



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

Barevné vrstvy připravené metodou sol-gel

Bakalářská práce

Studijní program: B3942 – Nanotechnologie
Studijní obor: 3942R002 – Nanomateriály
Autor práce: **Jiří Junek**
Vedoucí práce: doc. Ing. Petr Exnar, CSc.





TECHNICAL UNIVERSITY OF LIBEREC
Faculty of Mechatronics, Informatics
and Interdisciplinary Studies ■

Colour layers prepared by sol-gel method

Bachelor thesis

Study programme: B3942 – Nanotechnology
Study branch: 3942R002 – Nanomaterials
Author: **Jiří Junek**
Supervisor: doc. Ing. Petr Exnar, CSc.



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií
Akademický rok: 2014/2015

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Jiří Junek**
Osobní číslo: **M13000153**
Studijní program: **B3942 Nanotechnologie**
Studijní obor: **Nanomateriály**
Název tématu: **Barevné vrstvy připravené metodou sol-gel**
Zadávající katedra: **Katedra chemie**

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

1. Proveďte literární rešerši o barevných skleněných vrstvách se zaměřením na vrstvy oxidů křemičitého a titaničitého připravené metodou sol-gel.
2. Připravte tenké vrstvy oxidů křemičitého a titaničitého barvené různými anorganickými kationty na průhledných substrátech (sklo, korund) a stanovte jejich barevnost a tloušťky pomocí UV-VIS spektrofotometru.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

- **Exnar P.: Metoda sol-gel. Liberec, Liberec, Technická univerzita v Liberci, 2006.**
- **Zeman M.: Měření tloušťky nanovrstev připravených metodou sol-gel (Bakalářská práce). Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií, Technická univerzita v Liberci, 2013.**
- **Kocík J., Nebřenský J., Fanderlik I.: Barvení skla. SNTL: Praha 1978.**

Vedoucí bakalářské práce:

doc. Ing. Petr Exnar, CSc.


Katedra chemie

Datum zadání bakalářské práce: **27. dubna 2015**

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


prof. Ing. Václav Kopecký, CSc.
děkan




prof. Ing. Josef Šedlbauer, Ph.D.
vedoucí katedry

V Liberci dne 1. října 2015

Prohlášení

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

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

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

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

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

Datum: 15. 5. 2016

Podpis:



Poděkování

Chtěl bych poděkovat především svému vedoucímu práce panu doc. Ing. Petru Exnarovi, CSc. za odborné vedení, cenné připomínky při plnění zadané práce a za rozšíření obzorů na poli vědeckého výzkumu.

Dále tímto děkuji paní Soně Rothové za vstřícnost a časovou flexibilitu při řešení mé praktické části a celému Ústavu zdravotních studií za poskytnutí laboratorních prostor. Tímto děkuji i Fyzikálně chemické laboratoři nanomateriálů, která je pod vedením paní Ing. Jany Müllerové, Ph.D. a Ing. Martina Stuchlíka, za umožnění měřit na UV-VIS spektrometru Cintra 202, díky čemuž jsem mohl vyhodnotit některé vlastnosti vrstev.

Hlavní poděkování patří rodině, která mě při studiu podporuje a vytváří mi příznivé podmínky a zázemí pro vzdělávání.

Abstrakt

Bakalářská práce se zabývá přípravou barevných tenkých vrstev metodou sol-gel na křemičitém a titaničitém základu. Barevnosti bylo dosahováno dopováním tenkých vrstev kationty kovů.

Aby byla barevnost na tenkých vrstvách viditelná, byly kationty přidávány tak, aby jejich výsledná koncentrace vzhledem k matici byla co nejvyšší. Snaha byla zvolenou koncentraci držet pro všechny typy připravovaných vrstev, avšak vzhledem k dodržení podmínek a poměrů při přípravě solů, musela být občas snížena. Vždy tedy byla použita maximální možná koncentrace pro danou situaci.

Dále byla pozornost věnována právě hodnocení barevnosti, indexu lomu a tloušťce jednotlivých vrstev. Hodnocení indexu lomu a tloušťky bylo založeno na získaných hodnotách transmitance vrstev pomocí UV-VIS spektrometru a následného určení těchto veličin pomocí programu v Excelu, pracujícím na principu nalezení nejmenší kvadratické odchylky mezi teoretickým předpokladem a naměřenými hodnotami.

Barevnost byla určována především v systému CIE $L^*a^*b^*$, kdy jednotlivé barvy mezi sebou byly porovnávány na základě koeficientů L^* , a^* , b^* , sytosti a odstínu barvy.

Klíčová slova: metoda sol-gel, dopované tenké vrstvy, křemičité tenké vrstvy, titaničité tenké vrstvy, barevnost, systém CIE $L^*a^*b^*$

Abstract

This thesis deals with the preparation of coloured thin films prepared by sol-gel method. The films are based on silica and titanium matrix. Colourfulness was achieved by doping the thin films with metal cations.

For visible colourfulness of thin the cations were added in maximized concentration considering to matrix. The effort was to hold concentration for all types of cations in films, but due to the conditions and ratios between chemicals in sols, it had to be reduced occasionally. For all situation was used the maximum possible concentration.

Furthermore, attention was devoted to evaluation of colourfulness, refractive index and thickness of individual layers. Rating refractive index and thickness was based on a measured layer's transmittance by UV-VIS spectrometer, and the subsequent determination of these physical quantities by using Microsoft Excel, where was a program made. The program operates on the principle of finding the smallest square error between the theoretical premise and measured values.

Chromaticity was determined mainly in the CIE $L^*a^*b^*$. Colours were compared on the basis of the coefficients L^* , a^* , b^* , colour depth and hue of colour.

Keywords: sol-gel method, doped thin layers, silica thin layers, titanium thin layers, colourfulness, CIE $L^*a^*b^*$ system

Obsah

Obsah	8
Seznam některých symbolů a zkratek.....	10
1 Úvod	11
2 Teoretická část	12
2.1 Optické vlastnosti.....	12
2.1.1 Index lomu.....	12
2.1.1.1 Lineární oscilátor	13
2.1.1.2 Cauchyho oscilátor	14
2.1.2 Transmittance, reflektance, absorbance.....	15
2.1.3 Tenké vrstvy	17
2.2. Metoda sol-gel	17
2.2.1 Dip-coating	18
2.2.2 Slinování	19
2.3 Barevnost	19
2.3.1 Hodnocení barevnosti	20
2.3.1.1 CIE XYZ.....	21
2.3.1.2 Systém CIE L*a*b*	21
2.4 Barvení skla	23
2.4.1 Tenké barevné vrstvy	23
2.4.2 Kationt jako dopant pro barevné vrstvy	23
2.4.3 Vliv koncentrace kationtu	24
2.4.4 Vliv koordinačního čísla.....	24
2.4.5 Křemičité vrstvy.....	25
2.4.5.1 Vliv tloušťky vrstvy	25
2.4.5.2 Vliv morfologie vrstev	26
2.4.5.3 Vliv teploty slinování	27
2.4.5.4 Vliv substrátu	28
2.4.5.5 Vliv doby slinování a doby ponoření vzorku v solu	29
2.4.6. Titaničité vrstvy	29
2.4.6.1 Barevnost titaničitých vrstev.....	29
2.4.6.2. Mikrostruktura a morfologie titaničitých barevných vrstev	30
3 Praktická část	33

3.1. Čištění sklíček	33
3.2 Příprava solí.....	33
3.2.1. Výběr soli obsahující barvicí kationt	34
3.2.2. Křemičité soly.....	34
3.2.3. Titaničité soly	35
3.3. Příprava tenkých vrstev.....	36
3.4. Hodnocení vrstev	36
3.4.1. Měření indexu lomu a tloušťky vrstvy.....	37
3.4.2. Měření barevnosti.....	39
3.4.3 Rastrovací elektronová mikroskopie.....	39
4. Výsledky a diskuze.....	40
4.1 Křemičité vrstvy.....	40
4.1.1. Křemičité vrstvy dopované Fe ³⁺	41
4.1.2. Křemičité vrstvy dopované Cr ³⁺	44
4.1.3. Křemičité vrstvy dopované Co ²⁺	47
4.1.4. Křemičité vrstvy dopované Cu ²⁺	50
4.2 Titaničité vrstvy	52
4.2.1 Titaničité vrstvy dopované Fe ³⁺	54
4.2.2 Titaničité vrstvy dopované Cr ³⁺	54
4.2.3 Titaničité vrstvy dopované Co ²⁺	56
4.2.4 Titaničité vrstvy dopované Cu ²⁺	57
5 Závěr.....	59
Seznam literatury	60
Příloha A	65
Příloha B	66
Příloha C	67
Příloha D.....	68
Příloha E	69

Seznam některých symbolů a zkratek

UV	ultrafialové (záření)
VIS	viditelné (záření)
eV	elektronvolty
pH	faktor kyselosti/zásaditosti prostředí
CIE	Commission Internationale l'Éclairage
ICC	International Color Consortium
A	zdroj světla imitující zářivku
D65	zdroj světla imitující záření absolutně černého tělesa (T = 6500 K)
XRD	rentgenová difrakční analýza
SEM	rastrovací elektronový mikroskop
IPA	isopropylalkohol
TEOS	tetraethoxysilan
IPTI	tetraisopropyl titanát
SOL-GEL	proces vytváření tenkých vrstev
Kap.	kapitola
Obr.	obrázek
Např.	například
Tzn.	to znamená

1 Úvod

Tato práce se zabývá možností obarvení skleněných substrátů pomocí dopovaných tenkých vrstev připravených metodou sol-gel pomocí s vybranými kationty kovů, které zvýrazní nebo posunou absorpční spektrum celého systému do viditelného spektra.

Nebarví se tedy vlastní sklo, ale barevnost se získá pouze nánosem tenké vrstvy v měřítku desítek až stovek nanometrů. Jelikož je metoda sol-gel technicky a finančně nejméně náročný proces nanášení tenkých vrstev a pro nános vrstvy se spotřebuje velmi malé množství připraveného solu, jednalo by se tedy o výrazné ušetření nákladů pro barvení skel v praxi.

Samotný problém nastává právě v samotné tenkosti vrstev. Čím je totiž vrstva tenčí, tím je pro dosažení stejně kvalitní barevnosti třeba vyšší koncentrace kationtů kovů. Vysoká koncentrace kationtů kovů v solu však může způsobovat snížení jeho stability. Dále vysoká koncentrace ovlivňuje schopnost kationtu kovu navázat se na matici.

Zkoušeny byly křemičité a titaničité matrice. Byla určena referenční koncentrace kationtů kovů, pro kterou se buď povedl připravit sol, nebo byla snaha se k ní co nejvíce přiblížit. Po získání stabilního solu s takovouto limitní koncentrací byly nanášeny vrstvy, které byly dále zkoumány a hodnoceny.

2 Teoretická část

2.1 Optické vlastnosti

2.1.1 Index lomu

Ze vztahů uvedených v literatuře [10, 18] zabývající se optikou můžeme použít a rozvést následující pravidla a vztahy.

Definované elektromagnetické záření s určitou vlnovou délkou se v izotropním prostředí šíří specifickou rychlostí, jež je v celém objemu prostředí konstantní.

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

Fázová rychlost elektromagnetického záření je definována jako

$$v = \frac{1}{\sqrt{\mu\varepsilon}}, \quad (2)$$

kde μ je permeabilita prostředí a ε permitivita prostředí. Permeabilita vakua je rovna právě $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ Hm}^{-1}$ a permitivita vakua $\varepsilon_0 = 8,8541 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$.

Tedy pro rychlost elektromagnetického záření ve vakuu získáváme vztah (3), kde v_0 má hodnotu právě $299\,792\,458 \text{ m.s}^{-1}$.

$$v_0 = \frac{1}{\sqrt{\mu_0\varepsilon_0}} \quad (3)$$

Ostatní optická prostředí jsou vždy opticky hustší, než je vakuum, proto

$$\mu = \mu_r \mu_0 \quad (4)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0 \quad (5)$$

kde μ_r, ε_r je relativní permeabilita a relativní permitivita, které jsou k nalezení v tabulkách a udávají kolikrát je hodnota permeability či permitivity větší než pro vakuum. Znamená to tedy, že pro vakuum jsou tyto relativní veličiny $\mu_r = 1$ a $\varepsilon_r = 1$.

Pro fázovou rychlost elektromagnetického záření v prostředí získáme tedy vztah (6), který vznikne dosazením (4) a (5) do vztahu (3).

$$v = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \mu_r \varepsilon_0 \varepsilon_r}} \quad (6)$$

Index lomu se značí n a je definován jako veličina popisující poměr rychlosti světla ve vakuu vzhledem k rychlosti světla v daném prostředí. Proto lze psát

$$n = \frac{v_0}{v} = \sqrt{\mu_r \varepsilon_r}. \quad (7)$$

Pokud se pohybujeme pouze v nemagnetickém prostředí, nebereme v úvahu permeabilitu, neboť je $\mu_r = 1$, stačí psát

$$n = \sqrt{\varepsilon_r}. \quad (8)$$

Prostředí s větším indexem lomu se nazývá opticky hustší a z výše uvedeného můžeme konstatovat, že elektromagnetické záření se v něm pohybuje pomaleji, neboli má menší fázovou rychlost.

Ze znalosti, že se v různých prostředích mění fázová rychlost záření (6), můžeme konstatovat, že se v různých prostředích mění i vlnová délka (1), protože frekvence vždy zůstává stejná.

Výše uvedené vzorce tedy poukazují na závislost indexu lomu na vlnové délce. Neboli každá vlnová délka spektra záření má v každém prostředí kromě vakua svoji hodnotu indexu lomu. Tento jev se nazývá disperze světla.

Tyto závislosti se dají nahradit matematickými modely jako je například lineárním oscilátor nebo Cauchyho oscilátor. Uvedené oscilátory však nemohou být použity pro situace s anomální disperzí světla. Pro tyto účely se užívá Sellmeierova empirická rovnice, která je založena také na Cauchyho práci [22].

2.1.1.1 Lineární oscilátor

Matematický model vycházející z následujícího vztahu (9) popisuje harmonický lineární oscilátor [31].

$$n^2 - 1 = \frac{E_d E_0}{E_0^2 - E^2} \quad (9)$$

kde E_d je disperzní energie [eV], E_0 je energie lineárního oscilátoru [eV] a E je energie užitého záření, kdy $E = h.f$.

Dále lze vztah (9) upravit

$$\frac{1}{n^2 - 1} = -\frac{E^2}{E_d E_0} + \frac{E_0}{E_d}$$

pokud

$$A = \frac{1}{E_d E_0}$$

$$B = \frac{E_0}{E_d}$$

můžeme psát

$$\frac{1}{n^2 - 1} = -AE^2 + B$$

Zpracováním experimentálních hodnot indexu lomu pro různé vlnové délky záření pomocí lineární regrese získáme koeficienty A a B .

Dále energii dopadajícího záření převedeme na elektronvolty tak, že vztah $E = h \cdot f$ vydělíme elementárním nábojem elektronu ($e = 1,602 \cdot 10^{-19} C$) a vyjádříme konstantu k .

$$E = \frac{h \cdot f}{e} = \frac{hc}{e \lambda} = \frac{k}{\lambda}$$

Jestliže vlnovou délku dosazujeme v nanometrech, máme hodnotu $k = 1232,7 \text{ V} \cdot \text{m}$.

Po zpětném dosazení a vyjádření indexu lomu dostáváme vztah (10) za předpokladu, že je λ [nm] [12, 19].

$$n(\lambda) = \sqrt{\frac{\lambda^2}{\lambda^2 B - A(1232,7)^2} + 1} \quad (10)$$

2.1.1.2 Cauchyho oscilátor

Cauchyho oscilátor je matematický model, který nemá teoretický základ. Jeho platnost je omezena na normální disperze, pro které dává velmi přesné výsledky. Díky jeho jednoduchosti je v praxi nejpoužívanější [22].

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \quad (11)$$

Nutno doplnit, že koeficienty A , B se neshodují se stejně pojmenovanými koeficienty v oscilátoru lineárním.

2.1.2 Transmittance, reflektance, absorbance

Dopadající paprsek světla na substrát se zpravidla rozdělí na tři složky a to na část odraženou, kterou popisuje reflektance, prošlou, kterou charakterizuje transmittance, a absorbovanou, kterou popisuje absorbance.

Transmittanci T můžeme vyjádřit jako poměr prošlé intenzity záření vzhledem k celkové intenzitě dopadajícího záření. Výsledek se zpravidla vyjadřuje v procentech.

$$T = \frac{I_P}{I_C} \cdot 100 [\%] \quad (12)$$

Alternativní vyjádření transmittance může být pomocí výkonů, protože platí $I = \frac{P}{S}$, kde S má význam plochy, na kterou záření dopadá. Další možností je vyjádření pomocí fotonového toku. Pro výkon lze totiž také psát $P = \frac{N \cdot E_o}{t}$, kde N je počet fotonů, t čas a E_o energie jednoho fotonu o určité vlnové délce. Pro fotonový tok Φ platí, že $\Phi = \frac{N}{S}$. Tedy intenzita lze vyjádřit $I = \frac{\Phi \cdot E_o}{t}$ [6].

Proto pro transmittanci také platí:

$$T = \frac{P_P}{P_C} \cdot 100 [\%] \quad (13)$$

$$T = \frac{\Phi_P}{\Phi_C} \cdot 100 [\%] \quad (14)$$

Reflektance ρ popisuje podíl odražené části záření. Pokud záření přistupuje kolmo k měřené ploše tělesa a toto těleso je dostatečně tlusté (není tenkou vrstvou, ve které dochází k interferencím, viz dále), vyjádří se reflektance Fresnelovým vztahem [29].

$$\rho = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 \quad (15)$$

Kde n_1 je index lomu vrstvy a n_2 index lomu sousedícího prostředí s vrstvou.

Absorbance A udává, kolik záření se v pozorovaném tělese absorbovalo. Vždy platí, že

$$T + \rho + A = 1.$$

Díky absorpci záření ve viditelné oblasti můžeme pozorovat barevnost objektů. Je to dáno tím, že látka s vhodnými energetickými hladinami s určitou pravděpodobností absorbuje foton. Rozptyl primárně neuvažujeme.

Absorbance je popsána Lambert-Beerovým zákonem dle vzorce (16), kde ε je molární absorpční koeficient (má význam pravděpodobnosti absorpce), c je molární koncentrace potenciálně absorpčních center, l je tloušťka pozorovaného objektu [15, 30].

$$A = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i c_i l \quad (16)$$

Dále z definice víme, že

$$T = \frac{I_P}{I_C} = e^{-\tau} = 10^{-A} \quad (17)$$

Kde τ je optická hloubka, což je bezrozměrná veličina, sloužící k popisu interakce záření s hmotou a dá se vyjádřit jako

$$\tau = \ln \frac{I_C}{I_P}. \quad (18)$$

Absorbance se pak zpravidla vyjadřuje pomocí transmittance jako

$$A = -\log T \quad (19)$$

Vzájemný přepočtení mezi absorbancí a optickou hloubkou má následující tvar

$$\tau = A \ln(10) \quad (20)$$

Uvedené vztahy pro transmittanci T , reflektanci ρ a absorbanci A platí v situaci, kdy se popisují tlusté vrstvy. Pro tenké vrstvy (viz kap. 2.1.3) je třeba uvažovat vznik interferencí. Proto je nutno situaci popsat dle [29] vztahy (21) a (22).

$$\tau = \frac{4.n_1^2.n_0.n}{n_1^2(n+n_0)^2 - (n^2 - n_1^2)(n_1^2 - n_0^2)\sin^2\frac{x}{2}} \quad (21)$$

$$\rho = \frac{n_1^2(n-n_0)^2 \cos^2\frac{x}{2} + (n_1^2 - n_0n)^2 \sin^2\frac{x}{2}}{n_1^2(n+n_0)^2 \cos^2\frac{x}{2} + (n_1^2 - n_0n)^2 \sin^2\frac{x}{2}} \quad (22)$$

Tyto vztahy využívá i doc. Ing. Exnar, CSc. ve svém programu pro hodnocení tenkých vrstev, který byl pro účely této bakalářské práce také použit (viz kap. 3.4.1).

2.1.3 Tenké vrstvy

Určení, kdy se ještě jedná o tenkou vrstvu a kdy už ne, závisí na tom, zda pod daným zdrojem záření pozorujeme interferenci nebo ne. Za tenké vrstvy se považují ty, na kterých interferenci pozorujeme, a tenčí.

Dále závisí na tom, jestli se použije monochromatický zdroj nebo zdroj bílého světla. Při užití monochromatického zdroje se dají teoreticky pozorovat interference i při tloušťce několika milimetrů. Záleží na kvalitě vrstvy. Nutné je totiž splnit podmínku, aby paprsky odražené na horní i spodní straně vrstvy měly stejný fázový rozdíl [18].

Další problém je právě v absolutní monochromatickosti světla, kterého lze jen velmi těžko dosáhnout. Tuto vlastnost ovlivňuje různost isotopů prvku užitého v rezonátoru laseru pro zesílení výstupního paprsku. Výstupní signál je pak úzký interval vlnových délek [10, 29].

Jednodušší určení tenkých vrstev je pomocí bílého světla, kdy podle [29] vrstvy splňují interferenční podmínky do tloušťky 5λ a dají se tedy ještě považovat za tenké. V praxi se za tenké vrstvy považují vrstvy do $1\ \mu\text{m}$.

To, zda se jedná o tenké nebo tlusté vrstvy, je důležité při jejich charakterizaci, aby se určilo jaký matematický a fyzikální přístup použít.

2.2. Metoda sol-gel

Jedná se o metodu nanášení tenkých vrstev, jejíž výhodou vzhledem k ostatním metodám je hlavně ekonomická a technická nenáročnost [20]. Pro zvládnutí této metody se však vyžaduje znalost „know-how“. Proto je tato oblast výzkumu bohatá na množství patentů a firmy využívající tuto metodu si své postupy pečlivě chrání [38].

Tato metoda se řadí mezi typické představitele mokrých metod nanášení tenkých vrstev. Je založena na přechodu pravého roztoku na koloidní roztok (sol) a následně na gel, který podstupuje dalším procesům podle požadovaných výstupních vlastností vrstvy a použitých chemických látek. Základem solu jsou alkokoxydny nebo koloidní roztoky oxidu, kdy obě výchozí látky mají svůj specifický postup přípravy solu [9, 35].

Vychází-li se z alkokoxydu, je nutno zajistit jeho řízenou hydrolyzu a následně polykondenzaci pro nárůst polymerní struktury a zároveň stabilitu vznikajícího solu, aby nekoaguloval. Je-li sol určen pro natahování tenkých vrstev, volí se kyselé pH, pokud pro tvorbu částic, volí se zásadité pH [9].

Primárně je však nutno provést hydrolyzu alkoxidu, proto je přidávána voda. Molární poměr koncentrace vody vzhledem k alkoxidu udává koeficient k , který popisuje vzorec (23). Koeficient k je většinou nejtěžejnější parametr celého solu.

$$k = \frac{[H_2O]}{[alkoxid]} \quad (23)$$

Při nanášení solu na substrát například dip-coatingem (viz kap. 2.2.1) se kontaktem se vzdušnou vlhkostí polykondenzace dokončí a je získán gel. Z gelu se okamžitě začne odpařovat rozpouštědlo a vznikne xerogel, který je velmi porézní. Pro homogenizaci vrstvy je nutno provést proces slinování (viz kap. 2.2.2) [9].

2.2.1 Dip-coating

Dip-coating neboli vytahování je metoda nanášení tenkých vrstev na substrát, kdy se substrát ponoří do solu a konstantní rychlostí se vytahuje. Konstantní rychlost je důležitá pro homogenitu vrstvy. Platí, že čím vyšší je rychlost vytahování, tím je vrstva tlustší.

Pro tuto metodu byl odvozen Landau-Levichův vztah, který však v praxi často z různých důvodů neplatí.

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

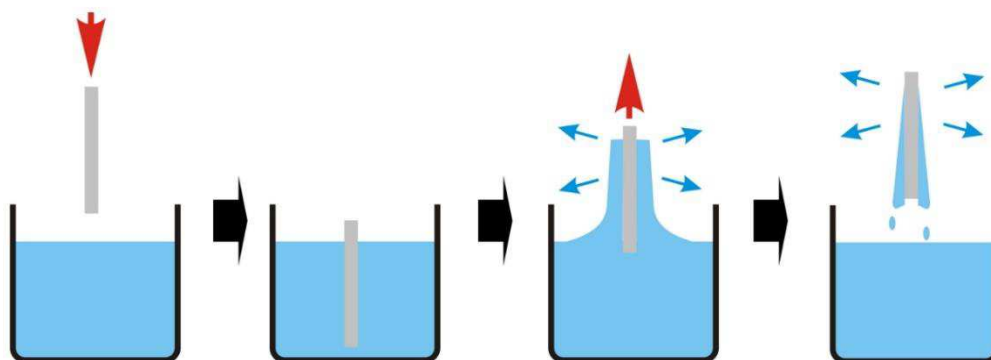
Podle vztahu tloušťka vrstvy h závisí právě na rychlosti tažení v , viskozitě solu μ , povrchovém napětí na rozhraní kapalina-vzduch γ , hustotě solu ρ a tíhovém zrychlení g .

V praxi však přesněji platí:

$$h = k \cdot v^a \quad (24)$$

kde k a a jsou experimentálně určené konstanty. Konstanta k je různá pro konkrétní sol [35] a a nabývá zpravidla hodnoty 0,5, jak uvádí například literatura [9, 13].

Princip metody dip-coating popisuje obrázek 1.



Obr. 1: Princip metody dip-coating [8]

2.2.2 Slinování

Třetí fáze přípravy tenkých vrstev je slinování, kdy je třeba nejprve dostat všechno rozpouštědlo z vrstvy. Nejprve tedy vznikne porézní xerogel (viz kap. 2.2) a ten je pak při vysokých teplotách, často blízkých T_g substrátu, přeměněn na homogenní materiál bez vzduchových bublin [9, 35]. T_g je teplota, při které amorfnní látka přechází z pevného stavu do vysokoviskózní formy, což u skleněných substrátů představuje sklovina.

2.3 Barevnost

Z Lambert-Beerova zákona (viz kap. 2.1.2) je známo, že absorpce světla je úměrná tloušťce vrstvy a koncentraci barevných center. Jako projev absorpce elektromagnetického záření ve viditelné oblasti spektra může být tedy pozorována barevnost [15].

Jeden ze způsobů získání barevnosti je fluorescence, kdy elektron vyskytující se v elektronovém obalu určitého atomu může být pohlcením takto dodané energie vybuzen do orbitalu s vyšší hladinou energie. Pro rozdíl energií těchto dvou hladin platí

$$\Delta E = h \cdot (f_2 - f_1) \quad (25)$$

kde h je Planckova konstanta ($h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$) a f_1, f_2 jsou frekvence elektronu příslušných hladin.

Těleso potom vyzáří ve formě fluorescence charakteristickou vlnovou délkou λ (viz vztah (26)).

$$\lambda = \frac{c}{f_2 - f_1} \quad (26)$$

Pravděpodobnější je však absorpce za vzniku fononu, neboli že se pohlcené záření přemění na pohyby mřížky neboli tepla [10].

Neabsorbované záření vytvoří barevnost v tzv. doplňkové barvě. Doplňková barva je složena z neabsorbovaných vlnových délek ve viditelném spektru $\lambda = (380-760)$ nm.

2.3.1 Hodnocení barevnosti

K hodnocení barevnosti nalezneme v literatuře mnoho systémů. K sjednocení přístupu popisu barevnosti přispěly dvě instituce a to CIE (Commission Internationale l'Éclairage), která se zabývá barevnými prostory, a ICC (International Color Consortium), které se zabývá spíše programovými produkty, záznamem a zpracováním obrazu. [37].

Prioritou je, aby se dal libovolný obraz převést do nezávislého barevného systému. K tomu slouží například matematicky definované spektrum XYZ nebo RGB systém.

Důležité je také uvést, zda je systém měřen pro tzv. normálního pozorovatele nebo doplňkového pozorovatele. Normální pozorovatel je systém vymyšlený CIE v roce 1931 a je pro zorný úhel 2° , kdy světlo dopadá do oka pouze na čípky, které umožňují barevné vidění. Později se však ukázalo, že celkový barevný vjem ovlivňuje větší část sítnice, proto CIE v roce 1964 vymyslela doplňkový systém pozorovatele, který je pod zorným úhlem 10° [14, 37].

Hodnoty barevnosti jsou též ovlivněny použitým zdrojem osvětlení. Nejčastěji užívaný je například zdroj A, který má spektrum běžné zářivky, nebo zdroj D65, který zastupuje sluneční záření neboli záření absolutně černého tělesa při teplotě 6500 K [15, 37, 38].

2.3.1.1 CIE XYZ

Jednotlivé chromatické složky jsou matematicky popsány následovně podle vzorců (27), (28), (29) uvedených v [15, 37]

$$X = k \sum_{\lambda=380}^{780} S(\lambda) \cdot R(\lambda) \cdot \bar{x}(\lambda) \quad (27)$$

$$Y = k \sum_{\lambda=380}^{780} S(\lambda) \cdot R(\lambda) \cdot \bar{y}(\lambda) \quad (28)$$

$$Z = k \sum_{\lambda=380}^{780} S(\lambda) \cdot R(\lambda) \cdot \bar{z}(\lambda) \quad (29)$$

S je intenzita zdroje, R je spektrální odrazivost objektu a \bar{x} \bar{y} \bar{z} jsou funkce normálního nebo doplňkového pozorovatele. Závisí na tom, jaký systém byl zvolen. Koeficient k má význam jasu.

2.3.1.2 Systém CIE L*a*b*

Systém CIE L*a*b* je 3D barevný prostor, jehož svislá osa L^* má význam jasu a osy a^* , b^* jsou chromatické složky.

Při výpočtu koeficientů L^* , a^* , b^* se vychází z trichromatických složek X , Y , Z (viz kap. 2.3.1.1), které jsou vždy v poměru se složkami X_n Y_n Z_n , které souvisí s druhem použitého zdroje světla (viz kap. 2.3.1) [14, 37].

$$L^* = 116 \left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{1/3} \quad (30)$$

$$a^* = 500 \left[\left(\frac{X}{X_n} \right)^{1/3} - \left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{1/3} \right] \quad (31)$$

$$b^* = 200 \left[\left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{1/3} - \left(\frac{Z}{Z_n} \right)^{1/3} \right] \quad (32)$$

Pomocí systému CIE L*a*b* jsme například schopni dle vzorce (33) určit sytost barvy C^* , která má význam vzdálenosti od středu systému.

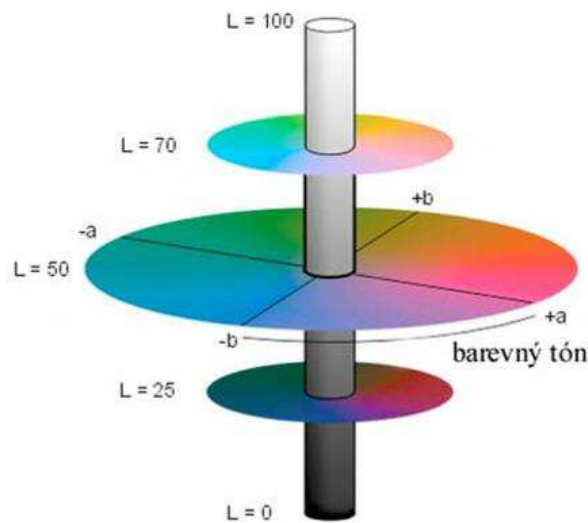
$$C^*_{ab} = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2} \quad (33)$$

Dále se dá určit dle vztahu (34) odstín h^* , který se udává ve stupních [°].

$$h^*_{ab} = \arctg\left(\frac{b^*}{a^*}\right) \quad (34)$$

Vztahy (33) a (34) jsou k nalezení například v [14, 37].

Schéma systému CIE $L^*a^*b^*$ můžeme pozorovat na obrázku 3.



Obr. 2: Schéma 3D systému CIE $L^*a^*b^*$ [37]

Osa L^* má význam jasů, kdy $L^* \in (0;100) \rightarrow L^* \in$ (černá;bílá), kdežto osy a^*, b^* jsou chromatické složky. Chromatické osy nabývají hodnot:

Tab. 1: Shrnutí významu koeficientů a^*, b^*

+a*	červená
-a*	zelená
+b*	žlutá
-b*	modrá

Výhodou systému je, že se dá najít odchylka jednotlivých barev ΔE^* .

$$\Delta E^*_{ab} = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (35)$$

2.4 Barvení skla

Jak již bylo uvedeno, absorbuje-li materiál v oblasti spektra viditelného záření, může se jevit jako barevný (viz kap. 2.3). Konkrétně k barvení skla se užívají například iontová barviva, která se dají rozdělit podle toho, zda se ve skle vyskytují v jednom nebo ve více oxidačních stavech [15].

2.4.1 Tenké barevné vrstvy

Z ekonomického hlediska se dá uvažovat o tom, že se čiré nebarevné sklo obarví jen tenkou vrstvou dopovanou vhodným kationtem. Budeme-li uvažovat křemičité vrstvy připravené metodou sol-gel, které mají charakter a vlastnosti skla [26], můžeme předpokládat, že se v nich barvicí kationty budou chovat stejně jako ve skle, zatímco ve vrstvách na titaničitém základu může být chování odlišné.

Dopované SiO_2 a TiO_2 vrstvy mají využití zejména ve fotokatalýze, optice, elektronice nebo i magnetismu.

2.4.2 Kationt jako dopant pro barevné vrstvy

Jako dopující látka pro barevné vlastnosti vrstev se potencionálně jeví kationty přechodných kovů. Ideální barvicí kationt by měl mít stálost oxidačního čísla a dobrou barvicí schopnost. Tato kritéria nejlépe splňují kationty Co^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} [15].

Co^{2+} - nejintenzivněji barvicí látka ve sklářství, barví modrofialově

Cr^{3+} - značná barvicí schopnost, modrozelený, může být i v kombinaci s Cr^{6+} , kdy poměr tvoří barvu, Cr^{6+} může mít využití jako UV-filtr

Cu^{2+} - modrý až modrozelený, užívaný hlavně pro technické účely

Fe^{3+} - barví žlutě až žlutozeleně, často přítomný s Fe^{2+} , značná absorpce UV

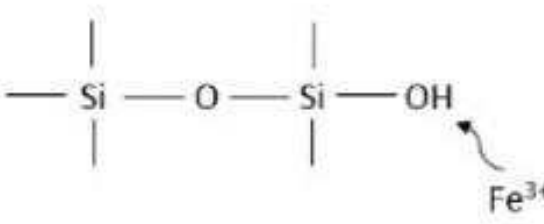
2.4.3 Vliv koncentrace kationtu

Velice důležitá je koncentrace kationtů. Pokud je příliš vysoká, tak se vazba SiO-MOx nevytvoří a kationt může vytvořit částici oxidu v xerogelu. To je pro barevnost vrstvy nechtěný děj, protože většina oxidů kovů je šedá až černá.

Chemický děj, který může nastat v limitních koncentracích [38]:



Znamená to tedy, že v důsledku velké koncentrace kationtů se všechny nenavážou na hydrolyzované skupiny. Na obrázku 4 můžeme vidět příklad s kationtem Fe^{3+} , který se na matici naváže přes skupinu Si-OH, jež vznikla hydrolyzou. Záleží na velikosti koeficientu k (viz kap. 2.2)



Obr. 3: Navázání kationtu Fe^{3+} matici SiO_2

To je ve shodě s [32], kde autoři tvrdí, že při zvyšování koncentrace Fe^{3+} ve vrstvě TiO_2 je větší pravděpodobnost utvoření segregovaného Fe_2O_3 . Dále platí, že se zvyšující se koncentrací dopantu se stabilita solu snižuje.

2.4.4 Vliv koordinačního čísla

Symetrii centrálního barvicího kationtu určuje počet aniontů kolem něj. Počet aniontů kolem kationtu je také shodně vyjádřen koordinačním číslem. Ve skle se např. setkáme nejčastěji s koordinačním číslem 4 (tetraedr) a číslem 6 (oktaedr). Často jsou přítomny obě konfigurace v jistém poměru. Je pozorováno, že tetraedrické uspořádání má vyšší absorpci ve viditelném spektru než oktaedr [15].

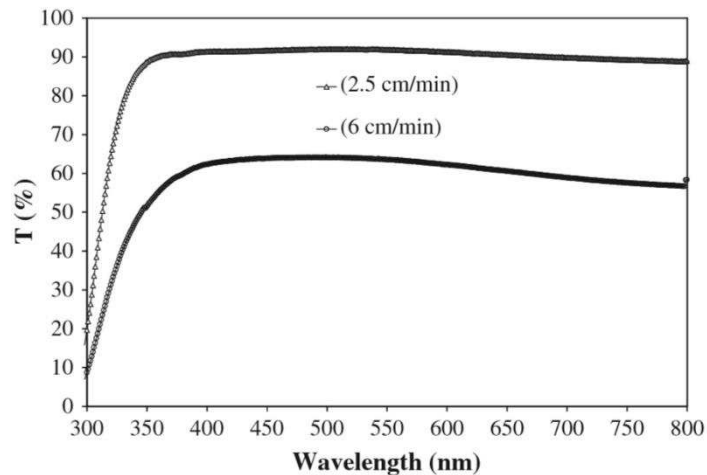
2.4.5 Křemičité vrstvy

2.4.5.1 Vliv tloušťky vrstvy

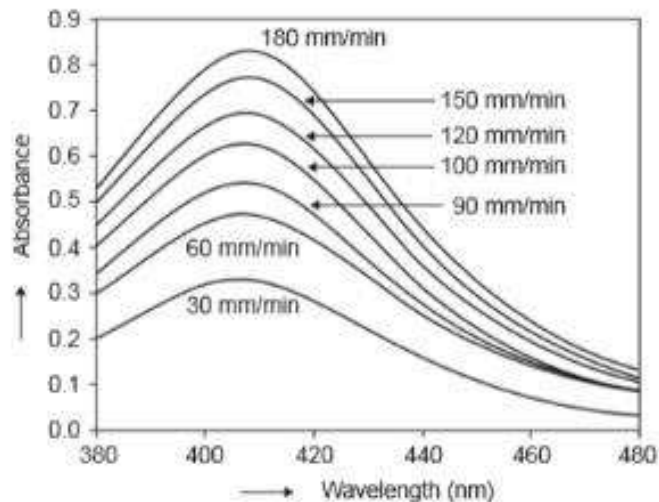
Je zřejmé, že platí přímá úměra mezi tloušťkou vrstvy a absorpcí světla, což je ve shodě s Lambert-Beerovým zákonem [11, 20].

K dosažení rovnoměrnosti vrstvy je zapotřebí vytahovat vzorek v rámci dip-coatingu konstantní rychlostí. Mezi rychlostí vytahování a tloušťkou vrstvy opět platí vztah (23), tedy se zvyšující se rychlostí tažení se získá větší tloušťka vrstvy. Avšak nutno táhnout takovou maximální rychlostí, aby nebyla vrstva rozpraskaná. Proto je výhodnější udělat na sobě více tenčích vrstev než jednu tlustou [9].

Rozdíly transmittance resp. absorpance v závislosti na rychlosti vytahování vrstvy popisují grafy 1 a 2.

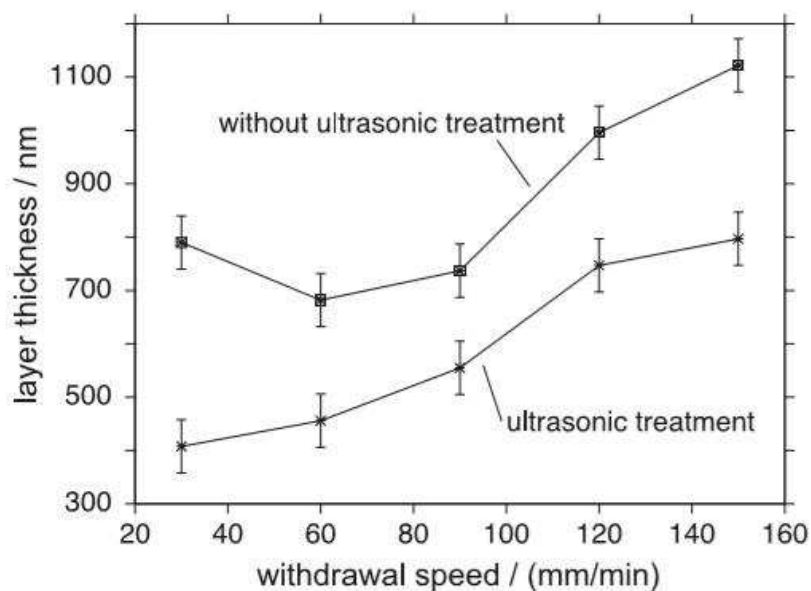


Graf 1: Rozdíly transmittance světla v závislosti na rychlosti tažení [11]



Graf 2: Rozdíly absorpance světla v závislosti na rychlosti tažení [20]

Při natahování těchto vrstev je občas užíván i ultrazvuk, kdy se pozoruje jeho vliv na tloušťku vrstvy. Toto bylo zkoumáno konkrétně u křemičité vrstvy dopované lanthanoidy, které mohou sloužit jako detektory UV záření díky luminiscenci [26]. Situaci popisuje graf 3.

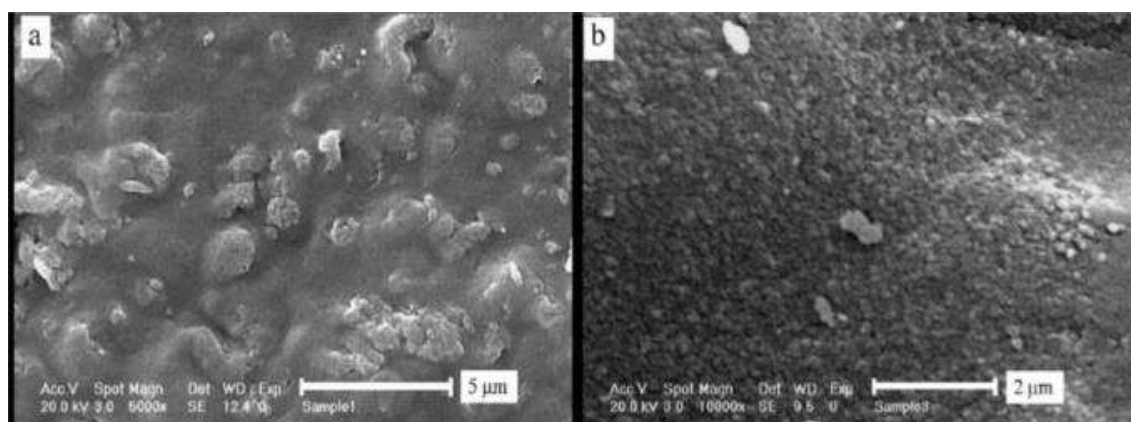


Graf 3: Vliv ultrazvuku při tažení na tloušťku vrstvy [26]

2.4.5.2 Vliv morfologie vrstev

Platí, že rovnoměrně homogenní vrstva absorbuje více světla než nerovnoměrná [1, 5, 16].

Morfologie a struktura vrstvy záleží ale i čistě na každém dopantu, což lze sledovat na snímcích ze SEM (viz obrázek 4).

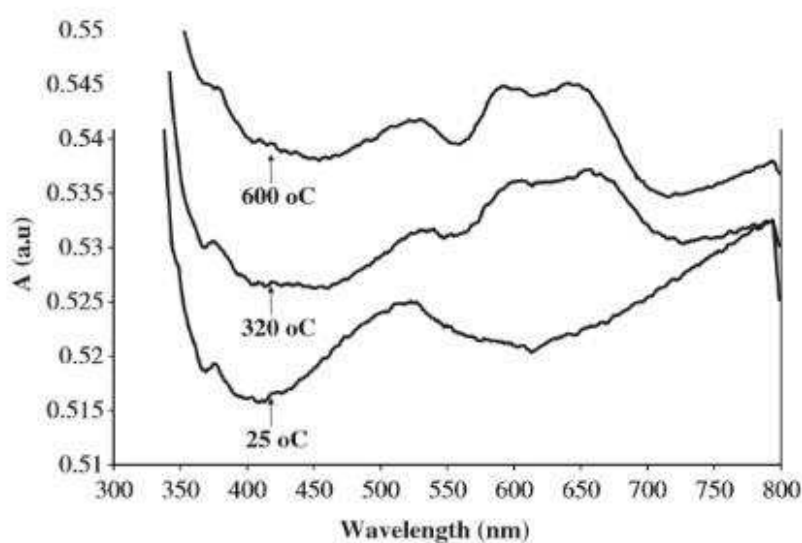


Obr. 4: Na části obrázku A je křemičité vrstva dopovaná kobaltem a na části B je křemičité vrstva dopovaná mědí [11]

U kobaltu jsou jasně vidět povrchové nepravidelnosti, avšak měď vytvořila rovnoměrnou jednotnou vrstvu jen s velmi malou drsností. [11]

2.4.5.3 Vliv teploty slinování

Homogenitu, a tím pádem barevnost povrchu, lze také ovlivnit podmínkami slinování. Autoři v [11] například poukazují na to, že se právě fyzikálně-chemické vlastnosti povrchu a dokonce i barvicí efekt zlepšují s vyšší teplotou slinování, což dokazuje následující graf 4.

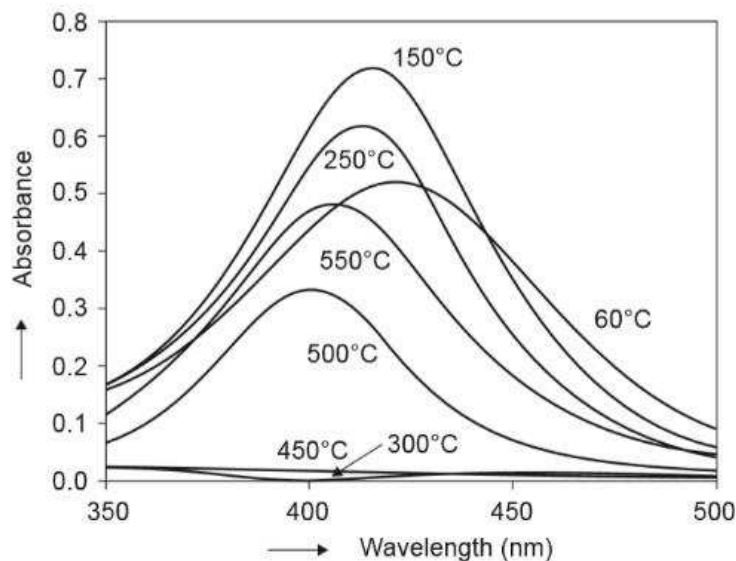


Graf 4: změna absorbance v závislosti na teplotě slinování vrstev s Co^{2+} [11]

Jak můžeme vidět z grafu, teplota zpracování u kobaltu nezapříčiní pouze vzrůst absorbance, ale i lehký posun vlnové délky. Toto je způsobeno náhlým výskytem stop Co^{3+} . Tento efekt se u mědi neprojeví [21].

Na sledování teploty slinování poukazuje i [20] v důsledku získání chtěného barevného oxidačního stavu dopantu.

Autoři [20] se konkrétně zabývají kationty stříbra, které způsobí žluté zbarvení. Bylo zjištěno, že při teplotě do 250 °C a nad 500 °C se vrstva barví do žluta a v intervalu mezi 300 °C a 450 °C je vrstva bezbarvá.



Graf 5: Barevnost vrstev dopovaných Ag při různých teplotách [20]

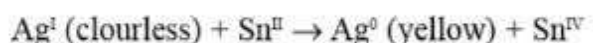
Proto nelze vždy tvrdit, že s vyšší teplotou slinování získáme větší barevnost vrstvy, ale záleží především na typu dopantu a jeho chování.

Žluté zbarvení je podle [20] způsobeno Ag^0 , které je takto zakomplexováno díky organickým látkám, proto vydrží jen do 300 °C. Nad 300 °C se začnou organické látky vypalovat a Ag^0 se vlivem vzduchu oxiduje na Ag^+ , které je bezbarvé [15]. K další redukci stříbra dojde nad 500 °C kvůli charakteru substrátu.

Teplota slinování dokonce ovlivňuje i sílu luminiscence při dopování křemičitých vrstev Nd^{3+} spolu s Al^{3+} . Takto dopované materiály mohou mít využití v laserové technice [24].

2.4.5.4 Vliv substrátu

Stříbro ve formě Ag^+ se nad teplotou slinování 500 °C redukuje opět na Ag^0 a vrstva dostane znovu barevnost. Toto je způsobeno tím, že při této teplotě začnou do vrstvy pronikat kationty železa nebo cínu, což jsou znečišťující látky běžně se vyskytující ve skle [20]. Chemický děj proběhne podle rovnice na obrázku 5.

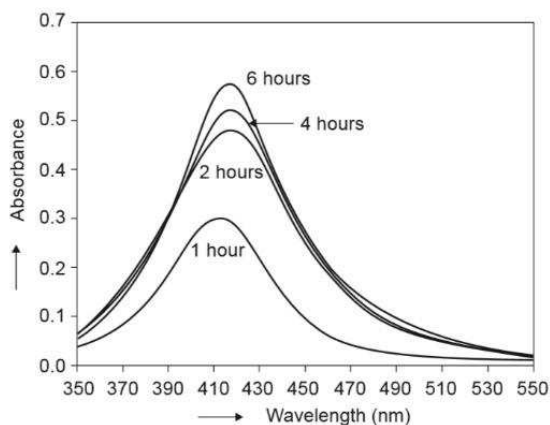


Obr.5: Redukce stříbra [20]

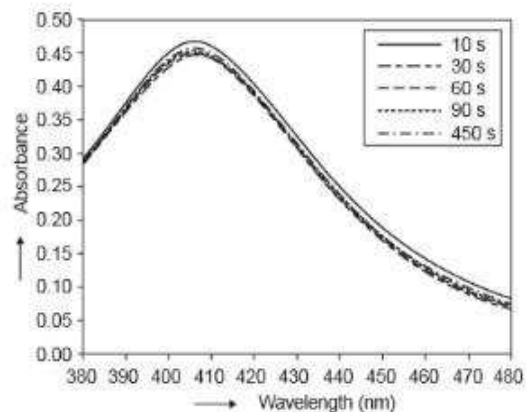
Autoři [20] také poukazují na to, že při vyšších teplotách slinování může být právě vlivem přechodu nečistot do vrstvy měněn odstín barvy.

2.4.5.5 Vliv doby slinování a doby ponoření vzorku v solu

Jak můžeme vidět z grafu 6, na barevnost má vliv kromě teploty také doba slinování a to tak, že se vzrůstajícím časem slinování stoupá absorbance vzorku.



Graf 6: Vliv doby slinování [20]



Graf 7: Vliv doby ponoření v solu [20]

Vliv doby ponoření vzorku v solu před tažením na barevnost je naopak zanedbatelný. Na tuto skutečnost poukazuje graf 7, kdy absorbance má pro všechny situace téměř stejný průběh.

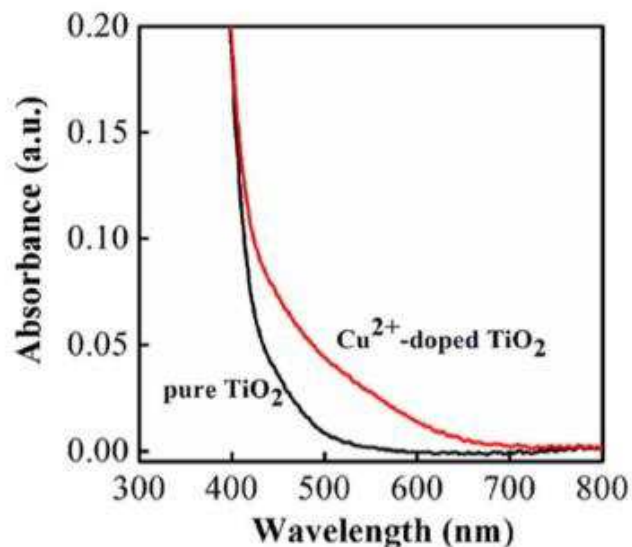
2.4.6. Titaničité vrstvy

V současné době jsou možná nejfrekventovanější výzkumy titaničitých vrstev a jejich fotokatalytických účinků. Vrstvy TiO_2 jsou využívány díky své chemické odolnosti. Vzhledem k malým nákladům jsou často nanášeny metodou sol-gel.

Jelikož ale má samotná vrstva TiO_2 slabou absorpci ve viditelném spektru, je dobré ji dopovat například kationty kovů nebo i nekovů, které ve viditelném spektru záření absorbují [32, 36].

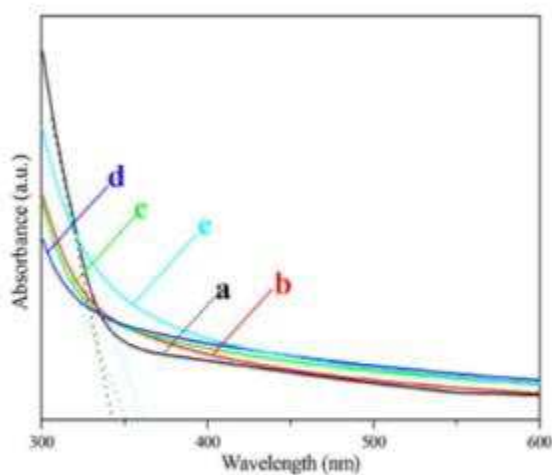
2.4.6.1 Barevnost titaničitých vrstev

Jako sekundární jev tohoto dopování se může objevit barevnost, díky změně absorpčního pásu do viditelného spektra [36] se pozoruje tzv. červený posuv do viditelného spektra, tedy že absorpce vrstvy se posunula z ultrafialového spektra blíže k infračervené oblasti. To můžeme pozorovat v následujícím grafu, kdy je dopantem Cu^{2+} (viz graf 8).



Graf.8: Červený posuv získaný dopováním Cu^{2+} [36]

Autoři [32] připravili tenké vrstvy na sklíčkách s Fe^{3+} a ohodnotili je jako průhledné se žlutým nádechem. Autoři dělali vzorky o různé hmotnostní koncentraci Fe^{3+} , kdy maximální koncentrace byla 5 hm %. Slinování bylo prováděno 1 hodinu při teplotě 550 °C. Při analýze XRD bylo potvrzeno, že se ve vrstvě nevyskytuje Fe_2O_3 . Graf 9 popisuje absorbanci vrstvy v závislosti na různé koncentraci Fe^{3+} .



Absorbance spectra of Fe-doped TiO_2 with different concentrations of Fe^{3+} : (a) 0 wt% (undoped TiO_2), (b) 0.5 wt%, (c) 1.0 wt%, (d) 1.5 wt% and (e) 5.0 wt%.

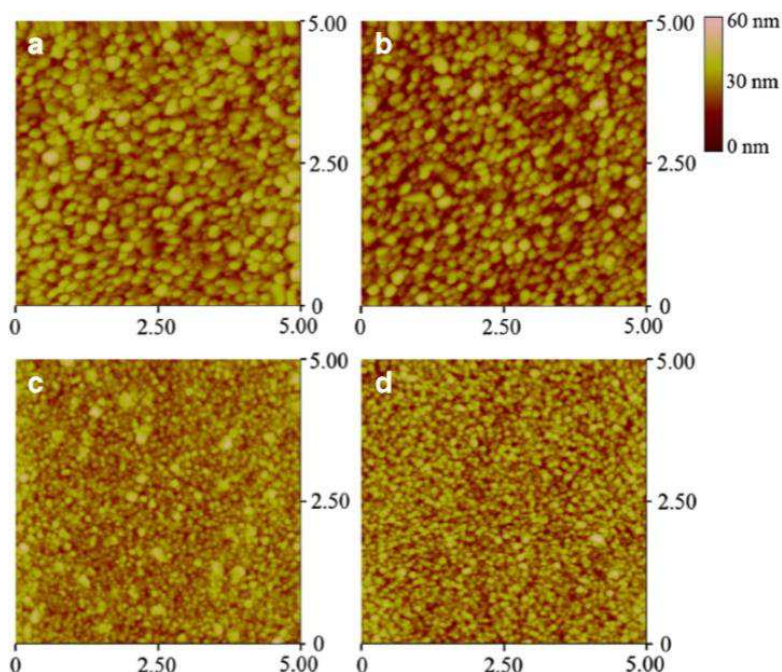
Graf 9: Absorbance vrstev dopovaných Fe^{3+} při různých koncentracích [32]

2.4.6.2. Mikrostruktura a morfologie titaničitých barevných vrstev

Jak bylo uvedeno výše, každý kationt ovlivní strukturu vrstvy jinak. Například vrstvy TiO_2 dopované Fe^{3+} získaly pozornost díky tomu, že poloměr kationtu Fe^{3+} je podobný jako Ti^{4+} a snadno se zabuduje do struktury TiO_2 .

Autoři poukazují na Hume-Rotheryovy zákony, které vysvětlují, kdy se rozpustí kov v kovu a vytvoří tzv. pevný roztok [32, 34].

Jiné výzkumy zabývající se dopovanými vrstvami Co^{2+} prokázaly (viz obr. 6), že od koncentrace $0 < x < 0,10$ v $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$, se se vzrůstajícím x stává povrch méně členitým [28].

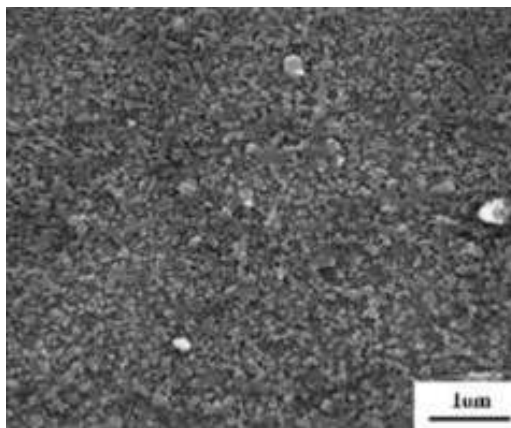


AFM images of the $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ thin films ($x=0.00$ (a), $x=0.01$ (b), $x=0.03$ (c) and $x=0.07$ (d)). Note that the measured area is $5 \times 5 \mu\text{m}^2$.

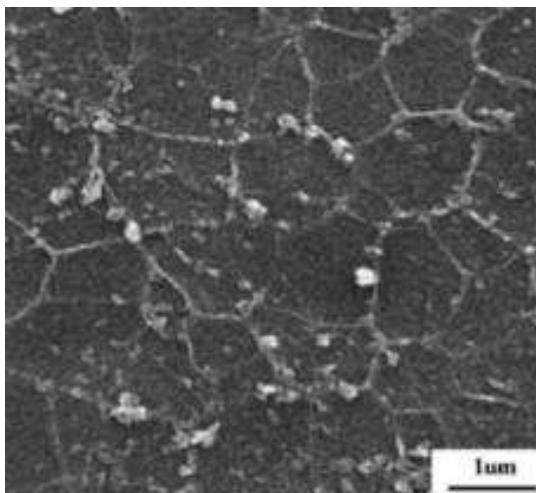
Obr. 6: Povrch titaničitých vrstev při různých koncentracích Co^{2+} [28]

Kobalt může při pokojové teplotě způsobovat feromagnetismus [33] nebo zrychlit přechod z anatasu na rutil [3].

Autoři [34] míchali titaničité soly a dopovali je dusičnany železa a chromu tak, aby vznikly částice Fe_2O_3 a Cr_2O_3 . Na SEM následně pozorovali zrnitou strukturu Fe_2O_3 . Vrstva s Cr_2O_3 tvoří síťovitou strukturu z částic oxidu. (viz obr. 7 a obr. 8)



Obr. 7: Titaničitá vrstva s částicemi Fe_2O_3 [34]



Obr. 8: Titaničitá vrstva s částicemi Cr_2O_3 [34]

Z obrázků je jasně vidět, že dopanty mají velký vliv na morfologii a strukturu povrchu. U těchto vrstev se také prokázalo, že jsou supersmáčivé pod UV světlem [34].

3 Praktická část

Jako substrát byla použita podložní skla Superfrost od firmy Menzel-gläser. V plánu bylo pro křemičité vrstvy použít jako substrát i korund, který je řezaný podle optické osy a nebyl by tedy dvojlomný, což by jinak dělalo problém při vyhodnocování vrstev. Z technických důvodů však nebylo možné korund použít a proto je charakterizace křemičitých vrstev omezena pouze na barevnost.

3.1. Čištění sklíček

Přestože sklíčka jsou předčištěna od výrobce, je nutno je očistit od alkálií, potenciální mastnoty a prachových částic. Tyto faktory by totiž mohly zapříčinit špatnou adhezi vrstvy při nanášení, vytvořit nehomogenitu nebo působit jako redukční činidlo kationtů kovů, jež mají způsobovat barevnost.

Proces čištění sklíček zahrnoval dva oplachy v acetonu, oplach destilovanou vodou a následné vložení sklíčka do roztoku kyseliny dusičné, který byl namíchan jako 65% HNO_3 a H_2O v poměru 1:1. Roztok kyseliny byl vytemperován na 80 °C. Do takto připraveného roztoku HNO_3 má význam dávat sklíčka právě z důvodu odstranění alkálií z povrchu sklíčka. Následovalo čištění ultrazvukem v lázni destilované vody a další oplachy izopropylalkoholem. V izopropylalkoholu byla také sklíčka uchovávána. Před nanášením vrstev byla sklíčka ještě dočištěna v parách izopropylalkoholu. Následně byly vrstvy hned nanášeny nebo se sklíčka uchovala opět v izopropylalkoholu.

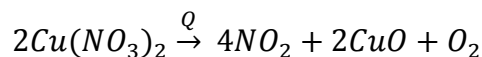
Tento postup pro čištění byl poskytnut vedoucím práce panem doc. Ing. Petrem Exnarem, CSc. a jedná se o běžný postup čištění sklíček pro optoelektroniku.

3.2 Příprava solí

K přípravě solí byly používány upravené programy pro výpočty složení solí od vedoucího práce pana doc. Ing. Petra Exnara, CSc. Při přípravě solí byl dodržován koeficient k na hodnotě 2,3. Koeficient k je molární poměr vody a alkoxydů (viz kap. 2.2). Od tohoto byl odvíjen výběr solí, které obsahují chtěné kationty pro obarvení.

3.2.1. Výběr soli obsahující barvicí kationt

Při výběru solí bylo čerpáno především z [7, 23, 25, 27]. Jedno z hlavních kritérií bylo tedy to, kolik obsahuje hydrát soli molekul vody, aby byl vždy dodržen $k = 2,3$ a zároveň se drželo pH u stejného druhu solu (křemičitý/titaničitý). Dále byla důležitá tepelná stabilita soli. Například u dusičnanů je právě při vyšších teplotách riziko přechodu na oxid.



V rešerši solí vyšly nejlépe chloridy, které mají dobrou tepelnou stabilitu, dobré rozpustnosti v alkoholech a s vybranými kovy tvoří maximálně hexahydráty. Jsou však často hygroskopické, proto je nutná rychlá manipulace.

3.2.2. Křemičité soly

U křemičitých solů se vychází z tetraethoxysilanu (TEOS) v prostředí izopropylalkoholu (IPA). Přidává se destilovaná voda a kyselina za účelem hydrolyzy a polykondenzace. Látky byly míchány tak, aby byl molární poměr $\text{IPA}/\text{SiO}_2 = 43,7$, molární poměr $\text{HCl}/\text{SiO}_2 = 0,0373$ a $k = 2,3$.

Za účelem velkého barvicího efektu byla zvolena vysoká koncentrace dopující látky. U křemičitých solů se přistoupilo až na 30 mol% barvicího kationtu vzhledem k TEOS. Tato koncentrace byla upřednostňována, pokud to koeficient k vzhledem k obsahu vody v hydrátu dovolil.

Poměr sušiny solu vzhledem k celkovému množství roztoku a další vlastnosti jednotlivých solů jsou shrnuty v tabulce 2:

Tab. 2: Parametry dopovaných křemičitých solů

Sol	Dopující látka	Konc. kationtu [mol.%]	g sušiny /100 g roztoku
<i>Měďnatý</i>	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	30	3,21
<i>Kobaltnatý</i>	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	26,2	2,96
<i>Železitý</i>	FeCl_3	30	3,2
<i>Chromitý</i>	$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	26,26	2,97

3.2.3. Titaničité soly

Základ titaničitých solů je tetraisopropyl titanát (IPTI) opět v prostředí izopropylalkoholu (IPA). Řízenou hydrolyzu a polykondenzaci vytvoříme opět přidáním destilované vody a kyseliny. Molární poměry byly $IPA/TiO_2 = 58$, $HCl/TiO_2 = 0,4595$. Koeficient k byl opět držen na hodnotě 2,3.

Snaha byla přiblížit se ke koncentraci 30 mol %. Vzhledem k uvedeným poměrům a charakteru látek to ale často nebylo možné.

Poměr sušiny solu vzhledem k celkovému množství roztoku a další vlastnosti jednotlivých solů jsou shrnuty v tabulce 3:

Tab. 3: Parametry dopovaných titaničitých solů

Sol	Dopující látka	Konc. kationtu [mol.%]	g sušiny /100 g roztoku
<i>Měďnatý</i>	$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	30	2,69
<i>Kobaltnatý</i>	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	26,2	2,28
<i>Železitý</i>	$FeCl_3$	30	2,93
<i>Železitý + acac</i>	$FeCl_3$	30	2,83
<i>Chromitý</i>	$CrCl_3 \cdot 6H_2O$	26,26	2,28
<i>Chromitý+ acac</i>	$CrCl_3 \cdot 6H_2O$	9,24	2,2

Titaničitý sol má zpravidla daleko nižší stabilitu než křemičitý, proto se do titaničitého často přidává acetylaceton, který vytvoří komplex a stabilizuje systém [4].

První pokusy s acetylacetonem proběhly v chromitém solu, kde byla sice jasně znatelná větší stabilita, avšak na barvicím efektu se tento fakt nijak zvlášť nepodepsal. Další titaničité soly byly připravovány bez acetylacetonu, protože stabilita bez této látky byla dostačující.

Pokud byl přidáván acetylaceton, tak poměr IPA/TiO_2 i k byly zachovány. Změnil se jen poměr $HCl/TiO_2 = 1,805$ a poměr $acetylaceton/TiO_2 = 1,35$.

Přesto se při dané koncentraci i s použitím acetylacetonu nepodařilo připravit železitý titaničitý sol. Sol se během pár minut vysrážel a nanášení vrstev bylo znemožněno.

3.3. Příprava tenkých vrstev

Tenké vrstvy byly připravovány metodou dip-coating neboli vytahování (viz kap. 2.2.1). Vzorek byl ponořen do solu po dobu $t = 30$ s a následně konstantní rychlostí $v = 6$ cm/min vytahován ze solu. Před odejmutím vzorku z tažičky byl vzorek ponechán 30 s v klidu. Následně byl odejmut a ponechán 30 minut při teplotě 25 °C a laboratorních podmínkách na vzduchu, pro odpaření rozpouštědla a dokončení hydrolyzy působením vzdušné vlhkosti.

Poslední fáze přípravy vrstev bylo slinování (viz kap. 2.2.2), které probíhalo 30 minut za atmosférického tlaku v prostředí vzduchu a při teplotě 500 °C.

3.4. Hodnocení vrstev

Vrstvy byly hodnoceny pomocí UV-VIS spektrometru (viz obr. 9) ve fyzikálně chemické laboratoři nanomateriálů u paní Ing. Müllerové, Ph.D. a Ing. Stuchlíka. Po instruktaži jsem měření prováděl osobně.



Obr. 9: UV-VIS spektrometr Cintra 202 [40]

Měření probíhala přes externí počítač a program Cintral 2.2. Spektrometr je dvou-paprskový. K měření se využívá difuzní reflektanční koule, která je tvořena, ve vybraném spektru, dokonale odrazivým polymerním materiálem, který je znám triviálním názvem jako Spektralón [39]. Ve starších modelech se užíval síran barnatý, který je též dokonale odrazivý na měřených vlnových délkách, avšak stárnutím ztrácel své vlastnosti. Signály

jsou snímány fotodiodou. Takto vybavený spektrometr umožňuje mimo jiné precizní měření barevnosti.

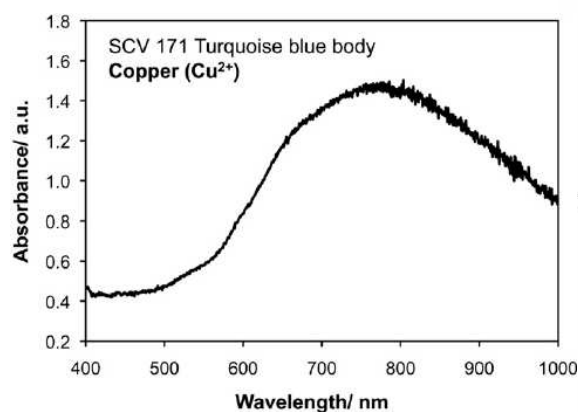
3.4.1. Měření indexu lomu a tloušťky vrstvy

Měřena byla vždy závislost transmitance v % na vlnové délce. Každá strana vzorku byla proměřena dvakrát a výsledné hodnoty pro dané vlnové délky zprůměrovány a vyhlazeny klouzavým průměrem. Měření probíhalo na intervalu vlnových délek od 360 nm do 850 nm.

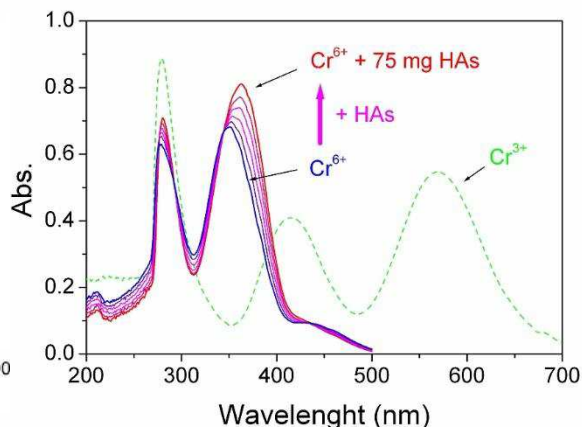
Z těchto údajů se pomocí programu pro hodnocení tenkých vrstev od doc. Ing. Petra Exnara, CSc. v prostředí Microsoft Excel zjistil index lomu vrstvy a její tloušťka. Program mimo jiné využívá vztahů (21) a (22) pro tenké vrstvy uvedené ve [29] (viz kap. 2.1.2).

Dále využívá Cauchyho oscilátor, kdy podle [19] je nutné mít koeficient C nastaven na 10^7 a koeficient B na 3000. Pokud by byly tyto koeficienty nastaveny jinak, mohli bychom dostat řešení, které by nebylo fyzikální. V programu se využívá i lineární oscilátor.

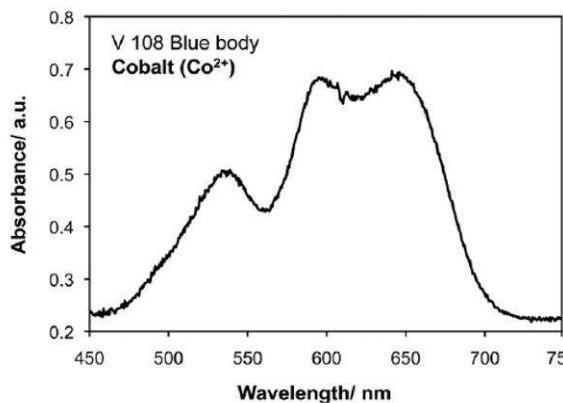
Program však bylo nutné doplnit o absorpční spektra užitých barvicích kationtů Fe^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} ve skle, kdy maximum bylo vždy vztaženo k jedničce a ostatní hodnoty spočteny jako poměrná hodnota tak, aby se výsledný absorpční koeficient kationtů dal započítat do zkoumaného systému. Konkrétně byla užitá spektra s grafů 10, 11, 12, 13.



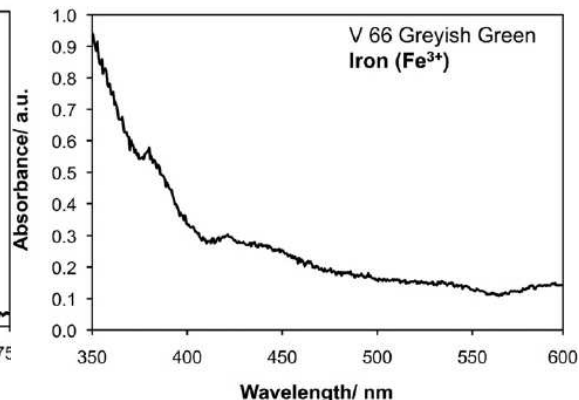
Graf 10: Absorpční spektrum Cu^{2+} [17]



Graf 11: Absorpční spektrum Cr^{3+} [2]

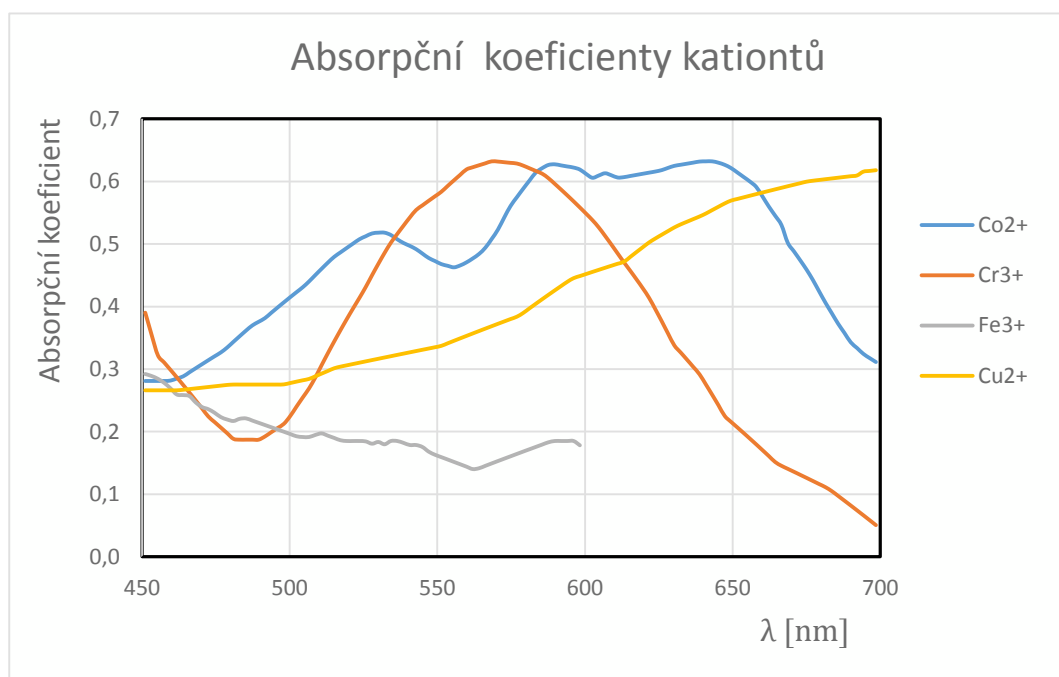


Graf 12: Absorpční spektrum Co²⁺ [17]



Graf 13: Absorpční spektrum Fe³⁺ [17]

Jednotlivá absorpční spektra kationtů byla před zanesením do programu přepočítána z absorbance na absorpční koeficienty a zanesena do programu. Průběhy jsou patrné z grafu 14.



Graf 14: Průběh absorpčních koeficientů pro jednotlivé kationty

Index lomu a tloušťku vrstvy je však možno, vzhledem k substrátu, určit pouze pro titaničité vrstvy. U křemičitých vrstev bychom se dopouštěli chyby, protože podložní sklíčko má velmi podobný index lomu jako vrstva. Proto jsou křemičité vrstvy charakterizovány pouze jejich barevností v systému CIE L*a*b* [12, 19].

3.4.2. Měření barevnosti

Barevnost byla určena v systému CIE $L^*a^*b^*$. Měření bylo prováděno na totožném UV-VIS spektrometru jako měření transmittance v %. Měření rovnou poskytne koeficienty L^* , a^* , b^* pro každý vzorek.

U křemičitých vrstev se barevnost měřila pro doplňkového pozorovatele 10° a to na různých místech vzorku a hodnoty byly zprůměrovány.

Hodnoty L^* , a^* , b^* se dají brát za realistické pouze pro tak tenké vrstvy, kde ještě nevzniká interference, což se pro titaničité vrstvy nepovedlo. Interferenční barvy totiž kazí vlastní barevnost vrstev při měření.

To, že titaničité vrstvy získaly dopováním zabarvení, lze dokázat poklesem transmittance v určitých oblastech viditelného spektra vlnových délek v porovnání s nedopovanou titaničitou vrstvou, který by měla být v ideálním případě stejně tlustá jako dopovaná.

Všechna měření barevnosti byla provedena při standardním zdroji A i standardním zdroji D65 (viz kap. 2.3.1). Hodnoty byly zpracovány do grafu v programu Microsoft Excel.

3.4.3 Rastrovací elektronová mikroskopie

Jednotlivé vzorky byly předány k analýze povrchu vrstev pomocí rastrovací elektronové mikroskopie (SEM). Za účelem zjištění možného vzniku částic ve vrstvě, vzhledem k vysoké koncentraci kationtů v solu (viz kap. 2.4.3), byla zkoumána jejich morfologie.

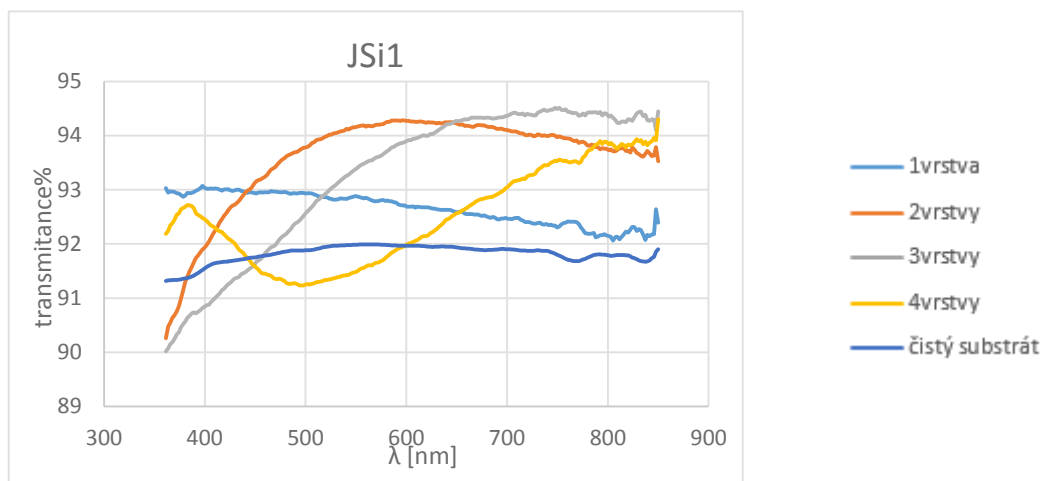
Analýza byla provedena Ing. Pavlem Kejzlarem, PhD. na rastrovacím elektronovém mikroskop Carl Zeiss ULTRA Plus, který patří Ústavu pro nanomateriály, pokročilé technologie a inovace Technické univerzity v Liberci.

4. Výsledky a diskuze

4.1 Křemičité vrstvy

Jak bylo zmíněno výše, u křemičitých vrstev bylo vynecháno hodnocení indexu lomu a tloušťky vrstvy z toho důvodu, že substrát (podložní sklo) a vrstva mají předpokládaný velmi podobný index lomu a tudíž jsou tyto parametry kvůli vznikajícím odchylkám neurčitelné [35].

Samotné křemičité vrstvy se dají využít jako antireflexní, protože mají nižší index lomu než podložní sklo [18, 29] a tedy transmittance se vzhledem k čistému substrátu zvýší. V grafu 15 jsou uvedeny experimentálně naměřené hodnoty transmittance čistého podložního skla a podložních skel s jednou až čtyřmi nanesenými vrstvami čistého SiO₂.



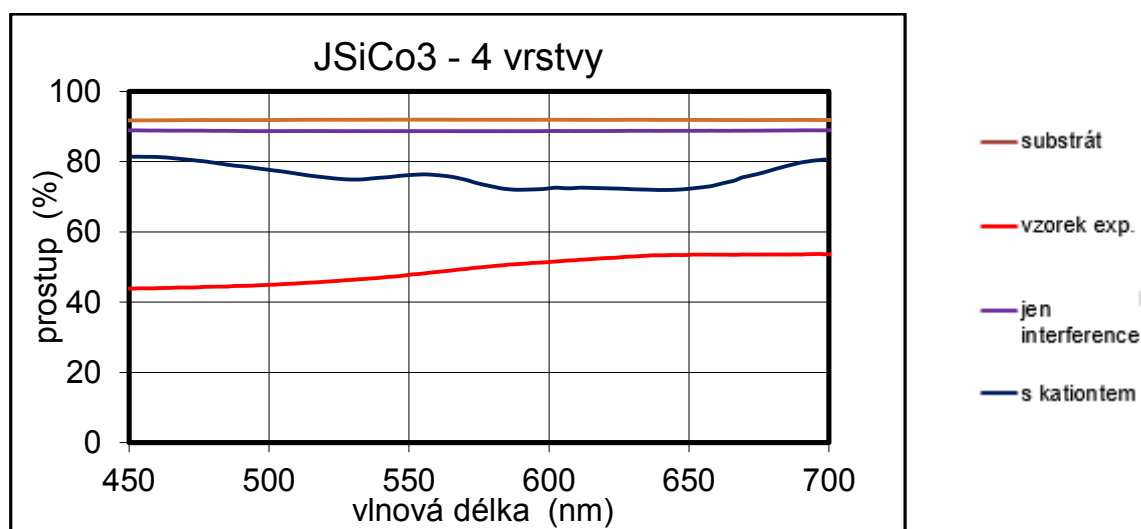
Graf 15: Transmittance nedopovaných křemičitých vrstev

U dopovaných křemičitých vrstev bude vzhledem k přidané absorpci záření kationtem transmittance nižší. Dále podle Lambert-Beerova zákona platí nepřímá úměra mezi tloušťkou vrstvy a transmittancí vzorku. Avšak vzhledem k dopování a možnosti vzniku shluků částic a jiných nehomogenit ve vrstvě nemusí vždy Lambert-Beerův zákon dokonale platit [38].

Dopování vrstev index lomu patrně zvýšilo a potenciálně by tedy bylo možné index lomu a tloušťku vrstvy určit. Avšak vzhledem k vysokým koncentracím kationtů ve vrstvě vznikly zřejmě částice oxidu. Znamená to tedy, že se kationt nenašel na křemičitou matici (viz kap. 2.4.3). Proto výše uvedená pravidla pro dopované vrstvy přestávají platit a jejich hodnocení nelze provést uvedenou cestou (viz kap. 3.4.1).

Teoretický a experimentálně zjištěný průběh transmitance se proto nepodařilo nafitovat a index lomu a tloušťku vrstev nebylo možné určit. V příloze A jsou uvedeny grafy, kdy se teoretický průběh absolutně neshodoval s naměřenými hodnotami. Uvedena je vždy situace pro čtyři vrstvy. Pro ostatní četnosti vrstev je průběh totiž velmi podobný, jelikož ve vrstvách nevznikají interference, a je pouze posunutý k vyšším nebo nižším hodnotám transmitance.

Jako příklad je v grafu 16 uvedeno fitování pro 4 křemičité vrstvy dopované kobaltem.



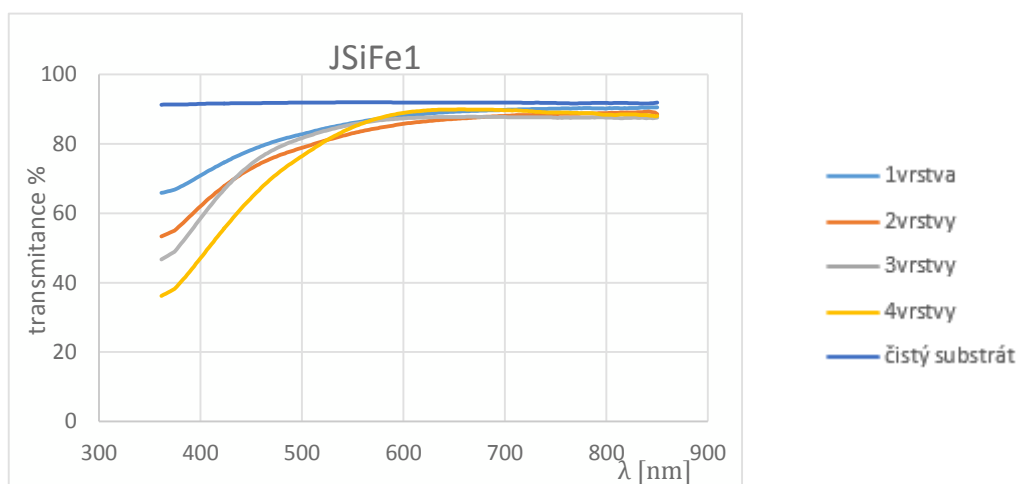
Graf 16: Fitování pro 4 křemičité vrstvy dopované kobaltem

Vznik částic potvrzují i snímky ze SEM, které jsou umístěny v jednotlivých kapitolách popisující dopovanou křemičitou vrstvu daným kationtem. Přesné chemické složení částic ve vrstvě však nelze vzhledem k jejich malé velikosti a tenkosti vrstvy určit.

Fotografie vzorků dopovaných křemičitých vrstev jsou umístěny v příloze B. Foceno bylo na bílém podkladu.

4.1.1. Křemičité vrstvy dopované Fe^{3+}

Vrstvy obsahují 30 mol % kationtů železa. Byly taženy po sedmidenním zrání solu rychlostí 6 cm/min. Proces tažení byl opakován až čtyřikrát, pro získání tlustší výsledné vrstvy a tím pádem větší sytosti barvy. Při velké rychlosti tažení by sice byla vrstva tlustší, ale mohlo by dojít ke snížené kvalitě až popraskání vrstvy. Z následujícího grafu 17 můžeme pozorovat závislost transmitance na vlnové délce při různé četnosti vrstev.



Graf 17: Transmittance křemičitých vrstev dopovaných Fe^{3+}

Za předpokladu konstantního přírůstku tloušťky vrstvy by měly být jednotlivé body barevnosti v 3D prostoru CIE $L^*a^*b^*$ v ideálním případě na jedné přímce. A tedy pro stejný zdroj (A/D65) a pozorovatele (10°) by měl mít odstín barvy konstantní hodnotu.

Naměřené hodnoty L^* , a^* , b^* pro standardní zdroje A a D65 jsou zaneseny v tabulkách 4 a 5.

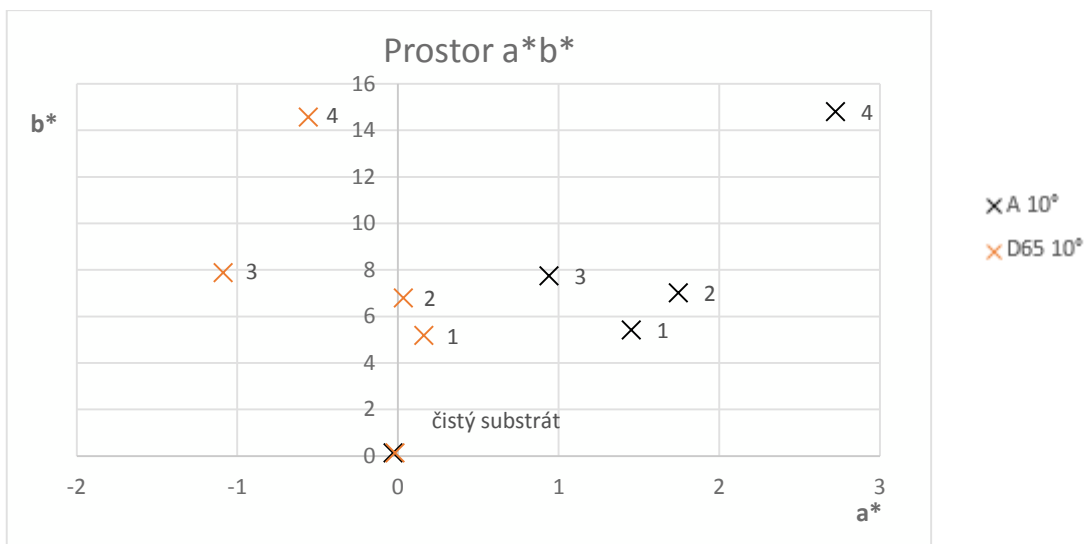
Tab. 4: Standardní zdroj A

A	10°	L^*	a^*	b^*	sytość	odstín [°]	ΔE k čistému sub.
	čistý sub.	96,794	-0,031	0,135	0,138	103,066	-
	1 vrstva	94,479	1,452	5,417	5,608	74,994	5,954
	2 vrstvy	93,540	1,745	7,007	7,221	76,015	7,808
	3 vrstvy	94,342	0,940	7,738	7,794	83,073	8,047
	4 vrstvy	94,304	2,723	14,796	15,044	79,572	15,123

Tab. 5 : Standardní zdroj D65

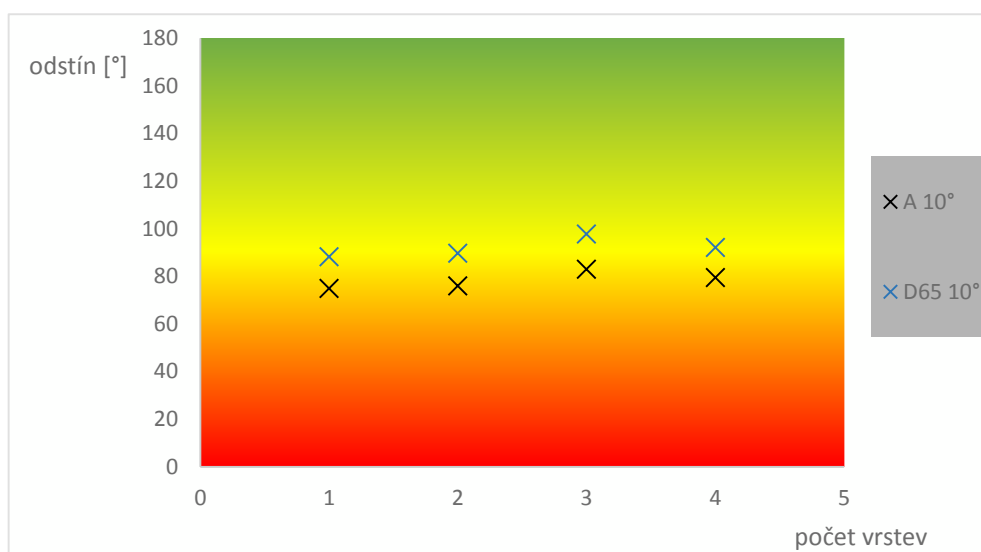
D65	10°	L^*	a^*	b^*	sytość	odstín [°]	ΔE k čistému sub.
	čistý sub.	96,811	-0,018	0,128	0,129	98,150	-
	1 vrstva	94,124	0,161	5,176	5,178	88,218	5,721
	2 vrstvy	93,068	0,033	6,795	6,795	89,721	7,646
	3 vrstvy	93,933	-1,088	7,875	7,949	97,866	8,333
	4 vrstvy	93,410	-0,558	14,566	14,576	92,193	14,842

Z grafu 18 je patrné, že vzorek se třemi vrstvami se odchyluje od trendu, který by měl být ideálně lineární.



Graf 18: rozložení jednotlivých vrstev v prostoru a^*b^* pro různé zdroje

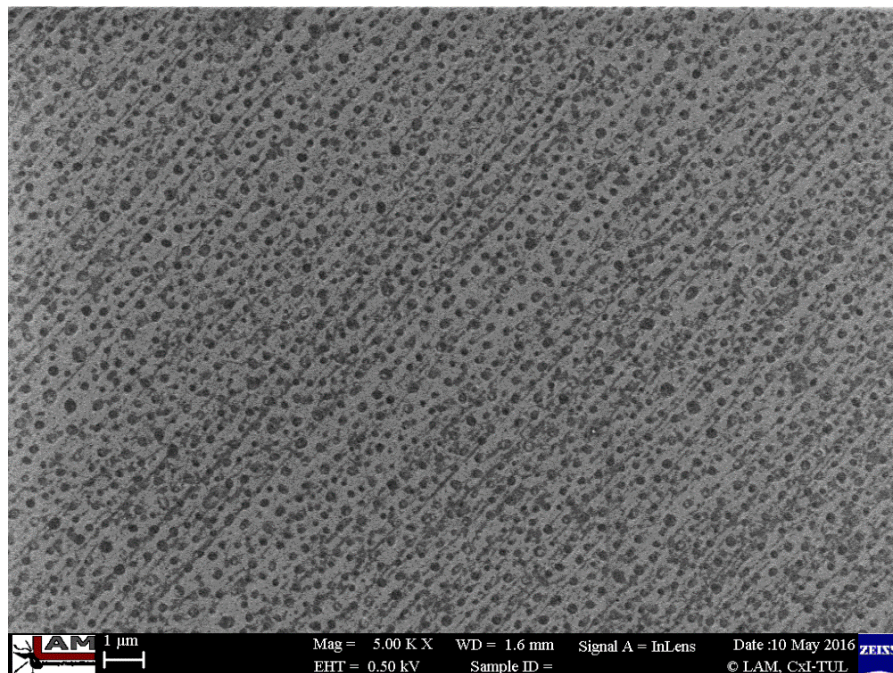
V grafu 19 můžeme pozorovat rozdíly odstínu barev v závislosti na četnosti vrstev. S každou vrstvou se odstín patrně mění.



Graf 19: Porovnání odstínů pro vrstvy Fe^{3+}

Stoupající trend sytosti barvy značí větší tloušťku výsledné vrstvy. Avšak mezi jednotlivými vrstvami nejsou konstantní rozdíly v sytosti barvy. Dále je vidět, že pro stejný zdroj a pozorovatele nenalezneme konstantní hodnotu odstínu barvy. To vše je způsobeno tím, že se ve vrstvě vyskytují nehomogenity v podobě částic. To dokazuje snímek ze SEM (viz obrázek 10). Částice mohou ve vrstvě vzniknout právě kvůli limitní koncentraci Fe^{3+} 30 mol % (viz kap. 2.4.3). Vzniku Fe_2O_3 ve vrstvě napovídá i posunutí

barevnosti směrem k červené barvě. Samotné kationty Fe^{3+} by měly způsobovat žluté až žlutozelené zbarvení [15].

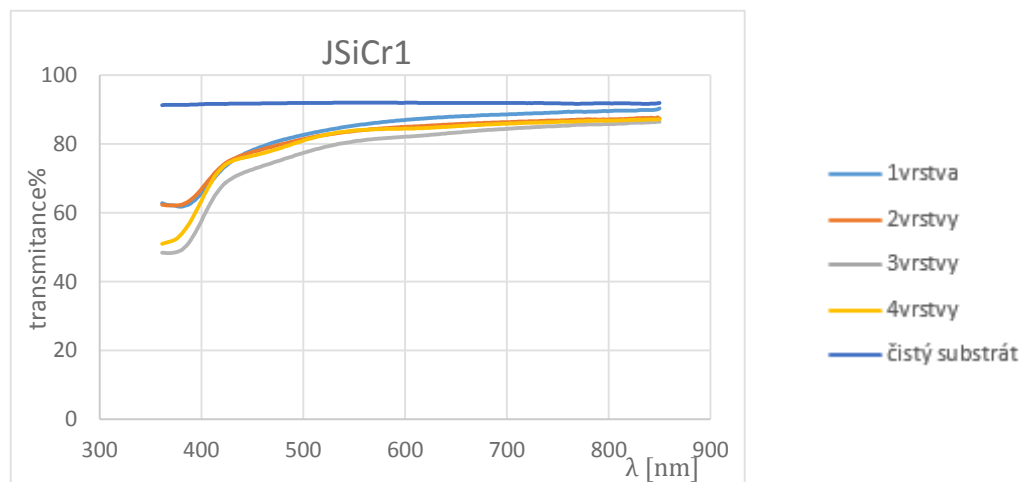


Obr. 10: Přítomnost částic ve vrstvě JSiFe1

4.1.2. Křemičité vrstvy dopované Cr^{3+}

Tyto vrstvy mají koncentraci 26,26 mol % kationtů chromu. Byly taženy po čtrnáctidenním zrání solu rychlostí 6 cm/min. Vytvořeny byly až čtyři vrstvy, aby barevnost byla co nejvíce viditelná.

Z grafu 20 pozorujeme závislost transmittance na vlnové délce při různé četnosti vrstev.



Graf 20: Transmittance křemičitých vrstev dopovaných Cr^{3+}

V grafu 20 je jasně vidět odchylka od Lambert-Beerova zákona, kdy 3 vrstvy absorbují více záření než 4 vrstvy.

Naměřené hodnoty L^* , a^* , b^* pro standardní zdroje A a D65 jsou zaneseny v tabulkách 6, 7.

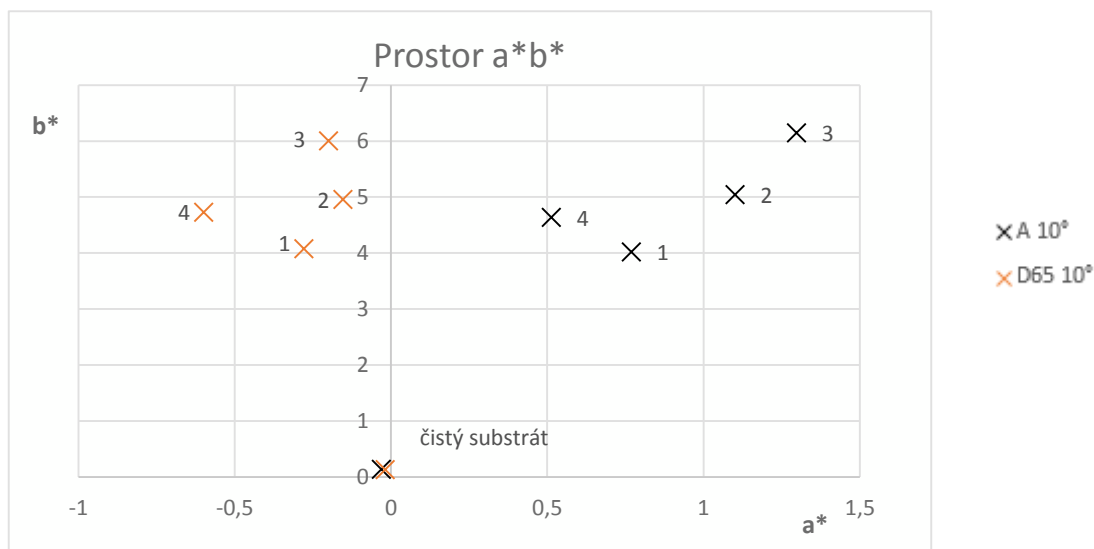
Tab. 6: Standardní zdroj A

A	10°	L^*	a^*	b^*	sytoť	odstín [°]	ΔE k čistému sub.
	čistý sub.	96,794	-0,031	0,135	0,138	103,066	-
	1 vrstva	94,049	0,769	4,017	4,089	79,162	4,821
	2 vrstvy	94,727	1,101	5,041	5,159	77,679	5,442
	3 vrstvy	91,471	1,297	6,145	6,280	78,081	8,137
	4 vrstvy	93,686	0,513	4,634	4,662	83,682	5,495

Tab. 7: Standardní zdroj D65

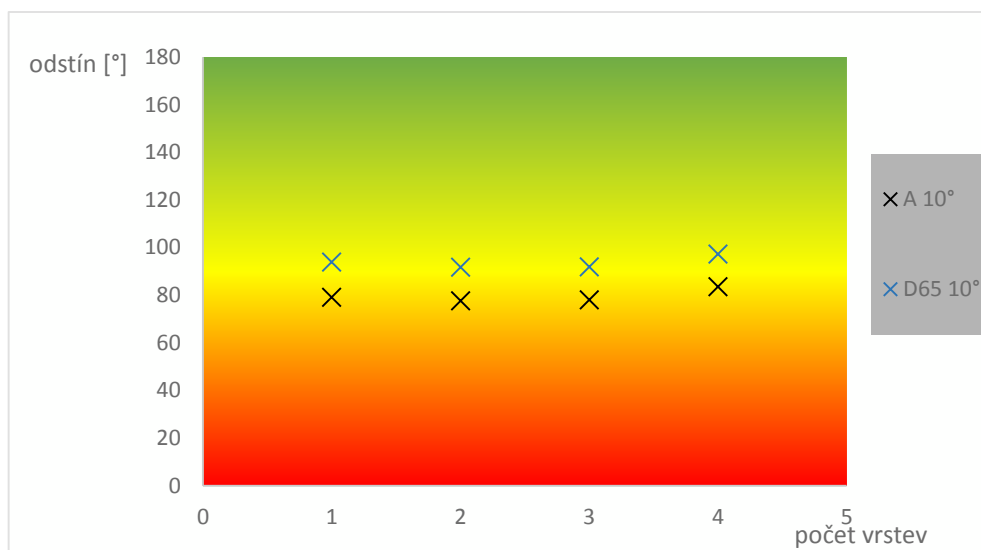
D65	10°	L^*	a^*	b^*	sytoť	odstín [°]	ΔE k čistému sub.
	čistý sub.	96,811	-0,018	0,128	0,129	98,150	-
	1 vrstva	93,751	-0,279	4,075	4,084	93,916	5,001
	2 vrstvy	93,968	-0,154	4,955	4,957	91,780	5,603
	3 vrstvy	91,132	-0,200	6,004	6,007	91,907	8,173
	4 vrstvy	93,528	-0,600	4,730	4,768	97,277	5,601

V grafu 21 je patrné, že vzorek se čtyřmi vrstvami se odchyľuje od trendu, který by měl být ideálně lineární.



Graf 21: Rozložení jednotlivých vrstev v prostoru a^*b^* pro různé zdroje

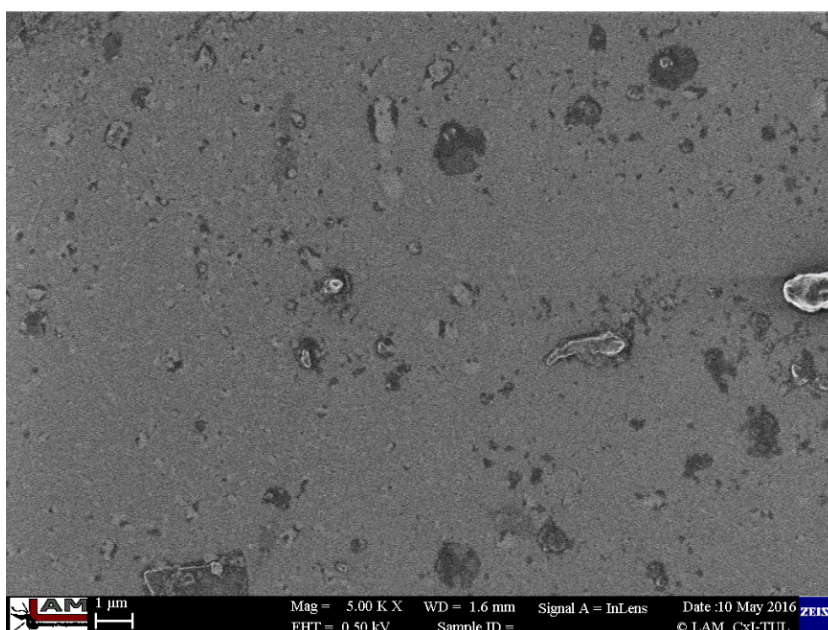
V grafu 22 mohou být pozorovány rozdíly odstínu barev v závislosti na četnosti vrstev. S každou vrstvou se odstín patrně mění.



Graf 22: Porovnání odstínů pro vrstvy Cr^{3+}

Vrstvy pod zdrojem osvětlení A, tedy standardní zářivky, mají oranžový nádech. Avšak pod zdrojem D65, simulujícím světlo ze slunce, dostávají vrstvy žluto-zelenou barvu typickou pro Cr^{3+} . Různorodý trend sytosti barvy však poukazuje na velmi pravděpodobný výskyt částic Cr_2O_3 (viz kap. 2.4.3), který má tmavě zelenou barvu.

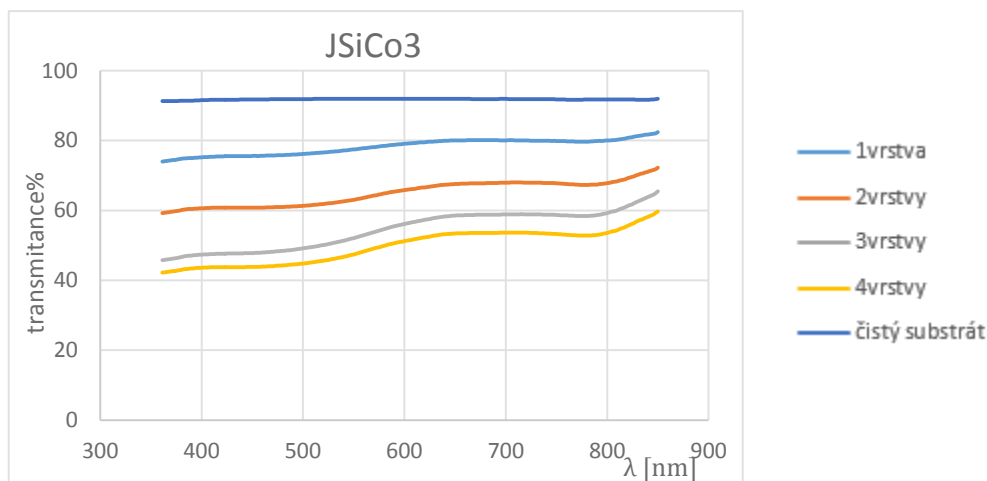
Snímek pořízený se SEM poukazuje na nehomogenity, které však nejsou pravidelně rozmístěny tak, jak tomu bylo u vrstev JSiFe1.



Obr. 11: Povrch vrstvy JSiCr1 analyzovaný SEM

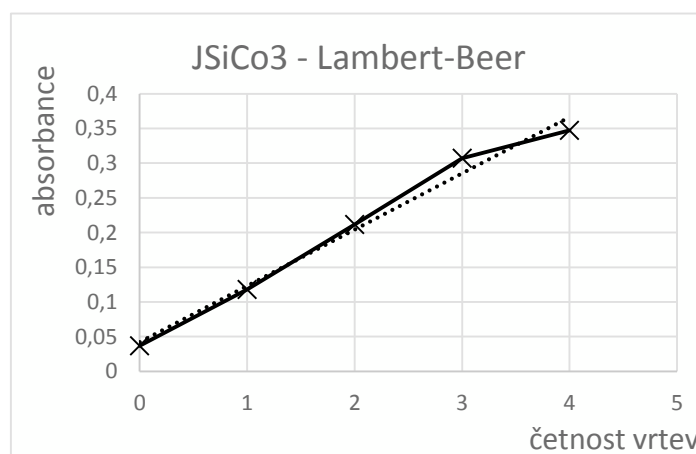
4.1.3. Křemičité vrstvy dopované Co^{2+}

Koncentraci kobaltnatých kationtů ve vrstvách se podařilo dostat až na 26,02 mol %. Limitní koncentrace byly připravovány za účelem získání velké sytosti zbarvení. Vrstvy byly taženy po šestidenním zrání solu rychlostí 6 cm/min. Vytvořeny byly opět až čtyři vrstvy na jednom substrátu. V grafu 23 jsou vyobrazeny průběhy transmitancí pro jednotlivé vzorky JSiCo_3 .



Graf 23: Transmitance křemičitých vrstev dopovaných Co^{2+}

Vrstvy dobře splňují přímou úměru mezi tloušťkou a absorpcí vrstvy. Celkem dobře se systém tedy chová podle Lambert-Beerova zákona, což vidíme z grafu 24.



Graf 24: Závislost absorbance na četnosti vrstev proložená lineární křivkou

Průběh závislosti absorbance na četnosti vrstev pro $\lambda=500,14$ nm je proložen lineární funkcí, kdy korelační koeficient je $R = 0,9857$.

Naměřené hodnoty L^* , a^* , b^* pro standardní zdroje A a D65 jsou zaneseny v tabulkách 8 a 9.

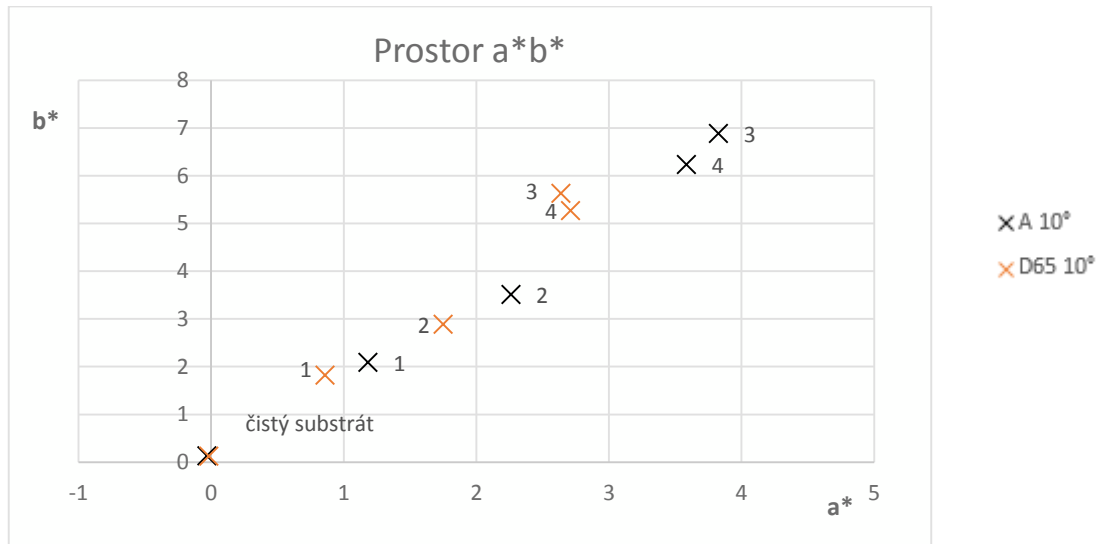
Tab 8: Standardní zdroj A

A	10°	L^*	a^*	b^*	sytoť	odstín [°]	ΔE k čistému sub.
	čistý sub.	96,794	-0,031	0,135	0,138	103,066	-
	1 vrstva	90,882	1,183	2,090	2,401	60,488	6,344
	2 vrstvy	84,585	2,260	3,513	4,177	57,245	12,873
	3 vrstvy	78,409	3,826	6,885	7,876	60,939	19,961
	4 vrstvy	76,361	3,584	6,237	7,193	60,116	21,628

Tab. 9: Standardní zdroj D65

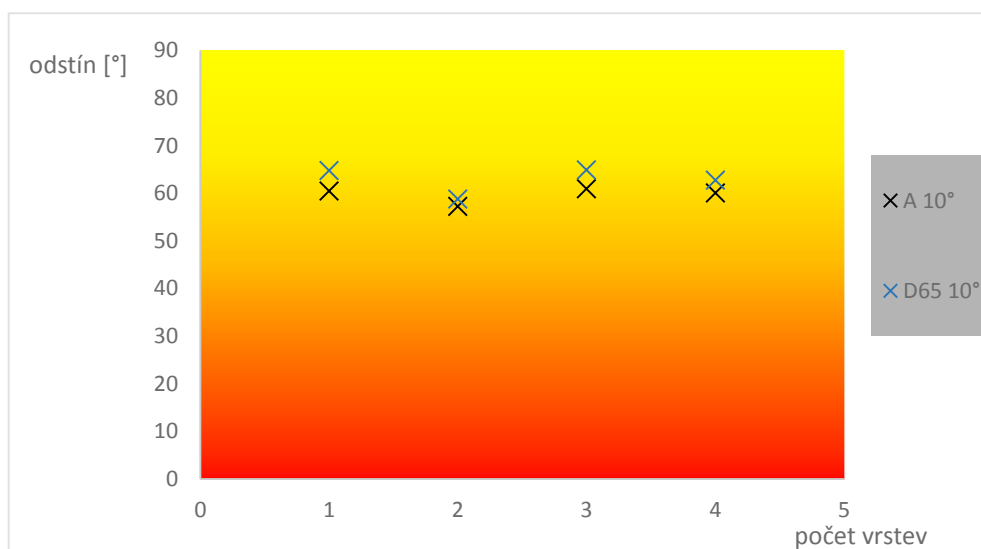
D65	10°	L^*	a^*	b^*	sytoť	odstín [°]	ΔE k čistému sub.
	čistý sub.	96,811	-0,018	0,128	0,129	98,150	-
	1 vrstva	90,746	0,859	1,825	2,017	64,794	6,358
	2 vrstvy	84,165	1,749	2,888	3,376	58,800	13,063
	3 vrstvy	77,963	2,637	5,634	6,220	64,918	19,814
	4 vrstvy	75,653	2,709	5,272	5,927	62,803	21,944

V grafu 25 je patrné, že vzorek se čtyřmi vrstvami je úplně mimo stoupající lineární trend.



Graf 25: Rozložení jednotlivých vrstev v prostoru a^*b^* pro různé zdroje

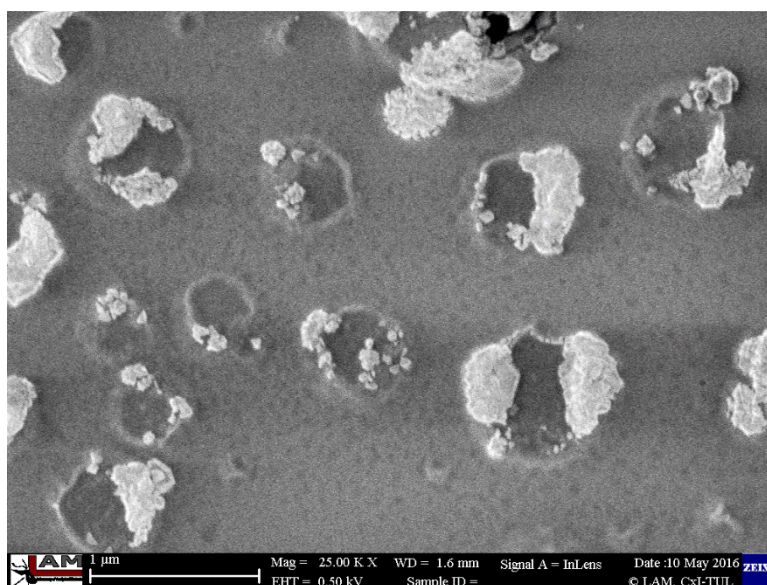
V grafu 26 jsou zaneseny odstíny barev v závislosti na četnosti vrstev.



Graf 26: Porovnání odstínů pro vrstvy Co^{2+}

Vypočtený odstín vrstvy z naměřených hodnot se jeví do světle oranžové. Vizualně se však vrstvy jeví jako stříbrné až tmavě šedé. Kobaltnaté kationty ale barví do modré až modrofialové [15]. Tento fakt nebyl v mých vrstvách naměřen a ani se vrstva vizualně takto nejeví (viz přílohu B). Možné příčiny šedavého zabarvení vrstvy jsou opět limitní koncentrace kationtů a přechodu na oxid (viz kap. 2.4.3).

Přítomnosti oxidu napovídá i fakt, že při analýze povrchu vrstvy pomocí SEM byly ve vrstvě detekovány částice, což je patrné z obrázku 12.

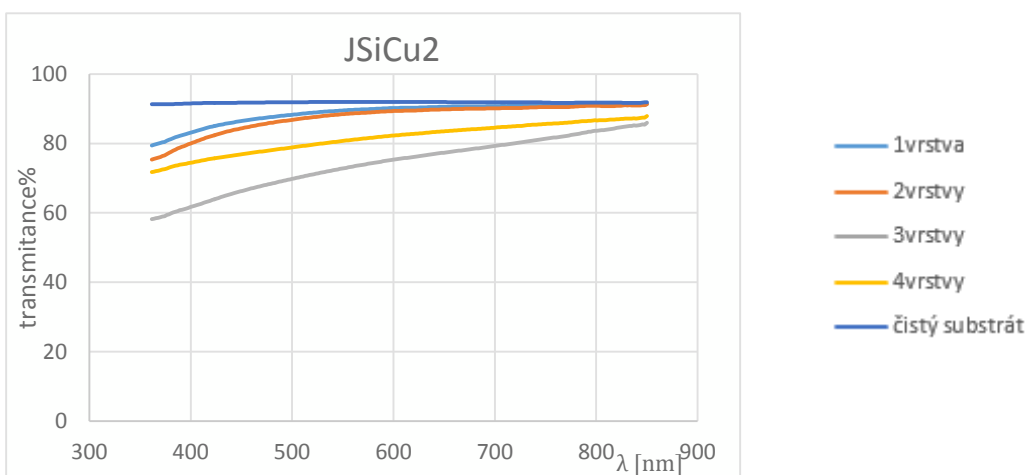


Obr. 12: Povrch vrstvy JSiCo_3 analyzovaný SEM

4.1.4. Křemičité vrstvy dopované Cu²⁺

Vrstvy byly nanášeny s 30 mol % koncentrací kationtů mědi, která může být limitní a většina kationtů Cu²⁺ přejde na oxid a na strukturu SiO₂ se nenaváže. Vrstvy byly taženy rychlostí 6 cm/min a jeden vzorek obsahuje až čtyři vrstvy.

Měřená závislost transmittance na vlnové délce byla zanesena pro jednotlivé vzorky do grafu 27.



Graf 27: Transmittance křemičitých vrstev dopovaných Cu²⁺

Stejně jako u křemičitých vrstev dopovaných kationty chromu mají tři vrstvy větší absorpci než vrstvy čtyři. Nutno dodat, že vzorek s četností čtyř vrstev byl tažen až 67 dní po přípravě solu.

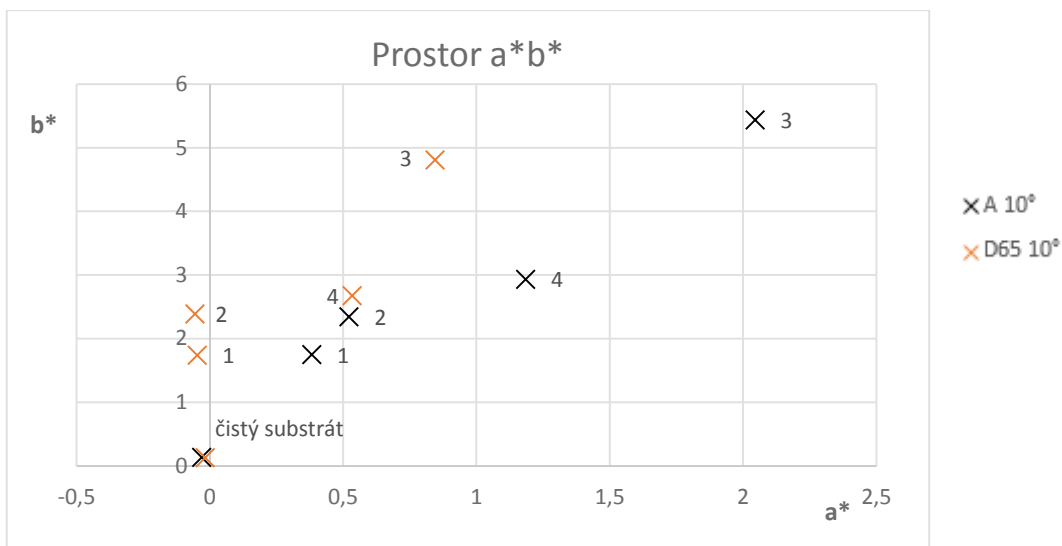
Naměřené hodnoty L*, a*, b* pro standardní zdroje A a D65 jsou zaneseny v tabulkách 10, 11.

Tab. 10: Standardní zdroj A

A	10°	L*	a*	b*	sytoost	odstín [°]	ΔE k čistému sub.
	čistý sub.	96,794	-0,031	0,135	0,138	103,066	-
	1 vrstva	96,052	0,382	1,748	1,789	77,672	1,822
	2 vrstvy	95,687	0,522	2,341	2,398	77,429	2,529
	3 vrstvy	89,995	2,045	5,438	5,809	69,390	8,869
	4 vrstvy	93,270	1,185	2,933	3,163	68,000	4,661

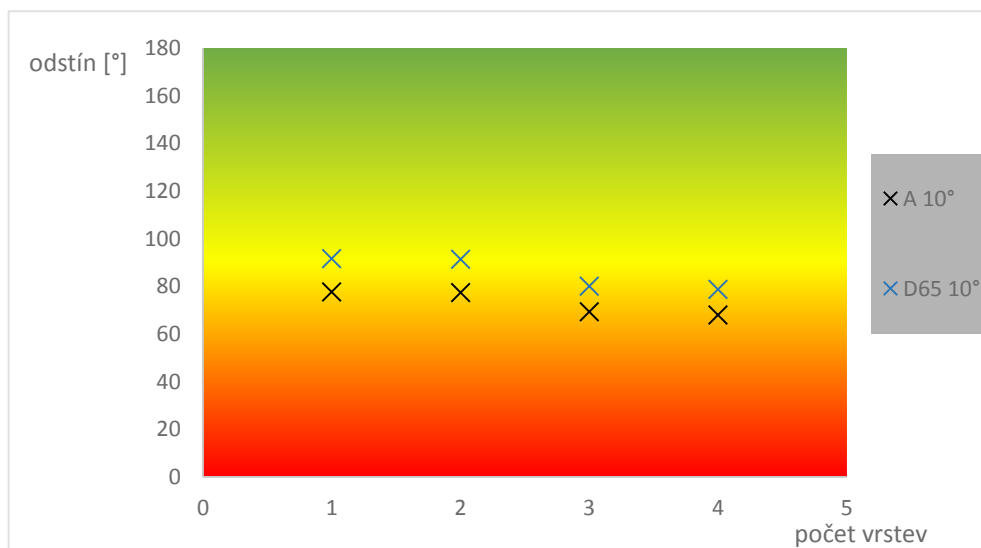
Tab. 11: Standardní zdroj D65

D65	10°	L*	a*	b*	sytoost	odstín [°]	ΔE k čistému sub.
	čistý sub.	96,811	-0,018	0,128	0,129	98,150	-
	1 vrstva	95,911	-0,048	1,74	1,740	91,580	1,846
	2 vrstvy	95,382	-0,056	2,389	2,389	91,342	2,674
	3 vrstvy	88,623	0,845	4,808	4,881	80,032	9,470
	4 vrstvy	92,931	0,534	2,674	2,726	78,706	4,673



Graf 28: Rozložení jednotlivých vrstev v prostoru a^*b^* pro různé zdroje

Z grafu 28 je vidět, že jsou značné odchylky v linearitě hlavně u zdroje D65. Vzorek s četností čtyř vrstev má menší sytost barvy než třívrstevný vzorek. Avšak čtyřvrstevný vzorek byl vytvořen až po 67 dnech od vytvoření solu. Tedy vlastnosti solu se v rámci jeho zrání patrně změnily.

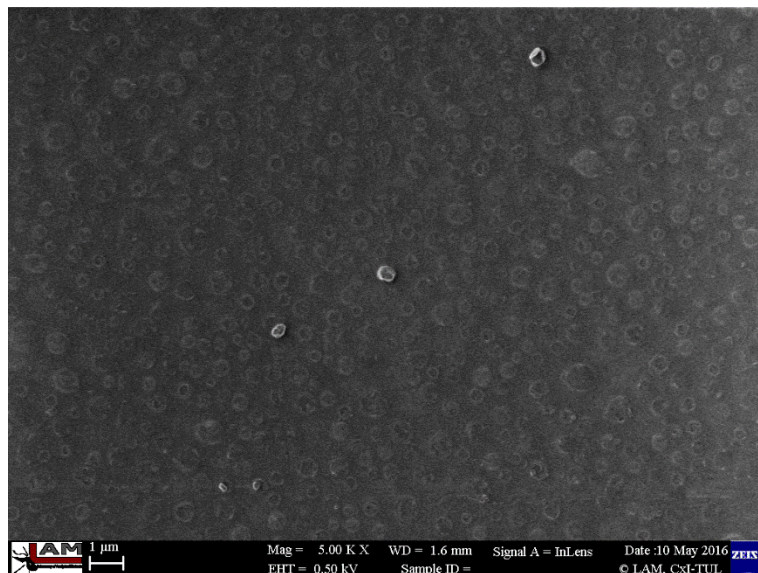


Graf 29: Porovnání odstínů pro vrstvy Cu^{2+}

Kationty Cu^{2+} barví vrstvu do modrého odstínu. Pokud se však při tvorbě vrstvy objeví mírně redukční prostředí, začne vznikat Cu_2O , který barví podle množství do žlutočervená, červená, hnědo-červená až leskle kovově [15]. V našem případě zřejmě vytvoří

redukční prostředí organické zbytky ve vrstvě při slinování. Fakt přítomnosti Cu_2O podporuje vypočtený odstín, zabarvení vrstev (viz příloha B) i vysoká koncentrace Cu^{2+} v solu (viz kap. 2.4.3).

Snímek z rastrovacího elektronového mikroskopu (obr. 13) jasně poukazuje na přítomnost částic ve vrstvě.



Obr 13: Povrch vrstvy JSiCu2 analyzovaný SEM

4.2 Titaničité vrstvy

Připravené titaničité vrstvy jsou především charakterizovány indexem lomu a jejich tloušťkou. Určení vlastní barevnosti vrstvy zabraňují vzniklé interferenční barvy. Proto barevnost není určena v systému CIE $L^*a^*b^*$.

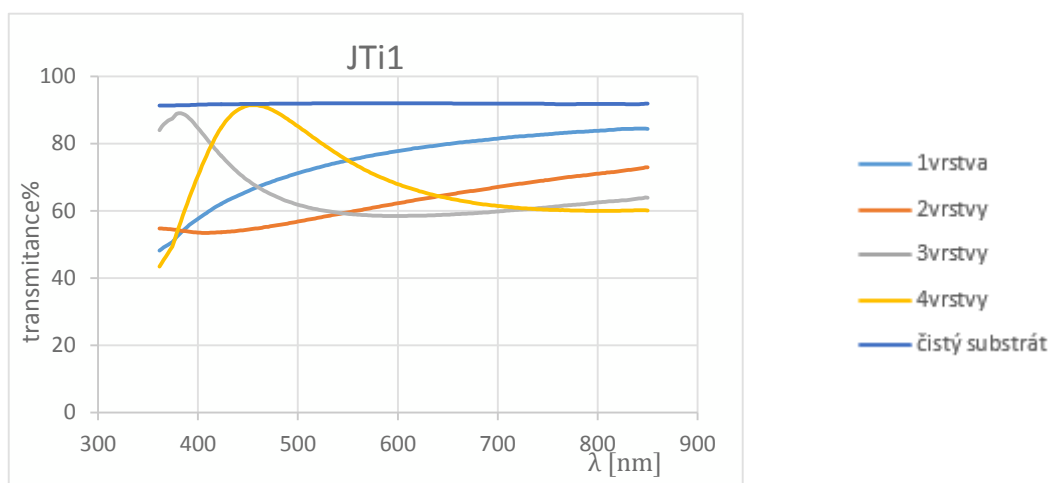
Konstatování barevnosti nebylo provedeno ani pomocí tzv. červeného posuvu, kdy se průběh transmitance posune blíže k vlnovým délkám infračervené oblasti [36], protože posun silně závisí na tloušťce a indexu lomu vrstvy. V důsledku přidání kationtů do solu se totiž změní jeho viskozita a tím pádem i tloušťka natažené vrstvy. Kationt ve vrstvě samozřejmě také změní index lomu [38].

Při určování indexu lomu a tloušťky vrstvy se nejlépe shodoval experimentálně zjištěný a teoretický průběh, právě když koncentrace kationtů byla nastavena na hodnoty v okolí nulové koncentrace. Z toho plyne, že se absorpční spektrum kationtů ve vrstvách téměř neprojeví. Fotografie dopovaných vzorků jsou uvedeny v příloze C. Foceny byly vzhledem k bílému podkladu.

Při analýze povrchu vrstev pomocí SEM, byly ve vrstvách často znatelné částice. Přesné složení částic není možné však určit jednak kvůli malým rozměrům částic a kvůli tenkosti vrstvy.

Přestože vzhledem k nehomogenitám výše uvedená pravidla pro dopované vrstvy přestávají platit a jejich hodnocení nelze provést uvedenou cestou (viz kap. 3.4.1), dala se experimentálně zjištěná data dobře naitovat na teoretický průběh pro titaničitou vrstvu s velmi nízkým obsahem kationtu. Grafy fitování jsou uvedeny v příloze E.

Průběh transmittancí pro jednotlivé vzorky nedopovaných titaničitých vrstev jsou patrné z grafu 30.



Graf 30: Transmittance titaničitých vrstev

Určení indexu lomu a tloušťky vrstev:

Poznámky pro tabulky 12 až 16: $n(500)$ je index lomu pro vlnovou délku 500 nm. Koeficienty a , b , c jsou z Cauchyho vztahu. Čím je menší součet kvadratických odchylek, tím je shoda průběhů lepší.

Hodnoty pro JTi1 jsou zaneseny v tabulce 12.

Tab. 12: Indexy lomu a tloušťka vrstev JTi1

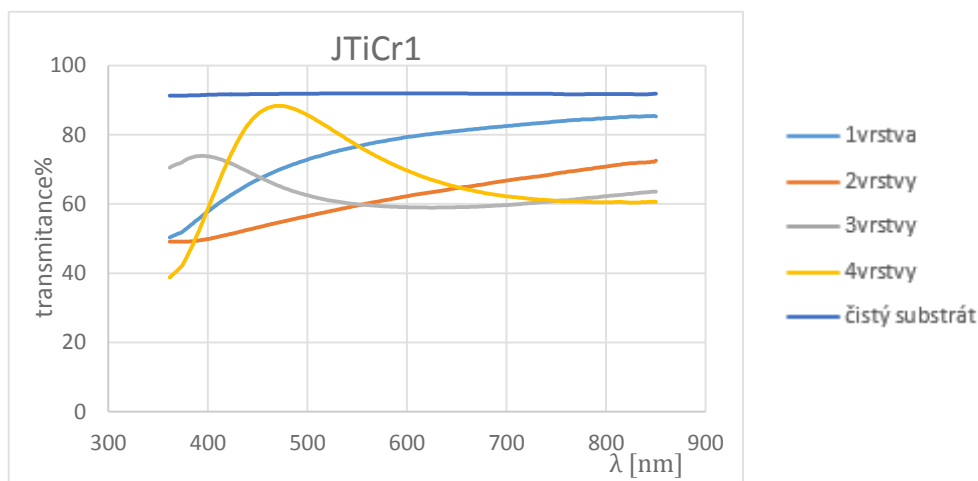
JTi1	d [nm]	n(500)	a	b	c	Souč. kv. odch.
1 vrstva	21,5	2,282	2,270	3000	10^7	137,1
2 vrstvy	44,8	2,162	2,150	3000	10^7	31,5
3 vrstvy	74,0	2,082	2,070	3000	10^7	24,3
4 vrstvy	102,0	2,112	2,100	3000	10^7	66,4

4.2.1 Titaničité vrstvy dopované Fe^{3+}

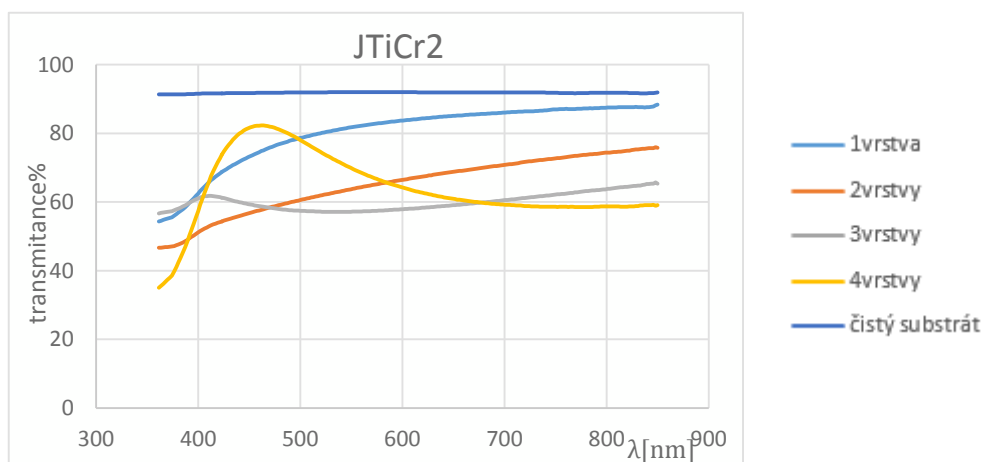
Připravit titaničité vrstvy dopované kationty železa se nepodařilo. Při daných poměrech chemických látek se totiž sol vždy do pár minut vysrážel, i když byl pro stabilizaci přidán acetylaceton. Proto nebyly získány žádné výsledky.

4.2.2 Titaničité vrstvy dopované Cr^{3+}

Tyto vrstvy byly zkoumány jednak bez přidání acetylacetonu do solu JTICr1, tak s acetylacetonem, kdy jsou vzorky pojmenovány JTICr2. Koncentrace kationtů Cr^{3+} byla vždy 9,24 mol%, což je, při dodržení již zmíněných poměrů mezi jednotlivými chemickými látkami v solu, maximální možná koncentrace. Průběhy transmitancí popisují grafy 31 a 32.



Graf 31: Transmitance titaničitých vrstev dopovaných Cr^{3+}



Graf 32: Transmitance titaničitých vrstev dopovaných Cr^{3+} s použitím acetylacetonu

Acetylaceton se při procesu slinování dostane pryč z vrstvy a tudíž vrstvy by měly mít stejné složení a charakter. Přesto se dají pozorovat u jednotlivých průběhů transmittance drobné odchylky. Při analýze povrchu pomocí SEM bylo zjištěno, že vrstvy JTiCr1, jsou popraskané, kdežto vrstva JTiCr2 rozpraskaná není a jsou v ní rozeznatelné částice, které by mohly odpovídat Cr_2O_3 (viz kap. 2.4.3). Snímky jsou uvedeny v příloze D.

Určení indexu lomu a tloušťky vrstev:

Získané hodnoty při fitování jsou zaneseny do tabulek 13 a 14.

Tab. 13: Indexy lomu a tloušťka vrstev JTiCr1

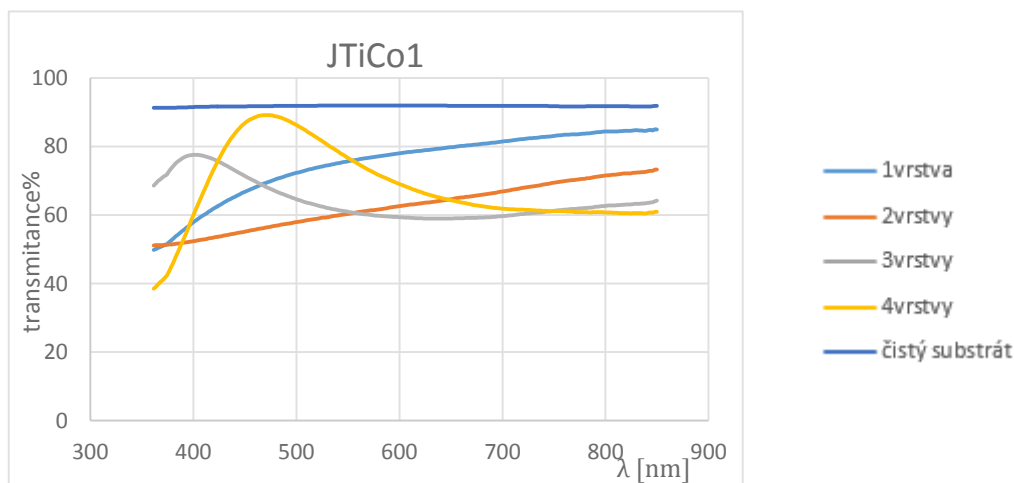
JTiCr1	d [nm]	n(500)	a	b	c	Souč. kv. odch.
1 vrstva	25,7	2,117	2,105	3000	10^7	250,7
2 vrstvy	48,0	2,132	2,120	3000	10^7	121,5
3 vrstvy	75,2	2,072	2,060	3000	10^7	6,8
4 vrstvy	105,0	2,082	2,070	3000	10^7	54,9

Tab. 14: Indexy lomu a tloušťka vrstev JTiCr2

JTiCr2	d [nm]	n(500)	a	b	c	Souč. kv. odch.
1 vrstva	19,8	2,120	2,108	3000	10^7	220,4
2 vrstvy	42,2	2,112	2,100	3000	10^7	68,9
3 vrstvy	63,0	2,103	2,091	3000	10^7	4,3
4 vrstvy	95,3	2,085	2,073	3000	10^7	42,9

4.2.3 Titaničité vrstvy dopované Co^{2+}

Sol byl připraven pouze jeden a to bez přidání acetylacetonu, s dodržением zmíněných poměrů chemických látek, pro které maximální koncentrace Co^{2+} je 9,22 mol%. Vrstvy nesou označení JT*i*Co1. Průběhy transmitancí vzorků JT*i*Co1 zobrazuje graf 33.



Graf 33: Transmitance titaničitých vrstev dopovaných Co^{2+}

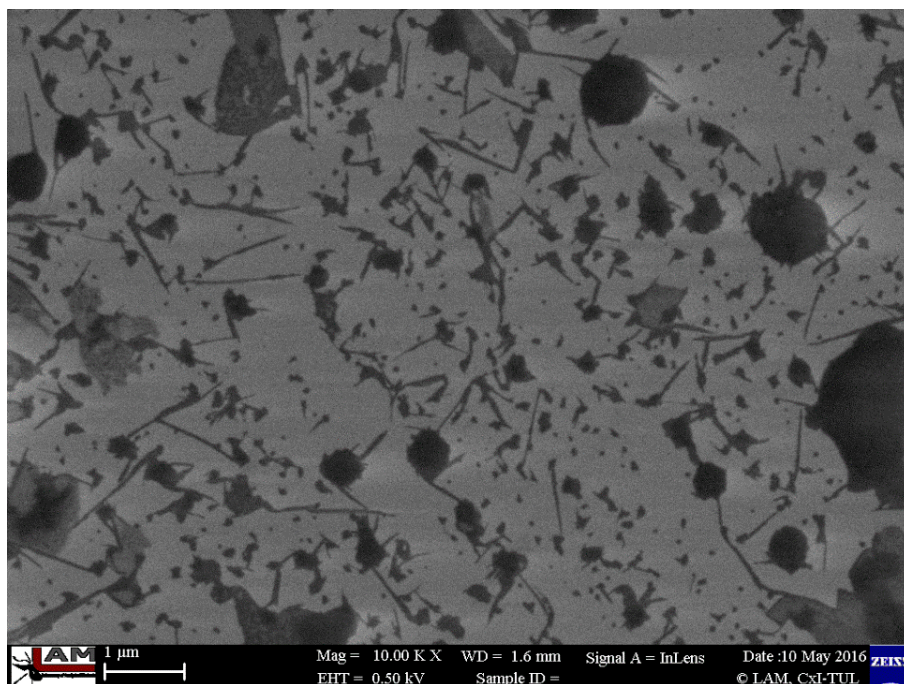
Určení indexu lomu a tloušťky vrstev:

Získané hodnoty při fitování jsou zaneseny do tabulky 15.

Tab. 15: Indexy lomu a tloušťka vrstev JT*i*Co1

JTiCo1	d [nm]	n(500)	a	b	c	Souč. kv. Odch.
1 vrstva	27,5	2,112	2,100	3000	10^7	109,54
2 vrstvy	49,2	2,111	2,099	3000	10^7	40,53
3 vrstvy	78,5	2,073	2,061	3000	10^7	5,43
4 vrstvy	103,7	2,103	2,091	3000	10^7	53,36

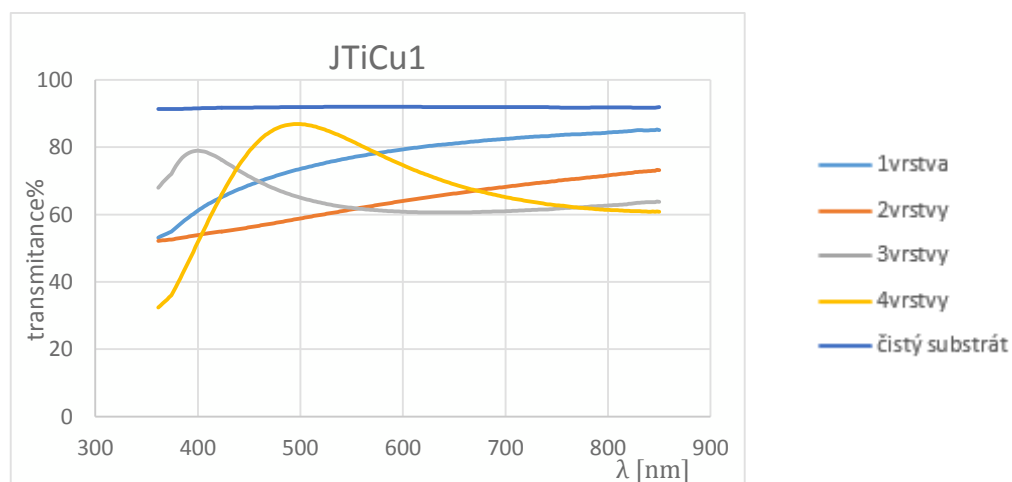
Analýza povrchu vrstvy pomocí SEM prokázala nehomogenitu vrstvy vzniklé dopováním (viz obr. 14). Černé jehličky na snímku neznamenají trhliny jako je tomu u JT*i*Cr1, ale jsou to krystaly blíže neurčené sloučeniny, pravděpodobně s obsahem Co [38].



Obr. 14: Povrch vzorku JTiCo1 analyzovaný SEM

4.2.4 Titaničité vrstvy dopované Cu^{2+}

Vrstvy na titaničitém základu dopované kationty mědi se povedlo připravit o koncentraci 23,31 mol%. Do solu nebyl přidán acetylaceton. Vzorky nesou označení JTiCu1 a jejich transmittance jsou zobrazeny v grafu 34.



Graf 34: Transmittance titaničitých vrstev dopovaných Cu^{2+}

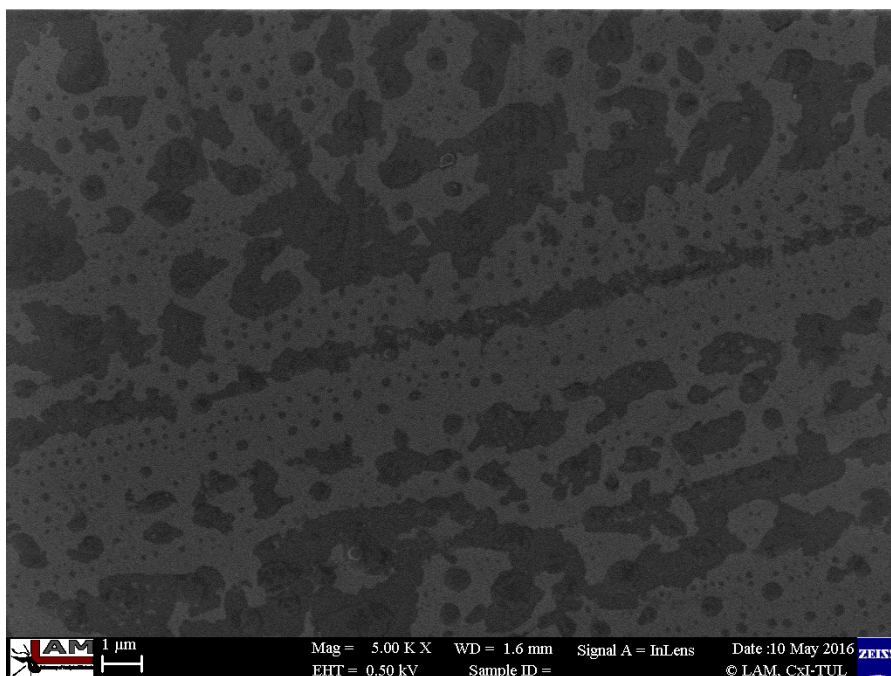
Určení indexu lomu a tloušťky vrstev:

Získané hodnoty při fitování jsou zaneseny do tabulky 16.

Tab. 16: Indexy lomu a tloušťka vrstev JT_iCu₁

JTiCu1	d [nm]	n(500)	a	b	c	Souč. kv. odch.
1 vrstva	29,8	2,092	2,080	3000	10 ⁷	381,9
2 vrstvy	50,2	2,097	2,085	3000	10 ⁷	77,7
3 vrstvy	79,5	2,082	2,070	3000	10 ⁷	61,3
4 vrstvy	110,4	2,012	2,000	3000	10 ⁷	717,1

Z analýzy povrchu pomocí SEM (viz obr. 15) jsou patrné nehomogenity vrstvy způsobené pravděpodobně shluky krystalů blíže neurčené sloučeniny s obsahem Cu (viz kapitola 2.4.3).



Obr. 15: Povrch vzorku JT_iCu₁ analyzovaný SEM

5 Závěr

Připraveny byly tenké vrstvy na křemičitém a titaničitém základu, které byly dopované kationty Fe^{3+} , Cr^{3+} , Co^{2+} a Cu^{2+} , za účelem získání barevnosti vrstev.

V této bakalářské práci byly tyto tenké vrstvy zkoumány s co nejvyšší koncentrací kationtů, pro získání co největší sytosti barvy tenké vrstvy. Jako referenční byla zvolena koncentrace 30 mol %. Pokud se z nějakého důvodu nedalo pro danou situaci takto vysoké koncentrace dosáhnout, byla upravena na maximální možnou. Povedlo se připravit všechny vzorky kromě titaničitých vrstev dopovaných kationty železa. Nezdar těchto vzorků spočíval ve velmi malé stabilitě solu, která nedovolila natahování vrstev.

Vzhledem k vysokým koncentracím kationtů ve vzorcích se barevnost vrstev prakticky nikdy nepodařilo dosáhnout navázáním kationtů na matici. Získané barevnosti tenkých vrstev se odvíjí od charakteru vzniklých částic ve vrstvách. Vzhledem k tenkosti vrstev a malé velikosti částic, se nedá charakterizovat přesné chemické složení těchto částic. S největší pravděpodobností se ale jedná o oxidy dopujících kovů. Tuto teorii podporují získané odstíny tenkých vrstev, které odpovídají právě barevnosti samotných oxidů použitých kovů.

Titaničitá matrice není pro barevné tenké vrstvy vhodná, protože od určité tloušťky začnou převládat interferenční barvy, což pro celkový barevný dojem působí rušivě. Navíc bylo při hodnocení titaničitých vrstev z hlediska tloušťky a indexu lomu prokázáno, že experimentálně zjištěné hodnoty transmitance dopovaných titaničitých vzorků většinou nejlépe odpovídají teoretickému průběhu pro nedopovanou titaničitou vrstvu. Případně experimentálně získané hodnoty transmitance lépe odpovídají titaničité vrstvě jen s velmi nízkou koncentrací kationtu.

Daleko více se pro barevné tenké vrstvy hodí křemičitá matrice nevykazující žádné interferenční jevy. Pro potenciální využití barvení skel pomocí tenkých vrstev se ukázaly jako nejlepší křemičité vrstvy dopované kationty železa, kdy se při koncentraci 30 mol % kationtů získá oranžový odstín. Jako další použitelné vrstvy se jeví křemičité dopované kationty chromu o koncentraci 26,26 mol %, které barví do žluto-zelena.

Pro nejrůznější technické účely by jistě našla uplatnění šedostříbná vrstva dopovaná kationty kobaltu o koncentraci kationtů 26,2 mol %.

Seznam literatury

[1] ADEL KHANI, H., HESHMATPOUR, F., NAHAVANDI, M., 2009. Influence of pH, withdrawal speed and annealing temperature on optical properties of nanostructured and antireflective silica thin films prepared by sol-gel method. *Nashrieh shimi va mo-handesi shimi Iran*. Roč. 28, č. 1, s. 65-71.

[2] ANON. The fate of ecotoxic hexavalent chromium in the environment, [online]. [cit. 2016-02-04].

Dostupné z: http://photon-science.desy.de/research/research_highlights/archive/the_fate_of_ecotoxic_hexavalent_chromium_in_the_environment/index_eng.html

[3] BARAKAT, M. A., G. HAYES a S. Ismat SHAH, 2005. Effect of Cobalt Doping on the Phase Transformation of TiO₂ Nanoparticles. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* [online]. 1. 5., roč. 5, č. 5, s. 759–765.

ISSN 15334880, 00000000. [cit. 2016-05-14]. Dostupné z: doi:10.1166/jnn.2005.087

[4] BEREZINA, O., KIRIENKO, D., PERGAMENT, A., STEFANOVICH, G., VELICHKO A., ZLOMANOV, V., 2015. Vanadium oxide thin films and fibers obtained by acetylacetonate sol-gel method. *Thin Solid Films* [online]. Roč. 574, č. 1, s. 15–19.

ISSN 00406090. [cit. 2016-03-04]. Dostupné z: doi:10.1016/j.tsf.2014.11.058

[5] BRINKER, C. Jeffrey a George W. SCHERER, 2013. Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. B.m.: Academic Press. ISBN 978-0-08-057103-4.

[6] ČVUT. Transmittance a rozptyl. [online]. [cit. 2016-02-04]. Dostupné z:

<https://www.fbmi.cvut.cz/files/predmety/30/public/Transmittance%20a%20rozptyl.pdf>

[7] DEAN, John Aurie a Norbert Adolph LANGE, 1999. Lange's handbook of chemistry. 15th ed. New York: McGraw-Hill. ISBN 978-0-07-016384-3.

- [8] DÜRR, M., 2009. Development of VUV-reflecting mirrors and wavelength shifting films for the CBM-RICH detector. [online]. Hochschule Esslingen. Str. 51. [cit. 2016-03-15]. Dostupné z: http://him.phys.pusan.ac.kr/pds_him/HIM/2009/2009-02/2_GSI-RICH_HIM_220209_Duerr.pdf
- [9] EXNAR, P., 2006. Metoda sol-gel. Vyd. 1. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 61 s. ISBN 80-7372-063-9.
- [10] SALEH, B. E., TEICH, M. C., 1991. Fundamentals of photonics. New York: Wiley. ISBN 978-0-471-83965-1.
- [11] HESHMATPUOR, F., ADELKHANI, H., JANGHOLI, M., 2011. Studying of optical and morphological properties of SiO₂-MO_x (M: Co/Cu) glasses prepared by the sol-gel method. *Journal of Non-Crystalline Solids* [online]. Roč. 357, č. 5, s. 1409–1413. ISSN 00223093. [cit. 2016-04-22]. Dostupné z: doi:10.1016/j.jnon-crysol.2010.11.018
- [12] HINCZEWSKI, D. S., HINCZEWSKI, M., TEPEHAN, F. Z., TEPEHAN, G. G., 2005. Optical filters from SiO₂ and TiO₂ multi-layers using sol-gel spin coating method. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. Roč. 87, č. 1, s. 181-196.
- [13] HORÁKOVÁ, M., 2009. Depozice speciálních funkčních vrstev a jejich testování. Teze disertační práce. Liberec: Technická univerzita v Liberci, Fakulta strojní. ISBN 978-80-7372-471-9.
- [14] HUNT, R. W. G. a M. R. POINTER, 2011. Measuring Colour. B.m.: John Wiley & Sons. ISBN 978-1-119-97537-3.
- [15] KOCÍK, J., FANDERLÍK, I., NEBŘENSKÝ, J., 1978. *Barvení skla*. 2. dopl. a přeprac. vyd. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury. 253 s.
- [16] KLEIN, Lisa C., 2013. *Sol-Gel Optics: Processing and Applications*. B.m.: Springer Science & Business Media. ISBN 978-1-4615-2750-3.

- [17] LIMA, A., MEDICI, T., PIRES DE MATOS, A., VERITÀ, M., 2012. Chemical analysis of 17th century Millefiori glasses excavated in the Monastery of Sta. Clara-a-Velha, Portugal: comparison with Venetian and façon-de-Venise production. *Journal of Archaeological Science* [online]. Roč. 39, č. 5, s. 1238–1248. ISSN 03054403. [cit. 2016-04-04]. Dostupné z: doi:10.1016/j.jas.2012.01.006
- [18] MALÝ, P., 2013. Optika. 2. dopl. a přeprac. vyd. Praha: Nakladatelství Karolinum. 368 s. ISBN 978-80-246-2246-0.
- [19] MÜLLEROVÁ, K., 2010. Studium optických vlastností tenkých vrstev připravených metodou sol-gel. Liberec. Bakalářská práce. Technická univerzita v Liberci, fakulta přírodovědně-humanitní a pedagogická, katedra chemie.
- [20] NOVOTNÝ, M., MATOUŠEK, J., 2008. Preparation of silver doped silica sol-gel layers. *Ceramics- Silikáty*. Roč. 52, č. 2, s. 72–76.
- [21] ORTEGA-ZARZOSA, G., ARAUJO-ANDRADE, C., COMPEÁN-JASSO, M., E., MARTÍNEZ, J., R., RUIZ, F., 2002. Cobalt oxide/silica xerogels powders: X-ray diffraction, infrared and visible absorption studies. *Journal of sol-gel science and technology*. Roč. 24, č. 1, s. 23-29.
- [22] WIKIPEDIE. Cauchy's equation [online]. Wikipedia: The Free Encyclopedia. Datum poslední revize 5.5.2016, 10:44. [cit. 2016-05-05]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Cauchy's_equation
- [23] RABINOVIČ, V.A., CHAVIN, Z., Ja., 1985. Krátká chemická příručka. Vyd.2., SNTL: Praha, s. 51-140.
- [24] RAI, S., FANAI, A., L., 2016. Effect of annealing and dopants concentration on the optical properties of Nd³⁺:Al³⁺ co-doped sol-gel silica glass. *Journal of Luminescence* [online]. Roč. 170, č. 2, s. 325–329. ISSN 00222313. [cit. 2016-04-17]. Dostupné z: doi:10.1016/j.jlumin.2015.10.073

- [25] SEIDELL, A., 1940. Solubilities of inorganic and metal organic compounds. Vyd. 3., vol.1. New York: D. Van Nostrand Company. s. 475-488.
- [26] SCHEM, M., BREDOL, M., 2005. Lanthanide-doped silica layers via the sol-gel process: luminescence and process parameters. *Thin Solid Films* [online]. Roč. 474, č. 1-2, s. 31-35. ISSN 00406090. [cit. 2016-03-07]. Dostupné z: doi:10.1016/j.tsf.2004.08.116
- [27] STERN, Kurt H., 2000. High Temperature Properties and Thermal Decomposition of Inorganic Salts with Oxyanions. B.m.: CRC Press. 288 s. ISBN 978-0-8493-0256-5.
- [28] TIAN, J, DENG ,H., SUN, L.,KONG, H., YANG, P., CHU, J., 2012. Effects of Co doping on structure and optical properties of TiO₂ thin films prepared by sol-gel method. *Thin Solid Films* [online]. 6., roč. 520, č. 16, s. 5179-5183. ISSN 00406090. [cit. 2016-04-07]. Dostupné z: doi:10.1016/j.tsf.2012.03.125
- [29] VAŠÍČEK, A., 1956. Optika tenkých vrstev. Praha: Nakl. Československé akademie, věd., 354 s.
- [30] VŠCHT. Základní výpočty ve spektrometrii (energie záření, transmittance, absorpance, absorptance)-metoda standardních přídavek ve spektrálních metodách. [online], *Analytická chemie*. [cit. 2016-05-05]. Dostupné z: http://old.vscht.cz/anl/ach_A_B/CA-CHA_11s.pdf
- [31] WEMPLE, S., DIDOMENICO, M., 1971. Behavior of the Electronic Dielectric Constant in Covalent and Ionic Materials. *Physical Review B* [online]. Roč. 3, č. 4, s. 1338-1351. [cit. 2013-02-05]. DOI: 10.1103/PhysRevB.3.1338. Dostupné z: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.3.1338>
- [32] WELLIA, D. V., XU, Q. Ch., SK, M., A., LIM, K. H., LIM, T., M., TAN, T., T., Y., 2011. Experimental and theoretical studies of Fe-doped TiO₂ films prepared by peroxo sol-gel method. *Applied Catalysis A: General* [online]. Roč. 401, č. 1-2, s. 98-105. ISSN 0926860X. [cit. 2016-04-28]. Dostupné z: doi:10.1016/j.apcata.2011.05.003

[33] YAMADA, Y., UENO, K., FUKUMURA, T., YUAN, H., T., SHIMOTANI, H., IWASA, Y., GU, L., TSUKIMOTO, S., IKUHARA, Y., KAWASAKI, M., 2011. Electrically induced ferromagnetism at room temperature in cobalt-doped titanium dioxide. *Science*. Roč. 332, č. 6033, s. 1065-1067.

[34] YUAN, Z., ZHANG, J., LI, B., LI, J., 2007. Effect of metal ion dopants on photochemical properties of anatase TiO₂ films synthesized by a modified sol-gel method. *Thin Solid Films* [online]. Roč. 515, č. 18, s. 7091–7095. ISSN 00406090. [cit. 2016-04-26]. Dostupné z: doi:10.1016/j.tsf.2007.02.101

[35] ZEMAN, M., 2013. *Měření tloušťky nanovrstev připravených metodou sol-gel*. Bakalářská práce. Liberec. Technická Univerzita v Liberci, fakulta informatiky, mechaniky a mezioborových studií, katedra chemie.

[36] ZHANG, M., YUAN, S., WANG, Z., ZHAO, Y., SHI, L., 2013. Photoelectrocatalytic properties of Cu²⁺-doped TiO₂ film under visible light. *Applied Catalysis B: Environmental* [online]. Roč. 134-135, č. 5, s. 185–192. ISSN 09263373. [cit. 2016-03-26]. Dostupné z: doi:10.1016/j.apcatb.2013.01.024

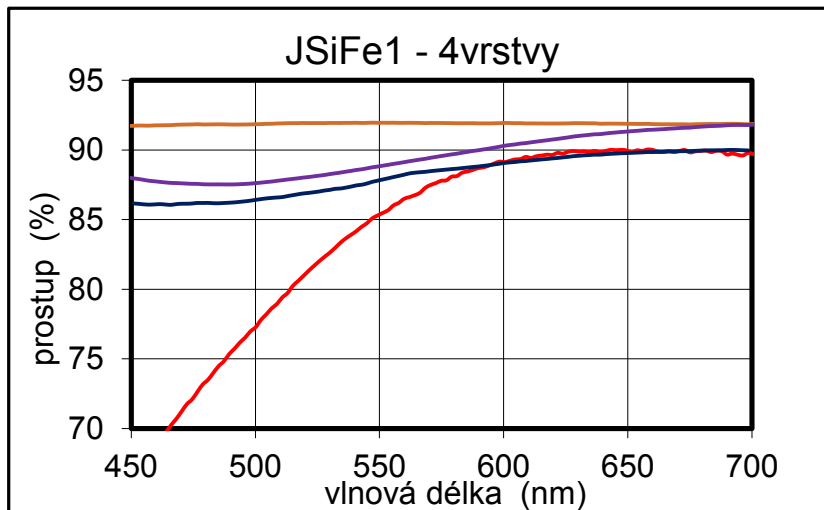
[37] ZMEŠKAL, O., ČEPPAN, M., DZIK, P., 2002. Barevné prostory a správa barev [online]. VUT Brno. [cit. 2016-03-07]. Dostupné z: http://www.fch.vut.cz/lectures/imagesci/download/stud06_rozn02.pdf

[38] Interní sdělení. doc. Ing. Petr Exnar, CSc.

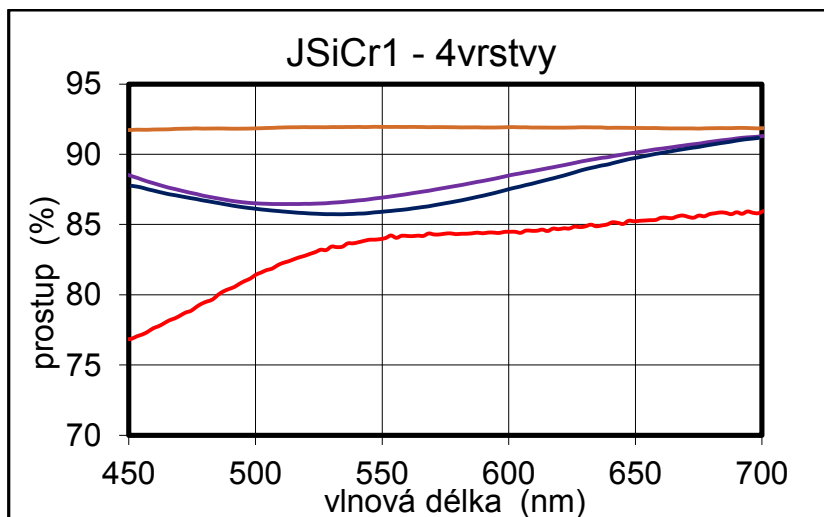
[39] Interní sdělení. Ing. Jana Müllerová, PhD.

[40] Foto. LCS CXI TUL, Přístroje, UV-VIS spectrometr Cintra 202. Dostupné z: <https://lcs.cxi.tul.cz/en/node/52>

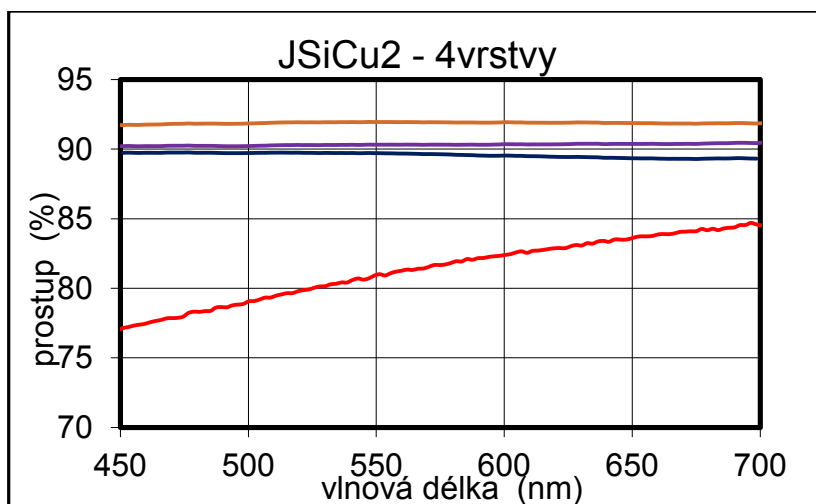
Příloha A



Graf 1A: Fitování JSiFe1 pro 4 vrstvy



Graf 2A: Fitování JSiCr1 pro 4 vrstvy



Graf 3A: Fitování JSiCu2 pro 4 vrstvy

Příloha B



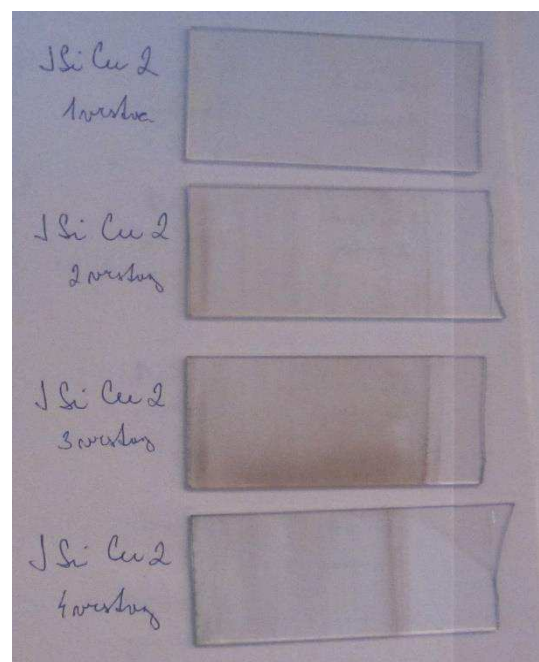
Obr. 1B: Vrstvy JSiFe1



Obr. 2B: Vrstvy JSiCr1

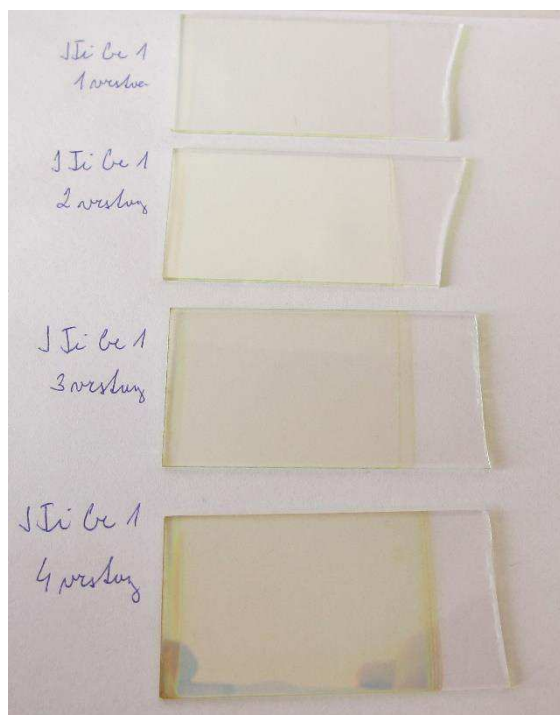


Obr. 3B: Vrstvy JSiCo3



Obr. 4B : Vrstvy JSiCu2

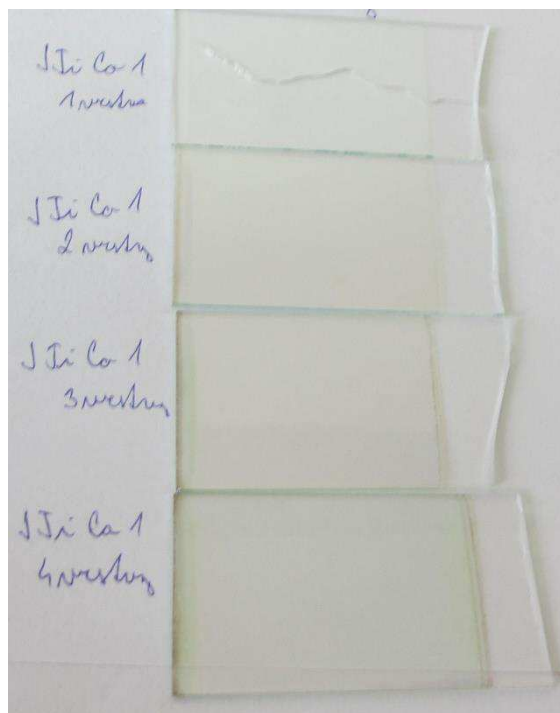
Příloha C



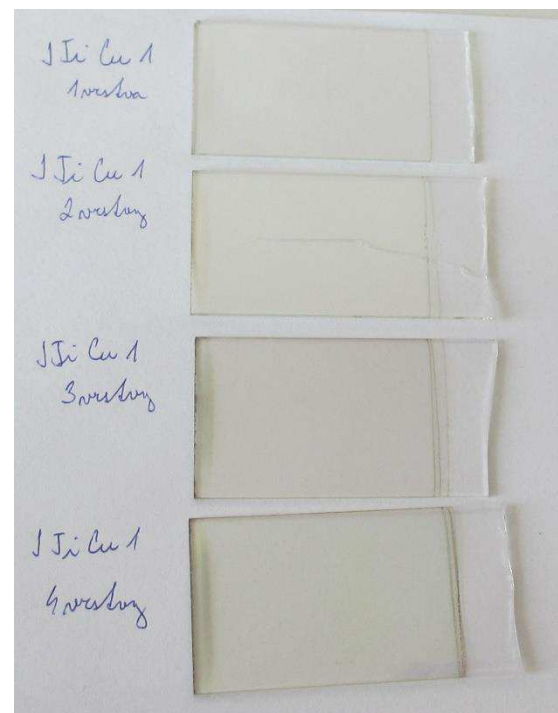
Obr. 1C: Vzorky JTicr1



Obr. 2C: Vzorky JTicr2

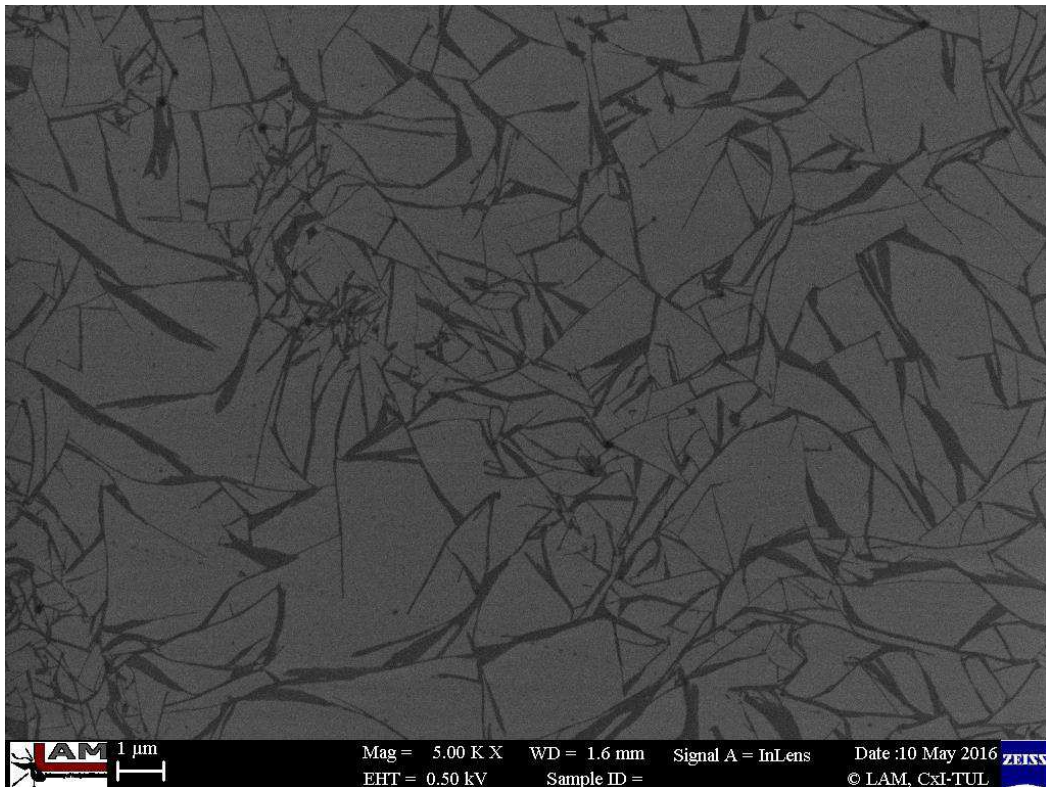


Obr. 3C: Vzorky JTico1

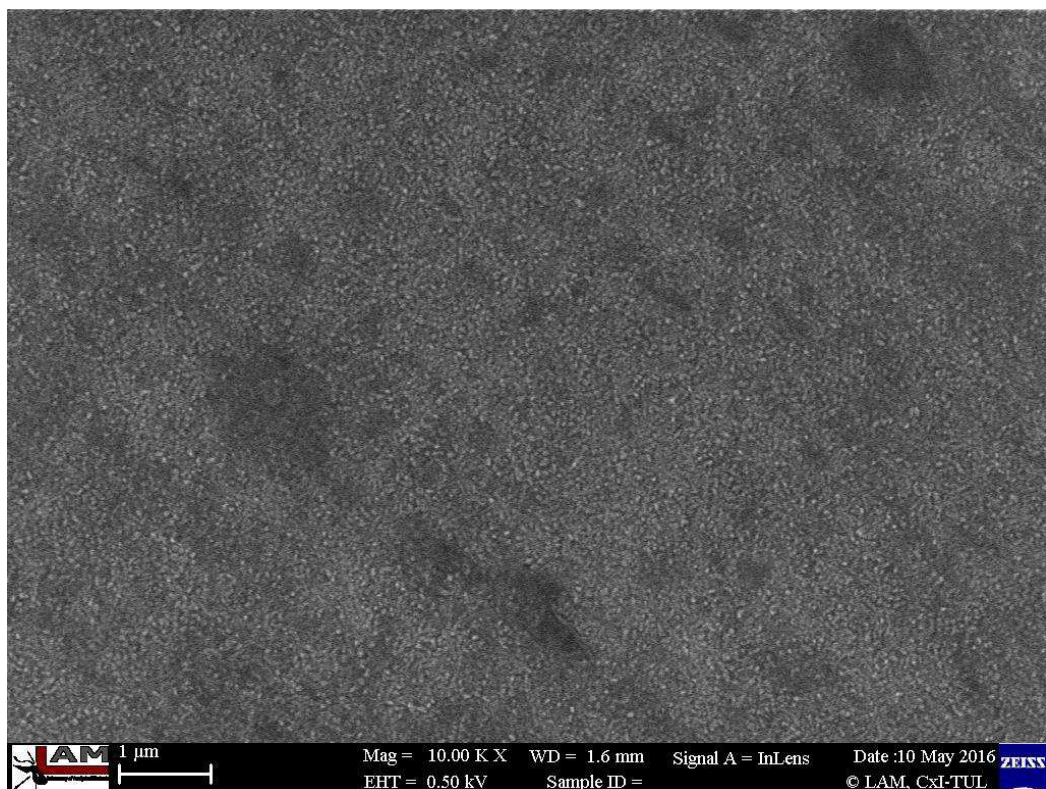


Obr. 4C: Vzorky JTicul1

Příloha D

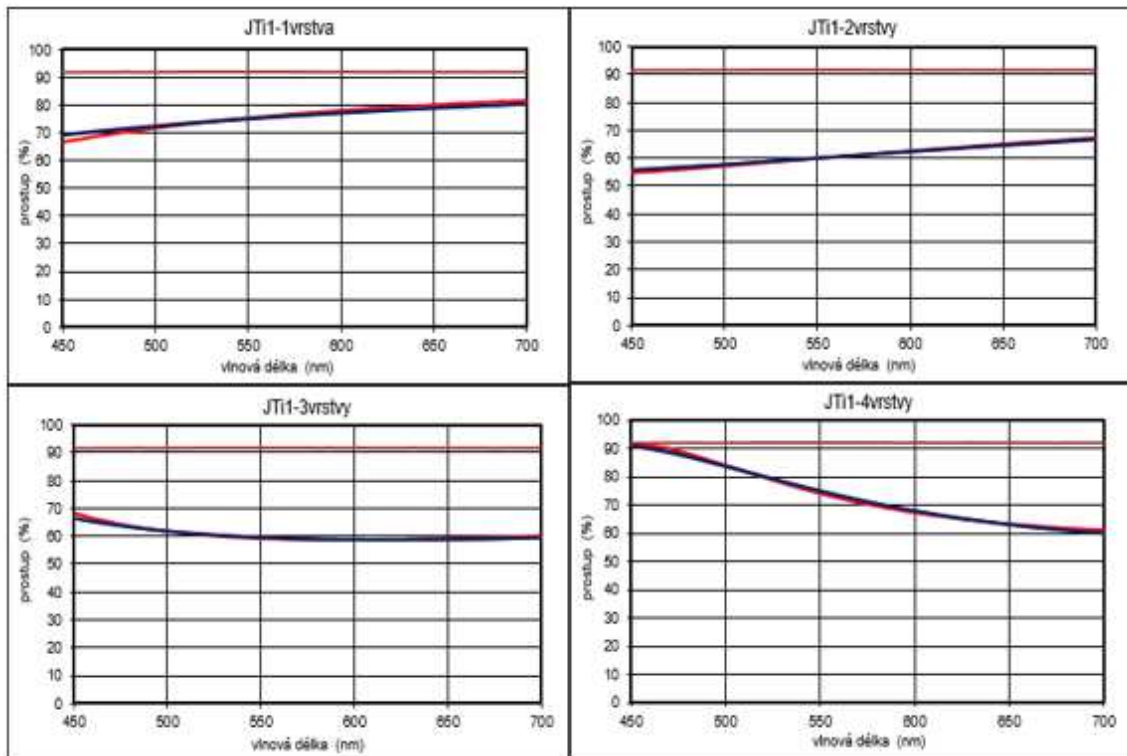


Obr. 1D: Rozpraskaný povrch vrstvy vzorky JTiCr1 analyzovaný SEM

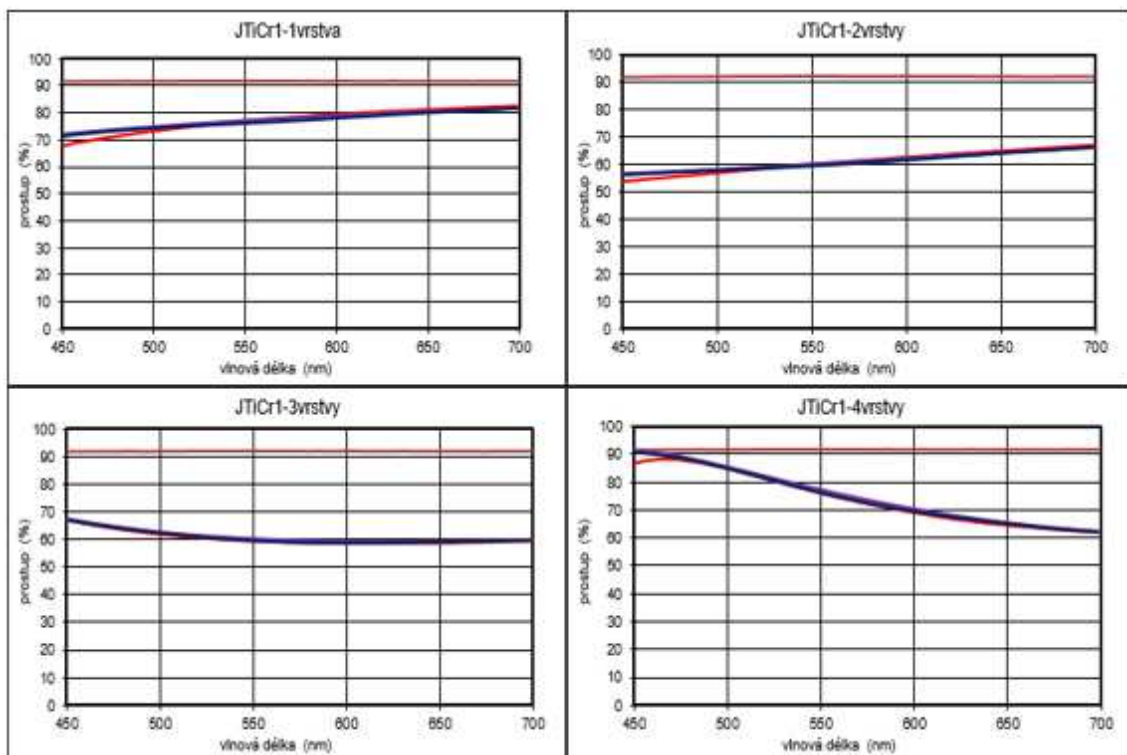


Obr. 2D: Povrch vrstvy JTiCr2 analyzovaný SEM

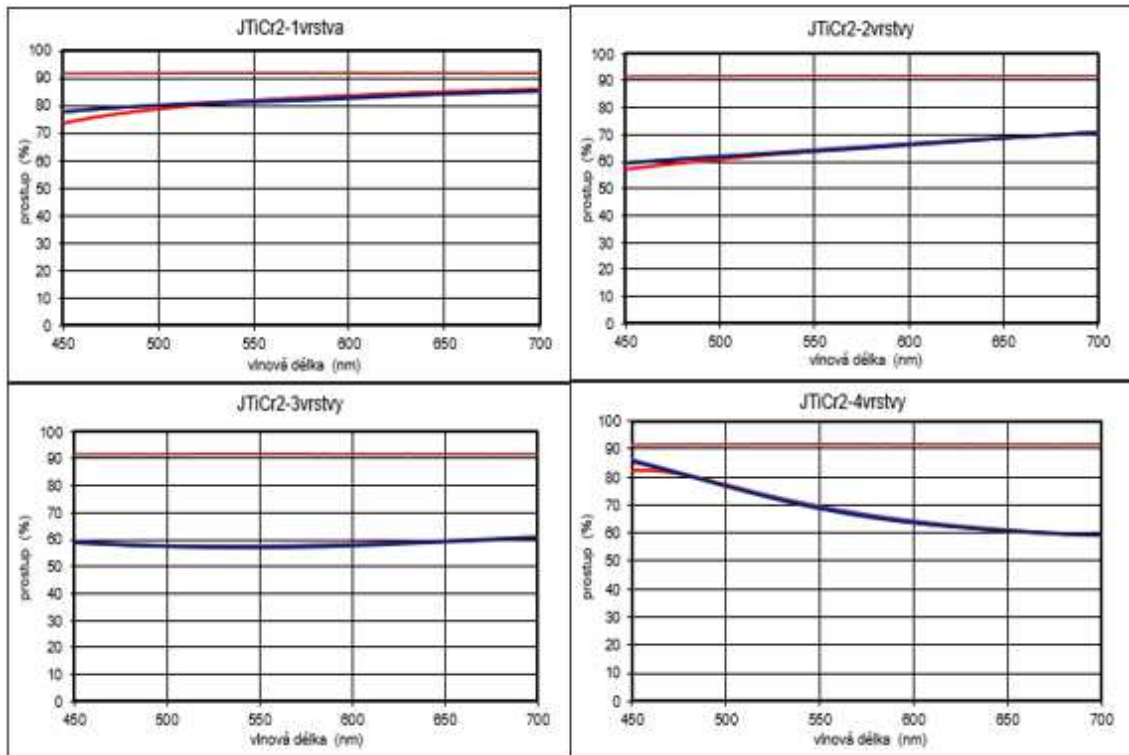
Příloha E



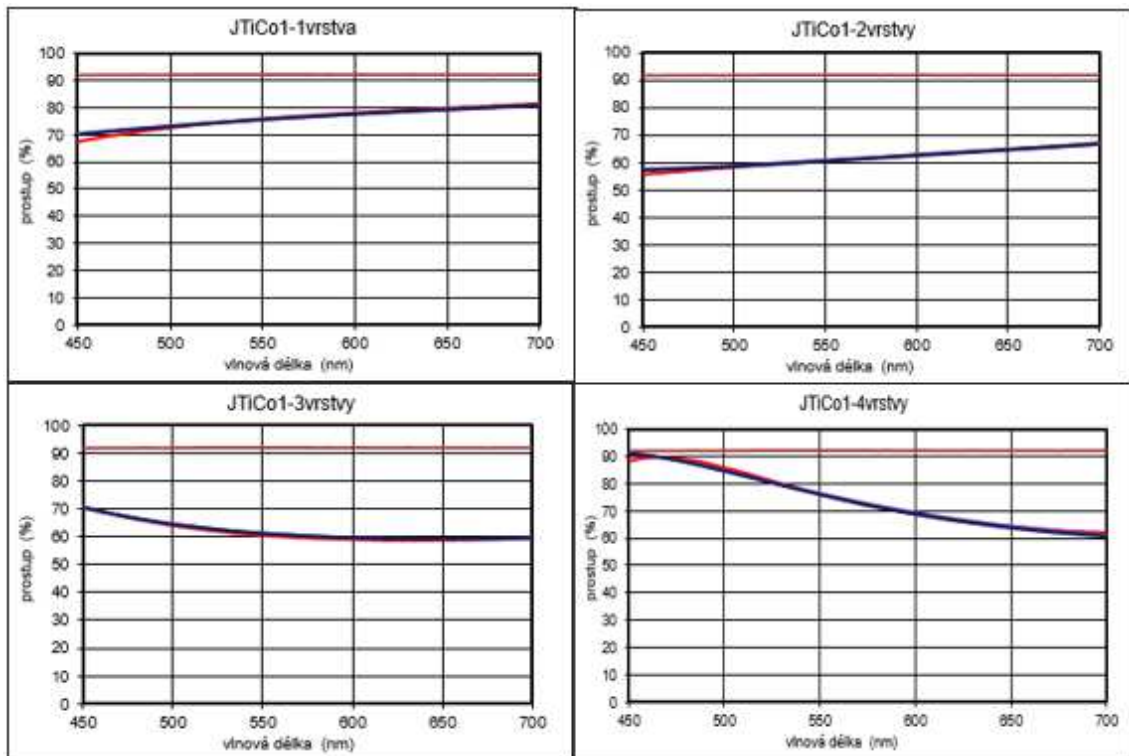
Obr. 1E: Fitování vrstev JT11



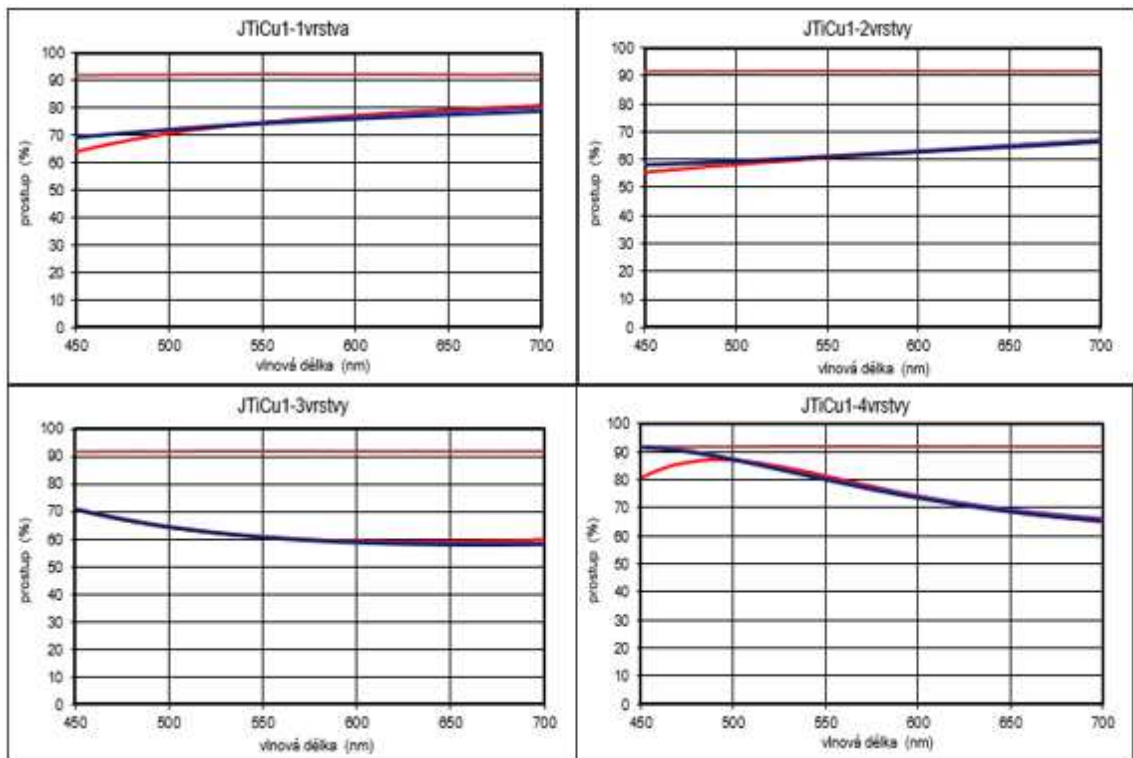
Obr. 2E: Fitování vrstev JT1Cr1



Obr. 3E: Fitování vrstev JTiCr2



Obr. 4E: Fitování vrstev JTiCo1



Obr. 5E: Fitování vrstev JTICu1