

**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ**

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

**ÚSTAV STROJÍRENSKÉ TECHNOLOGIE**

INSTITUTE OF MANUFACTURING TECHNOLOGY

**NÁVRH DRŽÁKU VZORKU PRO STUDIUM  
ORIENTO VANÝCH KRYSTALŮ POMOCÍ  
VYSOKOFREKVENČNÍ PARAMAGNETICKÉ RESONANCE**

DESIGN OF SINGLE-CRYSTAL SAMPLE HOLDER FOR HIGH-FREQUENCY ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE

**BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**

BACHELOR'S THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

**Andrej Gabriš**

**VEDOUCÍ PRÁCE**

SUPERVISOR

**Ing. Antonín Sojka**

**BRNO 2019**

# Zadání bakalářské práce

Ústav: Ústav strojírenské technologie  
Student: **Andrej Gabriš**  
Studijní program: Strojírenství  
Studijní obor: Základy strojního inženýrství  
Vedoucí práce: **Ing. Antonín Sojka**  
Akademický rok: 2019/20

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

## **Návrh držáku vzorku pro studium orientovaných krystalů pomocí vysokofrekvenční paramagnetické resonance**

### **Stručná charakteristika problematiky úkolu:**

Cílem této práce je návrh ne-rezonančního rotátoru pro studium orientovaných krystalů pomocí vysokofrekvenční elektronové paramagnetické (HF–EPR) spektroskopie. Navržený držák vzorku pro HF–EPR umožní orientaci vzorku v externím magnetickém poli. Bude využito piezo goniometru s možností odměřování úhlu a safírové hřídele pro manipulaci vzorku v magnetickém poli o velikosti až 16 T. Stěžejní bod práce je vhodná kombinace materiálů, neboť držáky budou pracovat při frekvencích 80 GHz až 1100 GHz, za velmi nízkých teplot až 1,8 K a v silném magnetickém poli. Z tohoto důvodu je práce zaměřena na využitelnost nových materiálů a technologií při konstrukci držáků vzorků v EPR spektroskopii.

### **Cíle bakalářské práce:**

1. Rešerše konstrukce EPR spektroskopie se zaměřením na využitelnost různých materiálů.
2. Návrh a realizace výroby krystal rotátoru pro HF–EPR spektrometr.
3. Vývoj ovládacího rozhraní a jeho implementace do UI spektrometru.

### **Seznam doporučené literatury:**

MOBIUS, K. a A. SAVITSKY. High-field EPR spectroscopy on proteins and their model systems: characterization of transient paramagnetic states. 2nd edition. Cambridge UK: Royal Society of Chemistry, 2009. ISBN 978-0-85404-368-2.

GRINBERG, O. a L. J. BERLINER. Very High Frequency (VHF) ESR/EPR. 1st edition. New York: Springer Science Business Media, 2004. ISBN 978-144-1934-420.

WEIL, J. A. a J. R. BOLTON. Electron paramagnetic resonance: elementary theory and practical applications. 2nd edition. Hoboken: Wiley-Interscience, 2007. ISBN 978-0-471-75496-1.

NEUGEBAUER, P., D. BLOOS, R. MARX, et al. Ultra-broadband EPR spectroscopy in field and frequency domains. Physical Chemistry Chemical Physics. 2018, 20(22), 15528-15534. DOI: 10.1039/C7CP07443C.

NGO, T. D., A. KASHANI, G. IMBALZANO, et al. Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges. Composites Part B: Engineering. 2018, 143, 172-196. DOI: 10.1016/j.compositesb.2018.02.012.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2019/20

V Brně, dne

L. S.

---

prof. Ing. Miroslav Píška, CSc.  
ředitel ústavu

---

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.  
děkan fakulty

## ABSTRAKT

Táto bakalárska práca diskutuje návrh a výrobu nerezonančného držiaka vzorky pre štúdium orientovaných kryštálov, ktorý je používaný pri vysokofrekvenčnej elektrónovej paramagnetickej rezonancii (z ang. HF-EPR). Prvá časť práce je teoretickým úvodom do EPR s aplikáciou vysokej frekvencie (80–1100 GHz) a vysokoindukčného magnetického poľa (16 T). Práca ďalej rozoberá problematiku anizotropie kryštalických vzoriek a uvádza rešerš materiálov pre držiak vzorky, ktorý je používaný pri nízkych teplotách (4 K). Praktická časť práce sa zaoberá konštrukčným návrhom rotačného držiaka vzorky. Táto sekcia tiež porovnáva možnosti výroby vybraných súčastí držiaka vzorky: konvenčné obrábanie a 3D tlač. V neposlednom rade práca popisuje vývoj užívateľského prostredia pre automatizáciu merania EPR spektra.

## KLÚČOVÉ SLOVÁ

vysokofrekvenčná elektrónová paramagnetická rezonancia (HF-EPR), nerezonančný držiak vzorky, orientované kryštály, kompozity, polyméry, aditívna výroba

## ABSTRACT

This bachelor's thesis discusses the design and manufacture of non-resonant sample holder for the study of oriented crystals, which is used for high-frequency electron paramagnetic resonance (HF-EPR). The first part of the thesis is a theoretical introduction to EPR with the application of high frequency (80–1100 GHz) and high magnetic field (16 T). This work further analyzes the topic of crystal samples anisotropy and introduces the review of materials suitable for a sample holder, which is used in low-temperature conditions (4 K). The practical part of the thesis deals with the constructional design of the rotary sample holder. This section also compares the manufacturing possibilities of the selected parts of the sample holder: machining (milling and turning) and 3D printing. Lastly, this work describes the development of the user interface for automatization of an EPR spectrum measurement.

## KEYWORDS

high-frequency electron paramagnetic resonance (HF-EPR), non-resonant sample holder, oriented crystals, composites, polymers, additive manufacturing

GABRIŠ, Andrej. *Návrh držáku vzorky pro studium orientovaných krystalů pomocí vysokofrekvenční paramagnetické rezonance* [online]. Brno, [cit. 2020-06-26]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/125595>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav strojírenské technologie, 2020. Vedoucí práce Ing. Antonín Sojka

## PREHLÁSENIE

Prehlasujem, že svoju bakalársku prácu na tému „Návrh držáku vzorku pro studium orientovaných krystalů pomocí vysokofrekvenční paramagnetické rezonance“ som vypracoval samostatne pod vedením vedúceho bakalárskej práce s využitím odbornej literatúry a ďalších informačných zdrojov, ktoré sú všetky citované v práci a uvedené v zozname literatúry na konci práce.

Brno 26.6.2020

.....  
Andrej Gabriš

## Pod'akovanie

Rád by som poďakoval Ing. Antonínovi Sojkovi a prof. Miroslavovi Píškovi za odborné vedenie a konzultácie pri tvorbe tejto práce. Ďalej Adamovi Lagiňovi za pomoc s konštrukčným návrhom držiaka, Ing. Matúšovi Šedivému pri návrh užívateľského prostredia, Dr. Viniciusovi Tadeu Santanovi za objasnenie teoretických princípov a takisto Ing. Petrovi Neugebauerovi, Ph.D. za možnosť pracovať na tomto projekte.

Nakoniec by som rád poďakoval svojej rodine a priateľom, za podporu počas štúdia.

# OBSAH

Úvod	8
<b>1 ELEKTRÓNOVÁ PARAMAGNETICKÁ REZONANCIA</b>	<b>9</b>
1.1 Spin elektrónu a jeho magnetický moment	9
1.2 Zeemanov jav	11
1.3 Orientované kryštály	12
1.4 Zariadenie a princíp jeho funkcie	14
<b>2 MATERIÁLOVÉ POŽIADAVKY PRE EPR SPEKTROSKOPIU</b>	<b>17</b>
2.1 Kovy	19
2.2 Kompozitné materiály a polyméry	22
2.3 Špecifické materiály	24
<b>3 ROTAČNÝ DRŽIAK VZORKY</b>	<b>26</b>
3.1 Rozbor držiaka vzorku a jeho vkladanie	26
3.2 Držiak konektorov - vrchná podzostava	28
3.3 Funkčná časť - jadro podzostavy	29
3.4 Telo držiaka vzorky - kryt	31
<b>4 3D PROTOTYP</b>	<b>33</b>
4.1 Fused deposition modeling (FDM) metóda	33
4.2 3D tlač - úprava komponentov	34
4.3 Porovnanie výrobných nákladov	35
4.4 Tepelné cyklické testovanie	37
<b>5 UŽÍVATEĽSKÉ ROZHRAŇIE</b>	<b>38</b>
<b>6 DISKUSIA</b>	<b>41</b>
<b>ZÁVER</b>	<b>42</b>
<b>ZOZNAM POUŽITÝCH ZDROJOV</b>	<b>43</b>
<b>ZOZNAM POUŽITÝCH SYMBOLOV A SKRATIEK</b>	<b>47</b>
<b>ZOZNAM PRÍLOH</b>	<b>50</b>

# ÚVOD

Elektrónová paramagnetická rezonancia (EPR) má uplatnenie v mnohých odvetviach ako je napr. farmaceutický priemysel pri vytváraní rôznych liečiv, molekulárnej biológii pri analýze radikálov a proteínov, taktiež v strojárskom priemysle, kde sa kontroluje kvalita rôznych materiálov, najmä čo sa týka ich defektov alebo pri skúmaní nových polymérov. Ďalšou oblasťou do budúcnosti, pre ktorú má EPR veľké využitie je IT odvetvie, kde je cieľom skúmanie a vývoj nových paramagnetických molekúl, tzv. jedno-molekulárnych magnetov, s možnosťou využitia v kvantových počítačoch ako výpočtové jednotky alebo ako nové úložiská dát [1].

Jedná sa o metódu využívajúcu častice s nespárovanými elektrónmi, kde dochádza k absorpciám mikrovlnného žiarenia s voľnými elektrónmi v pozorovanej látke. EPR spektroskopia pracuje na podobnom princípe ako nukleárna magnetická rezonancia (NMR), ktorá je známa hlavne v oblasti zdravotníctva. Rozdiel spočíva v tom, že pri NMR sú pozorované atómové jadrá, kým pri EPR je skúmaná zmena spinu elektrónov. Z tohto hľadiska je nutné použitie zdrojov vyšších frekvencií elektromagnetického žiarenia, pre simulovanie vhodných podmienok merania. Vďaka neustálemu pokroku vo vývoji nových zdrojov vysokofrekvenčného elektromagnetického žiarenia, v našom prípade sa jedná o rozsah 80–1100 GHz, sa táto metóda stáva čím ďalej dostupnejšou [2].

Táto práca sa zaoberá podstatou EPR a jednoduchým popisom dejov, ktoré sa pri nej využívajú. Následne základnou schémou spektrometra, ktorý sa používa pri meraní vzoriek. V teoretickej časti je taktiež opísané uplatnenie rotačného držiaka vzorky pri anizotropických kryštáloch a rešerš vhodných materiálov použitých pri výrobe. EPR spektroskop, nachádzajúci sa v laboratóriách CEITEC VUT (Príloha A), pracuje so vzorkami v špecifickom prostredí, ako sú veľmi nízke teploty blízke sa hodnotám absolútnej nuly (4 K), nízka hodnota okolitého tlaku (20 mbar) a prítomnosť silného magnetického poľa s veľkosťou až 16 T. Vzhľadom na uvedené skutočnosti bol kladený vysoký dôraz na tepelnú odolnosť materiálu, schopnosť odolávať oteru a najmä na nulovú hodnotu zostatkovej magnetickosti po tepelnom spracovaní alebo opracovaní. Vzhľadom k postupujúcemu technickému pokroku v oblasti aditívnej výroby (3D tlač) materiálov je naším cieľom implementovať tieto prvky aj v našom type držiaka. Práca sa preto zaoberá popisom použitej metódy 3D tlače, zmenou tvarových prvkov vybraných referenčných dielov a v poslednom rade porovnaní hmotnostných rozdielov pri výrobe aditívnym a konvenčným spôsobom a zhodnotenie výrobných nákladov pre uvedené metódy. Kľúčovým faktorom je v súčasnosti aj automatizácia merania. Softvér má výrazný vplyv na efektívnosť merania, znižuje časovú vyťaženosť obsluhy a zamedzuje potenciálnej chybe spôsobenej ľudským faktorom. Preto je dôležitý vývoj jednoduchého a najmä prehľadného programu, slúžiaceho pre komunikáciu medzi užívateľom, riadiacim centrom a nanopozičionérom.



# 1 ELEKTRÓNOVÁ PARAMAGNETICKÁ REZONANCIA

Základný princíp, na ktorom je založená elektrónová paramagnetická rezonancia sa nazýva Zeemanov jav. Spočíva v presne definovanom množstve energie prijatej z elektromagnetického žiarenia v magnetickom poli. Tento proces je vyjadrený podľa nasledujúcej rovnice:

$$\Delta E = h \cdot \nu = g\mu_B B, \quad (1.1)$$

kde  $\Delta E$  je rozdiel energie vyjadrený v eV,  $h$  je Planckova konštanta s hodnotou  $h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ ,  $\nu$  je frekvencia žiarenia a jej jednotka je Hz. Ostatné veličiny budú podrobnejšie priblížené v kapitole 1.1, zaoberajúcej sa magnetickým momentom, presnejšie jeho vznikom, odvodením a vzťahom s energetickými hladinami.

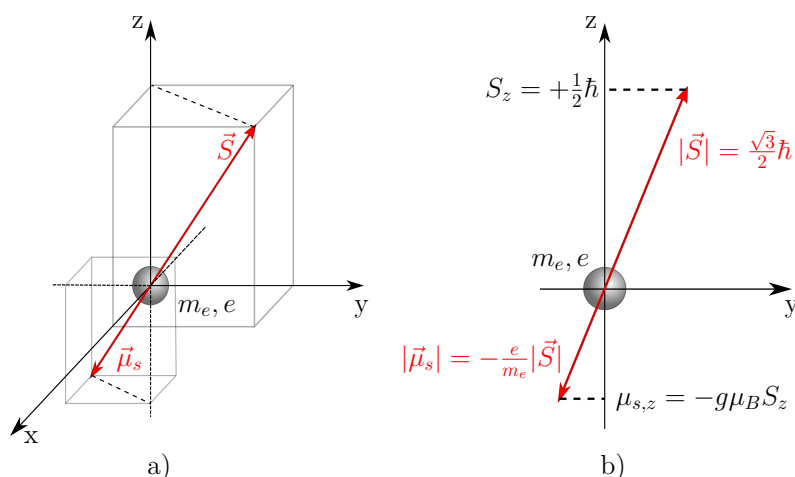
## 1.1 Spin elektrónu a jeho magnetický moment

Každý elektrón, nehládajac na to, či je viazaný, alebo voľný, má svoj vlastný moment hybnosti, ktorý nazývame spin a označujeme ho  $\vec{S}$ . Jeho veľkosť je vyjadrená násobkom redukovanej Planckovej konštanty,  $\hbar = h/2\pi = 1,054 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$  a platí:

$$|\vec{S}| = \sqrt{s(s+1)}\hbar. \quad (1.2)$$

Symbol  $s$  vyjadruje spinové kvantové číslo a má hodnotu  $s = 1/2$ . Takže po dosadení do rov. 1.2 bol odvodený tvar [4],

$$|\vec{S}| = \sqrt{\frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} + 1 \right)} \hbar = 0,866 \hbar. \quad (1.3)$$



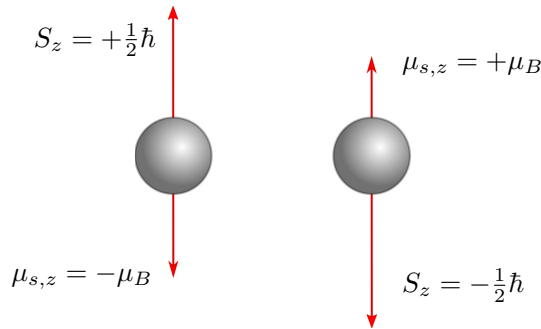
Obr. 1.1: Elektrónový spin: a) Znázornenie spinového momentu hybnosti ( $\vec{S}$ ) a spinového magnetického momentu elektrónu ( $\vec{\mu}_s$ ). b) Ich priemety do zvolenej  $z$ -ovej osi súradnicového systému. Prevzaté a upravené z [4].

Na Obr. 1.1 je znázornená náhodná orientácia spinového momentu hybnosti ( $\vec{S}$ ) v priestore a k nemu príslušný spinový magnetický moment ( $\vec{\mu}_s$ ), ktorý má opačný smer v dôsledku záporného náboja elektrónu.

Nie je možné merať celkový spin ale iba jeho priemet do určitej osi. Hodnoty, ktoré nadobúda sú kvantované a platí vzťah:

$$S_z = M_s \hbar, \quad (1.4)$$

kde  $M_s = \pm(1/2)$  je kvantové spinové magnetické číslo. Z rovnice 1.4 teda vyplýva, že priemet spinu môže nadobúdať kladné aj záporné hodnoty, vzhľadom na jeho orientáciu, ktorú popisuje Obr. 1.2. Vo všeobecnosti platí, že smerom hore je označená kladná hodnota a opačne zase záporná [4] [2].



Obr. 1.2: Hodnota priemetov spinového momentu hybnosti a spinového magnetického momentu v závislosti na jeho smere.

Spin elektrónu a jeho magnetický moment majú medzi sebou určitú spojitosť, ktorá je popísaná rovnicou:

$$\vec{\mu}_s = -\frac{e}{m_e} \vec{S}. \quad (1.5)$$

Pre kvantované priemety v zvolenom smere platí:

$$\mu_{s,z} = -\frac{e}{m_e} S_z, \quad (1.6)$$

$$\mu_{s,z} = -\frac{e}{m_e} M_s \hbar, \quad (1.7)$$

$$\mu_{s,z} = -2 \frac{e \hbar}{2 m_e} M_s, \quad (1.8)$$

$$\mu_{s,z} = -2 \mu_B M_s. \quad (1.9)$$

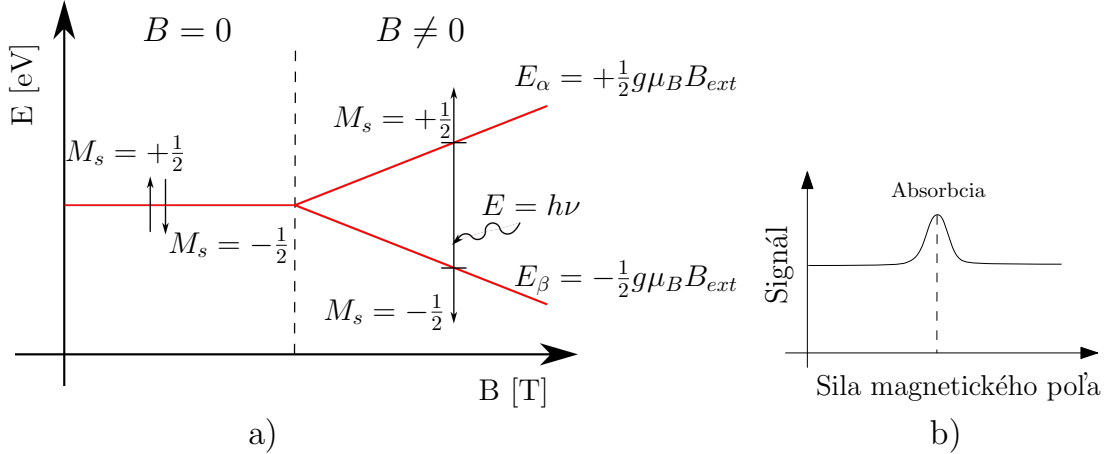
Rovnica 1.9 je odvodená pre predpoklad elektrónu ako bodovej častice, v skutočnosti však podľa kvantovej elektrodynamiky platí:

$$\mu_{s,z} = -g \mu_B M_s, \quad (1.10)$$

koefficient  $g$  je nazývaný *g-faktor* a jeho rozmer pre voľný elektrón je približne  $g_e/2 = 1,001\,159\,652\,180\,85(76)$  [3], avšak pre molekuly sa už líši a pre každú je jedinečný [5]. Ďalej  $\mu_B = e \hbar / 2 m_e$  vyjadruje Bohrov magnetón, ktorého hodnota dosahuje približne  $\mu_B = 9,274 \cdot 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$  [5].

## 1.2 Zeemanov jav

Zeemanov efekt, rov. 1.1, popisuje správanie elektrónu v prítomnosti vonkajšieho magnetického poľa.



Obr. 1.3: a) Energetické hladiny v závislosti na externom magnetickom poli, kde  $E_{\alpha,\beta}$  sú energetické hladiny odpovedajúce danému magnetickému poľu  $B$ . b) Znáznornenie signálu elektrónom absorbovaného EM žiarenia.

Na obr. 1.3 a) je znázornená situácia jedného nespárovaného elektrónu. Pokiaľ sa v jeho okolí nevyskytuje žiadne magnetické pole, tak existuje len jeden degenerovaný energetický stav. Avšak pri zvyšovaní magnetickej indukcie nastane rozdelenie degenerovaného stavu na dve možné energetické hladiny a ich veľkosti narastajú lineárne so zvyšujúcou sa intenzitou poľa, ktoré sú popísané vzťahom:

$$E_{\alpha,\beta} = -\vec{\mu}_{s,z} \cdot \vec{B} = -\mu_{s,z} B \cos(\varphi). \quad (1.11)$$

Po dosadení za orbitálny moment z rovnice 1.10 dostaneme matematický popis ich závislosti [5],

$$E_{\alpha,\beta} = g M_s \mu_b B = \pm \frac{1}{2} g \mu_b B. \quad (1.12)$$

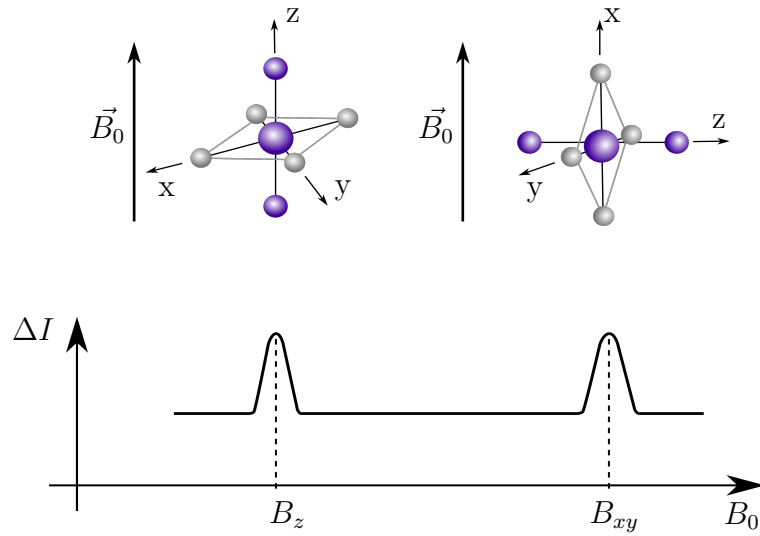
Ako vyplýva z obr. 1.3 b) pri splnení rezonančnej podmienky dochádza k rezonancii, tzn. elektrón prejde z nižšej energetickej hladiny na vyššiu a prijme energiu o veľkosti  $\Delta E$ , ktorá je zaznamenaná ako signál na obr. 1.3 b). Nakoľko našim cieľom je určiť hodnotu  $g$ , tak rov. 1.1 je možné vyjadriť do tvaru:

$$g = \frac{h\nu}{B\mu_B}, \quad (1.13)$$

v ktorom  $h$ ,  $\mu_b$  sú konštanty, a teda absorpciu energie možno docieľiť buď zmenou frekvencie dodávaného žiarenia zo zdroja pri konštantnom magnetickom poli, alebo naopak, t.j. nemennou frekvenciou a zvyšujúcim sa poľom.

### 1.3 Orientované kryštály

Pre izotropické látky s nespárovaným elektrónom a lokálnou kubickou oblasťou symetrie platí rov. 1.1. V tom prípade je *g-faktor* považovaný za skalár a je nezávislý na orientácii magnetického poľa. Avšak pre látky, ktorých molekuly vykazujú iný typ symetrie, sa hodnota *g-faktoru* odvíja od ich natočenia vzhľadom k smeru magnetického poľa. Na obr. 1.4 je príklad molekuly, ktorá je v smere osi  $z$  tvorená dvoma rovnakými ligandami (=atómami, iónmi, molekulami poskytujúcimi jeden alebo viacero elektrónových párov centrálnemu atómu) a štyrmi odlišnými ligandami v rovine  $XY$ , tzv. axiálna symetria. Ak uvažujeme priemet celkového magnetického momentu do osi  $z$  väčší ako jeho priemety do osí  $x, y$ , tak po natočení molekuly do smeru kolmého na vonkajšie magnetické pole  $B_0$  sa rezonančný signál posunie doprava, tzn. že je potrebné silnejšie magnetické pole [14].



Obr. 1.4: Závislosť pozorovaného signálu od orientácie molekuly vzhľadom k externému magnetickému poľu, prevzaté a upravené z [14].

Pre určenie celkovej energie paramagnetických látok v základnom stave s elektrónovým spinom  $S$ , počtom viazaných jadier  $n$  so spinmi  $I$  sa v kvantovej fyzike používa spin Hamiltonián,

$$\mathcal{H}_O = \mathcal{H}_{EZ} + \mathcal{H}_{ZFS} + \mathcal{H}_{HF} + \mathcal{H}_{NZ} + \mathcal{H}_{NQ} + \mathcal{H}_{NN}. \quad (1.14)$$

Skladá sa z viacerých častí, ktoré sú voľne preložené z ang. ako [15]:

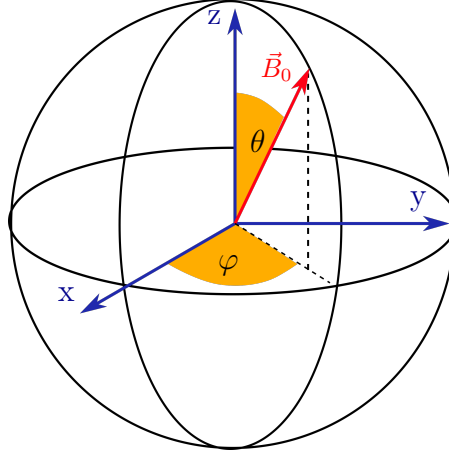
- elektrónová Zeemanová interakcia  $\mathcal{H}_{EZ}$
- štiepenie pri nulovom mag. poli  $\mathcal{H}_{ZFS}$
- hyperjemná interakcia  $\mathcal{H}_{HF}$
- jadrová Zeemanová interakcia  $\mathcal{H}_{NZ}$
- kvadrupólová interakcia  $\mathcal{H}_{NQ}$
- jadrová spin-spin interakcia  $\mathcal{H}_{NN}$

Ďalej však budeme uvažovať iba zložku od Zeemanovej elektrónovej interakcie, pre ktorú dostávame Hamiltonián v tvare:

$$\hat{\mathcal{H}}_{EZ} = \mu_B \mathbf{B}_0^T \cdot \mathbf{g} \cdot \hat{\mathbf{S}}, \quad (1.15)$$

kde  $\mu_B$  je Bohrov magnetón,  $\mathbf{B}_0^T$  transponovaný vektor zložiek magnetického poľa,  $\mathbf{g}$  predstavuje maticu s rozmerom  $3 \times 3$  obsahujúcu zložky *g-faktoru*,  $\hat{\mathbf{S}}$  vektor spinových operátorov.

Poloha vektoru magnetického poľa vzhľadom k súradnicovému systému molekuly sa dá popísať pomocou dvojice uhlov v sférickom súradnicovom systéme. Uhol, ktorý zvierá vektor  $B_0$  so *z-ovou* osou molekuly sa značí ako  $\theta$ . Uhol  $\varphi$  je medzi priemetom vektoru  $B_0$  do roviny  $XY$  a osou  $x$  [14] [15].



Obr. 1.5: Grafické znázornenie závislosti natočenia vektoru magnetického poľa v priestore pomocou sférických súradníc.

Vo všeobecnosti sa efektívna hodnota *g-faktoru* počíta ako závislosť na oboch uhloch a platí pre ňu matematický zápis:

$$g^2(\theta, \varphi) = g_x^2 \sin^2 \theta \cos^2 \varphi + g_y^2 \sin^2 \theta \sin^2 \varphi + g_z^2 \cos^2 \theta. \quad (1.16)$$

Ak je uvažovaná axiálna symetria molekúl, obr. 1.4, tak jednotlivé zložky *g-faktoru* sa dajú prepísať ako  $g_x = g_y = g_\perp$  a pre *z-ovú* zložku  $g_z = g_\parallel$ . V tom prípade nezáleží na uhle  $\varphi$  a rov. 1.16 sa upraví do tvaru,

$$g^2(\theta) = g_\perp^2 \sin^2 \theta + g_\parallel^2 \cos^2 \theta. \quad (1.17)$$

V maticovom zápise z rov. 1.15 sa dajú jednotlivé zložky rozpísať nasledovne:

$$\hat{\mathcal{H}}_{EZ} = \mu_B [B_x \ B_y \ B_z] \begin{bmatrix} g_\perp & 0 & 0 \\ 0 & g_\perp & 0 \\ 0 & 0 & g_\parallel \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \hat{S}_x \\ \hat{S}_y \\ \hat{S}_z \end{bmatrix}, \quad (1.18)$$

a výsledný zápis je:

$$\hat{\mathcal{H}}_{EZ} = \mu_B [g_\perp (B_x \hat{S}_x + B_y \hat{S}_y) + g_\parallel B_z \hat{S}_z]. \quad (1.19)$$

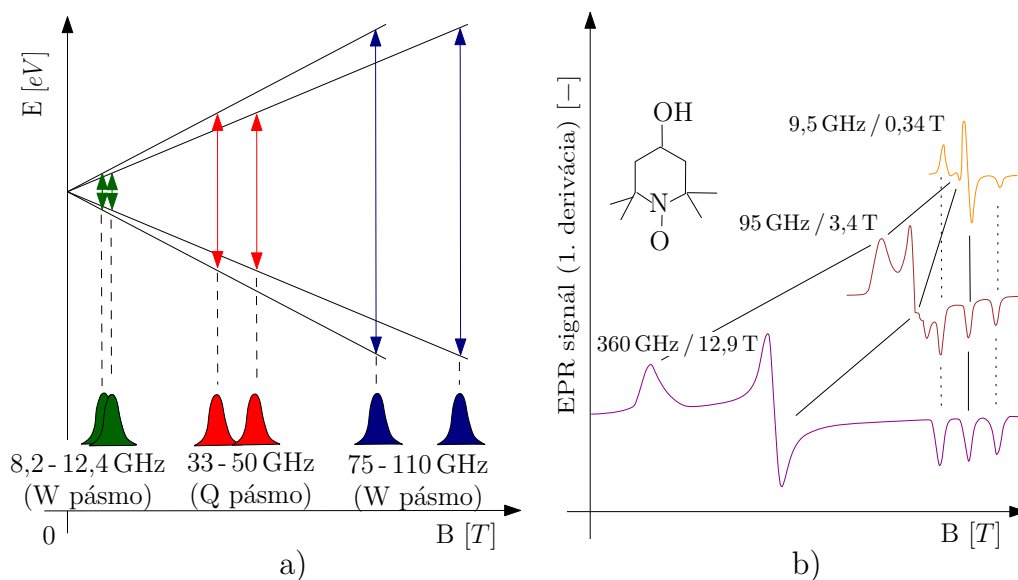
## 1.4 Zariadenie a princíp jeho funkcie

Medzi dva najrozšírenejšie druhy EPR spektrometrov patria tzv. *continuous-wave EPR (CW-EPR)* a *pulsed EPR*. Prvá spomenutá metóda funguje na generovaní elektromagnetického (EM) žiarenia s konštantným výkonom o stálej frekvencii, pričom dochádza k modulácii magnetického poľa v okolí vzorky. Pri *pulsed EPR* sú hlavnými faktormi vysoká energia EM pulzu a fázová stabilita. Princíp činnosti spočíva v tom, že je vyslaný jeden alebo viacero krátkych EM impulzov, dôjde k magnetizácii vzorky, ktorá je vychýlená z jej pôvodnej polohy. Následne je meraná odozva signálu, kedy sa vráti opäť do pôvodnej pozície, tzv. relaxácia [6].

Hlavný dôvodom prečo sa využíva vysoká frekvencia pri EPR spektroskopii je kvôli Boltzmanovej distribúcii, ktorá je popísaná vzťahom:

$$\frac{n_{HH}}{n_{DH}} = \exp\left(-\frac{E_1 - E_2}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{hf}{kT}\right). \quad (1.20)$$

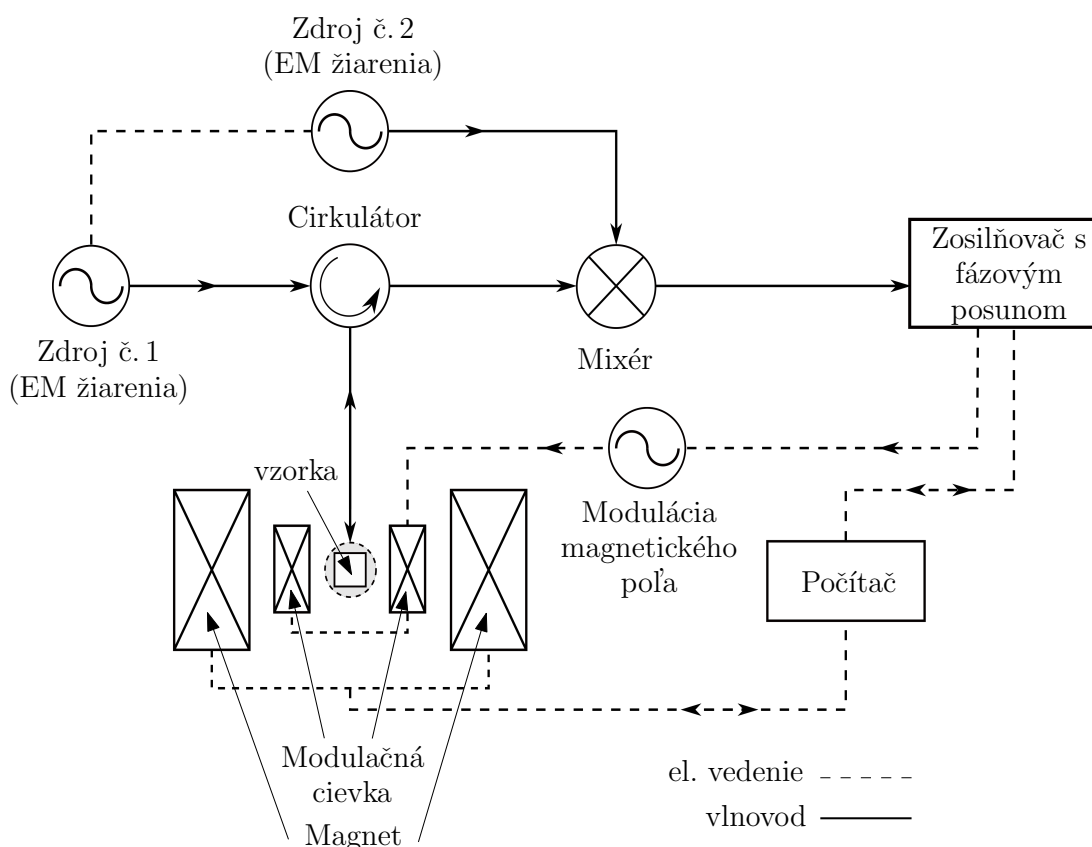
Rovnica vyjadruje podiel medzi počtom elektrónov v jednotlivých energetických hladinách, na základe orientácie ich spinov, pričom  $n_{HH}$  označuje hornú hladinu s vyššou energiou a  $n_{DH}$  dolnú s nižšou energiou. Ako je odvodené v rov. 1.20, kde  $k = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$  je Boltzmanova konštanta, tak pomer obsadenosti hladín je závislý na dodávanej frekvencii ( $f$ ) a teplote ( $T$ ) systému. Tieto faktory ovplyvňujú intenzitu EPR signálu, napr. pri dodávanej frekvencii 10 GHz a teplote 300 K je pomer 0,998 ( $n_{HH}/n_{DH} = 998/1000$ ). Pri rovnakej frekvencii, ale systéme schladenom na 2 K je pomer rovný 0,787. Tento výrazný rozdiel v počte spinov, ktoré sa môžu podieľať na absorpcii EM žiarenia, má za následok väčšiu intenzitu signálu [7].



Obr. 1.6: a) Rozlíšenie vzoriek s podobnou hodnotou  $g$  faktoru pri rôznej veľkosti frekvencie dodávaného elektromagnetického žiarenia. b) Vplyv parametrov merania na výsledný tvar 1. derivácie EPR signálu pre vzorku TEMPO. Prevzaté a upravené z [2] [8].

Ďalšou výhodou je, že pri vzorkách, ktoré majú podobnú hodnotu  $g$ -faktoru, je problematické pri nízkych frekvenciách rozoznať signály absorpcie patriace danej vzorke, vid' obr. 1.6 a) a takisto môže dôjsť ku znehodnoteniu signálu, obr. 1.6 b). Zároveň kvôli zvýšenej energii môžeme pozorovať tzv. *štiepenie pri nulovom mag. poli* (z ang. *the zero-field splitting*), keď molekula obsahuje viac ako jeden nespárovaný elektrón [8] [9].

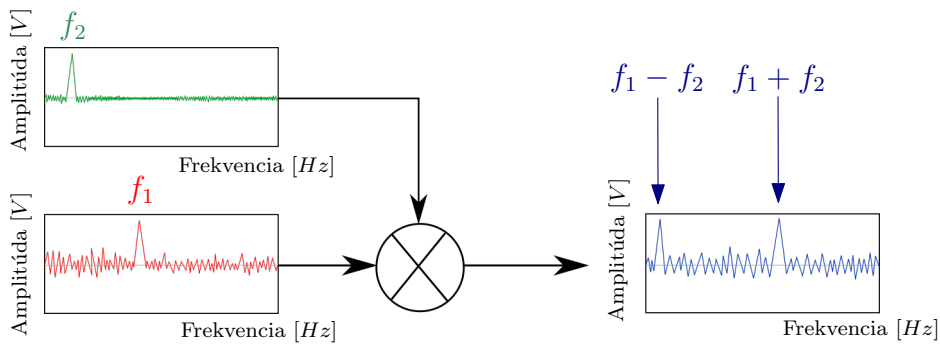
Pri meraní spektra pomocou vysokofrekvenčnej elektrónovej paramagnetickej rezonancie (HF-EPR, z ang. High-Field EPR), ktorej sa venuje táto bakalárska práca, je využívaná heterodýnna detekcia pracujúca s dvoma zdrojmi EM žiarenia, vid' obr. 1.7. V schéme tejto zdroj č.1 vysiela EM žiarenie cez vlnovod do zariadenia s názvom



Obr. 1.7: Schéma CW-EPR spektrometra s heterodýnnou detekciou a zosilňovačom s fázovým posunom, ktorý sa nachádza sa v laboratóriách CEITEC VUT.

cirkulátor. Jeho úlohou je zmeniť smer vlnenia v šípku naznačenej orientácii [10]. Toto žiarenie následne putuje priamo na vzorku, nachádzajúcu sa v centre homogénneho magnetického poľa, ktoré je na obr. 1.7 zakreslené schematicky ako kruhová oblasť okolo meranej vzorky priamo v osi medzi magnetom a modulačnou cievkou. Po ich následnej interakcii smeruje vlnenie naspäť do cirkulátoru. Časť, ktorá sa odrazila od vzorky, je odklonená do detektoru a v mixéri interferuje s mikrovlnou o inej frekvencii zo zdroja č. 2 [11]. Následne dôjde ku vzniku dvoch produktov, vid' obr. 1.8: jedného s vysokou frekvenciou, ktorý je odfiltrovaný zosilňovačom s fázovým posunom, a druhého s nízkou frekvenciou slúžiaceho pre ďalšie vyhodnocovanie. Pomocou lokálnej modulácie s využitím modulačnej cievky zosilňovač pris-

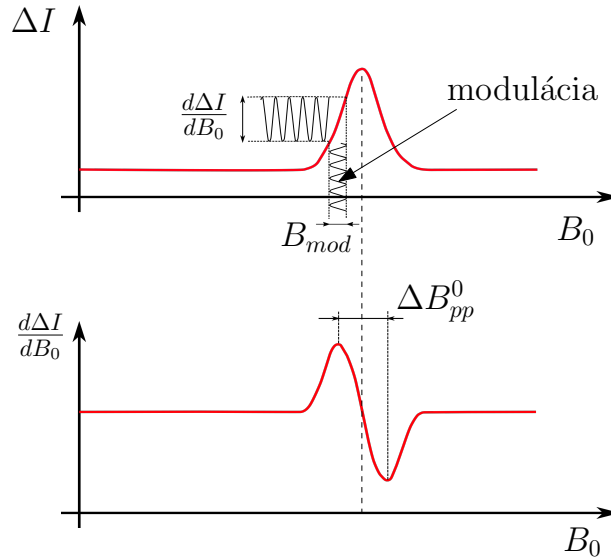
pieva k celkovému skvalitneniu požadovaného signálu na základe zlepšenia pomeru signál-šum.



Obr. 1.8: Schéma princípu mixovania dvoch vlnení s odlišnou frekvenciou.

Modulačná cievka striedavým prúdom periodicky zvyšuje a znižuje intenzitu magnetického poľa v okolí vzorky počas celej doby merania, tzn. že ako výsledok pozorujeme 1. deriváciu požadovaného signálu, vid' obr.1.9 [2].

Platí, že amplitúda modulácie by mala byť max.  $1/4$  vzdialenosti  $\Delta B_{pp}^0$ , z ang. peak-to-peak [2]. Po prekročení tejto hodnoty dochádza k rozširovaniu a skresľovaniu signálu [12]. Všetky tieto zariadenia sú riadené pomocou počítača, ktorý takisto ovláda aj intenzitu magnetického poľa vytváraného magnetom.

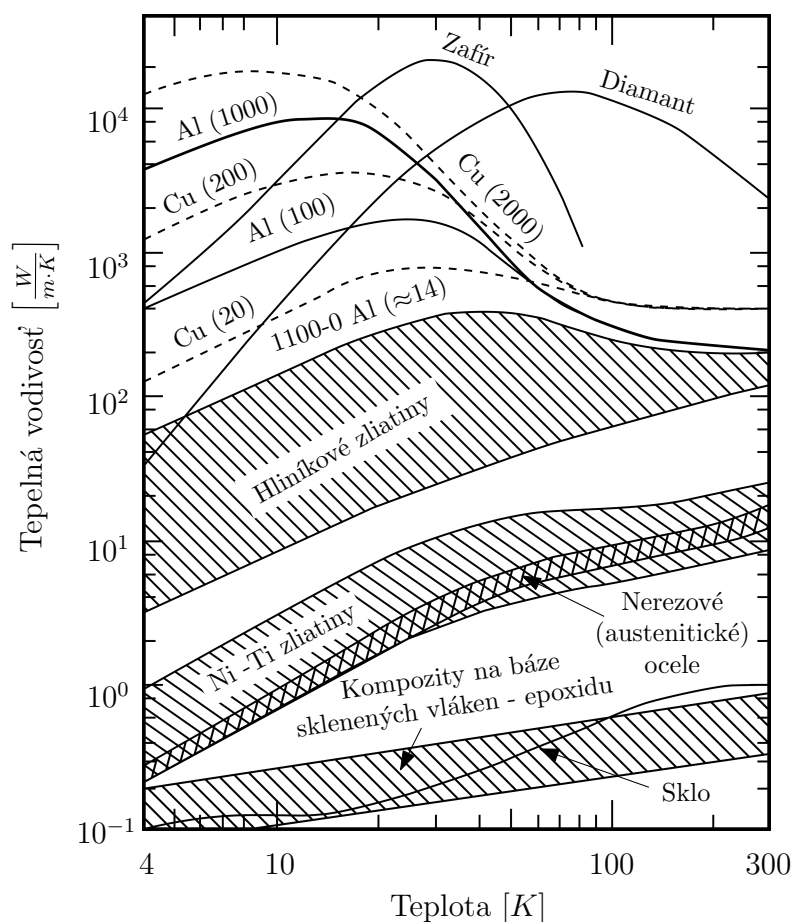


Obr. 1.9: Schéma modulovania magnetického poľa v okolí vzorky pomocou modulačnej cievky a pozorovanie výsledného spektra EPR absorpcie, prevzaté a upravené z [13].



## 2 MATERIÁLOVÉ POŽIADAVKY PRE EPR SPEKTROSKOPIU

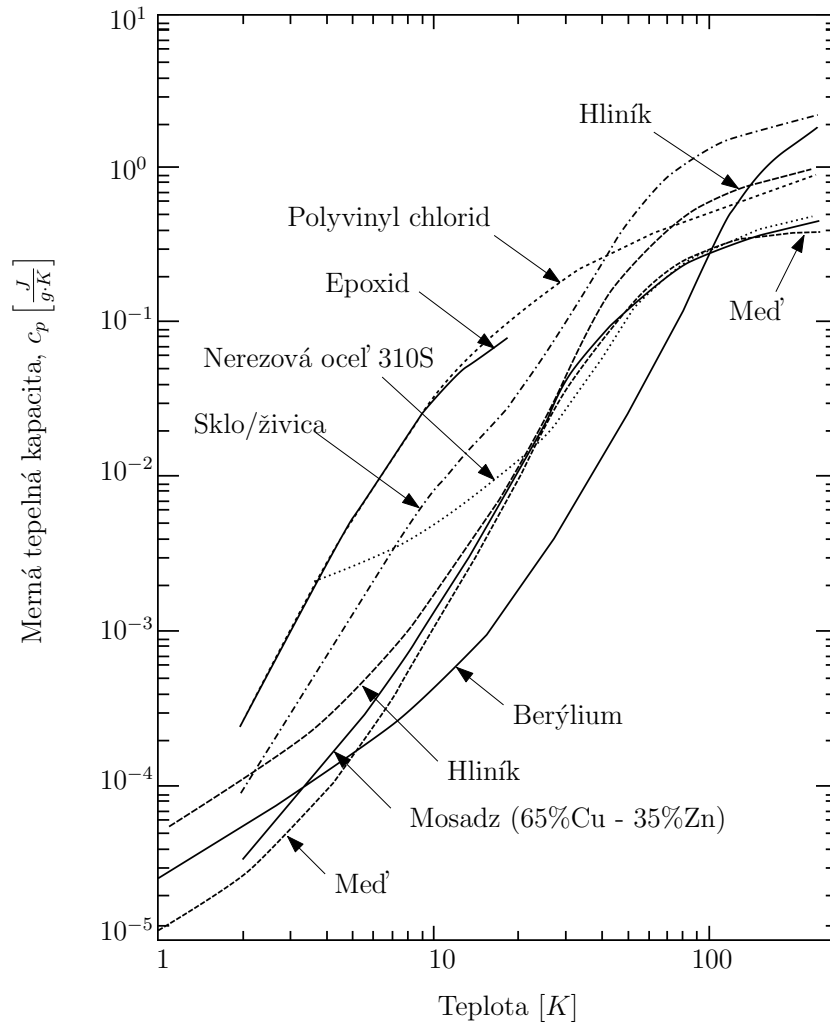
Pri voľbe materiálu je dôležité uvažovať určité základné podmienky, aby bola zabezpečená funkčnosť celej zostavy. Prvotným predpokladom je nemagnetický materiál, pričom táto požiadavka vychádza zo základného princípu využívajúci magnetické pole dosahujúce hodnôt 16 T. Ďalšiu významnú úlohu zohráva tepelná rozťažnosť pri rôznych teplotách blížiacich sa teplote 4 K (-269 °C). Z dôvodu vysokej rozmerovej presnosti bol kladený dôraz na teplotnú stabilitu materiálu, aby nedochádzalo k vzpričeniu jednotlivých dielov. Keďže pri ochladzovaní potrebujeme schladiť celý systém, je potrebné pracovať aj s tepelnou vodivosťou. Nevhodne zvolený materiál by mohol mať za následok nekvalitný prechod tepla medzi chladiacim médiom a vzorkou. Poslednou charakteristikou je hodnota tlaku, pričom sa nachádzame takmer vo vákuovej oblasti približne 20 mbar. Na obr. 2.1 je znázornená závislosť tepelnej vodivosti od teploty pre vybrané materiály a ich porovnanie.



Obr. 2.1: Graf závislosti tepelnej vodivosti na teplote pre nemagnetické materiály požívané v kryogénnych podmienkach (4K) [18], označenia kovov napr. hliník Al (100) a meď Cu (20) sú uvádzané s RRR číslom v zátvorkách.

Hodnota RRR (z ang. residual resistivity ratio), pomer zostatkového odporu, vy-

jadruje podiel elektrického odporu pri izbovej teplote a blízkej 0 K. Tento parameter je základným faktorom pri určovaní závislosti medzi tepelnou vodivosťou a elektrickým odporom pre čisté materiály na základe Wiedemann-Franz zákona. Vyššia hodnota znamená vyššiu čistotu daného materiálu. [20] Môžeme si všimnúť, že pri teplote blížiacej sa k 300 K však dochádza k spájaniu kriviek, popisujúcich závislosť tepelnej vodivosti na teplote, pre rovnaký typ materiálu ale rozdielnu čistotu. Z toho vyplýva, že nečistota prestáva mať efekt na vedenie tepla.



Obr. 2.2: Graf závislosti mernej tepelnej kapacity na teplote pre vybrané materiály [18].

Dôležitú úlohu pri meraní zohráva aj čas ochladzovania celého systému. Vo všeobecnosti platí, že vysoká merná tepelná kapacita, obr. 2.2, v kombinácii s nízkou tepelnou vodivosťou, obr. 2.1, vedie k dlhším ochladzovacím časom. Ďalej môžeme pozorovať, že pri teplote 100 K začína merná tepelná kapacita prudko klesať. U izolátorov je charakteristické vedenie tepla pri nízkych teplotách pomocou tzv. fonónov [19], jedná sa o vibračný pohyb atómov v kryštalickej mriežke [18].

## 2.1 Kovy

Táto podkapitola sa zaoberá kovmi a ich rôznymi zliatinami, ktoré sú nezastupiteľnou zložkou vďaka širokej možnosti výberu nami požadovaných pevnostných vlastností, spôsobom a relatívnou jednoduchosťou výroby. Medzi klasických zástupcov ocele, ktorá sa využíva pri kryogénnych podmienkach je austenitická oceľ s číselným označením: 1.4301, 1.4307, 1.4401, 1.4404, 1.4541 [16] [21]. Jedná sa o typ materiálu s prioritne legujúcimi prvkami chróm (16,5 - 19,5) hm. % a nikel (8,0 - 13,0) hm. % [21]. Chemické zloženie ovplyvňuje tvorbu martenzitickej štruktúry, ktorou prechádza konkrétna austenitická oceľ pri postupnom ochladzovaní. Z dôvodu magnetických vlastností, ktoré vykazuje táto fázová premena, nemožno vylúčiť zostatkovú magnetickosť materiálu, tzn. že i v prípade dobrých mechanických vlastností, je využitie tohto typu ocele na držiak nachádzajúci sa v centre tak silného magnetického poľa nevhodným riešením a ich použitie je vylúčené. Avšak môžu nájsť uplatnenie ako podporná konštrukcia pre diely nachádzajúce sa mimo poľa, a taktiež aj ako rôzne kryty alebo poklapy.

Ďalším významným kovom, ktorý nájde uplatnenie v teplotách kvapalného hélia je hliník a jeho zliatiny, a to najmä kvôli nízkej hustote materiálu, čo má samozrejme vplyv na jeho hmotnosť. Taktiež má vysokú pevnosť, obzvlášť v tlaku a výborné antikoročné vlastnosti v zliatinách neobsahujúcich meď. Nevýhodou je nízka tvrdosť, problémy pri trieskovom obrábaní a u zliatin môže dochádzať k elektrochemickej korózii, ak sú v kontakte s inými vodivými kovmi [22]. Ako vyplýva z obr. 2.1, hliník má pri nízkych teplotách horšie tepelné charakteristiky ako mosadz, a preto je vhodný na menšie súčasti, ktoré neprichádzajú do priameho kontaktu so vzorkou, alebo nezaberajú väčší objem okolo nej.

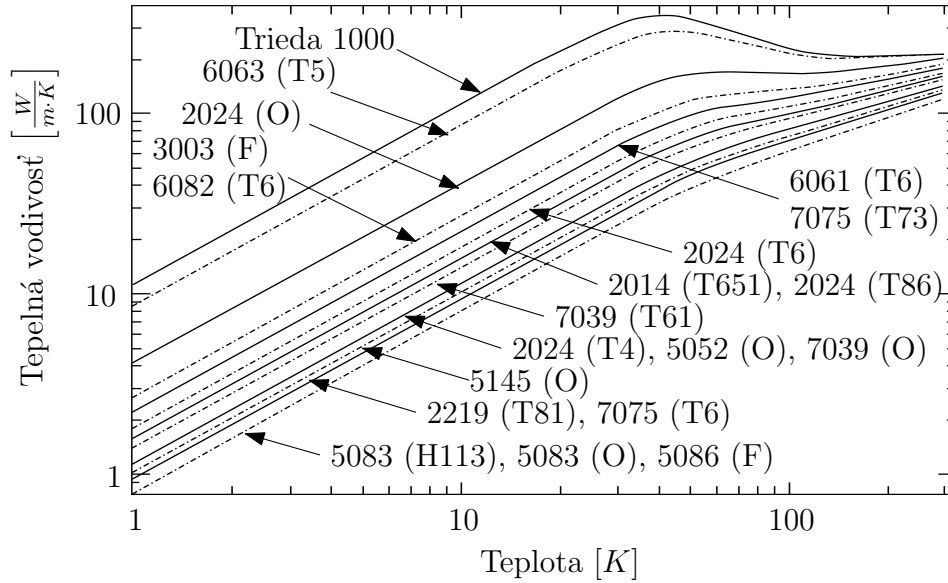
Zliatiny skupiny 1000 vykazujú vysokú čistotu hliníka ( $\approx 99\%$ ), z toho vyplýva dobrá elektrická a tepelná vodivosť, kujnosť, ale naopak nízke pevnostné charakteristiky. Využívajú sa v aplikáciách, kde je potrebná odolnosť voči chemickému prostrediu.

Medzi najrozšírenejšie a najuniverzálnejšie zliatiny hliníka pre tvárnenie patria tie na báze *Al-Cu-Mg*, trieda 2000, a iných sprievodných prvkov, sú známe ako dural. I keď v teplotách tekutého hélia nemajú výrazné uplatnenie, vyznačujú sa vysokou pevnosťou po tepelnom vytvrdzovaní. V závislosti od chemického zloženia sa používajú na nýty, voľné zápustkové kovanie, rôzne výkovky ako napr. kované piesty spaľovacích motorov [23].

Nasledujú zliatiny *Al-Mn/Al-Mg* s výbornou odolnosťou proti korózii v dôsledku chýbajúcej medi. Avšak, to má za následok nižšie pevnostné vlastnosti, nakoľko nie sú vytvrditeľné. Zo skupiny 5000 (*Al-Mn*) sa pre kryogénne aplikácie výraznejšie používa zliatina s ozn. 5083. Pri prechode do vyšších teplôt ( $\approx 65^\circ\text{C}$ ) môže dochádzať ku koróznemu praskaniu vplyvom namáhania. Pevnostné charakteristiky narastajú so zničujúcou sa teplotou. Taktiež vykazujú dobrú schopnosť zvariteľnosti [23]. Taktisto sa používajú aj zliatiny triedy 6000, *Al-Mg-Si-Mn*

Na obr. 2.3 sú znázornené tepelné charakteristiky hliníkových zliatin. I keď je známe široké spektrum rôznych chemických zložení a ich vlastností pri ( $\approx 20^\circ\text{C}$ ), v nízkych teplotách to už nie je jednoznačné. Viacero článkov a odbornej literatúry vychádza iba z predpokladov. Preto je údaj nutné brať orientačne a od reálnych hodnôt sa môžu líšiť.

Z uvedeného grafu vyplýva, že aj tepelné spracovanie má dosah na tepelnú vodivosť materiálu, napr. zliatina 2024 dosahuje tri odlišné stavy, pričom najlepšie vodivé



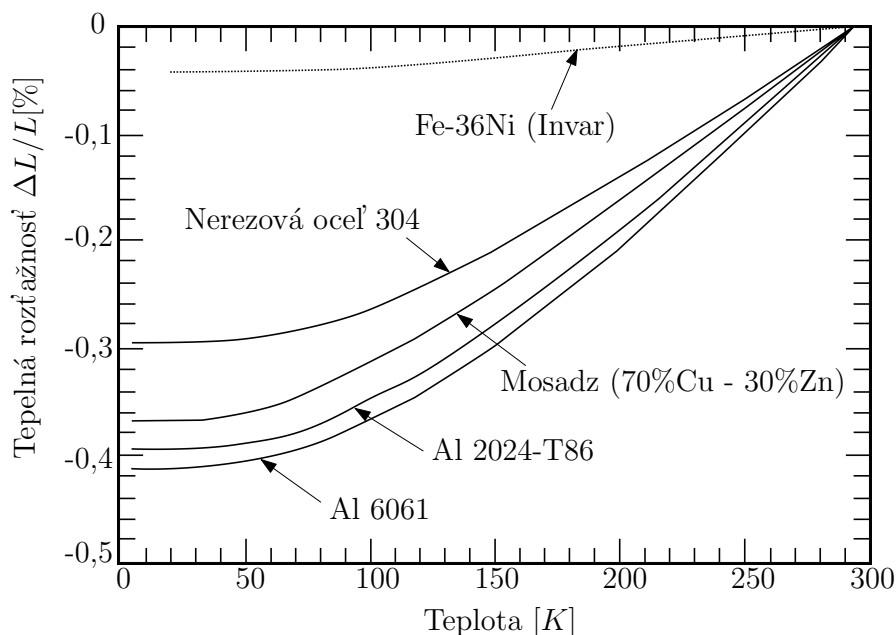
Obr. 2.3: Graf závislosti tepelnej vodivosti od teploty pre zliatiny hliníka s rôznym tepelným spracovaním [20].

vlastnosti má pri žíhaní s cieľom získania stavu s najnižšou pevnosťou (2024-O). Naopak, najhoršie vlastnosti pri vedení tepla má pri rozpúšťacom žíhaní a prirodzenom starnutí (2024-T4). Zliatina 5083 podobné vlastnosti aj pri rôznom druhu tepelného spracovania, preto má využitie v kryogenickej aplikácii pri rôznych plášťoch, tlakových ventiloch. Avšak v našom prípade chceme schladiť celý systém na teplotu 4 K za čo najkratší čas. Vhodnejšie je používať zliatiny hliník triedy 1000, 2000 a 6000, s ohľadom na správne tepelné spracovanie.

Ďalším zástupcom spomedzi neželezných kovov je meď, ktorej využitie v čistej forme je pre bežné aplikácie nereálne, keďže je veľmi mäkká a ťažná, avšak v elektrotechnike je žiadaná najmä vďaka dobrým vodivým vlastnostiam tepla, čo dokazuje aj obr. 2.1, kde vykazuje lepšie vlastnosti vo vedení tepla s narastajúcou čistotou oproti hliníku a jeho zliatinám, poprípade kompozitným materiálom. Tieto hodnoty sa znižujú s väčším výskytom prvkov ako sú fosfor (P) alebo síra (S). Taktiež disponuje nízkou mernou tepelnou kapacitou, vid' obr. 2.2, čo ju zaraďuje medzi materiály vhodné pre komponenty slúžiace k rýchlemu ochladzovaniu alebo ohrevu súčastí, a najmä ako elektrický vodič. Pre zlepšenie mechanických a antikoročných vlastností sú pridané rôzne legúry, medzi najznámejšie patria cín (Sn) a zinok (Zn). Cínové bronzy (Al-Sn) sú kvôli prítomnosti paramagnetického kovu nevhodným materiálom pre EPR spektroskopiu, napriek tomu že sú trochu pevnejšie ako zliatiny Al-Zn. Naopak, mosadz je tvorená len diamagnetickými prvkami, a teda nie ovplyvňovaná vonkajším magnetickým poľom. So vzrastajúcim obsahom rastú jej pevnostné vlastnosti, ktoré sú najlepšie pri 45% Zn, avšak po prekročení tejto hranice dochádza k prudkému poklesu. Tento istý priebeh je možné pozorovať aj pri ťažnosti s najlepšími hodnotami okolo 32%-Zn. Olovo (Pb) sa pridáva do mosadzí s obsahom medi okolo 60% a označením Ms60 a Ms58 pre zlepšenie obrábiteľnosti, hliník zase do Ms70 až Ms77 kvôli lepšej odolnosti materiálu voči korózii [24].

Porovnanie rozťažnosti mosadzi vzhľadom k iným materiálom je zobrazené na

obr. 2.4, kde *Invar*<sup>®</sup> je magnetická zliatina zložená predovšetkým z niklu (Ni) a železa (Fe) spolu so sprievodnými prvkami ako chróm (Cr) a uhlík (C), ktoré sú zastúpené v malých množstvách. Tento materiál sa radí medzi jeden z najlepšie tepelne stabilných. V našej aplikácii sa teda med' a jej zliatiny využívajú najmä kvôli nemagnetickým vlastnostiam mosadzi a menšej tepelnej rozťažnosti ako majú hliníkové zliatiny, a preto sa hodia na spojovacie súčasti ako sú rôzne skrutky, trubice, podložky, ventily alebo vinutia pre cievku.



Obr. 2.4: Graf závislosti lineárnej tepelnej rozťažnosti na teplote pre vybrané druhy kovových zliatin [18].

Špeciálnou kategóriou sú zliatiny obsahujúce Nikel (Ni) ako je napr. *ang. Alpaka (nové striebro)*, ktorá v skutočnosti neobsahuje žiadne striebro, tento názov dostal podľa sfarbenia získaného brúsením [25]. Zloženie je okolo 60% Cu, 20% Ni a 20% Zn, hodnoty sa však môžu mierne líšiť v závislosti od typu. Zliatina vykazuje nemagnetické vlastnosti, dobrú obrobitelnosť a odolnosť proti korózii [26].

Nasledujúcou skupinou je titán. Vyznačuje sa pomerne nízkou hustotou s hodnotou približne 4,5 g/cm<sup>3</sup> pri izbovej teplote a zaraďuje sa medzi oceľ a hliník a zároveň je extrémne pevný. Zliatiny sú však relatívne náročne obrobitelné, tvárnené, kované a celkovo nákladné na výrobu, čo má za následok vyššiu cenu [23]. Pri vyšších teplotách dochádza k výraznej reakcii s inými kovmi, čo vplýva na jeho antikorozyne vlastnosti [22]. Využíva sa v čistej forme alebo poprípade ako zliatiny Ti-6%Al-4%V a Ti-5%Al-2,5%Sn. Síce vykazujú paramagnetické vlastnosti, ale sú až 3-krát menšie ako u najbežnejšie používaných autenitických ocelí 1.4301 (AISI 304) a 1.4401 (AISI 316). Vyznačujú sa vysokou pevnosťou, nízkou tepelnou rozťažnosťou a vodivosťou (obr. 2.1). Prvá spomenutá zliatina má variantu označovanú ako ELI (z ang. extreme low interstitials), s nižším obsahom kyslíka (O) a železa (Fe), a teda vyššou čistotou. Rozdiel medzi Ti-6%Al-4%V a Ti-6%Al-4%V ELI je najmä v

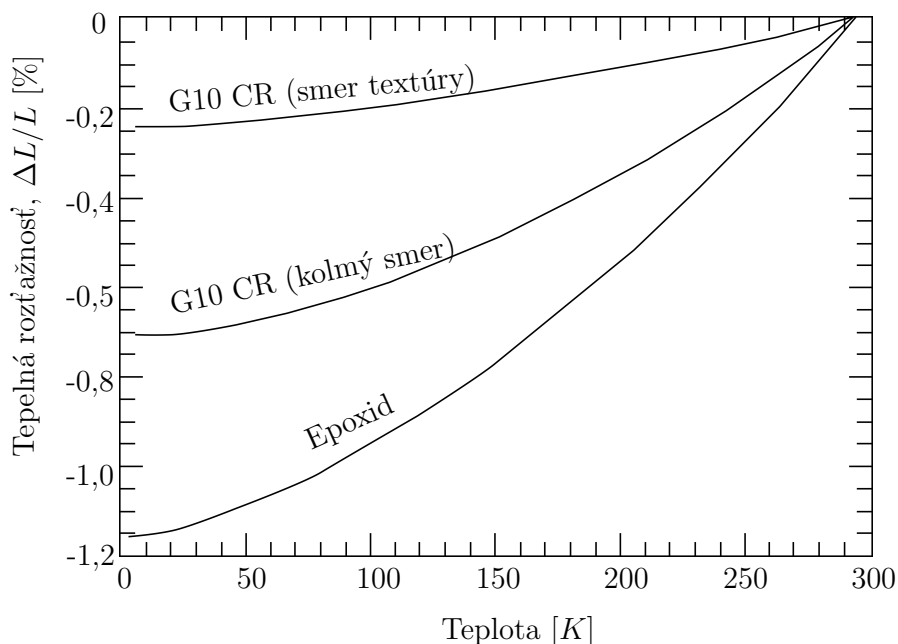
hodnote lomovej húževnatosti, ktoré ELI vykazuje vyššie, avšak pri teplote 100 K dochádza k ich skokovej zmene a približia sa tak k vlastnostiam normálnej, stále sú však lepšie [18].

Z ušľachtilých kovov sa využívajú zlato a striebro. Ich aplikácie sú obmedzené z hľadiska ceny, ale vďaka dobrým vodivým vlastnostiam, hlavne elektrickým, sa používajú ako kontakty v plošných spojoch alebo vodiče.

## 2.2 Kompozitné materiály a polyméry

Kompozit je druh materiálu pozostávajúci z dvoch alebo viacerých zložiek, ktoré sa líšia fyzikálnymi a chemickými vlastnosťami. Skladá sa z dvoch základných častí, *výstuže*, ktorá je tuhšia, pevnejšia a nespojitá. Naopak spojitá a poddajnejšia časť sa označuje ako *matrica* [23].

Kompozitné materiály majú široké spektrum uplatnenie od stavebného priemyslu (betón), sanitárne zariadenia, letecký alebo automobilový priemysel. Svoje miesto si však nájdu aj v kryogénnych aplikáciách, kde sa využívajú hlavne tie na báze sklenených vlákien a živice. Odlišnosť vlastností jednotlivých komponent má vplyv na anizotropiu materiálu, najmä čo sa týka tepelnej rozťažnosti, ktorá však prevláda v smere kolmom na orientáciu vlákien približne dvojnásobne až päťnásobne v závislosti od druhu kompozitu. Tento jav je znázornený na obr. 2.5, kde pre materiál G10 CR

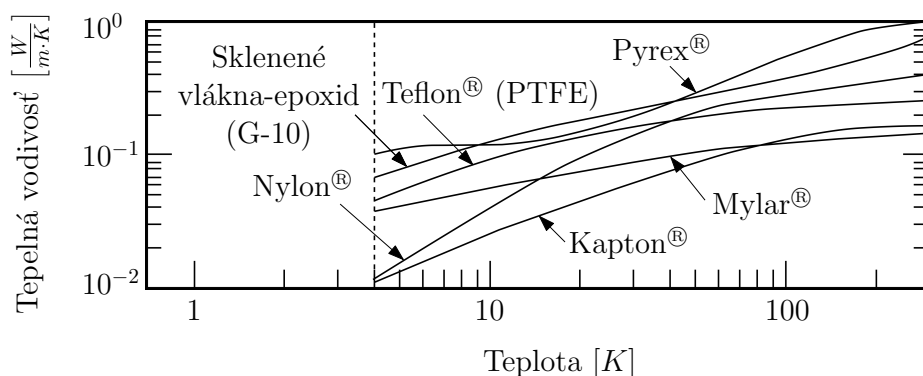


Obr. 2.5: Graf závislosti lineárnej tepelnej rozťažnosti od teploty pre kompozit G10 CR a epoxid [18].

platí, že pri teplote 4 K sa jeho rozmery zmenšili o 0,25% v smere pozdĺž vlákien ale priečne je to až 0,70%, čo je takmer trojnásobný rozdiel. Jav nastáva z dôvodu, že v kolmom smere nie sú dominantné sklenené vlákna, a teda nič neprekáča veľkému zmršteniu živice (epoxidu). Tento faktor je dôležitý pre rozmerovú presnosť, aby vlákna pri obrábaní materiálu mali charakter v nami požadovanom smere [18].

Polymér polytetrafluóretylén (PTFE) známy najmä pod označením *Teflon*<sup>®</sup> sa využíva najmä kvôli stálosti svojich vlastností v širokom rozsahu teplôt. Pri porovnaní obr. 2.1 a obr. 2.6 je vidieť, že nedochádza k výrazným skokovým zmenám pri zvyšovaní teploty ako je to napr. u čistých kovov alebo niektorých zliatinách. Používa sa na výrobu hadíc, potrubia na prenos kvapalín, tesniacich krúžkov, ale aj na výrobu pások.

Spolu s *Nylonom*<sup>®</sup>, ktorý má však vyšší koeficient trenia, slúžia taktiež pre výrobu klzných ložísk [18].



Obr. 2.6: Graf závislosti tepelnej vodivosti na teplote pre vybrané polyméry [18].

*Mylar*<sup>®</sup> je typ polyamidu určený najmä ako tepelný izolant vo forme fólie, ktorou sa obaľujú rôzne komory a armatúry. Spolu s *Kapton*<sup>®</sup> sa využívajú aj ako izolanty elektrických vodičov, sú veľmi tenké a ich príľnavosť k medi sa zlepšuje spolu s tepelnými cyklami. *Mylar*<sup>®</sup> je však tenší než *Kapton*<sup>®</sup> a je skôr vhodnejší pre tenšie druhy vodičov [18].

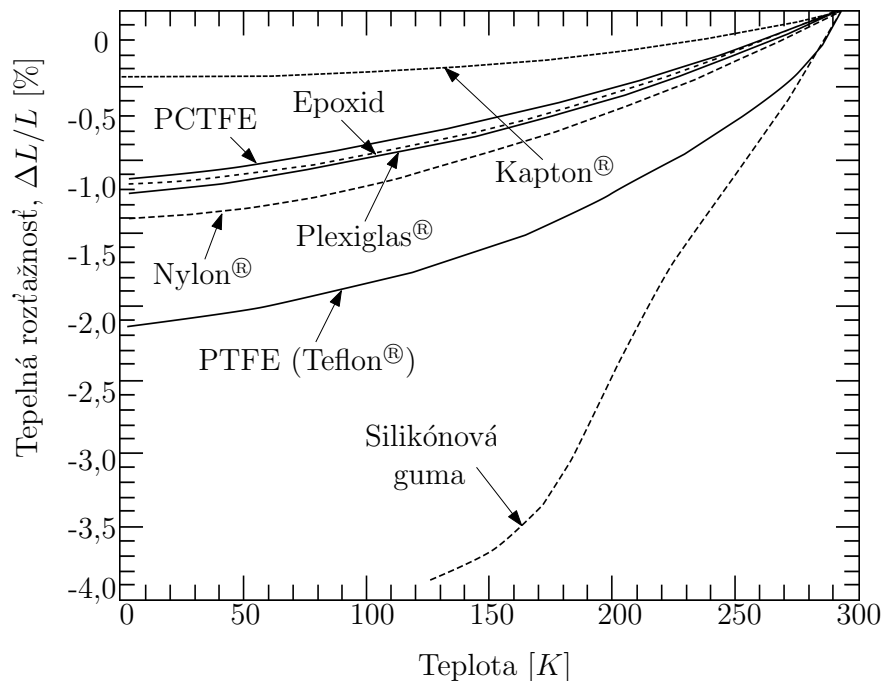
Ďalším významným polyamidom je *Vespel*<sup>®</sup> so širokou škálou využitia pri nízkych až vysokých teplotách, s nízkym koeficientom trenia a odolnosťou voči opotrebeniu, creepu. Vyznačuje sa ľahkou obrobiteľnosťou, dobrými pevnostnými vlastnosťami, chemickou, elektrickou a tepelnou odolnosťou. Všetky tieto skutočnosti zaručujú rozmerovú stabilitu. Využíva sa pre výrobu ložísk, ako tesnenie alebo izolátor, alebo pre výrobu súčastí pomocou injekčného vstrekovania termoplastov a pre komponenty slúžiace k transportu tekutín [27]. Všetky spomínané materiály vynašla firma *DuPont*<sup>TM</sup>.

Na obr. 2.6 je zobrazená závislosť tepelnej vodivosti pre *Pyrex*<sup>®</sup>, je jediným z uvedených materiálov, ktorý sa správa premenlivo pri zmene teploty. Jedná sa o sklo používané v chemických laboratóriách a vedeckých aplikáciách, ako sú kuželové banky, odmerné valce, skúmavky, pipety, apod. Materiál bol objavený firmou *Corning* v roku 1915 [28].

Polyéter-éter-ketón (PEEK) je posledným zástupcom termoplastických polymérov. Predstavený bol firmou *Victrex*<sup>TM</sup>, vtedy známou ako *Imperial Chemical Industries*, v roku 1978 [29]. Najčastejšie sa využíva v automobilovom priemysle na rôzne tesniace krúžky, taktiež ako klzné ložiská. Svojou nízkou hmotnosťou a dobrou pevnosťou tak postupne nahrádza niektoré kovové prvky, ako sú vybrané ozubené kolesá. Ďalej ako izolátor v zástrčkách alebo vo vedeckých aplikáciách pre jeho vysokú chemickú odolnosť, v leteckom priemysle pre ventily kvôli rezistencii proti tečeniu

materiálu a v elektrotechnike pri polovodičoch [30]. Za účelom zlepšenia výsledných vlastností materiálu pridaním sklenených alebo uhlíkových vlákien vzniká kompozit. Tieto aditíva majú napríklad vplyv na tepelnú rozťažnosť materiálu, opotrebenie alebo znižujú koeficient trenia. Pri skúmaní PEEK-u s 30%-ným podielom sklenených vlákien bolo zistené, že pri klesajúcej teplote dochádza k nárastu pevnosti v ťahu a modulu pružnosti oproti tým, pri izbovej teplote. Vlákna majú výrazný dopad na zníženie koeficientu tepelnej rozťažnosti [31].

Porovnanie lineárnej rozťažnosti vidíme na obr. 2.7, z ktorých si zachováva najlepšiu rozmerovú stabilitu *Kapton*<sup>®</sup> s hodnotou približne okolo 0,5%. Nasleduje materiál PCTFE, ktorý je vlastnosťami podobný *Teflonu*<sup>®</sup>, *Nylonu*<sup>®</sup> a *Plexiglasu*<sup>®</sup> s 1,0% až 1,5%. PTFE, ktorý je síce najhorší zo spomenutých vykazuje zmenu rozmerov o 2,0%, no napr. v porovnaní so silikónovou gumou, nie je táto transformácia až taká markantná.



Obr. 2.7: Graf závislosti lineárnej tepelnej rozťažnosti od teploty pre vybrané polyméry, PCTFE - Polychlórotrifluóroetylén, PTFE - polytetrafluóretylén, prevzaté a upravené z [18].

## 2.3 Špecifické materiály

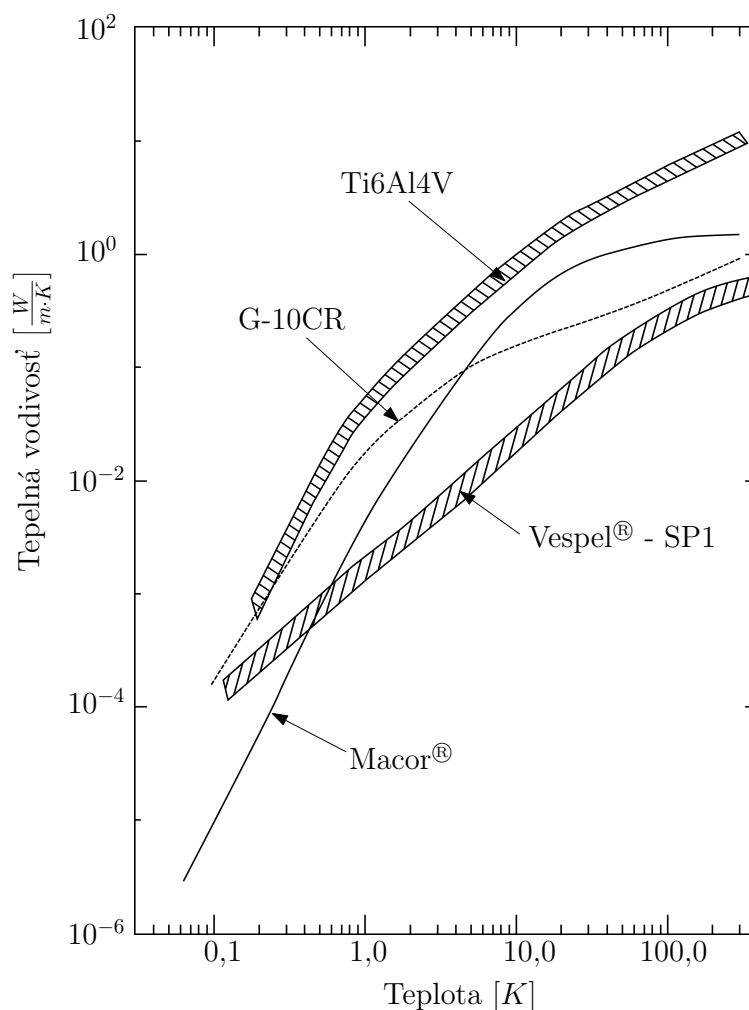
Na obr. 2.1, nachádzajúcom sa na začiatku tejto kapitoly, sú vykreslené aj nekovové materiály ako sú zafír ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), ktorý je typom korundu a diamant. V praxi je nereálne použitie prírodných drahokamov, a preto dochádza k náhrade v podobe tzv. syntetických materiálov. Vyznačujú sa dobrou tepelnou vodivosťou, a teda sa aplikujú v prostredí, kde dochádza k častým zmenám teploty. Začleňujú sa medzi najtvrdšie minerály a na Mohsovej stupnici tvrdosti im patria hodnoty: zafír 9 a



diamant 10 [32]. Tieto vlastnosti majú efekt na cenu vyrábaných súčastí, keďže vo všeobecnosti platí, že môžu byť opracovávané len tvrdším materiálom.

Poslednou skupinou sú keramika a sklo, ktoré sú známe hlavne svojou chemickou stálosťou v rôznych prostrediach. Vyznačujú sa veľmi malou tepelnou rozťažnosťou, a teda si viac-menej zachovávajú svoje pôvodné rozmery, či už pri nízkych alebo vysokých teplotách. Tieto vlastnosti nájdu aplikáciu hlavne pri optických komponentoch, ako sú napr. zrkadlá, šošovky.

Do tejto kapitoly sa zaraďuje aj *Macor*<sup>®</sup>, ktorý je sklo-keramickým materiálom v pomere 55% slúda a 45% sklo, od firmy *Corning Inc.* Charakterizuje ho dobrá obrábateľnosť, a preto má schopnosť dosahovať pomerne presné rozmerové tolerancie, kde spoločnosť uvádza presnosť až do 0,013 μm pre leštený povrch. Pôsobí ako dobrý izolátor, zostáva stabilný až do teploty 800 °C a odoláva creep-u [33]. Pri nízkych tep-

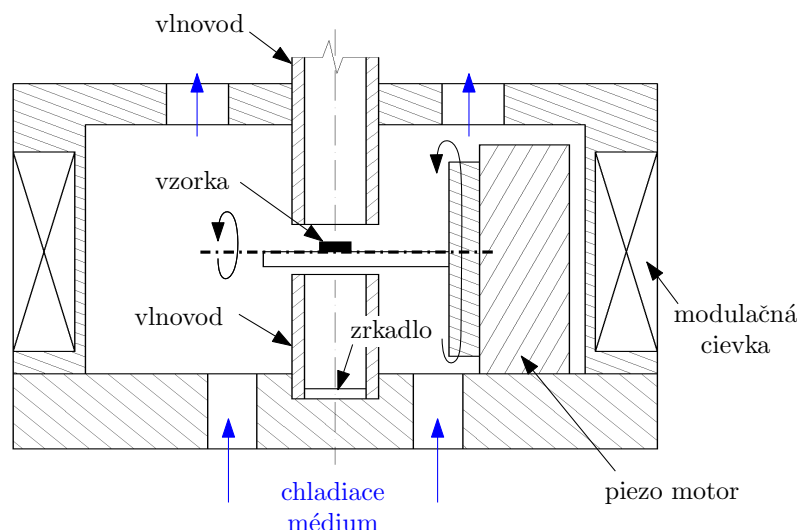


Obr. 2.8: Graf závislosti tepelnej vodivosti od teploty pre zliatinu titánu, *Macor*<sup>®</sup>, *G-10CR* - kompozit a *Vespel*<sup>®</sup> - *SP1* [34].

lotách však vykazuje horšie vlastnosti pri vední tepla oproti zliatine *Ti6Al4V* alebo kompozitu *G-10CR*, vid' obr. 2.8 [34]. Materiály *G-10CR* a *Vespel*<sup>®</sup> - *SP1* sú varianty, ktoré sú najčastejšie využívané v kryogénnych podmienkach.

### 3 ROTAČNÝ DRŽIAK VZORKY

Princíp fungovania držiaka vzorky pre štúdium orientovaných kryštálov spočíva už v samotnom názve. Keďže tvar EPR signálu závisí na natočení a polohe vzorky, tak prvotná myšlienka spočíva v možnosti pohybovať so skúmaným materiálom tak, aby sa vzorka otáčala čo najbližšie svojej vlastnej osi rotácie a stále sa nachádzala v oblasti homogénneho magnetického poľa, vid' obr. 3.1. Označené súčasti sú podrobnejšie opísané v nasledujúcich podkapitolách.



Obr. 3.1: Schéma fungovania rotačného držiaka vzorky.

Dôležitým faktorom je najmä vysoký okolitý magnetizmus (max. 16 T), ktorý je kľúčovým faktorom pre EPR meranie a je bližšie popísaný v kapitole 1.2. Z toho vyplýva použitie nemagnetických materiálov, a teda bežné spôsoby pohonu pracujúce na princípe klasického elektromotoru v blízkosti vzorky sú nevyhovujúce. V tomto prípade bol použitý piezo-aktuátor s vlastnosťami uvedenými v kap.3.3. Teplota vzorky je regulovaná pomocou chladiaceho média (hélium) cez otvory v konštrukcii. Nasledujúca sekcia sa takisto zaoberá jednoduchým princípom vkladania vzorky, celkovým dizajnom a funkčnosťou držiaku. Výber materiálov použitých pri navrhovaní jednotlivých dielov zodpovedá ich fyzikálnym vlastnostiam, ktoré sú popísané v kap. 2.

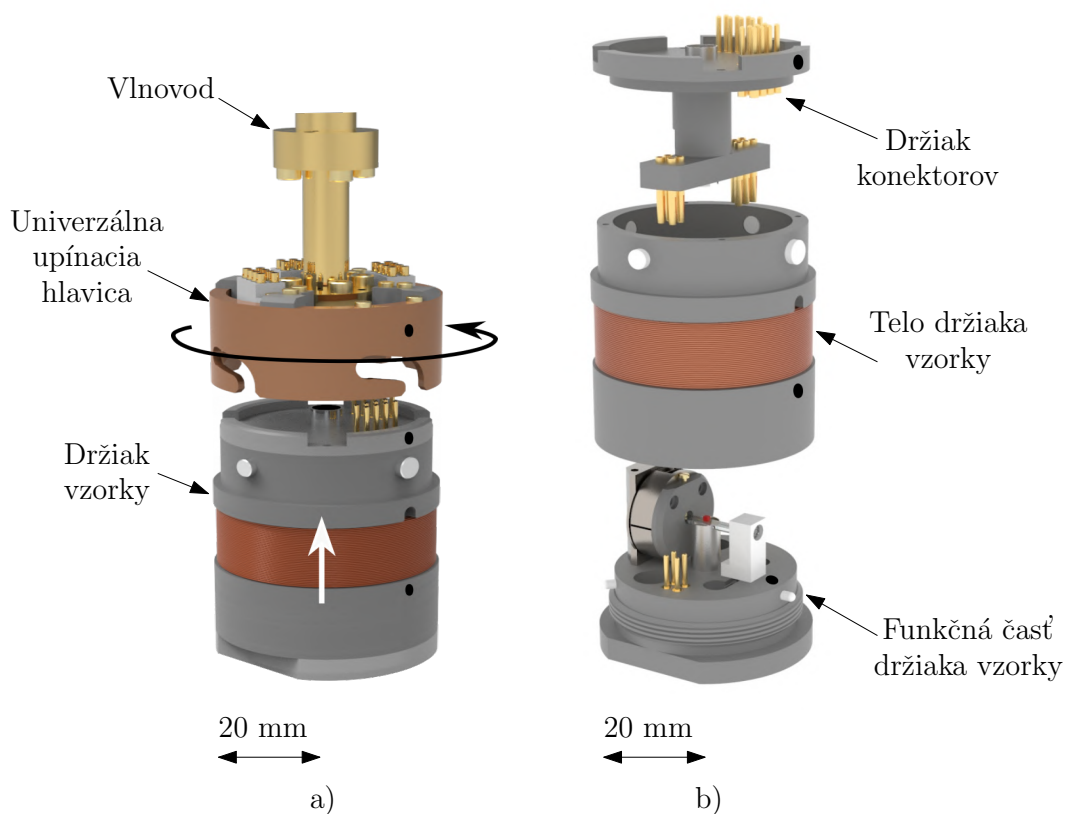
#### 3.1 Rozbor držiaka vzorky a jeho vkladanie

Spektrometer, ktorý sa nachádza v laboratóriách CEITEC-u VUT v Brne, disponuje najmä univerzálnosťou merania a použitím nerezonančných držiakov vzoriek, kvôli možnostiam meniť frekvenciu zdroja, alebo intenzitu magnetického poľa. Rozdiel oproti rezonančnému typu je ten, že nedochádza k akumulácii EM žiarenia v uzavretom priestore okolo vzorky, v tzv. *cavity* (z *ang.*), ktorá má presne definované rozmery tak, aby magnetická zložka vlnenia bola sústredená v mieste vzorky.

Či už ide o prípad skúmania kryštálových, práškových vzoriek alebo tých, ktoré sú citlivé na atmosféru, je pre každú z uvedených metód navrhnutý špeciálny typ

držiaka. Pri každom type je zachovávaný princíp jeho upevnenia do upínacej hlavice a v konečnom dôsledku je každý systém tvorený hlaviceou a príslušným držiakom, vid' obr. 3.2 a).

Upevňovací systém na upínacej hlavici pozostáva zo štyroch rozmiestnených drážok s uhlovým rozstupom  $90^\circ$  určených pre vodiace kolíky. Jedna z drážok (na Obr. 3.2 a) zvýraznená čiernou bodkou) a príslušný kolík sú vyrobené s väčším priemerom oproti zvyšným, tým je zabezpečená správna orientácia držiakov pri pripieňovaní. Tvar zárezov je volený tak, aby pri otáčaní hlavice dochádzalo k plynulému nasunutiu elektrických kontaktov umiestnených na vrchnej časti krytu držiaka. Zároveň stena hlavice ponúka oporu a pomáha pri vystredení trubice pre šírenie EM žiarenia. Spôsob správneho nasadzovania vidíme na obr. 3.2 a), kde sú šípkami znázornené pohyby jednotlivých komponentov. Pri zasúvaní je potrebné brať ohľad na to, aby sa čierne bodky nachádzali nad sebou vo vertikálnom smere. Takto pripravený celok sa vkladá pomocou žeriava cez viacero tesnení do magnetického poľa, vid' príloha B. Samotný držiak vzorky pre skúmanie kryštálov, ktorému sa venuje táto bakalárska práca, pozostáva z troch hlavných podzostáv, ktoré vidíme na obr. 3.2 b). Jeho fotografie a výkresová dokumentácia sú uverejnené na konci príloh (J a K). Modeli a výkresová dokumentácia boli vytvorené v študentských verziách programov *PTC Creo* a *Autodek AutoCAD Mechanical*.



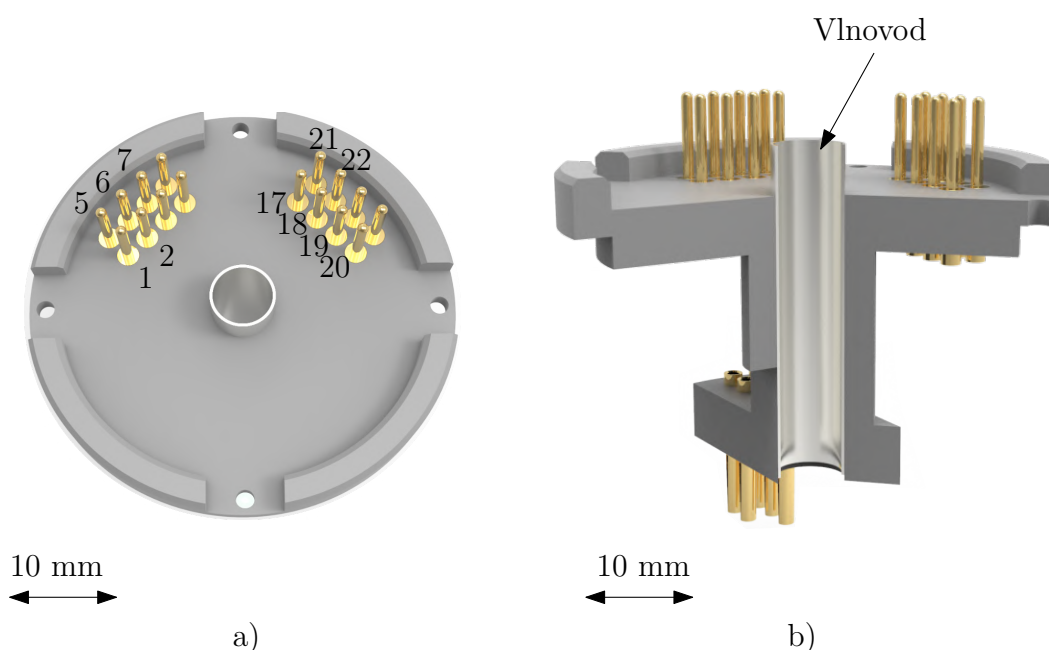
Obr. 3.2: a) Správne upevnenie rotačného držiaka vzorky do univerzálnej upínacej hlavice. b) Pohľad na modeli jednotlivých podzostáv rozloženého rotačného držiaka vzorky.

## 3.2 Držiak konektorov - vrchná podzostava

Celému systému je potrebné priviesť elektrické signály, či už je to pre pohon piezo motora, modulačnej cievky, teplotného senzoru alebo elektrických odporov, vid' kap. 3.3. Zabezpečujú to pozlatené elektrické konektory od firmy *LewVac<sup>TM</sup>*, ktoré sú nalisované v špeciálne tvarovaných, predvrtaných dierach. Počet el. kontaktov na obr. 3.3 a) nezodpovedá skutočnému využitiu, avšak pre prípad budúcich úprav zvyšných dielov sú obsadené všetky voľné miesta. Spomenuté opatrenie znižuje nákladnosť ďalšej výroby. Tabuľka 3.1 popisuje funkciu jednotlivých el. kolíkov. Číselné označenia sú volené na základe univerzálnosti el. zapojenia ostatných držiakov vzoriek.

Tab. 3.1: Funkcie elektrických kontaktov osadených v *Držiaku konektorov*.

Funkcia:	Ovládanie piezo motora					Teplotný senzor		Elektrické odpory		Modulačná cievka	
Označenie:	1	2	5	6	7	17	18	19	20	21	22



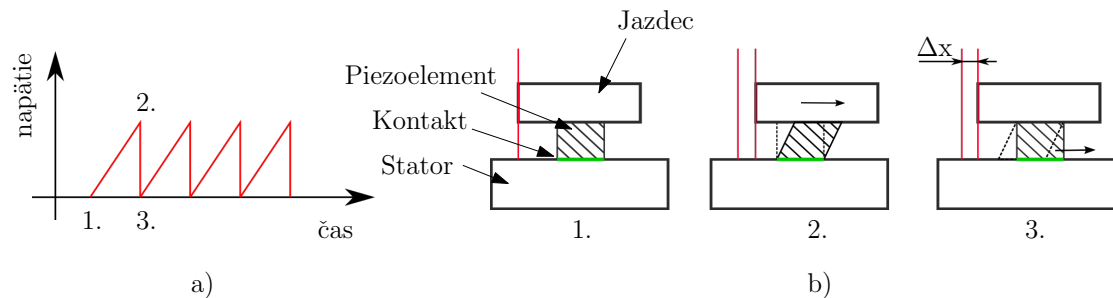
Obr. 3.3: Držiak konektorov: a) Pohľad na vrchnú podzostavu rotačného držiaka vzorky s číselným označením el. kontaktov. b) Priestorový rez modelom.

Materiál pre vlnovod je volený *Alpaka*, s vnútorným priemerom trubice 5 mm, ktorá je pevne nalisovaná v púzdre. Na obr. 3.3 b) je znázornený výrez v spodnej oblasti, ktorého úlohou je vytvorenie miesta pre piezo-aktuátor. Nakoľko nejde o mechanicky namáhanú súčasť a zvolený materiál bol PEEK, tak ani takéto výrazne stenčenie steny neznamena významný problém pri lisovaní vlnovodu a funkcii celej podzostavy.

Odsadenie z vrchnej strany slúži k správne mu usadeniu v upínacej hlave a v strede drážok sú priechodné diery pre prichytenie k telu držiaka pomocou mosadzných skrutiek.

### 3.3 Funkčná časť - jadro podzostavy

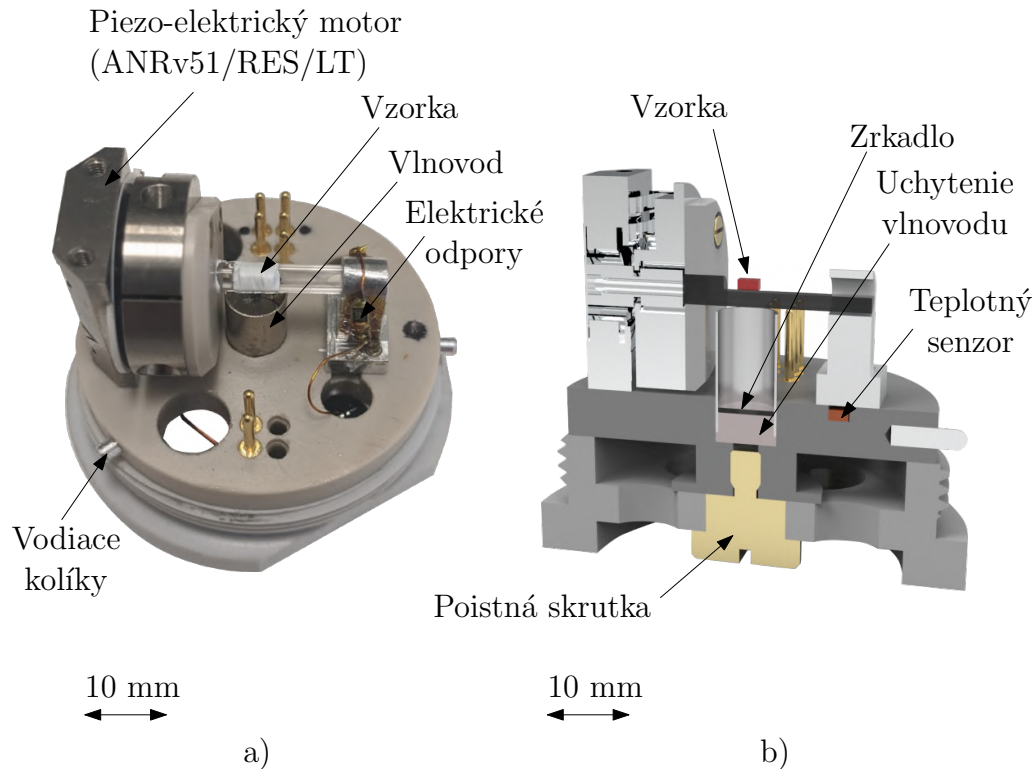
Základnou jednotkou celého systému je piezo-elektrický nanopozicionér, s označením ANRv51/RES/LT (Attocube systems AG), vid' príloha C. Jedná sa o nemagnetickú verziu motora s horizontálnou rotačnou osou, vyrobenú z titánu, pre teploty do 10 mK a so zabudovaným odporovým enkóderom pre čítanie polohy s rozsahom do 315°. Jeho hlavnou vlastnosťou je, že pracuje na základe deformácie dielektrického materiálu pod vplyvom rozdielu elektrických potenciálov medzi jazdcom (pohyblivou časťou) a statorom (nepohyblivou časťou). Tieto signály sa periodicky opakujú, tým nastáva pohyb a zároveň nenastáva tvorba nežiadúceho magnetického poľa. Zjednodušenú schému týchto pulzov si môžeme ukázať na obr. 3.4 a), kde vidíme že



Obr. 3.4: Piezo-elektrický nanopozicionér: a) Závislosť napätia na čase pri pohybe piezo motoru. b) Schéma pohybu piezo-elektrického motoru [35].

napätie sa pomaly zväčšuje z bodu 1. do bodu 2., počas ktorého nedochádza k prekročeniu statického trenia v mieste kontaktu piezoelementu a statoru, obr. 3.4 b). Po dosiahnutí novej pozície dochádza k prudkému poklesu napätia v extrémne krátkom čase, tým nastane preklznutie medzi statorom a piezoelektrickým materiálom, ktorý sa zmrští do pôvodného stavu [35]. Proces sa následne opakuje dovtedy, kým sa nedosiahne požadovaná poloha.

Vnútro zostavy tvorí *Funkčná časť*, ktorá je zobrazená na obr. 3.5. Všetky diely sú vyrobené z PEEK-u, bez sklenených vlákien, pokiaľ nie je uvedené inak. Hlavným prvkom je kruhová plošina, na ktorej sa nachádza piezo-elektrický motor umiestený v ľavej sekcii, prichytený zospodu dvojicou skrutiek. Na ňom je z pravej strany upevnená mosadznými skrutkami spojovacia súčasť s kruhovým otvorom prenášajúca rotačný pohyb. Zafírový hriadeľ má tvar valca, avšak určitá jeho časť bola pomocou frézy zarovnaná kvôli tomu, aby sa vzorka otáčala čo najviac okolo vlastnej osi súmernosti. Hriadeľ je v otvore spojovacej súčasti upevnený pomocou tepelného zmrštenia materiálu spojovacej súčasti, vid' obr. 3.5 b). Jeho správne zafixovanie pri meniacej teplote je zabezpečené náležitým tolerovaním rozmeru otvoru spojovacej súčasti. Na obr. 3.5 b) je taktiež znázornená pozícia vlnovodu, ktorý je situovaný v strednej časti a je nalisovaný na súčasť slúžiacu na jeho uchytenie. Na jej vrchole je vysokoleštená odrazová plocha z deponovaného hliníka s hrúbkou vrstvy 1  $\mu\text{m}$



Obr. 3.5: Funkčná časť držiaka vzorky pre štúdium orientovaných kryštálov: a) Fotografia reálnej zostavy. b) Priestorový rez modelom zostavy.

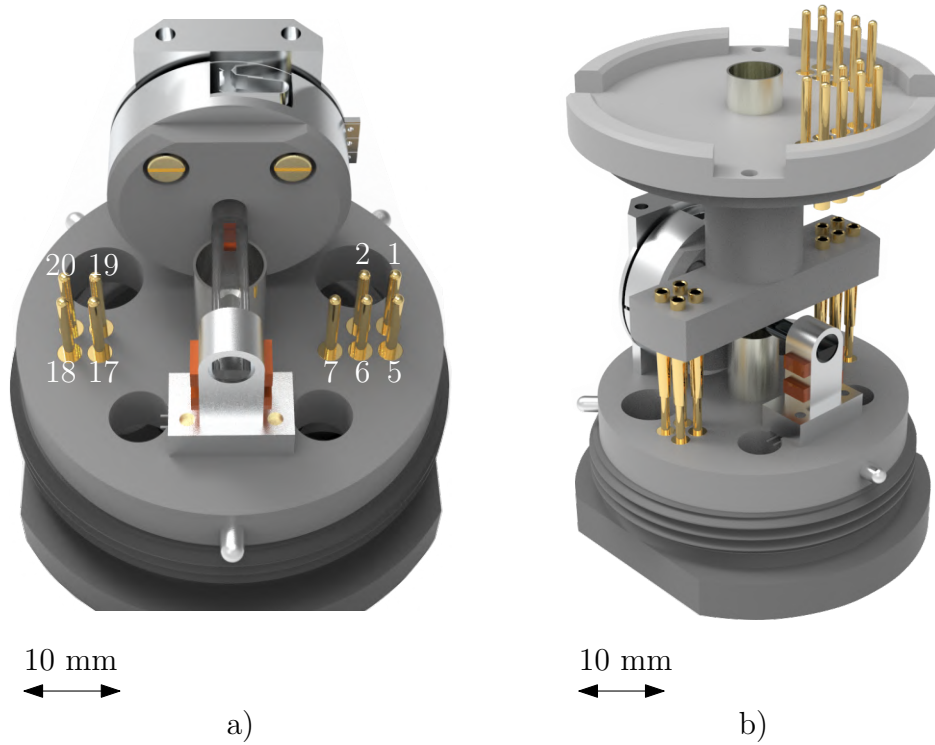
vypočítanej podľa [36], tzv. zrkadlo. Oba diely sú vložené do základovej plošiny s miernym presahom, aby v prípade potreby boli rozoberateľné. Stabilitu hriadeľu poskytuje hliníková súčasť na opačnom konci. Na jej bokoch sú zo spodnej strany vytvorené závitové diery, na každej strane jedna, a celý diel je tak upevnený k základovej plošine zdola. Na uvedenom dieli sú pomocou teplovodivej pasty (*Master Bond*<sup>®</sup> Supreme 12AOHT-LO) prilepené sériovo zapojené elektrické rezistory (SMD Rezistor R1286) s celkovým výkonom 1 W tak, aby nedochádzalo ku kontaktu s povrchom a predišlo sa skratu. Pod ním sa nachádza vyfrézovaná drážka slúžiaca pre teplotný senzor (*Lakeshore*<sup>®</sup> CX-1050-SD-HT). Snímač je presne kalibrovaný a jeho pozícia musí byť na bezpečnom mieste, a zároveň v čo najbližšom kontakte so vzorkou. Elektrické vedenie pre odpory a senzor smeruje od ich koncov cez otvory v základovej plošine do voľného priestoru pod ňou. Prebytočný el. vodič sa tu navinie okolo stredového výbežku a obalí sa páskou z *Teflonu*<sup>®</sup>, vid' príloha D, ktorá kvôli svojmu výraznému zmršteniu sa pri nízkych teplotách dokonale spevní vodiče. Tie sú následne zospodu zacvaknuté do el. konektorov nalisovaných v tvarovaných dieľach v základovej doske. Rozmiestnenie el. kolíkov a číselné označenie korešponduje so spodnou stranou podzostavy *Držiak konektorov*, vid' obr. 3.3. Pri montáži *Funkčnej časti* do *Tela držiaka* dochádza k ich vzájomnému voľnému zatlačeniu. Popis funkcie je zobrazený v tab. 3.2.

Mosadzná lícovaná (poistná) skrutka nachádzajúca sa v strede podzostavy je navrhnutá so zaručenou vôľou medzi závitovou časťou a základovou plošinou, v ktorej sú po jej vonkajšom obvode z bokov nalisované hliníkové vodiace kolíky. Rozmiest-

nené sú v nepravidelných uhlových rozostupoch pre zaistenie polohy.

Tab. 3.2: Funkcie elektrických kontaktov osadených v *Funkčenej časti*.

Funkcia:	Ovládanie piezo motora					Teplotný senzor		Elektrické odpory	
Označenie:	1	2	5	6	7	17	18	19	20

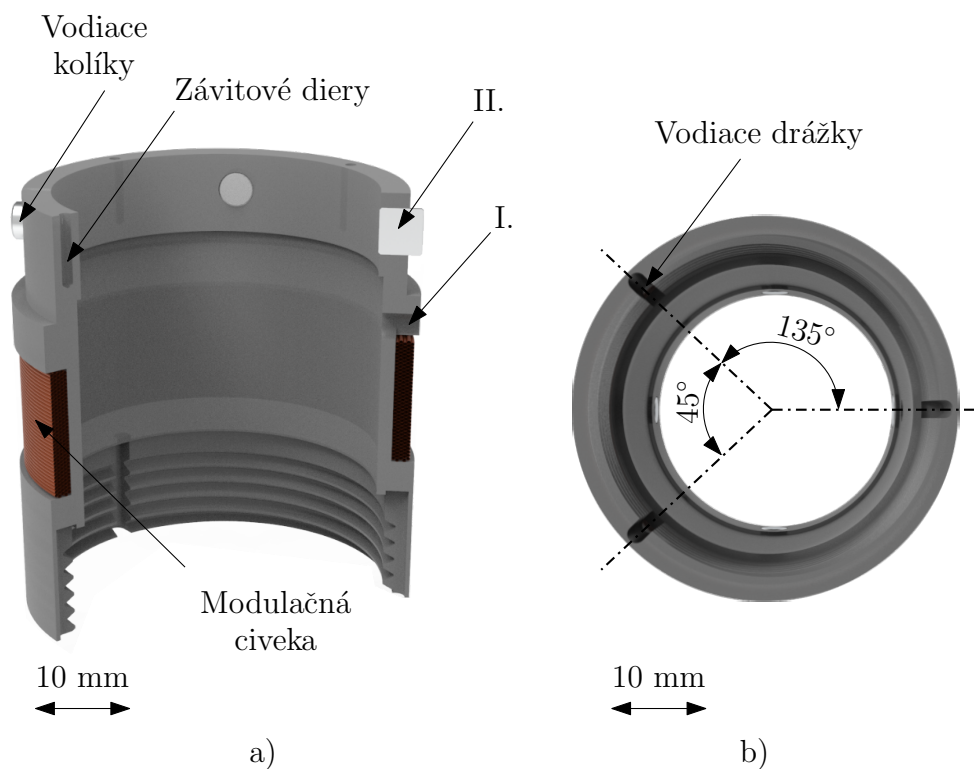


Obr. 3.6: Funkčná časť držiaka vzorky pre štúdium orientovaných kryštálov: a) Model s číselným označením el. kontaktov. b) Pohľad na vnútornú časť držiaka vzorky bez vonkajšieho krytu.

### 3.4 Telo držiaka vzorky - kryt

Pre uvedený diel, obr. 3.7, bol zvolený materiál PEEK. Okrem poskytovania ochrany citlivým prvkom v jeho vnútri slúži najmä ako opora pre modulačnú cievku navinutú na jeho vonkajšom obale. Solenoid je vyrobený z medeného vodiča s tenkou izolačnou vrstvou z *Kaptonu*<sup>®</sup> na jeho povrchu. Jeho kalibrácia je zobrazená v prílohe E. Prvý graf, E.1 a), zobrazuje merané EPR spektrum a jeho deformáciu pri vyššom magnetickom poli, ku ktorému dochádza premodulovaním cievky nadbytočným el. prúdom. Na grafe E.1 b) je vykreslená aproximovaná lineárna závislosť z nameraných bodov el. prúdu a modulovaného magnetického poľa, ktoré chceme dosiahnuť. El. energia je k cievke privedená pomocou vodičov cez drážku nad cievkou, ozn. I. v Obr. 3.7 a).





Obr. 3.7: Telo rotačného držiaka vzorky pre štúdium orientovaných kryštálov: a) Priestorový pohľad na čiastočný rez modelom. b) Pohľad zdola na uhlové rozmiestnenie vodiacich drážok.

Hliníkové vodiace kolíky umiestnené v hornej sekcii sú v pravidelnom  $90^\circ$  rozložení. Po ich nalisovaní priemer myslenej obalovej plochy prechádzajúci koncovými bodmi na vonkajšej strane držiaka nemôže byť väčší ako 43 mm, inak by došlo ku kontaktu s tesnením pri vkladaní držiaka vzorky do chladiacej komory. Kolíky majú priemer 4 mm okrem jedného s rozmerom 5 mm, ozn. II. na Obr. 3.7 a), ktorého úlohou je zaručenie správnej orientácie pri vkladaní do upínacej hlavice. Vo vrchnej časti sa taktiež nachádzajú 4 pravidelne rozmiestnené závitové diery, ktoré sú oproti vodiacim kolíkom pootočené o  $45^\circ$ .

Ďalším prvkom slúžiacim k vymedzeniu polohy sú vodiace drážky v záвите, obr. 3.7 b) zo spodnej časti tela držiaka. Ich rozostavenie je nepravidelné, najväčší uhol má hodnotu  $135^\circ$  a menší uhol medzi dvoma drážkami je  $90^\circ$ . Osadenie v spodnej sekcii na vnútornej strane zabezpečuje kolmosť pri dosadnutí plochy základovej plošiny *Funkčnej časti*.

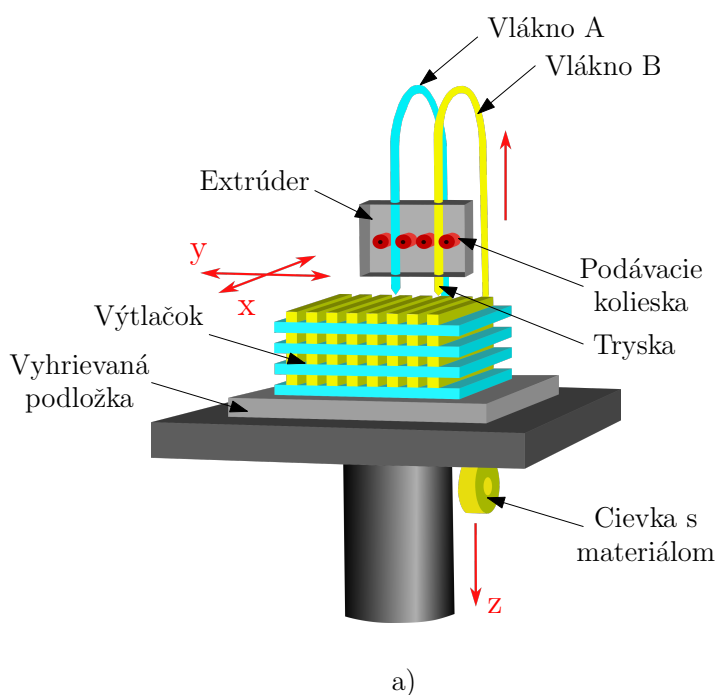


## 4 3D PROTOTYP

S rozširovaním možnosti aditívnej výroby komponentov sa zjednodušuje produkcia častí EPR spektroskopu a ich dostupnosť pre bežných užívateľov. Medzi hlavné výhody 3D tlače patrí, že ide vo veľkej miere o bezodpadovú produkciu súčastí a možnosť úpravy prvok zostáv, ktoré by neboli vyrobiteľné konvenčným obrábaním. Problém aplikácie tejto metódy býva najmä z hľadiska vlastností materiálov. Cieľom je zachovať čo najlepšie pevnostné charakteristiky a zároveň odľahčiť celý systém. Väčšina výrobcov však popisuje správanie ich materiálov pri vyšších teplotách a nie pri kryogénnych.

### 4.1 Fused deposition modeling (FDM) metóda

Zvolenou metódou, ktorá nám zabezpečí požadované rozmerové presnosti, vzhľadom k prijateľnej cene bola *fused deposition modeling (FDM)*. Schéma zariadenia je znázornená na obr. 4.1. Táto metóda pracuje na základe natavovania materiálu privádzaného do extrúdera pomocou podávacích koliesok a ten je následne vytlačovaný von cez trysku. Po dokončení jednej vrstvy, ktorá vznikne pohybom podložky v osiach  $x, y$ , sa podložka posunie o úroveň nižšie a tlačí sa ďalšia vrstva. V ose  $z$  sa môže pohybovať namiesto podložky extrúder, stále však platí, že výtláčok je tlačný od najnižšej vrstvy po najvyššiu. Vyhrievanie podložky zabezpečuje lepší kontakt prvej vrstvy so základňou, a tým sa zabezpečí stabilita dielu počas tlače [37] [38].

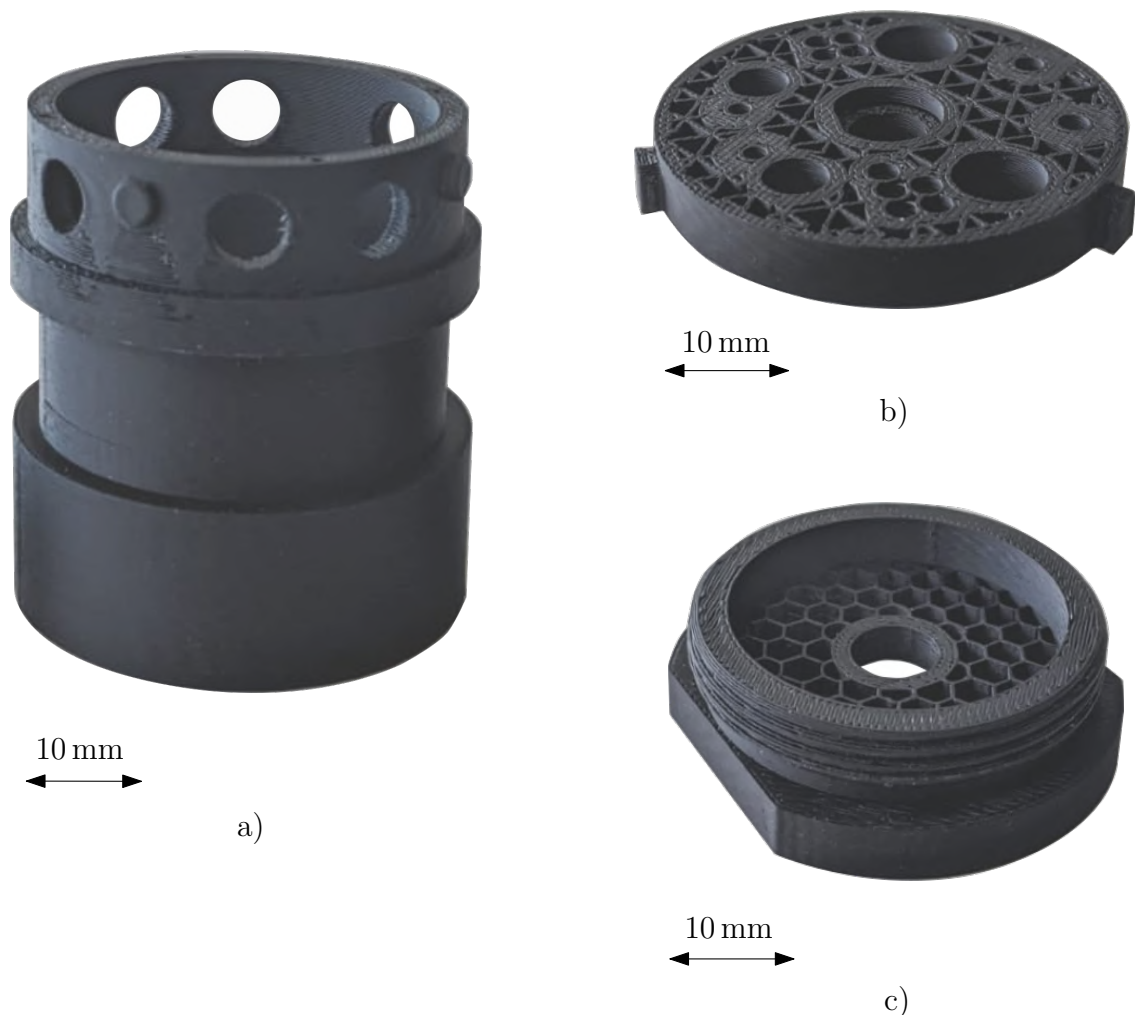


Obr. 4.1: Schéma zariadenia pre 3D tlač pomocou metódy *FDM*, prevzaté a upravené z [38].

## 4.2 3D tlač - úprava komponentov

Pre výrobu komponentov pomocou 3D tlače boli vybrané 3 základné predpoklady, ktoré sme chceli doceliť. Prvým kritériom bolo zjednodušenie tvarových prvkov, jednalo sa hlavne o zlúčenie viacerých dielov do jedného, aby sa zabránilo negatívnym vplyvom na geometrické tolerancie, ako je napr. kolmost'. Ďalšie dve požiadavky majú medzi sebou úzku súvislosť, ide totiž o odstránenie prebytočného materiálu vzhľadom k lepšej cirkulácii chladiacej látky okolo vzorky, a tým zároveň dochádza k zmenšeniu hmotnosti držiaka vzorky.

Zmena tela držiaka, obr. 4.2 a), spočívala v spojení vodiacich kolíkov s hlavnou časťou a tak vytvorením jedného celistvého dielu. Taktiež vznikli otvory v hornej časti, v radiálnom smere, pre prúdenie hélia a nastala zmena tvaru drážok v závitovej časti tak, aby zodpovedali tým, ktoré sú na podstave pre piezo motor, obr. 4.2 b). Na uzatváracíj matici, obr. 4.2 c), pre spodnú časť došlo k úprave prívodu chladiaceho média, kde bola súvislá plocha s piatimi otvormi nahradená hexagonálnym vzorom. Viditeľná premena základovej dosky nastala pre piezo motor, vid' obr. 4.2 b). Vo-



Obr. 4.2: Reálne komponenty vyrobené pomocou 3D tlače: a) telo držiaka vzorky, b) základová doska, c) spodná matica.

diace kolíky po obvode, ktoré mali predtým valcový tvar s polguľovým zakončením, boli nahradené obdĺžnikovými výstupkami so skosenými hranami. Taktiež sa upravil otvor v strede okolo vlnovodu. Oproti klasickému modelu opísanom v kap. 3 sa tepelný senzor presunul bližšie k meranej vzorke na špeciálne tvarovanú súčasť okolo vlnovodu, príloha F. Hrúbky stien sú volené tak, aby normalizované súčasti boli ľahko zložiteľné. Odľahčenie celého dielu je zabezpečené trojuholníkovým vzorom namiesto plného objemu.

### 4.3 Porovnanie výrobných nákladov

Jedným z cieľov práce je aj realizácia výroby súčastí. Produkcia dielov prebiehala konvenčným obrábaním a aditívnou výrobou (3D tlačou). Táto kapitola sa preto venuje zhodnoteniu výrobných nákladov. Ako referenčné súčasti boli zvolené 3 diely: *telo držiaka*, *základová doska*, *matica*. V tab. 4.1 sú zobrazené základné informácie o obrábanom materiáli, kde zakúpený polotovary bola tyč kruhového prierezu s uvedenými rozmermi. Kvôli výpočtu ceny polotovarov pre jednotlivé diely, bola celková suma rozpočítaná na jednotku dĺžky, a ďalej sa s ňou pracuje v tab. 4.2. Náklady jednotlivých dielov uvedené v nasledujúcich tabuľkách boli vypočítané na základe dodaných faktúr od výrobcov.

Tab. 4.1: Parametre výroby konvenčného obrábania

<b>Konvenčná výroba - výrobné parametre</b>	
materiál:	PEEK
rozmer dodaného polotovaru:	∅45 – 1000 mm
cena dodaného polotovaru:	6638 CZK
cena 1 mm dodaného polotovaru:	6, 638 CZK

Tab. 4.2: Náklady vzniknuté pri produkcii dielov vyrobených konvenčným obrábaním.

<b>Konvenčná výroba - náklady</b>			
	<b>Súčasť:</b>		
	telo držiaka vzorky	základová doska	spodná matica
polotovary [mm]:	∅45 – 56,5	∅45 – 20	∅45 – 22,5
cena polotvaru [CZK]:	375,00	133,0	149,0
cena výroby [CZK]:	3152,0	2695,0	1574,0
MEDZISÚČET [CZK] :	3527,0	2828,0	1723,0
CENA CELKOM [CZK] :	<b>8078,0</b>		

V tab. 4.3 sú zobrazené základné informácie o parametroch 3D tlače a o vybranom materiáli, ktorý bol zvolený na základe termoplastických vlastností, z katalógu výrobcu. V tomto prípade nebola aplikovaná žiadna povrchová úprava, nakoľko spomínané diely nemali funkčné plochy, na ktorých by dochádzalo k vysokému treniu medzi dielmi. Keďže ide vo veľkej miere o bezodpadovú metódu výroby a cenová ponuka bola uvedená pre kompletnú zákazku, tak pre porovnanie cenovej nákladnosti jednotlivých súčasti bola výsledná suma rozpočítaná pomocou objemu každého výrobku, vid' tab. 4.4.

Tab. 4.3: Parametre aditívnej výroby - 3D tlače

<b>Aditívna výroba - výrobné parametre</b>	
materiál:	ASA (akrylonitril-butadien-akrylát)
farba:	čierna
hrúbka vrstvy:	0,178 mm
povrchová úprava:	bez povrchovej úpravy

Tab. 4.4: Náklady vzniknuté pri produkcii dielov vyrobených 3D tlačou.

<b>Aditívna výroba - 3D tlač</b>		
<b>Súčasť</b>	<b>objem [mm<sup>3</sup>]</b>	<b>cena [CZK]</b>
telo držiaka vzorky:	$13,1 \cdot 10^3$	2365,0
základová doska:	$3,8 \cdot 10^3$	695,0
spodná matica:	$6,5 \cdot 10^3$	1177,0
<b>celkový súčet:</b>	<b><math>23,5 \cdot 10^3</math></b>	<b>4237,0</b>

Z celkových nákladov uvedených v tab. 4.2 a tab. 4.4 vyplýva pokles výdavkov spojených s aditívnou výrobou na 52,45% ceny konvenčného obrábania. Najvýraznejšia úspora financií vznikla pri diele *základová doska*, v ktorej cenový rozdiel bol 2133 CZK. Naopak najmenšia odlišnosť v cene je vidieť pri súčasti *spodná matica*, 546 CZK. Z údajov z tab. 4.5 možno usúdiť, že zmenou typu materiálu a úpravou dielov pre aditívnu výrobu došlo aj k celkovému poklesu váhy zostavy, na 58,62% hmotnosti súčtu všetkých súčastí, vyrábaných konvenčným obrábaním.

Tab. 4.5: Hmotnostné porovnanie vyrobených dielov rozličnými metódami.

<b>Súčasť</b>	<b>Konvenčné obrábanie    Aditívna výroba</b>	
	<b>Hmotnosť [g]</b>	
Telo držiaka:	19,792	13,351
Základová doska:	6,537	3,712
Spodná matica:	14,106	6,641
<b>Celkom</b>	<b>40,435</b>	<b>23,704</b>

## 4.4 Tepelné cyklické testovanie

Súčasti vyrobené aditívnou výrobou boli nakoniec podrobené cyklickému ochladzovaniu na teplotu kvapalného dusíka ( $\approx 77\text{ K}$ ) a ohrevu na izbovú teplotu ( $\approx 300\text{ K}$ ). Pri skúške bolo zistené, že pri piatom z desiatich cyklov nastalo vytvorenie trhliny na tele držiaka vzorky bez mechanického zaťaženia zostavy. Ako je možné pozorovať z obr. 4.3 šírenie praskliny vzniklo pozdĺž tlačenej vrstvy a postupne dochádzalo k jej rozširovaniu. Na zvyšných dvoch dieloch nedošlo k žiadnemu poškodeniu súčastí a bolo možné ich rozmontovať bez výrazných problémov.

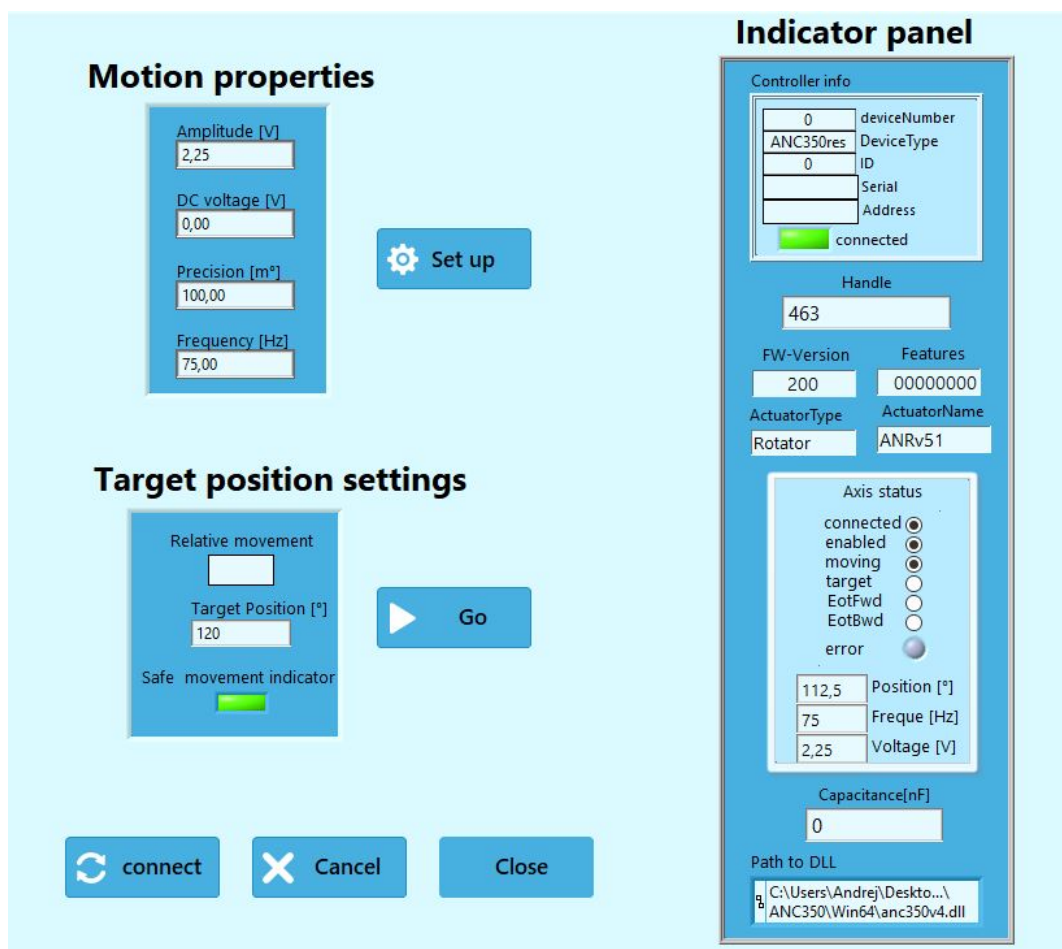
Z dôvodu nevyhovujúcich vlastností materiálu prototypy neboli ďalej testované v tejto bakalárskej práci.



Obr. 4.3: Cyklická skúška tepelného zaťažovania dielov vyrobených aditívnou výrobou, ochladzovaním v tekutom dusíku.

## 5 UŽÍVATEĽSKÉ ROZHRAŇANIE

Cieľom návrhu užívateľského prostredia pre ovládanie nanopozicionéra je čiastočná automatizácia merania nahradením ručného zadávania zmeny polohy na ovládacom paneli (riadiacej jednotke). V tejto kapitole sú popísané iba základne funkcie rozhrania, ktoré bolo navrhnuté v programe *LabView*, vid' obr. 5.1. Nasledujúce prostredie je pre bežného užívateľa skryté a pracuje v 2 vrstvách. *Virtuálny mód*, ktorý je opísaný nižšie, napodobňuje reálny systém a slúži tak k vývoji užívateľského rozhrania, aj v prípade, že nie je fyzicky dostupný ovládací panel. Pri skutočnej aplikácii je podprogram uvedený do *reálneho módu*, v ktorom systém využíva funkcie z knižnice dodanej výrobcom. Anglické popisky programu sú použité z dôvodu aplikácie programu v medzinárodnom vedeckom tíme CEITEC VUT.



Obr. 5.1: Dialógové okno ovládacieho rozhrania pre komunikáciu s piezo-elektrickým nanopozicionérom.

Prepojenie nanopozicionéra s riadiacim panelom je uskutočnené pomocou tlačidla *Connect* v ľavej dolnej časti. Po úspešnom nadviazaní spojenia medzi PC a riadiacim panelom, sú do PC zapísané údaje o používanom type riadiaceho panela (*ANC350/3/RES/Vac*) a jeho pripojenie je signalizované rozsvieteným zeleného ukazovateľa na indikačnom paneli v pravej hornej časti. Taktiež je zaznačený druh

nanopozicionéra, ktorý určuje spôsob pohybu, v našom prípade rotačný typ *tzn. Rotator*, s označením (*ANRv51/RES/LT*). V pod-paneľi *Axis status* sú aktívované hodnoty *connected* a *enabled* označujúce jeho pripojenie a zapnutie.

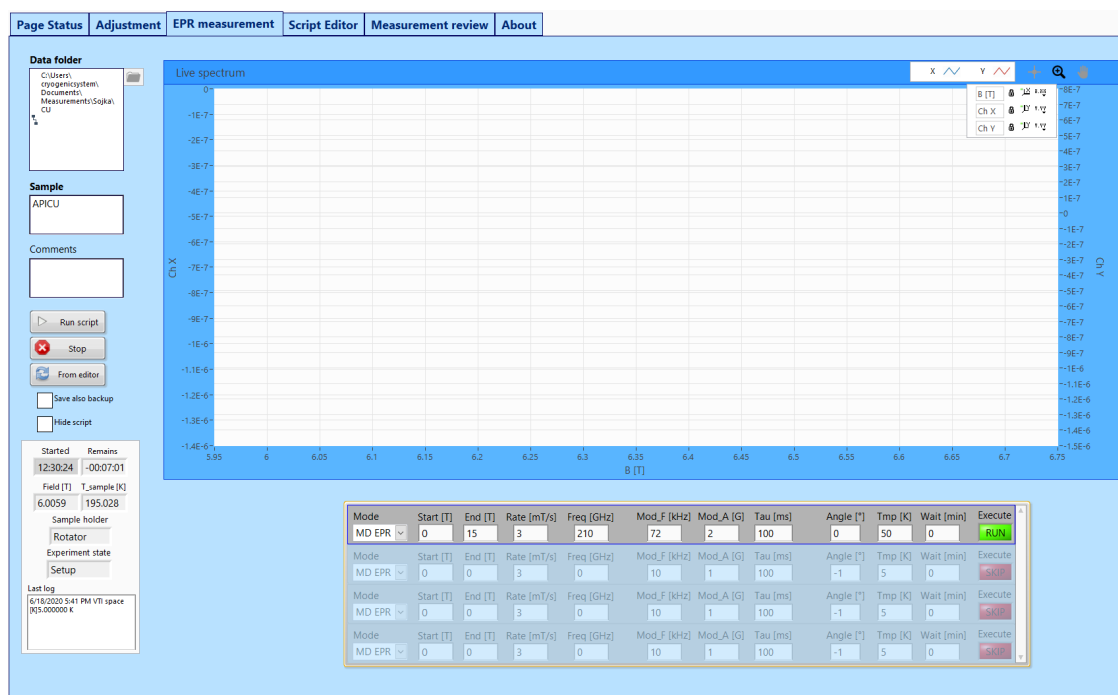
Po prvotnom zapojení nasleduje zadanie podmienok pohybu v bloku *Motion properties*. Rozhodujúce parametre, ktoré udávajú rýchlosť otáčania sú amplitúda (*Amplitude*) a frekvencia (*Frequency*) dodávaného napätia. Amplitúda má vplyv na veľkosť kroku, nakoľko značí ako veľmi sa piezo-elektrický element roztiahne a frekvencia určuje rýchlosť opakovania tohto javu. Kolónka *Precision* udáva s akou presnosťou má byť dosiahnutá požadovaná poloha. Po vyplnení požadovaných parametrov je nutné ich nastaviť funkciou *Set up*. Uvedené hodnoty sú takisto zobrazené aj na indikačnom paneli, v pod-paneľi *Axis Status*. Premenná *DC voltage* nemá priamy vplyv na chod piezo motora, avšak kontroluje iné komponenty v zostave ako je napr. aktuátor.

Po nastavení parametrov pohybu nasleduje voľba cieľovej pozície, zadaním hodnoty v kolónke *Target position*. Rozlišujeme dva druhy pohybu, *absolútny pohyb*, definovaný výrobným nastavením nanopozicionéra, alebo *relatívny pohyb*, ktorý pripočíta veľkosť uhlového pootočenia k súčasnej polohe. Užívateľ má právo voľby druhu pohybu označením tlačidla *Relative movement*. Indikátor *Safe movement* informuje, či je splnená požiadavka pre bezpečný pohyb. Znamená to, že je potrebný prvok snímajúci hodnotu okolitého magnetického poľa, nakoľko pri otáčaní vo vysokých poliach by mohlo dôjsť k poškodeniu nanopozicionéra. Dôvodom vzniku poruchy je pílovitý napäťový signál, ktorým je riadený piezo-aktuátor. Dochádza k tečeniu prúdu do dielektrika, čo môže mať za následok tvorbu malých mag. polí a výrobca preto neodporúča meniť polohu pri poliach vyšších ako 8 T, keďže by mohlo dôjsť k vzniku nežiadúcich mechanických kmitov. Po zedefinovaní cieľových hodnôt je dôležité ich potvrdiť tlačidlom *Go*. Na indikačnom paneli, v pravej časti, je v pod-paneľi *Axis status* zobrazená aktuálna poloha. V našej simulácii, obr. 5.1, bol zvolený absolútny pohyb na pozíciu 120°, s amplitúdou napätia 2,25 V a frekvenciou 75,0 Hz. V tomto prípade nastáva pootočenie po krokoch, s veľkosťou 1,5°. Podotýkame, že sa jedná iba o ukážku, ktorá nezodpovedá reálnym pohybom piezo-aktuátora pri daných parametroch. Kontrolka *moving* vyjadruje, že dochádza k pohybu a zostáva spustená až do momentu dosiahnutia požadovanej pozície. Následne dôjde k jej vypnutiu, a súčasne je aktívovaný indikátor *target*, signalizujúci ukončenie rotácie nanopozicionéra.

Ukončenie činnosti riadiacej jednotky a odpojenie piezo motora je zabezpečené funkciou *Cancel*. Po jej potvrdení dôjde k vypnutiu zeleného ukazovateľa *Connected* v hornej časti indikačného panela. Celý program je následne ukončený tlačidlom *Close*.

Doposiaľ opísaný program slúži hlavne ako prototyp pre vyššiu vrstvu softvéru, ktorá je znázornená na obr. 5.2. V strede dialógového okna sa nachádza priestor pre vykresľovanie meraného signálu v reálnom čase. Implementované funkcie pre pohyb rotačného nanopozicionéra sú umiestnené v šedom paneli v spodnej časti. Kolónka *Mode* slúži k výberu typu merania, nasledujúce dve polia vymedzujú rozsah magnetického poľa, v ktorom prebieha meranie. Rýchlosť jeho zosilňovania je zvolená v *Rate*. Parametre modulácie magnetického poľa sú zedefinované pomocou modulovanej frekvencie *Mod\_F* a požadovanej amplitúdy mag. poľa *Mod\_A*. Bod signálu je priemerná hodnota z nameraných bodov počas času zvoleného v kolónke *Tau*. Uhlové natočenie vzorky pri rotačnom type držiaka je nastavené pomocou funkcie *Angle*, ďalej nasleduje teplota, ktorú má mať vzorka aby sa spustilo meranie. Pred-

pisom *Wait* je zabezpečená doba trvania, počas ktorej sa nemení poloha vzorky voči vektoru magnetickej indukcie a tento čas slúži na ustálenie teploty. Posledné tlačidlo určuje, ktoré príkazy sa majú v prípade potreby preskočiť. Skript je spúšťaný pomocou tlačidla *Run Script* a ukončený je automaticky po skončení merania, alebo funkciou *Stop*. Namerané dáta sú priebežne ukladané do užívateľom vopred zadeného cieľového súboru. Názvy súborov sa generujú automaticky a obsahujú údaje: index riadku, názov meranej vzorky a parametre, pri ktorých bola vzorka meraná (uhol, frekvencia EM žiarenia, mag. pole).



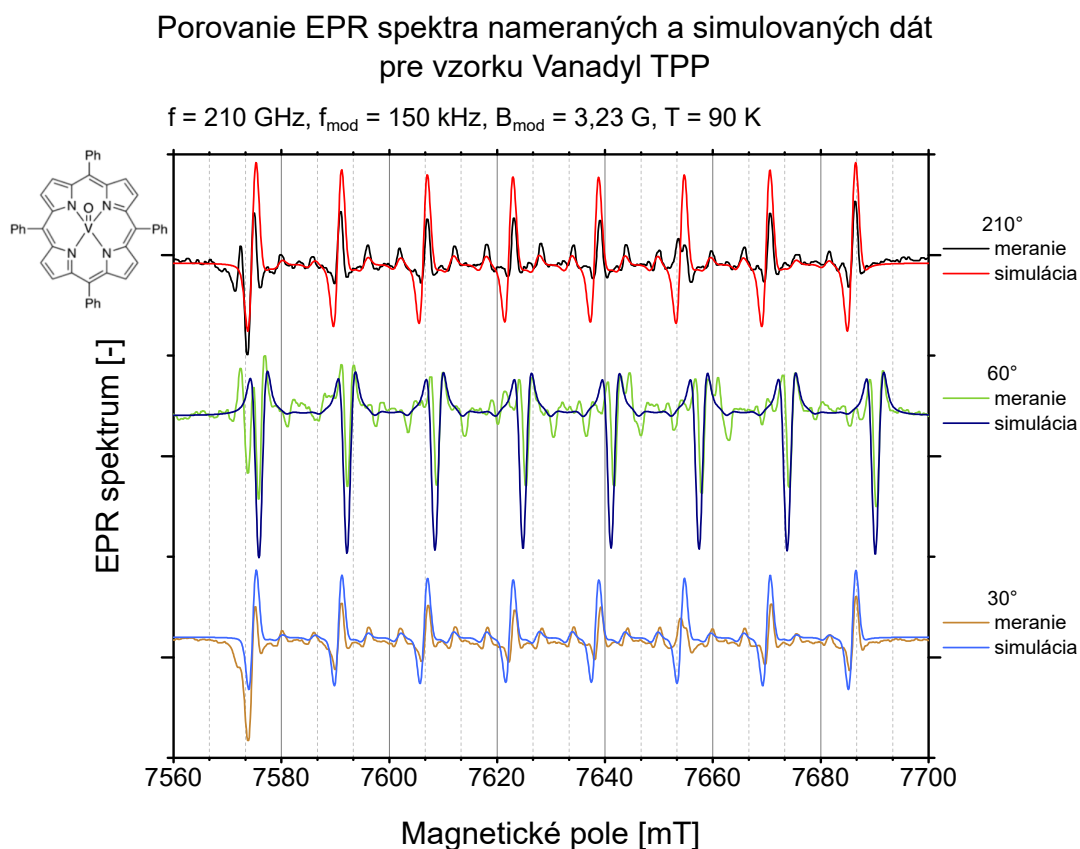
Obr. 5.2: Hlavné dialógové pre ovládanie univerzálneho EPR spektrometera nachádzajúceho sa v laboratóriách CEITEC VUT.



## 6 DISKUSIA

Pre posúdenie správnosti návrhu držiaka vzorky pre štúdium orientovaných kryštálov pomocou HF-EPR bolo vykonané jeho testovanie so vzorkou *Vanadyl tetrafenyl porfín* (*Vanadyl TPP*), príloha G. Vzorka bola prilepená pomocou nízko-teplotného lepidla (*Varnish*) na rovnú plochu hriadeľa. Výsledné EPR spektrum, namerané pri teplote  $T = 90\text{ K}$ , je zobrazené v prílohe H. Počet signálov je pri tejto vzorke ovplyvnený *hyperjemnou interakciou*, ktorá má vplyv na komplikovanejší priebeh EPR signálu.

Pre overenie funkčnosti držiaka a predpokladov z kap. 1.3 o symetrii molekúl boli zvolené tri referenčné signály, z toho 2 boli zmerané pri uhlových natočeníach s rozmedzím  $180^\circ$ . EPR signály sú vyobrazené na obr. 6, kde je vidieť, že priebehy signálov pri  $30^\circ$  a  $210^\circ$  sú takmer totožné. Odchýlky môžu byť spôsobené nepresným otáčaním vzorky okolo svojej vlastnej osi symetrie, čo má za následok zmenu mikrovlnnej fázy EM vlnenia, ktoré dopadá na vzorku. Taktiež pomocou simulácie bolo overené, že merania sa zhodujú s teoretickými predpokladmi. Tento poznatok je dokázaný aj pri náhodne zvolenom uhlovom pootočení  $60^\circ$ , kde simulované maximum a minimum signálu sa nachádzajú na rovnakých pozíciách vzhľadom k osi  $x$ . Simulácia bola vykonaná pomocou programu *Matlab* s balíkom *EasySpin*, príloha I.



Obr. 6.1: Porovnanie skutočných nameraných dát so simulovanými, pre vzorku *Vanadyl TPP*, pri zvolenom uhlovom natočení.

# ZÁVER

Zadaním práce bol návrh nerezonančného držiaka vzorky pre štúdium orientovaných kryštálov pomocou vysokofrekvenčnej elektrónovej paramagnetickej rezonancie.

Metóda skúmania vzorky je veľmi náročná, vzhľadom na všetky vonkajšie faktory, ktoré musia byť splnené, aby sme dosiahli požadovaný efekt. Napriek všetkým týmto okolnostiam je však jej využitie žiaduce naprieč rôznymi odvetviami.

Pozorovania a výsledky práce sú zhrnuté v nasledujúcich bodoch:

- základom EPR spektroskopie je využitie nemagnetických materiálov v magnetickom poli (16 T), ktoré neposkytujú odozvu v podobe EPR signálu, ak nie je prítomná vzorka a zároveň vydržia extrémne nízke teploty (4 K) v takmer vákuovom prostredí (20 mbar)
- z uvedených poznatkov o správaní sa materiálov opísaných v kap. 2 vyplýva, že preferovaným typom sú kompozitné materiály, polyméry, z kovových prvkov sú preferovanými zliatiny hliníka a medi,
- po konštrukčnej stránke (kap. 3), bol držiak vzorky rozdelený na tri hlavné podzostavy, čo sa v praktickej aplikácii ukázalo byť vhodným riešením, z hľadiska práce s upevňovaním a pripravovaním vzorky,
- pri návrhu bolo nutné uvažovať geometrické a rozmerové tolerancie ako napr. kolmost, rovinnosť a poloha osi dier, ktoré sú dôležité z hľadiska aplikácie držiaka vzorky, nakoľko aj malé nepresnosti majú výrazný vplyv na meranie, keďže by mohlo dôjsť k nesprávnemu otáčaniu vzorky,
- v rámci realizácie výroby (kap. 4), porovnanie metód výroby 3 referenčných dielov ukázalo, že pri aditívnej výrobe boli dosiahnuté úspory na výrobných nákladoch o 47,55% oproti konvenčnému obrábaniu, taktiež došlo k poklesu hmotnosti o 41,38%, teplotné skúšky však preukázali, že pri 5. cykle ochladzovania v tekutom dusíku ( $\approx 77$ ) nastalo poškodenie jedného z dielov (*telo držiaka*) v podobe trhliny v závitovej časti, ostatné súčasti zostali neporušené aj po 10. cykle; z týchto poznatkov vyplýva, že súčasti vyrobené pomocou 3D tlače majú perspektívu do budúcnosti pre nahradenie určitých dielov držiaka vzorky,
- návrh užívateľského prostredia pre ovládanie nanopozicionéra, kap. 5, bolo úspešne, nastala výrazná automatizácia merania oproti ručnému ovládaniu zmeny polohy pomocou ovládacieho panela, taktiež bol vytvorený skript s možnosťou nastavenia požadovaných parametrov (frekvencia, mag. pole, modulované mag. pole, natočenie, teplota), pri ktorých sa automaticky spustí meranie,
- v diskusií bolo uskutočnené testovanie držiaka a zhodnotenie výsledkov pomocou merania EPR spektra vzorky *Vanadyl TPP*; na základe teórie o symetrií molekúl, viď kap. 1.3, by mali byť priebehy EPR signálu rovnaké po  $180^\circ$ , tento predpoklad možno najlepšie pozorovať na obr. 6 pri uhlovom natočení dvojice  $30^\circ - 210^\circ$ , vďaka tejto vlastnosti je držiak vzorky navrhnutý konštrukčne správne, čo bolo overené aj pomocou simulácie v programe Matlab: EasySpin.

## ZOZNAM POUŽITÝCH ZDROJOV

- [1] WINPENNY, R. a G. AROMI. *Single-molecule magnets and related phenomena*. New York: Springer, 2006. ISBN 978-3-540-33239-8.
- [2] MÖBIUS, K. a A. SAVITSKY. *High-field EPR spectroscopy on proteins and their model systems: characterization of transient paramagnetic states*. Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry, 2009. ISBN 978-0-85404-368-2.
- [3] ODOM, B., D. HANNEKE a B. D-URSO, et al. New Measurement of the Electron Magnetic Moment Using a One-Electron Quantum Cyclotron. *Physical Review Letters* [online]. 2006, 97(3), [cit. 2020-03-20]. DOI: 10.1103/PhysRevLett.97.030801. ISSN 0031-9007. Dostupné z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.97.030801>
- [4] HALLIDAY, D., R. RESNICK a J. WALKER, et al. *Fyzika. 2.*, přeprac. vyd. Přeložil Miroslav ČERNÝ. Brno: VUTIUM, 2013. Překlady vysokoškolských učebnic. ISBN 978-80-214-4123-1.
- [5] WEIL, J. A. a J. R. BOLTON. *Electron Paramagnetic Resonance: elementary theory and practical applications*. 2nd ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley, 2007. ISBN 978-0471-75496-1.
- [6] GRINBERG, O. Y. a L. J. BERLINER, ed. *Very High Frequency (VHF) ESR/EPR*. New York: Springer Science+Business Media New York, 2004. ISBN 978-1-4419-3442-0.
- [7] SOJKA, A. *Development of a Terahertz Magnetic Resonance Spectrometer for Electron Spin Dynamics Investigations*. Brno, 2019. Pojednání k štátnej doktor-skej skúške. Vysoké učení technické, Fakulta strojního inženýrství. Vedúci práce Ing. Petr Neugebauer, Ph.D.
- [8] NEUGEBAUER, P. *Development of Heterodyne High Field / High Frequency Electron Paramagnetic Resonance Spectrometer at 285 GHz*. Grenoble, 2010. Dizertačná práca. Université Joseph-Fourier. Vedúci práce Dr. Anne-Laure Barra
- [9] NEUGEBAUER, P., D. BLOOS, R. MARX, et. al. *Ultra-broadband EPR spectroscopy in field and frequency domains*. *Physical Chemistry*. 2018, 20(22), 15528-15534. DOI:10.1039/C7CP07443C.
- [10] HANUS, S. a J. SVAČINA. *Vysokofrekvenční a mikrovlnná technika: Přednášky* [online]. Brno: VUT FEKT, 2002 [cit. 2020-03-07]. ISBN 80-214-2222-X. Dostupné z: <https://docplayer.cz/2727290-Vysokofrekvencni-a-mikrovlenna-technika.html>
- [11] Principles of Lock-in Detection. *Zurich Instruments* [online]. 2016 [cit. 2020-03-19]. Dostupné z: <https://www.zhinst.com/europe/resources/principles-lock-detection#Xsr844>
- [12] POOLE, CH. P. *Electron spin resonance: a comprehensive treatise on experimental techniques*. New York: Dover Publications, 1996. ISBN 0486694445.

- [13] BECHTOLD, A. a M. SUCKERT. *Microwave Methods and Detection Techniques for Electron Spin Resonance*. Technical University Munich: Department of Physics [online]. Munich, 2013 [cit. 2020-04-13]. Dostupné z: <https://www.ph.tum.de/academics/org/labs/fopra/docs/userguide-06.en.pdf>
- [14] DUIN, E. *Short-short introduction to Electron Paramagnetic Resonance* [online]. 2016 [cit. 2020-04-28]. Dostupné z: [http://webhome.auburn.edu/duinedu/epr/1\\_theory.pdf](http://webhome.auburn.edu/duinedu/epr/1_theory.pdf)
- [15] JUNK, M. J. N. *Assessing the Functional Structure of Molecular Transporters by EPR Spectroscopy*. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 2012. ISBN 978-3-642-25135-1.
- [16] BOGAARD, R. H., P.D. DESAI a H.H. LI, et al. Thermophysical properties of stainless steels. *Thermochimica Acta* [online]. 1993, 218, [cit. 2020-03-08]. DOI: 10.1016/0040-6031(93)80437-F. ISSN 00406031. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/004060319380437F>
- [17] MatWeb. *Material Property Data* [online]. 2020 [cit. 2020-03-08]. Dostupné z: <http://www.matweb.com/search/search.aspx>
- [18] EKIN, J. W. *Experimental Techniques for Low-Temperature Measurements: Cryostat Design, Material Properties, and Superconductor Critical-Current Testing*. New York: Oxford University Press, 2006. ISBN 978-0-19-857054-7.
- [19] KITTEL, CH. *Introduction to solid state physics*. 8. vyd. New Jersey: Wiley, 2005. ISBN 978-0471415268.
- [20] WOODCRAFT, A. L. Predicting the thermal conductivity of aluminium alloys in the cryogenic to room temperature range. *Cryogenics* [online]. 2005, 45(6), [cit. 2020-03-19]. DOI: 10.1016/j.cryogenics.2005.02.003. ISSN 00112275. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0011227505000391>
- [21] ČSN EN 1088-1:2015. *Korozivzdorné oceli: Část 1: Přehled korozivzdorných ocelí*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2015. 88 s. Třiediacci znak 42 0927.
- [22] CALLISTER, W. D., Jr. a D. G. RETHWISCH. *Materials Science and Engineering: AN INTRODUCTION* [online]. 9. vyd. USA: John Wiley, 2014 [cit. 2020-03-19]. ISBN 978-1-118-32457-8. Dostupné z: [http://dl.booktolearn.com/ebooks2/engineering/metallurgy/9781118324578\\_materials\\_science\\_and\\_engineering\\_adff.pdf](http://dl.booktolearn.com/ebooks2/engineering/metallurgy/9781118324578_materials_science_and_engineering_adff.pdf)
- [23] PTÁČEK, L. *Nauka o materiálu II*. 2. opr. a rozš. vyd. Brno: CERM, 2002. ISBN 80-7204-248-3.
- [24] SKÁLOVÁ, J., J. KOUTSKÝ a V. MOTYČKA. *Nauka o materiálech*. 4. vyd. Plzeň: Západočeská univerzita, 2010. ISBN 978-80-7043-874-9.
- [25] ROSS, R. B. *Metallic materials specification handbook*. 4. vyd. London: Chapman and Hall, 1992. ISBN 978-0-412-36940-7.

- [26] Nickel silver alloys. *BuntyLLC* [online]. [cit. 2020-04-16]. Dostupné z: <https://buntyllc.com/nickel-silver-alloys/>
- [27] Vespel. *DuPont<sup>TM</sup>* [online]. [cit. 2020-04-11]. Dostupné z: <https://www.dupont.com/products/vespel.html>
- [28] History. *Corning Inc.* [online]. [cit. 2020-04-11]. Dostupné z: <https://www.corning.com/life-in-the-glass-age/en/history.html>
- [29] Performance advantages of Victrex<sup>®</sup> PEEK. *Curbell Plastics* [online]. New York, 2012 [cit. 2020-04-11]. Dostupné z: <https://www.curbellplastics.com/Research-Solutions/Technical-Resources/Technical-Resources/Performance-Advantages-of-Victrex-PEEK>
- [30] Our History. *Victrex* [online]. [cit. 2020-04-11]. Dostupné z: <https://www.victrexpvc.com/about/our-history/>
- [31] CHU, X.X., Z.X. WU a R.J. HUANG, et al. Mechanical and thermal expansion properties of glass fibers reinforced PEEK composites at cryogenic temperatures. *Cryogenics* [online]. 2010, 50(2), [cit. 2020-04-11]. DOI: 10.1016/j.cryogenics.2009.12.003. ISSN 00112275. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0011227509002033>
- [32] KLEIN, C. *Minerals and rocks: exercises in crystal and mineral chemistry, X-ray powder diffraction, mineral and rock identification, and ore mineralogy*. 3. vyd. New Jersey: Wiley, 2008. ISBN 978-0471772774.
- [33] MACOR<sup>®</sup>: Machinable Glass Ceramic For Industrial Applications. *Corning* [online]. 2012 [cit. 2020-04-12]. Dostupné z: <https://www.corning.com/media/worldwide/csm/documents/71759a443535431395eb34ehead091cb.pdf>
- [34] WOODCRAFT, A. L., A. GRAY a B. YOUNG, et al. *A low temperature thermal conductivity database* [online]. 2009, , 681-684 [cit. 2020-04-12]. DOI: 10.1063/1.3292433. Dostupné z: <http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.3292433>
- [35] PAVERA, M. *Konstrukce nízkoteplotných ultravakuových rastrovacích sondových mikroskopů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2015. 127 s. Vedoucí práce prof. RNDr. Tomáš Šíkola, CSc.
- [36] GOLDSMITH, P. F. *Quasioptical systems: Gaussian beam quasioptical propagation and applications*. Piscataway: IEEE Press, 1998. IEEE Press/Chapman and Hall Publishers series on microwave technology and RF. ISBN 978-0-780-33439-7.
- [37] NGO, T. D., A. KASHANI a G. IMBALZANO, et al. Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges. *Composites Part B: Engineering* [online]. 2018, 143, [cit. 2020-04-24]. DOI: 10.1016/j.compositesb.2018.02.012. ISSN 13598368. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359836817342944>

- [38] WANG, X., M. JIANG a Z. ZHOU, et al. 3D printing of polymer matrix composites: A review and prospective. *Composites Part B: Engineering* [online]. 2017, 110, [cit. 2020-04-26]. DOI: 10.1016/j.compositesb.2016.11.034. ISSN 13598368. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359836816321230>

# ZOZNAM POUŽITÝCH SYMBOLOV A SKRATIEK

Skratka	Popis
CW-EPR	z ang. continuous-wave electron paramagnetic resonance
ELI	z ang. extreme low interstitials
EM	elektromagnetický
EPR	elektrónová paramagnetická rezonancia
FDM	z ang. fused deposition modeling
HF-EPR	z ang. high-field electron paramagnetic resonance
LiPc	ftalocyanín lítny
PCTFE	polychlórtrifluóretylén
PEEK	polyéter-éter-ketón
PTFE	polytetrafluóretylén
RRR	z ang. residual resistivity ratio
TPP	tetrafenyl porfín (z ang. tetraphenyl porphine
ang.	anglicky
apod.	a podobne
mag.	magnetický
max.	maximálne
napr.	napríklad
tzn.	to znamená

Symbol	Jednotka	Popis
$\vec{B}_0/B_0$	[T]/[G]	vektor/veľkosť externého magnetického poľa
$B_{mod}$	[T]	hodnota modulácie magnetického poľa
$B_x, B_y, B_z$	[T]	zložky magnetického poľa v osiach
$E_{\alpha,\beta}$	[eV]	označenie energetických hladín
$\Delta B_{pp}$	[T]	vzdialenosť extrémov bodov 1. derivácie signálu
$f, f_1, f_2, \nu$	[Hz]	frekvencia
$g$	[-]	g-faktor
$g_x, g_y, g_z$	[-]	zložky g-faktora v osiach
$g_{\perp}$	[-]	zložka g-faktora kolmá na smer vektoru vonkajšieho magnetického poľa
$g_{\parallel}$	[-]	zložka g-faktora rovnobežná so smerom vektoru vonkajšieho magnetického poľa
$\mathcal{H}_O$		spin Hamiltonián paramagnetických materiálov
$\mathcal{H}_{EZ} (\hat{\mathcal{H}}_{EZ})$		spin Hamiltonián (operátor) elektrónovej Zeemnaovej interakcie
$\mathcal{H}_{ZFS}$		spin Hamiltonián štiepenia pri nulovom magnetickom poli
$\mathcal{H}_{HF}$		spin Hamiltonián hyperjemnej interakcie
$\mathcal{H}_{NZ}$		spin Hamiltonián jadrovej Zeemnanovej interakcie
$\mathcal{H}_{NQ}$		spin Hamiltonián jadrovej kvadrupólovej interakcie
$\mathcal{H}_{NN}$		spin Hamiltonián jadrovej spin-spin interakcie
$I$		spiny jadier viazaných v paramagnetickej látke
$\Delta I$	[A]	zmena prúdu
$n$	[-]	počet jadier viazaných v paramagnetickej látke



Konštanta	Hodnota	Jednotka	Popis
$e$	$1,602 \cdot 10^{-19}$	[C]	náboj elektrónu
$g_e/2$	1,001159 (84)	[-]	g-faktor voľného elektrónu
$h$	$6,626 \cdot 10^{-34}$	[J·s]	Planckova konštanta
$\hbar$	$1,054 \cdot 10^{-34}$	[J·s]	redukovaná Planckova konštanta
$k$	$1,381 \cdot 10^{-23}$	[J/K]	Boltzmanova konštanta
$m_e$	$9,109 \cdot 10^{-31}$	[kg]	hmotnosť elektrónu
$M_s$	$\pm(1/2)$	[-]	spinové magnetické kvantové číslo
$ \vec{S} $	$\pm(9,128 \cdot 10^{-35})$	[J·s]	veľkosť spinového momentu hybnosti elektrónu (spin)
$S_z$	$\pm(5,27 \cdot 10^{-35})$	[J·s]	zložka spinu v osi $z$
$s$	1/2	[-]	spinové kvantové číslo
$\mu_B$	$9,274 \cdot 10^{-24}$	[J/T]	Bohrov magnetón
$ \vec{\mu}_s $	$\pm(1,605 \cdot 10^{-23})$	[J/T]	veľkosť vektoru spinového magnetického dipólového momentu elektrónu
$\mu_{s,z}$	$\pm(9,274 \cdot 10^{-24})$	[J/T]	priemet vektoru spinového magnetického dipólového momentu elektrónu v osi $z$

## ZOZNAM PRÍLOH

Príloha A	EPR spektrometer - CEITEC VUT
Príloha B	Vkladanie držiakov vzoriek
Príloha C	Nanopozicionér ANRv51/RES/LT parametre
Príloha D	Ochrana elektrického vedenia
Príloha E	Kalibrácia modulačnej cievky
Príloha F	Aditívna výroba - poloha el. odporov/teplotného senzoru
Príloha G	vzorka Vanadyl TPP
Príloha H	EPR spektrum - Vanadyl TPP
Príloha I	Simulácia - Matlab: EasySpin
Príloha J	Rotačný držiak vzorky - fotodokumentácia
Príloha K	Výkresová dokumentácia