Depozit germania + 5 Torrů hexanu.....	41
16.	Depozice teluru s přítomností plynného prekurzoru (hexanu).....	44
16.1.	Depozit teluru + 1 Torr hexanu	44
16.2.	Depozit teluru + 3 Torry hexanu	48
16.3.	Depozit teluru + 5 Torrů hexanu	50
17.	Závěr.....	53
	Reference.....	55

Přehled použitých zkratk a symbolů

CVD - Chemical Vapor Deposition - chemická depozice z plynné fáze

EDX - energiově disperzní spektroskopie

FTIR - Fourier Transform Infrared (spectroscopy) - infračervená spektroskopie

HRTEM – High-Resolution Transmission Electron Microscopy – transmisní elektronový mikroskop s vysokým rozlišením

LA módy- Longitudální Akustické módy

LASER- light Amplification by Stimulated Emission of Radiation - zesilování světla stimulovanou emisí záření

LIPSS- Laser-Induced Periodic Surface Structures – laserově indukované periodické povrchové struktury

NIR – Near Infrared

SEM - Scanning Electron Microscope – řádkovací elektronový mikroskop

TA módy- Transverzální Akustické módy

TEM – Transmission Electron Microscope - transmisní elektronový mikroskop

UV – ultrafialové záření

UV/VIS – ultrafialová spektroskopie ve viditelné oblasti

XRD - rentgenová difrakční analýza

Poděkování

Chtěl bych poděkovat všem, kteří jakkoliv přispěli při zpracování mé bakalářské práce. V první řadě mé největší poděkování patří Ing. Tomáši Křenkovi Ph.D., vedoucímu bakalářské práce, který mi byl po celou dobu nápomocen, za jeho trpělivost, ochotu, za užitečné rady a připomínky.

Dále bych rád poděkoval pracovišti Nové technologie - výzkumné centrum (NTC) projektu CENTEM. Ing. J. Dlouhému a Ing. R. Medlímovi za strávený čas a úsilí při vyhodnocování morfologie depositu metodami SEM/EDX. S experimenty mi pomáhal Michal Pola, kterému patří též mé poděkování. V neposlední řadě bych chtěl poděkovat Ing. M. Netrvalové za změření Ramanovi spektroskopie a Ing. J. Říhovi, který měřil metodou XRD. Nakonec M. Kláskové DiS. za grafickou úpravu.

1. Úvod

Dané téma jsem si zvolil zejména, protože problematika tenkých vrstev je v současné době velice aktuální. Má práce bude pojednávat zejména o depozici tenkých vrstev, které budou tvořeny uhlíkem, germaniem či telurem.

Pro práci „Příprava nanokompozitu na bázi kov/uhlík metodou laserové ablace“ bylo stanoveno několik dílčích cílů. Těchto cílů bylo postupně dosaženo na katedře materiálu a strojírenské metalurgie a také za pomoci pracoviště Nové technologie - výzkumné centrum. Hlavním cílem ovšem bylo dosažení nanokompozitu kov/uhlík pomocí laserové ablace. Samotný experiment byl prováděn v prostorách Západočeské univerzity v Plzni na katedře materiálu a strojírenské metalurgie.

Níže je výčet dílčích cílů:

1. Zjistit zda metodou laserové ablace dochází k depozici samotného kovu (Ge a Te). Při těchto pokusech laserové ozařování kovových terčů probíhalo ve vakuu.
2. Zjistit zda depozit vzniklý metodou laserové ablace v atmosféře prekurzoru obsahuje požadované prvky Ge/C a Te/C. Laserové ozařování kovových terčů probíhalo za nízkého tlaku vybraného uhlovodíku.
3. Optimalizovat proces depozice nanokompozitu na bázi Ge/C a Te/C metodou laserové ablace pomocí určitých parametrů:
 - tlak plynného prekurzoru
 - vzdálenost substrátu od kovového terče při ablací
 - fokusace paprsku na kovový terč
4. Charakterizovat depozit vzniklý metodou laserové ablace
 - chemické složení (EDX)
 - morfologie depozitu (SEM, konfokální mikroskopie)
 - fázové složení (Ramanova spektroskopie, XRD)

Teoretická část

2. Kompozitní materiály

Pod pojmem kompozitní materiály rozumíme heterogenní materiály složené ze dvou nebo více fází, které se vzájemně výrazně liší svými mechanickými, fyzikálními a chemickými vlastnostmi.

Pro kompozitní materiály je dále charakteristické, že se vyrábějí mechanickým mísením jednotlivých složek. Tím se liší např. od slitin, které jsou rovněž heterogenní. U slitin však jednotlivé fáze vznikají fázovými přeměnami např. při tuhnutí a jsou tedy blízko termodynamické rovnováhy.

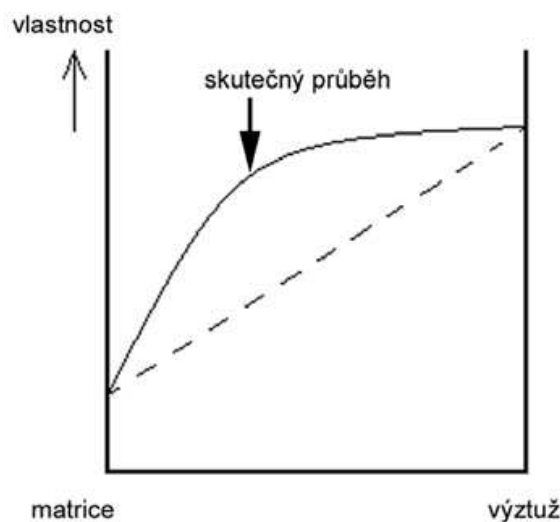
Některé typy slitin (eutektika) lze metodou usměrněného tuhnutí připravit se strukturou velmi podobnou vláknovým kompozitům. O těchto materiálech, které se někdy nazývají kompozity in situ se však zde nebudeme zmiňovat.

Kompozitní materiály jsou složené ze dvou nebo více fází. Obvykle je jedna fáze v kompozitu spojitá – takovou fázi nazýváme matrice. Fází, která je nespojitá, nazýváme výztuž.

V porovnání s matricí má výztuž obvykle výrazně vyšší mechanické vlastnosti (modul pružnosti, pevnost, tvrdost atd.) a hlavním cílem vyztužení je tedy zlepšení uvedených vlastností.

Mechanické vlastnosti kompozitních materiálů jsou funkcí řady parametrů, z nichž nejdůležitější jsou následující:

- mechanické vlastnosti matrice a výztuže
- délka vláken výztuže
- soudržnost matrice a výztuže
- objemový podíl a uspořádání výztuže



Obr. 1 Synergické chování složek kompozitu.[1]

Pro kompozitní materiály je charakteristický tzv. synergismus, což znamená, že vlastnosti kompozitu jsou vyšší než by odpovídalo pouhému poměrnému sečtení vlastností jednotlivých složek, viz obr. 1. Existence synergismu je velmi významná, neboť vede k získávání materiálů kvalitativně zcela nových vlastností. Typickým příkladem synergického chování je kompozit složený z keramické matrice vyztužené keramickými vlákny. I když jsou jak matrice, tak vlákna samostatně velmi křehké, výsledný kompozit je charakteristický určitou mírou houževnatosti, tzn. odolnosti proti náhlému křehkému porušení.[1]

2.1. Dělení kompozitů

Kompozity lze rozdělit dle mnoha hledisek[2] např;

- typu matrice
 - s kovovou maticí (MMC-Metal Matrix Composite)
 - s keramickou maticí (CMC- Ceramic Matrix Composite)
 - s polymerní maticí (PMC – Polymer Matrix Composites)

tvaru dispersní fáze - částicové

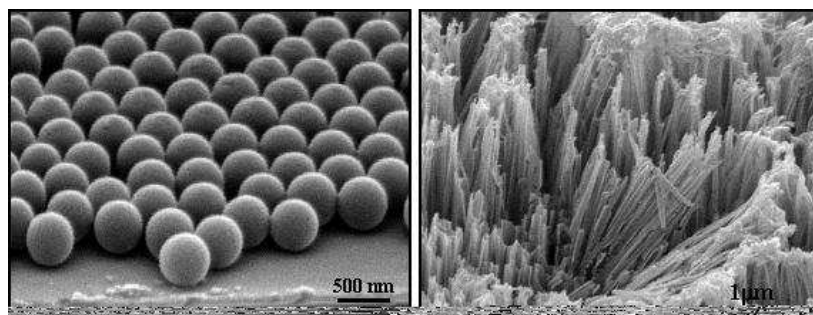
- vláknové (s dlouhými nebo krátkými vlákny)
- strukturní (vrstvené)

dle struktury matrice a dispersní fáze - nanokompozity

- mikrokompozity
- makrokompozity

2.1.1. Nanokompozity

Nanokompozity jsou materiály složené ze dvou nebo více různých složek, z nich alespoň jedna se v materiálu vyskytuje ve formě částic o velikostech jednotek až desítek nanometrů. Většinou se jedná o nanočástice aktivní látky (tj. látky se zajímavými magnetickými, elektrickými a jinými vlastnostmi) rovnoměrně rozptýlené v inertní matici. Úlohou inertní matrice (např. SiO_2 , TiO_2 , organické polymery) je nést a pevně spojovat jednotlivé nanočástice a zároveň bránit jejich přímému kontaktu mezi sebou. Důvodem použití aktivní látky ve formě nanočástic jsou její kvalitativně odlišné fyzikální vlastnosti oproti "objemovému" materiálu. Toto je způsobeno například monodoménovou strukturou nanočástic, vysokým poměrem počtu "povrchových" / "vnitřních" atomů v nanočásticích, nemožností vzájemných interakcí částic a mnoha dalšími, doposud ne zcela prozkoumanými jevy. Vlastnosti nanokompozitů se odvíjejí jednak od složení, ale zároveň od velikosti částic, jejich morfologie a uspořádání. Kompozitní nanomateriály mají velmi široké použití. Například ukládání informací, magnetické chlazení, ferrofluidy, zobrazovací metody v medicíně, různé senzory, elektromechanické a magnetomechanické měniče, antiseptická vlákna, a mnohé další.[3]



Obr. 2 Ukázka nanovláken a nanoglobulí [4]

Pro náš experiment byla zvolena kombinace prvků germanium+uhlík a telur+uhlík. Kombinací těchto prvků jsme chtěli docílit kompozit přesněji nanokompozit.

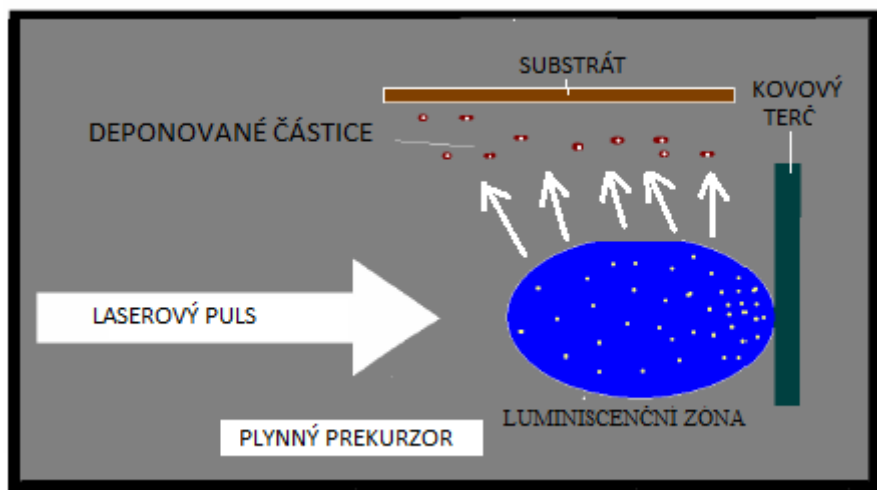
Germanium a telur byly vybrány z mnoha kovových prvků známých pro své polovodivé vlastnosti zajímavé v mikroelektronice. Dalším důvodem byla existenci jejich vysokotlakých forem. Vysokotlaké fáze se v porovnání s konvenčními modifikacemi kovů vykazují rozdílné fyzikální vlastnosti: např. tepelnou vodivost, teplotu sublimace.

Výsledné nanokompozity na bázi Ge/C a Te/C mají unikátní opticko-elektrické, luminescenční a polovodivé vlastnosti. Využití těchto nanokompozitů může najít například v mikroelektronických zařízeních, zařízeních pro optické ukládání informací a jako části chladičích systémů.

3. Popis návrhu experimentu

Pulzní laserovou ablací kovů za současného rozkladu plynné fáze obsahující uhlík vznikne nanostrukturní kompozit. K rozkladu plynné fáze dojde vlivem dielektrického průrazu. Schéma procesu pulzní laserové ablace nalezneme na obr. 3.

Tyto procesy, vyvolané jedním impulsem, dovolí interakci mezi plynnou fází ablavovaného kovu a atmosférou plynného reaktantu. Výsledkem bude depozice nanostrukturního kompozitu na bázi kov/uhlík. Při tomto procesu může vzniknout metastabilní nanostrukturní kompozit obsahující vysokotlakou formu použitého kovu. Bude tak docíleno vzniku vysokotlaké kovové struktury stále při běžných podmínkách. [5]



Obr. 3 Schéma luminiscenční zóny vzniklé laserovou ablací za současného rozkladu plynného reaktantu [5]

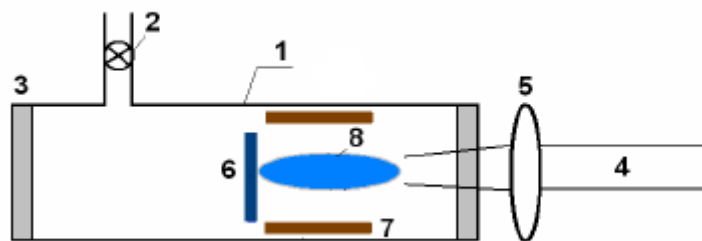
Tento přístup povede k požadované depozici nových kovových nanokompozitů za předpokladu, že budou splněny tyto podmínky:

1. Ablativní depozice metastabilních kovových struktur bude probíhat jako „kineticky kontrolovaný“ proces za použití laserových pulsů kratších než 1 μ s. Během pulzní laserové depozice dochází k rychlému ohřevu a následnému rychlému ochlazení, které může vést k depozici částic v metastabilním stavu.
2. Rozkládající se plynný reaktant nebude přímo reagovat s ablavovanými částicemi. Uhlík vzniklý rozkladem plynného reaktantu bude sloužit jako stabilizační fáze.
3. Podmínky současné ablace a rozkladu v plynu v dielektrickém průrazu budou optimalizovány změnou parametrů: tlak plynného reaktantu, vzdálenost

fokusace laserového paprsku od kovového terče, poloha substrátu vůči luminiscenční zóně.

Současná ablace a rozklad plynu v dielektrickém průrazu bude prováděno pulzním laserem Nd:YAG. Jako plynný reaktant bude použit hexan. Reaktor pro pulzní laserovou depozici kovové nanostruktury můžeme vidět na obr. 4.

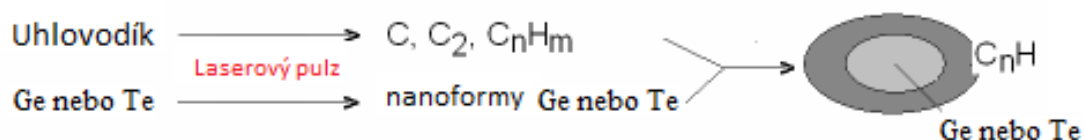
Laserové ozařování kovových terčů bude probíhat, jak za nízkého tlaku vybraného uhlovodíku, tak i pro srovnání ve vakuu.



Obr. 4 Reaktor pro laserovou depozici kovové nanostruktury (1 Reaktor z pyrexu, 2 vakuový ventil, 3 skleněné okno, 4 pulz laseru, 5 čočka, 6 kovové (Ge,Te) terčíky, 7 substrát z Cu, 8 viditelná zóna luminiscence (plume) [5]

Vybraný uhlovodík (hexan) je velice dobře známý jako prekurzor pro vznik laserem indukované uhlíkové fáze. Na obr. 5 můžeme vidět schéma přeměny, která vede ke vzniku metastabilní kovové struktury. Pulzní laserové ozařování bude vhodný prostředek pro depozici kovových nanočástic za současné karbonizace plynného reaktantu.

K dosažení metastabilní kovové struktury dochází v důsledku rychlého pulzního ohřevu (teplotní gradient cca $10^3 - 10^5 K/s$) a následného ochlazení (více jak $10^3 K/s$). Jako stabilizační činidlo kovových metastabilních nanočástic slouží přebytek současně produkované a deponované uhlíkové fáze.



Obr. 5 Schéma přeměny [5]

3.1. Vysokotlaké struktury germania a teluru

Vysokotlaké struktury jsou metastabilní struktury, které vznikají za působení velkých tlaků. Odlišují se rozdílnou atomovou vzdáleností jednotlivých uzlů od konvenční struktury. Mohou však mít zcela odlišnou krystalovou mřížku. Všechny tyto zmíněné rozdíly od konvenční struktury mají za následek rozdílné vlastnosti metastabilní struktury. Vysokotlaké struktury mohou existovat i za běžných podmínek, v případě, že je struktura „uzamčena“ uvnitř jiné struktury, která ji obklopuje. V našem případě mohlo dojít k vzniku vysokotlaké struktury germania či teluru „uzamčeného“ ve struktuře uhlíku. Díky samotnému obklopení germania či teluru uhlíkem dochází ke zvýšení tlaku, které může vést ke vzniku této neobvyklé struktury.

Vysokotlaká struktura teluru je známá již několik desítek let. Telur krystaluje za běžných podmínek hexagonálně romboedricky. Jeho vysokotlaká struktura se však vyznačuje kubickou prostorově středěnou mřížkou[6].

Nutno poznamenat, že neobvyklá metastabilní fáze germania je známa jako struktura ST-12. Jedná se o strukturu s krystalovou mřížkou tetragonální, která byla objevena již v roce 1965. Byla vyprodukována z běžné struktury kubického germania za tlaku převyšujícího 12 GPa. Ačkoliv se jedná vysokotlakou strukturu ST-12, některé teoretické a praktické experimenty již vedly k závěru, že lze dosáhnout této metastabilní struktury za běžných okolních podmínek. Teoretické studie předpovídají velice zajímavé vlastnosti ST-12, především jako polovodič. Proto je veliký zájem o zachycení této vysokotlaké struktury za běžných podmínek. Tento výzkum již vedl ke zdárnému konci, jelikož vysokotlaká struktura byla zachycena pomocí jednoduché metody zvané asistované elektrické pole pomocí pulzní laserové ablace v tekutině za běžného tlaku a teploty. [7]

4. Uhlík

Uhlík je jedním z nejdůležitějších prvků vůbec. Vyskytuje se jak ve vesmíru (zde je dokonce nejčastější po H, He a O se zastoupením 0,4% a dokonce více než 75% ze 118 typů molekul vyskytujících se ve vesmíru jej obsahuje), tak i na Zemi je 19. Nejhojnějším elementem.[8]

4.1. Výskyt

Na Zemi se nachází zejména ve formě anorganických i organických sloučenin. Reprezentanty první skupiny mohou být oxid uhličitý a uhelnatý, uhličitany tvořící vápenec, dolomit, magnezit. Prvek uhlík je základem organické chemie a tak sloučenin, kde se nachází, jsou miliony (a nezapomínejme na uhlík obsažený v plastech, které dnes přijímáme jako běžný materiál zcela automaticky). Prakticky nejdůležitějšími surovinami obsahující uhlík jsou zemní plyn, ropa, uhlí a hořlavé břidlice vzniklé přeměnou rostlinných a živočišných zbytků uložených v Zemi miliony let za vysokých tlaků. Spojovacím článkem mezi uhlíkem anorganickým a organickým bude pak oxid uhličitý zúčastněný v procesu fotosyntézy.[8]

4.2. Struktura uhlíku

K lepšímu pochopení vlastností jednotlivých modifikací uhlíků nám poslouží struktura tohoto prvku.

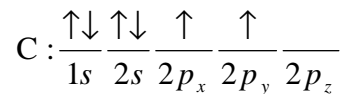
Elektronová konfigurace tohoto prvku je $[\text{He}]2s^22p^2$, atom tedy obsahuje celkem 6 elektronů, z toho 4 ve valenční sféře. Jeho atomové číslo je $Z=6$ a vyskytuje se zejména jako izotop ^{12}C s relativní atomovou hmotností $A_r = 12,00$. Přírodní uhlík však obsahuje i malé množství (cca 1,11% hmotnostních) izotopu ^{13}C , takže přírodní (tzv. normální) uhlík je směsí obou izotopů s relativní atomovou hmotností $A_r = 12,011$. Tabulka 1 popisuje jednotlivé izotopy uhlíku. [8]

Tabulka 1 : Izotopy uhlíku[8]

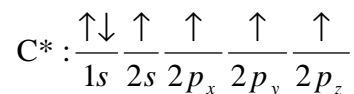
Izotop	Počet protonů	Počet neutronů	počet elektronů	Poločas rozpadu
^{12}C	6	6	6	Stabilní
^{13}C	6	7	6	Stabilní
^{14}C	6	8	6	5 730 let

Využití nachází i oba těžší izotopy. Izotop uhlíku ^{13}C absorbuje radiové vlny a je hojně využíván při stanovení struktury organických látek pomocí metody nukleární magnetické rezonance (NMR), Radioaktivní izotop ^{14}C se vykytuje jak v přírodě, tak ho lze připravit uměle nukleární syntézou. Poločas rozpadu je ideální pro analytické využití a jako radioizotop ho lze využít pro stanovení stáří archeologického materiálu, mechanismus stárnutí oceli apod.

Z hlediska sloučenin uhlíku jsou zajímavé jeho vazebné poměry. V základním stavu o elektronové konfiguraci $(1s)^2(2s)^2(2p_x)^1(2p_y)^1$ má k dispozici pouze dva nespárované elektrony v orbitalech 2p:



To však nevysvětluje obrovské vazebné možnosti tohoto prvku. Aby mohl atom uhlíku vytvořit čtyři kovalentní vazby a dosáhnout tak oktetovou konfiguraci valenční vrstvy, musí být přísunem energie excitován (vybuzen) do vyššího valenčního stavu $(2s)^1(2p_x)^1(2p_y)^1(2p_z)^1$ se čtyřmi nespárovanými elektrony schopnými účasti na vazbě.



Nyní jen záleží, kolik z těchto elektronů uhlíkový atom využije pro tvorbu vazeb a jaké typu. Přitom dochází k energetickému sjednocení s- a p- orbitalů a vznikne nových hybridních sp- orbitalů.

Dojde-li po excitaci k následnému vytvoření 4 zcela energeticky identických orbitalů z excitovaných orbitalů $(2s)^1(2p_x)^1(2p_y)^1(2p_z)^1$, označujeme je jako sp^3 orbitály a proces vzniku z energeticky odlišných 2s a 2p orbitalů jako sp^3 hybridizaci.[8]

4.3. Modifikace uhlíku

Prvkový uhlík se vyskytuje ve třech základních alotropických modifikacích, z nichž dvě jsou již dlouho známé (grafit a diamant). Třetí modifikací je v roce 1985 objevený fulleren. Termodynamicky stálou a nejčastěji se vyskytující modifikací je grafit. U grafitu rozeznáváme dvě modifikace, a sice hexagonální a romboickou, u diamantu pak kubickou a hexagonální. Molekuly fullerenu pak mohou za jistých podmínek vytvářet krystalové struktury (fullerity) např. s plošně centrovanou kubickou mřížkou.

Z několika nespořádaných (amorfních) forem uhlíku mají praktický význam saze.[8]

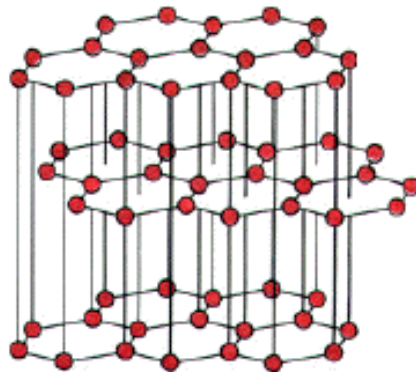
4.3.1. Grafit

Grafit je v přírodě nejrozšířenější alotropická modifikace uhlíku a vyznačuje se tím, že má vrstevnatou strukturu, která způsobuje výraznou anizotropii fyzikálních vlastností. Např. elektrická a tepelná vodivost je výrazně větší ve směru vrstev než kolmo na ně. Krystaly grafitu jsou měkké, lehce štípatelné podél vrstev. Hustota grafitu činí 2.265 kg/m^3 . Grafit je ceněným žáruvzdorným materiálem a navíc dobře odolává korozi. Vysvětlení vlastností nabízí sama struktura této uhlíkové modifikace. Základní stavební jednotkou grafitové struktury je grafenová vrstva, což je dvourozměrně periodická planární síť uhlíkových atomů uspořádaných do šestiúhelníků s vazebnými úhly viz obr. 6. U každého z uhlíkových atomů se uplatňuje sp^2 hybridizace a tři sousední uhlíkové atomy jsou propojeny jednoduchými π -vazeb. Struktura grafitu se pak skládá z těchto poskládaných (a často posunutých a porušených) grafenových jednotek.

V přírodě se vyskytuje ve formě vloček, hrudek i jako velmi jemně krystalický.

Používá se v ocelářském průmyslu jako adhezivní prostředek, grafitem se impregnují povrchy licích žlabů, kokil a forem, aby se zabránilo proniknutí roztavené oceli a její

reagování. Dále se používá jako součásti keramických uhlíkatých hmot, jež jsou spojeny s dehtem nebo smolou, k výrobě maziv, elektrod v člancích, jako plnivo v kompozitních materiálech a konečně jako psací tuha.[8]



Obr. 6 Struktura grafitu [9]

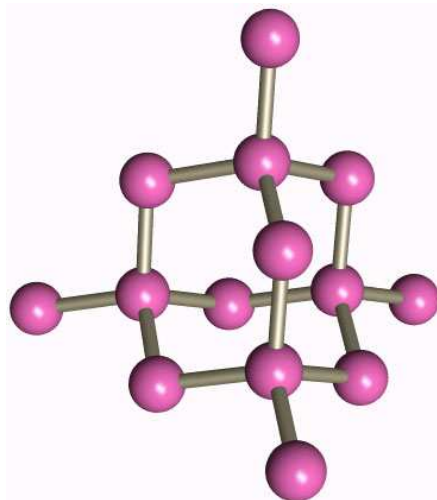
4.3.2. Diamant

Diamant je druhou alotropickou modifikací elementárního uhlíku. Neobsahuje ve své struktuře grafenové jednotky, neboť uhlík v diamantu je sp^3 hybridizován, nevytváří tedy žádné π –vazby a jeho struktura vychází z tetraedrů, v jejichž centru i rozích jsou uhlíkové atomy viz obr. 7. Je to tedy přímá analogie molekul methanu.

Jedná se o nejtvrďší známý minerál (nerost). Obvykle je bezbarvý, vzácně je zbarven slabě modře, růžové i žlutě. Bývá šedý, neprůhledný bort, karbonádo, dokonale štěpný podle osmistěnu. Má tvrdost 10 v Mohsově stupnici, je 140x tvrdší než jeho předchůdce v této stupnici korund. Nejvyšší tvrdost má na plochách štěpného osmistěnu (což umožňuje broušení diamantu diamantovým práškem), hustota 3,52-3,6 g/m^3 . Má nejvyšší index lomu světla ze všech minerálů- přes 2,4 a nejvyšší tepelnou vodivost ze všech látek vůbec.

Diamant se nachází jak v přírodě, tak ho lze syntetizovat v posledních padesáti letech i uměle z grafitu za vysokých teplot, tlaků a účinné katalýzy.

Používá se ve šperkařství a zejména díky jeho tvrdosti v řezných, brousících a leštících nástrojích. Další využití nachází jako diamantové vrstvy (povlaky) odolné proti poškrábání. Také hroty přenosů u přehrávačů vinylových nosičů (gramofonů) nejvyšší kvality se vyrábí z diamantu.[8]



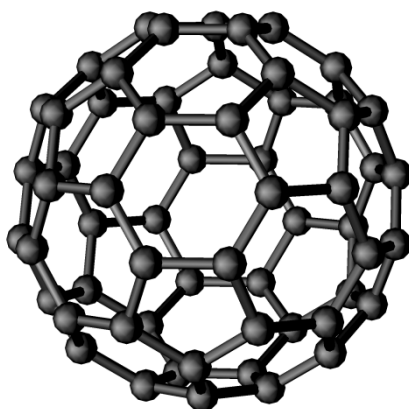
Obr. 7 Struktura diamantu [10]

4.3.3. Fulleren

Fulleren je třetí a nejmladší modifikací uhlíku. Ten byl syntetizován a identifikován v roce 1985 a brzy na to (v roce 1996) získali jeho objevitelé profesori Curl, Smalley a Croto Nobelovu cenu. Fulleren je vlastně velkou molekulou – prvotně syntetizovaná byla molekula C_{60} - připomínající fotbalový míč. Strukturálně jsou propojeny pěti – a šestiúhelníkové struktury (podobně jako v grafenu). Struktura fullerenu je na obr. 8.

Je zajímavé, na rozdíl od diamantu byly fullereny připraveny nejprve synteticky a až mnohem později byly identifikovány v některých minerálech. Později byly připraveny i „vyšší“ fullereny (C_{70} C_{76} C_{80}). Molekuly fullerenu mohou za jistých podmínek vytvářet krystalové struktury tzv. fullerity.

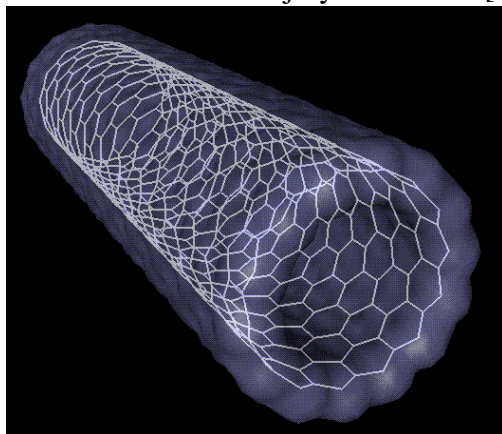
Použití jak samotné látky, tak i derivátů jsou dnes velmi nadějnou oblastí, kterou nazýváme fullerénová chemie. Začínající se rutinně uplatňovat v medicíně a farmacii (nosiče léčiv), při výrobě katalyzátorů a odolných nátěrů.[8]



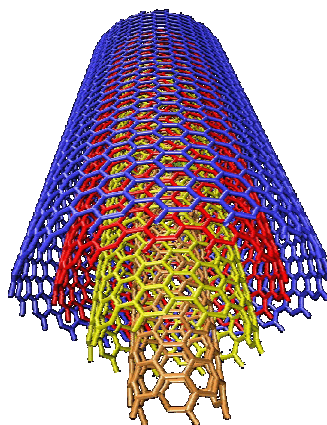
Obr. 8 Struktura fullerenu[11]

4.3.4. Nanotubulární uhlík

Tato forma uhlíkové materiálu byla objevena až v roce 1991, tedy necelé desetiletí po objevení fullerenu a je to onen materiál, který dnes nazýváme obecně nanotrubičkami. S fullereny zde nacházíme podobnou strukturní architekturu, rozdíl je pouze ve válcovitém tvaru molekuly (obr. 9) o libovolné délce. Ze strukturního hlediska můžeme nanotubulární uhlík dělit na jednovrstevný a vícevrstevný typ viz obr 10. Nanotrubičky se dnes již běžně používají v mikroelektronice a jiných oborech.[8]



Obr. 9 Struktura nanotrubičky [12]



Obr. 10 Vícevrstevné nanotrubičky [13]

4.4. Vlastnosti uhlíku

Tabulka 2 – Vybrané atomové a fyzikální vlastnosti uhlíku [14]

<i>Vlastnost</i>		<i>Vlastnost</i>	
atomové číslo	6	teplota tání [°C]	3527
elektronová konfigurace	je [He] 2s ² 2p ²	teplota varu [°C]	4027
počet stabilních izotopů	2	tvrdost (Mohsova stupnice)	<1-grafit 10 –diamant
atomová hmotnost	12,01	šířka zakázaného pásu [eV]	- -grafit ≅ 5,80 -diamant
skupenství	pevné	hustota (25 °C) [g / cm ³]	2,27 – grafit 3,513 -diamant
Elektronegativita (Pauling)	2,58	Specifický elektrický odpor (20 °C) [ηΩm]	40 – vlákno 8-10 – tuha 40-60 – koks

5. Germanium

Germanium objevil v r. 1885 Clemens Winkler, jemuž bylo při analýze nové stříbrné rudy *argyroditu*, objevené u Freibergu, nápadné, že v součtu zjištěných složek chybělo stále 6-7%. Rozpoznal, že to bylo způsobené obsahem tehdy ještě neznámého prvku, který pojmenoval podle země jeho výskytu *germaniem*. Při dalším zkoumání se ukázalo, že tento prvek je vlastně „ekasilicium“, které předpověděl r. 1871 Mendělejev na základě periodické soustavy. [15,16]

5.1. Výskyt

Germanium se vykytuje v přírodě v podobě velmi vzácných nerostů, např. *argyroditu* $4Ag_2S \cdot GeS_2$, který byl nalezen u Freibergu a v Bolívi, a germanitu (thiogermaničitanu mědi a železa). Germanit se vyskytuje pouze na jednom místě, totiž u Tsumebu v jižní Africe, kde však je v poměrně velkém množství uzavřen v tetradritech, od nichž se zřetelně odlišuje svým růžovým zabarvením; objevil jej roku 1920 *Schneiderhöhn*. Jako podružná příměs je germanium obsaženo ještě v několika jiných, rovněž vzácných nerostech, např. v samarskitu, tantalitu a gadonilitu. Malá množství germania jsou také v některých zinečnatých rudách. V některých zbytcích po jejich hutnickém zpracování se germanium hromadí, takže mohou obsahovat 0,25% i více kyslíčnicku germaničitého, jak zjistil Buchanan roku 1916. Také v popelu černého uhlí, chudého na popel, je germanium někdy značně nahromaděno. [15,16]

5.2. Fyzikální vlastnosti

Germanium je velice křehký šedobílý, lesklý kov. Tvrdost dle Mohsovy stupnice je 6,5 a hustotu $5,323 [g/cm^3]$ při $20^\circ C$, t.t. $945^\circ C$. Krystalizuje krychlově, a to podle diamantu (s délkou hrany $a_k = 5,63 \text{ \AA}$), obdobně jako křemík. Za zvláštních podmínek (vypařováním ve vysokém vakuu) lze je získat také v amorfním stavu. V amorfním germaniu, stejně jako v krystalickém, je každý atom tetradrity obklopen čtyřmi jinými (ve vzdálenosti $2,40 \text{ \AA}$; Furst, Glocker a Richter, 1949), kdežto v kapalném germaniu má každý atom 8 sousedů (ve vzdálenosti $2,70 \text{ \AA}$; Hendus, 1947). Vybrané atomové a fyzikální vlastnosti germania můžeme vidět v tabulce 3. [15,16]

Tabulka 3 – Vybrané atomové a fyzikální vlastnosti germania [14]

<u>Vlastnost</u>	-	<u>Vlastnost</u>	
atomové číslo	32	teplota tání [°C]	945
elektronová konfigurace	$[Ar]3d^{10}4s^24p^2$	teplota varu [°C]	2850
počet přirozených izotopů	5	šířka zakázaného pásu [eV]	0,642
atomová hmotnost	$72,59 \pm 3$	ionizační energie [kJ/mol]	761
tvrdost (Mohsova stupnice)	6,5	hustota (20 °C) [g/cm^3]	5,323
elektronegativita (Pauling)	1,8	elektrická rezistivita (25°C [Ωm])	47

5.2.1. Germanium jako polovodič

Právě tak jako v diamantu jsou v krystalové mřížce germania všechny atomy vzájemně spojeny svými vlastními elektronovými páry. Jestliže je tato mřížka zcela neporušená, je shodná s mřížkou nevodíče, ježto pro přenos elektřiny nejsou k dispozici žádné elektrony. Na rozdíl od diamantu může však být u germania jeden z jeho vazebných elektronů poměrně snadno odštěpen, tj. vyzdvižen na vyšší energetickou hladinu. Tím se stane volně pohyblivým a může přenášet elektrický proud. Také mřížkové poruchy, vznikající odštěpením elektronů, se účastní na přenosu proudu. Každá z nich se snaží přijetím jednoho elektronu ze sousední vazby opět vyplnit svůj elektronový oktet. Tím vzniká nová porucha, jež se zase naplní v důsledku vzniku poruchy další, a tak dochází k „putování“ těchto poruch, a tím i kladných nábojů v krystalu. Vlivem vložení elektrického napětí se toto putování děje přednostně ve směru poklesu kladného napětí. Vedle přenosu záporné elektřiny elektrony dochází tedy současně k přenosu kladné elektřiny (v opačném směru) vlivem putování poruch. Látky, v nichž se vedení proudu děje pomocí těchto mřížkových poruch, označujeme jako polovodiče. Germanium je zvlášť typickým polovodičem. K vytvoření dostatečného počtu poruch stačí u něho tepelná energie přítomná již za obyčejné teploty. Se zvýšením teploty však počet těchto mřížkových poruch podstatně vzrůstá. Proto elektrická vodivost germania značně stoupá se zvýšením teploty, na rozdíl od vodivosti kovů, která se stoupající teplotou klesá. Krystalický křemík, u něhož k odštěpení jednoho elektronu z vazby musí být vynaložena podstatně větší energie (1,2eV proti 0,74eV u germania), se stává elektricky vodivým až při vysokých teplotách. Diamant, jehož elektrony se dají odštěpit ještě obtížněji, nejeví elektrickou vodivost ani při teplotách velmi vysokých. Začne však rovněž vodit proud, dodáme-li mu ozářením rentgenovými paprsky energii potřebnou ke vzniku mřížkových poruch odštěpením elektronů.

Elektrickou vodivost germania lze zvýšit tím, že se do jeho krystalové mřížky umístí omezený počet cizích atomů, které mají jen 3 valenční elektrony, např. Al a Ga. Poruchy vznikající elektronovým úbytkem jsou pak přítomny v mřížce nezávisle na teplotě. Jsou schopny putovat krystalem stejně jako poruchy vzniklé odštěpením elektronů, protože i hliník, resp. Galium, vázané na 4 atomy germania, se snaží vytvořit oktet a k tomu přijímají

1 elektron ze sousedící vazby Ge-Ge. Vložíme-li elektrické napětí, dochází tedy rovněž k přenosu elektřiny. V tomto případě jsou však přenášeny krystalem jen kladné náboje (vedení elektronovým defektem). Jestliže do mřížky germania vestavíme atomy s 5 valenčními elektrony, jako je fosfor a arsen, budou v ní volné elektrony; na vazby totiž připadají pouze 4 elektrony na 1 atom. I v tomto případě je počet volných elektronů nezávislý na teplotě. U směsných krystalů tohoto typu je krystalem přenášena jen záporná elektřina (vedení elektronovým přebytkem). V obou případech je vodivost v podstatě závislá pouze na druhu a počtu vestavěných cizích atomů. Proto většinou se stoupající teplotou jen málo vzrůstá a často dokonce při zvýšení teploty mírně klesá. [15,16]

5.3. Chemické vlastnosti

Kompaktní germanium se na vzduchu nemění, nad teplotou červeného žáru se slučuje s kyslíkem. S vodíkem se přímo neslučuje a nemá také schopnost jej v patrné míře rozpouštět. Naproti tomu se za tepla snadno slévá s platinou, zlatem, stříbrem, mědí a jinými kovy. Eutektická slitina germania se zlatem (s 24 at. % Ge) má na slitinu zlata pozoruhodně nízkou teplotu tání, 359 °C. V kyselině chlorovodíkové je germanium nerozpustné, rovněž tak ve zředěné kyselině sírové; rozpouští se však v horké koncentrované kyselině sírové za vývoje oxidu siřičitého. Středně koncentrovaná kyselina dusičná je převádí v hydratovaný oxid germaničitý, podobně jako cín. Zředěný draselný louh na ně nepůsobí, naproti tomu velmi snadno reaguje s alkalickým roztokem hydroperoxidu. Také anodickou oxidací se dá snadno uvést do roztoku a přechází přitom podle F. Jirsy (1952) přímo ve čtyřmocné. V alkalických roztocích vznikají germaničitany, v kyselých roztocích soli germaničité. [15,16]

5.4. Sloučeniny germania

Germanium je ve svých halogenidech, kysličnících a siřičích dvojmocné a čtyřmocné. Jako čtyřmocné se chová také k vodíku a organickým radikálům. Pozoruhodná je poměrná rozpustnost kysličníku germaničitého a siříku germaničitého.

Sloučeniny dvojmocného germania jsou velmi nestálé a mají snahu oxidovat se na sloučeniny germaničité. [15,16]

6. Telur

Tellur je dosti vzácný prvek, byl objeven roku 1782 ve zlatonosných sedmihradských rudách. Klaprothem, který určil jeho nejdůležitější vlastnosti. Je to polokovový stříbřitě lesklý prvek ze skupiny chalkogenů používaný v polovodičové technice a metalurgii. [15,16]

6.1. Výskyt

Tellur obvykle doprovází síru a selen v jejich rudách. K nejdůležitějším tellurovým rudám patří nagyagit, který je izomorfní směsí sirníků a teluridů, zejména olova, zlata, mědi, stříbra a antimonu.

Relativní zastoupení telluru v zemské kůře je velmi nízké. Odhaduje se, že jeho obsah kolísá v rozmezí 0,001–0,005 ppm (mg/kg). V mořské vodě je jeho koncentrace tak nízká, že současné analytické techniky nebyly schopny jeho množství spolehlivě změřit. [15,16]

6.2. Vlastnosti teluru

Tellur krystaluje hexagonálně romboedricky, izomorfně s šedým selenem. Je stříbrobílý, kovově lesklý, měkký (tvrdost 2,5 v Mohsově stupnici) a přitom křehký, takže se dá snadno práškovat. Elektrická vodivost teluru je nepatrná, asi 100 000krát menší než vodivost stříbra. Při osvětlení poněkud vrůstá, zdaleka však ne v takové míře jako u selenu; podle toho patří telur mezi polovodiče. Hustota krystalického teluru je $6,25 \text{ g/cm}^3$. Tabulka 5 nám odhaluje některé vybrané atomové a fyzikální vlastnosti teluru. Srážíme-li telur redukcí z vodného roztoku kyseliny teluričité kyselinou siřičitou, získáme jej jako voluminózní hnědý prášek hustoty $6,0 \text{ g/cm}^3$. Zda je tento tzv. amorfní telur zvláštní modifikací nebo je pouze jemněji rozptýlen, není ještě zcela objasněno.

Při zahřátí na vzduchu shoří telur modrým plamenem, zeleně vroubeným na kysličník teluričitý TeO_2 . Hořící telur páchne jen slabě nakysle. S jinými elektronegativními prvky, zejména s halogeny, se telur živě slučuje a rovněž tak i s četnými kovy. Tellur se rozpouští v koncentrované kyselině sírové, dusičné a také v alkalických hydroxidech. [15,16]

Tabulka 5 – Vybrané atomové a fyzikální vlastnosti teluru[17]

<u>Vlastnost</u>		<u>Vlastnost</u>	
atomové číslo	52	teplota tání [$^{\circ}\text{C}$]	452
elektronová konfigurace	$[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^4$	teplota varu [$^{\circ}\text{C}$]	990
počet stabilních izotopů	8	šířka zakázaného pásu [eV]	0,322
atomová hmotnost	$127,60 \pm 0,03$	ionizační energie [kJ/mol]	869
atomový poloměr	160	hustota (25°C) [g/cm^3]	6,25
Elektronegativita (Pauling)	2,1	Specifický elektrický odpor (25°C) [Ωm]	0,01

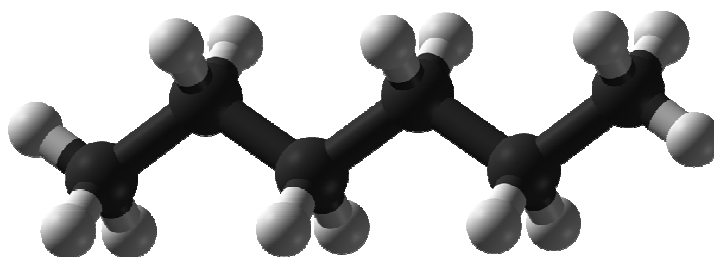
6.3. Sloučeniny

Telur tvoří sloučeniny s většinou prvků; neslučuje se však se sírou, selenem. S nimiž tvoří směsné krystaly. Nejstálější jsou jednak sloučeniny s kyslíkem a s lehčími halogeny (fluorem a chlorem), jednak se silně elektropozitivními prvky, jako např. s alkalickými kovy. Vůči kovům a vodíku vystupuje telur stejně jako síra jako záporně dvojmocný. Ve sloučeninách, v nichž tvoří elektropozitivní část, dávají však obecně přednost oxidačnímu stupni čtyři a pouze k fluoru uplatňuje zřetelně oxidační stupeň šest. [15,16]

7. Hexan

Hexan je uhlovodík ze skupiny alkánů s chemickým vzorcem C_6H_{14} . Molekula hexanu je vidět na obr. 11. Dle názvu lze odvodit jeho složení podle zásad organické chemie, jelikož předpona "hex" odkazuje na šest uhlíků, zatímco "an" naznačuje, že uhlíky jsou spojeny jednoduchými vazbami. Jedná se o bezbarvou kapalinu s hustotou $0,6548 \text{ g/cm}^3$. Teplota varu této tekutiny je $69 \text{ }^\circ\text{C}$ a teplota přechodu do tuhé fáze je $-95 \text{ }^\circ\text{C}$. Izomery hexanu jsou převážně nereaktivní, a jsou často používány jako inertní rozpouštědlo v organických reakcích, protože jsou velmi nepolární. Jsou také součástí benzínu a lepidla používaná pro obuv, kožené výrobky a střešní krytiny.

Jedná se o toxickou látku, která má anestetické účinky. Přílišná intoxikace může způsobovat euforii, ospalost, bolesti hlavy a nevolnost. Hexan je vysoce hořlavá látka s nízkou zápalnou teplotou. Jako hlavní zdroj hexanu slouží ropa. Hexan se získává rafinačním procesem. [18]



Obr. 11 Molekula hexanu [19]

8. Laser

Slovo „LASER“ je akronymem anglického názvu Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation což lze přeložit jako „zesilování světla stimulovanou emisí záření“. Definice říká, že laser je kvantový generátor a zesilovač koherentního (vnitřně uspořádaného, sfázovaného) optického záření, které vyniká extrémní monochromatickostí (tj. všechny fotony tohoto záření mají stejnou „barvu“, respektive vlnovou délku a frekvenci), nízkou rozbíhavostí (divergencí) svazku (všechny fotony laserového záření se pohybují stejným směrem) a vysokou hustotou přenášeného výkonu či energie. Žádné jiné záření, než záření generované laserem tyto vlastnosti nemá. Vlnové délky laserového záření spadají od mikrovlnné oblasti, přes infračervené tepelné záření a viditelné světlo až po rentgenové paprsky. [20]

8.1. Princip laseru

Ačkoliv existuje velké množství různých typů laserových generátorů, každý v sobě zahrnuje tři základní součásti: laserové aktivní prostředí, ve kterém probíhá zesilování záření, zdroj čerpání pro excitaci aktivního prostředí a rezonátor vytvářející zpětnou vazbu mezi záření a aktivním prostředím vedoucí ke vzniku laserových oscilací.

Základní význam pro funkci laseru má proces stimulované emise, který může nastat při interakci excitovaného kvantového systému (atomu, iontu nebo molekuly) s elektromagnetickým zářením - fotonem, jehož frekvence ν odpovídá energetickému rozdílu $E_2 - E_1$ mezi excitovaným a některým níže položeným stavem kvantového systému. Přitom dochází k přechodu kvantového systému do tohoto energeticky chudšího stavu a současně je excitační energie uvolněna emitováním fotonu s energií $h\nu = E_2 - E_1$ (h je Planckova konstanta). Podstatné je, že i ostatní vlastnosti emitovaného fotonu jsou stejné jako u fotonu, který emisi stimuloval. Toto je podstatou zesilování světla.

Obecný princip laseru je následující: zdroj budící energie zajišťuje, aby se v aktivním prostředí nacházel dostatek kvantových soustav v excitovaném stavu. Poté, co některá kvantová soustava aktivního prostředí přejde náhodně spontánní emisí na nižší hladinu, bude uvolněné kvantum stimulovat i další kvantové soustavy k přechodu na spodní energetickou hladinu a emisi fotonů. Část fotonů se může kvantovými soustavami opět absorbovat. Pokud však bude v aktivním prostředí více kvantových soustav v excitovaném stavu (inverze populace hladin) bude se optické záření řetězovou reakcí zesilovat. Spontánní emise se stane zanedbatelnou vzhledem k emisi stimulované a generované záření nabude jednotné povahy, tj. bude koherentní a monochromatické. Aby se zajistila směrovost laserového záření, formuje se aktivní prostředí do tvaru dlouhého válce a je umístěno uvnitř optického rezonátoru. Ten zajišťuje selektivní kladnou zpětnou vazbu systému - jen rezonující fotony se budou zesilovat. Její velikost lze nastavit tak, aby byla maximální pro laserový paprsek požadovaných vlastností. Po dostatečném zesílení je laserový svazek z rezonátoru vyveden. [20]

Od záření běžných světelných zdrojů (plynové výbojky, žárovky) se odlišuje laserové světlo následujícími vlastnostmi:

- Záření je prostorově koherentní, to znamená, že vlny emitované z různých míst aktivního prostředí mají pevný fázový vztah.
- Záření se v prostoru nešíří všemi směry, ale v úzkém svazku.
- Laser emituje postupné vlnění se zanedbatelnými fázovými nestabilitami - laserové záření je časově koherentní. S tím je svázaná vysoká přesnost frekvence (monochromatickosti) záření.

- Laser umožňuje generovat extrémně krátké světelné impulsy. Při použití pulzního laseru lze v úzké oblasti vlnových délek uvolnit optický výkon o hodnotách od 1010 do 1013 W. Vysoká intenzita elektrického pole v takovém laserovém paprsku vedla k odhalení zcela nových fyzikálních efektů interakce světla a hmoty (nelineární optika).

8.2. Typy laserů

Jak již bylo zmíněno v úvodu, existuje mnoho různých tříd laserů, jejich základní princip je sice stejný, ale liší se výrazně konstrukcí a realizací jednotlivých částí. Dělení laserů do jednotlivých skupin probíhá podle několika kritérií.

Podle skupenství aktivního prostředí se lasery dělí na pevnolátkové, kapalinové, plynové a plazmatické. Zvláštní třídu přitom tvoří lasery polovodičové - laserové diody.

Podle režimu generace se pak lasery dělí na dvě velké třídy: na kontinuální (často označované zkratkou CW) a na pulzní lasery. Pulzní se dále dělí na lasery pracující v režimu volné generace (délka impulsů řádově 10^{-4} s), lasery pracující v režimu spínání zisku (často označované jako Q-spínání, délka impulsů řádově 10^{-8} s) a na lasery pracující v režimu synchronizace módů (délka impulsů řádově 10^{-12} s).

Podle způsobu čerpání se lasery rozdělují na opticky (a to buď koherentně, nebo nekoherentně) čerpané, na lasery čerpané elektrickým výbojem, chemickou reakcí, elektronovým svazkem atd.

Podle frekvenční oblasti, ve které je laserové záření generované se lasery dělí na submilimetrové, infračervené, viditelné, ultrafialové a rentgenovské. [20]

8.2.1. Nd: YAG laser

Za tímto názvem se skrývá laser s nosným prostředím z monokrystalu yttrito-hlinitého granátu s aktivními ionty Nd^{3+} , zabudovanými do krystalové mřížky. Tento laser se vyznačuje malou prahovou budící energií a schopností pracovat efektivně v kontinuálním režimu. Poprvé byl tento laser popsán v roce 1964.

Jedná se o laser pracující jako čtyřhladinový systém, což znamená, že má 4 hladiny záření, mezi kterými může přecházet. Tyto čtyřhladinové lasery jsou vhodné spíše pro provoz kontinuální. Proto hlavní význam Nd:YAG laseru spočívá v možnosti generace intenzivního kontinuálního záření.

Nejintenzivnější emisní přechod v neodymu vyzařuje na vlnové délce 1,0648 μ m, tedy v blízkosti infračervené oblasti. Doba života horní laserové hladiny je málo teplotně závislá a dosahuje hodnoty zhruba 200 μ s při koncentraci Nd^{3+} kolem 3%. Při větším zastoupení se doba zkracuje v důsledku vzájemného působení mezi ionty Nd^{3+} .

Krystal Nd: YAG má relativně nízký práh buzení, tj. budící výkon, při němž laser již začíná generovat. V kontinuálním režimu za laboratorní teploty postačí budící výkon 360W, tedy výkon tří výbojek používaných u běžného horského slunce.

Tento laser může poskytnout kontinuální výkony záření převyšující 1kW. K získání takových výstupních výkonů je ovšem zapotřebí výbojku s celkovým výkonem kolem 30kW. Převážná část energie výbojky se však transformuje na teplo, které je nutno efektivně odvádět, nemá-li dojít k přehřátí krystalu i výbojky. Nejčastější chladicí kapalinou je voda, která vyplňuje vnitřní části systému pro optické buzení.

Pro řízení tvaru a velikosti impulsu se nejčastěji používá elektrooptického modulátoru.

Tento druh laseru je poměrně složitý na výrobu. I přesto je komerčně dostupný a to i s velikými výstupními výkony. [20]

9. Nové poznatky v oblasti depozice tenkých vrstev Te,Ge

9.1. Tenké vrstvy Te

Studii o nanovrstvách obsahující telur není příliš mnoho. Proto je zde obrovský potenciál, jak budoucího výzkumu, či užití těchto materiálu v praxi. Jejich budoucí uplatnění můžeme najít především v elektronice jako mikroelektrická zařízení, zařízení pro optické ukládání informací nebo části chladicích systémů. Samozřejmě díky dalším studiím se otevřou zcela nové možnosti využití těchto tenkých vrstev.

Studie: *Strukturní a optické vlastnosti tenkých filmů teluru deponované CVD technikou*

U telurických tenkých vrstev, které byly připravené CVD depozicí byly zjištěny tyto poznatky. Výsledky ukazují, že struktura a optické vlastnosti tenké vrstvy mohou být ovlivněny mnoha faktory jako například: tloušťkou vrstvy, velikostí krystalů a teplotou substrátu. Analýza optických vlastností tenkých filmů nám ukazuje, že filmy o tloušťce 111-133nm mají vysoký přenos infračerveného záření a naopak nízkou propustnost a vysokou odrazivost UV/VIS/NIR oblastí elektromagnetického záření. Tyto vlastnosti se zdají být vhodné pro další použití pro štítů proti slunečnímu záření u chladicích systémů. [21]

9.2. Tenké vrstvy Ge

Z velkého množství studií o nanovrstvách obsahující germanium jsem vybral nové poznatky, které by mohli vysvětlit některé jevy, které nás mohou při našem experimentu potkat. Jelikož vlastnosti těchto nanovrstev jsou již vcelku dobře známy, můžeme pozorovat mnohé studie a aplikace těchto materiálů přímo do praxe.

Studie: *Povrchová analýza GeC vrstvy deponovaná pomocí laserový reaktivních pulsů*

Bylo pozorováno, že tlak metanu (prekurzor) výrazně ovlivňuje povrchové a optické vlastnosti tenkých filmů deponovaných pomocí laserový reaktivních pulsů. Tyto rozdíly byly pozorovány a charakterizovány několika diagnostickými způsoby jako například X-ray photoelektronovou spektroskopií.

Výsledky také ukazují, že atomy uhlíku se začleňují do krystalové mřížky germania, vytvářejíc nové slitiny $a-Ge_{1-x}C_x$ při koncentraci pod 10%, kde jsou atomy germania rovnoměrně rozmístěné. Při vyšších koncentracích uhlíku, zde můžeme pozorovat vznik grafitických aglomerátů. [22]

Studie: *Růst a struktura shluků germania vytvořených pomocí spolu odpařování Ge-C*

Přímým ohřevem pomocí transmisního elektronového mikroskopu ve vakuu a následným spoluvypařením byla vytvořena směsná tenká vrstva uhlíku a germania. Bylo pozorováno, že difúze a růst částic germania ve směsné vrstvě probíhá kolem teploty 500°C. Na druhé straně obalení částic germania amorfním uhlíkem probíhalo současně s vypařováním uhlíku a germania v atmosféře argonu při tlaku 10kPa. Navíc shluky germania o velikosti 3-10nm a mnohonásobná dvojčata shluků germania o velikosti 10nm byly vytvořeny v uhlíkových sazích. Tyto shluky germania měli diamantovou strukturu. [23]

Studie: *Nevodivé a polovodičové Ge-C a Si-C tenké vrstvy vytvořené z organických sloučenin metodou plasmové ablace*

Depozice tenkých vrstev pomocí nového nízkofrekvenčního plasmového reaktoru využívajícího tři paralelní elektrody. Už v počáteční fázi zkoumání optických a elektrických vlastností tenkých vrstev, deponovaných pomocí plasmového reaktoru bylo zřejmé, že malou změnou parametrů plasmového reaktoru můžeme docílit výrazných změn při současném zachování zbylých podmínek depozice. Tyto výrazné změny byly zapříčiněny přeměnou z nevodiče na polovodič.

Za zmínku také stojí to, že byla snaha docílit stejných výsledků pomocí plasmového reaktoru se dvěma paralelními elektrodami. Avšak bez úspěchu.

Plasmový reaktor se třemi elektrodami může být velice vhodný pro depozici dvouvrstvé (nevodič-polovodič) a mnohavrstvé struktury nepřerušovaným procesem ze stejného monomeru. [24]

10. Metody vyhodnocení zkoumaného vzorku

10.1. Konfokální mikroskopie

Konfokální mikroskop je druhem optického mikroskopu, jehož výhodou je vyšší rozlišovací schopnost daná detekcí světla pouze z ohniskové roviny mikroskopu. V obecné vědecké mluvě se též mluví o konfokálu.

Známy jsou tyto typy mikroskopu:

- rastrující konfokální mikroskop - skenující zařízení zařizuje posun ohniska excitujícího laserového paprsku
- konfokální mikroskop s rotujícím diskem - místo skenujícího zařízení obsahuje rotující Nipkowovův kotouč, na kterém je mnoho navzájem oddělených clonek

Princip této metody:

Zdrojem světla u konfokálního mikroskopu je laser (ultrafialové, infračervené nebo viditelné spektrum), který přes bodovou (konfokální) clonu a objektiv osvětluje preparát. Stejným objektivem poté prochází světlo odražené (případně emitované fluorescenční záření, pokud se jedná o fluorescenční konfokální mikroskopii). Paprsky prochází dichroickým zrcadlem a pokračují k bodové cloně, kde dochází k odfiltrování světla z jiných rovin. Nakonec paprsky vstupují do fotonásobiče, kde jsou zesíleny a detekovány. Z uspořádání mikroskopu vyplývá, že v jednom kroku získáme informaci pouze o jednom bodu pro získání obrazu celé roviny je nutné vytvořit sérii snímků. [25]

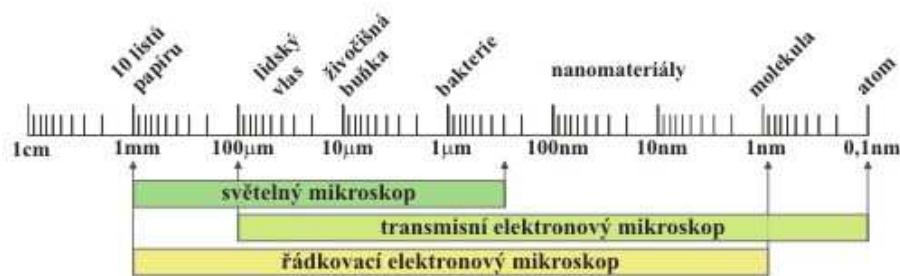
Použitý přístroj:

LEXT OLS 3100 (UV) je konfokální laserový rastrovací mikroskop,

Specifikace: 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.

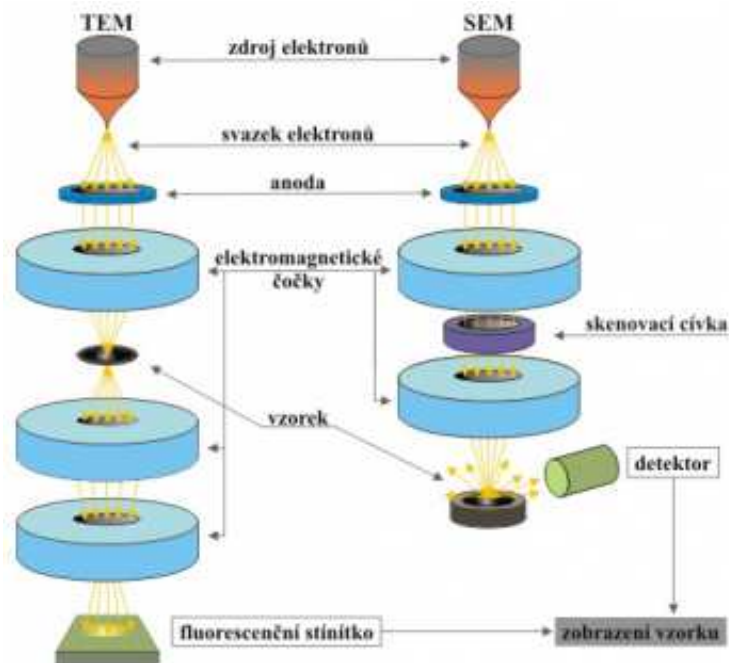
10.2. Řádkovací elektronový mikroskop (SEM)

Elektronové mikroskopy jsou optické přístroje, které však místo světelného svazku používají elektrickým polem urychlené elektrony a místo skleněných čoček jsou použity čočky elektromagnetické. Aby nedocházelo k interakcím elektronů s atmosférou, která ovlivňuje dráhu letících elektronů, musí být pozorovaný vzorek i svazek elektronů umístěn ve vakuu. Jednou z hlavních charakteristik mikroskopů je mezní rozlišovací schopnost, jež je úměrná vlnové délce použitého záření. Elektronové záření s podstatně kratší vlnovou délkou ($\sim 0,01\text{--}0,001\text{ nm}$), než má viditelné světlo ($400\text{--}700\text{ nm}$), umožňuje dosáhnout mnohem vyššího rozlišení. Typická velikost objektů, které lze pomocí elektronových mikroskopů sledovat je znázorněna na obr. 12. [26]



Obr 12. Typická velikost objektů, které lze pozorovat elektronovým mikroskopem. Pro srovnání je uveden i rozsah světelného mikroskopu.[26]

Elektronové mikroskopy se dají zjednodušeně rozdělit do dvou kategorií, pro které se vžil označení řádkovací elektronové mikroskopy neboli SEM (scanning electron microscope) a transmisní elektronové mikroskopy označované zkratkou TEM (transmission electron microscope). Schéma jejich optické soustavy je uvedeno na obr. 13. Řádkovací elektronové mikroskopy se využívají pro zobrazení a analýzu povrchů téměř libovolně velkých vzorků (je-li dostatečně velká vakuová komora pro jejich umístění). Transmisní elektronové mikroskopy nacházejí využití při pozorování a analýze vnitřní struktury vzorku a pro zobrazení jednotlivých atomů. Nutnou podmínkou pro použití TEM je, že vzorek musí být dostatečně tenký ($10\text{--}500\text{ nm}$) aby jím svazek elektronů prošel. Zjednodušeně lze říci, že TEM vidí více než SEM, ale na úkor složitější přípravy vzorků a obtížnější interpretace získaných snímků. [26]



Obr. 13 Schematické znázornění principu transmisního (vlevo) a řádkovacího (vpravo) elektronového mikroskopu. [26]

10.3. Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Rentgenová strukturální analýza je fyzikálně-chemická metoda zabývající se studiem interakce krystalických vzorků s rentgenovým zářením. Při průchodu tohoto záření krystalem dochází k difrakci záření, a to následně dopadá na stínítko (digitální detektor). Pro každý krystal vznikne unikátní difrakční vzor na stínítku. Tento difrakční vzor je analyzován počítačem. [27]

Princip této metody:

Monochromatické rentgenové záření dopadá na monochromátor a sadou clonek je soustředováno na preparát, kde dochází k difrakci. Registrace difraktovaného záření se provádí bodovým detektorem, který se pohybuje po kružnici kolem vzorku. Vzorek se otáčí současně s detektorem, ale poloviční úhlovou rychlostí. V daném okamžiku je možné tedy měřit intenzitu difraktovaného paprsku pouze v jednom bodě (pro jeden difrakční úhel Θ). Potom se detektor o malý kousek posune, zastaví a opět po jistou dobu měří intenzitu záření. Impulsy zaznamenané detektorem jsou potom zaznamenány buď graficky (na pruh papíru) nebo digitálně. Výsledný záznam se nazývá difraktogram.

Difraktogram je graf, na jehož horizontální ose je vyneseno difrakční úhel Θ (resp. jeho dvojnásobek 2Θ) a na vertikální ose intenzita registrovaného rentgenového záření. Křivka tedy zobrazuje intenzitu registrovaného záření v určitém rozpětí hodnot úhlu 2Θ . Většinou je intenzita registrovaného záření nízká – tzv. pozadí. V některých místech však křivka velmi prudce stoupá, dosahuje maxima a opět prudce klesá. Maxima se označují jako píky a odpovídají úhlům, při nichž prudce roste intenzita difraktovaného záření (dochází k difrakci). Směrem k vyšším difrakčním úhlům lze pozorovat “rozštěpení” píků na dvojice. Difraktogram je vlastně jednorozměrným “řezem” difrakčního obrazu. [27]

Použitý přístroj rentgenové difrakční analýzy:

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.

10.4. Ramanova spektroskopie

Ramanova spektrometrie je metodou vibrační molekulové spektroskopie, která byla pojmenována po indickém fyzikovi Čandrašékharu Venkatau Ramanovi (Nobelova cena 1930). Profesor Raman společně s K. S. Krišnanem popsali v roce 1928 jev neelastického optického rozptylu, který je základem metody. Jedná se o metodu vhodnou pro identifikaci látek, při určování jejich složení a struktury. Používá se při analýze pevných látek (krystalické i amorfni materiály, kovy, polovodiče, polymery atp.), kapalin (čisté látky, roztoky vodné i nevodné), plynů, dále též při analýze povrchů (např. sorbenty, elektrody, senzory) či při analýze biologických systémů (od biomolekul až po organismy).[28]

Princip této metody:

Tato metoda využívá Ramanův jev, používá se rozptyl laserového paprsku. Laserový paprsek může s elektrony interagovat v zásadě třemi způsoby:

- Nejčastěji laserový paprsek excituje elektron v základním stavu do virtuálního stavu, a při návratu z virtuálního stavu zpět se vyzáří foton se stejnou vlnovou délkou, jakou měl původní foton - tzv. Rayleighův rozptyl, který nenesou žádnou analytickou informaci.
- Pokud se elektron po excitaci do virtuálního stavu vrátí do vyšší kvantové hladiny, než z které byl předchozí elektron vyražen, vyzáří se foton s větší vlnovou délkou - tzv. Stokesovy fotony.
- Naopak, pokud se elektron původně nenacházel v základním stavu, ale na vyšší hladině a vrací se na základní hladinu, vyzáří se foton s menší vlnovou délkou - tzv. Anti-Stokesovy fotony.

Posuny frekvencí u Stokesových a Anti-Stokesových fotonů od frekvence použitého laserového zdroje pak nesou analytickou informaci o rozdílech jednotlivých kvantových hladin (nejčastěji vibračních).[28]

Použitý Ramanův spektrometr:

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).

10.5. Energiově disperzní spektroskopie (EDX)

EDX se používá jako přídavné zařízení k řádkovacímu mikroskopu. Smyslem kvalitativní bodové mikroanalýzy je buď v mikroobjemu o velikosti několika málo μm^3 prokázat přítomnost určitého, předem vytypovaného prvku, nebo provést spektrální analýzu. EDX slouží k rychlému určení kvalitativního složení vzorku a s využitím standardů i semikvantitativního složení vzorku. Přednosti energiově disperzní spektroskopie jsou – jednoduchá obsluha, rychlé přehledné zpracování naměřených dat a možnost operativně přesně srovnávat získané spektrum nebo jeho část s polohou hlavní spektrální čáry nebo spektrálních čar hledaných prvků [29].

Princip této metody:

Při bombardování vzorku primárními elektrony vzniká rentgenové záření, jehož detekce je zajištěna energiově disperzním spektrometrem. Výstupem analýzy EDX je spektrum četnosti rentgenového signálu v jednotlivých energetických oknech, což jsou charakteristické píky, které odpovídají jednotlivým prvkům a jejichž výška je úměrná koncentraci daného prvku ve vzorku.[29].

Použitý přístroj SEM / EDX:

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

Praktická část

11. Podmínky experimentu

použitá pumpa: rotační olejová vakuová pumpa typu Siemens

max. vakuum: $1 \times 10^{-1} Pa$

použití laser Nd:YAG

parametry záření: délka pulsu: 6-15ns
energie pulsu: 65mJ \pm 2 mJ
vlnová délka záření: 1064nm

počet pulzů laseru: 100

fokusace paprsku na vzdálenost: 312mm

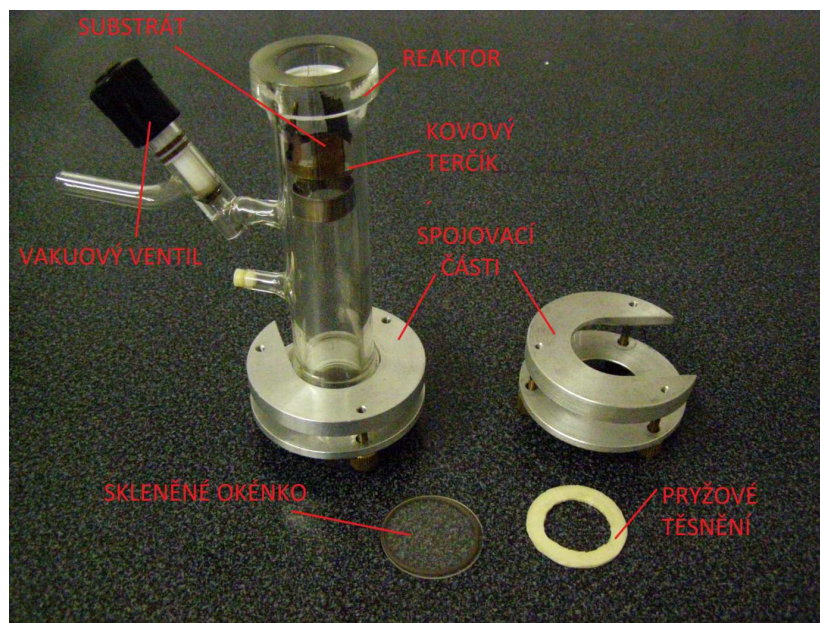
použitý terčik: Ge nebo Te

tlak prekursoru (hexanu): bez prekursoru (vakuum), 1 Torr, 3 Torr, 5 Torr

12. Popis reaktoru pro laserovou depozici kovové nanostruktury

Na obr. 14 vidíme snímek reaktoru pro laserovou depozici kovové nanostrutury. Pomocí tohoto reaktoru byly pořízeny všechny vzorky pro účely našeho výzkumu.

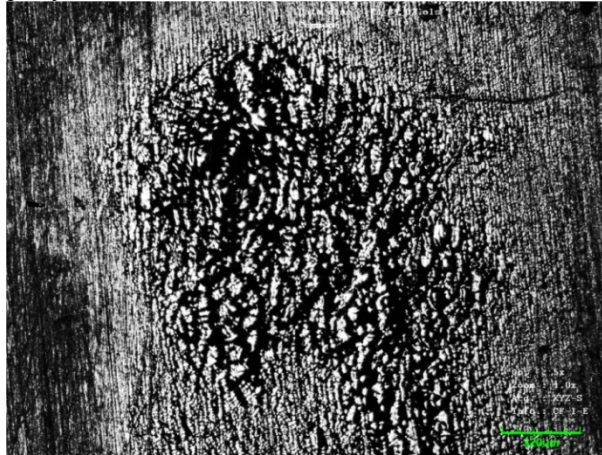
Samotný reaktor je z materiálu zvaného pyrex, což je borosilikátové sklo, které odolává vysokým teplotám. Substrát z mědi je podklad pro budoucí depozit. Na snímku není zcela zřejmý kovový terčik, na který dopadá laserový paprsek. Spojovací části připevněné k reaktoru jsou z duralu. Vstupní skleněné okénko, přes které prochází laserový paprsek je z borosilikátového skla. Toto sklo je použito z důvodu, že má úplnou propustnost pro vlnovou délku 1064nm. Další částí je teflonový vakuový ventil, jenž slouží k regulaci průtoku prekursoru. Jako poslední část reaktoru máme pryžové těsnění sloužící k utěsnění prostoru pod skleněným okénkem.



Obr. 14 Snímek reaktoru pro laserovou ablaci použitý při experimentech

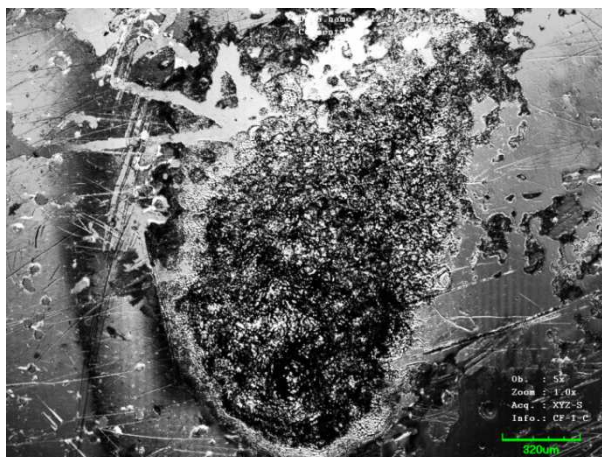
13. Morfologie kráteru germania a teluru po pulzní laserové ablací

Jedná se o kovových terčíků teluru, který podstoupil pulzní laserovou ablací bez přítomnosti prekurzoru (hexanu), tedy pouze ve vakuu. Na obr. 15, jenž byl získán pomocí konfokálního mikroskopu, je zcela zřetelný kráter po pulzní laserové ablací o velikosti několika stovek mikrometrů. Kráter se směrem ke svému středu zvětšuje a morfologie je zde hrubší na rozdíl od okrajových částí.

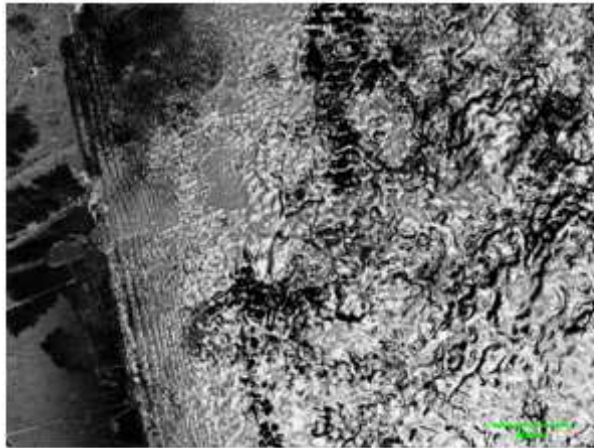


Obr. 15 Kráter a okolí po laserové ablací terčíku z teluru

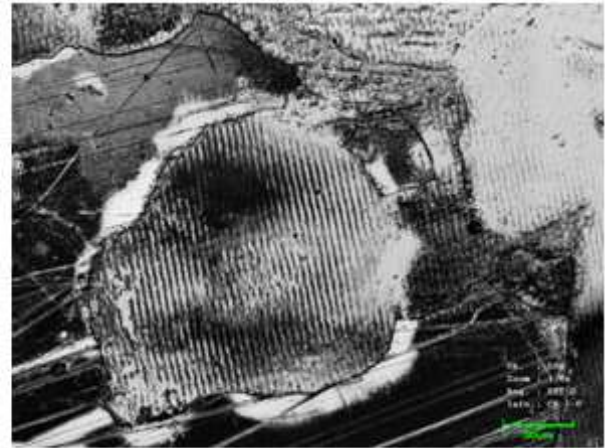
Na další sadě snímků, konfokálního mikroskopu o různém zvětšení, máme kovový terčík germania, který podstoupil laserovou ablací při tlaku 1 Torru. Na obr. 16 máme zachycený kráter i vnější okolí. Ze snímku je zřetelný kráter o velikosti několika stovek mikrometrů, jehož morfologie se znovu mění ze středu ke svým okrajům. Na obr. 17 máme zachycen okraj kráteru, kde vidíme opakující se morfologie vypadající jako „vlnky“. Tato morfologie na kovovém terčíku není zcela neobvyklá, známé jsou případy objevení se této struktury[30]. Jedná se laserově indukované povrchové periodické struktury. Ovšem neobvyklé je objevení se této struktury na depozitu vstupního okénka. Při dalším zvětšení na obr. 18 vidíme opakující se obrazce mající jak lineární, tak i kruhový charakter. Jelikož se tyto obrazce objevují, jak na kovovém terčíku, tak i na depozitu, níže bude zmíněn původ vzniku této struktury.



Obr. 16 Kráter po laserové ablací terčíku z germania

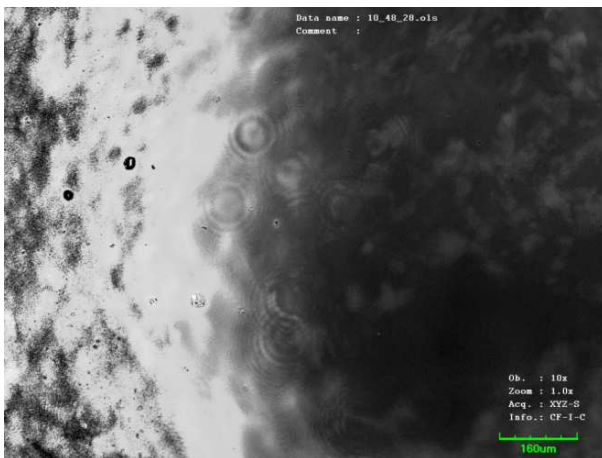


Obr. 17 Okraj kráteru po laserové ablací terčíku z germania

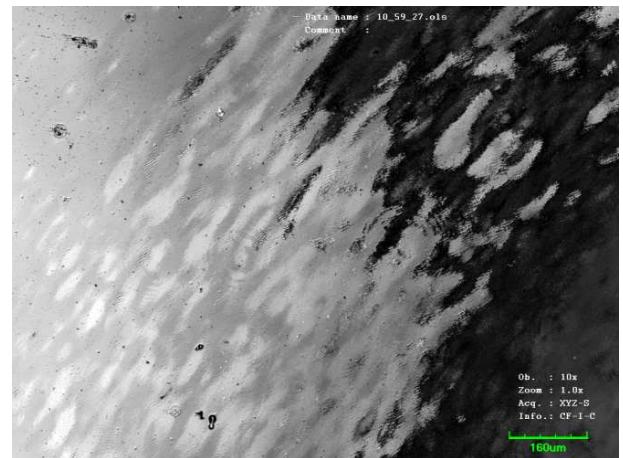


Obr. 18 Zvětšená část kráteru mající „vlnkovou“ morfologii

Na následujících snímcích konfokálního mikroskopu je zachycen depozit teluru na okně reaktoru. Morfologie tohoto depozitu obsahuje zcela zřejmě laserově indukované povrchové periodické struktury. Tato struktura je nejen lineární, ale i kruhová, což je zřejmé z obr. 19. Na tomto snímku vidíme deponovaný povrch, na němž se vyskytuje laserově indukované povrchové periodické struktury.



Obr.19 Depozit teluru na okně reaktoru



Obr.20 Depozit teluru na okně reaktoru č.2

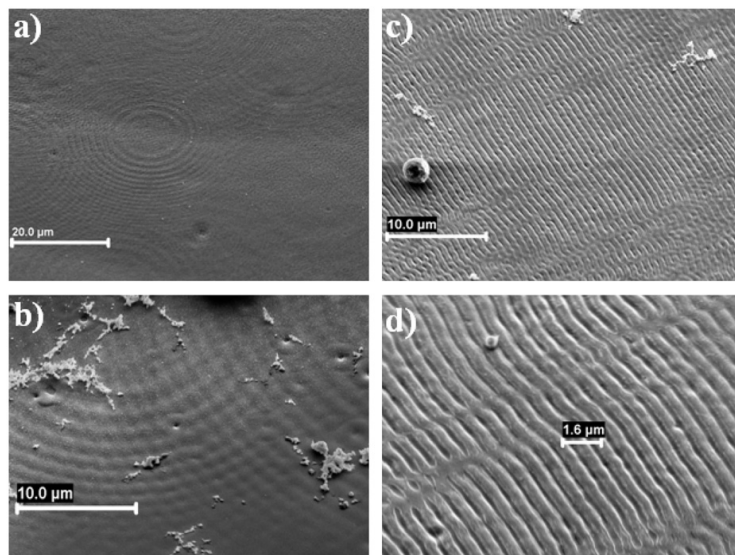
Na obr. 20 je znovu depozit na okně reaktoru. Na tomto snímku si můžeme povšimnout, že v pravé horní části, kde je depozit nesouvislý, se objevuje laserově indukované povrchové periodické struktury.

13.1. Původ a vznik laserově indukované povrchové periodické struktury

Anglický název je laser-induced periodic surface structures (LIPSS). Povrchy vzniklé pomocí laserové interakce vedoucí k různým mikro/nano strukturám byly podrobeny mnoha výzkumům. Tyto studie probíhaly v různých materiálových systémech za použití různých metod využití laserové pulsu. Tyto struktury se vyznačovaly značnou periodicitou a „vlnkovou“ morfologií. Tato periodicitu samozřejmě vedla k rozdílným vlastnostem daného povrchu, než by se zprvu předpokládalo. Opakující se obrazce mají charakter lineární, eliptický a kruhový (obr. 21). Nyní se však nebudeme zabývat rozdílnými vlastnostmi, ale původem a vznikem této neobvykle opakující se mikro/nano struktury.

Tyto struktury vznikají především na kovovém terčíku, na který byl zacílen laserový paprsek vedoucí k ablaci kovů. Nám se v průběhu výzkumu podařilo nalézt tuto netypickou morfologii i na povrchu depozitu vstupního okénka. Studie vzniku morfologií se však tomuto případu nevěnovala. Ovšem můžeme předpokládat, že původ i vznik bude mít velice podobný či totožný charakter s povrchem depozitu na vstupním okénku reaktoru.

Před více než dvěma desítky let A. Siegman předložil detailní studii, na téma LIPSS na povrchu materiálu, která byla dosažena jedním či více pulsy. V této studii se uvádí, že laserově indukované povrchové periodické struktury bylo dosaženo na povrchu materiálu jedním pulsem majícím dostatečně vysokou energii, aby způsobila určitou změnu fáze (roztavení, částečné odpaření). Toto vysvětluje, že periodické struktury se objevují jako výsledek nelineárního růstového procesu, který má původ vzniku v rozptylu malého množství dopadajícího světla na nerovnosti povrchu. Interference mezi jednotlivými částmi rozptýleného světla a dopadajícího laserového paprsku poté vede ke vzniku sinusové složky prostorových změn intenzity světla dopadajícího na povrch. Každá z těchto periodických poruch má svoji vlastní periodu, která ohýbá světlo. Vzniká zpětnovazebný mechanismus pro pravidelnou formaci zvlněné struktury. Na obr. 21 vidíme různé druhy periodických struktur. Lineární charakter vidíme na obr. 21c a obr. 21d naopak kruhový charakter obr. 21a a obr. 21b. [30]

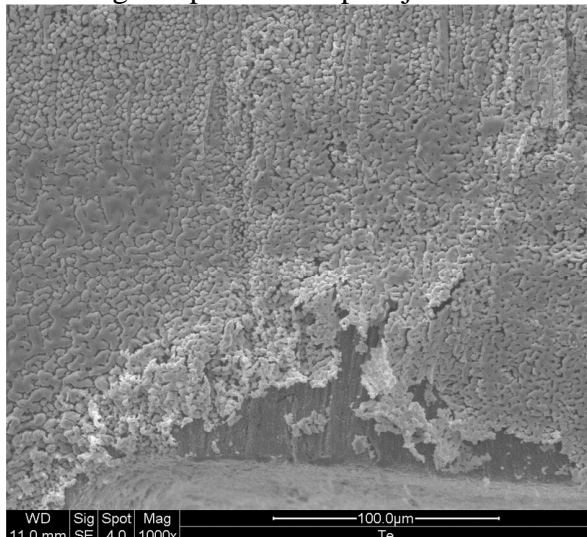


Obr. 21 Laserově indukované povrchové periodické struktury [30]

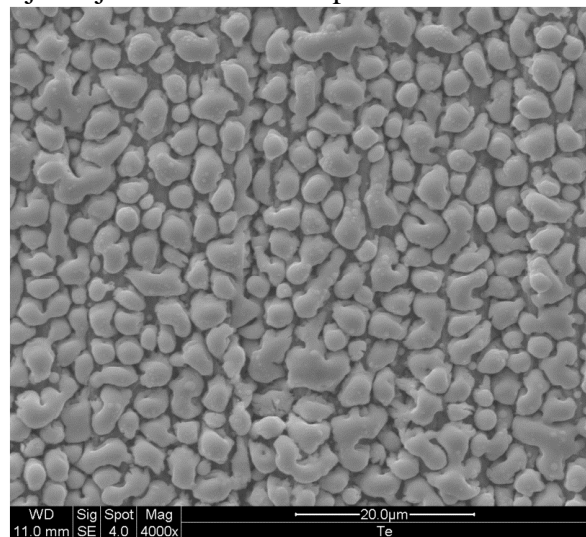
14. Ablace teluru či germania ve vakuu (bez prekurzoru)

14.1. Depozit teluru

Následující sada snímků z řádkovacího elektronového mikroskopu (SEM) ukazuje depozit teluru na substrátu bez přítomnosti hexanu. Tedy pouze samotná ablace kovu, aniž by došlo k reakci s uhlíkem. V reaktoru bylo docílené vakuum se zbytkovým tlakem 10÷15Pa. Fokuse paprsku na terčík teluru byla ve vzdálenost 312mm. Počet pulzů laseru bylo jako vždy 100. Ve spodní části snímku obr. 22 vidíme nedeponovanou část substrátu z mědi. Morfologie depozitu má opakující se charakter, kde je zřejmá různá šířka depozitu.



Obr. 22 Depozit teluru bez přítomnosti plynného prekurzoru



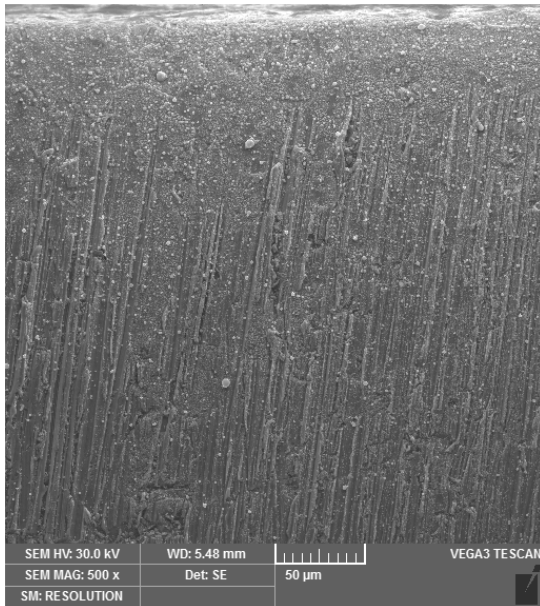
Obr. 23 Depozit teluru bez přítomnosti plynného prekurzoru (detail)

Na obr. 23 vidíme charakter povrchu depozitu, který je jako shluk oblázků o různé velikosti od 1 do 5 ηm . Musíme, však podotknout, že plocha pod kapkami depozitu na obrázku je tvořena také již deponovaným kovem. Nejedná se tedy o substrát z mědi.

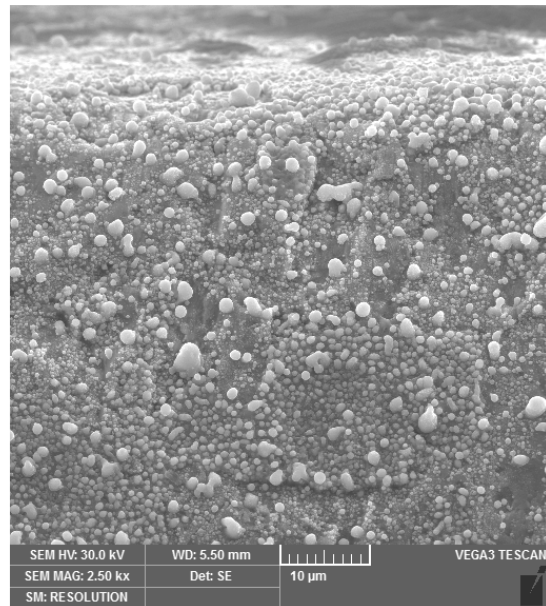
14.2. Depozit germania

Následující sada snímků zachycuje depozit germania na substrátu z mědi. Snímky jsou pořízeny na řádkovacím elektronovém mikroskopu. Podmínky experimentu byly totožné s depozicí teluru. Snímek obr. 24 zachycuje depozit germania se zvětšením 500x, kde si můžeme povšimnout třech kapek, které jsou mnohonásobně větší než zbytek depozitu. Na první pohled by se zdálo, že depozity jsou pouze světlé body na snímku. Ovšem při dalším zvětšení je zcela zřejmé, že substrát je zcela pokryt depozitem o různé velikosti. Částice v depozitu mají především kruhový charakter, jehož velikosti se různí od stovek nanometrů až po mikrometry.

Na horní části snímku obr. 25 je zachycena okrajová část substrátu, kde je depozit velice hustý, jelikož toto místo bylo velice blízko ozařovanému terčíku.

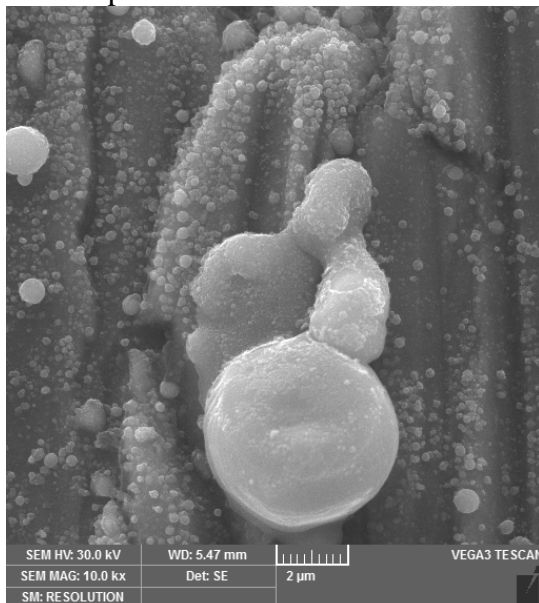


Obr. 24 Depozit germania bez přítomnosti plynného prekurzoru

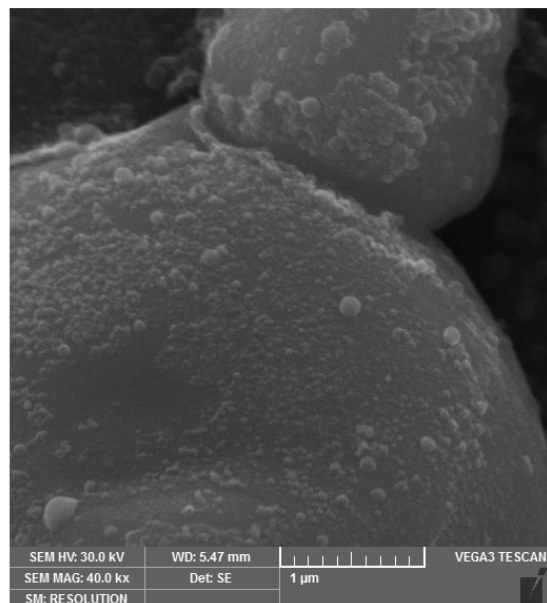


Obr. 25 Depozit germania bez přítomnosti plynného prekurzoru(okraj)

Na snímcích obr. 26 a obr. 27 je vidět, že velké částice o velikosti několika ηm jsou pokryty nanočásticemi. Při experimentu byl kovový terčík ozářen rovnou stovkou laserových pulsů. Snímek obr. 27 byl pořízen při největším zvětšení (40 000x), proto zde můžeme vyčíst velikost depozitu několik desítek nanometrů.



Obr. 26 Depozit germania bez přítomnosti plynného prekurzoru (větší depozit)

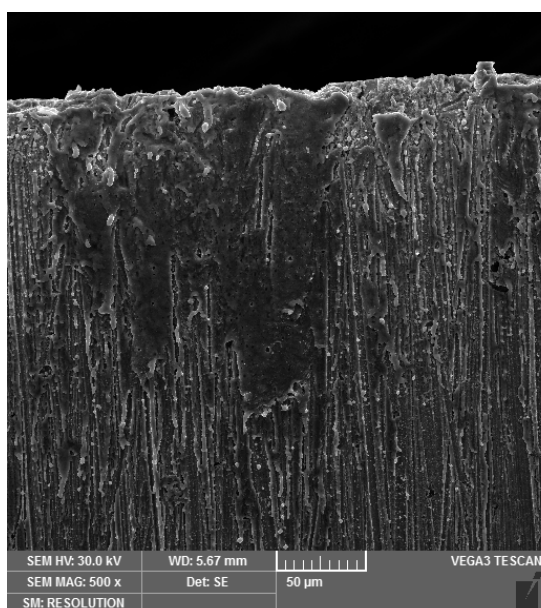


Obr. 27 Depozit germania bez přítomnosti plynného prekurzoru (detail)

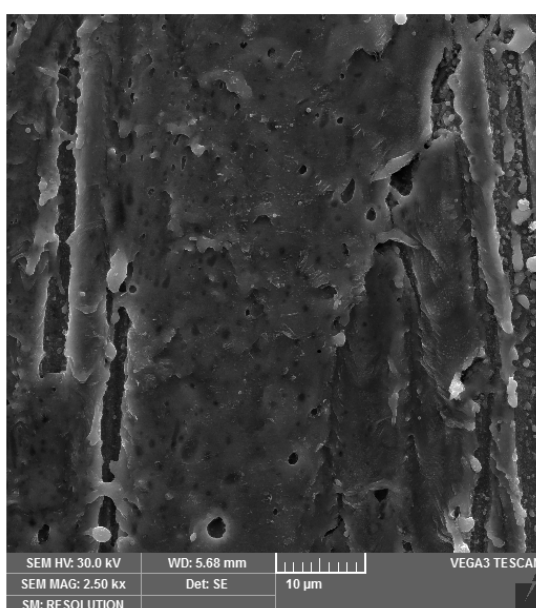
15. Depozice germania s přítomností plynného prekurzoru (hexanu)

15.1. Depozit germania + 1 Torr hexanu

Na následující řadě snímků pořízených mikroskopem SEM máme zachycen depozit Ge/C. Tento depozit byl pořízen při tlaku prekurzoru 1 Torr. Snímky obr. 28 a obr. 29 ukazují povrch depozitu, který byl v bezprostřední blízkosti terčíku při laserové ablaci. Na těchto snímcích si můžeme povšimnout zcela zřetelného celistvého depozitu, který zcela zakrývá měděný substrát. Depozit v těchto místech jakoby tekl. Depozit byl pravděpodobně tepelně ovlivněn laserovým paprskem, dopadajícím v bezprostřední blízkosti.

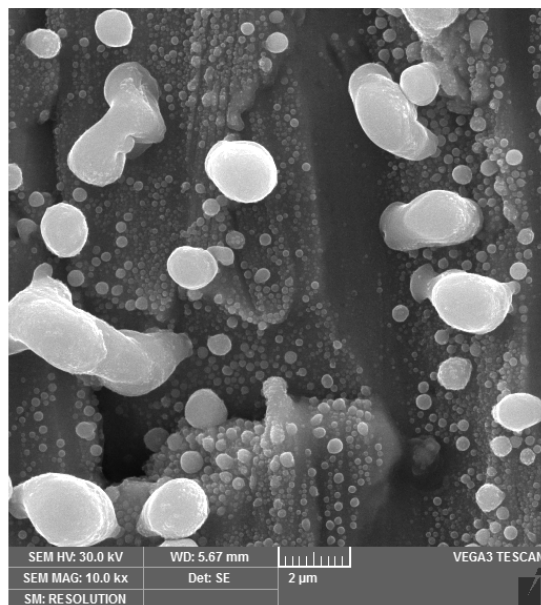
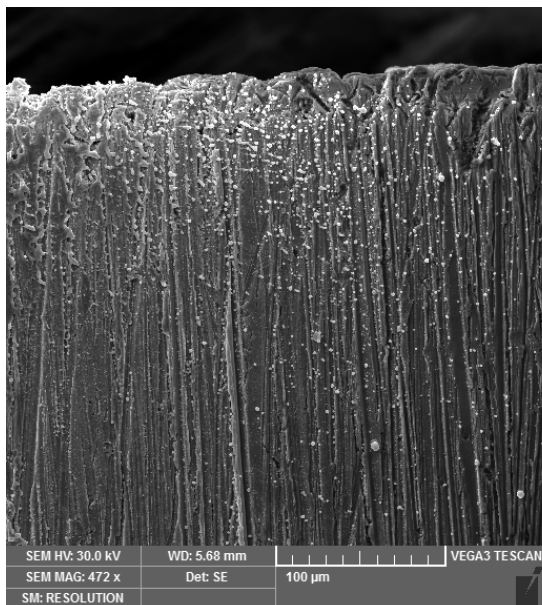


Obr. 28 Deponovaný povrch germanium/uhlík při tlaku 1 Tor hexanu v těsné blízkosti kovového terčíku při laserové ablaci.



Obr. 29 Deponovaný povrch germanium/uhlík při tlaku 1 Tor hexanu v těsné blízkosti kovového terčíku při laserové ablaci. (detail)

Na níže uvedených dvou snímcích (obr. 30, obr. 31) vidíme depozit ve větší vzdálenosti od ohniska. Světlé části na snímku obr. 30 jsou výrazné deponované částice, ovšem při bližším prozkoumání vidíme, že povrch substrátu je téměř zcela pokryt depozitem o různé velikosti. Tyto částice depozitu mají převážně sférický charakter. Velikosti deponovaných částic jsou od stovek nanometrů až po jednotky mikrometrů.



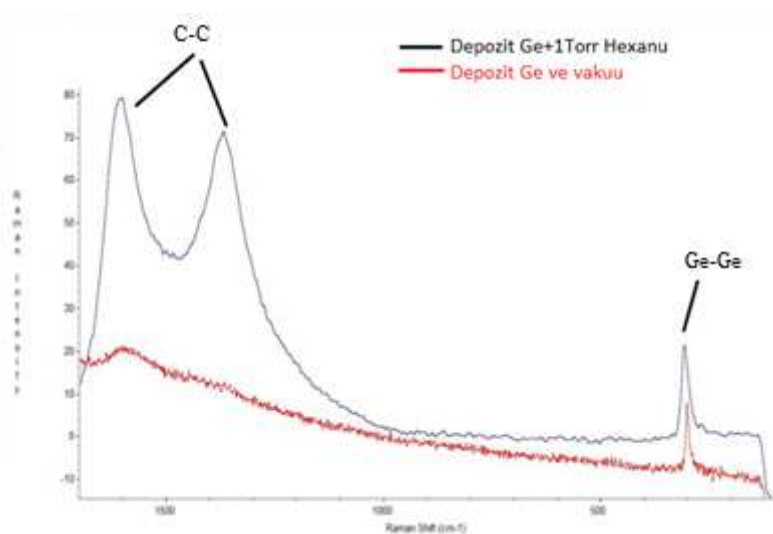
Obr. 30 Deponovaný povrch germanium/uhlík při tlaku 1 Torr hexanu

Obr. 31 Deponovaný povrch germanium/uhlík při tlaku 1 Torr hexanu (detail)

Pro určení chemických vazeb v našem depozitu byla použita technika zvaná Ramanova spektroskopie. Pro porovnání zde máme Ramanova spektra, která byla pořízena za různých podmínek ablace.

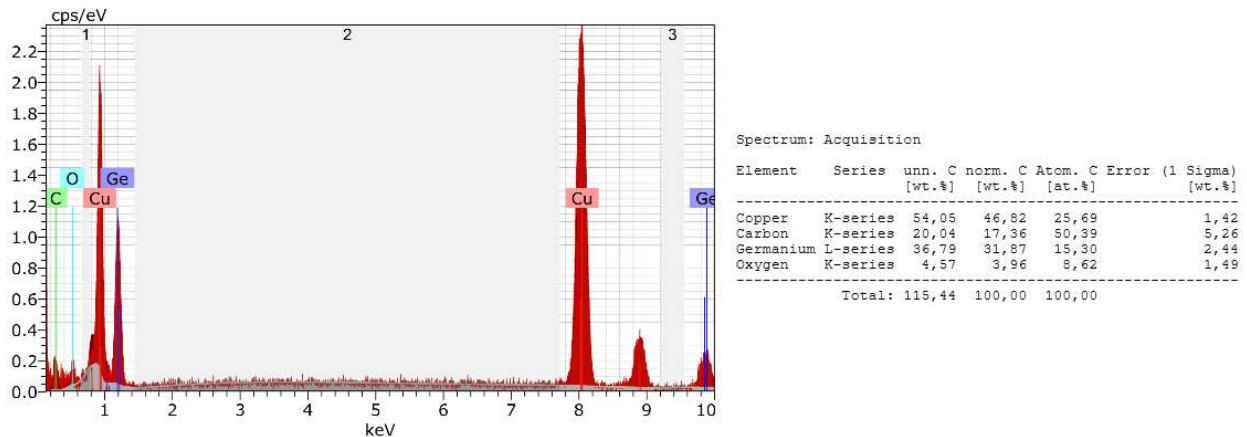
Ramanovo spektrum deponovaného filmu germania ve vakuu odhaluje pouze jeden peak, mající hodnotu $300,1 \text{ cm}^{-1}$, který charakterizuje vazbu Ge-Ge v krystalickém germaniu [31]. Tento výsledek je očekávaný, jelikož je zde přítomnost pouze čistého germania.

Ramanovo spektrum deponovaného filmu Ge+1 Torr hexanu odhaluje dva výrazné peaky v hodnotách 1569 a 1354 cm^{-1} , které odpovídají G a D peakům grafitu.[32,33] Dále je zde vidět charakteristický peak pro vazbu Ge-Ge, stejně tak, jako tomu bylo při ablaci čistého kovu ve vakuu.



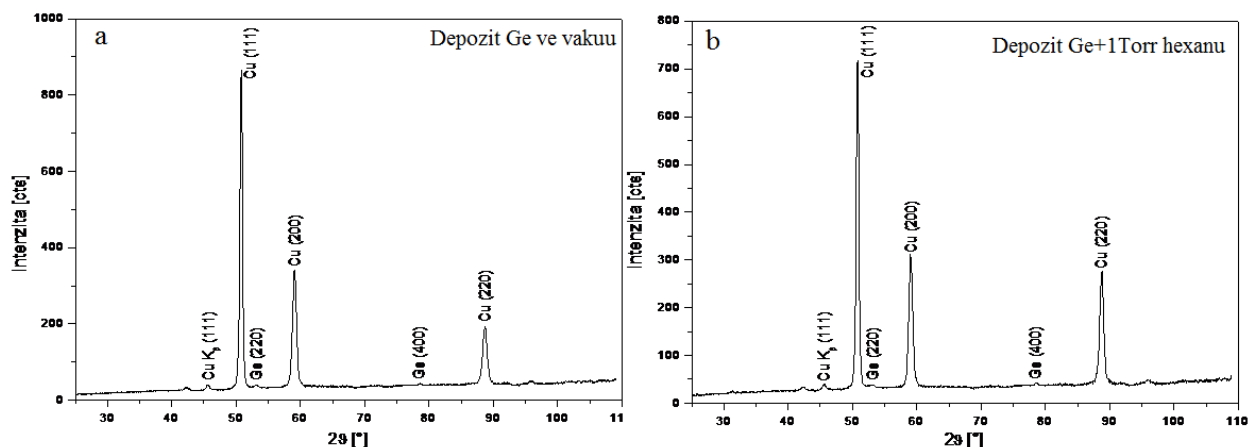
Obr. 32 Ramanova spektroskopie pro depozit samotného germania a germania +1 Torr hexanu

Pro určení chemického složení depozitu Ge+1 Torr hexanu jsme použili techniku známou jako EDX, což je Energiově disperzní spektroskopie. Výsledky této metody jasně ukazují, že v našem depozitu se vyskytuje jak uhlík, tak germanium. Z grafu (obr. 33) je také patrné, že náš vzorek obsahuje měď, což je pochopitelné z důvodu použití měděného substrátu. Zbytkové hodnoty kyslíku jsou zapříčiněny nejspíše přítomností nepatrného množství O_2 při pokusu nebo následnou oxidací depozitu. Ke grafu jsou přiloženy hodnoty naměřených prvků.



Obr. 33 EDX analýza deponovaného vzorku germania + 1Torr hexanu

Jako poslední vyhodnocovací metodu jsme zvolili rentgenovou difrakční analýzu (XRD). Pomocí této analýzy zjišťujeme, jaké prvky se ve své krystalové podobě v našem vzorku nacházejí. XRD analýza dokazuje přítomnost krystalického germania. Pro porovnání zde máme také depozit, který byl proveden ve vakuu (obr. 34a) a depozit, který byl deponován při tlaku 1 Torr hexanu (obr. 34 b). Z těchto grafů můžeme říci, že množství germania ve své krystalové podobě je téměř totožný. Na rozdíl od předešlých metod vyhodnocení zde není vidět uhlík ve své krystalové podobě.



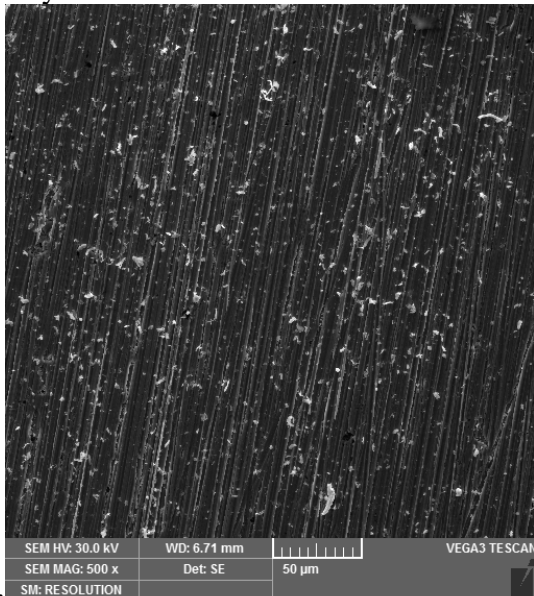
Obr. 34 Rentgenová difrakční analýza pro depozit samotného germania a germania +1 Torr hexanu

15.2. Depozit germania + 3 Torry hexanu

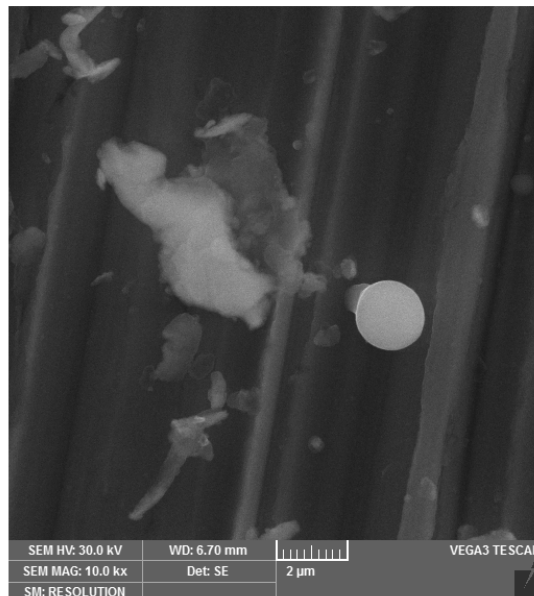
Následuje depozit Ge/C, který byl pořízen při tlaku 3 Torrů plynného prekurzoru (hexanu).

Pro studium morfologie byl použit mikroskop SEM. Z tohoto mikroskopu pochází také níže uvedené snímky.

Na dvou snímcích (obr. 35, obr 36) je zcela zřetelná změna tvaru deponovaných částic. Objevují se zde také částice mající sférický charakter, ovšem jsou zde i částice zcela odlišných tvarů.



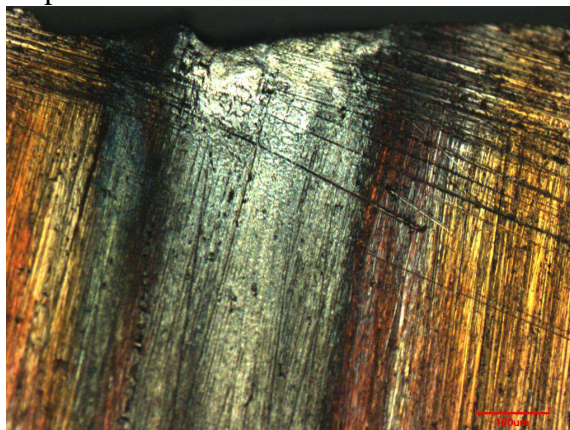
Obr. 35 Deponovaný povrch Ge/C při tlaku 3 Torrů hexanu



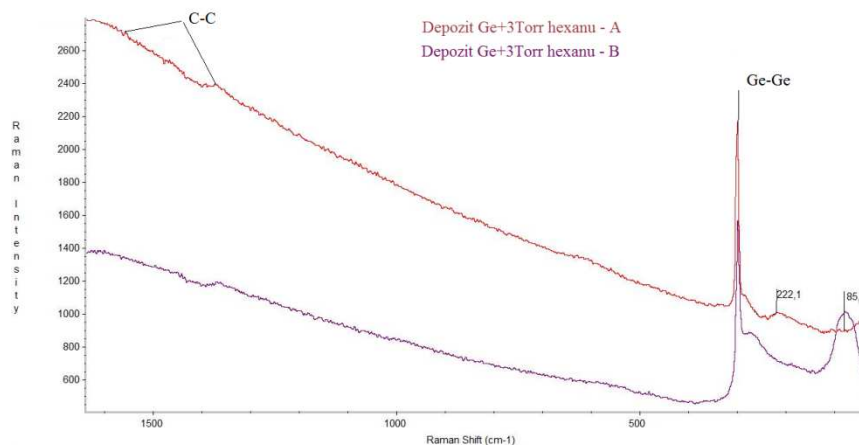
Obr. 36 Deponovaný povrch Ge/C při tlaku 3 Torrů hexanu (detail)

Na obr. 35 jsou zřejmé světlé deponované částice, musíme si ovšem uvědomit, že téměř celý povrch substrátu je pokryt depozitem.

Pro představu jak deponovaný povrch vypadá, byla zde zařazena fotografie pořízená na optickém mikroskopu (obr. 37). Tato fotografie byla pořízena blízko kovového terčíku, který byl podroben pulzní laserové ablací.



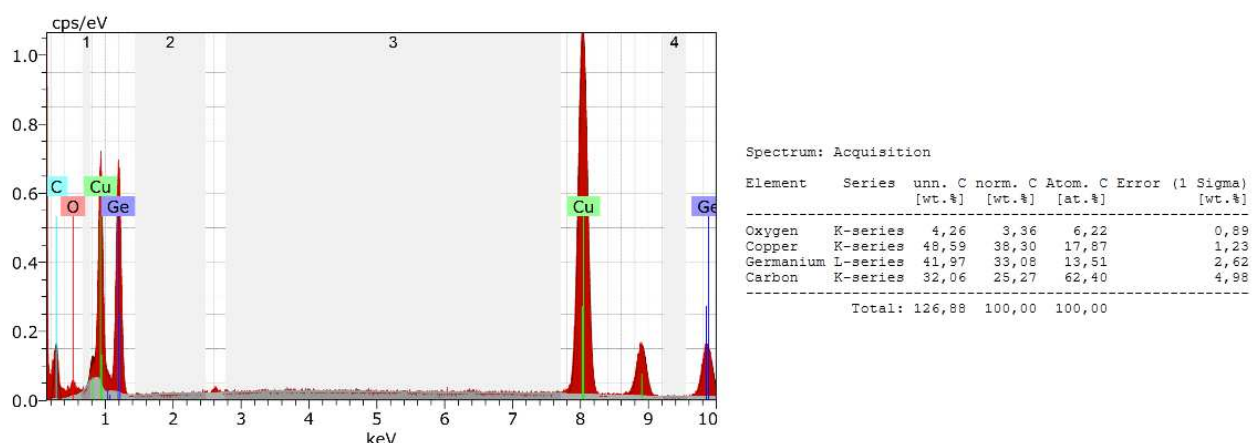
Obr. 37 Snímek optického mikroskopu povrchu depozitu Ge+3Torry hexanu



Obr. 38 Ramanova spektroskopie pro depozit Ge + 3 Torry hexanu na dvou místech vzorku

Ramanova spektroskopie pro vzorek Ge+3 Torry hexanu byla provedena na více místech. Z těchto spekter (obr. 38) můžeme vyčíst, že je zde stále výrazný peak, který charakterizuje vazbu Ge-Ge pro krystalové germanium [31]. Ovšem je zde také patrné, že specifické G a D peaky pro vazbu uhlíku jsou jen malé intenzity. Můžeme zde pozorovat nové peaky, které jsou na hodnotách $222,1$ a $85,6 \text{ cm}^{-1}$. Tyto peaky jsou charakteristické pro takzvané transverzální akustické (TA) a longitudální akustické (LA) módy Ge fononových vibrací, což odpovídá germaniu ve své amorfní podobě. [34].

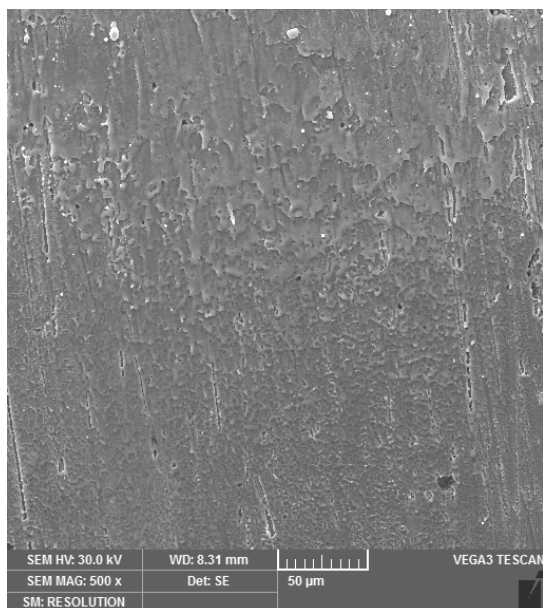
Chemické složení deponovaného filmu Ge+3Torry hexanu bylo provedeno na elektronovém mikroskopu SEM, pomocí přídatného zařízení EDX. Z tohoto měření (obr. 39) můžeme pozorovat, že vzorek obsahuje všechny prvky, které bychom očekávali. Tedy jak germanium a uhlík, ale také měď zastoupenou v substrátu. Znovu je zde patrný zbytkový kyslík. Zde velikost vrcholů charakterizuje množství daného prvku v námi deponovaném filmu.



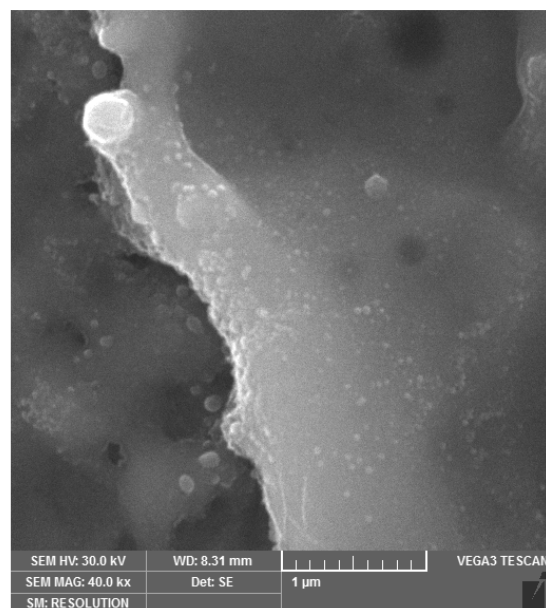
Obr. 39 EDX analýza deponovaného vzorku germania + 3 Torry hexanu

15.3. Depozit germania + 5 Torrů hexanu

Jako poslední depozit obsahující germanium zde máme tyto snímky pořízeny taktéž mikroskopu SEM. Tento depozit Ge/C byl vytvořen za přítomnosti 5 Torrů hexanu, tedy nejvyššího tlaku daného prekurzoru při našem experimentu. První dva snímky (obr. 40, obr. 41) jsou pořízeny z místa substrátu, který byl velice blízko kovového terčíku, jenž podstoupil pulzní laserovou ablací. Na snímku obr. 40 je vidět souvislá vrstva depozitu, která jakoby tekla. Což může být způsobeno tepelným účinkem laserových pulzů, které dopadaly velice blízko této části substrátu. Vidíme zde také tři výrazné depozity kruhového tvaru. Jeden z těchto kruhových depozitů byl zvětšen na snímku obr. 41. Z tohoto detailního snímku můžeme pozorovat, jak souvislá vrstva tenkého filmu je ještě poseta malými kapkami depozitu majícími převážně kruhový charakter.

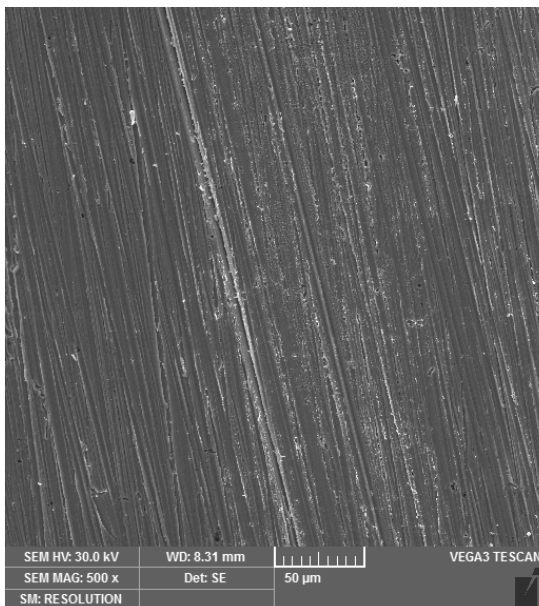


Obr. 40 Deponovaný povrch Ge/C při tlaku 5 Torrů hexanu v těsné blízkosti kovového terčíku při laserové ablací.

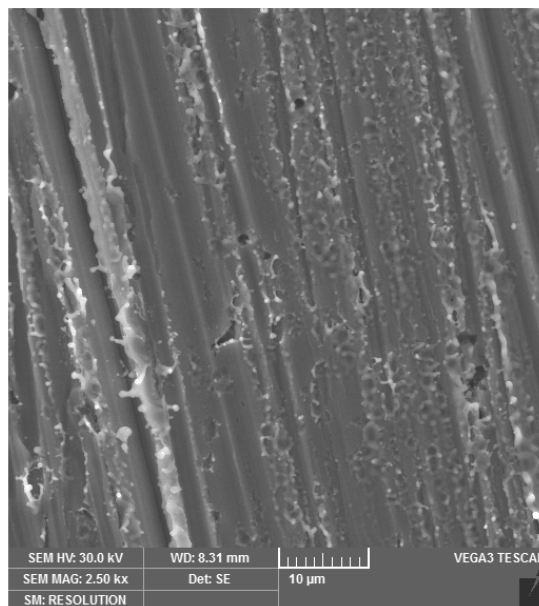


Obr. 41 Deponovaný povrch Ge/C při tlaku 5 Torrů hexanu v těsné blízkosti terčíku při laserové ablací.(detail)

Dva uvedené snímky (obr. 42, obr. 43) z mikroskopu SEM zachycují depozit vzdálený od ohniska. Z těchto snímků můžeme konstatovat, že se jedná o souvislou vrstvu tenkého filmu depozitu Ge/C. Tvar depozitu je zcela odlišný od depozitu samotného germania či germania při tlaku prekurzoru 1 Torr. Jedná se o celistvý depozit s prvky rozstříku pokrytý sférickými částicemi.



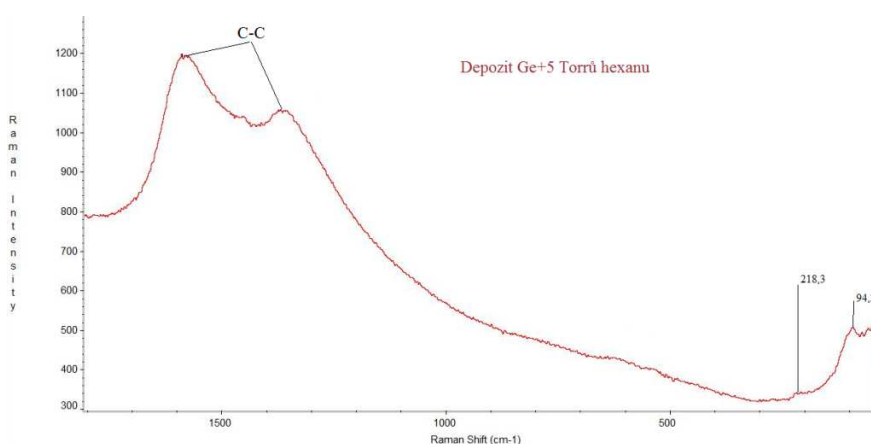
Obr. 42 Deponovaný povrch Ge/C při tlaku 5 Torrů hexanu



Obr. 43 Deponovaný povrch Ge/C při tlaku 5 Torrů hexanu (detail)

Ramanovo spektrum deponovaného filmu Ge/C, který byl vytvořen při tlaku prekurzoru 5 Torrů, nám odhaluje důležitý objev. Při tomto tlaku hexanu už zde není pozorovaný peak kolem 300 cm^{-1} , který charakterizuje vazbu krystalického germania[31]. Můžeme zde pozorovat znovu peaky, které jsou na hodnotách $222,1$ a $85,6\text{ cm}^{-1}$. Tyto peaky jsou charakteristické pro TA a LA módy Ge fononových vibrací, což odpovídá germaniu ve své amorfní podobě. [34]. Můžeme říci, že se zvyšujícím tlakem prekurzoru se mění germanium z krystalické fáze na amorfní fázi.

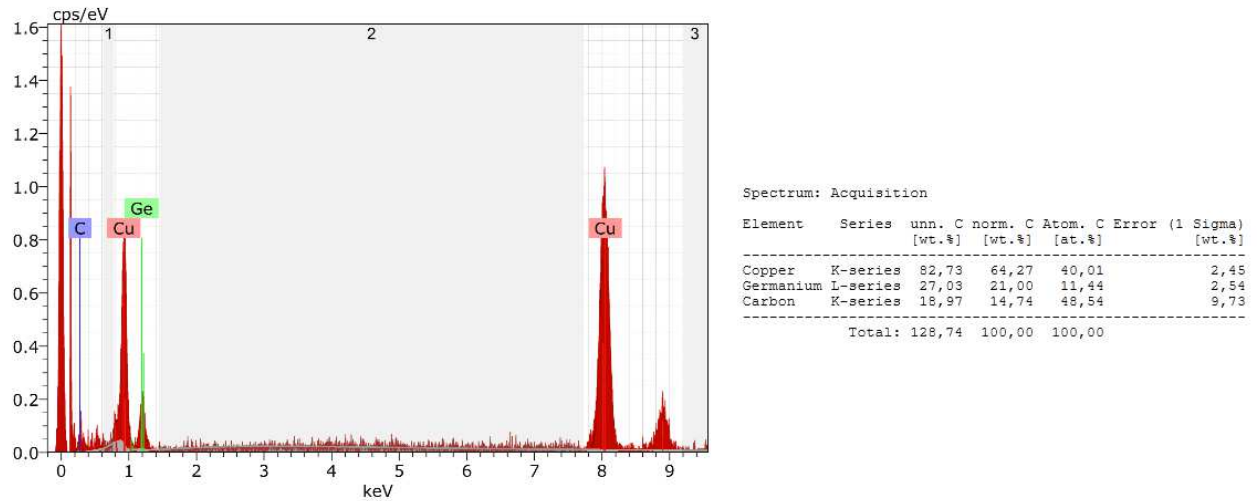
Naopak jsou velice dobře vidět peaky na hodnotách 1569 a 1354 cm^{-1} , které odpovídají G a D peakům grafitu.[32,33]



Obr. 44 Ramanova spektroskopie pro depozit Ge+5 Torrů hexanu

Pro určení chemického složení tenkého filmu, který byl nanesen za tlaku 5 Torrů hexanu a jako kovový terčik bylo použito germanium, jsme použili znovu techniku známou jako EDX.

Na obr. 45 můžeme vidět EDX analýzu vzorku germania + 5 Torrů hexanu.



Obr. 45 EDX analýza deponovaného vzorku germania + 5Torrů hexanu

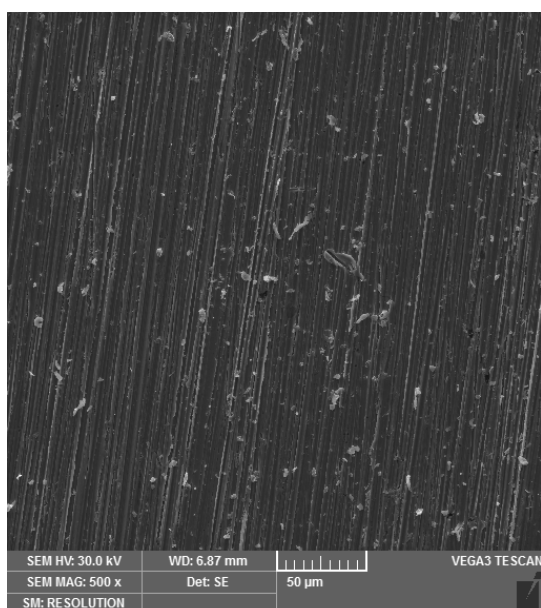
Měření nám odhaluje, že tenký film obsahuje jako vždy germanium a uhlík. Peak přiřazené mědi odpovídají, jak již bylo zmíněno, substrátu. Při tomto měření, již zde není zaznamenaný zbytkový kyslík, což může být zapříčiněno větším tlakem prekurzoru.

16. Depozice teluru s přítomností plynného prekurzoru (hexanu)

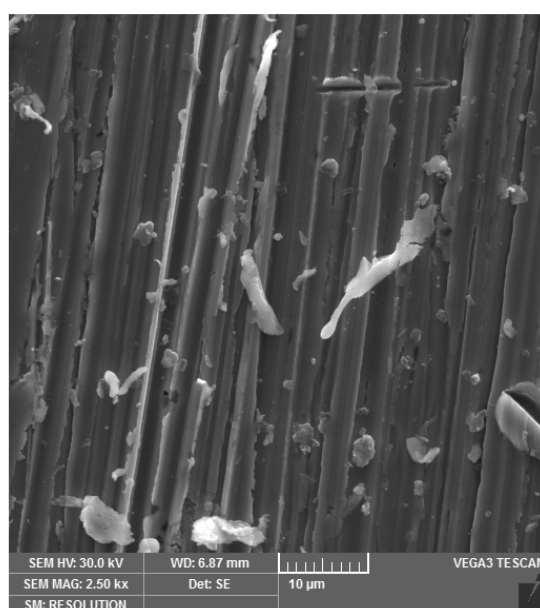
16.1. Depozit teluru + 1 Torr hexanu

Nyní už se přesouváme k druhé části této práce. Pulzní laserové depozice teluru za přítomnosti plynného uhlovodíku, který byl jako u všech experimentů hexan.

Snímky (obr. 46,47,48,49) z mikroskopu SEM byly pořízeny za tlaku prekurzoru 1 Torr. První dva snímky (obr. 46, obr. 47) charakterizují morfologii depozitu. Na těchto snímcích je zřetelné, že povrch substrátu je zcela pokryt depozitem, který má různé tvary a velikost. Tvar deponovaných částic vůbec neodpovídá tvaru částic samotného teluru, které byly dosti podobné a opakující se. Zde je depozit nanesen v určitých páscech odpovídajících mechanické přípravě substrátu, který byl broušen v jednom směru. Snímky obr. 46 a obr. 47 ukazují nepravidelný tvar deponovaných částic.

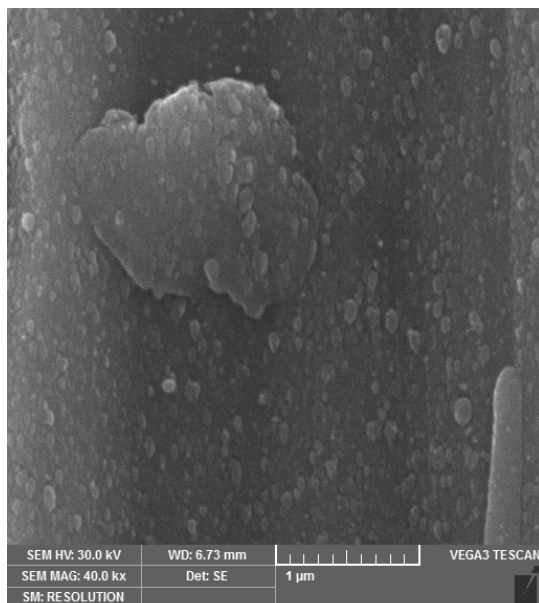


Obr. 46 Deponovaný povrch telur/uhlík při tlaku 1 Tor hexanu

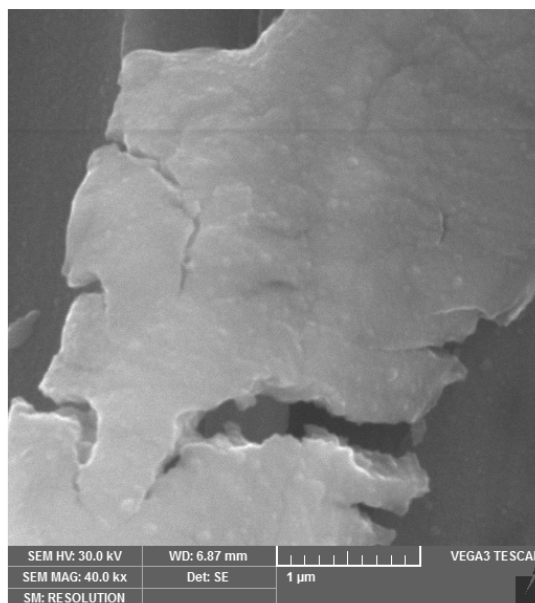


Obr. 47 Deponovaný povrch telur/uhlík při tlaku 1 Tor hexanu (detail)

Na dalších dvou snímcích (obr. 48, obr. 49) máme detail deponované vrstvy. Zde vidíme velikost deponovaných částic, na snímcích je vždy zachycena jedna velká deponovaná částice a množství malých částic. Tyto malé deponované částice mají i velikost menší než jeden mikrometr, což můžeme brát jako potvrzení, že se jedná o nanokompozit, jelikož tato částice obsahuje současně uhlík i telur. Na snímku obr.49 vidíme, že velký depozit je pokryt malými kruhovými částicemi.



Obr. 48 Detail deponovaného povrch Te/C
při tlaku 1 Tor hexanu - A

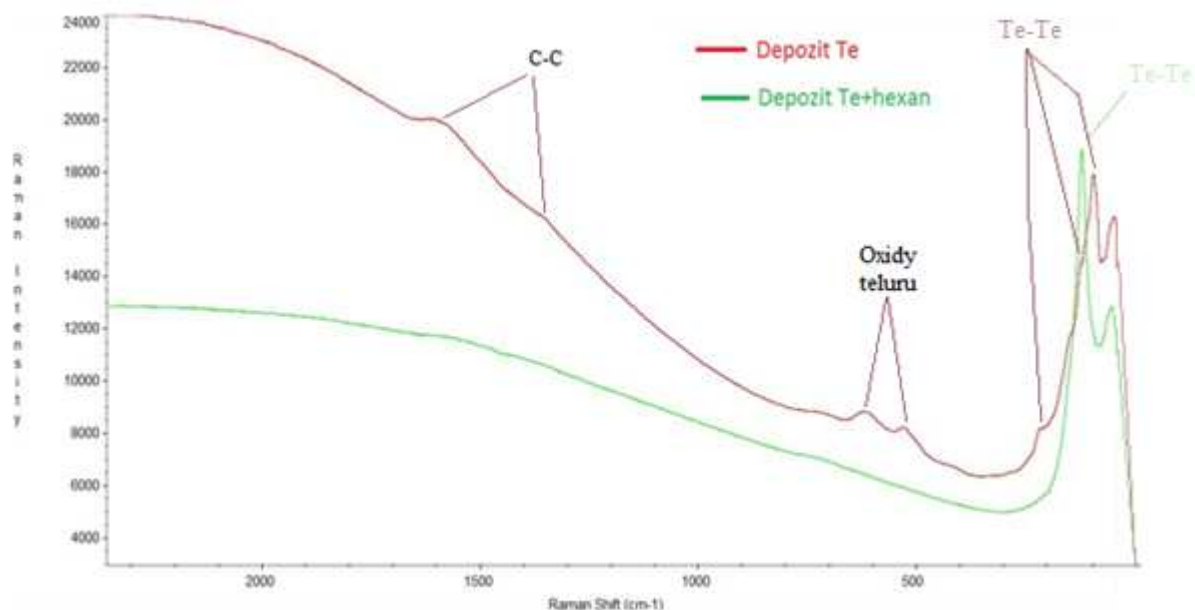


Obr. 49 Detail deponovaného povrch Te/C
při tlaku 1 Tor hexanu - B

Pro určení jaké chemické vazby se v našem depozitu nacházejí, byla použita znovu Ramanova spektroskopie. Pro porovnání zde máme Ramanova spektra, která byla pořízena za různých podmínek pulzní laserové ablace kovu (obr. 50).

Ramanovo spektrum deponovaného filmu teluru ve vakuu je velice zajímavé. Ačkoliv v reaktoru se nenacházel zdroj uhlíku, vidíme zde typické peaky pro vazbu uhlíku. Tento jev může být zapříčiněn zbytkovým uhlíkem, který zůstal v reaktoru po odčerpání prekurzoru. Při dalších měřeních byly peaky vazeb uhlíku ještě méně výrazné. Toto Ramanovo spektrum zde bylo ovšem zařazeno z důvodu ukázky, že i malé množství uhlíku se už projeví při tomto měření. Dále na tomto spektru vidíme dva peaky, které se nacházejí nad hodnotou 550 cm^{-1} . Mezi hodnotami $500\text{-}850 \text{ cm}^{-1}$ můžeme předpokládat, že se zde budou nacházet vazby Te-O. Přesněji o vazby odpovídajícím TeO_2 [35]. Proto jsme tyto peaky označili jako oxidy teluru. Potom zde máme 3 peaky na hodnotách $124, 142, 212 \text{ cm}^{-1}$, které odpovídají vazbám teluru [35].

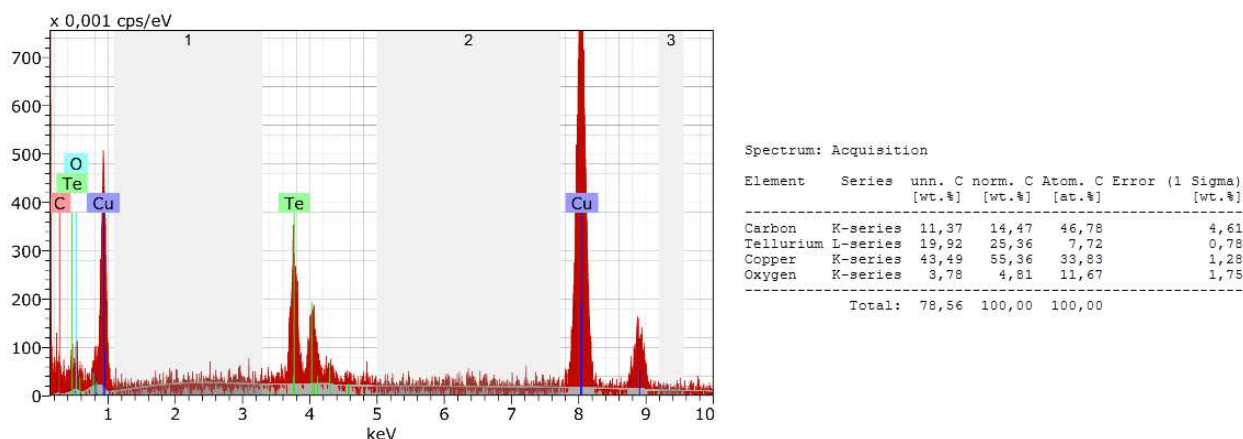
Ramanovo spektrum pro film deponovaný při tlaku prekurzoru 1 Torru má pouze jeden peak na hodnotě 142 cm^{-1} . Pro vazby teluru máme dohromady 4 hodnoty peaků [35], které se ovšem nemusí vždy objevit při Ramanově analýze. Na tomto spektru si také můžeme povšimnout, že peaky pro grafit jsou velice malé intenzity, proto zde nebyli označeny.



Obr. 50 Ramanova spektroskopie pro depozit samotného teluru a teluru +1 Torr hexanu

Pro určení chemického složení tenké vrstvy Te/C, která vznikla laserovou ablací při tlaku prekuzoru 1 Torr, jsme použili metodu EDX.

Na obr. 51 můžeme vidět EDX analýzu vzorku teluru + 1 Torr hexanu. Hodnoty při tomto měření nám udávají, jaké množství chemických prvků se v naší analyzované povrchu nachází. V tenkém povrchu se nacházejí prvky teluru a uhlíku, které zde očekáváme, a navíc je zde zastoupeno malé množství kyslíku. Tento kyslík se může vázat s telurem a tím nám můžou v deponované vrstvě vznikat oxidy teluru. Jako vždy zde máme zastoupenou měď, která odpovídá substrátu.

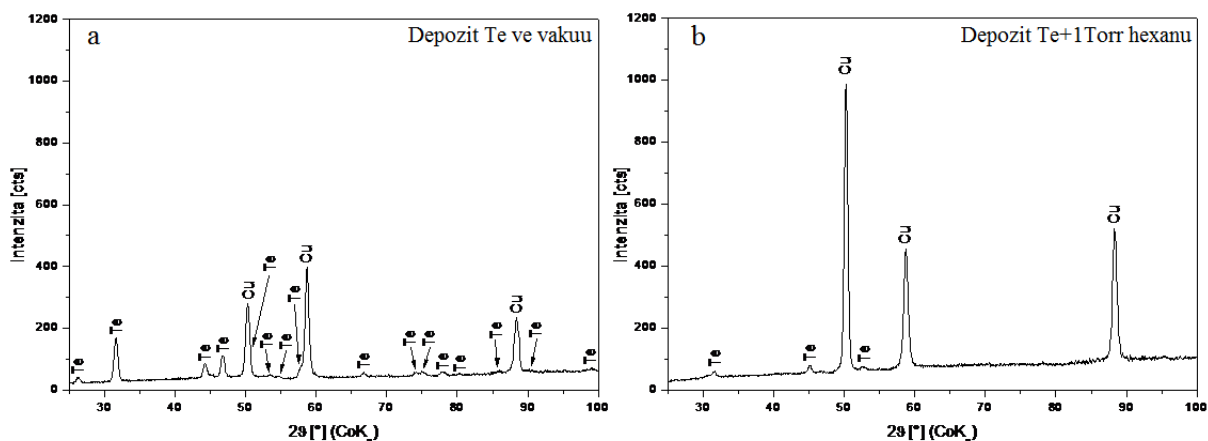


Obr. 51 EDX analýza deponovaného vzorku teluru + 1 Torr hexanu

Také nyní byla použita ještě jedna vyhodnocovací metoda zvaná XRD. Při této metodě je ke vzniklým peakům přiřazován prvek, který se vyskytuje ve své krystalové podobě. K porovnání máme dva vzorky, které vznikly za různých podmínek depozice.

Pro difraktogram obr. 52a, který je pro deposit vzniklý ve vakuu, můžeme říci, že je zde zastoupen telur ve své krystalické podobě. Telur je zde zastoupen vcelku hojně což odpovídá Ramanovo spektroskopii. Na difraktogramu nevidíme uhlík ve své krystalické podobě, což odpovídá také Ramanovo spektroskopii, kde je uhlík vidět jen velice málo. Uhlík je nejspíše zastoupen v depositu v amorfní podobě.

Naopak na obr. 52b máme změřený deposit, který vznikl za přítomnosti 1Torr hexanu. Na tomto difraktogramu zřetelně vidíme úbytek krystalického teluru. Tento jev odpovídá výsledkům Ramanovy spektroskopie, kde je také zmenšený počet peaků odpovídajícím teluru. XRD nepotvrzuje přítomnost uhlíku ve své krystalické podobě.

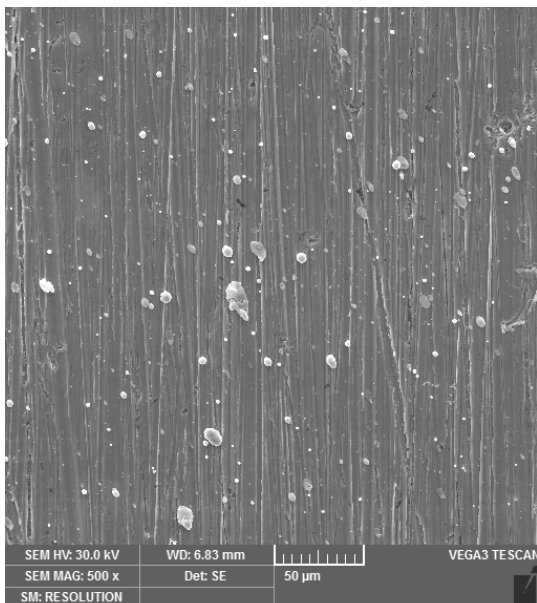


Obr. 52 Rentgenová difrakční analýza pro deposit samotného teluru a teluru +1 Torr hexanu

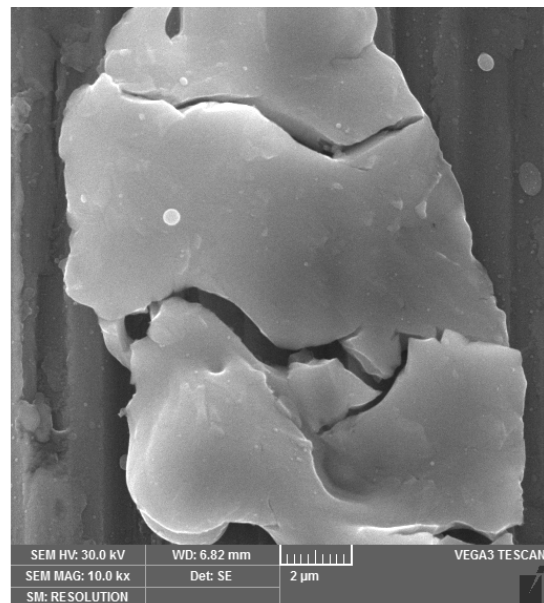
16.2. Depozit teluru + 3 Torrů hexanu

Jako vždy zde máme prvně ukázané snímky depozitu Te/C pořízené na elektronovém mikroskopu SEM. Na těchto snímcích si projdeme morfologii tohoto tenkého filmu, který byl deponován za tlaku prekurzoru 3 Torrů.

Na snímku obr. 53 máme větší povrch depozitu, který zcela pokrývá měděný substrát. Tato vrstva je navíc zcela jasně poseta většími deponovanými částicemi různých tvarů a rozměrů. Tvary těchto částic jsou jak sférické tak i tvarů nepravidelných. Snímek obr. 54 zachytil jednu z větších deponovaných částic, která vypadá jako by popraskala. Příčiny takového tvaru jsou nám zatím neznámé. Na tomto detailu depozitu však vidíme, jak je pokryt ještě dalšími menšími částicemi.

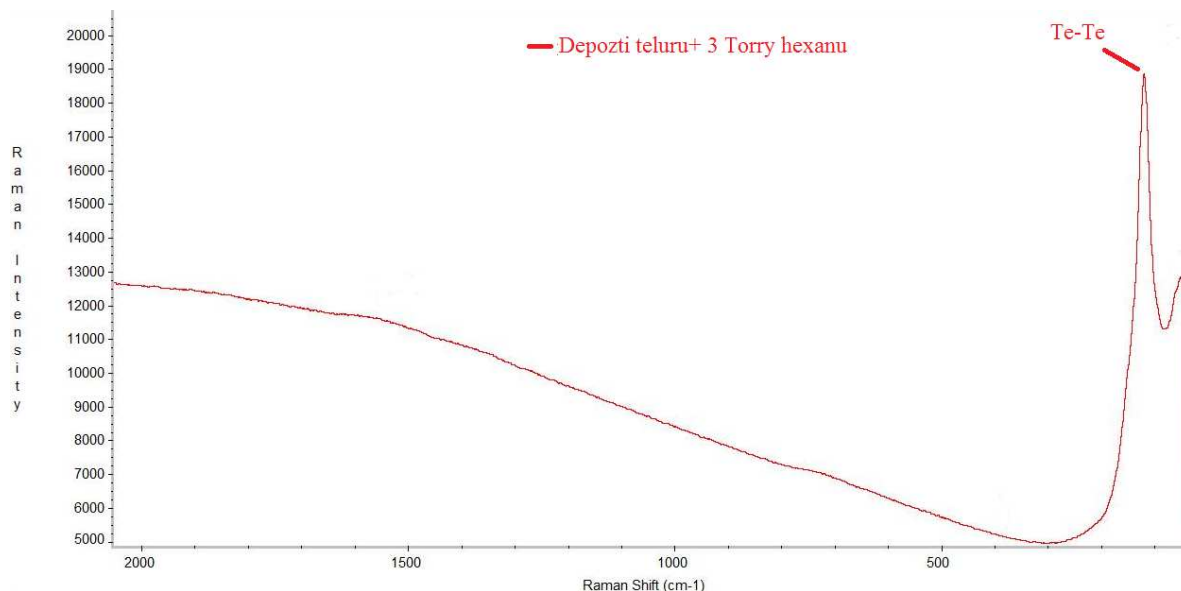


Obr. 53 Deponovaný povrch telur/uhlík
při tlaku 3 Torrů hexanu



Obr. 54 Deponovaný povrch telur/uhlík
při tlaku 3 Torrů hexanu (detail)

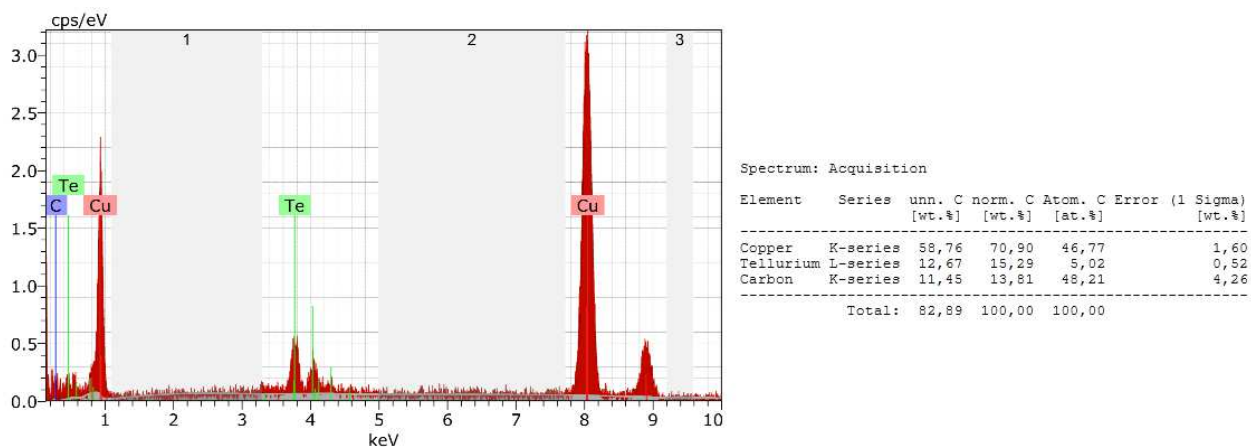
Ramanova spektroskopie pro určení chemických vazeb nám odhalila jeden výrazný peak 140 cm^{-1} , který jsme přiřadily k vazbě Te-Te v krystalové podobě[35]. Na tomto spektru (obr. 55) nejsou výrazné peaky uhlíku, jelikož tyto peaky jsou jen velmi malé intenzity. Stejně tak to samé platí pro peaky mezi hodnotami $500\text{--}850\text{ cm}^{-1}$, které bychom přiřadili k oxidům teluru. Při zpracování tohoto spektra nebyly označeny peaky malé intenzity.



Obr. 55 Ramanova spektroskopie pro deponovaného vzorku teluru +3 Torry hexanu

Pro určení chemického složení tenkého filmu, který byl nanesen za tlaku 3 Torrů hexanu a jako kovový terčik byl použit telur, jsme použili znovu techniku EDX.

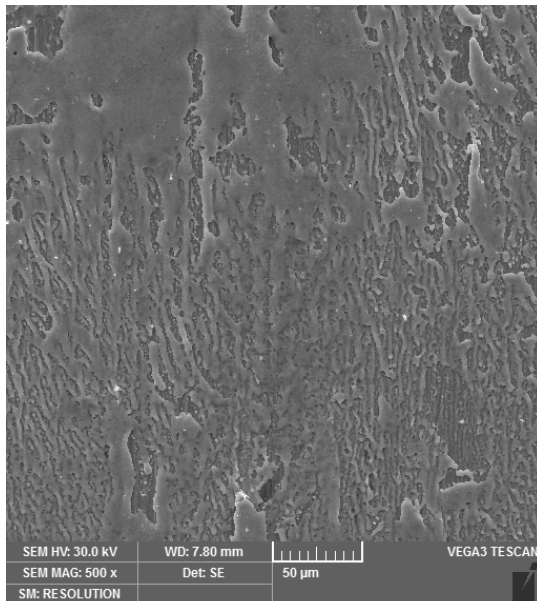
Měření nám odhaluje, že tenký film obsahuje telur a uhlík (obr. 56). Peaky přiřazené mědi odpovídají, jak již bylo zmíněno, substrátu. Při tomto měření, zde již není zaznamenaný zbytkový kyslík, což může být zapříčiněno větším tlakem prekursoru.



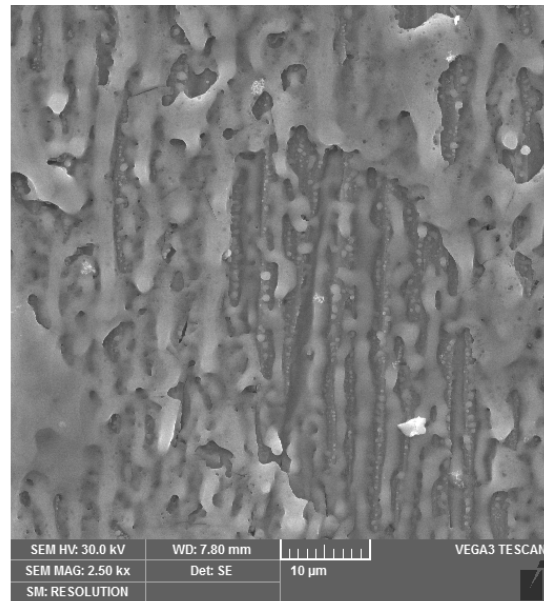
Obr. 56 EDX analýza deponovaného vzorku teluru + 3Torry hexanu

16.3. Depozit telur + 5 Torrů hexanu

Jako poslední zde máme povrch depozitu, který byl nanesen při tlaku 5 Torrů plynného prekurzoru. První dva snímky (obr. 57 a obr. 58) nám ukazují morfologii depozitu v těsné blízkosti kovového terčíku, který byl vystaven laserové ablaci. Je zde souvislá vrstva depozitu, která má známky tečení, které nejspíše bylo způsobeno tepelnými účinky laserových pulzů, které dopadaly v těsné blízkosti. Zde můžeme podotknout, že se zvýšením tlaku plynného prekurzoru docházelo k zvětšení množství deponovaného povrchu.



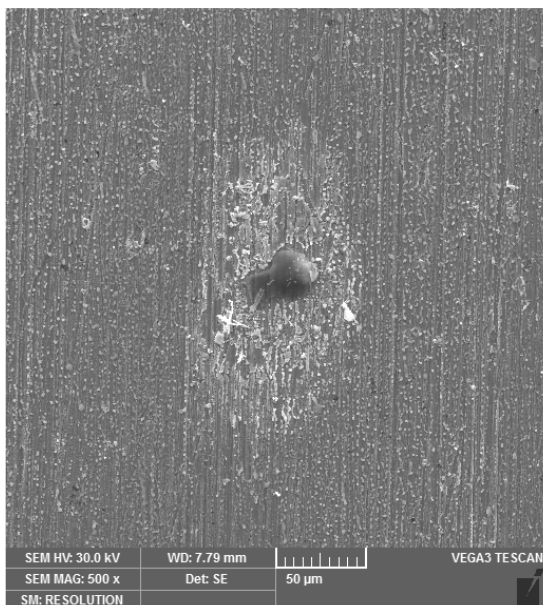
Obr. 57 Deponovaný povrch telur/uhlík při tlaku 5 Torrů hexanu v těsné blízkosti kovového terčíku při laserové ablaci.



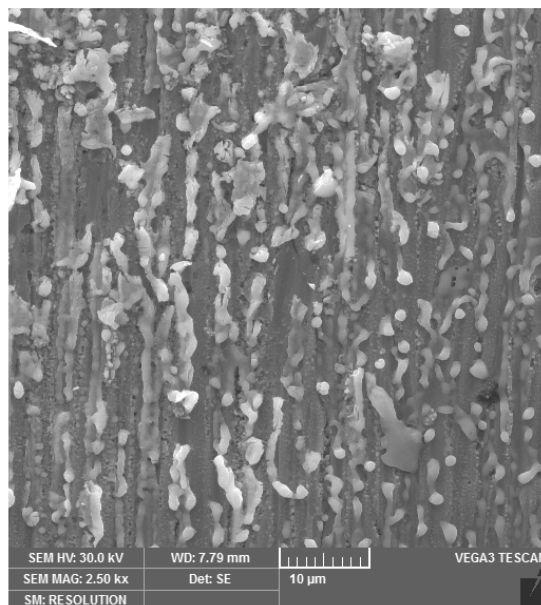
Obr. 58 Deponovaný povrch telur/uhlík při tlaku 5 Torrů hexanu v těsné blízkosti kovového terčíku při laserové ablaci.(detail)

Další snímky (obr. 59 a obr. 60) pořízené ve větší vzdálenosti nám ukazují morfologii depozitu. Na obr. 59 je zachycena nečistota, okolo které je výrazná depozice. Tato nečistota byla podle EDX analýzy kapka potu. Podle tohoto snímku můžeme tedy říci, že je velice důležité pro rovnoměrnou depozici mít substrát dokonale očištěn.

Na snímku obr. 60 máme již deponovaný povrch, který nebyl ovlivněn žádnou nečistotou. Zde je depozit zcela odlišný než kterýkoliv z předešlých pokusů. Tento jev je nejspíše způsoben zvýšením tlaku uhlovodíku.



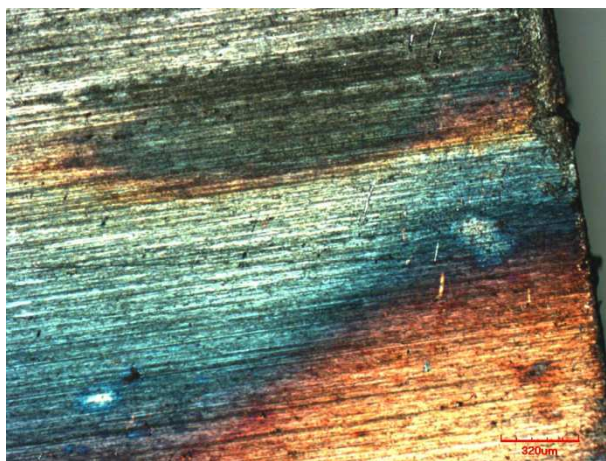
Obr. 59 Deponovaný povrch telur/uhlík
při tlaku 5 Torrů – zachycena nečistota



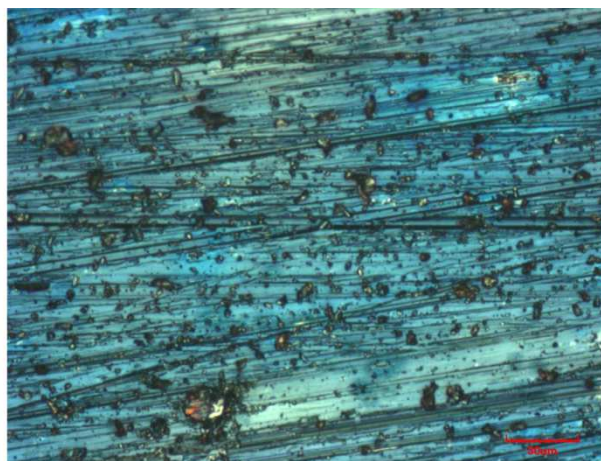
Obr. 60 Deponovaný povrch telur/uhlík
při tlaku 5 Torrů hexanu

Pro celkovou představu jak deponit vypadá, bylo zde dodáno několik fotek z optického mikroskopu. Na snímku obr. 61 vidíme v horní části oblast, která byla nejbližší kovovému terčíku. Tato oblast odpovídá stopě luminiscenční zóny mající širší vrstvu deponitu. Zbytek snímku jasně ukazuje velkou deponovanou plochu na měděném substrátu.

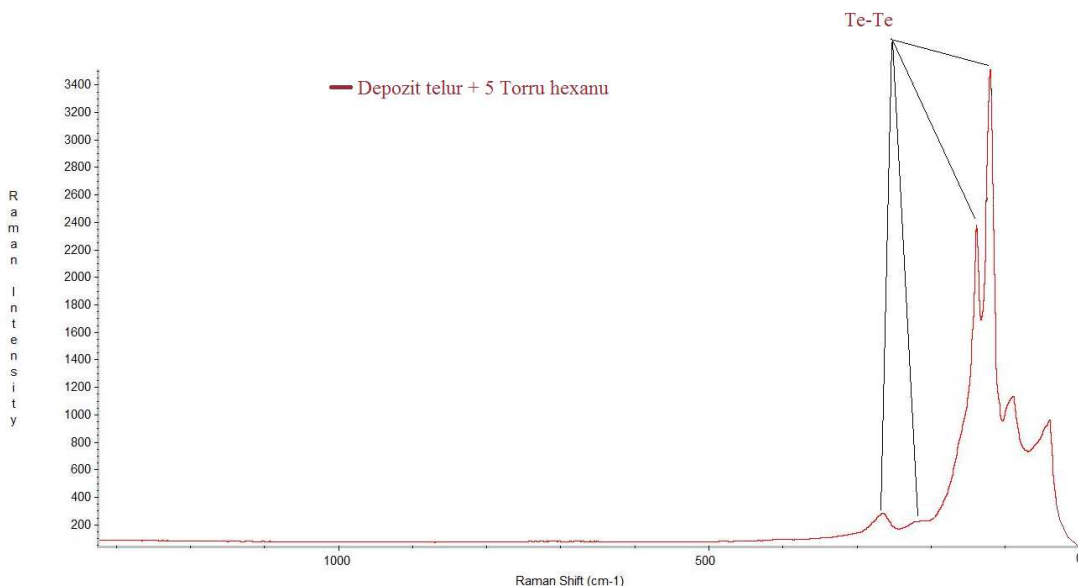
Snímek obr. 62 zachycuje deponit dále od ohniska. Zde vidíme, že měděný substrát byl zcela pokryt tenkým filmem Te/C a současně výrazné velké deponované částice. Tyto částice taktéž mají charakter Te/C, což bylo potvrzeno dalšími analýzami.



Obr. 61 Snímek pořízen z optického mikrosk.
Deponovaný povrch telur/uhlík
při tlaku 5 Torrů hexanu



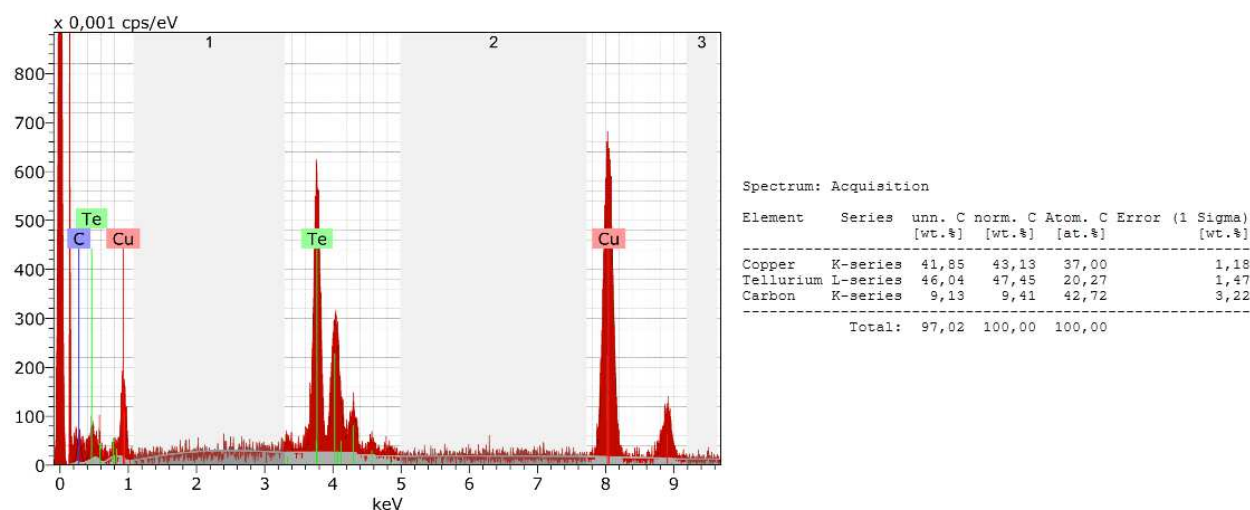
Obr. 62 Snímek pořízen z optického mikrosk.
Deponovaný povrch telur/uhlík
při tlaku 5 Torrů hexanu (detail)



Obr. 63 Ramanova spektroskopie pro depozit teluru +5 Torrů hexanu

Ramanova spektroskopie pro tenký film Te/C za podmínky 5 Torrů hexanu při laserové ablaci (obr. 64) nám odhaluje čtyři jasné peaky (121, 140, 223, 270 cm^{-1}) které jsou typické pro vazbu teluru. Hodnoty peaků téměř přesně odpovídají hodnotám v literatuře [35] (vyjma peaku na hodnotě 223 cm^{-1} , který je lehce posunut směrem k vyšším hodnotám). Na tomto spektru se již nevyskytují peaky charakteristické pro vazbu uhlíků a ani zde není vidět peaky odpovídajícím oxidům teluru. Uhlík se zde zřejmě nevyskytuje v podobě grafitu, jelikož z další analýzy vyplývá, že v depozitu se určité množství uhlíku nachází, které je možná interstiticky v krystalech teluru. Vazba Te-C není zatím známá. Je paradoxní, že čím větší tlak uhlovdíku působí při ablaci tím je vazba odpovídající pro grafit méně vidět, až se zcela vytratí.

Z EDX analýzy (obr. 64) můžeme vidět, že se v našem tenkém filmu, deponovaném při tlaku 5 Torrů hexanu, objevují prvky teluru, uhlíku a mědi.



Obr. 64 EDX analýza deponovaného vzorku teluru + 5 Torrů hexanu

17. Závěr

Při práci „Příprava nanokompozitu na bázi kov/uhlík metodou laserové ablace“ bylo dosaženo několika úspěchů. Podařilo se nám potvrdit, že pomocí laserové ablace lze deponovat samotné germanium či telur. Morfologie těchto depositů byla studována pomocí mikroskopu SEM. Během těchto pokusů se nám podařilo objevit laserově indukované povrchové periodické struktury, které se objevily na kovovém terčíku germania a depositu na vstupním okně reaktoru. Studovali jsme původ a vznik těchto neobvyklých struktur. Podařilo se nám také deponovat tenké filmy Ge/C a Te/C. Tyto tenké filmy byly dosaženy při různých podmínkách depozice. Tenké filmy Ge/C a Te/C mohou být využity například v mikroelektronických zařízeních nebo zařízeních pro optické ukládání informací. Pro optimalizaci procesu depozice jsme se zaměřili především na tlak plynného prekurzoru.

Pro potvrzení, zda se v depositu opravdu nachází námi požadované prvky, jsme použili EDX analýzu. Pro určení chemických vazeb, které se objevovaly v námi deponovaném tenkém filmu, jsme použili Ramanovu spektroskopii. Je zajímavé, že pro EDX analýzu jsme dostávali velice podobně výsledky, tak pro Ramanovu spektroskopii totéž neplatilo. Tudiž změna tlaku hexanu ovlivňovala fázové složení deponovaného filmu.

Tabulka 6 shrnuje výsledky depozice germania s přítomností plynného prekurzoru. Z této tabulky můžeme vyčíst změnu deponovaných částic vlivem změny tlaku prekurzoru. Důležitější objev však můžeme nalézt ve výsledcích Ramanovy spektroskopie. Se zvyšujícím tlakem prekurzoru se mění fázové složení germania. Deposit při nejnižším tlaku prekurzoru obsahuje pouze krystalické germanium. Při tlaku prekurzoru 3 Torrů můžeme pozorovat, že se v depositu nachází také amorfnní germanium. Pouze amorfnní germanium nalezneme v depositu, který vznikl za tlaku 5 Torrů. Podařilo se nám tedy nalézt metodu pro deponování amorfnního germania. Pro všechny podmínky experimentu můžeme v depozici nalézt uhlík v podobě grafitu.

Tabulka 6 - shrnutí výsledků depozice germania s přítomností plynného prekurzoru

Kovový terčik	germanium		
Počet pulzů	100	100	100
Fokuse paprsku na vzdálenost [mm]	312	312	312
Tlak prekurzoru (hexanu)	1 Torr	3 Torr	5 Torr
SEM (morfologie)	sférické částice	Sférické částice, nepravidelný tvar částic	Celistvý deposit s prvky rozstříku
EDX(chemické složení)	Cu, Ce, C, O	Cu, Ge, C, O	Cu, Ge, C
Ramanova spektroskopie (chemické vazby)	grafit, krystalické germanium	grafit, krystalické germanium, amorfnní germanium	grafit, amorfnní germanium

Tabulka 7 shrnuje výsledky depozice teluru s přítomností plynného prekursoru. Ze snímků z mikroskopu SEM můžeme pozorovat změnu morfologie deponovaného vzorku při tlaku 1 a 3 Torrů není příliš odlišná pro deponovaný při tlaku 5 Torrů máme deponované částice zcela odlišných tvarů. Z výsledků Ramanovy spektroskopie vidíme, že v našem deponátu se vždy nachází telur ve své krystalické podobě. Naopak nevýrazné peaky grafitu ukazují, že se v našem deponátu uhlík nachází zřejmě jen ve velmi malém množství, což potvrzuje EDX analýza. Toto množství uhlíku může být umístěno intersteticky v krystalové mřížce teluru.

Tabulka 7 - shrnutí výsledků depozice teluru s přítomností plynného prekursoru

Kovový terčik	telur		
Počet pulzů	100	100	100
Fokusace paprsku na vzdálenost [mm]	312	312	312
Tlak prekursoru (hexanu)	1 Torr	3 Torr	5 Torr
SEM (morfologie)	nepravidelný tvar částic, sférické částice	nepravidelný tvar částic, sférické částice	zcela odlišný tvar částic
EDX (chemické složení)	Cu, Te, C, O	Cu, Te, C	Te, Cu, C
Ramanova spektroskopie (chemické vazby)	Nevýrazný grafit, krystalický telur	Nevýrazný grafit, krystalický telur	krystalický telur

Můžeme však říci, že se v deponátu nacházel, jak uhlík, tak germanium popřípadě telur (viz tabulka 6 a 7). Máme tedy kompozit. Pro potvrzení zda se jednalo opravdu o nanokompozit jsme využili snímky z mikroskopu SEM v kombinaci s EDX analýzou a Ramanovou spektroskopií. Podle SEM snímků, na kterých jsou vidět deponáty o velikosti částic stovek nanometrů, můžeme předpokládat, že se jedná o deponát, kde je uhlík společně s germaniem či telurem v částicích o velikosti desítek až stovek nanometrů. Tento předpoklad by však byl jednoznačně potvrzen, pokud bychom použili techniku zvanou HRTEM. Tento přístroj bohužel ještě nebyl v provozu.

Další směr výzkumu by se především zaměřil na depozici kov/uhlík metodou laserové ablace při vyšším tlaku prekursoru. Dále bychom také využili další vyhodnocovací metody jako je již zmíněný HRTEM, metoda FTIR spektroskopie a také více poznatků z metody rentgenové difrakční analýzy.

Reference

- [1] delta.fme.vutbr.cz/mikromechanika/kompozityA4.pdf, 24.4.2012
- [2] <http://ime.fme.vutbr.cz/Files/Vyuka/BUM/11-BUM..ppt#456,11>, *Matrice kompozitů*, 24.4.2012
- [3] <http://www.kompozity.info/index.php?pr=15>, 24.4.2012
- [4] Eva Košťáková, *Kompozitní nanomateriály, Kompozity vyztužené nanovláčnými Materiály*, 2011
- [5] Dr. Hussain M. Masoudi, *Laser Gas-Phase Deposition of Unique Ge/C and Te/C Nanocomposites*, 19.9. 2011
- [6] G. Parthasarathy, W. B. Holzapfel, *High-pressure structural phase transitions in tellurium*, 1988
- [7] P Liu, Y. L. Cao, X. Y. Chen, and G. W. Yang, *Trapping High-Pressure Nanophase of Ge upon Laser Ablation in Liquid*, 2008
- [8] Duchek Petr, Šmídová Hana, : *Chemie*, Západočeská univerzita v Plzni 2007
- [9] http://vega.fffi.cvut.cz/docs/sfbe/rtg_difrakce/7.html, 24.4.2012
- [10] P. G. Nelson, *Structure of diamid*
http://www.hull.ac.uk/chemistry/intro_inorganic/Diamond.htm, 24.4.2012
- [11] <http://isaacs.sourceforge.net/ex.html>, 24.4.2012
- [12] V.Švorčík, I. Huttel, O. Lyutakov, *Elektrické a optické vlastnosti dotovaných polymerních filmů*,
<http://www.vscht.cz/ipl/osobni/svorcik/svorcik.htm>, 24.4.2012
- [13] <http://web.vscht.cz/nadhernl/chi/nanotechnologie.html>, 24.4.2012
- [14] N. N. Greenwood - A. Earnshaw, *Chemie prvků 1. díl*, 1. vydání 1993
- [15] Cotton F.A., Wilkinson J.: *Anorganická chemie, souborné zpracování pro pokročilé*, ACADEMIA, Praha 1973
- [16] Dr. Heinrich Remy, *Anorganická chemie 1. díl*, 1. vydání 1961
- [17]] N. N. Greenwood - A. Earnshaw, *Chemie prvků 2. díl*, 1. vydání 1993
- [18] <http://msds.chem.ox.ac.uk/HE/hexane.html>, 24.4.2012
- [19] <http://www.13point7billion.org/2011/03/chemical-month-hexane.html>, 24.4.2012
- [20] Jan Šulc, *Lasery a jejich aplikace*, 2002
- [21] MAYu-tia, GONG Zhu-Qing, XU Wei-Hong, HUANG Jian, *Structural and optical properties of tellurium films obtained by chemical vapor deposition(CVD)*, 2006
- [22] Arshad Mahmood, A. Shah, F.F. Castillon, L. Cota Araiza, J. Heiras, M. Yasin Akhtar Raja, M. Khizar, *Surface analysis of GeC prepared by reactive pulsed laser deposition technice*, 2010
- [23] S. Tanaka, O. Kido, M. Kurumada, K. Kamitsuji, Y. Kimura, H. Suzuki, Y. Saito, C. Kaito; *Growth and structure of Ge clusters produced by Ge–C co-evaporation*, 2004
- [24] Tyczkowski, P. Kazimierski, E. Odrobina, *Dielectric and semiconducting Ge–C and Si–C thin films prepared by plasma deposition from organic compounds*, 1993
- [25] http://www.wikiskripta.eu/index.php/Konfokální_mikroskop, 24.4.2012
- [26] A. Jäger, V. Gärtnerová, *Elektronovým mikroskopem do nitra materiálů aneb jak vypadá jejich struktura*
<http://www.fzu.cz/popularizace/elektronovym-mikroskopem-do-nitra-materialu-aneb-jak-vypada-jejich-struktura>, 24.4.2012
- [27] http://www.museum.mineral.cz/mineraly/ucebnice/obecna_min/o_3541.php, 24.4.2012
- [28] Marcela Dendisová, Pavel Žvátora, Pavel Matějka, *RAMANOVA SPEKTROMETRIE*
<http://www.vscht.cz/anl/lach2/RAMAN.pdf>, 24.4.2012

- [29] JANDOŠ F., ŘÍMAN R., GEMPERLE A.: *Využití moderních laboratorních metod v metalografii*. SNTL Praha, 1985
- [30] Charles L. Brown, *Ultrafast laser-induced self-organized conical micro/nano surface structures and their origin*, 2010
- [31] T. Křenek, P. Bezidička, N. Murafa, J. Šubrt, J. Pola, *Laser CVD of Nanodisperse Ge-Sn Alloys Obtained by Dielectric Breakdown of SnH₄/GeH₄ Mixtures*, 2009
- [32] A. C. Ferrari, J. Robertson, *Phys. Rev. B* **2000**, 61, 1409
- [33] R. O. Dillon, J. A. Woollam, V. Katkanant, *Phys. Rev. B* **1984**, 29, 3482.
- [34] J. Vilcarromero, F.C. Marques, J. Andreu, *Bonding properties of rf-co-sputtering amorphous Ge-C films studied by X-ray photoelectron and Raman spectroscopies*, 1998
- [35] J.C. Champarnaud-Mesjard, S. Blanchandin, P. Thomas, A. Mirgorodsky, T. Merle-Me´jean*, B. Frit, *Crystal structure, Raman spectrum and lattice dynamics of a new metastable form of tellurium dioxide: γ -TeO₂*, 1999