

Univerzita Karlova v Praze  
Matematicko-fyzikální fakulta

# BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



Petr Proschek

## **Příprava čistých kovů – stanovení čistoty materiálů pomocí základních fyzikálních veličin.**

Katedra fyziky kondenzovaných látek (109. • 32-KFKL)

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Jiří Pospíšil, Ph.D.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Učitelství pro střední školy matematika - fyzika

Praha 2013



Na tomto místě bych rád poděkoval všem, kteří mi pomáhali při vzniku této práce.

Hlavní dík patří mému vedoucímu

RNDr. Jiřímu Pospíšilovi, Ph.D. (UK MFF – KFKL)

za cennou pomoc a podporu.

Také bych rád poděkoval kolegům z Katedry fyziky kondenzovaných látek MFF UK za pomoc při měření experimentálních dat. Zejména děkuji

RNDr. Jiřímu Prchalovi, Ph.D.

za pomoc při měření elektrického odporu čtyřbodovou metodou.



Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů.

Beru na vědomí, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorského zákona v platném znění, zejména skutečnost, že Univerzita Karlova v Praze má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona.

V Praze dne 26. 7. 2013

Petr Proschek

Název práce: Příprava čistých kovů – stanovení čistoty materiálů pomocí základních fyzikálních veličin.

Autor: Petr Proschek

Katedra / Ústav: Katedra fyziky kondenzovaných látek

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Jiří Pospíšil, Ph.D., Katedra fyziky kondenzovaných látek

Abstrakt:

V předložené práci studujeme čistotu lanthanoidů a jejich čištění pomocí metody elektrotransportu v pevné fázi, zkráceně SSE z anglického solid state electrotransport. Tato metoda slouží k čištění kovů na vysokou úroveň čistoty. Tento proces je značně pomalý a prozatím je vhodný zejména pro získání malého množství čistých kovů pro vědecké účely. Pro tuto metodu jsme si připravili tyčky ceru a praseodymu v obloukové peci a následně je podrobili SSE procesu. Dále jsme proměřili čtyřbodovou metodou hodnoty zbytkového odporu (zkratka RRR z anglického residual resistivity ratio) vzorků ceru a praseodymu před a po procesu čištění a porovnali jejich hodnoty. Kovy po aplikaci SSE procesu vždy vykazovaly vyšší hodnoty RRR značící nižší obsah nečistot.

Klíčová slova: Elektrotransport v pevné fázi, čistota materiálů, zbytkový elektrický odpor.

Title: Preparation of pure metals – analysis of the materials purity using physical quantities.

Author: Petr Proschek

Department: Department of Condensed Matter Physics

Supervisor: RNDr. Jiří Pospíšil, Ph.D., Department of Condensed Matter Physics

Abstract:

The thesis deals with the purity of lanthanoids and their purification using the solid state electrotransport (SSE). This method is used for high-level purification of metals. This process is really slow and is suitable especially for need of science. For this method we have prepared the cer and praseodym samples in monoarc and applied SSE process on them. After that we measured RRR (residual resistivity ratio) using four-point connection of the samples of cer and praseodym before and after the purification process and compared the values. The metals after SSE method always show a higher RRR value which means the lower level of impurities.

Keywords: Solid state electrotransport, materials purity, residual resistivity ratio.

# Obsah

1	Úvod.....	4
2	Motivace práce.....	5
3	Lanthanoidy .....	5
3.1	Výskyt .....	5
3.2	Chemické vlastnosti .....	6
3.2.1	Chemická podobnost.....	6
3.2.2	Lanthanoidová kontrakce .....	6
3.2.3	Základní atomové vlastnosti .....	8
3.3	Výroba .....	8
3.3.1	Průmyslová výroba ceru.....	9
3.3.2	Průmyslová výroba lanthanu.....	9
3.4	Využití .....	10
3.4.1	Využití ceru.....	10
3.4.2	Využití lanthanu .....	10
3.5	Mischmetal .....	11
3.6	Cena lanthanoidů a drahých kovů na světovém trhu.....	12
4	Čistota prvků.....	12
4.1	Čisté.....	13
4.2	Pro analýzu .....	13
4.3	Chemicky čisté .....	13
4.4	Zvláště čisté .....	13
4.5	Parts per milion – ppm .....	13
4.6	Parts per bilion – ppb.....	13
4.7	Čistota ušlechtilých kovů .....	13
5	Elektrotransport v pevné fázi.....	15
5.1	Elektrotransport v pevné fázi .....	15
5.1.1	Historický vývoj.....	15
5.1.2	Princip metody SSE .....	16
5.1.3	Limity SSE.....	17
5.1.4	Složení SSE aparatury.....	19



5.1.5	Pracovní postup při procesu čištění.....	20
5.2	Vakuová technika .....	20
5.2.1	Jednotky tlaku .....	21
5.2.2	Rotační vývěva.....	21
5.2.3	Turbomolekulární vývěva .....	22
5.2.4	Iontová sorpční pumpa.....	23
5.2.5	Titanová sublimační pumpa .....	23
5.3	Hmotnostní spektrometrie .....	24
5.3.1	Popis aparatury.....	24
5.3.2	Kalibrace spektrometru .....	25
6	Analýza čistoty kovů .....	25
6.1	Poměr zbytkových odporů.....	25
6.1.1	Čtyřbodové zapojení, měření přímou metodou.....	26
6.2	Problém měření odporů lanthanoidů .....	27
6.2.1	Glove box.....	27
6.3	Manipulátory .....	29
6.3.1	Základní fyzikální princip .....	29
6.3.2	Piezoelektrické motory na principu stick-slip.....	30
7	Experimentální část.....	30
7.1	Příprava materiálu pro čištění SSE metodou.....	30
7.2	SSE proces.....	31
7.3	Stanovení čistoty vzorků .....	34
8	Závěr .....	35
9	Bibliografie .....	36
10	Seznam obrázků .....	37
11	Seznam tabulek .....	38

# 1 Úvod

Výroba kovů je základním kamenem veškeré průmyslové výroby, stavebnictví, elektrotechnického průmyslu, zbrojního průmyslu, atd.

Nejdůležitějšími kovy jsou už od počátků civilizace měď, železo, či zlato. Již v době bronzové se rozšířilo používání těchto kovů, které měly oproti kamenným materiálům některé významné vlastnosti jako kujnost, možnost tvarování pomocí odlévání, aj. v dnešní době v případě oceli byly vyvinuty různé druhy zpracování, jako jsou popouštění, kalení, či přídavky různých legujících příměsí jako chrom nebo vanad, kterými se dosáhlo požadovaných vlastností.

Díky tomuto vývoji a výzkumu slitin se do popředí zájmu dostávají i exotičtější kovy, které byly dříve přehlíženy, a díky jejich intenzivnímu výzkumu objevujeme jejich nová využití.

Takovou skupinou jsou lanthanoidy. Skupina lanthanoidů je v poslední době značně zkoumaná, nalézají se nové aplikace pro jejich použití a současně také roste jejich spotřeba. Ročně je vytěženo přibližně 150 000 tun rud lanthanoidů. Jejich těžba a výroba je značně složitá, obzvláště pokud se mají vyrobit ve velice čisté formě.

## 2 Motivace práce

Kovy vzácných zemin (lanthanoidy) se používají ve výzkumu magnetismu a supravodivosti. Přestože jsou si lanthanoidy chemicky velmi podobné, magnetické vlastnosti jsou značně odlišné a i při malých koncentracích nečistot dochází k rušení magnetických vlastností příslušného prvku. Speciálním případem je také vliv vodíku, který se díky malému poloměru atomu umísťuje ve volných prostorech krystalové mřížky a také ovlivňuje vlastnosti příslušného prvku.

Z tohoto důvodu jsem se rozhodl seznámit se s chemickými procesy čištění lanthanoidů, které je čistí až do čistoty 99,9 %. Takto chemicky připravené kovy se dále podrobují čištění pomocí metody SSE, která dokáže zvýšit čistotu kovu na nejvyšší možnou úroveň.

Ve své práci jsem se zaměřil především na čištění praseodymu a ceru, které jsou nejčastěji používané v současném výzkumu.

## 3 Lanthanoidy

### 3.1 Výskyt

Jako lanthanoidy označujeme skupinu patnácti prvků v periodické soustavě s protonovými čísly 57 až 71 počínaje lanthanem a lutecií konče. Vyjma promethia mají všechny alespoň jeden stabilní izotop. Bohužel neexistují minerály, kde by se vyskytovaly jednotlivé lanthanoidy samostatně, ale v různém zastoupení jsou obsaženy všechny prvky této skupiny. v přírodě se vyskytují pouze ve formě sloučenin – minerálů. Mezi nejznámější patří monoazit  $(\text{Ce, La, Th, Nd, Y})\text{PO}_4$  (monazitový písek), bastnazity  $(\text{Ce, La, Y})\text{CO}_3\text{F}$  nebo například minerály euxenit  $(\text{Ce, Y, U, Th})(\text{Nb, Ta, Ti})_2\text{O}_6$ , či samarskit  $(\text{Y, Ce, U})_3(\text{Nb, Ta, Ti})_5\text{O}_{16}$ , Obrázek 1.

Velká ložiska rud lanthanoidů se nalézají ve Skandinávii, USA, Číně, Vietnamu a v Rusku. Nepřítomnost lanthanoidů v kovové formě v přírodě je dána jejich poměrně značnou reaktivitou, kdy čistý kov na vzduchu rychle podléhá oxidaci. (1)



Obrázek 1 – Rudy lanthanoidů, vlevo monazit, vpravo samarskit

## 3.2 Chemické vlastnosti

### 3.2.1 Chemická podobnost

Valenční sféru atomů lanthanoidů vytváří dvojice elektronů  $6s^2$ , které doplňují orbitály  $4f$ . Ve třech prvcích obsahuje valenční sféra také jeden elektron  $5d$  (cer, gadolilium, lutecium), čímž dochází ke stabilizaci elektronové struktury vzhledem k Hundovým pravidlům a Pauliho principu. Díky charakteru  $4f$  elektronových funkcí jsou si lanthanoidy po chemické stránce velmi podobné.

Chemická podobnost je také dána typickým společným oxidačním stavem  $+III$  (odchyly od elektronového stavu  $III+$  mohou být pozorovány zejména u  $Ce^{4+}$ ,  $Sm^{2+}$ ,  $Eu^{2+}$ ,  $Yb^{2+}$  a velmi podobnými hodnotami elektronegativit = nejnižší u ceru 1,12 a nejvyšší u lutecia 1,25. Zmíněné hodnoty odpovídají přibližně elektronegativitám kovů alkalických zemin. Na rozdíl od kovů alkalických zemin lanthanoidům chybí, v důsledku atomové kontrakce, podstatné zvětšování ionizačních energií a tedy i růst elektropozitivního charakteru s rostoucím protonovým číslem (1) (2).

### 3.2.2 Lanthanoidová kontrakce

Vlnová povaha elektronu, na které je založena stavba atomu a vše, co s ní souvisí, nedovoluje definovat přesnou velikost atomových orbitalů,

a tedy i kovový poloměr atomů (Obrázek 2). U kovů je možné definovat kovový poloměr v nejjednodušším přiblížení jako polovinu vzdálenosti dvou sousedních atomových jader. (3)

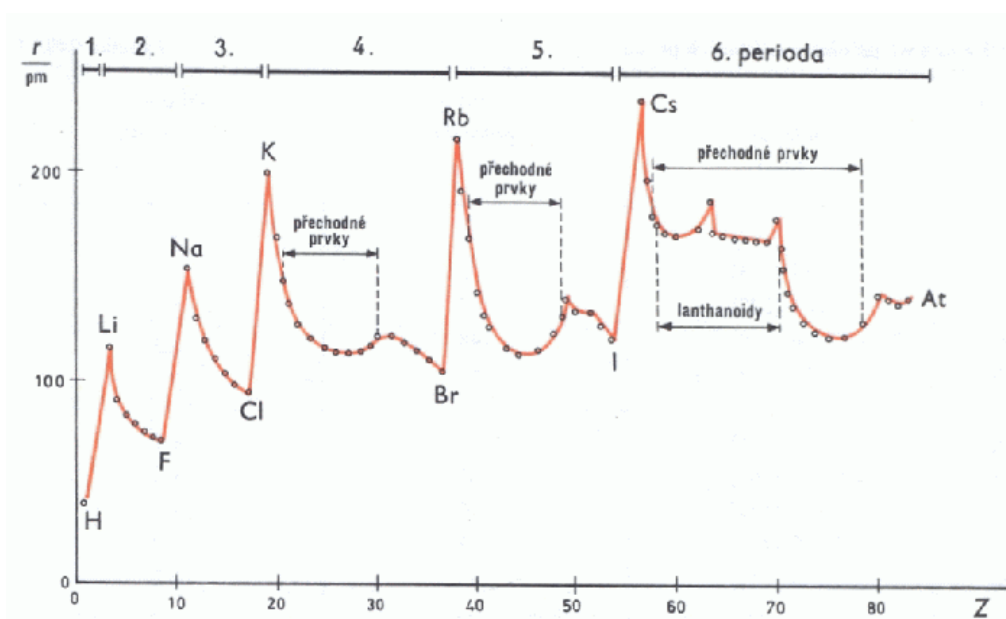
Pro hledání fyzikálních a chemických vlastností nás nejvíce zajímá, jak se mění kovové poloměry v závislosti na postavení v periodické soustavě prvků. Vztah pro kovový poloměr je:

$$r = a_0 n^2 / Z$$

Kde  $a_0$  je Bohrov poloměr 52,9 pm a  $n$  je hlavní kvantové číslo. (3)

Ze vztahu pro kovový poloměr by se měl kovový poloměr zmenšovat s rostoucím protonovým číslem. Tento jednoduchý trend přestává platit od 4. periody, kde jsou patrné četné odchylky.

Příčinou lanthanoidové kontrakce je slabý stínící efekt elektronů obsazujících 4f orbitály. Díky tomu narůstá efektivní přitažlivá síla jádra a tím dochází ke zmenšení kovového poloměru. (3)



Obrázek 2 – Závislost atomového poloměru prvků na protonovém čísle (3)

### 3.2.3 Základní atomové vlastnosti

Název	Značka	Atomové číslo	Elektronová konfigurace	Kovový poloměr [pm]	Ionový poloměr $M^{3+}$ [pm]
Lanthan	La	57	[Xe] 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	188	117
Cer	Ce	58	[Xe]4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	182	107
Praseodym	Pr	59	[Xe] 4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	183	106
Neodym	Nd	60	[Xe] 4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	182	104
Promethium	Pm	61	[Xe] 4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	181	106
Samarium	Sm	62	[Xe] 4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	180	110
Europium	Eu	63	[Xe] 4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	204	98
Gadolilium	Gd	64	[Xe] 4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	180	97
Terbium	Tb	65	[Xe] 4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>	178	93
Dysprosium	Dy	66	[Xe] 4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	177	91
Holmium	Ho	67	[Xe] 4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>	177	89
Erbium	Er	68	[Xe] 4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>	176	89
Thulium	Tm	69	[Xe] 4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>	175	87
Ytterbium	Yb	70	[Xe] 4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>	194	86
Lutecium	Tu	71	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	117	85

Tabulka 1 – Lanthanoidy a jejich základní vlastnosti (3)

### 3.3 Výroba

Výroba čistých kovových lanthanoidů se provádí v několika krocích.

Rudy lanthanoidů se nejprve louží směsí kyseliny sírové a chlorovodíkové. Ze vzniklého roztoku se přidáním hydroxidu sodného vysráží nerozpustné hydroxidy lanthanoidů. v tomto kroku se oddělí většina ceru, protože jeho hydroxid se vysráží z kyselých roztoků nejdříve.

Separace jednotlivých prvků se provádí pomocí různých postupů, např. kapalinovou extrakcí, selektivním srážením nerozpustných solí. Pro přípravu jednotlivých chemicky čistých kovů se používají rozdílné metody,

jako redukce solí kovovým vápníkem, elektrolýzou, či redukcí elementárním lanthanem (4).

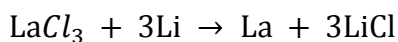
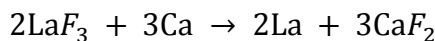
### 3.3.1 Průmyslová výroba ceru

Průmyslová výroba ceru se provádí loužením rudného koncentráту směsí minerálních kyselin s následnou oxidací pomocí manganistanu draselného, nebo kyseliny chlorné. Cer se z roztoku vyloučí jako nerozpustný oxid ceričitý  $CeO_2$  nebo jako velmi špatně rozpustný jodičnan ceričitý  $Ce(I(IO_3)_4$ .

Po separaci ceru se k roztoku přidává zinek, nebo rtuť a dojde k redukcí přítomného europia z oxidačního stavu III na oxidační stav II. Po okyselení kyselinou sírovou se europium vysráží jako nerozpustný síran europnatý  $EuSO_4$ . Ostatní lanthanidy se poté oddělují kapalinovou extrakcí, frakční krystalizací, nebo pomocí iontoměničů. Kovový cer se vyrábí redukcí fluoridu ceritého, vápníkem, lanthanem, nebo tavnou elektrolýzou chloridu ceritého. (5)

### 3.3.2 Průmyslová výroba lanthanu

Výroba lanthanu se provádí loužením lanthanových rud směsí koncentrované kyseliny sírové a chlorovodíkové při teplotě 120 – 150°C. (4) Po ochlazení se vyloučí většina nečistot. Přídavkem kyseliny šťavelové se lanthanoidy vysrážejí jako nerozpustné šťavelany. Ty se kalcinací převedou na oxidy a po rozpuštění oxidů v kyselině dusičné se jednotlivé kovy separují kapalinovou extrakcí, frakční krystalizací, vakuovou destilací... Čistý kovový lanthan se vyrábí redukcí fluoridu lanthanitého vápníkem, nebo redukcí fluoridu lithiem v atmosféře argonu. Průběh redukce halogenidů lanthanu popisují rovnice:



### 3.4 Využití

Lanthanoidy mají mnoho průmyslových a vědeckých využití. Jejich sloučeniny se využívají jako katalyzátory při výrobě ropných a syntetických produktů. Také jsou používány například v různých lampách, laserech, k výrobě velmi silných permanentních magnetů, či zesílení obrazu rentgenového záření.

Přidavky lanthanoidu do různých slitin mají vliv na výsledné mechanické vlastnosti produktu. Například ocel nebo litina pak vykazují vyšší tvárnost, kujnost a mají vyšší mechanickou odolnost proti nárazu (6). Znalost v oblasti 4f prvků umožnila vznik nových materiálů, a to například vysoko teplotní supravodivé keramiky nebo mimořádně silných permanentních magnetů. V jaderné energetice nacházejí uplatnění především těžší lanthanoidy, které vykazují velmi vysoký účinný průřez pro záchyt neutronů a slouží jako součást slitin pro výrobu moderátorových tyčí pro regulaci provozu jaderných reaktorů. Medicína využívá sloučenin lanthanoidu například v lécích pro léčbu mořské nemoci, či thrombocy. (2)

#### 3.4.1 Využití ceru

Sloučeniny ceru, např. sulfid ceritý  $Ce_2S_3$ , slouží k obarvování skla, porcelánu, smaltů apolymerů na červenou nebo oranžovou barvu. Oxid ceritý  $Ce_2O_3$  je součástí filtrů plynových masek a používá se jako katalyzátor některých organických reakcí. Vysoce aktivní katalyzátory pro čištění výfukových plynů nebo do palivových článků se vyrábějí z oxidu ceričitého  $CeO_2$  kombinaci s niklem, cínem, platinou, nebo zlatem. (5) Šťavelan ceritý  $Ce_2(C_2O_4)_3$  je součástí léků proti nevolnosti v dopravních prostředcích a při chemoterapii se podává jako antiemetikum, léky potlačující pocit na zvracení a samotné zvracení (7).

#### 3.4.2 Využití lanthanu

Lanthan ve formě oxidu  $La_2O_3$  se používá jako přísada do speciálních druhů skel pro zlepšení jejich optických vlastností (dalekohledy pro noční vidění) a pro výrobu křišťálového skla, porcelánu a glazur. Ve



sklářství nahrazuje toxické sloučeniny olova, při současném zlepšení chemické odolnosti skla. Lanthanem legované wolframové elektrody se používají zejména při automatizovaném svařování. (4)

Nejvíce lanthanu se spotřebovává ve formě hydridu  $LaH_3$  na výrobu akumulátorů. Lanthan a jeho soli se používají jako katalyzátor krakovacích reakcí. Uhličitan lanthanitý  $La_2(CO_3)_3$  se používá jako součást léčiv pro snížení obsahu fosforečnanů při onemocnění ledvin. (7)

### 3.5 Mischmetal



Obrázek 3 – Mischmetal

Mischmetal je slitina lanthanoidů, jejíž složení je přibližně 50 % ceru, 25 % lanthanu, 10 % neodymu, malém množství praseodymu a dalších lanthanoidů. S vytvořením prvního mischmetalů z monazitu se začal průmysl lanthanoidů rozvíjet a připravil cestu pro extrakci a purifikaci lanthanoidů. Hlavní průmyslové využití mischmetalů je jako jiskrový zdroj pro zažehnutí ohně, například v zapalovačích, také ve speciálních filmových efektech. Výrobci oceli a neželezných kovů používají mischmetal k zlepšení slévatelnosti a mechanických vlastností slitin. (8)

Mischmetal je měkký a křehký. Protože lanthanoidy snadno oxidují a absorbují kyslík a vodík, je velmi složité vyrobit je ve formě velmi čistých výrobků, u kterých by se daly dobře testovat mechanické a elektrické vlastnosti. Tyto nečistoty vytvářejí strukturální poruchy, které mají negativní vliv na pevnost, vodivost... (8)

### 3.6 Cena lanthanoidů a drahých kovů na světovém trhu

Název	Značka	Cena v dolarech/kg
Lanthan	La	16
Cer	Ce	17
Praseodym	Pr	80
Neodym	Nd	82
Samarium	Sm	40
Europium	Eu	1700
Gadolilium	Gd	132
Dysprosium	Dy	700
Platina	Pt	48000
Zlato	Au	47500
Stříbro	Ag	750

Tabulka 2 – Přibližné ceny lanthanoidů na světovém trhu ve srovnání s drahými kovy platinou, zlatem a stříbrem ke dni 16. 5. 2013

Ceny jsou uvedeny pouze přibližné, mohou se měnit. Ceny jsou uvedeny pro kovy s minimálním obsahem 99 % daného kovu. Obchod s dalšími lanthanoidy jako erbium, thulium, ytterbium, či lutecium je monitorovaný kvůli jejich radioaktivitě. (9)

## 4 Čistota prvků

Čistota sloučenin je rozdělena do jakostních tříd dle jejich čistoty vycházející z normy ČSN 65 0102. Podle této normy se rozlišují stupně čistoty: čistý, pro analýzu, chemicky čistý, zvláště čistý.

## 4.1 Čisté

Značka *č.*, obsah základní látky je nejméně 98 % a fyzikální vlastnosti (bod tání, varu, hustota,...) se málo odchyľují od tabulkových hodnot. Látka by neměla obsahovat mechanické nečistoty a obsah jednotlivých nečistot je přibližně  $10^{-2}$  procenta.

## 4.2 Pro analýzu

Značka *p. a.*, obsah základní látky je mezi 99,0 % - 99,8 % a fyzikální vlastnosti odpovídají tabulkovým hodnotám. Látka neobsahuje mechanické nečistoty a obsah jednotlivých nečistot je do  $10^{-3}$  procenta.

## 4.3 Chemicky čisté

Značka *ch. č.*, obsah základní látky je vyšší než 99,8 % a obsah jednotlivých nečistot je do  $10^{-4}$  procenta.

## 4.4 Zvláště čisté

Značka *zv. č.*, obsah základní látky je vyšší než 99,9 % a obsah jednotlivých nečistot nepřevyšuje  $10^{-5}$  procenta, zvláště těch, které mohou ovlivnit předpokládaný způsob použití.

## 4.5 Parts per milion – ppm

Zkratka ppm, výraz pro jednu miliontinu, označuje, že na jeden milion atomů prvku obsahuje jeden atom nečistoty.

## 4.6 Parts per bilion – ppb

Zkratka ppb, výraz pro jednu miliardtinu.

Méně častěji se používá rozdělení ppt (parts per billion), či ppq (parts per quadrillion).

## 4.7 Čistota ušlechtilých kovů

Pro sjednocení ryzosti ušlechtilých kovů jsou vydány českým Puncovním úřadem značky označující jejich čistotu. Touto značkou musí

být označen každý stříbrný šperk s hmotností nad 3 g a zlatý s hmotností nad 0,5 g.

ZLATO						
ryzost	999/1000	986/1000	900/1000	750/1000	585/1000	
STŘÍBRO						
ryzost	999/1000	959/1000	925/1000	900/1000	835/1000	800/1000
PLATINA						
ryzost	999/1000	950/1000	900/1000	850/1000	800/1000	

Obrázek 4 – Puncovní značky (10)

Ryzost udávaná pod puncovními značkami udává podíl drahého kovu ve šperku v tisícinách. Tradičně se také udává v karátech, kde jeden karát udává podíl jedné čtyřadvacetiny hmotnosti ve slitině.

Ryzost v tisícinách	Ryzost v karátech
999/1000	24 karátů – ryzí zlato
900/1000	21,6 karátů – mincovní zlato
750/1000	18 karátů
585/1000	14 karátů
375/1000	9 karátů
333/1000	8 karátů

Tabulka 3 – Ryzost drahých kovů (10)

Zlato označené jako čtrnáctikarátové (14 karátů) má podle současných norem ryzost 585/1000. (10)

## 5 Elektrotransport v pevné fázi



Obrázek 5 – SSE aparatury v technické laboratoři KFKL na Karlově 5  
Obrázek 6 – Přiblížení vnitřku aparatury s uchyceným vzorkem

### 5.1 Elektrotransport v pevné fázi

Elektrotransport v pevné fázi (Solid State Electrotransport - SSE) je metoda vhodná pro čištění velmi reaktivních kovů. Aparatura k tomu používaná je na Obrázku 5 a Obrázku 6.

#### 5.1.1 Historický vývoj

Bylo experimentálně ověřeno, že při elektrolýze slitiny olova a cínu je výsledný produkt na jednom konci měkký a na druhém křehký. Roku 1930 byla prokázána existence obdobného procesu v pevných kovech. Rychlost procesu však byla významně menší. Po tomto objevu byly zahájeny četné studie, například železa, či substitučních atomů ve zlatě a stříbře. (11)

Moderní doba rozvoje metody SSE začala v polovině padesátých let 20. století, když Seith a Wever, za použití mnohem přesné měřicí techniky, stanovili absolutní migrační hodnoty v kovech. Experimenty Seitha

a Wevera dokázaly, že pohyb iontů kovu je primárně řízen pohybem nosičů náboje v elektrickém poli.

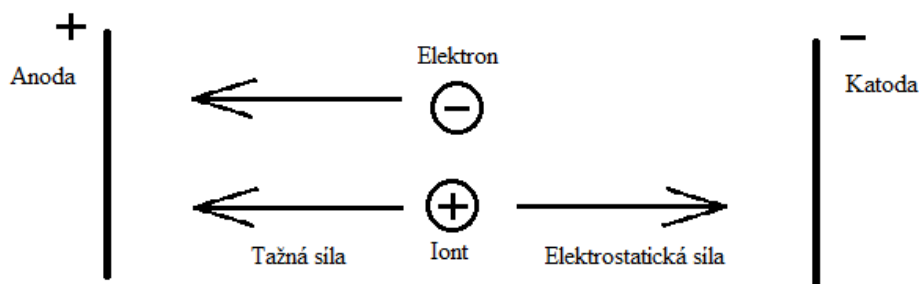
Od té doby zájem o SSE roste a bylo mu věnováno mnoho teoretické a experimentální pozornosti. Nedávné studie základních aspektů tohoto jevu vytvořily vztahy mezi transportem hmoty a elektronovým transportem.

Jedna aplikace elektrotransportu, o kterou současně roste zájem, je příprava čistých kovů a krystalů kovů vysoké čistoty. S vývojem vakuového zařízení se elektrotransport ukázal jako nejužitečnější nástroj při odstraňování nečistot z některých kovů, než lze získat chemickým čištěním.

(11)

### 5.1.2 Princip metody SSE

Při průchodu stejnosměrného proudu kovem, nosiče náboje = elektrony mají značnou hybnost, která může být převedena na kovové ionty.



Obrázek 7 – Síly působící na ionty během elektrotransportu

Za předpokladu, že ionty kovů jsou nabitý pozitivně, vnější elektrické pole  $E$  působí na ionty silou  $F = eEZ_i$ . Ale zároveň s ionty interagují elektrony a vzniká další síla  $F_{ei}$  působící proti elektrostatické. Výsledná velikost síly na iont je rozdílem těchto sil:

$$F_i = F - F_{ei} = eEZ_i - F_{ei}$$

Kde  $e$  je náboj elektronu a  $Z_i$  je aktuální mocenství iontu. Za předpokladu že  $F_{ei}$  je úměrná elektrickému poli, pak platí:

$$F_{ei} = \delta_{ei}E$$

Kde  $\delta_{ei}$  je součinitel odporu. Pak celkovou sílu lze vyjádřit jako:

$$F_i = eE \left( Z_i - \frac{\delta_{ei}}{e} \right) = eEZ_i^0$$

Kde  $Z_i^0$  je efektivní mocenství iontu. Na základě těchto vztahů mohou nastat dva případy:

- a)  $Z_i > \frac{\delta_{ei}}{e}$ , elektrostatická síla je větší a výsledná síla je orientována směrem ke katodě.
- b)  $Z_i < \frac{\delta_{ei}}{e}$ , elektrostatická síla je menší a výsledná síla je orientována směrem k anodě.

Ionty budou migrovat rychlostí  $v_i = F_i B_i$ , kde  $B_i$  je absolutní pohyblivost. Einstein dokázal, že teplota  $T$  u pohyblivosti je závislá na difuzním koeficientu  $D_i$ , tedy:

$$B_i = \frac{D_i}{kT}$$

Kde  $k$  je Boltzmannova konstanta a její velikost je  $k_B = 1,380662 \cdot 10^{-23} JK^{-1}$ . (11)

### 5.1.3 Limity SSE

#### 5.1.3.1 Přiblížení se ke stacionárnímu stavu

Třemi základními parametry pro transport nečistot při elektrotransportu jsou mobilita  $U$ , efektivní mocenství iontu  $z$  a difuzní koeficient  $D$ . Mobilita  $U$  je definována jako rychlost iontu  $v_i$  za jednotku elektrického pole  $E$ . Tato rychlost spolu se směrem elektrotransportu určuje rovnováhu sil působící na iont.

Pro běžné nečistoty je  $Z_i^0$  záporné, tedy se pohybují k anodě. Nečistoty nemigrují až k anodě, ale dostávají se do stacionárního stavu. Koncentraci nečistot ve vzorku lze tedy vyjádřit dle rovnice:

$$C_{x,t=\infty} = C_0 \frac{U}{D} El \exp\left(-\frac{U}{D} Ex\right)$$

Kde  $C_0$  je počáteční koncentrace nečistot,  $U$  je mobilita,  $D$  difuzní koeficient,  $E$  velikost elektrického pole,  $l$  je délka vzorku,  $x$  je místo podél vzorku, kde zkoumáme koncentraci nečistot.

Tedy z rovnice plyne, že účinnost procesu roste s délkou vzorku, vysokou počáteční čistotou a vysokou mobilitou. Proces je také narušen vysokou úrovní difuze. Stacionární stav nastává tehdy, když se vyrovná rychlost migrace částic a rychlost difuze.

### 5.1.3.2 Elektrické pole

Teplota při procesu závisí na hodnotách  $U$ ,  $D$  a  $E$ . Největší stupeň čištění nastává, když je poměr  $U/D$  maximální, ten ovšem není tak silně závislý na teplotě jako  $E$ . Užitečné zlepšení distribuce nečistot s rostoucí teplotou je jako důsledek zvyšování  $E$ , což je důsledkem zvyšování proudu procházejícím vzorkem za zvyšování teploty. (11)

### 5.1.3.3 Tok konci vzorku

V praxi je obtížné získat elektrické kontakty, které vedou elektrický proud, ale zároveň nedochází k výměně iontů mezi kontaktem a vzorkem jako důsledek difuze nebo elektrotransportu. Jedna z možností je použití masivních, tepelně dobře vodivých, vodou chlazených elektrod – kontaktů, kde konce vzorku jsou o několik set stupňů chladnější než centrální část vzorku a nedochází ke kontaminaci. (11)

### 5.1.3.4 Kontaminace prostředím

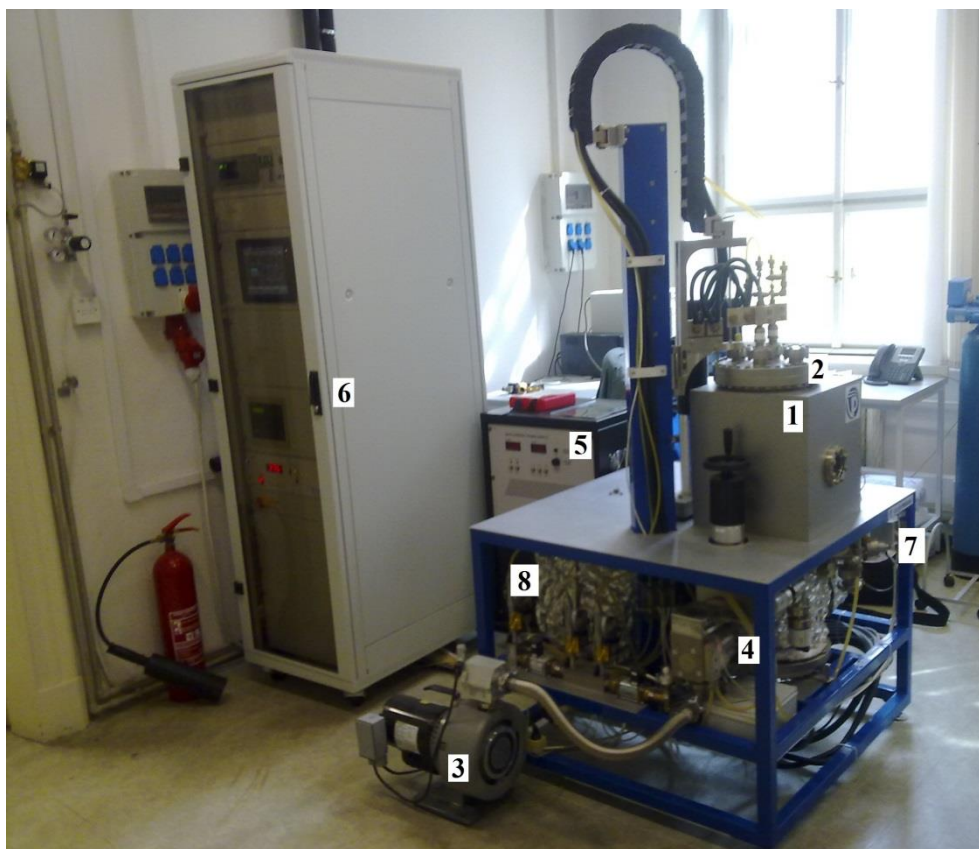
Možná kontaminace vzorku během zpracování okolní atmosférou je jedním z nejdůležitějších parametrů, které určují výkonnost SSE procesu. Je dokázáno, že při tlaku menším než  $10^{-5}$  Pa může dojít k významnému omezení rychlosti čištění. Využitím ultravysokého vakua je tento problém úspěšně překonáván. (11)



### 5.1.3.5 Typy nečistot

Efektivní čištění kovů pomocí SSE procesu závisí na typu nečistot a jejich mobilitě. K dosažení vysoké čistoty produktu by měl vzorek ze začátku obsahovat co nejnižší možnou koncentraci substitučních látek s co nejvyšší mobilitou. (11) v kritickém případě může být mobilita nečistot v daném prostředí matrice takřka nulová a proces SSE má prakticky nulovou účinnost.

### 5.1.4 Složení SSE aparatury



Obrázek 8 – SSE aparatura

1 – vakuová komora; 2 – odnímatelný kryt komory; 3 – rotační vývěva; 4 – turbomolekulární pumpa; 5 – zdroj proudu; 6 – řídicí jednotka; 7 – hmotnostní spektrometr a titanová sublimační pumpa; 8 – iontová pumpa

### 5.1.5 Pracovní postup při procesu čištění

Před vyjmutím vzorku z ochranného prostředí (glove box) je vhodné mít otevřenou komoru a připravené kontakty, aby nedocházelo k nežádoucí kontaminaci prostředím čištěného vzorku.

Při upevňování vzorku do elektrod je důležité, aby se v místě uchycení obalily konce vzorku tantalovou fólií, pro minimalizaci toku iontů mezi materiálem elektrody (mědí) a vzorkem.

Při zapojování vzorku do obvodu na spodní stranu odnímatelného krytu vakuové komory (Obrázek 6) je třeba ověřit, zda nedochází k pnutí, či torzi na vzorku. Při procesu čištění se vzorek zahřívá až téměř k bodu tání a zvyšovala by se pravděpodobnost přetrhnutí vzorku.

Po uzavření komory je třeba aparaturu vyčerpát, postupně spouštíme rotační vývěvu, turbomolekulární pumpu, iontovou pumpu a titanovou sublimační pumpu. Tento proces čerpání trvá asi týden a dosahuje se vakua až  $10^{-12}$  mbar.

Toto hluboké vakuum umožňuje nakalibrovat hmotnostní spektrometr a nastavit jeho nulovou hodnotu. Poté začneme pozvolna zvyšovat proud a můžeme na hmotnostním spektrometru sledovat, jaké plyny se uvolňují ze vzorku. Zároveň sledujeme i hodnoty proudu a napětí.

Samotný proces čištění trvá 3 – 6 týdnů, poté se vzorek vyjme a dle potřeby použije, nebo uchová pro pozdější použití pod inertním plynem.

## 5.2 Vakuová technika

Jak jsem již uvedl v kapitole 5.1.3.4, pro zefektivnění a zrychlení je vakuová technika velice důležitá při procesu SSE. Udržuje totiž prostředí procesu velice čisté a nedochází k žádné kontaminaci prostředím.

### 5.2.1 Jednotky tlaku

Při měření jednotek tlaku se používá řada jednotek mimo SI systém. Je názorné uvést některé nepoužívanější jednotky a jejich převod na Pa, které jsou součástí SI systému.

Jednotka	Zkratka	Hodnota převodu
Pascal	Pa	1 Pa = 1 Pa
Bar	bar	1 bar = $1 \cdot 10^5$ Pa
Fyzikální atmosféra	atm	1 atm = 101 325 Pa
Barye	ba	1 ba = 0,1 Pa
Konvenční milimetr rtuťového sloupce	mm Hg	1 mm Hg = 133,322 Pa
Konvenční milimetr vodního sloupce	mm H <sub>2</sub> O	1 mm H <sub>2</sub> O = 9,806 65 Pa
Pieza	pz	1 pz = 1000 Pa
Torr	Torr	1 torr = 133,322 Pa

Tabulka 4 – Jednotky tlaku a jejich vzájemné převody

### 5.2.2 Rotační vývěva

Na rozdíl od pístového kompresoru, který má mnoho pohyblivých částí, scroll kompresor má jednu spirálu (scroll) obíhající po dráze, definované dalším nepohyblivým scrollem. Ten je upevněn k tělu kompresoru, pohyblivý je spojen s klikovou hřídelí a obíhá po dráze, avšak nerotuje. Oběžný pohyb vytváří řadu plynových kapes, které se přemísťují mezi oběma scrolly. Na vstupu dochází k nasávání plynu, který se pohybem přesouvá doprostřed spirál, kde pak dochází k jeho výstupu. Vzhledem k tomu, že plynové kapsy se při přemísťování dovnitř zmenšují, teplota i tlak se zvyšuje.



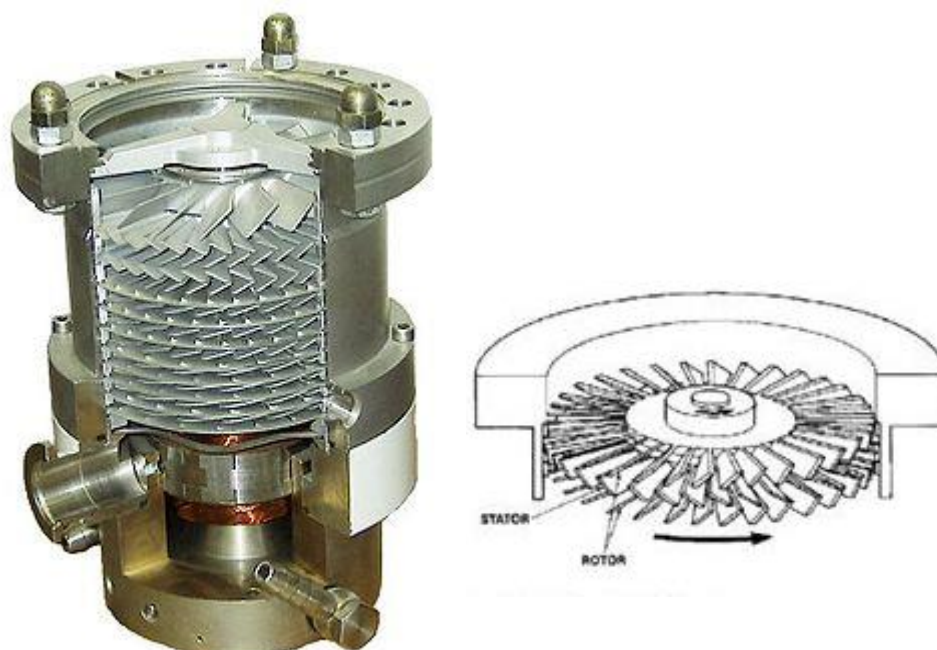
Obrázek 9 – Scroll pumpa

Slouží k primárnímu evakuování aparatury. Pumpy tohoto typu jsou používány pro předčerpání aparatur – mají vysokou čerpací rychlost, dosažené vakuum je však pouze do hodnot  $10^{-2}$  mbar. (12)

### 5.2.3 Turbomolekulární vývěva

K dosažení vyšších řádů vakua až k limitu  $10^{-9}$  mbar se používají turbomolekulární pumpy. Principem jejich činnosti je rotace lopatek turbíny, s rychlostí až 1500 ot/sec. Rotující turbína mechanicky odrazí atomy a molekuly plynu, kdy limitní hodnota dosaženého vakua je dána časovou prodlevou mezi dvěma pohybujícími se lopatkami. Turbomolekulární pumpy jsou složitá zařízení ohledně dokonalého vyvážení rotoru. Jsou velmi drahé. Turbomolekulární vývěva nemůže pracovat při atmosférickém tlaku, protože by se lopatky rotoru silným třením přehřály, a tím zničily. Proto se zařazuje sériově před rotační vývěvu, která aparaturu

předčerpá na již zmíněné vakuum  $10^{-2}$  a turbína tudíž nepracuje vůči atmosférickému tlaku. (12)



Obrázek 10 – Průřez turbomolekulární vývěvou (13)

#### 5.2.4 Iontová sorpční pumpa

Je schopna vyčerpat uzavřený prostor až do hodnot vakua  $10^{-11} Pa$ . Ionizuje zbytkový plyn, který v aparatuře zůstal po vyčerpání turbomolekulární pumpou, a akceleruje ho vysokým elektrickým potenciálem 3 – 8 kV. To umožňuje tyto urychlené ionty zachytit na elektrodu.

#### 5.2.5 Titanová sublimační pumpa

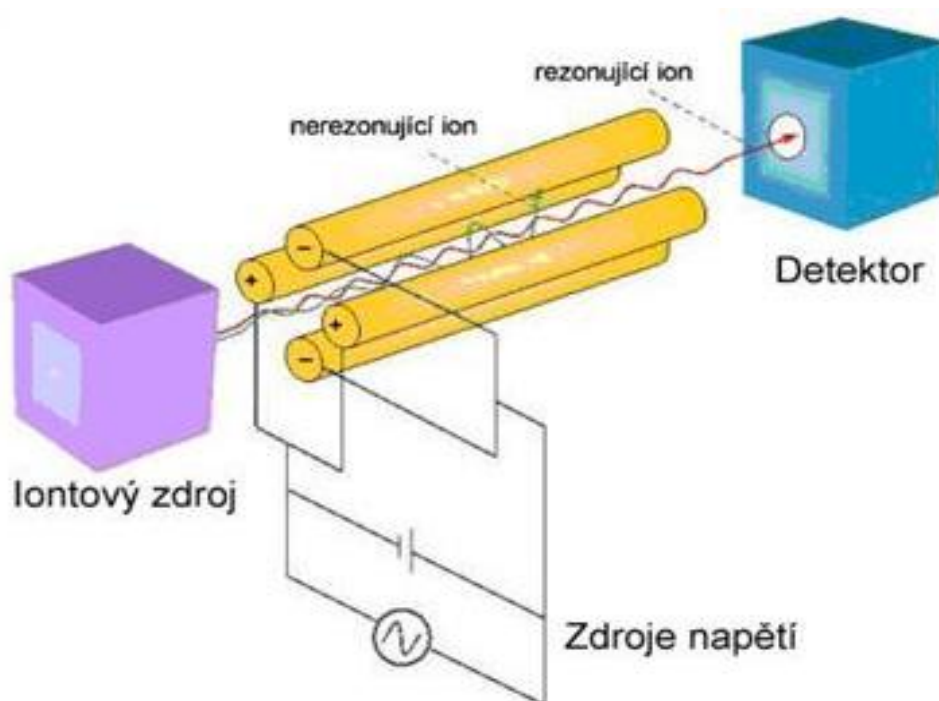
Pomocí titanové sublimační pumpy lze dosáhnout vakua až  $10^{-14} Pa$  a používá se na získání ultravysokého vakua. Základem je vlákno z čistého titanu, kterým prochází proud a titan sublimuje. Sublimovaný titan reaguje se zbytky plynů za vzniku oxidů titanu. Plyn tudíž zůstává stále v komoře, ale ve formě tenkého filmu oxidu titanu na komoře pumpy.

## 5.3 Hmotnostní spektrometrie

Zkratka MS (z angličtiny mass spektrometry), je fyzikální metoda určování hmotnosti atomů a molekul po jejich převedení na ionty.

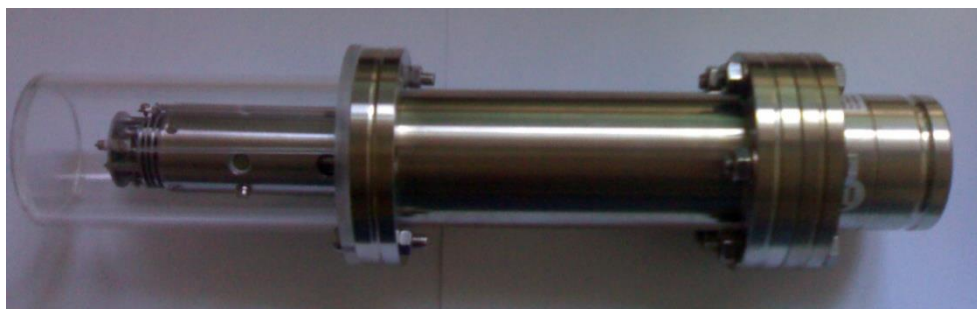
### 5.3.1 Popis aparatury

Aparatura se skládá z iontového zdroje, hmotnostního analyzátoru, detektoru a počítačové jednotky, jak je naznačeno na Obrázku 11.



Obrázek 11 – Schéma aparatury hmotnostního spektrometru

#### 5.3.1.1 Kvadrupólový analyzátor



Obrázek 12 – Kvadrupólový analyzátor

Srdcem celého zařízení je kvadrupólový analyzátor. Jedná se o čtyři kovové tyče hyperbolického nebo kruhového průřezu připojené ke zdroji střídavého napětí. Letící ionty ze zdroje se dostanou do střídavého elektrického pole a začnou oscilovat. Volením vhodného poměru stejnosměrné a střídavé složky napětí a jejich určité hodnotě těchto napětí projdou analyzátozem pouze ionty o určitém poměru  $m/z$ . Změnou vkládaných napětí lze postupně skenovat celý hmotnostní rozsah  $m/z$ .

### 5.3.1.2 Detektor, počítačová jednotka

Ion prošlý kvadrupólem dopadá na detektor, ze kterého se signál softwarově zpracovává v počítačové jednotce. Z analýzy dat je následně možné zjistit, které plyny jsou v komoře přítomny a také jejich vzájemný poměr.

Cele spektrum od hodnoty 1 do 80 se načítá v intervalu 10 – 15 minut v průběhu celého procesu.

### 5.3.2 Kalibrace spektrometru

Kalibrace se provádí při nejhlubším vakuu. Tím se malé množství částic v komoře bude považovat za nulové a přístroj měří už jen přírůstky atomů a molekul ve vakuu.

## 6 Analýza čistoty kovů

### 6.1 Poměr zbytkových odporů

Poměr zbytkových odporů, ve zkratce RRR z anglického residual resistivity ratio, je definován jako poměr odporů při pokojové teplotě (obvykle 300 K) a teplotě 0 K. Bohužel nelze dle zákona termodynamiky konečným počtem kroků dosáhnout absolutní nuly. V praxi se používá odpor při teplotě kolem 1 K. Tedy zapsáno rovnicí:

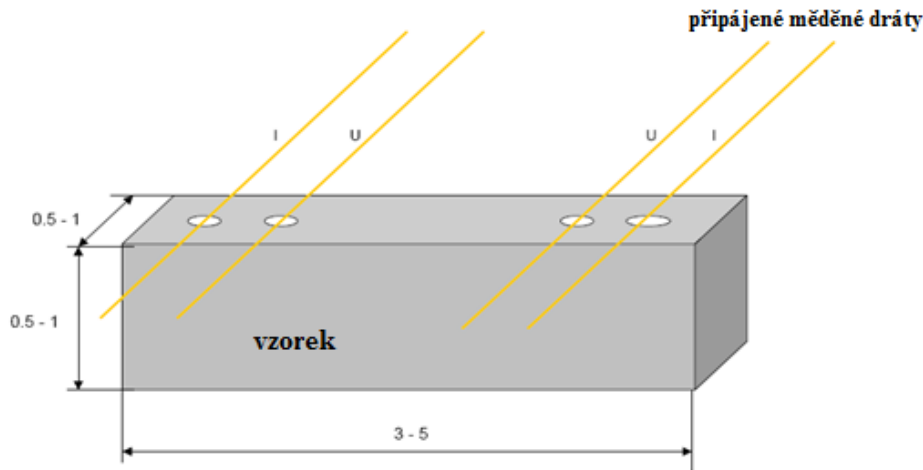
$$RRR = \frac{\zeta_{T=300K}}{\zeta_{T=1K}}$$

Hodnota RRR je nepřímou konstantou vypovídající o čistotě kovů. Princip stanovení spočívá na Mattheissenově pravidlu původu elektrického odporu. Dle Mattheissenova pravidla je celkový elektrický odpor složen z několika příspěvků – rozptyl vodivostních elektronů na kmitech mříže, magnetický rozptyl a rozptyl na nečistotách. První dva jsou teplotně závislé a jejich hodnota klesá s klesající teplotou. Takto by teoreticky při teplotě 0 K byl odpor nulový. Nulového odporu však není nikdy dosaženo právě díky poslednímu příspěvku, který je teplotně nezávislý. Z toho plyne, že čím menší množství nečistot v materiálu máme, tím nižší hodnotu zbytkové odporu po rozptylu na nečistotách měříme. Hodnota při pokojové teplotě je však pro čistý i nečištěný vzorek podobná, protože dominantně k celkovému odporu v tomto oboru teplot má odpor od kmitů mříže. (14)

### **6.1.1 Čtyřbodové zapojení, měření přímou metodou**

Při čtyřbodovém zapojení musí být vzorek opatřen čtyřmi kontakty. Vnější kontakty nazývané proudové, se připojí sériově do obvodu se zdrojem napětí. Mezi vnitřními kontakty měříme napětí. Schematicky je čtyřbodové zapojení vzorku zakresleno na Obrázku 13. V tomto uspořádání změříme odpor mezi napěťovými kontakty. Odpor přívodů k proudovým kontaktům ani jejich přechodový odpor se neuplatní. Pokud je odpor voltmetru podstatně větší než odpor vzorku, teče voltmetrem zanedbatelný proud vůči proudu vzorkem a odpory přívodů k voltmetru a napěťových kontaktů se neuplatní.





Obrázek 13 – Čtyřbodové zapojení

## 6.2 Problém měření odporů lanthanoidů

Lanthanoidy jsou reaktivní se vzduchem, což nám ztěžuje připájení drátů na čtyřbodové měření odporu. Když mezi kovem a drátkem je zoxidovaný kov, vzniká měnící se přechodový odpor. Díky tomuto jevu je složité v normální atmosféře nakontaktovat vzorek kovu. Z toho důvodu se využívají manipulátory, které umístíme do inertní atmosféry (argonu) v glove boxu.

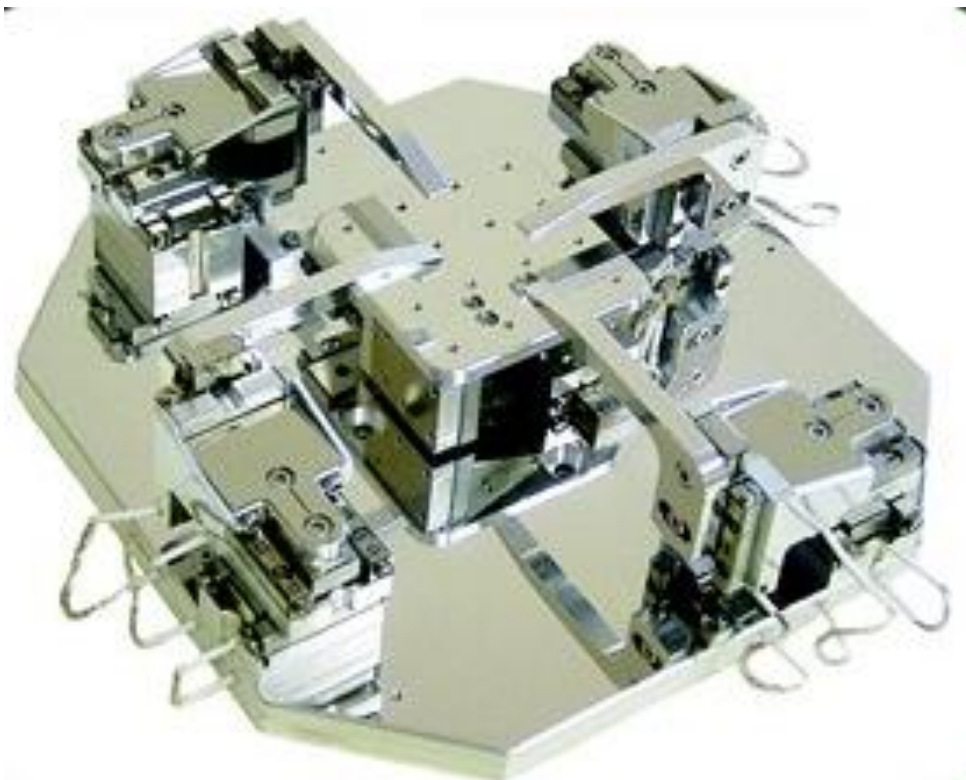
### 6.2.1 Glove box

Glove box je vzduchotěsný kontejner navržený tak, aby uvnitř bylo možné skladovat a manipulovat s objekty, které vyžadují ochrannou atmosféru. Z boku jsou připevněny dvě přechodové komory, pomocí kterých lze vkládat a odebírat objekty. Zepředu jsou upevněny rukavice, pomocí kterých lze manipulovat s objekty uloženými uvnitř. Při své práci jsem používal glove box Jacomex, který je na Obrázku 14.



Obrázek 14 – Glove box Jacomex

## 6.3 Manipulátory



Obrázek 15 – 3D manipulátory s polohovacím stolcem (15)

Tento manipulátor se skládá ze čtyř 3D manipulátorů a polohovacího stolku na vzorky. Jednotlivými částmi se dá pohybovat až v rozlišení 1  $\mu\text{m}$ . To umožňují piezoelektrické motory na principu stick-slip. (15)

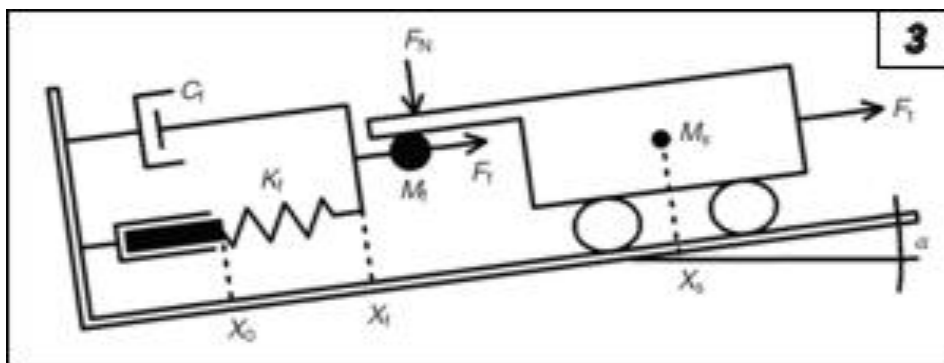
### 6.3.1 Základní fyzikální princip

Základní princip pohonu piezoelektrických motorů je znám od 19. století. Bratři Curieovi zjistili, že přivedením elektrického napětí na některé krystaly má za následek jejich deformaci. Taková deformace typicky činí 0,1 % celkového rozměru materiálu. To je pro praktické použití velmi málo. Proto v praxi je třeba deformaci piezoelektrického materiálu elektricky zesílit, nebo výsledný požadovaný pohyb složit z několika kroků poskytnutých piezoelektrickým materiálem. (16)

### 6.3.2 Piezoelektrické motory na principu stick-slip

Piezoelektrické motory na typu stick-slip (v překladu přilnout-proklouznout) pracují na originálním principu, který jako jeden z mála pohonů využívá tření jako hlavní žádaný jev. (16)

S lineárně rostoucím napětím přiloženým na piezoelektrický materiál se deformuje a volně položený jezdec se pohybuje. Napětí pomalu roste až do několika set voltů, načež velmi rychle poklesne, a jezdec se nestihne díky tření vrátit do své původní polohy a zůstává ve své nové pozici. Opakováním tohoto cyklu lze dosáhnout vychýlení téměř libovolného rozsahu, kde délka jednoho kroku může být v rozmezí 10 nm až 1mm.



Obrázek 16 - Model pro matematický popis dynamiky systému stick-slip

## 7 Experimentální část

### 7.1 Příprava materiálu pro čištění SSE metodou

Lanthanoidy se chemicky předčišťují a dodávají v malých ingotech uchovávaných v oleji. Ten je třeba odstranit rozpuštěním v acetonu před dalším zpracováním v monoarcu.

Očištěné ingoty se narovnají v monoarcu na misku do formy, která se vzduchotěsně uzavře a vyčerpá se na přibližně  $10^{-6}$  Pa. Poté se napustí argon a pomocí obloukového sváření v argonové ochranné atmosféře vyrobí vzorek rozměrů válce o poloměru 8 mm a délce 8 – 12 cm.

Tímto způsobem jsem připravil vzorky praseodymu a ceru, které jsem následně podrobil SSE procesu.

## 7.2 SSE proces

Po uchycení vzorku do SSE aparatury (Obrázek 6) se vzorek spustí do vakuové komory a uzavře se. Vakuová technika se spouští v následujícím pořadí: rotační vývěva, turbomolekulární pumpa s vypékáním komory, iontová pumpa a titanová sublimační pumpa.

Po dosažení hlubokého vakua, přibližně řádu  $10^{-12}$  Pa, spustíme kalibraci hmotnostního spektrometru, zapneme chlazení komory a zdroj proudu. Postupně proud zvyšujeme (Tabulka 5). Ze vzorku se začnou uvolňovat plyny, které mají za následek zhoršení vakua.

datum	čas	Proud procházející vzorkem U [mV]	Napětí na zdroji I [A]	vakuum [Pa]	QMS cyklus	výkon [W]
13.8.2012	11:00	57,7	20	$3,6 \cdot 10^{-10}$	x	1,154
14.8.2012	9:31	56,6	20	$3,6 \cdot 10^{-10}$	x	1,132
14.8.2012	14:43	111,4	40	$3,6 \cdot 10^{-10}$	x	4,456
15.8.2012	8:00	113,6	41	$3,6 \cdot 10^{-10}$	66	4,6576
15.8.2012	8:15	169,4	60	$3,6 \cdot 10^{-10}$	67	10,164
15.8.2012	9:34	170	59	$1,1 \cdot 10^{-9}$	77	10,03
15.8.2012	12:29	168	59	$7,1 \cdot 10^{-10}$	84	9,912
15.8.2012	14:12	169	59	$6,4 \cdot 10^{-10}$	x	9,971
16.8.2012	9:07	170	59	$5,3 \cdot 10^{-10}$	76	10,03
16.8.2012	9:08	236	80	$2,10 \cdot 10^{-9}$	76	18,88
16.8.2012	10:00	239,4	80	$2,10 \cdot 10^{-9}$	79	19,152

16.8.2012	12:42	240	81	$1,10 \cdot 10^{-9}$	90	19,44
16.8.2012	13:15	307,5	101	$1,80 \cdot 10^{-8}$	92	31,0575
16.8.2012	13:38	309,7	101	$6,10 \cdot 10^{-9}$	94	31,2797
20.8.2012	9:01	390	125	$6,30 \cdot 10^{-9}$	459	48,75
20.8.2012	13:01	377	125	$3,70 \cdot 10^{-9}$	1	47,125
21.8.2012	9:18	373	125	$3,10 \cdot 10^{-9}$	82	46,625
21.8.2012	9:22	452	150	$1,00 \cdot 10^{-8}$	82	67,8
21.8.2012	9:38	462	149	$2,20 \cdot 10^{-8}$	83	68,838
21.8.2012	11:19	455	150	$1,90 \cdot 10^{-8}$	90	68,25
21.8.2012	15:52	455	150	$1,80 \cdot 10^{-8}$	108	68,25
22.8.2012	10:10	543	175	$6,70 \cdot 10^{-8}$	182	95,025
22.8.2012	10:33	538	175	$7,20 \cdot 10^{-8}$	183	94,15
22.8.2012	12:48	528	175	$5,50 \cdot 10^{-8}$	192	92,4
22.8.2012	15:00	606	200	$2,00 \cdot 10^{-7}$	200	121,2
23.8.2012	12:00	554	189	$1,80 \cdot 10^{-9}$	284	104,706

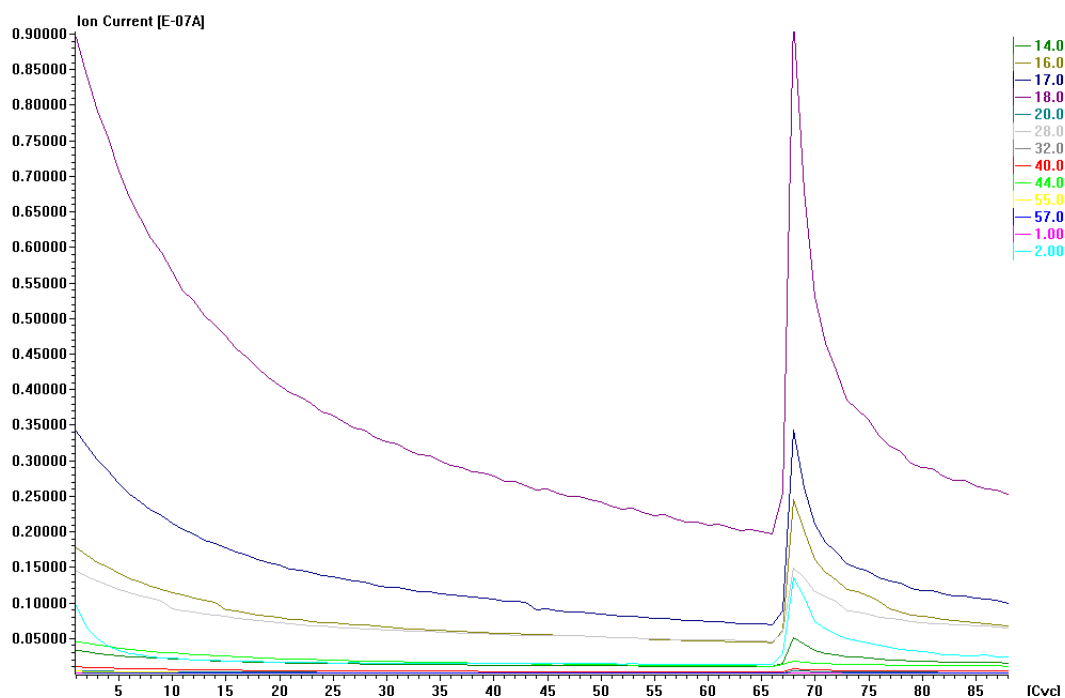
Tabulka 5 – Data naměřená při SSE procesu pro cer

Z tabulky lze vyčíst, že při každém zvýšení proudu se zhoršilo vakuum, tedy došlo k uvolňování plynů. Pro analýzu zbytkových plynů ve vakuové komoře jsme použili kvadrupólový analyzátor a pomocí softwaru jsme přečetli data.

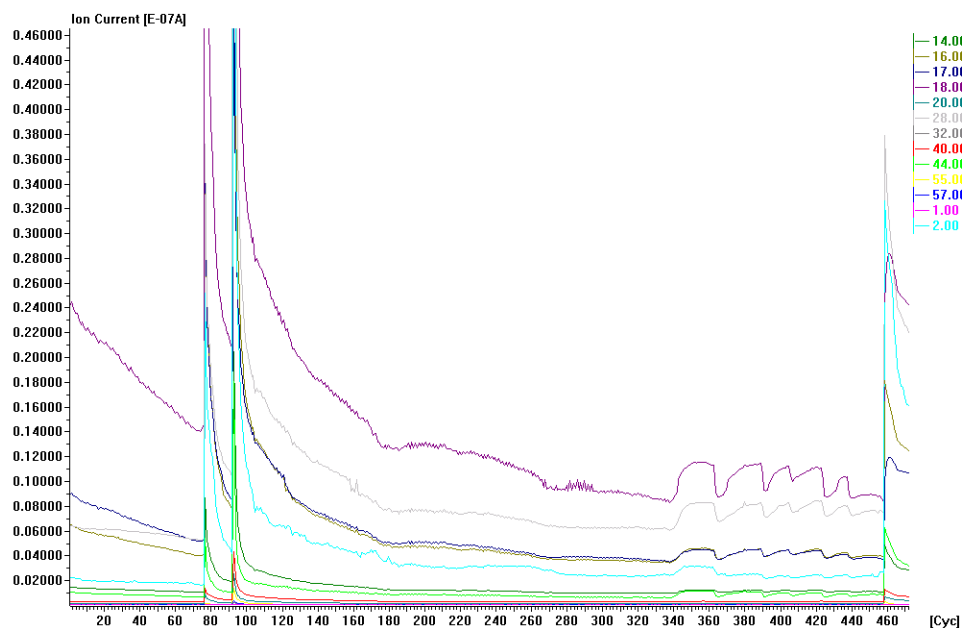
V Tabulce 6 je vysvětlena legenda v grafech, která se nachází v pravém horním rohu a je důležitá pro analyzování typu nečistot uvolňujících se ze vzorku.

Barva křivky	Hodnota dle spektrometru	Přiřazený prvek
Fialová	1	H
Tyrkysová	2	H <sub>2</sub>
Tmavě zelená	14	N
Zelená	16	Metan
Modrá	17	Amoniak
Fialová	18	H <sub>2</sub> O
Tmavě tyrkysová	20	Ne
Světle šedá	28	CO
Tmavě šedá	32	O <sub>2</sub>
Červená	40	Ar
Světle zelená	44	CO <sub>2</sub>
Žlutá	55	Oleje z vakuové aparatury
Světle modrá	57	

Tabulka 6 – Vysvětlení legendy k Obrázkům 17, 18



Obrázek 17 – Data z hmotnostního spektrometru pro cer, první část



Obrázek 18 – Data z hmotnostního spektrometru pro cer, druhá část

Při porovnání tabulky a grafu ze spektrometru je vidět, že v první řadě se uvolňovala voda, kyslík a další těžší plyny. Ale od určité hodnoty proudu, přibližně 307 mV, se začal rapidně uvolňovat vodík z molekulární mřížky.

Vysoké nárůsty uvolňovaného plynu jsou dány skokovým zvyšováním napětí. Po 470 QMS cyklu už data nejsou tolik vědecky zajímavá, proud již nelze zvyšovat kvůli vysoké teplotě vzorku, která byla těsně pod bodem tání. Hodnoty ze spektrometru se poté pohybovaly ve stejném klesajícím poměru.

Data získaná pro cer i praseodym byla podobná, proto zde uvádím pouze data ze spektrometrie atmosféry při čištění ceru.

### 7.3 Stanovení čistoty vzorků

Změřil jsem pomocí metody RRR čistotu ceru a praseodymu před a po čištění, výsledky jsou uvedeny v Tabulce 7.



Název prvku		Hodnota RRR
Cér	Před SSE procesem	3
	Po SSE procesu	20
Praseodym	Před SSE procesem	2
	Po SSE procesu	10

Tabulka 7 – Výsledky měření

Při připravování vzorku na měření RRR metodou se objevilo několik problémů, které ovlivnily výsledky měření. Při řezání na drátové pile byl vzorek dlouhou dobu na vzduchu, a tedy docházelo k reakci s okolím.

Jelikož ještě nebylo možné používat manipulátory v glove boxu, nastal problém při pájení kontaktů. Musely se připájet na vzduchu, tedy se rapidně zvýšila pravděpodobnost špatného připájení kontaktů. Takže bylo potřeba jeden vzorek znovu očistit, přepájet kontakty a opět změřit hodnotu RRR. Také cer i praseodym po očištění smirkovým papírem rychle oxidoval a docházelo k nárůstu povrchového napětí.

## 8 Závěr

Během psaní této práce jsem se seznámil s vlastnostmi lanthanoidů, způsobu jejich skladování a čištění. Naučil jsem se obsluhovat SSE aparaturu a další potřebné přístroje jako monoarc a glovebox.

Také jsem experimentálně ověřil účinnost SSE aparatury metodou měřením zbytkového odporu, kdy RRR vyšlo pro cer 20 a pro praseodym 10.

Tedy SSE proces je účinný proces pro čištění lanthanoidů na nejvyšší možnou úroveň.

## 9 Bibliografie

1. **Lanthanoids.** Radiochemistry Society. [Online] 23. 12. 2012.  
<http://www.radiochemistry.org/>.
2. **Singh, G.** *Chemistry of lanthanoides and actinides.* Discovery Publishing House, 2007.
3. **JURSÍK, F.** *Anorganická chemie kovů.* Praha : Vysoká škola chemicko-technologická, 2002.
4. **BARTHELMY, D.** *Mineral Species containing Lanthanum.* 2009.
5. **BARTHELMY, D.** *Mineral Species containing Cerium.* 2010.
6. **Binzli, J. - C.** *Supramolecular chemistry and spectrochemistry.* Lausanne : SFIT, 2003.
7. **MARTÍNKOVÁ, J., MIČUDA, S. a ČERMÁKOVÁ, J.** *Vybrané kapitoly z klinické farmakologie pro bakalářské studium : Terapie peptického vředu, zvracení, zácpy a průjmu [online].* 2011.
8. **Gupta, C. K. a Krishnamurthy, N.** *Extractive metalurgy of rare earths.* místo neznámé : CRC Press, 2005.
9. <http://www.metal-pages.com/metalprices/> . [Online] [Citace: 16. 5. 2013.]
10. [www.puncovniurad.cz](http://www.puncovniurad.cz). [Online] [Citace: 4. 5. 2013.]
11. **Jordan, R. G.** *Electrotransport in solid metal systems.* ContemporaryPhysics, 1974.
12. **Boušek, J.** *Vakuová technika.* Brno : VUT v Brně, 2005.
13. [Online] Pfeifer. [Citace: 11. 6. 2013.] [www.pfeifer.de](http://www.pfeifer.de).
14. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* 5. 2001, stránky 23 - 29.
15. <http://www.smaract.de/>. [Online] [Citace: 4. 5. 2013.]
16. **Hurák, Z., Holub, O. a Špillar, M.** Řízení piezoelektrických motorů pro mikropolohování. *Automa.* 4. 2007.
17. **Fort, D.** *The purification and crystal growth of rare metals using solid state electrotransport.* Birmingham. 1986.
18. **Walters, A. a Lusty, P. et al.** *Rare earth elements.* Keyworth, Nottingham: British geological survey : British geological survey, 2011.

## 10 Seznam obrázků

Obrázek 1 – Rudy lanthanoidů, vlevo monazit, vpravo samarskit .....	6
Obrázek 2 – Závislost atomového poloměru prvků na protonovém čísle (3)	7
Obrázek 3 – Mischmetal .....	11
Obrázek 4 – Puncovní značky (10) .....	14
Obrázek 5 – SSE aparatury v technické laboratoři KFKL na Karlově 5 .....	15
Obrázek 6 – Přiblížení vnitřku aparatury s uchyceným vzorkem .....	15
Obrázek 7 – Síly působící na ionty během elektrotransportu .....	16
Obrázek 8 – SSE aparatura .....	19
Obrázek 9 – Scroll pumpa.....	22
Obrázek 10 – Průřez turbomolekulární vývěvou (13).....	23
Obrázek 11 – Schéma aparatury hmotnostního spektrometru .....	24
Obrázek 12 – Kvadrupólový analyzátor .....	24
Obrázek 13 – Čtyřbodové zapojení.....	27
Obrázek 14 – Glove box Jacomex .....	28
Obrázek 15 – 3D manipulátory s polohovacím stolkem (15) .....	29
Obrázek 16 - Model pro matematický popis dynamiky systému stick-slip.	30
Obrázek 17 – Data z hmotnostního spektrometru pro cer, první část.....	33
Obrázek 18 – Data z hmotnostního spektrometru pro cer, druhá část .....	34

## 11 Seznam tabulek

Tabulka 1 – Lanthanoidy a jejich základní vlastnosti (3) .....	8
Tabulka 2 – Přibližné ceny lanthanoidů na světovém trhu ve srovnání s drahými kovy platinou, zlatem a stříbrem ke dni 16. 5. 2013 .....	12
Tabulka 3 – Ryzost drahých kovů (10) .....	14
Tabulka 4 – Jednotky tlaku a jejich vzájemné převody .....	21
Tabulka 5 – Data naměřená při SSE procesu pro cer .....	32
Tabulka 6 – Vysvětlení legendy k Obrázkům 17, 18.....	33
Tabulka 7 – Výsledky měření .....	35