

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2020

Martin Hlaváček

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Vliv mletí na fázové změny chalkogenidových materiálů

Diplomová práce

2020

Martin Hlaváček

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Martin Hlaváček**
Osobní číslo: **C17547**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Anorganická technologie**
Název tématu: **Vliv mletí na fázové změny chalkogenidových materiálů**
Zadávací katedra: **Katedra anorganické technologie**

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

1. Proveďte literární rešerši v souvislosti se zadaným tématem.
2. Použijte planetový mlýn k mechanickému působení na selen a směsi selen - síra a selen - antimon.
3. Sledujte vznik nové fáze ve vzorku během mechanického namáhání zejména pomocí rentgenové difrakce a diferenčního skenovacího kalorimetru.
4. Získané výsledky analyzujte, podrobně diskutujte a předložte formou diplomové práce.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Vedoucí diplomové práce:

doc. Ing. Pavla Honcová, Ph.D.

Katedra anorganické technologie

Datum zadání diplomové práce:

20. února 2019

Termín odevzdání diplomové práce:

10. května 2019

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.

prof. Ing. Petra Šulcová, Ph.D.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 20. února 2019

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 27. 6. 2020

Martin Hlaváček

PODĚKOVÁNÍ

Slovy nelze ani vyjádřit, jak obrovské díky patří moji vedoucí diplomové práce paní doc. Ing. Pavle Honcové Ph.D. za její výdrž, ochotu a nervy, které se mnou při tvorbě této práce měla, děkuju. Dále děkuji celému kolektivu katedry anorganické technologie, bez jejichž velké podpory bych pravděpodobně nedostudoval. V neposlední řadě patří velké díky i mé rodině, která mě po všech stránkách celou dobu studia podporovala a byla mi oporou.

Tímto všem moc děkuji.

Diplomová práce vznikla za podpory projektu Modernizace praktické výuky a zkvalitnění praktických dovedností v technicky zaměřených studijních programech, reg. číslo CZ.02.2.67/0.0/0.0/16_016/0002458 operačního programu Výzkum, vývoj a vzdělávání. Tento projekt je spolufinancován Evropskou unií

Děkuji rovněž Centru materiálů a nanotechnologií za provedení SEM a EDX analýz za finanční podpory MŠMT a Evropské unie prostřednictvím projektů LM2015082 a CZ.02.1.01/0.0/0.0/16_013/0001829



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání



ANOTACE

V diplomové práci byly studovány vlastnosti chalcogenidových materiálů Se, Se₉₀S₁₀ a Sb₆Se₉₄, které byly mechanicky aktivovány mletím. Mletí probíhalo různou dobu ($t = 0 - 60$ h). U odebraných vzorků (v různých časech) byly studovány strukturní a fyzikální vlastnosti. Hlavní pozornost byla zaměřena na přítomnost krystalické a amorfni fáze v závislosti na době mletí. Bylo pozorováno, že vlivem mechanického působení dochází k přeměně krystalické struktury na amorfni v závislosti na době mletí. Bylo dokázáno, že lze připravit vybrané chalcogenidové materiály v amorfni fázi mechanickým působením (mletím).

KLÍČOVÁ SLOVA

Chalcogenidové materiály; amorfni fáze; krystalická fáze; mechanická aktivace; Se; Se₉₀S₁₀; Sb₆Se₉₄

TITLE

Milling effect on phase changes of chalcogenide materials

ANNOTATION

The thesis deals with the properties of chalcogenide materials Se, Se₉₀S₁₀ a Sb₆Se₉₄, which were mechanically activated by milling. The milling take place for different time ($t = 0 - 60$ h). The structural and physical properties of the samples taken at different times of milling were determined. The main attention was focused on the presence of crystalline and amorphous phases in connection with the milling time. It was observed that due to the mechanical effect, the crystalline structure is transformed to amorphous depending on the milling time. It has been proved that it is possible to prepare selected materials in an amorphous phase by mechanical activation (milling).

KEYWORDS

Chalcogenide materials; amorphous phase; cristalline phase; mechanical activation; Se; Se₉₀S₁₀; Sb₆Se₉₄

OBSAH

SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK	9
SEZNAM ZKRATEK	14
0. ÚVOD.....	16
1. TEORETICKÁ ČÁST.....	17
1.1. Mechanická aktivace pevných látek	17
1.1.1. Mletí a mlýny	17
1.2. Chalkogenidové materiály	21
1.2.1. Sklo	21
1.2.2. Selen.....	23
1.2.3. Síra a Se-S	26
1.2.4. Dotace antimonu do Se	29
1.3. Metody charakterizace chalkogenidových materiálů	30
1.3.1. Diferenční skenovací kalorimetrie.....	30
1.3.2. Rentgenová strukturní analýza	33
1.3.3. Velikost částic	34
1.3.4. Skenovací elektronová mikroskopie.....	35
1.3.5. Hustota	37
1.3.6. Tepelná vodivost	38
2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	40
2.1. Příprava vzorku před mechanickou aktivací	42
2.2. Mechanická aktivace a odběr vzorků	43
2.3. Metody charakterizace	45
2.3.1. Diferenční skenovací kalorimetrie.....	45
2.3.2. Rentgenová strukturní analýza	46
2.3.3. Velikost částic	47
2.3.4. Hustota	47

2.3.5. Tepelná vodivost	48
2.3.6. Skenovací elektronová mikroskopie.....	48
3. VÝSLEDKY A DISKUZE.....	49
3.1. Se	49
3.1.1. Rentgenová strukturní analýza	50
3.1.2. Diferenciální skenovací kalorimetrie.....	52
3.1.3. Skenovací elektronová mikroskopie.....	55
3.1.4. Distribuce velikosti částic	55
3.2. $\text{Se}_{90}\text{S}_{10}$	56
3.2.1. Rentgenová strukturní analýza	57
3.2.2. Diferenciální skenovací kalorimetrie.....	61
3.2.3. Skenovací elektronová mikroskopie.....	70
3.2.4. Distribuce velikosti částic	70
3.3. $\text{Sb}_6\text{Se}_{94}$ (a)	71
3.3.1. Rentgenová strukturní analýza	72
3.3.2. Diferenciální skenovací kalorimetrie.....	74
3.3.3. Skenovací elektronová mikroskopie.....	78
3.3.4. Distribuce velikosti částic	78
3.4. $\text{Sb}_6\text{Se}_{94}$ (p).....	79
3.4.1. Rentgenová strukturní analýza	80
3.4.2. Diferenciální skenovací kalorimetrie.....	83
3.4.3. Skenovací elektronová mikroskopie.....	88
3.4.4. Distribuce velikosti částic	88
4. ZÁVĚR.....	89
5. POUŽITÁ LITERATURA.....	91

SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK

Obr. 1: Příklad velikosti a druhu materiálu mlecích tělísek.	18
Obr. 2: Grafické znázornění chování mlecích těles uvnitř mlýna. Čtyři možné situace jsou v závislosti na rychlosti otáčení bubnu.....	19
Obr. 3: Princip rotace mlecí nádoby a nosného disku planetového kulového mlýna.	19
Obr. 4: Planetový kulový mlýn Pulverisette 6 od společnosti Fritsch.	20
Obr. 5: Teplotní závislost entalpie na teplotě během přípravy pevných materiálů, kde je zdůrazněna teplota skelného přechodu (T_g) a teplota tání (T_t).	22
Obr. 6: Graf zobrazující metastabilní oblast podchlazení, oblast nukleace a růstu krystalů v závislosti na rychlosti chlazení a teplotě, kde je vyznačena teplota tání (T_t) a teplota skelného přechodu (T_g).	22
Obr. 7: Tři modifikace selenu. Vlevo amorfnní Se v pecičkách, uprostřed šedý hexagonální Se a vpravo červený monoklinický Se	23
Obr. 8: Záznam DSC křivek zobrazující změnu endotermních (skelný přechod) a exotermních efektů (krystalizace) v závislosti na rychlosti ohřevu (β) amorfnního Se.....	24
Obr. 9: Elementární síra	26
Obr. 10: Difraktogramy závislosti intenzity na 2θ . Mletí po různou dobu (0 – 10 hod) původně krystalického systému Ag_3PS_4 . Krystalický Ag_3PS_4 je zde zobrazen jako linie A (převzato z databáze).....	27
Obr. 11: Difraktogramy závislosti intenzity na 2θ . Mletí po různou dobu (0 – 120 hod) původně krystalického systému $Ge_{15}Ga_{20}S_{65}$. Amorfizace zde neproběhla zcela ani po 120 h.....	28
Obr. 12: Difraktogramy závislosti intenzity na 2θ . Mletí po různou dobu (4 – 58 hod) původně krystalického systému $Se_{90}S_{10}$, kde je rovněž uveden difraktogram krystalického selenu (c-Se).....	28
Obr. 13: Záznam DSC křivky zobrazující změnu endotermních (skelný přechod) a exotermních efektů (krystalizace) závislosti na rychlosti ohřevu amorfnního Sb_2Se_{98}	30
Obr. 14: Výsledný DSC záznam, na kterém je možné rozpoznat endotermní a exotermní efekty.	32
Obr. 15: Záznam DSC křivek baseline, standardu (safír) a vzorku, které jsou použity pro výpočet tepelné kapacity vzorku C_p	32

Obr. 16: Záznam z rentgenové strukturní analýzy. Porovnání difraktogramu amorfního a krystalického materiálu.....	34
Obr. 17: Výsledný graf distribuce velikosti částic získaný z přístroje Mastersizer 2000	35
Obr. 18: Schéma složení světelného, transmisního a elektronového mikroskopu.....	37
Obr. 19: Tepelně vodivostní MTPS senzor se znázorněným ochranným ohřívacím kroužkem.	39
Obr. 20: Vlevo amorfní Se připravený prudkým ochlazením taveniny v křemenné ampuli. Vpravo Mlecí nádoba s mlecími tělesy a částečně rozemletým amorfním Se po 293 minutách mletí z první sady vzorků.	41
Obr. 21: Zirkonová mlecí nádoba naplněna korundovými mlecími tělesy a vzorkem Sb_6Se_{94} (a).....	44
Obr. 22: Planetový kulový mlýn s umístěnými mlecími nádobami na nichž je měřena teplota.	45
Obr. 23: Nosné sklíčko se vzorkem Se připravené pro rentgenovou strukturní analýzu.	47
Obr. 24: Difraktogramy A - Se bez mletí (frakce síto pod 100 μm), B - Se PDF2 01-073-0465	50
Obr. 25: Difraktogram původně krystalického selenu po 30 hodinách mletí.....	50
Obr. 26: Difraktogram původně krystalického selenu po 40 hodinách mletí.....	51
Obr. 27: Difraktogram původně krystalického selenu po 60 hodinách mletí.....	51
Obr. 28: Celé DSC křivky pro všechny časy mletí Se.	52
Obr. 29: DSC křivky všech časů mletí v oblasti odpovídající skelnému přechodu Se.....	53
Obr. 30: DSC křivky všech časů mletí v oblasti odpovídající krystalizace Se.....	53
Obr. 31: Fotografie selenu, který byl po dobu 20 h mlet, pořízená skenovacím elektronovým mikroskopem.....	55
Obr. 32: Difraktogramy vybraných sloučenin a prvků: A – krystalický Se bez mletí (frakce síto pod 100 μm), B – S_8 v PDF2 01-074-1465, C – krystalická síra bez mletí, D – $Se_{90}S_{10}$ bez mletí, E – $Se_{90}S_{10}$ po 30 hodinách mletí, F – $Se_{90}S_{10}$ po 60 hodinách mletí.	57
Obr. 33: Soubor difraktogramů, které zobrazují: A – S_8 v PDF2 01-074-1465, B – Se PDF2 01-073-0465, C – $Se_{90}S_{10}$ TEMP 80 °C, D – $Se_{90}S_{10}$ TEMP 150 °C, E – $Se_{90}S_{10}$ TEMP 160 °C, F – $Se_{90}S_{10}$ TEMP 200 °C.....	59
Obr. 34: Vybrané DSC křivky krystalické síry, krystalického selenu a jejich směsi o složení $Se_{90}S_{10}$ bez mletí.	61
Obr. 35: Záznam DSC křivky čisté síry z článku.	62
Obr. 36: Záznam souboru DSC křivek čisté S z publikace.	63

Obr. 37: DSC záznam (1) tání α -S a λ -přechod, (2) chlazení taveniny, (3) ohřev taveniny s λ -přechodem.....	64
Obr. 38: Vybrané DSC křivky $\text{Se}_{90}\text{S}_{10}$ bez mletí, po 20 min, 40 min, a 10 hodinách mletí. .	65
Obr. 39: Fázový diagram síry s dotací selenu.....	66
Obr. 40: Vybrané DSC křivky $\text{Se}_{90}\text{S}_{10}$ po 10 h, 20 h, 30 h mletí.	67
Obr. 41: Vybrané DSC křivky $\text{Se}_{90}\text{S}_{10}$ bez mletí, po 20 min, 40 min, a 10 hodinách mletí. .	68
Obr. 42: Srovnání druhé sady (plná čára) a třetí sady (přerušovaná čára) měření $\text{Se}_{90}\text{S}_{10}$	69
Obr. 43: Fotografie $\text{Se}_{90}\text{S}_{10}$, který byl po dobu 20 h mlet, pořízená skenovacím elektronovým mikroskopem.	70
Obr. 44: Soubor difraktogramů: A - Sb PDF2 01-085-1322, B - Sb_2Se_3 PDF2 01-075-1462, C - $\text{Sb}_6\text{Se}_{94}$ (a) bez mletí (frakce síto pod 100 μm), D - Se PDF2 01-073-0465, E - Se bez mletí (frakce síto pod 100 μm)	72
Obr. 45: Difraktogram původně krystalického $\text{Sb}_6\text{Se}_{94}$ (a) po 30 hodinách mletí.....	73
Obr. 46: Difraktogram původně krystalického $\text{Sb}_6\text{Se}_{94}$ (a) po 60 hodinách mletí.....	73
Obr. 47: Celé DSC křivky pro všechny časy mletí $\text{Sb}_6\text{Se}_{94}$ (a).	74
Obr. 48: DSC křivky všech časů mletí v oblasti odpovídající skelnému přechodu $\text{Sb}_6\text{Se}_{94}$ (a).	75
Obr. 49: DSC křivky všech časů mletí v oblasti odpovídající krystalizaci $\text{Sb}_6\text{Se}_{94}$ (a).	76
Obr. 50: DSC křivky všech časů mletí v oblasti odpovídající tání $\text{Sb}_6\text{Se}_{94}$ (a).	77
Obr. 51: Fotografie $\text{Sb}_6\text{Se}_{94}$ (a), který byl po dobu 60 h mechanicky aktivován, pořízená skenovacím elektronovým mikroskopem.	78
Obr. 52: Soubor difraktogramů: A - Se bez mletí (frakce síto pod 100 μm), B - Se PDF2 01-073-1465, C - Sb_2Se_3 PDF2 01-075-1462, D - Sb PDF2 01-085-1322, E - $\text{Sb}_6\text{Se}_{94}$ (p) bez mletí (frakce síto pod 100 μm), F - $\text{Sb}_6\text{Se}_{94}$ (a) bez mletí (frakce síto pod 100 μm).	80
Obr. 53: Difraktogramy A – původní částečně krystalický $\text{Sb}_6\text{Se}_{94}$ (p), B – $\text{Sb}_6\text{Se}_{94}$ (p) po 20 minutách mletí.	81
Obr. 54: Difraktogram původně krystalického $\text{Sb}_6\text{Se}_{94}$ (p) po 60 hodinách mletí.	81
Obr. 55: Soubor difraktogramů, které zobrazují: A – Sb_2Se_3 PDF2 01-075-1462, B – Se PDF2 01-073-0465, C – Sb PDF2 01-085-1322, D – $\text{Sb}_6\text{Se}_{94}$ (p) TEMP 104 °C, E – $\text{Sb}_6\text{Se}_{94}$ (p) TEMP 208 °C.	82
Obr. 56: Celé DSC křivky pro všechny časy mletí $\text{Sb}_6\text{Se}_{94}$ (p).	83
Obr. 57: DSC křivky všech časů mletí v oblasti odpovídající skelnému přechodu $\text{Sb}_6\text{Se}_{94}$ (p).	84

Obr. 58: DSC křivky všech časů mletí v oblasti odpovídající krystalizaci $\text{Sb}_6\text{Se}_{94}$ (p).....	84
Obr. 59: DSC křivky všech časů mletí, kde jsou zvýrazněny dva exotermní efekty $\text{Sb}_6\text{Se}_{94}$ (p).....	85
Obr. 60: DSC křivky všech časů mletí v oblasti odpovídající tání $\text{Sb}_6\text{Se}_{94}$ (p).....	86
Obr. 61: DSC křivky $\text{Sb}_6\text{Se}_{94}$ (a) a $\text{Sb}_6\text{Se}_{94}$ (p) v čase 60 h.	87
Obr. 62: Fotografie $\text{Sb}_6\text{Se}_{94}$ (p), který byl po dobu 60 h mechanicky aktivován, pořízená skenovacím elektronovým mikroskopem při různých zvětšeníh.	88
Tab. 1: Přehled podmínek mletí a následné analýzy vzorků s využitím mechanické aktivace v kulových mlýnech. Tabulka stručně popisuje metodiku jejich práce, zejména: charakter sledované změny mezi amorfní (AM) a krystalickou (KRY) fází ve směru šipky, použitá metoda analýzy, materiál mlecích koulí a jejich velikost a počet, velikost mlecí nádoby a použité množství vzorku, atmosféra v mlecí nádobě, počet otáček mletí a doba mletí.	25
Tab. 2: Souhrnný přehled všech sad vzorků.	40
Tab. 3: Přehled složení, přípravy a výchozích surovin studovaných materiálů.	42
Tab. 4: Hmotnosti jednotlivých frakcí ze síťové analýzy připraveného $\text{Sb}_6\text{Se}_{94}$ (a) tak, jak byly předloženy do mlecí nádoby.	43
Tab. 5: Výrobce přiložena tabulka v manuálu pro obsluhu přístroje sloužící k určení množství a velikosti mlecích těles.....	43
Tab. 6: Zvolené teplotní programy pro jednotlivé složení vzorků.	45
Tab. 7: Naměřené a tabelované hodnoty vlastností jednotlivých vzorků.....	48
Tab. 8: Přehled provedených analýz odebraných vzorků po uvedených dobách mletí pro vzorek Se.	49
Tab. 9: V tabulce jsou uvedeny hodnoty významných dějů: skelného přechodu (teplota skelného přechodu T_g a změna tepelné kapacity v oblasti skelného přechodu ΔC_p) a krystalizace, odpovídajícím jednotlivým dobám mletí.	52
Tab. 10: Přehled provedených analýz odebraných vzorků po uvedených dobách mletí pro vzorek $\text{Se}_{90}\text{S}_{10}$	56
Tab. 11: Přehled provedených analýz odebraných vzorků po uvedených dobách mletí pro vzorek $\text{Sb}_6\text{Se}_{94}$ (a).	71
Tab. 12: Tabulka hodnot významných dějů: skelného přechodu (teplota skelného přechodu T_g a změna tepelné kapacity v oblasti skelného přechodu ΔC_p), krystalizace a tání odpovídajícím jednotlivým dobám mletí $\text{Sb}_6\text{Se}_{94}$ (a).	75

Tab. 13: Přehled provedených analýz odebraných vzorků po uvedených dobách mletí pro vzorek $\text{Sb}_6\text{Se}_{94}$ (p).	79
Tab. 14: Tabulka hodnot významných dějů: skelného přechodu (teplota skelného přechodu T_g a změna tepelné kapacity v oblasti skelného přechodu ΔC_p) a krystalizace a tání, odpovídajícím jednotlivým dobám mletí $\text{Sb}_6\text{Se}_{94}$ (p).....	83
Tab. 15: Tabulka hodnot změn entalpií dvou exotermních efektů označených 1 a 2 (1 v rozmezí teplot 130 – 170 °C a 2 v rozmezí teplot 170 – 210 °C) odpovídajícím jednotlivým dobám mletí $\text{Sb}_6\text{Se}_{94}$ (p).....	86

SEZNAM ZKRATEK

t	čas [min]
d	průměr [m]
r	poloměr [m]
$n_{\text{kritické}}$	kritické otáčky
T_g	teplota skelného přechodu
T_p	teplota maxima krystalizačního efektu
T_t	teplota tání
DSC	diferenciální skenovací kalorimetrie
XRD	rentgenová analýza
Exo/Endo	exotermní děj/endotermní děj
T	teplota [°C]
IR	infračervená oblast
AM/A	amorfní struktura
KRY/K	krystalická struktura
ot/min	otáčky za minutu
UV-VIS-IR	ultrafialová oblast-viditelná oblast-infračervená oblast
MAS	magnetic angle spinning
NMR	nukleární magnetická resonance
(a)/(p)	ampule/pecky
Q	teplo [J]
C	tepelná kapacita [J · K ⁻¹]
c_p	měrná tepelná kapacita [J · mol · K ⁻¹]
dH/ΔH	změna entalpie
ΔT	změna teploty
Φ	tepelný tok [mW]
m	hmotnost [kg]
λ	vlnová délka [m]
PSD	velikost částic

DIN ISO	technické normy ČSN (geometrické požadavky)
TEM	transmisní elektronová mikroskopie
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
ČSN EN	česká státní norma; evropská norma
ρ	hustota
MTPS	metoda modifikovaného zdroje
e	efuzivita [$W \cdot s^{\frac{1}{2}} \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$]
ICDD	International Centre for Diffraction Data
PDF-2	Powder diffraction File

0. ÚVOD

Práškové materiály mají v dnešní době obrovské využití v mnoha průmyslových odvětvích. Příkladem mohou být pigmenty pro výrobu nátěrových hmot, různé suroviny ve stavebnictví a zemědělství, meziprodukty pro další výrobu, materiály pro speciální použití a spousta dalších. Jejich výroba se liší, avšak konečná úprava velikosti částic produktu se obvykle provádí mletím. [1]

Mletí je nedílnou součástí celé řady technologií vycházejících z anorganických surovin. Tuto operaci lze zařadit dle potřeby v průběhu celé technologie. Slouží k úpravě velikosti částic výchozích látek i produktů, mísení surovin a v neposlední řadě jím lze "dodat energii" a tím mechanicky aktivovat materiál. Mechanická aktivace může do jisté míry usnadnit průběh reakcí (například snížit aktivační energii) při výrobách nebo zlepšit vlastnosti meziproductů či produktů. [1,2] Příkladem může být příprava amorfního β -GeS₂ pro výrobu sklokeramického materiálu, kdy amorfizace probíhá lépe při mletí v kulových mlýnech, než když je β -GeS₂ připraven prudkým chlazením taveniny. [3]

1. TEORETICKÁ ČÁST

1.1. Mechanická aktivace pevných látek

Mechanická aktivace je popisována jako účinek kombinované tlakové a stříhové síly na pevnou částici za změny fyzikálně chemických vlastností pevného substrátu [2]

Historicky první se začal zabývat mechanickou aktivací Rus F.M. Flavitsky, který studoval reakce v pevné fázi, konkrétně práškových materiálů, pomocí mechanické aktivace. [4]

V anorganické technologii se setkáváme s mechanickou aktivací u velké části anorganických výrob. Příkladem může být výroba cementu, hnojiv nebo celé řady pigmentů.

Především na začátku a na konci výrobního procesu je žádoucí nebo spíše nutné upravit surovinu/produkt na požadovanou velikost částic. Mechanické síly je využíváno prostřednictvím výrobního zařízení jakým jsou například drtiče a mlýny. Demonstrujícím příkladem může být výroba portlandských cementů, kde velikost částic a mechanická aktivace vápence jakožto vstupní suroviny jsou důležitými parametry pro další technologický postup při výrobě a jsou přímo svázány s kvalitou (barvou) produktu. [5]

1.1.1. Mletí a mlýny

Mletí je mechanická operace, kdy dochází k rozpojení materiálu. Oproti drcení je u mletí kladen větší nárok na výslednou velikost částic. Mletí patří k energeticky nejnáročnějším úpravářským operacím. K mletí se používají mlýny různého typu podle jejich konstrukce. Mlýny mohou být konstruovány tak, že energie k rozpojení materiálu je získána rázem, tlakem, třením nebo jejich kombinací. [6]

Při zpracovávání anorganických materiálů v průmyslové výrobě se mletí zařazuje převážně za účelem změny velikosti částic nebo míšení. Velké zastoupení tohoto typu technologické operace je částečně ovlivněno jednoduchostí a relativní flexibilitou. [6,7]

Mlýny lze rozdělit na kolové a prstencové, úderové, s volně loženými mlecími tělesy, proudové a autogenní mlýny. [7]

Válcové kulové mlýny

V technologických procesech je nejčastěji využíváno válcových kulových mlýnů. Jsou používány pro úpravu práškových či středně viskózních materiálů. Tvoří je válcová nádoba s volně loženou náplní. Náplní jsou koule (obrázek 1) nebo tyče většinou ze stejného materiálu, jako je nádoba. Volba materiálů pro mlýny a náplň se volí podle typu a vlastností zpracovávaného materiálů. Používají se tvrdé materiály, kterými jsou například různé druhy ocelí a keramik. [7,1]



Obr. 1: Příklad velikosti a druhu materiálu mlecích tělísek. [8]

Činnost válcového kulového mlýnu spočívá v tření mezi koulemi a mezi koulemi a stěnou nádoby. Podle rychlosti otáčení bubnu mohou nastat čtyři situace, jak je zachyceno na obrázku 2. Při nízkých rychlostech otáčení nastává valivé tření, které se se zvyšující rychlostí mění na kluzné tření. Jakmile se rychlost otáčení blíží kritickým otáčkám, projeví se pádový efekt, který se pak s dosažením kritických otáček, tedy překonáním gravitačního zrychlení mění na odstředivý efekt.

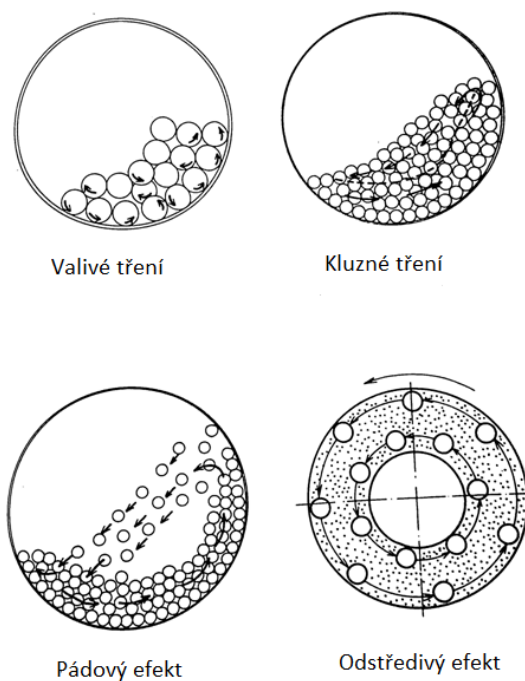
Při odstředivém efektu jsou koule přitisknuty ke stěnám bubnu a pak nedochází k dispergaci. Je tedy nutné určit kritické otáčky, které se spočítají podle rovnice:

$$n_{\text{kritické}} = \frac{42,3}{\sqrt{d}} \approx \frac{30}{\sqrt{r}} \quad (1)$$

Kde d je vnitřní průměr bubnu, n je počet otáček a r je vnitřní poloměr bubnu.

Pro mletí materiálu je optimální pádový efekt, kdy je využito maximum energie na dispergaci.

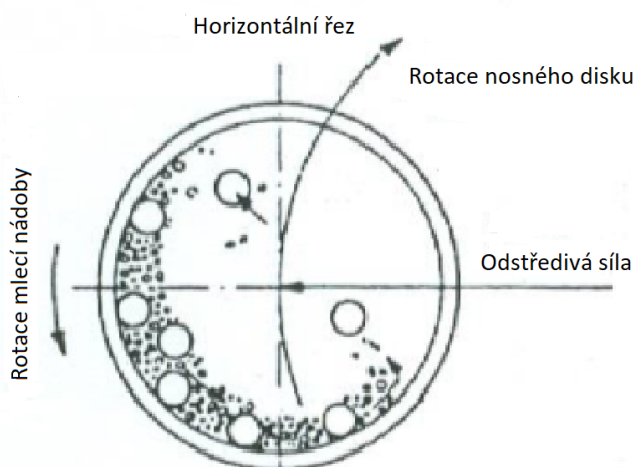
[1]



Obr. 2: Grafické znázornění chování mlecích těles uvnitř mlýna. Čtyři možné situace jsou v závislosti na rychlosti otáčení bubnu. [1]

Planetové kulové mlýny

Tento typ mlýnu pracuje se dvěma osami otáčení. Mlecí nádoby jsou umístěny ve vnitřním obvodu nosného talíře, který rotuje kolem své osy. Zařízení je konstruováno tak, aby i mlecí nádoby rotovaly kolem své osy. Mechanismus mletí je znázorněn na obrázku 3 a celé zařízení je na obrázku 4.



Obr. 3: Princip rotace mlecí nádoby a nosného disku planetového kulového mlýna. [9]

Tímto způsobem je získána odstředivá síla působící na mlecí tělesa, které pak vysokou energií melou předložený materiál. Velikost lze regulovat pomocí otáček. [10,11]

Jedná se o přístroje, kterými je dosažena požadovaná velikost částic velmi rychle. Jsou to zařízení, které plní kritérium koloidního mletí. Jejich použití je tedy vhodné tam, kde je požadován vysoký stupeň jemnosti. Při mletí zde panují velké odstředivé síly, které působí prostřednictvím mlecích těles na mletý materiál. Lze mlet suché vzorky (tedy mletí za sucha), ale také suspenze (mletí za mokra). Další použití je míchání a homogenizace suchých vzorků, emulzí a past. [10,11]

U planetových kulových mlýnů je důležitá volba mlecích nádob a mlecích těles. Zatímco u nádob je vybírán materiál, ze kterého je nádoba vyrobena, tak u mlecích těles (koulí) se mimo materiálu volí i velikost. Obecným pravidlem pak je, že jsou voleny stejné materiály mlecích nádob a mlecích těles. [11] Velikost a množství mlecích těles se pak volí podle parametrů dodaných výrobcem.



Obr. 4: Planetový kulový mlýn Pulverisette 6 od společnosti Fritsch. [12]

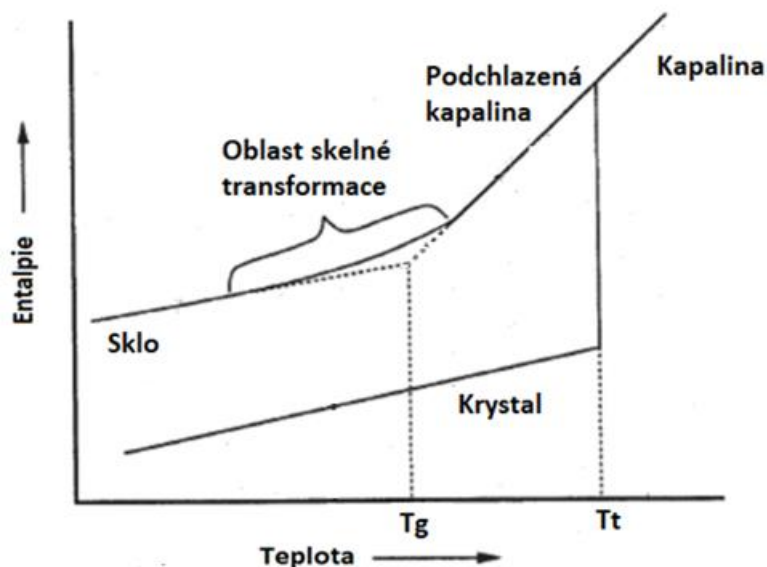
1.2. Chalkogenidové materiály

Chalkogenidy jsou sloučeniny, které jsou tvořeny prvky z VI. A skupiny v periodické tabulce. Termínem chalkogenidový materiál jsou pak spíše označovány materiály, které obsahují síru, selen, tellur, tedy materiály, které jsou v současné době více studovány kvůli svým vlastnostem. Chalkogenidové materiály vykazují zajímavé fyzikálně chemické vlastnosti. Tyto vlastnosti mohou být například fotooptické, fyzikálně chemické (elektrická vodivost) či fyzikální (MoS_2 je běžné pevné mazivo). [13–15]

1.2.1. Sklo

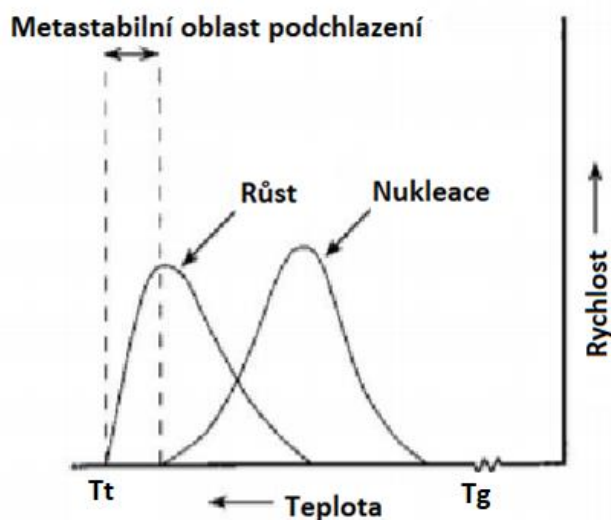
Sklo je homogenní amorfni materiál v pevné fázi, který je nejčastěji připravován rychlým ochlazením taveniny. Vlastnosti skla se odvíjí od jeho složení a podmínek přípravy. Mimo nejčastěji používaných oxidických a chalkogenidových skel je možné připravit například i halogenidová skla na bázi F^- , Cl^- , Br^- a I^- nebo kovová skla. Skla jsou stále předmětem intenzivní výzkumné činnosti kvůli jejich vědeckému a technologickému významu. [16]

Na obrázku 5 je graficky vyobrazena závislost entalpie na teplotě. Křivka popisuje přechod z kapalně fáze do pevné fáze. Zda bude materiál v pevné fázi krystalický nebo amorfni rozhoduje rychlost chlazení, respektive skutečnost, zdali se stihnou vytvořit nuklea a dojde k růstu krystalů (Obr. 6). Pokud při chlazení taveniny (kapaliny) dojde ke vzniku krystalické fáze, tak entalpie materiálu skokově poklesne na hodnotu odpovídající pravidelné struktuře krystalu tak, jak je uvedeno na obrázku 5. Pokud nedojde ke vzniku pravidelné struktury, ale materiál přejde do pevného stavu s nepravidelným uspořádáním, tak se křivka sledované vlastnosti na obrázku 5 plynule změní v oblasti skelné transformace a hodnota sledované vlastnosti (entalpie) bude výrazně vyšší, než odpovídá krystalu (v závislosti na použité rychlosti chlazení). Pokud bude materiál zahříván nad teplotu skelné transformace avšak pod teplotou tání, může dojít ke krystalizaci (obvykle je tento proces nazýván rekrystalizací, aby byla odlišena od krystalizace přímo z taveniny). [17]



Obr. 5: Teplotní závislost entalpie na teplotě během přípravy pevných materiálů, kde je zdůrazněna teplota skelného přechodu (T_g) a teplota tání (T_t). [18]

Pokud chceme připravit amorfni materiál, tak chlazení taveniny musí být tak rychlé, aby nedošlo ke krystalizaci, tedy aby rychlost chlazení byla vyšší než rychlost nukleace a růstu krystalů. [19] Sklo je tedy metastabilní materiál, který ovšem ve své metastabilní struktuře může při běžných podmínkách setrvat velice dlouho.



Obr. 6: Graf zobrazující metastabilní oblast podchlazení, oblast nukleace a růstu krystalů v závislosti na rychlosti chlazení a teplotě, kde je vyznačena teplota tání (T_t) a teplota skelného přechodu (T_g). [20]

Oxidová skla jsou obvykle tuhými roztoky křemičitanů s tetraedrickou základní jednotkou SiO_4 . Jsou běžně masově vyráběna jako např.: sodno vápenaté, draselnato vápenaté, borokřemičité či křemenné sklo. [15] V přírodě se sklo vyskytuje jako obsidián (sopečné sklo) či jako vltavín.

Chalkogenidová skla jsou efektivní fotooptické materiály tvořeny chalkogenidy z VI A skupiny prvků v periodické tabulce – S, Se nebo Te. První publikace o chalkogenidových amorfních látkách byla vydána v roce 1965. Chalkogenidová skla se pak začala používat před 30 lety v materiálech pro optická vlákna. Často používaná a zkoumaná jsou skla tvořená chalkogenidem s dotací arsenu a germania pro jejich zajímavé vlastnosti, malé množství defektů a stabilitu na vzduchu. Chalkogenidová skla mají širokou škálu použití přes čočky až po optická vlákna. [15]

1.2.2. Selen

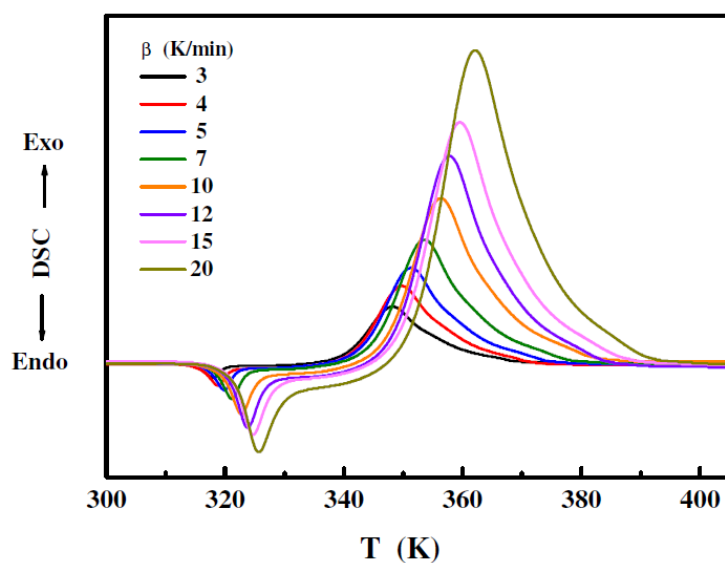
Selen je polokov ze skupiny chalkogenů s latinským názvem Selenium. Elementární selen má teplotu tání $221\text{ }^\circ\text{C}$. [21] Vyskytuje se jako doprovodný prvek v rudách nebo horninách obsahujících síru a tellur. Surovinou pro jeho výrobu jsou anodové kaly po elektrolytické rafinaci mědi praženým způsobem. [22] Celkem tvoří šest alotropických forem, z nichž se nejčastěji vyskytuje jako monoklinický (červený) a hexagonální (šedý až černý sklovitý) V monoklinické modifikaci za určitých podmínek může tvořit, stejně jako síra, Se_8 kruhy. [23] Červený selen je tvořen Se_8 molekulami (většinou jako práškovitý materiál), se zvyšující se teplotou přechází na šedý krystalický, tvořený spirálovitými polymerními řetězci. Amorfní selen černé barvy je pak připraven rychlým ochlazením taveniny. [24]



Obr. 7: Tři modifikace selenu. Vlevo amorfní Se v pecičkách, uprostřed šedý hexagonální Se a vpravo červený monoklinický Se [25]

Selen je významný pro své optické a fotoelektrické vlastnosti. Chalkogenidy na bázi selenu mají vysokou propustnost v širokém světelném spektru, z nichž nejdůležitější z hlediska využití je střední a vzdálená infračervená oblast. [26] Tenké vrstvy amorfního selenu a jeho sloučenin jsou aplikovány na optické čočky kvůli schopnosti vidět v infračervené oblasti. Sloučeniny selenu jsou také v dnešní době používány ve fotočláncích. [27]

Vliv mechanického působení na průběh amorfizace krystalického selenu sledovali A. A. Elabbara a kolektiv [28]. Přehled podmínek jejich práce jsou k nahlédnutí v níže přiložené tabulce 1. Ve své práci se zabývají kinetikou krystalizace v průběhu mletí v kulových mlýnech. V práci použili krystalický selen (práškový 99,999%), který byl vložen do misky z nitridu křemičitého o objemu 80 ml společně s mlecími koulemi z téhož materiálu o průměru 20 mm. Na mlýnu byly nastaveny otáčky 750 ot/min a aby nedocházelo ke zvyšování teploty, bylo mletí přerušováno každých 30 minut a chlazeno po dobu 15 min při teplotě okolí tak, aby byla udržována přibližně stejná teplota vzorku (pokojová teplota) v průběhu práce. Míra amorfizace původně krystalického materiálu byla sledována pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC). Struktura vzorku během procesu byla hodnocena pomocí rentgenového difraktometru (XRD). Výsledkem této práce bylo zjištění, že skutečně dochází k amorfizaci krystalického selenu mechanickým působením v kulových mlýnech, byly určeny kinetické parametry krystalizace a zjištěn rozdíl v aktivačních energiích, který byl připsán rozdílům v mikrostruktúře materiálů. Z článku tedy vyplývá, že aktivační energie krystalizace není konstantní, ale mění se v závislosti na stupni krystalizace a teplotě. [28]



Obr. 8: Záznam DSC křivek zobrazující změnu endotermních (skelný přechod) a exotermních efektů (krystalizace) v závislosti na rychlosti ohřevu (β) amorfního Se [28]

A. A. Joraid a kolektiv [29] se zabýval kinetikou neizotermní krystalizace amorfního selenu připraveného mletím v kulových mlýnech. Porovnával vlastnosti takto připraveného amorfního selenu se selenem připraveným chlazením taveniny a tenkovrstvým napařováním. Experimentální podmínky pro mletí byly zvoleny stejné jako v práci AA Elabbara a A-bu Shely [28]. Selen byl mletý různou dobu, pro studium pak byly vybrány reprezentativní vzorky, které byly mlety 266 a 615 minut. Joraid a kol. došli k závěru, že hodnoty aktivační energie krystalizace silně závisí na metodě přípravy. Jejich výsledky ukazují na to, že amorfni selen, připravený mletím v kulových mlýnech, krystaluje v hexagonální struktuře, zatímco amorfni selen připravený tenkovrstvým napařováním krystaluje v monoklinické struktuře. [29]

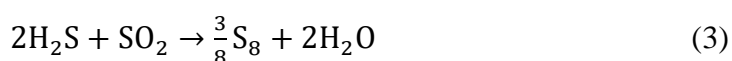
Destabilizaci skla na bázi selenu a teluru, konkrétně Te-As-Se se zabýval L. Calvez a kol. [30]. Skla typu Te-As-Se (TAS) jsou používána jako čočky pro vidění v IR oblasti. Příprava amorfního prášku byla mletím v planetovém kulovém mlýnu. Byly použity nádoby z karbidu titanu o objemu 125 ml s 6 koulemi z téhož materiálu. V argonové atmosféře byl materiál mlet vždy 3 minuty s následnou 3 minutovou pauzou, aby nedošlo k přehřátí systému. Celková doba mletí byla 30 minut. Ze závěru práce vyplývá, že mletím v kulových mlýnech se posouvá teplota skelné transformace k vyšším teplotám už po dvou hodinách mletí. [30]

Tab. 1: Přehled podmínek mletí a následné analýzy vzorků s využitím mechanické aktivace v kulových mlýnech. Tabulka stručně popisuje metodiku jejich práce, zejména: charakter sledované změny mezi amorfni (AM) a krystalickou (KRY) fází ve směru šipky, použitá metoda analýzy, materiál mlecích koulí a jejich velikost a počet, velikost mlecí nádoby a použité množství vzorku, atmosféra v mlecí nádobě, počet otáček mletí a doba mletí.

Literatura	[28]	[29]	[3]	[31]	[30]	[26]	[32]
Složení	a-Se	a-Se	GeS ₂ -βGeS ₂	Ag ₃ PS ₄	Te-As-Se	Se ₉₀ S ₁₀	Ga ₁₅ Ge ₂₀ S ₆₅
AM – KRY	←	←	→	←	→	←	→
Analýza	DSC, XRD	DSC, XRD	DSC, XRD, UV-VIS-IR	DSC, XRD	MAS NMR	XRD, EXAFS	XRD, DSC
Materiál koulí	nitrid křemíku	nitrid křemíku	-	-	karbid titanu	ocel	-
Velikost mlecí nádoby	80 ml	80 ml	-	-	125 ml	-	-
Atmosféra	vzduch	-	vzduch+ochranná atm. 10 ⁻³ Pa	-	argon, glove box	-	glove box
Množství vzorku	15 ml	15 ml	10 g	-	-	-	20 g
Otáčky (ot/min)	750	750	-	600	-	350	400
Počet/průměr koulí	5/20 mm	/20 mm	-	-	6/20 mm	15/10 mm	6/20 mm
Doba mletí (mletí/pauza)	30/15 20 h	30/15 různá doba 46, 266, 469, 615 min	3 h	2-20 h	3/3 min 160 h	20/20 min 4, 14, 25, 58 h	3/3 min

1.2.3. Síra a Se-S

Síra je nekovový prvek ze skupiny chalcogenů s latinským názvem Sulphur. Elementární má teplotu tání 115 °C. Vyskytuje se jak v elementární formě (Obr. 9), tak i ve sloučeninách. V pevném skupenství se formuje do čtyř alotropických modifikací (α, β, γ a homocyklická S_{6-20}). [33] Za vyšších teplot síra ochotně reaguje s většinou prvků. Síru je možné získat Fraschovým procesem (vytavováním) z hornin, avšak hlavním zdrojem je ropa. Při zpracování ropy je síra vedlejším produktem. Tento proces se nazývá Clausův a probíhá podle níže uvedených rovnic: [34]

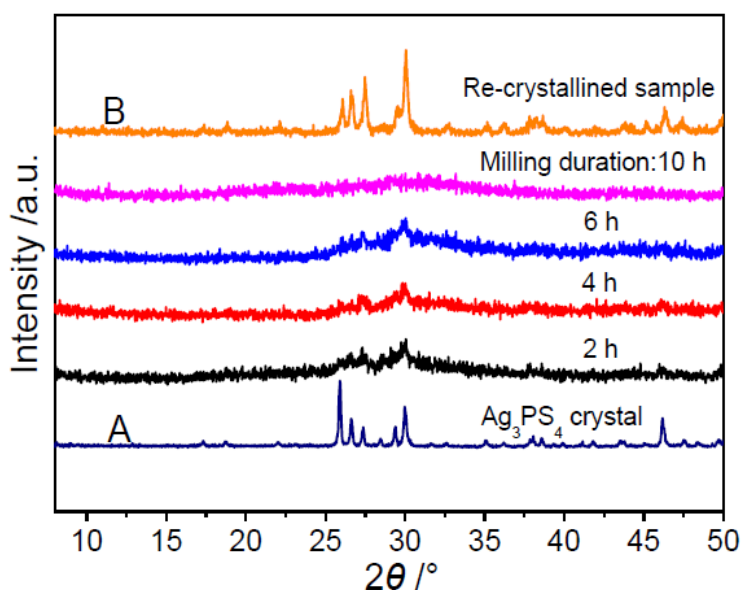


Obr. 9: Elementární síra

Sloučeniny tvořené prvky selenu a síry jsou v současnosti používány hlavně jako chalcogenidová skla. Jejich technologické uplatnění je pro moderní trendy velmi významné a to hlavně v elektronických, optoelektronických a optických paměťových zařízeních. Sloučeniny selenu a síry vykazují elektrickou vodivost polovodičů p-typu. U těchto sloučenin bylo prováděno mnoho měření elektrických, dielektrických a optoelektrických vlastností. Co se týká strukturálních vlastností, tak bylo provedeno jen málo studií. Z publikovaných XRD křivek vyplynulo, že tyto sloučeniny mohou být připraveny v relativně širokém složení a tvoří amorfní strukturu $\text{Se}_x\text{S}_{1-x}$ ($x = 0,5$ až 1). [26]

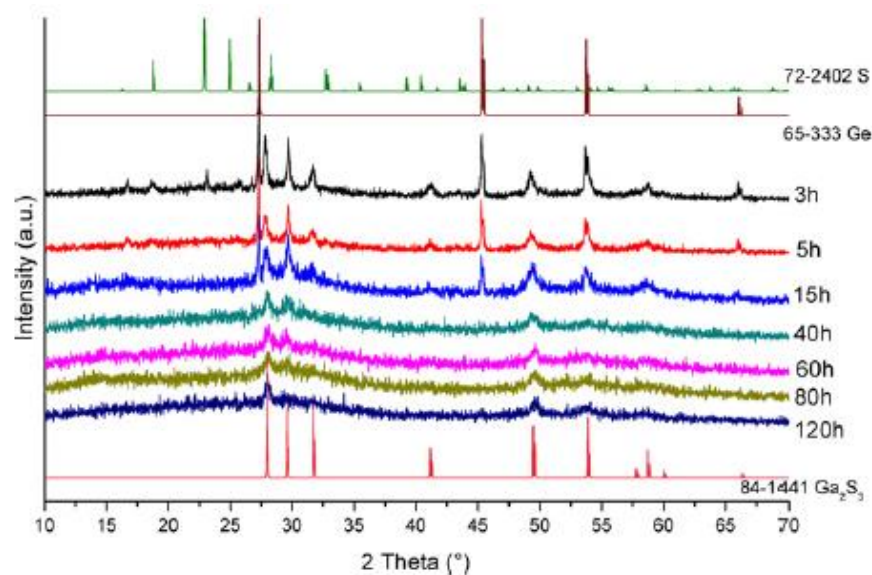
B. Xue a kol. [3] ve své práci využili mletí v kulových mlýnech pro přípravu sklokeramické sloučeniny $\text{GeS}_2 - \beta\text{GeS}_2$. Kulový mlýn použili na míchání a mechanickou aktivaci pro přípravu βGeS_2 , který je dále zpracováván. Mletí probíhalo 3 hodiny. [3]

A. Qiao a kol. [31] se zabývali strukturním vývoje během amorfizace Ag_3PS_4 . Mletí probíhalo při 600 ot/min ve vysokoenergetických kulových mlýnech po různou dobu od 2 až do 20 hodin. Z výsledků plyne, že materiál vykazoval obsah amorfni fáze už po 2 hodinách a po 10 hodinách mletí byl již zcela amorfni, jak je patrné na obrázku 10. [31]



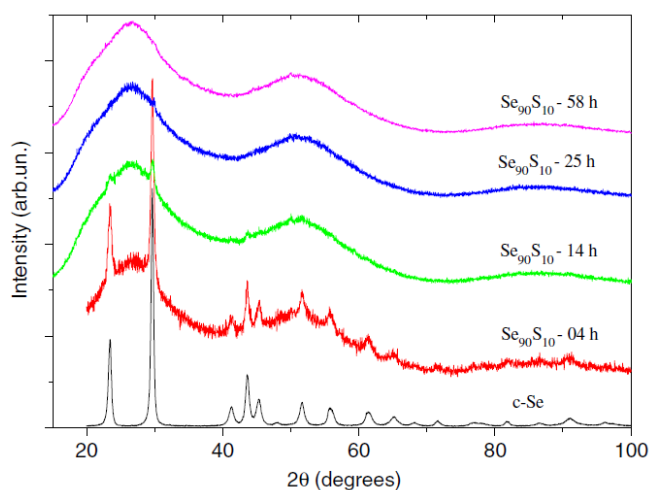
Obr. 10: Difraktogramy závislosti intenzity na 2θ . Mletí po různou dobu (0 – 10 hod) původně krystalického systému Ag_3PS_4 . Krystalický Ag_3PS_4 je zde zobrazen jako linie A (převzato z databáze). [31]

B. Xue a kol. [32] se zabývali přípravou systému $\text{Ge}_{15}\text{Ga}_{20}\text{S}_{65}$ s využitím mechanické aktivace v mlýnech. Mletí 20 g vzorku probíhalo v kulových mlýnech v nádobách s mlecími koulemi o průměru 20 mm. Při 400 ot/min byl vzorek mlet 3 min, po kterých následovala 3 min pauza (aby byla udržena neměnná teplota), celkový čas mletí byl 120 h. Každý cyklus mletí byl také měněn směr otáčení nosného talíře mlýna, pro lepší mísení vzorku uvnitř mlýna. Bylo zjištěno, že mechanická aktivace v kulových mlýnech pomáhá vytvářet amorfni strukturu, ale ne zřejmě v celém objemu vzorku, protože i po 120 h mletí vzorek vykazoval přítomnost krystalické fáze, tak jak je vidět na obrázku 11. [32]



Obr. 11: Difraktogramy závislosti intenzity na 2θ . Mletí po různou dobu (0 – 120 hod) původně krystalického systému $\text{Ge}_{15}\text{Ga}_{20}\text{S}_{65}$. Amorfizace zde neproběhla zcela ani po 120 h. [32]

K. Machado a kol. [26] se ve své práci zabývali amorfizací krystalického selenu a síry a otázkou, zda dojde pouze k promísení výchozích látek, nebo také k legování selenu na atomové úrovni. Výchozí látky, selen a síra v krystalických formách ve složení $\text{Se}_{0,9}\text{S}_{0,1}$, byly mlety v kulovém mlýnu podle parametrů uvedených v tabulce 1. Po čtyřech hodinách mletí byla na XRD křivce pozorována amorfnní vlna a ostrými píky krystalické fáze. Po 25 hodinách mletí byl již vzorek téměř amorfnní a po 58 hodinách mletí byla XRD křivka pouze amorfnní vlnou bez ostrých linií krystalické fáze jak je vidět na níže uvedeném obrázku 12.



Obr. 12: Difraktogramy závislosti intenzity na 2θ . Mletí po různou dobu (4 – 58 hod) původně krystalického systému $\text{Se}_{90}\text{S}_{10}$, kde je rovněž uveden difraktogram krystalického selenu (c-Se). [26]

Ramanova spektrometrie pak prokázala, že v amorfním produktu se objevují páry Se-S, i když pouze v malém množství. [26,35]

1.2.4. Dotace antimonu do Se

Antimon je polokov ze skupiny pniktogenů s latinským názvem Stibium. Elementární má teplotu tání 630 °C. [36] Jeho povrch je světle šedý a lesklý. Vyskytuje se prakticky jen jako doprovodný prvek v horninách spolu s olovem, mědí a stříbrem. Průmyslově je vyráběn pražením sulfidických rud při teplotách do 350 °C a následnou redukcí vznikajících oxidů antimonu antracitem. Produktem je netěkavý Sb_2O_4 . celý proces probíhá podle rovnice 4. [37]

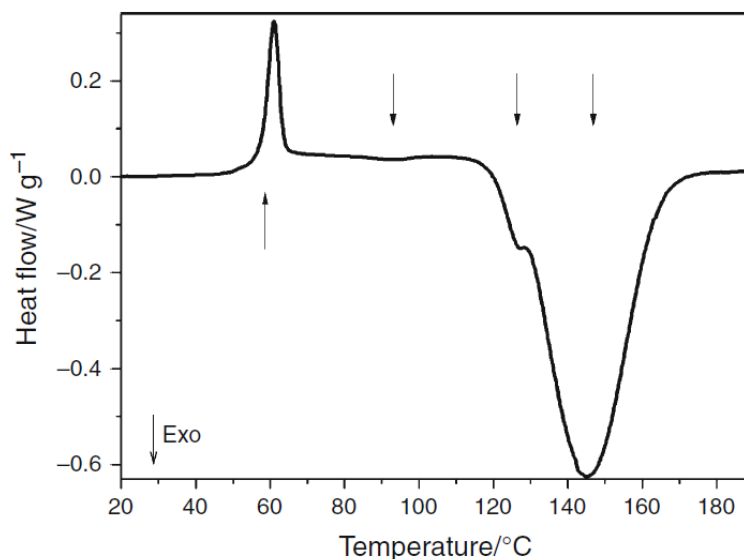


Sklo na bázi selenu, které není legováno dalšími prvky, má určité nedostatky z hlediska praktické aplikace. Příkladem těchto nedostatků jsou například nízká citlivost a tepelná nestabilita. Tyto vlastnosti lze zlepšit legováním některých prvků do selenové struktury. [38]

Chalkogenidovými skly na bázi selenu dotovanými nízkým obsahem arzenu a antimonu se zabývala Holubová a kol. [38] V práci byly studovány skla systému As_xSe_{100-x} a Sb_xSe_{100-x} ($x = 1, 2, 4, 8$ a 16 %). Skla byla připravena konvenční metodou chlazením taveniny připravené v křemenné ampuli (850 °C, 12 h, chlazení v ledové vodě). Tepelné vlastnosti byly studovány DSC a Ramannovou spektroskopií. Bylo zjištěno, že teplota skelného přechodu systému Sb_xSe_{100-x} se mění v závislosti na obsahu antimonu jen mírně v rozmezí teplot 40 – 48 °C. Krystalizace Sb_xSe_{100-x} probíhá snadněji než u systém As_xSe_{100-x} , což se projevilo vyšší teplotou tání. [38]

Materiály na bázi selenu a antimonu se také zabývala Honcová a kol. [39]. V práci studují krystalizaci vzorku Sb_2Se_{98} . Sklo bylo ve formě prášku o velikosti částic 20 – 50 μm . Práškové sklo bylo připraveno navážením čistých prvků do křemenné ampule, která byla evakuována a zatavena. Ampule byla vložena do kyvné pece, kde byl obsah homogenizován při teplotě 800°C 20 h a poté 4 h při teplotě 600°C. Následovalo prudké ochlazení ve studené solance. Vzniklá silná vrstva vzorku byla rozdrcena v achátové misce, částice o velikosti 20 – 50 μm byly odděleny sítí a dále studovány. Průběh krystalizace byl studován pomocí diferenciálního skenovacího kalorimetru (DSC), kde je vidět jeden endotermní efekt a tři exotermní efekty. První endotermní efekt odpovídá teplotě skelné transformace a tři exotermní pak odpovídají krystalizaci. Na záznamu z DSC (obrázek 13) je tedy vidět krystalizace původně amorfního selenu a přítomnost krystalické fáze selenu, avšak nebylo zde

možné identifikovat sloučeniny selenu a antimonu. Výsledkem bylo určení jednoho endotermního efektu a tří exotermních efektů. V práci byly identifikovány tři krystalické děje, u kterých pak byl proveden kinetický popis. [39]



Obr. 13: Záznam DSC křivky zobrazující změnu endotermních (skelný přechod) a exotermních efektů (krystalizace) závislosti na rychlosti ohřevu amorfního $\text{Sb}_2\text{Se}_{98}$. [39]

1.3. Metody charakterizace chalcogenidových materiálů

Charakterizovat materiál je nedílnou součástí každé práce. Díky tomu je možné určit vlastnosti materiálu, na který je zacílena pozornost. Ze získaných informací je pak možné určit nebo odvodit chování těchto materiálů a dále s nimi pracovat.

Jak bylo uvedeno výše, chalcogenidové materiály mají zajímavé optické, optoelektronické, mechanické a chemické vlastnosti. Existuje celá řada metod, kterými jsou jednotlivé skupiny vlastností sledovány. V této části jsou popsány pouze metody, které byly využity v experimentální části této diplomové práce.

1.3.1. Diferenční skenovací kalorimetrie

Termická analýza, do které spadá i diferenční skenovací kalorimetrie (DSC), je kalorimetrická metoda, kdy je zaznamenávána tepelná odezva sledovaného děje. Touto metodou je možné zaznamenat termodynamické stavy i fázové změny, jako jsou například skelný přechod, krystalizace, tání a další změny, které mohou v materiálech probíhat při konstantní teplotě nebo její změně. Měřená energie je převedena na teplo podle vztahu:

$$Q = C \cdot \Delta T \quad (5)$$

kde Q [J] je teplo, C [$J \cdot K^{-1}$] je tepelná kapacita kalorimetru a ΔT je rozdíl teplot. K určení tepelné kapacity kalorimetru je nutné provést kalibraci kalorimetru. Ta se stanoví dodáním známého množství tepla a změřením teploty. [40]

Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) je velmi rozšířenou a hojně využívanou termoanalytickou metodou pro charakterizaci látek. Vzorek, nejčastěji pevná látka uzavřena v nádobce (měrný kelímek), je spolu s referenčním vzorkem (prázdný kelímek) umístěn do přístroje. V přístroji je vzorek spolu s referencí udržován při konstantní teplotě nebo je zahříván či chlazen. Tepelný tok obou nádobek je odlišný, jelikož v nádobce se vzorkem probíhají fázové změny. Je měřena diference v tepelných tocích kelímku se vzorkem a prázdným kelímkem. Podle způsobu detekce signálu z kalorimetru se kalorimetry dělí na kompenzační a tepelně vodivostní, lišící se jiným způsobem registrace původního signálu, ovšem výstupní signál je tepelný tok v závislosti na teplotě nebo na čase. [40]

- **Kompenzační DSC**

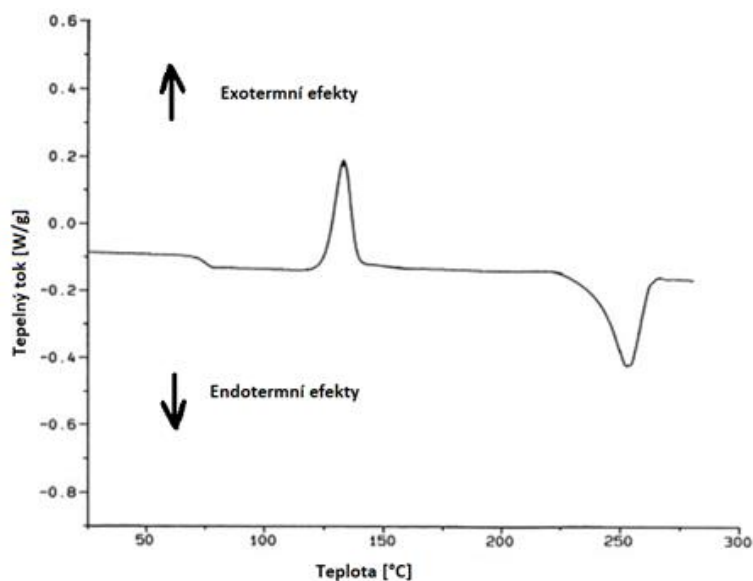
Kompenzační kalorimetry mají v registrované oblasti elektrické mikropříhřevy, které kompenzují změnu teploty (způsobena fyzikálním dějem) mezi vzorkem a referencí. Přístroj registruje přímo tepelný tok (rovnice 6), který je potřeba ke kompenzaci teploty.

$$\Phi = \frac{dH}{dt} \quad (6)$$

- **Tepelně vodivostní DSC**

V případě tepelně vodivostních kalorimetrů je nejprve měřen rozdíl teplot mezi referencí a vzorkem v závislosti na teplotě vzorku a poté jsou získané hodnoty softwarem přepočítávány na tepelný tok.

Získané údaje tepelného toku jsou přepočítány na navážku vzorku, aby byly navzájem porovnatelné. Je také nutné odstranit signál přístroje od vzorku. To je provedeno odečtením základní linie. Měření hodnot základní linie (baseline) je provedeno odečtením získaných hodnot při stejném měření (nastaven stejný teplotní program) jako u vzorku, ale vzorek není do přístroje umístěn (místo vzorku je prázdný kelímek). Naměřené hodnoty tepelného toku jsou softwarem vynášeny do grafu (obrázek 14) proti teplotě nebo času. Získaný graf je později ručně zpracován a vyhodnocen v programu dodaném výrobcem. Informace, které lze touto metodou získat jsou teploty nebo časy, při kterých byl nějaký děj sledován a změna entalpie s dějem spojená, případně lze sledovat i tepelnou kapacitu látky. [40]

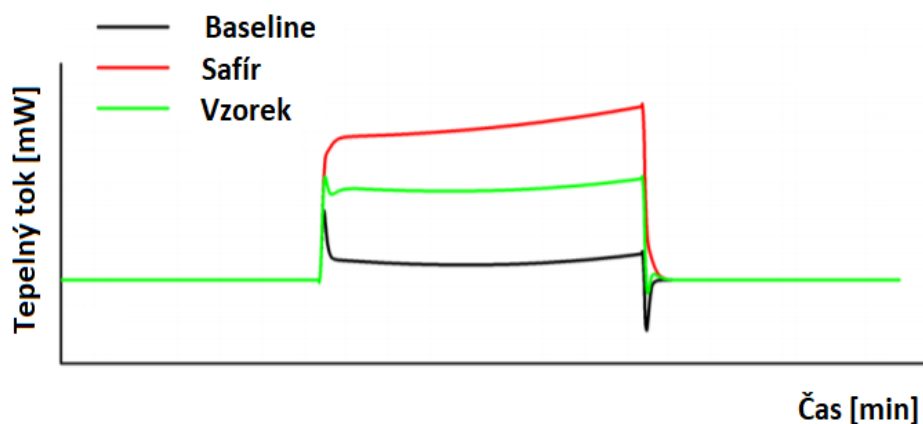


Obr. 14: Výsledný DSC záznam, na kterém je možné rozpoznat endotermní a exotermní efekty. [41]

DSC lze také využít ke stanovení izobarické tepelné kapacity (c_p). Pro stanovení c_p je potřeba kromě základní linie a vzorku změřit také standard (obvykle safír) a porovnáním jejich signálu při známé hodnotě c_p standardu stanovíme c_p vzorku. Často používanou metodou pro měření a výpočet c_p je kontinuální metoda, která je založena na lineárním ohřevu vzorku a standartu v širokém teplotním rozsahu. Tepelnou kapacitu lze poté vypočítat jako:

$$\frac{c_p}{c_p^*} = \frac{y}{y^*} \cdot \frac{m^*}{m} \quad (7)$$

kde m je hmotnost a y je rozdíl mezi linií baseline a linií vzorku. Hodnoty pro safír jsou indexovány hvězdičkou. Na obrázku 15 je patrný rozdíl v tepelném toku při ohřevu standardu (safíru) a vzorku. [52]



Obr. 15: Záznam DSC křivek baseline, standardu (safír) a vzorku, které jsou použity pro výpočet tepelné kapacity vzorku c_p . [52]

1.3.2. Rentgenová strukturní analýza

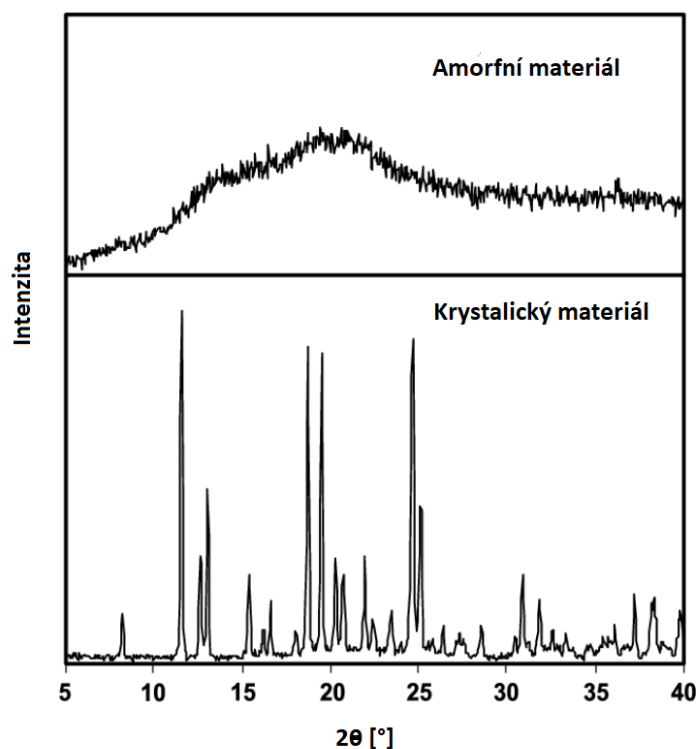
Veškeré látky mohou být ve třech skupenských stavech a to v pevném, kapalném nebo plynném. Skupenský stav závisí na pohybu molekul látky a ten zas na teplotě. Pokud se teplota sníží natolik, že sousedící molekuly nemají dostatek energie na porušení vazby, vzniká pevné skupenství této látky. Látka v pevném skupenství může tvořit uspořádaný (energeticky výhodnější krystalický stav) nebo neuspořádaný (energeticky méně výhodný amorfní stav). Jestli je látka v krystalickém nebo amorfním stavu, lze zjistit pomocí rentgenové strukturní analýzy (XRD). [42,43]

Rentgenová strukturní analýza je metoda využívající difrakce rentgenového záření na vzorku. Intenzity difrakčních linií závisí na druhu a uspořádání atomů v materiálu. Pomocí difrakčních spekter lze identifikovat a kvantifikovat vzorek, stanovit krystalickou a amorfní strukturu. [42] Matematický vztah pro difrakci popisuje Braggova rovnice:

$$2 \cdot d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \quad (8)$$

Velikost krystalové mřížky je srovnatelná s vlnovou délkou rentgenového záření. Rentgenové paprsky interagují se vzorkem a vytvářejí difrakční kužely s vrcholovým úhlem 4θ . Informace jsou pak zpracovávány a výsledkem je pak difraktogram viz obrázky 11,12 a 16. [43]

Interakce RTG záření s krystalickou strukturou vzorku se v difraktogramu projeví jako soubor ostrých difrakčních linií, charakteristických pro prvky a jejich uspořádání, z nichž je vzorek složen. Identifikace látky se provádí porovnáním v databázi identifikačních karet PDF. Naopak amorfní struktura se projeví tím, že žádné ostré difrakční linie nezískáme a amorfní materiál se v difraktogramu zobrazí v podobě amorfní vlny, tak jak je na obrázku 16. [42,43]



Obr. 16: Záznam z rentgenové strukturní analýzy. Porovnání difraktogramu amorfního a krystalického materiálu. [44]

1.3.3. Velikost částic

Velikost částic neboli distribuce velikosti částic (PSD) je jedna z významných fyzikálních vlastností práškových materiálů. Je ji možné určit několika způsoby. [45] Staršími, ale stále aktuálními metodami jsou například síťová analýza, sedimentační metody, propustnostní metody a mikroskopické metody. Modernějšími metodami při určování velikosti částic jsou pak sedimentační metody s využitím fotodetektorů nebo detektorů rentgenového záření, metody využívající rozptylu světla částicemi, metody fotonové korelační spektroskopie či akustické metody. [40] V této diplomové práci byly použity dvě z těchto metod.

- **Sítová analýza**

Metoda založena na mechanickém dělení částic s takzvaným podsítným a nadsítným dílem. Používají se síta s různou velikostí ok v sadě nad sebou seřazena sestupně od největších ok po nejmenší. Sada obsahuje pět až devět sít a misku. Síta musí splňovat nároky na kvalitu provedení podle normy DIN ISO 3310 [46], jako je přesná velikost ok, použitý materiál na výrobu a s tím související mechanická odolnost. Metoda je vhodná pro částice od velikosti v cm do 40 μm . Analýzu je možné provádět za sucha i za mokra. [45]

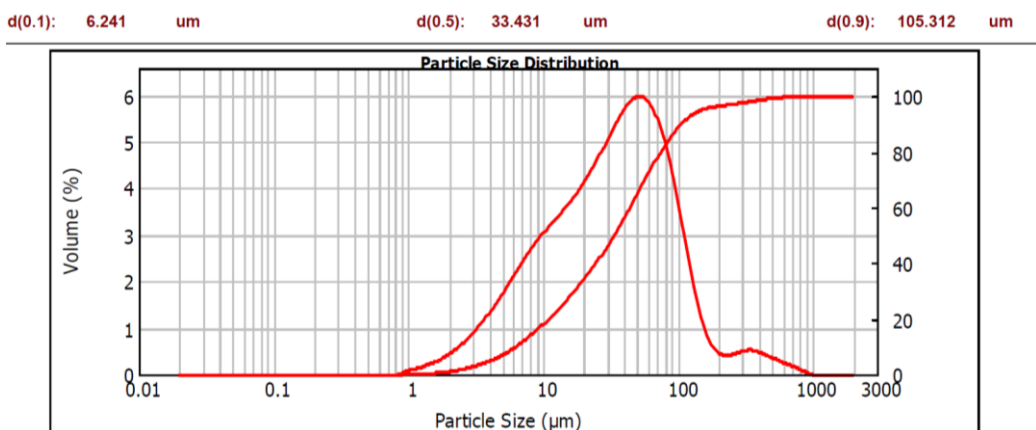
- **Rozptylová metoda**

Tato optická metoda pracuje na principu interakce paprsku světla s částicemi. Laserový granulometr je zařízení využívající rozptylu monochromatického světla na částicích pohybujících se v tekutině. Velikost částic je stanovována ze vztahu velikosti částic a vlnové délky použitého zdroje záření. Podle tohoto vztahu jsou definovány tři možnosti rozptylu:

Rayleighův rozptyl	$d \ll \lambda$
Mieho teorie	$d \approx \lambda$
Fraunhoferova difrakce	$d \gg \lambda$

kde d je velikost částice a λ vlnová délka.

Nejčastěji je měření prováděno na principu Fraunhoferovy difrakce. Ta pracuje s ohybem světelného paprsku na částici, přičemž intenzita záření závisí na úhlu jeho ohybu a ten na velikosti částice. Malé částice způsobují velké difrakční úhly a velké naopak malé difrakční úhly. Výsledkem je informace o distribuci velikosti částic ve vzorku, jak je uvedeno na obrázku 17. [45]



Obr. 17: Výsledný graf distribuce velikosti částic získaný z přístroje Mastersizer 2000

1.3.4. Skenovací elektronová mikroskopie

Velikost a strukturu povrchu materiálu lze sledovat pomocí mikroskopů. Jsou rozlišovány dvě skupiny mikroskopů. Optické využívající světelného paprsku a elektronové pracující s proudem elektronů. Tyto dvě skupiny se liší, respektive jsou limitovány, rozlišovací schopností. Běžnými světelnými mikroskopy lze sledovat detaily do 10^2 nm, zatímco limitní rozlišení elektronových mikroskopů je 0,35 nm (obrázek 18). [47]

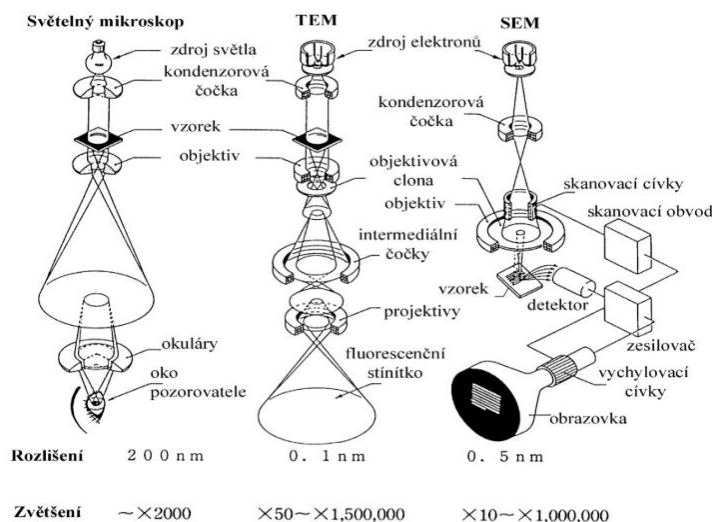
Elektronové mikroskopy se dále dělí podle principu, na základě kterého vytváří výsledný obraz. Jsou to transmisní elektronový mikroskop (TEM) a skenovací elektronový mikroskop (SEM). Oba pracují ve vakuu s proudem elektronů (záření s malou λ), který je směřován ve formě záření na vzorek. Obraz je vytvářen buď z prošlého (difraktovaného) TEM nebo odraženého záření SEM. [48]

- **Transmisní elektronový mikroskop TEM**

Obraz je zobrazen z elektronů, které vzorkem prošly, nebo se v něm difraktovaly. Jako zdroj se používá žhavená kovová katoda z wolframového vlákna. Elektrony jsou z katody emitovány a urychleny elektrickým polem. Magnetické pole kondenzoru směřuje proud elektronů na vzorek. Průchodem elektronů vzorkem se elektrony difraktují nebo projdou beze změny. Podmínkou je, aby vzorek byl připraven jako tenká vrstva cca 1 μm . Elektrony, které projdou vzorkem, jsou dále směřovány na objektiv a projekтив, kde se obraz zvětší a promítne na fotocitlivou destičku z luminoforu. [47,48]

- **Skenovací elektronový mikroskop SEM**

Skenovací nebo také rastrovací elektronový mikroskop pracuje na obdobné principu jako TEM s tím rozdílem, že proud elektronů je směřován na každé místo na vzorku postupně podle rastu a obraz netvoří prošlé, ale odražené elektrony. Skenovací elektronový mikroskop má oproti TEM navíc mechanickou čočku a projekční čočku. Tyto čočky upraví proud elektronů tak, aby na vzorek dopadal tenký a zaostřený svazek elektronů. Z povrchu vzorku se následně odrazí elektrony ve formě primárních elektronů, augerových elektronů, zpětně odražených elektronů nebo sekundárně odražených elektronů. Velkou výhodou SEM je, že obraz povrchu vzorku lze sledovat v reálném čase. [47,48]



Obr. 18: Schéma složení světelného, transmisního a elektronového mikroskopu [48]

1.3.5. Hustota

Hustota neboli měrná hmotnost je jedna z důležitých vlastností materiálu. Představuje hmotnost určitého objemu materiálu. Je důležitým parametrem pro technologa při plánování a v průběhu výroby. Příkladem může být Reynoldsovo číslo vypočítané mimo jiné ze znalosti hustoty, ze kterého lze určit charakter toku tekutiny při dopravě potrubím. Pojem hustota je relativně široký, proto bude dál vymezen jen na práškové materiály, se kterými bylo v této diplomové práci pracováno. U práškových materiálů se určuje více druhů hustot, respektive hmotností. Mimo měrné jsou to sypná a setřesná hmotnost. Sypná a setřesná hmotnost jsou parametry ukazující chování práškového materiálu během skladování a dopravy. Postup určení těchto parametrů bylo standardizováno a provádí se podle normy ČSN EN 1237. [49] Měrnou hmotnost práškových materiálů lze měřit několika způsoby. Nejčastěji Gay-Lucassovými pyknometry nebo heliovým pyknometrem. Podle ní se posuzuje například použitelnost v suspenzích pigmentu a pojiva. Je ukazatelem čistoty a druhu práškového materiálu. [50]

- **Gay-Lucassovy pyknometry**

Pyknometr, nádoba o přesném objemu (25 nebo 50 ml), je naplněna vzorkem a kapalinou, která se vzorkem nereaguje a dobře ji smáčí. Pyknometr naplněn vzorkem a kapalinou se zváží. Zváží se i pyknometr naplněný kapalinou bez vzorku a prázdný. Hustota se pak vypočítá podle níže uvedeného vzorce z podílů rozdílů hmotností.

$$\rho_{\text{vzorku}} = \frac{\rho_{25\text{ }^{\circ}\text{C}} \cdot (m_{\text{P}} + \text{vzorek} - m_{\text{P}})}{(m_{\text{P}} + \text{voda} - m_{\text{P}}) - (m_{\text{P}} + \text{vzorek} + \text{voda} - m_{\text{P}} + \text{vzorek})} \quad (9)$$

kde m_p je hmotnost pyknometru. [40]

- **Heliový pyknometr**

Pyknometr pracuje na principu stanovení množství plynu vytlačeného vzorkem. Množství vytlačeného plynu je určováno ze závislosti jeho objemu a tlaku za předpokladu, že se chová jako ideální plyn. Použitým plynem je helium díky tomu, že je stálé, málo reaktivní a vlastnostmi se, mimo vodíku (ten je ve směsi se vzduchem výbušný), nejvíce blíží ideálnímu plynu. Jelikož objem závisí na teplotě, jsou v praxi používány srovnávací pyknometry se dvěma kelímky, kde se vliv teploty eliminuje. [50] Před samotným měřením je nutné z pyknometru odstranit vzduch a provést kalibraci. Kalibrace přístroje se provádí pomocí standardu, ocelové kuličky o přesném objemu. Ocelová kulička se umístí do jednoho kelímku, pyknometr se nejprve evakuuje a následně naplní heliem. Z rozdílu objemu helia v kelímcích přístroj vypočítá objem standardu. Stejným způsobem se provádí i měření vzorku. Měření je přesné, ale časově velmi náročné. [40]

1.3.6. Tepelná vodivost

Tepelná vodivost je vlastnost materiálu, která popisuje, jakou rychlostí se teplo v materiálu šíří od zdroje tepla. Je měřítkem jeho schopnosti vést teplo. Určením tepelného toku materiálu lze posoudit jeho vhodnost pro inženýrské a další specifické aplikace.

Tepelné vodivosti čistých látek jsou většinou známé a lze je dohledat v databázích. Problém nastává, pokud se jedná o směsi, sloučeniny, slitiny, polymery a kompozity. Ty mohou existovat ve více fyzikálních formách a mohou mít i různé složení. Termofyzikální vlastnosti těch to látek se určují obtížně. Měřicí metody lze rozdělit do dvou skupin, a to metody v ustáleném stavu a přechodové metody.

- **Metody v ustáleném stavu**

Metody v ustáleném stavu vyžadují, aby byla stabilní teplota celého vzorku v průběhu měření. Ustálení teploty výrazně prodlužuje dobu analýzy. Princip metody spočívá v tom, že se poměrně velký (velký poměr k tloušťce) reprezentativní vzorek umístí mezi topné desky, ustálí se teplota a poté probíhá vlastní měření. [51]

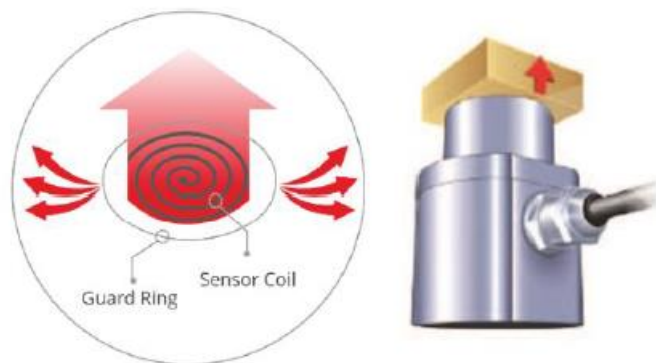
- **Metody přechodové (tranzitní)**

Přechodové metody nevyžadují stabilní teplotu v průběhu měření, ale je použit krátkodobý tepelný pulz. Přechodové metody jsou díky absenci nutnosti ustálení teploty, tím kratší době analýzy, více preferovány a jsou tak vhodnější pro běžná

měření v chemických výroбах. Měření probíhá pomocí tepelného pulzu dodaného tepelným zdrojem.

Mezi přechodové metody je řazena metoda modifikovaného zdroje (MTPS). Metoda používá jednostranné rozhraní, to znamená, že ohřívač i senzor je umístěn na jedné ploše, jak je vidět na obrázku 19. Měření probíhá tak, že ohřívací kroužek poskytne tepelný pulz do vzorku, teplo vzorkem prostupuje k senzoru, který jej zaznamenává. Senzor je obklopen topným tělesem a ochranným ohřívacím kroužkem, který poskytuje tepelnou bariéru, aby bylo zajištěno, že téměř veškeré teplo vygenerované topným tělesem je zaznamenáno senzorem. Naměřené hodnoty jsou zpracovány softwarem a dále se vyhodnocují (například k určení odvozených parametrů). [51] U této metody je prvotní měřenou veličinou efuzivita (e) a koeficient tepelné vodivosti λ je nutno dopočítat při znalosti hustoty a tepelné kapacity vzorku dle rovnice 10.:

$$\lambda = \frac{e^2}{\rho \cdot C_p} \quad (10)$$



Obr. 19: Tepelně vodivostní MTPS senzor se znázorněným ochranným ohřívacím kroužkem. [51]

2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V této diplomové práci bylo pracováno celkem se čtyřmi sadami vzorků. První dvě sady výchozích surovin sloužily jako orientační (pokusné) proto, aby byly optimalizovány podmínky přípravy vzorků a samotná mechanická aktivace v planetových mlýnech.

Tab. 2: Souhrnný přehled všech sad vzorků.

Číslo sady	Složení	Stav výchozích surovin	Směr změny struktury	Doba mletí
1	Se	Syntéza v ampuli	A → K	293 min
	Se	Syntéza v ampuli	A → K	293 min
2	Se	Pecky dodané výrobcem	A → K	610 min
	Se ₉₀ S ₁₀	Pecky dodané výrobcem	A → K	610 min
3	Se	Syntéza v ampuli	K → A	60 h
	Se ₉₀ S ₁₀	Syntéza v ampuli	K → A	60 h
4	Sb ₆ Se ₉₄	Syntéza v ampuli	K → A	60 h
	Sb ₆ Se ₉₄	Pecky dodané výrobcem	K → A	60 h

První sada

V první sadě byl použit amorfní selen připravený rychlým ochlazením taveniny v křemenné ampuli. Takto bylo připraveno 25 gramů suroviny, která se dále neupravovala a byla ve větších kusech odvážena po přibližně 10 gramech do dvou mlecích nádob (obrázek 20). Předpoklad byl, že větší kusy se rozemelou na prášek. V průběhu mletí se však ukázalo, že vzniklý práškový materiál obalí mlecí tělesa i dosud nepomleté větší kusy Se a dále již nedochází k degradaci větších kusů vzorku (obrázek 20). Rentgenová analýza pak ukázala, že mletý amorfní materiál nemění svou strukturu. Výsledkem byly tři informace.

- Připravený vzorek pro mletí bylo nutné před mletím upravit na menší částice, aby mechanické působení mlecích těles proběhlo v co možná největším objemu vzorku.
- Změna struktury z amorfní do krystalické neprobíhá.
- Množství 10 g v jedné mlecí nádobě bylo s ohledem na odběry vzorků v průběhu mletí malé.



Obr. 20: Vlevo amorfnní Se připravený prudkým ochlazením taveniny v křemenné ampuli. Vpravo Mlecí nádoba s mlecími tělesy a částečně rozemletým amorfnním Se po 293 minutách mletí z první sady vzorků.

Druhá sada

V druhé sadě byly zvoleny jako výchozí suroviny selen a síra v pecičkách, tak jak je dodává výrobce. Předpokládalo se, že selen bude krystalický a proto bylo bez další úpravy naváženo (dvojnásobné množství oproti první sadě měření) 40 gramů selenu, dále rozdrceno v achátové misce a v posledním kroku byla provedena síťová analýza. Nadrcený selen (20 g) byl předložen s mlecími tělesy do jedné mlecí nádoby a do druhé byla předložena směs nadrceného selenu a síry (síra v kouscích předestilovaná po dodání od výrobce) v poměru odpovídajícímu složení $\text{Se}_{90}\text{S}_{10}$. U této sady byla v průběhu mletí častěji měřena velikost částic. Bylo dokázáno, že velikost částic se mění hlavně na začátku mletí a v průběhu se již tolik mění.

- Selen dodaný výrobcem obsahoval větší množství amorfnní fáze
- Velikost částic je zmenšována na začátku mletí a v průběhu se pak dále mnění jen minimálně

Získáním informací měřením první a druhé sady vzorků došlo k úpravám přípravy výchozích surovin pro třetí a čtvrtou sadu měření, které jsou podrobně popsány dále v experimentální části této diplomové práce (popis výchozích surovin je shrnut v tabulce 3) a jejich výsledky jsou shrnuty v části Výsledky a diskuze. První a druhá sada již nebude dále popisována ani hodnocena, kromě porovnání DSC křivek $\text{Se}_{90}\text{S}_{10}$ druhé a třetí sady měření (kapitola 3.2.2).

2.1. Příprava vzorku před mechanickou aktivací

Před samotným mletím (mechanickou aktivací) bylo nutné připravit zcela krystalickou výchozí surovinu chalkogenidového materiálu, tu upravit na určenou velikost částic a předložit ji do mlecích nádob s mlecími tělesy. Byly použity suroviny (Se, Sb a S) dodávané výrobcem Sigma Aldrich. Selen v pecičkách velikosti 5 mm a čistotou $\geq 99,99\%$, antimon v kouskách velikosti 1 – 5 mm čistoty 99,999 % a síra v kusech o čistotě 99,998 % (po dodání výrobcem třikrát predestilovaná).

Tab. 3: Přehled složení, přípravy a výchozích surovin studovaných materiálů.

Krystalická fáze → amorfni fáze		Popis výchozích surovin
Se	AMPULE	Krystalický selen syntetizovaný v křemenné ampuli.
Se ₉₀ S ₁₀	AMPULE	Krystalický selen syntetizovaný v křemenné ampuli, smíchan s predestilovanou sírą.
Sb ₆ Se ₉₄ (a)*	AMPULE	Jednotlivé prvky byly naváženy do křemenné ampule a syntetizovány.
Sb ₆ Se ₉₄ (p)*	PECKY	Jednotlivé prvky byly naváženy v určitém poměru, tak jak byly dodány výrobcem.

*Písmenko v závorce značí způsob přípravy vstupních surovin vzorku a bude používáno v celé práci.

Syntéza krystalických výchozích látek

- **Se**

Selen dodaný výrobcem byl navážen do ampule z křemenného skla. Syntéza probíhala 25 hodin v peci při teplotě 650 °C za stálého míchání. Následně bylo míchání vypnuto a vzorek chlazen rychlostí 1 K/min na 120 °C. Poté byla ampule z pece vyjmuta a dochlazena na teplotu okolí.

- **Sb₆Se₉₄(a)**

Syntéza Sb₆Se₉₄(a) byla provedena podobným způsobem jako selen. Přesné množství obou složek směsi v čistém stavu bylo naváženo do křemenné ampule. Syntéza probíhala 25 hodin v peci při teplotě 800 °C za stálého míchání. Poté byla teplota snížena na 650 °C na dobu 4 hodin také za stálého míchání. Po uplynutí této doby bylo vypnuto míchání i ohřev a vzorek byl samovolně chlazen v uzavřené peci na laboratorní teplotu.

Drcení a síťová analýza

Vzhledem k získaným poznatkům z měření první sady vzorků bylo nutné připravené výchozí suroviny před mletím upravit na menší částice. Proto bylo provedeno drcení větších částic, ať

už se jednalo suroviny připravené v ampulích nebo pecičky. Drcení bylo prováděno v achátové misce, po kterém následovala síťová analýza.

Síťová analýza byla u připravené nadrcené suroviny provedena proto, aby velikost částic vzorku předloženého do mlecích nádob nebyla větší než 500 μm . Dalším důvodem bylo určení velikosti částic jednotlivých frakcí sady sít. Síť byla sestavena tak, aby síť s největší stranou oka bylo umístěno nahoře a ostatní síť dolů (klesající závislost). Jednotlivá síť byla před měření zvážena. Vzorek byl umístěn na vrchní síť připravené sady a celou sadou bylo třeseno. Částice vzorku, které zůstaly na vrchním síti (větší než 500 μm), byly znovu drceny a následně opět prosety. Tento proces byl opakován do té doby, než veškerý vzorek prošel vrchním sítím. V tabulce 4 je pro představu uvedena hmotnost jednotlivých frakcí síťové analýzy výchozí suroviny $\text{Sb}_6\text{Se}_{94}(\text{a})$ připravené v křemenné ampuli.

Tab. 4: Hmotnosti jednotlivých frakcí ze síťové analýzy připraveného $\text{Sb}_6\text{Se}_{94}(\text{a})$ tak, jak byly předloženy do mlecí nádoby.

Velikost ok síť $[\mu\text{m}]$	Hmotnost frakce [g]
500	–
300	7,97
250	1,83
180	3,24
125	2,8
100	1,84

Takto připravený vzorek byl předložen spolu s mlecími tělesy do mlecí nádoby.

2.2. Mechanická aktivace a odběr vzorků

Mechanická aktivace byla provedena mletím. V této diplomové práci bylo pracováno na planetovém kulovém mlýnu Pulverisette 6 od společnosti Fritsch (obrázek 4). Volba velikosti a množství mlecích těles byla řízena dle doporučení výrobcem podle uvedené tabulky 5.

Tab. 5: Výrobcem přiložena tabulka v manuálu pro obsluhu přístroje sloužící k určení množství a velikosti mlecích těles.

Mlecí nádoba		500 ml	250 ml	80 ml
Koule (průměr)	10 mm	100	10	30
	20 mm	25	15	5
	30 mm	10	6	
	40 mm	4		

Mletí

Vzorek byl mlet v planetovém kulovém mlýnu. Byly zvoleny zirkonové mlecí nádoby o objemu 80 ml. Do mlecích nádob byla spolu se vzorkem vložena korundová mlecí tělesa tvaru zaobleného válce (tvar blížký kouli). Nádoby byly naplněny připraveným chalkogenidovým materiálem. Byla přidána korundová mlecí tělesa o průměru 10 mm v počtu 20 kusů, jak je zobrazeno na obrázku 21.



Obr. 21: Zirkonová mlecí nádoba naplněna korundovými mlecími tělesy a vzorkem $\text{Sb}_6\text{Se}_{94}$ (a).

Naplněné mlecí nádoby byly opatřeny víčkem s teflonovým těsněním a umístěny do planetového kulového mlýnu. Mletí probíhalo 20 minut při 250 ot/min. Z důvodu zahřívání mlecích nádob a vzorku způsobeného třením mlecích těles během mletí byly nádoby po skončení mletí z mlýnu vyjmuty a po dobu 20 min (někdy delší) chlazeny při okolní teplotě. Teplota nádob byla orientačně měřena termočlánkem a byla udržována tak, aby nepřesáhla 31 °C. Cyklus byl opakován, dokud nebylo dosaženo konečného času mletí 60 h. Po celou dobu mletí byly pořizovány záznamy teplot mlecích nádob (před a po vložení do mlýna), doby mletí a chlazení (obrázek 22).



Obr. 22: Planetový kulový mlýn s umístěnými mlecími nádobami na nichž je měřena teplota.

Odběr vzorků

V určených časech (20 min, 40 min, 1 h, 5 h, 10 h, 20 h, 30 h, 40 h, 50 h a 60 h) byly nádoby v době pauzy otevřeny a bylo z nich odebráno množství vzorku odpovídající přibližně 0,2 g. Odebraný vzorek byl dále vybranými metodami charakterizován – vždy DSC analýza, XRD a ve vybraných časech velikost částic.

2.3. Metody charakterizace

Odebrané vzorky byly analyzovány vybranými metodami, jejichž principy již byly popsány v teoretické části.

2.3.1. Diferenční skenovací kalorimetrie

Na analytických vahách bylo odváženo přibližně 10 mg vzorku, odebraného z mlecí nádoby. Vzorek byl kvantitativně převeden a zalisován do hliníkového kelímku. Hliníkový kelímek se vzorkem byl umístěn do ochranné atmosféry diferenciálního skenovacího kalorimetru Pyris 1 společnosti PERKIN ELMER. Nejprve byl do kalorimetru vložen samotný hliníkový kelímek bez vzorku, aby se odečetl signál samotného kelímku (baseline). Poté byl do kalorimetru vložen vzorek a proměřen v příslušném teplotním programu podle druhu vzorku. Teplotní programy jsou pro jednotlivá složení vzorků uvedeny v tabulce 6.

Tab. 6: Zvolené teplotní programy pro jednotlivé složení vzorků.

Vzorek	Teplotní program	Rychlost ohřevu
Se	od -55 do 220 °C	5 °C/ min
Se ₉₀ S ₁₀	od -55 do 220 °C	5 °C/ min
Sb ₆ Se ₉₄ (a)	od 10 do 232 °C	5 °C/ min
Sb ₆ Se ₉₄ (p)	od 10 do 232 °C	5 °C/ min

Získaný graf byl vyhodnocen pomocí softwaru kalorimetru. Byla určena teplota skelné transformace T_g , teplota počátku a konce krystalizace, teplota maxima krystalizačního efektu T_p a změna entalpie ΔH spojená s krystalizací.

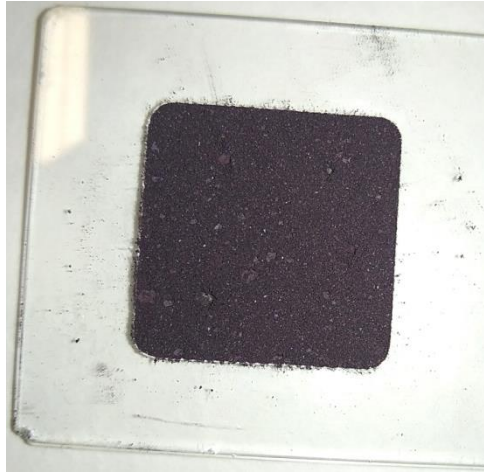
U vybraných výchozích látek a směsí před nebo po mletí byla stanovena tepelná kapacita pomocí DSC a kontinuální metody, s využitím safíru jako standardu (safírová destička o hmotnosti 27,78 mg dodaná výrobcem DSC). Teplotní program byl: 2 minuty izoterma při 20 °C, následně ohřev do 30 °C rychlostí 5 K/min a poté izoterma 2 minuty při 30 °C. Takto byla postupně měřena několikrát základní linie, vzorek, safír a nakonec opět základní linie. Vyhodnocení bylo provedeno odečtením hodnoty tepelného toku jednotlivých měření při teplotě 25,0 °C. Přesnost provedené metody byla asi 3-5 %.

Na DSC přístroji firmy STEARAM s označením DSC 131 Evo byly u některých vzorků provedeny temperace. Vybrané vzorky byly naváženy do hliníkových kelímků (podobně jako u DSC Pyris, ale s výrazně větším objemem), vloženy do přístroje, zahřívány do stanovené teploty (teplota odpovídala teplotě, při které byl dokončen vybraný efekt na DSC křivce nebo bylo jeho maximum). Jakmile bylo dosaženo stanovené teploty, byl kelímek z kalorimetru vyjmut a prudce zchlazen umístěním kelímku na ocelovou destičku. Získané vzorky pak byly dále analyzovány.

2.3.2. Rentgenová strukturní analýza

Vzorek a jeho struktura byla pozorována rentgenovou difrakční analýzou při 25 °C na difraktometru Rigaku Miniflex XRD a difrakční spektra pak byla vyhodnocována v databázi International Centre for Diffraction Data (ICDD), Powder diffraction File (PDF-2).

Odebraný vzorek byl nanesen na nosné sklíčko (obrázek 23), umístěn do přístroje a bylo provedeno měření rentgenovými paprsky v rozsahu 5 – 80° 2theta rychlostí 10°/min.



Obr. 23: Nosné sklíčko se vzorkem **Se** připravené pro rentgenovou strukturní analýzu.

2.3.3. Velikost částic

Velikost částic byla zjišťována pomocí přístroje MASTERSIZER 2000 od firmy MALVERN INSTRUMENTS metodou difrakce laserového paprsku. Měření všech vzorků probíhalo stejně, aby byly získané hodnoty vzájemně porovnatelné. Byla vybrána metoda podle Fraunhofera – rychlé měření. Vzorek odebraný z mlecí nádoby byl upraven na kapalnou disperzi. To bylo provedeno tak, že vzorek byl rozptýlen v kádince se 600 ml demineralizované vody, do které byly přidány dvě kapky vodního skla. Míchadlo bylo nastaveno na 2800 ot/min. Pro lepší dispergaci byl do kádinky se vzorkem ponořen ultrazvukový prst, která pracoval po dobu dvou minut na plný výkon. Následovalo samotné měření, jehož výsledkem byl protokol o distribuci velikosti částic ve vzorku s maximální chybou 2 %. Získané údaje byly dále zpracovány a hodnoceny.

2.3.4. Hustota

Hustota materiálu byla v této práci potřeba pro výpočet tepelné vodivosti materiálu. K určení hustoty byl použit srovnávací heliový pyknometr AutoPycnometr 1320 od firmy Micrometrics USA, pracující na principu stanovení množství plynu vytlačeného vzorkem. Před samotným měřením vzorku bylo nutné odstranit vzduch a provést kalibraci přístroje. Po dobu dvou minut byl pomocí vodní vývěvy z přístroje evakuován vzduch. Následovalo plnění heliem, které je pro měření nejvhodnější viz kapitola 1.3.5. Kalibrace přístroje byla provedena pomocí standardu, ocelové kuličky o přesném objemu $1,527 \text{ cm}^3$ s povolenou chybou $\pm 0,02$. Ocelová kulička byla umístěna do jednoho ze dvou kelímků. Z rozdílu objemu helia v kelímcích přístroj vypočítal objem standardu, jež odpovídala tabulkové hodnotě. Obdobným

způsobem bylo provedeno i měření vzorku. Přístroj následně změřil a vypočítal hustotu vzorku.

Vzorek umístěný na senzoru pro stanovení tepelné vodivosti svým charakterem spíše odpovídá setřepné hustotě. Proto byla také stanovena sypná i setřepná hustota vybraných vzorků tak, že vzorek byl navážen do odměrného válce o celkovém objemu 5 ml (odečten objem pro stanovení sypné hustoty), poté bylo provedeno třepání a odečten objem pro stanovení setřepné hustoty.

2.3.5. Tepelná vodivost

Měření vodivosti bylo prováděno na Thermal Conductivity Analyzer společnosti C-Therm TCI™. Nejprve byla ověřena kalibrace přístroje pomocí měření tepelné vodivosti destilované vody. Dostatečná vrstva práškového vzorku byla předložena do nástavce na práškové vzorky umístěném na senzoru a bylo spuštěno měření při pokojové teplotě okolo 25 °C. Celé měření bylo automaticky řízeno přístrojem a pro jednotlivé vzorky bylo získáno vždy alespoň 10 hodnot.

Tab. 7: Naměřené a tabelované hodnoty vlastností jednotlivých vzorků

Vzorky	φ_{He} [g/m ³]	$\varphi_{\text{setřepná}}$ [g/m ³]	C _p [J/gK]	C _{p lit.} [J/gK]	e [W/s ² m ² K]	λ [W/mK]
Se A drcené pecky pod 100 μm	4224±5	1664	332	324 [52]	133	0,061
Se K ampule pod 100 μm	4478±5	1952	332	317 [53]	191	0,075
Se po mletí	4345±5	1952	354		162	0,068
S K drcená	2083±5	1058	713	717 [54]	173	0,071
Se ₉₀ S ₁₀ po mletí	4128±5	2196	428		186	0,075
Sb ₆ Se ₉₄ (a) K pod 100 μm	5059±5	3247	256		195	0,076
Sb ₆ Se ₉₄ (a) po mletí	4437±5	1999	310		128	0,060

2.3.6. Skenovací elektronová mikroskopie

Vybrané vzorky byly pozorovány na elektronovém mikroskopu. Na vzorky byla nanášena vrstva Au o tloušťce 16 nm pro vytvoření vodivého povrchu. Vzorky byly vyfoceny na třech místech, na polích 2x2, 5x5, 20x20 a 100x100 μm .

3. VÝSLEDKY A DISKUZE

V této části diplomové práce byl studován vliv mletí na chalkogenidové materiály uvedené v tabulce 3 s celkovou dobou mletí 60 hodin. Byly hodnoceny pouze sady číslo 3 a 4 uvedené v tabulce 2. Sady 1 a 2 sloužili k určení experimentálních podmínek v průběhu mechanické aktivace, jak je blíže popsáno v experimentální části této práce. V další části této práce je podrobně popsáno mechanické působení na jednotlivé složení studovaných chalkogenidových materiálů a výsledky analýz v průběhu a na konci mletí.

3.1. Se

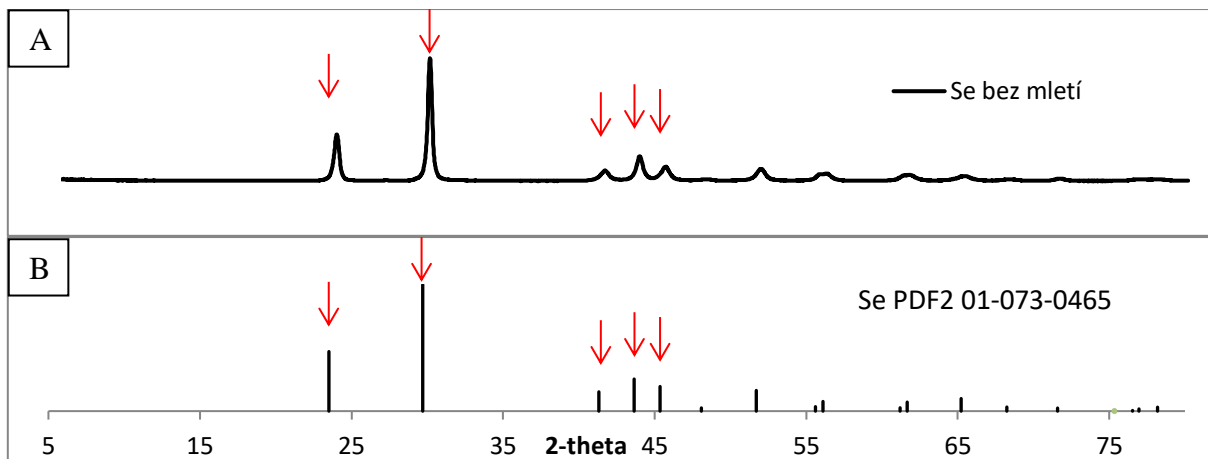
Krystalický práškový selen byl v planetovém kulovém mlýnu amorfizován (mechanicky aktivován) po dobu 60 hodin. V určitých časech byly odebrány vzorky, u kterých byly provedeny analýzy vyznačené v tabulce 8. Získaná data byla dále zpracovávána a vyhodnocena.

Tab. 8: Přehled provedených analýz odebraných vzorků po uvedených dobách mletí pro vzorek Se.

Doba mletí	Provedené analýzy			
	DSC	XRD	PSD	SEM
20 min	●	●	●	
40 min	●	●		
10 h	●	●		
20 h	●	●		●
30 h	●	●		
40 h	●	●		
50 h	●	●		
60h	●	●	●	

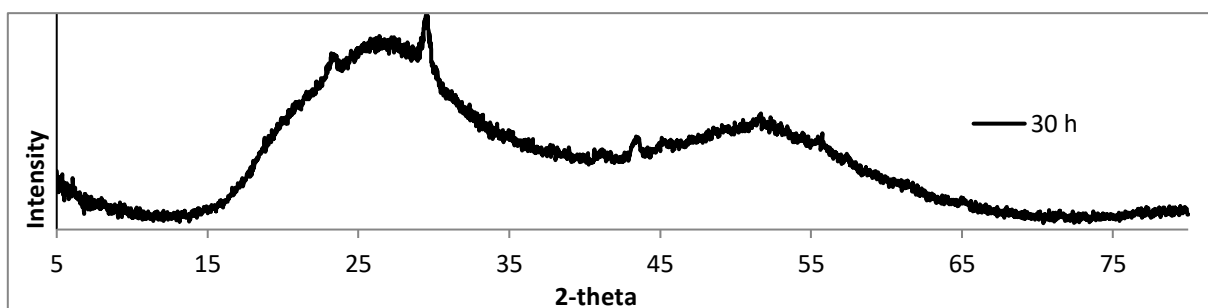
3.1.1. Rentgenová strukturní analýza

Průběh amorfizace krystalického Se mechanickým působením v planetovém kulovém mlýnu byl pozorován rentgenovou difrakční analýzou (XRD).



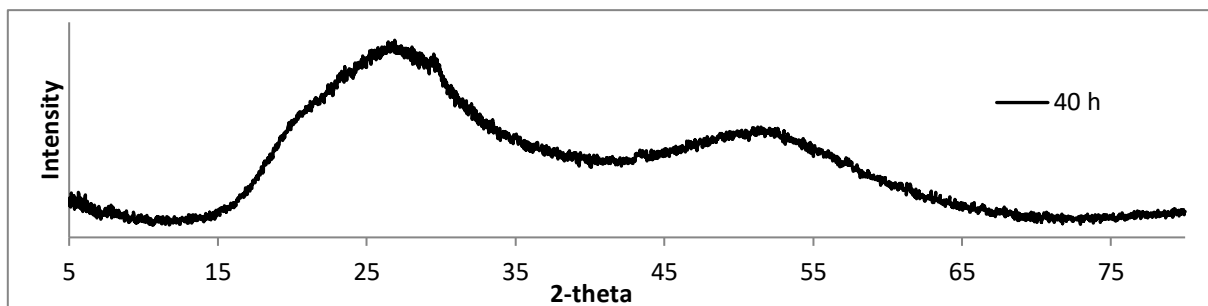
Obr. 24: Difraktogramy A - Se bez mletí (frakce síto pod 100 μm), B - Se PDF2 01-073-0465 .

Na obrázku 24 A je difraktogram krystalického Se (frakce pod 100 μm) před mletím. Jsou zde patrné ostré difrakční linie, které dokazují přítomnost krystalické struktury vzorku charakteristické pro Se. Pozice difrakčních linií odpovídají difrakčním liniím selenu v PDF2 databázi (obrázek 32 B).



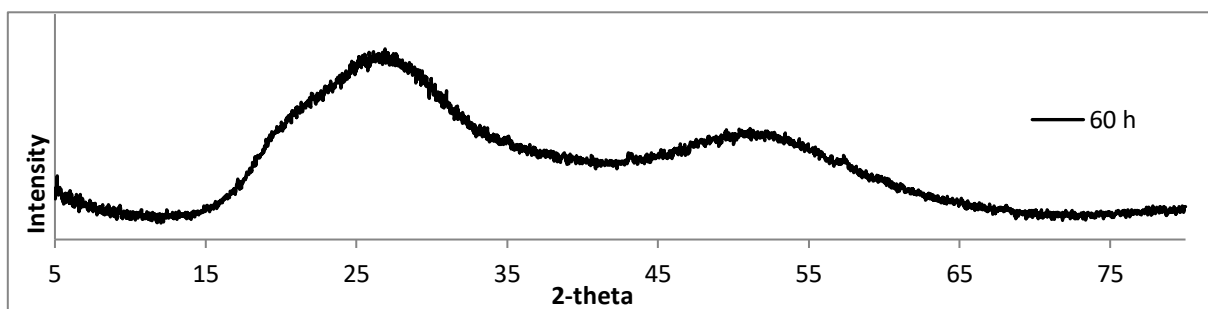
Obr. 25: Difraktogram původně krystalického selenu po 30 hodinách mletí.

V průběhu mletí (mechanického působení) se struktura krystalického Se mění na amorfni. Na obrázku 25 lze pozorovat difraktogram vzorku po 30 hodinách mletí. Je zde patrné, že krystalická struktura Se se mechanickým působením postupně mění na amorfni. Lze si povšimnout zbytků nejvyšších difrakčních linií charakteristických pro krystalickou strukturu selenu. Z toho lze vyvodit, že krystalická struktura je stále ve vzorku zastoupena.



Obr. 26: Difraktogram původně krystalického selenu po 40 hodinách mletí.

Dalším mletím dochází ke snižování zastoupení krystalické formy selenu ve vzorku, jak je vidět na obrázku 26 pro 40 hodin mletí – amorfni vlna difraktogramu téměř bez výrazných efektů, i když na difraktogramu lze nalézt nepatrný náznak difrakční linie pro tři nejvyšší linie krystalického selenu.

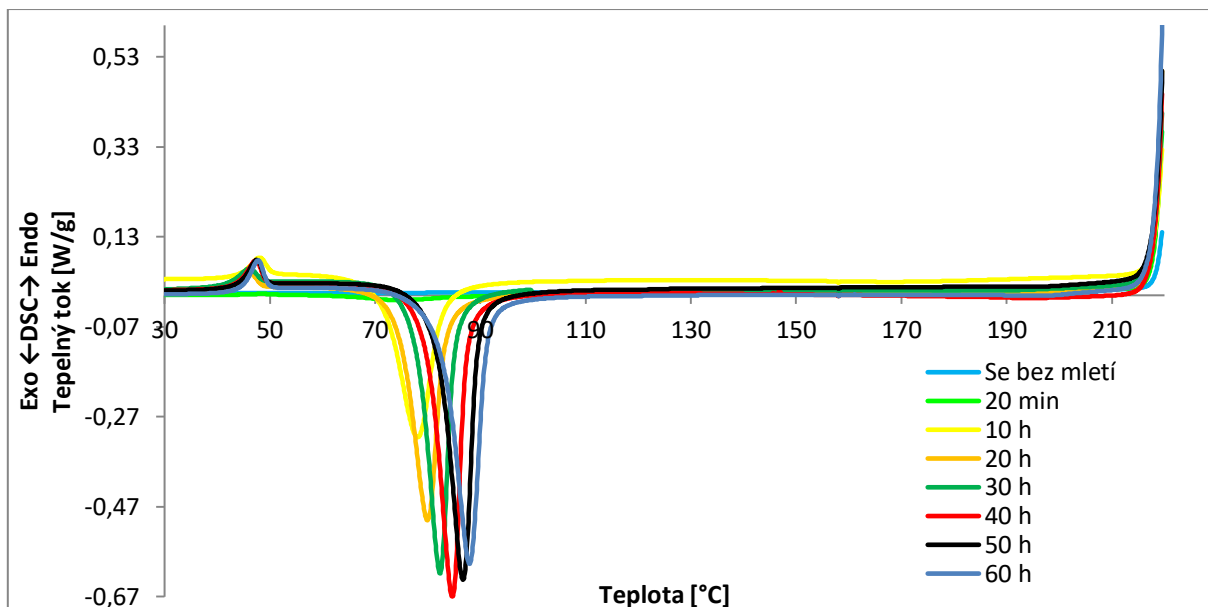


Obr. 27: Difraktogram původně krystalického selenu po 60 hodinách mletí.

Pokud je na krystalický Se působeno dostatečnou dobu (60 h), krystalická struktura přejde zcela na amorfni, jak je vidět na obrázku 27. Na difraktogramu je vidět téměř hladká amorfni vlna bez viditelných nebo naznačených difrakčních linií, ze které lze předpokládat, že vzorek je zcela amorfni.

3.1.2. Diferenciální skenovací kalorimetrie

Metodou diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) byly pozorovány jednotlivé vzorky Se, odebrané v průběhu mletí (0, 20 min, 10 h, 20 h, 30 h, 40 h, 50 h, a 60 h).

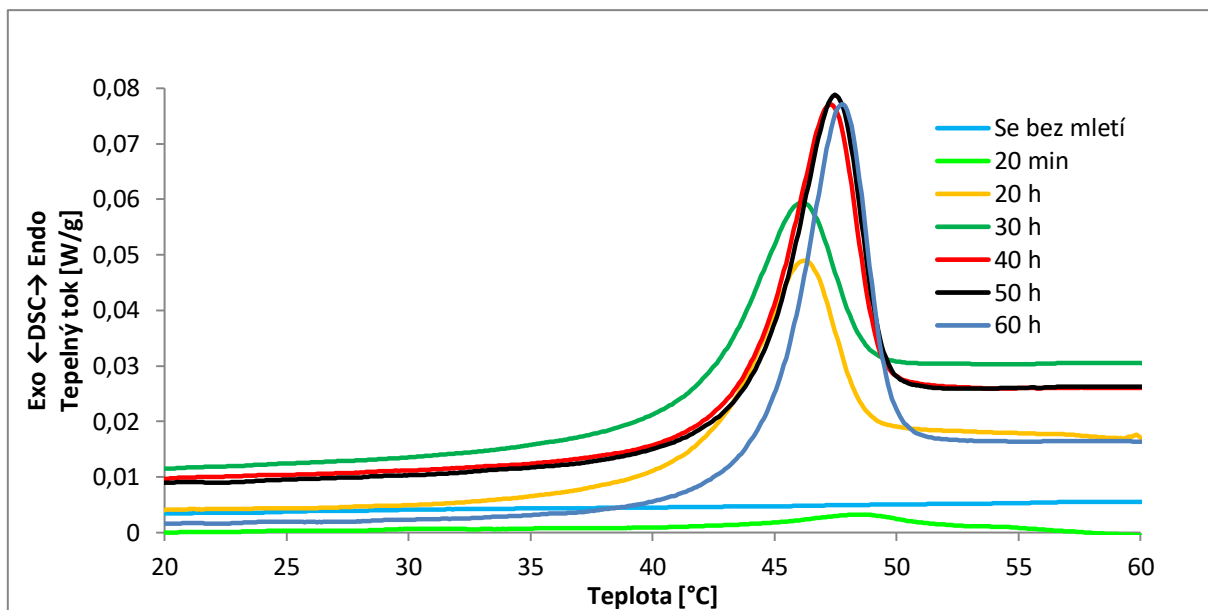


Obr. 28: Celé DSC křivky pro všechny časy mletí Se.

Na obrázku 28 jsou uvedeny kalorimetrické křivky pro všechny časy mletí získané v rozmezí teplot od 30 °C do 210 °C. V grafu jsou tři oblasti, které vykazují větší změnu tepelného toku. Jedná se o (zleva) skelný přechod, krystalizaci a začátek tání). Bylo pozorováno, že s dobou mletí dochází ke změnám skelného přechodu a krystalizace. U tání zůstává hodnota změny entalpie a teplota téměř stejná.

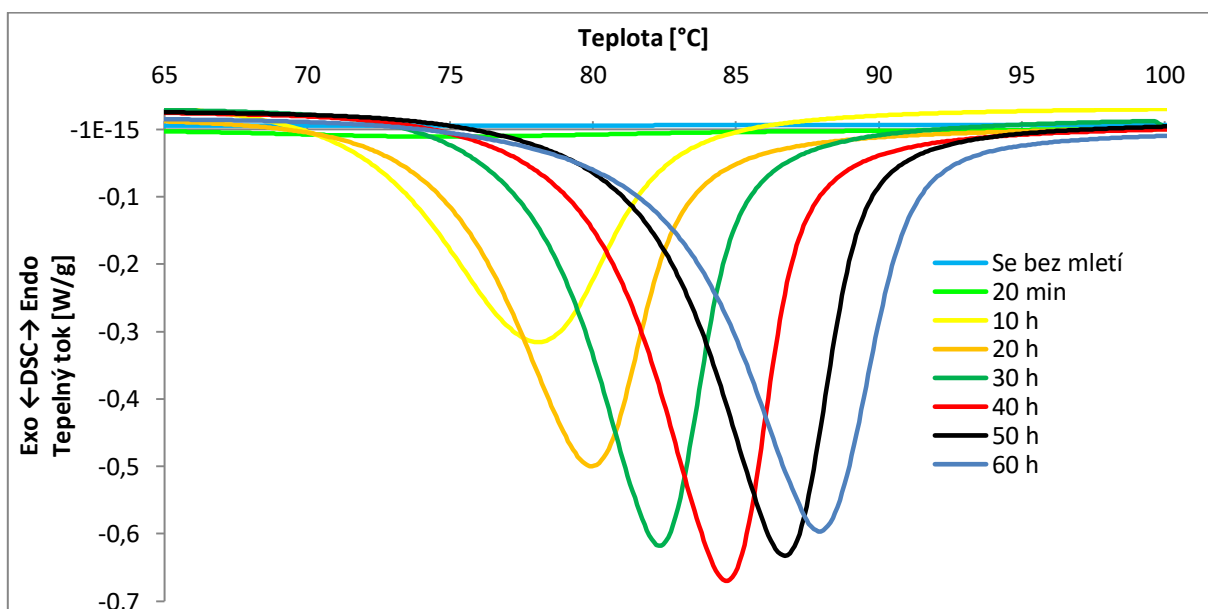
Tab. 9: V tabulce jsou uvedeny hodnoty významných dějů: skelného přechodu (teplota skelného přechodu T_g a změna tepelné kapacity v oblasti skelného přechodu ΔC_p) a krystalizace, odpovídajícím jednotlivým dobám mletí.

Doba mletí	T_g [°C]	$C_p T_g$ [J/g°C]	$\Delta H_{krystalizace}$ [J/g]	$T_{maxkrystalizace}$ [°C]
0 min	–	–	–	–
20 min	41,7	0,001	-2,490	74,4
40 min	43,8	0,020	-3,578	73,8
10 h	42,1	0,110	-31,891	78,0
20 h	40,5	0,151	-39,766	80,0
30 h	41,1	0,187	-43,459	82,3
40 h	42,2	0,143	-47,142	84,6
50 h	42,4	0,150	-46,517	86,7
60 h	42,8	0,166	-46,511	87,9



Obr. 29: DSC křivky všech časů mletí v oblasti odpovídající skelnému přechodu Se.

Na obrázku 29 je pozornost zaměřena na oblast skelné transformace. Podle předpokladu dochází ke zvyšování ΔC_p skelného přechodu od začátku mletí. Změna je nejvíce patrná na začátku mletí v časech 20 min a 20 h. V této oblasti časů mletí dochází k největší změně krystalické fáze na fázi amorfní a tím je nejvýraznější rozdíl mezi pozorovaným skelným přechodem. Poté změna není tak výrazná. Teplota skelného přechodu zůstává stejná. Hodnoty ΔC_p a teploty skelného přechodu jsou uvedeny v tabulce 9.



Obr. 30: DSC křivky všech časů mletí v oblasti odpovídající krystalizace Se.

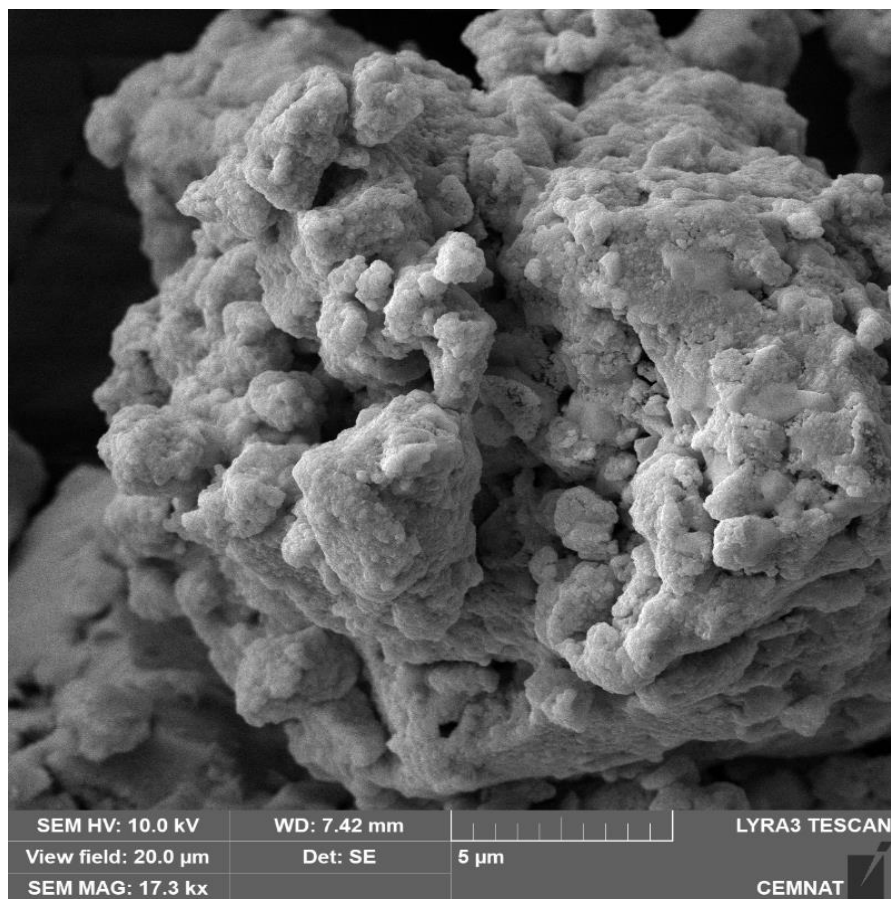
Oblast krystalizace je znázorněna na obrázku 30. Jak je z obrázku patrné, původní vzorek selenu byl plně krystalický, takže nebyla pozorována žádná další krystalizace. Po 40 minutách mletí se objevil náznak exotermního krystalizačního píku v rozmezí teplot 65 – 90 °C, ovšem s velmi malou změnou entalpie, který znamená, že část vzorku již byla v amorfním stavu.

Z vyobrazených efektů pro další časy mletí lze říci, že v průběhu mletí přechází krystalická struktura na amorfní (a tím roste hodnota entalpie krystalizace pozorované při ohřevu). Je zde patrné, že mechanickým působením na vzorek dochází k posunu teploty (směrem nahoru) při které vzniklá amorfní struktura začíná v DSC krystalovat. Při 40 hodinách mletí se zřejmě veškerá krystalická struktura přemění na amorfní (entalpie krystalizace dále neroste). Po 40 hodinách mletí však dalším mletím stále dochází k mechanickému působení a to se projevuje již zmíněnou zvyšující se teplotou začátku krystalizace, ale zejména nárůstem teploty maxima krystalizačního efektu – dalším mletím tedy dochází ke stabilizaci amorfní fáze, která k následné krystalizaci potřebuje delší čas/vyšší teplotu při neizotermním ohřevu v DSC.

Mletí krystalického Se bylo provedeno jako první z měření v této práci, jako snaha zopakovat práci A. A. Elbar a kol. [28], kteří studovali průběh amorfizace krystalického Se. Porovnaná data z DSC jsou, co se týká krystalizace podobná, avšak v tání odlišná. A. A. Elbar a kol. mleli po dobu 20 h (tabulka 1), a tak nepozorovali efekty po 40 hodinách mletí. Jejich křivka skelného přechodu a krystalizace uvedená na obr. 8 je pro stejnou rychlost ohřevu, tedy 5 K/min, srovnatelná s daty uvedenými na obr 28. (tedy skelný přechod v oblasti teplot 42 – 52 °C a krystalizace v oblasti teplot 62 – 107 °C. U tání A. A. Elbar a kol. pozorovali rostoucí entalpii tání v závislosti na době mletí. V této práci však tento trend pozorován nebyl. A. A. Elbar a kol. zvolili při mletí otáčky 750 ot/min a na materiál mohla tedy působit větší mechanická síla, která mohla ve výsledku zvýšit entalpii tání.

3.1.3. Skenovací elektronová mikroskopie

Po 20 hodinách mletí byl odebraný vzorek pozorován skenovacím elektronovým mikroskopem (SEM).



Obr. 31: Fotografie selenu, který byl po dobu 20 h mlet, pořízená skenovacím elektronovým mikroskopem.

Na obrázku 31 je práškový Se, na který bylo 20 h mechanicky působeno v planetovém kulovém mlýnu. Je zde vidět práškový materiál, který se shlukuje do větších částic. Hrany menších částic odpovídají amorfní struktuře. Větší hladké části naznačují, přítomnost krystalické struktury.

3.1.4. Distribuce velikosti částic

Distribuce velikosti částic byla měřena po 20 minutách mletí ($d_{0,1} = 9,795 \mu\text{m}$; $d_{0,5} = 36,256 \mu\text{m}$; $d_{0,9} = 130,553 \mu\text{m}$) a po 60 hodinách mletí ($d_{0,1} = 10,955 \mu\text{m}$; $d_{0,5} = 37,521 \mu\text{m}$; $d_{0,9} = 88,438 \mu\text{m}$). Z hodnot plyne, že se velikost částic změní hned na počátku mletí a v dalším průběhu mletí se pak již příliš nemění. Malá změna velikosti částic při dlouhodobém mletí je způsobena pravděpodobně obalením mlecích těles, což způsobuje "klouzání" mlecích těles mezi sebou a stěnami mlecí nádoby.

3.2. Se₉₀S₁₀

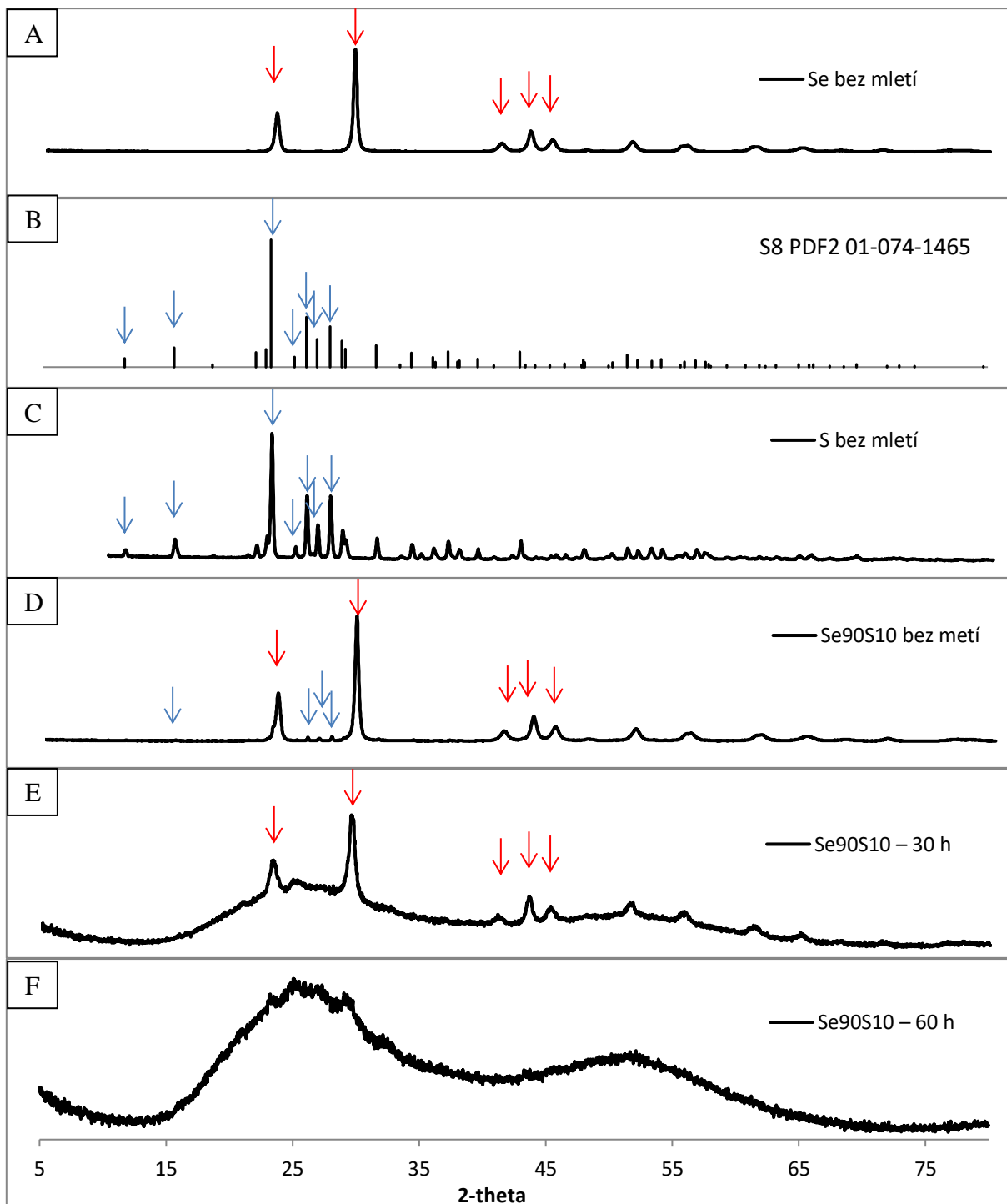
Vzorek Se₉₀S₁₀ připravený z krystalického práškového selenu a síry byl v planetovém kulovém mlýnu amorfizován (mechanicky aktivován) po dobu 60 hodin. V určitých časech byly odebírány vzorky, u kterých byly provedeny analýzy vyznačené v tabulce 10. Získaná data byla dále zpracovávána a vyhodnocena.

Tab. 10: Přehled provedených analýz odebraných vzorků po uvedených dobách mletí pro vzorek Se₉₀S₁₀.

Doba mletí	Provedené analýzy			
	DSC	XRD	PSD	SEM
20 min	•	•	•	
40 min	•	•		
10 h	•	•		
20 h	•	•		•
30 h	•	•		
40 h	•	•		
50 h	•	•		
60h	•	•	•	

3.2.1. Rentgenová strukturní analýza

Průběh amorfizace sloučeniny $\text{Se}_{90}\text{S}_{10}$, mechanickým působením v planetovém kulovém mlýnu, byl pozorován rentgenovou difrakční analýzou (XRD).



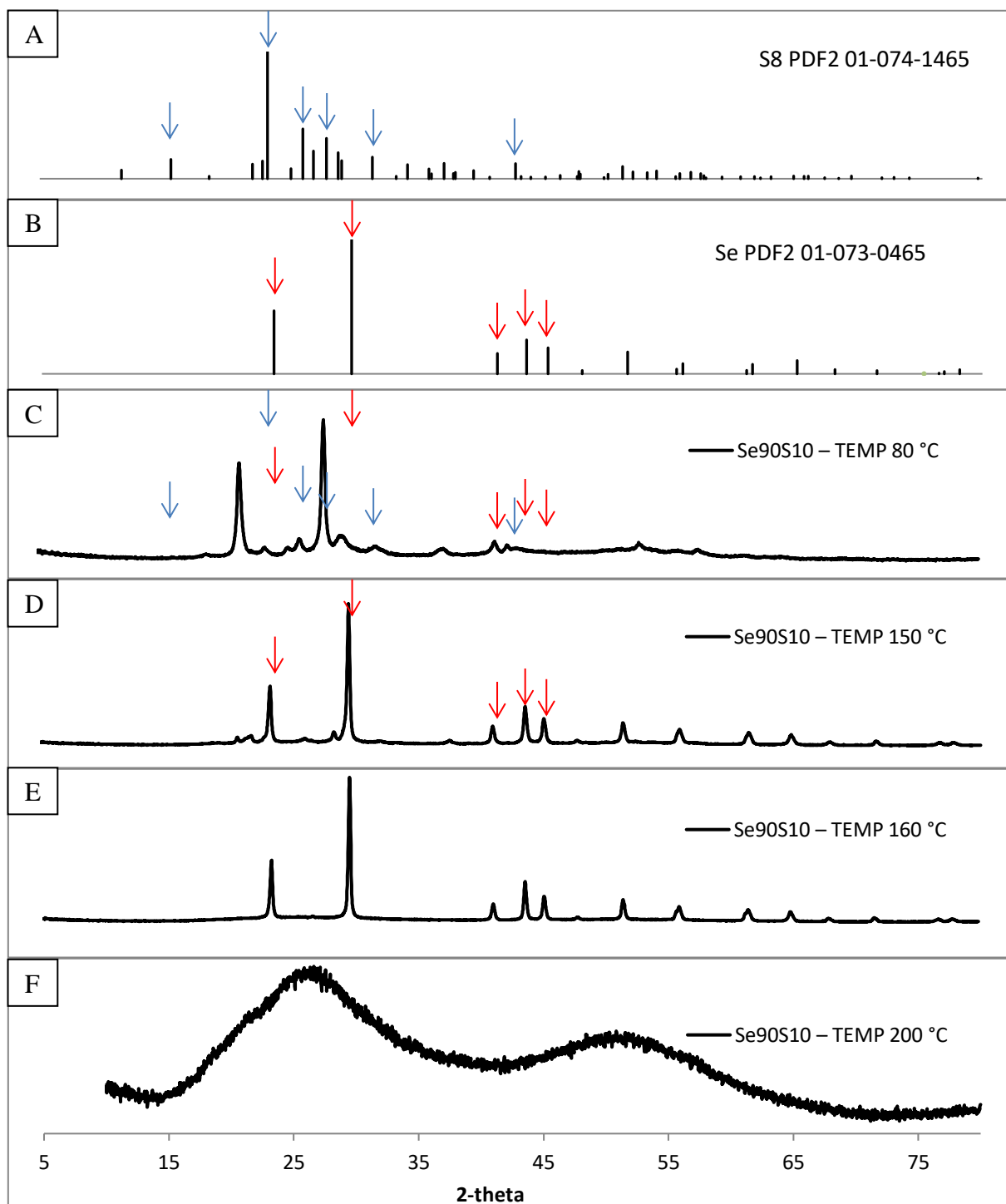
Obr. 32: Difraktogramy vybraných sloučenin a prvků: A – krystalický Se bez mletí (frakce síto pod 100 μm), B – S_8 v PDF2 01-074-1465, C – krystalická síra bez mletí, D – $\text{Se}_{90}\text{S}_{10}$ bez mletí, E – $\text{Se}_{90}\text{S}_{10}$ po 30 hodinách mletí, F – $\text{Se}_{90}\text{S}_{10}$ po 60 hodinách mletí.

Na obrázku 32 jsou vyobrazeny vybrané difraktogramy, které jsou dále označeny písmeny.

- Difraktogram A:
Difraktogram krystalického selenu bez mletí, který byl použit k přípravě vzorku $\text{Se}_{90}\text{S}_{10}$. Červenou šipkou jsou na něm vyznačeny tři nejvýraznější difrakční linie.
- Difraktogram B:
Difrakční linie odpovídající síře ve struktuře S_8 v PDF2 databázi 01-074-1465.
- Difraktogram C:
Difraktogram odpovídající krystalické síře bez mletí, která byla použita k vytvoření vzorku $\text{Se}_{90}\text{S}_{10}$. Jsou na něm modrou šipkou vyznačeny čtyři hlavní difrakční linie, odpovídající krystalické síře S_8 (viz obrázek 32 B).
- Difraktogram D:
Difraktogram odpovídá $\text{Se}_{90}\text{S}_{10}$ bez mletí. Jsou na něm patrné ostré difrakční linie odpovídající jak krystalickému selenu, tak síře. U síry jsou však intenzity difrakčních linií výrazně nižší, některé jsou překryté difrakčními liniemi selenu a některé nejsou patrné vůbec. Charakteristické difrakční linie pro selen a síru jsou opět označeny modrými šipkami. Pokud je na vzorek $\text{Se}_{90}\text{S}_{10}$ mechanicky působeno (mletí), tak už při 40 minutách mletí difrakční linie síry zcela mizí a zůstávají zde pouze linie selenu.
- Difraktogram E:
Intenzita difrakčních linií selenu pak klesá s dobou mletí. Na tomto difraktogramu je vzorek $\text{Se}_{90}\text{S}_{10}$ mlet po dobu 30 hodin. Díky mechanickému působení je zde vidět tvar amorfni vlny. Na tomto difraktogramu již žádné linie síry nejsou.
- Difraktogram F:
Po 60 hodinách mletí $\text{Se}_{90}\text{S}_{10}$ je patrný tvar amorfni vlny. Ten však není zcela hladký. Díky tomu lze odvodit, že i po 60 hodinách mletí je ve vzorku přítomná krystalická fáze. Zbytky linií přibližně odpovídají liniím selenu. Jsou však velmi málo výrazné a otázkou tedy je, zda se jedná o krystalický selen, nebo nějakou vzniklou sloučeninu selenu a síry, její linie by odpovídaly liniím selenu.

Porovnáním výsledků rentgenové analýzy této práce a práce K. Machado a kol. [26], vede k téměř stejným výsledkům. Rozdíl je pouze v tom, že vzorek K. Machada a kol. se po 58 hodinách mletí zcela přeměnil do amorfni struktury (obrázek 12). V této práci i po 60 hodinách jsou na difraktogramu (obrázek 32 F) zřejmé linie odpovídající krystalické struktuře

obsažené ve vzorku. Toto mohlo být způsobeno jinou volbou otáček mlýna a složením mlecích těles. K. Machado a kol. v práci neuvedli, v jaké atmosféře probíhalo mletí, což mohlo mít významný vliv na rychlost transformace krystalické struktury na amorfní.

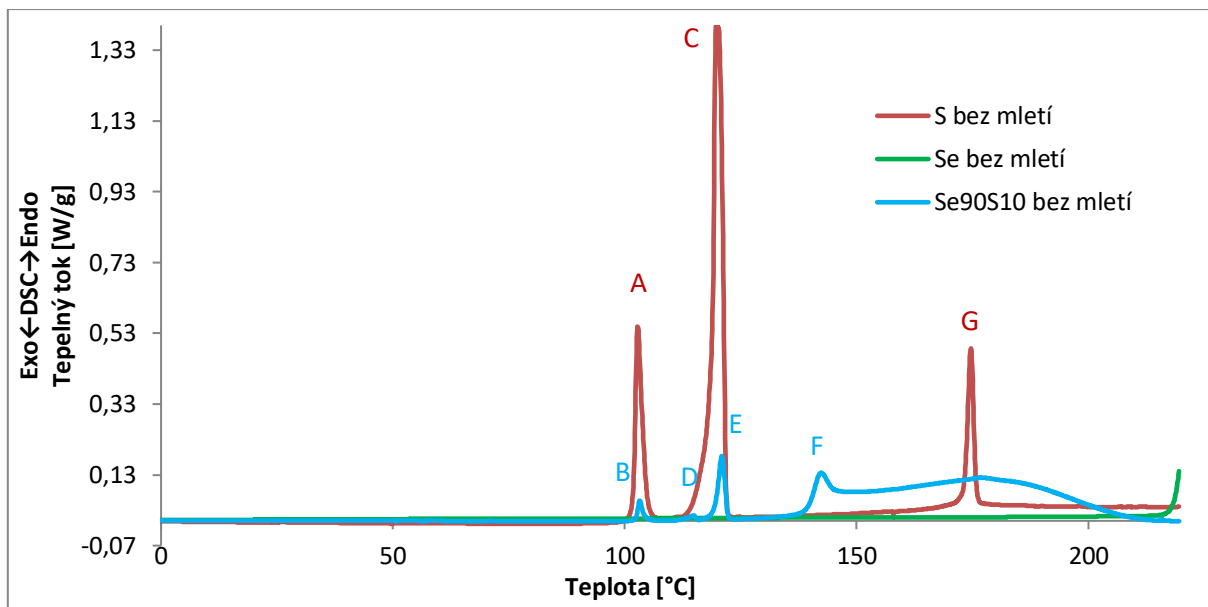


Obr. 33: Soubor difraktogramů, které zobrazují: A – S₈ v PDF2 01-074-1465, B – Se PDF2 01-073-0465, C – Se₉₀S₁₀ TEMP 80 °C, D – Se₉₀S₁₀ TEMP 150 °C, E – Se₉₀S₁₀ TEMP 160 °C, F – Se₉₀S₁₀ TEMP 200 °C.

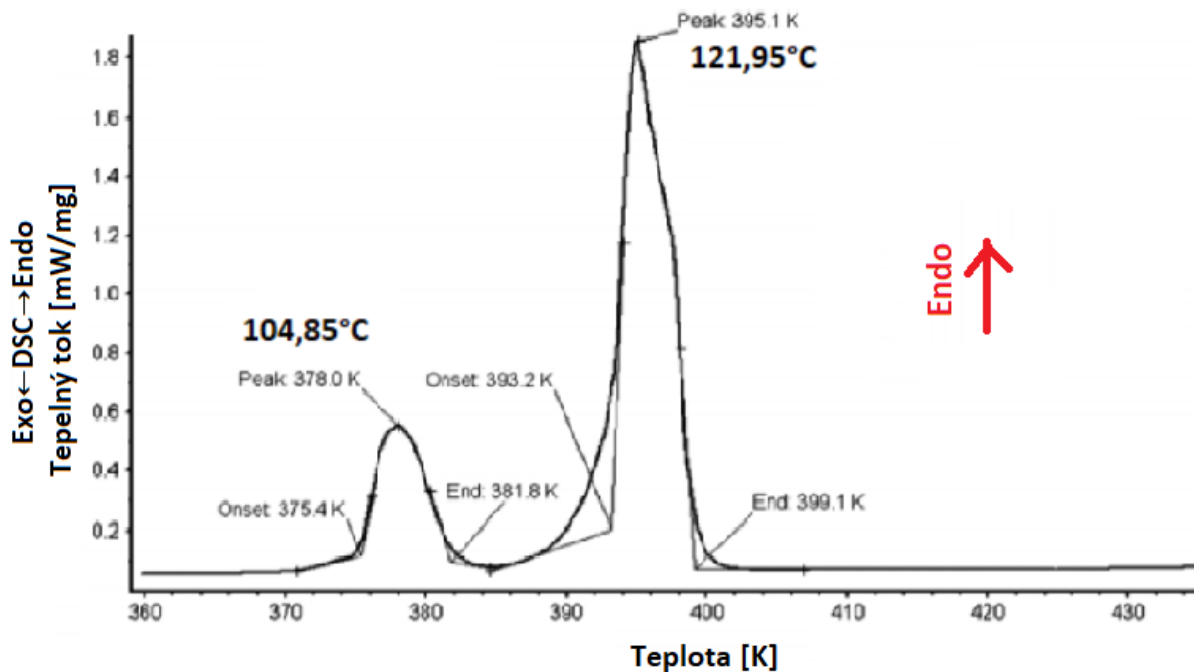
Po 60 hodinách mletí byly u vzorku $\text{Se}_{90}\text{S}_{10}$ provedeny temperace při vybraných teplotách získaných DSC křivek (viz obrázek 41). Tyto temperace v 80, 150 a 160 °C byly provedeny, aby bylo možné posoudit, o jaké exotermní a endotermní děje se jedná. Na obrázku 33 C je viditelný posun difrakčních linií selenu k nižším hodnotám, zároveň jsou zde vidět difrakční linie síry, která je patrně zabudovává do struktury selenu a při teplotě okolo 80 °C krystaluje (krystaluje jako do selenu). Při 150 °C (obrázek 33 D) se pozice hlavních difrakčních linií vrací zpět na hodnoty difrakčních linií čistého selenu z databáze PDF2 (obrázek 33 B). I na tomto obrázku jsou patrné difrakční linie odpovídající síře, ovšem ne tak výrazné (mají mnohem nižší intenzitu). Zde nejspíše dochází ke krystalizaci zbylé nezabudované síry a selenu. Temperovaný vzorek na 160 °C (obrázek 33 E), kde jsou pozorované pouze difrakční linie selenu, jasně prokazuje krystalizaci zbylého selenu. Obrázek 33 F ukazuje materiál po tání, což dokazuje tvar difrakční křivky (amorfní vlna).

3.2.2. Diferenciální skenovací kalorimetrie

Metodou diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) byly pozorovány jednotlivé vzorky Se-S, odebrané v průběhu mletí (0, 20 min, 40 min, 10 h, 20 h, 30 h, 40 h, 50 h, a 60 h).

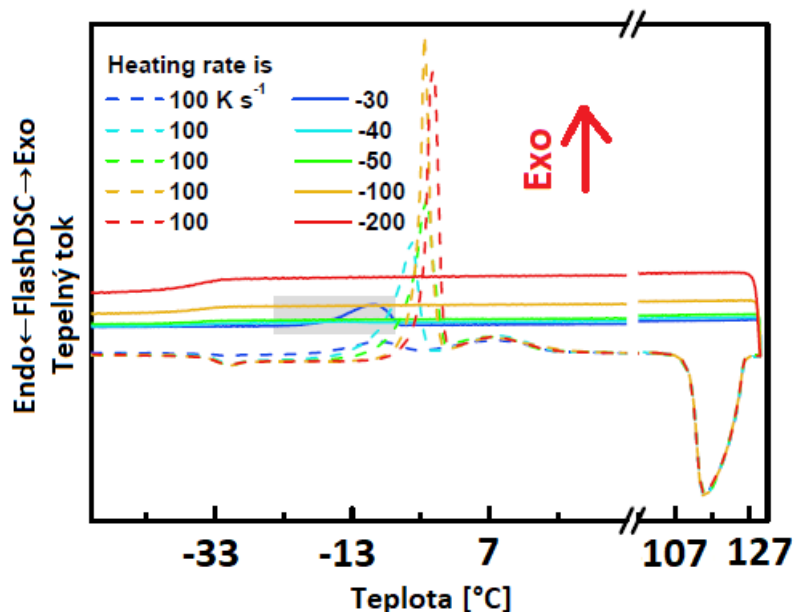


Obr. 34: Vybrané DSC křivky krystalické síry, krystalického selenu a jejich směsi o složení $\text{Se}_{90}\text{S}_{10}$ bez mletí. Na obrázku 34 je uveden soubor kalorimetrických křivek krystalické síry bez mletí, krystalického selenu bez mletí a jejich směsi o složení $\text{Se}_{90}\text{S}_{10}$ bez mletí. Hlavní efekty krystalické síry jsou označeny písmeny A, C a G. Hlavní efekty kalorimetrické křivky $\text{Se}_{90}\text{S}_{10}$ jsou označeny písmeny B, D, E a F (efekt D je lépe patrný na obrázku 38). Protože čistý krystalický selen na kalorimetrické křivce nevykazuje žádné výrazné efekty (až na začátek tání při teplotě 220 °C), je tedy porovnávána kalorimetrická křivka $\text{Se}_{90}\text{S}_{10}$ a její výrazné efekty s křivkou krystalické síry. Z obrázku je patrné, že efekty A a B se objevují při stejné teplotě, lze tedy efekt B přisoudit síře obsažené ve vzorku $\text{Se}_{90}\text{S}_{10}$. Nižší hodnota změny entalpie je kvůli nízké koncentraci síry ve vzorku (to platí i pro ostatní efekty). Efekty D a E odpovídají efektům síry C. Dvojice efektů (D a E) namísto jednoho efektu je otázkou. Zaměřením pozornosti na efekt C je vidět pozvolnější začátek efektu (náběh) odpovídající začátku efektu D. Z toho lze usoudit, že efekty D a E odpovídají síře ve vzorku obsažené a to, že se objevují jako dva efekty místo jednoho, je pravděpodobně způsobeno interakcí selenu a síry a možného zniku jejich sloučenin. Efekt F je důkazem, že selen a síra spolu interagují už při smíchání bez mechanické aktivace. Vzniká sloučenina, kterou nebylo v této práci možné z časových důvodů izolovat a podrobit analýze. Efekty F a G téměř nelze srovnávat, nicméně protáhlý konec efektu F je zřejmě způsoben přítomností síry (efekt G).



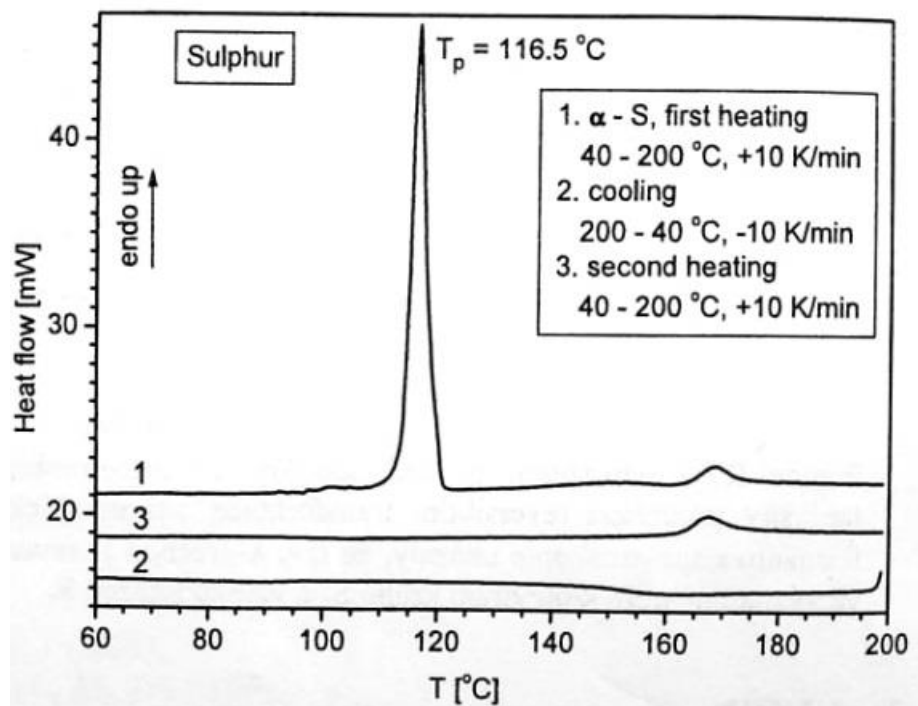
Obr. 35: Záznam DSC křivky čisté síry z článku [55].

J. Ru a kol., [55] se zabývali chováním elementární síry při tuhnutí z taveniny při různých tlacích. Byla provedena série měření a na obrázku 35 je DSC záznam pro vzorek připravený za normálního tlaku. Na DSC křivce jsou dva výrazné efekty. První je při teplotě 97 – 112 °C s teplotou maxima $T_{\max} = 104,85 \text{ °C}$ a podle J. Ru a kol. tato teplota odpovídá bodu tání orthombické síry, druhý v teplotním rozmezí 112 – 130 °C s teplotou maxima. Porovnáním této DSC křivky s DSC křivkou síry získané v rámci této diplomové práce bylo dosaženo přibližně stejných hodnot T_{\max} efektů A a C, charakteristických pro síru. Efekt G nebylo možné porovnat, protože J. Ru a kol. provedli měření na DSC pouze do 440 K (odpovídá 166,15 °C) a efekt G ($T_{\max} = 175 \text{ °C}$) tak na této kalorimetrické křivce není patrný.



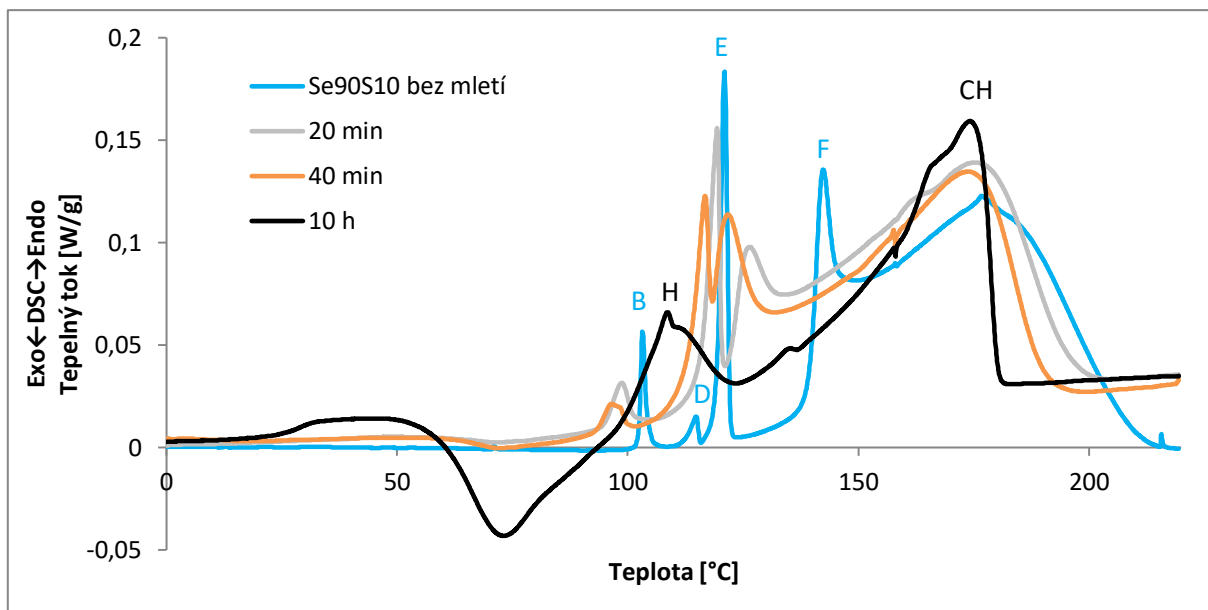
Obr. 36: Záznam souboru DSC křivek čisté S z publikace [56].

Obrázek 36 z publikace Y. Chen a kol. [56] zobrazuje FlashDSC křivky amorfni síry. Y. Chen a kol. se zabývali kinetikou krystalizace síry. Na kalorimetrických křivkách je vidět skelný přechod (teplota cca $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$), následuje krystalizace amorfni síry (v rozmezí teplot cca od $-13\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $7\text{ }^{\circ}\text{C}$) a posledním efektem je tání (v rozmezí teplot cca $107\text{ }^{\circ}\text{C}$ až $127\text{ }^{\circ}\text{C}$). Porovnáním této kalorimetrické křivky s DSC křivkami na obrázcích 34 a 35 je možné sledovat určité rozdíly. Endotermní efekty A a C (obrázek 34) se v experimentu Y. Chen a kol. spojí v jeden endotermní efekt, který je na obrázku 36 v rozsahu teplot $107 - 127\text{ }^{\circ}\text{C}$. Toto je pravděpodobně důsledkem velmi rychlého ohřevu a malého množství vzorku, které se používají pro FlashDSC analýzu. I když jsou efekty A a C spojeny v jeden, je možné říci, že ve vzorku probíhá stejný děj.



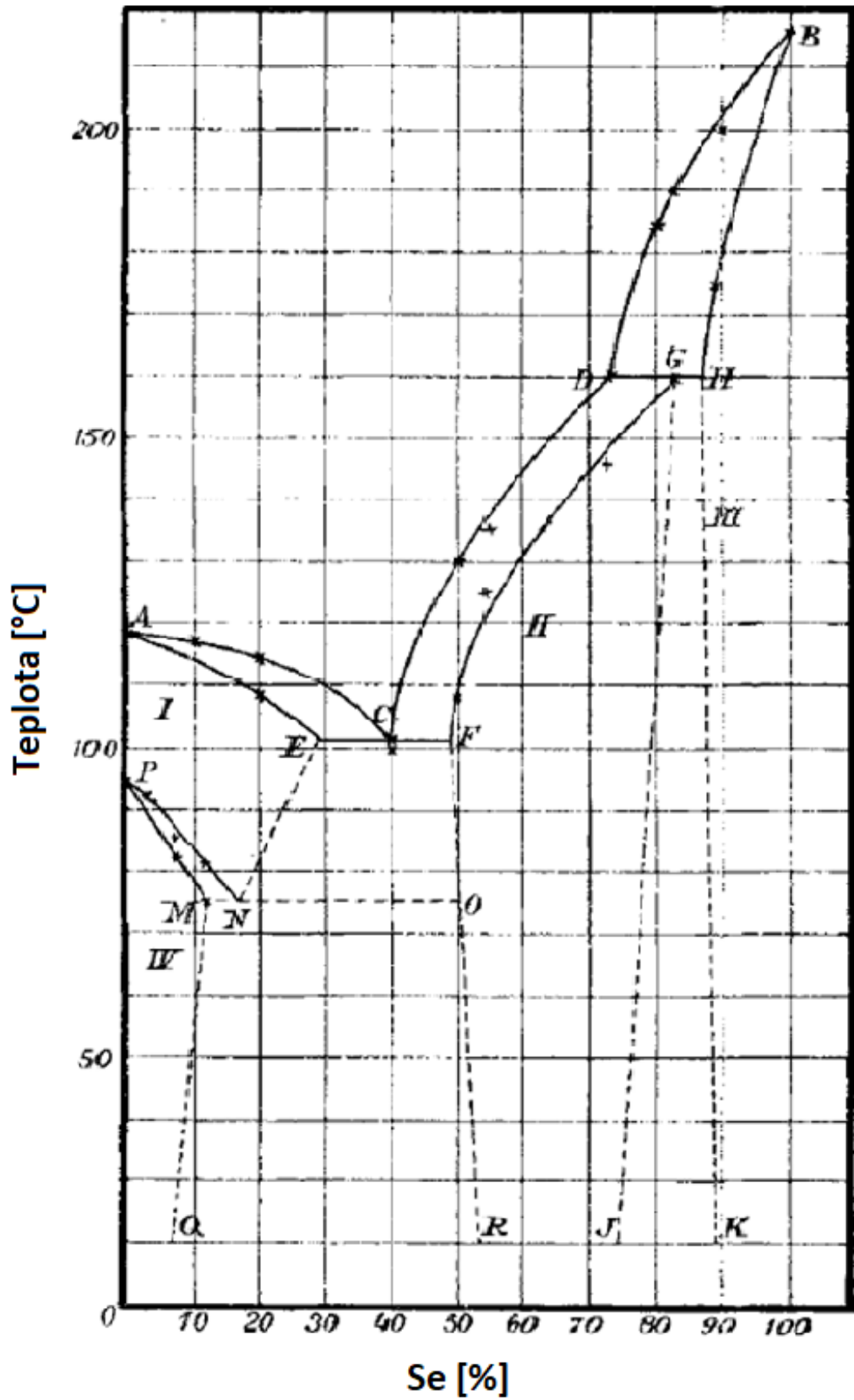
Obr. 37: DSC záznam (1) tání α -S a λ -přechod, (2) chlazení taveniny, (3) ohřev taveniny s λ -přechodem. [54]

Práce Z. Černoška a kol. [54] se zabývá studiem tání krystalů síry, λ -přechodem a závislostí teploty skelné transformace na teplotě taveniny. V článku je uveden DSC záznam (obr. 37). DSC křivka označená číslem 1 je ohřev krystalické síry od 40 do 200 °C rychlostí 10 K · min⁻¹. Na křivce je okolo teploty 100 °C vidět lehké zvlnění křivky, výrazný efekt v $T_{\max} = 116,5\text{ °C}$ (popisováno jako tání, respektive transformace orthombické struktury síry na triklinickou) a malý efekt okolo 165 °C (popisováno jako λ -přechod, tedy otevírání S_8 kruhů a vznik řetězců různé délky). Porovnáním této křivky s křivkou získanou v této diplomové práci jsou zjištěny jisté rozdíly. Zvlnění křivky v okolí teploty 100 °C se v této práci projevilo jasně patrným efektem (tání orthombické síry [55]) a λ -přechod při zhruba 165 °C se projevil také výrazněji.

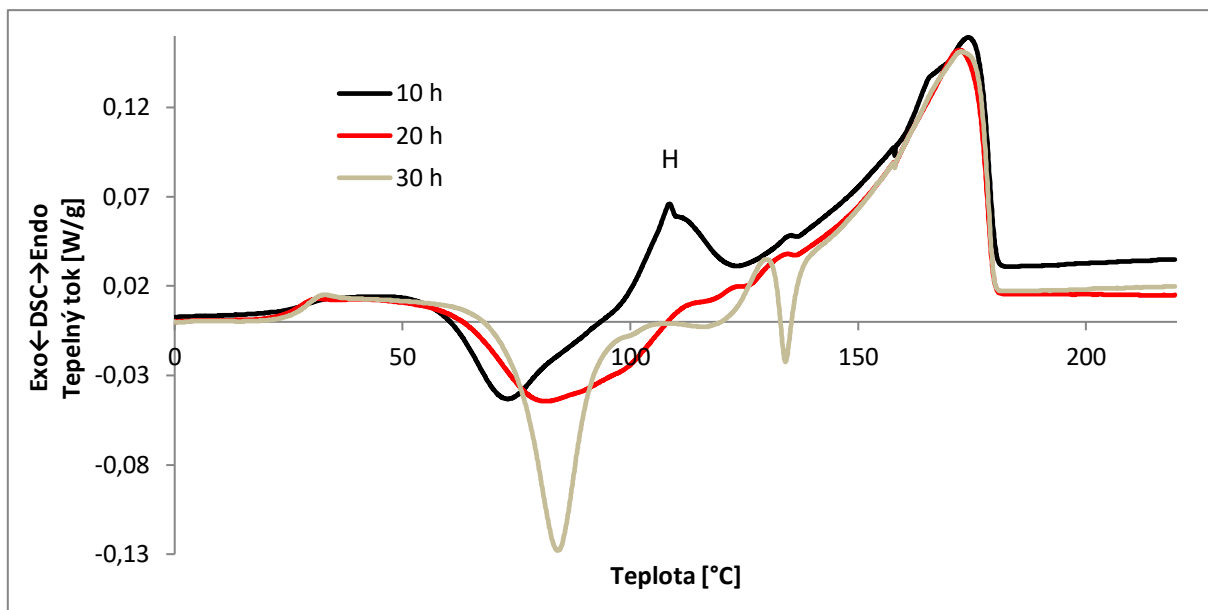


Obr. 38: Vybrané DSC křivky $\text{Se}_{90}\text{S}_{10}$ bez mletí, po 20 min, 40 min, a 10 hodinách mletí.

DSC křivky na obrázku 38 odpovídají časům mletí 0 min, 20 min, 40 min a 10 h vzorku $\text{Se}_{90}\text{S}_{10}$. Při teplotě okolo 40 °C je po 20 minutách mletí vidět náznak skelného přechodu, po němž následuje malý exotermní efekt odpovídající krystalizaci (nevázaného selenu). Tato skutečnost dokazuje, že už po 20 minutách mletí dochází ve vzorku ke změně krystalické struktury na strukturu amorfni, což potvrzuje DSC křivka po 10 hodinách mletí, kde jsou velikosti efektů skelného přechodu a krystalizace výraznější. Efekt B se v závislosti na době mechanické aktivace zmenšuje a posouvá k nižším teplotám až do 10 h, kde téměř zanikne. Efekty D, E a F se s dobou mletí zmenšují, blíží se k sobě a po 10 h zcela splynou v jeden efekt H. Endotermní efekt CH je výrazným efektem s velkou změnou entalpie. Jedná se pravděpodobně o tání. To potvrzuje i fázový diagram (obrázek 39) z publikace [57].

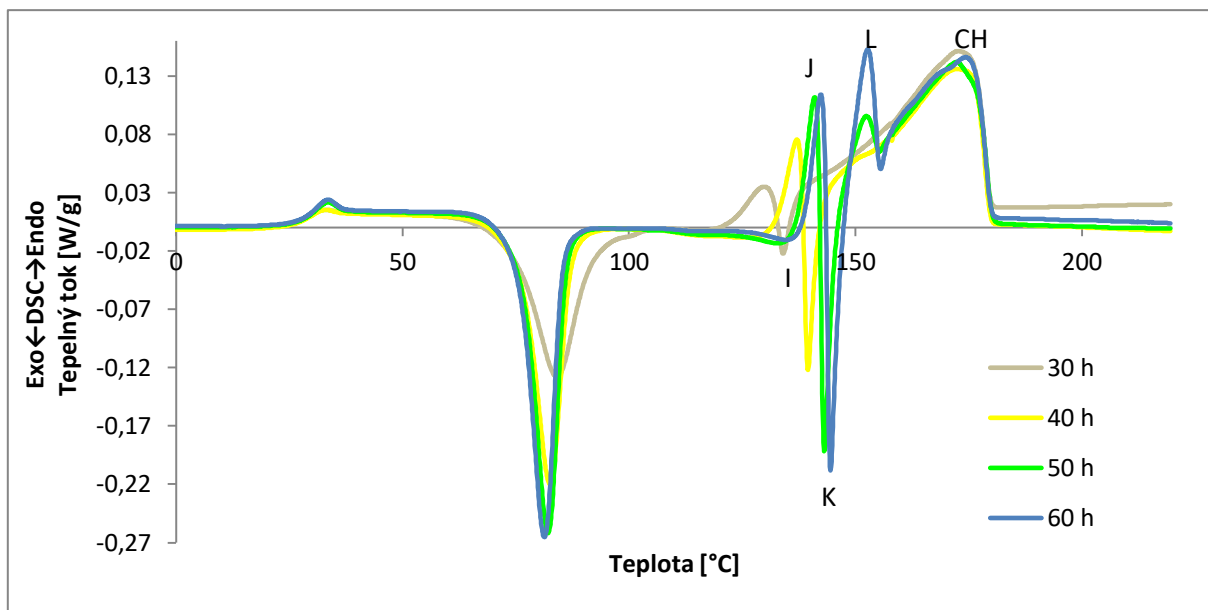


Obr. 39: Fázový diagram síry s dotací selenu. [57]



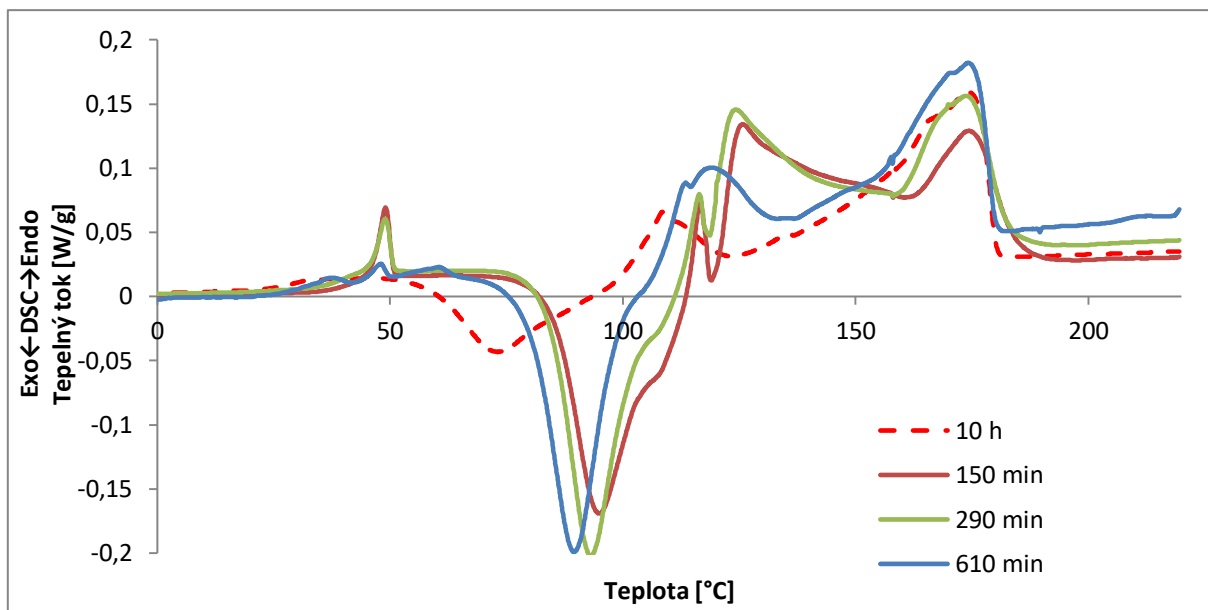
Obr. 40: Vybrané DSC křivky $\text{Se}_{90}\text{S}_{10}$ po 10 h, 20 h, 30 h mletí.

Na obrázku 40 je soubor kalorimetrických křivek pro časy mletí 10 h, 20 h a 30 h. Patrný je zde jak skelný přechod, tak krystalizace. Když se pozornost zaměří na tvar krystalizačního efektu křivky 10 h a 20 h, je vidět pozvolnější konec tohoto efektu oproti jeho začátku. Pravděpodobně zde probíhá nejprve krystalizace na povrchu částic (strmý začátek) a poté následuje krystalizace v objemu (pozvolnější konec). Efekt H pomalu zaniká okolo 20 hodin mletí. Při 30 hodinách mletí se krystalizační efekt zvětšuje, jeho maximum se posouvá k vyšším teplotám a je symetričtější. Plyne z toho, že s delším časem mletí dochází k další tvorbě amorfni struktury a stabilizaci amorfni fáze (posun k vyšší teplotě). Dále se na 30 h křivce objevuje oblast efektů v rozmezí teplot 110°C až 140°C, které se s dobou mletí zvětšují (obrázek 41). Jedná se o efekty vzniklých sloučenin selenu a síry.



Obr. 41: Vybrané DSC křivky $\text{Se}_{90}\text{S}_{10}$ bez mletí, po 20 min, 40 min, a 10 hodinách mletí.

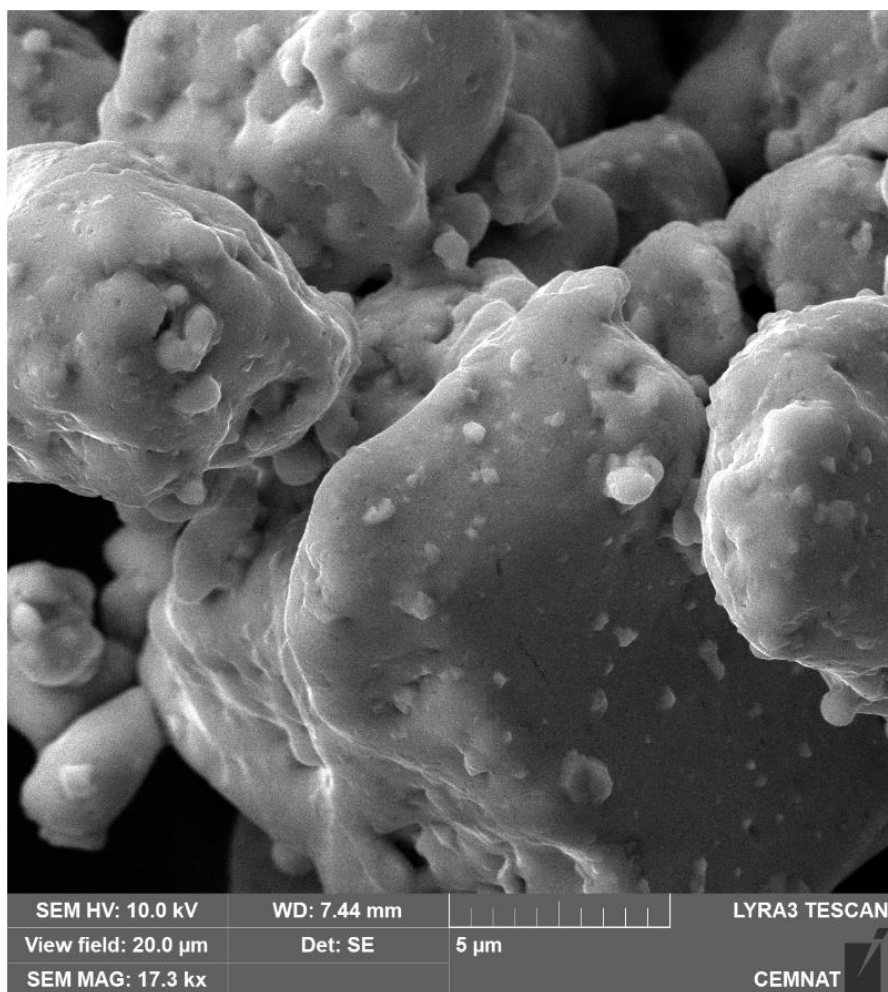
Obrázek 41 znázorňuje soubor křivek pro různé časy mletí (30 – 60 h). Je zde vidět, že efekty vznikající po 30 hodinách mletí se spíše zvětšují a jejich posun je již minimální. Dále bude popsána křivka 60 h, na které jsou nejlépe patrné veškeré efekty. Na křivce 60 h je vidět skelný přechod v oblasti teplot okolo 33 °C, následuje krystalizace v rozmezí teplot 65 –93 °C. Dalšími efekty na křivce jsou I, J, K a L. Zde se jedná nejspíše o krystalizace a částečné tání vzniklých sloučenin selenu a síry – I je velmi pozvolná pomalá krystalizace přerušena táním J, které přechází do krystalizace K, přerušené táním L. Efekt CH je již dříve popsané konečné tání.



Obr. 42: Srovnání druhé sady (plná čára) a třetí sady (přerušovaná čára) měření Se₉₀S₁₀.

Soubor DSC křivek na obrázku 42 odpovídá vzorku o stejném složení Se₉₀S₁₀, rozdíl je v sadách měření. Plnými čarami zobrazené křivky odpovídají druhé sadě měření (popsané na začátku experimentální části této diplomové práce), kde byl jako výchozí látka použit selen v peckách, který byl amorfní. Přerušovanou čarou je vyobrazena křivka ze třetí sady měření, kde byl jako výchozí látka použit krystalický selen (syntetizovaný v ampuli). Síra byla v obou sadách použita stejná (prášková predestilovaná). U druhé sady je podobný tvar efektů jako u sady třetí. Zajímavé je srovnání křivky 10 h a 610 min (téměř shodné časy). U obou křivek je pozorován přibližně stejný průběh s rozdílem velikostí efektů a teplot v maximech. U druhé sady je skelný přechod a krystalizace posunuta k vyšším teplotám. To je způsobeno zvolenou výchozí surovinou. Selen použitý na druhou sadu byl částečně amorfní již od začátku experimentu, a tak mechanická aktivace způsobuje stabilizaci amorfní struktury (posun začátku krystalizace k vyšším teplotám). Poslední efekt na křivce je v obou případech při totožných teplotách, protože se jedná o konečné tání.

3.2.3. Skenovací elektronová mikroskopie



Obr. 43: Fotografie $\text{Se}_{90}\text{S}_{10}$, který byl po dobu 20 h mlet, pořízená skenovacím elektronovým mikroskopem. Na obrázku 43 je prášková směs $\text{Se}_{90}\text{S}_{10}$, na kterou bylo 20 h mechanicky působeno v planetovém kulovém mlýnu. Jsou zde vidět větší částice, které mají na svém povrchu naopak velmi malé částičky s hranami odpovídajícími amorfnní struktuře. Hladký povrch větších částic odpovídá spíše struktuře krystalické.

3.2.4. Distribuce velikosti částic

Distribuce velikosti částic byla měřena po 20 minutách mletí ($d_{0,1} = 20,510 \mu\text{m}$; $d_{0,5} = 57,121 \mu\text{m}$; $d_{0,9} = 289,901 \mu\text{m}$) a po 60 hodinách mletí ($d_{0,1} = 21,874 \mu\text{m}$; $d_{0,5} = 69,230 \mu\text{m}$; $d_{0,9} = 558,215 \mu\text{m}$). Z hodnot lze soudit, že se velikost částic změní hned na počátku mletí a v dalším průběhu mletí pak velikost narůstá. Pravděpodobně zde dochází ke shlukování částic. Při mletí jsou mlecí tělesa obalena vzorkem, dochází zde ke "klouzání" mlecích těles mezi sebou a stěnami mlecí nádoby stejně jako u samotného selenu, i když ne v takové míře.

3.3. Sb₆Se₉₄ (a)

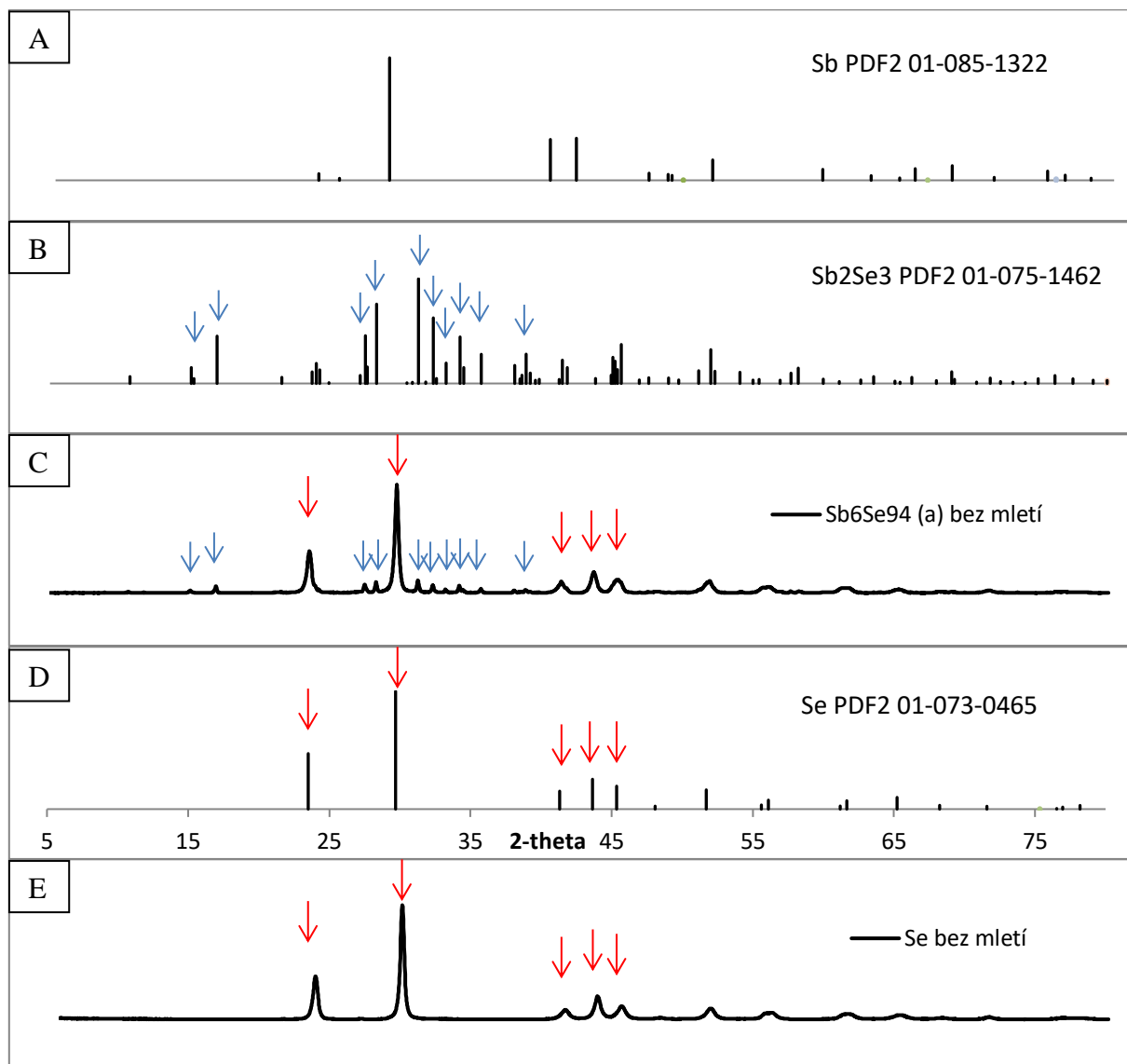
V ampuli syntetizovaná směs selenu a antimonu o složení Sb₆Se₉₄(a) byla předložena do mlecí nádoby (průběh syntézy je podrobně popsán v kapitole 2.1). V planetovém kulovém mlýnu byla tato připravená směs amorfizována (mechanicky aktivována) po dobu 60 hodin. V určitých časech byly odebrány vzorky, u kterých byly provedeny analýzy vyznačené v tabulce 11. Získaná data byla dále zpracovávána a vyhodnocena.

Tab. 11: Přehled provedených analýz odebraných vzorků po uvedených dobách mletí pro vzorek Sb₆Se₉₄(a).

Doba mletí	Provedené analýzy			
	DSC	XRD	PSD	SEM
20 min	●	●	●	
40 min	●	●		
1 h	●	●		
5 h	●	●		
10 h	●	●		
20 h	●	●		
30 h	●	●		
40 h	●	●		
50 h	●	●		
60h	●	●	●	●

3.3.1. Rentgenová strukturní analýza

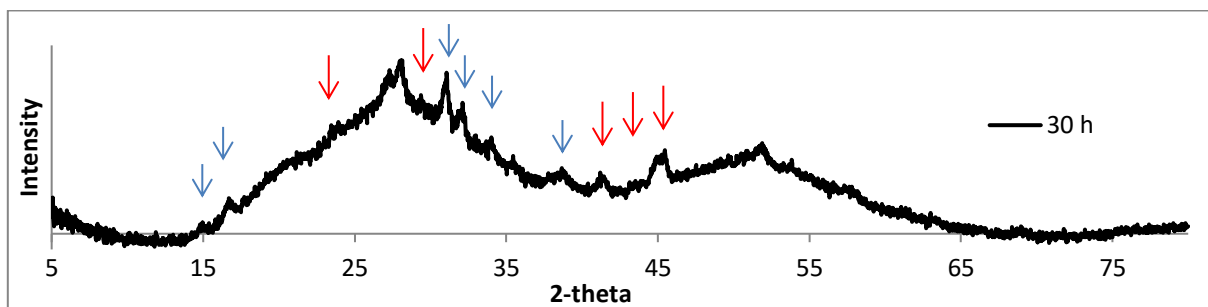
Rentgenovou strukturní analýzou (XRD) byla sledována struktura odebraných vzorků v závislosti na době mletí (mechanické aktivace). Níže jsou uvedené obrázky ze začátku, uprostřed a na konci mletí.



Obr. 44: Soubor difraktogramů: A - Sb PDF2 01-085-1322, B - Sb₂Se₃ PDF2 01-075-1462, C - Sb₆Se₉₄ (a) bez mletí (frakce síto pod 100 μm), D - Se PDF2 01-073-0465, E - Se bez mletí (frakce síto pod 100 μm) .

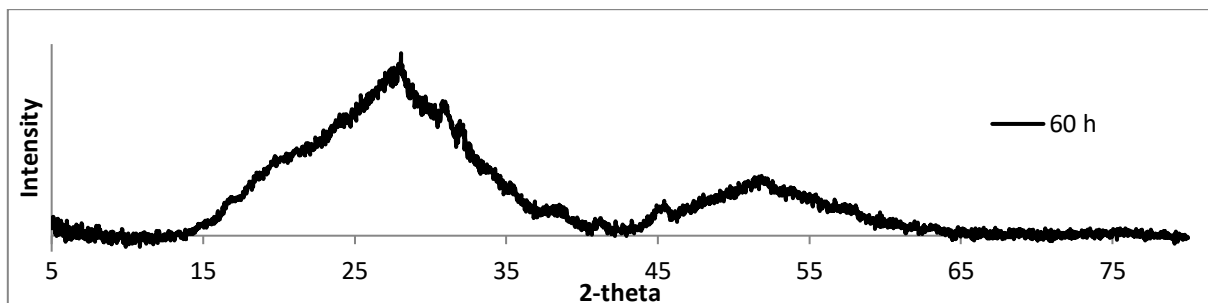
Na obrázku 44 je soubor difraktogramů publikovaných látek i měřených vzorků. Difraktogram (C) přísluší měření vzorku Sb₆Se₉₄(a) odebraného před mletím (bez mechanické aktivace). Jsou zde patrné výrazné difrakční linie a porovnáním s publikovanými difraktogramy vidíme, že jsou charakteristické pro krystalický selen (difraktogram (D)); pro porovnání je zde uveden také difraktogram syntetizovaného krystalického Se (E)). Difrakční linie odpovídající krystalickému Sb₂Se₃ (difraktogram (B) jsou zde také patrné (označeny

modrými šipkami). Mají však výrazně nižší intenzitu, což je způsobeno malým množstvím v syntetizované směsi. Ve výchozí směsi nebyly nalezeny difrakční linie odpovídající čistému Sb (difraktogram A).



Obr. 45: Difraktogram původně krystalického $\text{Sb}_6\text{Se}_{94}$ (a) po 30 hodinách mletí.

Po 30 hodinách mletí je vidět na difraktogramu (obrázek 45), že se krystalická struktura mění v amorfnní. Ovšem amorfnní vlna je zde stále s jasnými difrakčními liniemi. To ukazuje na to, že je zde zastoupena amorfnní i krystalická struktura. Zajímavé zde ovšem je, že ostré difrakční linie nejsou ani tak odrazem výrazných difrakčních linií krystalického Se, ale odpovídají stále ještě patrným difrakčním liniím Sb_2Se_3 . Difrakční linie selenu jsou zde zvýrazněny červenými šipkami. Tato skutečnost naznačuje, že selen amorfizuje lépe než Sb_2Se_3 .

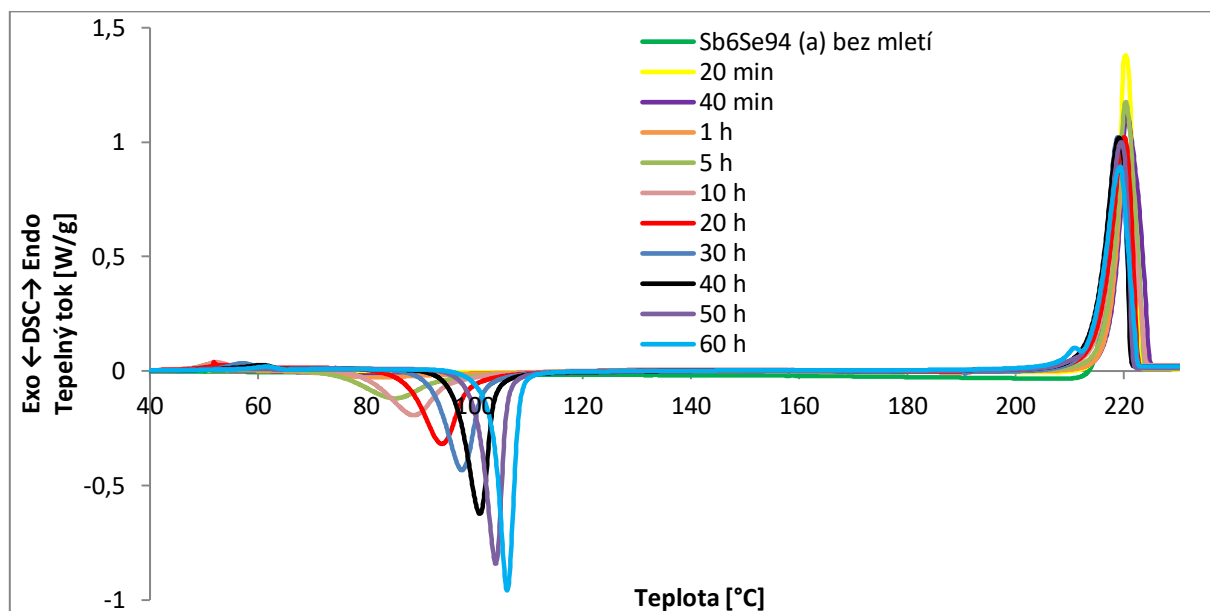


Obr. 46: Difraktogram původně krystalického $\text{Sb}_6\text{Se}_{94}$ (a) po 60 hodinách mletí.

Jak je vidět na obrázku 46, tak ani po 60 hodinách mletí nevznikla amorfnní struktura v celém objemu vzorku. Tvar difraktogramu již tvoří amorfnní vlnu, avšak jsou zde stále rozpoznatelné náznaky difrakčních linií. Pokud porovnáme obrázek 45 a obrázek 46, tak je zde možné pozorovat klesající tendenci difrakčních linií Sb_2Se_3 . Lze tedy usuzovat, že pokud by mletí probíhalo delší čas, bylo by možné dosáhnout zcela amorfnní struktury vzorku.

3.3.2. Diferenciální skenovací kalorimetrie

Metodou diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) byly pozorovány jednotlivé vzorky $\text{Sb}_6\text{Se}_{94}$ (a), odebrané v průběhu mletí (0, 20 min, 40 min, 1 h, 4 h 20 min, 5 h, 10 h, 20 h, 30 h, 40 h, 50 h, a 60 h).

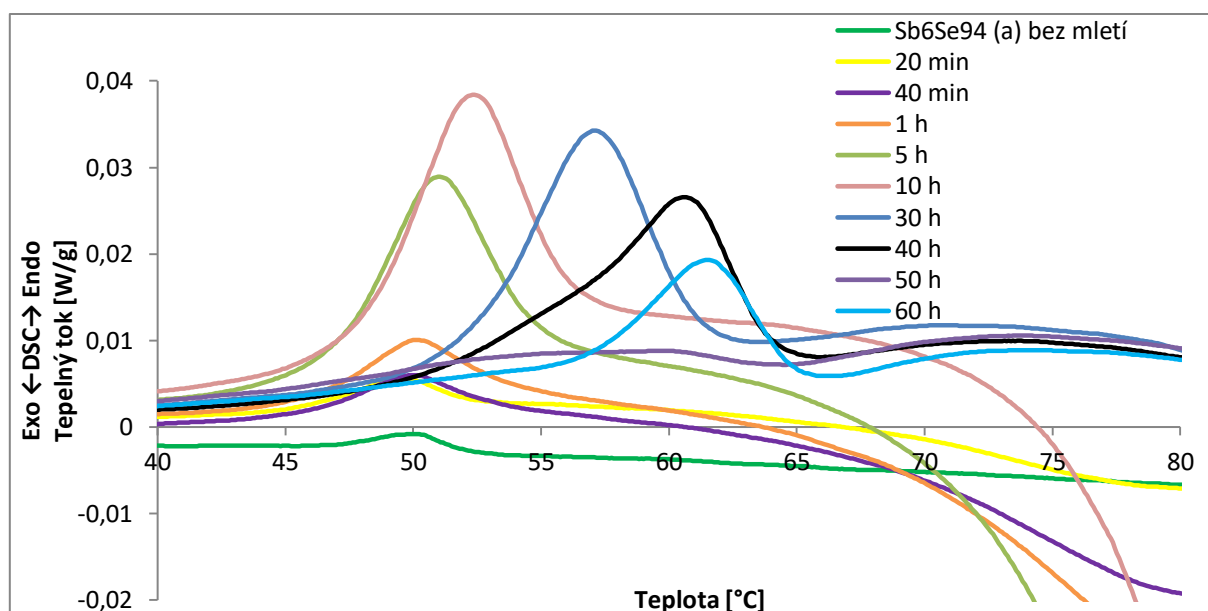


Obr. 47: Celé DSC křivky pro všechny časy mletí $\text{Sb}_6\text{Se}_{94}$ (a).

Na obrázku 47 jsou uvedeny kalorimetrické křivky pro všechny časy mletí získané v rozmezí teplot od 40 °C do 230 °C. V grafu jsou tři oblasti, které vykazují větší změnu tepelného toku. Jedná se o (zleva) skelný přechod, krystalizaci a tání. Bylo pozorováno, že s dobou mletí dochází ke změnám skelného přechodu, krystalizace i tání. Konkrétní hodnoty jsou uvedeny v tabulce 12.

Tab. 12: Tabulka hodnot významných dějů: skelného přechodu (teplota skelného přechodu T_g a změna tepelné kapacity v oblasti skelného přechodu ΔC_p), krystalizace a tání odpovídajícím jednotlivým dobám mletí $Sb_6Se_{94}(a)$.

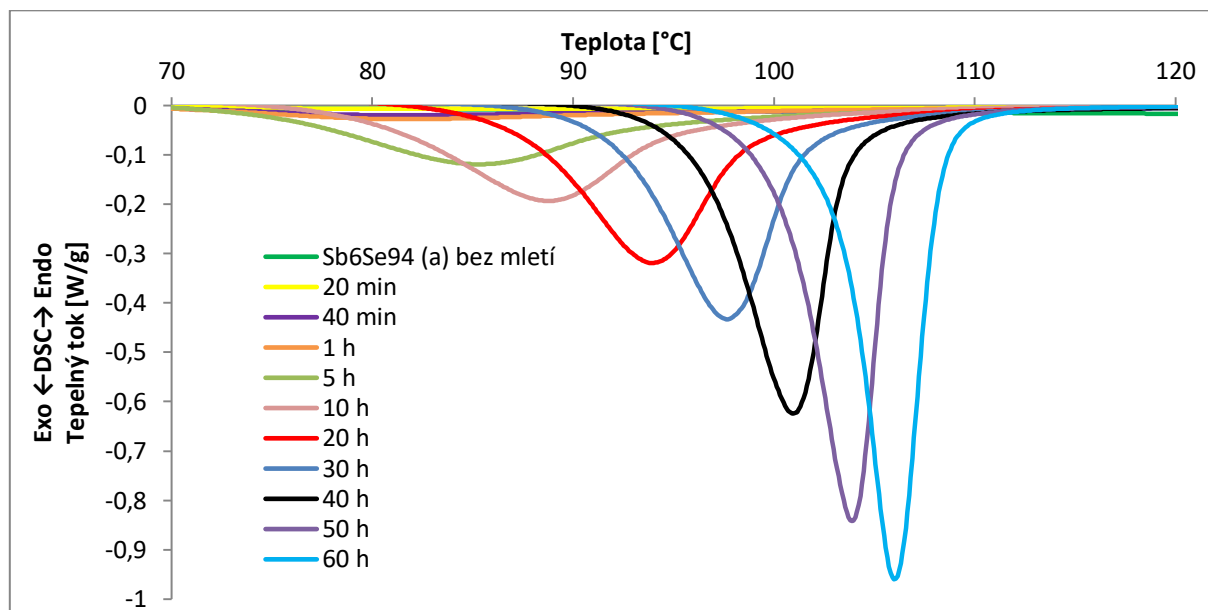
Doba mletí	T_g [°C]	$C_p T_g$ [J/g°C]	$\Delta H_{krystalizace}$ [J/g]	$T_{max_{krystalizace}}$ [°C]	$\Delta H_{tání}$ [J/g]
0 min	46,9	0,001	-0,647	112,6	–
20 min	45,3	0,013	-4,289	80,0	61,944
40 min	40,8	0,007	-9,687	81,6	61,713
1 h	41,7	0,011	-9,188	81,6	61,053
5 h	42,4	0,036	-25,086	85,2	62,430
10 h	45,2	0,122	-33,547	88,8	60,856
20 h	46,5	0,134	-37,832	94,0	59,870
30 h	50,5	0,046	-39,626	97,6	57,858
40 h	49,3	0,065	-44,863	101,0	58,366
50 h	44,8	0,075	-44,188	103,9	57,475
60 h	44,2	0,060	-47,389	106,0	60,325



Obr. 48: DSC křivky všech časů mletí v oblasti odpovídající skelnému přechodu $Sb_6Se_{94}(a)$.

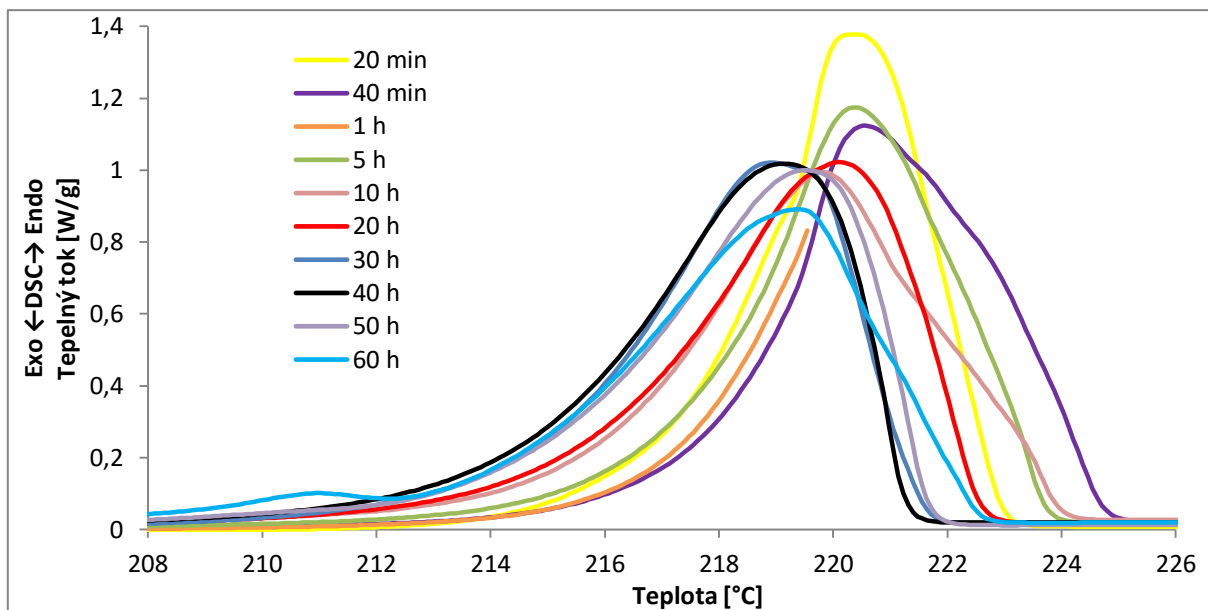
Na obrázku 48 jsou DSC křivky skelných přechodů vzorků $Sb_6Se_{94}(a)$. Změna tepelné kapacity v oblasti skelného přechodu se s přibývajícím časem mletí mírně zvyšuje až do 20 hodin mletí. Pro vyšší časy mletí pak klesá – ale tyto změny jsou pouze v rámci běžné experimentální chyby stanovení změny tepelné kapacity v oblasti skelné transformace. Teplota skelné transformace se pohybuje v rozmezí 40 – 50 °C, ovšem nelze zde sledovat vliv mletí na posun T_g , protože po odebrání vzorku z mlecí nádoby nebyla dodržena stejná doba mezi odebíráním a DSC měřením a také okolní teplota pro uchování vzorku se lehce lišila.

Pro vzorek bez mletí byl pozorován náznak skelného přechodu a nepatrná krystalizace se změnou entalpie jen $-0,6 \text{ J/g}$ s maximem při teplotě $113 \text{ }^\circ\text{C}$, ale znamená to, že připravený vzorek nebyl plně krystalický – i když amorfni část je pouze kolem $1,5 \%$ (určeno z hodnoty změny entalpie krystalizace pro vzorek bez mletí a po 60 hod mletí). To, že amorfni část je zanedbatelná potvrzuje i difraktogram uvedený na obrázku 44 C, kde byly jasné difrakční linie bez amorfni vlny. Z toho tedy plyne, že sledování podílu amorfni – krystalické fáze pomocí DSC metody je výrazně citlivější, než rentgenová difrakce.



Obr. 49: DSC křivky všech časů mletí v oblasti odpovídající krystalizaci $\text{Sb}_6\text{Se}_{94}$ (a).

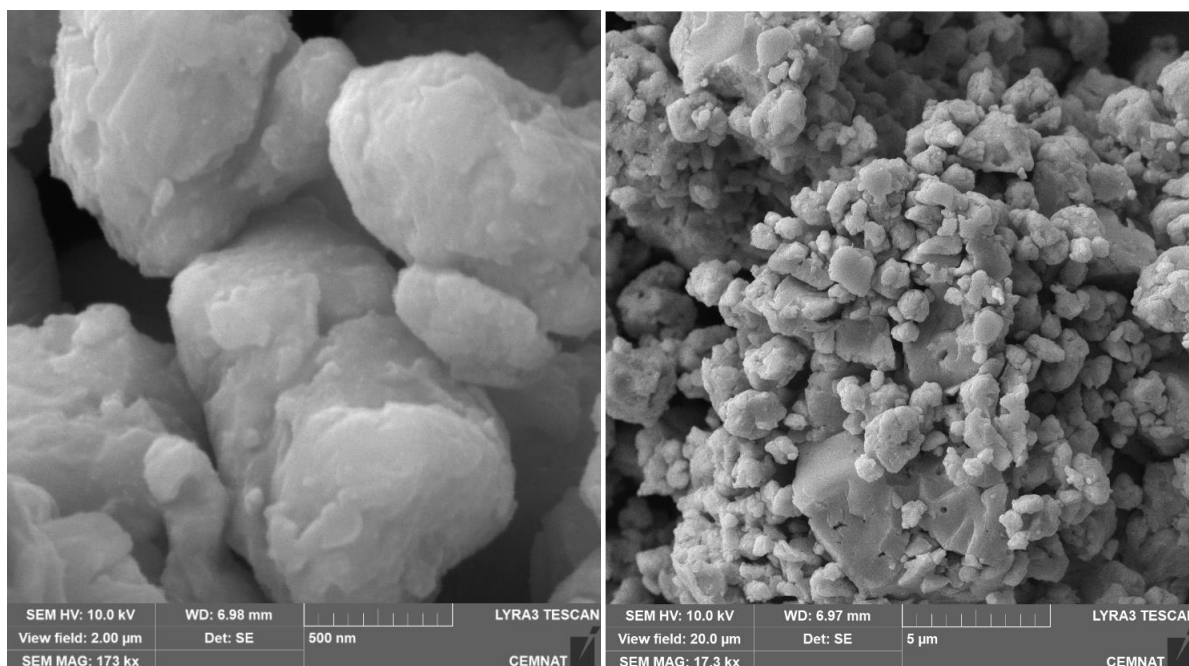
Obrázek 49 detailně ukazuje krystalizační efekt v oblasti teplot mezi $70 \text{ }^\circ\text{C}$ a $110 \text{ }^\circ\text{C}$. Je zde evidentní, že se entalpie krystalizace zvětšuje. Dále se posouvá teplota krystalizace směrem k vyšším hodnotám. Z toho lze usoudit, že mletím lze z krystalického $\text{Sb}_6\text{Se}_{94}$ (a) připravit amorfni $\text{Sb}_6\text{Se}_{94}$ (a). Protože mletí bylo ukončeno po 60 hodinách a tendence krystalizačních efektů se stále posouvá k vyšším hodnotám, je evidentní, že nebylo zatím docíleno zcela amorfni struktury $\text{Sb}_6\text{Se}_{94}$ (a).



Obr. 50: DSC křivky všech časů mletí v oblasti odpovídající tání $\text{Sb}_6\text{Se}_{94}$ (a).

Efekty tání, které jsou vyobrazeny na obrázku 50, jsou téměř shodné, nicméně je zde pozorována tendence posunutí teploty v maximu efektu tání k nižším hodnotám s přibývajícím dobou mletí. Na DSC křivce 60 h se v rozmezí teplot 209 – 212 °C objevuje malý endotermní efekt. Jedná se nejspíše o částečné tání, na které navazuje tání celého objemu vzorku.

3.3.3. Skenovací elektronová mikroskopie



Obr. 51: Fotografie $\text{Sb}_6\text{Se}_{94}$ (a), který byl po dobu 60 h mechanicky aktivován, pořízená skenovacím elektronovým mikroskopem.

Na obrázku 51 je prášková směs $\text{Sb}_6\text{Se}_{94}$ (a), na kterou bylo 60 h mechanicky působeno v planetovém kulovém mlýnu. Na obrázku jsou vidět menší částičky s ostrými hranami, které odpovídají tomu, že větší část vzorku je amorfni. Tuto domněnku potvrzuje i prezentovaný difraktogram (obrázek 46), na kterém je vidět amorfni vlna s rozeznatelnými difrakčními liniemi Sb_2Se_3 .

3.3.4. Distribuce velikosti částic

Distribuce velikosti částic byla měřena po 20 minutách mletí ($d_{0,1} = 4,159 \mu\text{m}$; $d_{0,5} = 35,469 \mu\text{m}$; $d_{0,9} = 109,683 \mu\text{m}$) a po 60 hodinách mletí ($d_{0,1} = 3,261 \mu\text{m}$; $d_{0,5} = 23,884 \mu\text{m}$; $d_{0,9} = 83,433 \mu\text{m}$). Z hodnot plyne, že se velikost částic v průběhu mletí zmenší i po úvodních 20 minutách na rozdíl od čistého selenu. Přidavek Sb do Se patrně způsobí, že se mletý materiál tolik nenalepí na mlecí tělesa a stěny nádoby, takže nedochází pouze ke klouzání (jako u selenu), ale dochází také ke snižování velikosti částic, i když nepříliš výraznému.

3.4. Sb₆Se₉₄ (p)

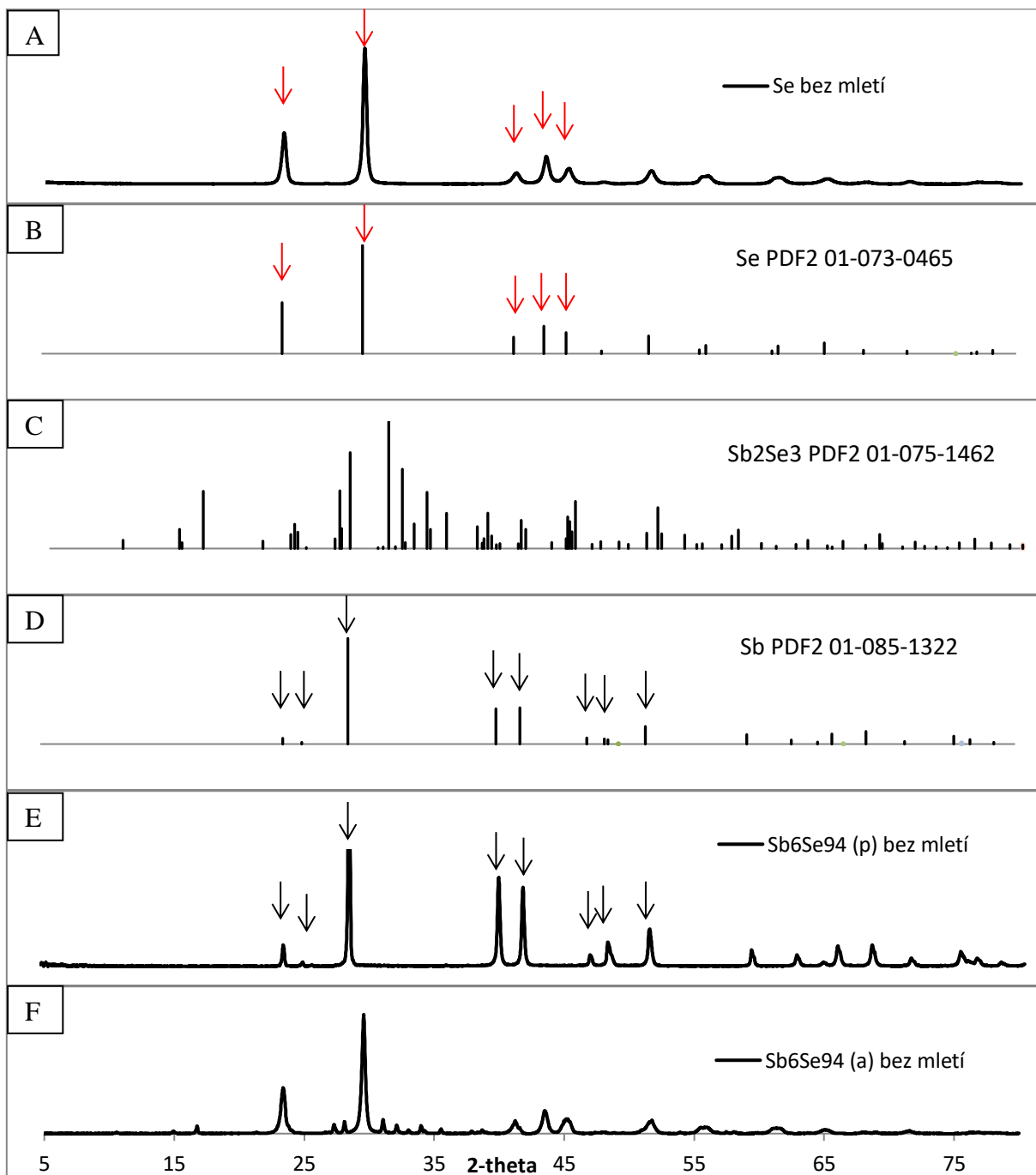
Tento vzorek má stejné složení jako materiál syntetizovaný v ampuli a popisovaný v předchozí kapitole 3.3, ale vznikl pouhým smícháním podrcených kousků antimonu a selenu, navážených v požadovaném poměru.

Tab. 13: Přehled provedených analýz odebraných vzorků po uvedených dobách mletí pro vzorek Sb₆Se₉₄ (p).

Doba mletí	Provedené analýzy			
	DSC	XRD	PSD	SEM
20 min		•	•	
1 h	•	•		
5 h	•	•		
10 h	•	•		
20 h	•	•		
30 h	•	•		
40 h	•	•		
50 h	•	•		
60h	•	•	•	•

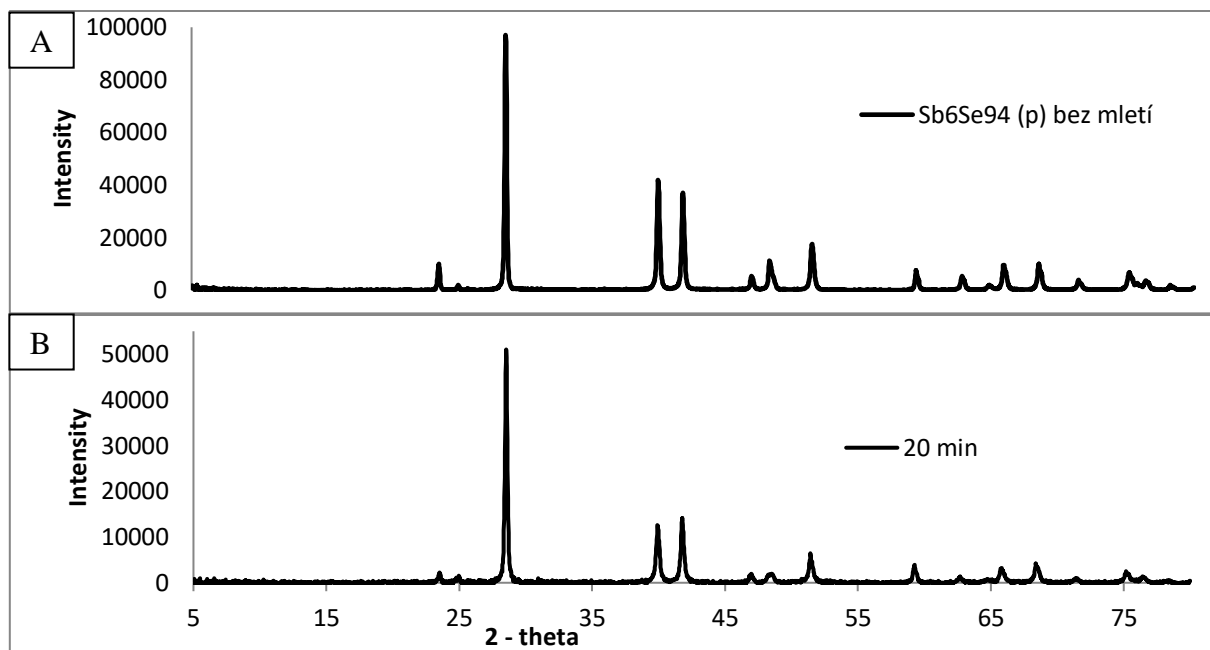
3.4.1. Rentgenová strukturní analýza

Rentgenovou strukturní analýzou (XRD) byla sledována struktura odebraných vzorků v závislosti na době mletí (mechanické aktivace). Níže jsou uvedené obrázky ze začátku a konce mletí.



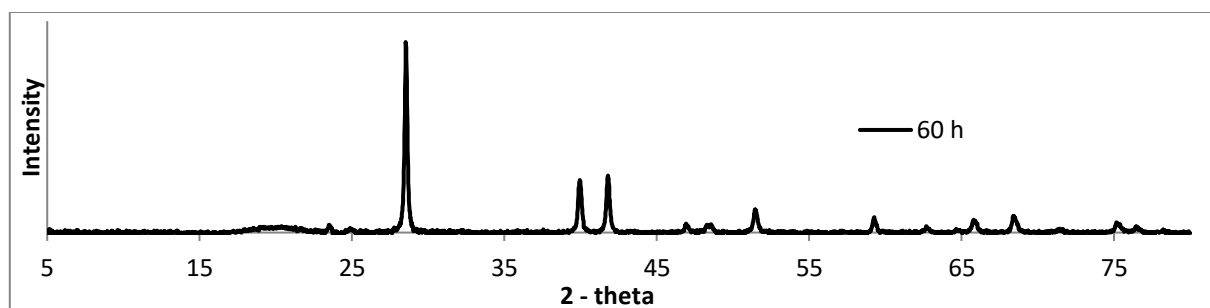
Obr. 52: Soubor difraktogramů: A - Se bez mletí (frakce síto pod 100 μm), B - Se PDF2 01-073-1465, C - Sb_2Se_3 PDF2 01-075-1462, D - Sb PDF2 01-085-1322, E - $\text{Sb}_6\text{Se}_{94}$ (p) bez mletí (frakce síto pod 100 μm), F - $\text{Sb}_6\text{Se}_{94}$ (a) bez mletí (frakce síto pod 100 μm).

Na obrázku 52 je soubor difraktogramů. Difraktogram (E) je Sb_6Se_9 (p) bez mletí. Jsou na něm vidět difrakční linie odpovídající antimonu (difraktogram (D)). Na rozdíl od syntetizovaného binárního složení Sb_6Se_9 (a) (pro porovnání difraktogram (F) je v tomto pouze smíchaném vzorku selen ve formě zakoupených peciček, které jsou amorfni. Difrakční linie selenu tedy na difraktogramu (E) vidět nejsou.



Obr. 53: Difraktogramy A – původní částečně krystalický Sb_6Se_9 (p), B – Sb_6Se_9 (p) po 20 minutách mletí.

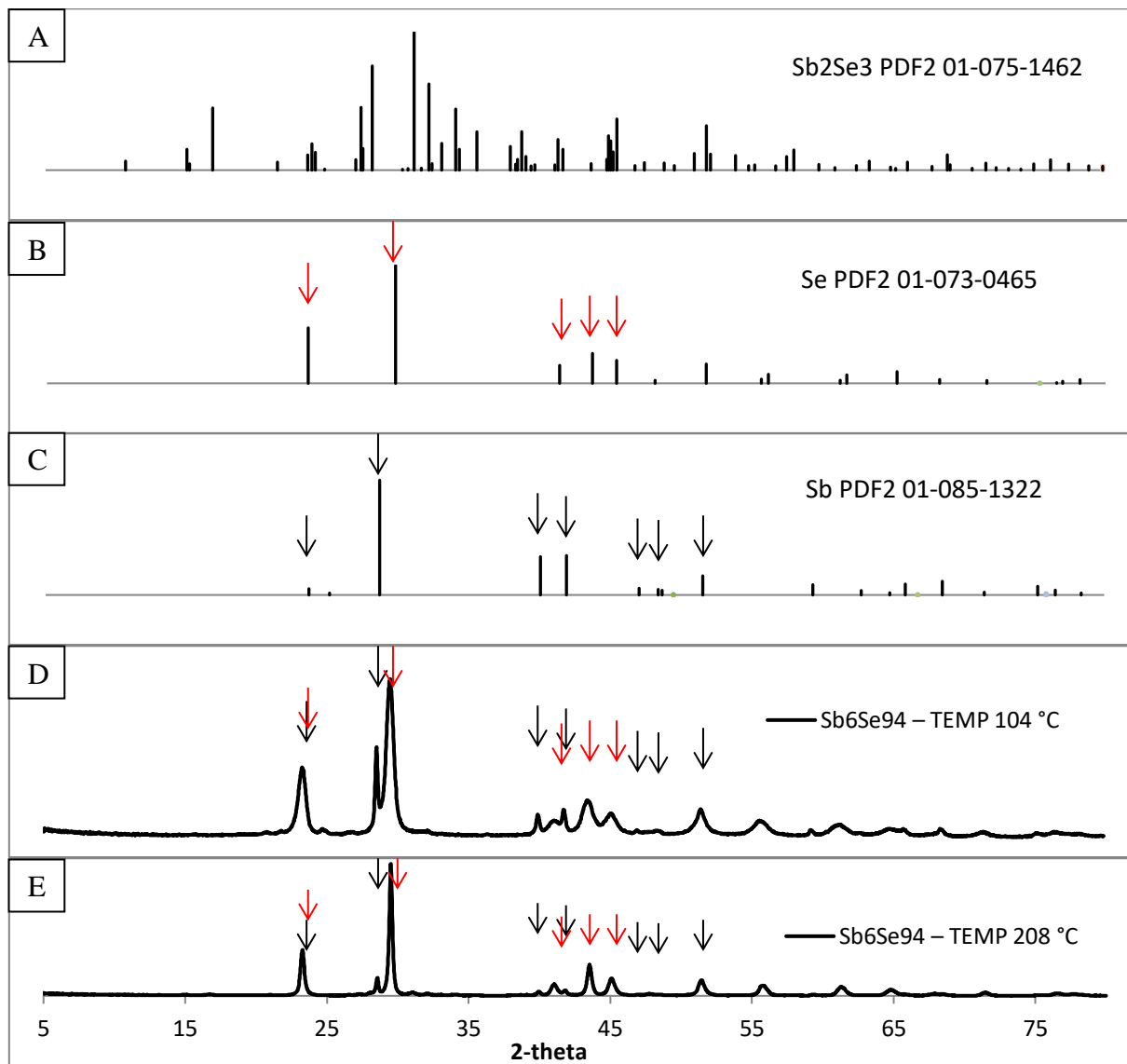
Obrázek 53 A je difraktogram Sb_6Se_9 (p) před mletím. Zde je jasně vidět difrakční linie odpovídající Sb. Po 20 minutách mletí došlo k výraznému poklesu intenzity difrakčních linií (obrázek 53 B). Difrakční linie Se nebo Sb_2Se_3 tady vidět nejsou vůbec.



Obr. 54: Difraktogram původně krystalického Sb_6Se_9 (p) po 60 hodinách mletí.

Difraktogram Sb_6Se_9 (p) na obrázku 54 po 60 hodinách mletí nevykazuje téměř žádné rozdíly oproti Sb_6Se_9 (p) po 20 minutách mletí. Jedinou změnou je náznak amorfni vlny v rozmezí 15 – 25 °. Hodnota intenzity nejvýraznější difrakční linie je 45000 °. Závěr

z difrakční analýzy tedy je, že pokud není směs $\text{Sb}_6\text{Se}_{94}$ syntetizována, pak patrně nedojde k promíchání selenu s antimonem, který zůstává v krystalické formě.

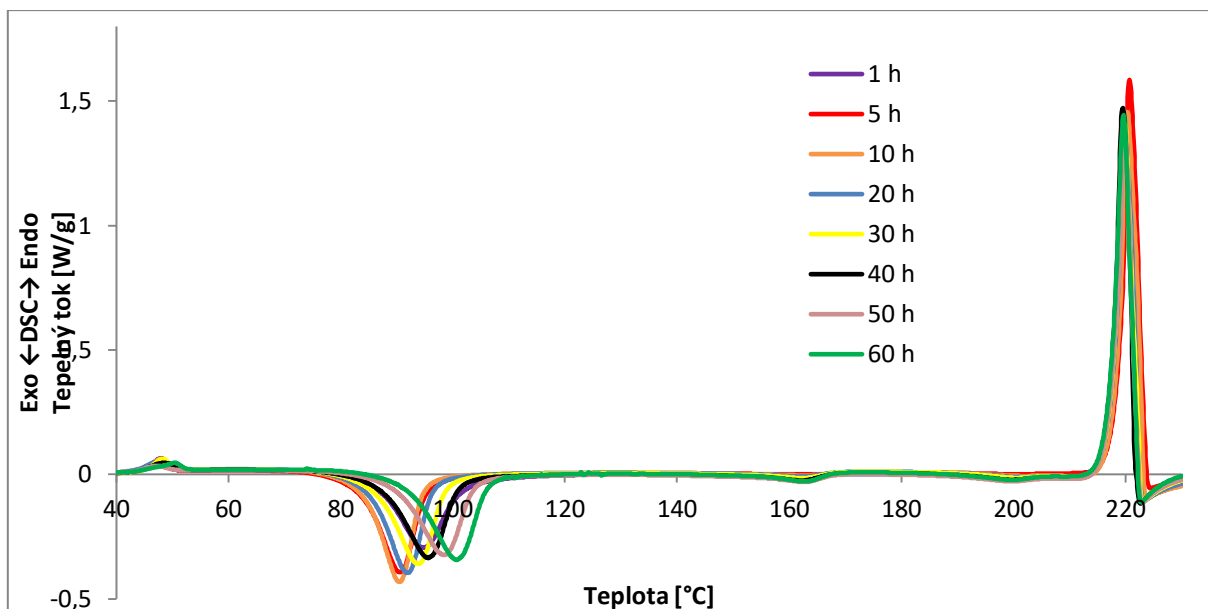


Obr. 55: Soubor difraktogramů, které zobrazují: A – Sb_2Se_3 PDF2 01-075-1462, B – Se PDF2 01-073-0465, C – Sb PDF2 01-085-1322, D – $\text{Sb}_6\text{Se}_{94}$ (p) TEMP 104 °C, E – $\text{Sb}_6\text{Se}_{94}$ (p) TEMP 208 °C.

Po 60 hodinách mletí byly u vzorku $\text{Sb}_6\text{Se}_{94}$ (p) provedeny temperace při vybraných teplotách získaných DSC křivkách (viz obrázky 58 a 59). Tyto temperace do teploty 104 a 208 °C byly provedeny, aby bylo možné posoudit, o jaké exotermní děje se jedná. Na obrázku 55 D jsou difrakční linie selenu a antimonu takřka na stejných pozicích, které odpovídají čistým složkám (obrázek 55 B a 55 C). Prokazatelně zde nevzniká sloučenina Sb_2Se_3 (viz obrázek 55 A). Na difraktogramech vzorků temperovaných při 104 a 208 °C nelze pozorovat posun, ale pokles intenzity Sb linií. Tento trend dokazuje zabudovávání antimonu do selenové struktury, i když jen v malém množství.

3.4.2. Diferenciální skenovací kalorimetrie

Metodou diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) byly pozorovány jednotlivé vzorky $\text{Sb}_6\text{Se}_{94}$ (p), odebrané v průběhu mletí (1 h, 5 h, 10 h, 20 h, 30 h, 40 h, 50 h, a 60 h).

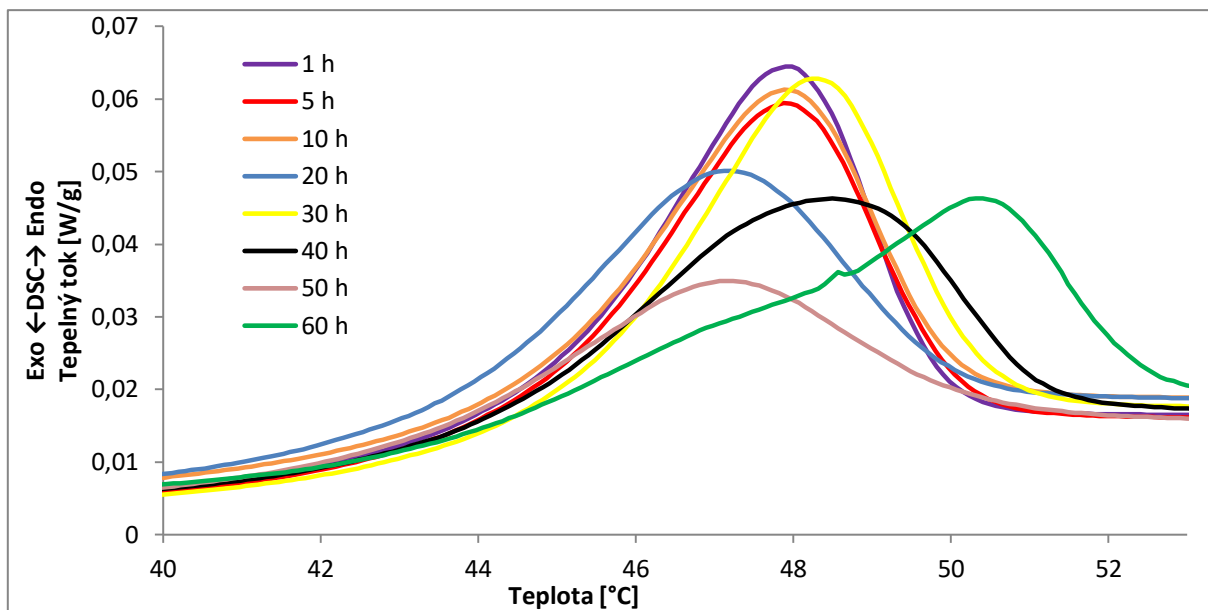


Obr. 56: Celé DSC křivky pro všechny časy mletí $\text{Sb}_6\text{Se}_{94}$ (p).

Na obrázku 56 jsou uvedeny kalorimetrické křivky pro všechny časy mletí získané v rozmezí teplot od 40 °C do 230 °C. V grafu jsou čtyři oblasti, které vykazují větší změnu tepelného toku. Jedná se o (zleva) skelný přechod, krystalizaci, soubor dvou exotermních efektů v rozmezí teplot 150–210 °C a tání. Bylo pozorováno, že s dobou mletí dochází ke změnám skelného přechodu, krystalizace, dvou exotermních efektů i tání. Konkrétní hodnoty jsou uvedeny v tabulkách 14 a 15.

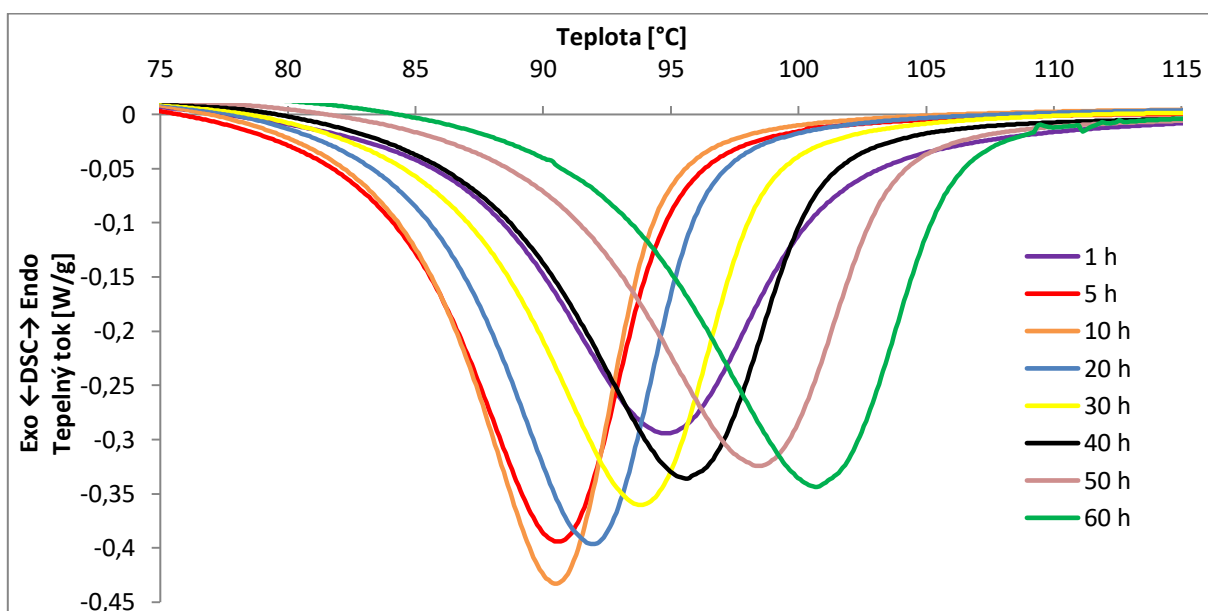
Tab. 14: Tabulka hodnot významných dějů: skelného přechodu (teplota skelného přechodu T_g a změna tepelné kapacity v oblasti skelného přechodu ΔC_p) a krystalizace a tání, odpovídajícím jednotlivým dobám mletí $\text{Sb}_6\text{Se}_{94}$ (p).

Doba mletí	T_g [°C]	$C_p T_g$ [J/g°C]	$\Delta H_{\text{krystalizace}}$ [J/g]	$T_{\text{maxkrystalizace}}$ [°C]	$\Delta H_{\text{tání}}$ [J/g]
1 h	41,9	0,186	-45,175	94,8	–
5 h	41,7	0,185	-44,277	90,5	63,615
10 h	41,4	0,217	-43,676	90,5	61,877
20 h	41,7	0,182	-43,623	91,9	59,466
30 h	42,5	0,206	-43,489	93,8	58,808
40 h	42,5	0,185	-42,866	95,6	57,854
50 h	41,6	0,176	-41,128	98,4	54,711
60 h	42,2	0,224	-44,031	100,7	59,571



Obr. 57: DSC křivky všech časů mletí v oblasti odpovídající skelnému přechodu $\text{Sb}_6\text{Se}_{94}$ (p).

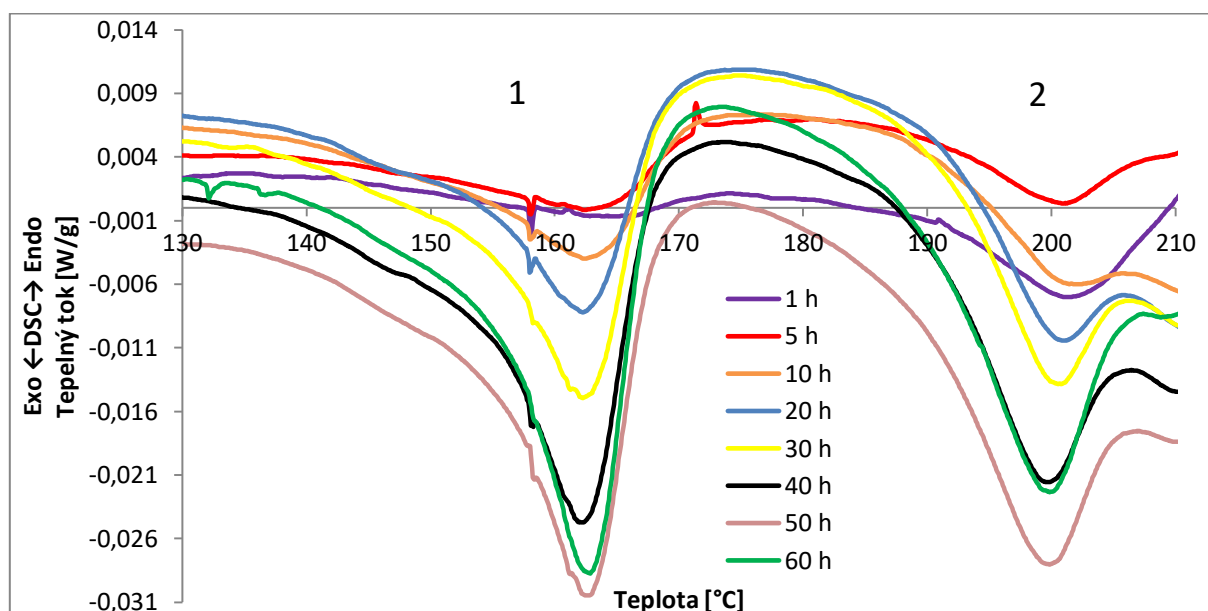
Na obrázku 57 lze vidět efekty skelných přechodů ve vybraných časech. Změny tepelné kapacity skelných přechodů jsou téměř stejné a lze tedy říci, že na skelný přechod vzorku $\text{Sb}_6\text{Se}_{94}$ (p), připraveného smícháním výchozích surovin, mletí nemá výrazný vliv. V porovnání se vzorkem syntetizovaným v ampuli $\text{Sb}_6\text{Se}_{94}$ (a), byla pozorována větší změna tepelné kapacity v oblasti skelného přechodu (viz tabulka 12).



Obr. 58: DSC křivky všech časů mletí v oblasti odpovídající krystalizaci $\text{Sb}_6\text{Se}_{94}$ (p).

Efekty krystalizace jsou uvedeny na obrázku 58. Hodnoty změn entalpií krystalizace (tabulka 14) jsou téměř stejné a odpovídají hodnotě pro vzorek $\text{Sb}_6\text{Se}_{94}$ (a) mletý po dobu 60 hod.

Efekty krystalizace se zplošťují a jejich poloha se posouvá k vyšším teplotám (pouze po 1 hod mletí je krystalizační efekt při vyšší teplotě než u dalšího odebraného vzorku). Z tohoto krystalizačního efektu tedy plyne, že původně převážně amorfni vzorek se mletím příliš nezmění, i když se mírně zvýší obsah amorfni fáze. S přibývajícím dobou mletí dochází ke stabilizaci amorfni struktury, což se projevuje posunem T_{max} k vyšším hodnotám. Na difraktogramu původního vzorku před mletím však amorfni struktura vidět není, ale postupně se vytváří amorfni vlna (i když nevýrazná ve srovnání s difrakčními liniemi krystalického antimonu). Hodnota změny entalpie krystalizace i pozice krystalizačního píku se podobá záznamům získaným pro mletí čistého Se. Zdá se tedy, že pouhým smísením dvou prvků a jejich mletím dochází pouze k nepatrné interakci mezi oběma prvky a do amorfni fáze částečně přechází převážně Se, který je již v amorfni (patrně ne zcela amorfni) podobě navážen (viz získané poznatky z měření druhé sady).



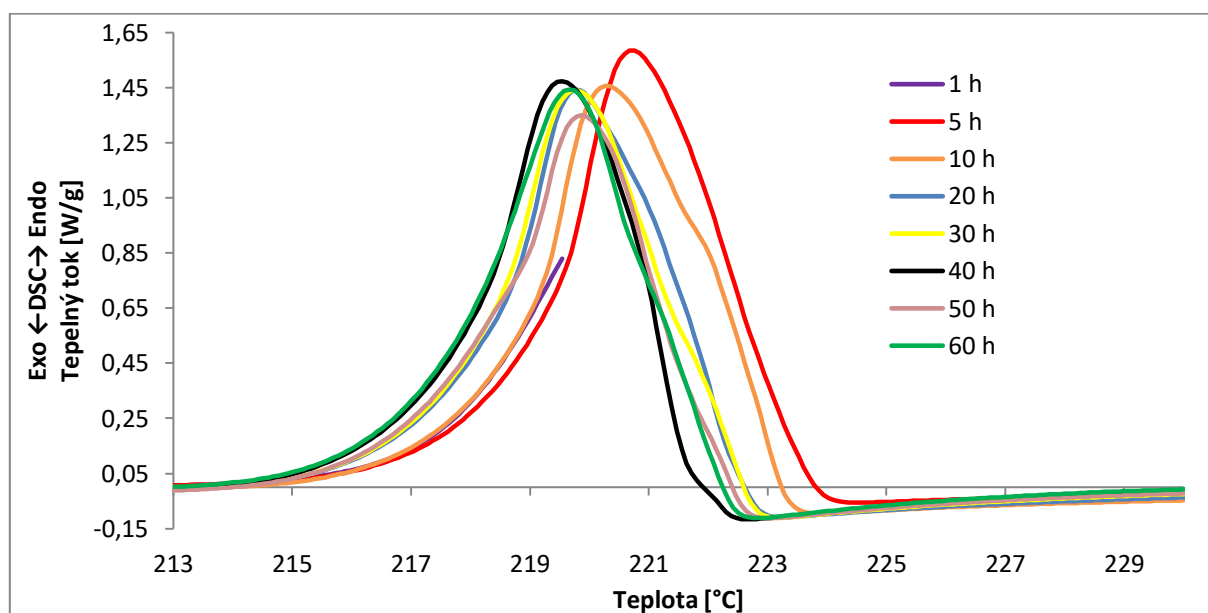
Obr. 59: DSC křivky všech časů mletí, kde jsou zvýrazněny dva exotermní efekty Sb_6Se_{94} (p).

Mezi krystalizací a táním, v rozmezí teplot 130 – 210 °C je dvojice exotermních efektů (obrázek 59; při zhruba 157 °C jsou vidět "škuby", které jsou způsobeny přístrojem). Entalpie těchto efektů je velmi malá (viz tabulka 15). Zde se bude pravděpodobně jednat o krystalizaci vzniklé směsi selenu a antimonu, s vazbami vznikajícími při mletí. Jak dokazují hodnoty změn entalpií, vznik sloučenin Se-Sb bude jen v nepatrné míře. Tyto efekty lze porovnat s neizotermními DSC daty publikovanými pro krystalizaci systému Sb_2Se_{98} a velikost částic 20-50 μm [39], kde je patrný složitý průběh krystalizace (3 krystalizační píky) v teplotním rozsahu 80 – 160 °C pro rychlost ohřevu 7 K/min. Lze očekávat, že s vyšším obsahem Sb se

krystalizační efekt bude posouvat k vyšším teplotám. Tyto dva exotermní píky a nárůst jejich velikosti s dobou mletí tedy dokazují, že se část antimonu přece jen mletím dostává do kontaktu se selenem a vzniká jejich amorfní struktura. Ovšem jedná se o velmi malé množství, větší část antimonu zůstává v krystalické podobě.

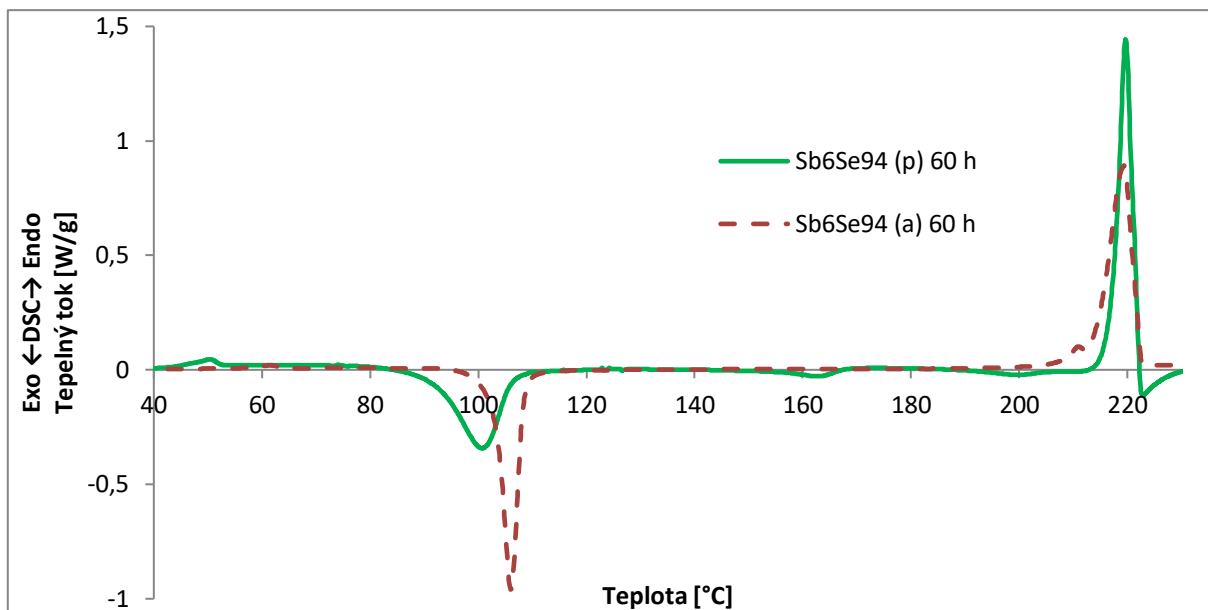
Tab. 15: Tabulka hodnot změn entalpií dvou exotermních efektů označených 1 a 2 (1 v rozmezí teplot 130 – 170 °C a 2 v rozmezí teplot 170 – 210 °C) odpovídajícím jednotlivým dobám mletí $\text{Sb}_6\text{Se}_{94}$ (p).

Doba mletí	ΔH_1 [J/g]	ΔH_2 [J/g]
1 h	-0,485	-0,738
5 h	-1,092	-0,641
10 h	-2,039	-0,220
20 h	-2,825	-0,810
30 h	-3,519	-1,234
40 h	-4,391	-1,711
50 h	-4,247	-2,151
60 h	-4,491	-2,723



Obr. 60: DSC křivky všech časů mletí v oblasti odpovídající tání $\text{Sb}_6\text{Se}_{94}$ (p).

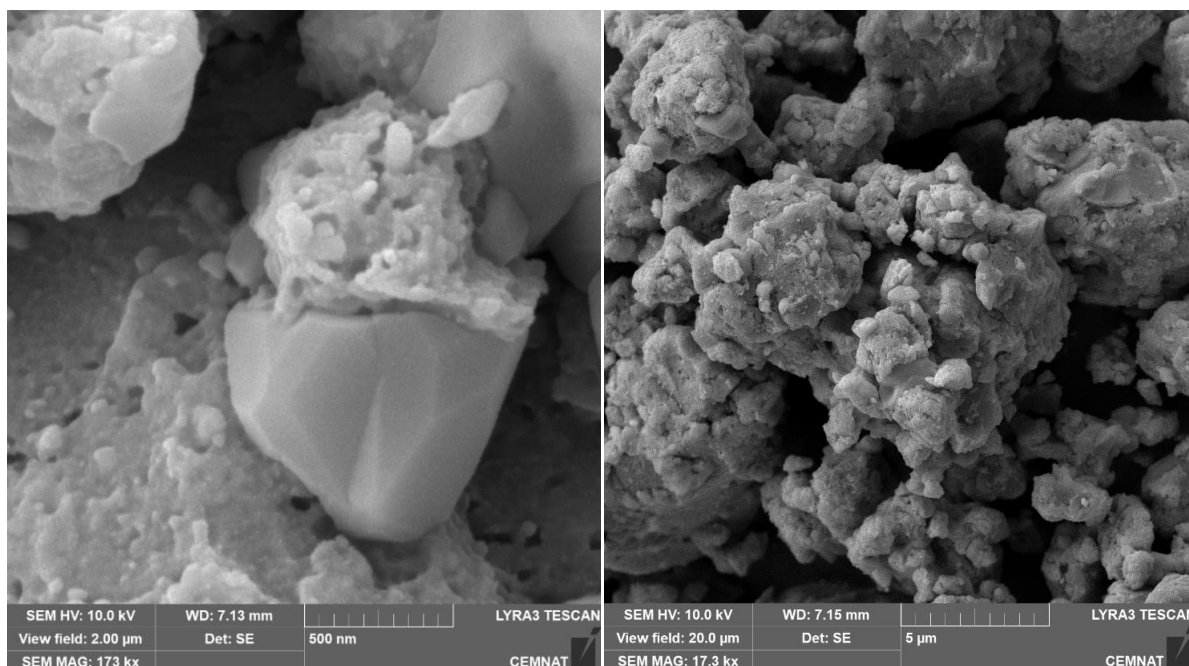
Křivky tání jsou uvedeny na obrázku 60. Tání na začátku i po 60 hodinách mletí je také téměř beze změny. Zaznamenán je jen malý posun (teplot v maximu) k nižším hodnotám v závislosti na delší době mletí.



Obr. 61: DSC křivky $\text{Sb}_6\text{Se}_{94}$ (a) a $\text{Sb}_6\text{Se}_{94}$ (p) v čase 60 h.

Na obrázku 61 jsou vyobrazeny křivky $\text{Sb}_6\text{Se}_{94}$ (a) a $\text{Sb}_6\text{Se}_{94}$ (p) v čase 60 h. Jsou zde patrné jasné rozdíly ve změnách tepelné kapacity skelného přechodu, změny tvaru píku krystalizace bez velké změny v entalpii, hodnot teplot v maximu krystalizace i změny tvaru píku tání bez velké změny v entalpii. Dva exotermní efekty (krystalizace) vzorku $\text{Sb}_6\text{Se}_{94}$ (p) jsou zde také vidět. Tyto dvě křivky nelze nijak blíže porovnávat - jsou zde uvedeny, aby bylo jasné, že metoda přípravy vzorku je u tohoto systému zásadní.

3.4.3. Skenovací elektronová mikroskopie



Obr. 62: Fotografie $\text{Sb}_6\text{Se}_{94}$ (p), který byl po dobu 60 h mechanicky aktivován, pořízená skenovacím elektronovým mikroskopem při různých zvětšeních.

Na obrázku 62 je prášková směs $\text{Sb}_6\text{Se}_{94}$ (p), na kterou bylo 60 h mechanicky působeno v planetovém kulovém mlýnu. Na obrázku jsou vidět částice s ostrými hranami, které by mohli odpovídat antimonu, který se do struktury pouhou mechanickou aktivací nezabudovává (respektive se zabudovává jen nepatrně). Je zde patrný jasný rozdíl mezi částicemi. Protože antimon patří mezi velmi tvrdé kovy na rozdíl od selenu, pak částice předložené do mlecí nádoby na začátku mletí změny tvaru jen minimálně.

3.4.4. Distribuce velikosti částic

Distribuce velikosti částic byla měřena po 20 minutách mletí ($d_{0,1} = 6,553 \mu\text{m}$; $d_{0,5} = 34,314 \mu\text{m}$; $d_{0,9} = 110,989 \mu\text{m}$) a po 60 hodinách mletí ($d_{0,1} = 7,695 \mu\text{m}$; $d_{0,5} = 30,051 \mu\text{m}$; $d_{0,9} = 97,945 \mu\text{m}$). Z hodnot plyne, že se velikost částic v průběhu mletí zmenší i po úvodních 20 minutách na rozdíl od čistého selenu. Přídavek Sb do Se patrně způsobí, že se mletý materiál tolik nenalepí na mlecí tělesa a stěny nádoby, takže nedochází pouze ke klouzání (jako u selenu), ale dochází také ke snižování velikosti částic, i když nepříliš výraznému. V porovnání s $\text{Sb}_6\text{Se}_{94}$ (a) jsou naměřené hodnoty velikosti částic velmi podobné, ale přeci jen o něco vyšší.

4. ZÁVĚR

Byly připraveny čtyři sady vzorků, z nichž první dvě sloužili jako pokusné k určení a optimalizaci přípravy a zpracování materiálů použitých v této práci. U třetí a čtvrté sady vzorků již byly podmínky optimalizovány a dále zkoumány. Byly u nich provedeny stejné analýzy tak, aby byly mezi sebou porovnatelné. Byly provedeny: rentgenová analýza, diferenciální skenovací kalorimetrie, skenovací elektronová mikroskopie a distribuce velikosti částic.

Ve třetí sadě vzorků bylo pracováno se dvěma materiály o různém složení:

- Se
Krystalický selen, který byl připraven v křemenné ampuli, byl po dobu 60 hodin mlet (20 min mletí 20 min chlazení), mechanicky aktivován v planetovém kulovém mlýnu. V předem zvolených časech byly odebírány vzorky, které byly dále analyzovány různými technikami (XRD, DSC, PSD, SEM). Po 60 hodinách mletí bylo u selenu docíleno změny struktury z krystalické do amorfnní.
- $\text{Se}_{90}\text{S}_{10}$
Směs selenu a síry o složení $\text{Se}_{90}\text{S}_{10}$ byla připravena smísením krystalického selenu (připraveného v křemenné ampuli) a krystalické predestilované síry. Vzorek byl po dobu 60 hodin (20 min mletí 20 min chlazení) mechanicky aktivován v planetovém kulovém mlýnu. V předem zvolených časech byly odebírány vzorky, které byly dále analyzovány různými technikami (XRD, DSC, PSD, SEM). Bylo zjištěno, že mletím se síra částečně zabudovává do struktury selenu (exotermní a endotermní efekty na DSC křivkách). Původně krystalické výchozí látky se mechanickým působením přetváří v amorfnní. Čas 60 hodin však není dostatečný k vytvoření amorfnní struktury v celém vzorku, jak dokazuje XRD analýza.

Ve čtvrté sadě vzorků bylo pracováno se dvěma materiály o stejném složení, avšak s rozdílnou metodou přípravy těchto vzorků:

- $\text{Sb}_6\text{Se}_{94}$ (a)
Směs selenu a antimonu o složení $\text{Sb}_6\text{Se}_{94}$ byla syntetizována v křemenné ampuli. Vzorek byl po dobu 60 hodin (20 min mletí 20 min chlazení) mechanicky aktivován v planetovém kulovém mlýnu. V předem zvolených časech byly odebírány vzorky, které byly dále analyzovány různými technikami (XRD, DSC, PSD, SEM).

Rentgenovou strukturní analýzou byla prokázána přítomnost Sb_2Se_3 , který vznikl při syntéze. Difraktogramy po 60 hodinách mletí mají sice tvar amorfni vlny, ale jsou zde stále patrné ostré difrakční linie Sb_2Se_3 . To dokazuje, že přítomný Sb_2Se_3 amorfizuje mechanickým působením mnohem hůře než samotný selen. DSC křivky pak tuto domněnku potvrzují, protože změna entalpie endotermního efektu (odpovídajícího krystalizaci) s dobou mletí stále roste.

- $\text{Sb}_6\text{Se}_{94}$ (p)

Směs selenu a antimonu o složení $\text{Sb}_6\text{Se}_{94}$, byla připravena rozdrčením peciček selenu (dodané výrobcem) a předestilované síry. Vzorek byl po dobu 60 hodin (20 min mletí 20 min chlazení) mechanicky aktivován v planetovém kulovém mlýnu. V předem zvolených časech byly odebírány vzorky, které byly dále analyzovány různými technikami (XRD, DSC, PSD, SEM). Bylo dokázáno, že pouhým smísením výchozích látek dochází k vzájemné interakci velmi špatně. XRD analýza dokazuje, že po 60 hodinách mletí dojde ke změně struktury, z krystalické do amorfni, jen u velmi malé části vzorku. Klesající hodnoty intenzit difrakčních linií odpovídajících antimonu pak naznačují, že k jeho zabudování do struktury selenu dochází (byť velmi neochotně). Toto tvrzení potvrzují získané DSC křivky, na kterých je jasně patrná dvojice endotermních efektů.

5. POUŽITÁ LITERATURA

- [1] M. TROJAN, P. KALENDA a Z. ŠOLC. *Technologie anorganických pigmentů*. Pardubice: Vysoká škola chemicko-technologická, 1991. ISBN 80-85113-39-2.
- [2] A. HEIM, V. NOVÁK a F. RIEGER. *Dispergace a mletí práškových materiálů v kapalinách*. Praha: Nakladatelství Procesní inženýrství, 1997. MAPRINT - Manuál procesního inženýrství a technologie, 18/1997. ISBN 80-86059-21-9
- [3] B. XUE, L. CALVEZ, V. NAZABAL, X.H. ZHANG, G. DELAIZIR, J. MONNIER, G. MARTINELLI a Y. QUIQUEMPOIS. Mechanical milling and SPS used to obtain GeS₂-βGeS₂ infrared glass-ceramic. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2013, 377, s. 240-244. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2013.01.008
- [4] Chapter 1 Mechanochemistry and mechanical activation of solids. *Extractive Metallurgy of Activated Minerals*. Elsevier, 2000, 2000, s. 1-14. Process Metallurgy. ISBN 9780444502063
- [5] Svaz výrobců cementů ČR a Výzkumný ústav maltovin Praha, spol. s. r. o. *Vlastnosti portlandských cementů směsných: Performance of portland-composite cements*. Praha: Artis, 2007
- [6] V. BOLDYREV. Mechanochemistry and mechanical activation of solids. *Russian Chemical Reviews* 2006, s. 177-189. ISSN 0036-021X.
- [7] R. MISHRA, a J. MILITKY. Nanocomposites. *Nanotechnology in Textiles*. Elsevier, 2019, s. 263-310. ISBN 9780081026090.
- [8] Indiamart. *Zirconia (ysz) Grinding Media (Balls): Produkt imagine*. In: . 2019.
- [9] V. BAHETI, R. ABBASI a J. MILITKY. Ball milling of jute fibre wastes to prepare nanocellulose. *World Journal of Engineering*. 2012, s. 45-50. DOI: 10.1260/1708-5284.9.1.45.
- [10] O. ČECH. *Vliv podmínek mletí na nanostrukturové materiály*. Ostrava, 2018. Bakalářská práce. VŠB TU Ostrava.
- [11] Planetový kulový mlýn PM 200. In: *Retsch GmbH*. 2020.
- [12] Planetary Mill: Pulverisete 5/4. In: *Fritsch GmbH*. Dostupné z: <https://www.fritsch-international.com/sample-preparation/milling/planetary-mills/details/product/pulverisette-54-classic-line/>

- [13] M. FRUMAR, B. FRUMAROVA a T. WAGNER. Amorphous and Glassy Semiconducting Chalcogenides. *Comprehensive Semiconductor Science and Technology*. Elsevier, 2011, s. 206-261 ISBN 9780444531537.
- [14] Eurol Molybdenum Disulphite MoS₂ grease. In: *Eurol*. Dostupné z: <https://eurol.com/en/products/eurol-molybdenum-disulphide-mos2-grease/>
- [15] J-L. ADAM a X. ZHANG, ed. *Chalcogenide glasses: preparation, properties and applications*. Oxford: Woodhead, 2014. Woodhead Publishing series in electronic and optical materials, nu. 44. ISBN 978-0-85709-345-5.
- [16] D. LEŽAL a P. MACKO. *Nekryštalické polovodiče*. Bratislava: Alfa, 1988, s 54-58. Edícia matematicko-fyzikálnej literatúry.
- [17] Glass. In: *VŠCHT*. Presentace. Dostupné z: <http://old.vscht.cz/sil/model/a15/files/prednasky/InNonMetMat/2%20Glass.pdf>
- [18] Glass. In: *Blokspot.com*. 2009. Dostupné z: <http://smartmaterials2009.blogspot.com/2009/09/glass.html>
- [19] M. FRUMAR. *Chemie pevných látok I: (úvod)*. Pardubice: Vysoká škola chemicko-technologická, 1992. ISBN 80-85113-41-4.
- [20] H. DITTEROVÁ. *Kvalitatívni charakterizace textur ve vulkanických horninách: studie trachybazaltu Dubičné*. Praha, 2012. Bakalářská práce. Univerzita Karlova v Praze.
- [21] P. GROSSE a E. GERLACH. *The physics of selenium and tellurium: proceedings of the International Conference on the Physics of Selenium and Tellurium*. Berlin: Springer-Verlag, 1979. Springer series in solid-state sciences, vol. 13. ISBN 0-387-09692-2.
- [22] F. JURŠÍK. *Anorganická chemie nekovů*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2001. ISBN 80-7080-417-3.
- [23] J. KLIKORKA, B. HÁJEK a J. VOTINSKÝ. *Obecná a anorganická chemie*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1985 s. 276.
- [24] Periodická tabulka: Selen. In: *Prvky.com*. Dostupné z: <http://www.prvky.com/34.html>
- [25] Selenium. In: *Simple english wikipedia*.

Dostupné z: https://simple.wikipedia.org/wiki/Selenium#/media/File:Selen_1.jpg

[26] K. D. MACHADO, F. SANCHEZ, G. A. MACIEL, S. F. BRUNATTO, A. S. MANGRICH a S. F. STOLF. Vibrational, optical and structural studies of an amorphous Se_{0.90}S_{0.10} alloy produced by mechanical alloying. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2009. DOI: 10.1088/0953-8984/21/19/195406. ISSN 0953-8984.

[27] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Svazek 32. Wiley, 2000, s 343-355 ISBN 9783527303854.

[28] A.A. ELABBAR a A.A. ABU-SEHLY. Crystallization kinetics of amorphous selenium prepared by ball milling technique: Evidence of three crystallization regimes. *Materials Chemistry and Physics*. 2013, 141(2-3), s. 713-718. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2013.05.068.

[29] A.A. JORAID, S.N. ALAMRI, A.A. ABU-SEHLY a M. BENGHANEM. Nonisothermal crystallisation kinetics of amorphous selenium prepared by high-energy ball milling: A comparison with the melt-quenching and thin-film techniques. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2012, s. 1268-1273. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2012.02.029.

[30] L. CALVEZ, E. LAVANANT, A. NOVIKOVA, C. GONCALVES, B. BUREAU, V. NAZABAL, T. JOUAN a X.-H. ZHANG. Te-As-Se glass destabilization using high energy milling. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2018, s. 28-33 DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2017.08.017.

[31] A. QUIAO, H. YANG, H.Y. XIAO, J. XIAO, X.P. LIU, Z.R. GE, R.H. CHEN. (2017). Milling-induced amorphization in a chalcogenide compound. *Chalcogenide Letters*. 14. s. 195-201.

[32] B. XUE, L. CALVEZ, M. ALLIX, G. DELAIZIR, X.-H. ZHANG a L. PINCKNEY. Amorphization by Mechanical Milling for Making IR Transparent Glass-Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. 2016, s. 1573-1578. DOI: 10.1111/jace.14150.

[33] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Svazek 35. Wiley, 2000 s. 6-16. DOI: 10.1002/14356007. ISBN 9783527303854.

- [34] J. KŘIČKA. Kyselina sírová - vývoj způsobů výroby kyseliny sírové a ostatních sloučenin síry v ústeckém závodě Spolku pro chemickou a hutní výrobu v období od roku 1858 do současnosti. 1. vyd. Ústí nad Labem: Spolchemie, 2001. ISBN 80-902991-0-5.
- [35] T. FUKUNAGA, S. KAJIKAWA, Y. HOKARI a U. MIZUTANI. The structure of amorphous Se-S prepared by mechanical alloying. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1998, 232-234, s. 465-469. DOI: 10.1016/S0022-3093(98)00520-1.
- [36] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Svazek 4. Wiley, 2000, s. 11-18. DOI: 10.1002/14356007. ISBN 9783527303854.
- [37] D. BARTHELMY. Mineral Species containing Antimony. In: *Mineralogy database*. 2010. Dostupné z: <http://webmineral.com/>
- [38] J. HOLUBOVÁ, Z. ČERNOŠEK a E. ČERNOŠKOVÁ. The selenium based chalcogenide glasses with low content of As and Sb: DSC, StepScan DSC and Raman spectroscopy study. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2009, 355(37-42), 2050-2053. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2009.05.067.
- [39] P. HONCOVÁ., P. PILNÝ, R. SVOBODA, J. SHÁNĚLOVÁ, P. KOŠTÁL, J. BARTÁK a J. MÁLEK. Analysis of crystallization in Sb₂Se₉₈ composition. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2014, s. 613-618. DOI: 10.1007/s10973-013-3596-z.
- [40] P. BĚLINA, Ž. DOHNALIVÁ, H. DROBNÁ, et al. *Návody pro laboratoře syntézy a charakterizace studijního programu anorganická technologie*, 2020.
- [41] M. M. KNOPP, K. LÖBMANN, D. P. ELDER, T. RADES a R. HOLM. Recent advances and potential applications of modulated differential scanning calorimetry (mDSC) in drug development. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*. 2016, s. 164-173. DOI: 10.1016/j.ejps.2015.12.024
- [42] MiniFlex. In: *Rigaku*. Dostupné z: <https://www.rigaku.com/products/xrd/miniflex>
- [43] Z. JOHAN, R. ROTTER a E. SLÁNSKÝ. *Analýza látek rentgenovými paprsky*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1970.
- [44] C. NUNES, A. MAHENDRASINGAM a R. SURYANARAYANAN. Quantification of Crystallinity in Substantially Amorphous Materials by Synchrotron X-ray Powder

Diffraction. *Pharmaceutical Research*. 2005, 22(11), s. 1942-1953. DOI: 10.1007/s11095-005-7626-9.

[45] *Metody přípravy a charakterizace práškových materiálů: sborník referátů 4. československé konference, Kongresová hala Polabiny, 6.-7. září, 1993*. Pardubice: Vysoká škola chemicko-technologická, 1993, s. 106-109.

[46] *Sítování pro perfektní kontrolu kvality: RETSCH Přehled produktů*.

[47] P. ŠULCOVÁ a L. BENEŠ. *Experimentální metody v anorganické technologii*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2002, s. 41-57. ISBN 80-7194-420-3.

[48] Elektronová mikroskopie transmisní a rastrovací. *Jointlab.upol.cz*. Dostupné z: http://jointlab.upol.cz/soubusta/OSYS/El_mikr/El_mikr.html

[49] ČSN ISO 5311:1992. *ČESKÁ TECHNICKÁ NORMA: Hnojiva - stanovení sypané hmotnosti (setřesné)*. Český normalizační institut, 1999.

[50] P. ŠULCOVÁ. *Vlastnosti anorganických pigmentů a metody jejich hodnocení*. Vyd. 2. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2008 s. 67-70. ISBN 978-80-7395-057-6.

[51] C-Therm Technologies Ltd. *Katalog firmy: How to Measure Thermal Conductivity Method Selection Guide*.

[52] R. PILAŘ, P. HONCOVÁ, P. KOŠTÁL, G. SÁDOVSKÁ a L. SVOBODA. Modified stepwise method for determining heat capacity by DSC. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2014, 118(1), 485-491. DOI: 10.1007/s10973-014-3982-1.

[53] P. KOŠTÁL a J. MÁLEK. Viscosity of selenium melt. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2010, 356(50-51), 2803-2806. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2010.09.032.

[54] Z. ČERNOŠEK, J. HOLUBOVÁ, E. ČERNOŠKOVÁ a A. RŮŽIČKA. SÍRA – DOBŘE ZNÁMÝ PRVEK? In: *30. Mezinárodní český a slovenský kalorimetrický seminář*. s. 187-190. ISBN 978-80-7395-079-8.

[55] J. RU, C. G. SHAO, L. SU, D. H. HUANG, X. R. LIU a . M. HONG. Rapid compression induced solidification of bulk amorphous sulfur. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2007, 40(12), 3763-3766. DOI: 10.1088/0022-3727/40/12/030.

[56] Y. CHEN, R. WANG, X. SHEN, J. WANG a T. XU. New Methods Versus Old Questions: Crystallization Kinetics of S, Se, and Te. *Crystal Growth & Design*. 2019, 19(2), 1103-1110. DOI: 10.1021/acs.cgd.8b01608.

[57] W. RINGER, E. Mischkrystalle von Schwefel und Selen. *Zeitschrift für anorganische Chemie*. 1902, 32(1), 183-218. DOI: 10.1002/zaac.19020320126.