

UNIVERZITA PARDUBICE

Fakulta chemicko - technologická

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2022

Lukáš Sedláček

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko - technologická

Povrchové napětí v taveninách chalkogenidových sklotvorných materiálů  
Bakalářská práce

2022

Lukáš Sedláček

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická  
Akademický rok: 2021/2022

# ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Lukáš Sedláček**  
Osobní číslo: **C19088**  
Studijní program: **B2802 Chemie a technická chemie**  
Studijní obor: **Chemie a technická chemie**  
Téma práce: **Povrchové napětí v taveninách chalcogenidových sklotvorných materiálů**  
Téma práce anglicky: **Surface tension in chalcogenide glass-forming melts**  
Zadávací katedra: **Katedra fyzikální chemie**

## Zásady pro vypracování

1. Proveďte literární rešerši týkající se zadaného tématu.
2. Změřte povrchové napětí v taveninách systému Se-Te při různých teplotách.
3. Naměřená data analyzujte a srovnajte s dostupnou literaturou.
4. Získané výsledky předložte ve formě bakalářské práce.

Rozsah pracovní zprávy:  
Rozsah grafických prací:  
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Jaroslav Barták, Ph.D.**  
Katedra fyzikální chemie

Datum zadání bakalářské práce: **28. února 2022**  
Termín odevzdání bakalářské práce: **1. července 2022**

Prohlašuji:

Práci s názvem Povrchové napětí v taveninách chalkogenidových sklotvorných materiálů 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 01. 07. 2022

Lukáš Sedláček

## **PODĚKOVÁNÍ**

Rád bych tímto poděkoval mému vedoucímu panu Ing. Jaroslavu Bartákovi, Ph.D. za pomoc, připomínky a především trpělivost při vypracování a sepisování této bakalářské práce a posunutí mých obzorů znovu o něco dál. Rovněž bych rád poděkoval své rodině za jejich podporu, bez které bych tuto bakalářskou práci nezvládl napsat.

Tato práce vznikla za podpory Grantové Agentury ČR v rámci projektu 20-02183Y.

## **ANOTACE**

Bakalářská práce se zabývá povrchovým napětím a jeho měřením. Práce se zabývá měřením povrchového napětí v taveninách systému  $\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$  metodou popisu profilu visící kapky. Dále bylo využito metody zaplňování mřížky během izotermní temperace pro stanovení povrchového napětí v oblasti podchlazené taveniny v blízkosti teploty skelného přechodu ve vzorcích amorfního selenu.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Povrchové napětí, metoda visící kapky, zaplňování mřížky

## **TITLE**

Surface tension in chalcogenide glass-forming melts

## **ANNOTATION**

The bachelor thesis deals with surface tension and its measurement. The work is based on the measurement of surface tension in melts of  $\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$  systems using the pendant drop method. Following of the grating decay during isothermal annealing was used to evaluate surface tension in the undercooled melt, near the glass transition temperature, of amorphous selenium.

## **KEYWORDS**

Surface tension, pendant drop, grating decay

## OBSAH

SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK.....	10
SEZNAM SYMBOLŮ .....	11
SEZNAM ZKRATEK .....	13
TEORETICKÁ ČÁST .....	14
Úvod.....	15
1. Povrchové napětí.....	16
1.1 Dipólové síly .....	17
1.2 Síly indukovaného dipólu .....	17
1.3 Disperzní síly (Londonovy síly) .....	18
2. Uplatnění povrchového napětí .....	18
3. Metody měření povrchového napětí kapalin .....	19
3.1 Du Noüyova prstencová metoda .....	19
3.2 Metoda maximálního přetlaku v bublině .....	21
3.3 Metoda kapilární elevace a deprese .....	22
3.4 Metoda rotující kapky .....	22
4. Metody měření povrchového napětí tavenin .....	23
4.1 Metoda ležící kapky .....	23
4.2 Metoda visící kapky .....	24
5. Měření povrchového napětí pevných látek a podchlazených tavenin .....	25
5.1 Metoda přisedlé kapky .....	26
5.2 Zaplňování mřížky .....	27
6. Selen a tellur .....	27
6.1 Selen.....	27
6.2 Tellur.....	28
6.3 Systém Se-Te .....	28
EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....	30
7. Příprava vzorků.....	31
8. Aparatura pro měření povrchového napětí tavenin metodou visící kapky .....	31
9. Příprava k měření .....	32
10. Měření .....	33
10.1 Komplikace při měření .....	33
10.2 Řešení některých komplikací .....	34
11. Vyhodnocení naměřených dat .....	35
11.1 Úprava fotografie.....	35



11.2 Nastavení parametrů programu OriTas.....	36
11.2.1 Měřítko.....	37
11.2.2 Hustota.....	37
11.2.3 Nastavení metody Monte Carlo .....	37
11.2.4 Nastavení zpracování obrázku .....	37
11.3. Princip vyhodnocování programu OriTas.....	38
12. Zaplňování mřížky .....	39
VÝSLEDKY A DISKUZE .....	40
13. Selen.....	41
14. $\text{Se}_{80}\text{Te}_{20}$ .....	44
ZÁVĚR .....	46
POUŽITÁ LITERATURA .....	47

## SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK

Obrázek 1: Zjednodušené znázornění působení sil mezi molekulami.....	16
Obrázek 2: Znázornění povrchového napětí pomocí rámu s pohyblivou stěnou .....	17
Obrázek 3: Působení dipólu na molekulu a následný vznik indukovaného dipólu .....	18
Obrázek 4: Znázornění průběhu zaznamenané síly potřebné na zvednutí prstence .....	20
Obrázek 5: Znázornění průběhu tlaku v bublině u metody maximálního přetlaku v bublině ..	21
Obrázek 6: Zjednodušená ilustrace principu metody rotující kapky .....	23
Obrázek 7: Profil ležící kapky v kartézské soustavě souřadnic.....	24
Obrázek 8: Znázornění Young – Laplaceovy rovnice .....	25
Obrázek 9: Aparatura pro měření povrchového napětí tavenin metodou visící kapky .....	32
Obrázek 10: Znázorněné zakončení použitých kapilár .....	34
Obrázek 11: Znázornění umístění kapiláry v trubici uvnitř pece po úpravě .....	35
Obrázek 12: Neupravená a upravená fotografie kapky .....	36
Obrázek 13: Nastavení programu OriTas pro vyhodnocení kapky .....	36
Obrázek 14: Zobrazení kapky na začátku měření a zhoršení vlivem sublimace .....	38
Obrázek 15: Proložení experimentálně získaných bodů modelem .....	38
Obrázek 16: Vzorky amorfního selenu s vtištěnou mřížkou s periodou $\lambda = 1000$ nm .....	39
Obrázek 17: Závislost povrchového napětí na velikosti kapky při 274 °C .....	41
Obrázek 18: Závislost amplitudy mřížky pro tři různé periody při teplotě 27,5 °C .....	42
Obrázek 19: Závislost povrchového napětí Se na teplotě.....	43
Obrázek 20: Závislost povrchového napětí $\text{Se}_{80}\text{Te}_{20}$ na velikosti kapky při 294 °C .....	44
Obrázek 21: Povrchové napětí taveniny $\text{Se}_{80}\text{Te}_{20}$ v závislosti na teplotě.....	45
Tabulka 1: Povrchové napětí taveniny čistého Se .....	42
Tabulka 2: Hodnoty povrchového napětí čistého selenu v oblasti podchlazené taveniny.....	43
Tabulka 3: Povrchové napětí taveniny $\text{Se}_{80}\text{Te}_{20}$ .....	45

## SEZNAM SYMBOLŮ

$A, A'$	konstanty vyjadřující odpařování a kondenzaci materiálu na povrchu
$B$	konstanta vyjadřující povrchovou difúzi
$b$	poloměr křivosti ve vrcholu kapky
$C$	konstanta vyjadřující objemovou difúzi
$E$	konstanta vyjadřující viskózní tok
$F$	síla
$g$	tíhové zrychlení
$h$	výška/amplituda
$h_0$	počáteční amplituda
$h_{dp}$	hloubka
$h_{e/d}$	elevace/ deprese hladiny v kapiláře
$K$	rychlostní konstanta zaplňování (roztékání)
$l$	délka
$p$	tlak (přiváděného plynu)
$R_1, R_2$	poloměry křivosti
$r_{cyl}$	poloměr sloupce kapaliny
$r_{kap}$	poloměr bubliny (=vnitřní poloměr kapiláry)
$r_{ring}$	poloměr prstence
$t$	čas
$T$	teplota
$T_g$	teplota skelného přechodu
$V$	objem
$X$	horizontální souřadnice
$Z$	vertikální souřadnice

$\gamma$	povrchové napětí
$\gamma_{\pm}$	směrodatná odchylka povrchového napětí
$\gamma_{\text{crit}}$	kritické povrchové napětí
$\gamma_l$	povrchové napětí kapaliny
$\gamma_{lg}$	mezipovrchové napětí kapalné a plynné fáze
$\gamma_{sg}$	mezipovrchové napětí pevné a plynné fáze
$\gamma_{sl}$	mezipovrchové napětí pevné a kapalné fáze
$\Delta p$	rozdíl tlaků (mezi konvexní ( $\alpha$ ) a konkávní ( $\beta$ ) stranou)
$\Delta \rho$	rozdíl hustot (kapalina-kapalina nebo kapalina-plyn)
$\varepsilon$	konstanta platná pro řadu kapalin u Zismanovy rovnice
$\zeta$	parametr související s asymetrií mřížky (blízký hodnotě 1) při zaplňování mřížky
$\theta$	úhel smáčení
$\rho_g$	hustota okolního plynu
$\rho_m$	hustota taveniny
$\Phi$	korekce na kapalinu ulpící na prstenci při Du Noüyově prstencové metodě
$\varphi$	úhel mezi osou $x$ a tečnou v bodě $[X, Z]$
$\omega$	úhlová rychlost
$\lambda$	perioda mřížky

## **SEZNAM ZKRATEK**

ADSA Axisymmetric Drop Shape Analysis

AFM atomic force microscopy, mikroskopie atomárních sil

# **TEORETICKÁ ČÁST**

## Úvod

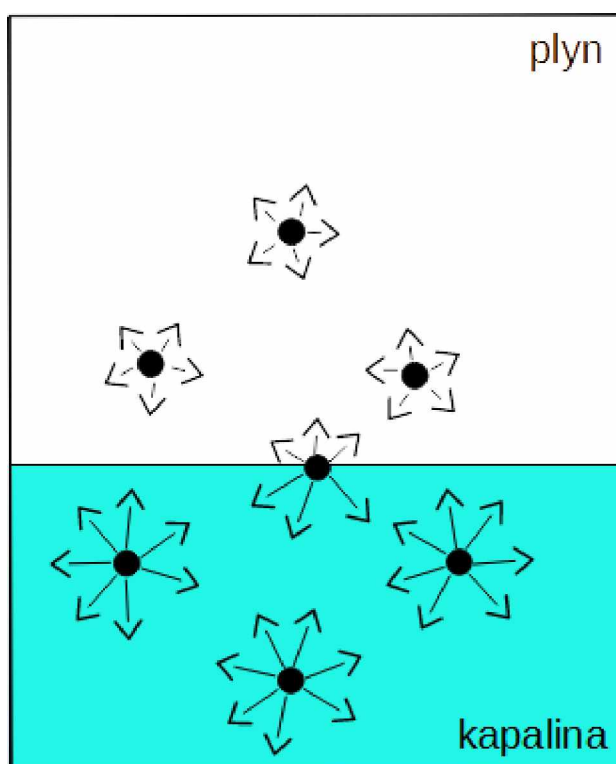
Povrchové napětí, pojem, jenž se poprvé objevil již roku 1629 a o jehož prozkoumání a popis se velmi zasloužili Thomas Young a Pierre Simon de Laplace. [1]

Velká část lidí po celém světě nezasvěcených do tajů chemie a fyziky si může lámat hlavu nad tím, proč vlastně se bruslařka obecná (nebo jiné vodní plošnice) nepotopí a je schopná chodit po hladině vody. Co jí drží nad vodou? Nebo když se velmi opatrně položí mince na hladinu vody a nepotopí se. Není pod ní vzduch, tak co jí drží na hladině? Hustota mince je mnohem větší než hustota vody, a přesto pokud se položí na její hladinu extrémně opatrně, nepotopí se. Přitom již na základní škole se učí žáci ve fyzice, že těleso s vyšší hustotou, jako je například šroubek z oceli, se potopí a plasty, jež mají nižší hustotu než voda, zůstanou plavat na hladině. Přeci jen Archimédův zákon ve znění: „Těleso ponořené do kapaliny je nadlehčováno silou, která se rovná tíze kapaliny tělesem vytlačené.“ zná skoro každý. Mince jistě není nadlehčována vzlakovou silou, která by vyrovnala na ní působící gravitační sílu. Hraje zde roli ještě další síla, síla povrchového napětí. V teoretické části této práce se nachází jednoduchý popis, co je to vlastně povrchové napětí a jak si ho představit, obvyklé způsoby jeho měření a účel proč vůbec znát povrchové napětí, k čemu je to dobré. Stále se tu ovšem omílá jako kapalina pouze voda či podobné látky, které si běžně člověk okamžitě vybaví pod pojmem kapalina. Ovšem kapalinou jsou i různé taveniny kovů, solí apod., které jsou často opomíjeny.

Tato práce se zabývá právě tímto případem. Konkrétně měřením povrchového napětí tavenin systému  $\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$  ( $x = 0; 0,8$ ).

## 1. Povrchové napětí

Povrchové napětí je fyzikální veličina vyjadřující sílu, která se snaží zmenšit povrch kapaliny. V případě, že by tedy na látku nepůsobily gravitační a jiné síly, tak by se projevila právě síla povrchového napětí. Projevily by se tedy přitažlivé síly, které jsou mezi molekulami kapaliny větší než mezi molekulami plynu, a daná kapalina by utvořila kapku ve tvaru koule (jelikož koule má největší objem vzhledem k povrchu). Vizualně je tato myšlenka zobrazena na obrázku 1, kde v tyrkysově znázorněné kapalině jsou přitažlivé síly mezi molekulami (znázorněné šipkami) mnohem větší než mezi molekulami v plynu. [1, 3-5]



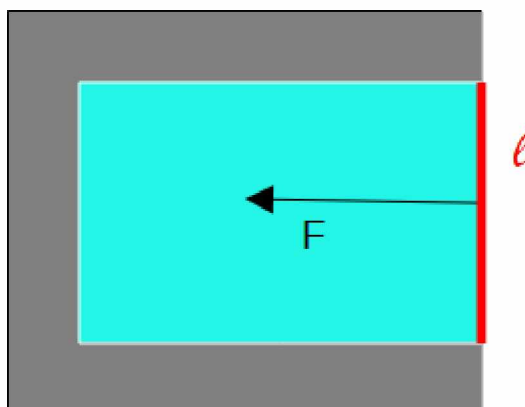
Obrázek 1: Zjednodušené znázornění působení sil mezi molekulami v plynné a kapalně fázi

Jednotkou povrchového napětí je  $\text{N/m}$  popřípadě  $\text{J/m}^2$ . Obě jednotky jsou ekvivalentní. Pro povrchové napětí se však kvůli definici používá zpravidla první zmíněná jednotka (tedy  $\text{N/m}$ ), kdežto pro povrchovou energii, jakožto energii potřebnou na zvětšení povrchu, se zpravidla používá jednotka  $\text{J/m}^2$  [2]. Obrazně je definice povrchového napětí ukázána v obrázku 2. Na něm lze vidět, že po ponoření rámu s červeně vyznačenou pohyblivou stěnou do kapaliny (např. mýdlové vody) se v rámu vytvoří tenký film kapaliny značený tyrkysovou barvou. Účinkem povrchového napětí se pohyblivá přepážka snaží posunout ve směru působení síly  $F$  a zmenšit tak povrch filmu. Právě tato síla  $F$ , působící na pohyblivou přepážku délky  $l$  a snažící se o minimalizaci povrchu filmu, je povrchovým napětím, které lze vyjádřit jako:



$$\gamma = \frac{F}{2l} \quad (1)$$

kde  $\gamma$  je povrchové napětí,  $F$  je síla,  $l$  je délka a konstanta 2 vyjadřuje oboustrannost vzniklé blány. [1]



*Obrázek 2: Znárodnění povrchového napětí pomocí rámu s pohyblivou stěnou, uvnitř rámu je vytvořen tenký film kapaliny*

Výše bylo zmíněno, že povrchové napětí je z určitého pohledu forma přitažlivých sil. Tyto síly jsou mezimolekulárními silami, které se dělí na [1, 3-5]:

- 1) dipólové
- 2) indukované dipólové
- 3) disperzní

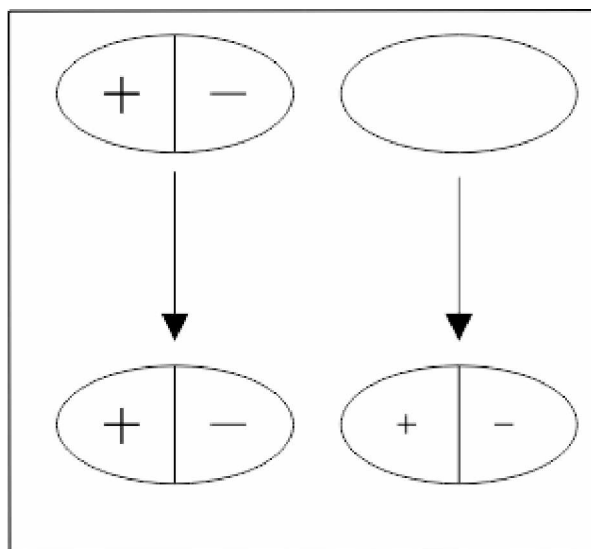
### 1.1 Dipólové síly

Dipólové síly jsou způsobeny polarizací molekul. Pokud má jedna část molekuly vyšší elektronegativitu, přitahuje elektrony z obalu ostatních atomů v molekule. Na elektronegativním atomu se poté tvoří záporný náboj z důvodu vysoké hustoty elektronů. Molekula však musí být elektroneutrální a z toho důvodu vzniká na elektropozitivnějším atomu kladný náboj vystihující chybějící elektrony elektropozitivnějšího atomu. Celkově se tak elektroneutrální molekula chová jako by měla dipól, což se projeví např. v elektrickém poli orientací molekuly. [4, 5]

### 1.2 Síly indukovaného dipólu

Indukovaný dipól vzniká, například pokud na elektroneutrální molekulu necháme působit molekulový permanentní dipól. Dipól ovlivňuje svým nábojem původně elektroneutrální molekulu a vede ke změně rozmístění elektronů. Pohybem elektronů v původně

elektroneutrální molekule bez dipólu vzniká působením permanentního dipólu slabší indukovaný dipól, jak je zobrazeno v obrázku 3. [4, 5]



*Obrázek 3: Působení dipólu na molekulu a následný vznik indukovaného dipólu, nahoře permanentní dipól a molekula bez dipólu, dole permanentní dipól a vzniklý indukovaný dipól*

### 1.3 Disperzní síly (Londonovy síly)

Tyto síly lze vysvětlit tím způsobem, že elektrony se v obalu atomů (molekul) pohybují. Právě svým pohybem způsobují vznik velmi slabých mžikových dipólů, které prakticky okamžitě zaniknou. Rozdělení mezimolekulárních sil také umožňuje rozdělení povrchového napětí na polární složku a disperzní složku. Disperzní složku poté mají veškeré látky, přičemž polární složku nikoliv. Příkladem látek, které nemají polární složku jsou alkyly tvořené pouze složkou disperzní. [5]

Většinou tedy tyto síly převládají nad ostatními s výjimkou velmi polárních molekul, jako jsou například voda či ethanol. [5]

## 2. Uplatnění povrchového napětí

Již dříve bylo zmíněno, že povrchové napětí využívají ke svému prospěchu někteří živočichové ať už je to bruslařka, vodoměrka či jiný živočich. Využívají existence povrchového napětí k pohybu po vodní hladině, díky čemuž loví svou potravu, kterou je menší hmyz. [6]

My lidé povrchové napětí k tomuto účelu nevyužíváme, nicméně je jeho znalost důležitá v různých průmyslových odvětvích. Příkladem může být práce s taveninou skla. Zahřátá tavenina se sama zaoblí a skleničky a další skleněné předměty tak mají zaoblené strany, o které se při běžném využívání uživatel neporeže. Druhým příkladem z tohoto odvětví může být

vyfukování skla, kdy nejenom, že se kapka roztavené skloviny zaobljuje, ale neodkapávají z ní žádné malé kapičky.

Pro nás důležitějším využitím v dnešní době je ale propojení povrchového napětí se smáčením materiálů. S využitím znalosti o povrchovém napětí tak lze vyvíjet materiály více či méně smáčivé využitelné od prosté kuchyně jako povrchová vrstva pánví až po výrobu laků a ochranných vrstev, kde je příhodné, aby kondenzující či jiná kapalina tvořila kapky, které budou stékat po povrchu materiálu. Smáčivost materiálů se taktéž projevuje při lití tavenin či roztoků do forem. V případě, že je povrch málo smáčen, tavenina nevyplní ostrá místa forem, což se projeví na produktu. Pokud je hlavním účelem či vlastností produktu estetika, je jakákoliv odchylka od formy zhoršující tuto vlastnost nežádoucí. Při příliš velké smáčivosti však může být zhoršena například jakost povrchu odlitku. [1, 9]

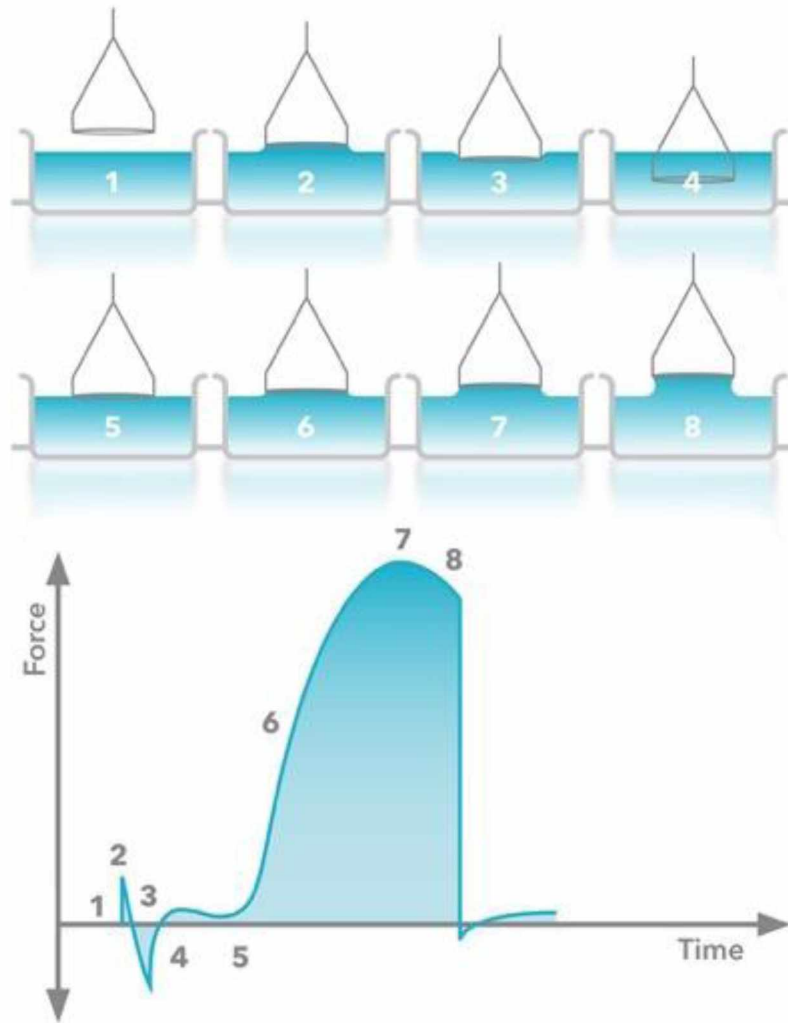
### **3. Metody měření povrchového napětí kapalin**

Pro měření povrchového napětí lze použít řadu metod ať již statických, při ustáleném rovnovážném stavu, tak dynamických, které probíhají v neustáleném nerovnovážném stavu, popřípadě semistatické probíhající sice v ustáleném rovnovážném stavu, ale rovnováha není stabilní. Zvláště u netěkavých kapalin je relativně velké množství použitelných metod, z nichž níže jsou uvedeny a principiálně vysvětleny 4 vybrané metody. [7]

- 1) Du Noüyova prstencová metoda
- 2) Metoda maximálního přetlaku v bublině
- 3) Metoda kapilární elevace a deprese
- 4) Metoda rotující kapky

#### **3.1 Du Noüyova prstencová metoda**

Semistatická metoda založená na odtrhávání tenkého dobře smáčeného kovového prstence, často platinového, s velmi ostrou hranou z hladiny kapaliny, přičemž daný prstenec je zavěšený na elektrovahách. Průběh závislosti síly využití na zvedání prstence v závislosti na čase je znázorněn na obrázku 4, který je převzatý z [8].



Obrázek 4: Znáznornění průběhu zaznamenané síly potřebné na zvednutí prstence u Du Noüyovy prstencové metody [8]

Povrchové napětí lze poté spočítat jako:

$$\gamma = \frac{F}{4\pi r_{ring}} \cdot \Phi \quad (2)$$

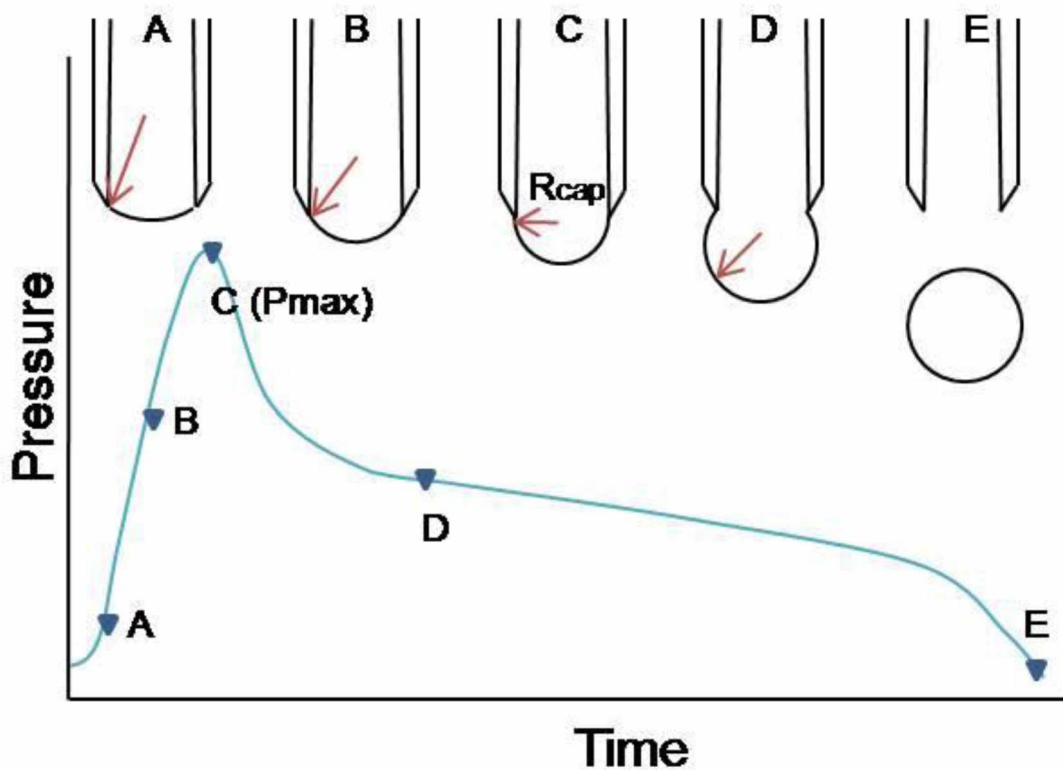
Kde  $F$  je potřebná síla na zvednutí prstence,  $r_{ring}$  je poloměr prstence a  $\Phi$  je korekce na kapalinu ulpící na prstenci.

Metoda je vhodná pro určení povrchového napětí tj. mezipovrchové napětí kapalina-vzduch, ale i pro určení mezipovrchového napětí kapalina-kapalina dvou nemísitelných kapalin. Metodu lze s modifikacemi využít i při měření povrchového napětí tavenin, ovšem kvůli komplikacím při vyšších teplotách byla metoda vhodná spíše pro určení povrchového napětí lehkou

tavitelných slitin kovů. Rovněž nebylo nutné použití právě prstence. Jednou z modifikací může být i použití destičky založené na podobném principu. [3, 7, 9, 10]

### 3.2 Metoda maximálního přetlaku v bublině

Dynamická metoda založená na vytlačování kapky plynu do kapaliny působením zvyšujícího se přetlaku. Maximálního přetlaku se dosáhne ve chvíli, kdy bublina dosáhne polokulového tvaru s poloměrem vnitřní šířky kapiláry. Průběh měření pomocí metody maximálního tlaku v bublině je znázorněn na Obrázku 5. Této metody se často používalo od roku 1950 i pro měření povrchového napětí tavenin. Ovšem v současné době je tato metoda většinou nahrazena metodou přisedlé kapky. [11]



Obrázek 5: Znázornění průběhu tlaku v bublině u metody maximálního přetlaku v bublině  
(převzato z [12])

Nedostatkem této metody je určení přesného průměru kapiláry, kdy při smáčení kapiláry taveninou je vhodné použití vnitřního průměru kdežto při nesmáčení průměru vnějšího. Dalšími faktory, které nepříznivě ovlivňují tuto metodu, jsou volba materiálu kapiláry, která by odolala agresivním taveninám či struskám nebo vysoké nároky na měření tlaku. Povrchové napětí lze vypočítat ze vztahu, kde figuruje maximální tlak přiváděného plynu, hydrostatický tlak a povrchové napětí:

$$p = h_{dp} \cdot \rho \cdot g + \frac{2 \cdot \gamma}{r_{kap}} \quad (3)$$

Kde  $p$  je tlak přiváděného plynu,  $h_{dp}$  je hloubka,  $\rho$  je hustota kapaliny (taveniny),  $g$  je tíhové zrychlení,  $\gamma$  je povrchové napětí,  $r_{kap}$  je poloměr bubliny (= poloměr kapiláry). [3, 7, 9, 10, 12]

### 3.3 Metoda kapilární elevace a deprese

Pokud se ponoří kapilára do kapaliny nebo i taveniny, tak hladina taveniny v kapiláře vystoupá do určité výše. Povrchové napětí taveniny lze poté vypočítat podle vztahu:

$$\gamma = \frac{h_{e/d} \cdot g \cdot r_{kap} \cdot (\rho_m - \rho_g)}{2 \cdot \cos \theta} \quad (4)$$

Kde  $\gamma$  je povrchové napětí,  $h_{e/d}$  je elevace či deprese hladiny v kapiláře,  $g$  je gravitační zrychlení,  $r_{kap}$  je vnitřní poloměr kapiláry,  $\rho_m$  je hustota taveniny,  $\rho_g$  je hustota okolního plynu,  $\theta$  je úhel smáčení. [5, 9]

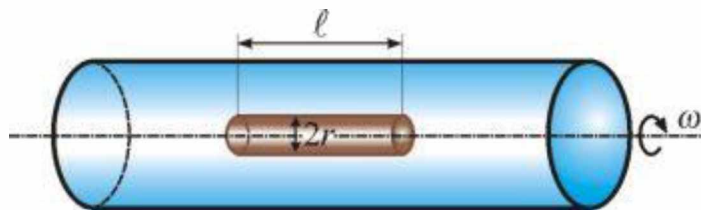
Metodu lze použít pro běžné kapaliny i pro taveniny. Její použití pro výpočet povrchového napětí taveniny například při metalurgických procesech bylo velmi málo časté. V současné době se tato metoda již pravděpodobně nevyužívá pro taveniny a byla nahrazena již v 50. letech modernějšími metodami, jakou je například metoda maximálního přetlaku v bublině. V posledních desetiletích pak převládá metoda přisedlé kapky. [9, 11]

### 3.4 Metoda rotující kapky

Statická metoda založená na tom, že do husté kapaliny ve válci se vloží méně hustá kapalina (nebo plyn, často vzduch). Účinkem odstředivých sil se kapka (bublina) méně husté kapaliny deformuje do protáhlého tvaru. Protahování se zastaví, když se odstředivá síla a síla mezipovrchového napětí vyrovnají. Velmi přesná metoda pro zjišťování i velmi malých napětí (řádově až  $10^{-5}$  N/m). Při zanedbání gravitačního zrychlení  $g$ , kde délka  $l$  je mnohem větší než poloměr  $r_{cyl}$ , lze povrchové (či mezipovrchové) napětí dopočítat podle Vonnegutovy rovnice

$$\gamma = \frac{\Delta\rho \cdot \omega^2 \cdot r_{cyl}^3}{4} \quad (5)$$

kde  $\Delta\rho$  je rozdíl hustot kapalin,  $\omega$  je úhlová rychlost,  $r_{cyl}$  je poloměr sloupce kapaliny. [3, 10, 13, 14]



Obrázek 6: Zjednodušená ilustrace principu metody rotující kapky, obrázek převzat z [3]

#### 4. Metody měření povrchového napětí tavenin

Mnohem složitější je měření povrchového napětí v taveninách než v kapalinách. Vysoké teploty a tepelná vodivost materiálů zde měření poněkud komplikují, jelikož vzorek může mít jinou teplotu na povrchu a uprostřed materiálu. V tomto případě lze použít například metodu maximálního tlaku v bublině, metodu přisedlé kapky (Sessile drop technique) a další. Dříve bylo možné se setkat s různými modifikacemi metod použitelných pro běžné kapaliny jako Du Noüyovy prstencové metody, která byla využitelná zvláště pro měření lehko tavitelných materiálů, ale při vysokých teplotách se projevovaly její nedostatky v přesnosti a reprodukovatelnosti výsledků [9]. Od roku 1950 se používaly pro měření tavenin především 3 metody [11]:

- 1) Metoda maximálního tlaku v bublině – princip byl popsán v kapitole 3.2
- 2) Metoda ponorného válce
- 3) Metoda přisedlé (ležící) kapky

Přičemž v posledních desetiletích se využívá především poslední zmíněná metoda, tedy metoda přisedlé kapky.[11] Za zmínku stojí též využití metody visící kapky, jež je též použitelná pro měření povrchového napětí tavenin.

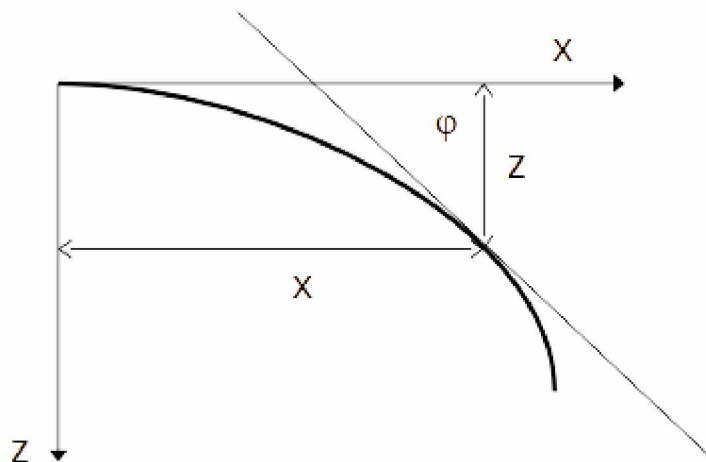
##### 4.1 Metoda ležící kapky

Materiál se taví na ohnivzdorné podložce v peci. Následně je nutné pořídit obrazový záznam vzniklé kapky materiálu. V průběhu let bylo navrženo několik rovnic jejichž vyřešením lze získat povrchové napětí taveniny měřeného materiálu. Příkladem takovéto rovnice může být rovnice 6 navržená Bashforthem a Adamsem.[15]

$$\gamma \cdot \left( \frac{1}{R_1} + \frac{\sin \phi}{X} \right) = \frac{2\gamma}{b} + g \cdot (\rho_m - \rho_g) \cdot Z \quad (6)$$

V dané rovnici pak  $\gamma$  označuje povrchové napětí,  $R_1$  poloměr křivosti,  $\rho_m$  hustotu taveniny,  $\rho_g$  hustotu okolního prostředí (např. vzduchu),  $g$  tíhové zrychlení,  $Z$  vertikální souřadnici,  $X$  horizontální souřadnici,  $\phi$  úhel mezi osou  $x$  a tečnou v bodě  $[X, Z]$ ,  $b$  poloměr křivosti

ve vrcholu kapky. Pomocí speciálních tabulek vytvořených rovněž Bashforthem a Adamsem lze poté určit povrchové napětí pro nimi navrženou rovnici. [15]



Obrázek 7: Profil ležící kapky v kartézské soustavě souřadnic

Později byla vytvořena modifikace měření touto metodou. Místo ohnivzdorné podložky bylo užíváno číšky (poháru, kelímku) vytvořeného z ohnivzdorného materiálu do níž byla umístěna tavenina, přičemž tavenina převyšující okraj tvořila chtěnou kapku potřebnou k vyhodnocení. Tato modifikace poskytovala přesnější výsledky než ostatní metody a byla nazvána metodou velké kapky. [9]

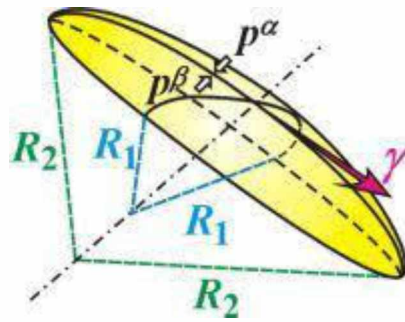
#### 4.2 Metoda visící kapky

Princip metody visící kapky („pendant drop method“) spočívá v tom, že na kapku visící z tenké jehly či kapiláry působí hlavně gravitační síla, která směřuje k odtrhnutí kapky od jehly a odkápnutí kapky. Zároveň na kapku působí síla povrchového napětí, která se snaží udržet co nejmenší povrch. Obrazový záznam kapky je poté přirovnán k teoretickému tvaru kapky získaného integrací Young – Laplaceovy rovnice. [3, 11]

$$\Delta p = p^\beta - p^\alpha = \gamma \cdot \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (7)$$

$\Delta p$  zde značí rozdíl tlaků mezi konvexní ( $\alpha$ ) a konkávní ( $\beta$ ) stranou,  $\gamma$  je povrchové napětí,  $R_1$  a  $R_2$  jsou poloměry křivosti. [3]





Obrázek 8: Znáornění Young – Laplaceovy rovnice (převzatý z [3])

Dříve před použitím počítačů probíhalo vyhodnocení pomocí tzv. metody vybraných rovin, kdy poloměry kapky v určitých osových polohách byly přirovnávány k tabelované hodnotě a tomu příslušujícímu povrchovému napětí. V současné době se metoda vybraných rovin stále používá k hrubým odhadům povrchového napětí. Pro přesné stanovení povrchového napětí se využívá počítačů a metoda nejmenších čtverců. Získané parametry při nejmenší odchylce metody nejmenších čtverců od naměřených hodnot jsou poté použity k výpočtu povrchového napětí. Nejčastěji je k fitování použita technika ADSA (Axisymmetric Drop Shape Analysis), která byla v průběhu let jejího používání několikrát upravena. Původní technika velmi závisela na výchozím bodu, byla náročná na výpočetní techniku a kvůli špatnému výchozímu bodu mohlo dojít k výrazné odchylce od správných hodnot získaných jinou ověřenou metodou. Rovněž bylo zjištěno, že ADSA a na ní založené metody jsou nevhodné pro některé tvary kapek, zvláště pak ty s velkou kulatostí kapky. Další nevýhodou pak může být například různá teplota na povrchu a uvnitř kapky, nedokonalost ústí jehly (kapiláry) či smáčení stěn kapiláry, kdy pokud by tavenina špatně smáčela povrch kapiláry, tvořila by se menší kapka. To by vedlo ke špatnému určení průměru krčku při odtržení kapky. Jednoznačnou výhodou této metody pak může být potřeba použití pouze malého objemu měřené kapaliny a fakt, že samotné měření lze provádět za vyšších teplot a tlaků. [9, 11, 16]

## 5. Měření povrchového napětí pevných látek a podchlazených tavenin

Pro kompletní představu o měření povrchového napětí by bylo vhodné v této práci uvést i příklady měření povrchového napětí pevných látek a podchlazených tavenin. Příkladem typické metody pro určení povrchového napětí pevných látek je metoda přisedlé kapky. Pro určení povrchového napětí v podchlazených taveninách může být použita metoda zaplňování mřížky. [4, 5, 17]

## 5.1 Metoda přisedlé kapky

Na vzorek pevné látky je umístěna kapka kapaliny. Podle Youngovy rovnice jsou jednotlivá povrchová napětí (tj. mezipovrchové napětí pevné a plynné fáze  $\gamma_{sg}$ , mezipovrchové napětí pevné a kapalně fáze  $\gamma_{sl}$  a mezipovrchové napětí kapalně a plynné fáze  $\gamma_{lg}$ ) vyjádřeny v souvislosti s úhlem smáčení  $\theta$ :

$$\gamma_{sg} - \gamma_{sl} = \gamma_{lg} \cdot \cos \theta \quad (8)$$

Úhel smáčení tak lze využít k výpočtu povrchového napětí pevné látky. Získání úhlu smáčení je možné provést 2 způsoby [4]:

- 1) snímáním kapky z profilu
- 2) snímáním kapky z horního pohledu (metoda top view)

### 5.1.1 Vyhodnocení kapky z profilu

Pomocí mikroskopu s goniometrickou stupnicí či pomocí počítače je získán úhel smáčení z pořízeného fotografického záznamu kapky z profilu. V průběhu let bylo vyvinuto mnoho teorií využitelných k popisu a výpočtu povrchové energie se znalostí úhlu smáčení. Za zmínku stojí například Zismanova teorie založená na závislosti kosinu úhlu smáčení  $\theta$  na povrchovém napětí řady kapalin. Po vynesení závislosti  $\cos \theta$  na povrchovém napětí kapalin dostáváme přímku [4, 5]:

$$\cos \theta = 1 + \epsilon \cdot (\gamma_{crit} - \gamma_l) \quad (9)$$

Kde  $\epsilon$  je konstanta platná pro použitou řadu kapalin,  $\gamma_l$  je povrchové napětí kapaliny a  $\gamma_{crit}$  je kritické povrchové napětí, které je blízké povrchovému napětí pevné látky.

Dalšími používanými metodami jsou Fowkesova metoda nebo Owens-Wendt-Rabel-Kaelble metoda. [4, 5]

### 5.1.2 Top view

V případě metody Top view je shora analyzován odraz světla ze dvou světelných zdrojů od povrchu kapky. Pomocí těchto světelných odrazů je následně vypočítán úhel smáčení, který je použit pro výpočet povrchového napětí stejnými metodami použitými při vyhodnocení kapky z profilu. Samotná aparatura pro měření se skládá ze stolku se vzorkem nad nímž je umístěna kamera se světelnými zdroji. Metoda je využitelná především pro velmi malé kontaktní úhly, kde dosahuje vyšší přesnosti než při snímání z profilu. Jedná se o velmi specifickou metodu závislou na mnoha faktorech, z nichž je zde pouze pár vybraných [4]:

- správná depozice kapky a související deformace
- správně určený objem kapky
- přiblížení kamery a měřítko
- kvalita obrazu

## 5.2 Zaplňování mřížky

Pro zjištění povrchového napětí v amorfních látkách může být použita i metoda zaplňování mřížky. Tato metoda spočívá v tom, že otisk periodické sinusoidální mřížky s periodou  $\lambda$  vtlačené do materiálu je vlivem transportních jevů na povrchu zaplňován. Toto zaplňování, respektive vyhlazování či roztékání mřížky, lze vyjádřit vztahem [17]:

$$h = h_0 \cdot \exp [-(Kt)^\zeta] \quad (10)$$

kde  $h$  je hloubka (amplituda) vtlačené mřížky v čase  $t$ ,  $h_0$  je počáteční hloubka,  $\zeta$  je parametr související s asymetrií mřížky a je blízký hodnotě 1 a  $K$  je rychlostní konstanta zaplňování.

Samotnou konstantu zaplňování lze poté vyjádřit jako [17]:

$$K = E \frac{2\pi}{\lambda} + A \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 + (A' + C) \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^3 + B \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^4 \quad (11)$$

jednotlivé parametry poté vyjadřují různé formy mechanismů transportů hmoty.  $E$  vyjadřuje viskózní tok,  $A$  a  $A'$  vyjadřují odpařování a kondenzaci materiálu na povrchu,  $C$  vyjadřuje objemovou difúzi a  $B$  vyjadřuje povrchovou difúzi.

Při určitých podmínkách, které lze ovlivnit teplotou či periodou mřížky, však převládá první člen, kde  $\eta$  vyjadřuje dynamickou viskozitu materiálu:

$$E = \frac{\gamma}{2\eta} \quad (12)$$

Následným spojením vztahů 11 a 12 lze poté vypočítat povrchové napětí zkoumané látky, kde je transport v blízkosti povrchu materiálu řízen především viskózním tokem. [17]

$$\gamma = \frac{K \cdot \eta \cdot \lambda}{\pi} \quad (13)$$

## 6. Selen a tellur

### 6.1 Selen

Selen je polokov 16. skupiny periodické soustavy prvků [19]. Byl objeven již v roce 1817 švédským chemikem Jönsemem Jacobem Berzeliem [18]. V závislosti na modifikaci může mít

šedou, černou nebo červenou barvu. V přírodě se většinou vyskytuje v rudách společně se sírou a tellurem a následně odpadá při jejich zpracování (např. při výrobě kyseliny sírové). [20]

- Šedá barva – polymerní forma selenu tvořená spirálovitými řetězci
- Černá barva – amorfní forma Selenu vznikající prudkým zchlazením taveniny
- Červená barva – nestabilní forma selenu tvořená cyklickými molekulami  $\text{Se}_8$

Využití Se spočívá stejně jako v případě dalších polovodičových materiálů v konstrukci fotočlánků a převodu sluneční energie na elektrickou využitím fotoelektrického jevu či usměrňovačů elektrického proudu. Dalším využitím Se souvisejícím právě s jeho barvou je barvení skel do červena. Díky svým fotoelektrickým vlastnostem je používán v tiskárnách a kopírkách při technice zvané xerografie. [19-22]

Největší využití Se však spočívá v metalurgických procesech, kde je použit jako přísada například do slitin mědi, olova či oceli pro zlepšení obrobitelnosti nebo je použit při elektrolytické výrobě manganu. Za zmínku stojí též jeho použití při výrobě pigmentů, šampónů proti lupům. Se je také důležitým stopovým biogenním prvkem, který je součástí některých proteinů a je důležitý pro optimální funkci imunitního systému. [22, 23]

## 6.2 Tellur

Tellur je též polokovem 16. skupiny nacházející se přímo pod selenem v periodické soustavě prvků [19]. Tellur byl objeven již v roce 1782 Franzem Josefem Müllerem von Reichensteinem [18]. Má stříbřitou barvu a nachází se, podobně jako selen, v rudách obsahujících síru jako příměs. Jeho použití spočívá (jako u selenu) ve výrobě fotočlánků, termoelektrických článků, barvení skla a keramiky nebo jako součást katalyzátorů při výrobě syntetických vláken. Další jeho důležité použití je tvorba slitin železa a neželezných kovů, kam se přidává pro zlepšení jejich vlastností jako odolnost proti korozi či obrobitelnost podobně jako v případě selenu. [19, 22, 24]

## 6.3 Systém Se-Te

Pevné roztoky Se a Te o různém složení. Samotný Se je materiál, který relativně snadno tvoří skla. Oproti tomu Te přesto, že je z chemického pohledu velmi podobný selenu, skla tvoří jen obtížně a mnohem snáze krystalizuje. Obecně se dá říci, že rostoucím zastoupením Te se zvyšuje ochota systému krystalizovat. Výjimkou jsou pak nízké koncentrace Te v Se, kdy systém krystalizuje nejhůře, tzn., že schopnost systému tvořit skla je nejvyšší. [25]

S rostoucím obsahem Te v Se-Te sklech se zvyšuje teplota skelného přechodu, elektrická vodivost a roste i fotocitlivost oproti čistému Se. [26]

Samotné systémy Se-Te se používají například jako fotoreceptory ve fotokopírkách a laserových tiskárnách. S rozvojem infračervených technologií jako například brýle na noční vidění je třeba vyvíjet i skla s vhodnými optickými vlastnostmi a stabilitou. Nabízí se kombinace dobře sklotvorného selenu s horšími optickými vlastnostmi a telluru, který má dobré optické vlastnosti v infračervené oblasti, ovšem jeho příprava ve formě skla je o poznání horší stejně jako jeho stabilita v této fázi. [27, 28]

# **EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST**

## 7. Příprava vzorků

Pro měření povrchového napětí selenu v tavenině byl zakoupen Selen od firmy HiChem Praha v kvalitě 5N. Vzorky čistého selenu poté nebyly nijak dodatečně upravovány.

Selenová skla pro studium povrchového napětí v podchlazené tavenině byla připravena vložením čistého Se (HiChem Praha o čistotě 5N) do křemenné ampule, která byla následně evakuována na tlak  $10^{-3}$  Pa, zatavena a vložena do pece s horizontálním kýváním (Vezas, s.r.o.). V peci byl vzorek po dobu 20 hodin při  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  ve formě taveniny. Proces následného zchlazení se díky vlastnostem Se, kterému stačí i relativně pomalé chlazení pro tvorbu skla, skládal pouze z vytažení ampule z pece a jejího zchlazení na vzduchu.

Skla  $\text{Se}_{80}\text{Te}_{20}$  byla připravena navážením čistých prvků o čistotě 5N pořízených od firmy HiChem Praha do křemenné ampule, která byla evakuována na tlak  $10^{-3}$  Pa, zatavena a dána do pece. V peci probíhala syntéza při teplotě  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$  po dobu 20 hodin. Po uplynutí dané doby byla teplota v peci snížena na teplotu  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Křemenná ampule byla následně vytažena z pece a ponechána zchladnout na vzduchu, čímž byl získán skelný materiál.

## 8. Aparatura pro měření povrchového napětí tavenin metodou visící kapky

Aparaturu pro měření povrchového napětí taveniny tvořil rukavicový box se zavedeným dusíkem (čistoty 5,0), aby bylo docíleno inertní atmosféry, ve které nebude docházet k oxidaci studovaných vzorků. V boxu byla umístěna pec (Vezas, s.r.o.) s nastavitelnou teplotou, do které byla umístěna křemenná trubice, jež byla na konci zúžena do tenké kapiláry. U ústí kapiláry byl připevněn termočlánek pro přesnější určení teploty v blízkosti vzorku. Dále aparatura obsahovala LED lampu jakožto zdroj světla a kameru Dino-Lite AM4515ZTL, která byla umístěna mimo samotný box. Sestava je ukázána na obrázku 9.



*Obrázek 9: Aparatura pro měření povrchového napětí tavenin metodou visící kapky*

## **9. Příprava k měření**

Byl změřen vnější průměr kapiláry (zúžené části křemenné trubice zobrazené na obrázku 10) pro pozdější určení měřítka pořizovaných fotografií. Kapilára byla následně umístěna ve vhodné výšce v peci, aby její ústí bylo vidět skrz okénko sloužící pro zachycení tvořících se kapek pomocí kamery.

Po umístění kapiláry byly do rukavicového boxu vloženy vzorky. Následovalo vypláchnutí boxu dusíkem a teploty pece na požadovanou teplotu. Po dosažení dané teploty se vždy před zahájením experimentů čekalo alespoň 10 minut kvůli ustálení teploty v peci. V tuto chvíli byla nastavena pozice kamery, aby snímáný konec kapiláry a případná kapka byly vzdálené od okrajů. Rovněž bylo upraveno následující nastavení kamery při pořizování videa z důvodu lepší viditelnosti požadované kapky a kvalitnější úpravy fotografie:

- Jas minimální hodnota
- Kontrast maximální hodnota
- Gamma minimální hodnota



## 10. Měření

Do kapiláry bylo umístěno několik kousků Se (nebo  $\text{Se}_{80}\text{Te}_{20}$ ) a na počítači bylo sledováno, zda materiál již taje a tvoří kapku vytékající ze sledovaného konce křemenné kapiláry či nikoliv. Měření pro jednu teplotu probíhalo podle komplikací od pár minut po pár hodin. Pořízený videozáznam byl poté uložen a zpracován. Pec byla nastavena na vyšší teplotu a opět byla temperována minimálně 10 minut po dosažení dané teploty.

### 10.1 Komplikace při měření

Samotné měření bylo velmi nedokonalé v postupu a přišlo s řadou problémů.

#### 10.1.1 Amorfni materiál

Použitá skla byla amorfním materiálem. Po překročení teploty skelného přechodu  $T_g$  se skelný materiál stává více tekutým. Tato zvýšená tekutost ale způsobila přichycení vzorku ke křemenné trubici (kapiláře) ve vyšší výšce v peci, kde nebyla dostatečná teplota k roztavení vzorku. Uchycený vzorek na sebe poté nalepil další vhozené kousky vzorku a kapiláru tím ucpal.

#### 10.1.2 Plynové bubliny

Při tání vzorků skla různého tvaru došlo k uchycení plynných bublin v oblasti vývodu kapiláry nebo přímo v zúženém místě kapiláry. To následně způsobilo ucpání kapiláry pro taveninu, která se nedokázala protlačit skrz. Tento problém byl zvláště náročný při nižších teplotách a použití menšího množství vzorku, kdy viskozita materiálu byla vysoká a tlak sloupce taveniny vzorku v kapiláře byl nízký.

#### 10.1.3 Velikost ústí kapiláry

Velikost ústí kapiláry výrazně ovlivňovala rychlost, s jakou se utvořila a odkápla kapka. Zvláště při vyšších teplotách pak nastával problém, že kamera se svými snímky za sekundu danou kapku vůbec nezaznamenala, popřípadě zaznamenala jen velmi málo použitelných snímků dané kapky. Pro lepší měření při vyšších teplotách tak bylo vhodnější použití užších kapilár. Oproti tomu, při použití úzké kapiláry při nižších teplotách blízkých bodu tání, došlo k rapidnímu navýšení času, za jaký se kapka utvoří.

#### 10.1.4 Sublimace vzorku

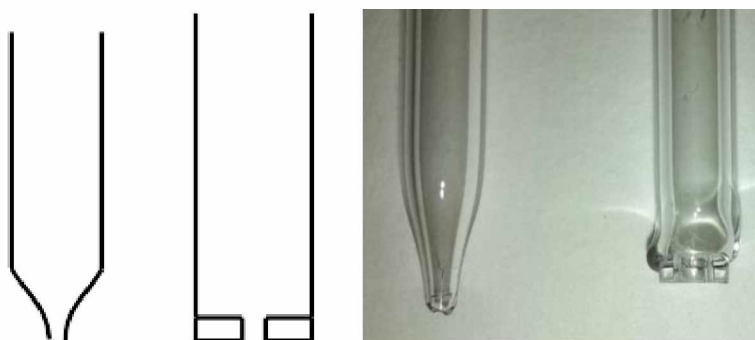
V neposlední řadě měření velmi komplikoval samotný vzorek, konkrétně jeho schopnost sublimace. Při jakémkoli uvíznutí vzorku v peci se s časem a teplotou zhoršovala viditelnost přes sklíčko vlivem usazované červené modifikace selenu. To způsobilo, že i když kamera

zaznamenala kapku, tak kapka mohla být nevyhodnotitelná a tím pádem nepoužitelná. Navíc po vychladnutí pece vyžadovala sklíčka důkladné vyčištění před tím, než byla aparatura znovu použitelná.

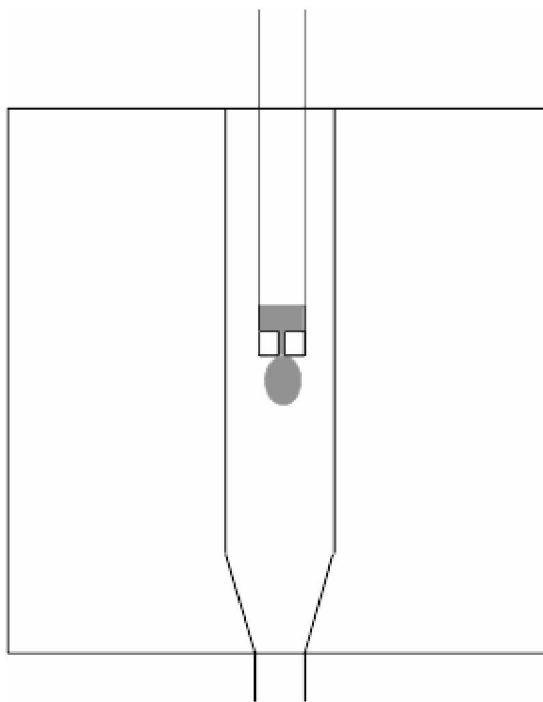
## 10.2 Řešení některých komplikací

Řadu problémů, které komplikovali měření se povedlo odstranit či zredukovat četnost jejich výskytu.

- Problém s usazováním vzorku na stěnách a následným ucpáním kapiláry byl vyřešen použitím krystalického vzorku.
- Problém se vzduchovými bublinkami (kapsami) v tavenině se povedlo vyřešit jen částečně, respektive podařilo se zmenšit četnost jeho výskytu. Toho bylo docíleno změnou tvaru kapiláry, kdy původně byly použity postupně se zužující kapiláry do špičky a po změně byla použita kapilára s přitaveným skleněným kroužkem s malým otvorem uprostřed, jak je ukázáno na obrázku 10.
- Posledním problémem, který byl částečně vyřešen, byla sublimace vzorku. Řešení spočívalo v umístění kapiláry do křemenné trubice. Toto řešení ilustruje obrázek 11. Přímo v peci tak nezůstal žádný materiál a daná trubice se dala vyndat a vyčistit.



Obrázek 10: Znárodné zakončení použitých kapilár



*Obrázek 11: Znázornění umístění kapiláry v trubici uvnitř pece po úpravě*

## **11. Vyhodnocení naměřených dat**

Vyhodnocení upravených fotografických záznamů probíhalo pomocí programu OriTas. Jedná se o program vyvinutý primárně pro kinetickou analýzu termoanalytických dat tvořících výstup z diferenciální skenovací kalorimetrie. S postupem času do něj bylo přidáno mnoho dalších funkcí, z nichž některé jsou stále ve fázi testování. Jednou z těchto funkcí ve fázi testování je funkce "DigiDrop" umožňující digitalizaci kapky a výpočet povrchového napětí. [29]

### **11.1 Úprava fotografie**

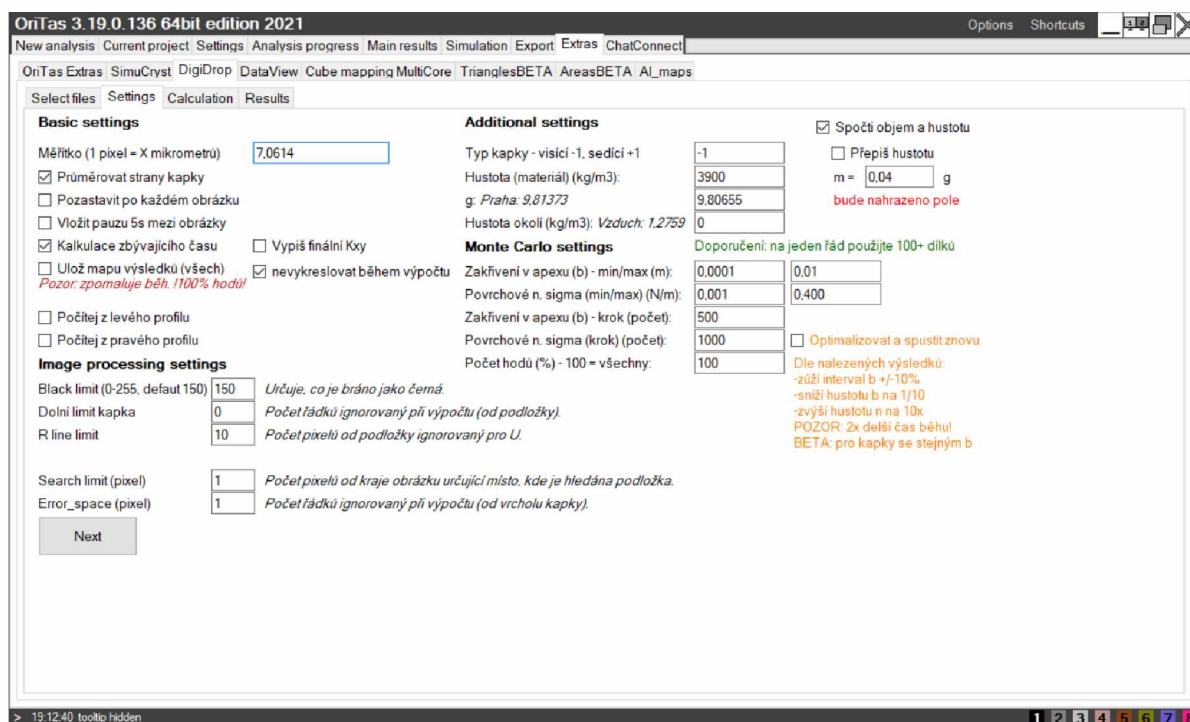
Pořízené fotografie kapek bylo nutné pro potřeby programu OriTas upravit. Na obrázku 12 je ukázán neupravený fotografický záznam (vlevo) a upravená fotografie kapky připravená na vložení do programu OriTas (vpravo). Úpravy fotografií byly provedeny v programu IrfanView 64. Původní fotografie musela být vhodně oříznuta, vertikálně převrácena, musely být upraveny barvy do odstínů šedé a musela do něj být vložena ideálně černá podložka znázorňující konec kapky.



Obrázek 12: Vlevo neupravená fotografie pořízená kamerou, vpravo vhodně upravená fotografie kapky jakožto vstup pro výpočet povrchového napětí pomocí programu OriTas

Úpravy fotografií se rovněž týkalo i samotné dávkování vzorku do kapiláry. Každý dotek při dávkování se projevil na záznamu kamery a způsobil, že daná část videozáznamu nemohla být hromadně vyhodnocena. V lepším případě bylo nutné jednotlivé případy upravit každý zvlášť. V horším případě byla daná část záznamu z důvodu pohybu pozice kapiláry nevyhodnotitelná.

## 11.2 Nastavení parametrů programu OriTas



Obrázek 13: Nastavení programu OriTas pro vyhodnocení kapky

Program je potřeba nejdříve správně nastavit. Některé hodnoty či pole nebylo třeba neustále měnit a většinou byly použity určité výchozí hodnoty. Jiné parametry byly přesným opakem

a bylo třeba je měnit u každého vzorku. Jednotlivé položky nastavení jsou viditelné na obrázku 13.

### **11.2.1 Měřítka**

Zjištění měřítka probíhalo pomocí šířky kapiláry. V programu imageJ byla změřena šířka kapiláry v pixelech. Měřítka byla získána prostým podělením šířky kapiláry zjištěné před měřením a šířky kapiláry v pixelech.

### **11.2.2 Hustota**

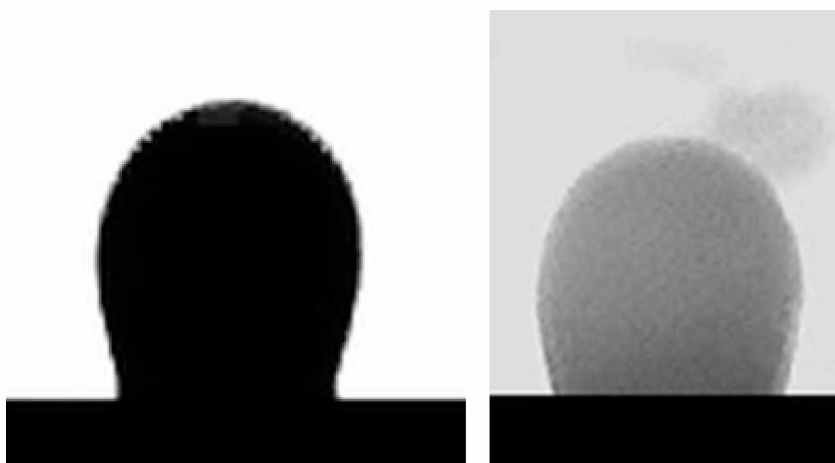
Hustoty tavenin čistého Se a  $\text{Se}_{80}\text{Te}_{20}$  při různých teplotách byly získány z literatury [30].

### **11.2.3 Nastavení metody Monte Carlo**

Pro reprodukovatelnost získaných výsledků a dostatku bodů byly použity všechny body. Omezení parametrů, jako zakřivení v apexu či hodnoty povrchového napětí, mohlo zkrátit čas, jaký program potřeboval k výpočtu. Zrychlení se pak výrazně projevilo při výpočtech více fotografií.

### **11.2.4 Nastavení zpracování obrázku**

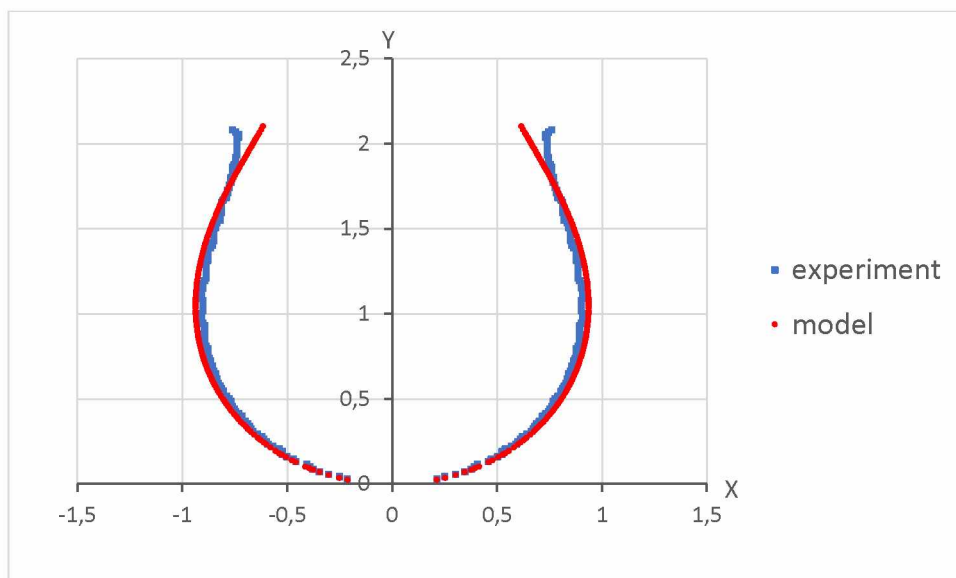
Nastavení hodnoty parametru black limit, tedy co je bráno jako černá, bylo často nastaveno na hodnotu 150 (výchozí nastavení) v případě, že kontrast mezi kapkou a pozadím byl správně rozlišitelný. Po určitém čase se však kvůli sublimaci vzorků začaly slívat barvy do různých odstínů šedé. Tato změna je zobrazena na obrázku 14, kde vlevo je upravený záznam ze začátku měření (stále ještě neovlivněný sublimací vzorku) a vpravo je upravená fotografie, kde se již sublimace vzorku projevuje. Určení parametru black limit pro tyto případy bylo nutné provést experimentálně. Podobným případem jsou i ostatní hodnoty v této sekci nastavení. Při nevyhovujících výchozích parametrech bylo nutné hodnoty experimentálně upravovat dle proložení kapky.



Obrázek 14: Zobrazení kapky na začátku měření (vlevo), zhoršené rozlišení barev vlivem sublimace (vpravo)

### 11.3. Princip vyhodnocování programu OriTas

Program pracuje na základě proložení experimentálních dat modelem. Program nalezne hranici kapky, která odpovídá rozhraní černá – bílá podle nastaveného parametru black limit. Na tomto rozhraní poté zaznamená bod. Následně tyto body prokládá pomocí modelu, který vychází z Young – Laplaceovy rovnice (rovnice 6 a 7). Proložení experimentu modelem je vidět níže na obrázku 15.



Obrázek 15: Proložení experimentálně získaných bodů (modrá) modelem (červená)

## 12. Zaplňování mřížky

Pro studium povrchového napětí čistého selenu v oblasti podchlazené taveniny bylo využito metody zaplňování mřížky v povrchu vzorku. Do Se při teplotě 35 °C byla vtisknuta plastová matrice s periodou  $\lambda = 334$  nm, 734 nm a 1000 nm. Následně byl vzorek s maticí zchlazen na pokojovou teplotu, matrice byla vyjmuta a byla změřena amplituda mřížky pomocí mikroskopie atomárních sil (AFM). Vzorek byl poté umístěn do temperační píčky, odkud byl po uběhnutí určitého časového intervalu vyjmut pro opětovné změření amplitudy pomocí AFM.



Obrázek 16: Vzorky amorfního selenu s vtištěnou mřížkou s periodou  $\lambda = 1000$  nm

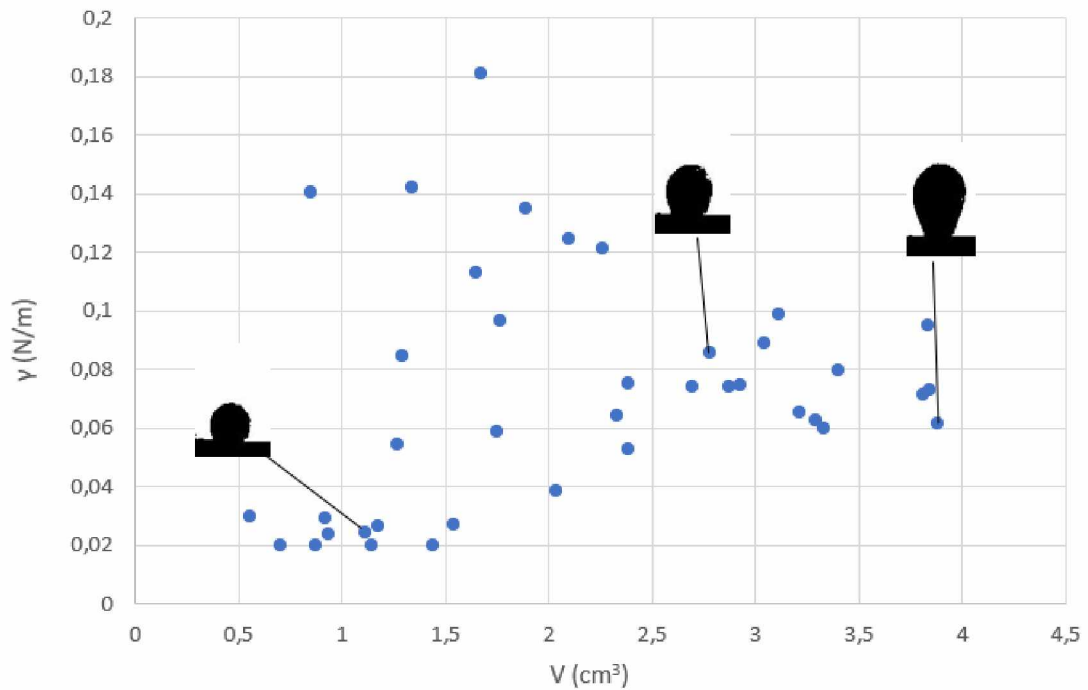
# **VÝSLEDKY A DISKUZE**



### 13. Selen

Bylo studováno povrchové napětí Se v oblasti taveniny metodou visící kapky a podchlazené taveniny metodou zaplňování (roztékání) mřížky.

U tavenin bylo studováno povrchové napětí pomocí programu OriTas, jež byl použit k optimalizaci profilu visící kapky v intervalu teplot 230 až 290 °C pro kapky v různé fázi vývoje. Tato optimalizace je znázorněna na obrázku 15.



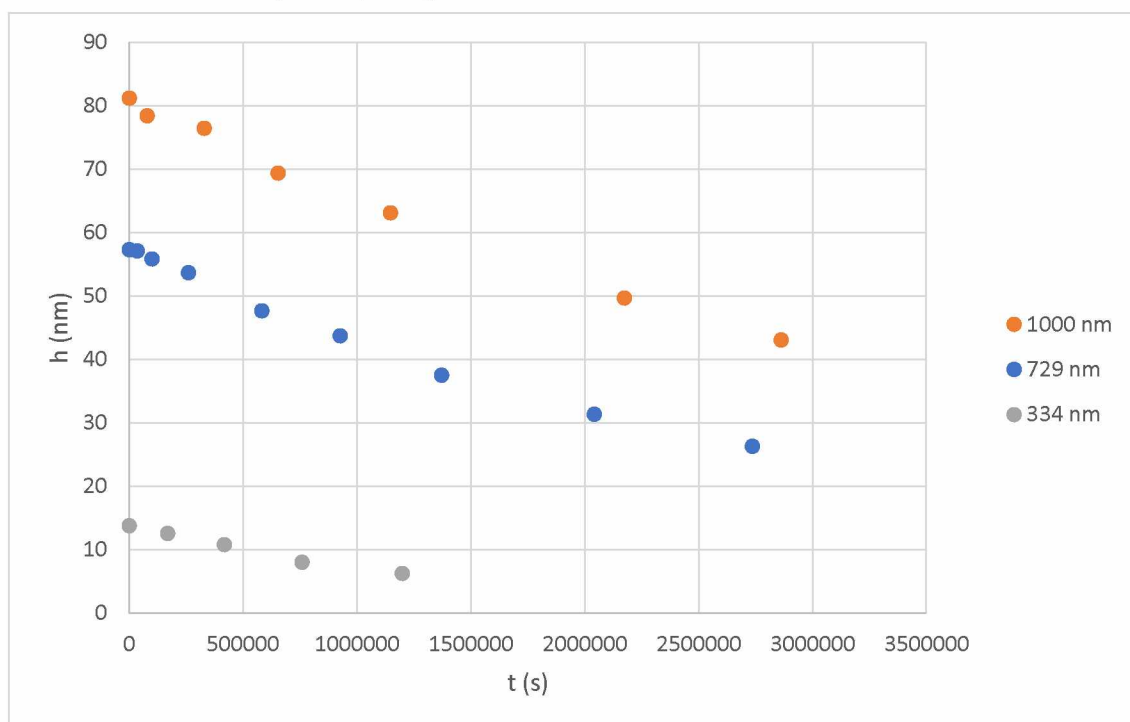
Obrázek 17: Závislost povrchového napětí Se na velikosti kapky při 274 °C

Na obrázku 17 je znázorněna závislost vypočítaného povrchového napětí na velikosti (objemu) tvořené kapky. Lze vidět že výsledky mají poměrně velký rozptyl, přičemž tento rozptyl souvisí primárně s dříve popsanými komplikacemi hlavně spojenými s kvalitou a rozlišením pořizovaných snímků. Z tohoto důvodu mají výsledky uvedené v tabulce 1 a obrázku 19 relativně velké odchylky.

Tabulka 1: Povrchové napětí taveniny čistého Se

T (°C)	$\gamma$ (mN/m)	$\gamma_{\pm}$ (mN/m)
230	99	14
234	88	19
235	86	21
244	96	14
250	100	14
254	79	30
255	75	7
264	71	17
270	87	26
274	86	26
290	98	22

Dále bylo sledováno povrchové napětí pomocí roztékání mřížky. Pomocí AFM byla studována změna amplitudy otisknuté mřížky do vzorku. Změny amplitudy byly poté vyjádřeny v závislosti na čase teplotě, což je ukázáno v obrázku 18.

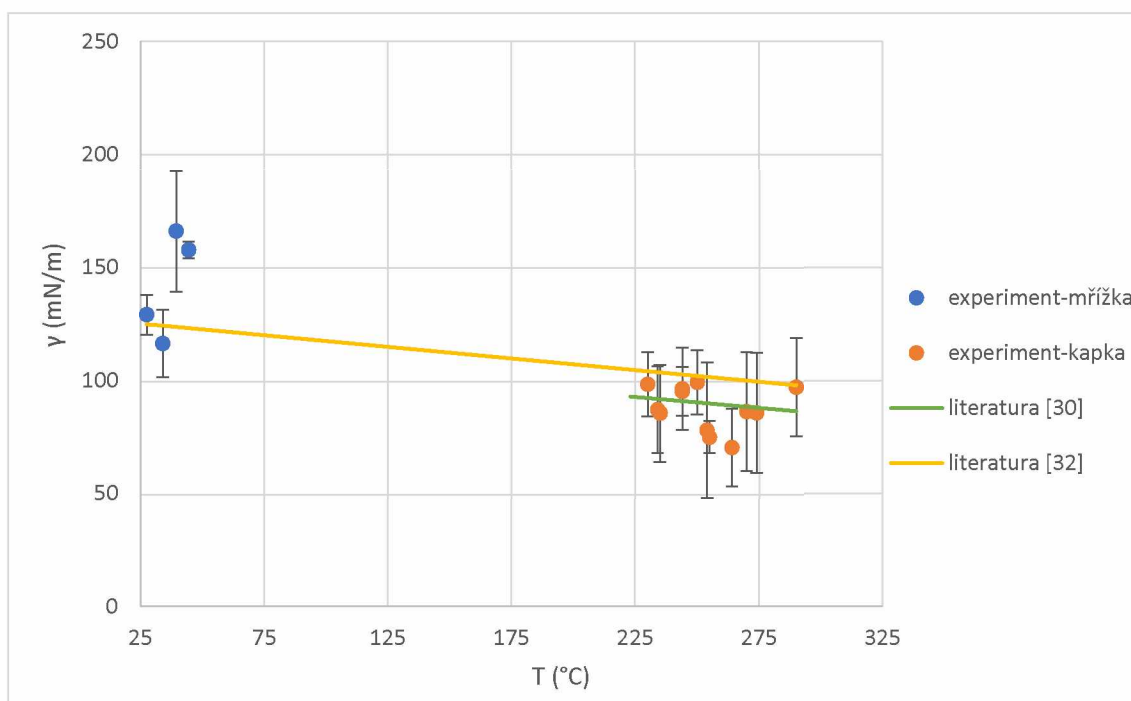


Obrázek 18: Závislost amplitudy mřížky pro tři různé periody při teplotě 27,5 °C

Z exponenciální závislosti  $h$  na  $t$  (rovnice 10) byly vyhodnoceny konstanty  $K$  a z nich s pomocí rovnice 13 a viskozitních dat publikovaných Košťálem a Málkem [31] také hodnoty povrchového napětí, které jsou uvedeny v tabulce 2 a obrázku 19.

Tabulka 2: hodnoty povrchového napětí čistého selenu v oblasti podchlazené taveniny

T [°C]	$\gamma$ [mN/m]	$\gamma_{\pm}$ [mN/m]
27,5	129	9
34	117	15
39,5	166	27
44,5	158	4



Obrázek 19: Závislost povrchového napětí Se na teplotě

Na obrázku 19 je vidět, že vypočítané hodnoty povrchového napětí se blíží hodnotám uvedeným v literatuře [30, 32]. Námi naměřená data jsou blíže k datům, která ve své práci uvedl Rialland a kol. [30]. Ve srovnání s daty, jež uvedl Lee a kol. [32] jsou naměřená data této práce o něco nižší. Při porovnání obou literárních zdrojů navzájem lze také říci, že samotná práce s tímto materiálem s sebou nese jistou nepřesnost, jelikož data, která ve své práci uvedl Rialland a kol. [30] a data, která uvedl Lee a kol. [32] se liší přibližně o 11-14 %.

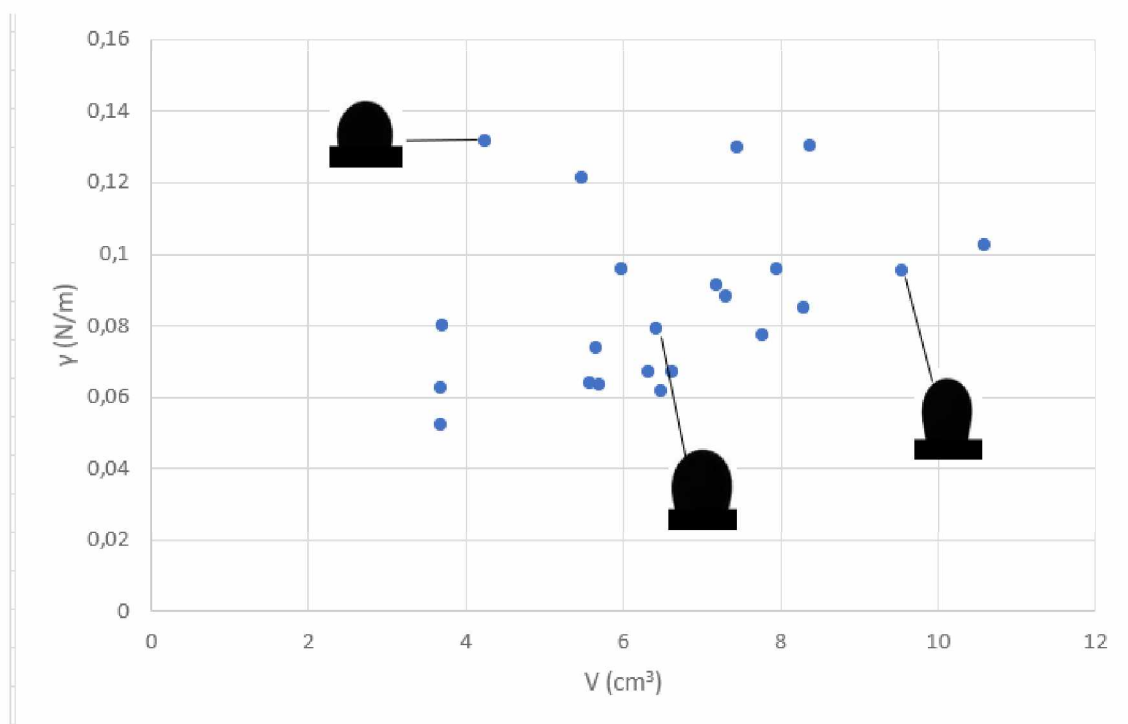
Odchylky experimentálních hodnot získaných v této práci byly způsobeny dříve popsány komplikacemi při měření. Největší vliv na odchylku mělo rozlišení kamery, ale i

nerovnoměrnost rozložení teploty či sublimace měly též vliv na odchylku a neměly by tak být opomenuty.

Výsledky povrchového napětí Se v oblasti podchlazené taveniny, jak je vidět na obrázku 19, mají velký rozptyl ve srovnání s literárními daty, která uvedl Lee a kol. [32]. Rozptyl hodnot mohl být způsoben například postupem měření. Vzorek je vždy vyjmut z temperační pece, ochlazen na laboratorní teplotu, přenesen na podložku pro měření, změřen pomocí AFM a následně znovu vložen do temperační pece. Dalším faktorem může být i samotné skenování, jelikož každé skenování probíhá z jiného místa na povrchu vzorku než ostatní. Není totiž fyzicky možné vložit vzorek naprosto identicky do přístroje a proměřit vzorek v naprosto stejném místě dvakrát. Tento fakt může vést k chybám ve stanovení velikosti amplitudy dané mřížky. I přes velkou chybu a odchylku lze však při pohledu na obrázek 19 říci, že daná metoda je použitelná k odhadu povrchového napětí sklotvorných materiálů v oblasti podchlazené taveniny.

#### 14. $\text{Se}_{80}\text{Te}_{20}$

Bylo studováno povrchové napětí  $\text{Se}_{80}\text{Te}_{20}$  v oblasti taveniny metodou visící kapky. Pro vyhodnocení profilu visící kapky byl použit program OriTas, přičemž optimalizací bylo stanoveno povrchové napětí pro kapky v různé fázi tvoření kapky v intervalu 274 až 344 °C. Výsledky této optimalizace povrchového napětí jsou zobrazeny na obrázku 20 v závislosti na velikosti kapky.

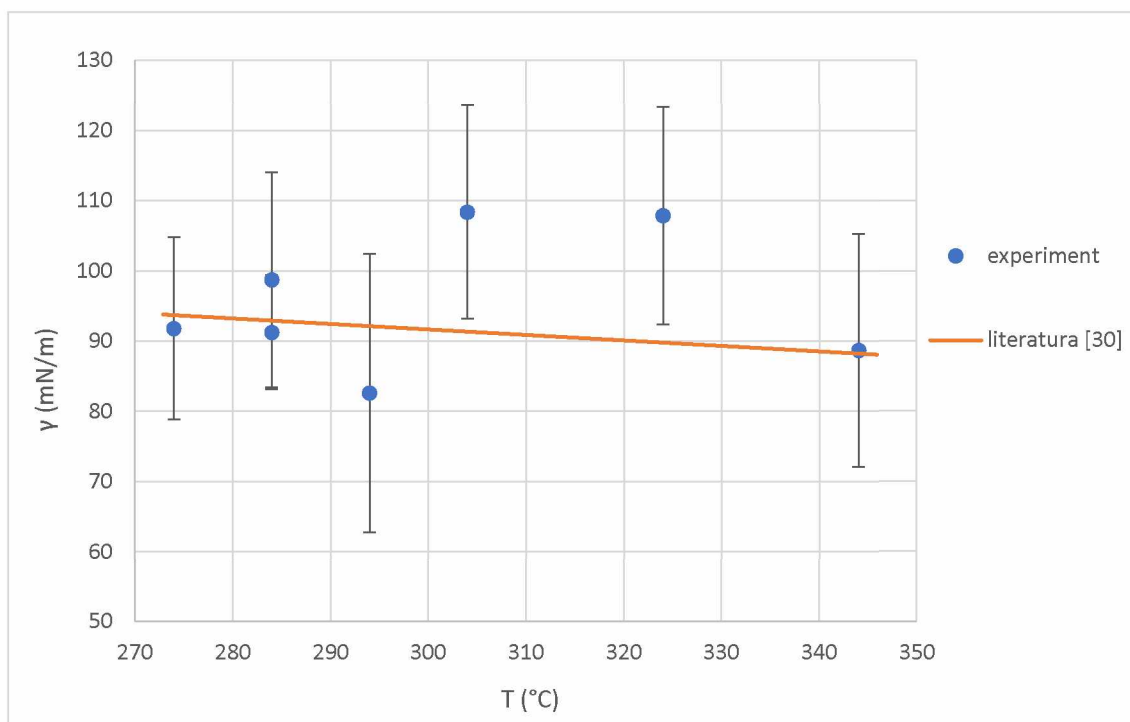


Obrázek 20: Závislost povrchového napětí  $\text{Se}_{80}\text{Te}_{20}$  na velikosti kapky při 294 °C

Rovněž jako v případě čistého Se je zde patrný relativně velký rozptyl získaných hodnot povrchového napětí. S přihlédnutím do tabulky 3 a obrázku 21 však lze říci, že experimenty pro  $\text{Se}_{80}\text{Te}_{20}$  vycházely o něco lépe, než výsledky čistého Se v porovnání s příslušnou literární hodnotou (Rialland a kol. [30]). Stejně jako v případě výše uvedeného čistého Se se i zde velmi projevilo rozlišení kamery a sublimace vzorků.

Tabulka 3: Povrchové napětí taveniny  $\text{Se}_{80}\text{Te}_{20}$

T [°C]	$\gamma$ [mN/m]	$\gamma_{\pm}$ [mN/m]
274	92	13
284	95	12
294	83	20
304	108	15
324	108	16
344	89	17



Obrázek 21: Povrchové napětí taveniny  $\text{Se}_{80}\text{Te}_{20}$  v závislosti na teplotě

## ZÁVĚR

Bakalářská práce měla dva hlavní cíle, které bylo třeba následovat:

- Zprovoznit a upravit vhodnou aparaturu pro měření povrchového napětí chalkogenidových tavenin metodou visící kapky a s pomocí funkce „DigiDrop“ programu OriTas a úpravou jejího nastavení získat relevantní data měření tavenin Se a  $\text{Se}_{80}\text{Te}_{20}$ .
- Využití metody zaplňování povrchové mřížky vtlačené do amorfního materiálu pro stanovení povrchového napětí amorfních materiálů v oblasti podchlazené taveniny, což bylo testováno na amorfním selenu.

První cíl byl splněn. Byla sestavena aparatura, kterou bylo možno použít ke stanovení povrchového napětí tavenin metodou visící kapky. Přestože námi naměřené výsledky se přesně neshodovaly s použitou literaturou, tak lze při pohledu na jejich podobnost k literatuře říci, že je metoda v současné době použitelná k získání přibližných hodnot povrchového napětí tak problematicky měřitelných látek, jako jsou sklotvorné taveniny chalkogenidových materiálů. Provedením práce byla rovněž vylepšena použitelnost funkce „DigiDrop“ programu OriTas.

Dále sledováním zaplňování povrchové mřížky v amorfním selenu byly získány hodnoty povrchového napětí Se v oblasti podchlazené taveniny, které byly srovnány s dostupnou literaturou. Výsledky mají relativně velký rozptyl, který je pravděpodobně způsoben způsobem provedení měření. Získaná data však potvrzují, že daná metoda může být použita ke studiu podchlazených tavenin sklotvorných chalkogenidových systémů jako je Se v blízkosti teploty skelného přechodu.

## POUŽITÁ LITERATURA

- [1] Povrchové napětí. *Wikipedia*. 2001. Dostupné z: [https://cs.wikipedia.org/wiki/Povrchov%C3%A9\\_nap%C4%9Bt%C3%AD](https://cs.wikipedia.org/wiki/Povrchov%C3%A9_nap%C4%9Bt%C3%AD)
- [2] Nanoscience Instruments. Surface Free Energy. 11. prosinec 2018. Dostupné z: <https://www.nanoscience.com/techniques/tensiometry/surface-free-energy/>
- [3] BÁRTOVSKÁ, Lidmila a Marie ŠIŠKOVÁ. Co je co v povrchové a koloidní chemii: elektronický interaktivní slovník. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2005.
- [4] PERUTKOVÁ, Kristýna. Povrchové vlastnosti polymerních materiálů - způsoby stanovení povrchové energie pevných látek. Zlín, 2018. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.
- [5] KORENEC, Roman. *Měření povrchového napětí na zařízení SEE SYSTEM*. Pardubice, 2013. Bakalářská práce. Univerzita Pardubice.
- [6] Bruslařka obecná. *Wikipedia*. 2001. Dostupné z: [https://cs.wikipedia.org/wiki/Brusla%C5%99ka\\_obecn%C3%A1](https://cs.wikipedia.org/wiki/Brusla%C5%99ka_obecn%C3%A1)
- [7] HERZOG, Milan. Interakce hyaluronan tenzid - dynamická tenziometrie. Brno. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně.
- [8] Nanoscience Instruments. Surface and Interfacial Tension. 11. prosinec 2018. Dostupné z: <https://www.nanoscience.com/techniques/tensiometry/surface-interfacial-tension/>
- [9] LEDVINA, Emil. Studium povrchového napětí a smáčivosti kovových tavenin a keramické skořepinové formy. Liberec, 1970. Diplomová práce. Technická univerzita v Liberci.
- [10] BÁRTOVSKÁ, Lidmila a Marie ŠIŠKOVÁ. Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2005, ISBN 80-7080-579-x.
- [11] CHANG, Yao-Yuan, Ming-Ya WU, Yi-Lin HUNG a Shi-Yow LIN. Accurate surface tension measurement of glass melts by the pendant drop method. *Review of Scientific Instruments* [online]. 2011, **82**(5). p. 1-9.

- [12] Maximum bubble pressure method. Wikipedia. 2001. Dostupné z: [https://en.wikipedia.org/wiki/Maximum\\_bubble\\_pressure\\_method](https://en.wikipedia.org/wiki/Maximum_bubble_pressure_method)
- [13] Anamet Slovakia s.r.o.. Tenziometrie s rotující kapkou. 2. prosinec 2020. Dostupné z: <https://www.anamet.cz/tenziometrie-s-rotujici-kapkou/>
- [14] Spinning drop method. Wikipedia. 2001. Dostupné z: [https://en.wikipedia.org/wiki/Spinning\\_drop\\_method](https://en.wikipedia.org/wiki/Spinning_drop_method)
- [15] BASHFORTH, F. a J. C. ADAMS, An Attempt to Test the Theories of Capillary Action by Comparing the Theoretical and Measured Forms of Drops on Solids. *Cambridge University Press*, Cambridge 1883.
- [16] ALVAREZ, Nicolas J., Lynn M. WALKER a Shelley L. ANNA. A non-gradient based algorithm for the determination of surface tension from a pendant drop: Application to low Bond number drop shapes. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2009, **333**(2), p. 557-562.
- [17] MARTINKOVÁ, Simona, Diego VALDÉS, Stanislav SLANG, Karel PÁLKA a Jaroslav BARTÁK. Relationship between crystal growth and surface/volume mobilities in Se<sub>95</sub>Te<sub>5</sub> bulk glasses and thin films. *Acta Materialia*. 2021, 213, p. 1-9.
- [18] WEEKS, Mary Elvira. The discovery of the elements. VI. Tellurium and selenium. *Journal of Chemical Education*. 1932, 9(3), p. 474-485
- [19] Vlastnosti selenu, telluru a polonia. Praha, 2005. Dostupné z <https://is.muni.cz/el/sci/jaro2005/C2442/skripta/kapitola1402.html>. učební materiál pro předmět Anorganická chemie II
- [20] Selen. 2009-2017. Dostupné z: <http://www.prvky.com/34.html>
- [21] CHOU, Jung-Chuan, Shu-Ying YANG a Yen-Sheng WANG. Study on the optoelectronic properties of amorphous selenium-based xerographic photoreceptors for electrophotography. *Materials Chemistry and Physics*. 2003, **78**(3), p. 666-669.
- [22] U.S. Geological Survey, Mineral commodity summaries 2022. USA. ISSN: 0076-8952



- [23] ARTHUR, John R., Roderick C. MCKENZIE a Geoffrey J. BECKETT. Selenium in the Immune System. *The Journal of Nutrition*. 2003, **133**(5), p. 1457-1459.
- [24] Tellur. 2009-2017. Dostupné z: <http://www.prvky.com/52.html>
- [25] KASAP, Safa O., Tomáš WÁGNER, Viswanath AIYAH, O. KRYLOUK, A. BEKIROV a L. TICHY. Amorphous chalcogenide  $Se_{1-x-y}Te_xPy$  semiconducting alloys: thermal and mechanical properties. *Journal of Materials Science*. 1999, 34(15), p. 3779-3787.
- [26] KOŠTÁL, Petr a MÁLEK, Jiří. Viscosity of Se–Te glass-forming systém. *Pure and Applied Chemistry*, 2015, 87(3), p. 239-247.
- [27] SVOBODA, Roman, Miloš KRBAL a Jiří MÁLEK. Crystallization kinetics in Se–Te glassy system. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2011, 357(16-17), p. 3123-3129.
- [28] BUREAU, Bruno, Catherine BOUSSARD-PLEDEL, Pierre LUCAS, Xianghua ZHANG a Jacques LUCAS. Forming glasses from Se and Te. *Molecules*. 2009, 14(11), p. 4337-4350.
- [29] PILNÝ, Petr; projekt OriTas, dostupný z: <http://www.petrpilny.cz/OriTas/>
- [30] RIALLAND, J.F., J.C. PERRON a J. ROBERT. Densities and surface tensions of  $Se_xTe_{1-x}$  melts. *Physics Letters A*. 1979, 72(6), p. 467-469.
- [31] KOŠTÁL, Petr a Jiří MÁLEK. Viscosity of selenium melt. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2010, 356(50-51), p. 2803-2806.
- [32] LEE, Lieng-Huang. Solid surface tensions of amorphous and crystalline selenium. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1971, 6(3), p. 213-220