



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

# Příprava sol-gel vrstev oxidů kovů v optické kvalitě

## Diplomová práce

*Studijní program:* N3942 – Nanotechnologie  
*Studijní obor:* 3942T002 – Nanomateriály

*Autor práce:* **Bc. Tomáš Thoř**  
*Vedoucí práce:* Ing. Jan Václavík



## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Tomáš Thoř**  
Osobní číslo: **M13000246**  
Studijní program: **N3942 Nanotechnologie**  
Studijní obor: **Nanomateriály**  
Název tématu: **Příprava sol-gel vrstev oxidů kovů v optické kvalitě**  
Zadávací katedra: **Ústav mechatroniky a technické informatiky**

### Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Proveďte rešerši metody sol-gel pro vytváření tenkých vrstev oxidů v optické kvalitě. Zaměřte se zejména na postupy vytváření  $\text{TiO}_2$  a  $\text{SiO}_2$  vrstev s vysokou přesností tloušťky.
2. Na základě rešerše navrhnete metody opakované depozice vrstev v přesně definované tloušťce. Metody experimentálně ověřte a zpracujte podrobnou zprávu.
3. V literatuře vyhledejte postupy přípravy sol-gel vrstev dalších oxidů kovů (např.  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a dalších) a navrhnete postupy jejich přípravy s ohledem na optickou kvalitu.
4. Proveďte laboratorní experimenty pro ověření navržených postupů a zpracujte analýzu získaných výsledků.

Rozsah grafických prací: dle potřeby dokumentace

Rozsah pracovní zprávy: cca 40–50 stran

Forma zpracování diplomové práce: tištěná/elektronická

Seznam odborné literatury:

- [1] EXNAR, Petr. Metoda sol-gel. Vyd. 1. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2006, 61 s. ISBN 80-737-2063-9.
- [2] BRINKER, C. Jeffrey a George W. SCHERER. Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing. B.m.: Gulf Professional Publishing, 1990. ISBN 9780121349707
- [3] Freund, L. Benjamin, and Subra Suresh. Thin film materials: stress, defect formation and surface evolution. Cambridge University Press, 2004.

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Jan Václavík**

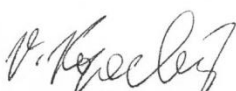
Ústav mechatroniky a technické informatiky

Konzultant diplomové práce: **doc. Ing. Petr Exnar, CSc.**


Katedra chemie

Datum zadání diplomové práce: **10. října 2015**

Termín odevzdání diplomové práce: **16. května 2016**

  
prof. Ing. Václav Kopecký, CSc.  
děkan



  
doc. Ing. Milan Kolář, CSc.  
vedoucí ústavu

V Liberci dne 10. října 2015

## Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou diplomovou 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 diplomové práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li diplomovou 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.

Diplomovou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé diplomové práce a konzultantem.

Současně čestně prohlašuji, že tištěná verze práce se shoduje s elektronickou verzí, vloženou do IS STAG.

Datum: 16.5.2016

Podpis: 

## **Poděkování**

Rád bych poděkoval vedoucímu této práce Ing. Janu Václavíkovi a stejně tak i celému výzkumnému a vývojovému centru TOPTEC za jejich spolupráci a možnost podílet se na tomto projektu.

Dále bych rád poděkoval svému konzultantovi Doc. Ing. Petru Exnarovi, CSc. za jeho mnohé rady, instrukce a čas, jež mi věnoval.

V neposlední řadě bych chtěl také poděkovat své rodině a přátelům, bez jejichž podpory by tato práce nemohla vzniknout.

## **Abstrakt**

Diplomová práce se zabývá přípravou tenkých vrstev metodou sol-gel. Předmětem zkoumání jsou vrstvy materiálů  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$  a  $\text{ZrO}_2$ . V teoretické části práce jsou popsány principy přípravy sol-gel vrstev, včetně konkrétních postupů přípravy vrstev zkoumaných materiálů, které byly publikovány v literatuře. V experimentální části práce jsou připravovány vrstvy zkoumaných materiálů, přičemž sledována je jejich kvalita a v případě vrstev  $\text{SiO}_2$  a  $\text{TiO}_2$  rovněž přesnost jejich tloušťky.

Klíčová slova: Metoda sol-gel, tenké vrstvy, dip-coating

## **Abstract**

The diploma thesis deals with preparation of thin films via the sol-gel method. Specifically, thin films of  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$  and  $\text{ZrO}_2$  are investigated. Theoretical part of this work describes the principles of sol-gel coatings preparation, including specific processes for preparing films of materials studied in this work, which were published in literature. In experimental part of this paper, thin films of investigated materials were prepared. Quality of thin films was studied. For  $\text{SiO}_2$  and  $\text{TiO}_2$  thin films also thickness precision was studied.

Keywords: Sol-gel method, thin films, dip-coating

# Obsah

1	Úvod .....	10
2	Metoda sol-gel .....	12
3	Příprava sol-gel vrstev .....	14
3.1	Postupy přípravy křemičitých solů .....	16
3.2	Postupy přípravy solů oxidů kovů .....	18
3.2.1	Postupy vycházející z alkoxidů kovů .....	19
3.2.2	Postupy vycházející z kovových solí .....	21
3.3	Techniky depozice vrstev .....	23
3.3.1	Dip-coating .....	24
3.3.2	Spin-coating .....	26
4	Experimentální část .....	27
4.1	Příprava solů .....	27
4.1.1	Sol $\text{SiO}_2$ .....	27
4.1.2	Sol $\text{TiO}_2$ .....	27
4.1.3	Sol $\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	28
4.1.4	Sol $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .....	28
4.1.5	Sol $\text{ZrO}_2$ .....	28
4.1.6	Sol $\text{SnO}_2$ .....	28
4.2	Depozice tenkých vrstev .....	29
4.3	Charakterizace tenkých vrstev .....	29
5	Výsledky a diskuze .....	31
5.1	Vrstvy $\text{SiO}_2$ .....	32
5.2	Vrstvy $\text{TiO}_2$ .....	37
5.3	Vrstvy $\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	43
5.4	Vrstvy $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .....	44
5.5	Vrstvy $\text{SnO}_2$ .....	46
5.6	Vrstvy $\text{ZrO}_2$ .....	47
6	Závěr .....	49
	Seznam použité literatury .....	50

## Seznam obrázků

Obrázek 2.1: Schéma postupů a možných produktů metody sol-gel .....	13
Obrázek 3.1: Kapilární síly působící na stěny různě velkých pórů.....	15
Obrázek 3.2: Reakční schéma hydrolyzy a kondenzace alkoxidu křemíku .....	16
Obrázek 3.3: Série rovnováh hydrolyzy kationtu soli kovu.....	21
Obrázek 3.4: Schéma Pechiniho metody .....	22
Obrázek 3.5: Tažení vrstev technikou dip-coating.....	24
Obrázek 3.6: Vznik tenké vrstvy technikou dip-coating.....	24
Obrázek 3.7: Schéma nanášení vrstev technikou spin-coating .....	26
Obrázek 5.1: Graf závislosti tloušťky vrstev SiO <sub>2</sub> na rychlosti tažení.....	34
Obrázek 5.2: Graf závislosti tloušťky vrstev SiO <sub>2</sub> na rychlosti tažení vrstev pro různá časová období.....	34
Obrázek 5.3: Graf závislosti indexu lomu vrstev na rychlosti tažení.....	35
Obrázek 5.4: Snímek z white-light interferometru pro vrstvu SiO <sub>2</sub> , rychlost tažení vrstvy 6 cm/min, objektiv 5x.....	36
Obrázek 5.5: Snímek z white-light interferometru pro vrstvu SiO <sub>2</sub> , rychlost tažení vrstvy 6 cm/min, objektiv 50x.....	36
Obrázek 5.6: Snímek z white-light interferometru pro vrstvu SiO <sub>2</sub> , rychlost tažení vrstvy 7 cm/min, objektiv 50x.....	36
Obrázek 5.7: Závislost tloušťky vrstev TiO <sub>2</sub> na rychlosti tažení.....	40
Obrázek 5.8: Závislost střední hodnoty tloušťky vrstev na rychlosti tažení, rozdělené podle čtvrtletí, kdy byly vrstvy připraveny.....	40
Obrázek 5.9: Závislost indexu lomu vrstev na rychlosti tažení.....	41
Obrázek 5.10: Snímek z white-light interferometru pro vrstvu TiO <sub>2</sub> , rychlost tažení vrstvy 4 cm/min, objektiv 5x.....	42
Obrázek 5.11: Snímek z white-light interferometru pro vrstvu TiO <sub>2</sub> , rychlost tažení vrstvy 4 cm/min, objektiv 50x.....	42
Obrázek 5.12: Snímek z white-light interferometru pro vrstvu TiO <sub>2</sub> , rychlost tažení vrstvy 7 cm/min, objektiv 5x.....	42
Obrázek 5.13: Snímek z white-light interferometru pro vzorek vrstvy Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> č. 3, rychlost tažení vrstvy 5 cm/min, objektiv 5x.....	43
Obrázek 5.14: Snímek z white-light interferometru pro vzorek vrstvy Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> č. 4, rychlost tažení vrstvy 5 cm/min, objektiv 5x.....	44



Obrázek 5.15: Snímek z white-light interferometru pro vzorek vrstvy $\text{Al}_2\text{O}_3$ č. 3, rychlost tažení vrstvy 5 cm/min, objektiv 5x. ....	44
Obrázek 5.16: Snímek z white-light interferometru pro vzorek vrstvy $\text{Fe}_2\text{O}_3$ č. 1, rychlost tažení vrstvy 4 cm/min, objektiv 5x. ....	45
Obrázek 5.17: Snímek z white-light interferometru pro vzorek vrstvy $\text{Fe}_2\text{O}_3$ č. 2, rychlost tažení vrstvy 4 cm/min, objektiv 5x. ....	45
Obrázek 5.18: Snímek z white-light interferometru pro vzorek vrstvy $\text{Fe}_2\text{O}_3$ č. 5, rychlost tažení vrstvy 6 cm/min, objektiv 50x. ....	45
Obrázek 5.19: Snímek z white-light interferometru pro vzorek vrstvy $\text{SnO}_2$ č. 2, rychlost tažení vrstvy 4 cm/min, objektiv 5x. ....	46
Obrázek 5.20: Snímek z white-light interferometru pro vzorek vrstvy $\text{SnO}_2$ č. 5, rychlost tažení vrstvy 7 cm/min, objektiv 5x. ....	47
Obrázek 5.21: Snímek z white-light interferometru pro vzorek vrstvy $\text{SnO}_2$ č. 5, rychlost tažení vrstvy 7 cm/min, objektiv 50x. ....	47
Obrázek 5.22: Snímek z white-light interferometru pro vrstvu $\text{ZrO}_2$ , rychlost tažení vrstvy 6 cm/min, objektiv 5x. ....	48
Obrázek 5.23: Snímek z white-light interferometru pro vrstvu $\text{ZrO}_2$ , rychlost tažení vrstvy 6 cm/min, objektiv 5x. ....	48
Obrázek 5.24: Snímek z white-light interferometru pro vrstvu $\text{ZrO}_2$ , rychlost tažení vrstvy 6 cm/min, objektiv 50x. ....	48

## Seznam tabulek

Tabulka 1: Tloušťka $\text{SiO}_2$ vrstev pro různé hodnoty rychlosti tažení. ....	32
Tabulka 2: Index lomu $\text{SiO}_2$ vrstev pro různé hodnoty rychlosti tažení. ....	33
Tabulka 3: Tloušťka $\text{TiO}_2$ vrstev připravených při různých rychlostech tažení. ....	38
Tabulka 4: Index lomu $\text{TiO}_2$ vrstev připravených při různých rychlostech tažení. ....	39
Tabulka 5: Vzorky vrstev $\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	43
Tabulka 6: Vzorky vrstev $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .....	45
Tabulka 7: Vzorky vrstev $\text{SnO}_2$ .....	46
Tabulka 8: Vzorky vrstev $\text{ZrO}_2$ .....	48

## Seznam symbolů, zkratek a termínů

**Disperzní soustava** – Směs alespoň dvou fází s velkým mezifázovým povrchem, spojitá fáze je označována jako disperzní prostředí, rozptýlené fáze pak tvoří disperzní podíl

**IPA** – Isopropyl alkohol

**Kondenzace** – Chemická reakce, při které spolu reagují dvě molekuly prostřednictvím svých funkčních skupin za vzniku jedné větší molekuly a vedlejšího nízkomolekulárního produktu

**Ligand** – Aniont nebo elektroneutrální molekula s volným elektronovým párem, chovájící se jako donor elektronů

**Peptizace** – Proces převodu čerstvé sraženiny zpět na sol

**Prekurzor** – Chemická sloučenina, sloužící jako surovina pro přípravu látky jiné prostřednictvím chemické reakce

**PV** – Hodnota peak-to-valley; v této práci je hodnota PV používána v kontextu s plošnou mikrodrsností, kde označuje rozdíl nejvyššího a nejnižšího bodu zkoumané plochy

**Sa** – Parametr plošné mikrodrsnosti, popisující střední aritmetickou výšku plochy

**Sq** – Parametr plošné mikrodrsnosti, popisující střední kvadratickou výšku plochy

**Sol** – Koloidní disperzní soustava, tvořená pevnými koloidními částicemi disperzního podílu v kapalném disperzním prostředí

**Substrát** – vzorek materiálu, jehož povrch modifikujeme tenkou vrstvou

**TEOS** – Tetraethyl orthosilikát  $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$

**TMOS** – Tetramethyl orthosilikát  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$

# 1 Úvod

Jako tenké vrstvy jsou nejčastěji označovány vrstvy materiálů, jejichž tloušťka se pohybuje řádově od několika desítek nanometrů až po jednotky mikrometrů. Tenké vrstvy se často vyznačují jinými a zajímavými vlastnostmi oproti objemovým materiálům, které souvisí s jejich malou tloušťkou a také se způsobem jejich přípravy.[1] Již řadu let se tak tenké vrstvy používají pro povrchové modifikace substrátů. Tenké vrstvy představují dynamicky se rozvíjející obor a v současné době se s nimi můžeme setkat už v celé řadě oblastí, mimo jiné například ve strojírenství, mikroelektronice, energetice nebo optice. Právě v optice tvoří tenké vrstvy nedílnou a často také tu nejdůležitější součást moderních optických systémů.[2]

Technologických procesů přípravy tenkých vrstev je dnes již celá řada a mohou být rozděleny do dvou základních skupin na základě toho, jakých principů využívají pro tvorbu vrstev. První skupinou jsou techniky fyzikální depozice, kam patří například velmi rozšířené vakuové techniky napařování, epitaxe z molekulárního svazku (molecular beam epitaxy, MBE) či napařování.[1, 3] Společným znakem těchto technik je využití nejrůznějších fyzikálních procesů k uvolnění materiálu ze zdroje a jeho transportu na povrch substrátu, kde vytváří vrstvu. Druhou skupinu depozičních technik pak tvoří metody chemické depozice, jež jsou založeny na tvorbě finálního materiálu tenkých vrstev prostřednictvím chemických reakcí z různých molekulárních prekurzorů. Techniky, které v současnosti dominují této skupině, jsou především CVD (chemical vapor deposition), ALD (atomic layer deposition) a chemická depozice z roztoku, tzv. metoda sol-gel.[4] V případě CVD a ALD jsou užívány těkavé sloučeniny, které jsou chemicky transformovány reakcemi v plynné fázi, nebo na fázovém rozhraní plyn-substrát. Zatímco v případě postupů metody sol-gel jsou chemické reakce prekurzorů vázány na prostředí roztoku, v němž jsou rozpuštěny. Každá ze zmíněných technik má pak své výhody, jež ji vyvyšují nad ostatní, ale i nevýhody, které ji naopak limitují.

Tato práce se zabývá přípravou tenkých vrstev, a to právě prostřednictvím metody sol-gel. Jedná se o součást projektu výzkumného a vývojového centra TOPTEC, jehož dlouhodobým cílem je vybudování laboratoře pro přípravu sol-gel vrstev a optimalizace postupů přípravy sol-gel vrstev v rámci takovéhoho pracoviště. Samotná diplomová práce má vytyčené dva hlavní cíle. Prvním z nich je příprava tenkých vrstev oxidu

křemičitého ( $\text{SiO}_2$ ) a oxidu titaničitého ( $\text{TiO}_2$ ) o přesné tloušťce. Vrstvy těchto materiálů mají dlouholetou tradici v oblasti optiky, mimo jiné pro přípravu reflexních a anti-reflexních povlaků.[5–8] Řízení tloušťky připravovaných vrstev je pak obecně důležitým aspektem procesu přípravy tenkých vrstev, zejména mají-li výsledné vrstvy posloužit pro aplikace právě v optice. S ohledem na dostupné vybavení a rešerši, provedenou na téma přípravy tenkých vrstev metodou sol-gel, byl navržen postup kontrolování tloušťky tenkých vrstev prostřednictvím řízení rychlosti tažení vrstev technikou dip-coating. Druhým hlavním cílem práce je poté nalezení a experimentální ověření postupů přípravy tenkých vrstev dalších materiálů. Pro účely této práce byly konkrétně vybrány oxid hlinitý ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), oxid železitý ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) a oxid zirkoničitý ( $\text{ZrO}_2$ ). Kromě těchto tří jsou v této práci navíc zkoumány i tenké vrstvy oxidu cíničitého ( $\text{SnO}_2$ ).

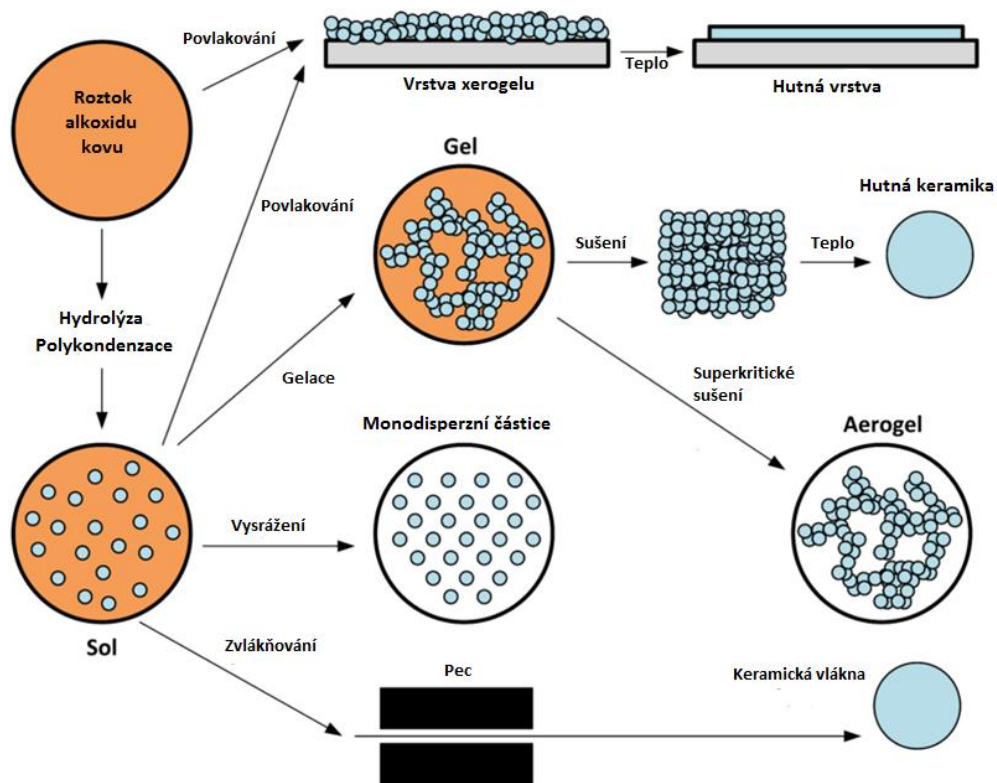
## 2 Metoda sol-gel

Jako metoda sol-gel jsou označovány postupy pro přípravu oxidických a příbuzných materiálů převážně anorganického původu. Charakteristickými znaky takovýchto procesů jsou prvotní homogenizace výchozích surovin do podoby pravého roztoku, jeho převedení na roztok koloidní (tzv. sol) a následně až na gel, a to při zachování jeho homogenity.[9]

Využití koloidů a gelů pro přípravu tuhých materiálů jsou předmětem studia již delší dobu.[10] První zmínky o metodě sol-gel sahají až do poloviny devatenáctého století, kdy byla poprvé pozorována tvorba sklu podobnému materiálu, a to hydrolyzou tetraethyl orthosilikátu (TEOS).[11, 12] Historicky se rovněž jedná o první metodu přípravy silikagelu.[7] Systematický výzkum metody sol-gel pak započal v 70. letech minulého století [13], přičemž až do současnosti se celý proces těší vysoké popularitě a vědci mu i nadále věnují svou pozornost. Jedním z hlavních důvodů toho je relativně snadný způsob přípravy kvalitních tenkých vrstev, který metoda představuje. Právě tenké vrstvy představují první komerční využití metody sol-gel a dodnes se jedná o její nejrozšířenější komoditu.[10] Kromě tenkých vrstev lze ale metodou sol-gel vyrábět i jiné typy produktů, viz schéma metody sol-gel na obrázku 2.1. Vysrážením koloidních částic solu v nerozpouštědle lze připravit monodisperzní prášky. Jejich využití bývá spojeno nejčastěji s výrobou keramiky, kde jsou využívány jako vstupní materiál, nebo jako plnivo. Dalším typem produktů jsou monolitické vzorky. Jedná se o větší objemové vzorky zpracované do požadovaného tvaru bez popraskání. Technologicky je jejich výroba asi nejméně zajímavá, neboť spočívá pouze v jejich odlití, gelaci a pomalém vysoušení gelu, které může trvat i déle než jeden rok. Využití spatřují především jako preformy pro optická vlákna či optika s gradientem indexu lomu. V neposlední řadě je možné zvlákněním solu získat chemicky a tepelně odolná vlákna. Ta mohou být použita například jako nosiče katalyzátorů nebo filtrační membrány.

Velký význam metody sol-gel rovněž spočívá v přípravě keramických a skelných materiálů s vylepšenými nebo dokonce se zcela novými vlastnostmi.[14] Způsob, jakým je toho dosaženo, je kombinováním vlastností různých materiálů tvorbou kompozitů a směsí. V případě kompozitů slouží gel jako matrice, ve které je dispergován vyztužující materiál (plnivo) v podobě vláken nebo částic jiného materiálů.[10] Principálně je možné touto cestou vytvářet i nanokompozitní materiály. Z důvodu tendence nanočástic k agregaci je však dispergace nanočástic v solu nedokonalá. Častěji se tedy provádí

rozpuštění vhodných prekurzorů pro vznik budoucích nanočástic v roztoku a nanočástice se vytvoří během přípravy materiálu. Vylepšených vlastností je pak dosahováno na základě synergického efektu. Díky mírným reakčním podmínkám procesu je také možné začlenit organické skupiny do jinak anorganického materiálu a vytvářet nové materiály s unikátními vlastnostmi.[14] Výsledné hybridní anorganicko-organické materiály se skládají z anorganické oxidické struktury, která je zesíťovaná nebo substituovaná organickými skupinami. Přípravovány mohou být ze speciálních prekurzorů, které obsahují organickou skupinu napojenou na oxid-tvořící prvek pomocí hydrolyticky stabilní vazby. Příkladem takovýchto látek jsou alkylalkoxysilany.



Obrázek 2.1: Schéma postupů a možných produktů metody sol-gel. [15]  
 (Pozn. originální popisky v obrázku přeloženy z angličtiny do češtiny)

Výhodami metody sol-gel jsou především vysoká čistota a homogenita připravených materiálů.[10] Dále také možnost přímé přípravy vrstev a speciálních materiálů. Nevýhodami celého procesu jsou pak vysoká cena některých surovin, dlouhá doba zpracování, přítomnost reziduálních -OH skupin a uhlíku.

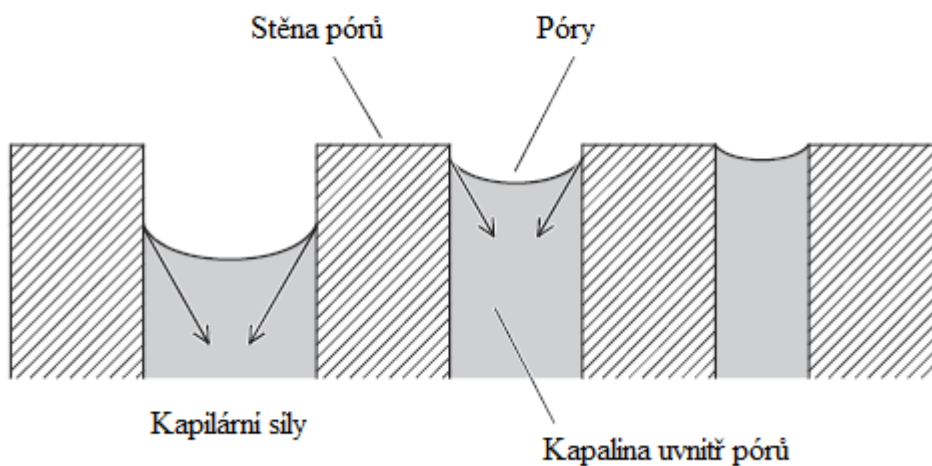
### 3 Příprava sol-gel vrstev

Příprava tenkých vrstev metodou sol-gel se skládá z několika důležitých kroků:

- **Příprava solu, z něhož je tenká vrstva vytvářena** – Sol představuje nepříliš koncentrovaný koloidní roztok, který je za daných podmínek relativně stabilní, řádově dny až roky. Postup, jakým sol vzniká, je dán rozpuštěním výchozích surovin až na pravý roztok a následným přidáním vhodných činidel, jako jsou například voda nebo HCl, čímž dojde k iniciaci chemických reakcí v roztoku, jež postupně vedou ke spojování rozpuštěných částic do vyšších útvarů koloidních rozměrů.[12] Typ použitého prekurzoru a reakční podmínky v roztoku pak významně ovlivňují jak strukturu vznikajících koloidních částic, tak i strukturu výsledného materiálu vrstvy.[13, 16] Pro některé typy roztoků je nezbytné, aby po jejich přípravě byly ještě po určitou dobu ponechány ke stárnutí, během kterého dají reakce v roztoku vzniknout solu s vhodnou viskozitou pro depozici tenkých vrstev.[17, 18]
- **Nanesení solu na substrát** – Sol je nanesen na substrát pomocí vhodné techniky a vytváří tak na jeho povrchu kapalnou vrstvu.
- **Přechod kapalného solu na tuhý gel** – V důsledku odpařování rozpouštědla z kapalně vrstvy dochází k destabilizaci solu.[12] Koloidní částice v solu agregují a díky reakčním dějům v roztoku spolu interagují za tvorby kovalentních vazeb. To vše se navenek projevuje jako postupný nárůst viskozity kapalně vrstvy solu až do bodu, kdy viskozita prudce vzroste a sol prakticky ztuhne, v důsledku prostorového propojení koloidních částic do spojitě 3-dimenzionální tuhé sítě.[19] Tento moment, jenž je označován jako bod gelace, je klíčovým momentem přípravy materiálů metodou sol-gel, neboť kapalně sol při něm přechází na pevně gel. Struktura vzniklého gelu je tvořena vysoce porézní pevnou fází, jejíž póry jsou zcela zaplněny kapalnou fází.
- **Stárnutí a vysoušení gelu** – Kapalina v pórech gelu je tvořena převážně rozpouštědlem, které ale obsahuje ještě nezreagované zbytky částic disperzního podílu. Uvnitř gelu tedy i po jeho zformování stále dobíhají reakce, které vedly k jeho vytvoření. Tento jev je označován jako stárnutí gelu a dochází při něm ke strukturním změnám gelu a celkovému zvýšení jeho pevnosti.[19] Během vysoušení gelu pak dochází k odpařování kapalně fáze z gelu. Odpařováním kapaliny z pórů však dochází ke vzniku kapilárních sil, které působí na stěny

pórů a způsobují smršťování a zpevňování struktury gelu.[10] Působení těchto povrchových sil je znázorněno na obrázku 3.1. Tento aspekt vysoušení gelu může představovat jisté nebezpečí z hlediska tvorby prasklin, pokud je tloušťka připravovaných vrstev příliš vysoká. Výsledný suchý gel je označován jako xerogel.

- **Tepelné zpracování na výsledný produkt** – Ve většině případů je xerogel pouze porézním meziproduktem. Finální úprava, která je zapotřebí pro dokončení tenké vrstvy, je tepelné žihání. Účinkem vysoké teploty dochází k odstranění fyzikálně vázaných molekul vody a rozpouštědla, dále k tepelnému rozkladu organických zbytků v materiálu a v neposlední řadě také ke zhutnění vrstvy.[20, 21] Zhutňování je spojené se změnou vnějších rozměrů, prostřednictvím dalšího smršťování materiálu, a s procesem slinování, při kterém dochází k uzavírání pórů a celkovému snížení měrného povrchu.[22, 23] Ačkoliv produkty metody sol-gel mají primárně amorfni charakter, je během tepelného zpracování možné docílit i krystalizace materiálu vrstvy.[19]



Obrázek 3.1: Kapilární síly působící na stěny různě velkých pórů.[19]

(Pozn. originální popisky v obrázku přeloženy z angličtiny do češtiny)

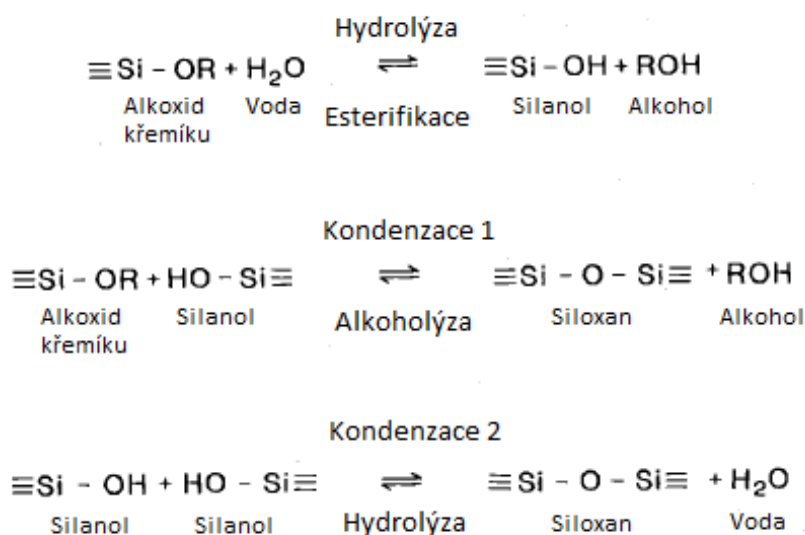
Sol-gel tenké vrstvy mohou být připravovány ve vysoké optické kvalitě. K tomu je však zapotřebí, aby depozice vrstev byla prováděna v čistých prostorech a na čisté substráty.[12]



Ve zbylých částech této kapitoly jsou podrobněji popsány postupy přípravy solů pro tvorbu křemičitých vrstev a také vrstev vybraných oxidů kovů. Pozornost je věnována jak popisu chemického principu, s jakým jsou používané suroviny transformovány na oxidický produkt, tak konkrétním postupům, které byly v praxi využity a byly publikovány v literatuře. Samostatná část je dále věnována technikám depozice tenkých vrstev z připravených solů.

### 3.1 Postupy přípravy křemičitých solů

Křemičité soly a jejich vrstvy jsou nejčastěji připravovány na základě postupů vycházejících z alkoksidů křemíku. Alkoksidy představují organické sloučeniny kovů odvozené od alkoholů náhradou slabě kyselého atomu vodíku v -OH skupině za jiný atom, v případě křemičitých alkoksidů tedy za atom Si. Chemický princip zpracování těchto alkoksysilanů metodou sol-gel spočívá v jejich transformaci na tzv. siloxany, prostřednictvím hydrolyzy a polykondenzace.[19] Reakční schéma hydrolyzy a polykondenzace je uvedeno na obrázku 3.2.



Obrázek 3.2: Reakční schéma hydrolyzy a kondenzace alkoksidu křemíku. [10]

(Pozn. originální popisky v obrázku přeloženy z angličtiny do češtiny)

Během reakce hydrolýzy jsou alkoksidové skupiny -OR nahrazovány za skupiny hydroxylové -OH, v důsledku nukleofilního ataku atomu kyslíku molekuly vody na atom křemíku.[24] Vzniká tak meziproduct silanol, obsahující reaktivní skupiny Si-OH. Úplnou hydrolýzou tetrafunkčního alkoxyd křemíku by vznikala kyselina křemičitá, k tomu ale ovšem nedochází a místo toho ve většině případů začínají, ještě před dokončením hydrolýzy, probíhat reakce polykondenzace.[25] Kondenzačními reakcemi dochází postupně k růstu makromolekulárních oxidických struktur, již zmíněných siloxanů, jež vznikají tvorbou vazeb Si-O-Si mezi kondenzujícími molekulami. Při kondenzačních reakcích spolu mohou reagovat molekuly buď prostřednictvím dvou silanolových funkčních skupin za vzniku siloxanu a vody jako vedlejšího nízkomolekulárního produktu. Nebo spolu mohou reagovat i prostřednictvím silanolové skupiny a nehydrolyzované alkoxy skupiny. V tomto druhém případě vzniká mezi kondenzujícími molekulami opět siloxanová skupina, ale jako vedlejší nízkomolekulární produkt zde vzniká alkohol. Postupným průběhem těchto reakcí hydrolýzy a polykondenzace stoupá počet typů molekul v reakční směsi, od ještě nezreagovaných monomerních alkoxydů až po různě velké polymerní molekuly, a s tím narůstá i počet možných reakcí.[19] Hydrolýza a polykondenzace pak probíhají v připraveném solu nadále až do úplného zreagování, jehož výsledkem je gel, a soly tedy mají omezenou dobu životnosti.

Protože samotné alkoxyd křemíku reagují s vodou poměrně pomalu, uplatňují se pro iniciaci hydrolýzy katalyzátory, kterými jsou nejčastěji látky ovlivňující pH roztoku, tedy kyseliny nebo zásady.[25] Katalyzátory, mimo to, že urychlují hydrolýzu a následnou polykondenzaci, ovlivňují i strukturu vznikajících makromolekulárních částic a tím tedy i vlastnosti solu.[23] Za podmínek kyselí katalýzy, tedy při nízkém pH, vznikají převážně lineární řetězce.[16] Zatímco při bazické katalýze mají vznikající polymerní částice charakter vysoce rozvětvených trojrozměrných částic. Kromě typu a koncentrace použitého katalyzátoru ovlivňuje reakční podmínky hydrolýzy a polykondenzace i celá řada dalších faktorů, například teplota, rozpouštědlo, velikost alkoxy skupiny nebo množství vody, které se obvykle vyjadřuje ve formě molárního poměru vody a alkoxyd  $R = [H_2O]/[Si(OR)_4]$ . [19]

V praxi tedy při postupu přípravy křemičitých vrstev z alkoxydů je sol připraven rozpuštěním alkoxyd křemíku v rozpouštědle a následným přidáním vody a katalyzátoru.[7, 21, 25–28] Nejčastěji používané křemičité alkoxyd jsou tetramethyl orthosilikát

(TMOS) a tetraethyl orthosilikát (TEOS).[19] Protože alkoxidy jsou s vodou nemísitelné, používají se obvykle alkoholy jako společné rozpouštědlo pro alkoxid i vodu.[10] Jako katalyzátor se používají především anorganické kyseliny jako HCl nebo HNO<sub>3</sub>, v případě méně obvyklé bazické katalýzy pak například NH<sub>4</sub>OH.[23] Po smíchání se typicky roztok nechá od stát při pokojové nebo zvýšené teplotě ke stárnutí, aby účinkem hydrolyzy a polykondenzace mohl vzniknout sol požadovaných vlastností. Depozice tenkých vrstev z takto připravených solů pak probíhá podle klasického schématu, tedy depozice kapalných vrstev – gelace – sušení – tepelné zpracování.

Alternativní postup přípravy křemičitých materiálů metodou sol-gel je možný s použitím stabilizovaných vodných solů křemičitanů.[19] Příkladem takového komerčně dostupného stabilizovaného solu je roztok vodního skla. Reakční mechanismy pro vodné soly jsou analogické jako pro alkoxidy křemíku, opět tedy operují na bázi hydrolyzy a polykondenzace. Soly obsahují komplexní směs monomerních a různých oligomerních křemičitých částic, vzniklých polykondenzací kyseliny křemičité.[10] Vodné soly jsou stabilní při vysokém pH a jejich použití je založeno na destabilizaci solu změnou pH nebo odpařením vody, což vede ke spojování křemičitých částic v solu a vzniku gelu. [13] Jedná se o druhý nejrozšířenější způsob přípravy křemičitých materiálů metodou sol-gel, který je ovšem nevhodný pro tenké vrstvy a je zde zmíněn spíše pro úplnost. Křemičité vrstvy jsou připravovány zpravidla z alkoxidů.

## 3.2 Postupy přípravy solů oxidů kovů

Chemie sol-gel přípravy vrstev oxidů kovů se od přípravy křemičitých materiálů podstatně liší vyšší reaktivitou kovových systémů. [10] Příčinu můžeme hledat v odlišných vlastnostech křemíku jakožto polokovu a prvků kovů (přechodných a kovů hlavních skupin). Kovy jsou typicky elektro pozitivnější, díky čemuž jsou náchylnější vůči nukleofilním atakům.[19] Jinak řečeno, kovy fungují jako silnější Lewisovi kyseliny (akceptory elektronů) a lépe reagují s nukleofilními částicemi Lewisovi báze (donorem elektronů). Kovy, zejména pak přechodné kovy, navíc mohou, díky ne zcela zaplněné valenční sféře, zaujmout vyšší koordinační číslo, než odpovídá jejich valenci.

Nejčastější typy surovin pro přípravu solů pro depozici tenkých vrstev metodou sol-gel jsou alkoxidy kovů a kovové soli.[19]

### 3.2.1 Postupy vycházející z alkoxidů kovů

Stejně jako v případě křemičitých vrstev, je možné i při přípravě vrstev oxidů kovů vycházet z alkoxidických prekurzorů. Chemický princip jejich transformace na výsledný oxid kovu je dán opět jejich hydrolýzou a polykondenzací, ačkoliv na rozdíl od alkoxidů křemíku, máme mnohem méně informací o detailech jejich reakčního mechanismu.[29] Obecně však hydrolýzou skupin M-OR alkoxidu kovu vznikají opět reaktivní skupiny M-OH, kde R je alkyl a M je atom kovu. A následnými kondenzačními reakcemi pak dochází k růstu makromolekulárních řetězců tvorbou vazeb M-O-M.[19]

Jako již bylo zmíněno, tak reaktivita kovových sloučenin se liší od reaktivity křemičitých sloučenin. Alkoxidy kovů jsou vysoce náchylné vůči nukleofilním atakům díky přítomnosti elektronegativních skupin -OR, které stabilizují iont kovu v jeho nejvyšším oxidačním stupni, a díky obecně vyšší elektropozitivitě centrálního atomu kovu.[10] Rychlosti jejich reakcí jsou tedy několikanásobně vyšší než pro křemičité alkoxidy. Pro představu rychlost hydrolýzy titaničitého alkoxidu  $Ti(OR)_4$  je řádově  $10^5$  krát vyšší než v případě odpovídajícího křemičitého alkoxidu  $Si(OR)_4$ . [19] Reaktivita alkoxidů kovů může být ovlivňována na základě stejných principů jako u křemičitých alkoxidů. Za zmínku zde stojí zejména snižování rychlostí reakcí zvyšováním velikosti alkoxy skupin -OR. Čím větší a rozvětvenější jsou uhlovodíkové zbytky na alkoxy skupinách, tím větší je jejich sterické bránění centrálního atomu kovu.[10] V praxi se v případě použití alkoxidů kovů setkáváme nejméně s propoxidy. Vysoká reaktivita alkoxidů kovů může být také omezena s použitím stabilizujících ligandů. Princip jejich fungování spočívá v nahrazení jedné, nebo více alkoxy skupin za jiný ligand, který je odolnější vůči hydrolýze a blokuje koordinační místa na atomu kovu.[19] Příkladem takového stabilizujícího ligandu je například acetylaceton, neboli pentan-2,4-dion.

Alkoxidy mají obecně tu výhodu, že jsou dobře rozpustné v alkoholech až na pravý roztok a mohou být snadno převedeny na oxidický produkt. V případě alkoxidů kovů se jejich dobrá reaktivita stává spíše nevýhodou. Rychlost reakcí s vodou je pro řadu alkoxidů kovů tak vysoká, že okamžitě reagují i stopami vody v rozpouštědlech, nebo jsou dokonce citlivé i na atmosférickou vlhkost, což podstatně komplikuje manipulaci s nimi.[30] Kromě toho jsou alkoxidy poměrně drahé, obtížně dostupné, nebo dokonce pro některé prvky kovu komerčně zcela nedostupné. Pro přípravu vrstev oxidů kovů

se tedy využívají i jiné typy výchozích surovin, především soli kovů, popřípadě se můžeme setkat i s komplexními sloučeninami kovů.

### **Postupy nalezené v literatuře**

Přejdeme-li od obecné teorie ke konkrétním postupům, které byly experimentálně ověřeny pro přípravu tenkých vrstev, tak v případě hlinitých solů a jejich vrstev, byl jako výchozí alkoxyd úspěšně použit sec-butoxyd hlinitý.[31, 32] Stejně jako pro křemičité alkoxydy, tak i v těchto případech jsou používány alkoholy jako rozpouštědla, především pak isopropyl alkohol. Rovněž se při přípravě solu používá pro snížení reaktivity výchozího alkoxydu acetylaceton jako chelátové (komplexační) činidlo. V publikaci [32] autoři přidávali do reakční směsi navíc ještě vodu a kyselinu dusičnou jako katalyzátor.

Soly pro depozici titaničitých vrstev byly připravovány hned ze dvou typů alkoxydů. Prvním použitým typem alkoxydu byl isopropoxyd titaničitý, jež byl rozpouštěn v ethanolu a katalyzován kyselinou octovou.[33] Druhým typem alkoxydu byl pak n-butoxyd titaničitý. Ten byl v jednom z použitých postupů rozpouštěn v isopropyl alkoholu, do vzniklého roztoku byla pak ještě přidávána voda a kyselina dusičná jako katalyzátor.[34] Rovněž byl ale použit velmi podobný postup, kdy byl opět ten samý n-butoxyd rozpouštěn ve směsi ethanolu, acetylacetonu, kyseliny octové a vody.[35]

Zirkoničité vrstvy byly připravovány rovněž ze dvou typů výchozích alkoxydů. Jeden z možných postupů přípravy využívá propoxyd zirkoničitý, který je rozpouštěn opět v alkoholu, kterým byl propanol.[36] Do roztoku jsou pak dále přidány ještě voda a acetylaceton jako stabilizační aditivum. Další ověřený postup pak využívá jako výchozí surovinu n-butoxyd zirkoničitý.[37] V tomto postupu byl alkoxyd nejprve rozpouštěn v butanolu a do roztoku byly následně přidány vodný roztok peroxidu vodíku a kyseliny dusičné.

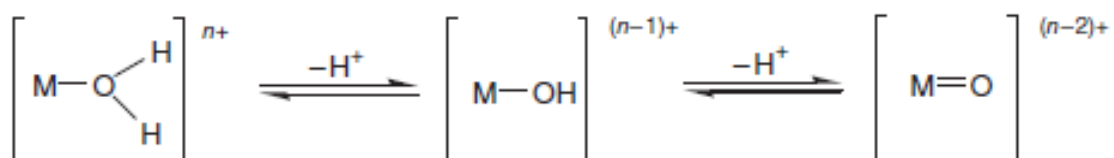
Soly pro cíničité vrstvy byly úspěšně připravovány s použitím isopropoxydu cíničitého jako prekurzoru, který byl rozpouštěn ve směsi isopropyl alkoholu a toluenu.[38]

Vrstvy železité jsou podle dostupných publikací připravovány spíše na základě postupů vycházejících z železitých solí.

### 3.2.2 Postupy vycházející z kovových solí

Soli kovů, které se využívají, zahrnují nejčastěji chloridy, dusičnany a acetáty. Chloridy a dusičnany mají tu výhodu, že jsou dobře rozpustné ve vodě a organických rozpouštědlech, acetáty jsou na druhou stranu schopné stabilizovat iont kovu v roztoku díky skupinám C=O. [30]

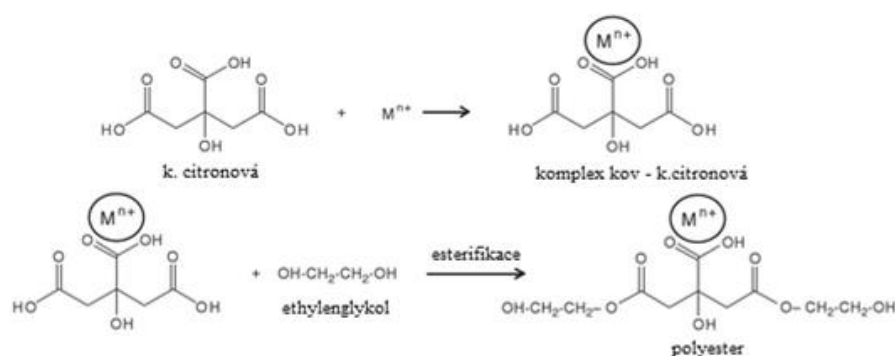
Kovové soli mohou být zpracovány na oxid kovu opět prostřednictvím hydrolyzy a polykondenzace. Při hydrolyze je iont kovu, vzniklý rozpuštěním soli, koordinován molekulami vody. Protože ale při napojení molekuly vody dochází k přenosu náboje z atomu kyslíku vody na iont kovu, jsou koordinované molekuly kyselější a může dojít k jejich deprotonaci.[19] Podle podmínek pH prostředí a velikosti náboje iontu kovu, tak při hydrolyze vznikají různé komplexní částice, mezi kterými je rovnováha (obrázek 3.3). Je-li rovnováha posunuta v režimu, kdy se v roztoku vyskytují hydroxo komplexy s reaktivními skupinami M-OH, mohou spolu tyto částice navzájem reagovat kondenzačními reakcemi za vzniku vazeb M-O-M. Kromě hydrolyzy mohou soli kovu rozpuštěné v alkoholech podléhat i alkoholýze, při které vznikají reaktivní alkoxy skupiny M-OR.[39] Alkoxy skupiny se pak dále zapojují do hydrolyzy a kondenzace. Rychlost hydrolytických a kondenzačních reakcí je možné regulovat s použitím stabilizujících ligandů, například pomocí acetylacetonu.



Obrázek 3.3: Série rovnováh hydrolyzy kationtu soli kovu.[19]

Soli mohou být také převedeny na oxidický produkt i některým z „nehydrolytických“ postupů. Mezi těmito postupy je asi nejvýznamnější tzv. Pechiniho metoda, pojmenovaná po svém objeviteli Maggiovì Pechinim.[40] Jedná se o metodu, která je založena na tvorbě stabilního komplexu kovu a organické polymeraci, viz schéma na obrázku 3.4. Surovinou jsou obvyklé typy solí jako dusičnany, chloridy nebo acetáty kovů. Jako komplexační činidlo jsou používány  $\alpha$ -hydroxykarboxylové kyseliny, především pak kyselina citronová. Vzniklé komplexní sloučeniny kovu jsou

polyesterifikací s polyhydroxy alkoholy, jako jsou ethylenglykol nebo polyethylenglykol, převedeny na polymerní gel. Konečný materiál oxidu kovu je získán z polymerního gelu kalcinací. V současné době se touto cestou připravují především multikomponentní oxidické materiály v různé formě, včetně tenkých vrstev.[41]



Obrázek 3.4: Schéma Pechiniho metody.[19]

(Pozn. originální popisky v obrázku přeloženy z angličtiny do češtiny)

### Postupy nalezené v literatuře

Soly pro přípravu hlinitých vrstev byly připravovány z  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ . [42–44] Sůl je obvykle rozpouštěna v ledové (koncentrované) kyselině octové. Do vzniklého roztoku jsou následně přidávány také acetylaceton jako chelátové (komplexační) činidlo a malé množství aditiva polyvinylalkoholu, který by měl omezovat tvorbu prasklin ve vrstvě. Individuální postupy se navzájem lišily poměrem použitých látek. Alternativní postup přípravy hlinitých vrstev byl publikován s použitím  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  jako výchozí kovové soli. [39] Sůl je v tomto postupu rozpouštěna pouze v ethanolu, do vzniklého roztoku je pak přidáván opět acetylaceton.

Železité vrstvy byly připravovány několika různými postupy. Asi nejjednodušší z nich je postup vycházející z hydrátu dusičnanu železitého  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ , který byl při přípravě solu rozpuštěn v 2-methoxyethanolu spolu s acetylacetonem.[45] Podobně byly vrstvy rovněž připravovány rozpuštěním téhož hydrátu v ethylenglykolu.[46] Příprava však byla komplikována tím, že byla prováděna v inertní atmosféře dusíku. Další postup přípravy železitého solu pro přípravu vrstev je možný s použitím  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ . [45] Ten je nejprve rozpuštěn ve vodě a následným přidáním vodného

roztoku amoniaku je vysrážen na  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Po odseparování je práškový hydroxid nakonec peptizován (převeden zpět na koloidní roztok) dispergací v kyselině octové. Analogický postup zahrnující vysrážení a peptizaci železitého hydroxidu byl proveden i s dusičnanem železitým jako výchozí surovinou.[47]

Zirkoničité vrstvy byly připravovány pomocí  $\text{ZrCl}_4$ . Roztok pro přípravu vrstev byl z této soli připravován pouze s pomocí ethanolu jako rozpouštědla, přičemž hydrolyza nastala až během samotného nanášení vrstev z roztoku díky vzdušné vlhkosti.[48] Zirkoničité vrstvy byly rovněž připravovány ze zirkoničitého acetylacetonátu. Na rozdíl od předešlých uvedených postupů, které využívali acetylaceton jako stabilizační činidlo a komplex kovu vznikal během přípravy solu, tento postup vychází z již připraveného komerčně dostupného acetylacetonátu kovu. Ten je převeden na sol vytvořením suspenze v organickém rozpouštědle, například butanolu, a následným přidáním vody.[49]

Soly pro přípravu cíničitých vrstev byly při postupech vycházejících ze solí připravovány nejčastěji pomocí  $\text{SnCl}_4$  jako výchozí sloučeniny. V jednom z postupů byl pro přípravu solu tento chlorid rozpouštěn v ethanolu spolu s vodou.[50] V dalším z postupů byl chlorid rozpuštěn ve vodném roztoku amoniaku, ve kterém se cíničitá sůl vysrážela na práškový hydroxid, jenž byl nakonec ve vodě pomocí ultrazvuku peptizován zpět na koloidní disperzi.[51]

Titaničité vrstvy jsou připravovány především pomocí postupů vycházejících z alkoxidů.

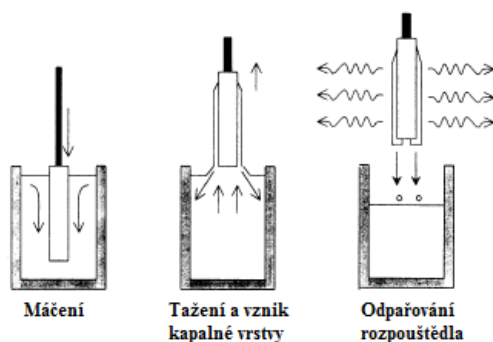
### 3.3 Techniky depozice vrstev

Při přípravě tenkých vrstev metodou sol-gel je depozice vrstev dalším krokem, který následuje po přípravě solu. Kapalným sol je možné nanést na povrch substrátu mnoha způsoby. Nejčastěji se však používají techniky dip-coating (namáčení) a spin-coating (odstředování), které poskytují kvalitní vrstvy jak pro výzkumné, tak pro výrobní účely s dobrou reprodukovatelností. Pro průmyslovou výrobu sol-gel vrstev ve velkém měřítku pak stojí za zmínku také technika spray-coating (sprejování), která vyniká vysokou produktivitou, ale za cenu horší kvality vrstev.[52]



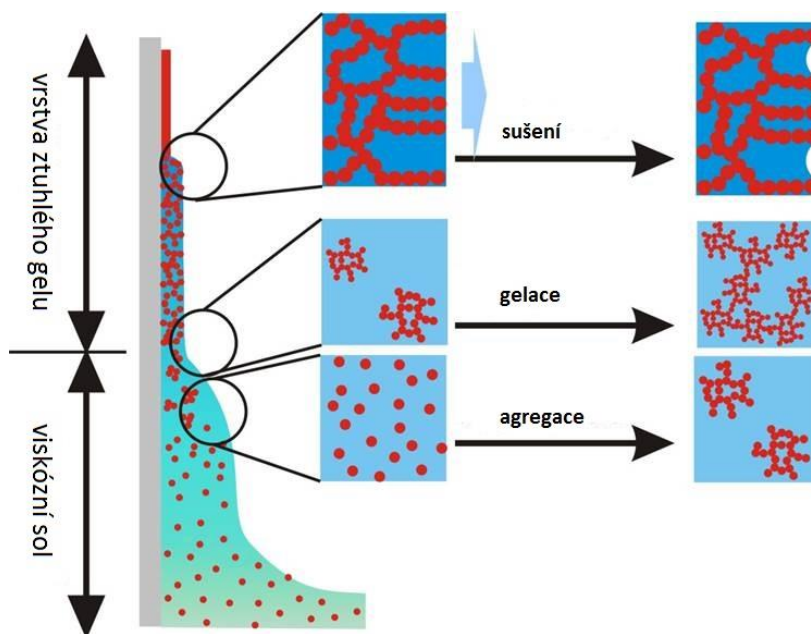
### 3.3.1 Dip-coating

Princip nanášení vrstev technikou dip-coating je vcelku jednoduchý. Spočívá v ponoření substrátu do roztoku, kde je ponechán několik desítek sekund ke smočení, a jeho následném vytahování konstantní rychlostí (Obrázek 3.5). Pohybující se substrát s sebou při vytahování strhává kapalinu a na jeho povrchu tak vzniká kapalná vrstva solí. Platí zde závislost, že čím vyšší je rychlost vytahování substrátu, tím vyšší je i tloušťka vrstvy na něm deponované. Substráty, které se touto technikou povlakuji jsou typicky různé rovinné destičky.



Obrázek 3.5: Tažení vrstev technikou dip-coating.[12]

(Pozn. originální popisky v obrázku přeloženy z angličtiny do češtiny)



Obrázek 3.6: Vznik tenké vrstvy technikou dip-coating.[53]

(Pozn. originální popisky v obrázku přeloženy z angličtiny do češtiny)

Přechod solu na gel probíhá rychle díky tomu, že již během tažení kapalně vrstvy začíná probíhat odpařování rozpouštědla. Odpařování, společně s gravitačním stékáním a v roztoku probíhajícími reakcemi, vede k tomu, že se kapalná vrstvička solu stává čím dál více koncentrovanější a sol se destabilizuje.[54] Částice v solu tak spolu agregují, až do bodu, kdy vzájemným prostorovým propojením zformují porézní strukturu gelu. Názorné schéma vzniku tenké vrstvy technikou dip-coating můžete vidět na obrázku 3.6.

Tloušťka vrstev nanesených technikou dip-coating závisí především na rychlosti tažení vrstev, koncentraci a viskozitě roztoku.[55] Pro newtonovské kapaliny lze vztah mezi tloušťkou vrstvy a těmito parametry vyjádřit pomocí teoreticky odvozené Landau-Levichovy rovnice:

$$h = 0,94 \frac{(\eta \cdot v)^{2/3}}{\gamma^{1/6} \cdot (\rho \cdot g)^{1/2}}$$

kde  $h$  je tloušťka vrstvy solu,  $v$  je rychlost tažení vrstvy z roztoku,  $\eta$  je viskozita solu,  $\rho$  je jeho hustota,  $\gamma$  je povrchové napětí na rozhraní kapalina-plyn a  $g$  je normální tíhové zrychlení.[54] Pro konkrétní sol je možné shrnout proměnné spojené s vlastnostmi solu do jednoho parametru  $k$  a vyjádřit tak tloušťku vrstvy  $h$  v závislosti na rychlosti tažení vztahem:

$$h = k \cdot v^{2/3}$$

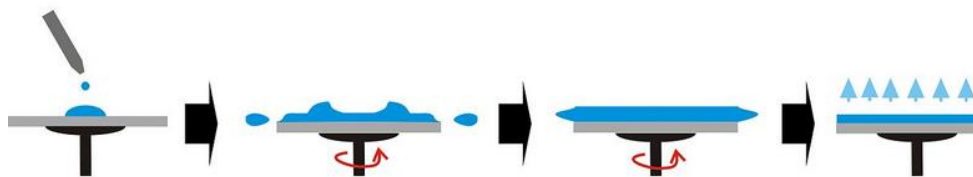
kde  $k$  je konstanta charakteristická pro daný roztok.[52] V praxi však tento vztah ne vždy platí. Experimentálně se hodnota exponentu mocninné závislosti tloušťky na rychlosti tažení pohybovala od 0,5 až po 0,66.[56] Tloušťku vrstvy  $h$  jako funkci rychlosti tažení lze tedy lépe vyjádřit pomocí obecnější semiempirické rovnice:

$$h = k \cdot v^\alpha$$

kde  $\alpha$  a  $k$  jsou experimentálně stanovené parametry. Po experimentálním stanovení parametrů  $\alpha$  a  $k$  lze pak poměrně přesně řídit tloušťku připravovaných vrstev změnou rychlosti tažení. Je však nutné brát ohled na určitou závislost parametru  $k$  na teplotě. Stejně tak v případě, že v roztoku probíhají během tažení hydrolytické reakce, je nutné brát ohled i na určitý vliv okolní vlhkosti na tloušťku vrstvy.[52]

### 3.3.2 Spin-coating

Spin-coating je technika depozice, při které substrát rotuje kolem osy, která je kolmá na nanášenou plochu. Samotný proces depozice vrstev se skládá z několika fází, které můžete vidět na obrázku 3.7. Nejprve dochází k nanesení solu na střed substrátu, který je v klidu, nebo již rotuje. Následně je vlivem rotace při vysokých otáčkách sol radiálním tokem rozprostřen k okraji substrátu, odkud jeho přebytečné množství odlétne ve formě kapek. Se snižující se tloušťkou vrstvy klesá množství odlétající kapaliny, neboť roste množství netěkavých složek ve vrstvě a spolu s tím i viskozita. [55] Nakonec pak v důsledku odpařování rozpouštědla dochází ke gelaci. Technikou spin-coating jsou vrstvy nanášeny nejčastěji na nepříliš velké substráty s rotační symetrií.



Obrázek 3.7: Schéma nanášení vrstev technikou spin-coating.[57]

Pro popis tloušťky konečné vrstvy v závislosti na procesních a materiálových parametrech byl odvozen vztah:

$$h = \left(1 - \frac{\rho_A}{\rho_{A0}}\right) \cdot \left(\frac{3\eta \cdot m}{2\rho_{A0} \cdot \omega^2}\right)^{1/3}$$

kde  $h$  je tloušťka vrstvy,  $\rho_A$  je hustota těkavého rozpouštědla,  $\rho_{A0}$  je počáteční hodnota  $\rho_A$ ,  $\eta$  je dynamická viskozita,  $\omega$  je úhlová rychlost a  $m$  je rychlost odpařování rozpouštědla.[55] Protože se ale hodnota  $m$  musí stanovit experimentálně, často se používá jednoduchá semiempirická rovnice popisující tloušťku v závislosti na úhlové rychlosti:

$$h = A \cdot \omega^B$$

kde  $A$  a  $B$  jsou experimentálně stanovené konstanty.

## 4 Experimentální část

V následující kapitole jsou popsány experimentální postupy použité pro přípravu a vyhodnocení tenkých vrstev.

### 4.1 Příprava solů

Na základě rešerše byly pro přípravu vrstev  $\text{SiO}_2$  a  $\text{TiO}_2$  vybrány postupy vycházející z alkoxidů. Díky jejich rozpustnosti v alkoholech a dobré reaktivitě umožňují vytvářet vysoce kvalitní, homogenní vrstvy. Obecný postup přípravy solů těchto materiálů zahrnuje rozpuštění alkoxidických prekurzorů v alkoholu a následné přidání vody a katalyzátoru.

Naproti tomu vrstvy ostatních zkoumaných oxidů kovů ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) byly zhotoveny ze solů vycházejících z anorganických solí. Obecný postup zahrnuje v takovém případě rozpuštění odpovídající soli v alkoholu a případné přidání komplexačního činidla či vody.

Pakliže není u konkrétního postupu uvedeno jinak, tak každý z roztoků byl laboratorně připravován na vzduchu při pokojové teplotě.

#### 4.1.1 Sol $\text{SiO}_2$

Pro přípravu křemičitého solu bylo nejprve odměřeno celkem 43 ml isopropyl alkoholu (IPA). Z toho zhruba 33 ml IPA bylo použito pro rozpuštění 6 ml tetraethyl orthosilikátu v jedné nádobě, zatímco v nádobě druhé pak bylo zbylé množství IPA smícháno s 0,4 ml 2M HCl a 0,7 ml demi vody. Za stálého míchání jsou nakonec tyto dva roztoky smíchány do jednoho a směs je poté nadále míchána ještě 15 minut. Před použitím byl sol ponechán v uzavřené nádobě ke stárnutí po dobu 5 dní. Výsledný sol je čirý, bezbarvý roztok.

#### 4.1.2 Sol $\text{TiO}_2$

Obdobně jako v případě křemičitého solu je i pro sol titaničitý nejprve odměřeno 43 ml IPA, jakožto rozpouštědla. Jeho část, zhruba asi 33 ml, je použita k rozpuštění 6 ml isopropoxidu titaničitého. Zbylé množství IPA je pak v další nádobě smícháno s 0,7 ml 35% HCl a 0,3 ml demi vody. Takto připravené roztoky jsou nakonec

smíchány dohromady za stálého míchání a výsledná směs je nadále míchána ještě dalších 15 minut. Výsledný sol je nažloutlý čirý roztok.

Takto připravený sol je připravený k okamžitému použití pro přípravu titaničitých vrstev a nevyžaduje tedy žádné stárnutí. Sol je stabilní podstatně kratší dobu než v případě ostatních solů, které byly připravovány v této práci. Doba stability tohoto solu činí řádově několik dní a její uplynutí se projevuje výskytem makroskopických částic  $\text{TiO}_2$ , které v solu vzniknou koagulací a sedimentují na dně nádoby.

#### **4.1.3 Sol $\text{Al}_2\text{O}_3$**

Pro přípravu hlinitého solu bylo použito 4,75 g hexahydrátu chloridu hlinitého. Ten byl rozpuštěn ve 23 ml ethanolu. Následně jsou do roztoku přidány 4 ml acetylacetonu. Směs je míchána při pokojové teplotě po dobu 4 hodin. Po umíchání byl sol uložen v uzavřené nádobě ke stárnutí po dobu 5 dní. Výsledný sol je nažloutlý čirý roztok.

#### **4.1.4 Sol $\text{Fe}_2\text{O}_3$**

Sol byl připraven rozpuštěním 3,6 g nonahydrátu dusičnanu železitého ve směsi 25 ml 2-methoxyethanolu, který sloužil jako rozpouštědlo, a 3,25 ml acetylacetonu. Roztok byl dále míchán ještě 2 hodiny. Po umíchání byl sol ponechán v uzavřené nádobě ke stárnutí po dobu 5 dní. Výsledný sol je hnědo-červená kapalina.

#### **4.1.5 Sol $\text{ZrO}_2$**

Pro přípravu solu bylo nejprve 35,1 ml IPA použito k rozpuštění 0,6 g bezvodého chloridu zirkoničitého, a to za silného míchání ve studené vodní lázni. Následně bylo k tomuto roztoku přidáno 0,185 ml vody a roztok byl dále míchán ještě 2 hodiny. Po umíchání byl roztok umístěn do uzavíratelné nádoby, kde byl ponechán ke stárnutí po dobu 5 dní. Výsledný sol je čirý bezbarvý roztok.

#### **4.1.6 Sol $\text{SnO}_2$**

Cínčitý sol byl získán již připravený od konzultanta doc. Exnara. Jedná se o sol připravený dle postupu analogického, jako byl postup vycházející z  $\text{SnCl}_4$ , který byl

nalezen v literatuře. Lišil se pouze tím, že doc. Exnar použil ve svém postupu isopropyl alkohol jako rozpouštědlo místo ethanolu a do roztoku navíc přidal acetylaceton.

Sol je připraven z 1,1 ml  $\text{SnCl}_4$ , rozpuštěného v 25 ml isopropyl alkoholu spolu s 3 ml acetylacetonu a 0,75 ml vody. Výsledný sol je červeno oranžový, čirý roztok.

## 4.2 Depozice tenkých vrstev

Tenké vrstvy byly laboratorně připravovány technikou dip-coating. Substrátem, na který byly tenké vrstvy nanášeny a jehož optické vlastnosti tak byli modifikovány, byla mikroskopová sklíčka Thermo Scientific SuperFrost, která se vyznačují hladkým povrchem a vynikajícími optickými vlastnostmi. Index lomu těchto sklíček je  $n = 1,5171$  (pro vlnovou délku  $\lambda = 546,07$  nm). [58, 59] Před nanesením byla sklíčka přečištěna pomocí demi vody a isopropyl alkoholu.

Depozice vrstev sestávala z ponoření substrátu do solu a jeho smočení v solu po dobu 30 sekund. Následně byl substrát vytažen z roztoku konstantní rychlostí. Jako tažné zařízení byl použit upravený CNC gravírovací stroj, který umožňoval pomocí připojeného počítače regulovat v širokém rozmezí rychlost tažení vzorků ve vertikálním směru. Po vytažení byl vzorek ponechán ještě 1 minutu na tažném zařízení, aby mohla proběhnout gelace kapalných vrstev. Dále byl vzorek tenké vrstvy ponechán 1 hodinu na vzduchu k vysušení vrstvy gelu na xerogel. Finální úprava vzorku vrstvy byla provedena zahřátím v peci na teplotu 500 °C po dobu 20 minut.

## 4.3 Charakterizace tenkých vrstev

Připravené vzorky tenkých vrstev byly analyzovány pomocí dvou metod. První použitou metodou byla spektroskopická elipsometrie, která umožňuje studium tloušťky a indexu lomu tenkých vrstev. Druhou použitou metodou charakterizace byla white-light interferometrie (interferometrie v bílém světle), umožňující studium povrchu vzorků s vysokou přesností.

Elipsometrická měření byla prováděna na elipsometru Sentech SE850. Vzorky byly měřeny v UV/Vis oblasti s rozsahem 280 nm až 850 nm pro tři různé úhly dopadu, a to 50 °, 60 ° a 70 °. Z naměřených elipsometrických dat pak byly fitováním modelů vrstev získány informace o tloušťce a indexu lomu připravených vrstev. Pro fitování vrstev

$\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  byl použit Cauchyho disperzní model, pro vrstvy  $\text{TiO}_2$  a  $\text{ZrO}_2$  byl použit model Tauc-Lorentz a pro fitování  $\text{SnO}_2$  byl použit model Drude-Lorentz.

Interferometrické studium povrchu vzorků bylo prováděno pomocí optického profilometru Zygo NewView 7200. Pro měření topografie byly použity objektivy profilometru se zvětšením 5x a 50x. Při použití objektivu se zvětšením 5x je velikost zkoumané plochy vzorku 1,4 x 1,05 mm, pro objektiv 50x je to pak plocha 0,14 x 0,11 mm. Kromě snímků 3D topografie vzorku, je touto měřicí technikou kvantitativně určována rovněž mikrodrsnost zobrazované plochy vzorku.

## 5 Výsledky a diskuze

U připravovaných vrstev  $\text{SiO}_2$  a  $\text{TiO}_2$  byla předmětem zkoumání zejména přesnost jejich tloušťky. Jak bylo řečeno v teoretické části práce, tak tloušťka sol-gel vrstev je ovlivňována mnoha faktory. Přístup, který byl zvolen pro přípravu přesných vrstev, spočíval v zafixování co nejvíce možných materiálových parametrů, které mohou mít na tloušťku připravovaných vrstev vliv. Pro oba tyto materiály byl vybrán jeden konkrétní postup přípravy tenkých vrstev, vycházející z alkoxidů jako výchozích surovin, který produkuje kvalitní tenké vrstvy. Vrstvy byly nanášeny na substráty technikou dip-coating pro různé hodnoty rychlosti tažení, přičemž byla sledována závislost mezi výslednou tloušťkou a rychlostí tažení vrstev.

Pro vrstvy ostatních zkoumaných materiálů, které zahrnovali konkrétně oxidy  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$  a  $\text{ZrO}_2$ , bylo úkolem nalézt v literatuře postupy jejich přípravy a laboratorně je ověřit. Vzhledem k rozsahu práce byl pro každý materiál vybrán pouze jeden postup pro experimentální ověření. Konkrétní postupy přípravy, které byly zvoleny, vycházeli ve všech případech z kovových solí. Důvodem je obecně snadnější manipulace a lepší komerční dostupnost tohoto typu výchozích surovin, v porovnání s alkoxidy. Pro každý ze zkoumaných materiálů byla připravena skupina 6 vzorků, u kterých byla posuzována především kvalita výsledných vrstev.



## 5.1 Vrstvy SiO<sub>2</sub>

Celkem bylo připraveno 59 vzorků tenkých vrstev SiO<sub>2</sub>. Hodnoty jejich tloušťky a indexu lomu jsou uvedeny v tabulkách 1 a 2. Uvedené hodnoty indexů lomu platí pro vlnovou délku 632,8 nm. Jednotlivé sloupce v tabulkách reprezentují sady vzorků. Každá sada se skládá ze skupiny několika vzorků, které byly připraveny v průběhu jednoho dne.

Všechny vzorky vrstev SiO<sub>2</sub> byly připraveny z jednoho roztoku, s výjimkou sady vzorků Si5. To znamená, že pro přípravu každé sady vzorků postupně od Si1 až po Si8 se navyšovala doba stárnutí používaného roztoku. Doba stárnutí solu je velmi důležitý údaj, protože označuje dobu „pre-polymerace.“ Tedy dobu od přípravy roztoku, během níž mohly v roztoku polymeračními reakcemi narůstat rozpuštěné částice disperzního podílu do koloidních rozměrů. Čím delší je doba stárnutí solu, tím vyšší by měla být jeho viskozita a tedy i tloušťka připravených vrstev. V našem případě ale nebyl pozorován žádný významný nárůst tloušťky vrstev od první sady vzorků Si1, kde doba stárnutí solu od jeho umíchní činila základních 5 dní, až po sadu Si8, pro kterou činila doba stárnutí používaného solu již celých 58 dní. Sada vzorků Si5 byla připravena z nového solu, jehož doba stárnutí činila opět 5 dní.

Rychlost v [cm/min]	Tloušťka d [nm]							
	Si1	Si2	Si3	Si4	Si5	Si6	Si7	Si8
3,5			71,1	77,4	67,1	66,7		66,8
4	74,3	76,5				73,8	73,3	72,2
4,5			84,1	88,3	80,0	79,3		76,0
5	84,3	85,5				83,3	82,2	83,1
5,5			95,7	96,4	92,5	89,6		87,9
6	92,1	95,0				95,9	92,9	92,9
6,5			109,5	107,1	100,2	102,2		98,4
7	99,2	102,9				108,6	101,8	102,6
7,5			113,5	114,3	105,1			
8		108,0					111,0	
8,5			123,5	122,5	117,4			
9		114,9					119,0	
9,5			131,0	132,8	126,0			
10		124,3					127,1	
10,5			143,4	143,4	133,1			
11							133,5	

Tabulka 1: Tloušťka SiO<sub>2</sub> vrstev pro různé hodnoty rychlosti tažení.

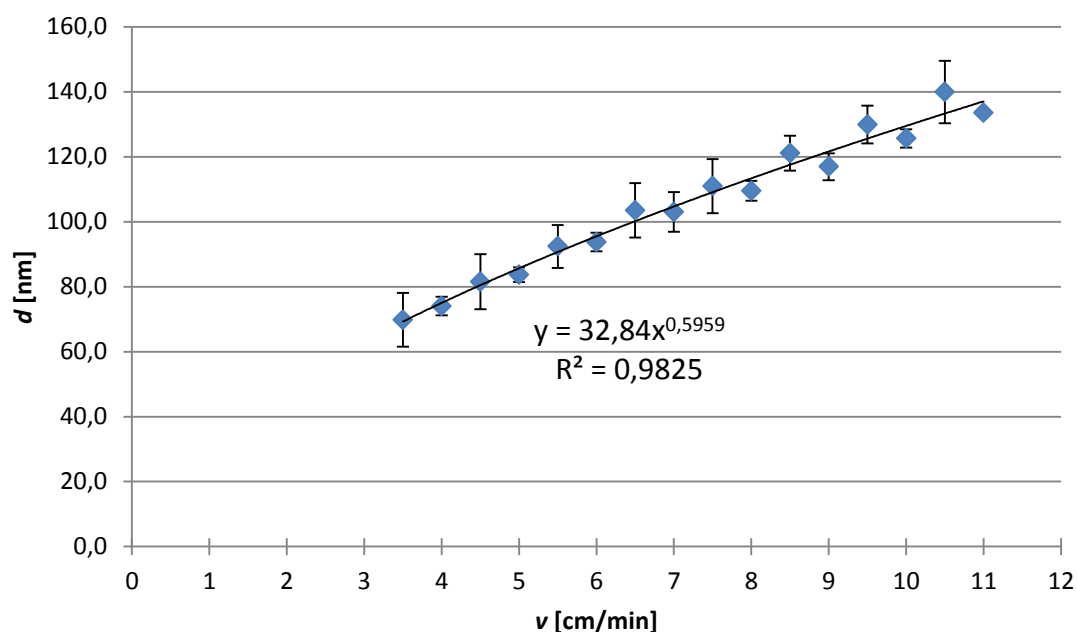
Rychlost $v$ [cm/min]	Index lomu $n$ [1]							
	Si1	Si2	Si3	Si4	Si5	Si6	Si7	Si8
3,5			1,39	1,37	1,38	1,40		1,41
4	1,39	1,36				1,39	1,40	1,40
4,5			1,38	1,38	1,36	1,40		1,40
5	1,37	1,36				1,39	1,40	1,39
5,5			1,39	1,39	1,36	1,39		1,39
6	1,37	1,36				1,39	1,39	1,39
6,5			1,37	1,40	1,36	1,38		1,38
7	1,37	1,37				1,37	1,39	1,39
7,5			1,37	1,39	1,37			
8		1,37					1,39	
8,5			1,37	1,41	1,36			
9		1,38					1,39	
9,5			1,37	1,38	1,38			
10		1,37					1,38	
10,5			1,37	1,37	1,37			
11							1,38	

Tabulka 2: Index lomu SiO<sub>2</sub> vrstev pro různé hodnoty rychlosti tažení.

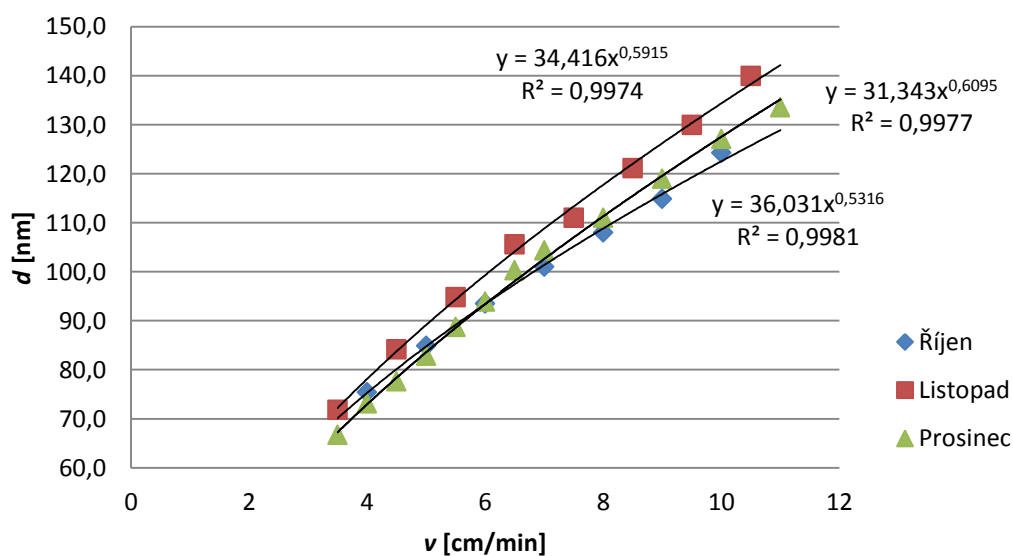
Pro každou hodnotu rychlosti tažení byla určena střední hodnota a rozptyl tloušťky a indexu lomu vrstev. Výsledky jsou vyneseny v grafech na obrázcích 5.1 a 5.2. Jak můžeme vidět na obrázku 5.1, tak vztah mezi tloušťkou vrstvy a rychlostí tažení vrstev velmi dobře odpovídá teoreticky předpokládané závislosti. Jednotlivé body v grafu reprezentují střední hodnoty tloušťky vrstev pro danou rychlost. Chybové úsečky označují velikost dvojnásobku směrodatné odchylky tloušťky, přičemž směrodatná odchylka je dána jako odmocnina z rozptylu. Proložení bodů mocninnou funkcí tak získáváme přímo parametry  $k$  a  $\alpha$  semiempirické rovnice  $d = k \cdot v^\alpha$ , která je v grafu uvedena. Teoretické hodnoty tloušťky poměrně dobře korespondují s hodnotami tloušťky experimentálně připravených vrstev. Vzhledem k tomu, že během depozice nebyla řízena ani teplota ani vlhkost okolního prostředí, jedná se o velice solidní výsledky.

Protože vrstvy byly připravovány v průběhu několika měsíců, můžeme si alespoň data rozdělit na jednotlivá časová období a podívat se, jak se lišila střední hodnota tloušťky vrstev během těchto období. V grafu na obrázku 5.2 jsou uvedeny právě závislosti střední hodnoty tloušťky vrstev na rychlosti tažení, pro vrstvy připravené během různých období. Konkrétně sady vzorků Si1 a Si2 byly připraveny během měsíce října, sady vzorků Si3 až Si5 byly připravovány během měsíce listopadu a zbylé sady

vzorků Si6 až Si8 byly připravovány v prosinci. Jak můžeme v grafu vidět, tak střední hodnota tloušťky vrstev, připravovaných v různých obdobích, se nepatrně mění, což by, vzhledem k tomu, že vrstvy byly připravovány na vzduchu při okolní teplotě, mělo souviset právě se změnami okolních podmínek vlhkosti a teploty.

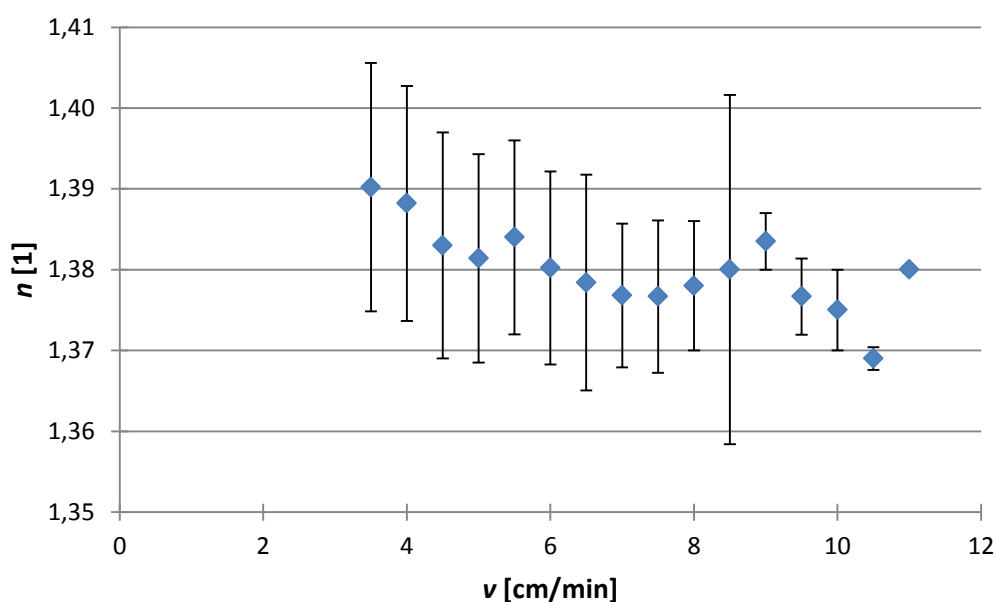


Obrázek 5.1: Graf závislosti tloušťky vrstev SiO<sub>2</sub> na rychlosti tažení.



Obrázek 5.2: Graf závislosti tloušťky vrstev SiO<sub>2</sub> na rychlosti tažení vrstev pro různá časová období.

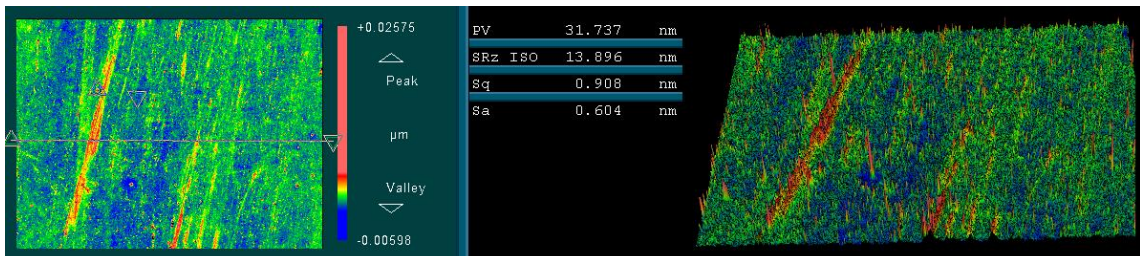
Stejně jako pro tloušťku vrstev, tak i pro indexy lomu jsou body v grafu na obrázku 5.3 dány střední hodnotou indexu lomu pro danou rychlost tažení. Rovněž chybové úsečky jsou dány opět jako dvojnásobek směrodatné odchylky. U indexu lomu vrstev si můžeme všimnout, že nabývá hodnot nižších, než jsou obvyklé hodnoty pro amorfni  $\text{SiO}_2$   $n \cong 1,45$ , což svědčí o neúplném zhutnění a porozitě vrstev. To je v souladu s literaturou, podle které je pro úplné zhutnění vrstev a odstranění pórů zapotřebí vyšších teplot během finální tepelné úpravy vrstev. Pro představu autoři článku [23] publikovali, že pro úplné zhutnění  $\text{SiO}_2$  vrstev jsou zapotřebí teploty až okolo  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , zatímco v této práci bylo prováděno tepelné žíhání při teplotě pouze  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . Rovněž si v grafu na obrázku 5.3 můžeme všimnout, že hodnota indexu lomu není konstantní, ale mění se s rychlostí depozice vrstev, a tedy i s tloušťkou vrstev.



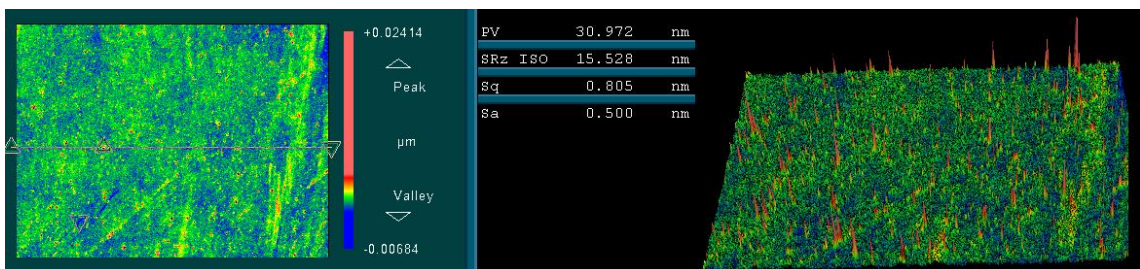
Obrázek 5.3: Graf závislosti indexu lomu vrstev na rychlosti tažení.

Na obrázcích 5.4 až 5.6 můžeme vidět průměrné reprezentativní snímky  $\text{SiO}_2$  vrstev z white-light interferometru. Vzhledem k malé velikosti parametrů  $S_q$  a  $S_a$ , které pro uvedené snímky vrstev činí v průměru  $0,799\text{ nm}$  pro  $S_q$  a  $0,493\text{ nm}$  pro  $S_a$ , jsou vrstvy poměrně hladké. Ovšem, vzhledem k vysokým hodnotám parametru PV (peak-to-valley), který se pohybuje řádově v desítkách nanometrů, je jasné, že se na povrchu vrstev nacházejí lokální nehomogenity. Velmi dobře jsou tyto nehomogenity rozeznatelné na 3D snímcích, a v některých případech jsou dokonce na připravených vrstvách

rozeznatelné i pouhým okem. S ohledem na to, že vrstvy jsou připravovány z roztoku v běžných laboratorních podmínkách na vzduchu, jsou nehomogenity dány s největší pravděpodobností prachovými částicemi, které se dostávají na povrch substrátu z okolí, nebo z roztoku.



Obrázek 5.4: Snímek z white-light interferometru pro vrstvu SiO<sub>2</sub>, rychlost tažení vrstvy 6 cm/min, objektiv 5x.



Obrázek 5.5: Snímek z white-light interferometru pro vrstvu SiO<sub>2</sub>, rychlost tažení vrstvy 6 cm/min, objektiv 50x.



Obrázek 5.6: Snímek z white-light interferometru pro vrstvu SiO<sub>2</sub>, rychlost tažení vrstvy 7 cm/min, objektiv 50x.

## 5.2 Vrstvy TiO<sub>2</sub>

Celkem bylo připraveno 115 vzorků tenkých vrstev TiO<sub>2</sub>. Hodnoty jejich tloušťky a indexu lomu (pro  $\lambda = 632,8$  nm) při různých rychlostech tažení vrstev jsou vypsány v tabulkách 3 a 4. Sloupce v tabulkách reprezentují jednotlivé sady vzorků, tedy skupinu vzorků, která byla připravena v průběhu jednoho dne.

Na rozdíl od vrstev SiO<sub>2</sub>, které byly připravovány prakticky z jednoho roztoku, vrstvy TiO<sub>2</sub> byly připravovány z několika roztoků. Důvodem je krátkodobá stabilita titaničitého solu, který je použitelný pouze po dobu několika dní od jeho umíchání. Soly TiO<sub>2</sub> byly vždy připravovány podle stejného postupu, uvedeného v experimentální části práce. Je ovšem důležité si uvědomit, že sol představuje koloidní disperzi, a tedy nelze jej připravit dvakrát zcela stejný, na rozdíl od pravého roztoku. To se samozřejmě promítá i do přesnosti tloušťky vrstev, připravovaných z takovýchto roztoků. Ve většině případů tedy musel být pro přípravu nové sady vzorků vrstev připraven i nový titaničitý sol. Pro přehlednost jsou sady vzorků připravené ze stejného solu označeny v tabulkách stejným indexem, například Si6 a Si6\_2, kde sada vzorků Si6\_2 byla konkrétně připravena dva dny po Si6 a doba stárnutí solu činila 48 h.

V grafu na obrázku 5.7 můžeme vidět závislost mezi tloušťkou připravených vrstev a rychlostí tažení vrstev. Jednotlivé body v grafu odpovídají středním hodnotám tloušťky vzorků pro danou rychlost tažení a chybové úsečky jsou dány jako dvojnásobek směrodatné odchylky. Stejně jako pro SiO<sub>2</sub> vrstvy, tak i zde odpovídá vztah mezi tloušťkou a rychlostí tažení vrstev velice dobře teorii. Proložení bodů v grafu mocninou funkcí můžeme získat hodnoty parametrů  $k$  a  $\alpha$  semiempirické rovnice  $d = k \cdot v^\alpha$ , která je v grafu uvedena.

Vzorky vrstev byly připravovány během delšího časového období. Data si tedy můžeme rozdělit na jednotlivá čtvrtletí. Konkrétně sady vzorků Ti1 až Ti7\_2 byly připravovány během třetího čtvrtletí a zbylé sady vzorků Si8 až Si10\_2 byly připravovány během čtvrtého čtvrtletí. Takto rozdělená data jsou graficky vynesena na obrázku 5.8. Můžeme si všimnout, že střední hodnota tloušťky vrstev připravovaných během různého období se liší. Tyto rozdíly by měli být zapříčiněny změnami okolních podmínek nanášení vrstev, konkrétně tedy změnami teploty a vlhkosti.

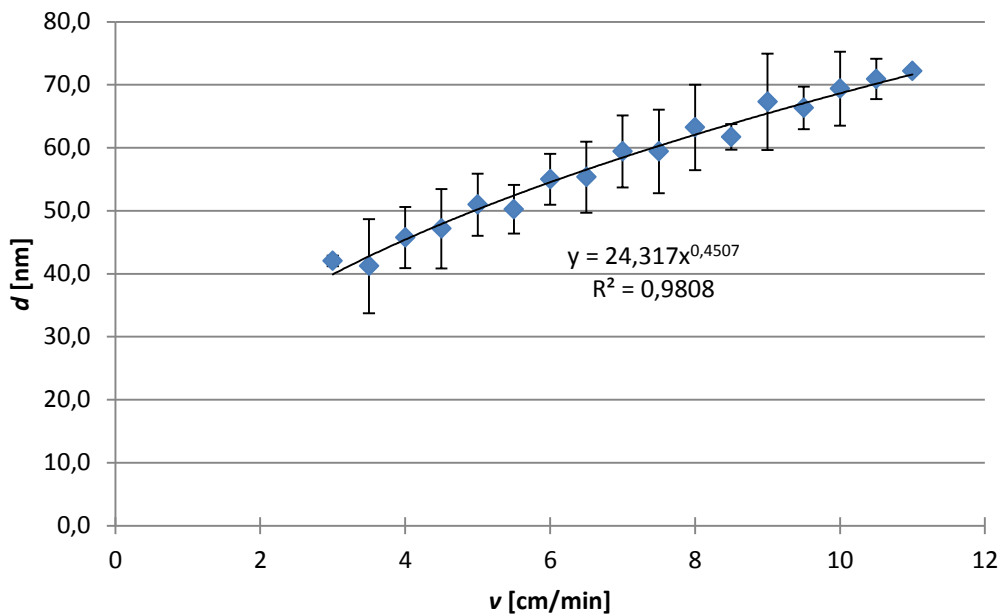
Rychlost $v$ [cm/min]	Tloušťka $d$ [nm]																
	Ti1	Ti2	Ti3	Ti4	Ti5	Ti6	Ti6_2 (48 h)	Ti7	Ti7_2 (24 h)	Ti8	Ti8_2 (24 h)	Ti8_3 (48 h)	Ti9	Ti9_2 (24 h)	Ti9_3 (48 h)	Ti10	Ti10_2 (24 h)
3	42,5	41,6															
3,5	48,6												39,9	39,9	38,2	39,5	
4	50,2	45,1	45,7	46,6	45,6	46,5	49,6	48,3		44,5	44,0	44,9				41,7	42,3
4,5	54,1		47,9	48,8	48,1								44,8	44,7	44,2	44,7	
5		50,7	52,1	51,0	51,7	50,3	55,7	54,1	54,3	49,6	48,9	49,5				47,2	47,6
5,5			52,8	51,3	52,9								48,0	49,2	48,1	49,6	
6		56,0	55,4	53,7	55,8	56,0	59,0	55,2	58,0	54,2	54,0	54,8				52,0	51,4
6,5			59,6	57,1	58,6								52,5	52,8	52,4	54,4	
7				59,1	61,6	57,6	66,4	60,9	60,0	58,5	58,6	59,5				55,6	55,7
7,5				60,6	64,8			63,5					55,7	57,4	56,8	57,3	
8						62,9	68,9	62,0	66,4							59,9	59,4
8,5													62,0	60,3	63,2	61,5	
9						68,8	72,9	68,6								63,8	62,3
9,5													64,7	66,4	69,0	65,1	
10						70,7		73,5								66,7	66,5
10,5													71,2	69,5	73,4	69,5	
11																72,1	72,3

Tabulka 3: Tloušťka  $\text{TiO}_2$  vrstev připravených při různých rychlostech tažení.

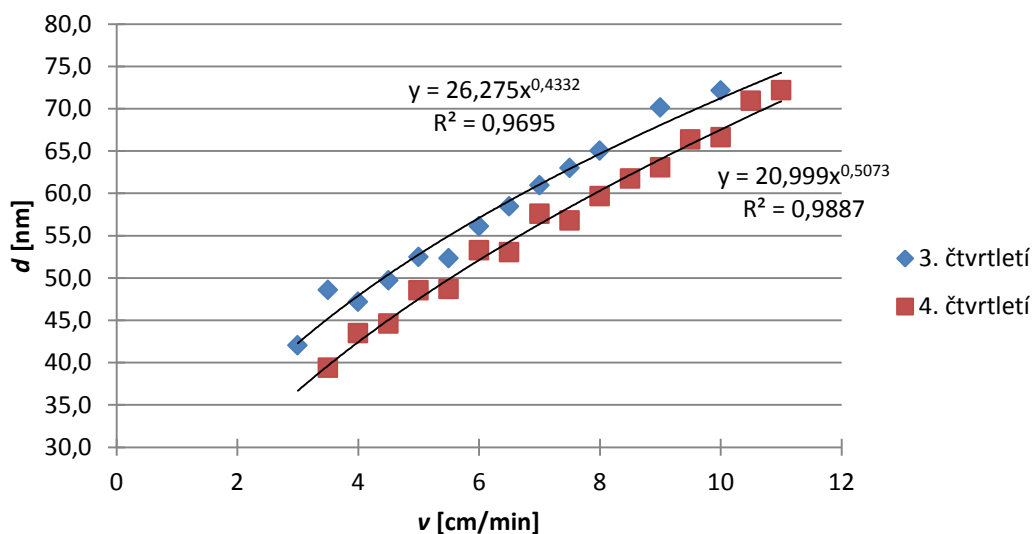
Rychlost $v$ [cm/min]	Index lomu $n$ [1]																
	Ti1	Ti2	Ti3	Ti4	Ti5	Ti6	Ti6_2	Ti7	Ti7_2	Ti8	Ti8_2	Ti8_3	Ti9	Ti9_2	Ti9_3	Ti10	Ti10_2
3	2,08	2,12															
3,5	2,07												2,10	2,10	2,12	2,11	
4	2,09	2,09	2,09	2,04	2,08	2,10	2,08	2,06		2,14	2,15	2,13				2,12	2,13
4,5	2,11		2,11	2,05	2,09								2,12	2,12	2,13	2,12	
5		2,13	2,10	2,06	2,09	2,12	2,07	2,07	2,10	2,15	2,16	2,14				2,12	2,14
5,5			2,12	2,08	2,09								2,13	2,12	2,14	2,13	
6		2,14	2,12	2,06	2,08	2,12	2,08	2,10	2,11	2,15	2,16	2,15				2,13	2,16
6,5			2,12	2,06	2,09								2,13	2,14	2,14	2,14	
7				2,05	2,12	2,14	2,08	2,10	2,15	2,16	2,17	2,16				2,15	2,17
7,5				2,06	2,10			2,12					2,14	2,13	2,14	2,15	
8						2,15	2,09	2,14	2,15							2,15	2,17
8,5													2,13	2,15	2,11	2,16	
9						2,14	2,11	2,14								2,16	2,20
9,5													2,13	2,13	2,12	2,16	
10						2,17		2,14								2,16	2,19
10,5													2,12	2,13	2,12	2,15	
11																2,15	2,18

Tabulka 4: Index lomu TiO<sub>2</sub> vrstev připravených při různých rychlostech tažení.





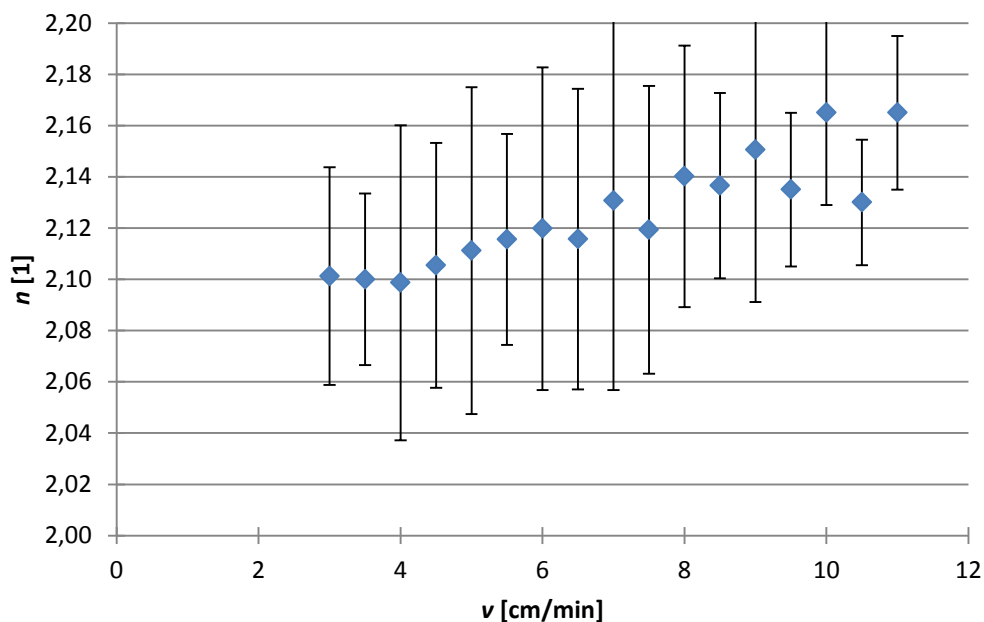
Obrázek 5.7: Závislost tloušťky vrstev TiO<sub>2</sub> na rychlosti tažení.



Obrázek 5.8: Závislosti střední hodnoty tloušťky vrstev na rychlosti tažení, rozdělené podle čtvrtletí, kdy byly vrstvy připraveny.

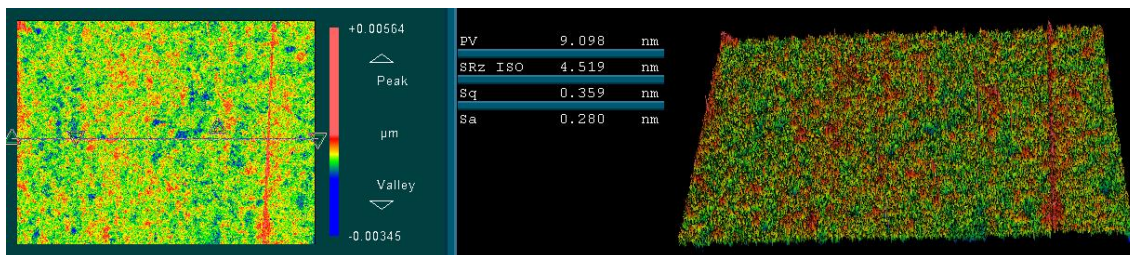
Na obrázku 5.9 můžeme vidět graf závislosti indexu lomu vrstev na rychlosti tažení. Stejně jako v předchozích případech, tak i v tomto grafu jsou jednotlivé body dány jako střední hodnoty a chybové úsečky jako dvojnásobky směrodatné odchylky. V grafu si můžeme všimnout, že index lomu vrstev se mění s rychlostí tažení vrstev a tedy

s tloušťkou vrstev. V grafu je v tomto případě dokonce patrná i jistá tendence k nárůstu indexu lomu s tloušťkou vrstev. Z hodnot indexu lomu je rovněž patrné, že stejně jako v případě  $\text{SiO}_2$  vrstev, tak i vrstvy  $\text{TiO}_2$  nejsou zcela zhutněny a jsou porézní. Hodnoty indexů lomu vrstev jsou řádově o několik desetín menší, než jsou obvyklé hodnoty indexu lomu  $\text{TiO}_2$   $n \cong 2,58$  (pro  $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ ).

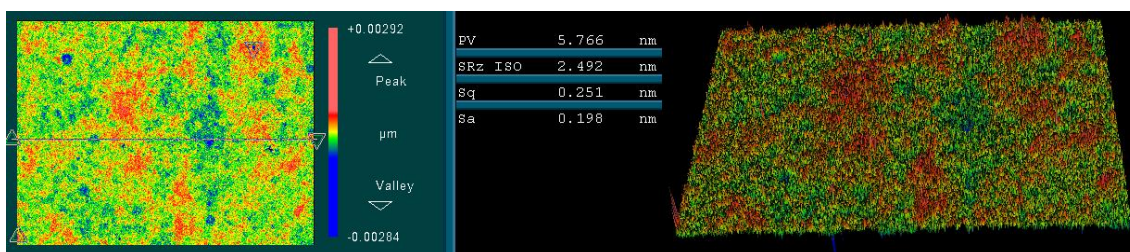


Obrázek 5.9: Závislost indexu lomu vrstev na rychlosti tažení.

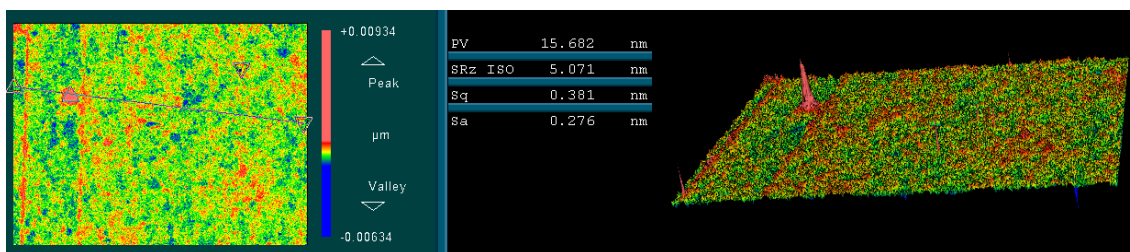
Na obrázcích 5.10 až 5.12 jsou uvedeny průměrné reprezentativní snímky  $\text{TiO}_2$  vrstev z white-light interferometru. Jak můžeme na těchto snímcích vidět, tak vrstvy  $\text{TiO}_2$  jsou vysoce kvalitní. Průměrná hodnota parametrů  $S_q$  a  $S_a$  se pohybuje kolem 0,33 nm, respektive 0,251 nm, což jsou z hlediska kvality vrstev skvělé výsledky a připravené vrstvy jsou tedy velmi hladké. Bohužel i na těchto vrstvách však můžeme najít lokální nehomogenity, jejichž původem jsou, vzhledem k podmínkám přípravy vrstev, s největší pravděpodobností prachové částice a podobné nečistoty. Ovšem jejich četnost je oproti vrstvám  $\text{SiO}_2$  daleko nižší a titaničité vrstvy tedy vycházejí hladší.



Obrázek 5.10: Snímek z white-light interferometru pro vrstvu TiO<sub>2</sub>, rychlost tažení vrstvy 4 cm/min, objektiv 5x.



Obrázek 5.11: Snímek z white-light interferometru pro vrstvu TiO<sub>2</sub>, rychlost tažení vrstvy 4 cm/min, objektiv 50x.



Obrázek 5.12: Snímek z white-light interferometru pro vrstvu TiO<sub>2</sub>, rychlost tažení vrstvy 7 cm/min, objektiv 5x.

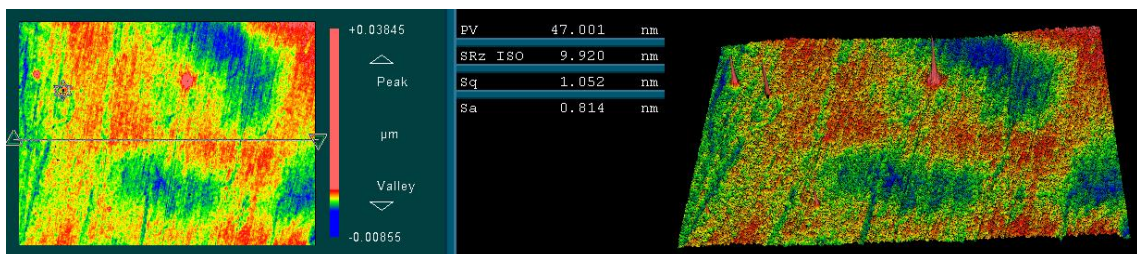
### 5.3 Vrstvy Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Připravené vzorky vrstev Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> jsou uvedeny v tabulce 5. Kvalita vrstev už při pohledu pouhým okem nebyla příliš vysoká a ani zdaleka se neblíží kvalitě vrstev SiO<sub>2</sub> a TiO<sub>2</sub>, připravovaných z alkoxidů. Na obrázcích 5.13 až 5.15 můžeme vidět snímky vrstev z white-light interferometru. Lokálně jsou připravené vrstvy ještě poměrně kvalitní, o čemž svědčí snímky vrstev na obrázcích 5.13 a 5.14. Hodnota parametrů Sq a Sa se pohybuje pro uvedené snímky v průměru kolem 1,186 nm pro Sq a 0,91 nm pro Sa, což jsou relativně malé hodnoty. Na vrstvách se však vyskytuje velké množství strukturních defektů, jejichž detail můžete vidět na obrázku 5.15. Tyto defekty jsou na připravených vrstvách vidět i pouhým okem a vrstvy jako celek znehodnocují. Pro hodnoty indexů lomu vrstev zde obdobně platí, že jsou nižší, než jsou hodnoty typické pro materiál Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $n \cong 1,76$  ( $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ ). V tomto případě mohou nižší hodnoty indexu lomu souviset krom nedostatečného zhutnění vrstev, také právě s přítomností strukturních defektů.

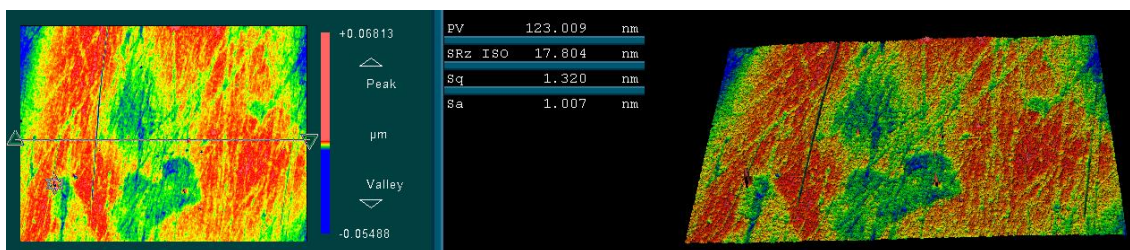
Konkrétně zvolený postup přípravy hlinitých vrstev tedy neposkytuje dostatečně kvalitní vrstvy.

Vzorek č.	1	2	3	4	5	6
v [cm/min]	4	4	5	5	6	6
d [nm]	112,3	105,5	157,9	151,3	174,7	170,8
n [1]	1,56	1,54	1,44	1,46	1,43	1,45

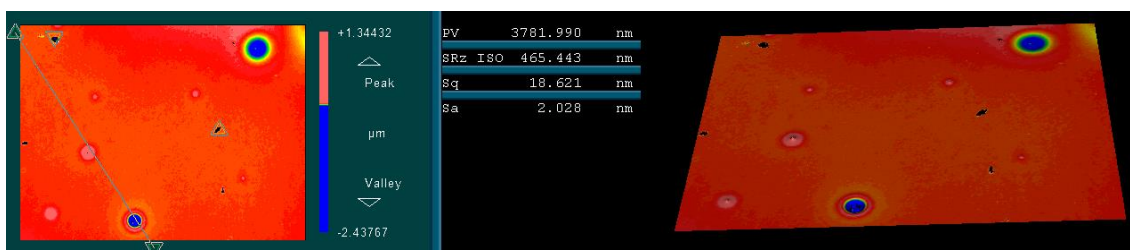
Tabulka 5: Vzorky vrstev Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



Obrázek 5.13: Snímek z white-light interferometru pro vzorek vrstvy Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> č. 3, rychlost tažení vrstvy 5 cm/min, objektiv 5x.



Obrázek 5.14: Snímek z white-light interferometru pro vzorek vrstvy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  č. 4, rychlost tažení vrstvy 5 cm/min, objektiv 5x.



Obrázek 5.15: Snímek z white-light interferometru pro vzorek vrstvy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  č. 3, rychlost tažení vrstvy 5 cm/min, objektiv 5x.

## 5.4 Vrstvy $\text{Fe}_2\text{O}_3$

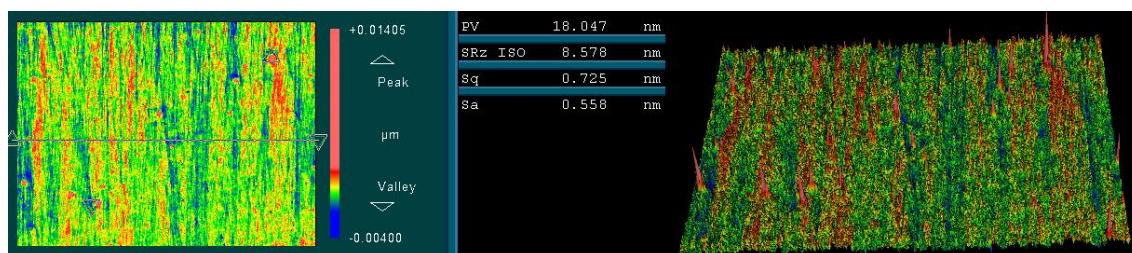
Připravené vzorky vrstev  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  jsou uvedeny v tabulce 6. Co se kvality vrstev týče, tak mezi vzorky vrstev připravovaných z kovových solí, byly železité vrstvy nejlepší. Podíváme-li se na snímky z white-light interferometru (obrázky 5.16 až 5.18), můžeme vidět, že povrch vrstev je velmi uniformní a hodnoty parametrů Sq a Sa jsou velmi malé. Jejich průměrná hodnota je 0,607 nm, respektive 0,447 nm. I na těchto vzorcích však nalezneme lokální nehomogenity, které souvisí s nedokonalými podmínkami depozice vrstev na vzduchu. Pro hodnoty indexů lomu vrstev si můžeme všimnout, že jsou daleko nižší, než jsou hodnoty obvyklé pro  $\text{Fe}_2\text{O}_3$   $n \cong 2,9$  ( $\lambda = 632,8$  nm). Výsledné vrstvy tedy nejsou zcela zhutněny a jsou poměrně značně porézní.

Konkrétně vybraný postup přípravy železitých vrstev poskytuje kvalitní vrstvy, které se podobně jako v případě vrstev  $\text{SiO}_2$  a  $\text{TiO}_2$  lokálně blíží k optické kvalitě. Pro další zlepšení kvality výsledných vrstev by bylo vhodné vyzkoušet tento postup přípravy vrstev v čistých prostorech.

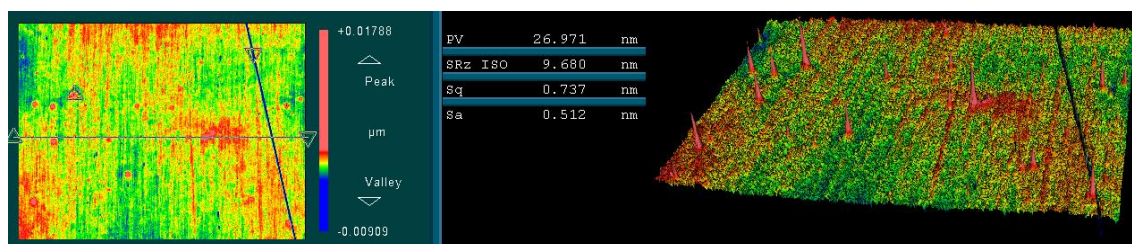


Vzorek č.	1	2	3	4	5	6
v [cm/min]	4	4	5	5	6	6
d [nm]	22,4	24,8	28,7	29,4	34,2	32,4
n [1]	1,89	2,16	1,96	2,05	1,97	1,82

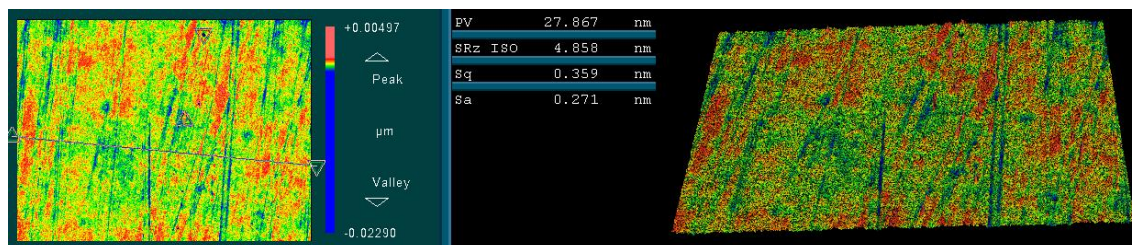
Tabulka 6: Vzorky vrstev Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



Obrázek 5.16: Snímek z white-light interferometru pro vzorek vrstvy Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> č. 1, rychlost tažení vrstvy 4 cm/min, objektiv 5x.



Obrázek 5.17: Snímek z white-light interferometru pro vzorek vrstvy Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> č. 2, rychlost tažení vrstvy 4 cm/min, objektiv 5x.



Obrázek 5.18: Snímek z white-light interferometru pro vzorek vrstvy Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> č. 5, rychlost tažení vrstvy 6 cm/min, objektiv 50x.

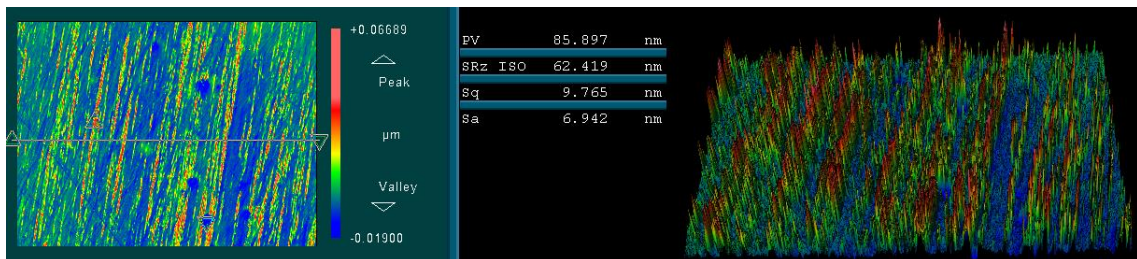
## 5.5 Vrstvy SnO<sub>2</sub>

Vzorky připravených vrstev SnO<sub>2</sub> jsou vypsány v tabulce 7. Snímky vrstev z white-light interferometru jsou pak uvedeny na obrázcích 5.19 až 5.21. Jak je z obrázků patrné, připravené vrstvy SnO<sub>2</sub> nebyly homogenní. Prakticky se ani nedá hovořit o tom, že by se na povrchu nacházela rovnoměrná vrstva materiálu. Tomu odpovídají i hodnoty indexů lomu vrstev, které jsou řádově o několik desetín nižší, než jsou hodnoty obvyklé pro SnO<sub>2</sub>  $n \cong 2$  ( $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ ).

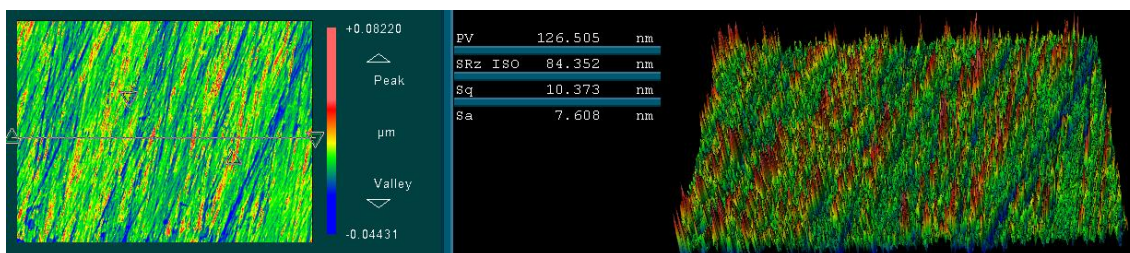
Sol, který byl použit pro depozici těchto vrstev, jako jediný nebyl laboratorně připravován za účelem této diplomové práce. Byl získán již v připravené podobě od konzultanta doc. Exnara. Vzhledem k tomu, že stáří solu je několik let, nemusí být negativní výsledky vrstev nutně dány špatným složením roztoku, ale mohou souviset právě s jeho stářím.

Vzorek č.	1	2	3	4	5	6
v [cm/min]	4	4	6	6	7	7
d [nm]	14,9	16,3	26,1	23,7	28,9	33,3
n [1]	1,61	1,6	1,59	1,56	1,6	1,52

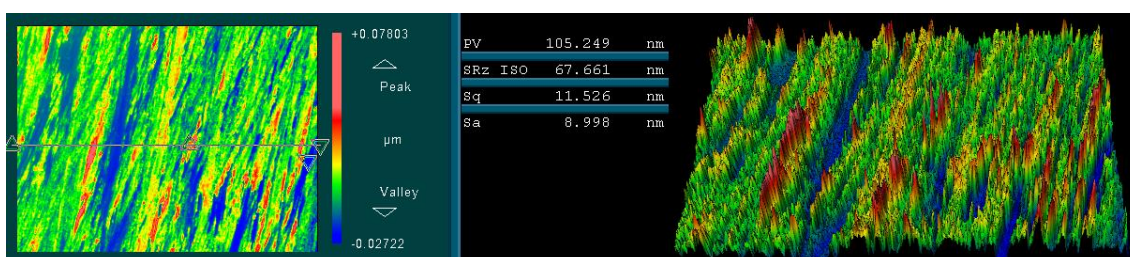
Tabulka 7: Vzorky vrstev SnO<sub>2</sub>



Obrázek 5.19: Snímek z white-light interferometru pro vzorek vrstvy SnO<sub>2</sub> č. 2, rychlost tažení vrstvy 4 cm/min, objektiv 5x.



Obrázek 5.20: Snímek z white-light interferometru pro vzorek vrstvy SnO<sub>2</sub> č. 5, rychlost tažení vrstvy 7 cm/min, objektiv 5x.



Obrázek 5.21: Snímek z white-light interferometru pro vzorek vrstvy SnO<sub>2</sub> č. 5, rychlost tažení vrstvy 7 cm/min, objektiv 50x.

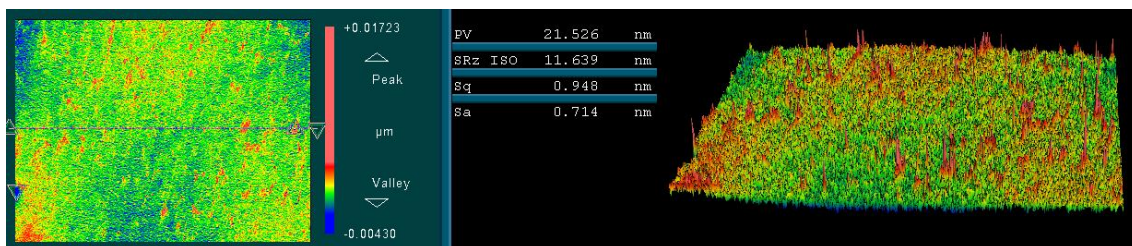
## 5.6 Vrstvy ZrO<sub>2</sub>

Vzorky připravených vrstev jsou popsány v tabulce 8. Na obrázcích 5.22 až 5.24 jsou uvedeny snímky vrstev z white-light interferometru. Při pohledu na obrázky vrstev 5.22 a 5.23 se připravené vrstvy zdají poměrně hladké, ač se na jejich povrchu vyskytuje značné množství nehomogenit. Průměrná hodnota Sq a Sa pro ně činí 0,85 nm a 0,648 nm. Podíváme-li se ale na vzorky objektivem 50x, nalezneme poměrně značně nehomogenní strukturu povrchu. To můžeme vidět na obrázku 5.24. Vzhledem k tomu, že takto členitý povrch je rozlišitelný až s pomocí objektivu se zvětšením 50x, jsou strukturální nehomogenity velmi malé. Pro hodnoty indexů lomu vrstev platí, že jsou opět nižší než hodnoty obvyklé pro materiál ZrO<sub>2</sub>  $n \cong 2,15$  ( $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ ). Toto chování je zde nepochybně způsobeno strukturou povrchu, která je v malých rozměrech velmi nehomogenní.

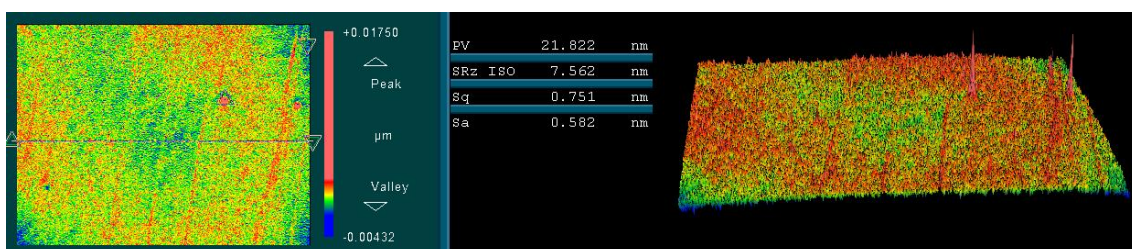


Vzorek č.	1	2	3	4	5	6
v [cm/min]	4	4	5	5	6	6
d [nm]	46,3	42,0	54,9	58,5	72,5	65,0
n [1]	1,53	1,57	1,52	1,56	1,53	1,51

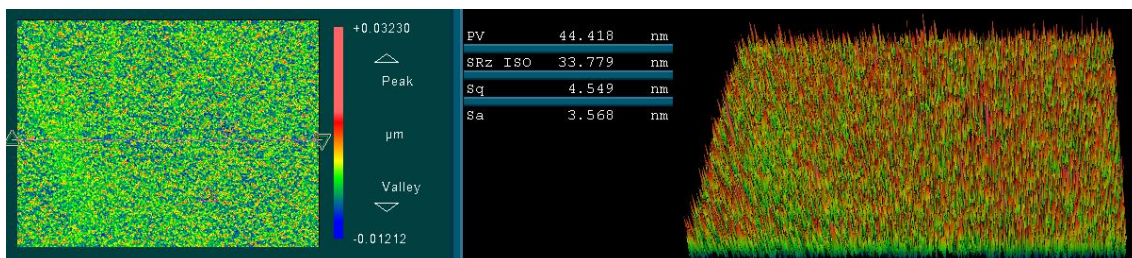
Tabulka 8: Vzorky vrstev ZrO<sub>2</sub>



Obrázek 5.22: Snímek z white-light interferometru pro vrstvu ZrO<sub>2</sub>, rychlost tažení vrstvy 6 cm/min, objektiv 5x.



Obrázek 5.23: Snímek z white-light interferometru pro vrstvu ZrO<sub>2</sub>, rychlost tažení vrstvy 6 cm/min, objektiv 5x.



Obrázek 5.24: Snímek z white-light interferometru pro vrstvu ZrO<sub>2</sub>, rychlost tažení vrstvy 6 cm/min, objektiv 50x.

## 6 Závěr

Pro přípravu vrstev  $\text{SiO}_2$  a  $\text{TiO}_2$  ve vysoké kvalitě byly vybrány na základě literární rešerše postupy přípravy vrstev vycházející z alkoxidických prekurzorů. Pro depozici tenkých vrstev byla použita technika nanášení dip-coating. U připravených vrstev těchto materiálů byl pak sledován vztah mezi jejich tloušťkou a procesním parametrem rychlosti tažení vrstev. Nalezená závislost výsledné tloušťky vrstev na rychlosti tažení odpovídala velmi dobře literatuře a umožňuje poměrně přesně řídit tloušťku připravovaných vrstev změnou rychlosti tažení vrstev. Pro dokonalé řízení tloušťky vrstev je však zapotřebí provádět přípravu vrstev v kontrolovaných podmínkách a eliminovat tak vliv teploty a vlhkosti na výslednou tloušťku připravovaných vrstev.

Předmětem zkoumání byla rovněž kvalita připravovaných vrstev. Pro kvalitu vrstev je klíčová čistota prostředí, ve kterém jsou vrstvy připravovány. Podle literatury je pro dosažení vysoké optické kvality dokonce nezbytné, aby příprava vrstev byla prováděna v čistých prostorech. V rámci této práce však příprava vrstev v čistých prostorech nebyla možná. Problémem u připravovaných vrstev jsou zejména lokální nehomogenity, související s podmínkami přípravy. I tak ale kvalita vrstev  $\text{SiO}_2$  a zejména pak  $\text{TiO}_2$  byla velmi vysoká.

Vrstvy ostatních oxidů kovů byly připraveny na základě postupů vycházejících z kovových solí. Až na železité vrstvy, které za daných podmínek depozice vycházely velmi dobře, byly vrstvy ostatních materiálů nekvalitní. Pro vrstvy hlinité, cíničité a zirkoničité je zapotřebí zvolit některý z alternativních postupů přípravy, které byly nalezeny v literatuře.

Další pokračování této práce spatřuji ve zdokonalení kvality vrstev přemístěním jejich přípravy například do suchého boxu. Kromě lepší čistoty, by box mohl ulehčit manipulaci s alkoxidy kovů, které jsou citlivé na vlhkost, což by otevřelo nové možnosti přípravy vrstev studovaných oxidů kovů z alkoxidů. Rovněž v rámci dalšího pokračování je možné zaměřit se na přípravu vrstev složitějších multikomponentních materiálů, nebo například hybridních anorganicko-organických materiálů, kterými je metoda sol-gel specifická.

## Seznam použité literatury

- [1] SESHAN, Krishna, ed. *Handbook of thin-film deposition processes and techniques: principles, methods, equipment, and applications*. 2nd ed. Norwich, N.Y.: Noyes Publications, 2002. ISBN 978-0-8155-1442-8.
- [2] MACLEOD, Angus. Optical Thin Films. In: *Handbook of Thin Film Deposition* [online]. B.m.: Elsevier, 2012 [vid. 2016-květen-05], s. 271–311. ISBN 978-1-4377-7873-1. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9781437778731000097>
- [3] ARTHUR, John R. Molecular beam epitaxy. *Surface Science* [online]. 2002, roč. 500, č. 1–3, s. 189–217. ISSN 0039-6028. Dostupné z: doi:10.1016/S0039-6028(01)01525-4
- [4] BALEMA, Viktor P. Chemical Deposition Techniques in Materials Design. *Material Matters* [online]. 2006, roč. 1, č. 3 [vid. 2015-září-25]. Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/articles/material-matters/pdf/chemical-deposition.pdf>
- [5] THOMAS, Ian M. Optical coatings by the sol-gel process. *Optics News* [online]. 1986, roč. 12, č. 8, s. 18. ISSN 0098-907X. Dostupné z: doi:10.1364/ON.12.8.000018
- [6] DISLICH, Helmut. Sol-gel: science, processes and products. *Journal of non-crystalline solids*. 1986, roč. 80, č. 1–3, s. 115–121.
- [7] BEGANSKIENE, A., S. SAKIRZANOVAS, I. KAZADOJEV, A. MELNINKAITIS, V. SIRUTKAITIS a A. KAREIVA. Sol-gel derived antireflective coating with controlled thickness and reflective index. *Materials Science-Poland* [online]. 2007, roč. 25, č. 3 [vid. 2014-srpen-29]. Dostupné z: [http://www.materialsscience.pwr.wroc.pl/bi/vol25no3/articles/ms\\_25bega.pdf](http://www.materialsscience.pwr.wroc.pl/bi/vol25no3/articles/ms_25bega.pdf)
- [8] BEGANSKIENĖ, Aldona, Simas ŠAKIRZANOVAS, Andrius MELNINKAITIS, Valdas SIRUTKAITIS a Aivaras KAREIVA. Sol-gel derived optical coating with controlled parameters [online]. 2006 [vid. 2016-duben-07]. Dostupné z: <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.567.3482&rep=rep1&type=pdf>
- [9] EXNAR, P. *Úprava vlastností povrchu skla metodami Sól-Gél* [online]. [vid. 2014-září-03]. Dostupné z: <http://www.kch.tul.cz/publications/cj05.pdf>
- [10] BRINKER, C. Jeffrey a George W. SCHERER. *Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing*. B.m.: Gulf Professional Publishing, 1990. ISBN 978-0-12-134970-7.
- [11] HENCH, Larry L. a Jon K. WEST. The sol-gel process. *Chemical Reviews* [online]. 1990, roč. 90, č. 1, s. 33–72. ISSN 0009-2665. Dostupné z: doi:10.1021/cr00099a003

- [12] S.M.ATTIA, Jianhua MA, Jue WANG, Guangming WU, Jun SHEN. Review on Sol-Gel Derived Coatings: Process, Techniques and Optical Applications. *Journal of Materials Sciences and Technology*. 2002, roč. 18, č. 3, s. 211–217.
- [13] PLŠKO, A. a P. EXNAR. Použitie metódy sól-gél pre prípravu špeciálnych materiálov, najmä skiel. nedatováno.
- [14] SCHUBERT, Ulrich, Nicola HUESING a Anne LORENZ. Hybrid Inorganic-Organic Materials by Sol-Gel Processing of Organofunctional Metal Alkoxides. *Chemistry of Materials* [online]. 1995, roč. 7, č. 11, s. 2010–2027. ISSN 0897-4756, 1520-5002. Dostupné z: doi:10.1021/cm00059a007
- [15] *Sol-gel* [online]. 2015 [vid. 2015-září-23]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Sol-gel&oldid=662708348>
- [16] BRINKER, C. J. a G. W. SCHERER. Sol → gel → glass: I. Gelation and gel structure. *Journal of Non-Crystalline Solids* [online]. 1985, roč. 70, č. 3, s. 301–322. ISSN 0022-3093. Dostupné z: doi:10.1016/0022-3093(85)90103-6
- [17] MCDONAGH, C., F. SHERIDAN, T. BUTLER a B. D. MACCRAITH. Characterisation of sol-gel-derived silica films. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1996, roč. 194, č. 1, s. 72–77.
- [18] WARREN, W. L., P. M. LENAHAN, C. J. BRINKER, C. S. ASHLEY a S. T. REED. Deposition of high quality sol-gel oxides on silicon. *Journal of electronic materials*. 1990, roč. 19, č. 5, s. 425–428.
- [19] LEVY, David a Marcos ZAYAT. *The Sol-Gel Handbook: Synthesis, Characterization and Applications, 3-Volume Set*. B.m.: John Wiley & Sons, 2015. ISBN 978-3-527-67084-0.
- [20] LAKSHMANAN, Arunachalam. The Role of Sintering in the Synthesis of Luminescence Phosphors. In: Arunachalam LAKSHMANAN, ed. *Sintering of Ceramics - New Emerging Techniques* [online]. B.m.: InTech, 2012 [vid. 2016-duben-20]. ISBN 978-953-51-0017-1. Dostupné z: <http://www.intechopen.com/books/sintering-of-ceramics-new-emerging-techniques/the-role-of-sintering-in-the-synthesis-of-luminescence-phosphors>
- [21] HOROWITZ, F., E. J. C. DAWNAY, M. A. FARDAD, Mino GREEN a E. M. YEATMAN. Towards better control of sol-gel film processing for optical device applications. *Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials*. 1997, roč. 6, č. 1, s. 1–18.
- [22] SCHERER, George W. Sintering of sol-gel films. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* [online]. 1997, roč. 8, č. 1–3, s. 353–363. ISSN 0928-0707, 1573-4846. Dostupné z: doi:10.1007/BF02436865
- [23] FARDAD, M. A. Catalysts and the structure of SiO<sub>2</sub> sol-gel films. *Journal of Materials science*. 2000, roč. 35, č. 7, s. 1835–1841.
- [24] Aqueous and Nonaqueous Sol-Gel Chemistry. In: *Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents* [online]. B.m.: Springer London, 2009 [vid. 2014-září-18],

Engineering Materials and Processes, s. 7–18. ISBN 978-1-84882-670-0. Dostupné z: [http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-84882-671-7\\_2](http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-84882-671-7_2)

- [25] BUCKLEY, A. M. a M. GREENBLATT. The Sol-Gel Preparation of Silica Gels. *Journal of Chemical Education* [online]. 1994, roč. 71, č. 7, s. 599. ISSN 0021-9584. Dostupné z: doi:10.1021/ed071p599
- [26] GUGLIELMI, Massimo a Stefano ZENEZINI. The thickness of sol-gel silica coatings obtained by dipping. *Journal of Non-Crystalline Solids* [online]. 1990, roč. 121, č. 1–3, Proceedings of the Fifth International Workshop on Glasses and Ceramics from Gels, s. 303–309. ISSN 0022-3093. Dostupné z: doi:10.1016/0022-3093(90)90148-F
- [27] KLEIN, Lisa C. Sol-gel optical materials. *Annual Review of Materials Science*. 1993, roč. 23, č. 1, s. 437–452.
- [28] FIGUS, Cristiana, Francesco QUOCHI, Flavia ARTIZZU, Michele SABA, Daniela MARONGIU, Francesco FLORIS, Franco MARABELLI, Maddalena PATRINI, Lucia FORNASARI, Paola PELLACANI, Andrea VALSESIA, Andrea MURA a Giovanni BONGIOVANNI. Thickness controlled sol-gel silica films for plasmonic bio-sensing devices. In: [online]. 2014, s. 43–48 [vid. 2016-duben-25]. Dostupné z: doi:10.1063/1.4900455
- [29] SIMONSEN, Morten E. a Erik G. SØGAARD. Sol–gel reactions of titanium alkoxides and water: influence of pH and alkoxy group on cluster formation and properties of the resulting products. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* [online]. 2010, roč. 53, č. 3, s. 485–497. ISSN 0928-0707, 1573-4846. Dostupné z: doi:10.1007/s10971-009-2121-0
- [30] SAKKA, Sumio. *Handbook of Sol-Gel Science and Technology : Processing Characterization and Applications*. 1 edition. Boston: Springer, 2004. ISBN 978-1-4020-7966-5.
- [31] AVCI, Nursen, Philippe F. SMET, Johan LAUWAERT, Henk VRIELINCK a Dirk POELMAN. Optical and structural properties of aluminium oxide thin films prepared by a non-aqueous sol–gel technique. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* [online]. 2011, roč. 59, č. 2, s. 327–333. ISSN 0928-0707, 1573-4846. Dostupné z: doi:10.1007/s10971-011-2505-9
- [32] KORCALA, A., P. PLOCIENNIK, Anna ZAWADZKA a Bouchta SAHRAOUI. Optical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin film deposited by sol-gel technique. In: *Transparent Optical Networks (ICTON), 2015 17th International Conference on* [online]. B.m.: IEEE, 2015, s. 1–2 [vid. 2016-duben-30]. Dostupné z: [http://ieeexplore.ieee.org/xpls/abs\\_all.jsp?arnumber=7193660](http://ieeexplore.ieee.org/xpls/abs_all.jsp?arnumber=7193660)
- [33] SHINEN, Mohammed H., Khalid I. AJEEL a Fadhil A. RASIN. Preparation of Titanium Dioxide (TiO<sub>2</sub>) Via the Sol-Gel Process. [online]. nedatováno [vid. 2016-duben-30]. Dostupné z: <http://it.uobabylon.edu.iq/fileshare/articles/Microsoft%20Word%20-%20%D8%A8%D8%AD%D8%AB%201.pdf>
- [34] SAINI, K.K., Sunil Dutta SHARMA, CHANDERKANT, Meenakshi KAR, Davinder SINGH a C.P. SHARMA. Structural and optical properties of TiO<sub>2</sub> thin

- films derived by sol–gel dip coating process. *Journal of Non-Crystalline Solids* [online]. 2007, roč. 353, č. 24–25, s. 2469–2473. ISSN 00223093. Dostupné z: doi:10.1016/j.jnoncrysol.2006.12.017
- [35] PAEZ, LILIANA RODRIGUEZ a J. MATOUSEK. Properties of sol-gel TiO<sub>2</sub> layers on glass substrate. *CERAMICS SILIKATY*. 2004, roč. 48, č. 2, s. 66–71.
- [36] RUIN, P., G. MELIN, R. GUINEBRETIERE, A. LECOMTE a A. DAUGER. Coating of oxide powders with alkoxide derived zirconia. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* [online]. 1994, roč. 2, č. 1–3, s. 539–544. ISSN 0928-0707, 1573-4846. Dostupné z: doi:10.1007/BF00486305
- [37] SAKURAI, Chihiro, Toshimi FUKUI a Masahiko OKUYAMA. Preparation of zirconia coatings by hydrolysis of zirconium alkoxide with hydrogen peroxide. *Journal of the American Ceramic Society*. 1993, roč. 76, č. 4, s. 1061–1064.
- [38] SHUKLA, S., S. PATIL, S.C. KUIRY, Z. RAHMAN, T. DU, L. LUDWIG, C. PARISH a S. SEAL. Synthesis and characterization of sol–gel derived nanocrystalline tin oxide thin film as hydrogen sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2003, roč. 96, č. 1–2, s. 343–353. ISSN 09254005. Dostupné z: doi:10.1016/S0925-4005(03)00568-9
- [39] FU, Qiang, Chuan-Bao CAO a He-Sun ZHU. Preparation of alumina films from a new sol–gel route. *Thin Solid Films*. 1999, roč. 348, č. 1, s. 99–102.
- [40] ROQUE-MALHERBE, Rolando M. A. *The Physical Chemistry of Materials: Energy and Environmental Applications*. B.m.: CRC Press, 2016. ISBN 978-1-4200-8273-9.
- [41] LIN, Jun, Min YU, Cuikun LIN a Xiaoming LIU. Multiform Oxide Optical Materials via the Versatile Pechini-Type Sol–Gel Process: Synthesis and Characteristics. *The Journal of Physical Chemistry C* [online]. 2007, roč. 111, č. 16, s. 5835–5845. ISSN 1932-7447, 1932-7455. Dostupné z: doi:10.1021/jp070062c
- [42] HU, Baofu, Manwen YAO, Ruihua XIAO, Jianwen CHEN a Xi YAO. Optical properties of amorphous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films prepared by a sol–gel process. *Ceramics International* [online]. 2014, roč. 40, č. 9, s. 14133–14139. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2014.05.148
- [43] HU, Baofu, Manwen YAO, Pengfei YANG, Wei SHAN a Xi YAO. Preparation and dielectric properties of dense and amorphous alumina film by sol–gel technology. *Ceramics International* [online]. 2013, roč. 39, č. 7, s. 7613–7618. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2013.03.016
- [44] HU, B., M. YAO, P. YANG, J. CHEN a X. YAO. Preparation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dense films using sol derived from Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O. *Materials Technology* [online]. 2014, roč. 29, č. 1, s. 47–51. ISSN 1066-7857, 1753-5557. Dostupné z: doi:10.1179/1753555713Y.0000000093
- [45] BARATTO, C., P. P. LOTTICI, D. BERSANI, G. ANTONIOLI, G. GNAPPI a A. MONTENERO. Sol-gel preparation of α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films: structural charac-

- terization by XAFS and Raman. *Journal of sol-gel science and technology*. 1998, roč. 13, č. 1–3, s. 667–671.
- [46] TAKAHASHI, N., N. KAKUTA, A. UENO, K. YAMAGUCHI, T. FUJII, T. MIZUSHIMA a Y. UDAGAWA. Characterization of iron oxide thin film prepared by the sol-gel method. *Journal of materials science*. 1991, roč. 26, č. 2, s. 497–504.
- [47] TIBURCIO SILVER, A., E. BARRERA CALVA a E. ANDRADE IBARRA. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films grown by the spin-on sol-gel deposition method. *Revista Mexicana de Física* [online]. 2009, roč. 49, č. 3 [vid. 2016-květen-01]. Dostupné z: <http://www.revistas.unam.mx/index.php/rmf/article/view/13898>
- [48] CHANG, Sue-min a Ruey-an DOONG. ZrO<sub>2</sub> thin films with controllable morphology and thickness by spin-coated sol-gel method. *Thin Solid Films* [online]. 2005, roč. 489, č. 1–2, s. 17–22. ISSN 00406090. Dostupné z: doi:10.1016/j.tsf.2005.04.076
- [49] IZUMI, Keiji C/O Nisshin Steel Co Ltd, Takenori C/O Nisshin Steel Co Ltd DEGUCHI a Hidetoshi C/O Nisshin Steel Co Ltd TANAKA. Method of preparing zirconia film [online]. EP0348288 B1. 26. srpen 1992. [vid. 2016-květen-02]. Dostupné z: <http://www.google.ch/patents/EP0348288B1>
- [50] PLUGOTARENKO, N. K., A. N. KOROLEV, V. V. PETROV a T. N. NAZAROVA. Preparation of sols from water-alcohol solutions of tetraethyl orthosilicate and SnCl<sub>4</sub> and the effect of sol composition on the surface morphology of sol-gel films. *Inorganic Materials* [online]. 2007, roč. 43, č. 9, s. 1010–1014. ISSN 0020-1685, 1608-3172. Dostupné z: doi:10.1134/S0020168507090178
- [51] JU, Dong Un, Jong-Hwun CHUNG, Dae-Jong YOU a Sun-Geon KIM. Preparation of Sb/SnO<sub>2</sub> particles and their films utilizing the dip-coating method. *Industrial & engineering chemistry research*. 1998, roč. 37, č. 5, s. 1827–1835.
- [52] GEORG HASS & RUDOLPH E. THUN ( EDS. ). *Physics of Thin Films vol 5* [online]. nedatováno [vid. 2016-květen-07]. Dostupné z: <http://archive.org/details/PhysicsOfThinFilmsVol5>
- [53] *Sol-Gel-Schicht* [online]. 2015 [vid. 2015-září-23]. Dostupné z: <https://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Sol-Gel-Schicht&oldid=145265689>
- [54] BRINKER, C. J., G. C. FRYE, A. J. HURD a C. S. ASHLEY. Fundamentals of sol-gel dip coating. *Thin Solid Films* [online]. 1991, roč. 201, č. 1, s. 97–108. ISSN 0040-6090. Dostupné z: doi:10.1016/0040-6090(91)90158-T
- [55] SCHMIDT, H. a M. MENNIG. *Wet Coating Technologies for Glass* [online]. listopad 2000 [vid. 2016-květen-09]. Dostupné z: <http://www.solgel.com/articles/nov00/mennig.htm>
- [56] STRAWBRIDGE, I. a P. F. JAMES. The factors affecting the thickness of sol-gel derived silica coatings prepared by dipping. *Journal of Non-Crystalline Solids* [online]. 1986, roč. 86, č. 3, s. 381–393. ISSN 0022-3093. Dostupné z: doi:10.1016/0022-3093(86)90026-8

- [57] RAUT, Hemant Kumar, V. Anand GANESH, A. Sreekumaran NAIR a Seeram RAMAKRISHNA. Anti-reflective coatings: A critical, in-depth review. *Energy & Environmental Science* [online]. 2011, roč. 4, č. 10, s. 3779–3804. ISSN 1754-5706. Dostupné z: doi:10.1039/C1EE01297E
- [58] *Thermo Scientific Microscope slides* [online]. B.m.: Thermo Fisher Scientific. 2015 [vid. 2016-duben-04]. Dostupné z: [http://www.menzel.de/files/objekttraeger\\_uk\\_0715\\_0209.pdf](http://www.menzel.de/files/objekttraeger_uk_0715_0209.pdf)
- [59] *Thermo Scientific Product Specification* [online]. B.m.: Thermo Fisher Scientific. 2011 [vid. 2016-duben-04]. Dostupné z: [http://www.labcon.in/images/labcon/pathologybrochures/Menzel%20Slides\\_coverslips.pdf](http://www.labcon.in/images/labcon/pathologybrochures/Menzel%20Slides_coverslips.pdf)