

Materiály a technologie přípravy

Mgr. Martin Čada, Ph.D.

- Ústav fyziky a biofyziky, PŘF JU
- E-mail: mcada@prf.jcu.cz
- Tel.: 266052418
- Organizace výuky a zkouška
- Přednášky a případné informace k výuce budou k dispozici na webu:

www.fzu.cz/~cada

Časový plán kurzu:

10/10 – přednáška + přednáška

24/10 – přednáška + přednáška

7/11 – přednáška + přednáška

21/11 – přednáška + přednáška

5/12 – přednáška + přednáška

19/12 – přednáška + přednáška

2/1 – přednáška + přednáška

Sylabus

- Základy teorie pevných látek a rozdělení materiálů
- Tenké vrstvy a fyzika povrchů.
- Metody zkoumání povrchů. Interakce záření a částic s povrchem.
- Diagnostické metody pro studium vlastností tenkých vrstev.
- Aplikace tenkých vrstev v průmyslu. Principy růstu tenkých vrstev, fyzikální vlastnosti tenkých vrstev.
- Tvrdé a otěruvzdorné vrstvy
- Funkční materiály pro katalytické aplikace.
- Feroelektrické a feromagnetické materiály.
- Fullereny, uhlíkové nanotrubičky, uhlíková pěna, grafen, diamantu podobný uhlík.
- Dielektrické materiály pro palivové články a baterie.
- Materiály pro moderní zobrazovací techniku. Tekuté krystaly, LED, OLED.

Literatura

- B. Rous: Materiály pro elektroniku a mikroelektroniku, SNTL Praha 1991.
- B. Kratochvíl, V. Švorčík, D. Vojtěch: Úvod do studia materiálů, VŠCHT Praha 2005.
- L. Eckertová: Fyzikální elektronika pevných látek, UK Praha 1992.
- L. Eckertová: Metody analýzy povrchů - elektronová mikroskopie a difrakce, Academia Praha 1996.
- A. Zangwill: Physics at Surfaces, Cambridge University Press Cambridge 1988.
- H. Bubert, H. Jenett: Surfaces and Thin Films Analysis: Principles, Instrumentation, Applications, Wiley-VCH Verlag Weinheim 2002.
- P. M. Martin: Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings, Elsevier Oxford 2010.
- A. J. Dekker: Solid state physics, Prentice-Hall Englewood Cliffs 1958.
- H. Czichos, T. Saito, L. Smith: Handbook of Materials Measurement Methods, Springer Verlag 2006.
- Ch. Kittel: Introduction to Solid State Physics, 8th edition, Wiley New York 2004.
- N.W. Ashcroft, N.D. Mermin: Solid State Physics, Brooks Cole 1976.

Materiály

Historický exkurz

- Co je to materiál?
- Je to **pevná látka**, která má nějaké fyzikálně-chemické vlastnosti -> využitelnost v lidských činnostech.
- Lidé využívají vlastností materiálu od paleolitu (35 tis. let B.C.): pazourek, obsidián, kosti, dřevo, kůže.
- Rozvoj „technologií“ zpracování materiálu <-> schopnost dosahování vysokých teplot – objev kovů, skla, keramiky.
- První **kovy** zpracované lidmi byly měď a zlato (nalézají se v přírodě v ryzí podobě) – výroba zbraní, nástrojů a šperků.

Historický exkurz

- Postupně lidé dokázali vyrobit bronz (měď + cín) a nakonec železo asi 1 000 let B.C., kdy bylo nutné redukovat železnou rudu za vysoké teploty 1 000 až 1 200 °C za přístupu vzduchu.
- Římané znali už 7 kovů: měď, rtuť, zlato, stříbro, olovo, cín a železo.
- **Sklo** vyráběli Egypťané 4 000 let B.C.
- Sodou, písek a vápenec roztavili za teploty 1 100 °C a taveninu zpracovávali do požadovaného tvaru. Foukání skla bylo objeveno začátkem letopočtu v Řecku.

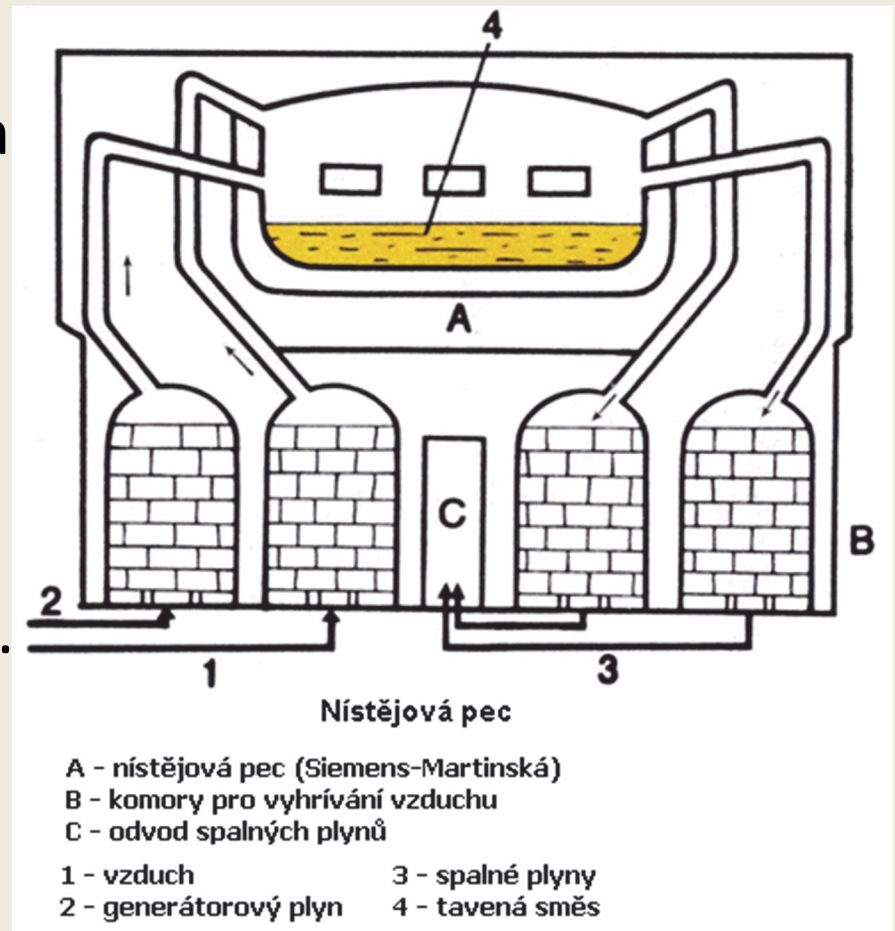
Historický exkurz

- **Keramika** se rozvíjí hlavně v Číně. V době 10 000 let B.C. se vyrábí první keramické nádoby mícháním jílu s pískem. Vypalování probíhá za teploty 700 °C.
- Rozvoj moderních materiálů přichází s průmyslovou revolucí.
- Výrobu Portlandského **cementu** patentoval v roce 1824 Joseph Aspdin.
- Patentované postupy výroby **oceli** pocházejí z roku 1855 a 1865.
- Henry Bessemer používal konvertor, v němž se roztavené železo profukovalo vzduchem a docházelo k oxidaci uhlíku.



Historický exkurz

- Ekonomicky efektivnější způsob navrhl Emile Martin s Williamem Siemensem. Zahřívání uzavřeného konvertoru bylo z vnějšku (typicky plynové hořáky). Spaliny přehřívaly spalovaný vzduch s plynem.



Historický exkurz

- Syntetický **plast** poprvé vyroben roku 1909. Kondenzací fenolu a formaldehydu vznikl bakelit (podle belgického chemika Baeklanda, který výrazně zdokonalil výrobu).
- Dnes se na světě vyrábí více 1,5 mil. tun cementu a více jak 1 mld. tun oceli. Naproti tomu celkově se vyrobí 150 mil. tun různých plastů. Jsou to nejpoužívanější materiály.
- S novým tisíciletím nastupují **nanomateriály**. Ty se vyrábějí ve formě sypkého prášku nebo tenkých vrstev.
- Obsahují zrna (nanočástice) velikosti řádu 1 – 100 nm. Mohou mít tvar: kuliček, vláken, trubiček, hranolků atp.

Historický exkurz

- Díky malým rozměrům se zde výrazně uplatňují kvantově-mechanické jevy. Např. ve velkém množství zde existují různé povrchové stavy atomů.
- Nanomateriál má ve své podstatě gigantický povrch.
- Nanočástice mají dnes bohaté použití.
- Nanočástice stříbra – antibakteriální účinky.
- Nanočástice SiO_2 – zvýšení tvrdosti laků.
- Nanočástice TiO_2 – absorbent UV záření.
- Nanočástice mohou ničit buňky.

Dělení materiálů

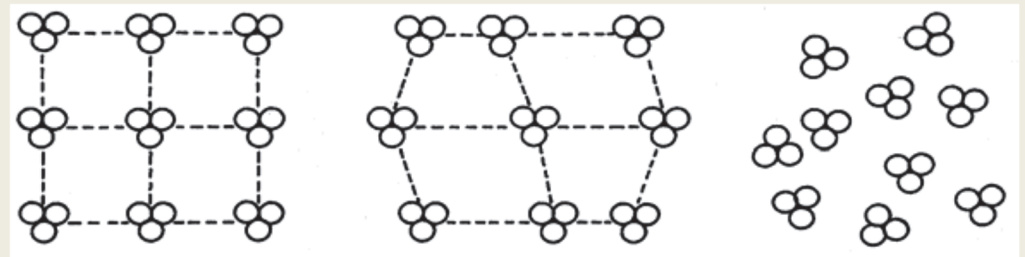
- **Přírodní – syntetické.** Technologie jsou založené na syntetických materiálech.
- Syntetické materiály dělíme podle: **složení, použití, struktury a vlastností.**
- Nejjednodušeji dělení podle složení:
 - kovy
 - nekovy
 - organické
 - anorganické
- Toto dělení je příliš zjednodušující a nepostihuje všechny moderní materiály – např. kombinace kovů a organik.

Dělení materiálů - složení

- Materiály dělíme podle složení do 4 skupin:
 1. *Keramika* (např. kaolín; oxidy Si, Al, Ti, Zr; uhličitany Mg, Ca; nitridy Si, B nebo SiC), *sklo* (vyráběné především z SiO₂, BaO, PbO, uhličitany Ca, Na a K dále pak různé halogenidy, chalkogenidy,), *anorganická pojiva* (cement, vápno, sádra)
 2. *Plasty a kaučuky* (polymerní organické sloučeniny – uhlík, kyslík, vodík)
 3. *Kovy* (hlavně železo, další kovy a jejich slitiny)
 4. *Kompozity* (heterogenní materiály mající dvě a více komponent. Matrice je spojitá a do ní je vložen vyztužující prvek. Rozlišujeme: polymerní, keramické a kovové. Např. sklolaminát – polymer se skleněnými vlákny, cermet – kov vyztužený keramikou).

Dělení materiálů - struktura

- Rozlišujeme strukturu:
 - Elektronovou – pásová struktura pevných látek
 - Atomovou (molekulární) – zajímá nás tvar, konfigurace a geometrické uspořádání jednotlivých elementů látky
- Krystalické
- Parakrystalické
- Semikrystaly
- Mezomorfni stav krystalu
- Nekrystalické (amorfni)
- Nanokrystaly

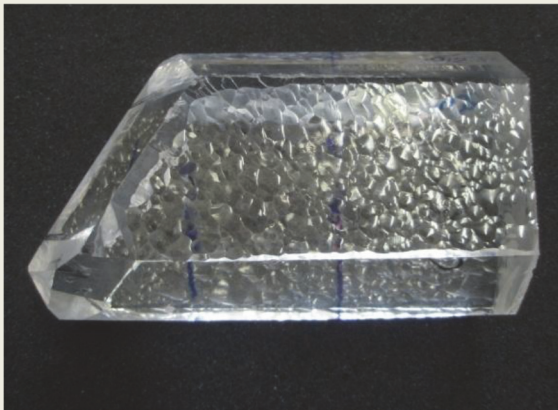


Dělení materiálů - struktura

- Atomy resp. molekuly jsou periodicky uspořádány do geometrických tvarů na dlouhou vzdálenost. Vzájemná vzdálenost atomů je neměnná. Hranice vzniku krystalické látky je zhruba 50 Å. Nad ní leží látky krystalické a pod ní amorfni.
- **Ideální krystal** – nekonečně velký bez žádného narušení; ale v přírodě neexistuje
- **Reálný krystal** – konečných rozměrů a existují zde poruchy. Musí mít povrch a ten má jiné fyzikální vlastnosti. Je definován vůči ideálnímu krystalu.
- Reálný krystal existuje ve formě **monokrystalu** nebo **polykrystalu**.

Dělení materiálů - struktura

- **Monokrystal** je samostatný jedinec – krystal, který není postižen poruchami struktury – bodové, čárové nebo objemové.



Monokrystal SiO_2

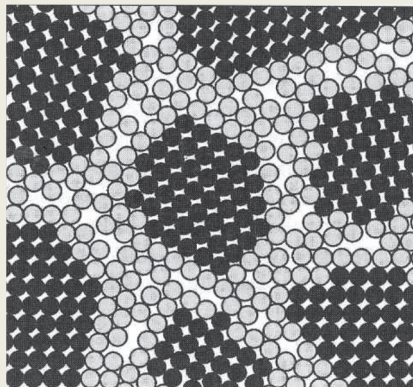
Monokrystal
rubínu; Al_2O_3 s
příměsí chromu



- **Polykrystalická látka** je soubor náhodně uspořádaných monokrystalů různého tvaru, velikosti, orientace a někdy i fázového složení. Mezi monokrystaly mohou být póry a hranice zrn mohou spolu různě fyzikálně interagovat.

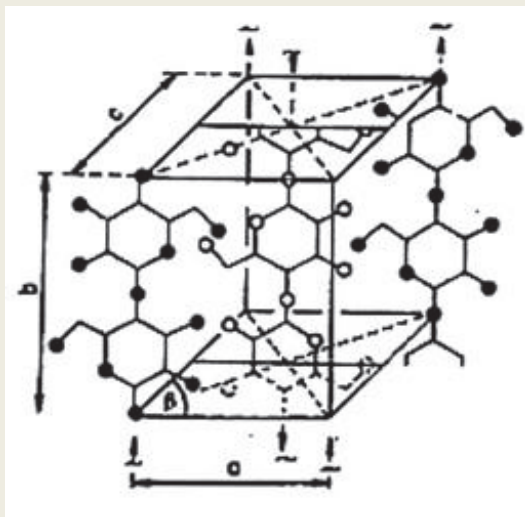
Dělení materiálů - struktura

- Výše uvedené nám definuje mikrostrukturu polykrystalického materiálu. Lze ji ovlivnit metodou přípravy polykrystalické látky.
- **Nanokrystal** – mikrokristalky v určité oblasti tvoří uspořádanou strukturu a v jiné ne.
- Mezikrystalické oblasti jsou mezi krystalickými oblastmi zcela jiné a tvoří srovnatelný objemový podíl s krystalickými oblastmi.
- Neuspořádaná oblast je udržována „uměle“. Krystalický skelet ji nedovolí zkrystalizovat.



Dělení materiálů - struktura

- **Parakrystaly** existují např. u polymerních látek (celulóza), u nichž interval periodicity není konstantní, ale kolísá kolem nějaké střední hodnoty.

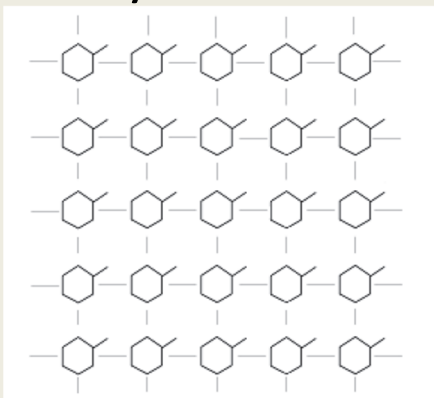


	a (nm)	b (nm)	c (nm)	β (stupne)
I	0,82	1,03	0,79	83
II	0,80	1,03	0,91	63
III	0,77	1,03	0,99	58
IV	0,81	1,03	0,81	90
X	0,81	1,03	1,57	96

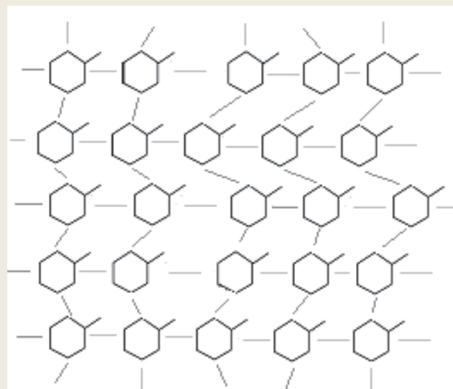
Dělení materiálů - struktura

- Semikrystalická fáze** vzniká přechodem mezi amorní a krystalickou fází látky.

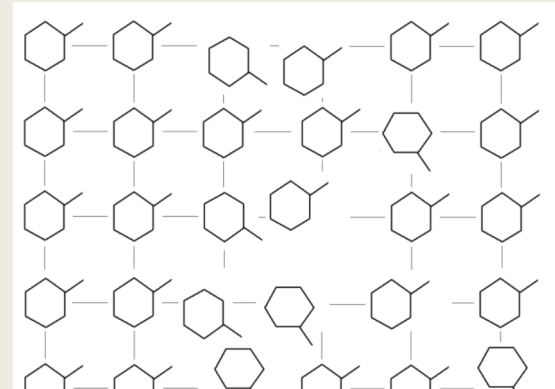
krystalická



semikrystalická



amorní

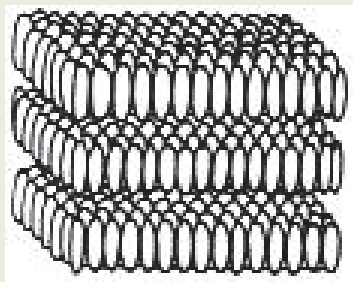


- Semikrystalická fáze je většinou nestabilní a přechází v krystalickou. Lze říci, že je to látka nedokonale zkrystalizovaná.

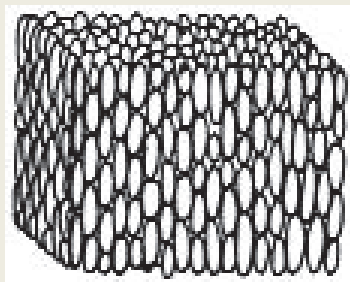
Dělení materiálů - struktura

- **Kapalné krystaly** jsou dalším přechodem mezi látkou krystalickou a amorfni (kapalina), tzv. mezomorfni stav látky.
- Jsou to organické látky, jejíž molekuly jsou pravidelně uspořádány, ale jsou rozpuštěny ve vodním roztoku.
- Kapalný krystal je tedy homogenní jako kapalina, ale není izotropní pro určité fyzikální vlastnosti.
- Slabé působení vnějších fyz. sil může změnit uspořádání molekul.

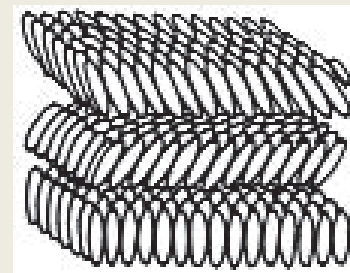
smektický



nematický



cholesterický



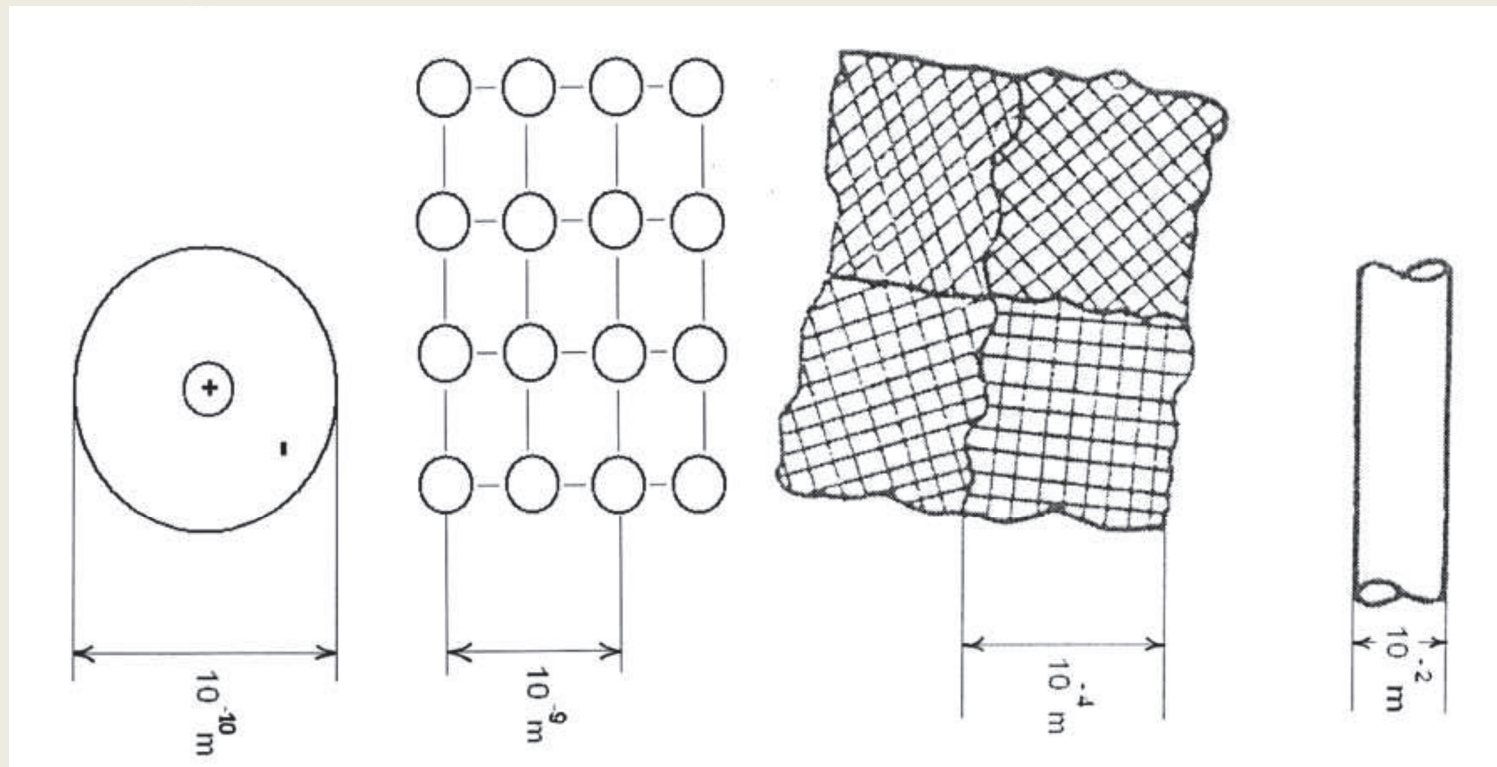
Dělení materiálů - vlastnosti

- Chemické a fyzikální vlastnosti mají souvislost s jejich vnitřní strukturou.
 - Tepelné (odolnost teplotním šokům, teplotě obecně)
 - Mechanické (mechanická odolnost, pevnost, tvrdost atp.)
 - Elektrické (elektrická vodivost, polarizovatelnost)
 - Magnetické (míra ovlivnění magnetického pole)
 - Optické (index lomu, průhlednost, barva, atp.)
 - Chemické (reaktivita s rozpouštědly, korozní odolnost)
- Vlastnosti zkoumáme podrobením materiálu vnějším vlivům.
- Některé vlastnosti jsou kombinované, např. magnetooptické, optoelektronické vlastnosti, atd.
- **Materiálové inženýrství** – zabývá se výrobou, vlastnostmi, strukturou a složením látek. Interdisciplinární obor propojující různé disciplíny.

Fyzika pevných látek

Struktura pevných látek

- Vlastnosti materiálů jsou spojeny s vnitřní strukturou pevných látek.
- Elektronová, krystalová, mikrostruktura, makrostruktura



Struktura pevných látek

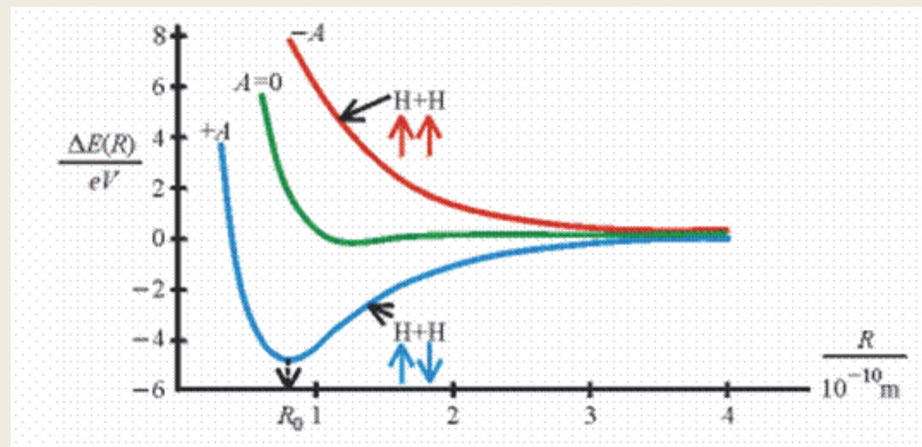
- Struktura na všech úrovních ovlivňuje vlastnosti pevné látky.
- Např. elektronová struktura rozhoduje o:
 - vodiči,
 - izolantu nebo
 - polovodiči
- Rozdíl v krystalové struktuře a typu vazby rozhoduje o mechanických vlastnostech – diamant vs. grafit.
- Tvar molekuly může ovlivnit vlastnosti – uhlíková molekula fullerenu a carbynu.
- Mikrostruktura souvisí s procesem vzniku materiálu. Např. rychlost nebo „pomalost“ chlazení železné taveniny produkuje tvrdou a křehkou ocel nebo naopak tažnou ocel.

Elektronová struktura

- Je to prostorové a energetické rozložení elektronů v pevné látce.
- V atomu jsou elektrony rozloženy na kvantových stavech určených kvantovými čísly: n , l , m a s .
- Tyto čísla mi určují tzv. elektronové orbitaly – místa pravděpodobného výskytu elektronu v daném kvantovém stavu.
- V pevné látce ale není atom osamocen – interaguje s ostatními atomy kolem.
- Interakci atomů – vazbu zajišťují tzv. valenční elektrony.
- Nejjednodušší případ je dvouatomová molekula.
- Jak spočítat vazbu dvou atomů? Nalézt tzv. molekulový orbital.

Elektronová struktura

- V prvním přiblížení předpokládáme, že se **překryjí valenční orbitaly každého atomu**, samotné atomy spolu nijak neinteragují a tak vznikne nový molekulový orbital sdílený oběma atomy.
- Zavedeno Heitlerem a Londonem v roce 1927. Platí to pouze pro kovalentní vazbu.
- Uvážením principu nerozlišitelnosti identických částic dostaneme řešením Schrödingerovy rovnice střední energii molekuly (H_2).



Elektronová struktura

- Funkce A je tzv. výměnný integrál a je nenulová jen v případě připsuštění principu nerozlišitelnosti identických částic.
- V závislosti na nenulovém A máme řešení: antivazebný orbital a vazebný s nižší energií.
- Většina molekul má více valenčních elektronů. Je teda třeba počítat se spinem elektronů.
- Řešením je metoda **lineární kombinace atomových orbitalů (LCAO)**. Počítáme tzv. molekulové spinorbitaly jako lineární kombinace atomových orbitalů.
- Řešením Schrödingerovy rovnice je molekulový orbital ve tvaru:

$$\Phi = \Phi_{\text{koval}} + k\Phi_{\text{ionl}} \quad \text{kde platí } 0 < k < 1$$

Elektronová struktura

- Budeme dále přidávat další a další atomy, které budou vzájemně vázány přes molekulové orbitály.
- Vznikne **pevná látka**.
- Valenční elektrony jsou tedy sdíleny všemi atomy pevné látky díky molekulovým orbitalům.
- Nalezení energetických hladin valenčních elektronů v pevné látce je složitý problém.

