

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA STROJNÍ

Studijní program: B 2301 Strojní inženýrství
Studijní zaměření: Materiálové inženýrství a strojní metalurgie

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Syntéza Al-Ge slitiny pomocí laserové ablace a rozkladu plynného reaktantu

Autor: **Michaela NOVÁKOVÁ**
Vedoucí práce: **Ing. Tomáš KŘENEK, Ph.D.**

Akademický rok 2013/2014

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/diplomovou práci vypracoval samostatně, s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených v seznamu, který je součástí této bakalářské/diplomové práce.

V Plzni dne:

**.....
podpis autora**

Poděkování

Chtěla bych poděkovat všem, kteří se nějakým způsobem podíleli na mé bakalářské práci. V první řadě bych chtěla poděkovat svému vedoucímu bakalářské práce Ing. Tomáši Křenkovi, Ph.D., za jeho cenné rady, užitečné připomínky, ochotu a vedení bakalářské práce.

Dále bych chtěla poděkovat Ing. Veronice Vavruňkové, Ph.D za věnovaný čas a úsilí při měření Ramanovy spektroskopie. V neposlední řadě bych chtěla poděkovat Ing. Rostislavu Medlínovi a Ing. Jarmile Savkové za věnovaný čas a při vyhodnocování morfologie metodami SEM/EDX. Nakonec bych chtěla poděkovat Ing. Tomáši Novákovi za pomoc za grafickou a jazykovou úpravu.

Obsah

Přehled použitých zkratk a symbolů.....	5
1 Úvod.....	6
2 Základní vlastnosti Al a Ge.....	7
2.1 Hliník.....	7
2.1.1 Základní vlastnosti tohoto prvku jsou:.....	8
2.2 Germanium.....	8
2.2.1 Základní vlastnosti tohoto prvku jsou:.....	9
3 Reakční plyny.....	9
3.1 Trimethylhliník.....	9
4 Slitina Al – Ge.....	10
4.1 Binární diagram.....	10
4.2 Vlastnosti slitiny Al – Ge.....	10
4.3 Současný stav přípravy.....	11
4.3.1 Příprava slitiny za vysokých tlaků.....	11
4.3.2 Mechanické legování.....	11
4.3.3 Rychlé ochlazení.....	14
5 Laser (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation).....	15
5.1 Historie laseru.....	15
5.2 Princip laseru.....	15
5.3 Typy laserů.....	16
5.3.1 Pevnolátkové lasery.....	16
5.3.2 Kapalinové lasery.....	16
5.3.3 Plynné lasery.....	17
5.3.4 Polovodičové lasery.....	17
5.3.5 Laserová ablace.....	17
6 Analytické metody.....	18
6.1 Mikroskopie.....	18
6.1.1 Historie.....	18
6.1.2 Optická mikroskopie.....	19
6.1.3 Elektronová skenovací mikroskopie (SEM).....	19
6.2 Spektroskopie.....	20
6.2.1 Energiově disperzní spektroskopie.....	20
6.2.2 Ramanova spektroskopie.....	21
7 Návrh vlastního experimentu.....	22
7.1 Vlastní cíle experimentu.....	23
8 Experimentální část.....	24
8.1 Vybavení laboratoře.....	24
8.1.1 Pevnolátkový Nd:YAG laser.....	24

Reaktor	25
8.1.2 Vakuové pumpy	25
8.2 Shrnutí výsledků	27
8.2.1 Ablace kovových terčů ve vakuu	27
8.2.2 Ablace Ge + 1 Torr TMA.....	35
8.2.3 Ablace Ge + TMA 3 torry	38
8.2.4 Ablace Ge + 10 Torrů TMA.....	43
9 Závěr	49
10 Použitá literatura	52

Přehled použitých zkratk a symbolů

TMA – Trimethylaluminuim, organometalikum

LASER – anglicky Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation,
česky Zesilování světla stimulovanou emisí záření

SEM – Elektronová skenovací mikroskopie

EDX – Energiově disperzní spektroskopie

Nd:YAG – Laser s aktivním materiálem izotropní krystal Yttrium Aluminium
Granátu deponovaný ionty neodymu

XRD – Rentgenová difrakce

Ge + TMA – germanium s organometalikem

(Ge + N TMA – N značí použitý tlak organometalika)

Wt% - Hmotnostní procenta

At% - Atomární procenta

1 Torr = 133,322368 Pa

1 nm = 10^{-9} m

1 μ m = 10^{-6} m

1 Úvod

Slitina Al – Ge se vyznačuje velice malou rozpustností, jejíž hodnota se pohybuje v rozmezí 0,5 at% až 7,2 at%. Tato slitina se řadí mezi metastabilní slitiny, které jsou za normálních podmínek nemísitelné. Mezi metastabilní slitiny patří také slitiny amorfní, popř. multifázové a nanostrukturované. Tyto slitiny obecně nacházejí využití v nanotechnologiích pro výrobu např. nanomagnetů, selektivních katalyzátorů, tenkých filmů s tvarovou pamětí, výztuží pro zpevnění kovových matic nebo v elektronice při výrobě polovodičů.

Hlavním úkolem práce je pokusit se o vytvoření Al – Ge slitiny. Experiment bude spočívat v laserové ablací kovového terčíku (z čistého Ge) za současného rozkladu zvoleného reakčního plynu (TMA) v dielektrickém průrazu.

Tato práce je rozdělena do dvou částí, teoretické a praktické. V teoretické části jsou nejdříve rozebrány použité kovy. V další kapitole je popisována slitina těchto dvou kovů a metody její přípravy. V poslední části jsou popsány použité přístroje a analytické metody.

V praktické části je nejprve popsán vlastní experiment s popisem vybavení a uspořádání laboratoře. Další již převládající část je věnována získaným výsledkům, z jednotlivých analytických metod. Tyto výsledky jsou v závěru práce shrnuty, což nám pomůže při volbě nejvhodnějších podmínek.

2 Základní vlastnosti Al a Ge

2.1 Hliník

Tento stříbřitě bílý, lesklý a velmi lehký kov (viz Obr. 2-1) byl již na počátku 19. století Al objeven Angličanem Humphrym Davym. Ten jej sice elektrochemicky vytvořil, ale nepodařilo se mu jej z reakční směsi oddělit. O několik let později roku 1825 se podařilo Dánovi H. CH. Oerstedovi izolovat kov reakcí amalgamu draslíku s chloridem hlinitým. Jelikož byl kov velmi znečištěný, amalgam draslíku byl postupně nahrazován samotným draslíkem a nakonec levnějším sodíkem. V této době byl Al velmi drahý kov, a proto byl vystavován v roce 1855 na pařížské výstavě vedle korunovačních klenot.



Obr. 2-1 Al

Roku 1886 byl Američanem Charlesem Martinem Hallem objeven základ pro dnešní výrobu Al, průmyslová elektrolýza (elektrolytický rozklad oxidu hlinitého rozpuštěného v roztaveném kryolitu). [3]

V přírodě se Al samostatně nevyskytuje. Nejčastěji ho nalezneme vázaný v různých minerálech, z nichž nejvýznamnější jsou kryolit Na_3AlF_6 , korund Al_2O_3 a bauxit, zejména jeho dvě složky boehmit $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a gibbsit $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Sloučeniny Al jsou ze 7,4% obsaženy v zemské kůře, díky čemuž je Al nejrozšířenějším kovem v zemské kůře. [1]

Al má relativně dobrou elektrickou vodivost, proto je často využíván jako vodič. Oproti mědi má však několik nevýhod. Je křehčí, a proto snadno dochází k lámání. Další negativní vlastností je zvětšování objemu při průtoku elektrického proudu a následného smrštění, při ukončení průtoku elektrického proudu. Negativní vlastností je také tvorba povrchové vrstvy nevodivého Al_2O_3 , který vzniká v důsledku reakce s kyslíkem.

Důležitou vlastností Al je jeho korozivzdornost. Ta je způsobena silnou afinitou Al ke kyslíku. Díky tomu je při výskytu Al na vzduchu vytvářena na jeho povrchu tenká vrstva Al_2O_3 o tloušťce 5 – 20 μm , která chrání materiál před korozí. Další chemickou vlastností je záporný energetický potenciál, což jej řadí mezi neušlechtilé kovy. Díky této vlastnosti lze Al použít k redukci kovů s kladnějším potenciálem z jejich roztoků.

Mezi další jeho vlastnosti patří dobrá tepelná vodivost, dobré technologické vlastnosti, mezi které se zejména řadí schopnost k tváření za tepla i za studena, dobrá obrobitelnost zejména jeho slitin s Pb, Bi nebo Sn a vynikající slévatelnost a zabíhavost zvláště u slitin s křemíkem. Shrnutí dalších důležitých vlastností nalezneme v Tab. 1.

Al vytváří celou řadu slitin. Lze je dělit podle nejrůznějších kritérií. Slitiny Al s manganem nebo hořčíkem se vyznačují nízkou pevností, dobrou svařitelností a lomovou houževnatostí. Asi nejrozšířenější kategorií jsou slitiny na bázi Al–Cu–Mg. Do této skupiny patří zejména duraly, které se vyznačují vysokou pevností po vytvrzení (mez pevností až 530 MPa). Slitiny Al – Si se používají na odlitky. Mnohdy se přidává i měď nebo hořčík. Díky těmto přísadám lze slitiny vytvrzovat. Nejdůležitější a nejběžnější slitinou je však Al_2O_3 . Tato slitina má velké možnosti využití, z nichž nejdůležitější je asi samotná výroba Al. Dále je velmi důležitý při výrobě katalyzátorů nebo stavebních hmot, hlavně cementu. [4]

Al má v dnešní době širokou škálu využití. Až 40% Al se spotřebuje při výrobě plechovek. Další využití nalézá v automobilovém průmyslu, elektrotechnice, ve stavebnictví a leteckém průmyslu. [1]

2.1.1 Základní vlastnosti tohoto prvku jsou:

Hliník	
Značka	Al
Zařazení	Kovy
Mřížka	Kubická plošně středěná
Teplota tání [°C]	660,37
Teplota varu [°C]	2519
Hustota [kg.m3]	2702
Magnetické chování	Paramagnetický
Tvrdost (podle Mohse)	2,75
Tepelná vodivost [Wm ⁻¹ k ⁻¹]	237
Elektrická vodivost [Sm ⁻¹]	37,7.106
Modul pružnosti ve smyku [GPa]	26
Modul pružnosti v tahu [GPa]	70

Tab. 1 Shrnutí vlastností Al

2.2 Germanium

Tuto šedobílou, lesklou, křehkou látku (viz Obr. 2-2) předpověděl roku 1871 ruský chemik D. I. Mendělejev a navrhl pro něj název Ekasilicium. Jeho domněnku poté roku 1886 potvrdil německý chemik Clemens Alexander Winkler objevem Ge v minerálu angyroditu.

V přírodě je možné Ge nalézt jako izomorfní náhradu zinku v uhlí nebo v některých minerálech jako je germanit $Cu_{26}Fe_4Ge_4S_{32}$, argyrodit $4 Ag_2S.GeS_2$ nebo argutit GeO_2 . [2]

Asi nejdůležitější vlastností Ge jsou polovodičové

vlastnosti. Díky tomu se hojně využívá v elektrotechnice. Na vzduchu je stálý, ale nad teplotou červeného žáru se s kyslíkem slučuje. Je snadno slévatelný s platinou, zlatem, stříbrem nebo mědí. Kyselina uhlovodíková ani zředěná kyselina sírová jej nerozpustí, naopak horká koncentrovaná kyselina sírová nebo dusičná ano. Základní vlastnosti kovu nalezneme v Tab. 2.

Praktické využití mají především dvě sloučeniny Ge. Jedna z nich je SiGe. Ta se využívá v průmyslové výrobě polovodičů na výrobu integrovaných obvodů s vysokou rychlostí přenosu signálu. [5] Další důležitou sloučeninou je GeO_2 , která dodává optickému sklu vysoký světelný lom. Ge se uplatňuje i při výrobě optických přístrojů. Jeho přítomnost příznivě ovlivňuje světelný lom a díky tomu se využívá při výrobě čoček s širokouhlým záběrem nebo v přístrojích pro noční vidění.

Ge snižuje teplotu tání zlata z 1060 °C až na 356 °C. Tato slitina se proto používá jako tzv. klenotnická pájka, jejíž další vlastností je zvětšování objemu při chladnutí. V zubním lékařství se používá slitinu Ge, zlata a mědi na velmi stálé plomby. [2]



Obr. 2-2 Ge

2.2.1 Základní vlastnosti tohoto prvku jsou:

Germanium	
Značka	Ge
Zařazení	Polokovy
Mřížka	Kubická plošně středěná
Teplota tání [°C]	937,4
Teplota varu [°C]	2830
Hustota [kg.m3]	5323
Magnetické chování	Diamagnetický
Tvrдость (podle Mohse)	6
Tepelná vodivost [$Wm^{-1}k^{-1}$]	60
Elektrická vodivost [Sm^{-1}]	2.103
Modul pružnosti ve smyku [GPa]	41
Modul pružnosti v tahu [GPa]	103

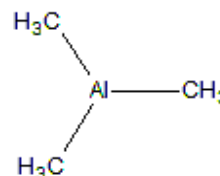
Tab. 2 Shrnutí vlastností Ge

3 Reakční plyny

Během laserové ablace jsou potřeba reakční plyny, se kterými přijde odpařený materiál do styku a bude s nimi reagovat. Pro účely tohoto experimentu byl zvolen reakčním plynem trimethylhliník.

3.1 Trimethylhliník

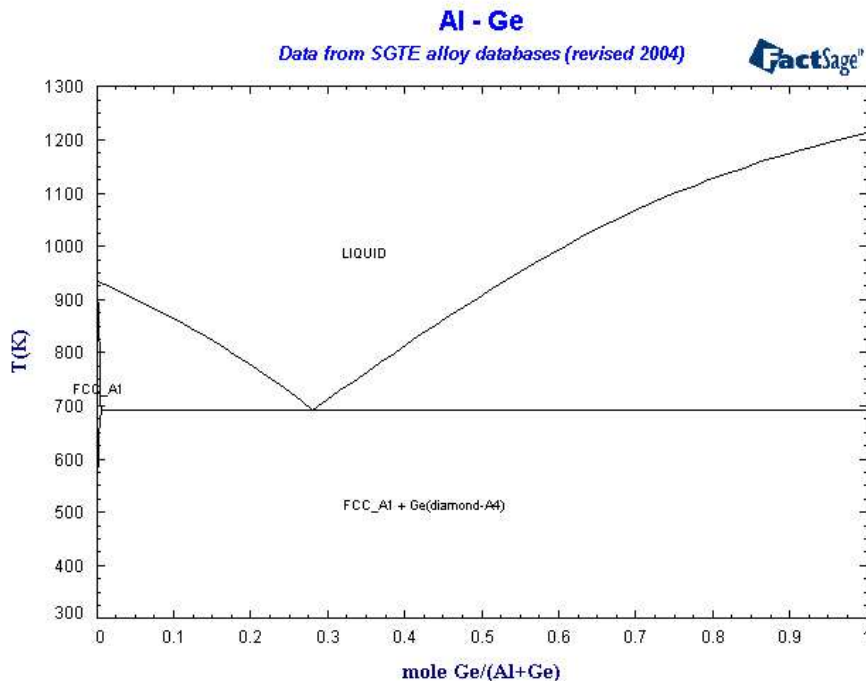
Chemický vzorec je C_3H_9Al . Strukturální vzorec viz Obr. 3-1. Jedná se o bezbarvou, samozápalnou kapalinu, která při styku se vzduchem vyvíjí bílý kouř (oxid hlinitý). TMA je silně leptavý a výbušně reaguje s vodou. Bod tání se nachází při $15\text{ }^\circ\text{C}$ a bod varu při $125\text{ }^\circ\text{C}$. Hustota je $0,3\text{ g.cm}^{-3}$. [32]



Obr. 3-1 Strukturální vzorec TMA

4 Slitina Al – Ge

4.1 Binární diagram



Obr. 4-1 Binární diagram Al - Ge

Na Obr. 4-1 je vidět binární diagram Al – Ge slitiny za normálních podmínek. Jedná se o diagram s částečnou rozpustností Ge v Al. Zatímco rozpustnost Al v Ge je zcela zanedbatelná, rozpustnost Ge v Al se pohybuje v rozmezí od 0,5 at % při teplotě 450 K (přibližně 177 °C) až do 7,2 at % při 697 K (424 °C). Jak lze z diagramu vyčíst nachází se v něm eutektický bod (bod, kde vznikají rovnou z taveniny dvě krystalické fáze v určitém poměru). Tento bod se nachází při nižší teplotě než je bod tání obou prvků, v tomto případě při 697 K (424 °C).

4.2 Vlastnosti slitiny Al – Ge

Hustota této slitiny se mění v závislosti na procentuálním množství Ge. Pohybuje se okolo $3,02 - 4,05 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, s rostoucím obsahem Ge narůstá. Podobně se chová i Youngův modul pružnosti, který vzrůstá s rostoucím množstvím Ge. Pohybuje se v rozmezí okolo 80 – 97 GPa. Modul pružnosti je závislý také na teplotě. S teplotou blížící se eutektické klesá. V oblastech, kde se nenachází primární krystaly obou složek, stoupá.

Při podrobení zkoušce ohybem se zjistilo, že velikost meze ohybu je závislá na hustotě Al dendritů. Jejich hustota roste s přibývajícím množstvím Ge. K růstu hustoty Al dendritů dochází pouze do 50 % Ge. Poté jeho pevnost opět stoupá. Slitinám s 54%, 60 % a 70 % se často říká hyper – eutektické slitiny. [6]

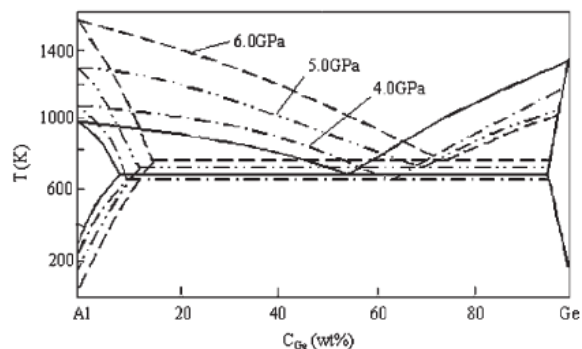
4.3 Současný stav přípravy

Existuje několik metod výroby Al – Ge. Jako jednu z nich lze považovat přípravu Al – Ge slitiny za vysokých tlaků. Mezi nepoužívanější se pak řadí mechanické legování nebo rychlé ochlazení.

4.3.1 Příprava slitiny za vysokých tlaků

Při přípravě slitiny lze brát v úvahu informaci o rostoucí rozpustnosti Ge působením tlaku. Při působení tlaku o hodnotě 7 GPa zvýšíme rozpustnost Ge na 18 % za vzniku dvou intermediálních krystalických fází. Při tlaku 9 GPa a teplotě 320 °C vzniká intermediální fáze γ s hexagonální mřížkou. Naopak se snižující se teplotou jeho rozpustnost klesá. Při 294 °C je rozpustnost v rozmezí 0,5 – 0,6 %, při 177 °C klesá k 0,2 % a při 100 °C je zcela zanedbatelná. Podobně jako Al, jehož rozpustnost je také zcela zanedbatelná.

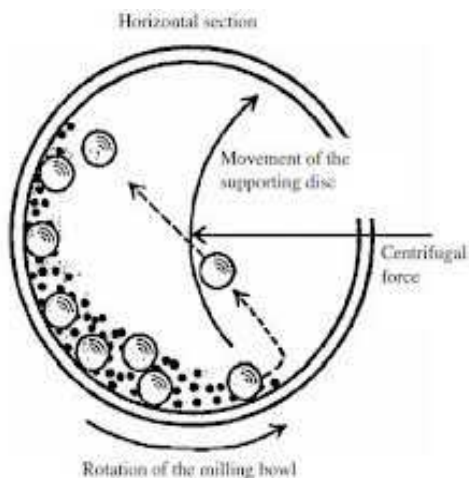
Diagram na Obr. 4-2 znázorňuje změnu rozpustnosti Ge působením tlaku. Vznikají zde dvě intermediální fáze, α (Al) a β (Ge). Rozpustnost obou prvků stoupá a eutektický bod je posouván směrem ke Ge. [6]



Obr. 4-2 Ovlivnění binárního diagramu Al - Ge působením tlaku

4.3.2 Mechanické legování

Mechanické legování lze považovat za nejčastější způsob přípravy. Původně bylo navrženo pro výrobu superslitin na bázi železa a niklu pro kosmické a letecké konstrukce, ale později se zjistilo, že se jedná o všestrannou techniku, schopnou vyrábět nanokrystalické a amorfni látky.



Obr. 4-4 Odlepení koule Corioliovým zrychlením a následné naražení do stěny

Velkou výhodou přípravy je schopnost vytvářet slitiny z nemísitelných prvků, které jsou obtížně zpracovatelné tradičními metodami. Touto

metodou získáváme metastabilní AlGe fázi s romboedrickou mřížkou.

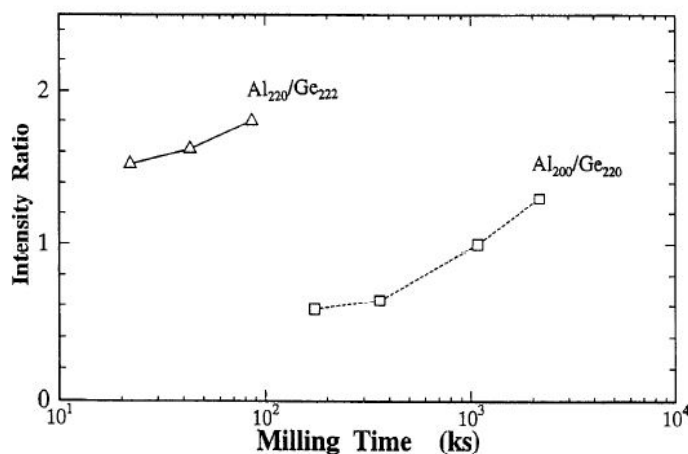
Při delší době mletí je dosaženo amorfni struktury. [8,9]

Samotná příprava Al – Ge slitiny probíhá při vysoce energetickém planetovém kulovém mletí. Tento druh mletí je možné využívat na široké spektrum materiálů. Od měkkých, přes tvrdé a křehké až po vláknité materiály. Lze ho provádět v mokré i suché formě. Je používáno například na minerály, rudy, slitiny, sklo, části půdy, rostlin, odpady



Obr. 4-3 Planetový mlýn PM 400 s romboedrickou mřížkou. schopný mechanického legování

a mnoho dalších materiálů a vzorků. Je možné jej využít všude, kde se požaduje maximální jemnost. Pro mechanické legování jsou používány planetové mlýny, které mají potřebný energetický příkon a čtyři mlecí pozice pro 2, 4 nebo 8 mlecích nádob. Ukázka planetové mlýny vhodného pro přípravu metastabilní slitiny PM 400 je na Obr. 4-3.



Obr. 4-5 Intenzita poměru částic v závislosti na čase pro slitinu $\text{Al}_{70}\text{Ge}_{30}$

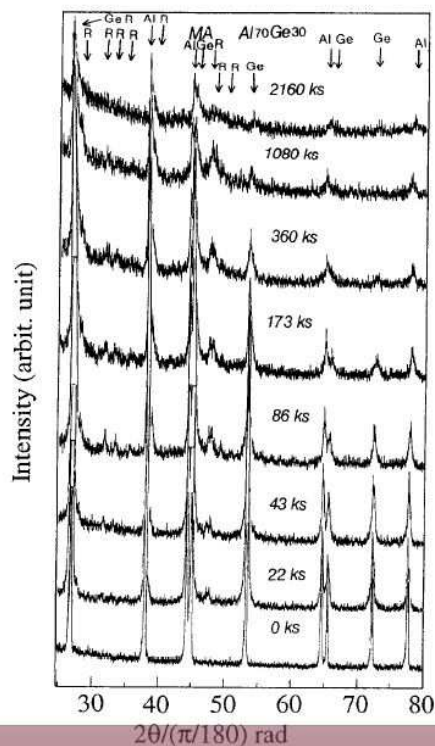
koulemi, vzorkem (přitisknutými odstředivou silou zapříčiněny také rozdílnou rychlostí mezi kouli a miskou. Při navýšení rotačního momentu vznikne corioliova síla a ta odlepí koule od stěny. Schéma tohoto děje je znázorněna na Obr. 4-4. Koule následně létají vnitřkem nádoby a naráží na mlecí vzorky a stěny. Dochází tak k velmi efektivnímu mletí vzorků uvnitř misek. Vznik slitiny je zapříčiněn opakovaným štěpením a spojováním, čímž vznikají reakce mezi pevnými částicemi počáteční směsi.

Touto metodou byly vytvořeny heterogenní směsi $\text{Al}_{70}\text{Ge}_{30}$ a $\text{Al}_{60}\text{Ge}_{40}$. Pro jejich přípravu byly použity čisté prášky kovů Al a Ge v poměru 10:1. K mletí dochází v argonové atmosféře, při rychlosti otáčení pevného disku 320 ot/min. Rychlost otáčení misek je v tomto případě 150 ot/min. Mřížka této slitiny je romboedrická s mřížkovým parametrem $a=0,7672$ nm a $\alpha=96,5^\circ$.

Další metastabilní slitina získaná mechanickým legováním je Al-2%Ge. Vzniká slinováním kovových prášků Al s rozměry částic 1-125 μm a Ge o rozměrech částic 0,5-2 μm v poměru 20:1. Bylo dokázáno, že po 300 hodinách mletí je dosaženo homogenní struktury. Často bývá doba mletí protažena až na 400 hodin.

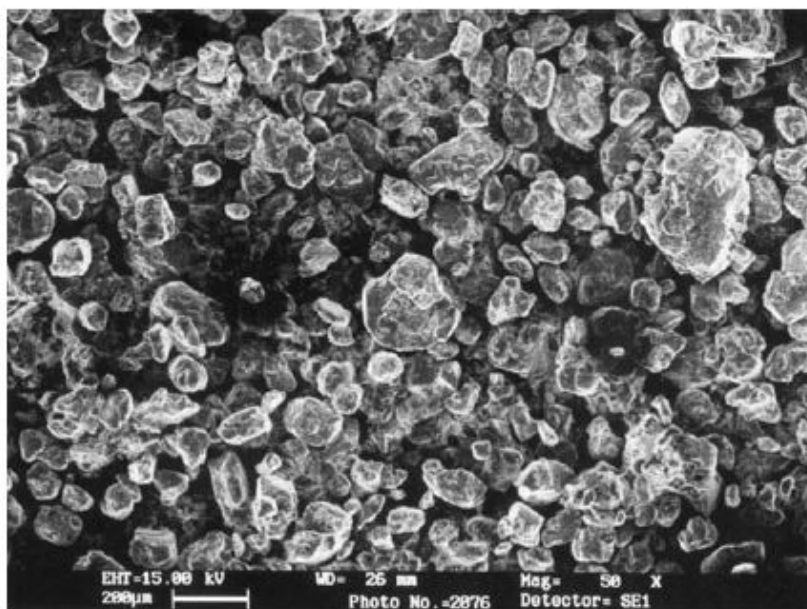
Mlecí koule jsou vyrobeny z karbidu wolframu. Nejvhodnější kombinací jsou mlecí misky ze stejného materiálu. Další vhodné materiály jsou chromová ocel, korozivzdorná ocel, sintrovaný korund nebo zirkonoxid stabilizovaný yttriem.

Prášky z Al a Ge jsou vloženy do mlecí misky. Společně s těmito prášky se do misky vkládají i mlecí koule. Koule jsou vyrobeny z karbidu wolframu. Často jsou z něj vytvořeny i mlecí misky. Pro zabránění lepení prášku na stěny misky a koule je možné přidat trochu hexanu. Misky jsou připevněny k centrálnímu disku, který po spuštění otáčí miskami kolem jejich osy. Dalším pohybem je rotace misky v protisměru kolem centrální desky. Koule uvnitř misek tím dostávají vysokou kinetickou energii. Zároveň vznikají velké smykové síly mezi na stěnu) a stěnami misek. Jsou

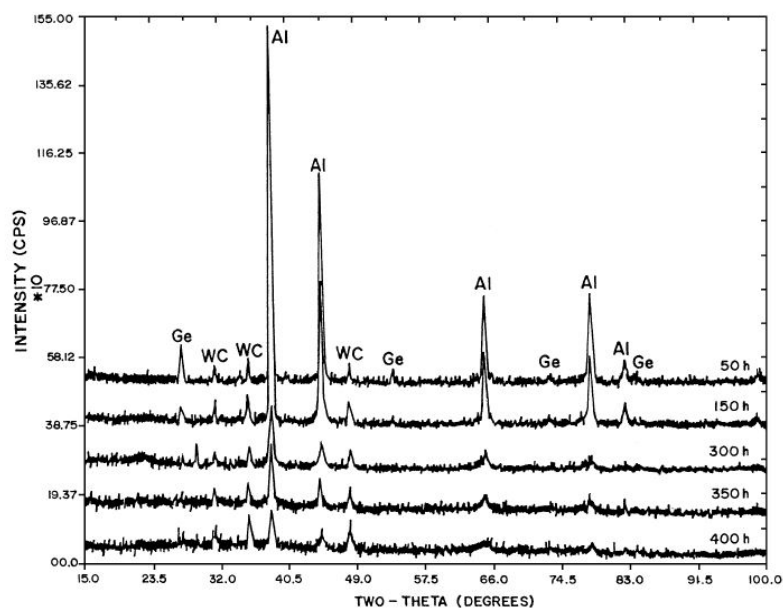


Obr. 4-6 XRD pro různé časy $\text{Al}_{70}\text{Ge}_{30}$

Planetové mletí se využívá v různých oborech, hlavně tam kde je požadován vysoký stupeň jemnosti, rychlosti a čistoty. Mezi nejčastější obory se řadí zemědělství, biologie, biotechnologie, mineralogie a metalurgie. Také tato metoda nachází široké uplatnění například při výrobě keramiky, skla, chemikálií, stavebních materiálů ale i při výrobě nových materiálů, abraziv atd. [7]



Obr. 4-7 SEM částic Al – 2%Ge slitiny po 100 hodinách mletí



Obr. 4-8 RDX částic Al – 2%Ge slitiny po 50, 150, 300, 350 a 400 hodinách

4.3.3 Rychlé ochlazení

Další metodou pro výrobu Al – Ge slitiny je metoda rychlého ochlazení. Při této metodě je roztavená slitina velmi rychle ochlazována, čímž dojde k podchlazení taveniny za teplot pod křivkou likvida. Rychlostí ochlazování vznikají metastabilní slitiny, jako jsou nanokrystalické a amorfní slitiny, nebo slitiny nekonvenčních chemických složení, které nelze vytvořit tradičními slévárenskými metodami.

Pro rychlé ochlazení se používá mnoho metod, ale všechny jsou omezeny malými objemy taveniny. Mezi nejčastější z nich patří atomizace tavenin tlakovým médiem, rovinné lití, nástřik roztaveného kovu na substrát a natavování tenkých povrchových vrstev. Atomizace taveniny tlakovým médiem je metoda tvorby prášku. Díky tomu je důležitou součástí práškové metalurgie. Tavenina při této metodě prochází mezi tryskami s tlakovým plynem a následně je rozstříkována na drobné kapičky, které velmi rychle tuhnou. Vzniklé částice jsou závislé na vlastnostech výchozí taveniny a použitém tlaku. Tato metoda je využitelná pro velké množství ocelí, lehkých slitin a slitin mědi a niklu. Výhodou této metody je vznik jemnější, stejnorodější struktury zaručující lepší mechanické vlastnosti než materiály vyrobené klasickými metodami. Za nevýhodu můžeme považovat dodatečné zpracování prášku, například slinováním nebo lisováním.

Při metodě rovinného lití jsou vytvářeny tenké pásy. Tavenina je vytvořena v trubici, která je ohřívána indukční cívkou. Trubice je proplachována během tavení inertním plynem, nejčastěji argonem, který v první fázi chrání taveninu před oxidací a ve druhé fázi pomáhá při vytlačování taveniny. Po dosažení požadované teploty je tavenina vytlačena na chladicí rotující kotouč. Na kotouč jsou kladeny vysoké nároky jak na vysokou teplotní vodivost, tak na pevnostní vlastnosti, kvůli vysoké rychlosti otáček. Ideální tepelnou vodivostí se vyznačuje měď, ovšem kvůli vysoké náchylnosti k oděru a nízké pevnosti není ideální. Proto je používán nízkolegovaný chrom – zirkoniový bronz. Tato metoda je používána hlavně na měkké magnetické materiály s amorfním charakterem.

Při nástřiku roztaveného kovu na substrát dostáváme polotvar s velmi jemnou a rovnoměrnou strukturou. Je určen k dalšímu zpracování kováním nebo extruzí. Při přidání krátkých vláken do taveniny získáme vícefázový materiál. Metoda našla své využití zejména v automobilovém průmyslu. [12]

Rychlým ochlazením lze získat slitinu Al – Ge v amorfním stavu. Při výrobě byl taven vysoce čistý Al v křemenné trubici s atmosférou dusíku. Roztavený Al byl posléze vytlačován na měděný kotouč, který se otáčel rychlostí $16 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Rychlost ochlazení slitiny při styku s kotoučem je přibližně 10^6 K/c . Touto metodou jsou vytvořeny slitiny ve formě folie o tloušťce $30 - 60 \mu\text{m}$ a šířce $5 - 10 \text{ mm}$. Složení této slitiny je v takovém případě Al – 1,6 % Ge v objemu zatímco k povrchu se množství Ge zvyšuje. Za povrchovou vrstvou se považuje vrstva do hloubky přibližně $0,06 \mu\text{m}$ a obsahuje až 3,5 % Ge. [13]

5 Laser (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation)

5.1 Historie laseru

Roku 1917 teoreticky předpověděl Albert Einstein stimulovanou emisi, což je proces, při němž je vyzáření fotonů excitovanými kvantovými systémy vyvoláno interakcí s fotony vnějšími tzv. stimulujícími, které mají energii rovnou energii některého přechodu excitované kvantové soustavy. Nově vyzářený a stimulující foton mají stejné vlastnosti. Roku 1956 byl do provozu uveden předchůdce laseru. Kvantový zesilovač využívající stimulované emise záření mikrovln nazývaný Maser. Tento zesilovač ovšem nenašel větší využití a byl již o pár let déle nahrazen prvními lasery.

První laser sestrojil roku 1960 T. H. Maiman. Ten získával emisi laserového světla z umělého rubínu. Téhož roku konstruuje Ali Javan He – Ne plynový laser. Roku 1962 je již na více místech souběžně konstruován první polovodičový laser. Od té doby se lasery začaly rychle rozšiřovat a rozrůstat. Tento nárůst trvá až do dneška, kdy jsou konstruovány lasery použitelné v oblasti nanotechnologií. [14]

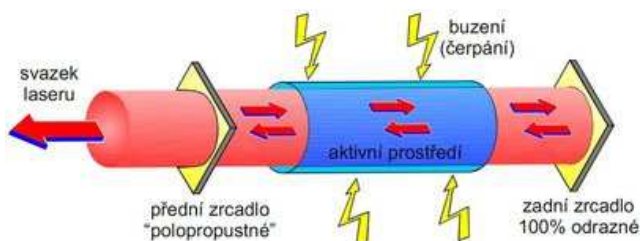
5.2 Princip laseru

I když je mnoho druhů laserů, všechny jsou sestavovány ze tří základních částí. Tyto části se nazývají laserové aktivní prostředí, zdroj energie a rezonátor.

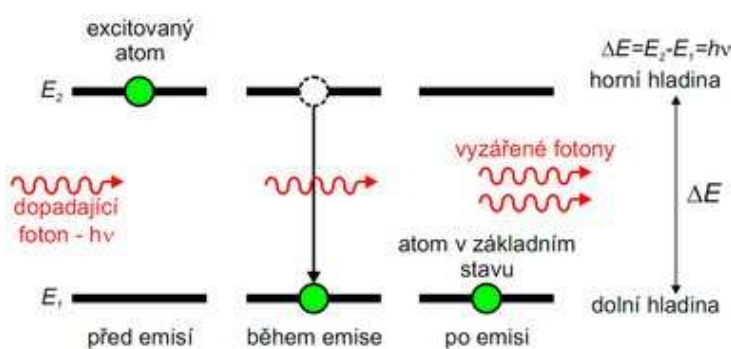
Aktivní prostředí je látka, v níž probíhá zesilování. Je několik druhů aktivního prostředí. Plynné, které je složeno z jednoho nebo více plynů, pevnolátkové tvořené krystalem, kapalné tvořené roztoky organických barviv, diodové vytvořené polovodičem typu P – N a volné elektrony.

Zdroj energie slouží k dodání potřebné energie aktivnímu prostředí pro přenos fotonů z nižších energetických hladin na vyšší. Mezi zdroje energie můžeme zařadit elektrický proud, chemickou reakci nebo výbojku.

Poslední částí je rezonátor sloužící k zesilování světla. Jedná se o dvě zrcadla na sebe rovnoběžné, uložené kolmo k ose laseru. Jedno ze zrcadel je zcela nepropustné, nejčastěji dialektické zrcadlo nebo leštěný kov, zatímco druhé je polopropustné.



Obr. 5-1 Rozložení částí laseru s naznačeným vznikem paprsku



Obr. 5-2 Schéma vyzáření fotonů

Polopropustné zrcadlo udržuje fotony uvnitř, dokud nedosáhnou potřebné energie. Postupování paprsku laserem je znázorněno na Obr. 5-1. Existují lasery, kde není rezonátor potřeba, jelikož dokážou vyvinout dostatečnou energii již při jednom průchodu aktivním prostředím. Mezi takové lasery se řadí dusíkový nebo měděný laser. [15]

V aktivním prostředí musí být obsaženy molekuly nebo prvky, které

obsahují tzv. metastabilní hladiny. Při nárazu fotonu do elektronu takového prvku vybudí elektron na vyšší energetickou hladinu a dostane se na metastabilní hladinu. Elektron uvolní foton, který je vypuštěn náhodným směrem. Na této metastabilní hladině je schopen elektron vydržet až 100 000x déle než na energetických hladinách. Tím je zajištěno, že elektron počká na další foton. Jakmile se na metastabilní hladinu naskládá více elektronů, čekají na stimulující foton potřebné energie. Jakmile k tomu dojde, elektrony sestoupí na nižší hladinu a vypustí každý jeden foton, ty se pak spojí se stimulujícím fotonem a vytvoří vlnu se silnější amplitudou. V aktivním prostředí je velké množství takovýchto fotonů, které jsou vypouštěny ve stejnou chvíli. Tyto letící fotony působí jako stimulující fotony pro ostatní elektrony a tím světlo zesiluje.

Tyto fotony se pak odrážejí od zrcadel. Zatímco fotony letící mimo osu rezonátoru vymizí, fotony letící s osou rezonátoru na sebe navazují další fotony letící stejným směrem. Tyto fotony v laseru přibývají, zatímco fotony letící špatným směrem začnou ubývat. Jakmile fotony zesílí na požadovanou úroveň, jsou propuštěny polopropustným zrcadlem a vytvoří světelný paprsek (viz Obr. 5-2). [16]

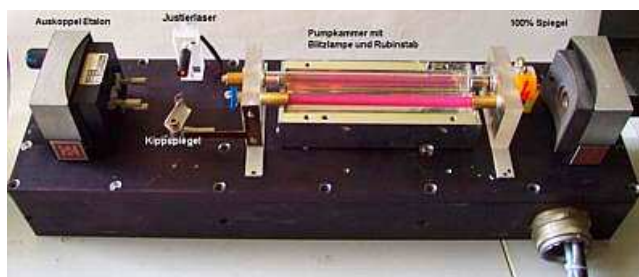
5.3 Typy laserů

Lasery se dělí podle několika kritérií. Nejčastěji se dělí podle skupenství aktivního prostředí na pevnolátkové, kapalinové, plynové, plazmatické a polovodičové.

Dále je možné je dělit podle režimu generace na kontinuální a pulzní lasery, podle čerpání energie na opticky čerpané, čerpané elektrickým výbojem, chemickou reakcí, elektronovým svazkem atd., nebo podle frekvenční oblasti na submilimetrové, infračervené, viditelné, ultrafialové a rentgenové. [18]

5.3.1 Pevnolátkové lasery

Aktivní prostředí těchto laserů je krystalické nebo amorfní, doprovázené příměsí vhodných iontů. Nejznámější aktivní prostředí je rubínový laser (viz Obr. 5-3). Prostedí tohoto laseru tvoří safír dotovaný chromem. Další možná prostředí jsou granáty, z nichž nejvýznamnější je yttritohlinitý granát $Y_3Al_5O_{12}$ s aktivními ionty neodymu. Mezi amorfní látky se řadí skla, která mají snadnější opracovatelnost než krystalické látky. Je vhodné je používat i pro větší rozměry. Jako aktivátor se nejčastěji používá neodym.



Obr. 5-3 Rubínový laser

V dnešní době patří mezi nejrozšířenější pevnolátkové lasery laser Nd:YAG. Jako aktivní prostředí je použito yttrium Aluminium $Y_3Al_5O_{12}$, které je dopováno neodymem. Vlnová délka tohoto laseru je 1064 nm a vyzařuje infračervené světlo.

Pevnolátkové lasery jsou velmi flexibilní. Výhodou těchto laserů jsou robustnost, stabilita a malé nároky na údržbu. [17,18]

5.3.2 Kapalinové lasery

Jako aktivní prostředí jsou používány roztoky organických barviv. Široké fluorescenční spektrum umožňuje spojitě přeladovat vlnovou délku záření těchto laserů. Díky

tomu jsou schopné pokrýt vlnové délky od 300nm do 1500nm. Mezi tyto lasery se řadí například rhodamonový laser, který generuje pulzní záření od zelené až po červenou oblast spektra. Jejich nevýhodou je značná toxicita a krátká životnost aktivního prostředí. [17,18]

5.3.3 Plynné lasery

U tohoto druhu laseru je aktivní prostředí tvořeno atomy, ionty a molekulami nebo jejich směsí v plynné fázi. Rozsah těchto prvků je značný, jelikož pracují jak v kontinuálním tak i v pulzním režimu. Atomy jsou nejčastěji buzeny elektrickým výbojem ve zředěném plynu, nebo příčným buzením elektrickým výbojem za vysokých tlaků. Díky homogenosti prostředí dosahují tyto lasery výborných parametrů, avšak pouze za malých výkonů. Mezi jejich výhody patří i vysoká účinnost, například u CO₂ laseru až 40 %.

Nejnámější laser tohoto druhu je helium - neonový laser, vůbec první vyrobený plynný laser. Tento laser vyzařuje buď červený nebo zelený paprsek. Dalším druhem je CO₂ laser využívaný hlavně v průmyslu a medicíně. Tento laser generuje záření o vlnové délce 10 μm. Pro světelné efekty se hojně využívá Ar laser s modrým nebo zeleným paprskem. [17,18]

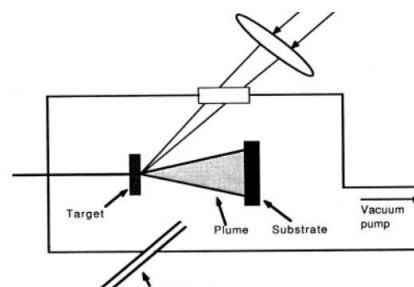
5.3.4 Polovodičové lasery

V dnešní době se jedná o nejrozšířenější lasery. Základem těchto laserů je laserová dioda. Ta má velmi malé rozměry což je zároveň výhodou, ale i nevýhodou kvůli velké rozbíhavosti. Jsou považovány za zvláštní případ laserů, jelikož jsou založeny na elektronových přechodech mezi vodivostními a valenčními pásy a ne na elektronových přechodech mezi energetickými hladinami jako u ostatních typů. Jsou schopné pracovat jak v kontinuálním tak i v pulzním režimu. Účinnost dosahuje 50 % a výkon se dá velmi lehce měnit regulací elektrického proudu. To způsobilo, že největší uplatnění tyto lasery nachází ve výpočetní technice a telekomunikacích. [17,18]

5.3.5 Laserová ablace

Laserová ablace je proces, při kterém dochází k odpařování materiálu z pevného, nebo i kapalného povrchu působením laserového paprsku. Při nízkém laserovém toku dochází k zahřívání povrchu absorpcí energie paprsku a k odpařování nebo sublimaci materiálu, zatímco při vysokém laserovém toku je materiál přeměněn na plazmu. Nejčastěji se k ablaci používá pulzní laser, ale je možné použít i kontinuální laser v případě dostatečné intenzity záření.

Hlavním principem laserové ablace je přeměna světelné energie na energii tepelnou. Jestliže máme dostatečnou energii laseru, mohou být narušeny chemické vazby, čímž dochází k odpařování materiálu. Ablace probíhá ve vakuové komoře, nebo za přítomnosti reakčního plynu. Celý proces je složen z několika kroků. Zahájení interakce laserového záření s terčem z potřebného materiálu. Energie paprsku je terčem absorbována a lokálně se ohřívá, čímž dochází k odpařování materiálu. Odpařený materiál se mísí s oblakem plynu a následně dopadá na substrát. Základní schéma procesu je na Obr. 5-4. Vlastnosti výsledného povlaku se liší v důsledku srážek mezi částicemi v oblaku a interakcí



Obr. 5-4 Schéma laserové ablace

oblaku s laserovým zářením. Vzájemné působení laseru a pevného terče závisí jak na materiálu terče, tak i na jednotlivých vlastnostech laserového záření, vlnové délce, intenzitě záření, délce pulzu nebo absorbované energii.

Na materiál terčů se používá řada prototypových materiálů, často elementární materiálu jako je grafit, CVD diamant, Cu a Al, dvousložkové materiály (ZnO), nebo různé polymerní materiály.

Je mnoho způsobů využití laserové ablace. Mezi nejčastější patří laserové obrábění a hlavně vrtání laserem. Je možné vrtat velmi malé, hluboké díry a to i do velmi tvrdých materiálů. Jelikož k odstranění materiálu stačí jen velmi krátké laserové pulzy, nedochází k velkému teplotnímu ovlivnění okolního materiálu. Díky tomu lze laser použít na tepelně citlivé materiály jako je třeba zubní sklovina. Dalším možným způsobem je použití laserové ablace a plynného reaktantu pro výrobu nanočástic kovů, oxidů kovů nebo kovových karbidů, nebo přípravu materiálů, které jsou těžko připravitelné tradičními metodami, například nanouhlíkové trubice nebo nestabilní slitiny. Při použití CO₂ nebo Nd:YAG laserů lze velmi šetrně čistit povrchy, odstraňovat nátěry nebo je připravovat na lakování bez poškození spodní vrstvy. [11,12]

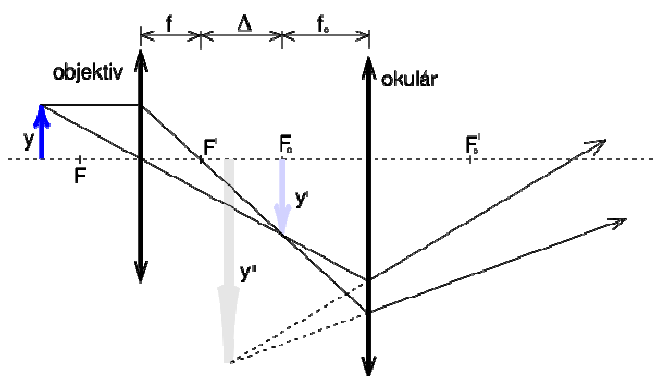
6 Analytické metody

Pro analýzu mnou vytvořeného vzorku budu využívat několik analytických metod. Proto je důležité si je nejprve představit a přiblížit, k čemu slouží a na jakých principech pracují.

6.1 Mikroskopie

6.1.1 Historie

Již ve 14. století se podařilo italským mnichům poprvé dokonale vybrousit skleněnou čočku. Díky těmto čočkám bylo možné blíže prozkoumat malé věci. Tento vynález se velmi rychle začal využívat po celé Evropě. Zanedlouho bylo zjištěno, že s použitím dvou čoček je dosaženo většího zvětšení. Tuto poznámku poprvé využil holandský brusič a výrobce brýlí Zacharias Jensen okolo roku 1590 sestrojením prvního mikroskopu. Tento vynález později využíval i Galileo Galilei. Ten ho zároveň i vylepšil a dokázal díky němu zkoumat například mravenčí oko. V 17. století se holandskému obchodníkovi Anthony van Leeuwenhoekovi podařilo zdokonalit styl broušení čoček a uskupit je do mikroskopu tak, že bylo možné poprvé popsat a prozkoumat krevní buňky. Ovšem tento mikroskop byl pouze jedno čočkový a i přes zvětšení čoček až 270x to nebylo s postupem času dostačující. Proto roku 1665 přišel se svým vynálezem složeného mikroskopu Angličan Robert Hook. V 19. století se dostalo optickým mikroskopům velkého rozkvětu, až bylo dosaženo jeho limitního teoretického rozlišení až 2000x. [19]



Obr. 6-1 Schéma vzniku obrazu povrhu vzorku

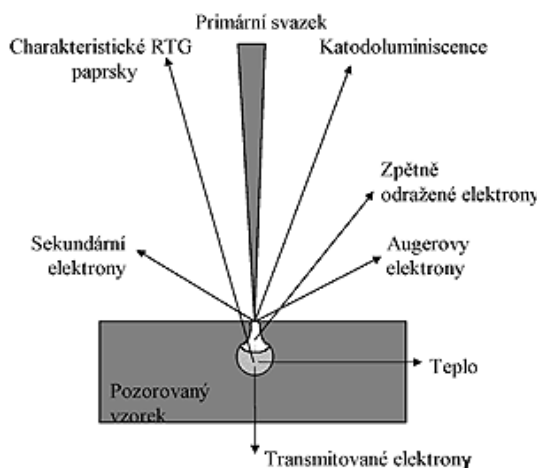
6.1.2 Optická mikroskopie

K analyzování morfologie povrchu jsme použili optický mikroskop NIKON Optihot 100S. Tento mikroskop je propojen s obrazovou analýzou LUCIA. Zvětšení mikroskopu je v rozsahu 50x až 500x.

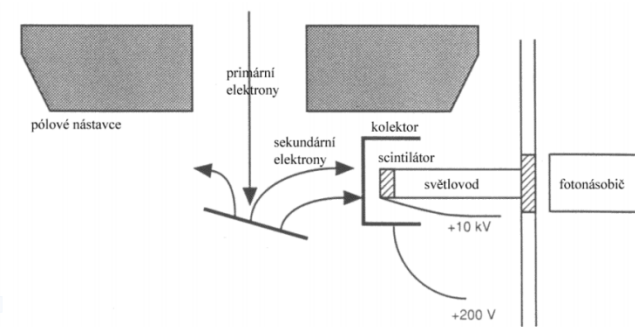
6.1.3 Elektronová skenovací mikroskopie (SEM)

Tato metoda se stala v 70. letech minulého století jedním z nejrozšířenějších způsobů pozorování povrchu vzorků. V dnešní době je zájem o neustálé rozvíjení metody, jelikož se veškeré elektronické součástky nebo částice výchozích surovin zmenšují, je potřeba mikroskop s co největším rozlišením. To nám skenovací elektronový mikroskop zaručuje, jelikož rozmezí rozlišení je 25x až 10 000x, čehož dosahují nejvýkonnější mikroskopy. Tím dostáváme rozlišení až 0,4 μm .

Při této metodě je obraz tvořen sekundárně, což znamená, že je tvořen pomocí odražených nebo sekundárních elektronů. Výhoda tohoto mikroskopu spočívá ve velké hloubce ostrosti, vzniku dalších signálů jako je třeba rentgenové záření, Augerovy elektrony nebo katodoluminiscence. Tvorbu těchto elektronů lze vidět na Obr. 6-2). Tyto další vytvářené signály nám zajišťují i další informace o vzorcích např. prvkové složení preparátu nebo jednotlivé zastoupení prvků.



Obr. 6-2 Rozložení jednotlivých elektronů po kontaktu primárního svazku s povrchem



Obr. 6-3 Schéma putování elektronů

a hodnotu vakua pro provoz a vysoký bod tání. Jeho životnost je jeden měsíc. Jako druhý transmisní zdroj lze použít LaB_6 , který emituje 10 krát více elektronů než wolframové vlákno. Je žhavené na 2100°C a má delší životnost, která dosahuje jednoho roku.

Druhým typem zdroje je autoemisní. V porovnání s termoemisními zdroji jsou tyto zdroje menší a zaručují lepší jas a delší životnost. Prvním způsobem je autoemise, nebo také studená emise. Elektrony jsou vytrhávány z povrchu silným elektrickým polem, které je vytvořené kladnou elektrodou uloženou naproti hrotu, do kterého je vleptáno studené wolframové vlákno. Nevýhodou tohoto zdroje je požadavek na vysokou hodnotu vakua. Oproti tomu další autoemisní zdroj, Schottkyho zdroj má větší stabilitu. Pro stejnou emisi elektronů je potřeba menší elektrické pole, požadavky na vakuum jsou méně přísné a životnost je mnohem vyšší než u ostatních zdrojů. [22]

Při detekci sekundárních elektronů dostáváme informace o reliéfu vzorku a při detekci odražených elektronů lze velmi dobře pozorovat jednotlivé rozložení prvků ve vzorku. [24]

Jako zdroje elektronů jsou využívány dva typy. Termoemisní zdroj což je nejčastěji wolframové vlákno nebo krystal LaB_6 . U tohoto zdroje dochází k úniku elektronů ohřevem vlákna. U wolframového vlákna dochází k úniku při 2800°C, má nízkou výstupní energii

Vytvořený elektronový paprsek je soustavou elektromagnetických čoček fokusován do co nejmenší stopy dopadající na povrch vzorku. Dopadem paprsku na povrch jsou vyráženy sekundární elektrony, které jsou následně přitahovány detektorem a dopadají na scintilátor, který uvolní záblesk světla, s energií rovnou energii elektronů. Tento záblesk dále putuje světlovodem, až průchodem křemenným okýnkem opustí mikroskop. Mimo vakuum je umístěn fotonásobič, který toto světlo zachytí a převede na zesílený elektrický signál, který je následně vyhodnocován v počítači. Schéma tvorby obrazu je na Obr. 6-3. Takto je pomocí vychylovacích cívek skenován v řádcích povrch vzorku. Díky tomu je mikroskop nazýván i jako řádkovací nebo rastovací elektronový mikroskop. [22]

6.2 Spektroskopie

6.2.1 Energiově disperzní spektroskopie

EDS, energiově disperzní spektroskop, je často používán jako doplňkové zařízení k elektronovému skenovacímu mikroskopu, které analyzuje chemické složení vzorku. Díky tomuto přístroji je možné provádět chemickou analýzu. EDX, což je zkratka této metody, je rozdělena do tří analýz. První se nazývá bodová spektroskopie, jelikož analýza probíhá na velmi malém objemu, dá se teoreticky uvažovat, že v jednom bodě. Další variantou mikroanalýzy je úsečková spektroskopie. U této metody je svazek elektronů posouván po dané úsečce. Při této variantě je výsledkem graf zobrazující rozložení prvku v analyzované části. A poslední možností je plošná spektroskopie, u které dostáváme rozložení prvků ve vybrané ploše vzorku. U této metody primární paprsek dopadá na plochu v hustých řádcích. Touto analýzou dostáváme rozložení jednotlivých prvků v ploše vzorku. [26]

Dopadem svazku primárních elektronů je vybuzeno rentgenové záření. To se skládá ze dvou složek spojité a charakteristické. Charakteristickou složku tvoří série spektrálních čar, vznikající zaplňováním energetických hladin v obalu atomů. Každý prvek má svoji charakteristickou vlnovou délku a díky tomu dostáváme při charakteristickém záření informace o prvkovém složení vzorku. Touto metodou lze analyzovat i velmi malé vzorky v řádech mikrometrů, jelikož děj probíhá ve velmi malých objemech (přibližně na $1 - 10 \mu\text{m}^3$). Při EDX jsou spektrální čáry identifikovány podle jejich jednotlivých energií. [26]

EDS je složen ze tří základních částí: detektoru, pulzního procesoru a analyzátoru. Detektor zachycuje rentgenové záření a následně ho převádí na elektrický signál. Rentgenový paprsek je krystalem, což je polovodičová součást, ionizován na náboj. Náboj je následně přeměněn předzesilovačem na napěťový signál, který je nakonec přivedený do pulzního procesoru. Ten změřením elektrického signálu, určí energii elektrického signálu. Nakonec analyzátor vyhodnotí a zobrazí zjištěné údaje. [25]

Pro lehčí prvky je mez detekce 1 %, zatímco pro těžší prvky je jen 0,1 %. Jelikož má zkoumaná oblast průměr přibližně 100 μm , drsnost povrchu, morfologie nebo heterogenita povrchu nejsou pro EDX problémem. Mezi další výhody lze zařadit rychlost a jednoduchost obsluhy a přehlednost zpracovaných naměřených údajů. Naopak za nevýhodu lze považovat možnost překrytí některých prvků. [23]

Základní specifikace používaného zařízení

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

6.2.2 Ramanova spektroskopie

Sir Chandrasekhar Venkata Raman jako první popsal roku 1928 neelastický rozptyl a za svůj objev obdržel o pár let déle i Nobelovu cenu. Neelastická srážka a rozptyl jsou popsány takto: „...je to taková srážka, při níž je část kinetické energie srážejících se těles během srážky přeměněna na vnitřní energii, jinak řečeno kinetická energie alespoň jednoho ze srážejících se těles se nezachovává“. [27]

Ramanova spektroskopie se využívá ve forenzní chemii při analýze drog a farmaceutik, barev nebo vláken. Dále ji lze využít v mineralogii i v ostatních oborech chemie nebo biologie. Hojně se využívá v medicíně pro časnou detekci nádorů nebo pozorování efektů látek na kůži. Užívá se i pro analýzu povrchů, charakterizaci technicky významných materiálů jako je například křemík, nebo studium materiálů obsahujících těžké prvky. Tato metoda je také vhodná pro zjištění složení a struktury látek, analýzu pevných látek, kapalin i plynů, nebo povrchů. [27,28]

U této metody je měřeno rozptýlené záření vzniklé působením monochromatického záření, které nesmí být absorbované látkou, a molekul vzorku při jejich změně vibračních a rotačních stavů.

Ramanův spektrometr je uspořádán tak, že zkoumaný vzorek je ozařován laserem. Tím je záření rozptýleno a část záření se dostane do spektrometru. V první části spektrometru se nachází filtr, který odstraní záření o stejné vlnové délce, tzv. Rayleighův rozptyl vznikající při elastické srážce, při které foton změní směr, ale nepřidá energii, tudíž je udržena stejná vlnová délka. Propuštěno je pouze záření s Ramanovým rozptylem vzniklým při neelastické srážce, kdy je přidáván foton s menší energií a tím se zvýší vlnová délka. Za filtrem je uložena rotující difrakční mřížka, která rozděljuje záření podle vlnové délky. Záření je elektrooptickým zařízením na druhé straně spektrometru převáděno na signál, který je vysílán pro analýzu do počítače. Po vyhodnocení údajů dostaneme graf zobrazující intenzitu záření u každé vlnové délky. [27]

Základní specifikace používaného zařízení

Ramanův spektrometr "DXR Raman microscope" s rozsahem měření $50 - 3000 \text{ cm}^{-1}$. 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 μm , 50x = 1.1 μm , 100x = 0,7 μm).

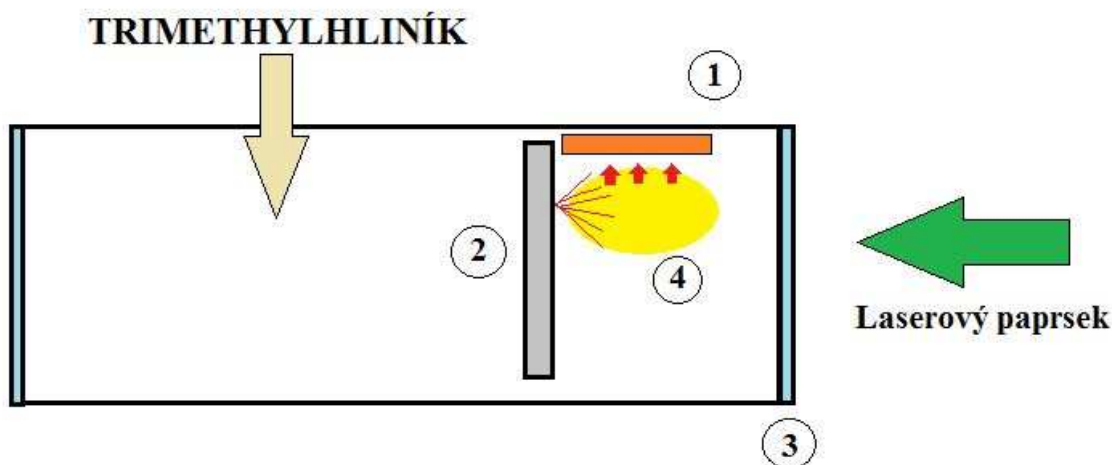
7 Návrh vlastního experimentu

Do reaktoru je umístěn kovový terčík a substrát. Z reaktoru je odčerpán vzduch, aby bylo vytvořeno vakuum. Nastavíme laser tak, aby byl paprsek fokusován na povrch terčíku. Z laseru jsou vysílány pulzy, které terčík ohřívají a dochází k odpařování kovových částic z terčíku, které následně rychlým ochlazením kondenzují na substrátu. To je umožněno velice krátkou dobou pulzu, která se pohybuje v řádech nanosekund. Foto reaktoru při laserové ablací nalezneme na Obr. 7-1.

Celý proces spočívá v odpařování tuhé fáze z kovového terčíku působením fokusovaného laserového záření a rozkladu napuštěného reakčního plynu. Vysoce fokusované záření koncentrované na povrch terče vyvolá laserově indukovaný dielektrický průraz (LIDB), v němž je současně rozkládán plynný reaktant. Získáváme dva shluky různých atomů, které na sebe vzájemně působí a následně společně dopadají na substrát ve formě nestrukturovaných slitin. Schéma tohoto děje je uvedeno na Obr. 7-2.



Obr. 7-1 Foto reaktoru ve kterém probíhá laserová ablace



Obr. 7-2 Schéma ablace za rozkladu TMA (1 – Měděný substrát, 2 – Kovový terčík, 3 – Borosilikátové sklo, 4 – ionizační zóna)

7.1 Vlastní cíle experimentu

1) Optimalizace depozice Al-Ge částic/tenkého filmu

Pro zajištění vhodného depozitu, je nutné nejprve vybrat vhodné materiály, obsahující námi potřebné prvky. V našem případě to jsou terč z Ge a TMA. Dalším aspektem je volba tlaku napaštěného organometalika. Pro naše účely jsou vybrány tři různé tlaky, se kterými bude experiment prováděn. Posledním činitelem je druh laseru. Pokusy jsou prováděny se dvěma Nd:YAG lasery, s rozdílnými výkony a vlnovými délkami. Důležité pro optimalizaci depozitu je vytvoření více depozitů, které je poté možné mezi sebou porovnávat.

2) Zmapování morfologie jednotlivých vzorků (optická mikroskopie, SEM)

Vytvořené depozity je nejprve důležité zkoumat z pohledu pokrytí depozitu částicemi. K této analýze jsou použity optický mikroskop a metoda SEM. Optický mikroskop nám dá představu o tom, zda byl depozit vytvořen, a získáme pohledové snímky na depozit. Díky SEM již získáme detailní informace o tvaru, velikosti a uskupení částic.

3) Určení fázového složení pomocí Ramanovy spektroskopie

Pro zjištění fázového složení, je použita Ramanova spektroskopie. Díky té získáme informace hlavně o Ge, v jaké formě se v depozitu vyskytuje. Získáme také částečné informace o fázovém složení depozitu. Toto měření nám bohužel neposkytne informace o vzniku slitiny. Pro její prokázání přítomnosti v depozitu, by bylo třeba provést další analýzy a to XRD a HRTEM. Tyto analýzy jsou plánovány v dalším průběhu analyzování experimentu, ale již se nám je nepodařilo zahrnout do této práce.

4) Dosažení depozice obou prvků (Al, Ge) a zmapování jejich výskytu při různých depozičních podmínkách (EDX)

Jelikož Ramanova spektroskopie není schopná odhalit přítomnost Al, a celé chemické složení depozitu, je třeba použít metodu EDX, díky které získáme informace o prvkovém složení depozitu. Tato metoda také potvrdí, případně vyvrátí přítomnost obou požadovaných prvků v depozitu. Také nám odhalí, jaké podmínky jsou nejvhodnější pro tvorbu slitiny.

8 Experimentální část

8.1 Vybavení laboratoře

8.1.1 Pevnolátkový Nd:YAG laser

Při experimentu byly použity dva lasery. První byl pevnolátkový Nd:YAG laser, jehož vlnová délka je 1064 nm, doba pulzu 10 ns a výkon 65 mJ. Tento laser byl po první přípravě vzorků vyměněn za nový výkonnější. Jedná se také o pevnolátkový Nd:YAG laser, ovšem s mnohem vyšším výkonem. Jeho technické parametry jsou uvedeny v Tab. 3. U tohoto laseru lze přidáním nebo odebráním modulu upravovat vlnové délky. Při experimentu byla použita třetí harmonická frekvence. Vlastnosti této frekvence jsou modře vyznačeny v Tab. 3. Laser s přidávanými moduly je znázorněn na Obr. 8-1. Celou aparaturu můžeme vidět na Obr. 8-1 kde jsou jednotlivé části označeny čísly. Experiment byl prováděn starším laserem. Ten je označen číslem 1.

Vlnová délka [nm]	1064
Doba pulsu [ns]	10
Poloha ohniska [mm]	200 - 300
Průměr paprsku [mm]	5 - 10
Výkon laseru pro 1064 nm [mJ]	850
Výkon laseru pro 532 nm [mJ]	450
Výkon laseru pro 355 nm [mJ]	188

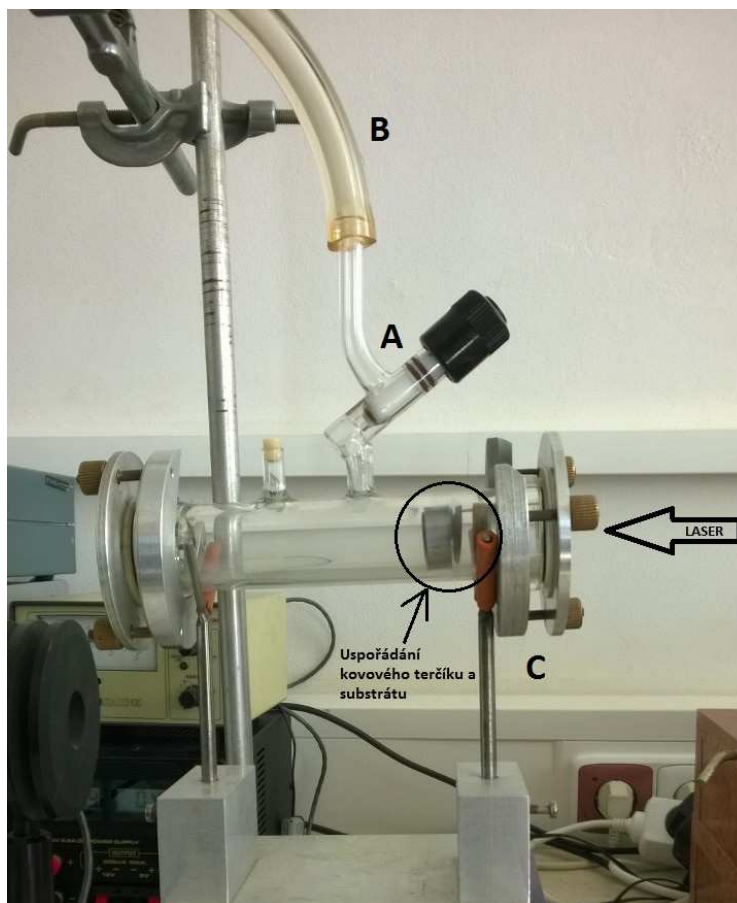
Tab. 3 Vlastnosti Nd:YAG laseru



Obr. 8-1 Nd:YAG laser

Reaktor

Další nedílnou součástí při laserové ablací je samotný reaktor, ve kterém se proces uskutečňuje. V našem případě jako reaktor posloužila skleněná kyveta. Ta je vidět na Obr. 8-2. (na Obr. 8-2 znázorněna bodem 2). Kyveta je vyrobena z pyrexu, což je borosilikátové sklo, chemicky odolné a odolávající velkým teplotním šokům. Jelikož dochází k práci s jedovatými plyny a různými tlaky, je důležité správné těsnění. To je vyrobeno z fluorouhlíkového kaučuku. Na těsnění je přiložené borosilikátové sklíčko, které se překryje silikonovým těsněním. Vše je ke kyvetě připevněno kovovým rozebíratelným spojem. To je na Obr. 8-2 označeno bodem C. Kyveta je k vakuové pumpě připojena trubicí z Tygonu (bod B). Aby bylo dosaženo vakua, nebo potřebného tlaku plynu, je kyveta oddělena od trubice teflonovým ventilem, který na Obr. 8-2 znázorňuje bod A.

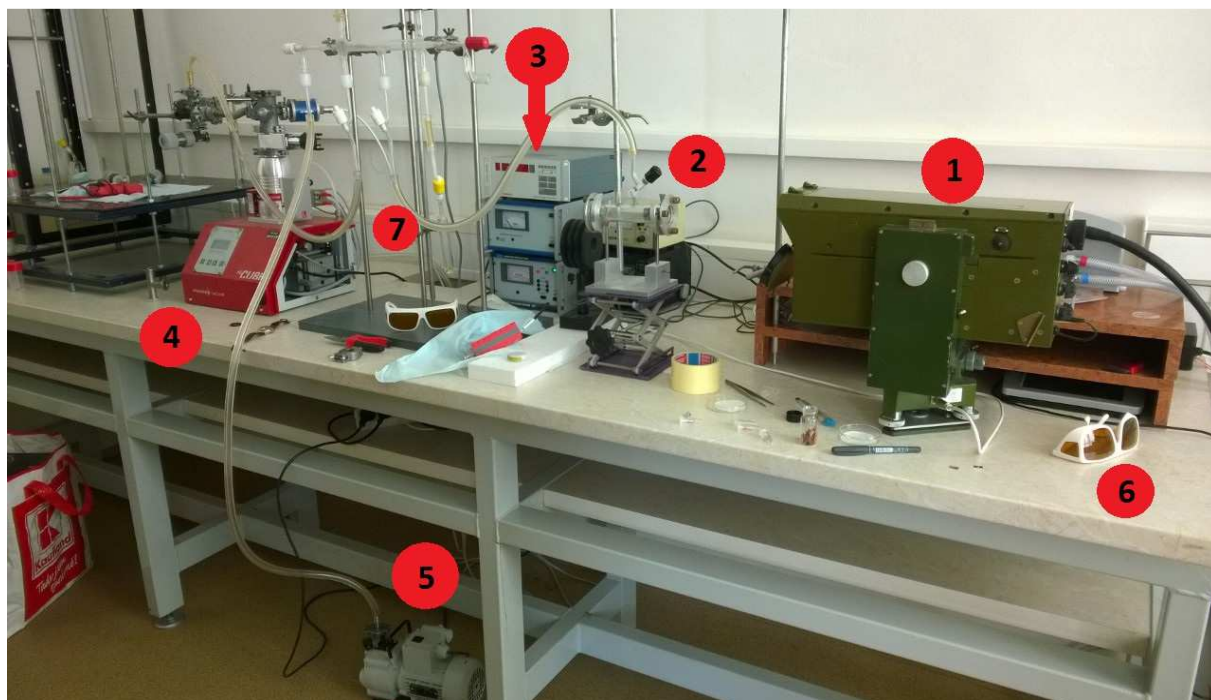


Obr. 8-2 Kyveta

8.1.2 Vakuové pumpy

Během experimentu je třeba dosáhnout vakua. K tomu byly použity turbomolekulární vakuová pumpa označená číslem 4 (Obr. 8-3) a rotační olejová pumpa označená číslem 5 (Obr. 8-3). Pumpy jsou k reaktoru připevněny přes soustavu skleněných trubic s uzavíratelnými teflonovými kohouty. Těmi je možné regulovat připojení obou pump a přívod nebo odvod reakčního plynu. Na Obr. 8-3 jsou znázorněny číslem 7. Do soustavy je připojen tlakoměr (bod 3, Obr. 8-3), díky kterému lze kontrolovat tlaky v soustavě.

Jelikož při experimentu pracujeme s jedovatými plyny, je důležité dodržování bezpečnostních zásad. Vše je dokonale utěsněné a pracuje se ve vakuu. Přebytečný plyn je vždy z trubic odčerpán. Před vyjmutím vzorku je odčerpán i plyn z reaktoru. Při experimentu pracujeme s laserovým zářením, proto je nutné mít nasazeny ochranné brýle (bod 6, Obr. 8-3), aby nedošlo k poškození zraku.



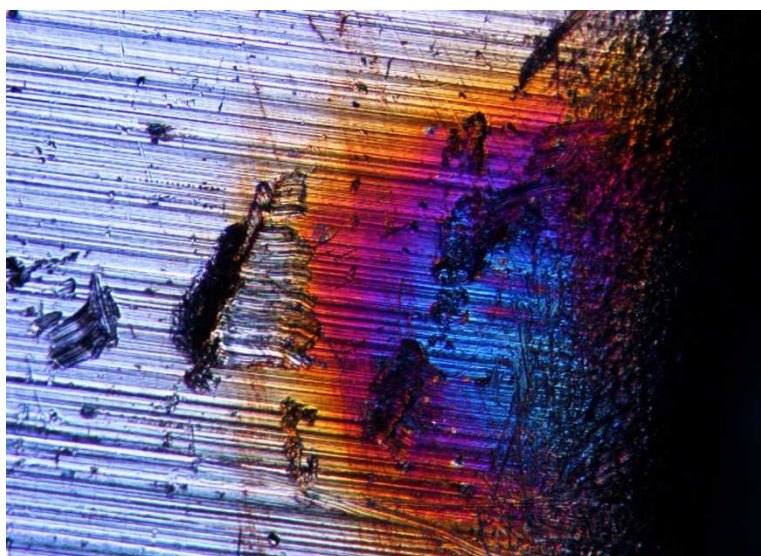
Obr. 8-3 Schéma zapojení aparatury

8.2 Shrnutí výsledků

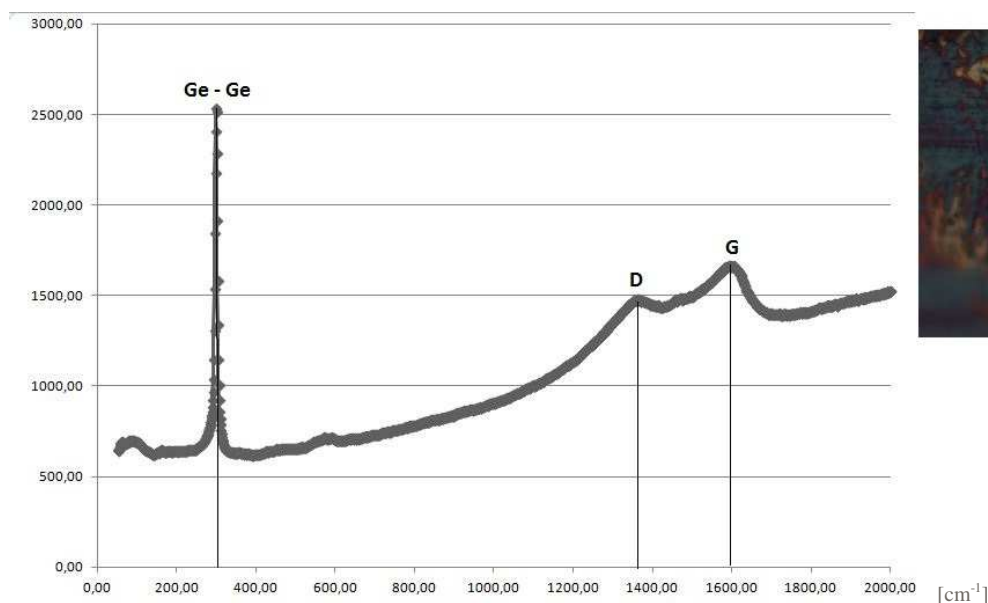
8.2.1 Ablace kovových terčů ve vakuu

8.2.1.1 Nd:YAG laser: 65 mJ a 1064 nm

Nejprve jsme ablaovali samotné kovové terčiky Ge a Al. Ablaci jsme prováděli ve vakuu. Při prvním pokusu jsme použili laser vlnové délky 1064 nm a energii pulzu 65 mJ. Na terčik jsme v obou případech vyslali 130 pulsů fokusovaných na povrch terčiku. Po ablací Ge již je na měděném substrátu patrná vrstva kovu, zvětšená na Obr. 8-4, zatímco po ablací Al terče není na substrátu pouhým okem nic viditelného.



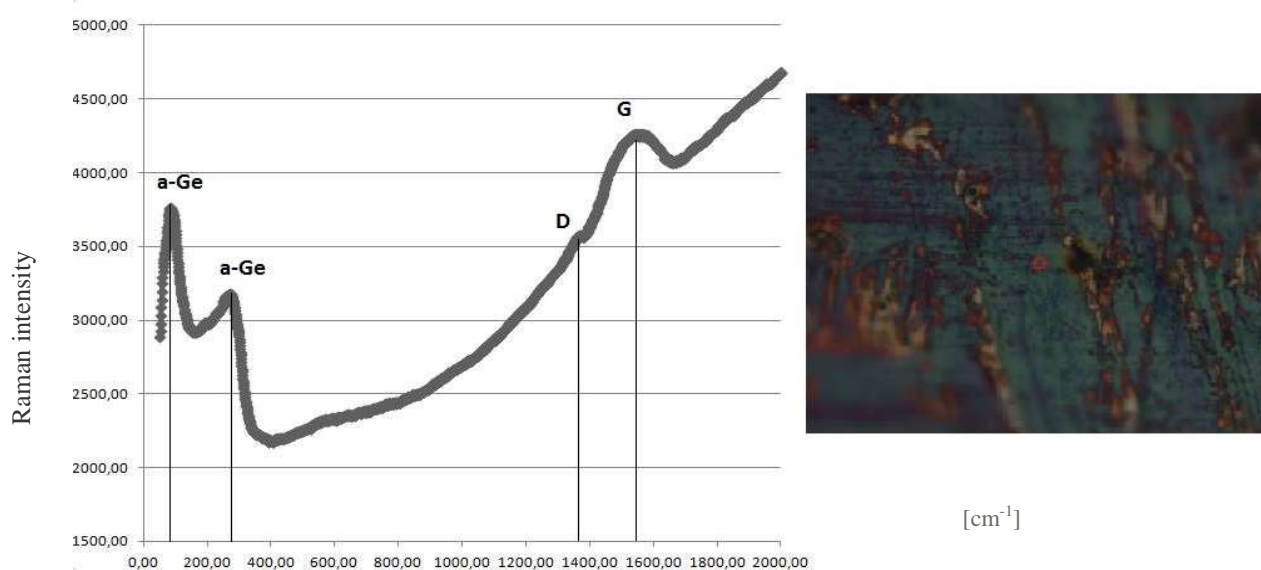
Obr. 8-4 Substrát s depozitem Ge 50x zvětšeno



Obr. 8-5 Ramanova spektroskopie Ge s přiloženým detailem místa měření

Na Obr. 8-5 je výsledek Ramanovy spektroskopie přímo v částici Ge. V grafu je patrný peak o hodnotě $298,14 \text{ cm}^{-1}$. Tento bod odpovídá přibližně krystalickému Ge-Ge, které se nachází na hodnotě 300 cm^{-1} . [34, 35] Dalším výraznějším bodem je G – D peak, jehož souřadnice jsou $1578,1 \text{ cm}^{-1}$ a $1338,8 \text{ cm}^{-1}$. [34,35] Jedná se o uhlík ve formě grafitu. Tyto naměřené hodnoty odpovídají přibližně již dříve naměřeným hodnotám polohy G – D peaku které jsou 1600 cm^{-1} a 1368 cm^{-1} . [34, 35]

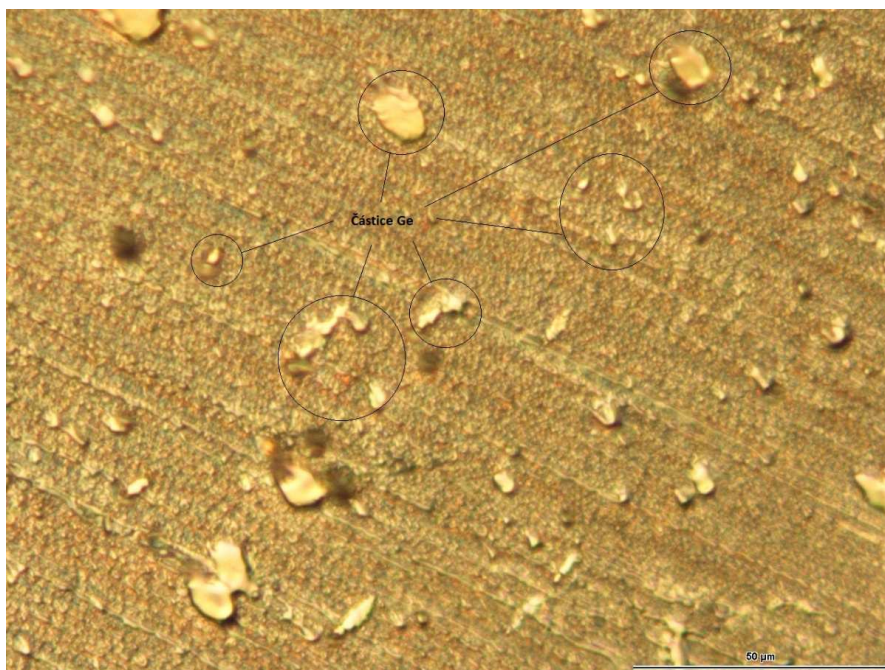
Na Obr. 8-6 je znázorněna Ramanova spektroskopie v okolí částice. V grafu je méně patrný G – D peak s polohou 1525 cm^{-1} a $1348,5 \text{ cm}^{-1}$. [34, 35]. Další dva vrcholy se nachází v poloze $76,6 \text{ cm}^{-1}$ a $250,2 \text{ cm}^{-1}$. Ty představují amorfní Ge. To nabývá hodnot přibližně 70 cm^{-1} a 245 cm^{-1} . [36]



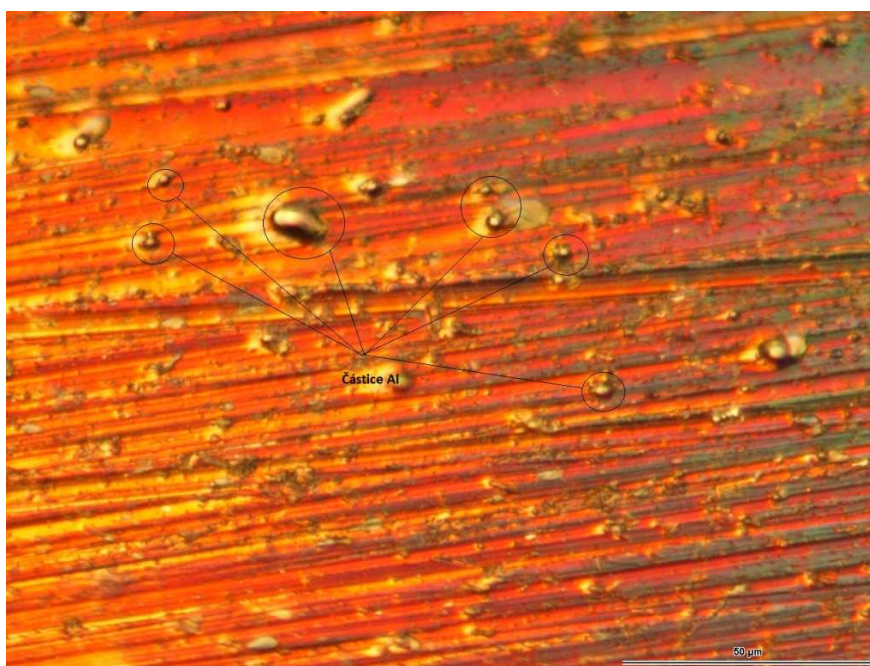
Obr. 8-6 Ramanova spektroskopie Ge s přiloženým detailem místa měření

8.2.1.2 Nd:YAG laser: 188 mJ a 355 nm

Při druhých pokusech byl použit výkonnější laser. S tímto laserem jsme zopakovali ablaci samotných kovových terčků ve vakuu. Na Al i Ge terčků jsme vyslali 300 pulzů. Již na první pohled byla patrná kovová vrstva na substrátu. Tyto vrstvy byly zkoumány pod optickým mikroskopem, kde jsou patrné částice v případě ablace Ge i Al. Při zvětšení depozitu Ge jsou patrné větší částice, jejichž rozměry dosahují až 10 μm . Povrch těmito částicemi byl hustě pokryt (viz Obr. 8-7). Částice mají převážně nepravidelný tvar, ale vyskytují se i globulární částice.



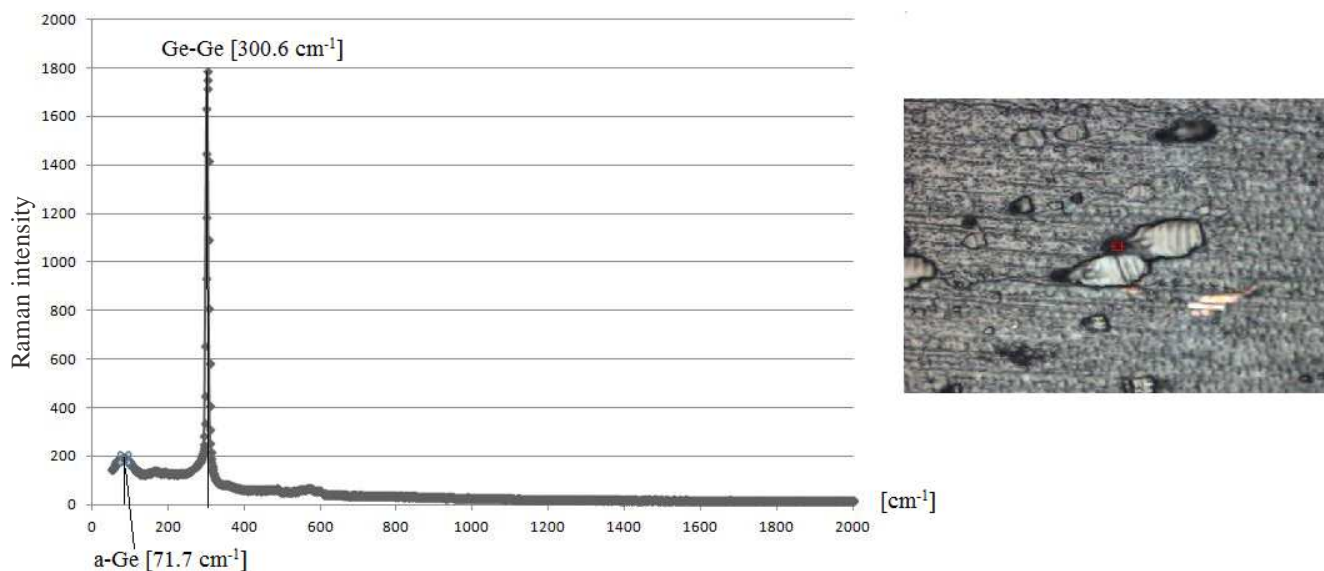
Obr. 8-7 Povrch substrátu s částicemi Ge (500 x zvětšeno)



Obr. 8-8 Povrch substrátu s částicemi Al (500x zvětšeno)

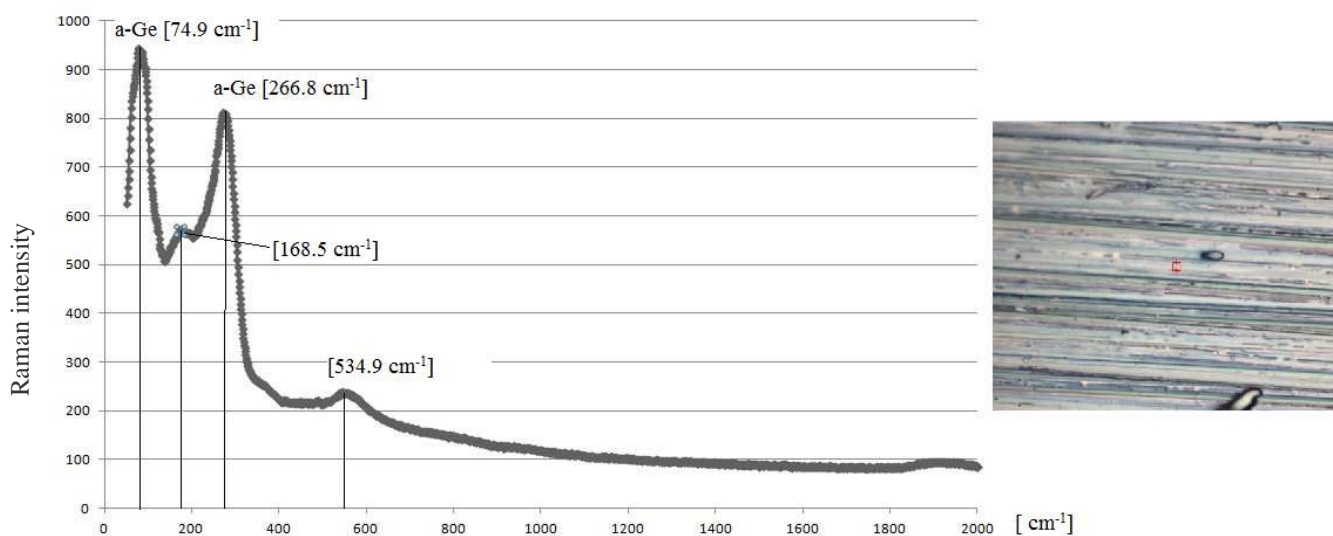
Na Obr. 8-8 jsou patrné částice vzniklé ablací Al, které jsou oproti ablaci za použití méně výkonného laseru patrné. Tyto částice jsou malých rozměrů řádově několik mikrometrů. Částice vykazují převážně globulární morfologii a jsou na povrchu v menším počtu než částice Ge.

Vzorek s depozitem Ge jsme dále analyzovali Ramanovou spektroskopií. Zjistili jsme, že velká část depozitu je z krystalického Ge jak nám ukazuje Obr. 8-9. Je zde vidět krystalické Ge o hodnotě $300,6 \text{ cm}^{-1}$ [34]. Dále zde nalezneme lehce patrný peak a-Ge s hodnotou $71,7 \text{ cm}^{-1}$ znázorňující amorfni Ge [36].



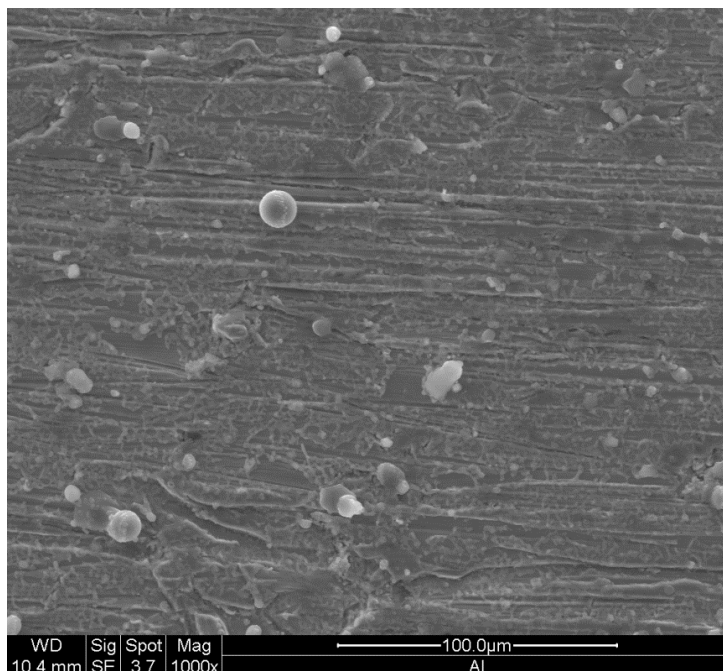
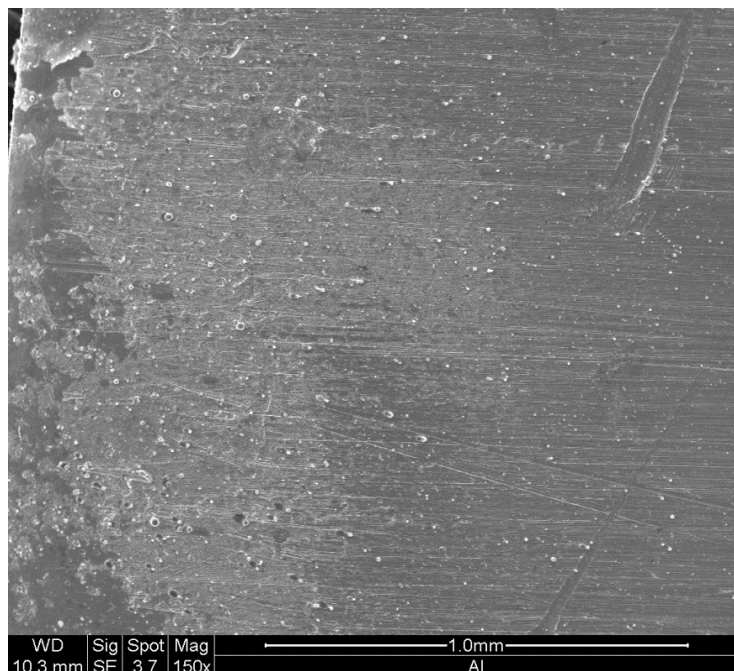
Obr. 8-9 Ramanova spektroskopie depozitu Ge, 300 pulzů

Na Obr. 8-10, je měření v jiné části depozitu. Zde jsou již patrné peaky pouze amorfniho Ge na hodnotách $74,9$ a $266,8 \text{ cm}^{-1}$. [36] Dále se zde nachází peak o hodnotě $534,9 \text{ cm}^{-1}$. Tento peak je možné přiřadit Ge – C, jehož hodnota leží na hodnotě 530 cm^{-1} . [37]



Obr. 8-10 Ramanova spektroskopie depozitu Ge, 300 pulzů

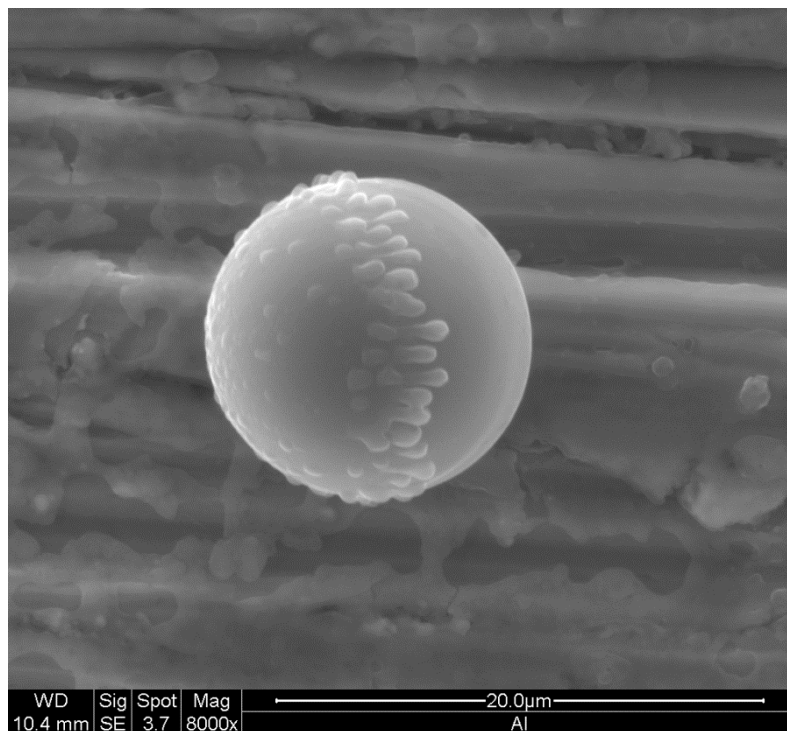
- **Ablace Al ve vakuu**



Obr. 8-12 SEM Depozit Al (150x zvětšeno)

Obr. 8-11 SEM Depozit Al (1000x zvětšeno)

Na Obr. 8-12 je pohledový snímek depozitu vytvořeného ablací Al. Na snímku jsou vidět drobné částice, řídce rozmístěné v depozitu. Na Obr. 8-11 je detailní snímek depozitu. Zde jsou již patrné jednotlivé částice, které jsou jak globulárního, tak nepravidelného tvaru.



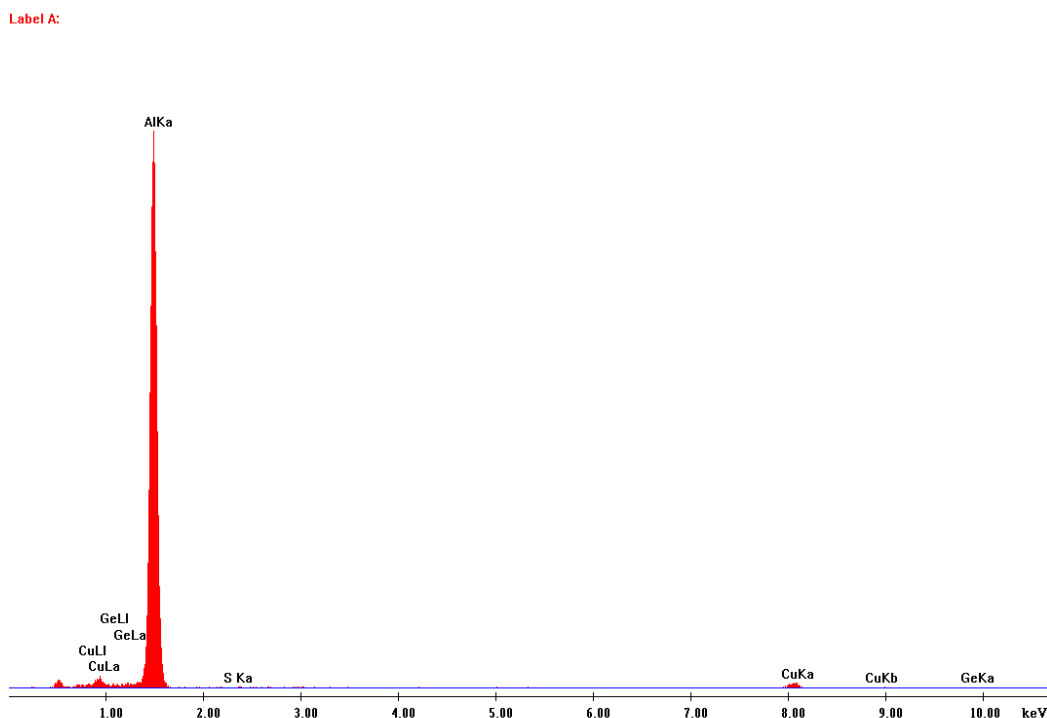
Obr. 8-13 SEM detailní záběr částice Al

Na dalším snímku (Obr. 8-13) je detailní záběr na částici Al. Je zde patrný pravidelný globulární tvar. Velice zajímavé jsou vytvořené „prsty“ na této částici. Ty jsou tvořeny z Cu a Al, jak je patrné na grafu (Obr. 8-14) a v Tab. 4. K těmto útvarům, mohlo dojít v oblasti substrátu, který byl velmi blízko ohniska dopadu paprsku laseru, tudíž mohlo dojít k částečnému odpaření i substrátu, který se následně smísil s jednotlivými částicemi Al. Může se tedy jednat o reaktivní depozici na nezahřátý substrát. Dalším útvarem v depozitu je vytvořené síťové zobrazení na snímku (Obr. 8-15). EDX analýza tohoto útvaru je na Obr. 8-16. Současně se složením v Tab. 5 je patrné, že se útvar skládá z Al a Cu.

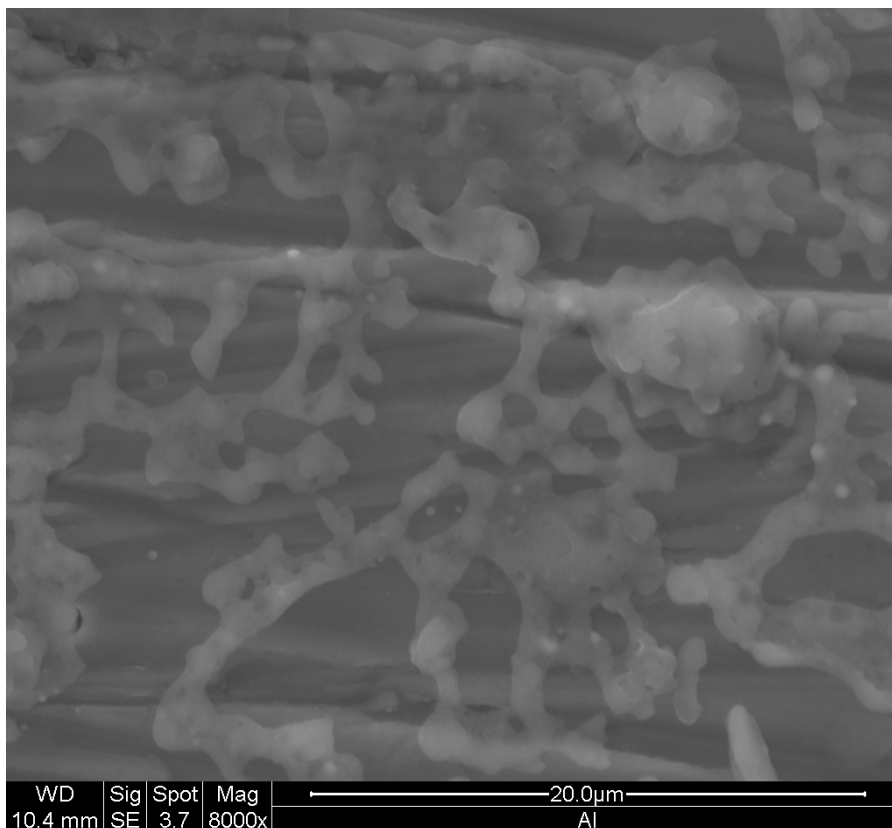
PRVEK	Wt %	At %
AlK	94,93	97,64
CuK	4,74	2,07

Tab. 4 Procentuální množství prvků

Z:\ISM_Kovarik\Krenek\Bc-GeAl\Al-04-sp2.spc



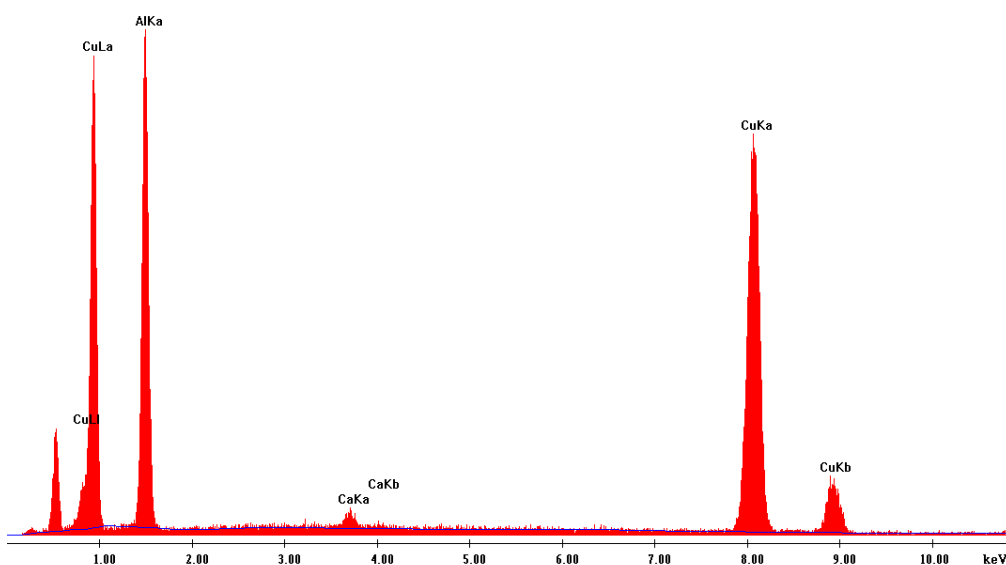
Obr. 8-14 EDX analýza ablace Al ve vakuu



Obr. 8-15 SEM detailní snímek deponátu Al

Z:\JSM_Kovarik\Krenek\Bc-GeAl\Al-06-sp2.spc

Label A:



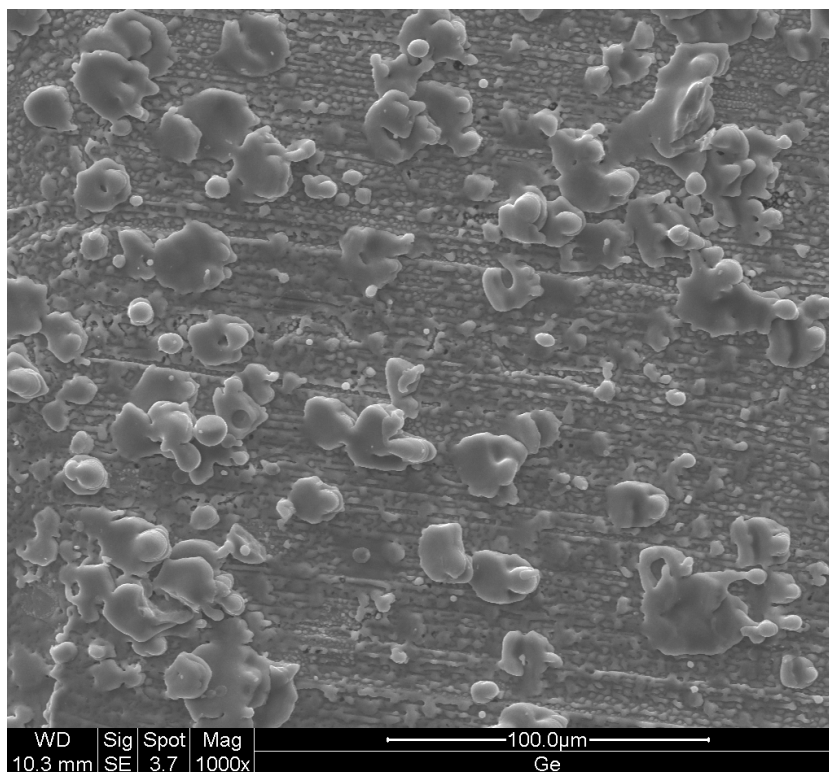
PRVEK	Wt %	At %
AlK	42,79	63,57
CuK	56,3	35,52

Tab. 5 Procentuální množství prvků

Obr. 8-16 EDX analýza Al

- Ablace Ge ve vakuu

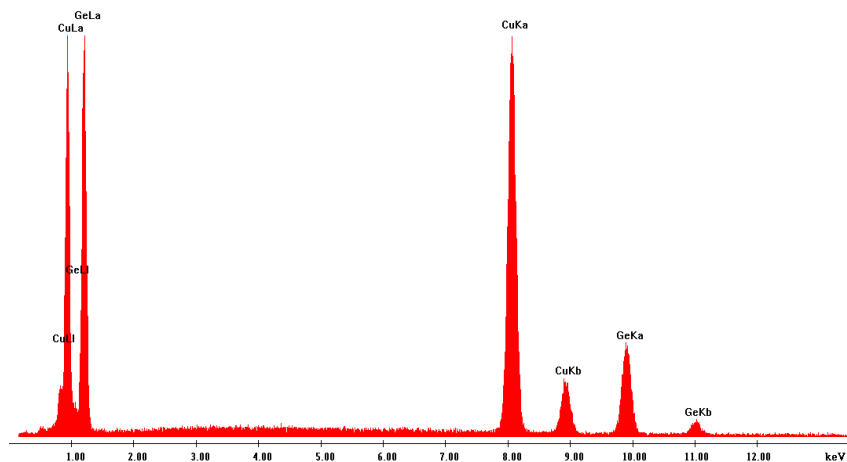
Vzorky byly analyzovány elektronovým skenovacím mikroskopem. Na snímku je 1000x zvětšený pohled na depozit Ge. Ze snímku Obr. 8-17 je vidět relativně husté pokrytí částicemi. Tyto částice mají spíše nepravidelný tvar. Složení tohoto depozitu jsme získali EDX (Obr. 8-18), jejichž procentuální množství nalezneme v Tab. 6.



Obr. 8-17 SEM detailní snímek depozitu Ge

Z:\ISM_Kovarik\Krenek\Bc-GeAll\Ge[Ge-sp1.spc

Label A:



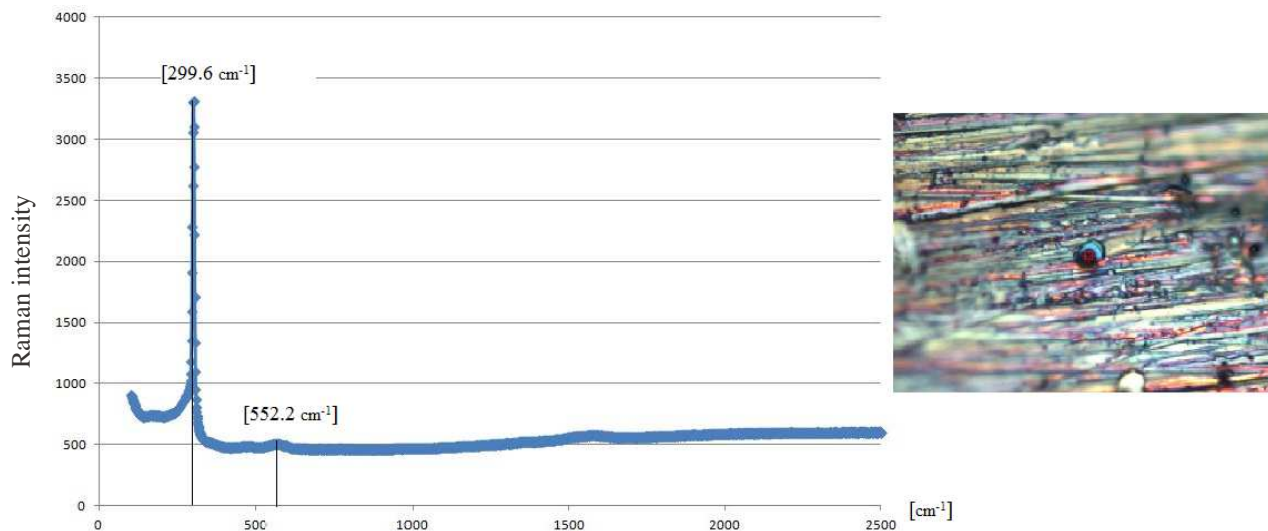
Obr. 8-18 EDX analýza Ge

Prvek	Wt %	At %
CuK	67,45	70,3
GeK	32,55	29,7

Tab. 6 Procentuální množství prvků

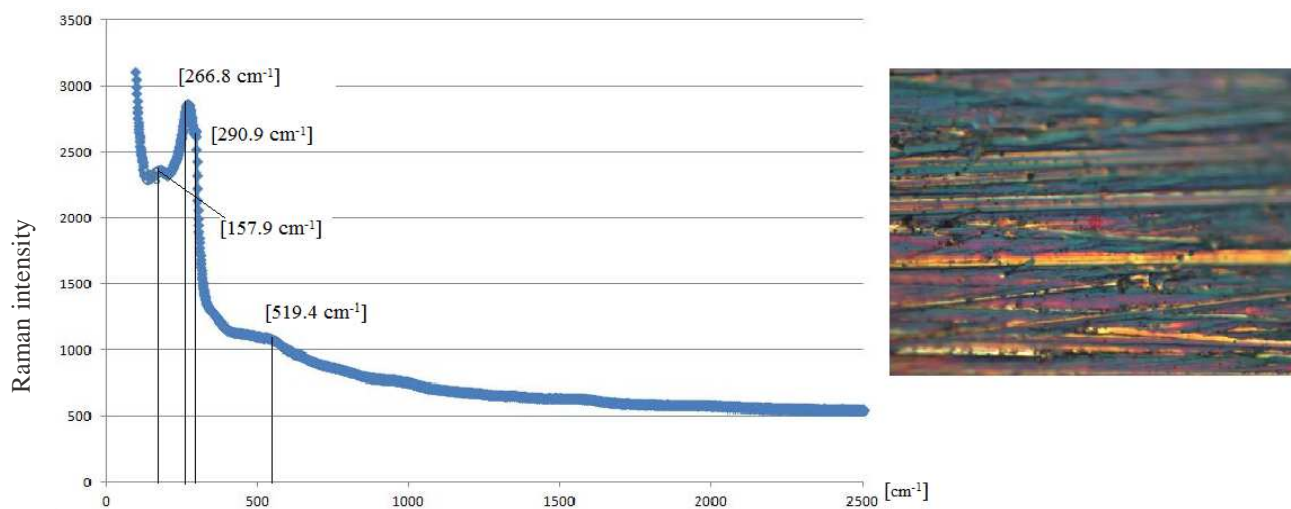
8.2.2 Ablace Ge + 1 Torr TMA

Při tomto tlaku jsme prováděli dva pokusy. První jsme prováděli s laserem o vlnové délce 1064 nm a výkonem 65 mJ. Po tomto pokusu jsme se pokusili vzorek analyzovat nejprve pod optickým mikroskopem. Bohužel se na substrátu nenacházel žádný výraznější deposit, tak jsme tento vzorek dále neanalyzovali.



Obr. 8-20 Ramanova spektroskopie Ge + 1 Torr TMA, 300 pls

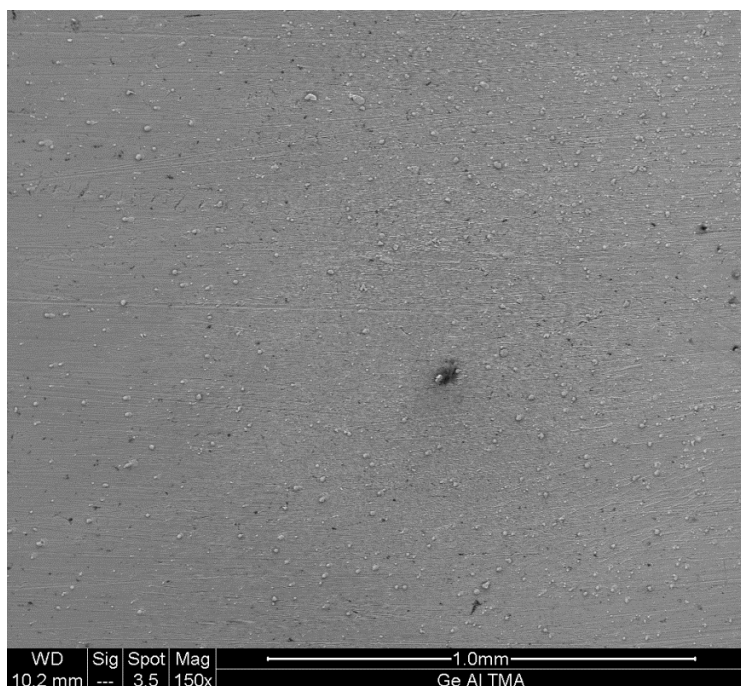
Pokračovali jsme s přípravou vzorku s laserem o výkonu 188 mJ a vlnovou délkou 355 nm. V tomto případě jsme byly úspěšnější a již se nám podařilo získat pouhým okem patrný deposit. Ten jsme dále podrobili Ramanově spektroskopii. Z Obr. 8-20 Ramanova spektroskopie Ge + 1 Torr TMA, 300 pls je vidět, že v měřené oblasti nachází pouze krystalické Ge s hodnotou 299,6 cm⁻¹. [34] V této oblasti, jak je vidět i na přiloženém snímku místa měření, je celistvý film krystalického Ge. K tomuto nejspíše došlo v důsledku vysokých teplot a výkonu laseru, kdy došlo k odpaření velkého množství částic, které následně dopadly na substrát a tím vytvořily tenký film. Dále se zde nalézá peak o hodnotě 552,2 cm⁻¹. Tento peak jsme porovnávali s hodnotami sloučenin všech prvků obsažených v substrátu (oxidy Ge a Al, sloučeniny Ge - C, oxidy Cu). Bohužel s žádnými hodnotami se neshodoval. Mohlo by se tedy jednat o slitinu Al - Ge nebo slitinu nepodrobenou Ramanově spektroskopii.



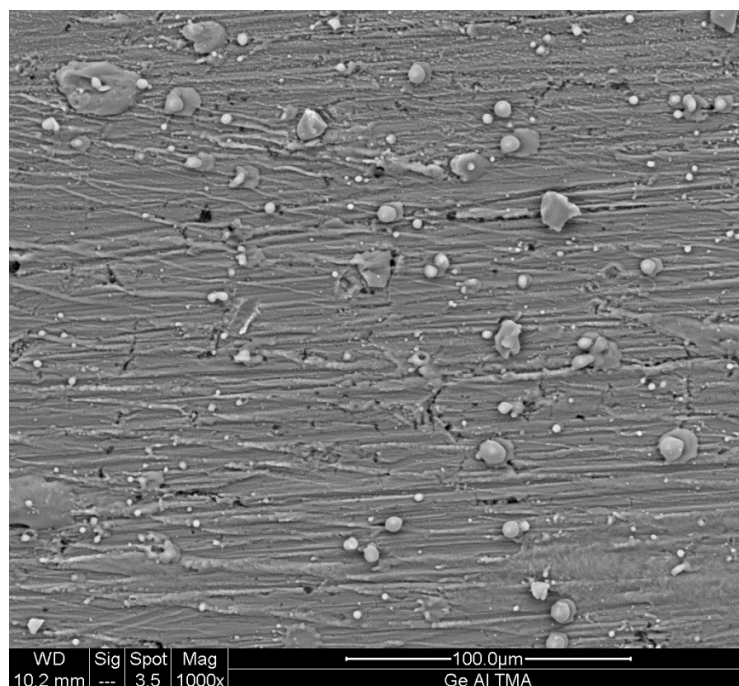
Obr. 8-19 Ramanova spektroskopie Ge + 1 Torr TMA, 300 pulzů

Na Obr. 8-19 je Ramanova spektroskopie v jiném místě substrátu. Zde se graf velice liší. Nachází se zde opět peak krystalického Ge-Ge o hodnotě $290,9 \text{ cm}^{-1}$. [34] Dále se zde nachází amorfni Ge o hodnotách $157,9$ a $266,8 \text{ cm}^{-1}$. [36] a hodnota $519,4 \text{ cm}^{-1}$. [36]. Tento peak by mohl opět patřit Ge – C, i když je zde již větší odchylka od skutečné hodnoty.

Pokračovali jsme analyzováním vzorku skenovacím elektronovým mikroskopem (SEM). Na Obr. 8-21 je zvětšený pohled na depozit. Je zde patrné, málo husté uskupení částic. Na Obr. 8-22 je tento depozit 1000x zvětšen a je již patrný tvar i velikost částic. Částice jsou dvojího typu. V depozitu se nachází převážně menší globulární částice v řádu jednotek až desítek μm a větší částice nepravidelného tvaru, které dosahují desítek μm .



Obr. 8-21 Pohledový snímek depozitu Ge + 1 Torr TMA (150x zvětšeno)



Obr. 8-22 SEM detailní snímek depozitu Ge + 1 Torr TMA (1000x zvětšeno)

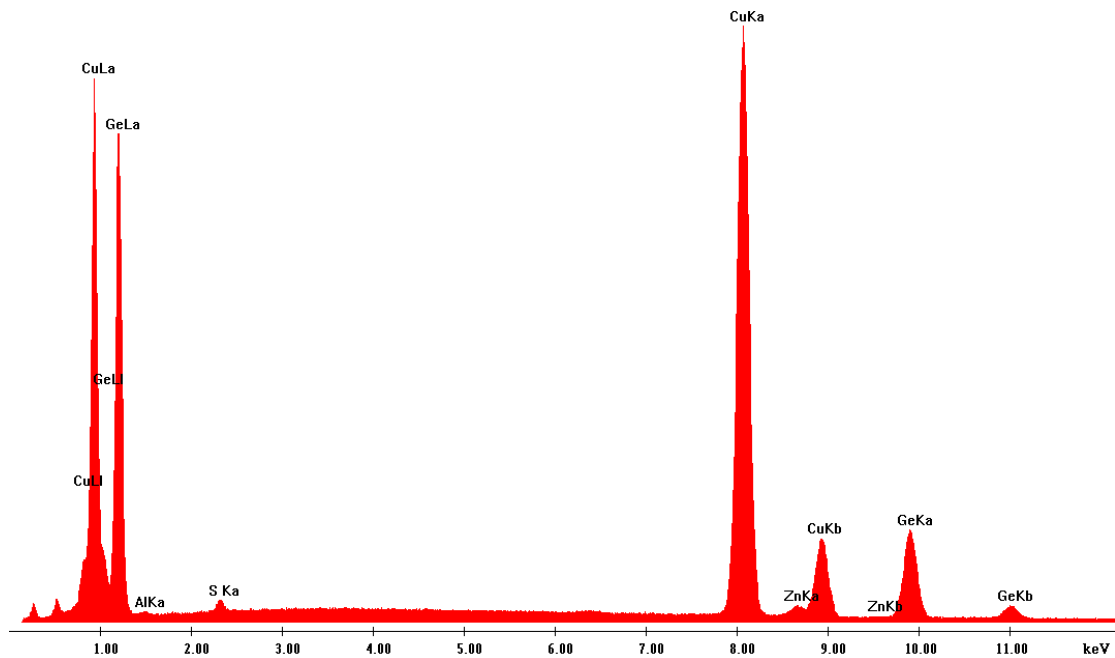
Následně byl vzorek analyzován EDX. Tato analýza nám poskytla informace o chemickém složení prvku. Na Obr. 8-23 je graf znázorňující rozložení prvků v depozitu Ge + 1 Torr TMA. V Tab. 7 jsou procentuální hodnoty těchto prvků. V depozitu se nachází hlavně Ge s 23,51%. Al se v depozitu nachází velmi málo, pouze 0,33%. V grafu (Obr. 8-23) má největší procentuální množství Cu, kvůli použitému měděnému substrátu. Další zastoupení v prvcích má S a Zn, které jsou nečistotami.

PRVEK	Wt %	At %
AlK	0,33	0,79
GeK	23,51	20,94
CuK	73,81	75,11
S K	0,81	1,63
Zn K	1,54	1,53

Tab. 7 Procentuální zastoupení prvků

Z:\SM_Kovarik\Krenek\Bc-GeAl\GeTMA-1_torr\GeTMA1torr-sp1.spc

Label A:

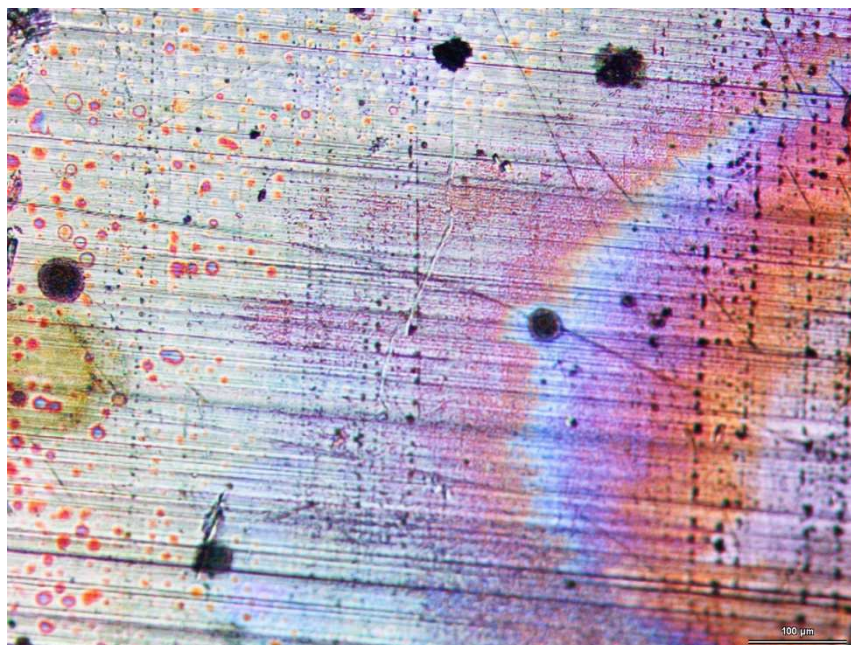


Obr. 8-23 EDX Ge + 1 Torr TMA

8.2.3 Ablace Ge + TMA 3 torry

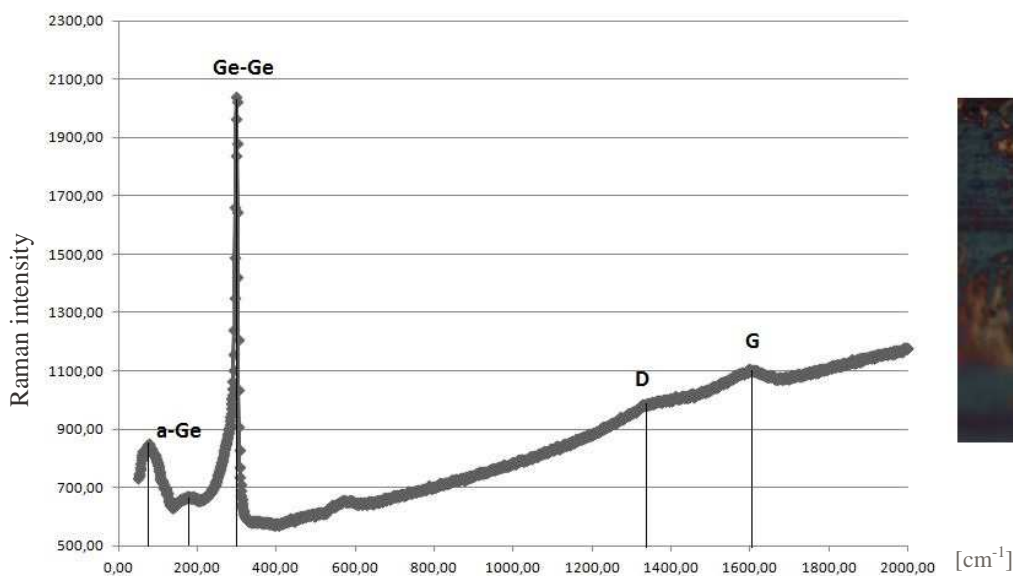
8.2.3.1 Nd:YAG laser: 65 mJ a 1064 nm

Dále jsme ablací prováděli při 3 torrech. Po tomto pokusu již zůstal na povrchu substrátu pouhým okem patrný film, který je na Obr. 8-24.



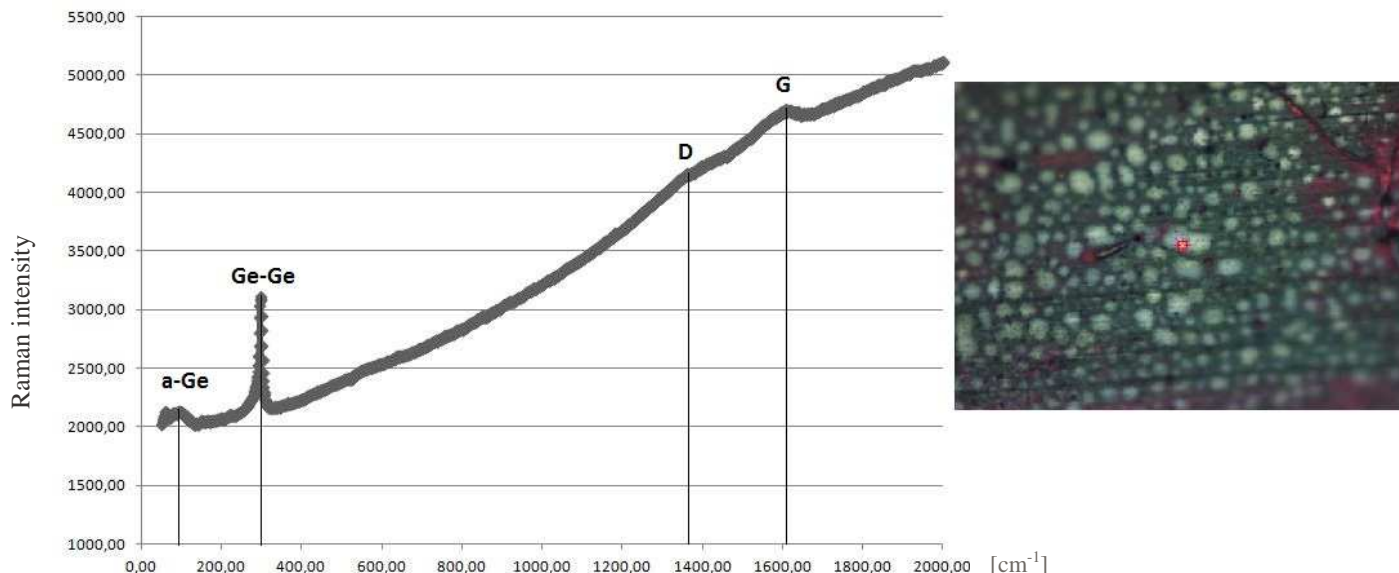
Obr. 8-24 Povrch substrátu pod optickým mikroskopem, 100x zvětšeno

Z grafu získaného Ramanovou spektroskopií (Obr. 8-25) je patrná přítomnost krystalického Ge-Ge. Tento peak leží na hodnotě $298,14 \text{ cm}^{-1}$. [34,35] Další výrazné peaky patří amorfnímu germaniu a-Ge, hodnoty těchto peaků jsou $66,03 \text{ cm}^{-1}$ a $158,59 \text{ cm}^{-1}$ [36]. Posledním výraznějším je opět G-D peak znázorňující C ve formě grafitu. Odpovídají mu hodnoty $1323,4 \text{ cm}^{-1}$ a $1583,73 \text{ cm}^{-1}$. [34, 35]



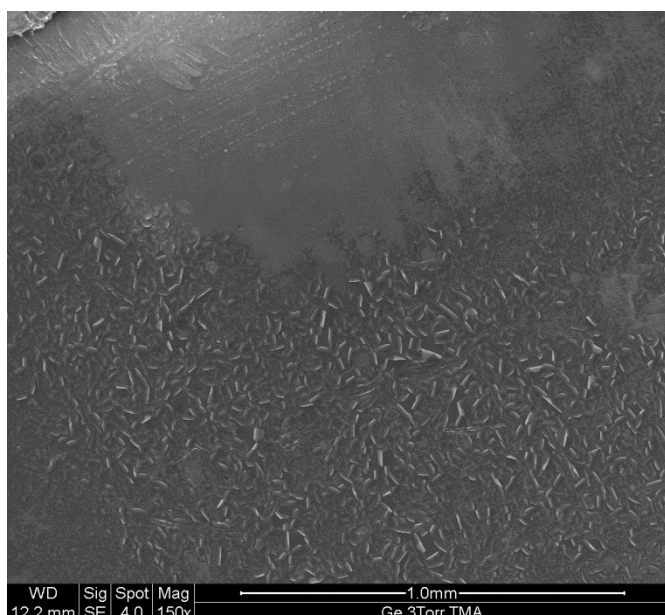
Obr. 8-25 Ramanova spektroskopie vzorku s detailem místa měření

Předchozí graf nám ukázal Ramanovu spektroskopii v částici. Na Obr. 8-26 je analýza v jiném bodě vzorku. Graf potvrdil přítomnost Ge v krystalické formě Ge-Ge na hodnotě $294,55 \text{ cm}^{-1}$. [34,35] Opět se zde vyskytuje amorfni forma a-Ge v bodě $71,81 \text{ cm}^{-1}$. [36] Méně výrazné G-D peaky nabývají hodnot $1351,35 \text{ cm}^{-1}$ a $1584,70 \text{ cm}^{-1}$. [34, 35]

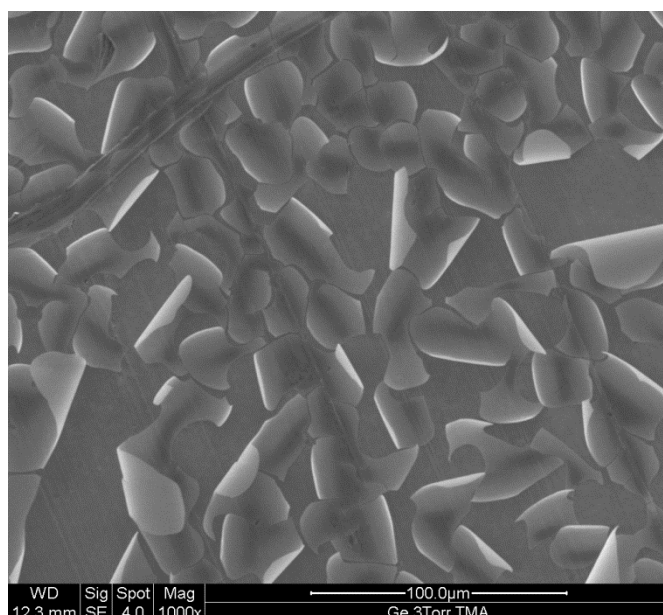


Obr. 8-26 Ramanova spektroskopie s přiloženým detailem místa měření

Vzorek jsme dále analyzovaly metodou SEM. Tím jsme získali informace o morfologii povrchu. Při pohledu na Obr. 8-28 je patrné husté uskupení částic na substrátu. Částice mají nepravidelný lupínkový tvar jak je vidět na Obr. 8-27. Rozměry těchto částic jsou v řádu desítek μm .

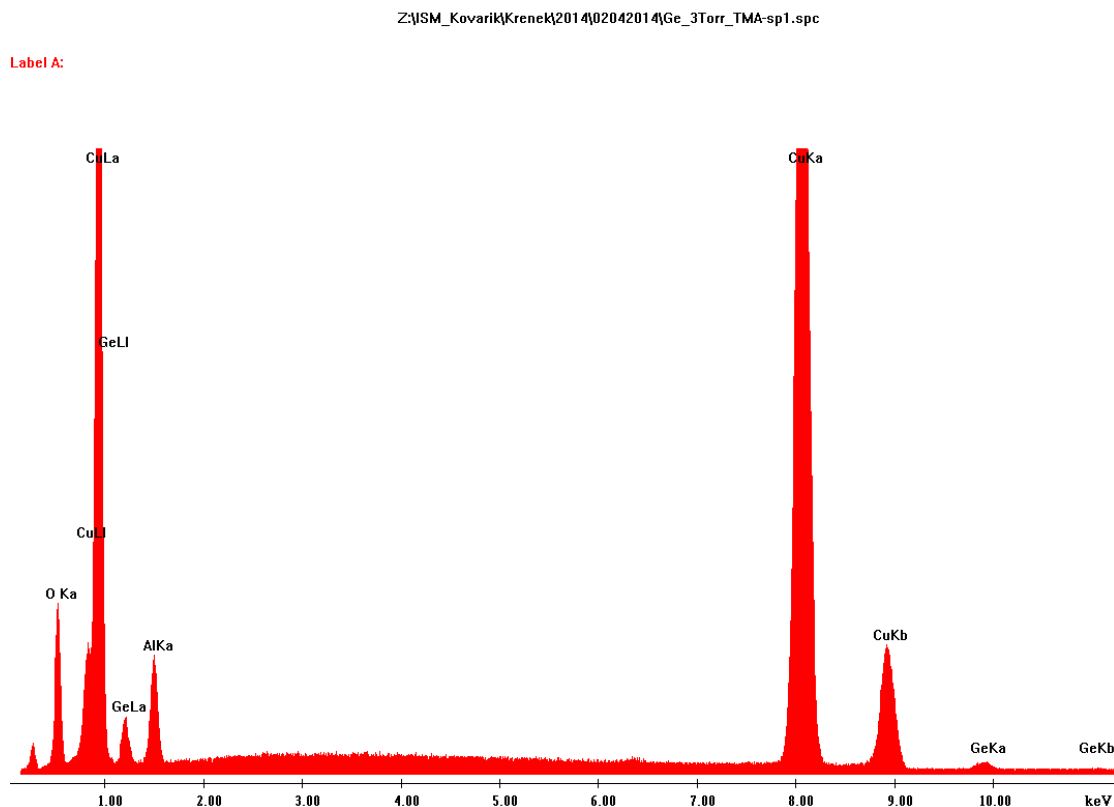


Obr. 8-28 SEM - Detailní snímek povrchu Ge + 3Torr TMA (150x zvětšeno)



Obr. 8-27 SEM - Detailní snímek povrchu Ge + 3Torr TMA (1000x zvětšeno)

Na Obr. 8-29 je výsledek EDX analýzy, díky které získáme informace o chemickém složení vzorku. Z grafu je patrné, že vzorek obsahuje Ge, Al, O a Cu. Cu se v grafu nachází, kvůli použití měděného substrátu. V Tab. 8 je vidět procentuální zastoupení prvků ve vzorku. Z přítomnosti Al a Ge lze tedy usoudit, že se nám podařilo na deposit dostat Ge i Al.



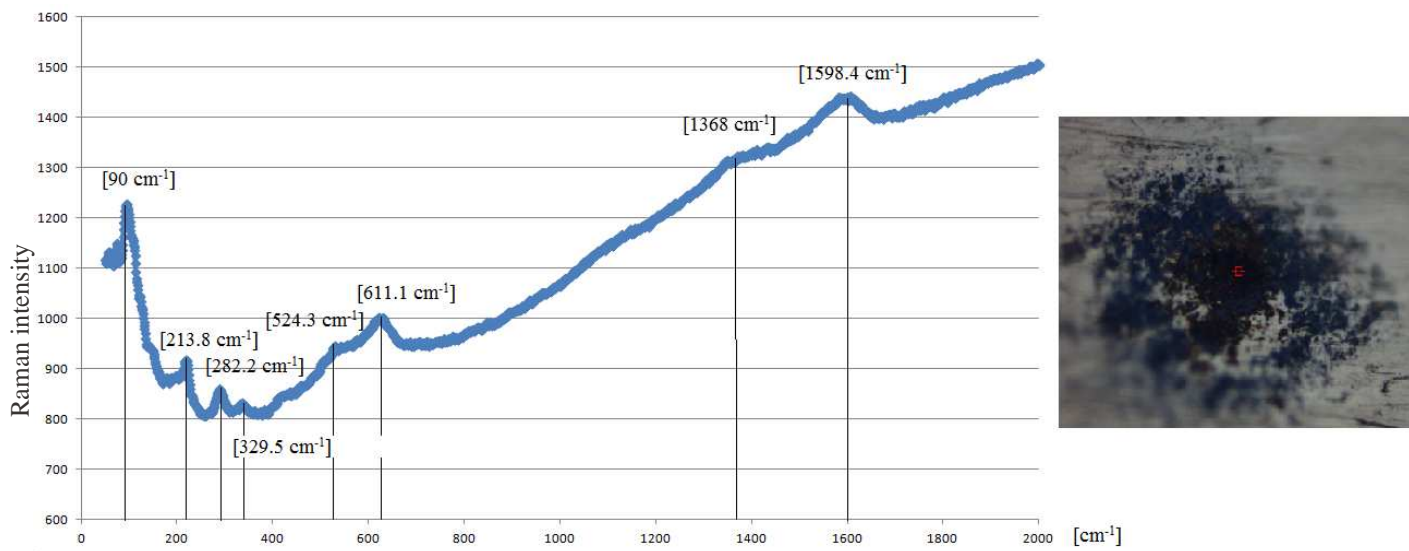
Obr. 8-29 EDX analýza Ge + 3 torry TMA

Prvek	Wt %	At %
O K	12,37	33,53
AlK	7,34	11,8
CuK	78,92	53,85
GeK	1,37	0,82

Tab. 8 Procentuální zastoupení prvků

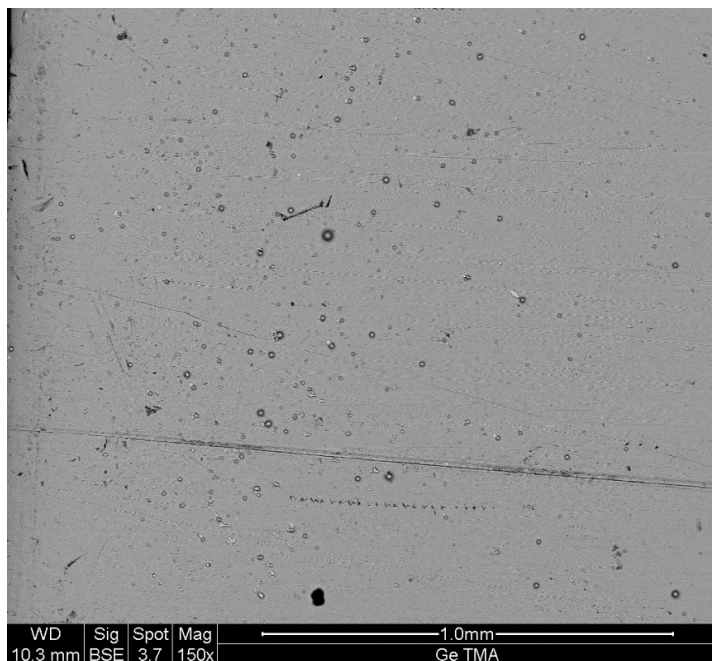
8.2.3.2 Nd:YAG laser: 188 mJ a 355 nm

Pokusy jsme provedli i s novým laserem. Na vzorek jsme jako u 1 Torru vyslali 300 pulzů. Na Obr. 8-30 je Ramanova spektroskopie, na níž je patrný C ve formě grafitu s hodnotami 1598,4 a 1368 cm^{-1} . [34,35]. Je potvrzena i přítomnost Ge převážně v amorfním stavu čemuž odpovídají hodnoty 213,8 a 1368 cm^{-1} . [36]. Dále se zde vyskytují hodnoty 90, 524,3 a 611,1 cm^{-1} .

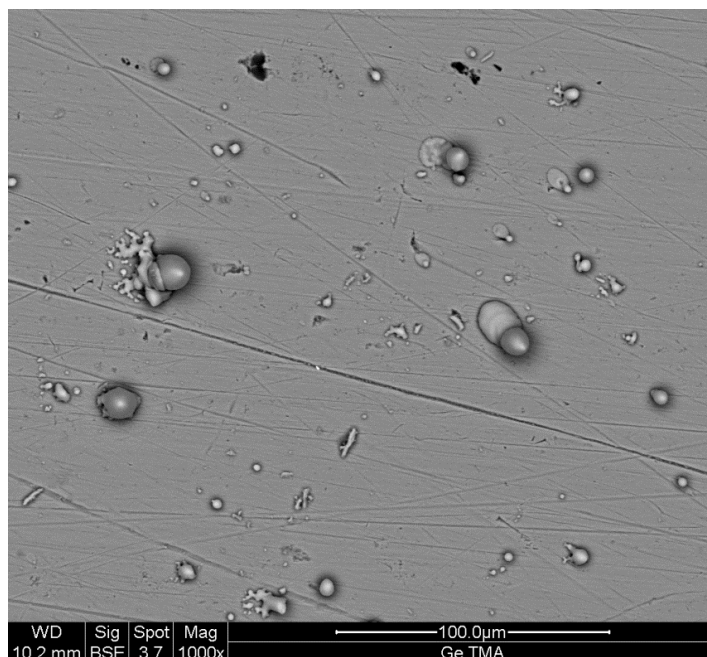


Obr. 8-30 Ramanova spektroskopie Ge+ 3 Torry TMA, 300 pulzů

524,3 a 611,1 cm^{-1} . Peak o hodnotě 524,3 cm^{-1} lze přiřadit Ge – C. [37] Další dva peaky se nám opět nepodařilo přiřadit k žádným slitinám prvků obsažených v depozitu (oxidy Al, Ge, oxidy Cu a sloučenina Ge – C).



Obr. 8-31 SEM pohledový snímek Ge + 3 Torry TMA (150x zvětšeno)



Obr. 8-32 SEM detailní snímek Ge + 3 Torry TMA (1000x zvětšeno)

Depozit byl dále zkoumán SEM. Z Obr. 8-31 je patrné řídké pokrytí depozitu částicemi. Na 1000x zvětšeném snímku (Obr. 8-32), jsou vidět globulární částice, z nichž některé jsou částečně naleptány a mají povětšinou nepravidelný tvar. Tyto částice mají velikost v řádu desítek μm . Dále se zde nachází menší částice pravidelného i nepravidelného tvaru.

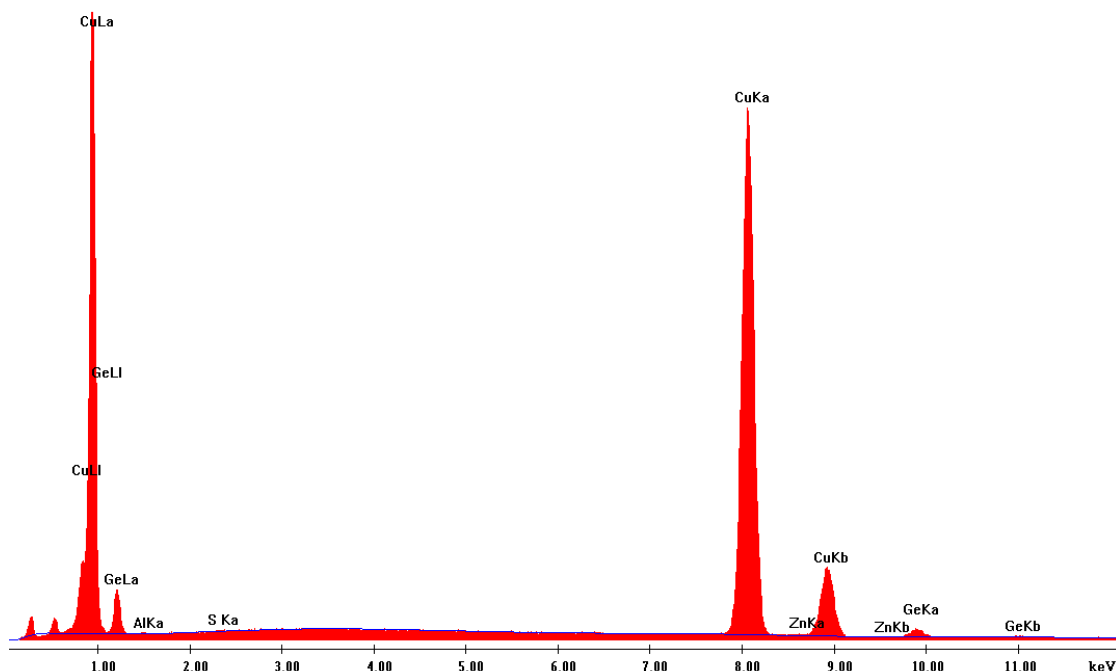
Následně byl vzorek analyzován EDX. Z grafu (Obr. 8-33) je patrné chemické složení depozitu. Opět se zde nachází oba prvky, jak Ge, tak Al. Je zde ovšem patrný vyšší podíl Ge vůči Al, jak lze vyčíst z Tab. 9.

PRVEK	Wt %	At %
AlK	0,34	0,81
GeK	3,34	2,92
CuK	95,53	95,34
S K	0,17	0,33
Zn K	0,62	0,6

Tab. 9 Procentuální množství prvků

Z:\ISM_Kovarik\Krenek\Bc-GeAl\GeTMA-3_torr\GeTMA3torr-sp1.spc

Label A:

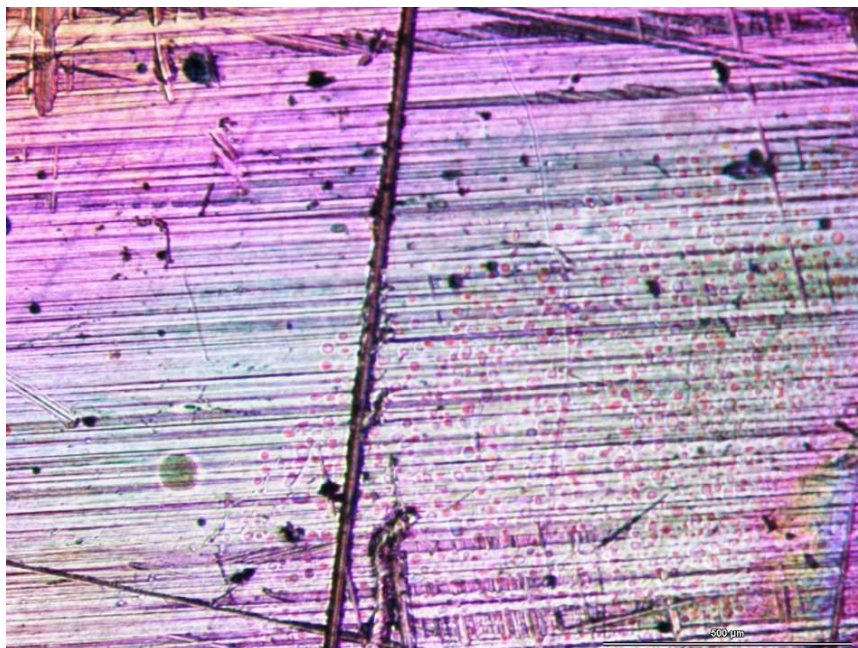


Obr. 8-33 EDX analýza Ge + 3 Torry TMA

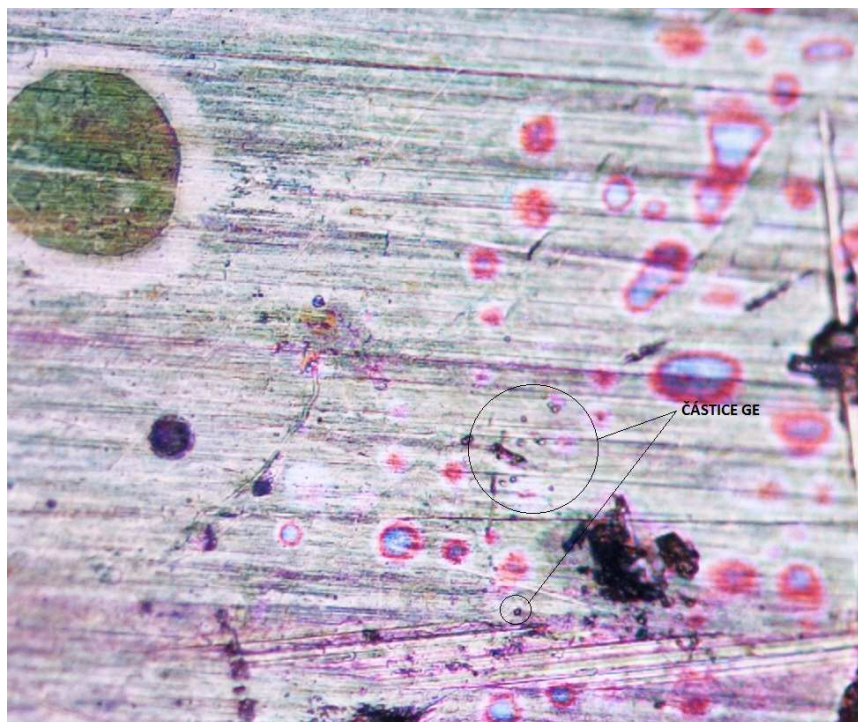
8.2.4 Ablace Ge + 10 Torrů TMA

8.2.4.1 Nd:YAG laser: 65 mJ a 1064 nm

Při dalším experimentu jsme do reaktoru napustili TMA pod tlakem 10 Torrů. Na kovový terčik jsme vyslali 130 pulsů a vzorek jsme poté analyzovali jako v předchozích případech. Při pohledu pouhým okem byl na povrchu substrátu patrný tenký kovový film. Zvětšený povrch je na Obr. 8-35. Na dalším obrázku (Obr. 8-34) je povrch 200x zvětšen a jsou na něm patrné malé kovové částice, pravděpodobně Ge.

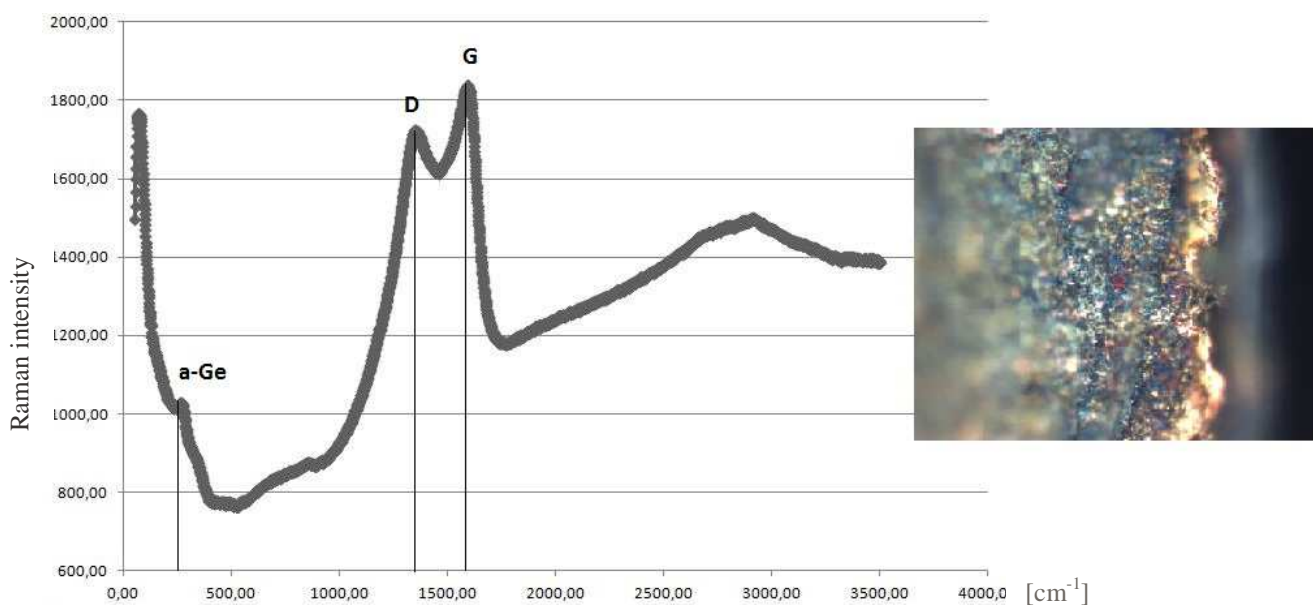


Obr. 8-35 Povrch substrátu pod optickým mikroskopem (zvětšeno 50x)



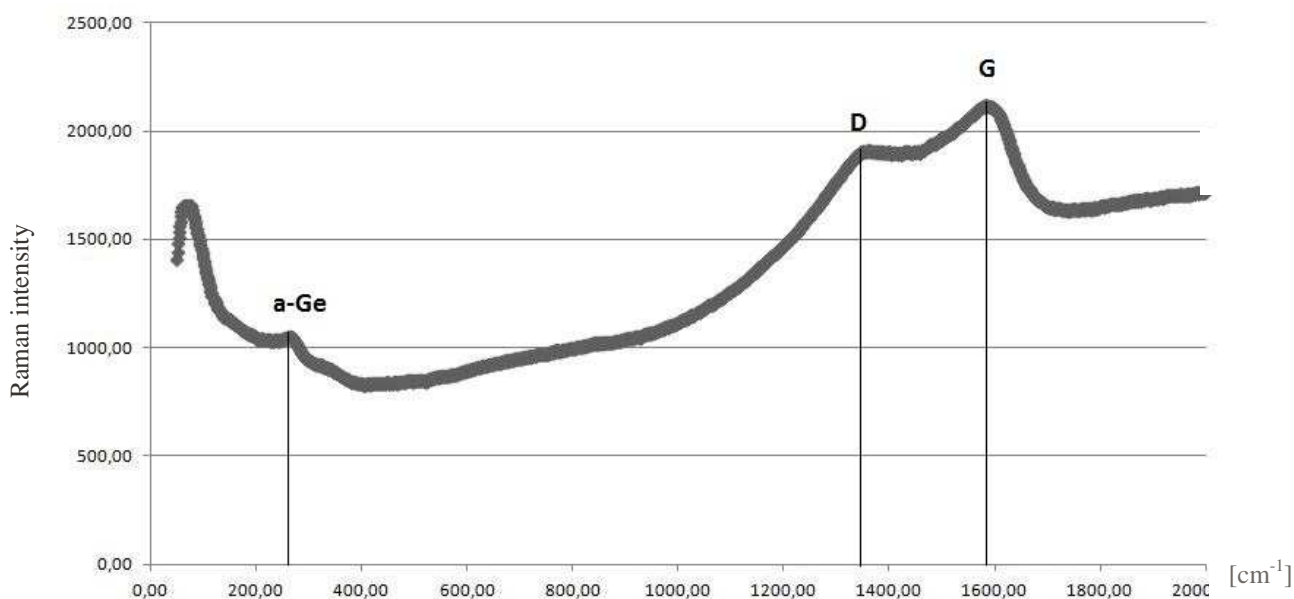
Obr. 8-34 Povrch vzorku pod optickým mikroskopem (zvětšeno 200x)

Vzorek jsme zanalyzovali Ramanovou spektroskopií. První měření bylo prováděno na kraji vzorku, který byl v blízkosti laseru. Na Obr. 8-36 je velmi výrazný G-D peak, C ve formě grafitu, s hodnotami $1333,03 \text{ cm}^{-1}$ a $1573,13 \text{ cm}^{-1}$. [34, 35] Dalším patrnějším bodem je a-Ge peak. Leží na hodnotě 200 cm^{-1} a odpovídá amorfnímu Ge. [36] Poslední výrazný peak je na hodnotě $59,28 \text{ cm}^{-1}$. Ten by mohl představovat amorfni formu Ge, jejíž hodnota je 70 cm^{-1} , nebo by se mohlo jednat o vytvořenou Al – Ge slitinu, což nám potvrdí až další analýzy. [36]



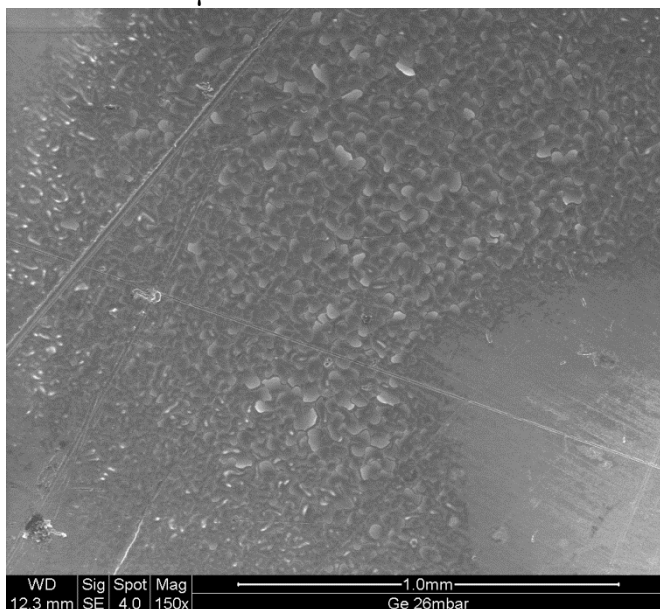
Obr. 8-36 Ramanova spektroskopie Ge+ 10 Torrů TMA

Měření jsme provedli ve více místech, pro potvrzení přítomnosti Ge. To se na tomto vzorku v porovnání se vzorkem připravovaným pod tlakem 3 Torry TMA, vyskytovalo pouze v amorfni formě. Na Obr. 8-37 je zde opět a-Ge peak na hodnotě $255,02 \text{ cm}^{-1}$ a peak na hodnotě $58,31 \text{ cm}^{-1}$. [36] G-D peak je opět výrazný s hodnotami $1336,89 \text{ cm}^{-1}$ a $1566,38 \text{ cm}^{-1}$. [34, 35]

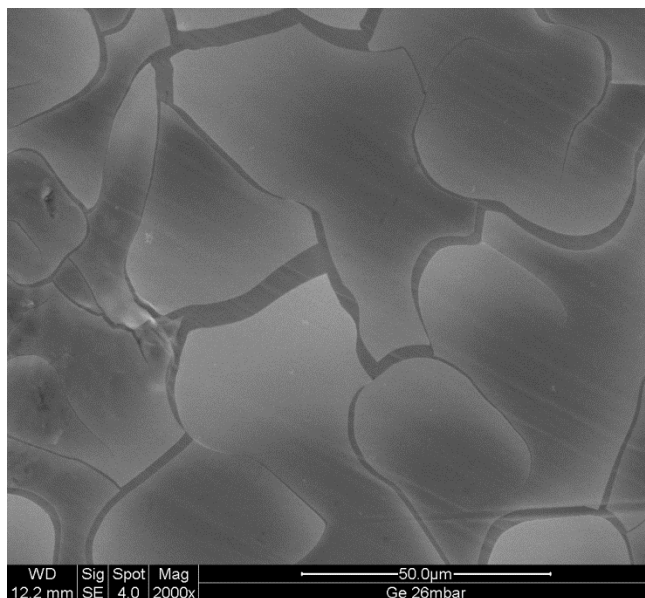


Obr. 8-37 Ramanova spektroskopie Ge+ 10 Torrů TMA

Tento vzorek jsme také zanalyzovali metodou SEM. Částice jsou podobné jako u vzorku Ge + 3 Torrů TMA. Částice jsou opět hustě rozprostřené v depozitu, jak je patrné na Obr. 8-39, s nepravidelným lupínkovým tvarem (viz Obr. 8-38). Velikost těchto částic je v desítkách μm .

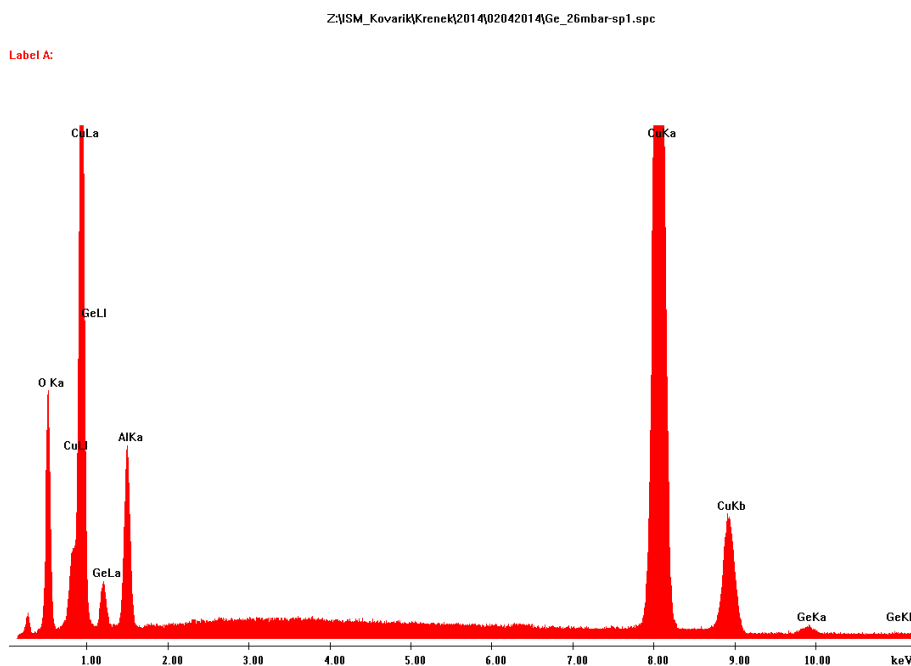


Obr. 8-39 SEM - Pohledový snímek povrchu Ge + 10 Torrů TMA (150x zvětšeno)



Obr. 8-38 SEM - Detailní snímek povrchu Ge + 10 Torrů TMA (2000x zvětšeno)

Následující analýzou je EDX metoda. Jak je na Obr. 8-40 patrné, opět se v depozitu nachází Ge, Al, Cu, O. Opět se nám tedy podařila ablace Ge a rozklad TMA. V Tab. 10 je uvedeno procentuální zastoupení jednotlivých prvků, získané z grafu. Je zde patrná mnohonásobně vyšší přítomnost Al oproti Ge.



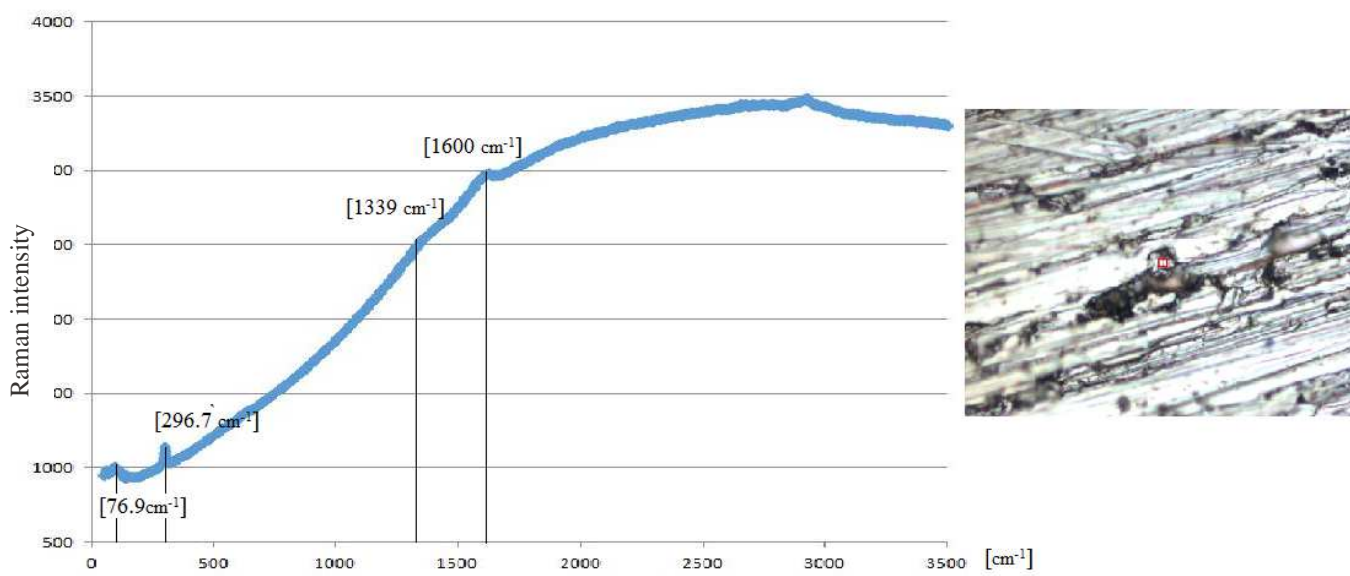
Obr. 8-40 EDX analýza Ge + 10 Torrů TMA

Prvek	Wt %	At %
O K	16,06	39,23
AlK	11,07	16,03
CuK	71,67	44,09
GeK	1,2	0,65

Tab. 10 Procentuální množství prvků

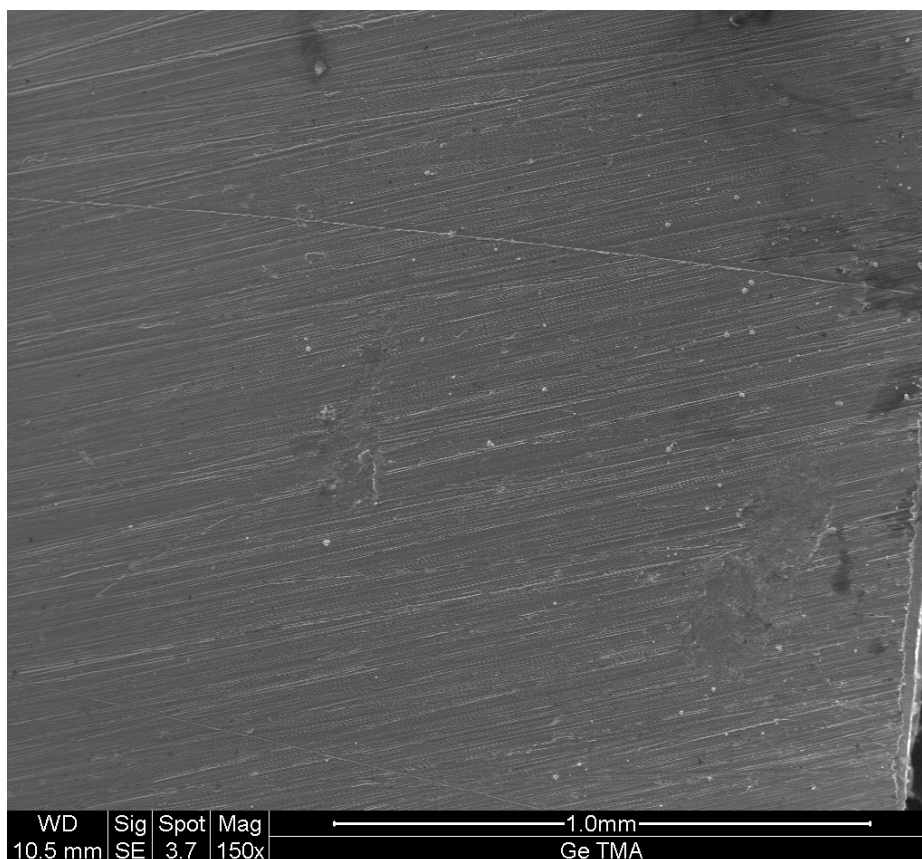
8.2.4.2 Nd:YAG laser: 188 mJ a 355 nm

Při dalších pokusech jsme použili druhý laser. Opět bylo vysláno na vzorek 300 pulzů. Vzorek jsme nejprve analyzovali Ramanovou spektroskopií. Na Obr. 8-41 je opět lehce patrný C ve formě grafitu s hodnotami 1600 a 1339 cm^{-1} . Graf nám dále ukazuje, že ve vzorku se nachází jak amorfni Ge 76,9 cm^{-1} [36], tak krystalické 296,7 cm^{-1} [34,35]. Ge ve vzorku již není tak intenzivní jako u nižších tlaků. Příčinou je pravděpodobně již vysoký tlak plynu, který omezuje samotnou ablaci.

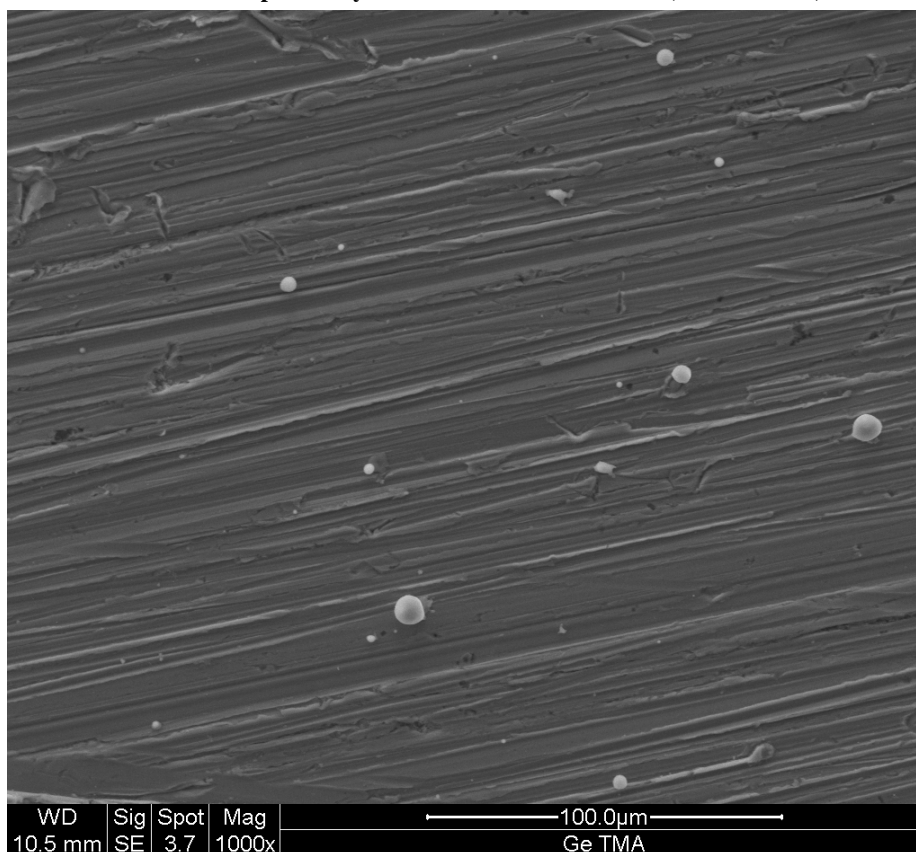


Obr. 8-41 Ramanova spektroskopie Ge+10 Torrů TMA, 300 pls

Vzorek jsme dále zkoumali SEM. Na Obr. 8-42 jsou částice velmi málo patrné. Částice jsou v depozitu rozloženy velmi řídky. Na dalším Obr. 8-43 je depozit 1000x zvětšen a částice jsou již velmi dobře patrné. Nachází se zde pouze globulární částice několik μm velké. Následně bylo prováděno měření EDX (graf na Obr. 8-44). Z Tab. 11 je vidět, že množství Ge kleslo na 1,38 %, zatímco množství Al se mírně zvýšilo na 0,6 %. To je pravděpodobně způsobeno vyšším tlakem TMA. Dále se zde nachází stále malé množství Zn 0,60%.



Obr. 8-42 SEM pohledový snímek Ge + 10 Torrů TMA (150x zvětšeno)

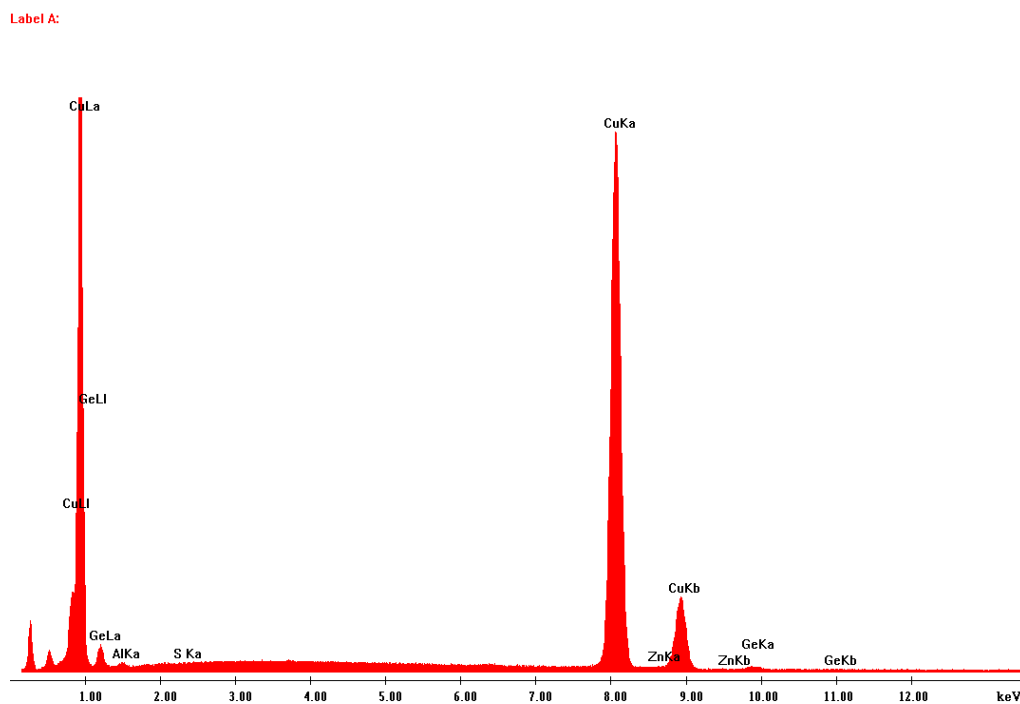


Obr. 8-43 SEM detailní snímek Ge + 10 Torrů TMA (1000x zvětšeno)

PRVEK	Wt %	At %
AlK	0,6	1,4
GeK	1,38	1,2
CuK	97,35	96,7
Zn K	0,62	0,6

Tab. 11 Procentuální množství prvků

Z:\ISM_Kovarik\Krenek\Bc-GeAl\GeTMA-10_torr\GeTMA10torr-sp1.spc



Obr. 8-44 EDX analýze Ge + 10 Torrů TMA

9 Závěr

Na začátku práce bylo vytyčeno několik cílů. Hlavním cílem, bylo vytvoření depozitu obsahujícího jak Al, tak Ge. Následným cílem byla analýza získaných vzorků, jejich porovnání a výběr nejvhodnější varianty pro přípravu slitiny. Získané výsledky jsou dále shrnuty.

a) Ablace kovových terčů ve vakuu

Ve vakuu se podařilo ablaovat částice Ge i Al. Ovšem Al se podařil pouze při experimentu s použitým laserem o vlnové délce 355 nm a výkonem 188 mJ. Zjistili jsme, že v depozitu Ge se nachází, jak krystalické Ge ve větších částicích, tak amorfni Ge v okolním kontinuálním depozitu. Částice Ge mají nepravidelný natavený tvar, řádově několik μm veliké. Pokrytí depozitu těmito částicemi je poměrně husté.

Ablaované částice Al jsou převážně globulárního charakteru řádově několik μm . Jejich pokrytí, je oproti vzorku s germaniem velmi řídké.

b) Ablace za rozkladu plynného reaktantu (Nd: YAG laser, 1064 nm, 65 mJ)

V případě ablace za rozkladu plynného reaktantu se nám při nejnižším tlaku 1 torr podařilo vytvořit pouze velmi nepatrný film. Proto jsme tento vzorek dále nezkoumali. Naopak při tlaku 3 torry byl depozit nejzřetelnější. Depozit je složen převážně z krystalického Ge, ale v okolí částic se nachází film amorfniho charakteru. Další složkou je C ve formě grafitu. Naopak při nejvyšším tlaku 10 Torrů byl depozit složen pouze z amorfniho Ge. Ramanova spektroskopie nám odhalila i odlišný peak, který by pravděpodobně mohl patřit Al – Ge slitině. V tomto depozitu byl obsah C výraznější než v předchozím vzorku.

Depozity vzniklé při 3 Torrech a při 10 Torrech TMA byly dále analyzovány SEM a EDX. SEM nám poskytla bližší informace o tvaru a velikosti částic, které mají nepravidelný lupínkový tvar a velikost desítek μm . Pokrytí substrátu těmito částicemi bylo relativně husté.

Díky EDX jsme získaly chemické složení depozitů. Byla potvrzena přítomnost Al i Ge. S rostoucím tlakem přibývalo množství Al, za současného úbytku Ge. To je pravděpodobně způsobeno omezením ablace působením vysokého tlaku. Poměr těchto dvou prvků Al/Ge je uveden v Tab. 12.

Poměr Al/Ge [at %]	
3 Torry	10 Torrů
14,4	25,6

Tab. 12 Poměr Al/Ge v depozitech připravovaných Nd:YAG laserem, 1064nm, 65 mJ

c) Ablace za rozkladu plynného reaktantu (Nd: YAG laser, 355 nm, 188 mJ)

Při použití druhého laseru, se nám již podařilo vytvořit výrazný depozit i při tlaku 1 Torrů TMA. Při Ramanově spektroskopii bylo zjištěno, že v tomto vzorku, se také jako v jediném při pokusech s tímto laserem vyskytovalo jak krystalické, tak amorfni Ge. K tomu pravděpodobně došlo díky nízkému tlaku plynu, který nebránil v odpařování Ge při ablaci a jeho následnému dopadu na terč. Při pokusech se 3 a 10 Torry se v depozitu nacházelo převážně amorfni Ge. Dále je v depozitu přítomen grafit a Ge – C.

SEM nám odhalil morfologii částic. Ty jsou oproti předchozím pokusům převážně globulární, o velikosti jednotek μm . V menším množství se v depozitu nachází také o řád

větší nepravidelné natavené částice. Hustota pokrytí depozitu částicemi je v porovnání s předchozími pokusy malá a s narůstajícím tlakem klesá.

EDX jsme zjistili chemické složení těchto vzorků. Množství Ge je ve vzorku s tlakem 1 Torr velmi vysoké, ovšem s narůstajícím tlakem rapidně klesá. Zatímco množství Al je velmi nízké a lehký nárůst jeho množství je patrný až u depozitu vytvořeného při 10 Torrech. Z poměru Al/Ge v Tab. 13 je vidět, že poměr prvků při 1 Torru je velice malý. V případě depozitu připravovaného při 10 Torrech jsme docílili nejvyrovnanějšího poměru Al/Ge.

Poměr Al/Ge [at %]		
1 Torr	3 Torry	10 Torrů
0,04	0,3	1,16

Tab. 13 Poměr Al/Ge v depozitech připravovaných Nd:YAG laserem, 355 nm, 188 mJ

Ze získaných výsledků je zřejmé, že se nám v obou případech podařilo splnit hlavní cíl, a to přítomnost obou prvků v depozitu. Porovnáním výsledků, které jsou uvedeny v Tab. 14 lze říci, že při pokusech s Nd:YAG laserem o vlnové délce 1064 nm a výkonem 65 mJ se v depozitu nachází větší poměr Al/Ge než v depozitech připravovaných laserem s vlnovou délkou 355 nm, a množství Al oproti Ge se s rostoucím tlakem zvyšuje. Naopak nevyrovnanějšího poměru částic jsme docílili právě s tímto laserem při tlaku 10 Torrů. Proto bych jako nejvhodnější podmínky přípravy depozitu zvolila přípravu Nd:YAG laserem s vlnovou délkou 355 nm a výkonem 188 mJ při tlaku TMA 10 Torrů. Shrnutí dosažených výsledků je uvedeno v Tab. 14. Pro podrobné analyzování fázového složení bude následovat rentgenová difrakce (XRD) a vysoce rozlišovací transmisní elektronová mikroskopie (HRTEM).

Typ laseru	Nd:YAG, 1064nm, 65 mJ	Nd:YAG, 355 nm, 188 mJ
Morfologie částic	<ul style="list-style-type: none"> • Převážně nepravidelný lupínkový tvar • Velikost desítky μm • Husté pokrytí depozitu 	<ul style="list-style-type: none"> • Převážně globulární tvar, nachází se i nepravidelné naleptané částice • Řídké pokrytí částicemi, řídnoucí s rostoucím tlakem • Velikost řádově jednotek μm
Ramanova spektroskopie	<ul style="list-style-type: none"> • Grafit • Amorfnní Ge, nacházející se u obou tlaků • Krystalické Ge, nachází se pouze u 3 Torrů 	<ul style="list-style-type: none"> • Grafit • Amorfnní Ge, nachází se ve všech vzorcích • Krystalické Ge, nachází se ve všech vzorcích • Ge – C • Neznámé peaky
EDX	<ul style="list-style-type: none"> • Přítomnost obou prvků 	<ul style="list-style-type: none"> • Přítomnost obou prvků
	<ul style="list-style-type: none"> • S rostoucím tlakem klesá množství Ge a množství Al stoupá 	<ul style="list-style-type: none"> • Množství Ge s rostoucím tlakem klesá a Al jen velice nepatrně roste
Procentuální zastoupení Al	11,8 – 16,03 at%	0,79 – 1,4 at%
Procentuální zastoupení Ge	0,82 – 0,65 at%	20,94 – 1,2 at%

Tab. 14 Shrnutí výsledků

10 Použitá literatura

- [1] <http://www.prvky.com/13.html>, 29. 11. 2013
- [2] <http://www.prvky.com/32.html>, 29. 11. 2013
- [3] Cidlová, H., Kohoutková, B., Křivánková, P., Štěpánek, K., Valová, B., *Historie chemie*
Dostupné z: <http://www.ped.muni.cz/wchem/sm/hc/hist/chemlat/hlinik.html>, 29. 11. 2013
- [4] Michna, Š., *Vlastnosti Al a jeho slitin*,
Dostupné z:
http://www.stefanmichna.com/download/technicke-materialy_II/vlastnosti_AL_a_jeho_slitin.pdf,
29. 11. 2013
- [5] <http://mail.zsebenese.opava.cz/tabulka/ge.html>, 29. 11. 2013
- [6] Xu, R., Zhao, H., Li, J., Liu, R., Wang, W. K., *Microstructures of the eutectic and hypereutectic Al – Ge alloys solidified under different pressure*. Quinghuangdao: ELSEVIER, 2005
- [7] Mletí a homogenizace v kulových mlýnech. http://www.retsch.cz/dltmp/www/128164-82601ed23f89/brochure_ball_mills_pm_cz.pdf, 29. 11. 2013
- [8] Chattopadhyay, K., Wang, X. M., Aoki, K., Masumoto, T., *Metastable phase formation during mechanical alloying of Al – Ge and Al – Si alloys*. Hokkaido: ELSEVIER, 1995
- [9] Shaikh, M. A., Iqbal, M., Akhter, J. I., Ahmad, M., Zaman, Q. aj. *Alloying of immiscible Ge with Al by ball milling*. Rawalpindi: ELSEVIER, 2003
- [10] <http://physics.ujep.cz/~mkormund/P223/FMD-prednaska7.pdf>, 30. 11. 2013
- [11] http://en.wikipedia.org/wiki/Laser_ablation, 30. 11. 2013
- [12] Vojtěch, D., Bártová, B., Verner, J., Šerák, J. *Rychlé chlazení kovů – význam, technologie a využití*. Praha: Chemické listy, 2004
- [13] Tashlykova – Bushkevich, I. I., Sheprich, V. G. *Dope depth distribution in rapidly solidified Al – Ge and Al – Me (Me = Fe, Cu, Sb) alloys*. Minsk: ELSEVIER, 1999
- [14] http://fyzika.fs.cvut.cz/subjects/fzmt/lectures/FZMT_9.pdf, 30. 11. 2013
- [15] <http://lasery.wz.cz/soucasti.html>, 30. 11. 2013
- [16] <http://lasery.wz.cz/princip.html>, 30. 11. 2013
- [17] <http://lasery.wz.cz/typy.html>, 30. 11. 2013
- [18] Šulc, J. *Lasery a jejich aplikace*.
- [19] http://www.fch.vutbr.cz/~zmeskal/obring/presentace_2003/04_opticke_mikroskopy.pdf,
30. 11. 2013
- [20] J. Reichl, M. Všetická. *Encyklopedie fyziky*
<http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/501-princip-cinnosti-mikroskopu>, 30. 11. 201
- [21]
<http://web.natur.cuni.cz/~parazit/parpages/mikroskopickatechnika/svetelnamikroskopie.htm>,
30. 11. 2013
- [22] Šafářová, K., *Skenovací (Rastovací) elektronová mikroskopie*.
http://nanosystemy.upol.cz/upload/18/safarova_sem.pdf, 13. 12. 2013
- [23] Sosnová, M., Kříž, A. *Hodnocení vrypové zkoušky světelnou a řádkovací elektronovou mikroskopií*. Hradec nad Moravicí: METAL, 2006
- [24] http://www.vscht.cz/nmr/mol_model_bioinfo/lekce/mikroskopie.pdf, 30. 11. 2013
- [25] Bónová, L. *Povrchová diagnostika MgB₂ metodami SEM, EDS a WDS*. Bratislava: ŠVK, 2007.
http://www.fmph.uniba.sk/fileadmin/user_upload/editors/studium/svk/2007/ETF/bonova.pdf,
30. 11. 2013
- [26] Hrdý, R. *Elektronová mikroskopie (SEM, TEM, příprava vzorků, EDX, WDX)*.

Brno: NANOTEAM, 2011

- [27] <http://www.vscht.cz/lam/new/SpAnalPL-3.pdf>, 1. 12. 2013
- [28] http://cs.wikipedia.org/wiki/Ramanova_spektroskopie, 1. 12. 2013
- [29] <http://www.vscht.cz/lam/new/SpAnalPL-12.pdf>, 1. 12. 2013
- [30] R. Králová, Z. Novotná, R. Budinský. *Rentgenová difrakce – okno do materiálu*
http://vega.fjfi.cvut.cz/docs/sfbe/rtg_difrakce/zuzstr1.html, 1. 12. 2013
- [31] Ullmann, V. *Aplikace ionizujícího záření – jaderné a radiační metody*
<http://astronuklfyzika.cz/JadRadMetody.htm#2>, 1. 12. 2013
- [32] <http://en.wikipedia.org/wiki/TrimethylAluminium>, 1. 12. 2013
- [33] <http://en.wikipedia.org/wiki/Germane>, 1. 12. 2013
- [34] Ferrari A. C., Robertson J., *Phys. Rev. B* 61 (2000) 14095
- [35] Dillon R. O., Woollam J. A., Katkanant V., *Phys. Rev. B* 29 (1984) 3482
- [36] I. D. Desnica – Franković, K. Furić, U. V. Desnica, M. C. Ridgway, C. J. Glover
Structural modifications in amorphous Ge produced by ionimplantation.
Canberra:ELSEVIER, 2001
- [37] M. Meléndez – Lira, J. Mendéléz, W. Windl, O.F. Sankey, G.S. Spencer, S. Segó, R.B. Culbertson, *Physical Review*, Vol. 54, Number 18. 12 866-12 872 (1996)