

**TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI**  
Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií

Studijní program: B3942 – Nanotechnologie  
Studijní obor: 3942R002 – Nanomateriály

## **Měření tloušťky nanovrstev připravených metodou sol-gel**

## **Measuring the thickness of nanocoatings prepared by sol-gel method**

### **Bakalářská práce**

Autor:	<b>Martin Zeman</b>
Vedoucí práce:	Doc. Ing. Petr Exnar, CSc.
Konzultant:	Ing. Michal Komárek, Ph.D. Ing. Jana Müllerová, Ph.D.

V Liberci 15. 5. 2013

## **Prohlášení**

Byl jsem seznámen s tím, že na mou bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé bakalářské práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li bakalářskou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím bakalářské práce a konzultantem.

Datum

Podpis

## **Poděkování**

Za obětavou pomoc, cenné připomínky a rady při zpracování bakalářské práce tímto děkuji vedoucímu bakalářské práce panu Doc. Ing. Petru Exnarovi, CSc. Mé poděkování si zaslouží též Ing. Jana Müllerová, Ph.D. a Ing. Michal Komárek, Ph.D. za vstřícné konzultace. Dále chci poděkovat své rodině za podporu při studiu na vysoké škole.

## **Abstrakt**

Tato bakalářská práce se zabývá měřením tloušťky tenkých vrstev a nanovrstev připravených metodou sol-gel na rovných substrátech. Dále byla pozornost věnována omezujícím podmínkám měření (tloušťka, index lomu apod). Tloušťky nanovrstev vybraných anorganických a organicko-anorganických materiálů na průhledných substrátech (sklo, korund) byly změřeny pomocí UV-VIS spektrofotometru a elipsometru. Data z experimentů byla vyhodnocována pomocí programů v Excelu, s jejichž pomocí bylo usilováno o nalezení maximální shody mezi experimentálním a postulovaným průběhem spektrální závislosti transmitance čistého substrátu a substrátu s vrstvami.

Klíčová slova: metoda sol-gel, tenká vrstva, spektrofotometrie, elipsometrie, oxid titaničitý, index lomu.

## **Abstract**

This bachelor thesis is concerned with measuring the thickness of thin layers and nanolayers prepared by sol-gel method on flat substrates. Attention was also paid to the limiting conditions of measurement (thickness, refractive index, etc.). Nanolayer's thicknesses of selected inorganic and organic-inorganic materials on transparent substrates (glass, corundum) were measured using UV-VIS spectrophotometer and ellipsometer. Experimental data were evaluated using the Excel programmes, through which it sought to find a maximum agreement between the experimental and the postulated course of spectral dependence of the transmittance of pure substrate and substrate with layers.

Key words: sol-gel method, thin layer, UV-VIS spectrophotometry, ellipsometry, titanium dioxide, refractive index.

## Obsah

Titulní strana .....	1
Originál zadání práce .....	2
Prohlášení .....	4
Poděkování .....	5
Abstrakt .....	6
Obsah .....	7
Seznam symbolů, zkratk a termínů .....	9
1 Úvod .....	10
2 Teoretická část .....	11
2.1 Specifikace vrstev.....	11
2.2 Optické vlastnosti vrstev .....	12
2.2.1 Index lomu .....	12
2.2.2 Odraz a lom záření na vrstvě .....	15
2.2.3 Interference .....	17
2.2.4 Transmittance a absorpce.....	19
2.3 Metoda sol-gel .....	20
2.3.1 Způsoby nanášení vrstev metodou sol-gel .....	24
2.3.2 Využití metody sol-gel .....	27
2.4 UV-VIS spektrofotometrie .....	30
2.5 Elipsometrie .....	31
3 Experimentální část .....	33
3.1 Sol Ti 48 .....	33
3.2 Sol AD 9 .....	34
3.3 Příprava vrstev .....	34
3.4 Postup měření na UV-VIS spektrofotometru .....	37
3.5 Postup měření na elipsometru .....	39
3.6 Postup výpočtu .....	39

<b>4 Výsledky a diskuze .....</b>	<b>42</b>
<b>4.1 Modelové výpočty .....</b>	<b>42</b>
<b>4.2 Ověření metody .....</b>	<b>42</b>
<b>4.3 Vrstvy TiO<sub>2</sub> na skle .....</b>	<b>44</b>
<b>4.4 Vrstvy ORMOSIL na skle .....</b>	<b>49</b>
<b>4.5 Vrstvy ORMOSIL na korundu.....</b>	<b>52</b>
<b>4.6 Měření vlastností vrstev na přístroji Stellar .....</b>	<b>54</b>
<b>5 Závěr .....</b>	<b>56</b>
<b>Seznam literatury .....</b>	<b>57</b>
<b>Přílohy .....</b>	<b>61</b>

## Seznam symbolů, zkratek a termínů

Substrát	podklad, na který se nanáší vrstvy
IPA	isopropylalkohol (propan-2-ol)
IPTI	tetraisopropyl titanát – isopropoxid titaničitý – iso(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O) <sub>4</sub> Ti
ORMOSIL	organically modified silica – organicko-anorganický hybridní materiál [24]
ORMOCER	organically modified ceramic [9, 15, 40]
$\lambda$	vlnová délka
n	index lomu
d	tloušťka vrstvy
UV	ultrafialový
VIS	viditelné (světlo)
IR	infračervený
peak	vrchol (například v grafu)
submikronový	menší než mikrometr
T <sub>g</sub>	teplota zeskenění (skelného přechodu)
MO-CVD	Metal-Organic Chemical Vapor Deposition
TEOS	tetraethylorthosilikát, tetraethoxysilan
TMSPM	3-(trimethoxysilyl) propylmethakrylát
MMA	methyl-methakrylát
BPO	dibenzoyl peroxid
AFM	mikroskopie atomárních sil
SEM	skenovací elektronový mikroskop

## 1 Úvod

Téma této práce jsem si vybral, protože mi přišlo zajímavé a důležité pro praxi. Povrchová vrstva materiálů totiž často může za konkrétní interakci s okolím. Její vlastnosti mají velký vliv na výsledné vlastnosti materiálu. Vedle ochrany materiálu a dalších technických využití mají vrstvy velký význam v optice. Pro upravování optických vlastností povrchů je nutné znát závislosti výsledných vlastností na solu o určitém složení na nanášení vrstev, podmínek nanášení a následného tepelného zpracování. Nejdůležitějšími vlastnostmi pro toto použití jsou tloušťka a index lomu vrstev. Při poznání těchto závislostí a jejich kvantifikování je možné reprodukovatelně nanášet na povrch skel i jiných materiálů vrstvy se známým optickým chováním. [19, 27, 35]

Na Technické Univerzitě v Liberci již řadu let probíhá výzkum spojený s metodou sol-gel a je mi ctí se přidat.



## 2 Teoretická část

### 2.1 Specifikace vrstev

Vymezení předělu mezi tlustými a tenkými vrstvami se liší obor od oboru. Někdy jsou za tenké vrstvy považovány i vrstvy v jednotkách mm či  $\mu\text{m}$ . O vrstvách s tloušťkou v rozmezí mezi 1000 – 100 nm se hovoří jako o submikronových vrstvách a vrstvy s tloušťkou mezi 1 – 100 nm se označují jako nanovrstvy. Tato bakalářská práce se zabývá tenkými vrstvami z pohledu definice v optice viz následující kapitola 2.2.

Vrstvy se dají vytvářet mnoha způsoby. Metody příprav vrstev se dělí na metody fyzikální a chemické. Příklady fyzikální metody mohou být sítotisk, napařování a magnetronové napařování. Metodou kombinovanou je například MO-CVD. Příklady chemické metody jsou srážení, silylace, redukce a sol-gel, která byla použita při přípravě vzorků v této bakalářské práci. [9, 11, 20]

Způsoby měření tloušťky tenkých vrstev a nanovrstev se mohou charakterizovat jako nedestruktivní (magnetická indukce, ultrazvuk, optické metody) a destruktivní způsoby (řez). Vedle profiloměrů lze průřez pozorovat skenovacím elektronovým mikroskopem – SEM či mikroskopií atomárních sil – AFM.

Zvolenou oblastí této práce jsou vrstvy oxidu titaničitého ( $\text{TiO}_2$ ), protože oxidy titanu jsou v poslední době velmi intenzivně zkoumány pro jejich mnohé důležité vlastnosti jako je např. fotokatalytická aktivita, superhydrofobita, mechanické, chemické, tribologické, elektrické i optické vlastnosti viz kapitola 2.3.2. [16] Vrstvy oxidu titaničitého jsou zkoumány také proto, že oxid titaničitý je jedním z nejstabilnějších, a proto nejrozšířenějších sloučenin titanu v zemské kůře. V přírodě se vyskytuje ve třech minerálních formách – rutil, anatas nebo brookit [22, 33]. Studie ukazují, že tenké vrstvy  $\text{TiO}_2$  připravené za nízkých teplot mají amorfní strukturu. Podle [16, 37] lze dosáhnout krystalizace anatasu tepelným zpracováním nad 350 °C. Podrobněji se zabývají vlivem tepelného zpracování na vznik jednotlivých krystalických forem například autoři [21].

## 2.2 Optické vlastnosti vrstev

Vrstvy v optice se dělí na tenké vrstvy a tlusté vrstvy podle pozorování v bílém (polychromatickém) světle. Tenké vrstvy jsou ty, na nichž lze ještě pozorovat interferenci denního bílého světla, a třeba i vrstvy tenčí, které tuto interferenci v bílém světle ještě nejeví. Této podmínce vyhovují vrstvy s tloušťkou přibližně do  $d = 3 \mu\text{m}$  odpovídající pětinásobku vlnové délky dopadajícího záření. Interferenční barvy lze totiž pozorovat do dráhových rozdílů asi  $5 \lambda$ . Překročí-li se tento počet vlnových délek, zvyšuje se počet maxim jednotlivých spektrálních složek, což vede k tomu, že interferenční barvy rychle slábnou a mizí. [9, 34]

Vrstvy se dělí podle homogenity na vrstvy homogenní, v nichž v celé tloušťce vrstvy je index lomu stejný, a na vrstvy nehomogenní, v nichž se s tloušťkou určitým způsobem index lomu mění. [34]

### 2.2.1 Index lomu

Rychlost světla je největší ve vakuu ( $299\,792\,458 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Ve všech ostatních prostředích je rychlost menší. Při přechodu do jiného prostředí se rychlost záření mění, ale frekvence zůstává nezměněna. Podle vztahu (1) se tedy musí měnit také vlnová délka. [42]

$$\lambda = \frac{c}{f} \quad (1)$$

Kde:  $c$  – rychlost světla;  $f$  – frekvence.

Odpor, který klade prostředí světelnému paprsku o známé frekvenci a vlnové délce jím procházejícím, závisí na vlastnostech prostředí (kvalitativní a kvantitativní složení, koncentraci). Prochází-li světelný paprsek z jednoho prostředí do druhého, mění se na rozhraní obou prostředí rychlost šíření paprsku, a tím i směr šíření a paprsek se láme v závislosti na poměru optických hustot daných prostředí. Index lomu ( $n$ ) je definován jako poměr rychlosti šíření paprsku v prvním prostředí ( $c_1$ ) k rychlosti šíření v druhém prostředí ( $c_2$ ): [42]

$$n = \frac{c_1}{c_2} \quad (2)$$

Index lomu popisuje neznámé prostředí srovnáním s definovaným prostředím, ve kterém je známa rychlost šíření paprsku. V praxi se obtížně měřila rychlost šíření paprsku průhledným prostředím, jednodušší bylo měřit směr šíření. Proto Snellův zákon definuje index lomu jako poměr sinů úhlu dopadu ( $\alpha$ ) a lomu ( $\beta$ ) (úhly jsou definovány od přímky kolmé k rozhraní): [10]

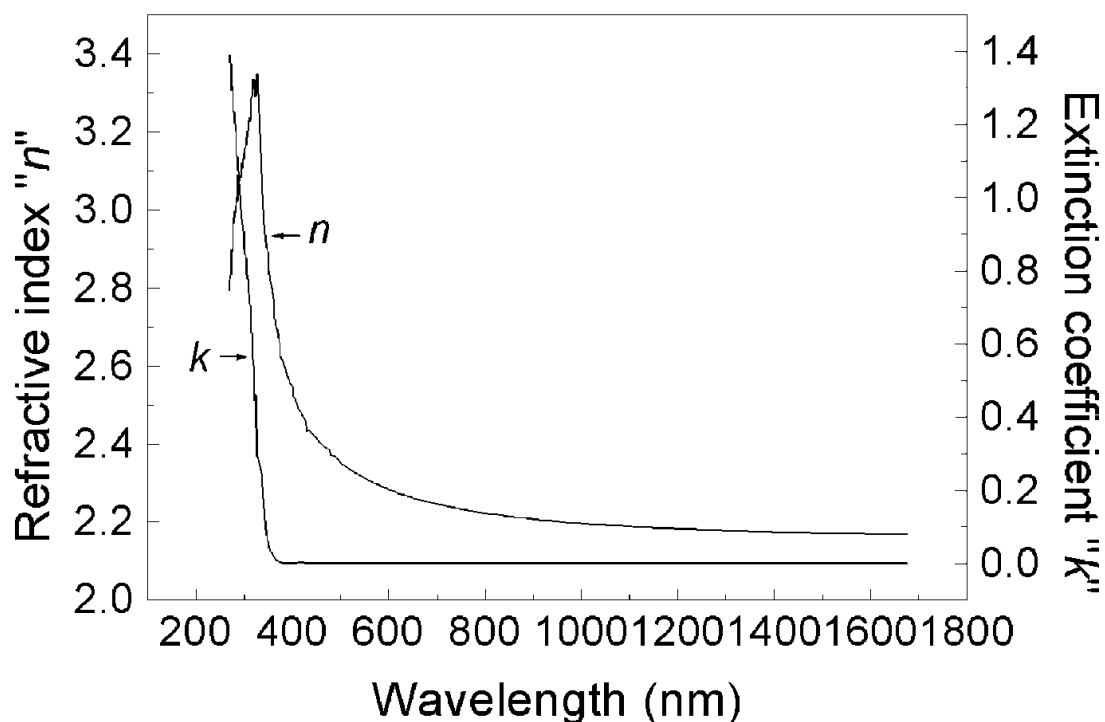
$$n = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} \quad (3)$$

Index lomu se vždy vztahuje k určitému prostředí, proto bylo vhodné zvolit určité přesně definované prostředí za základní (standardní). Zvoleno bylo vakuum, v němž je rychlost šíření světelného paprsku maximální (rovna rychlosti světla). Absolutní index lomu je definovaný jako poměr rychlosti šíření světelného paprsku ve vakuu ( $c$ ) k rychlosti v daném měřeném prostředí ( $c_2$ ): [17]

$$n = \frac{c}{c_2} \quad (4)$$

Z indexů lomu blízkých tématicky této práci bych uvedl: index lomu vzduchu je roven 1,00027; hodnoty indexu lomu u běžných křemičitých skel se pohybují v rozmezí 1,48 až 1,53. Vzhledem k přesnosti měření prováděných použitými postupy (maximálně 0,00X, viz dále) lze rozdíl mezi rychlostí ve vakuu a ve vzduchu zanedbat.

Index lomu závisí na mnoha faktorech. Velikost indexu lomu závisí na vlnové délce použitého světla. Je proto nutné k indexu lomu vyznačit, při které vlnové délce světla byl změřen, např. indexem vpravo dole ( $n_{500}$  při 500 nm). [42] Na následujícím obrázku 1 je znázorněna závislost indexu lomu  $n$  a extinkčního koeficientu  $k$  na vlnové délce získaná Wangem [37] elipsometrickým měřením tenké vrstvy  $\text{TiO}_2$  připravené při 350 °C.



Obr. 1: Závislost optických konstant  $n$  a  $k$  tenké vrstvy  $\text{TiO}_2$  na vlnové délce [37].

Index lomu se u vrstev  $\text{TiO}_2$  zvyšuje se zvyšující se teplotou tepelného zpracování (důsledkem je nižší rychlost šíření záření v ztuhlé vrstvě) [22].

Velikost indexu lomu pevných látek také závisí na teplotě. Chce-li se uvést teplota, při které byl index lomu látky měřen, vyznačí se indexem vpravo nahoře, např.  $n_D^{25}$ .

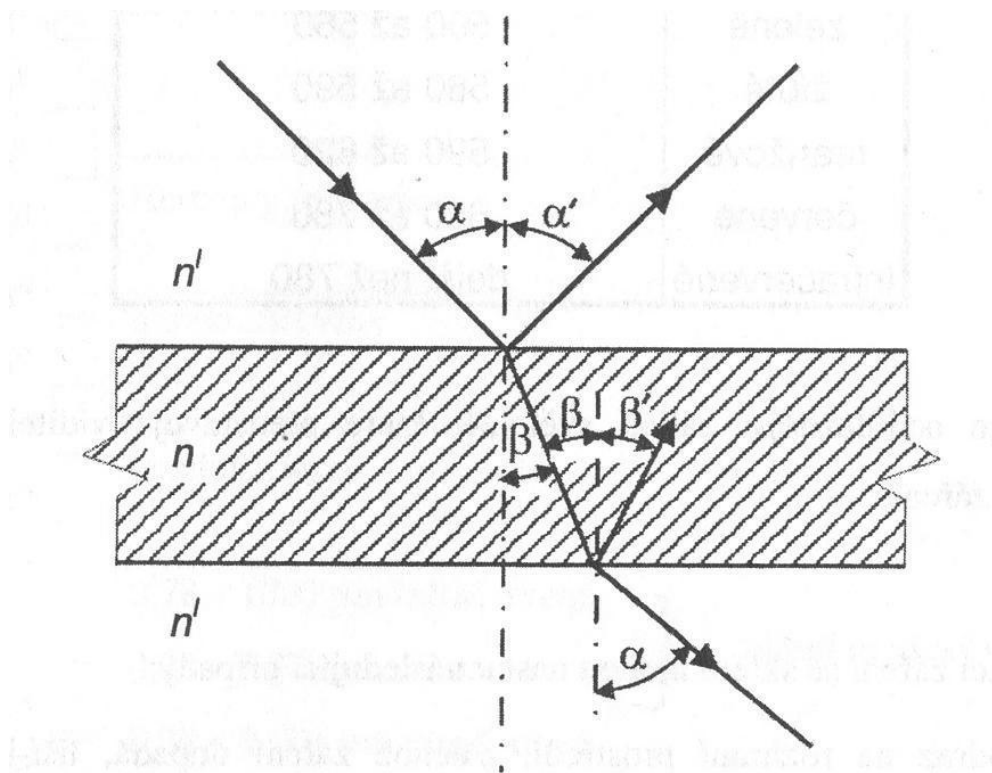
V případě porézních vrstev se kromě rozptylu světla na pórech v přítomnosti velkého množství malých pórů projevuje i jejich vliv na index lomu materiálu, protože se materiál chová jako kompozit. Hovoří se zde o lineární závislosti indexu lomu vrstvy na objemovém podílu pórů (porozitě) [4, 9, 22].

Přístroje používané na měření indexu lomu se nazývají refraktometry (např. Pulfrichův a Abbeův).

## 2.2.2 Odraz a lom záření na vrstvě

Dopadá-li paprsek monochromatického světla z prostředí indexu lomu  $n'$  na rozhraní, které odděluje od prostředí indexu lomu  $n$  (sklo), dělí se obecně na dva paprsky. Jeden zůstává v prostředí indexu lomu  $n'$  (paprsek odražený), druhý se láme do skla. Úhel  $\alpha$ , který dopadající paprsek svírá s kolmicí vztyčenou v bodě dopadu na rozhraní se značí úhel dopadu, úhel  $\beta$  úhel lomu a úhlem  $\alpha'$  se značí úhel odrazu viz obrázek 2 znázorňující schéma jevů při interakci záření se sklem [11, 17, 19, 34]. Světlo dopadající na zrcadlo se odráží takovým způsobem, že oba úhly mezi každým paprskem a zrcadlem jsou stejné. Je zvykem měřit úhly od kolmice k povrchu zrcadla. Vztah nazývaný zákon odrazu [10] má tvar:

$$\alpha = \alpha' \quad (5)$$



Obr. 2: Odraz a lom [17].

Jevy při mnohonásobném odrazu jsou vysvětleny v kapitole 2.2.3 níže.

Fresnellův vztah udává činitele odrazu  $\rho$  monochromatického paprsku, který prochází kolmo z jednoho prostředí na povrch druhého prostředí. Tento vztah určuje velikost odrazu světelného záření na hladkém povrchu pomocí indexu lomu. Fresnellův vztah: [9, 17, 19, 34]

$$\rho = \left( \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 \quad (6)$$

kde  $n_1$  je index lomu vrstvy, na které dopadá záření a  $n_2$  je index lomu prostředí, ze kterého záření dopadá (obvykle vzduch). Z tohoto lze usoudit, že při nanesení tlusté vrstvy o nižším indexu lomu se sníží odraz záření.

Důsledky Snellova zákona jsou takové, že prochází-li paprsek z prostředí opticky řidšího do opticky hustšího, tedy  $n_p < n$ , pak  $\beta < \alpha$  a paprsek se láme ke kolmici. Naopak, prochází-li z prostředí opticky hustšího do opticky řidšího, tedy  $n_p > n$ , pak  $\beta > \alpha$  a paprsek se láme od kolmice. V tomto druhém případě při určitém úhlu dopadu dochází k rovnosti úhlů  $\alpha = \alpha_p = \alpha_m$ ; přitom  $\alpha_m$  se nazývá úhel mezní nebo kritický. Pro úhly dopadu větší, než je mezní úhel  $\alpha_m$ , se veškeré záření od rozhraní odráží; tento jev se nazývá úplný nebo totální odraz. [17, 34]

Rozptyl světla na koloidních částicích pozoroval Tyndall při průchodu světelného paprsku mikroheterogenními systémy. Tento rozptyl se projevil vytvořením tzv. světelného kužele. Rozptylový jev je způsoben ohybem světla, k němuž dochází na povrchu koloidních částic. [17]

Obecně je světelné záření definováno jako elektromagnetické vlnění, šířící se přímočaře, přičemž maxima jednotlivých vln vytvářejí kolem osy směru šíření válcovou obalovou plochu. Jsou-li ale kmity záření určitým způsobem uspořádány, dostáváme co do charakteru uspořádání záření lineárně, elipticky nebo kruhově polarizované. K polarizaci světla může dojít při jeho odrazu, lomu, absorpci nebo rozptylu. Odražený paprsek je polarizovaný a kmitá v rovině kolmé na rovinu dopadu. Činitel odrazu je funkcí úhlu dopadu, vlnové délky dopadajícího světla a indexu lomu skla. [17]

### 2.2.3 Interference

Optické jevy v tenké vrstvě (např. interference světla) jsou závislé nejen na tloušťce tenké vrstvy  $d$ , ale na tzv. optické dráze vrstvy  $nd$ , což je součin indexu lomu vrstvy  $n$  a její tloušťky  $d$ . Nejvíce se v optice počítá s dvojnásobkem optické tloušťky, tj.  $2nd$  znamenající dráhový rozdíl světelných paprsků při kolmém dopadu a odrazu světla ve vrstvě [35]. Příklad: máme-li ve vakuu (s indexem lomu  $n_1 = 1$ ) tenkou vrstvu tloušťky  $d$ , pak ve vrstvě s indexem lomu  $n_2 = 2$  bude vlnová délka  $\lambda$  téhož světla poloviční a na stejné tloušťce vrstvy dostaneme dvě vlnové délky. Pro jevy interference světla je rozhodující počet vln, a proto je nutno vždy počítat s optickou dráhou a nikoliv pouze s tloušťkou vrstvy [34].

Interferenční jevy jsou tudíž závislé na vlnové délce záření, indexu lomu vrstvy a optické dráze. Pokud je optická dráha vzorkem srovnatelná s vlnovou délkou dopadajícího záření, nastávají interferenční jevy. K interferenci světla dochází tehdy, když dva světelné paprsky se šíří prostředím stejným směrem a kmitají ve stejné rovině. Důsledkem je skládání maxim a minim záření vedoucí k zesílení, zeslabení nebo ve zvláštním případě k vymizení světelné vlny [9, 17].

Jasně duhové barvy se přelévají, barvy se mění s úhlem, pod kterým se povrch pozoruje. Úhel, pod kterým jsou vidět paprsky, není stejný jako úhel, pod kterým se šíří paprsky ve vrstvě, při přechodu světla do vrstvy dochází k lomu. Při kolmém dopadu je dráhový rozdíl světelných paprsků nejmenší. Pokud paprsky dopadají šikmo, zvětší se jejich dráhový rozdíl a tím se změní vlnová délka světla, pro které nastává interferenční maximum nebo minimum [14, 18].

Na obrázku 3 je situace lépe vidět u šikmého dopadu (vlevo), hůře u kolmého (vpravo, všechny paprsky by měly být nakresleny v jedné přímce). Paprsek světla dopadá na tenkou vrstvu (při každém dopadu na rozhraní se část záření odrazí a část pronikne dovnitř):

- záření dopadá na horní rozhraní (rozhraní vzduch-vrstva na obrázku značeno I)
- část záření se odráží (paprsek 1), část proniká do vrstvy (paprsek 2, 3, 4)
- paprsek 2, 3, 4 dopadá na dolní rozhraní (rozhraní vrstva-vzduch, na obrázku značeno II)

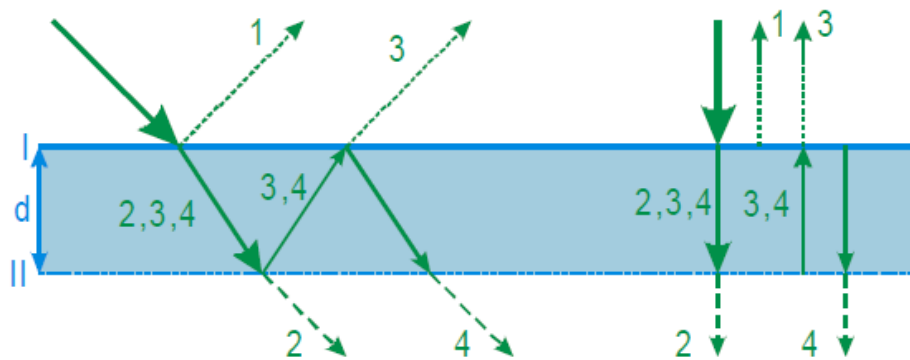
- část záření se odrazí zpět do vrstvy (paprsek 3,4), část proniká do vzduchu a pokračuje dál směrem dolů (paprsek 2)

- paprsek 3,4 dopadá na horní rozhraní I

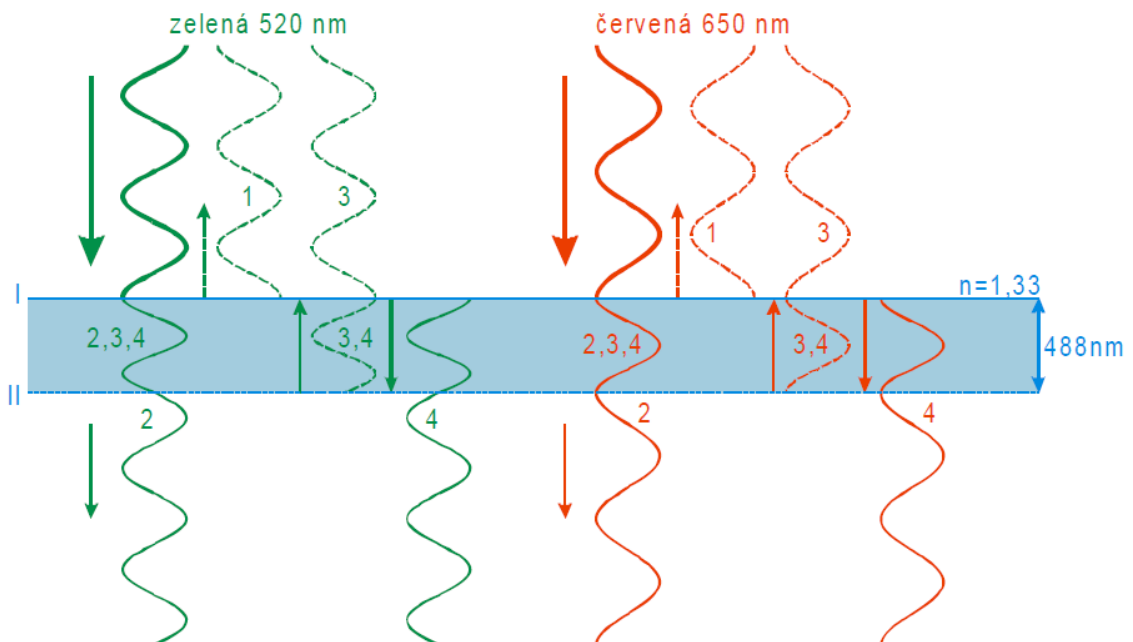
- část záření se odrazí zpět do vrstvy (paprsek 4), část proniká do vzduchu a pokračuje dále směrem nahoru (paprsek 3)

- část paprsku 4 by se opět odrazila směrem nahoru, a tak dále. Intenzita tohoto odraženého paprsku je však podstatně menší než paprsku 3,4 a proto se zanedbává.

Pokud se pozoruje vrstva shora, je vidět interferenci paprsků 1 a 3, pokud zezdola je možno vidět interferovat paprsky 2 a 4.



Obr. 3: Schéma mnohonásobného odrazu [18].



Obr. 4: Chování zeleného a červeného světla při průchodu destičkou o tloušťce 488 nm a indexu lomu 1,33 [18].



Na dalším přesnějším obrázku 4 jsou znázorněny i jednotlivé vlny světla pro dvě barvy spektra, zelenou ( $\lambda = 520 \text{ nm}$ ) a červenou ( $\lambda = 650 \text{ nm}$ ), při průchodu tenkou vrstvou ( $d = 488 \text{ nm}$ ). Paprsky letící dolů jsou znázorněny plnou čarou, paprsky letící nahoru jsou znázorněny čárkovaně.

Jednotlivé odrazy probíhají tak, jak bylo uvedeno u obrázku 3. Mezi dvojicí paprsků vzniká dráhový rozdíl (vždy jeden paprsek z dvojice projde ve vrstvě dráhu o  $2d$  delší), který je malý. Navíc při odrazu, kterým vznikl paprsek 1, se mění jeho fáze. Při ostatních odrazech zůstává fáze stejná. Příčinou rozdílu je druh odrazu. Paprsek 1 vznikl při dopadu záření na rozhraní vzduch-vrstva, tedy při přechodu záření z opticky řidšího do prostředí opticky hustšího. Takový odraz je analogií odrazu na pevném konci a mění se fáze vlnění na opačnou. Z toho plyne, že fázový rozdíl mezi paprsky 1 a 3 je o  $\frac{\lambda}{2}$  větší než mezi paprsky 2 a 4. Obě dvojice paprsků interferují přesně opačným způsobem. [14, 18]

Podmínka pro interferenční maximum v odraženém světle:

$$2nd = \frac{\lambda}{2}(2k - 1) \quad (7)$$

Podmínka pro interferenční minimum v odraženém světle:

$$2nd = 2k \frac{\lambda}{2} \quad (8)$$

## 2.2.4 Transmittance a absorpce

Ze závislosti prostupu světla tenkou neabsorbující vrstvou na vlnové délce záření lze vypočítat tloušťku vrstvy a její index lomu. Transmittance  $T$  je udávána většinou v procentech, je dána poměrem zářivého toku  $\Phi$  vycházejícího z absorbujícího prostředí k původnímu zářivému toku  $\Phi_0$  [42]:

$$T = \frac{\phi}{\phi_0} \quad (9)$$

Jiný autoři [1, 17, 29] transparentnost, transmisi vyjadřují poměrem intenzity  $I$  záření prošlého vzorkem a intenzity dopadajícího záření  $I_0$ . Vztahuje se na jednotkovou tloušťku a při vynásobení stem obdržíme transmitanci v procentech:

$$T[\%] = \frac{I}{I_0} \cdot 100 \quad (10)$$

Má-li optické prostředí tloušťku  $x$ , součinitel absorpce  $\alpha$  a součinitel reflexe  $R$ , pak součinitel transmise světla, který je výsledkem mnohonásobné reflexe a absorpce světla je určen výrazem:

$$T = \frac{(1 - R^2) \cdot \exp(-\alpha x)}{(1 - R^2) \cdot \exp(2\alpha x)} \quad (11)$$

Intenzita světla se snižuje v důsledku částečného pohlcování při průchodu sklem. Míra absorpce světla závisí na druhu látky v níž dochází k absorpci a na vlnové délce světla. Když se neabsorbují viditelná část spektra, tak se spektrální složení světla vystupujícího z látky nezmění. Nezmění se barva, dojde pouze k snížení intenzity světla. Dochází-li však k selektivní absorpci monochromatického světla, pak světlo procházející studovanou látkou má odlišné spektrální složení a dochází ke změně barvy. [4, 17] Absorpční zákon:

$$I = I_0(1 - R)^2 \exp(-\alpha d) \quad (12)$$

kde  $I_0$  je intenzita dopadajícího světla,  $I$  intenzita prošlého světla,  $R$  koeficient odrazu světla na rozhraní vzduch-vrstva,  $\alpha$  koeficient absorpce,  $d$  tloušťka vrstvy [36].

### 2.3 Metoda sol-gel

Informace o této metodě lze nalézt v literatuře [2, 9, 24] a na internetu [26]. Touto významnou chemickou metodou příprav vrstev je možné modifikovat fyzikální a chemické vlastnosti různých substrátů.

První praktické využití principů metody sol-gel bylo již v minulosti při přípravě silikagelu. První patent na přípravu vrstev touto metodou pochází z roku 1939 a chránil postup výroby antireflexních vrstev na fotografické čočky. [13] V šedesátých a sedmdesátých letech dvacátého století se výzkum věnoval studiu probíhajících dějů i přípravě vrstev z oxidů křemičitého a titaničitého. Od konce sedmdesátých let nastal prudký vzrůst zájmu o metodu sol-gel ve výzkumu i v průmyslové praxi. I dnes se její význam stále zvyšuje, protože relativně jednoduchým postupem bez nutnosti nákladných vakuových zařízení lze připravovat širokou škálu tenkých vrstev velmi rozdílného chemického složení. [9]

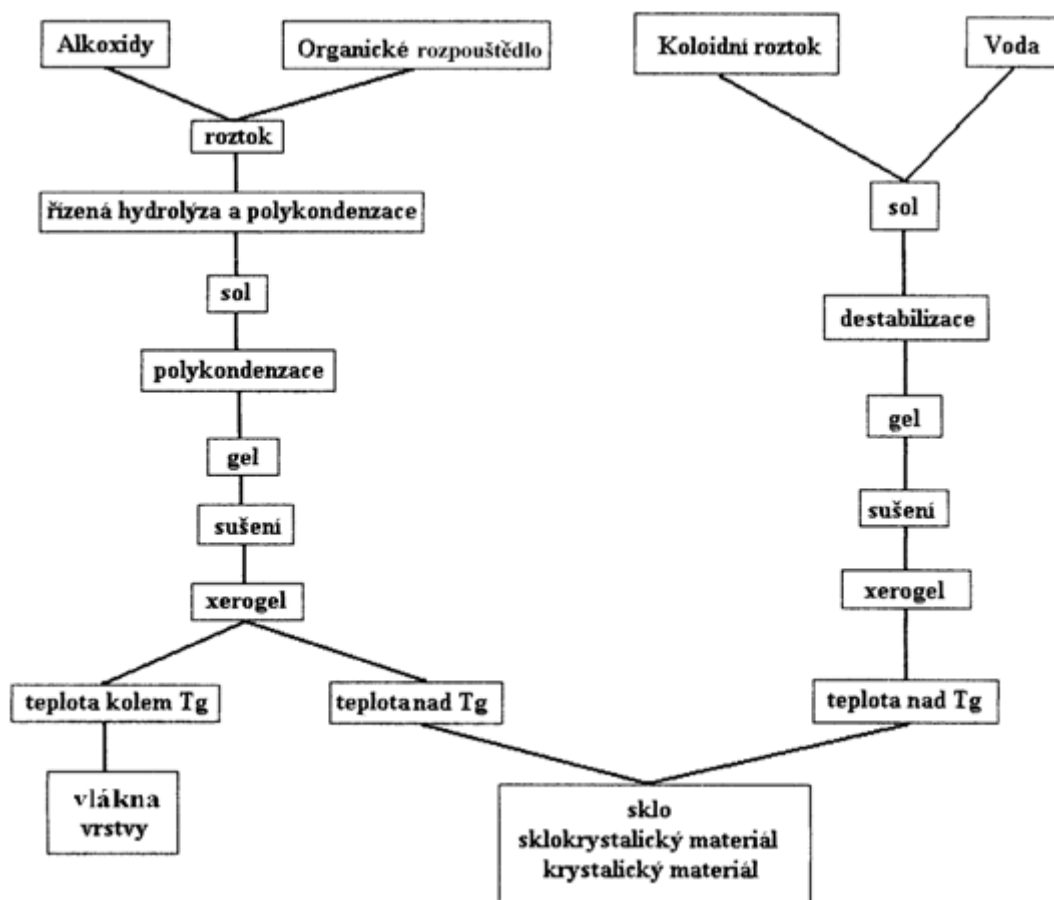
Současný materiálový výzkum lze podle použitých metod přípravy rozdělit na „suché“ a „mokrý“ procesy, přičemž metoda sol-gel je hlavním představitelem „mokrých“ procesů. Z hlediska výrobního je také velmi důležité, že metoda sol-gel je typickým příkladem flexibilní aplikace s mimořádně vysokou přidanou hodnotou vyžadující hlavně „know-how“. Z tohoto důvodu většina firem neudává způsob výroby svých výrobků. [9]

Pod pojmem „metoda sol-gel“ se rozumí skupina postupů přípravy oxidických a příbuzných materiálů, jejichž společnými znaky jsou homogenizace výchozích složek ve formě roztoku, jejich převod na sol a následně na gel při zachování jejich homogenity. Na rozdíl od klasického sklářství se jako výchozí suroviny používají hlavně organické sloučeniny prvků (zvláště alkoxyd, například tetraethoxid křemičitého jako zdroj oxidu křemičitého). Podle výchozích surovin lze postupy přípravy metodou sol-gel rozdělit do dvou skupin viz obrázek 5. V první skupině jsou postupy vycházející z alkoxydů a v druhé skupině ze stabilizovaných vodných solů oxidů, například ze solů oxidu křemičitého či titaničitého. Obě skupiny se liší jak výchozími surovinami, tak i probíhajícími reakcemi. Při některých postupech první skupiny se však přechází do klasických postupů druhé skupiny, ne naopak. [9, 17]

U první skupiny je prvním krokem přípravy rozpuštění alkoxydů požadovaných prvků v bezvodém organickém rozpouštědle za vzniku pravého roztoku. Přidáním vypočítaného množství vody a katalyzátoru (kyseliny nebo zásady) je řízenou hydrolyzou a současně probíhající polykondenzací připraven sol. Pokud jsou výslednou formou vrstvy, je sol některou z technik uvedených v kapitole 2.3.1 nanášen na substrát a převeden na gel dokončením polykondenzace v důsledku působení vlhkosti z okolí

a částečného odpaření rozpouštědla. Následuje úplné odpaření rozpouštědla a vzniklý xerogel je převeden při tepelném zpracování při teplotách kolem nebo mírně nad transformační teplotou  $t_g$  odpovídajícího skla ( $t_g$  je charakteristická teplota v intervalu přeměny skla jako tuhé látky na sklovinu jako vysoce viskózní kapalinu) nebo při teplotě krystalizace na výsledný produkt. V případě anorganicko-organických materiálů může být zhutnění dokončeno i chemickou polymerací vhodných organických reaktivních skupin UV zářením nebo katalyzátorem.

V případě druhé skupiny se vychází již z předem připraveného vodného solu příslušného oxidu a případné další složky jsou do solu přidávány ve formě rozpustných solí. Změnou podmínek, hlavně změnou pH, je sol destabilizována a vzniká gel, který je dále vysušením převeden na xerogel a tepelným zpracováním při teplotách zpravidla o něco vyšších než v případě prvního postupu vycházejícího z alkoxidů je získán výsledný produkt. [9]



Obr. 5: Postupy přípravy materiálu metodou sol-gel [24].

Následuje vysvětlení pojmů z koloidní chemie [9]:

1) Disperzní soustava je směs nejméně dvou látek (složek). Nejběžnějšími disperzními soustavami jsou roztoky, ve kterých složku, která je ve směsi v přebytku, nazýváme rozpouštědlo (disperzní prostředí) a ostatní složky rozpuštěné látky (disperzní podíl).

2) O koloidní roztok se jedná, pokud velikost částic disperzního podílu jsou větší než 1 nm. Horní hranice velikosti částic v koloidních roztocích se udává 300 až 500 nm. Pokud jsou částice disperzního podílu menší než uvedené rozmezí, mluví se o pravém roztoku, pokud jsou větší, tak o hrubých disperzích. V koloidních soustavách jsou ve většině případů částice disperzního podílu tvořeny nepravidelnými shluky (asociáty, aglomeráty) základních stavebních částic, mezi nimiž se uplatňují významné soudržné síly. V částicích velmi jemného krystalického oxidu titaničitého o velikosti kolem 20 nm je již většina atomů vzájemně vázána klasickými vazbami (titan a kyslík kovalentní vazbou) a pouze malá část atomů na povrchu částic je ve styku s rozpouštědlem. V těchto případech je hmota částic již definována jako samostatná fáze a vůči rozpouštědlu je omezena fázovým rozhraním. Takovéto soustavy jsou již termodynamicky nestabilní, protože energeticky nejvýhodnější stav systému je stav s nejmenším mezifázovým rozhraním.

3) Solem se nazývá nepříliš koncentrovaný koloidní roztok za daných podmínek relativně stabilní. Chceme-li, aby si koloidní soustavy dlouhodobě zachovávaly své vlastnosti, musíme je stabilizovat. Na stabilizaci solů se podílí vznikající elektrická dvojvrstva a sorpce molekul rozpouštědla a jiných molekul z roztoku na povrchu koloidních částic. To vše omezuje kontakt koloidních částic mezi sebou a brání vzniku větších částic. Velmi silně však závisí na konkrétních podmínkách v solu, hlavně na přítomnosti iontů (včetně iontů  $\text{H}_3\text{O}^+$  a  $\text{OH}^-$ , tedy na pH prostředí) a přítomnosti povrchově aktivních látek (látek ovlivňujících povrchové napětí rozpouštědla), jak se stabilizace projeví. Bez stabilizace dojde k reakcím mezi koloidními částicemi a k rychlému vzniku gelu.

4) Gel. Prostorové propojení vzniká gelací (želatinací) a projevuje se růstem viskozity. Struktura gelu je tvořena prostorovou vysoce porézní sítí, v jejíchž pórech je rozpouštědlo.

5) Xerogel. Jestliže z gelu odstraníme opatrným odpařením všechno rozpouštědlo, struktura gelu se zpevní a v pórech bude místo rozpouštědla vzduch. Xerogely se vyznačují velkým měrným povrchem.

### 2.3.1 Způsoby nanášení vrstev metodou sol-gel

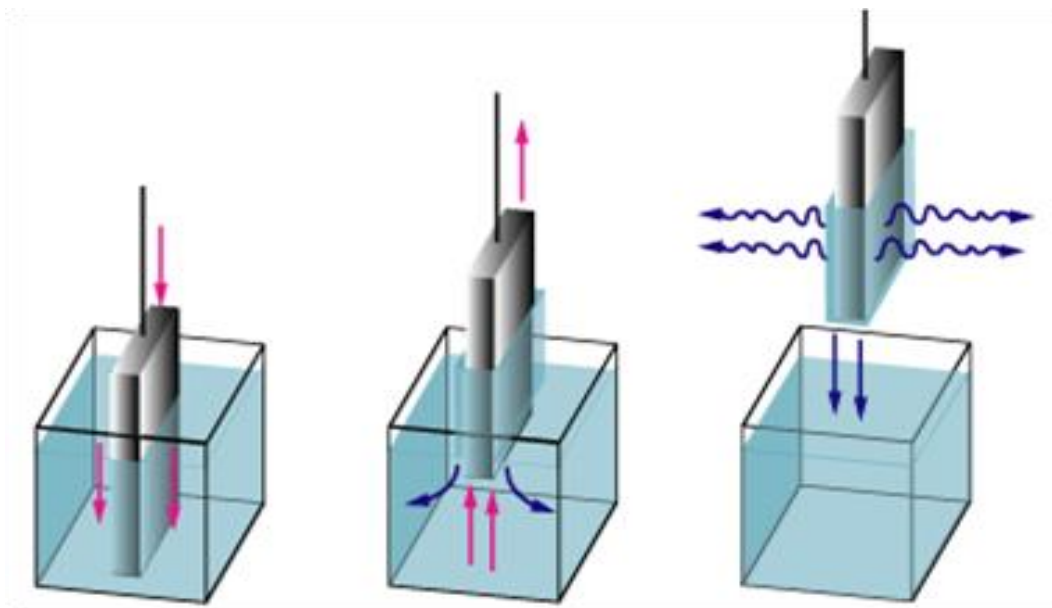
Pro nanášení solů na substrát se používá mnoho technik, jejichž výběr je dán hlavně velikostí a tvarem substrátu a technologickými požadavky. Pro výzkum i výrobu jsou nejrozšířenější hlavně techniky vytahování (dip-coating) a odstředování (spin-coating). Výhodou těchto dvou metod oproti ostatním je rovnoměrná tloušťka vrstvy, která se pohybuje v rozmezí od několika desítek nanometrů až do 10  $\mu\text{m}$ . Další metody nanášení, které však nezaručují homogenitu vrstvy, jsou spray-coating, flow-coating, capillary-coating, printing, elektroforéza nebo roll-coating. [9, 13, 26]

Po nanesení vrstvy následuje sušení, během kterého dochází k přeměně solů na gel a následně na xerogel. Po vysušení je potřeba připravené xerogelové vrstvy tepelně zpracovat, aby došlo k přeměně na příslušné oxidy a k fixaci připravené vrstvy na povrch skla. Dochází přitom k vytvoření chemických vazeb mezi vrstvou a povrchem skla. [9, 25, 27]

Dip-coating je proces, ve kterém je substrát nejdříve ponořen do solů a poté z něho vytahován definovanou rychlostí za dané teploty a daných atmosférických podmínek. Tato technika je citlivá vůči vzdušné vlhkosti. K vytahování se používá přístroj s regulovatelným motorkem, jehož otáčky se převádějí na pravidelný pohyb. Substrát je zavěšen na lanku a uspořádání musí zabránit chvění a nepravidelnostem pohybu. Potahování se skládá ze tří kroků: ponoření substrátu do solů, vytažení a dokončení hydrolyzy s odpařením rozpouštědla z povrchu viz obrázek 6.

Na substrátu vzniká v důsledku hydrolytických a polykondenzačních reakcí vrstva gelu a v případě reaktivního povrchu substrátu dochází ke vzniku chemické vazby mezi substrátem a vrstvou. Nejreaktivnější jsou pro tuto vazbu OH skupiny,

například na povrchu skla jsou to skupiny Si-OH. Během tepelného zpracování dochází k přeměně gelu na xerogel a následně na amorfni nebo krystalickou vrstvu.



Obr. 6: Fáze dip-coatingu: ponoření substrátu do solu, tvorba vrstvy při vytahování a gelace vrstvy odpařováním rozpouštědla [3].

Jestliže se sol chová jako newtonovská kapalina, lze tloušťku vrstvy solu  $h$  popsat [9, 26, 28] teoreticky odvozenou Landau-Levichovou rovnicí:

$$h = 0,94 \cdot \frac{(\eta \cdot v)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} \cdot (\rho_{A0} \cdot g)^{1/2}} \quad (13)$$

kde:  $\eta$  je viskozita koloidního roztoku,  $v$  rychlost tažení,  $\gamma_{LV}$  povrchové napětí na rozhraní kapalně a plynné fáze,  $\rho_{A0}$  hustota koloidního roztoku a  $g$  normálové tíhové zrychlení. Pro konkrétní sol lze uvedenou rovnici zjednodušit na vztah mezi tloušťkou vrstvy solu a rychlostí tažení substrátu sloučením ostatních proměnných do konstanty  $k$ :

$$h = k \cdot v^{2/3} \quad (14)$$

Výše uvedený vztah však často neodpovídá experimentálním výsledkům a proto někteří autoři uvádějí semiempirickou rovnici pro závislost tloušťky vrstvy  $h$  na rychlosti tažení  $v$  ve tvaru:

$$h = k \cdot v^\alpha \quad (15)$$

kde  $k$  a  $\alpha$  jsou experimentálně stanovené konstanty.

Výsledná tloušťka vrstvy po tepelném zpracování však závisí i na koncentraci látky v solu. V případě reálných solů, z nichž většina vykazuje odchylky od newtonovského chování, se při experimentech hodnota koeficientu alfa pohybovala nejvíce okolo hodnoty 0,5 viz i kapitola 4.3. Tímto přiblížením vznikl finální vzorec pro tloušťku vrstev připravených metodou dip-coating [6]:

$$t = K \cdot \sqrt{v} \quad (16)$$

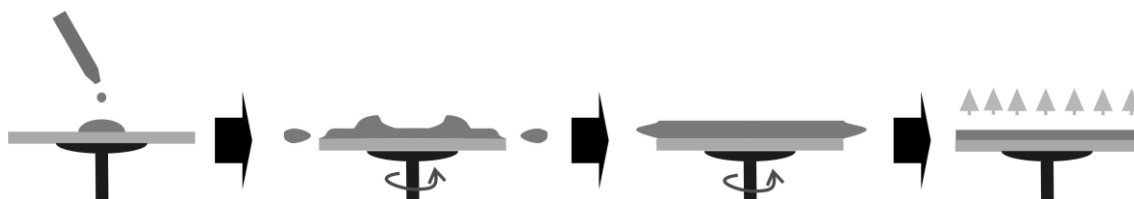
kde  $t$  je tloušťka vrstvy,  $K$  konstanta pro konkrétní řešení a  $v$  rychlost tažení.

Po experimentálním stanovení konkrétní hodnoty koeficientu ve výše uvedeném vztahu lze změnou rychlosti tažení poměrně přesně řídit tloušťku nanášené vrstvy. S rostoucí rychlostí tažení celková tloušťka vrstvy roste a při změně rychlosti z 1 na 16  $cm \cdot min^{-1}$  bude výsledná tloušťka vrstvy čtyřnásobná.

U běžných složení vrstev lze jedním tažením připravit výslednou vrstvu tloušťky 15 až 150 nm, u oxidu křemičitého až 300 nm. Při větší tloušťce může dojít k částečnému nebo úplnému odloupení vrstvy. Odlupování je způsobeno vznikem velkého napětí během sušení a vlivem smršťování při tepelném zpracování. Zvětšení tloušťky vrstvy lze dosáhnout opakovaným procesem namáčení, vytažení a tepelného zpracování. [9]

Spin-coating je technika, při které rotuje substrát kolem vlastní osy kolmé na nanášenou plochu. Na střed rotujícího substrátu je nanesen sol a jeho přebytečné množství odlétne z okraje substrátu ve formě kapek viz obrázek 7. Se snižující se tloušťkou vrstvy klesá množství odletujícího solu, jelikož roste množství netěkavých složek ve vrstvě a s tím i viskozita systému.





Obr. 7: Spin-coating [30].

Výhodou této techniky je rovnoměrná tloušťka vrstvy, nevýhodou je možnost použití na relativně malé plochy. Tloušťka výsledné vrstvy se pohybuje od 15 do 300 nm a je omezena vznikem velkého napětí vlivem smršťování při tepelném zpracování. Kvalita vrstvy závisí na reologických vlastnostech solu a na proudění okolní atmosféry (turbulenci), za nevhodných podmínek může dojít k poškození vrstvy. V praxi [9] je používána rovnice, která popisuje tloušťku vrstvy  $h$  v závislosti na úhlové rychlosti  $\omega$ :

$$h = A \cdot \omega^{-\beta} \quad (17)$$

Konstanty  $A$  a  $\beta$  jsou stanovovány empiricky a hodnota konstanty  $\beta$  se pohybuje v rozmezí hodnot od 0,4 do 0,7.

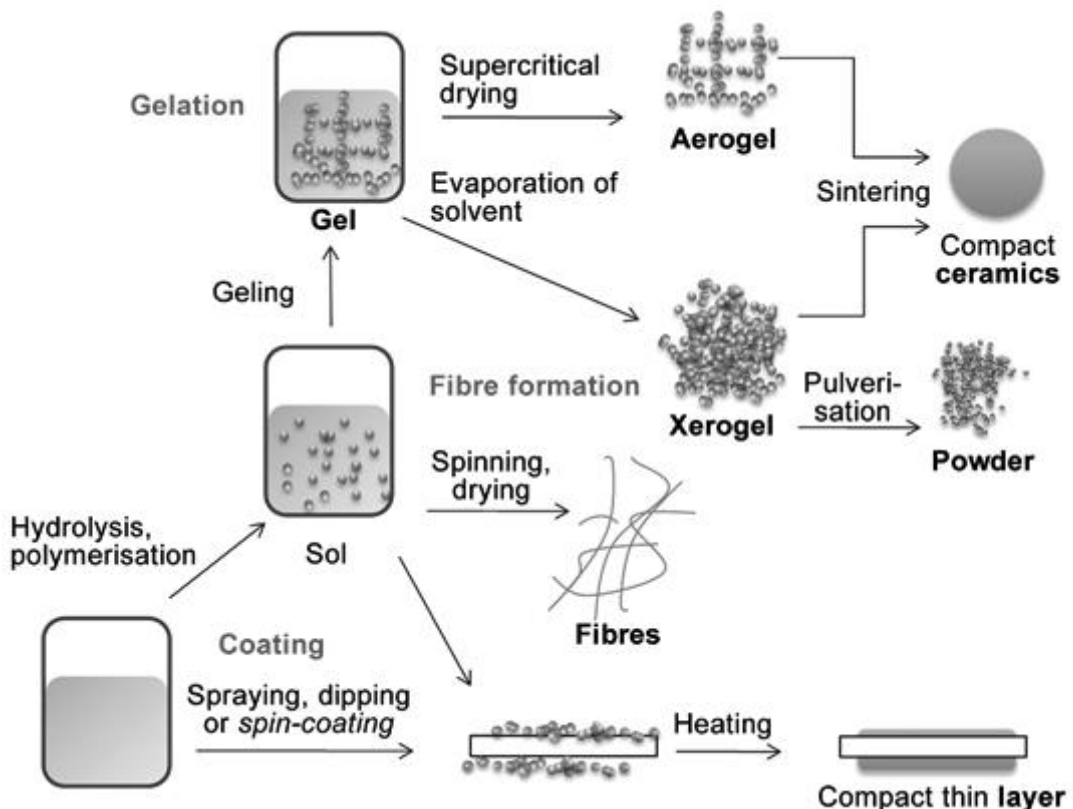
### 2.3.2 Využití metody sol-gel

Obecné využití metody sol-gel je znázorněno na obrázku 8. Využitím faktu, že  $\text{SiO}_2$  vrstvy mají index lomu nižší než sklo a  $\text{TiO}_2$  vrstvy mají index lomu vyšší, je možné připravit antireflexní vrstvy, případně reflexní vrstvy na plochem skle [27]. Nanočástice  $\text{TiO}_2$  jsou fotoaktivní, proto se vlastnosti mnohých materiálů modifikují pomocí tenkých vrstev s přidavkem nanočástic  $\text{TiO}_2$ . Využití nalézá jako samočisticí materiál s antibakteriálními účinky, v optických vstvách a v neposlední řadě v solárních člancích [16]. Průmyslové využití metody sol-gel je známo v oblasti mikroelektroniky a sensoriky. Například lambda senzor pro kontrolu obsahu kyslíku ve spalínách automobilů [8] a biosenzory, protože tenké vrstvy anorganických oxidů mohou při zvýšených teplotách reagovat na přítomnost různých plynných látek změnou

vodivosti. Uvedené vrstvy však reagovaly podobným způsobem i na vlhkost a to jejich praktické využití značně omezuje. Vrstvy anorganických oxidů jsou perspektivní jako senzorové vrstvy pro plynné látky, je však nutné nalézt takové podmínky, aby byla zvýšena jejich selektivita. [31]

Velmi perspektivním materiálem na vrstvy jsou organicko-anorganické vrstvy typu ORMOCER. V těchto materiálech jsou na atomy křemíku, titanu a dalších typicky anorganických prvků navázány různé organické funkční skupiny včetně fenyl, methakryl nebo epoxyskupin. Tyto materiály slouží jako povlaky odolné proti poškrábání nebo jako materiál na brýlová skla. [5]

Aplikace vrstev lze přibližně rozdělit podle výsledné funkce na vrstvy s optickými funkcemi (reflexní a antireflexní vrstvy), vrstvy ochranné, vrstvy s elektrickými funkcemi, vrstvy katalytické a vrstvy se speciálními funkcemi. Další aplikacemi metody sol-gel jsou vlákna, monolitické vzorky a prášky. [13, 26]



Obr. 8: Příklady různých využití metody sol-gel [13].

Výhodami metody sol-gel jsou vysoká homogenita připravených materiálů, dosažení vysoké čistoty prekurzorů (alkoxydů) a přesného složení materiálů, dobrá rozpustnost výchozích látek a mírné reakční podmínky, možnost přímé přípravy vrstev a vláken, možnost přípravy speciálních kompozitních materiálů, malá investiční a energetická náročnost [23, 25, 37]. Metodou sol-gel je možno připravit mnohem více druhů skel než klasickým tavením. Běžně používané jsou například skelné vrstvy oxidu titaničitého, vyráběné tepelným zpracováním na různých materiálech při teplotách kolem 500 °C, nebo vysoce chemicky nebo tepelně odolná vlákna s extrémním obsahem takových oxidů, jako je oxid hlinitý, zirkoničitý nebo titaničitý [5]. Další výhodou je možnost přípravy tenkých vrstev na různé materiály, hlavně na anorganické substráty (sklo, keramika, kovy atd.), ale tenké vrstvy mohou být nanášeny i na organické materiály, zejména polymery. [7]

Další výhodou je nízká reakční teplota. Tepelné zpracování probíhá při mnohem nižších teplotách než klasické tavení. [23] Příkladem je křemenné sklo, které se při klasickém postupu připravuje tavením křemene ve vakuu při teplotách kolem 2000 °C. Yu a kolektiv [39] připravili z tetraethoxidu křemičitého průhledné křemenné sklo při teplotách kolem 1100 °C, jemnou drť lze na neporézní produkt s optickými vlastnostmi křemenného skla převést již při 650 °C a velmi tenká vrstva tloušťky 40 nm se chová jako křemenné sklo již od 530 °C. Obdobně se chovají i xerogely jiných chemických složení a obecně lze říci, že produkty svými vlastnostmi odpovídají příslušným sklům po tepelném zpracování na teploty přibližně odpovídajícím transformační teplotě těchto skel. V případě tenkých vrstev nebo vláken je potřebná teplota ještě nižší. [5]

Nejčastěji se připravují vrstvy SiO<sub>2</sub> a TiO<sub>2</sub>, ale běžně se používají i vrstvy z Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, PbO a dalších oxidů, respektive jejich směsí. Vedle čistě anorganických vrstev jsou ve vývoji hybridní anorganicko-organické vrstvy (ORMOSIL, ORMOCER a nanokompozity), které obsahují také chemické vazby mezi organickým substrátem a funkčními skupinami vedle křemíku, titanu, zirkonia a kyslíku [7]. Obecně výhodami jsou kontrolovatelnost, spolehlivost, reprodukovatelnost a možnost připravit nanostrukturní tenké vrstvy. [9, 21]

Nevýhodou metody sol-gel je úzký výběr výchozích chemikálií použitelných na nanosení vrstvy a složitá výroba prekurzorů má za následek vyšší cenu. Dále je to citlivost některých prekurzorů vůči vodě a kyslíku, vyšší technologická náročnost, přítomnost zbytkového uhlíku a OH skupin. [9, 23, 26]

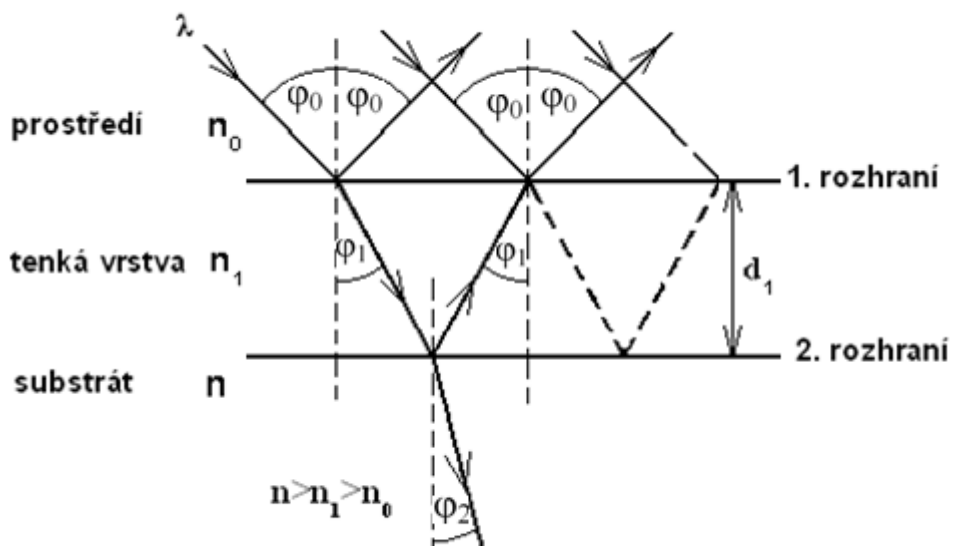
## 2.4 UV-VIS spektrofotometrie

Spektrofotometrie patří ke standardním metodám chemické analýzy. Je to citlivá metoda, která je experimentálně nenáročná. Jedná se o spektroskopii ve viditelné části (VIS, rozmezí 380-760 nm) a ultrafialové části (UV, rozmezí 200-380 nm) oblasti spektra [42], která sleduje absorpci elektromagnetického záření (množství pohlceného záření) při průchodu vzorkem v závislosti na jeho vlnové délce. Množství pohlceného světla se vyjadřuje buď transmitancí T nebo absorbancí A. Závislost absorpance nebo transmitance na vlnové délce je označována jako absorpční spektrum, které může obsahovat absorpční pásy.

Ze spektrální závislosti transmitance lze u tenkých vrstev s interferencí několika způsoby určit optické parametry. Jedná se o tloušťku vrstvy, index lomu, absorpční koeficient, dielektrickou konstantu, energii lineárního oscilátoru a disperzní energii. U velmi tenkých vrstev je vyhodnocení obtížnější a méně přesné.

Uspořádání spektrofotometrů je převážně dvoupráskové a měření vzorku ( $T = f(\lambda)$ ) probíhá současně s měřením propustnosti prostředí (vzduchu). Je třeba proto znát spektrum absorpance substrátu (nesmí být velká), se kterým se při výpočtech následně počítá. Obecně lze tedy shrnout celý proces následně: svazek polychromatického záření vycházející ze zdroje dopadá na vstupní štěrbinu monochromátoru, po rozkladu na reflexní mřížce (nebo hranolu) vychází z výstupní štěrbinou svazek přibližně monochromatického záření, které je charakterizováno úzkým intervalem vlnových délek, které projdou výstupní štěrbinou (střední hodnotou tohoto intervalu je nastavená vlnová délka a velikost intervalu je závislá na konstrukci přístroje), po průchodu absorpčním prostředím dopadá monochromatické záření na detektor a vzniklý fotoproud je veden na analogový nebo digitální výstup. [12]

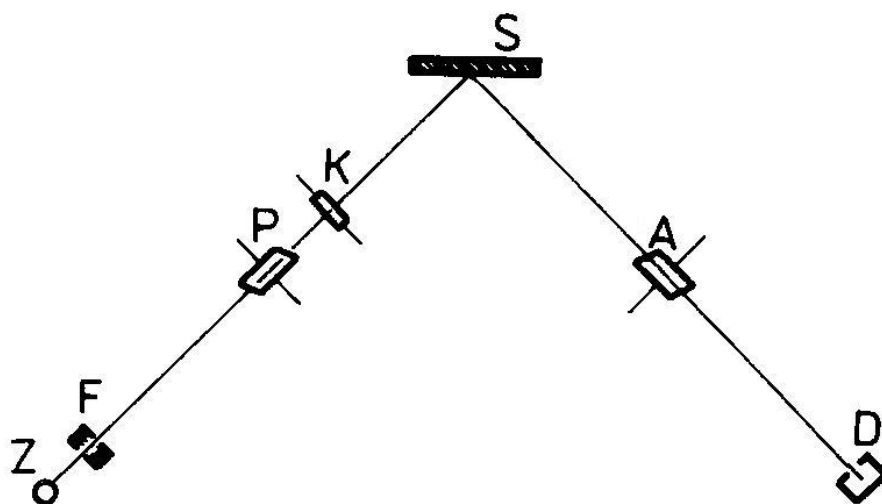
Teoretický model pro výpočet celkové transmittance tenkých vrstev [24] lze popsat obrázkem 9 a je dále rozveden vzorci v kapitole 3.6:



Obr. 9: Vícepaprsková interference [24].

## 2.5 Elipsometrie

Příkladem elipsometrické metody je VASE - variable angle spectroscopic ellipsometry – spektroskopická elipsometrie s proměnným úhlem. Tuto metodu lze využít také pro měření průhledných, extrémně tenkých vrstev v řádu jednotek nebo desítek nanometrů. Schéma této metody je znázorněno na obrázku 10. Lineárně polarizovaná vlna se po odrazu stává elipticky polarizovanou viz obrázek 11. Měří se změna polarizace lineárně polarizovaného světla zdroje po interakci (odrazu od povrchu materiálu) při různých úhlech dopadu. Výstupem elipsometrického měření je spektrální závislost parametrů  $\Psi$  (poměr amplitud dvou polarizovaných kolmých vln po odrazu od vzorku) a  $\Delta$  (jejich fázový rozdíl). Kromě určení tloušťky umožňuje i určení optických vlastností vrstev, na kterých je poměr amplitud rovnoběžných a kolmých složek závislý. [24, 36, 41].

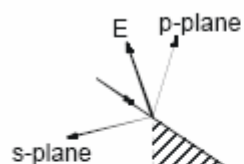


Obr. 10: Schéma elipsometrické (polarizační) metody [36].

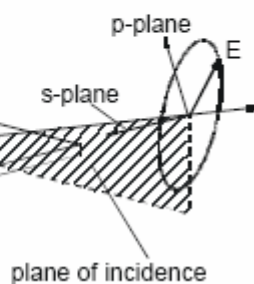
Kde: Z – zdroj záření; F – filtr; P – polarizátor; K – kompenzátor; S – vzorek;

A – analyzátor; D – detektor záření.

**1. linearly polarized light ...**



**3. elliptically polarized light**



**2. reflect off sample ...**

Obr. 11: Princip změny polarizace při odrazu ze vzorku [1].

### 3 Experimentální část

Jako substráty pro nanášení vrstev byla použita podložní skla firmy Marienfeld (běžná sodno-vápenato-křemičitá laboratorní podložní skla) a polykrystalický korund optické kvality.

Příprava vrstev zahrnovala čištění substrátů (podložní sklička a korundové destičky) od organických a anorganických nečistot. Pro manipulaci byla používána umělohmotná pinzeta. Podložní sklička byla postupně ponořena do 1% roztoku Hellmanex II přes noc, opláchnuta v destilované vodě, vyčištěna ultrazvukem v destilované vodě, vícenásobně opláchnuta destilovanou vodou, ponořena do kyseliny dusičné zředěné 1:1, opláchnuta destilovanou vodou, následovala opět ultrazvuková lázeň v destilované vodě, opláchnutí v destilované vodě, opláchnutí izopropylalkoholem a následné ponoření do čistého izopropylalkoholu, kde sklička zůstala uschována do doby nanášení vrstev.

Korundové destičky byly v peci vyhřáty na teplotu 800 °C pro odstranění organických složek, mechanicky očištěny, vloženy do kyseliny fluorovodíkové po dobu 3 dní, opláchnuty v destilované vodě, opláchnuty izopropylalkoholem a následně ponořeny do čistého izopropylalkoholu, kde destičky zůstaly uschovány do doby nanášení vrstev.

#### 3.1 Sol Ti 48

Sol pro přípravu vrstev  $\text{TiO}_2$  byl připraven metodou sol-gel z tetraisopropyltitanátu ( $\text{iso}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4\text{Ti}$ , dále jen IPTI) řízenou hydrolyzou a polykondenzací v izopropylalkoholu (IPA) za kyselých katalýz  $\text{HCl}$ . Sol byl připraven za dohledu doc. Ing. Petra Exnara, CSc.

Celkem bylo odměřeno 82 ml IPA. Do dvou třetin IPA (cca 55 ml) se přidalo pod hladinou injekční stříkačkou 15 ml IPTI. Do zbývající třetiny IPA se přidalo 2,4 ml 35%  $\text{HCl}$ . Poté byla tato třetina pomalu nalita za stálého intenzivního míchání na elektromagnetickém míchadle do rozmíchaných prvních dvou třetin IPA s IPTI (do středu víru vznikajícího mícháním). Po desetiminutovém míchání následovalo přelití vzniklého solu do plastové nádoby a sol byl pojmenován Ti 48.

## 3.2 Sol AD 9

Sol AD 9 byl připraven metodou sol-gel standardním postupem popsaným v patentové přihlášce [32]. Jedná se o anorganicko-organický materiál na bázi TMSPM – TEOS s přísadkami IPTI, methylmethakrylátu a dusičnanů Ag, Cu a Zn určený jako antibakteriální vrstva pro zdravotnictví. Přípravu solu řídil doc. Ing. Petr Exnar, CSc.

## 3.3. Příprava vrstev

Příprava vzorků metodou dip-coating i spin-coating probíhala na zařízeních sestavených na TUL.

Vrstvy na skle připravované metodou dip-coating ze solu Ti 48 byly připravovány tak, že sklo bylo nejdříve ponořeno na 30 sekund v solu, následovalo vytahování zvolenou konstantní rychlostí, 1 minutu po vytažení byl vzorek umístěn do stojánku a po 15 minutách na vzduchu byl na 15 minut vložen do pece nastavené na teplotu 500 °C. Postup byl v případě požadavku na silnější vrstvu opakován. Na závěr byly všechny vzorky tepelně zpracovány v peci po dobu 1 hodiny. Přehled připravených vzorků i s používaným označením je uveden v tabulce 1.

Tab. 1: Přehled vrstev připravených ze solu Ti 48 na skle metodou dip-coating a jejich označení.

název vzorku	rychlost tažení	počet nanášení	celkový počet vrstev	tepelná úprava
Ti 48-1	1 cm/min	1	2	500 °C/1h
Ti 48-2	4 cm/min	1	2	500 °C/1h
Ti 48-3	15 cm/min	1	2	500 °C/1h
Ti 48-4	1 cm/min	2	4	500 °C/1h
Ti 48-5	4 cm/min	2	4	500 °C/1h
Ti 48-6	4 cm/min	3	6	500 °C/1h
Ti 48-7	4 cm/min	4	8	500 °C/1h
Ti 48-8	4 cm/min	4	8	500 °C/1h



Vrstvy na skle připravované metodou spin-coating ze solu Ti 48 byly připravovány tak, že podložní sklo bylo nejdříve přichyceno oboustranně lepicí páskou po stranách na pohyblivou část spin-coateru, následovalo nanesení cca 0,5 ml čistého IPA pro aktivaci povrchu injekční stříkačkou doprostřed sklička, na 3 sekundy se přístroj zapnul, poté se doprostřed pomocí injekční stříkačky nanese cca 0,5 ml solu Ti 48 a přístroj byl opět spuštěn na 10 sekund při rychlosti 3 000 otáček za minutu. Vzorky byly poté 15 minut ponechány na vzduchu a na 15 minut vloženy do pece nastavené na 500 °C. Postup byl v případě požadavku na silnější vrstvu opakován. Na závěr byly všechny vzorky tepelně zpracovány v peci po dobu 1 hodiny. Přehled připravených vzorků i s používaným označením je uveden v tabulce 2.

Tab. 2: Přehled vrstev připravených ze solu Ti 48 na skle metodou spin-coating a jejich označení.

název vzorku	počet nanášení	celkový počet vrstev
Ti 48-10	1	1
Ti 48-11	2	2
Ti 48-12	3	3
Ti 48-13	4	4
Ti 48-14	3	3

Vrstvy na skle a korundu připravované metodou dip-coating ze solu AD 9 byly připraveny obdobným způsobem z nezředěného solu (dále označené A), ze zředěného solu s IPA 1:1 (dále označené B) a ze zředěného solu s IPA s přídavkem fotokatalyzátoru Irgacure 1:1 (dále označené C). Vzorky z nezředěného solu a ze zředěného solu s IPA 1:1 byly dopolymerovány z poloviny tepelnou polymerací při 90 °C/3 hodiny a z druhé poloviny 150 °C/3 hodiny. Vzorky ze solů s Irgacure byly dopolymerovány viditelným nebo UV zářením. Přehled připravených vzorků i s používaným označením je uveden v tabulkách 3 a 4.

Tab. 3: Přehled vrstev připravených ze solu AD 9 na skle a jejich označení.

název vzorku	celkový počet vrstev	tepelná úprava	fotopolymerace
A 90 S1	2	90 °C/24h	
A 90 S2	2	90 °C/24h	
A 150 S1	2	150 °C/2h	
A 150 S2	2	150 °C/2h	
B 90 S1	2	90 °C/24h	
B 90 S2	2	90 °C/24h	
B 150 S1	2	150 °C/2h	
B 150 S2	2	150 °C/2h	
C 90 S1	2	90 °C/24h	
C 90 S2	2	90 °C/24h	
C 150 S1	2	150 °C/2h	
C 150 S2	2	150 °C/2h	
C UV S1	2		UV (UVA 1h z každé strany) $\Sigma$ 2h
C UV S2	2		UV (UVA 1h z každé strany) $\Sigma$ 2h
C VIS S1	2		VIS (17h a 4h z druhé strany) $\Sigma$ 21h
C VIS S2	2		VIS (17h a 4h z druhé strany) $\Sigma$ 21h

Tab. 4: Přehled vrstev připravených ze solu AD 9 na korundu a jejich označení.

název vzorku	celkový počet vrstev	tepelná úprava	fotopolymerace
A 90 K	2	90 °C/24h	
A 150 K1	2	150 °C/2h	
A 150 K2	2	150 °C/2h	
B 90 K	2	90 °C/24h	
B 150 K	2	150 °C/2h	
C 90 K	2	90 °C/24h	
C 150 K	2	150 °C/2h	
C UV K	2		UV (UVA 1h z každé strany) $\Sigma$ 2h
C VIS K	2		VIS (17h a 4h z druhé strany) $\Sigma$ 21h

### 3.4 Postup měření na UV-VIS spektrofotometru

Pro účely této bakalářské práce byl použit UV-VIS spektrometr GBC Cintra 202. Přístroj je řízený externím počítačem pomocí programu Cintel verze 2.2 GBC Scientific Equipment. Jedná se o dvoupraskový spektrometr s možností měření pevných a zakalených vzorků s využitím difúzní reflektanční koule. Hlavní součásti spektrometru tvoří světelný zdroj, který poskytuje osvětlení odpovídající vlnové délky (pro viditelnou oblast je jím 35W wolframo-halogenová žárovka, pro UV-oblast 30W deuteriová lampa), dále monochromátor (dvoupraskový optický systém, tvoří jej vstupní a výstupní štěrbinu, rozkladný prvek a mřížková soustava) s holografickou mřížkou a pevnou šířkou štěrbinu 1,5 nm, integrační koule obsahující na stěnách Spektralon, detektor (fotodioda) a zesilovač, který zpracovává signál z detektoru. Úplný rozsah vlnových délek, na kterém je spektrometr schopný měřit, je 190 až 1200 nm, při použití integrační koule se vzhledem k použitým materiálům tento interval zkracuje na rozmezí mezi 200 až 850 nm. Rychlost posuvu mezi vlnovými délkami je 15,000 nm/min a maximální skenovací rychlost je 10,000 nm/min. Vlnová přesnost je  $\pm 0,1$  nm a reprodukovatelnost vlnové délky je  $\pm 0,019$  nm. Fotometrická přesnost přístroje je  $\pm 0.0004$  A a uvádí se, že rozptýlené světlo při 340 nm odpovídá 0,00009 % T. Při každém zapnutí přístroje se automaticky kalibruje vlnová délka. [12]

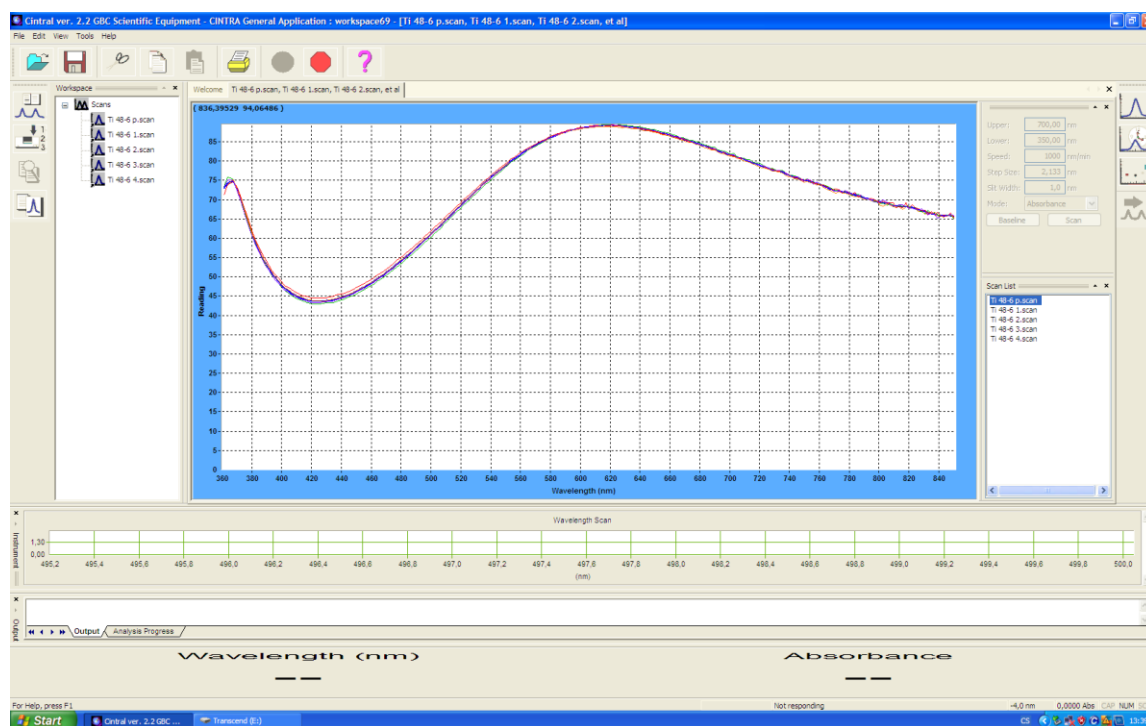
Způsob měření byl zvolen na průchod s integrační koulí. Po zapnutí přístroje se automaticky změřilo pozadí ve spektrofotometru (neabsorbující prostředí) neboli baseline. Nastavení základních podmínek měření:

- způsob proměřování vzorků – wavelenght scan
- interval vlnových délek 360 – 850 nm
- rychlost proměřování (speed) 1000 nm/min
- vzdálenost jednotlivých bodů měření (step size) – 2,133 nm
- šířka štěrbinu (slit width) 1,5 nm
- volba jednotek na ose y (mode) - % transmittance

Před každou sérií měření se znovu proměřovala základní čára (baseline) bez vzorku, zda-li nedošlo k nežádoucím odchylkám ve vlastnostech integrační koule. Po následném vložení vzorku bylo možné měřit (scanovat) daný vzorek na různých místech (na každém místě byl proveden jeden scan).

Vzorky byly proměřeny 2x z každé strany (celkem tedy 4x). Ve výjimečných případech (neodpovídající výsledky, chyba přístroje atd.) byly proměřovány vícekrát z každé strany nebo jen z jedné strany (znehodnocený preparát atd.). Snahou bylo, aby vzorek byl postaven (v případě korundové destičky přichycen z důvodu menších rozměrů destičky) kolmo, aby měření nebylo zatíženo dodatečnou chybou.

Všechna měření se na počítači zobrazovala jako grafy, které měly na ose x vlnovou délku  $\lambda$  [nm] a na ose y hodnoty transmittance T [%]. Ze zmíněných 4 křivek byla zprůměrováním vypočítána výsledná křivka a ta byla poté středně vyhlazena. Surová data, bez úprav, byla zálohována ve formátu SCAN a výsledné grafy (scany) byly zálohovány ve formátu SCAN a CSV. Na obrázku 12 je příklad shody čtyř průměrovaných spekter (a jejich průměru) z různých míst jednoho vzorku.



Obr. 12: Ukázka průběhu měření v programu Cintra a zobrazení části zprůměrovaných spekter.

### 3.5 Postup měření na elipsometru

Měření s proměnným úhlem popsané v kapitole 2.5 je pracné, nepoužívá se při průběžných měřeních a v této práci byla pro zjednodušení vyzkoušena elipsometrická metoda s fixním (kolmým) úhlem dopadu. Vzorky byly měřeny pomocí přístroje Stellar způsobem měření na prostup. Po kalibraci pozadí (žádný prostup a prostup prostředím bez vzorku) byl opakovaně vložen vzorek s vrstvou vždy tak, že byl proměřen prostup na různých místech vzorku. Jednotlivé získané křivky transmitance byly zprůměrovány do jediné reprezentující průběh transmitance daného vzorku. Data byla zálohována ve formátu TRM.

### 3.6 Postup výpočtu

Pro výpočty byl použit jednoúčelový program v prostředí Excel, který byl vypracován doc. Ing. Petrem Exnarem, CSc. pro dřívější práce [24].

Způsob výpočtu byl založen na rovnicích odvozených v literatuře [34]. Pro fázový rozdíl paprsků platí:

$$x = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot 2n_1 d \cos \varphi_1 = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot n_1 d \cos \varphi_1 \quad (18)$$

Pro propustnost systému substrát – tenká vrstva platí:

$$T = \frac{4n_1^2 n_0 n}{n_1^2 (n + n_0)^2 - (n^2 - n_1^2)(n_1^2 - n_0^2) \sin^2 \left( \frac{x}{2} \right)} \quad (19)$$

Metoda zpracování naměřených experimentálních dat se zakládá na metodě nejmenších čtverců, kdy se hledá co nejlepší shoda mezi experimentálním a postulovaným průběhem spektrální závislosti transmitance systému substrát – tenká vrstva.

Ve výpočetním programu byly zohledněny závislosti indexu lomu substrátu (podložního skla nebo korundu) a absorpce záření ve hmotě substrátu na vlnové délce. Pro závislost indexu lomu na vlnové délce pro tenkou vrstvu byly použity vztahy pro lineární oscilátor a Cauchyho vztah.

Index lomu ve viditelné oblasti lze popsat pomocí rovnice lineárního oscilátoru [38]:

$$n^2 - 1 = \frac{E_d \cdot E_o}{E_o^2 - (h\nu)^2} = \frac{E_d \cdot E_o}{E_o^2 - E^2} \quad (20)$$

Kde:  $n$  – index lomu,  $h\nu$  – energie fotonu ( $h\nu = E = 1232,7/\lambda$  [eV]),  $\lambda$  – vlnová délka záření [nm],  $E_d$  – dispenční energie [eV],  $E_o$  – energie lineárního oscilátoru [eV].

Rovnici lze přepsat v lineárním tvaru:

$$\frac{1}{n^2 - 1} = -\frac{E^2}{E_d \cdot E_o} + \frac{E_o}{E_d} = -A \cdot E^2 + B \quad (21)$$

Vynesením závislosti  $1/(n^2 - 1)$  na  $E^2$  je získána lineární závislost ve formě  $y = -A \cdot x + B$ , kde:

$$E_d = \sqrt{\frac{1}{A \cdot B}} \quad \text{a} \quad E_o = B \cdot E_d \quad (22,23)$$

Cauchyho vztah pak popisuje rovnice:

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \quad (24)$$

Kde:  $n$  – index lomu pro příslušnou vlnovou délku,  $\lambda$  – vlnová délka záření [nm] a  $A, B, C$  – materiálové konstanty charakteristické pro daný materiál. [24]

Vlastní postup výpočtů uvedeným programem je shrnut následně:

Nejprve bylo třeba do sloupců v souboru v Excelu doplnit naměřená data pro substrát s vrstvami. Program sám již obsahoval pozadí substrátu (skla či korundu) vypočítané průměrováním většího množství měření čistých substrátů a činitelů absorpce substrátu. Postupně byly dosazovány odhadnuté hodnoty tloušťky vrstvy a koeficientů Cauchyho vztahu pro vrstvu a hledalo se minimum součtu kvadratických odchylek rozdílu experimentálního a vypočítaného průběhu. Program vždy spočítal odchylky pro 10 různých tloušťek vrstvy (volena základní tloušťka a krok změny) a výsledek zobrazil ve formě grafu závislosti odchylky na tloušťce. Koeficient C Cauchyho vztahu byl standardně volen  $10^7$  a koeficient B jako 3000. Pro optimalizaci se tak hledala dvojice hodnot tloušťky vrstvy a koeficientu A Cauchyho vztahu s minimální hodnotou součtu kvadrátů odchylek experimentálního a vypočítaného průběhu.

Vypočítané optimální hodnoty také program proložil vztahem lineárního harmonického oscilátoru a Cauchyho vztahu a poskytl výsledky obou vztahů jak ve formě grafů, tak i číselných hodnot.

Ze zkušeností vedoucího práce vyplynulo, že z důvodů přítomnosti slabých absorpčních pásů dvoj a trojmocného železa v podložních sklech je v oblastech pod 450 nm a nad 700 nm zvýšená chyba měření. Z tohoto důvodu byly výpočty pro vrstvy na podložních sklech prováděny pouze pro spektrální oblast 450 – 700 nm. Pro výpočty na optickém korundu byla použita spektrální oblast 360 – 750 nm.

## 4 Výsledky a diskuze

### 4.1 Modelové výpočty

Na začátku experimentální fáze bakalářské práce byly provedeny modelové výpočty pro získání základních představ o závislosti optických vlastností tenkých vrstev na indexu lomu a tloušťce těchto vrstev. Z těchto výpočtů byly patrné závislosti vzniku interferencí na vlastnostech tenkých vrstev (tloušťce a indexu lomu) a substrátů (indexu lomu). Příklady křivek, které vznikly modelovými výpočty, jsou uvedeny v příloze A (vrstva  $\text{TiO}_2$  na skle) a v příloze B (vrstva ORMOSIL na korundu).

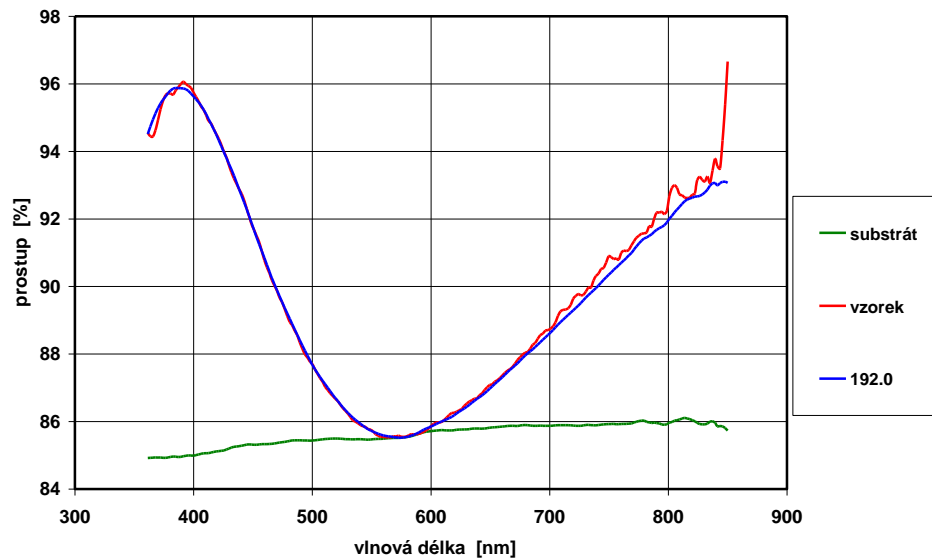
Modelové výpočty pro vlnové délky z konkrétních oblastí spektra sloužících k měření tloušťky vzorku s vrstvami v této práci byly provedeny použitím vzorců (a specifikací pro dané příklady) popsaných v kapitole 3.6. Aplikovány byly, jak již bylo zmíněno, např. při výpočtech postulovaných průběhů transmitance srovnávaných v následující kapitole 4.2 s naměřenými hodnotami pro vyhodnocení kvality vrstev a v příloze B při demonstraci postulovaných průběhů prostupu světla tenkou vrstvou na vlnové délce pro vrstvy ORMOSIL různé tloušťky (pro zjednodušení s indexem lomu nezávislým na vlnové délce) na korundu obdobně jako byly aplikovány v příloze A pro vrstvy  $\text{TiO}_2$  na podložním skle.

### 4.2 Ověření metody

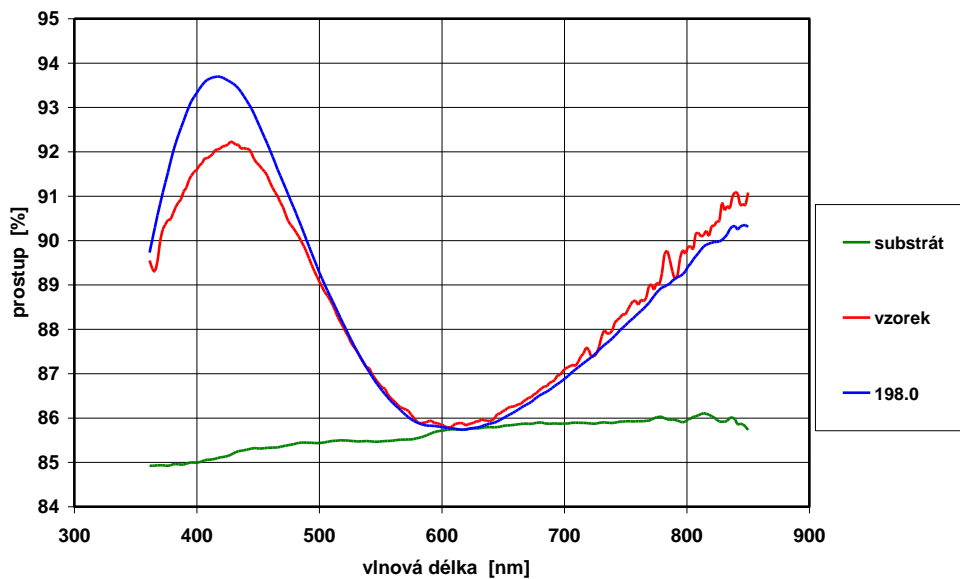
Byly ověřeny metody vyhodnocování vrstev a to konkrétně vrstev na korundu připravené v rámci diplomové práce [24], na kterou tato práce navazuje. Vzorky byly původně připraveny z jednoho solu a lišily se způsoby dokončení polymerace (teplotami při kterých se dokončovala polymerace). Bylo známo, které vrstvy se povedlo zhotovit kvalitně a které byly nekvalitní [24]. Vzorky byly v rámci srovnání v této bakalářské práci znovu proměřeny a vyhodnoceny nově upraveným programem a dospělo se k prakticky shodujícím se výsledkům. Kvalita vrstev silně ovlivňuje optické parametry tenkých vrstev a pouze v kvalitních (homogenních planárních) vrstvách jsou splněny podmínky, za kterých platí vztahy výpočtů. V nekvalitních vrstvách bylo toto porušeno a to mělo za následek zdánlivou změnu indexu lomu (index lomu vrstvy se zdánlivě přibližuje svojí hodnotou k substrátu). V případě vrstev  $\text{TiO}_2$



na podložním skle mají vrstvy vyšší index lomu než sklo, a tudíž index lomu se zdánlivě snižuje. V případě vrstev typu ORMOSIL na korundu mají vrstvy nižší index lomu než korund, a tudíž index lomu se zdánlivě zvyšuje. Na obrázcích 13 a 14 jsou pro ukázkou uvedeny jedna dobrá shoda a jedna špatná shoda s postulovaným průběhem, všechny grafy vztahujících se k ověření metody jsou uvedeny v příloze C. Kvalitní vrstvy byly vyhodnocením opět shledány jako kvalitní a šly znovu dobře proložit, naopak nekvalitní vrstvy byly též opět shodně vyhodnoceny jako nekvalitní.



Obr. 13 (C1): Kvalitní vrstva typu ORMOSIL vykazující shodu s postulovaným průběhem (korund AC44 BPO 2x90-p).



Obr. 14 (C7): Nekvalitní vrstva typu ORMOSIL vykazující neshodu s postulovaným průběhem (korund AC44 BPO 110-p).

### 4.3 Vrstvy TiO<sub>2</sub> na skle

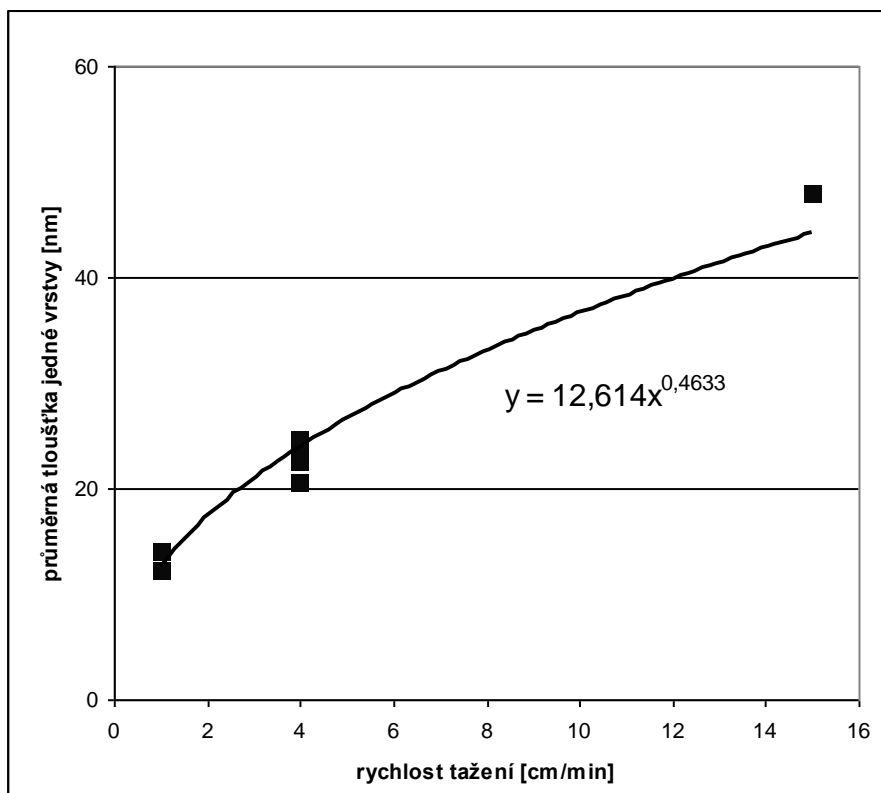
Příprava těchto vrstev je popsána v kapitole 3.3. Výsledky vyhodnocení vzorků nanesených metodou dip-coating jsou souhrnně uvedeny v tabulce 5. Tyto připravené vrstvy se daly vyhodnotit dobře, až na dva vzorky Ti 48-1 a Ti 48-2, u kterých byla zvýšená nejistota kvůli tomu, že vrstvy byly příliš tenké.

U některých vzorků bylo při přípravě postupně nanášeno několik vrstev stejného složení a shodným postupem. Tím byly dosaženy tloušťky vrstev, které by nebylo možné přímo připravit jedním nanášením z důvodu popraskání gelové vrstvy při sušení. Pro vzájemné porovnání vzorků je výhodné přepočítat vyhodnocené tloušťky vrstev na 1 nanášenou vrstvu (přepočtením na případ s rychlostí tažení 4 cm/min při dip-coatingu a následným dělením celkové tloušťky vrstev počtem nanášených vrstev), viz tabulka 5. Současně je pro přepočet tloušťky vrstvy v závislosti na rychlosti tažení předpokládána platnost vztahu (16). Zpětně je platnost tohoto vztahu potvrzena na obrázku 15.

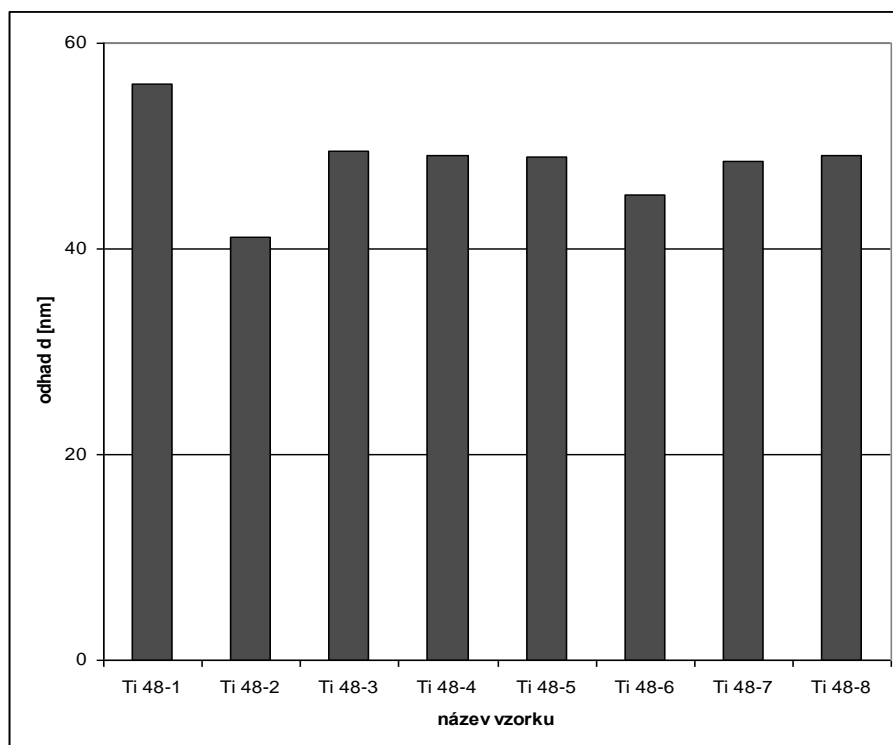
Tab. 5: Vrstvy ze solí Ti 48 na skle připravené metodou dip-coating.

název vzorku	odhad d [nm]	n (500 nm)	součet kvadr. odchylek	přepočet d [nm] 1 vrstvy při rychlosti 4 cm/min
Ti 48-1	28,0	2,217	124	56,0
Ti 48-2	41,2	2,192	81	41,2
Ti 48-3	95,9	2,142	102	49,5
Ti 48-4	49,1	2,181	102	49,1
Ti 48-5	97,7	2,157	99	48,9
Ti 48-6	135,5	2,312	67	45,2
Ti 48-7	194,1	2,151	416	48,5
Ti 48-8	196,3	2,110	549	49,1

Na obrázku 16 jsou v grafu pro názornost vyneseny pro dané vzorky tloušťky jedné vrstvy přepočtené na případ s rychlostí tažení 4 cm/min při dip-coatingu.

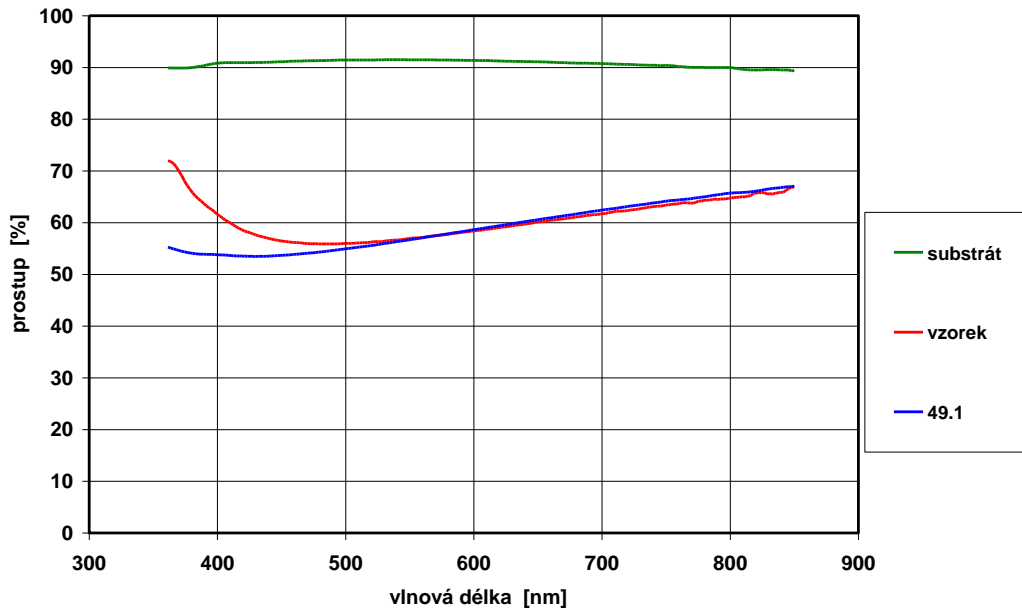


Obr. 15: Graf závislosti tloušťky vrstvy dip-coating z Ti 48 na rychlosti tažení.

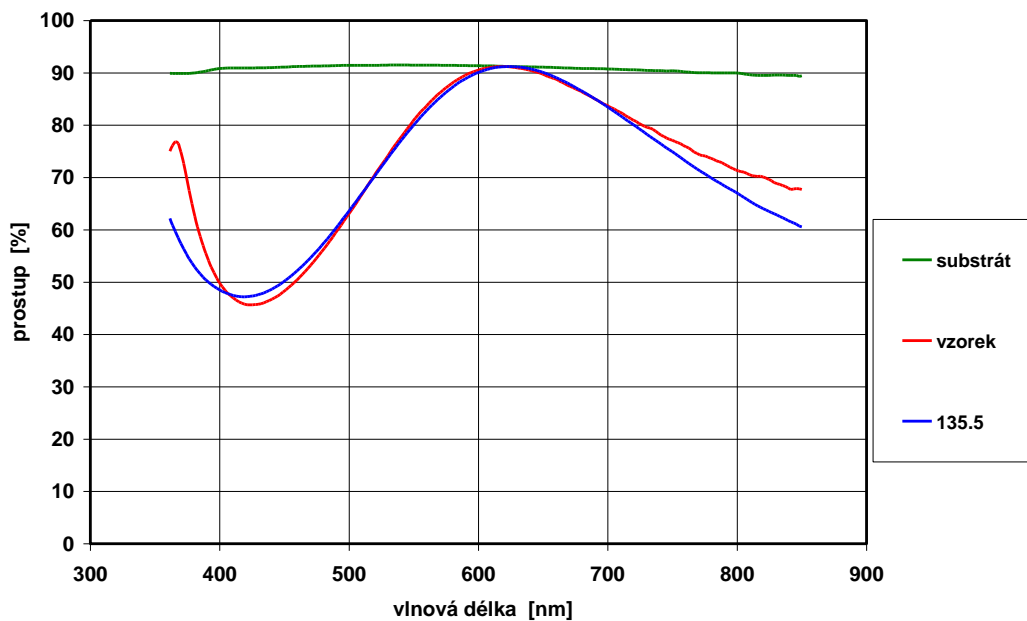


Obr. 16: Graf srovnání tloušťky vzorků dip-coating z Ti 48 přepočítané na 1 vrstvu při rychlosti tažení 4 cm/min.

Vybrané ukázky shody experimentálního a vypočítaného průběhu prostupu světla na vlnové délce při vyhodnocení vzorků připravených metodou dip-coating ze solu Ti 48 na skle jsou předvedeny na dvou následujících obrázcích. Na obrázku 17 je příklad tenčí vrstvy a na obrázku 18 příklad tlustší vrstvy z vybraného výběru, všechny příklady z tohoto souboru ukázek jsou pak uvedené v příloze D.



Obr. 17: Ukázka shody experimentálního a vypočítaného průběhu prostupu světla na vlnové délce při vyhodnocení vrstvy na vzorku Ti 48-4.



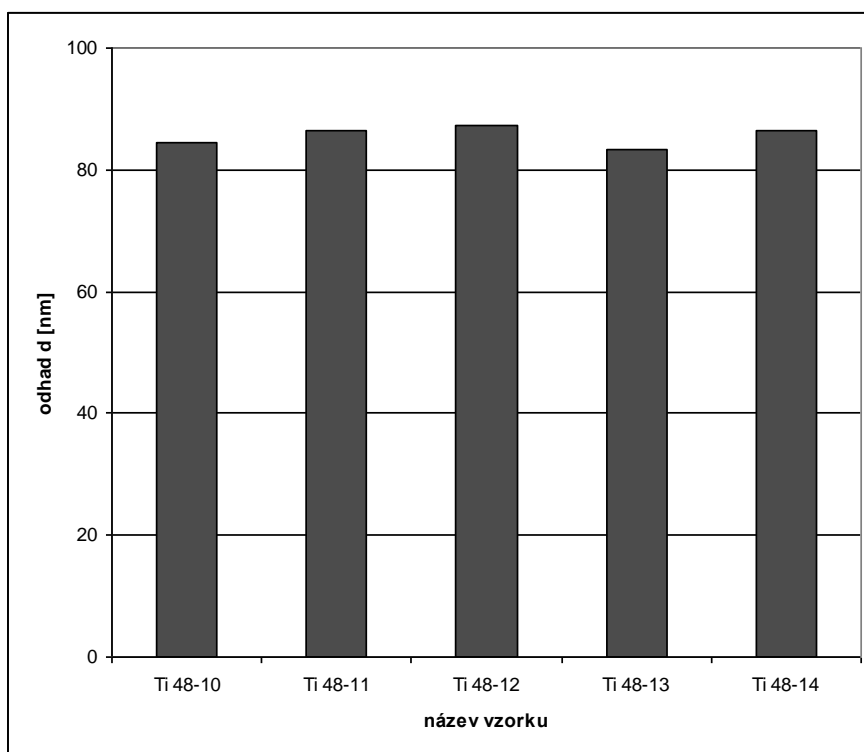
Obr. 18: Ukázka shody experimentálního a vypočítaného průběhu prostupu světla na vlnové délce při vyhodnocení vrstvy na vzorku Ti 48-6.

Výsledky vyhodnocení vzorků nanášených metodou spin-coating jsou souhrnně uvedeny v tabulce 6. Příprava těchto vrstev je popsána v kapitole 3.3. Tyto vzorky šly velmi dobře vyhodnotit, jen vzorek Ti 48-13 se vyznačoval zvýšenou absorpcí při kratších vlnových délkách, pravděpodobně došlo k odchýlení od postupu při přípravě vrstev. Pro vzájemné porovnání vzorků je výhodné přepočítat vyhodnocené tloušťky vrstev na 1 nanášenou vrstvu (dělením celkové tloušťky vrstev počtem nanášených vrstev), viz tabulka 6.

Tab. 6: Vrstvy ze solu Ti 48 na skle připravené metodou spin-coating.

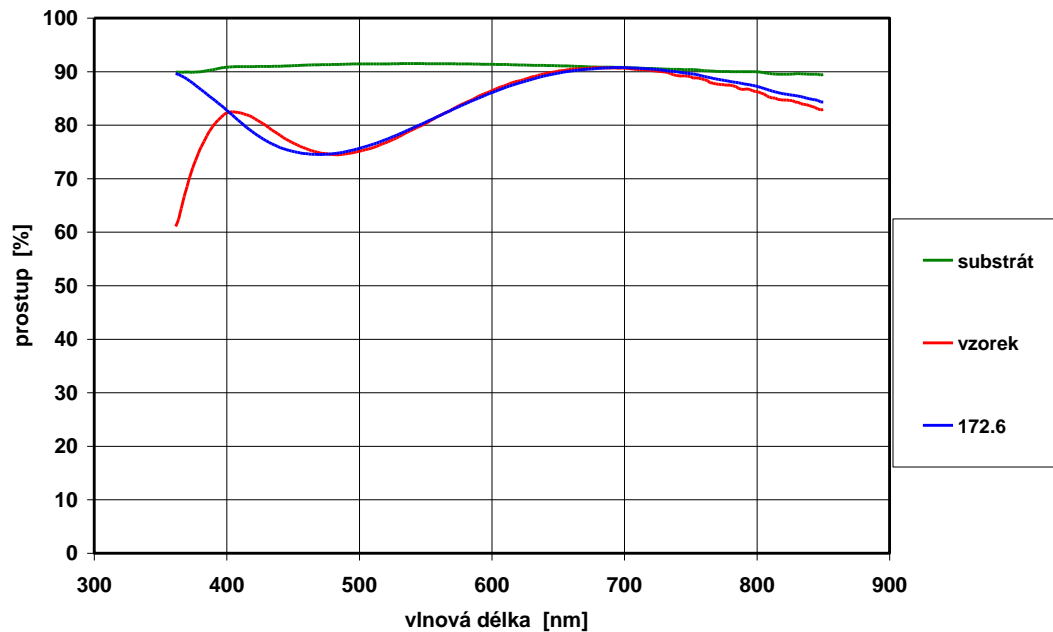
název vzorku	odhad d [nm]	n (500 nm)	součet kvadr. odchylek	přepočet d [nm] 1 vrstvy
Ti 48-10	84,4	2,023	23	84,4
Ti 48-11	172,6	2,045	23	86,3
Ti 48-12	262,0	2,048	48	87,3
Ti 48-13	332,6	2,082	685	83,2
Ti 48-14	259,2	2,040	15	86,4

Na obrázku 19 jsou v grafu pro názornost vyneseny pro dané vzorky tloušťky jedné vrstvy přepočtené na případ, že by se nanášela jediná vrstva spin-coatingem.

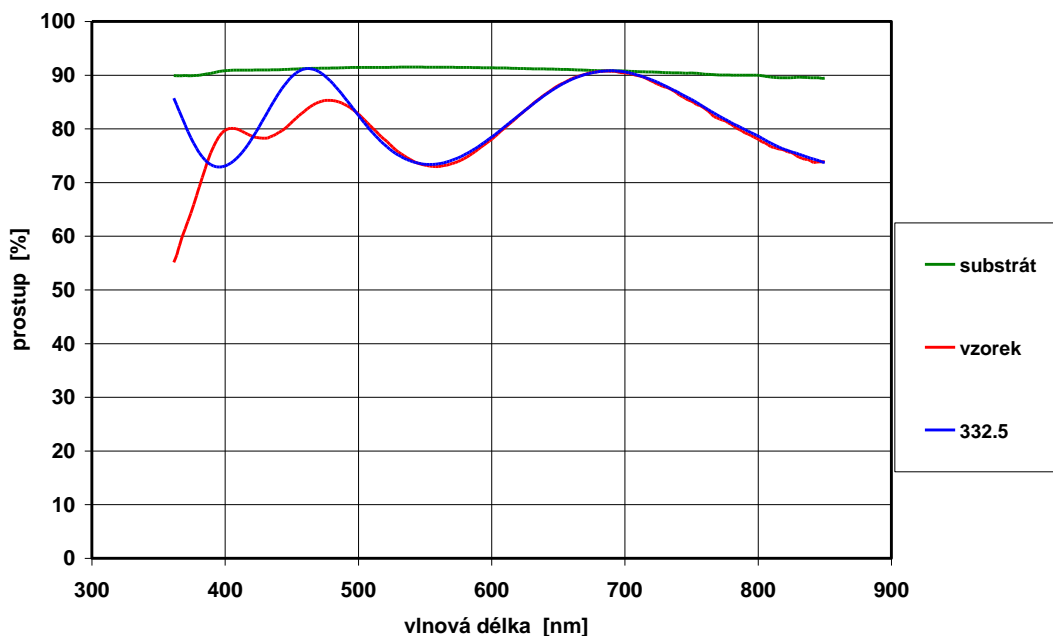


Obr. 19: Graf srovnání tloušťky vzorků spin-coating z Ti 48 přepočítané na 1 vrstvu.

Vybrané ukázky shody experimentálního a vypočítaného průběhu prostupu světla na vlnové délce při vyhodnocení vzorků připravených metodou spin-coating ze solu Ti 48 na skle jsou předvedeny na dvou následujících obrázcích. Na obrázku 20 je příklad shody a na obrázku 21 příklad neshody, všechny příklady z tohoto souboru ukázek jsou pak uvedené v příloze E.



Obr. 20: Ukázka shody experimentálního a vypočítaného průběhu prostupu světla na vlnové délce při vyhodnocení vrstvy na vzorku Ti 48-11.



Obr. 21: Ukázka neshody experimentálního a vypočítaného průběhu prostupu světla na vlnové délce při vyhodnocení vrstvy na vzorku Ti 48-13.

Podářilo se reprodukovatelně pŕipravít vrstvy  $\text{TiO}_2$  (pŕehled v kapitole 3.3) na podloŕnĕm skle dvĕmi metodami nanášení vrstev sol-gel (metodou dip-coating a spin-coating viz kapitola 2.3.1). U první metody, vyuŕivající regulovatelnost tloušťky nanášené vrstvy zmĕnou rychlosti taŕení, byla potvrzena platnost vztahu (16) hodnotami vyplývajících z grafu na obrázku 15, kde z rovnice proloŕené mocninnĕ pŕímky (interpretována obecnou rovnicí  $y = k \cdot x^\alpha$ ) byla odečtena hodnota  $\alpha$  pro uvedený vztah (16) pro tloušťku vrstvy závislé na rychlosti taŕení a skutečně se tato hodnota  $\alpha = 0,463$  blĕžila hodnotĕ 0,5. Pokud by byl vytvoŕen graf bez prvnĕch dvou hodnot pro Ti 48-1 a Ti 48-2, u kterých byla zvyšená nejistota, tak by se hodnota  $\alpha = 0,502$  blĕžila ještĕ více hodnotĕ 0,5. U druhé metody, která umoŕňuje nanášení vrstvy pouze na jednu stranu substrátu, bylo vyhodnocení stejnĕ dobŕe proveditelnĕ až na vzorek Ti 48-13, kde byla výsledná nanesená vrstva nejtlustší (čtyŕnásobnĕ nanesení vrstev). Pŕičina mohla vzniknout pŕi výrobĕ tohoto vzorku, která trvala nejdĕle a tudĕž mohlo dojít k odchýlení od postupu pŕi pŕĕpravĕ vrstev, které jsou velmi citlivĕ na dodŕžení preciznosti pŕĕpravy.

Vzorky byly promĕřeny i elipsometrickou metodou na pŕístroji Stellar viz kapitola 4.6.

#### **4.4 Vrstvy ORMOSIL na skle**

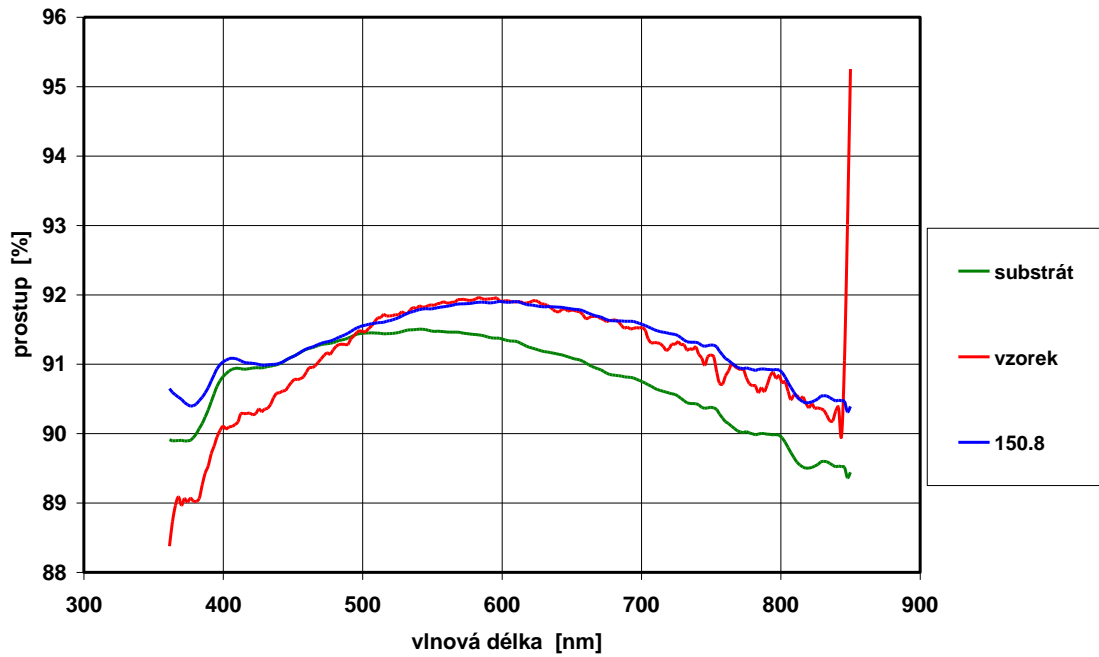
Pŕĕprava tĕchto vrstev je popsána v kapitole 3.3. Výsledky vyhodnocení vzorků nanesených metodou dip-coating jsou souhrnnĕ uvedeny v tabulce 7. Vrstvy byly promĕřovány obdobnĕm způsobem avšak tyto vrstvy se podle očkávání nedaly vyhodnotit vřbec nebo vyhodnotit obtĕŕně, protože index lomu nanesenĕ vrstvy ORMOSIL je pŕĕbliŕnĕ stejný s indexem lomu podloŕního skla.

Tab. 7: Vrstvy ze solu AD 9 na skle připravené metodou dip-coating.

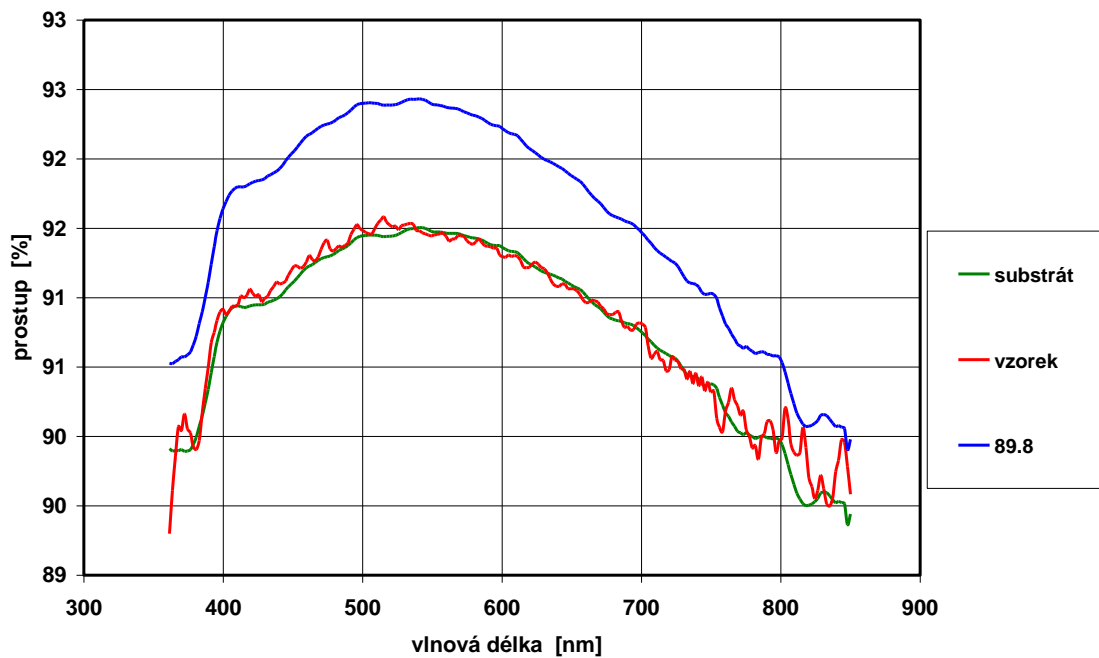
název vzorku	odhad d [nm]	n (500 nm)	součet kvadr. odchylek
A 90 S1	147,0	1,498	1,6
A 90 S2	154,3	1,495	3,3
A 150 S1	155,5	1,492	2,7
A 150 S2	150,8	1,494	1,5
B 90 S1	nevyhodnotitelné		
B 90 S2	nevyhodnotitelné		
B 150 S1	nevyhodnotitelné		
B 150 S2	nevyhodnotitelné		
C 90 S1	nevyhodnotitelné		
C 90 S2	nevyhodnotitelné		
C 150 S1	nevyhodnotitelné		
C 150 S2	nevyhodnotitelné		
C UV S1	nevyhodnotitelné		
C UV S2	nevyhodnotitelné		
C VIS S1	nevyhodnotitelné		
C VIS S2	nevyhodnotitelné		

Vybrané ukázky shody experimentálního a vypočítaného průběhu prostupu světla na vlnové délce při vyhodnocení vzorků připravených metodou dip-coating ze solu AD 9 na skle jsou předvedeny na dvou následujících obrázcích. Na obrázku 22 je příklad ještě uznatelné shody a na obrázku 23 příklad kdy vrstva vykazuje identické optické vlastnosti jako substrát, všechny příklady z tohoto souboru ukázek jsou pak uvedené v příloze F.





Obr. 22: Ukázka ještě uznatelné shody experimentálního a vypočítaného průběhu prostupu světla na vlnové délce při vyhodnocení vrstvy na vzorku A 150 S2.



Obr. 23: Ukázka nemožnosti vyhodnocení experimentálního a vypočítaného průběhu prostupu světla na vlnové délce při vyhodnocení vrstvy na vzorku B 90 S2.

V rámci této kapitoly bylo záměrně vyzkoušeno nanesení vrstvy typu ORMOSIL na podložní sklička, aby se demonstrovala nemožnost vyhodnocování vrstev. Potvrdilo se, že vyhodnocení vrstev typu ORMOSIL na podložním skle je de facto neuskutečnitelné z důvodu malého rozdílu indexů lomů nanesené vrstvy a substrátu. Z tohoto důvodu se přešlo k nanášení vrstev typu ORMOSIL na korundové destičky viz další kapitola.

Vzorky byly proměřeny i elipsometrickou metodou na přístroji Stellar viz kapitola 4.6.

#### 4.5 Vrstvy ORMOSIL na korundu

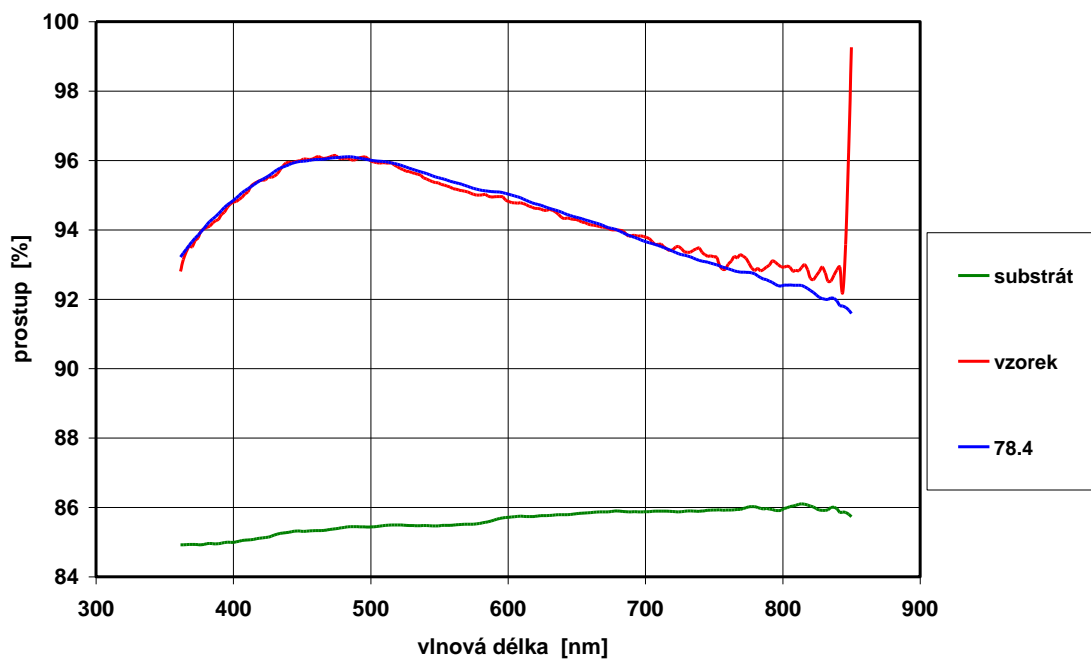
Příprava těchto vrstev je popsána v kapitole 3.3. Výsledky vyhodnocení vzorků nanesených metodou dip-coating jsou souhrnně uvedeny v tabulce 8. Tyto vrstvy šly vyhodnotit velmi dobře, protože index lomu vrstvy byl dostatečně odlišný od indexu lomu podložního korundu. Vrstvy byly shledány kvalitní, jen vzorek A 150 K1 byl nekvalitně zhotoven, proto byl ihned vyroben vzorek A 150 K2 s identickými podmínkami přípravy.

Tab. 8: Vrstvy ze solu AD 9 na korundu připravené metodou dip-coating.

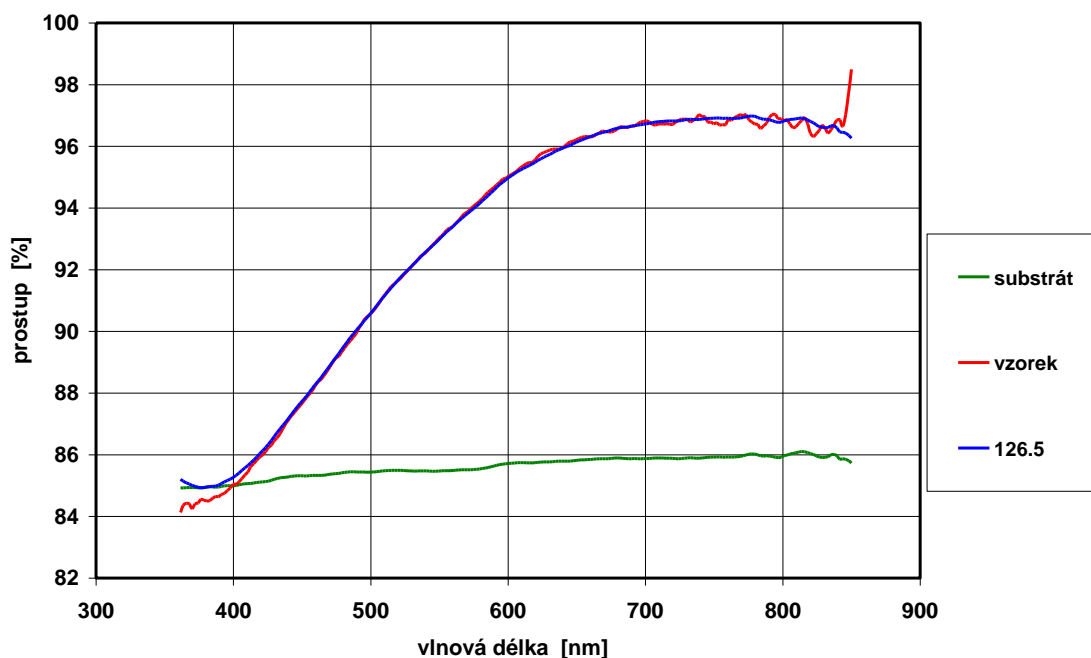
název vzorku	odhad d [nm]	n (500 nm)	součet kvadr. odchylek
A 90 K	124,9	1,499	13,4
A 150 K1	nekvalitní vrstva		
A 150 K2	126,5	1,492	6,6
B 90 K	64,9	1,504	6,1
B 150 K	61,4	1,505	65,8
C 90 K	76,3	1,507	12,0
C 150 K	74,2	1,507	7,3
C UV K	77,4	1,508	3,4
C VIS K	78,4	1,508	2,6

Vybrané ukázky shody experimentálního a vypočítaného průběhu prostupu světla na vlnové délce při vyhodnocení vzorků připravených metodou dip-coating ze solu AD 9 na korundu jsou předvedeny na dvou následujících obrázcích. Na obrázku

24 je příklad tenčí vrstvy a na obrázku 25 příklad tlustší vrstvy z vybraného souboru, všechny příklady z tohoto souboru ukázky jsou pak uvedené v příloze G.



Obr. 24: Ukázka shody experimentálního a vypočítaného průběhu prostupu světla na vlnové délce při vyhodnocení vrstvy na vzorku C VIS K.



Obr. 25: Ukázka shody experimentálního a vypočítaného průběhu prostupu světla na vlnové délce při vyhodnocení vrstvy na vzorku A 150 K2.

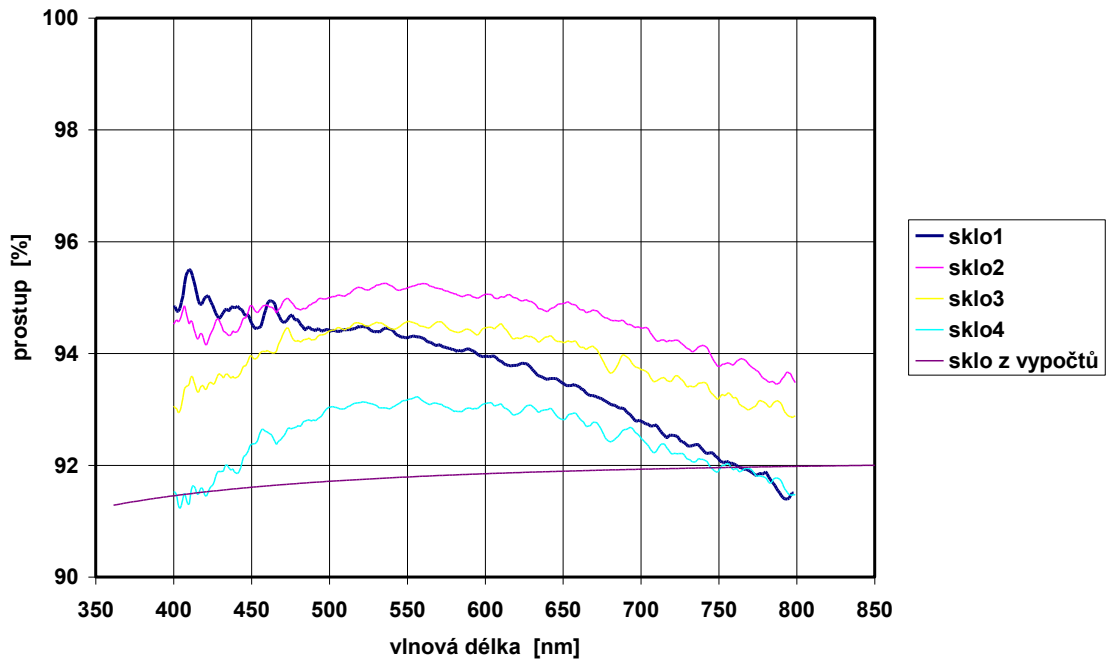
Vyhodnocení vrstev typu ORMOSIL na substrátu tvořeném korundovými destičkami proběhlo znatelně snadněji a bylo dosaženo lepších shod s postulovanými průběhy než u vrstev typu ORMOSIL nanesených na podložních sklech.

Vzorky byly proměřeny i elipsometrickou metodou na přístroji Stellar viz následující kapitola.

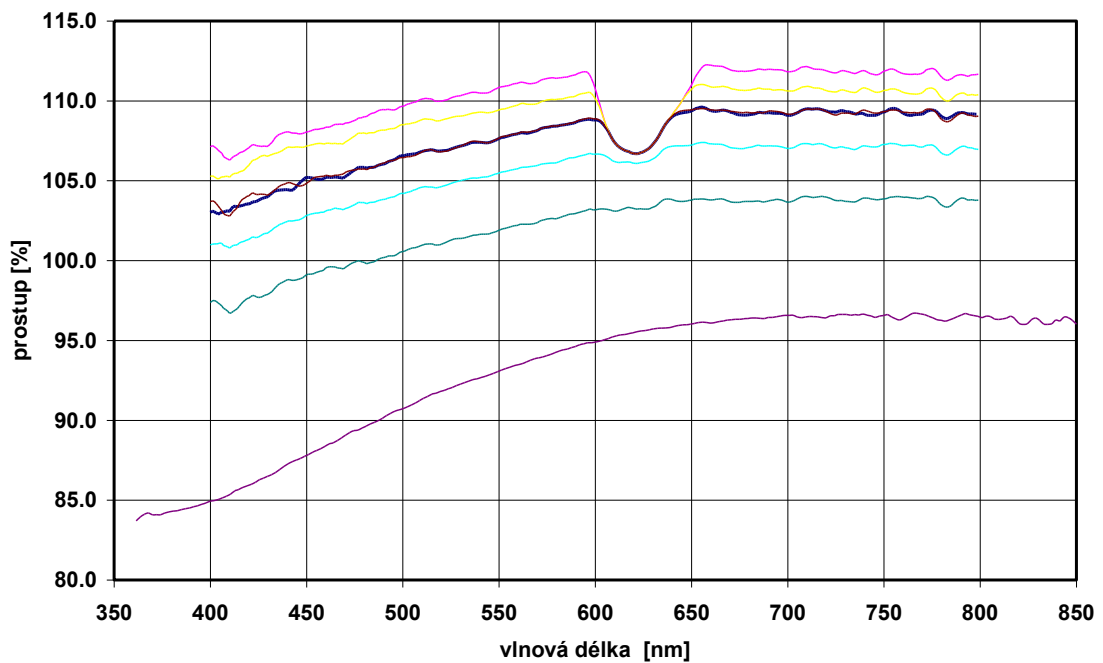
#### **4.6 Měření vlastností vrstev na přístroji Stellar**

Dosud se všechna uvedená vyhodnocení a vyobrazení v celé práci týkala změřených hodnot UV-VIS spektrofotometrem. Všechny vzorky byly proměřeny i na přístroji Stellar avšak z níže uvedených důvodů nemohlo být s těmito hodnotami počítáno, protože hodnoty získané z těchto měření byly nereprodukovatelné a fyzikálně nereálné. Nebylo proto možné je vyhodnotit. Příkladem jsou dva následující obrázky. Na obrázku 26 jsou srovnávány průběhy prostupů čistými podložními skly s průběhem prostupu sklem získaným z výpočtů (s průměrným průběhem prostupu změřeným na UV-VIS spektrofotomeru). Na obrázku 27 je demonstrována fyzikální nesmyslnost naměřených hodnot, kdy podle měření došlo vložním vzorku do optické dráhy k výraznému nárůstu prostupu světla. Nejpravděpodobnější příčinou byl nestabilní detektor a blíže nezjištěné optické efekty, které se však ani po konzultaci s Ing. Václavíkem z Centra TOPTEC v Turnově nepodařilo vysvětlit.

Přístroj Stellar se proto v dané konfiguraci nedá použít. Je pravděpodobné, že tento přístroj bude vhodný pro měření neprůhledných substrátů v režimu na odraz, ale tyto vzorky nebyly součástí této bakalářské práce. V rámci této práce byly připraveny průhledné vzorky a byly měřeny v režimu na průchod.



Obr. 26: Porovnání průběhů prostupů čistými podložními skly změřených na přístroji Stellar se zprůměrovaným prostupem čistých podložních skel získaným na UV-VIS Spektrofotometru Cintra a použitým při výpočtech.



Obr. 27: Ukázka fyzikální nesmyslnosti naměřených hodnot vzorku A 90 K na přístroji Stellar v porovnání se zprůměrovaným prostupem, tímtož vzorkem, získaným na UV-VIS Spektrofotometru Cintra.

## 5 Závěr

Vrstva se od určité tloušťky jeví jako barevná. Barvy, které vidíme, když sluneční světlo dopadá na tenkou vrstvu, jsou důsledkem interference světelných vln odražených od přední a zadní plochy tenké průhledné vrstvy. Protože je interferenční barva vrstvy silně závislá na její tloušťce a kvalitě (konstantnosti indexu lomu), může velmi jednoduše sloužit ke kontrole kvality připravené vrstvy.

Citlivost připravovaných vzorků na podmínky přípravy měla za následek, že některé vrstvy nebyly ideální. Ukázalo se, že i sebemenší defekt znatelně ovlivňuje naměřené optické hodnoty, a proto bylo nutné změřit vzorek ještě v jiném bodě. Z tohoto důvodu je nutné dbát na podmínky v laboratoři při výrobě vzorků (bezprašné prostředí bez závanu vzduchu ovlivňujícího rovnoměrnost dokončení polymerizace). Kvalita vrstev byla převážně dobrá, vrstvy obsahovaly minimum defektů většinou způsobených prachovými částicemi ve vzduchu.

V rámci této bakalářské práce byly zhotoveny metodou sol-gel vrstvy  $\text{TiO}_2$  na podložních sklech technikou dip-coating či spin-coating a vrstvy typu ORMOSIL nanesených technikou dip-coating na podložní skla, ale větší význam měly vrstvy tohoto materiálu nanesených na korundové destičky. Regulovatelnost tloušťky nanovrstev umožnila dosáhnout reprodukovatelné tloušťky za současného udržení homogenity vrstev v celé nanášené ploše. Hodnotami tloušťky se tyto vrstvy pohybovaly v oblasti nano, a to řádově v desítkách nanometrů, opakovaným nanášením vrstev bylo možné dosáhnout hodnoty zvolené tloušťky až ve stovkách nanometrů. Porovnání UV-VIS spektrofotometrie a elipsometrie nebylo uskutečnitelné, protože na přístroji Stellar nebyly obdrženy hodnoty odpovídající fyzikálním zákonitostem. Vyhodnocení všech vrstev proto probíhalo pouze použitím hodnot změřených na UV-VIS spektrofotometru v nově upravených programech v prostředí Excel, s jejichž pomocí bylo usilováno o nalezení maximální shody mezi experimentálním a postulovaným průběhem spektrální závislosti transmitance čistého substrátu a substrátu s vrstvami. Vyhodnoceny byly i vzorky, které byly hodnoceny již dříve, a to umožnilo srovnat získané výsledky z nově upravených programů a ověřit tak vyhodnocovací metodu. Bylo dosaženo shody s dřívějšími výsledky.

## Seznam literatury

- [1] BARTOŠ, M. *Syntéza a vlastnosti chalkogenidových skel v systému Ag-As-Se*. [online]. [cit. 2013-02-05]. Dostupné z: [http://dspace.upce.cz/bitstream/10195/25366/1/BartosM\\_Synteza%20a%20vlastnosti\\_TW\\_2007.pdf](http://dspace.upce.cz/bitstream/10195/25366/1/BartosM_Synteza%20a%20vlastnosti_TW_2007.pdf). Diplomová práce. Univerzita Pardubice 2007.
- [2] CIGÁNOVÁ, B. *Příprava anorganicko-organických vrstev metodou sol-gel*. Diplomová práce. Fakulta textilní, Technická univerzita v Liberci, Liberec, 2006.
- [3] Dip-coating. [online]. [cit. 2013-02-05]. Dostupné z: [http://www.ahk-service.de/uploads/pics/Tauchbeschichtung-Schematisch\\_01.png](http://www.ahk-service.de/uploads/pics/Tauchbeschichtung-Schematisch_01.png).
- [4] ECKERTO VÁ, L. a SCHERER G. W. *Physics of thin films: the physics and chemistry of sol-gel processing*. 2<sup>nd</sup> rev. ed. New York: Plenum Press, 1986, ISBN 03-064-1798-7.
- [5] EXNAR, P. Metoda sol-gel a její použití v praxi. *Glassrevue* [online]. 2002 [cit. 2013-02-05]. Dostupné z: <http://www.glassrevue.com/news.asp@nid=1423&cid=6.html>.
- [6] EXNAR, P. a HEŘMANSKÝ, V. Masking Silicon Dioxide Films Prepared by the Sol-Gel Method for Photoimaging of Platinum Sensors on Alumina Substrates. In: PLEŠINGEROVÁ, B. A KUFFA, T., eds. *Zborník V. seminára "Příprava keramických materiálů"*. Košice: Hutnická fakulta TU v Košiciach, 2003, s. 73-76. ISBN 80-7099-643-9.
- [7] EXNAR, P. et al. Application of SiO<sub>2</sub> a TiO<sub>2</sub> layers on polymer surfaces by sol-gel method. In: *Fibre-grade polymers, chemical fibres and special textiles: book of abstracts : 4th Central European conference 2005*. 1st ed. Liberec: Technical University, 2005, s. 37-38. ISBN 80-7083-967-8.
- [8] EXNAR, P. a HEŘMANSKÝ, V. Vrstvy SiO<sub>2</sub> připravené metodou sol-gel pro aplikace v mikroelektronice a senzorce. In: *Sborník Česká a slovenská konference o skle*. Nový Bor: Česká sklářská společnost, 2005, s. 9-14. ISSN 0037-637X, ISBN 80-7080-581-1.
- [9] EXNAR, P. *Metoda sol-gel*. 1. vyd. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2006. ISBN 80-737-2063-9.

- [10] FEYNMAN, R. P. *Feynmanovy přednášky z fyziky s řešenými příklady 1/3*. 1.vyd. Praha: Fragment, 2000. ISBN 80-720-0405-0.
- [11] FEYNMAN, R. P. *Feynmanovy přednášky z fyziky s řešenými příklady 2/3*. 1. vyd. Havlíčkův Brod: Fragment, 2001. ISBN 80-720-0420-4.
- [12] GBC UV-Visible, Cintra 101/202/303/404 Spectrometer, Operation Manual, 2005.
- [13] GRAMLICH, M. Surface treatment in medical technology. In: *Freudenberg Forschungsdienste KG* [online]. 2011 [cit. 2013-04-22]. Dostupné z: [http://www.forschungsdienste.de/Portals/0/Dokumente/FFD\\_Ausgabe\\_3\\_11\\_english\\_web.pdf](http://www.forschungsdienste.de/Portals/0/Dokumente/FFD_Ausgabe_3_11_english_web.pdf).
- [14] HALLIDAY, D., RESNICK, R. a WALKER, J. *Fyzika: vysokoškolská učebnice obecné fyziky*. 1. vyd. Překlad Jan Obdržálek. Brno: Vutium, 2000, viii s., s. 330-576, příl. ISBN 80-214-1868-0.
- [15] HANUŠOVÁ, P. *Příprava anorganicko-organických vrstev typu ORMOCER na textilní substráty*. Diplomová práce. Fakulta textilní, Technická univerzita v Liberci, Liberec, 2009.
- [16] HORÁKOVÁ, M. *Depozice speciálních funkčních vrstev a jejich testování*. Teze disertační práce. Liberec: Technická univerzita v Liberci, Fakulta strojní, 2009. ISBN 978-80-7372-471-9.
- [17] KLEBSA, V. a HOTAŘ, V. *Silikáty, sklo, žárovzdorné materiály*. 1. vyd. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2005. ISBN 80-708-3949-X.
- [18] KRYNICKÝ, M. Interference na tenké vrstvě. *Fyzika SŠ: optika* [online]. [cit. 2013-02-05]. Dostupné z: <http://www.realisticky.cz/ucebnice/02%20Fyzika%20S%C5%A0/05%20Optika/03%20Vlnov%C3%A9%20vlastnosti%20sv%C4%9Btla/03%20Interference%20na%20tenk%C3%A9%20vrstv%C4%9B.pdf>.
- [19] KŘEPELKA, J. *Optika tenkých vrstev*. 1. vyd. Olomouc : Univerzita Palackého, 1993. ISBN 80-7067-319-2.
- [20] KŘÍŽ, A. Tenké vrstvy [online]. Západočeská univerzita v Plzni, ATeam + materiálový výzkum. [2005]. [cit. 2013-02-05]. Dostupné z: [http://www.ateam.zcu.cz/tenke\\_vrstvy\\_sma.pdf](http://www.ateam.zcu.cz/tenke_vrstvy_sma.pdf).
- [21] MECHIAKH, R., et al. *Applied Surface Science*. 2010, č. 257, s. 670–676.
- [22] MECHIAKH, R., et al. *Applied Surface Science*. 2011, č. 257, s. 9103– 9109.

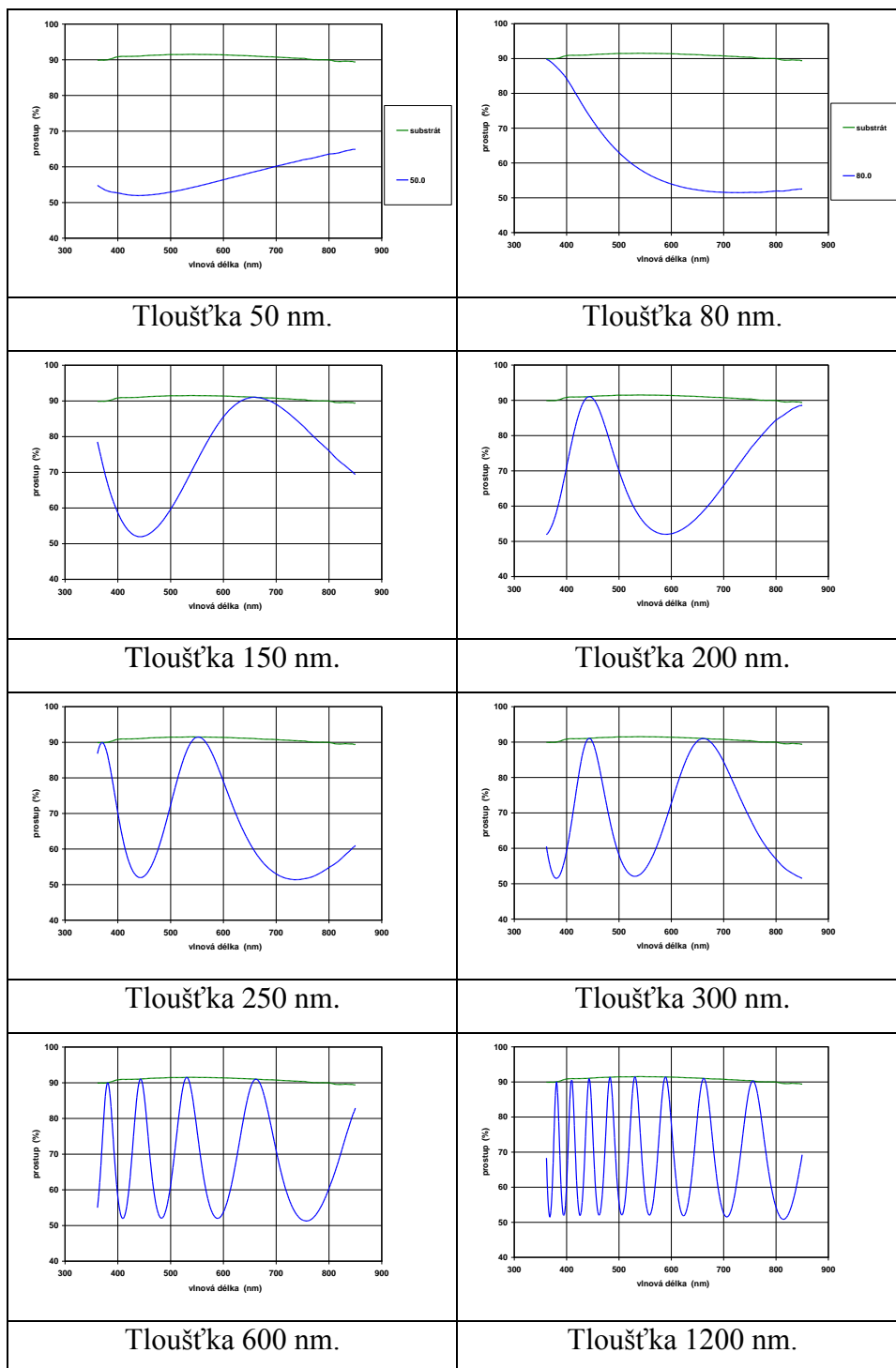


- [23] MORAVEC, Z. Sol-gel metody. *Osobní stránky* [online]. 2012 [cit. 2013-02-05]. Dostupné z: <http://z-moravec.net/chemie/sol-gel-metody>.
- [24] MÜLLEROVÁ, K. *Studium optických vlastností tenkých vrstev připravených metodou sol-gel*. Diplomová práce. Fakulta přírodovědně-humanitní a pedagogická, Technická univerzita v Liberci, 2010.
- [25] NOVOTNÝ, M. Příprava tenkých vrstev metodou sol-gel. *Ústav skla a keramiky* [online]. 2006 [cit. 2013-02-05]. Dostupné z: <http://www.vscht.cz/sil/chemtech/vyzkum/sol-gel/sol-gel.htm>.
- [26] NOVOTNÝ, M. Metoda sol-gel. [Http://www.marek.ic.cz/](http://www.marek.ic.cz/) [online]. 2011 [cit. 2013-02-05]. Dostupné z: <http://www.marek.ic.cz/chemie.htm>.
- [27] PLŠKO, A. a EXNAR, P. Úprava vlastností povrchu skla metodami Sól-Gél. In: *Časopis Sklář a keramik, ročník 61, Zborník príspevkov*. (zvláštní číslo), Jablonec nad Nisou: Vydavatelství České sklářské společnosti, 2011, s. 66-71. ISSN 0037-637X, ISBN 978-80-260-1068-5.
- [28] SCHMIDT, H. a MENNIG, M. Wet Coating Technologies for Glass. *Solgel.com* [online]. 2000 [cit. 2013-02-05]. Dostupné z: <http://www.solgel.com/articles/Nov00/coating.htm>.
- [29] SODOMKA, L. *Fyzika kondenzovaných látek. II*. 1. vyd. Liberec : ADHESIV, 2002. s. 167-336. ISBN 80-04-21904-7.
- [30] Spin-coating. *Wikimedia* [online]. [cit. 2013-02-05]. Dostupné z: [http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/f/f3/SolGel\\_SpinCoating.jpg](http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/f/f3/SolGel_SpinCoating.jpg).
- [31] STUHLÍK, M. a EXNAR, P. Vrstvy anorganických oxidů připravené metodou sol-gel a jejich použitelnost v senzorech plynných škodlivin. In: PLEŠINGEROVÁ, B. a kol., eds. *Proceedings - VIII<sup>th</sup> International Conference "Preparation of Ceramic Materials", Herlany, 2009*. Košice: Technical University of Košice, 2009, s. 83-87. ISBN 978-80-553-0208-9.
- [32] ŠLAMBOROVÁ, I., ZAJÍCOVÁ, V., EXNAR, P. a STIBOR, I. Antibakteriální vrstva působící proti patogenním bakteriím, zejména proti bakteriálnímu kmeni MRSA, a způsob vytvoření této vrstvy . Patentová přihláška CZ PV2012 – 339, přihlášeno 23.5. 2012.
- [33] ŠTENGL, V. *Vesmír*. 2008, roč. 87, č. 6, s. 402-403.
- [34] VAŠÍČEK, A. Optika tenkých vrstev. 1. vyd. Praha : ČSAV, 1956.
- [35] VAŠÍČEK, A. Měření a vytváření tenkých vrstev v optice. 1. vyd. Praha : ČSAV, 1957.

- [36] VYSLOUŽIL, F. Fyzikální metody nanášení tenkých vrstev. *Fakulta chemicko-inženýrská VŠCHT v Praze* [online]. 2011 [cit. 2013-02-05]. Dostupné z: [http://fchi.vscht.cz/uploads/pedagogika/nano/predmety/senzory/03\\_Fyzikalni\\_%20metody\\_nanaseni\\_tenkych\\_vrstev.pdf](http://fchi.vscht.cz/uploads/pedagogika/nano/predmety/senzory/03_Fyzikalni_%20metody_nanaseni_tenkych_vrstev.pdf) .
- [37] WANG, Z, HELMERSSON, U. a KÄLL, P-O. *Thin Solid Films* [online]. 2002, vol. 405, 1-2, s. 50-54 [cit. 2013-02-05]. DOI: 10.1016/S0040-6090(01)01767-9. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609001017679>.
- [38] WEMPLE, S. a DIDOMENICO, M. Behavior of the Electronic Dielectric Constant in Covalent and Ionic Materials. *Physical Review B* [online]. 1971, vol. 3, issue 4, s. 1338-1351 [cit. 2013-02-05]. DOI: 10.1103/PhysRevB.3.1338. Dostupné z: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.3.1338>.
- [39] YU, P., LIU, H. a WANG, Y. J. *Non-Crystalline Solids*. 1982, vol. 52, 1-3, s. 511-520.
- [40] ZAJÍCOVÁ, V. a EXNAR, P. Layers of inorganic-organic materials prepared by sol-gel method. In: PLEŠINGEROVÁ, B. a kol., eds. *Proceedings - VIII<sup>th</sup> International Conference "Preparation of Ceramic Materials", 2009*. Košice: Technical University of Košice, 2009, s. 78-82. ISBN 978-80-553-0208-9
- [41] ZHANG, L. Optical and surface properties of SiO<sub>2</sub> by flame hydrolysis deposition for silica waveguide. *Optical Materials* [online]. 2003, vol. 22, issue 3, s. 283-287 [cit. 2013-02-05]. DOI: 10.1016/S0925-3467(02)00289-6. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925346702002896>.
- [42] ZÝKA, J. *Analytická příručka*. 2. 3. přeprac. a rozšř. vyd. Praha: SNTL; Bratislava : Alfa, 1980.

## Příloha A

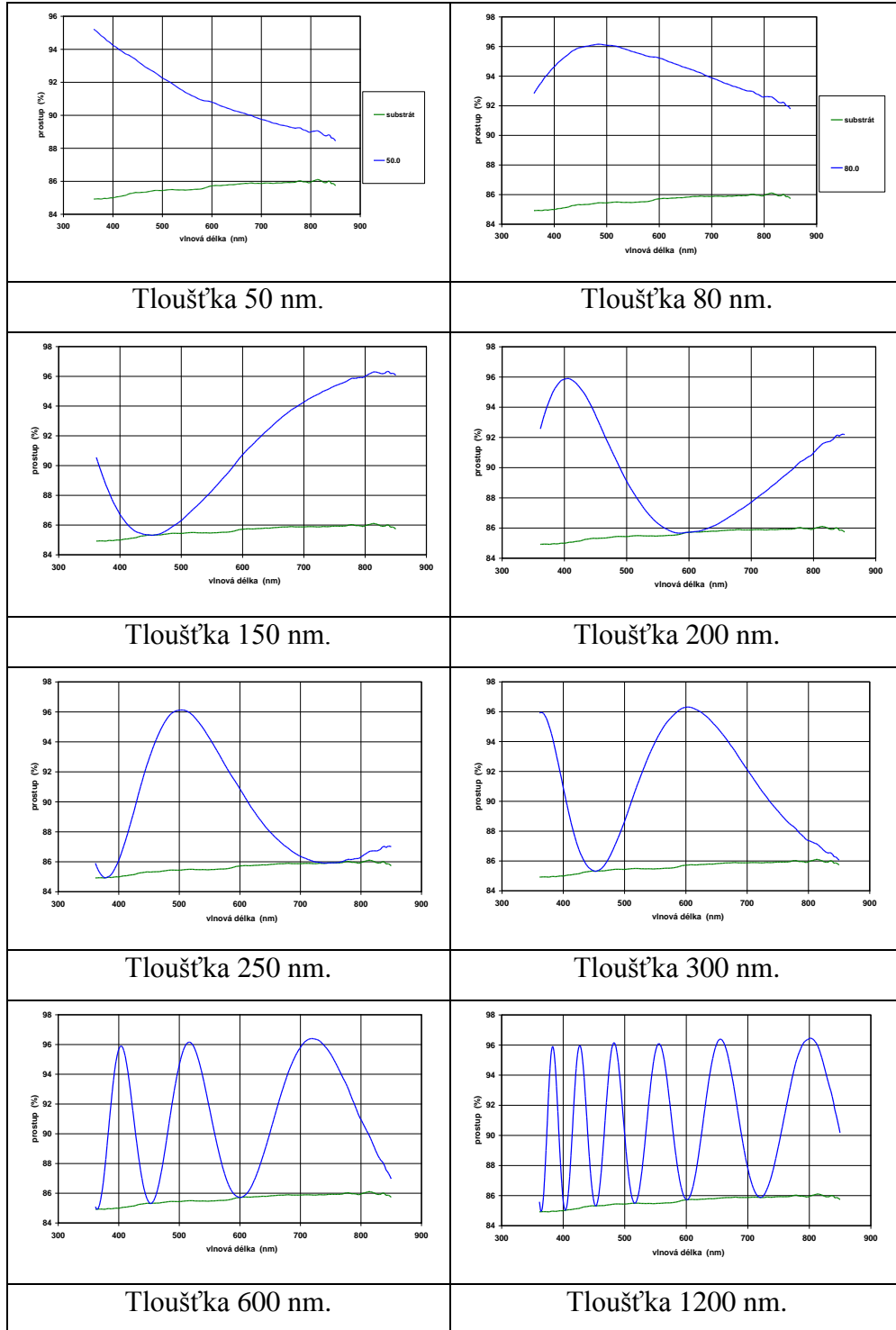
Modelové průběhy prostupu vrstev  $\text{TiO}_2$  ( $n_{\text{vrstvy } 500 \text{ nm}} = 2,17$ ,  $n_{\text{podložního skla}} = 1,55$ ) nanesených na podložním skle v závislosti na vlnové délce záření jsou uvedeny na obrázku A1.



Obr. A1: Teoretický průběh prostupu světla na vlnové délce záření pro vrstvy  $\text{TiO}_2$  o různé tloušťce na podložním skle (dip coating, tj. vrstva  $\text{TiO}_2$  na obou stranách podložního skla).

## Příloha B

Modelové průběhy prostupu vrstev typu ORMOSIL ( $n_{\text{vrstvy } 500 \text{ nm}} = 1,507$ ,  $n_{\text{korundu}} = 1,77$ ) nanesených na korundu v závislosti na vlnové délce záření jsou uvedeny na obrázku B1.



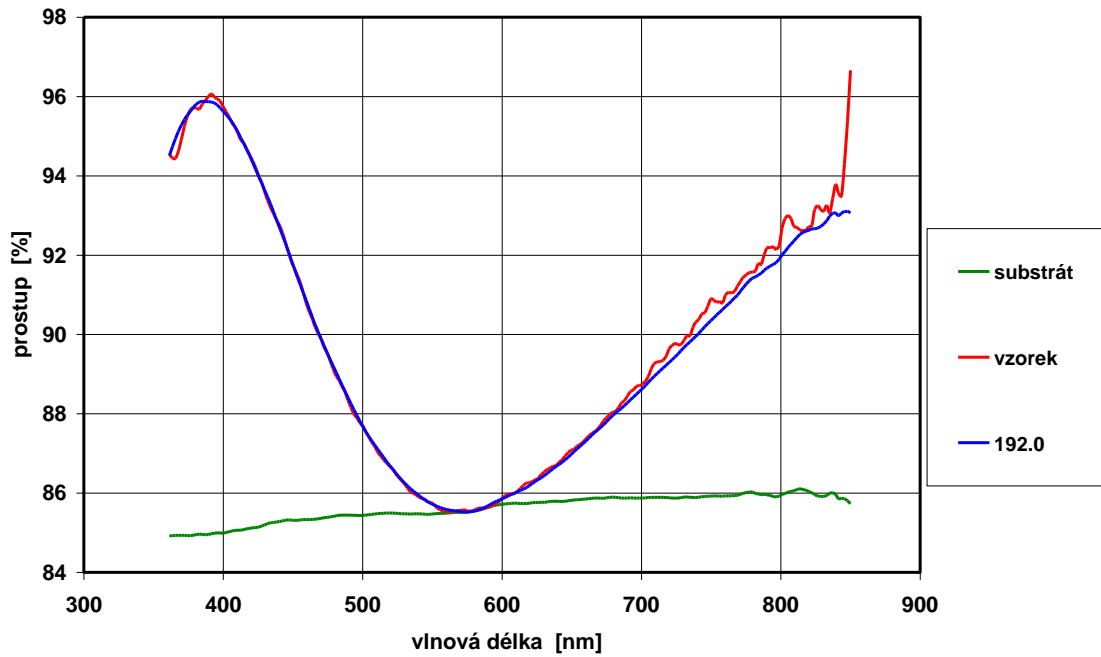
Obr. B1: Teoretický průběh prostupu světla na vlnové délce záření pro vrstvy typu ORMOSIL o různé tloušťce na korundu (dip coating, tj. vrstva typu ORMOSIL na obou stranách korundové destičky).

## Příloha C

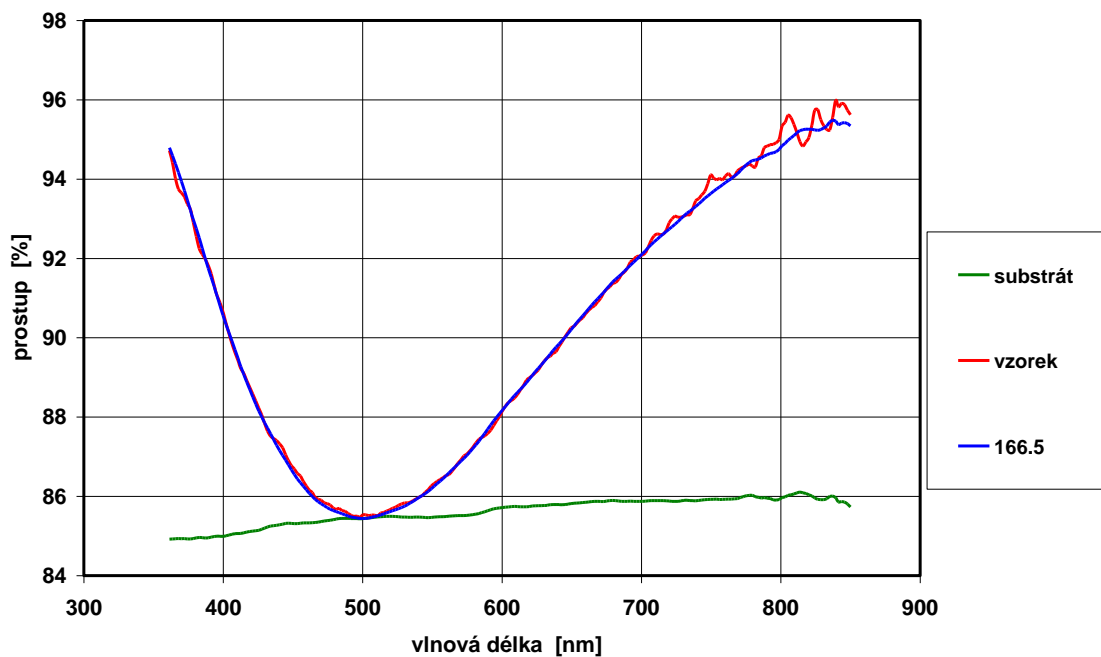
V tabulce C1 jsou uvedeny hodnoty získané vyhodnocením vrstev na korundu připravených v rámci diplomové práce [24] a vyhodnocených v programu Excel v rámci této bakalářské práce. Výsledky poukazují na kvalitu vrstev. Reálné hodnoty indexu lomu  $n_{500\text{ nm}}$  jsou kolem 1,50. Následují obrázky C1 až C10.

Tab C1: Tabulka ověření metodiky vyhodnocení vlastností vrstev typu ORMOSIL na korundu na vzorcích z předchozích experimentů.

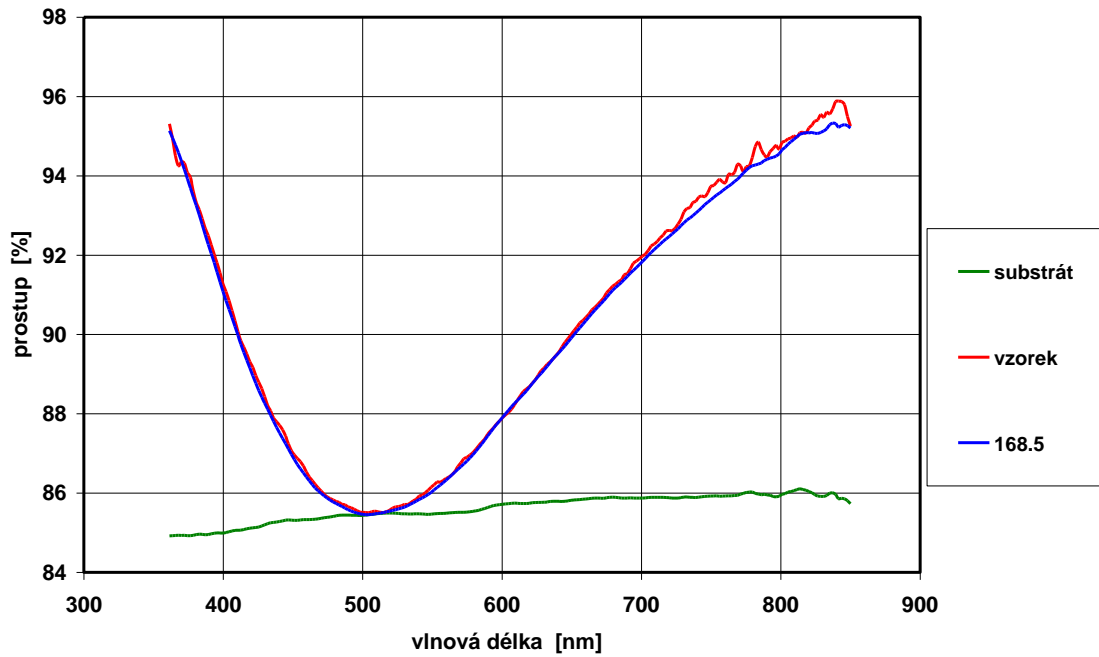
kvalitní vrstvy:			
název vzorku	odhad d [nm]	n (500 nm)	součet kvadr. odchylek
korund AC44 BPO 2x90-p	192,0	1,507	3,19
korund AC44 BPO 70 90 110-p	166,5	1,507	1,83
korund AC44 BPO 150-p	168,5	1,507	3,14
korund AC44 BPO 190-p	157,5	1,507	7,15
nekvalitní vrstvy:			
korund AC44 BPO 70-p	185,0	1,582	15,19
korund AC44 BPO 90 110-p	168,0	1,552	11,19
korund AC44 BPO 110-p	198,0	1,567	90,72
korund AC44 BPO 110-p 7-9	168,0	1,582	34,54
korund AC44 BPO 130-p	190,0	1,532	11,52
korund AC44 BPO 170-p	183,0	1,592	21,17



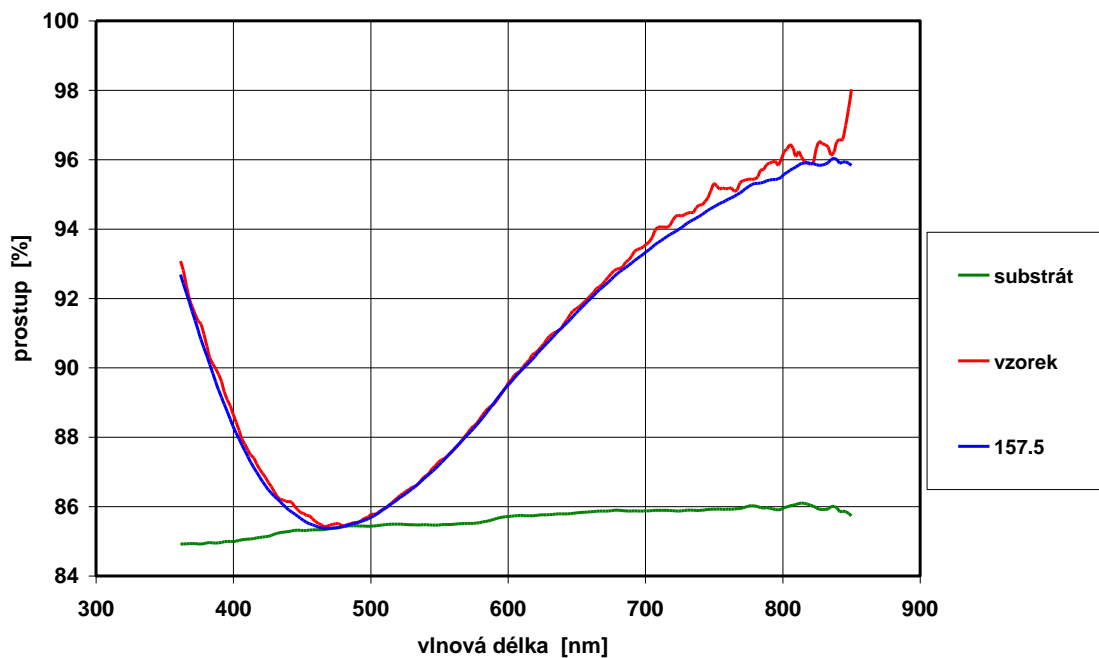
Obr. C1: Vzorek korund AC44 BPO 2x90-p, porovnání experimentálního a vypočítaného průběhu prostupu světla na vlnové délce.



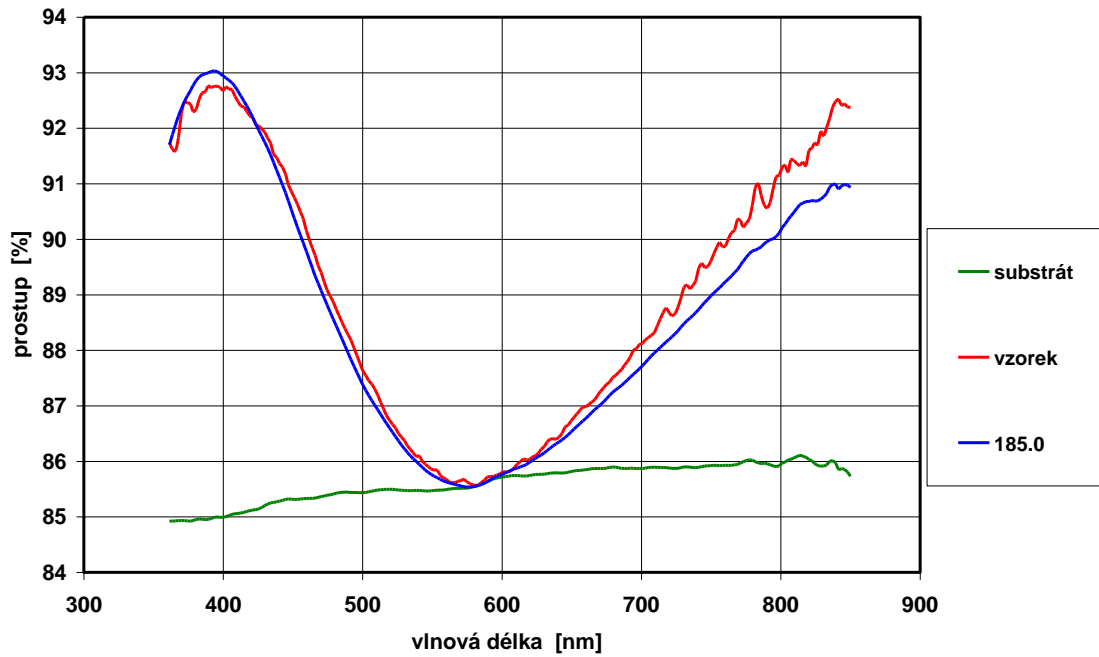
Obr. C2: Vzorek korund AC44 BPO 70 90 110-p, porovnání experimentálního a vypočítaného průběhu prostupu světla na vlnové délce.



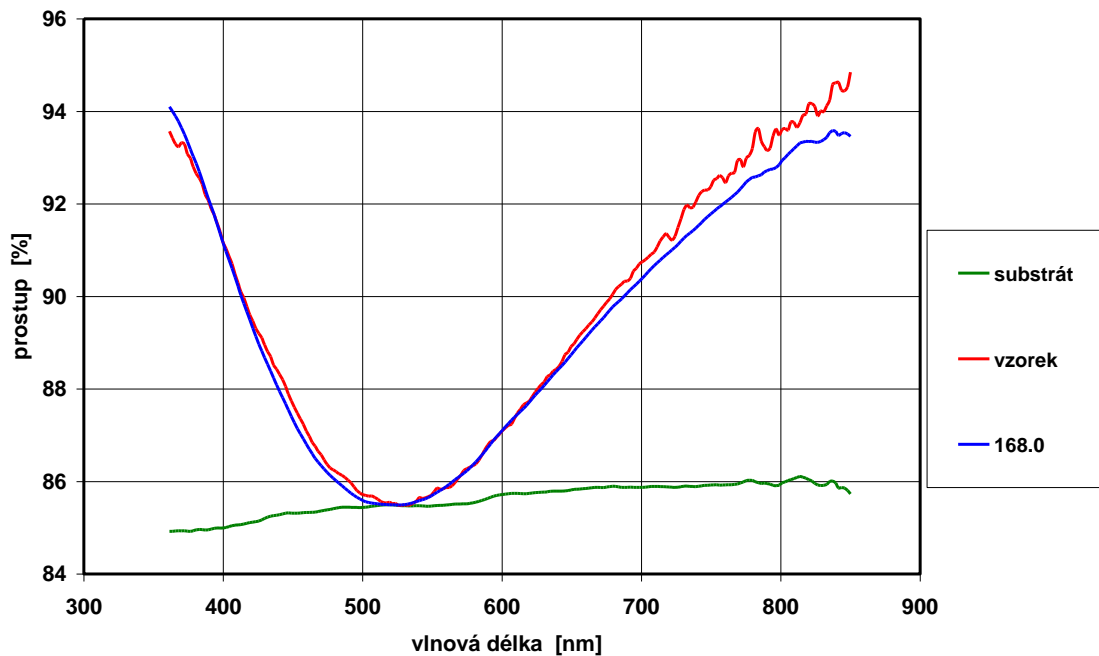
Obr. C3: Vzorek korund AC44 BPO 150-p, porovnání experimentálního a vypočítaného průběhu prostupu světla na vlnové délce.



Obr. C4: Vzorek korund AC44 BPO 190-p, porovnání experimentálního a vypočítaného průběhu prostupu světla na vlnové délce.

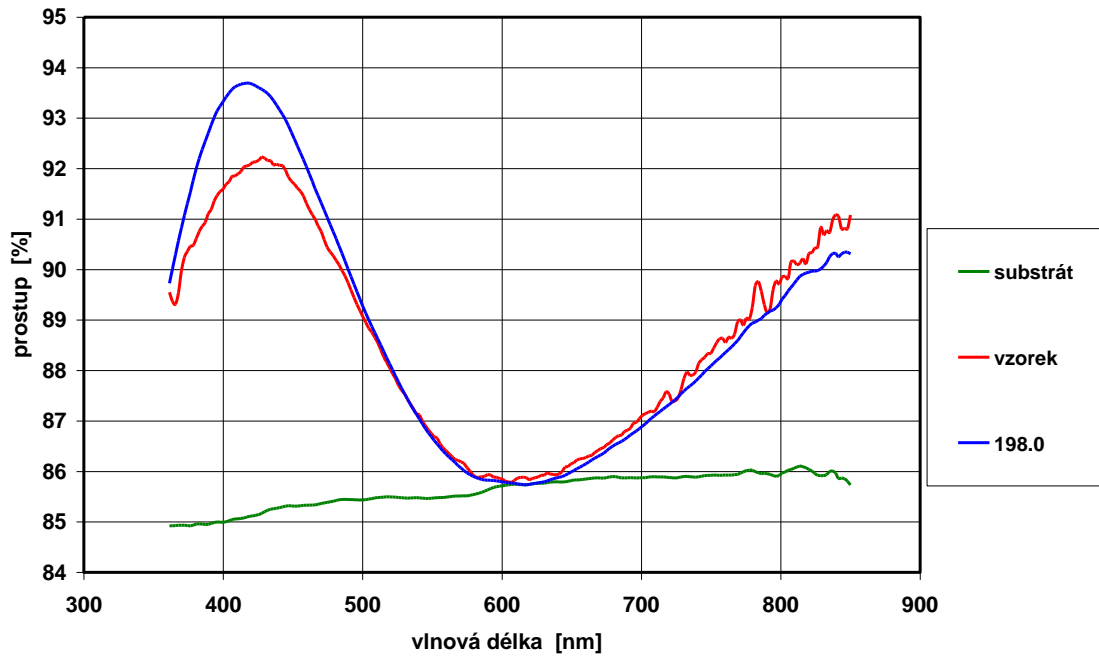


Obr. C5: Vzorek korund AC44 BPO 70-p, porovnání experimentálního a vypočítaného průběhu prostupu světla na vlnové délce.

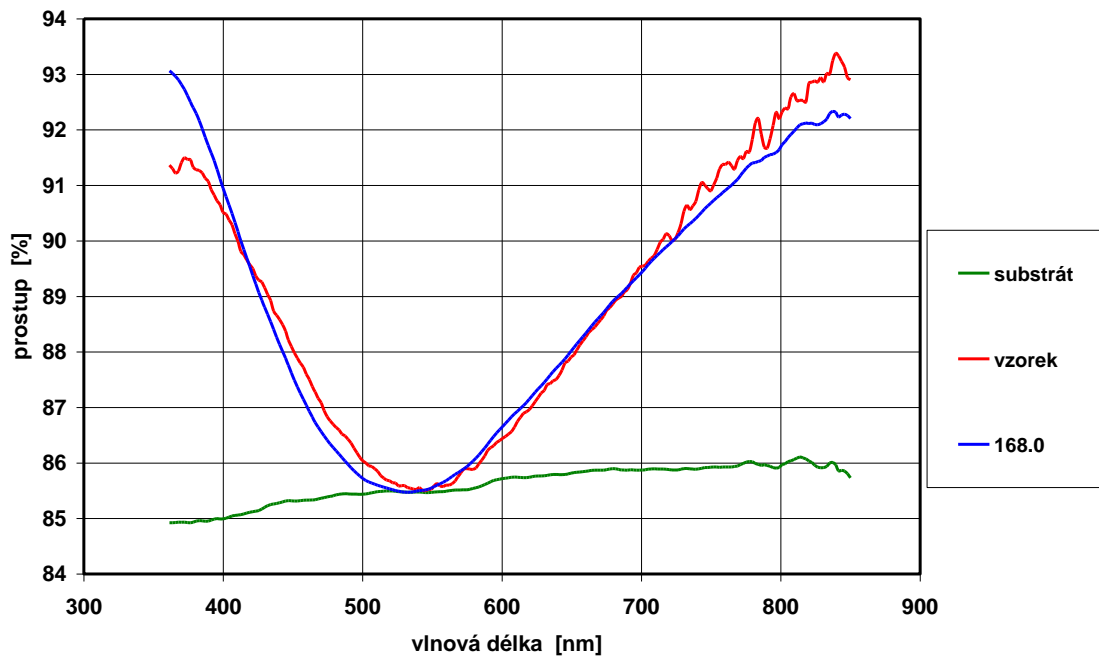


Obr. C6: Vzorek korund AC44 BPO 90 110-p, porovnání experimentálního a vypočítaného průběhu prostupu světla na vlnové délce.

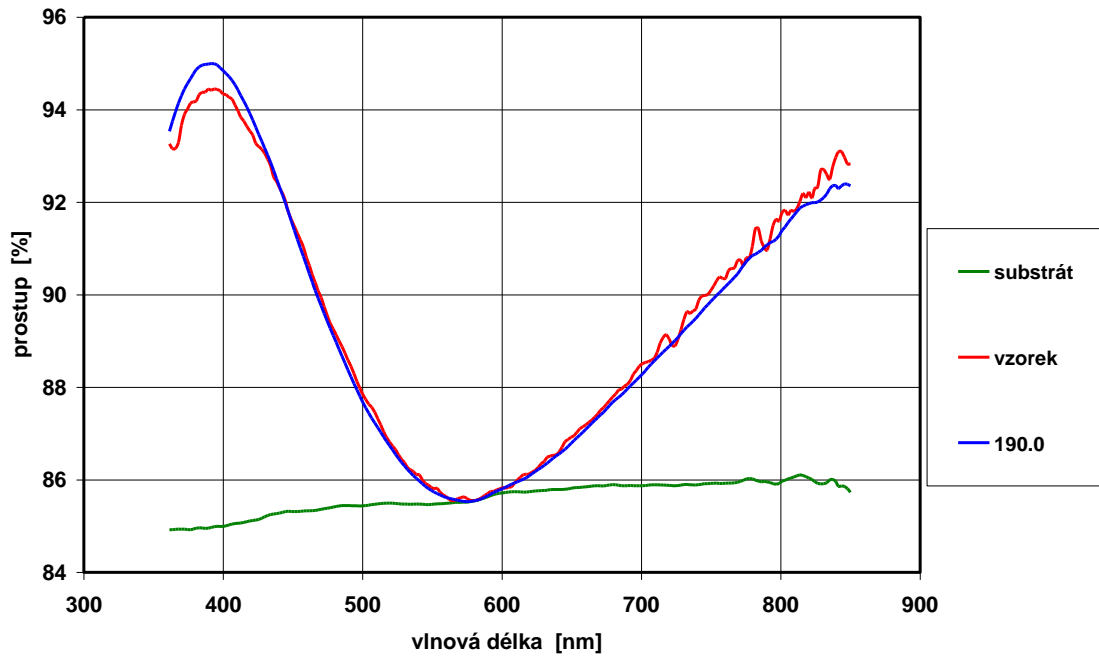




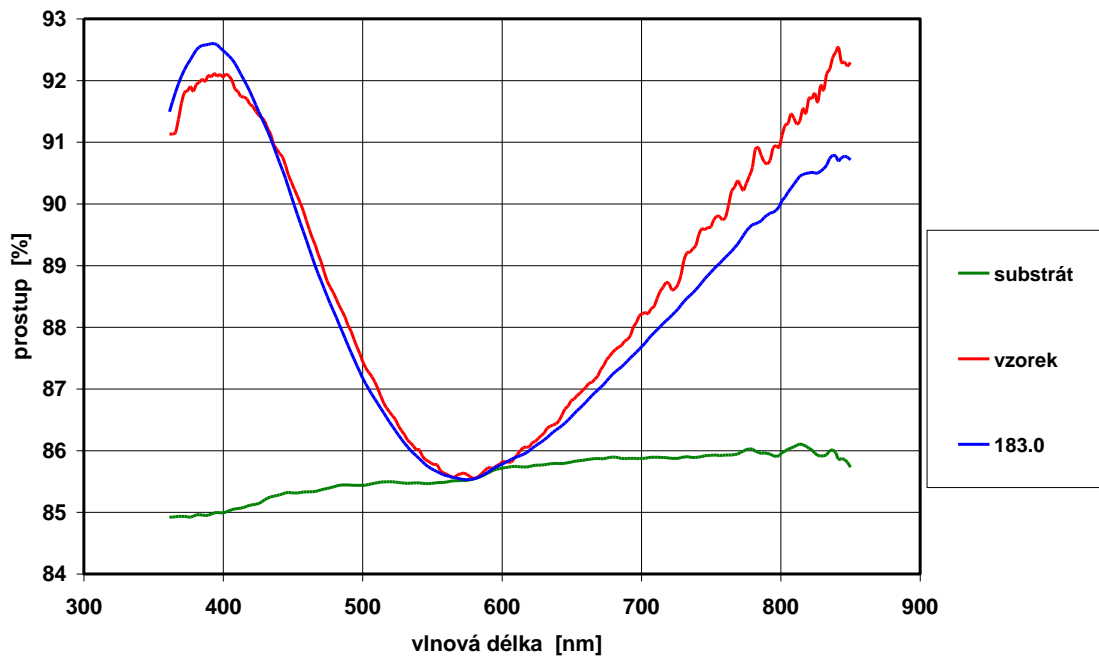
Obr. C7: Vzorek korund AC44 BPO 110-p, porovnání experimentálního a vypočítaného průběhu prostupu světla na vlnové délce.



Obr. C8: Vzorek korund AC44 BPO 110-p 7-9, porovnání experimentálního a vypočítaného průběhu prostupu světla na vlnové délce.



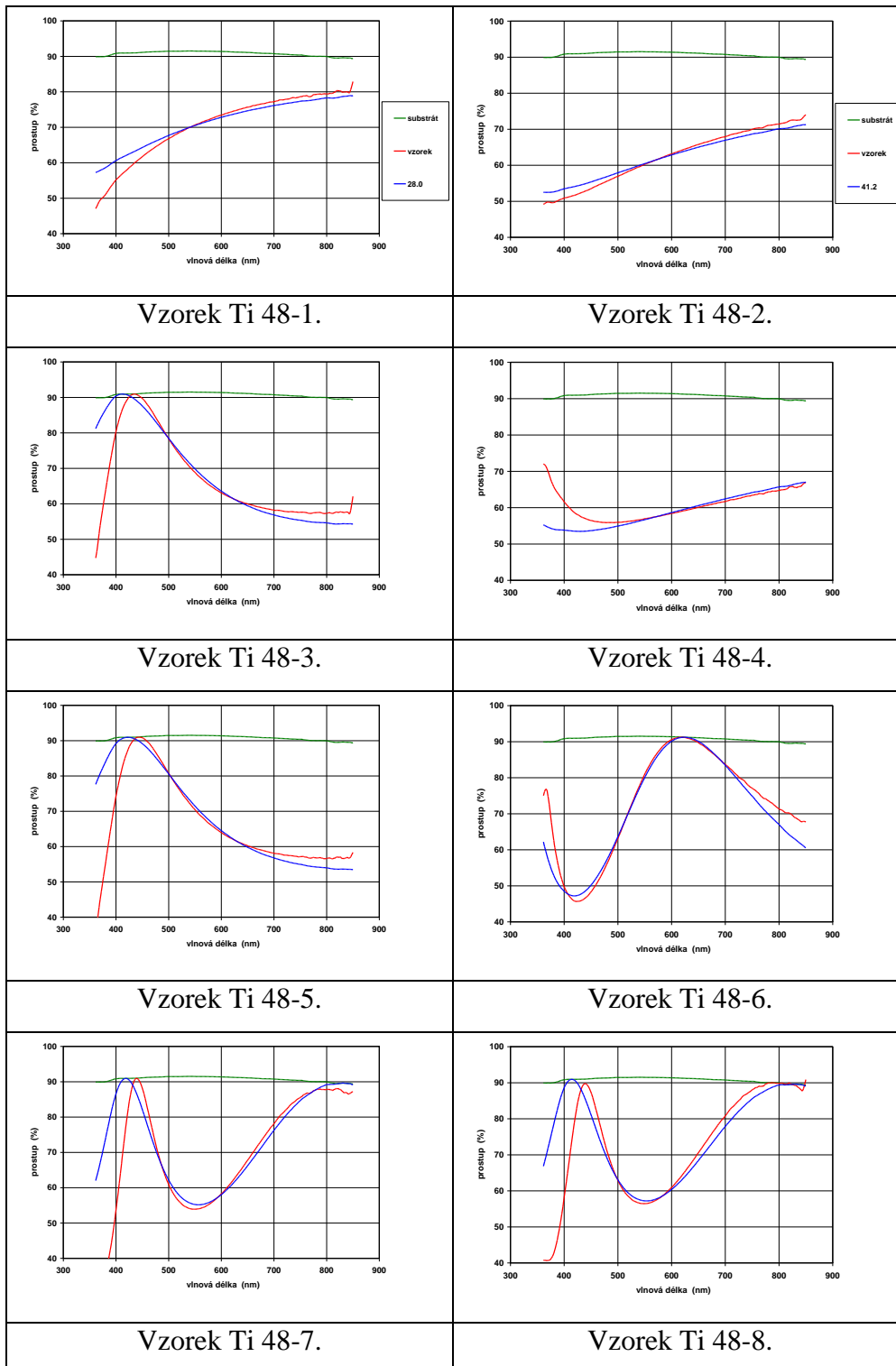
Obr. C9: Vzorek korund AC44 BPO 130-p, porovnání experimentálního a vypočítaného průběhu prostupu světla na vlnové délce.



Obr. C10: Vzorek korund AC44 BPO 170-p, porovnání experimentálního a vypočítaného průběhu prostupu světla na vlnové délce.

## Příloha D

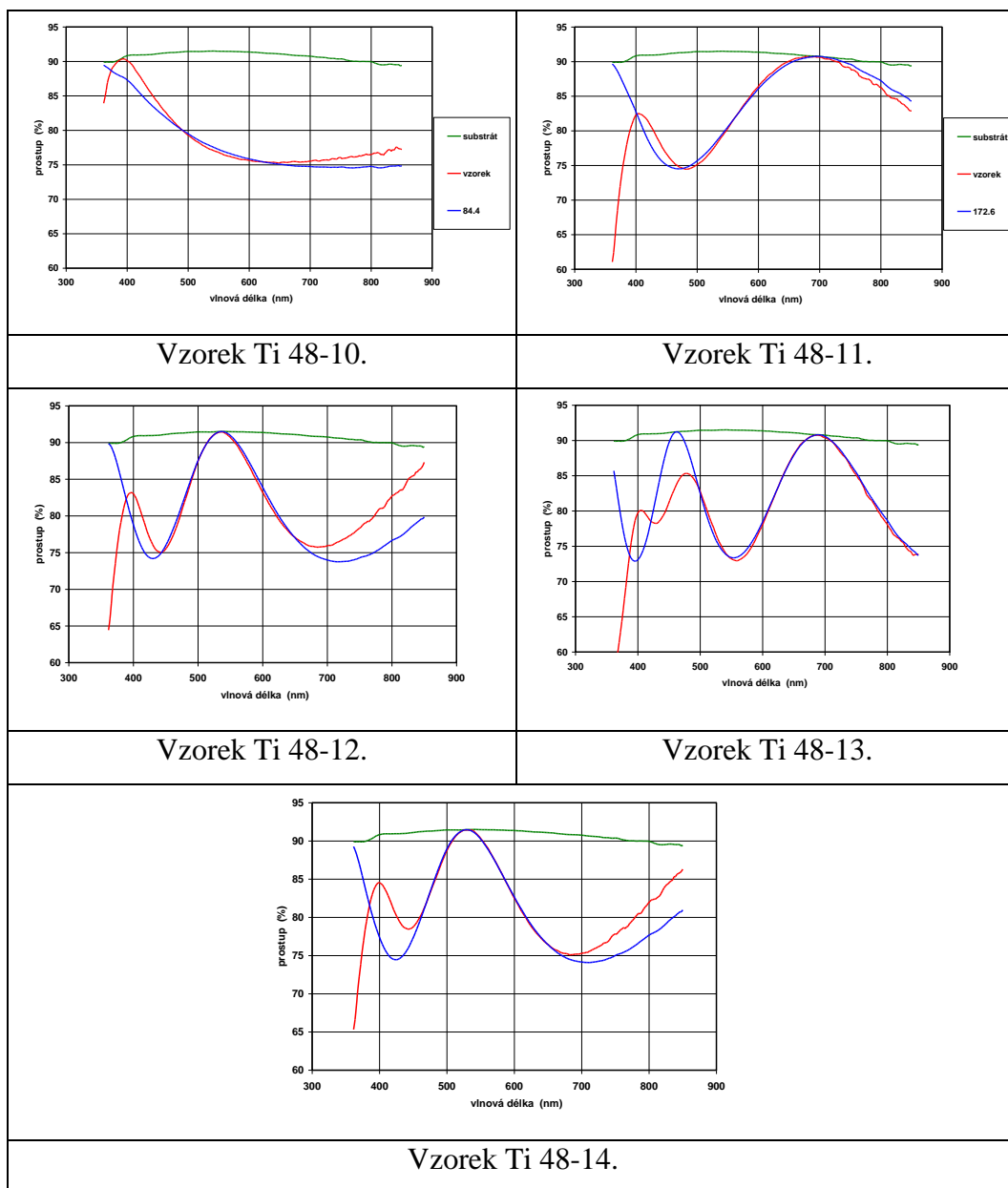
Ukázky shody experimentálního a vypočítaného průběhu prostupu světla na vlnové délce při vyhodnocení vzorků připravených metodou dip-coating ze solu Ti 48 na skle jsou postupně předvedeny na obrázku D1.



Obr. D1: Ukázky shody experimentálního a vypočítaného průběhu prostupu světla na vlnové délce u vzorků připravených metodou dip-coating ze solu Ti 48 na skle.

## Příloha E

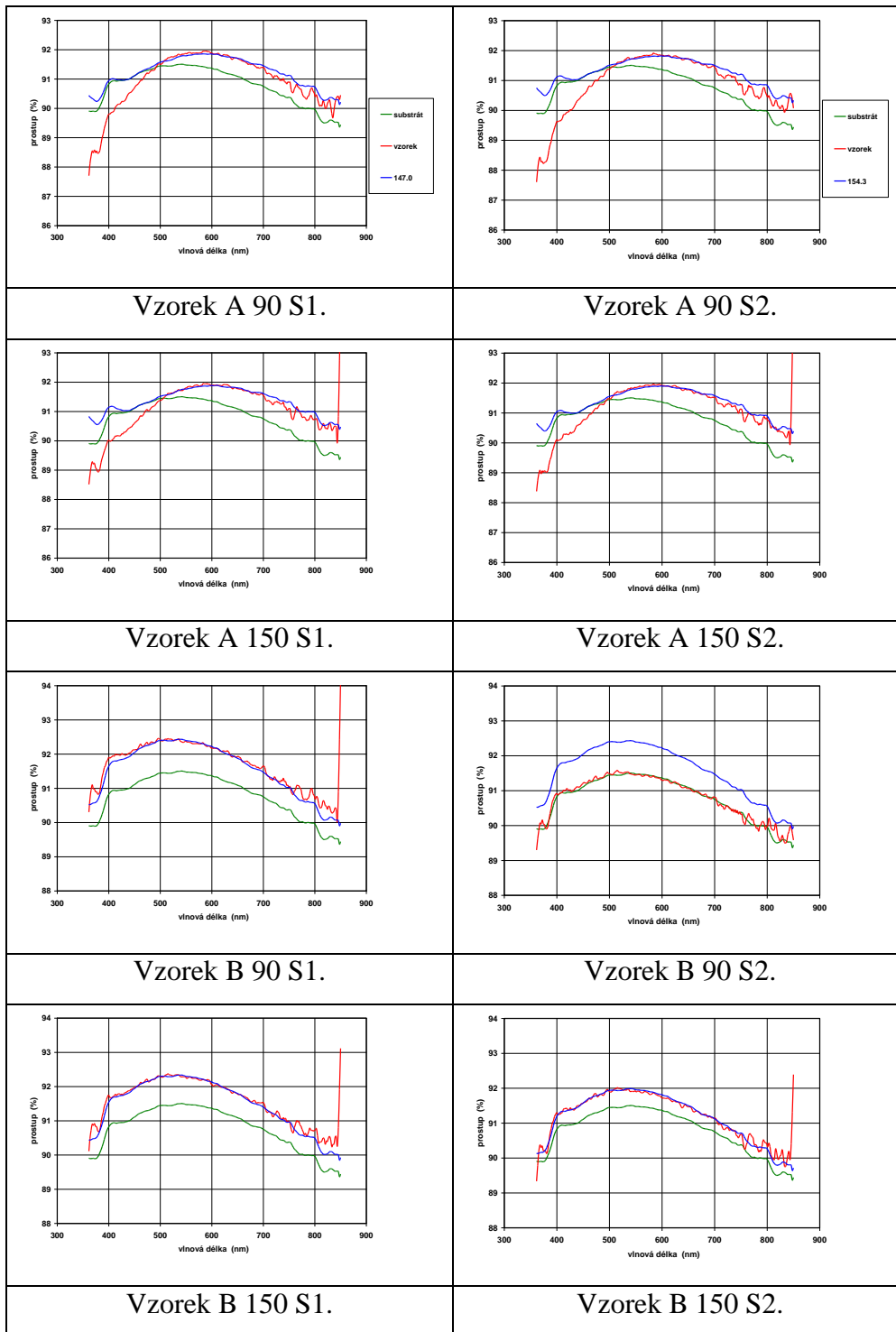
Ukázky shody experimentálního a vypočítaného průběhu prostupu světla na vlnové délce při vyhodnocení vzorků připravených metodou spin-coating ze solu Ti 48 na skle jsou postupně předvedeny na obrázku E1.



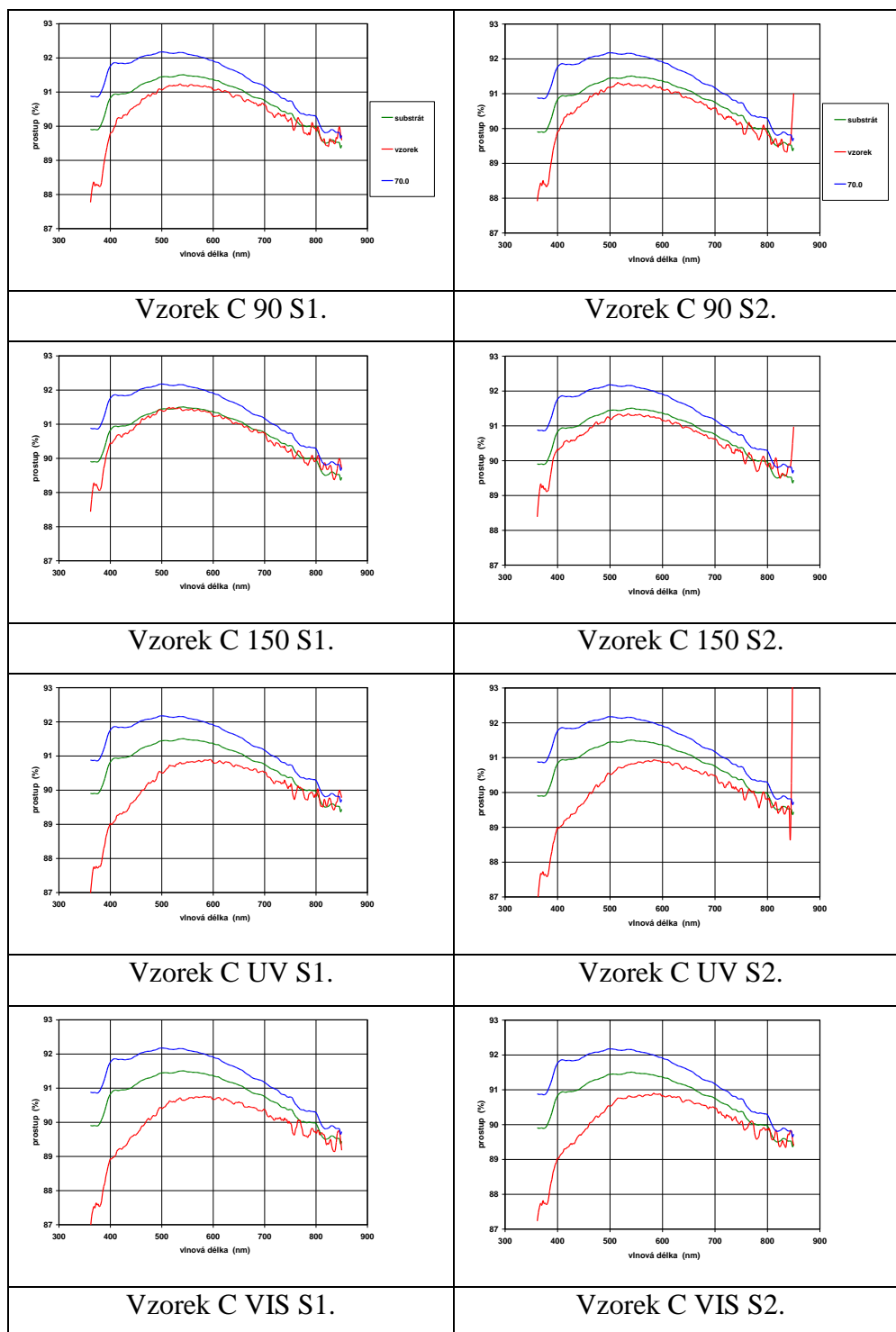
Obr. E1: Ukázky shody experimentálního a vypočítaného průběhu prostupu světla na vlnové délce při vyhodnocení vzorků připravených metodou spin-coating ze solu Ti 48 na skle.

## Příloha F

Ukázky shody experimentálního a vypočítaného průběhu prostupu světla na vlnové délce při vyhodnocení vzorků připravených metodou dip-coating ze solu AD 9 na skle jsou postupně předvedeny na obrázcích F1 a F2.



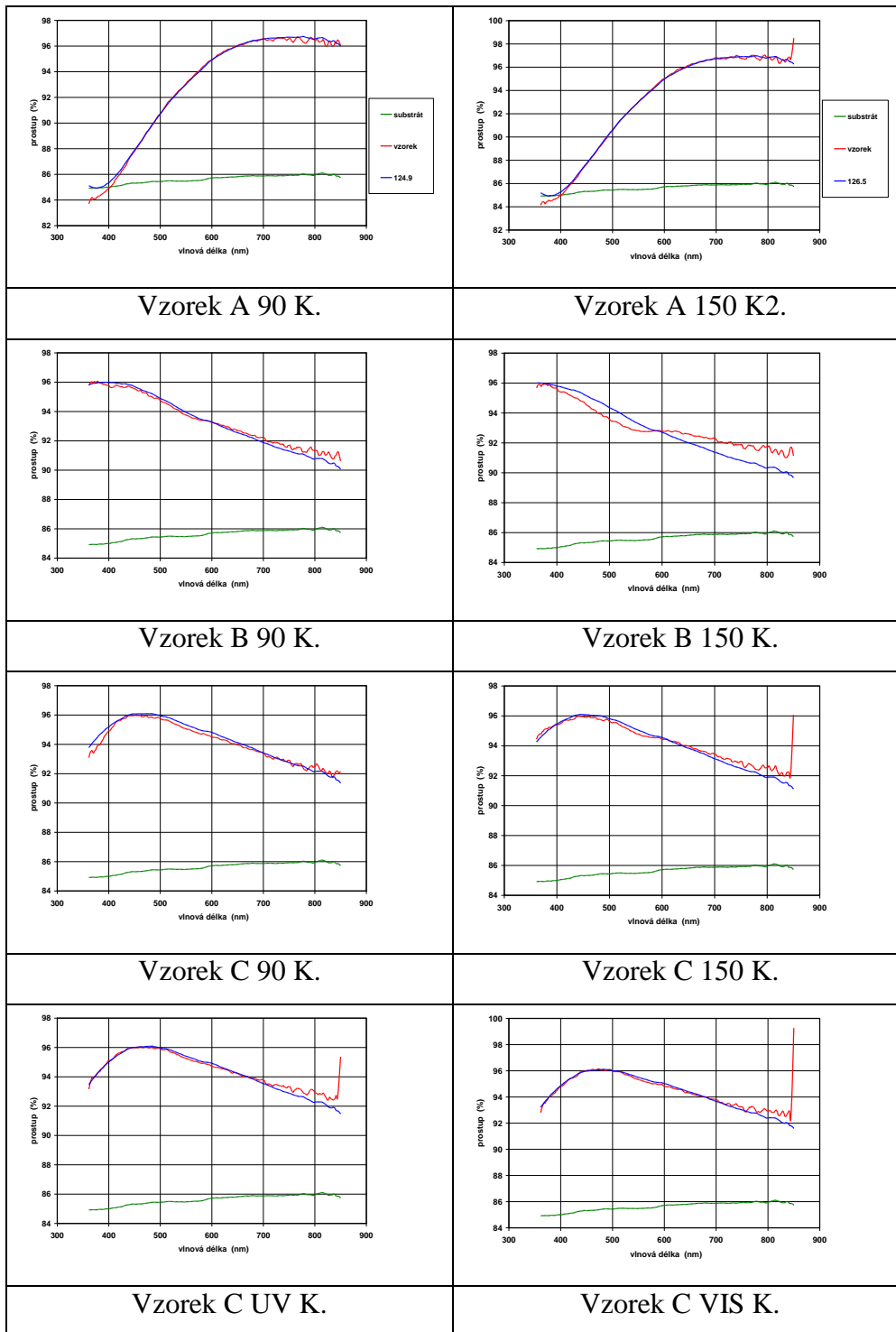
Obr. F1: Ukázky shody experimentálního a vypočítaného průběhu prostupu světla na vlnové délce u vzorků připravených metodou dip-coating ze solu AD 9 na skle.



Obr. F2: Pokračování ukázky shody experimentálního a vypočítaného průběhu prostupu světla na vlnové délce při vyhodnocení vzorků připravených metodou dip-coating ze solu AD 9 na skle.

## Příloha G

Ukázky shody experimentálního a vypočítaného průběhu prostupu světla na vlnové délce při vyhodnocení vzorků připravených metodou dip-coating ze solu AD 9 na korundu jsou postupně předvedeny na obrázku G1.



Obr. G1: Ukázky shody experimentálního a vypočítaného průběhu prostupu světla na vlnové délce u vzorků připravených metodou dip-coating ze solu AD 9 na korundu.