



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

REFLEXNÍ ÚPRAVY TRANSPARENTNÍCH MATERIÁLŮ

REFLEX TREATMENT OF TRANSPARENT MATERIALS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Ondřej MELUZÍN

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. Eva NOVOTNÁ, Ph.D., Paed IGIP

BRNO 2014

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav materiálových věd a inženýrství

Akademický rok: 2013/2014

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

student(ka): Ondřej Meluzín

který/která studuje v bakalářském studijním programu

obor: **Strojní inženýrství (2301R016)**

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:

Reflexní úpravy transparentních materiálů

v anglickém jazyce:

Reflex Treatment of Transparent Materials

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Student se seznámí s možnostmi úprav povrchů transparentních materiálů za účelem snížení propustnosti UV a jiných typů záření

Cíle bakalářské práce:

Student se bude orientovat v možnostech úprav povrchů transparentních materiálů vedoucích ke snížení propustnosti různých typů záření.

Seznam odborné literatury:

1) Springer, S.: UV and Visible Light Filtering Window Films. WAAC Newsletter, Vol. 30, No.2, May 2008.

Dostupné na <http://Cool.conservation-us.org/waac/wn/wn30/wn30-2/wn30-204.pdf>

2) Abrisa Technologies Company: Coatings for Optics – High Performance Thin Film Optical Coatings, Technical Capabilities 01/13.

Dostupné na <http://abrisatechnologies.com/docs/Thin%20Film%20Coatings%20Technological%20Brochure.pdf>

3) Volume Precision Glass, Inc.: sekce Optical Glass Bk7.

Dostupné na http://www.vpglass.com/optical_glass/bk7_glass.html

4) LG MMA: Overview on PMMA.

Dostupné na http://www.lgmma.com/english/tech_info/pdf/LG%20PMMA_lecture_note.pdf

Vedoucí bakalářské práce: Ing. Eva Novotná, Ph.D., Paed IGIP

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2013/2014.

V Brně, dne 21.1.2014

L.S.

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.
Ředitel ústavu

prof. RNDr. Miroslav Doupovec, CSc., dr. h. c.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato práce se zabývá možnostmi a metodami nanášení povlaků na transparentní materiály za účelem zlepšení jejich opticko-reflexních vlastností. Popisuje jednotlivé metody, kterými je možné dnes povlaky nanášet v průmyslovém měřítku, při zachování konstantních tloušťek a vlastností v celém naneseném povlaku. Dále uvádí konkrétní příklady, jak se po nanesení různých optických povlaků zlepši požadované vlastnosti materiálů používaných pro technické aplikace.

Klíčová slova

povlak, antireflexní, reflexní, vrstva, nanočástice, fotovoltaický

ABSTRACT

This thesis deals with the possibilities and methods of coating of transparent materials in order to improve their optical-reflective properties. It describes various methods that nowadays coatings can be applied on an industrial scale, while maintaining a constant thickness and properties across the applied coating. Further provides specific examples of how the application of different optical coatings can improve the desired properties of materials used for technical applications.

Key words

coating, antireflective, reflective, layer, nanoparticle, photovoltaic

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

MELUZÍN, Ondřej. *Reflexní úpravy transparentních materiálů*. Brno 2014. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství. 49 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Eva Novotná, Ph.D., Paed IGIP.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma **Reflexní úpravy transparentních materiálů** vypracoval samostatně s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených v seznamu, který tvoří přílohu této práce.

Datum

Ondřej Meluzín

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji tímto Ing. Evě Novotné, Ph.D., Paed IGIP za cenné rady, připomínky a vedení při vypracování bakalářské práce. Dále Ing. Petru Dvořákovi za ochotu při konzultacích a poskytnutí tiskových materiálů v oblasti optických vlastností materiálů. A také své rodině a blízkým, kteří mi pomáhali a podporovali mě v průběhu celého studia.

OBSAH

ABSTRAKT	4
PROHLÁŠENÍ.....	5
PODĚKOVÁNÍ	6
OBSAH.....	7
ÚVOD.....	8
1 ÚVOD DO PROBLEMATIKY REFLEXNÍCH A ANTIREFLEXNÍCH POVLAKŮ [3,5,6].....	9
2 POVLAKY PRO FOTOVOLTAICKÉ PANELY	11
3 MONŽNOSTI NANÁŠENÍ POVLAKŮ	13
3.1 Metoda sol-gel	13
3.2 PVD metody	14
3.3 CVD metody	14
4 JEDNOVSTVÉ TiO ₂ POVLAKY [5]	16
4.1 Přírodní zdroje TiO ₂	16
4.2 Vliv množství TiO ₂ na reflexní vlastnosti.....	16
5 VÍCEVRSTVÉ POVLAKY TiO ₂ , SiO ₂ A JEJICH KOMBINACE [6].....	22
5.1 Princip funkce vícevrstevných povlaků.....	22
5.2 Příprava vzorků a činitele ovlivňující vlastnosti povlaků.....	22
5.3 Optické vlastnosti nanesených povlaků	26
5.4 Vliv nanesených povlaků na napěťové charakteristiky a účinnost solárních článků.....	29
6 VÍCEVRSTVÉ POVLAKY TiO ₂ , SiO ₂ SE SAMOČISTÍCÍMI VLASTNOSTMI [3,7] 31	
6.1 Opticko-reflexní vlastnosti jednovrstevných a dvouvrstevných SiO ₂ a TiO ₂ povlaků.....	31
6.2 Samočisticí vlastnosti povlaků.....	36
6.3 Vliv nanesení samočisticích povlaků na napěťové charakteristiky a účinnost.....	42
7 DISKUZE	44
7.1 Pravděpodobný budoucí vývoj	44
ZÁVĚR	45
SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	46
SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK.....	48
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ.....	48

ÚVOD

Téma reflexních úprav transparentních materiálů jsem si pro zpracování v závěrečné bakalářské práci vybral z toho důvodu, že jej považuji za poměrně rychle se vyvíjející a důležité odvětví, které v technické praxi stále více nabývá na důležitosti. Před několika lety nebyl vliv a možnosti povlakování za účelem zlepšení vlastností základních materiálů předmětem rozsáhlého výzkumu, a nebyla mu věnována velká pozornost. Toto se s nástupem moderní techniky výrazně změnilo. Pomohl k tomu nejen výrazný pokrok v elektrotechnice a komunikačních zařízeních, ale také velký pokrok ve vojenské technice a výrazný posun v oblasti automobilismu popř. stavebnictví. Nejen reflexní a antireflexní povlaky pro transparentní materiály, ale povlakování materiálů všeobecně, je dnes tedy velmi progresivní obor, který stojí za pozornost.

1 ÚVOD DO PROBLEMATIKY REFLEXNÍCH A ANTIREFLEXNÍCH POVLAKŮ [3,5,6]

Poprvé se technologie antireflexních povlaků pro skelné nebo transparentní základní materiály objevila počátkem 19. Století, kdy je zkoumal německý vědec zabývající se optikou J. v. Fraunhofer [1]. Později se interferencí na rozhraních dvou materiálů a indexy lomu zabýval J. W. Strutt, A. J. Fresnel a také S. D. Poisson [2]. Počátkem 20. století byla představena technologie, kterou bylo možné povlaky s antireflexními vlastnostmi úspěšně nanášet na materiály. Výzkumem a výrobou antireflexních povlaků pro technické aplikace a praktické využití se poté zabýval ukrajinský vědec O. Smakula, který během 2. světové války pracoval pro německou firmu Carl Zeiss. Zde vymyslel a patentoval antireflexní optické povlaky a metody, kterými se daly nanášet a využívat v širokém praktickém rozsahu [3,4].

Dnes mají reflexní a antireflexní povlaky velké možnosti použití a uplatnění v širokém spektru technických aplikací. Využívány jsou v automobilovém průmyslu, stavebním průmyslu, pro svítidla, brýlové čočky, displeje a zobrazovací zařízení, optické filtry a široké uplatnění nacházejí také například v energetice, kde se využívají jako ochrany a prostředky pro zlepšení účinnosti solárních panelů. Používají se jako ochrana základního materiálu před různými degradačními procesy, stejně tak je možné je použít pro zlepšení optických vlastností nebo jako filtry selektující dopadající optické záření a propouštějící jen některé jeho druhy, například pouze v úzkém rozsahu vlnových délek [3,5,6].

Reflexní povlaky se většinou skládají z několika komponent. Primární složkou je reflexní pigment, který dává reflexní vlastnosti, a také barvu různým povlakům a látkám, se kterými je smíchán. Mohou to být barvy, laky, organická rozpouštědla a další. Sekundární složkou je pojivo, které je přírodní či syntetické. Pojivo zajišťuje vazbu reflexního pigmentu s podkladem, a také zajišťuje trvanlivost a odolnost povlaku [5]. Terciální složkou mohou být různé přídavné látky, zlepšující mechanické vlastnosti, vzhledové vlastnosti či životnost povlaku. Tyto látky povlak může, nebo nemusí obsahovat.

Reflexní vlastnosti jednotlivých povlaků závisí na mnoha parametrech. Nejdůležitějším faktorem je index lomu daného reflexního pigmentu použitého v povlaku. Výsledný index lomu povlaku však závisí nejen na vlastnostech pigmentu, ale je superpozicí indexů lomů jednotlivých složek (pigmentu, pojiva a dalších přidaných látek), které povlak obsahuje. Záleží přitom na interferenci mezi vzduchem a horní vrstvou povlaku, mezi jednotlivými vrstvami povlaku, a mezi dolní vrstvou povlaku a základním povlakovaným materiálem. Důležitými faktory ovlivňujícími odrazivost jsou také tvar, velikost a povrchové vlastnosti částic povlaku, dále množství částic na jednotku plochy, koncentrace pojiva a v neposlední řadě také vlastnosti nebo druh dopadajícího záření [3,5,6].

Základní dělení povlaků je podle počtu vrstev, nanesených na základní materiál. Z tohoto hlediska je můžeme rozdělit na povlaky jednovrstvé a vícevrstvé. Další dělení je možné také např. podle povahy nebo charakteru látek, ze kterých je povlak vyroben, na organické, anorganické atd.

Jednovrstvé optické povlaky mohou odrážet pouze záření o jedné vlnové délce, respektive ve velmi úzkém rozsahu vlnových délek. Toto je způsobeno tím, že povlak nemá vždy úplně stejnou tloušťku, ale tloušťka osciluje v malém rozsahu okolo průměrné hodnoty, která je uváděna jako tloušťka povlaku. Nevýhodou jednovrstvých povlaků také je, že si své reflexní

vlastnosti nemusí udržet po delší dobu, zejména jsou-li vystaveny extrémnějším podmínkám, například je-li součást s povlakem v místech s vysokou mírou znečištění pracovního prostředí. Problémem může být také kondenzace vody a vodní páry nebo zamrzání vody a tvoření ledu na povrchu povlakovaných součástí v klimaticky chladnějších oblastech. Všechny tyto okolnosti mají výrazný vliv na odrazivost nebo propustnost vrstvy vůči záření dopadajícímu na součásti s povlakem, a také na životnost povlakových vrstev [3,5,6,7].

Vyšší účinnost vykazují vícevrstvé optické povlaky, u kterých je možné charakteristiky odrazivosti korigovat nejen množstvím vrstev, kdy každá vrstva může odrážet jeden druh vlnové délky, ale také tloušťkou jednotlivých vrstev. Zde platí pravidlo, že čím silnější je vrstva, tím vyšší míru odrazivosti vykazuje. Také životnost je u vícevrstevných povlaků výrazně vyšší, protože jako svrchní vrstva se nanáší vrstva ochranná. Primárním úkolem této vrstvy je chránit povlak před poškozením zejména mechanickým či způsobeným vlivem prostředí, ve kterém se povlakovaná součást nachází [6,7], přičemž může i nemusí ovlivňovat reflexní vlastnosti daného povlaku.

Povlakový materiál obsahující reflexní pigment vyrobený z nanočástic výrazně ovlivňuje vlastnosti celého povlaku, například zvyšuje odolnost vůči poškrábání či UV a také antibakteriální ochranu [5]. Vzhledem k těmto pozitivním vlastnostem se dnes povlaky obsahující nanočástice ve velké míře využívají v různých odvětvích průmyslu. Následující text se zabývá vlastnostmi, faktory ovlivňujícími tyto vlastnosti a možnostmi využití různých povlaků, které je možné nanášet na nejpoužívanější typy transparentních materiálů.

Optické povlaky jsou dnes vyráběny a nanášeny převážně vakuovými procesy jako je [6]:

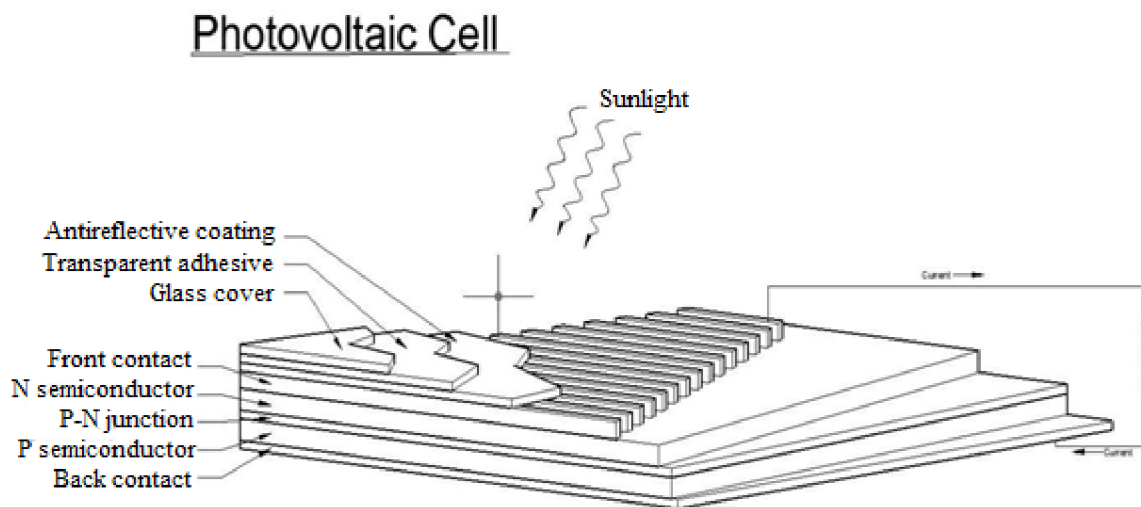
- tepelné vypařování,
- reaktivní naprašování nebo rozprašování,
- vakuová depozice tenkých vrstev (PVD – Physical vapour deposition),
- metoda chemického nanášení (CVD – Chemical vapour deposition),
- CVD metoda s podporou plazmového plynu (PECVD – Plasma-enhanced chemical vapour deposition).

Všechny tyto metody umožňují nanášení povlakových filmů tenkých, avšak velmi konzistentních tloušťek s velmi dobrými opticko-reflexními vlastnostmi [6].

2 POVLAKY PRO FOTOVOLTAICKÉ PANELE

Fotovoltaické elektrárny a celkově fotovoltaické procesy výroby energie dnes zažívají velký boom. Využitím fotoelektrického jevu zde dochází k přímé přeměně slunečního záření na elektrický proud. Výhodou je, že při samotné výrobě elektrické energie nevznikají žádné emisní plyny a nedochází tak ke znečišťování přírodního prostředí. Zároveň se jedná o obnovitelný zdroj energie. Na druhou stranu výroba solárních panelů a jejich součástí je energeticky velmi náročná a dopady na životní prostředí jsou velmi výrazné. Další nevýhodou je nutný vysoký podíl kovů vzácných zemin v komponentách fotočlánků [7,8].

Fotovoltaický článek funguje na principu polovodičové diody. Deska typu P se dnes vyrábí nejčastěji z křemíku. Na tuto desku se poté nanese vrstva, která tvoří část typu N, dnes se nejčastěji používá fosfor. Mezi těmito dvěma deskami vznikne P-N přechod, který zabráňuje přechodu volných elektronů z desky N do desky P a zároveň se na něm vytvoří elektrické napětí. Připojením spotřebiče mezi horní a dolní desku umožníme přechod elektronů a obvodem začne procházet elektrický proud. K uvolňování elektronů dochází právě díky fotoelektrickému jevu, kdy na článek dopadá optické záření [8]. Schéma fotovoltaického článku je zobrazeno na obrázku 2.1 [9]. Jednotlivé fotodiody-fotovoltaické články jsou v praxi spojovány do panelů a panely jsou poté montovány v solárních elektrárnách.



Obr. 2.1 Složení fotovoltaického článku [9].

Právě panely, přesněji krycí skla panelů se opatřují povlaky, které primárně zajišťují vysokou transmitanci dopadajícího optického záření, aby se ho co největší část dostala až k fotodiodám, kde je přeměňováno na elektrickou energii. Sekundární, avšak neméně důležitou funkcí povlaků je také ochrana před mechanickým poškozením (například poškrábáním), nebo samočistící schopnost zabráňující kondenzaci vodních par, usazování vody nebo její namrzání na panelech, což by mělo za následek snížení účinnosti panelů [3,7].

Zvýšení účinnosti solárních článků však nezávisí pouze na transmitanci povlaku; Neplatí tedy přímá úměra, že čím vyšší bude transmitance povlaku, tím bude vyšší i účinnost článku. Závisí také na tom, kterou část spektra (jaký rozsah vlnových délek), povlak k fotodiodě propustí a také na spektrálních charakteristikách dané fotodiody, tedy v kterém rozsahu

vlnových délek je fotodioda neúčinnější. Při výrobě fotovoltaických panelů se snažíme co nejvíce sjednotit hodnoty vlnových délek pracovní oblasti fotodiod a oblast nejvyšší propustnosti povlaku. Pro většinu fotodiod platí, že jejich pracovní oblast je v rozsahu vlnových délek 400-1100 nm s nejvyšší hodnotou účinnosti okolo 825 nm [3].

3 MONŽNOSTI NANÁŠENÍ POVLAKŮ

3.1 Metoda sol-gel

Jedná se o moderní metodu výroby skelných, skelně krystalických a krystalických materiálů nebo také povlaků. Hlavním znakem této metody je, že jednotlivé složky jsou na začátku výroby ve formě roztoku. Při přípravě roztoku se komponenty homogenizují a poté převádí na solovou složku. Sol je poté převeden na gel a následně na konečný produkt. Oproti klasické metodě výroby zde není fáze tavení a konečné tepelné zpracování také probíhá při nižších teplotách než je teplota tavení, většinou výrazně pod 1000 °C [10].

Výchozími surovinami jsou hlavně organické sloučeniny prvků, v některých případech doplněné o dusičnany nebo octany kovů. Jako zdroj oxidu křemičitého, který je ve velké míře využíván právě na povlaky, se používá například tetraethoxid křemičitý. Další významný prvek používaný pro povlaky je titan, respektive oxid titaničitý, jehož zdrojem je hlavně minerál rutil [10].

Tyto suroviny se nejprve rozpustí v bezvodných organických rozpouštědlech; jako rozpouštědla se používají nejvíce alkoholy. Poté je do této směsi řízeně přidávána voda a tímto je směs převedena na polymerní koloidní roztok – sol. V takto připraveném solu je zaručena vysoká homogenita na úrovni atomů, která by tavením byla buď velmi těžce připravitelná, nebo by připravit nešla vůbec. Při vhodném postupu výroby je možné vyrobit sol s velmi vysokou viskozitou, která poté umožňuje nanášení velmi tenkých povlakových vrstev na základní materiál či dokonce přímé tažení vláken, pokud ze solu chceme vyrábět ne povlak, ale materiál [6,10].

Povlaky je možné nanášet několika způsoby [10,11,12]:

- dip coating je nejjednodušší metoda, kdy je povlakovaný materiál namáčen předem definovanou rychlostí do solového polotovaru [10,11,12],
- spray coating je metoda, kdy je sol na povlakovaný materiál nastříkán. Spray coating může být proveden studeným nástřikem, kdy je přenosovým médiem vzduch a nástřik probíhá za pokojových teplot. Pro nanášení povlaku je nutné, aby částice dosáhly vysoké rychlosti a při dopadu na povlakovaný materiál došlo k jejich plastické deformaci a tímto k jejich mechanickému ukotvení na povrchu materiálu. Opakem je termický nástřik, kdy je povlakový materiál nanášen v ohřátém nebo roztaveném stavu. Dalšími možnostmi je kombinace s plazmovými metodami či speciální metody vysokorychlostního sprejování [10,11,12],
- spin coating znamená nanášení solu za rotace povlakovaného materiálu. Při této metodě je velkou výhodou, že tloušťku povlaku lze velmi jednoduše regulovat frekvencí otáčení při nanášení povlaku [10,11,12].

Všemi těmito metodami vznikají povlaky velmi konzistentních tlouštěk a s homogenními vlastnostmi v celé nanesené vrstvě.

Po nanášení vrstvy se ze solu začíná postupně vypařovat rozpouštědlo a sol přechází na tuhý gel. Tento proces může probíhat za podpory vlhkosti z okolního prostředí, nebo pokud chceme tomuto zamezit, může děj probíhat například v ochranné atmosféře. Takto vzniklý gel obsahuje velké množství organických složek a hydroxilových skupin, které se do směsi dostaly z rozpouštědel. Gel je také vysoce porézní. Následnou dokončující operací je žihání, kterým se dosáhne homogenního složení povlaku nebo materiálu. Žihání probíhá za teplot

výrazně nižších než je teplota tavení těchto materiálů. Velkou výhodou výroby materiálů nebo povlaků metodou sol-gel je právě to, že není nutné při výrobě dosahovat vysokých teplot tavení, ale jsou dostačující teploty řádově třetinové [10].

3.2 PVD metody

Physical vapour deposition neboli fyzikální depozice tenkých vrstev je metoda, kdy je povlakový materiál vypařován a usměrněným obloukem nanášen na materiál povlakovaný. Nanášený materiál se zahřeje na velmi vysokou teplotu tak, že dojde k jeho vypaření nebo velmi rychlé sublimaci. Vše se děje za velmi nízkého tlaku řádově kolem hodnot 10^{-4} až 10^{-5} Pa. Vzniklé páry se poté usměrněně šíří prostorem povlakovacího zařízení a usazují se na površích s nižší teplotou, což jsou právě materiály, na které jsou povlaky nanášeny. Celý tento princip neprovází žádná chemická reakce, jedná se pouze o fyzikální proces nanášení povlaků [12,13,14].

PVD metod je několik druhů a dělí se většinou podle toho, jak je nanášený materiál převeden z pevné fáze do fáze plynné [12,13,14]:

- Při PVD napařování dochází k odpaření základního materiálu ve vakuu při použití odporového ohřevu, pomocí laseru nebo elektronovým svazkem a následnou kondenzací vytvořených par na povlakovaném materiálu. Struktura povlaku je závislá na podmínkách procesu, teplotě povlakovaného materiálu a úhlu dopadu částic nanášeného materiálu. Touto metodou se dají vytvářet povlaky ze stejného materiálu jako je základní-deponovaný materiál, ale je velmi obtížné vyrobit povlak ze slitin nebo více materiálů. Problémy jsou způsobeny zejména různými teplotami vypařování základních materiálů, což způsobí vznik vrstev nehomogenního složení i tloušťek [12,13,14],
- PVD napařování je metoda, kdy je základní materiál zapojen jako katoda a jeho povrch je ostřelován ionty pracovního plynu urychlovanými elektrickým polem tak, aby měly dostatečnou energii. Deponovaný materiál se nazývá terč. Atomy deponovaného materiálu jsou tímto odprašovány a poté jsou nanášeny na povlakovaný materiál, kde kondenzují. Rozprašování probíhá za přítomnosti buď plazmatického inertního plynu (většinou se používá argon), nebo plazmatické směsi inertního a aktivního plynu. Inertní plyn je používán pro nanášení vrstev stejných jako je deponovaný materiál a směs plynů se používá pro depozice různých chemických sloučenin [12,13,14],
- Metoda PVD-magnetronového napařování je obdobná jako základní metoda napařování, zde je však plazma lokalizována v blízkosti katody pomocí magnetického pole. Elektrony procházející magnetickým polem jsou usměřňovány pomocí siločar, čímž dochází k prodloužení délky jejich letu v plazmatu a ke zvýšení počtu ionizujících srážek elektronů s částicemi pracovního plynu. Tímto se vyváří velmi hustá plazma a zvyšuje se počet inotů, které dopadají na deponovaný materiál a poté na materiál povlakovaný [12,13,14].

3.3 CVD metody

Chemical vapour deposition je způsob nanášení povlaků chemickou cestou. Pro depozici se využívá směs chemicky reaktivních plynů, např. methan CH_4 , acetylén C_2H_2 apod. Směs se zahřeje na vysokou teplotu cca. $900\text{--}1100^\circ\text{C}$. Reakční složky jsou přiváděny v plynné fázi a chemickou reakcí vzniká na povrchu substrátu povlak. Vedlejší produkty jsou odsávány vakuem nebo vyfukovány proudem plynu. Základní rozdíl oproti PVD metodě je v tom, že

deponovaný materiál, z kterého se získávají částice budoucího povlaku, je v plynné formě namísto formy pevné. Teplota, při které je povlak nanášen je oproti PVD metodě řádově dvojnásobná. Naopak není nutný tak vysoký podtlak jako u PVD metody. CVD metoda může probíhat v prostředí vakua cca. 10^{-6} Pa až po atmosférický tlak. Vrstva povlaku se na povlakovaném materiálu vytváří díky procesu chemických reakcí probíhajících mezi plazmatem a povrchem povlakovaného materiálu. Výhodou této metody je vysoká odolnost nanesených povlaků proti poškrábání nebo jinému mechanickému poškození. Nevýhodou je naopak právě vysoká teplota, která je nutná při depozici. Pvlakované materiály musí mít teplotu tavení vyšší než je teplota depozice, protože jinak by došlo k jejich roztavení [11,12,13].

Plasma enhanced chemical vapour deposition neboli PECVD je CVD metoda aktivovaná plazmatem. Energie plynné atmosféry je pomocí plazmatického výboje zvýšena její ionizací a aktivací. Takto aktivované plasma má dostatečnou energii, aby došlo k depozici základního materiálu při výrazném snížení pracovní teploty nutné pro tuto depozici. Pvlaky mohou být díky této technologii nanášeny i na materiály, které nemají vysokou teplotu tavení a nebylo by tedy možné na ně povlaky nanášet standardní CVD metodou. Pro srovnání: pro depozici SiO₂ standardní CVD metodou je nutná teplota 800°C, při použití PECVD metody stačí teplota pouze okolo 250°C [12,13].

4 JEDNOVSTVÉ TiO₂ POVLAKY [5]

4.1 Přírodní zdroje TiO₂

V přírodě se za normálních atmosférických podmínek oxidy titanu vyskytují ve třech formách minerálů: anatas, brookite a rutil. Všechny tyto minerály mají chemicky stejné složení - jedná se o oxid titaničitý (TiO₂) s obsahem cca. 59% titanu, 40% kyslíku a 1% příměsí, většinou železa a cínu. Rozdíl v těchto minerálech je v tom, jak je titan a kyslík uspořádán v krystalové mřížce [5,15].

- Anatas má tetragonální mřížku a pro své dobré fotoreaktivní vlastnosti se využívá při fotokatalýzách a dalších fotoprocesech [15],
- rutil má mřížku také tetragonální. Je termodynamicky nejstabilnější, má ze všech tří minerálů nejvyšší hustotu a také velmi kompaktní atomovou strukturu. TiO₂ získaný z rutilové minerální fáze je díky svým výborným odrazivým vlastnostem nejčastěji používán pro výrobu reflexních pigmentových částic, které se dále používají do reflexních povlaků. Povlaky obsahující i jen malé množství TiO₂ z rutilové fáze odrážejí téměř celé spektrum viditelného optického záření [5,16],
- brookite má mřížku romboedrickou a v průmyslu se téměř nepoužívá, protože je velmi těžké z něj TiO₂ získat [15,16].

V dnešních konvenčně vyráběných reflexních povlacích se jako reflexní pigment používají částice TiO₂ o velikosti cca. 0,1 μm. Při jejich výrobě je nejdříve minerál získaný z rudy rozdrcen a dále namlet do malých granulí. Tímto postupem vznikají částice různých velikostí s velmi nepravidelným tvarem povrchu a s různým chemickým složením, protože základní ruda obsahuje i množství vměstků a nečistot. Výsledkem je, že materiál pohlcuje určitou část, respektive určitý rozsah vlnových délek spektra optického záření a reflexní vlastnosti jsou tímto výrazně zhoršeny. Takto vyrobené částice se tedy musí dále upravit a chemicky vyčistit a poté je možné použít jako základní složku pro reflexní povlaky [5].

4.2 Vliv množství TiO₂ na reflexní vlastnosti

Jednovrstvími povlaky se ve svém výzkumu zabývá Sanjeev [5]. Při jeho experimentu byly povlaky připraveny disperzí nanočástic TiO₂ v deionizované vodě s organickým pojivem. Každá směs obsahovala různý hmotnostní podíl nanočástic TiO₂ vůči pojivové složce, viz tab. 4.1 [5].

Tab. 4.1 Hmotnostní podíl TiO₂ vůči pojivové složce [5].

Druh povlaku	Hmotnostní podíl pigmentové složky a pojiva (%)	Hmotnostní podíl pigmentu a rozpouštědla
TiO ₂ : X	8,3:1 (12%)	1:2
TiO ₂ : X	7,1:1 (14%)	1:2
TiO ₂ : X	6,1:1 (16%)	1:2

Velikost a morfologie částic TiO_2 v povlaku je závislá na teplotě kalcinace při výrobě povlaku a je důležitý také poměr rozpouštědel a vody při přípravě disperzí roztoků, z nichž se poté povlak připravuje. Při svém experimentu Sanjeev poměr molárních koncentrací vody a alkoxydů nazývá jako L hodnotu/poměr. Tato hodnota je pro velikost částic a tedy i výsledné reflexní vlastnosti povlaku velmi důležitá. Velikost krystalické fáze v závislosti na kalcinační teplotě je uvedena v tabulce 4.2 [5]. Sanjeev při provedení svého experimentu uvádí vliv molárních koncentrací vody a alkoxydů na velikost částic pro kalcinační teplotu 900°C . Vliv této hodnoty je zobrazen v tabulce 4.3 [5]. Při vzniku povlaku na sebe zárodky nanočástic působí kohezními silami + vlivem těchto sil se částice mohou hromadit a splývat a vytvářet tak nestejně velké shluky. V tabulce 4.4 jsou poté uvedeny výsledné velikosti nanočástic po vyrobení a nanesení povlaků. Na obrázku 4.1 [5] jsou zobrazeny velikosti nanočástic TiO_2 , které popisuje tabulka 4.4 [5]. Je vidět, že částice jsou poměrně pravidelně rozmístěny a mají kulový tvar, což může být způsobeno poklesem velikosti kohezních sil se zvětšujícím se rozměrem částic TiO_2 . Rozměry částic se postupně zvětšují s rostoucí teplotou [5].

Tab. 4.2 Velikost krystalické fáze nanočástic v závislosti na kalcinační teplotě [5].

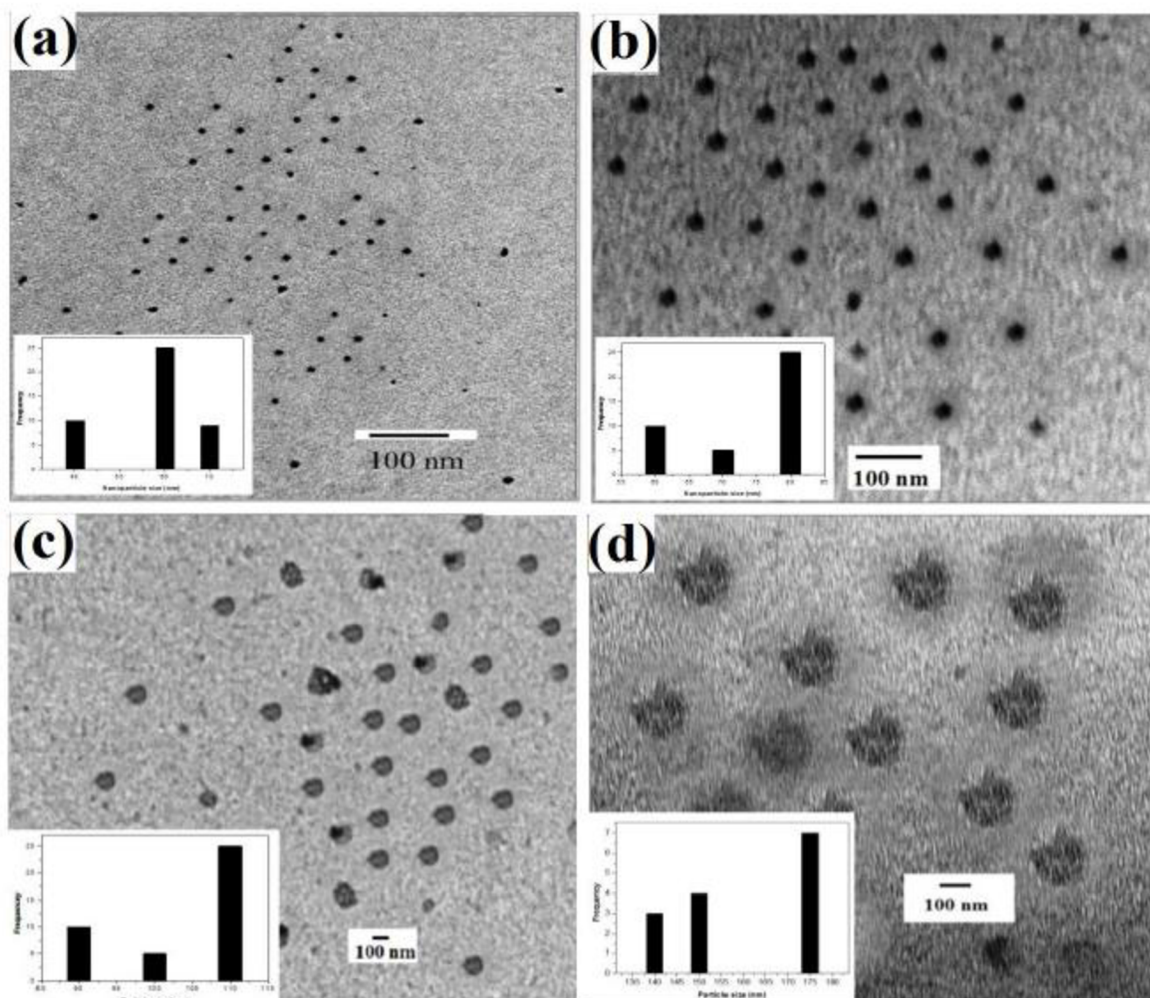
Vzorek	Povlak a kalcinační teplota [$^\circ\text{C}$]	Velikost krystalické fáze [nm]
(a)	TiO_2 : 350	29,31
(b)	TiO_2 : 550	49,16
(c)	TiO_2 : 750	73,25
(d)	TiO_2 : 900	77,5

Tab. 4.3 Velikost krystalické fáze v závislosti na L hodnotě pro teplotu 900°C [5].

Vzorek	L hodnota	Velikost krystalické fáze [nm]
(a)	20	77,50
(b)	30	74,20
(c)	40	70,34
(d)	50	78,31

Tab 4.4 Velikosti nanočástic v závislosti na teplotě [5].

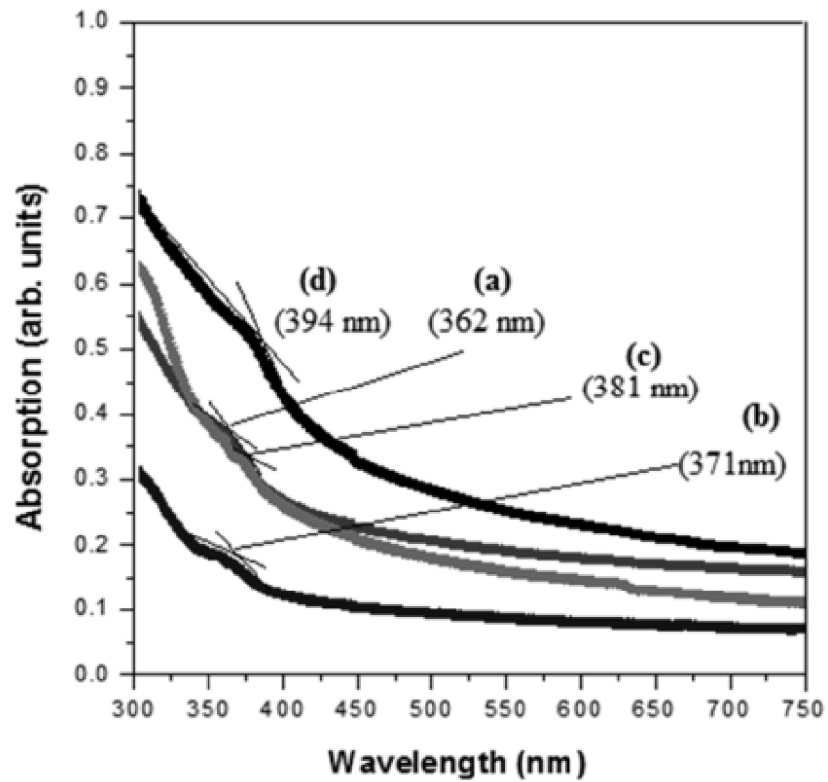
Vzorek	Povlak a kalcinační teplota [$^\circ\text{C}$]	Velikost částic [nm]
(a)	TiO_2 : 350	60
(b)	TiO_2 : 550	80
(c)	TiO_2 : 750	110
(d)	TiO_2 : 900	175



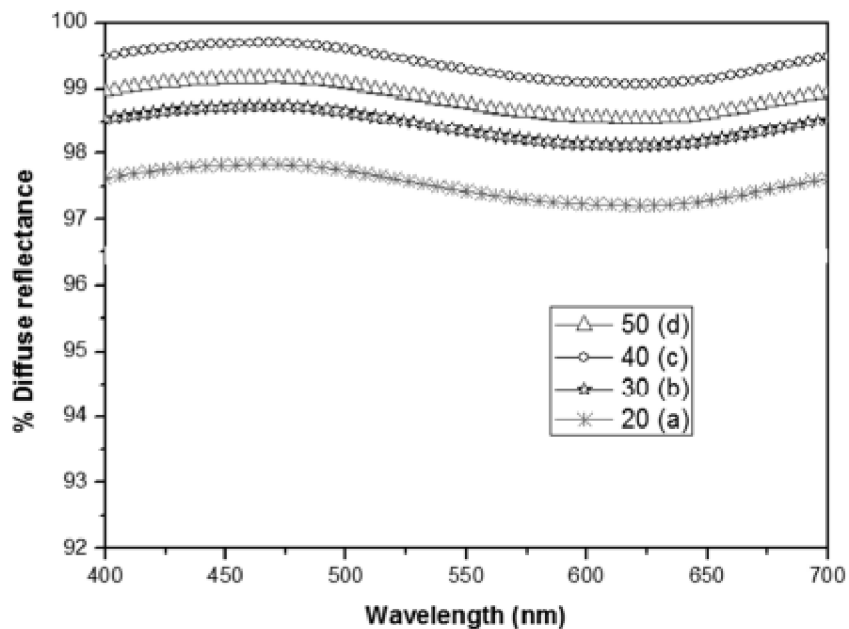
Obr. 4.1 Velikost nanočástic TiO₂ při teplotě (a) 350°C, (b) 550°C, (c) 750°C a (d) 900°C [5].

Teplota a molární koncentrace rozpouštědel, vody a alkokidů má vliv na velikost částic i na jejich reflexní vlastnosti. Obrázek 4.2 [5] zobrazuje absorpci dopadajícího optického záření nanočásticemi, které byly vyrobeny při různých teplotách [5].

Rozdíly v odrazivosti nanočástic TiO₂ kalcinovaného při 900°C, kde velikost jednotlivých částic ukazuje tab. 4.3, je zobrazena na obrázku 4.3 [5]. Je vidět, že při zvyšujícím se podílu molárních koncentrací vody a alkokidů od hodnoty 20 do 40 se odrazivost zvyšuje, při zvýšení poměru na 50 poté dojde k poklesu. Toto ukazuje dosažení maximální odrazivosti, které jsou nanočástice TiO₂ schopné dosáhnout. Podle Sanjeeva se tato hodnota pohybuje v rozmezí 99,5-99,6% [5]. Z tabulky 4.3 [5] je také vidět, že při zvyšování poměru z 20 na 40 se velikost částic TiO₂ v povlaku snižuje. Z toho je možné vyvodit závěr, že částice s menší velikostí vykazují vyšší odrazivost, a je vhodné je proto využívat v povlácích, od nichž vyžadujeme reflexní vlastnosti [5].



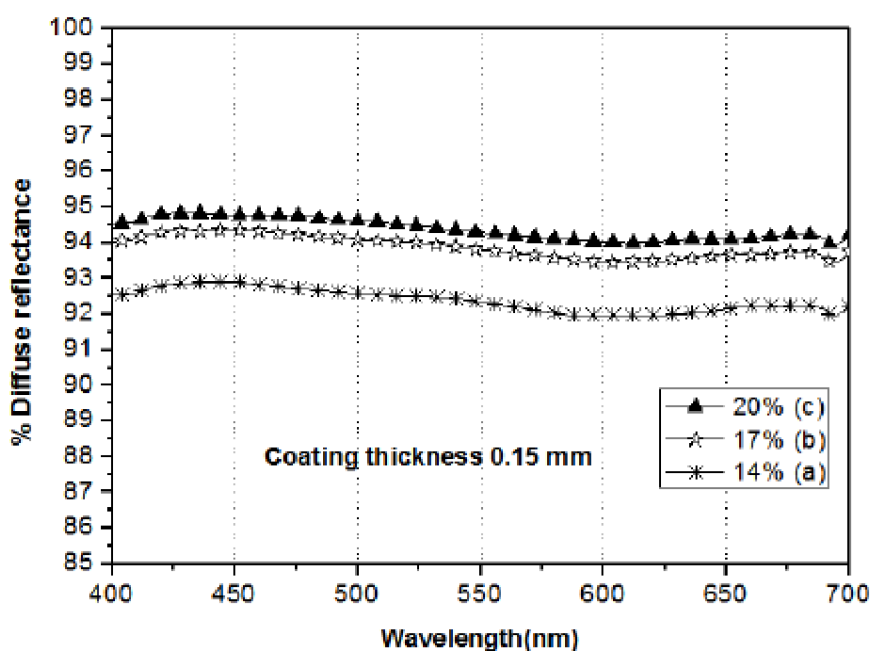
Obr. 4.2 Absorbce dopadajícího optického záření nanočásticemi vyrobenými při (a) 350°C, (b) 550°C, (c) 750°C a (d) 900°C [5].



Obr. 4.3 Reflexní vlastnosti TiO₂ povlaku kalcinovaného při 900°C s různými poměry rozpouštědel (a) 20, (b) 30, (c) 40, (d) 50 [5].

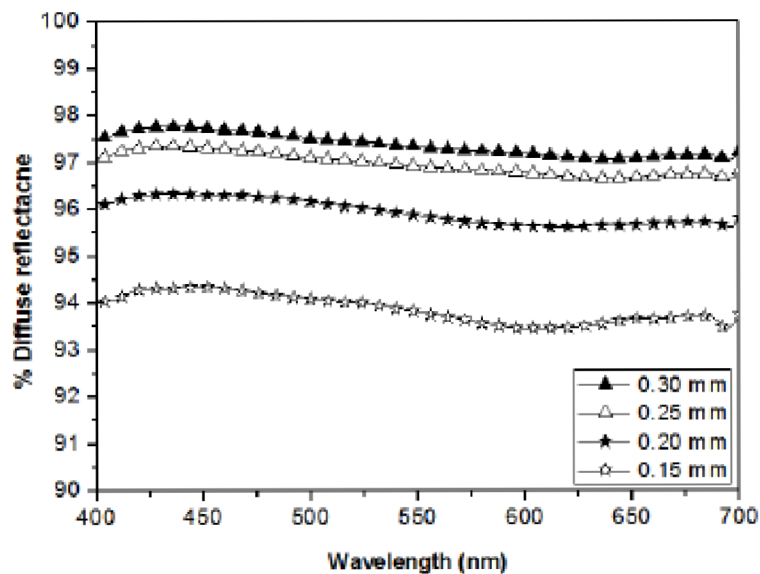
Vliv hmotnostního podílu pigmentové složky a pojiva na reflexní vlastnosti je zobrazen na obrázku 4.4 [5]. Z obrázku je patrné, že při zvýšení hmotnostního podílu pojiva se zvýší odrazivost povlaku. Pro hmotnostní podíl 14 až 17% se odrazivost podle Sanjeeva zvýší z 92,56-92,40% na 94,05-93,88%. S dalším zvyšováním hmotnostního podílu ze 17 na 20% se reflexní vlastnosti nezvyšují již tak výrazně; Nárůst je poměrně malý. To je způsobeno tím, že při vyšších obsazích pojiva vzniká kapilarita mezi pojivovými částicemi, což způsobuje jejich spojování a částice TiO_2 se také spojují do uniformního filmu. Tloušťka povlaku, na které tyto vlastnosti Sanjeev zkoumal, je 0,15 mm [5].

Sanjeev uvádí, že povlakový materiál s podílem pojivové složky nižší než 14% nevytvoří stabilní povlak a lze ho jednoduše sloupnout od základního materiálu či porušit. Naopak obsah pojiva vyšší než 20% způsobuje praskání a porušování povlaku, což může být způsobeno vysokým povrchovým napětím takto vyrobeného a naneseného povlaku [5].



Obr. 4.4 Reflexní vlastnosti povlaků s různými hmotnostními podíly reflexního pigmentu a pojiva [5].

Vliv tloušťky povlaku na reflexní vlastnosti je zobrazen na obrázku 4.5 [5]. Sanjeev uvádí, že míra odrazivosti pro jednotlivé tloušťky se pohybují v rozmezí 94,01-93,66%, 96,10-95,88% a 97,12-96,91% pro tloušťky povlaků 0,15, 0,20 a 0,25 mm. Z těchto hodnot je patrné, že se zvyšující se tloušťkou dochází k nárůstu odrazivosti. Toto můžeme jednoduše vysvětlit tím, že čím je vyšší tloušťka povlaku, tím více částic povlak obsahuje a zvyšuje se tedy jeho reflexní schopnost. Nicméně s dalším zvyšováním tloušťky na 0,30 mm, Sanjeev zjistil, že k nárůstu odrazivosti dojde, ale není již tak výrazný. Existuje zde tedy hranice tzv. kritické koncentrace pigmentu; Pokud je tato hranice překročena nedochází již ke zlepšení reflexních vlastností, anebo je zlepšení velmi malé a zanedbatelné. Sanjeev tedy zjistil, že ideální tloušťka jednovrstvého TiO_2 povlaku je 0,25 mm [5].



Obr. 4.5 Reflexní vlastnosti povlaků v závislosti na tloušťce naneseného povlaku [5].

Z výše uvedených grafů můžeme tedy vyvodit závěr, že jednovrstvý TiO_2 povlak má ideální reflexní vlastnosti, pokud má následující charakteristiky. Kalcinační teplota při výrobě nanočástic 900°C , kdy je možné dosáhnout rozměrů krystalické fáze $70,34\text{ nm}$ a velikosti částic 170 nm . Tyto částice vykazují maximální odrazivost $99,50\text{-}99,60\%$. Pokud tyto částice použijeme jako reflexní pigment, hmotnostní podíl rozpouštědla bude 17% a tloušťka naneseného povlaku bude $0,25\text{ mm}$, jsme schopni vytvořit povlak, který bude vykazovat odrazivost v rozmezí $96,91\text{-}97,12\%$. Tyto povlaky mohou být použity a naleznou velké uplatnění tam, kde je potřeba vysoké osvětlení a průchod dopadajícího optického záření materiálem, například u reflektorů, světlometů a dalších přístrojů pro osvětlování [5].

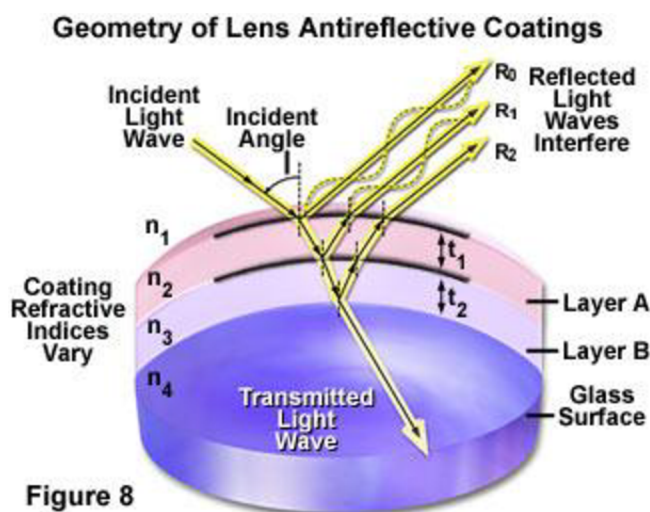
5 VÍCEVRSTVÉ POVLAKY TiO_2 , SiO_2 A JEJICH KOMBINACE [6]

Jak již bylo řečeno dříve, vícevrstvé povlaky mají proti jednovrstvým výrazné výhody. Jejich použití v praxi je také větší. Chceme-li dosáhnout vysokých reflexních vlastností, dá se vhodným nanesením a seřazením jednotlivých povlakových vrstev dosáhnout toho, že dopadající záření bude jednotlivými vrstvami postupně odkláněno a na základní materiál vůbec nedopadne. Tím je základní materiál chráněn a je tak možné výrazně prodloužit jeho životnost. Takto fungující povlaky se používají typicky v aplikacích, kde chceme základní materiál ochránit před účinky UV záření.

Jsou ale technické případy, kdy je naopak potřeba, aby co nejvíce dopadajícího záření povlakovými vrstvami prošlo až k základnímu materiálu – např. fotovoltaické články. I zde je možno vhodnou kombinací materiálu a tloušťky vrstev dosáhnout požadované propustnosti.

5.1 Princip funkce vícevrstevných povlaků

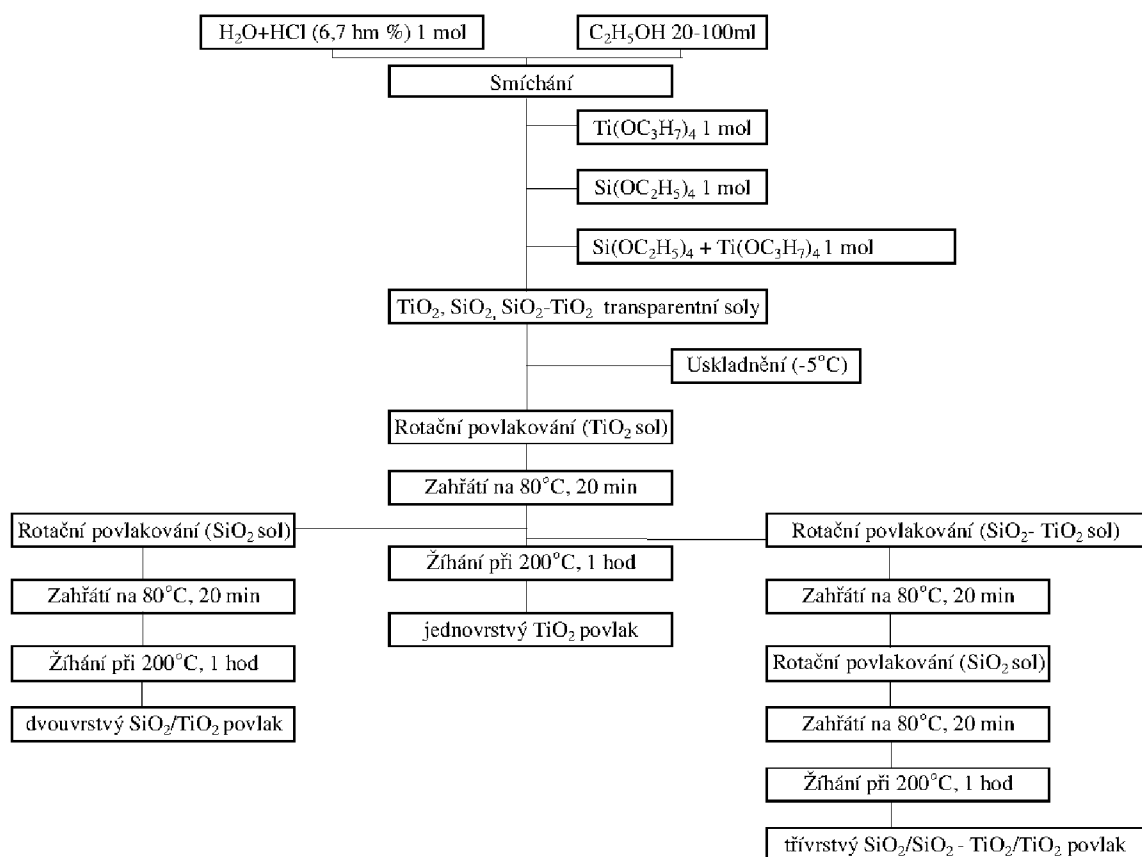
I zde platí, že každá vrstva povlaku může odrážet jen malé rozmezí vlnové délky dopadajícího záření. Teoreticky tuto teorii můžeme zjednodušit tak, že budeme uvažovat, že každá vrstva propustí pouze jednu vlnovou délku záření. Vhodným poskládáním jednotlivých vrstev tak dosáhneme toho, že dopadající záření je filtrováno a odráženo. Na základní povlakovaný materiál tak dopadne jen úzké spektrum záření, které může být dále využíváno, princip je zobrazen na obrázku 5.1 [17]. Vlastnosti kombinací TiO_2 a SiO_2 povlaků zkoumal Lien, který se zabýval vlivem množství nanesených vrstev a jejich tlouštěk na výsledné optické vlastnosti povlaku a také na zvýšení účinnosti fotovoltaických panelů po nanesení povlaků [6].



Obr. 5.1 Princip odrazu záření u vícevrstevných povlaků [17].

5.2 Příprava vzorků a činitelé ovlivňující vlastnosti povlaků

Povlaky při Lienově experimentu byly nanášeny metodou sol-gel v kombinaci se spin-coatingem na leštěný křemíkový podklad tak, aby vzorky odpovídaly složení a reálné aplikaci vrstev na fotovoltaických článcích. Postup přípravy ukazuje vývojový diagram na obr. 5.2 [6]. Byly vytvořeny 3 povlaky: jednovrstvý TiO_2 , dvouvrstvý $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ a třívrstvý $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2/\text{TiO}_2$. V tabulce 5.1 [6] jsou uvedeny molové poměry jednotlivých složek, tloušťka a indexy lomů jednotlivých povlaků. A na obrázku 5.3 [6] jsou poté uvedeny schematické nákresy jednotlivých povlaků a uvedeny všechny jejich charakteristické hodnoty [6].

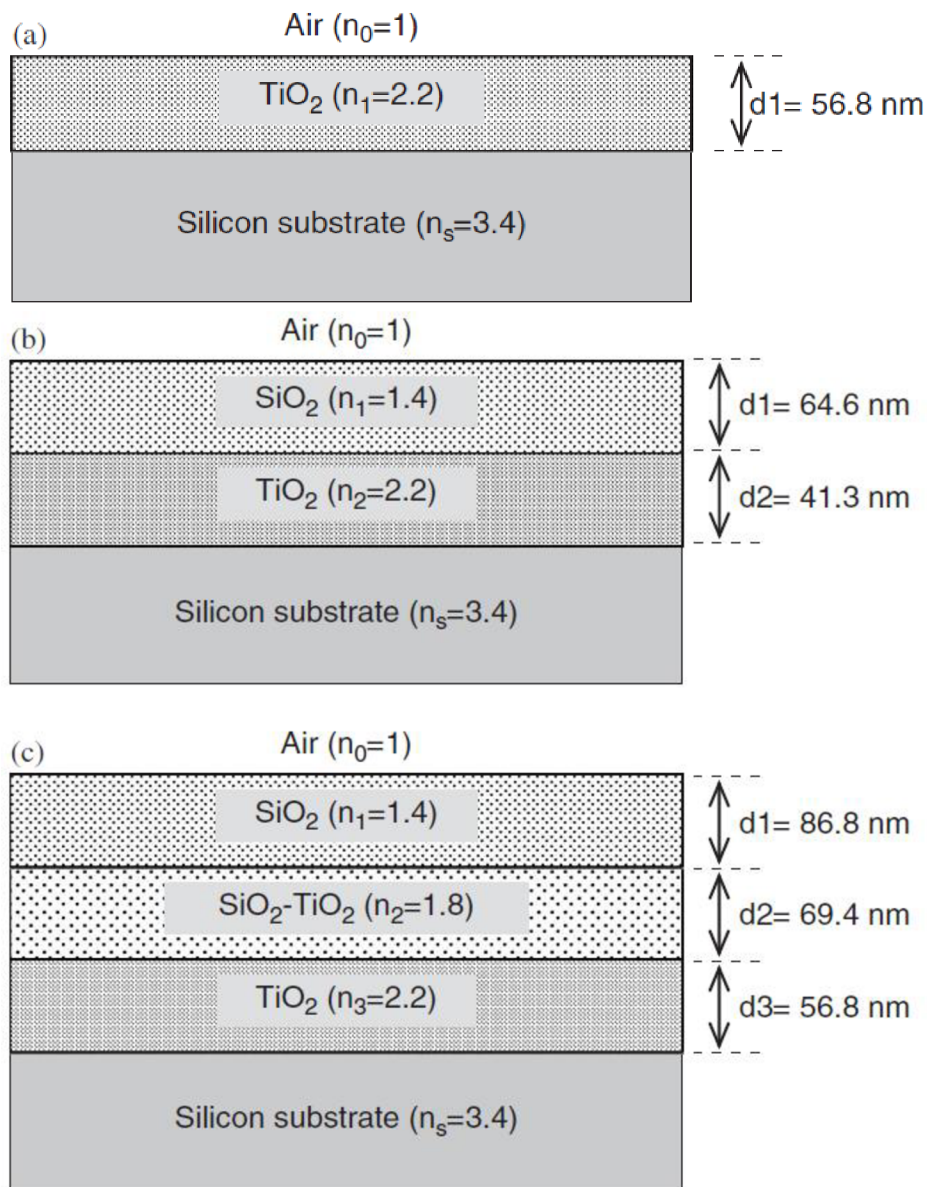


Obr. 5.2 Vývojový diagram přípravy jednotlivých povlaků [6].

Tab. 5.1 Parametry nanesených povlaků [6].

	Ti(OC ₃ H ₉) ₄ :Si(OC ₂ H ₅) ₄ :C ₂ H ₅ OH (mol)	Rozsah otáček [min ⁻¹]	Tloušťka [nm]	Index lomu (λ=500nm)
TiO ₂	1:0:60	2000-6000	64-33	2,26
SiO ₂	0:1:80		93-54	1,45
SiO ₂ – TiO ₂	1:1:80		76-42	1,78

V některých aplikacích je naopak vhodné nebo i nutné, aby povlaky vykazovaly nulovou odrazivost, a tedy co nejvyšší, ne-li 100% transmitanci dopadajícího záření. Toto je nutné právě například u fotovoltaických článků. Schéma jednovrstvého povlaku viz obr. 5.3 (a) [6].



Obr. 5.3 Schematické nákresy povlaků (a) jednovrstvý TiO₂, (b) dvouvrstvý SiO₂/TiO₂ a (c) třívrstvý SiO₂/SiO₂-TiO₂/TiO₂ [6].

Optimální tloušťka povlaku a index lomu s minimem odrazivosti pro jednovrstvý povlak je vyjádřena rovnicí 5.1 [6].

$$\lambda_0 = 4n_1 \times d_1 \quad (5.1)$$

kde: λ_0 [nm] - střední hodnota vlnové délky světla, lambda nula = 550 nm,
 n_1 [-] - index lomu povlaku,
 d_1 [nm] - tloušťka povlaku.

Tloušťka vrstvy by měla ideálně odpovídat $\frac{1}{4}$ vlnové délky, kterou má tato vrstva odrážet nebo propouštět. Teoretická tloušťka vrstvy povlaku tak může být vypočítána dle rovnice 5.2 [6] Toto platí i pro vícevrstvé povlaky [6,7].

$$d = \frac{\lambda}{4} \quad (5.2)$$

kde: d [nm] - ideální tloušťka povlaku,
 λ [nm] - vlnová délka, kterou má povlak propouštět či odrážet.

Dvouvrstvý povlak je proveden tak, že spodní – základní vrstva – povlaku má vyšší index lomu a horní krycí vrstva má index lomu nižší. Schéma je na obr. 5.3 (b) [6]. Každá z vrstev povlaku musí odpovídat rovnici 5.3 a 5.4 [6], pokud chceme dosáhnout nulové odrazivosti [6].

$$\frac{n_2 d_2}{\lambda_0} = \frac{1}{2\pi} \tan^{-1} \left[\pm \left(\frac{(n_s - n_0)(n_0 n_s - n_1^2) n_2^2}{(n_1^2 n_s - n_0 n_2^2)(n_2^2 - n_0 n_s)} \right)^{1/2} \right] \quad (5.3)$$

$$\frac{n_1 d_1}{\lambda_0} = \frac{1}{2\pi} \tan^{-1} \left[\pm \left(\frac{(n_s - n_0)(n_0 n_s - n_2^2) n_1^2}{(n_1^2 n_s - n_0 n_2^2)(n_1^2 - n_0 n_s)} \right)^{1/2} \right] \quad (5.4)$$

kde: n_0 [-] - index lomu vzduchu,
 n_1 [-] - index lomu vrstvy SiO₂,
 n_2 [-] - index lomu vrstvy TiO₂,
 n_s [-] - index lomu křemičitého podkladu,
 d_1 [nm]- tloušťka vnější SiO₂ vrstvy povlaku,
 d_2 [nm]- tloušťka vnitřní TiO₂ vrstvy povlaku.

Složení třívrstvého povlaku může být optimalizováno pomocí rovnic 5.5–5.7 [6]. Tloušťka každé vrstvy se tedy počítá v závislosti na jejím indexu lomu. Zároveň je nutné, aby indexy lomu jednotlivých vrstev klesaly směrem od základního materiálu. Platí: $n_0 < n_1 < n_2 < n_3 < n_s$. Základní materiál má tedy nejvyšší index lomu a okolí (vzduch) má index lomu nejnižší ($n_0=1$). Na obrázku 5.4 (c) [6] je zobrazena tloušťka vrstev a uvedeny jednotlivé indexy lomu [6,7].

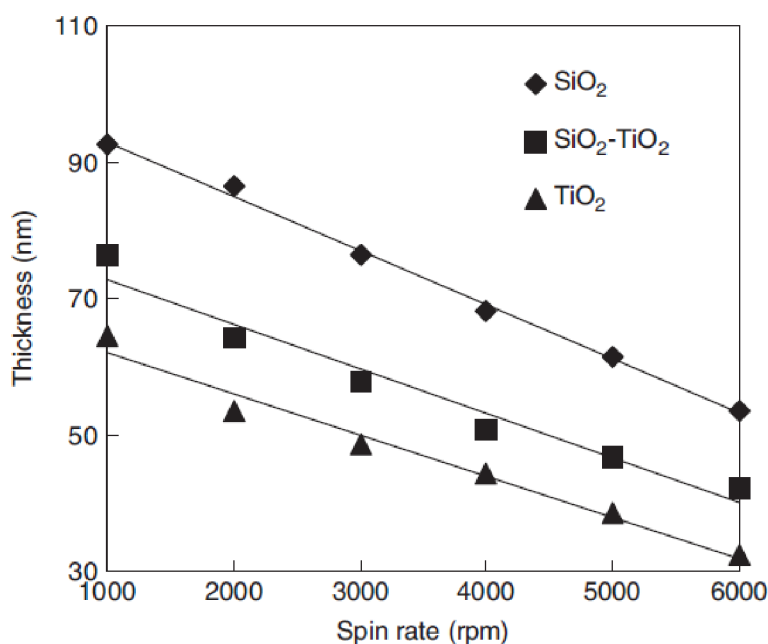
Indexy lomu jednotlivých vrstev je možné upravovat podílem složek TiO₂ a SiO₂ při přípravě povlaků sol-gel metodou. Tloušťku vrstvy je naopak možné upravovat velikostí otáček při vytvrzování povlaku. Závislost tloušťky vrstvy na otáčkách ukazuje graf na obrázku 5.4 [6]. Jak lze předpokládat, graf potvrzuje, že se zvyšujícími se otáčkami tloušťka vrstvy povlaku klesá. Zároveň je možné tloušťku vrstvy upravovat množstvím alkoholového rozpouštědla použitého při přípravě gelového polotovaru povlaku [6].

$$\lambda_0 = 4n_1 \times d_1 \quad (5.5)$$

$$\lambda_0 = 4n_2 \times d_2 \quad (5.6)$$

$$\lambda_0 = 4n_3 \times d_3 \quad (5.7)$$

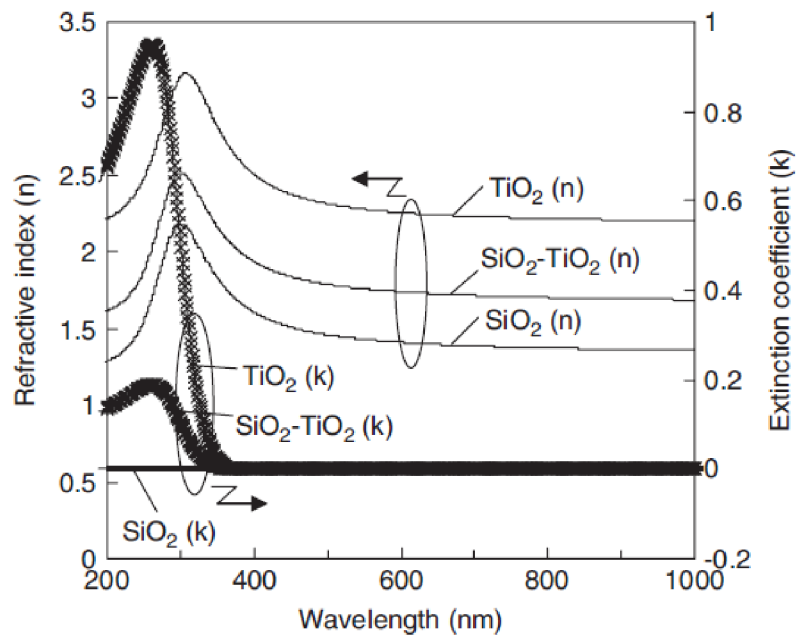
kde: n_1 [-] - index lomu SiO_2 vrstvy,
 n_2 [-] - index lomu vrstvy $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$,
 n_3 [-] - index lomu vrstvy TiO_2 ,
 d_1 [nm]- tloušťka vnější SiO_2 vrstvy povlaku,
 d_2 [nm]- tloušťka prostřední $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ vrstvy povlaku,
 d_3 [nm]- tloušťka vnitřní TiO_2 vrstvy povlaku.



Obr. 5.4 Tloušťky povlaků v závislosti na otáčkách základního materiálu při vytvrzování [6].

5.3 Optické vlastnosti nanesených povlaků

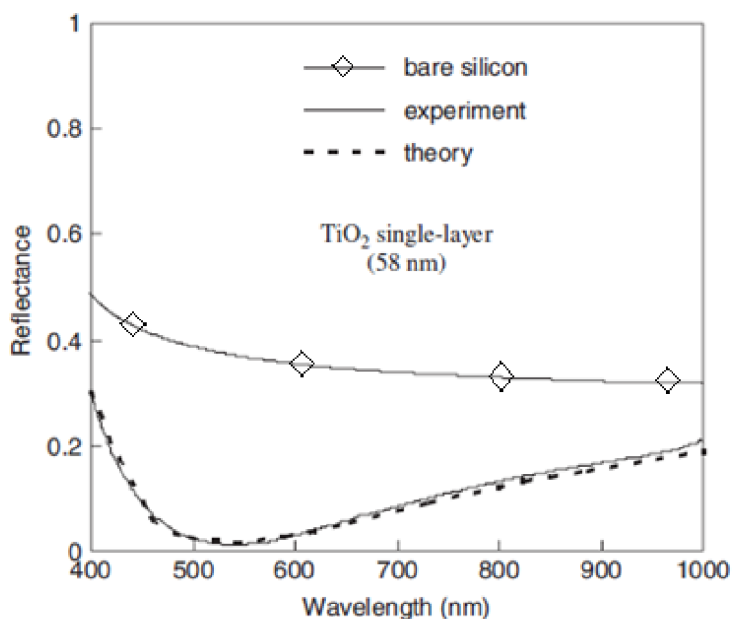
Na obrázku 5.5 [6] je graf zobrazující absorpční spektrum, extinční koeficient a index lomu nanesených povlaků v závislosti na vlnové délce dopadajícího záření. Extinční koeficient vyjadřuje poměr záření, které povlak odrazí a propustí. Vhodnost použití TiO_2 a SiO_2 povlaků pro fotovoltaické články je patrná, neboť nejvyšší indexy lomu a tedy nejvyšší odrazivost vykazují povlaky okolo vlnové délky 340 nm a dále indexy lomu klesají, tudíž dopadající spektrum optického záření je propouštěno [6].



Obr. 5.5 Závislost indexu lomu a koeficientu zániku na vlnové délce pro jednovrstvý TiO_2 , dvouvrstvý SiO_2/TiO_2 a třívrstvý $SiO_2/SiO_2-TiO_2/TiO_2$ [6].

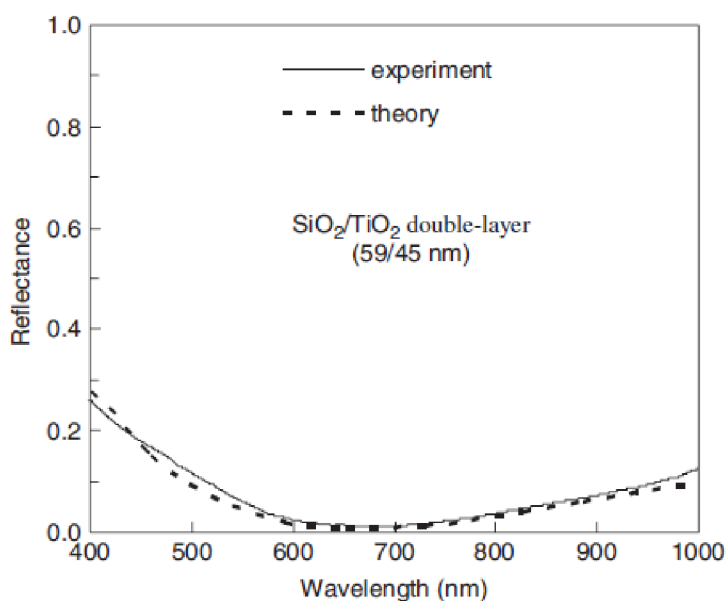
Je známo, že křemík použitý jako základní materiál pro experiment, a používaný také jako výchozí prvek pro výrobu fotovoltaických článků, má vysoký index lomu. To má za následek, že záření dopadající přímo na tento materiál je z 37% odraženo, ale tuto hodnotu je možné dále výrazně snížit použitím vhodného povlaku [6].

Výsledné křivky odrazivosti samotného křemíkového podkladu a vzorku s nanesenou jednou vrstvou povlaku TiO_2 , a také porovnání teoretických hodnot a hodnot naměřených zobrazuje graf na obrázku 5.6 [6]. Je vidět, že při použití jednovrstvého TiO_2 povlaku je nejnižší hodnota odrazivosti $R(\lambda)=0,5\%$ dosažena u vlnové délky 536 nm. Průměrná hodnota odrazivosti je přibližně 9,3% v rozsahu vlnových délek 400-1000 nm. Z porovnání výsledků je také vidět, že se Lienovi podařilo dosáhnout velmi dobré korelace mezi teoretickými výpočty a skutečně naměřenými hodnotami [6].



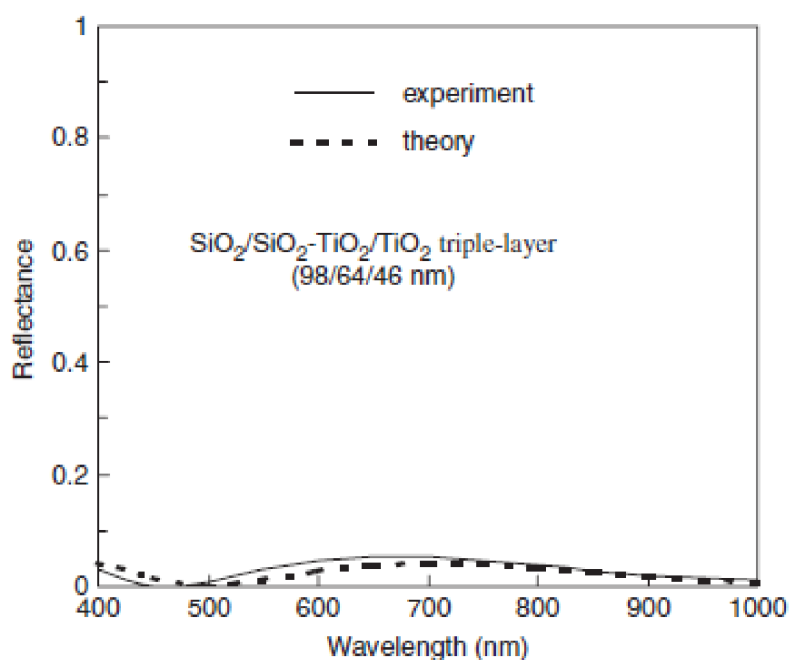
Obr. 5.6 Křivky odrazivosti křemíkového podkladu a jednovrstvého povlaku TiO₂ [6].

Při použití dvouvrstvého povlaku SiO₂ – TiO₂ jsou dosažené výsledky lepší než u jednovrstvého TiO₂ povlaku (graf na obrázku 5.7 [6]). Odrazivost $R(\lambda)$ je nižší než 5% pro rozsah vlnových délek 550-900 nm, což zvyšuje absorpci dopadajících protonů, a tím zvyšuje účinnost článků. Minimální odrazivost u tohoto dvouvrstvého povlaku je 1% při vlnové délce 690 nm a průměrná hodnota odrazivosti v rozsahu 400-1000 nm je 6,2%; I zde je tedy zřejmé zlepšení oproti povlaku jednovrstvému. V porovnání s hodnotami odrazivosti samotného podkladového panelu z křemíku bez povlaku se hodnoty zlepšily o 49,8%. I zde vidíme, že se Lienovi podařilo poměrně přesně potvrdit teoretické hodnoty provedeným experimentem [6].



Obr. 5.7 Teoretická a naměřená křivka odrazivosti dvouvrstvého SiO₂ – TiO₂ povlaku [6].

Pro třívrstvý $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2/\text{TiO}_2$ povlak jsou výsledky ještě lepší (graf na obrázku 5.8 [6]). Hodnota odrazivosti zde dosáhla jen 3,2% v rozsahu vlnových délek 400-1000 nm, což je v porovnání s materiálem bez povlaku zlepšení o 54,6%. Teoretické hodnoty byly počítány pro normální optické podmínky. Odchylka mezi teoretickými a experimentálními hodnotami v oblasti kratších vlnových délek může být podle Liana způsobena rozptylem indexů lomu v oblasti těchto vlnových délek [6].

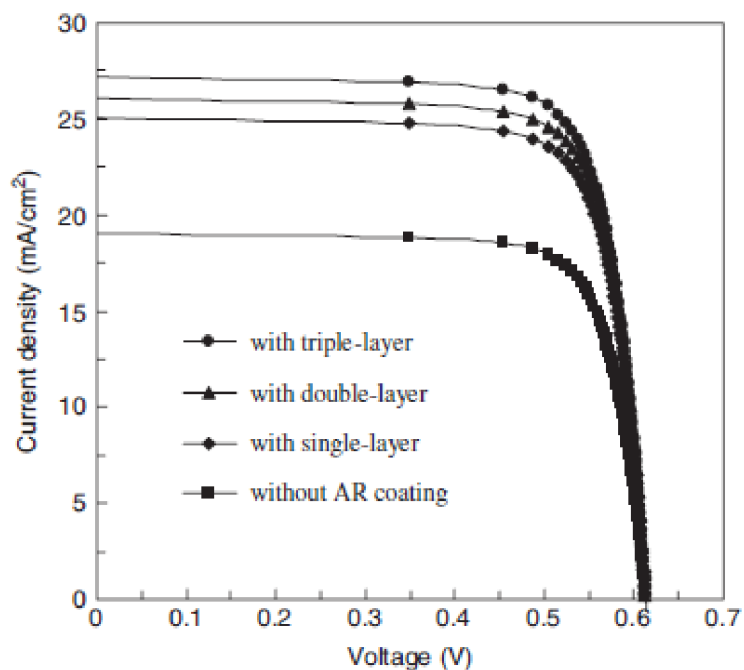


Obr. 5.8 Teoretická a naměřená křivka odrazivosti třívrstvého $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2/\text{TiO}_2$ povlaku [6].

5.4 Vliv nanesených povlaků na napěťové charakteristiky a účinnost solárních článků

Vlivy jednotlivých nanesených povlaků na napěťové charakteristiky solárních článků jsou zobrazeny na obrázku 5.9 [6]. Je vidět, že po nanesení povlaků bylo dosaženo výrazného zlepšení při měření napětí vyrobeného článkem. Je tedy patrné, že třívrstvý povlak vykazuje lepší výsledky a vlastnosti, než povlak dvouvrstvý nebo povlak jednovrstvý a pro použití v praxi jeho použití je tedy nejvhodnější [6].

V tabulce 5.2 [6] jsou uvedeny výsledky a napěťové charakteristiky všech materiálů, které Lien zkoumal. Účinnost samotného křemíkového podkladu bez povlaků je 11,36%. Při nanesení povlaků se účinnost zvýšila o 27, 32 a 39% v případě jednovrstvého, dvouvrstvého a třívrstvého povlaku, proti účinnosti základního křemíkového podkladu. Celková účinnost panelu se při použití třívrstvého $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2/\text{TiO}_2$ zvýší na 15,85%. Porovnání jednotlivých povlaků z hlediska napěťových charakteristik a účinností článků po nanesení povlaků je uvedena v tabulce 5.2 [6]. Veličina J_{sc} vyjadřuje proudovou hustotu článku, V_{oc} je napětí [6].



Obr. 5.9 Napěťové charakteristiky křemíkového solárního článku s třívrstevným (●), dvouvrstevného (▲), jednovrstevného (◆) povlaku, a bez povlaku (■) [6].

Tab 5.2 Charakteristiky solárního článku s jednotlivými povlaky [6].

Solární článek	Jsc [mA/cm ²]	Voc [V]	Plnicí faktor [%]	Účinnost [%]
Bez povlaku	16,2	0,61	76,4	11,36
Jednovrstvý TiO ₂	24,8	0,61	76,6	14,49
Dvouvrstvý SiO ₂ – TiO ₂	25,8	0,61	76,2	14,99
Třívrstvý SiO ₂ /SiO ₂ – TiO ₂ /TiO ₂	27,1	0,61	76,7	15,85

6 VÍCEVRSTVÉ POVLAKY TiO_2 , SiO_2 SE SAMOČISTÍCÍMI VLASTNOSTMI [3,7]

Povlaky z TiO_2 , SiO_2 a jejich kombinacemi se zabývá ve své práci také Miao [7]. Provedl měření optických vlastností několika variant povlaků pro solární panely a zjišťoval, jak se zlepši vlastnosti po jejich nanesení.

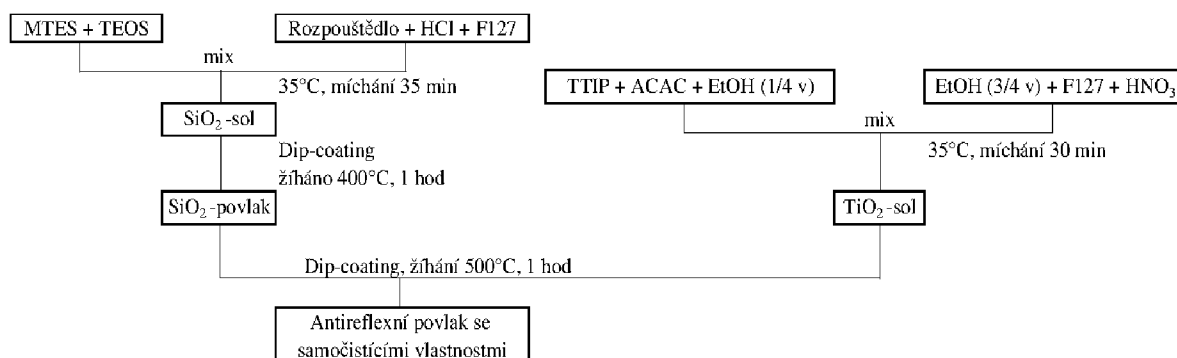
6.1 Opticko-reflexní vlastnosti jednovrstvých a dvouvrstevných SiO_2 a TiO_2 povlaků

Miao stejně jako Lien uvádí, že nejdůležitějšími faktory ovlivňující výsledné vlastnosti povlaku jsou indexy lomu jednotlivých vrstev a tloušťka povlaku. Miao zjistil, že pro dosažení minimální odrazivosti povlaku by měl být jeho index lomu blízký rozmezí 1,21-1,25. Přitom pro výpočet výsledného indexu lomu vychází z rovnice 6.1 [7].

$$n_c = (n_0 n_s)^{1/2} \quad (6.1)$$

kde: n_c [-] - výsledný index lomu povlaku,
 n_0 [-] - index lomu pojiva,
 n_s [-] - index lomu substrátu-povlakovaného materiálu.

Miao pro svůj experiment použil metodu nanášení sol-gel v kombinaci s dip-coatingem. Rychlost namáčení při dip-coatingu byla 1 mm/s. Postup přípravy je zobrazen na obrázku 6.1 [7]. Látky MTEOS (methyltriethoxysilan) a TEOS (tetraethyloxysilan) byly použity jako zdroje křemíku, zdrojem titanu byl isopropoxid titanu (TTIP) a rozpouštědlem isopropanol (IPA), nebo čistý ethanol (EtOH). Miao zkoumal vliv druhu rozpouštědla na povrchové napětí povlaku a výsledné vlastnosti povlaku. Vytvořil také více vzorků s různými hmotnostními poměry reflexního pigmentu k rozpouštědлу, a zkoumal také tento vliv na optické vlastnosti povlaku. Při přípravě vzorků/povlaků byly použity i další chemické látky nezbytné pro výrobu povlaků metodou sol-gel např. přípravek F127 je chemická směs, kterou lze regulovat porezita výsledného povlaku. Schémata přípravy nanesených povlaků jsou zobrazena na obrázku 6.1 [7].



Obr. 6.1 Vývojový diagram přípravy antireflexních povlaků [7].

Před nanesením povlaků na základní materiál Miao provedl výpočet tloušťky a vlastností povlaku. Vzájemný vztah mezi tloušťkou povlaku, indexem lomu, porezitou a strukturou povlaku lze vyjádřit pomocí charakteristické matice 6.2 [7].

$$\begin{pmatrix} B \\ C \end{pmatrix} = \prod_{j=1}^k \begin{pmatrix} \cos \delta_j & \frac{i}{\eta_j} \sin \delta_j \\ i \eta_j \sin \delta_j & \cos \delta_j \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ \eta_{k+1} \end{pmatrix} \quad (6.2)$$

kde: η_j [-] - admitance vrstvy j-rovna indexu lomu vrstvy j,
 δ_j [nm]- tloušťka vrstvy j,
 η_{k+1} [-]- admitance substrátu-základního materiálu.

Admitance je schopnost vrstev přilnout k základnímu materiálu, resp. míra vynaložené energie na vytvoření vrstvy o požadované tloušťce. Rozměr δ_j je odvozený od fyzické tloušťky d_j povlaku podle rovnice 6.3 [7].

$$\delta_j = 2\pi n_j d_j \cos \theta / \lambda_j \quad (6.3)$$

kde: n_j [-] - index lomu vrstvy j,
 λ_j [nm]- vlnová délka,
 d_j [nm]- tloušťka vrstvy j.

Propustnost povlaku T , pro normální podmínky, se poté vypočítá ze vztahu 6.4 [7].

$$T = \frac{4\eta_0 \eta_{k+1}}{(\eta_0 B + C)(\eta_0 B + C)} \quad (6.4)$$

kde: η_0 [-] - admitance použitého média.

V tabulkách 6.1 [7] a 6.2 [7] jsou uvedeny hodnoty propustnosti (transmitance), neboli množství propuštěného optického záření, pro jednovrstvé resp. dvouvrstvé povlaky o různých tloušťkách a indexech lomu, vypočítaných dle rovnice 6.4 [7]; Hodnoty jsou uvedeny pro optické záření o vlnové délce 550 nm.

Miao při svém experimentu zjistil, že čím větší je tloušťka SiO_2 vrstvy, tím vyšší je propustnost. Maximální zjištěná propustnost byla 96% pro jednovrstvý SiO_2 povlak s indexem lomu $n=1,20$ až $1,26$ a tloušťce povlaku $d=50$ nm. Pro dvouvrstvý povlak platí, že se zvyšující se tloušťkou vrstvy TiO_2 propustnost klesá. Je patrné, že pro dvouvrstvý povlak je nejnižšího indexu lomu a tedy i nejlepších vlastností dosaženo při tloušťce SiO_2 vrstvy 50 nm a na ní nanesené TiO_2 vrstvě o tloušťce 25 nm; Vrstva TiO_2 navíc zajišťuje dostatečnou mechanickou odolnost a také samočisticí schopnost povlaku [7].

Miao stejně jako Lien na základě svých výzkumů potvrzuje, že pro dosažení co nejlepších antireflexních vlastností je nutné, aby indexy lomu povlakových vrstev postupně klesaly směrem od základního materiálu a základní materiál měl index lomu nejvyšší [7].

Tab. 6.1 Propustnost povlaku v závislosti na tloušťce a indexu lomu pro SiO₂ vrstvu [7].

Tloušťka vrstvy SiO ₂ [nm]		0	10	20	30	40	50
Propustnost, T (λ=550nm)	n=1,14	0,935	0,936	0,938	0,943	0,949	0,956
	n=1,20	0,935	0,936	0,939	0,945	0,952	0,96
	n=1,26	0,935	0,936	0,939	0,945	0,952	0,96
	n=1,32	0,935	0,936	0,939	0,944	0,95	0,957
	n=1,38	0,935	0,935	0,937	0,941	0,945	0,949

Tab. 6.2 Propustnost povlaku v závislosti na tloušťce a indexu lomu TiO₂ vrstvy pro dvouvrstvý SiO₂-TiO₂ povlak, tloušťka SiO₂ vrstvy 50 nm [7].

Tloušťka vrstvy TiO ₂ [nm]		0	5	10	15	20	25	30
Propustnost T (λ=550nm)	n=1,52	0,959	0,957	0,955	0,953	0,95	0,948	0,946
	n=1,80	0,959	0,948	0,934	0,919	0,902	0,885	0,869
	n=2,00	0,959	0,94	0,914	0,885	0,854	0,824	0,796
	n=2,30	0,959	0,924	0,875	0,82	0,765	0,715	0,671
	n=2,55	0,959	0,907	0,833	0,754	0,681	0,618	0,568

(a) Sample 1

Layer 1: Glass substrate
Void: 100%

(b) Sample 2

Layer 3: Thickness:97.3 nm; Void: 78.1%, SiO ₂ : 21.9%
Layer 2: Glass substrate
Layer 1: Thickness:110.9 nm; Void: 79.2%, SiO ₂ : 20.8%
Void: 100%

(c) Sample 3

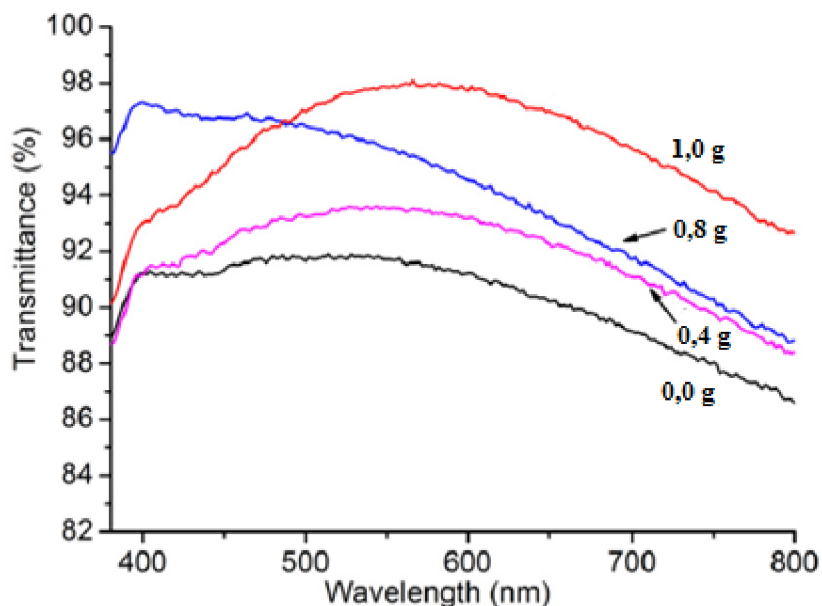
Layer 3: Thickness:17.4 nm; Void: 59.2%, TiO ₂ : 40.8%
Layer 2: Glass substrate
Layer 1: Thickness:22 nm; Void: 63.8%, TiO ₂ : 36.2%
Void: 100%

(d) Sample 4

Layer 5: Thickness:17.5 nm; Void: 54%; TiO ₂ : 46%
Layer 4: Thickness:50.3 nm; Void: 80.3%, SiO ₂ : 19.7%
Layer 3: Glass substrate
Layer 2: Thickness:81.9 nm; Void: 80.2%, SiO ₂ : 19.8%
Layer 1: Thickness:18.3 nm; Void: 57.5%, TiO ₂ : 42.5%
Void: 100%

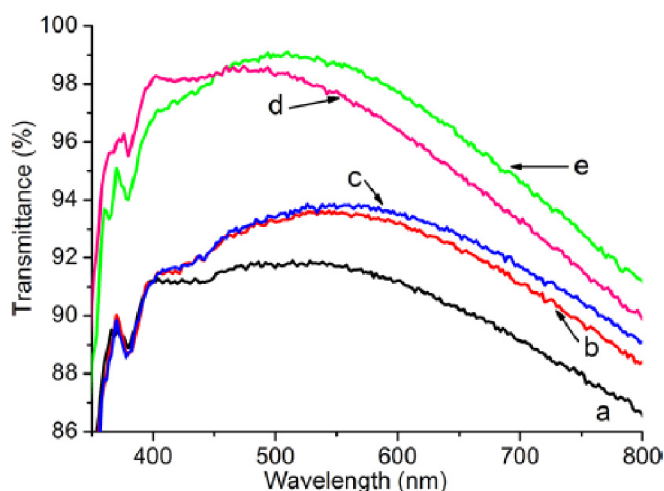
Obr. 6.2 Schéma nanosených vrstev povlaků (a) skelný substrát-základní materiál, (b) SiO₂ vrstva, (c) TiO₂ vrstva, (d) dvouvrstvý SiO₂-TiO₂ [7].

Dalším důležitým činitelem na propustnost optického záření povlakem je jeho perezita. Index lomu povlaku se snižuje se zvyšující se perezitou povlaku. Dobré antireflexní vlastnosti tedy vykazuje povlak, který je vysoce porézní a má tedy malý index lomu. Jak již bylo řečeno [7], Miao při přípravě vzorků použil pro řízení perezity povlaku přípravek F127. Všechny vzorky, jejichž křivky propustnosti, uvedené v grafu byly po nanesení tepelně zpracované žiháním při 400°C. Vliv propustnosti povlaku v závislosti na množství porézního činidla je znázorněn na obr. 6.3 [7]. Z uvedeného grafu jasně vyplývá, že se zvyšujícím se množstvím porézního činidla a tedy s vyšší perezitou povlaku roste propustnost povlaku [7].



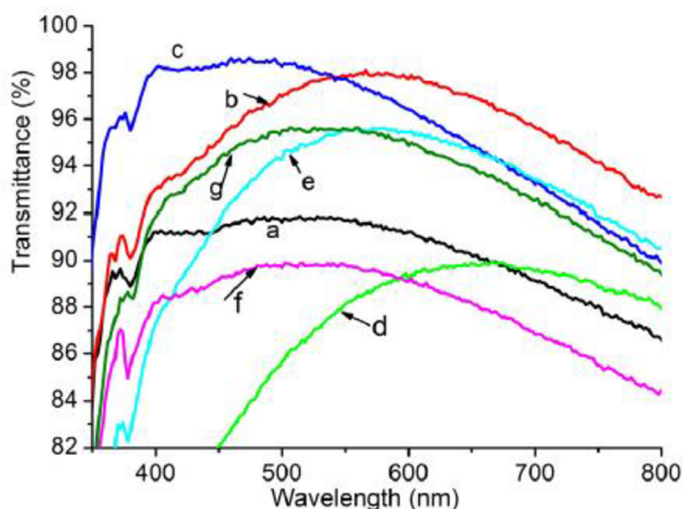
Obr. 6.3 Propustnost povlaku v závislosti na množství porézního činidla F127 (0,0 g - základní materiál – sklo) [7].

Vliv typu a množství rozpouštědla, použitého při přípravě povlaku, na propustnost povlaku je zobrazen na obrázku 6.4 [7]. Miao ve svém experimentu použil dva typy rozpouštědel: isopropanol (IPA) a čistý etanol (EtOH). Bylo zjištěno, že při použití IPA nevzniká při vypařování rozpouštědla tak velké povrchové napětí, jako při použití EtOH. Obrázek 6.4 také ukazuje rozdíl transmittance při dvou hmotnostních poměrech přípravku F127 ku TEOS, který byl použit jako zdroj křemíku. Je vidět, že pokud se hmotnostní poměr zvýšil z 0,012:1 na 0,024:1, transmittance povlaku výrazně vzrostla. V popisu obrázku je zachováno označení vzorků, které zavedl Miao a to: ARe-1, ARe-2, ARi-1 a ARi-2, kde AR znamená označení antireflexního povlaku, písmeno „e“ použití EtOH, písmeno „i“ použití IPA jako rozpouštědel a číslice značí hmotnostní poměr F127:TEOS tak, že „1“ odpovídá 0,012:1 a „2“ značí 0,024:1 [7].



Obr. 6.4 Prostupnost povlaku v závislosti na použitém rozpouštědle a jeho množství (a) základní materiál, (b) ARe-1, (c) ARi-1, (d) ARe-2, (e) ARi-2 [7].

Na obrázku 6.5 [7] je uvedena propustnost jak jednovrstvých, tak i dvouvrtvých povlaků, jejichž vlastnosti Miao zkoumal. Označení povlaků je stejné jako u předchozího obrázku; Přidané označení T-1 a T-2 značí dvouvrtvý povlak složený z SiO_2 a TiO_2 a číslice označují různé hmotnostní složení látek při přípravě povlaku. Dvouvrtvé povlaky, vykazovaly výrazný pokles v propustnosti při nižších vlnových délkách (křivky (d) a (e) v obr. 6.5 [7]). Dále je z obr. 6.5 zřejmé, že maximální hodnoty transmittance se posunuly do oblastí vyšších vlnových délek; To je způsobeno přítomností TiO_2 . Z grafu je také vidět, že po nanesení druhé vrstvy transmittance povlaku klesne, ale pouze o 2 až 3%. Z grafu také vyplývá, že nejlepší vlastnosti mezi dvouvrtvými povlaky vykazuje povlak ARi-2+T-2. Toto je způsobeno vyšším množstvím porézního činidla a také použitím IPA jako rozpouštědla, zajišťujícího homogenní rozmístění pórů; Proto nedochází k velké interferenci na rozhraní dvou vrstev povlaku. Z tohoto plyne, že EtOH je lepší pro přípravu jednovrstvých povlaků a IPA je naopak vhodnější pro dvouvrtvé SiO_2 - TiO_2 povlaky [7].



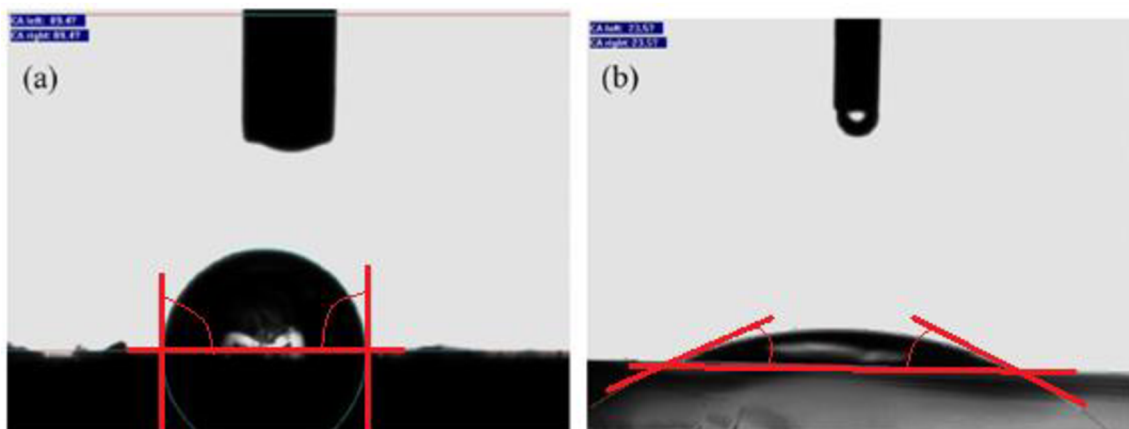
Obr. 6.5 Prostupnost jednovrstvých a dvouvrtvých povlaků. (a) základní materiál, (b) ARe-2, (c) ARi-2, (d) ARe-2+T-1, (e) ARe-2+T-2, (f) ARi-2+T-1, (g) ARi-2+T-2 [7].

6.2 Samočisticí vlastnosti povlaků

Samočisticí schopnost se nazývá superhydrofilicita, a v případě povlaků je také možno mluvit o fotoindukované superhydrofilicitě. Tato vlastnost způsobuje, že při osvětlení povrchu UV zářením dojde ke změně vlastností a voda není v úplném kontaktu s podkladovým materiálem [7].

Miao při svém experimentu s povlakem TiO_2 také zkoumal jejich samočisticí vlastnosti, když vzorky ozařoval UV zářením po dobu 15 minut intenzitou 3 mW/cm^2 . Zjistil přitom, že se kontaktní úhel mezi kapkou vody a TiO_2 vrstvou povlaku změnil z $89,5^\circ$ na $23,5^\circ$ (obr. 6.6 [7]); Změna úhlu kontaktu mezi vodou a podkladovým materiálem nastala však pouze v průběhu ozařování materiálu. Po odstranění zdroje UV záření nebo umístění vzorku do tmavého prostředí se kontaktní úhel změnil zpět na původní hodnotu [7].

Pro úplné samočisticí vlastnosti by však bylo potřeba, aby hodnota kontaktního úhlu klesla ještě níže na hodnotu okolo 5° . Miao tedy uvádí, že pro úplné použití a využití vlastností fotoindukované superhydrofilicity je nutný ještě další výzkum a zlepšení povrchových vlastností povlaků tak, aby mezi vodou a povlakem nedocházelo ke smáčivosti [7].



Obr. 6.6 Kontaktní úhel mezi TiO_2 vrstvou povlaku a kapkou vody, (a) v neozářeném stavu, (b) při ozáření UV zářením [7].

Samočisticími vlastnostmi povlaků se zabýval ve své práci také Li [3]. Uvádí, že samočisticími vlastnostmi je u povlaků možné dosáhnout dvěma způsoby. Jedna z možností je vytvoření takového superhydrofilicitního povrchu, který zajistí okamžité roztáhnutí dopadajících kapiček vody po tomto povrchu. Druhá možnost je konstrukce takového hydrofobního povrchu, který umožní rychlé sklouznutí kapiček vody z tohoto povrchu. Zvýšení hydrofobních nebo hydrofilicitních vlastností povlaků je možné dosáhnout tím, že zvýšíme jejich drsnost povrchu. Se zvyšováním drsnosti povrchu se však snižuje transmitance povlaku, což je nežádoucí. Nalezení optimální hodnoty drsnosti povrchu poskytující co nejvyšší transmitanci a zároveň co nejlepší samočisticí vlastnosti, je složité a Li se ve svém výzkumu snažil tento ideální poměr stanovit [3].

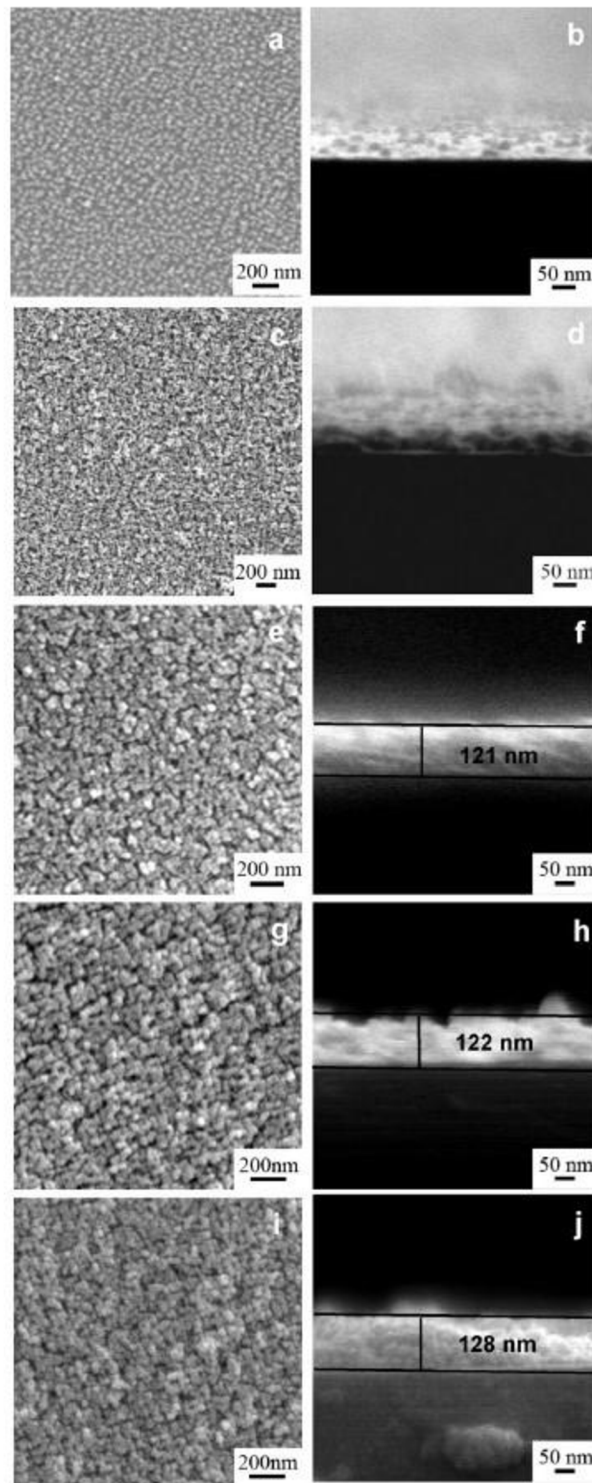
Li pro svůj výzkum použil metodu nanášení povlaků vrstvu po vrstvě (layer-by-layer nebo LbL metoda). Vedle dalších metod je tato metoda pro nanášení povlaků také velmi výhodná, zejména protože je poměrně levná, přesná a tloušťku nanášeného povlaku lze jednoduše kontrolovat počtem opakování nanášení vrstev. Metoda LbL je tak vhodná právě pro výrobu multifunkčních povlaků. Vrstvy povlaku a základního materiálu drží pohromadě díky

elektrostatickým interakcím tím, že se postupně střídají elektrostatické náboje jednotlivých vrstev. Na povrchu nanočástic SiO₂ se nachází mnoho Si-OH skupin, jejichž náboj se odvíjí od hodnoty pH. Nulová hodnota náboje pro SiO₂ je dosažena při hodnotě pH 2,1. Pokud je hodnota pH nanočástic nižší než hodnota pH pro nulový náboj, povrch částice je nabit kladně. Naopak s hodnotou pH vyšší než je hodnota nulového náboje, jsou částice nabity záporně. Chování částic s kladným a záporným nábojem při elektrostatických interakcích při LbL metodě je popsáno v rovnicích 6.5 resp. 6.6 [3].

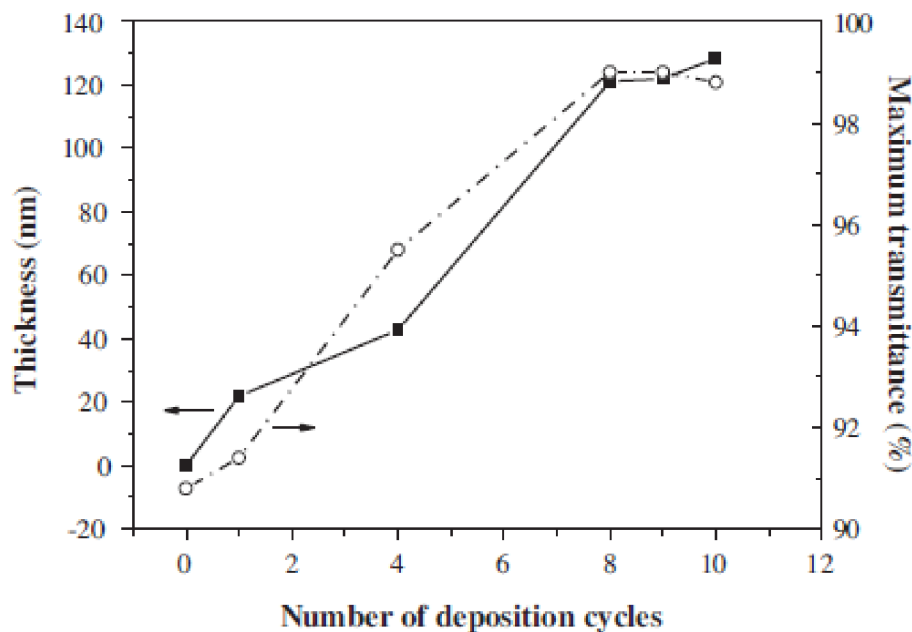


Hodnota pH suspenze SiO₂, kterou použil Li, je rovna 10 [3]. Částice jsou tedy nabity záporně. Povrch základního materiálu nebo pojiva je nabit kladně. Střídáním jednotlivých vrstev s opačnými náboji tak vzniká soudržný povlak, jehož tloušťka se liší právě počtem opakování nanášecích cyklů. Pro pochopení souvislosti tloušťky povlaku s počtem nanesených vrstev a následnými opticko-reflexními vlastnostmi, Li vytvořil několik vzorků s různým počtem nanášecích cyklů pojiva (PDDA) střídavě s částicemi SiO₂. Na obrázku 6.7 [3] jsou zobrazeny jednotlivé povlaky vyfocené pomocí skenovacího elektronového mikroskopu. Označení vzorků odpovídá počtu nanesených vrstev pojiva a částic SiO₂ (PDDA/SiO₂). Počet cyklů nanášení u zkoumaných vzorků byl jeden, čtyři, osm, devět a deset. Hodnota S-20 značí velikost nanočástic SiO₂ jejichž průměr je 20 nm. Z obrázku 6.7 [3] je patrná také pórovitost povlaků; Dá se předpokládat, že prohlubně propouští více dopadajícího záření, čímž se zvyšuje transmitance povlaku [3].

Jak lze očekávat, roste tloušťka povlaku s počtem nanášecích cyklů; Přírůstek tloušťky však není pro každý cyklus nanášení konstantní. Toto může být způsobeno tím, že při nanášení se některé částice usadí v pórech povlaku a nanášení vrstev tak není kontinuální, ale někdy dojde nejprve k naplnění děr v povlaku a až poté se vytvoří vrstva nová. Důkazem tohoto jevu je, že 8-vrstevný povlak, jehož tloušťka je 121 nm, ale měla by být osminásobkem průměru částic tedy 160 nm. Přírůstek tlouštěk s jednotlivými cykly a také transmitance povlaků v závislosti na počtu nanesených vrstev je uvedena na obrázku 6.8 [3]. Z obr. 6.8 je patrné, že transmitance základního materiálu bez povlaku je 91,3%, a s počtem nanesených vrstev se zvyšuje. Toto platí do tloušťky povlaku 120 nm, což odpovídá 8 a 9 nanášecím cyklům. Při těchto hodnotách dosahuje transmitance 99%. Při dalším cyklu nanášení vrstvy a dalším navýšení tloušťky povlaku se transmitance mírně sníží na hodnotu 98,8% [3].



Obr. 6.7 Pvlaky vyfocené pomocí skenovacího elektronového mikroskopu: (a, b) (PDDA/S-20)₁, (c, d) (PDDA/S-20)₄, (e, f) (PDDA/S-20)₈, (g, h) (PDDA/S-20)₉, (i, j) (PDDA/S-20)₁₀ [3].



Obr. 6.8 Vliv počtu nanášečích cyklů na (■) tloušťku povlaku a (○) maximální transmittanci [3].

Li popisuje reflexní vlastnosti povlaku a množství odraženého optického záření pomocí reflexního koeficientu R , který je možné vypočítat ze zjednodušené Fresnelovy rovnice 6.7 [3]. Přitom chceme pro antireflexní povlaky dosáhnout co nejnižší hodnoty R [3].

$$R = \frac{(n_1 - n_0)^2}{(n_1 + n_0)^2} \quad (6.7)$$

kde: n_0 [-] - index lom vzduchu (=1),

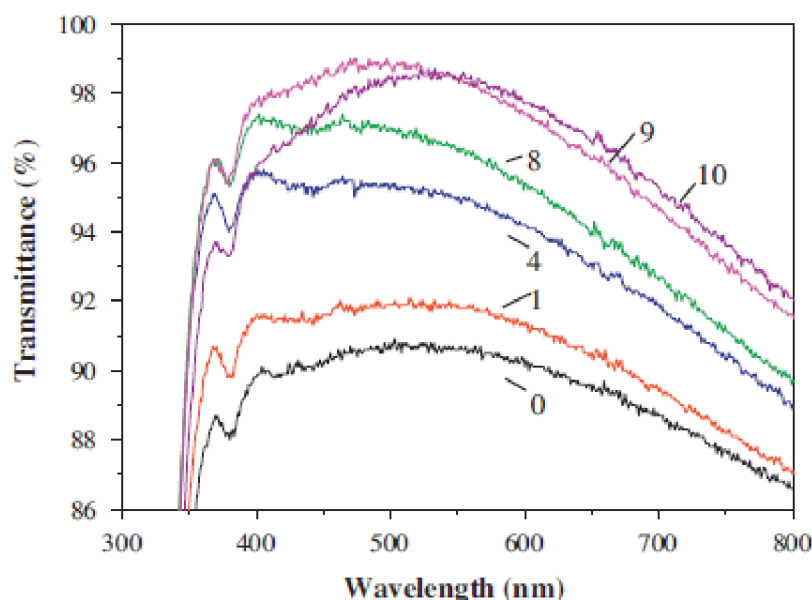
n_1 [-] - index lomu povlaku.

Li stejně jako Lien uvádí, že nejlepších antireflexních vlastností dosahuje povlak při tloušťce vrstvy odpovídající $\frac{1}{4}$ hodnoty vlnové délky, kterou má povlak propouštět, a lze ji tedy odvodit z rovnice 5.2. Li také potvrzuje, že pro dosažení ideální transmittance by měly být indexy lomu povlaku v rozmezí mezi indexem lomu základního materiálu a indexem lomu okolního prostředí-vzduchu, a hodnoty by měly směrem od základního materiálu klesat. Pro výpočet indexu lomu povlaku Li, stejně jako Miao, vychází z rovnice 6.1, a podle jeho měření by při indexu lomu základního materiálu 1,52 pro dosažení nulové odrazivosti měl mít povlak index lomu 1,23. Index lomu 1,52 vykazuje většina základních materiálů jako je sklo nebo transparentní plastické materiály, které se používají při výrobě solárních panelů, a na těchto podkladech byly také prováděny všechny experimenty. Li podle těchto rovnic provedl výpočty a poté prakticky ověřil, že ideální vlastnosti má pro střední vlnovou délku 500 nm jednovrstvý povlak o tloušťce 120. Tyto hodnoty odpovídají téměř přesně výpočtu dle rovnice 5.4; Jsou však v rozporu s experimentem, při němž Miao, použil metodu nanášení dip-coating, kde se povlak nanáší z obou stran na základní materiál. Sečteme-li však tloušťky obou vrstev, dostaneme hodnotu téměř 120 nm [3].

Vzorky křemičitých nanopovlaků nanesených na skelném substrátu byly poté ještě upraveny pomocí CVD metody, aby získaly hydrofobní vlastnosti. Výsledkem toho bylo, že povrch

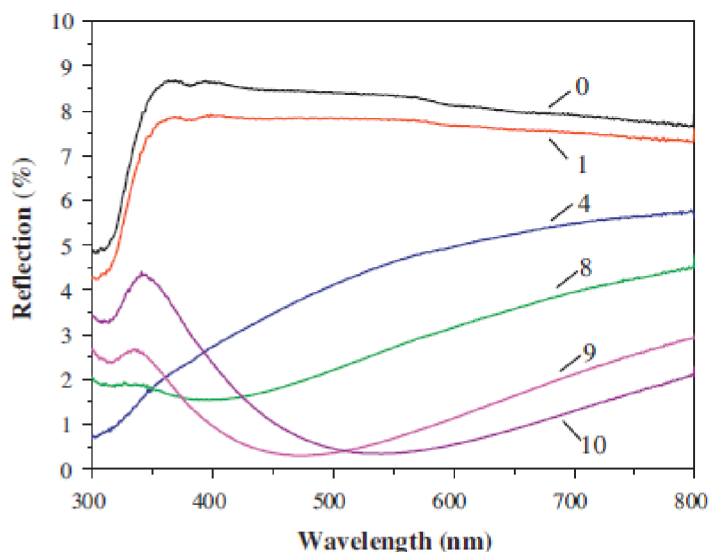
vzorku se nezanášel znečištěním, protože voda se mohla jednoduše pohybovat po povrchu povlaku a odnášet s sebou usazené nečistoty. Tento jev je obdobný jako u lotosových květů. Zároveň došlo ke zvýšení účinnosti solárních článků, díky antireflexním vlastnostem nanesených povlaků [3].

Po hydrofobní modifikaci CVD metodou se tloušťka povlaku mírně snížila a došlo k mírnému navýšení indexu lomu. Nicméně tyto změny nebyly tak velké, aby došlo k výrazné změně výsledků. Na obrázku 6.9 [3] jsou zobrazeny křivky propustnosti po CVD úpravě vzorků. Je patrné, že se zvyšujícím se počtem nanášecích cyklů stoupá transmittance povlaků i po provedení CVD úpravy; Toto platí stejně jako před úpravou až pro 9 cyklů. S dalším navýšením na 10 cyklů dojde opět k poklesu transmittance, a její maximální hodnota se posune k vyšší hodnotě vlnové délky, což značí dosažení kritické hodnoty antireflexních vlastností. Z obrázku 6.9 je také patrné, že transmittance se opravdu snížila, i když pokles nebyl výrazný. Vzorky jsou opět označeny podle počtu nanášecích cyklů [3].



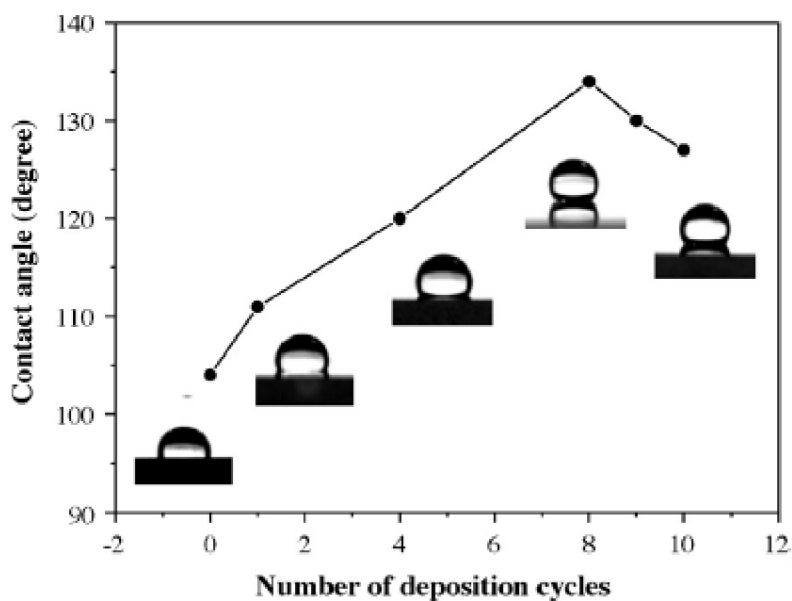
Obr. 6.9 Transmittance jednotlivých povlaků (0) základní materiál bez povlaku, (1) s jednou, (4) čtyřmi, (8) osmi, (9) devíti a (10) desíti nanášecími cykly [3].

Pro porovnání je na obrázku 6.10 [3] uvedena hodnota reflexivity neboli hodnota odrazivosti jednotlivých povlaků. Je patrné, že nejnižší hodnota odrazivosti 0,3% je dosažena pro povlak s devíti nanášecími cykly, zatímco pro základní materiál bez povlaku je hodnota poměrně vysoká a dosahuje hodnoty přes 8%. Z obrázků 6.9 a 6.10 tedy vyplývá, že povlak s devíti vrstvami vykazuje vysokou transmittanci a malou reflexi dopadajícího optického záření. Je zajímavé si také všimnout, že součet transmittance a reflexe nedává hodnotu 1. Jsou to tedy hodnoty, které spolu souvisí, nejsou však navzájem opačné a jejich sečtením nedostaneme 100% [3].



Obr. 6.10 Reflexivita jednotlivých povlaků (0) základní materiál bez povlaku, (1) s jednou, (4) čtyřmi, (8) osmi, (9) devíti a (10) desíti nanášecími cykly [3].

Na obrázku 6.11 [3] je zobrazena závislost kontaktního úhlu kapky vody v závislosti na počtu nanesených vrstev povlaku. Je zřejmé, že největší kontaktní úhel má osmivrstvý povlak (S-20)₈ a to 135°. U všech vzorků je však vidět velký úhel kontaktu přes 90°[3].

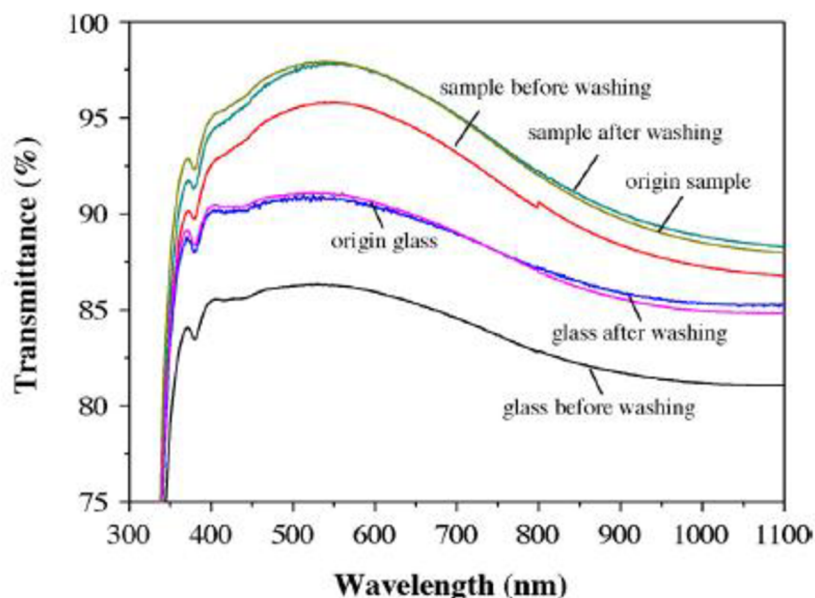


Obr. 6.11 Úhel kontaktu vodní kapky s povrchem povlaku v závislosti na počtu nanesených vrstev povlaku [3].

Li po provedení měření umístil vzorky do různých prostředí a sledoval, jak se změní vlastnosti povlaků, když na ně budou působit vlivy okolního prostředí. Po umístění do vnitřních prostor na dobu delší než 12 měsíců se snížila transmitance z důvodu usazení prachu, po opláchnutí vodou se však hodnota vrátila na původní hodnotu. Po umytí byl vzorek

ještě vystaven UV záření po dobu 50 hodin a ani po této době nenastaly žádné výrazné změny ve vlastnostech povlaku [3].

Pro posouzení vlivu venkovních podmínek na povlak Li umístil vzorky na střechu laboratoře, kde byly vystaveny slunci, větru i dešti po dobu dvou týdnů. Na obrázku 6.12 [3] jsou zobrazeny křivky propustnosti povlakovaného vzorku a vzorku bez povlaku po jednom týdnu působení venkovních podmínek. Zároveň je zde vidět změna vlastností po vyjmutí vzorků z venkovního prostředí a po jejich opláchnutí pod vodou. Opláchnutí bylo provedeno 10 krát množstvím 50 ml vody a rychlostí proudění vody $2 \text{ ml} \cdot \text{s}^{-1}$. Je vidět, že transmittance obou vzorků po vystavení venkovním podmínkám výrazně klesla, ale po opláchnutí se opět vrátila na svou původní hodnotu. Rozdíl mezi vzorky byl ten, že po opláchnutí na vzorku s povlakem nezůstaly žádné kapky vody, nýbrž vzorek bez povlaku musel být ještě vysušen pro odstranění vody, která zůstala na jeho povrchu [3].



Obr. 6.12 Transmittance vzorku bez a s povlakem před a po vystavení působení venkovních podmínek po dobu jednoho týdne (před opláchnutím) a po následném 10 násobném opláchnutí vodou (po opláchnutí) [3].

Po dalším vystavení vzorků venkovním podmínkám na dobu 14 dnů se hodnoty transmittance již nevrátily na původní hodnoty, ani po vícenásobném opláchnutí vzorků. Zároveň se snížil kontaktní úhel na 109° a povrch tak ztratil své dobré hydrofobní vlastnosti. Snížení transmittance a kontaktního úhlu může být zapříčiněno přítomností malého organického znečištění přítomného na povlaku z okolního prostředí, které může být velmi těžce odstranitelné, nebo neodstranitelné pomocí vody [3].

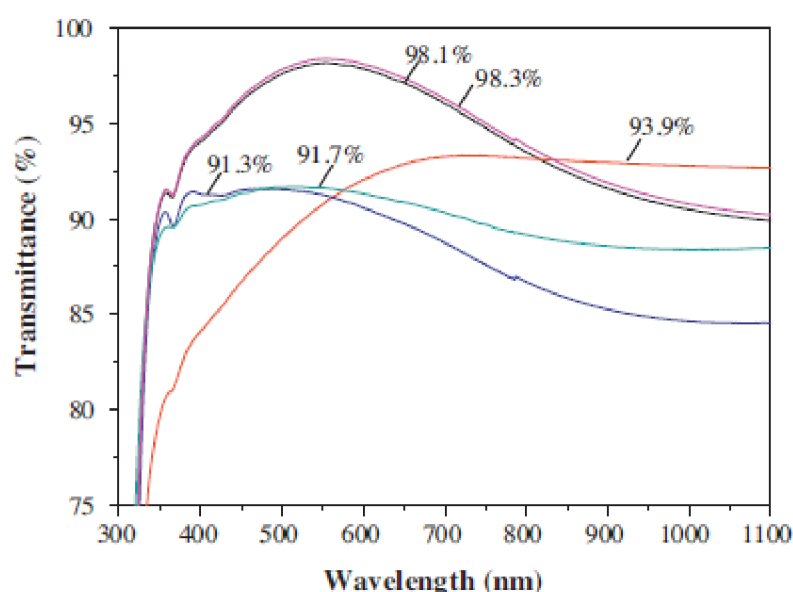
6.3 Vliv nanesení samočisticích povlaků na napět'ové charakteristiky a účinnost

V další části experimentu Li použil solární článek o velikosti $1 \times 1 \text{ cm}$, na který umisťoval jednotlivé dříve popsané vzorky a zjišťoval, jak se změní účinnost nově vytvořeného článku. Článek byl ozařován zářením o intenzitě 100 mW/cm^2 . Na obrázku 6.13 [3] jsou křivky propustnosti jednotlivých použitých vzorků, nyní označených čísly 1 až 5. Proud vyráběný článkem při použití krycího skla bez povlaku byl $19,82 \text{ mA}$. Při použití krycího skla

s povlakem dříve označeným jako (S-20)₉, jenž vykazoval nejvyšší transmittanci 98,3%, bylo dosaženo nejlepších výsledků a napětí stoupl na 21,14 mA, což je zlepšení o 6,58% oproti stavu s krycím sklem bez povlaku. Jednotlivá zlepšení se všemi povlaky jsou uvedena v tabulce 6.3 [3].

Tab. 6.3 Vlastnosti solárního článku s jednotlivými vzorky povlakovaných krycích skel [3].

Vzorek	1	2	3	4	5
Maximální transmittance [%]	91,3	91,7	93,9	98,1	98,3
Vyráběné napětí [mA]	19,82	20,34	20,83	21,14	21,12
Zlepšení [%]	0	2,62	5,08	6,64	6,58



Obr. 6.13 Křivky propustnosti jednotlivých vzorků s vyznačenými maximálními hodnotami. Sklo bez povlaku-vzorek 1 (91,3%), vzorek 2 (91,7%), vzorek 3 (93,9%), vzorek 4 (98,1%) a vzorek 5 (98,3%) [3].

Jak bylo řečeno dříve, nejvyšší transmittance povlaku krycího skla nemusí znamenat i nejvyšší účinnost solárního článku. Důležité je, aby pracovní oblast fotodiody a rozsah propustnosti povlaku byly stejné nebo co nejpodobnější. Z obrázku 6.13 [3] a tabulky 6.3 [3] je patrné, že povlak s propustností 93,9% dosahuje vyššího napětí na fotodiodě, než povlak s propustností 91,7% i přesto, že propustnost povlaku 93,9% je v rozsahu vlnových délek 338-576 nm výrazně nižší. Naopak v rozmezí vlnových délek 576-1100 nm je propustnost povlaku 93,9% vyšší. Právě vyšší propustnost vlnových délek nad 500 nm způsobuje zvýšení účinnosti solárních článků a potvrzuje tak závěr, že nejvyšší účinnost mají fotodiody ve vyšších vlnových délkách s vrcholem okolo 825 nm. Vysoká propustnost záření v kratších vlnových délkách tak nemá skoro žádný vliv na účinnost solárních panelů [3].

7 DISKUZE

Všechny výzkumy, které byly použity jako podklady pro vypracování této bakalářské práce, probíhaly tak, aby co nejlépe simulovaly reálné podmínky provozu solárních panelů. Výsledky byly zjišťovány ihned po nanesení povlaků a poté srovnávány se stavem, kdy byly články po delší časový úsek vystaveny svým typickým provozním podmínkám.

Teoreticky vypočtené hodnoty jako ideální tloušťka povlaku nebo některé křivky propustnosti, byly poté poměrně přesně potvrzeny provedením experimentů.

Některé experimentální výsledky se však lišily od výsledků očekávaných. Toto mohlo být způsobeno například tím, že při výrobě povlaku není možné zajistit plynulé skládání vrstev na sebe, neboť některé částice se usadí v pórech povlaku. Další odchylky mohou být způsobeny dalšími nedokonalostmi ve výrobních procesech povlaků, kdy například zůstane malé množství chemických činidel a rozpouštědel přítomno v povlaku a v průběhu tuhnutí nedojde k jejich dokonalému vypaření.

7.1 Pravděpodobný budoucí vývoj

Solární panely se dnes již blíží ke své horní hranici účinnosti, která je okolo 20% a již není velký prostor pro zlepšení této hodnoty; Jediným možným způsobem dosažení co nejvyšší účinnosti přeměny slunečního záření na elektrickou energii je právě zajištění co nejvyššího průchodu dopadajícího slunečního záření skrz krycí sklo fotovoltaického panelu až k fotodiodám. Čím více záření na fotodiodu dopadne, tím více je možné ho přeměnit na elektrickou energii, a tím je také možné zvýšit celkovou účinnost solárních panelů.

Důkladnější prozkoumání by bylo vhodné zejména v oblasti samočisticích vlastností povlaků, aby byla automaticky zajištěna co nejvyšší čistota krycích skel solárních panelů, a aby nebylo nutné panely manuálně čistit či umývat. Většina solárních panelů je umístěna ve venkovních prostorech, a proto by bylo velmi vhodné, kdyby k očištění postačil například déšť, který by splachoval prach a další nečistoty. Zároveň by bylo třeba zajistit, aby dešťová voda s nečistotami okamžitě stékala z panelů, aby nedocházelo k jejich zamlžení nebo v zimních měsících k namrzání, což by jednoznačně způsobilo snížení účinnosti panelů.

Povlaky popisované v této práci mohou nalézt také uplatnění v automobilovém průmyslu pro nanášení na světlomety, ve stavebním průmyslu nebo také v elektrotechnickém průmyslu, například pro displeje a zobrazovací zařízení, nebo v průmyslu zabývajícím se optikou, například pro různé dalekohledy, mikroskopy a podobná zařízení. Pozornost věnovaná tomuto výzkumu a zdokonalování v této oblasti tak může být zdrojem nových objevů, přínosem inovací v rozsáhlém spektru vědních disciplín, nebo výrazným zmodernizováním přístrojů a zařízení, která jsou používána již dnes.

ZÁVĚR

Tato práce vytvořila přehled možností nanášení povlaků pro transparentní materiály. Shrnuje a popisuje technologie nanášení povlaků používaných v dnešní technické a průmyslové praxi. Jako podklad pro zjištění vlastností po nanesení povlaků sloužily výzkumy zahraničních vědců, jejichž zpracováním vznikl ucelený dokument popisující, jaké dopady má na výsledné opticko-reflexní vlastnosti povlaku volba různých druhů faktorů, kterými lze tyto vlastnosti měnit či je ovlivňovat.

Zkoumány byly zejména:

- vlivy teploty výroby pigmentových částic na jejich velikost,
- vlivy množství reflexního pigmentu na reflexní vlastnosti,
- vlivy druhu a množství použitého rozpouštědla na reflexní vlastnosti,
- vlivy struktury, zejména porezity povlaku, na reflexní vlastnosti,
- vlivy počtu a druhu nanesených vrstev na reflexní vlastnosti,
- vlivy nanesených povlaků na výstupní charakteristiky výrobků, zejména zvýšení jejich účinnosti,
- a možnosti zajištění samočisticích vlastností povlaků a jejich provedení, na reflexní vlastnosti povlaků.

Tato práce může sloužit jako podklad při volbě vhodné metody pro nanášení optických povlaků, a při rozhodování o tom jaký materiál, tloušťku a počet vrstev povlaku zvolit pro dosažení požadovaných vlastností, i při hledání ideálního složení povlaku pro zajištění co nejvyšší účinnosti výroby elektrické energie při použití fotovoltaických panelů.

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] Joseph von Fraunhofer. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. St. Petersburg (Florida): Wikipedia Foundation, 11. 12. 2006, last modified on 17. 4. 2014 [cit. 2014-04-26]. Dostupné z: http://en.wikipedia.org/wiki/Joseph_von_Fraunhofer
- [2] Anti-reflective coating. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. St. Petersburg (Florida): Wikipedia Foundation, 11. 12. 2006, last modified on 17. 3. 2014 [cit. 2014-04-26]. Dostupné z: http://en.wikipedia.org/wiki/Anti-reflective_coating
- [3] LI, Xiaoyu a Junhui HE a Weiyi LIU. Materials research bulletin. *Broadband anti-reflective and water-repellent coatings on glass substrates for self-cleaning photovoltaic cells*. [online]. July 2013, Vol. 48, Issue 7, p. 2522-2528 [cit. 2014-05-20]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025540813002043>
- [4] Olexander Smakula. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. St. Petersburg (Florida): Wikipedia Foundation, 11. 12. 2006, last modified on 11. 12. 2013 [cit. 2014-04-26]. Dostupné z: http://en.wikipedia.org/wiki/Olexander_Smakula
- [5] SANJEEV, Kumar a N. K.VERMA a M. L. SINGLA. Diegest journal of nanomaterials and biostructures. *Size dependent reflective properties of TiO₂ nanoparticles and reflectors made thereof*. [online]. April-June 2012, Vol. 7, No. 2, p. 607-619. [cit. 2014-03-20]. Dostupné z: http://www.chalcogen.ro/607_Sanjeev.pdf
- [6] LIEN, Shui-Yang, Dong-Sing WUU a Wen-Chang YEH a Jun-Chin LIU. Solar energy materials & solar cells. *Tri-layer antireflection coatings (SiO₂/SiO₂-TiO₂/TiO₂) for silicon solar cells using a sol-gel technique*. [online]. 16 October 2006, Vol. 90, Issue 16, p. 2710-2719.[cit. 2014-05-25].
Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024806001620>
- [7] MIAO, Lei, Li Fen SU, Sakae TANEMURA, Craig A. J. FISHER, Li Li ZHAO a Qing LIANG a Gang XU. Applied energy. *Cost-effective nanoporous SiO₂-TiO₂ coatings on glass substrates with antireflective and self-cleaning properties*. [online]. December 2013, Vol. 112, p. 1198-1205. [cit. 2014-04-15].
Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261913002390>
- [8] KUSALA, Jaroslav. *Solární energie, Fotovoltaický jev*. [online]. ČEZ. 2006. Součást programu „svět energie“. [cit. 2014-05-14].
Dostupné z: <http://www.cez.cz/edee/content/microsites/solarni/f8.htm>
- [9] DOHERTY, Graham, *Photovoltaic cell detail*, [online], Kanada, Britská kolumbie, 2010-03-28, [cit. 2014-02-17],
Dostupné z: http://grahamdoherty.blogspot.cz/2010/03/blog-post_28.html
- [10] EXNAR, Petr, *Metoda sol-gel a její použití v praxi*. [online], Technická univerzita Liberec - Technika, technologie-vydání 30/2002, [cit. 2014-03-05], Dostupné z: <http://www.glassrevue.com/news.asp@nid=1423&cid=6.html>

- [11] VESELÝ, Petr a Peter ŠIMOVIČ a Sylvie PETROVÁ. *Konvenční a free-foam technologie brýlových čoček*. [online]. Masarykova univerzita, Lékařská fakulta. 2012. 1. Vydání. ISSN 1802-128X [cit. 2014-02-15].
Dostupné z: http://is.muni.cz/do/rect/el/estud/lf/js12/vyroba_cocek/web/index.html
- [12] EKRT, Ondřej, *Technologie a vlastnosti tenkých vrstev, tenkovrstvé senzory*, [online], Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Fakulta chemicko-inženýrská, [cit. 2014-03-06], Dostupné z:
http://fchi.vscht.cz/uploads/pedagogika/nano/predmety/senzory/05_TechnologieCVD_%20PVD_PECVD_MOVPE_MBE.pdf
- [13] *Tenké vrstvy-úvod do elektrotechniky-depozice, hodnocení vlastností*, [online], Západočeská univerzita v Plzni, Fakulta strojní, projekt na základě řešení grantu 1230/2006/G1,[cit. 2014-03-06],
Dostupné z: http://www.ateam.zcu.cz/tenke_vrstvy_fel_1.pdf
- [14] *Využití plazmových metod ve strojírenství: Metody depozice povlaků a tenkých vrstev*, [online], České vysoké učení technické, Fakulta strojní, ústav fyziky, [cit. 2014-03-06],
Dostupné z: http://fyzika.fs.cvut.cz/subjects/fzmt/lectures/FZMT_6.pdf
- [15] VELEBIL, Daniel, *Anatas, TiO₂*, [online], 2007-2008, [cit. 2014-02-27], Dostupné z:
<http://www.velebil.net/minerally/anatas>
- [16] VELEBIL, Daniel, *Rutil, TiO₂*, [online], 2007-2008, [cit. 2014-02-27], Dostupné z:
<http://www.velebil.net/minerally/rutil>
- [17] FELLERS, J. Thomas a Michael W. DAVIDSON, *Introduction to the reflection of light*, [online], Florida State University, Olympus America Inc, 2012, [cit. 2014-02-22],
Dostupné z: <http://www.olympusmicro.com/primer/lightandcolor/reflectionintro.html>

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

Zkratka	Jednotka	Popis
CVD	[-]	Chemical vapour deposition
CH₄	[-]	Methan
C₂H₂	[-]	Acetylén
C₂H₅OH	[-]	Ethyl alkohol
EtOH	[-]	Čistý ethanol
F127	[-]	Porézní činidlo
HCl	[-]	Kyselina chlorovodíková
H₂O	[-]	Voda
IPA	[-]	Isopropanol
MTEOS	[-]	Methyltriethoxysilan
PDDA	[-]	Polydiallyldimethylammoniumchlorid
PECVD	[-]	Plasma enhanced chemici vapour deposition
PVD	[-]	Physical vapour deposition
S-20	[-]	Označení velikosti SiO ₂ nanočástic
SiO₂	[-]	Oxid křemičitý
Si(OC₂H₅)₄	[-]	Tetraethyloxysilan
TEOS	[-]	Tetraethyloxysilan
Ti(OC₃H₉)₄	[-]	Izopropoxyoxid titanu
TiO₂	[-]	Oxid titaničitý
TTIP	[-]	Isopropoxyoxid titanu

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ

Symbol	Jednotka	Popis
B	[-]	Výpočtový koeficient
C	[-]	Výpočtový koeficient
R	[-]	Reflexní koeficient
R(λ)	[%]	Odrazivost
T	[%]	Transmitance povlaku
d	[nm]	Ideální tloušťka povlaku

d_1	[nm]	Tloušťka vnější vrstvy povlaku
d_2	[nm]	Tloušťka druhé vrstvy ve směru od okolního prostředí
d_3	[nm]	Tloušťka třetí vrstvy ve směru od okolního prostředí
d_j	[nm]	Fyzická tloušťka vrstvy j
i	[-]	Počet vrstev povlaku
k	[-]	Extinční koeficient
n_0	[-]	Index lomu vzduchu
n_1	[-]	Index lomu vnější vrstvy povlaku
n_2	[-]	Index lomu druhé vrstvy ve směru od okolního prostředí
n_3	[-]	Index lomu třetí vrstvy ve směru od okolního prostředí
n_c	[-]	Výsledný index lomu povlaku
n_j	[-]	Index lomu vrstvy j
n_o	[-]	Index lomu pojiva
n_s	[-]	Index lomu podkladového materiálu
δ_j	[nm]	Tloušťka vrstvy j
λ	[nm]	Vlnová délka, kterou má povlak odrážet/propouštět
λ_j	[nm]	Vlnová délka
λ_0	[nm]	Střední hodnota vlnové délky
η_j	[-]	Admitance vrstvy j
η_{K+1}	[-]	Admitance podkladového materiálu