

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ  
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ  
ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION  
DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

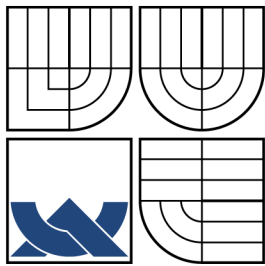
TENKÉ TRANSPARENTNÍ VRSTVY PRO  
ELEKTROCHROMNÍ SOUČÁSTKY

DIPLOMOVÁ PRÁCE  
MASTER'S THESIS

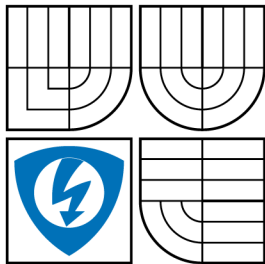
AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

BC. VÍT PELČÁK

BRNO 2008



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ  
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY  
A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ  
ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND  
COMMUNICATION  
DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC  
TECHNOLOGY

TENKÉ TRANSPARENTNÍ VRSTVY PRO  
ELEKTROCHROMNÍ SOUČÁSTKY  
THIN LAYERS FOR ELECTROCHROMIC DEVICES

DIPLOMOVÁ PRÁCE  
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

BC. VÍT PELČÁK

VEDOUCÍ PRÁCE  
SUPERVISOR

DOC. ING. MARIE SEDLAŘÍKOVÁ, CSC.

BRNO 2008

ZDE VLOŽIT LIST ZADÁNÍ

Z důvodu správného číslování stránek

ZDE VLOŽIT PRVNÍ LIST LICENČNÍ  
SMOUVY

ZDE VLOŽIT DRUHÝ LIST LICENČNÍ  
SMOUVY

## **ABSTRAKT**

Tato diplomová práce se zabývá vytvářením transparentních vodivých vrstev na skleněném substrátu, které slouží jako elektroda pro elektrochromní vrstvy. Jako základní roztok slouží octan zinečnatý rozpuštěný v metanolu a destilované vodě. Hledá se optimální množství příměsí Fluoru nebo Bóru u nanášených roztoků pro zajištění co nejvyšší transparentnosti a vodivosti vrstvy.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Elektrochromismus, octan zinečnatý, pyrolytický nástřík, transparentní vodivé vrstvy

## **ABSTRACT**

This diploma thesis deals with creation of transparent conductive layers on glass substrate, which serve as electrode for electrochromic layers. Zinc acetate dissolved in methylalcohol and distilled water serves as basis of solution. We are searching for optimal amount of either Fluor or Boron in deposited solutions to achieve high optical and electric conductivity of these layers.

## **KEYWORDS**

Electrochromism, zinc acetate, pyrolysis spray, transparent conductive layers

PELČÁK, V. *Tenké transparentní vrstvy pro elektrochromní součástky*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2008. 44 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Marie Sedlářiková, CSc.

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že svou diplomovou práci na téma „Tenké transparentní vrstvy pro elektrochromní součástky“ jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této diplomové práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

V Brně dne .....

.....

(podpis autora)



Děkuji vedoucím diplomové práce **doc. Ing. Marii Sedlařikové** za umožnění realizace diplomové práce na ústavu UETE FEKT VUT Brno a za poskytnutí technického vybavení laboratoře.

# OBSAH

<b>1</b>	<b>Úvod</b>	<b>12</b>
<b>2</b>	<b>Elektrochromismus</b>	<b>13</b>
<b>3</b>	<b>Příprava vodivých vrstev</b>	<b>15</b>
3.1	Technologie přípravy tlustých vrstev [8] . . . . .	15
3.1.1	Sítotisk . . . . .	15
3.1.2	Šablonový tisk . . . . .	15
3.1.3	Reverse Roller Coating (Válečkování) . . . . .	15
3.1.4	Curtain Coating (nanášení clonou) . . . . .	16
3.2	Technologie přípravy tenkých vrstev . . . . .	17
3.2.1	Klasifikace přípravy tenkých vrstev . . . . .	17
3.2.2	Vakuové napařování [10] . . . . .	17
3.2.3	Vakuové naprašování [10] . . . . .	18
3.2.4	Dip Coating . . . . .	19
3.2.5	Spin Coating . . . . .	19
3.2.6	Sol-gel proces[4] . . . . .	19
3.2.7	Metoda pyrolytického nástřiku (Pyrolytic Spray) [1] . . . . .	20
3.3	Úvod do vrstev ZnO vytvořených metodou pyrolytického nástřiku . . . . .	22
<b>4</b>	<b>Využití Elektrochromismu</b>	<b>23</b>
<b>5</b>	<b>Praktická část</b>	<b>24</b>
5.1	Dotace Antimonem . . . . .	26
5.2	Dotace Fluorem . . . . .	26
5.3	Dotace Borem . . . . .	28
5.3.1	Průběh pokusů . . . . .	28
5.3.2	Rentgenová Difrakční Spektroskopie (XRD) vzorků . . . . .	29
5.3.3	Vzhled, povrch a tloušťky vrstev . . . . .	30
5.3.4	Měření odporu vrstev . . . . .	33
5.3.5	Spektrální propustnost vzorků . . . . .	34
5.3.6	Energie zakázaného pásma vrstev . . . . .	37
5.4	Nanášení směsi Zn a Sn . . . . .	40
<b>6</b>	<b>Závěr</b>	<b>42</b>
	<b>Literatura</b>	<b>43</b>

## SEZNAM OBRÁZKŮ

2.1	Ukázka struktury elektrochromního zařízení . . . . .	13
3.1	Reverse Roller Coating . . . . .	16
3.2	Gravure Coating . . . . .	16
3.3	Curtain Coating . . . . .	17
4.1	Inteligentní okna . . . . .	23
5.1	Pokusná aparatura před nasazením krytu . . . . .	24
5.2	Aparatura při nanášení roztoku s nasazeným krytem . . . . .	24
5.3	Princip Braggova zákona . . . . .	29
5.4	Obrázky vrstev vytvořených nanášením roztoků o koncentraci Bóru 0, 0.5, 1 a 1.5% . . . . .	30
5.5	Obrázky vrstev vytvořených nanášením roztoků o koncentraci Bóru 2, 3 a 10% . . . . .	30
5.6	Analýza povrchu vrstvy vzniklé nanášením roztoku s 0,5% Bóru . . .	31
5.7	Analýza povrchu vrstvy vzniklé nanášením roztoku s 10% Bóru . . .	31
5.8	Ukázka odečtení energie zakázaného pásma . . . . .	38
5.9	Rozpuštěná směs . . . . .	40
5.10	Zakalená skla po nanášení směsi - neúspěšný pokus . . . . .	41

## SEZNAM TABULEK

5.1	Porovnání výsledků jednotlivých pokusů s dotací Fluoru . . . . .	26
5.2	Porovnání tloušťek jednotlivých vrstev podle stupně dotace Bórem . .	32
5.3	Porovnání výsledků jednotlivých pokusů s dotací Bóru . . . . .	33
5.4	Porovnání závislosti spektrální propustnosti při $\lambda = 550nm$ na koncentraci Bóru . . . . .	35
5.5	Porovnání závislosti činitele kvality při $\lambda = 550nm$ na koncentraci Bóru	36
5.6	Porovnání závislosti energie zakázaného pásma (EZP) na koncentraci Bóru . . . . .	38

# 1 ÚVOD

Tenké vrstvy z transparentních vodivých oxidů se stávají zajímavými pro stále širší oblast nasazení. Jsou to například inteligentní okna, elektrody pro solární články nebo luminiscentní zařízení. Nedávno tyto vrstvy začaly být zajímavé pro použití ve strukturách typu MSM pro zlepšení jejich citlivosti u konvenčních MSM fotodiod s metalickými elektrodami. Spekrální citlivost fotodetektorů s vrstvami z transparentních vodivých oxidů nanášených na polovodičové substráty je dána charakteristikou těchto polovodivých substrátů.  $In_2O_3$  a  $SnO_2$  byly na fotovoltaických zařízeních často používány a i  $ZnO$  se svou vysokou vodivostí a transparentností ve viditelném spektru může hrát důležitou roli v optoelektronických aplikacích.

V méj diplomové práci jsem se snažil najít nejvhodnější způsob vytvoření průhledné vodivé vrstvy, která by sloužila jako podklad pro elektrochromní vrstvu. Tento podklad by umožnil přivést napětí na celou plochu skla a umožnit tak změnu barvy elektrochromní vrstvy po připojení napětí.

Ve druhé kapitole této práce je vysvětleno, co je to elektrochromismus a kdy k němu dochází. Rovněž jsem uvedl ukázkou použití elektrochromních vrstev v praxi.

Třetí kapitola je zaměřena na popis několika různých metod nanášení vodivých vrstev na podkladový materiál. Metoda nanášení pomocí Pyrolitického nástřiku je úzce spjata s praktickou částí mé diplomové práce.

Ve čtvrté kapitole je popsáno praktické použití elektrochromismu.

Pátá kapitola popisuje praktickou část práce, výsledky, obrázky pořízené při přípravě a během vytváření transparentních vrstev, porovnání vlastností vrstev vytvořených z různých výchozích roztoků a zamýšlení nad těmito výsledky.

## 2 ELEKTROCHROMISMUS

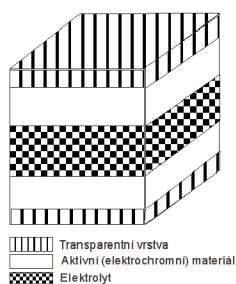
Elektrochromismus je jev, při němž dochází k vratným změnám optických vlastností, které nastanou pokud je materiál elektrochemicky oxidován (ztráta elektronů) nebo redukován (zisk elektronů)[6]. Tato změna může být jak v oblasti viditelných spekter barev tak v oblasti infračervené či ultrafialové. Elektrochromismus objevil v roce 1969 Dr. S. K. Deb, když zjistil elektrochromní vlastnosti vrstvy  $WO_3$ .

### Princip elektrochromismu

Podstata elektrochromismu spočívá ve schopnosti látky měnit své optické vlastnosti použitím tzv. interkalačních sloučenin. Interkalační sloučeniny jsou schopny do své krystalografické struktury vkládat atomy nebo molekuly látky jiné, přičemž nedochází k výrazným změnám jejich krystalografické struktury. Ke změně barvy elektrochromní látky dochází za pomoci oxidace a redukce.

### Elektrochromní zařízení

Elektrochromní zařízení lze popsat jako několik (obvykle 5) vrstev na sobě, tzv. „sandwich“. Dvě vrstvy jsou tvořeny transparentním vodičem s elektronovou vodivostí (např.  $SnO_2$  či  $ZnO$ ), další dvě jsou tvořeny elektrochromním materiálem se smíšenou vodivostí a poslední vrstva je elektrolyt.



Obr. 2.1: Ukázka struktury elektrochromního zařízení

Po připojení zdroje napětí dojde k integraci iontů z elektrolytu do aktivního materiálu a ten pak změní svou barvu. Tato změna je vratná do původního stavu po připojení napětí s opačnou polaritou. Po elektrochromním materiálu se požaduje, aby si byl schopen i při mnohačetném opakování své optické vlastnosti uchovat.

### Elektrochromní materiály

Elektrochromní materiály lze rozdělit do tří skupin:

1. anorganické katodické sloučeniny - elektrochromismus se projevuje při inzerci iontů do anorganické katodické sloučeniny (redukční proces). Jedná se o oxidy wolframu, molybdenu, vanadu, niobu, tantalu a titanu ve svém nejvyšším oxidačním stupni a o směsné oxidy těchto kovů. Do skupiny anorganických katodických sloučenin patří také např. berlínská modř – ferokyanid železito-draselný  $Fe^{III}Fe^{II}(CN)_6$ . Berlínskou modř lze také použít zároveň s  $WO_3$ . Anorganické katodické sloučeniny nalézají využití v „inteligentních“ oknech, v teplotní regulaci satelitů, v elektrochromním papíru a displeji.
2. anorganické anodické sloučeniny - elektrochromismus se projevuje při extrakci iontů z anorganické anodické sloučeniny (oxidační proces). Do této skupiny náleží hydrátované oxidy iridia, rhodia, niklu, kobaltu, železa a manganu.
3. organické a polymerní sloučeniny - 4,4-bypiridiliové soli (viologeny), vodivé polymery (polypyrrol, polythiofen, polyanilin atd.), kovové ftalocyaniny, komplexy tranz. kovů a lanthanidů, kovové polymery. Viologeny mají použití u zpětných zrcátek automobilů, vodivé polymery v elektrochromním displeji a kovové polymery např. v přepínání v infračervené oblasti (telekomunikace)[4].

## 3 PŘÍPRAVA VODIVÝCH VRSTEV

Elektrochromní zařízení je mimo jiné tvořeno transparentními vrstvami. Tyto vrstvy musí vykazovat co nejlepší elektrickou vodivost a musí být také pokud možno co nejprůhlednější, aby byly zřetelné změny zabarvení elektrochromního materiálu. Sestávají většinou ze skla nebo polyesteru, na kterém je vytvořena průhledná vodivá vrstva.

Vodivé vrstvy se dělí dle své tloušťky na tlusté a tenké vrstvy jež se liší svými parametry a způsobem přípravy.

### 3.1 Technologie přípravy tlustých vrstev [8]

Tlusté vrstvy mají využití v mikroelektronice při výrobě integrovaných obvodů, dále pak při vytváření vrstev, kde není podmínkou průhlednost vrstvy. Proto se tlusté vrstvy u transparentní části elektrochromního zařízení nevyužívají. Nanášení tlustých vrstev se provádí: sítotiskem, šablonovým tiskem a popisem. Tloušťka vrstev je 100  $\mu m$  a více.

#### 3.1.1 Sítotisk

Sítotisk je nenáročný nevakuový způsob nanášení vrstvy na substrát. Princip sítotisku spočívá v protlačování příslušného materiálu na substrát přes sítotiskovou šablonu pohybem těrky. Sítotisková šablona je síto s maskou, která je vytvořená na síťovinu za účelem získání námi definovaného tvaru nanesené vrstvy. Faktory působící v procesu sítotisku můžeme rozdělit na vnější a vnitřní vlivy. Vnější vlivy jsou způsobeny výrobními předměty a prostředky, zatímco vnitřní vlivy jsou dány nastavenými parametry sítotiskového stroje. Vnější vlivy jsou: drsnost substrátu, vliv síta, vliv šablony, vliv nanášeného materiálu (jeho homogenita, složení, viskozita). Vnitřní vlivy jsou: působení síly na těrku, rychlost těrky, úhel těrky a výška odtrhu.

#### 3.1.2 Šablonový tisk

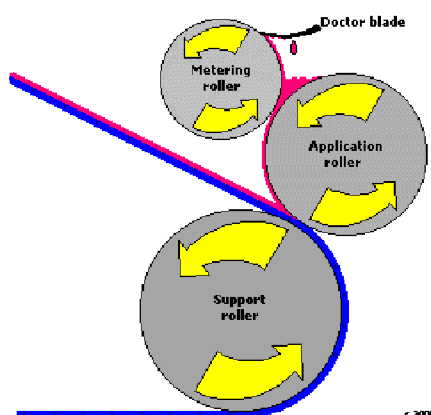
Šablonový tisk se liší od sítotisku tím, že namísto síta je použita kovová šablona upnutá do rámu s vytvořeným motivem. Odskok šablony od substrátu je proveden po nanesení materiálu do volných prostorů.

#### 3.1.3 Reverse Roller Coating (Válečkování)

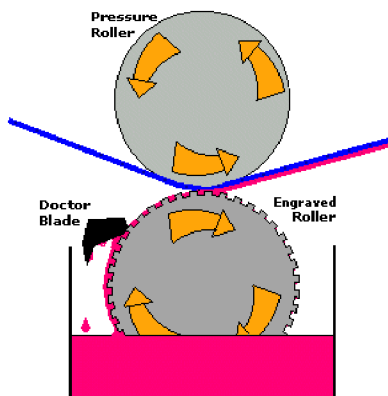
Zařízení na daném principu bývá tvořeno tzv. aplikačním válečkem (application roller), dávkovacím válečkem (metering roller) a podpurným válečkem (support



roller). Aplikační váleček je z hladkého kovu. Otáčí se proti směru pohybu substrátu. Pohyb substrátu je zajišťován podpurným válečkem. Množství nanášeného roztoku (tloušťka vrstvy) je závislé na rychlosti otáčení válečků a na mezeře mezi dávkovacím a aplikačním válečkem. Mezi další metody roller coatingu (válečkování) patří např. Gravure Coating, Knife Over Roll, Metering Rod (Meyer Rod) Coating apod.



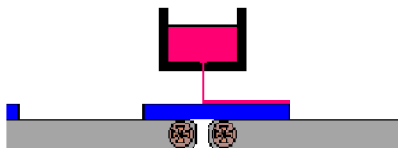
Obr. 3.1: Reverse Roller Coating



Obr. 3.2: Gravure Coating

### 3.1.4 Curtain Coating (nanášení clonou)

V tomto procesu je užitá nádržka s otvorem (clonou) na základně, skrz něhož volně teče nanášený roztok. Nádržka je umístěna v prostoru nad mezerou mezi dopravníky, na kterých jsou umístěny substráty. Tím je zaručeno, že se vrstva nebude nanášet na dopravník, bude-li roztok téci nepřetržitě. Tenká vrstva je nanášena



Obr. 3.3: Curtain Coating

na vrchní stranu substrátu. Její tloušťka závisí na průměru clony, rychlosti dopravníků a viskozitě nanášeného roztoku. Viskozita roztoku se dá měřit pomocí tzv. Fordova pohárku.

## 3.2 Technologie přípravy tenkých vrstev

Tenkou vrstvou lze zhotovit spoustou různých technologií. Dle způsobu její přípravy se liší i její vlastnosti. Samozřejmě také značně závisí na substrátu, na němž tenkou vrstvou nanášíme. Tenké vodivé vrstvy se využívají jako elektrody elektrochromního zařízení. Tloušťka tenkých vrstev je  $1\mu\text{m}$  a méně.

### 3.2.1 Klasifikace přípravy tenkých vrstev

1. Vypařovací metody – Vakuové napařování
2. Procesy s doutnavým výbojem – Vakuové napařování, plasmatické procesy
3. Procesy se sloučeninami v plynné fázi – CVD – metoda chemické transportní reakce, metoda epitaxního růstu vrstev, tepelná oxidace, tepelná nitridace, tepelná polymerace
4. Procesy se sloučeninami v kapalně fázi – Elektro-procesy (elektrolytické pokovování), mechanické techniky (pyrolýza, dipcoating apod.)[4]

### 3.2.2 Vakuové napařování [10]

Tato metoda je založena na ohřevu materiálu a následnému růstu kinetické energie částic v jeho povrchové vrstvě. Následně se na povrchu začnou odpařovat atomy nebo i molekuly, čímž dojde ke vzniku rovnovážného tlaku par a jejich následné kondenzaci na substrátu s nižší teplotou. Na substrátu dojde k usazování pouze určité části dopadajících molekul. Teplota, při níž dojde k odpařování materiálu je taková, u které je tlak par odpařovaného materiálu nad jeho povrchem  $1,33\text{ Pa}$ .

Celý proces se provádí ve vakuu. Díky tomu je dráha vypařovaných částic přímočará a střední volná dráha molekul je nejdelší. Odpařování nanášeného materiálu

z výparníku může probíhat na principu působení různých energií, např. odporovým ohřevem, iontovým svazkem, vysokofrekvenčním ohřevem, molekulovým svazkem, laserem atd.

Hlavní nevýhodou vakuového napařování je, že lze napařovat pouze kovy a jejich sloučeniny.

### 3.2.3 Vakuové napařování [10]

Proces napařování se provádí pomocí výboje v plynu (většinou Argon) s tlakem v rozmezí  $10^{-2}$  - 1 Pa. Po dopadu kladných iontů z výboje na katodu může dojít k odrazu iontů, k odloučení molekul z povrchu katody nebo se ionty mohou implantovat do její krystalové mříže. Jev, který nastane, závisí na úhlu dopadu iontu, na energii dopadajícího iontu a na vlastnostech látky, na kterou tento iont dopadl. Katoda se při procesu zahřívá, proto se používá vodní chlazení. Při odprašování se uplatňuje tzv. impulsní teorie odprašování tuhých látek. Tato teorie spočívá v tom, že dopadající iont dodá atomu na povrchu katody impuls energie. Daný atom však část tohoto impulsu předá sousedním atomům. Když atom postupně získá energii vyšší než je hodnota výstupní práce atomu z katody, dojde k jeho odprášení. V konečném důsledku tedy nemusí dojít k odprášení zrovna toho atomu, na který iont dopadl. Z povrchu katody se také může odloučit více atomů než-li je množství dopadajících iontů. Poměr mezi počtem odprášených atomů terče a dopadajících iontů se nazývá odprašovací výtěžnost.

Na substrát působí jak elektrony, tak i kladné ionty plasmu. Elektrony mají vyšší difúzní rychlost, nežli ionty - substrát se tedy nejdříve nabíjí záporně. Tímto momentem se zvyšuje tok iontů na substrát. Ten je ionty bombardován. Může docházet k jeho ohřevu a k částečnému odprášení jeho povrchu.

Odprášené atomy z katody se mohou od povrchu substrátu odrazit, absorbovat nebo se začlenit do jeho struktury. Při těchto jevech rozhoduje energie a chemická aktivita dopadajícího atomu a energetická struktura povrchu substrátu.

Napařovací systémy se dělí na ty, které jsou založeny na ekekcii volných elektronů pro zvýšení ionizace zbytkového plynu (reaktivní, getrovací s předpětím, vysokofrekvenční) a dále na ty, jež využívají prodloužené délky drah elektronů (triodové, stejnosměrné kombinované s vysokofrekvenčním, magnetronové). V současnosti se hojně užívá magnetronového napařování. Působením magnetických sil se elektrony pohybují ve šroubovici a zvyšují pravděpodobnost ionizace plynu. Nevýhoda tohoto způsobu napařování je ta, že se se substrátem musí při procesu hýbat, aby výsledná vrstva byla homogenní.

Technologie napařování téměř vytlačila technologii vakuového napařování. Výhodou je nejenom vyšší kvalita deponovaných vrstev, ale také nové kombinace ma-

teriálů a vlastnosti vrstev, které technologie napařování neumožňuje.

### 3.2.4 Dip Coating

Dip coating je metoda, kdy vrstva vzniká ponořováním a poté vytahováním substrátu z nádrže obsahující nanášený roztok. Předností dip coatingu je možnost nanášení tenké vrstvy oboustranně na substrát, který může mít různou tloušťku a jeho povrch může být i porézní. Díky snadnému nastavení parametrů procesu lze dosáhnout vysoce kvalitní, konzistentní vrstvy. Těmito parametry jsou myšleny - rychlost vytahování substrátu z daného nanášeného roztoku, viskozita a obsah - množství pevných látek v roztoku.

### 3.2.5 Spin Coating

Tato technika je jednou z nejjednodušších pro aplikaci tenkých vrstev na substráty. Proces spin coatingu sestává ze 4 kroků.

1. Depozice tekutiny na substrát
2. Roztočení substrátu do požadované rychlosti
3. Díky odstředivé síle se vrstva kapaliny postupně ztenčuje, nechá-li se substrát otáčet požadovanou konstantní rychlostí. V tomto kroku průběh ztenčování závisí na rychlosti otáčení a na viskozitě kapaliny.
4. Pozvolné vypařování. Jak se vrstva ztenčuje, pozvolné vypařování se stává zřetelnějším a stává se hlavním činitelem při zmenšování tloušťky vrstvy. Získávají se vrstvy tloušťky 100  $\mu m$  a více.

### 3.2.6 Sol-gel proces[4]

Metody typu dip coating se používají v elektrochromismu ve spojitosti s procesem Sol-gelu. Sol-gel proces je v současnosti zajímavou technologií umožňující produkci gelů, skel a keramických materiálů za pokojové teploty hydrolyzou a kondenzací vhodných kovových alkoholátů. Ve srovnání s běžně používanými organickými polymery, nabízí sol-gel jak vysokou flexibilitu v rámci materiálu, jenž může být připraven, tak v rámci povrchů, na kterém je tvořen. Navíc, sol-gel skla vykazují lepší optickou průhlednost, stabilitu a permeabilitu, než je tomu u mnoha organických polymerů. Principem sol-gel metody je přeměna solu v gel. Sol je kapalný koloidní systém, v němž jsou rozptýlené částice rozměru 1-1000 nm. Gel je koloidní systém

charakteru pevné fáze, ve kterém rozptýlená pevná fáze tvoří souvislou trojrozměrnou síť. Ta je prostoupena další fází (obvykle kapalnou). Základní procesy (roztok-sol-gel) přeměny jsou hydrolýza a kondenzace.

Proces Sol-gel lze rozdělit na tyto etapy:

1. Prekurzory (výchozí látka nebo částice, z níž vzniká chemickou přeměnou výsledný produkt) se nechají rozpustit v rozpouštědle (alkohol).
2. Gelace – Při gelaci jsou ve vodném roztoku hydrolizovány výstupní látky a ty polymerizují skrz alkohol nebo vodu produkující sraženiny. Sraženiny se během určité doby navzájem pospojují a vytvářejí trojrozměrnou síť. Tímto okamžikem viskozita prudce vzrůstá. Vlastnosti gelu značnou měrou závisí na velikosti částic a rozsahu jejich vnitřního zesílení před tím, než gelace nastane. Morfologie gelu je ovlivňována teplotou, koncentracemi přítomných sloučenin (pozornost se zaměřuje na molární poměr vody/alkoholátu, typicky mezi 1 a 50) a obzvláště zásaditostí.
3. Stárnutí gelu - Stárnutí gelu je rozšiřujícím krokem gelace. Síť gelu je posílena další polymerací. Během stárnutí gelu může nastat v důsledku jeho smršťování k vyloučení rozpouštědla.
4. Sušení gelu – Proces sušení gelu sestává z odstraňování vody z gelového systému se souběžným stlačováním gelové struktury za konstantní teploty, tlaku a vlhkosti. Výsledkem sušení, za normálního tlaku par, je vznik xerogelu. Xerogely jsou vhodnými materiály pro chemické sensory a nové optické a elektrochemní aplikace. Výsledkem sušení gelu při nadkritické teplotě a tlaku, kdy mizí rozdíl mezi kondenzovanou a plynou fází, je vznik aerogelu. Aerogely jsou vysoce porézní materiály používané v částicových detektorech a jako teplotní izolace v kosmických sondách.
5. Zpevňování gelu - V průběhu zahřívání na teploty přinejmenším okolo 500 °C se suchý gel značně smršťuje a stává se podobným roztavenému sklu. Xerogely mají větší využitelnou energii než-li tradiční amorfní křemen (sklo) a krystalický křemen, protože tyto materiály mají značně pevný povrch a přidružené povrchové napětí.

### 3.2.7 Metoda pyrolytického nástřiku (Pyrolytic Spray) [1]

Tato metoda spočívá v nanášení roztoku rozprašovačem na (obvykle skleněný) substrát rozehrátý na vysoké teploty (zhruba 400-500 °C).

Po kontaktu se substrátem je roztok pyrolyticky rozložen. Pyrolytický rozklad lze popsat následovně:

1. Odpařování roztoku vedoucí k usazování hlavní sloučeniny
2. Kondenzace hlavní sloučeniny
3. Heterogenní reakce (pevná látka/plyn), mezi povrchem substrátu a výpary hlavní sloučeniny. Proces probíhá za atmosférického tlaku

Při kontaktu se substrátem musí být aerosol v plynné fázi. Jestliže budou kapky příliš velké, nebudou mít dostatek času ke kompletnímu vypaření (reakce pevná látka/kapalina) a dojde ke vzniku jiných látek a tedy ke znehodnocení vzorku. Stejný vliv bude mít i nedostatečné prohřátí substrátu. Rovněž je třeba vzít v potaz fakt, že během nanášení dochází k ochlazení substrátu proudem aerosolu, a proto je třeba teplotu substrátu dobře hlídat. Pokud jsou kapky velmi malé nebo je teplota moc vysoká, dojde k předčasné pyrolýze (reakce pevná látka/pevná látka). Úspěch pyrolýzy je tedy závislý na vhodné teplotě a vhodné velikosti a množství kapek.

Hlavními parametry pyrolitického procesu jsou chemické složení reagujícího roztoku, nosný plyn a depoziční parametry.

1. Chemické složení reagujícího roztoku - výběr výchozí sloučeniny musí splňovat určité množství nezbytných podmínek. Měla by být stabilní při pokojové teplotě, s teplotou rozkladu pod hranicí  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , nesmí oxidovat na vzduchu nebo v přítomnosti vodních výparů. Vesměs jsou používány organokovové sloučeniny (kovové alkoholáty, acetylaceton) někdy i minerální soli (fluoridy, chloridy atd.). Typ rozpouštědla je vybírán s ohledem na hlavní sloučeninu. Mělo by se dosáhnout takových koncentrací, které mají dostatečnou míru depozice a viskozity vedoucí k vysoké průtokové rychlosti aerosolu. Nejpoužívanějšími rozpouštědly jsou acetylaceton, butanol, etanol a metanol.
2. Nosný plyn - je vybírán s ohledem na chemickou reakci, jež je požadována. Vzduch je zpravidla použit pro depozici oxidů, neboť zásobuje kyslíkem potřebným pro reakci. Nosným plynem mohou být inertní plyny jako je dusík nebo argon.
3. Depoziční parametry
  - teplota substrátu
  - průtoková rychlost aerosolu a nosného plynu
  - vzdálenost trysky od substrátu
  - koncentrace a viskozita roztoku
  - v případě pohybujícího se substrátu také rychlost pohybu

Pyrolytický nástřik je plně využitelný v průmyslové praxi. Lze jej aplikovat v průběžné výrobní lince, která je sestavena z pásového dopravníku a několika depozičních zón (možnost identických či rozdílných nástřiků, schopnost proces upravovat). Cílem je vytvořit homogenní nebo několikavrstvé pokrytí substrátu. Topná tělíska je nutné ošetřit před kondenzací a usedáním prachu.

Dosahuje se tlouštěk filmů menších než  $1\mu\text{m}$ . Mohou být deponovány skleněné, kovové, křemíkové i keramické substráty. Nejslibnější použití je při tvorbě oxidů. Touto metodou je možné například vytvářet průhledné vodivé vrstvy  $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Sn}$  (ITO),  $\text{SnO}_2 : \text{F}$  (FTO) a  $\text{SnO}_2 : \text{Sb}$  (ATO).

Výhodu této metody oproti jiným napařovacím či napařovacím metodám představuje fakt, že proces nemusí probíhat ve vakuu. Takto je možno vytvářet vrstvy nejen na rovných skleněných tabulích, ale i na sklech různě zakřivených. Využití pyrolýzy není omezeno pouze na elektrochromismus, je možno ji použít i v mnoha jiných oblastech jako je např. výroba LCD displejů, dotykových obrazovek, solárních článků, elektromagnetického stínění apod.

### 3.3 Úvod do vrstev ZnO vytvořených metodou pyrolytického nástřiku

K vývoji tenkých vrstev vytvořených z materiálů založených na oxidech došlo během posledních pár desetiletí. Mezi nimi se jako velmi perspektivní jeví vrstvy založené na oxidu zinečnatém ( $\text{ZnO}$ ). Tyto vrstvy by mohly být díky velké světelné propustnosti a malé rezistivitě velmi dobře použitelné v oblasti optoelektroniky a fotovoltaických zařízení.

$\text{ZnO}$  je polovodič typu N, jehož elektrická vodivost je založena na intristických defektech. Použití  $\text{ZnO}$  vrstev je omezeno jejich nízkou odrazivostí v infračervené oblasti společně s relativně vysokými odpory v DC. Elektrická vodivost ale může být zvýšena dotací iontů různých látek. Hledáním v literatuře se dá zjistit, že vlastnosti  $\text{ZnO}$  vrstev nezávisí pouze na chemickém složení, ale taky na metodách přípravy. Jsou to metody jako např. RF magnetronové pokovování, napařování, epitaxe molekulovým paprskem, DC vybíjecí implantace, elektrochemická reakce, sol-gel, nanášení fotoatomových vrstev, MO-CVD, chemický pyrolytický nástřik (CSP) a další. Z těchto právě poslední jmenovaná metoda upoutala největší pozornost kvůli své jednoduchosti, snadnosti vnesení dopantů a možnosti komerčního nasazení ve velkém. V literatuře se zatím o této metodě při použití dotace Bórem moc nenachází.

## 4 VYUŽITÍ ELEKTROCHROMISMU

Navzdory předpokladu pramenícího z faktu, že v roce 1992 již bylo vydáno asi 1800 patentů na elektrochromní komponenty převážně pro výrobu zpětných zrcátek, není elektrochromismus v praxi tolik rozšířen. Je to hlavně z důvodu vysoké nákladnosti výroby a malého zájmu společností.

Zatím se elektrochromismus nejčastěji využívá právě pro zpětná zrcátka automobilů. Dále je to elektronický papír, elektrochromní obrazovky, sluneční brýle, brýle pro noční vidění, lyžařské brýle a taky tzv. „SMART WINDOWS“ neboli „Inteligentní okna“. Elektrochromním oknům se říká inteligentní okna proto, že po přiložení elektrického potenciálu dokáží změnit svou propustnost přizpůsobením se okolním podmínkám. V budoucnu by se dala použít v moderních budovách, což by vedlo k úsporám energie. V současné době je technologie výroby elektrochromního okna a transparentních vodivých vrstev stále spíše ve fázi výzkumu.

Těmito produkty se zabývají společnosti jako například americká společnost SAGE electrochromics, Apogee Enterprises, Viracon, Pilkington, Gentex Corporation, Michigan Company a další.



Obr. 4.1: Inteligentní okna



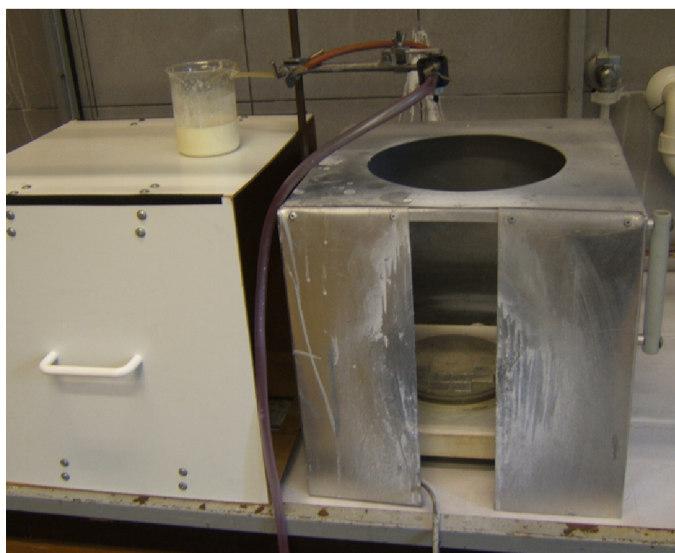
## 5 PRAKTICKÁ ČÁST

K nanášení vrstev na bázi  $ZnO$  byla použita metoda pyrolitického nástřiku.

Křemičitá skla byla důkladně očištěna destilovanou vodou a líhem a byla na jed-  
noplátýnkovém vařiči<sup>1</sup> rozežhřáta na teplotu 450 – 500 °C. Teplota křemičitého skla  
byla kontrolována digitálním multimetrem METEX s termočidlem. Poté byl za po-  
moci ručního roprašovače a později i rozprašovače poháněného kompresorem rovno-  
měrně nanesen roztok.



Obr. 5.1: Pokusná aparatura před nasazením krytu



Obr. 5.2: Aparatura při nanášení roztoku s nasazeným krytem

---

<sup>1</sup>výkon vařiče byl regulován pomocí autotransformátoru

Nasazený kryt brání rozptýlu aerosolu po okolí. Přední průzor umožňuje kontrolovat správný směr proudu aerosolu a taky umožňuje pozorovat průběh pokusu.

Pokusy byly prováděny v digestoři, protože bylo použity zdraví škodlivé látky a výpary bylo tedy nutno odsávat.

V první části diplomové práce jsem k nanášení používal ruční mechanický rozprašovač. Tento vytvářel velmi jemné kapky a taky jeho použití díky menšímu rozptýlu proudu nepřinášelo takové ztráty nanášené tekutiny. Bohužel se tyto rozprašovače poměrně rychle zanášely a naleptávaly. To vedlo k nutnosti časté výměny. Sehnání náhradního kusu ovšem není zrovna jednoduché. Taky se od sebe jednotlivé kusy lišily co se kvality vytvářeného aerosolu týče a tak bylo poměrně problematické zajistit reprodukovatelnost pokusu.

Proto byl u pokusů s dotací Bóru použit rozprašovač poháněný kompresorem (viz obrázek 5.1 bez krytu a s krytem 5.2). To vedlo k jednotnému stylu nanášení a odstranění problémů s častou výměnou rozprašovače. Stačilo jej pouze propláchnout a zbavit usazenin. Nevýhodou byl větší rozptýl rozprašovače a tedy i vyšší ztráty roztoku. Z tohoto důvodu bylo použito větší množství roztoku.

Úplně nejdříve byl proveden pokus nanášet 0,7M roztok  $ZnCl_2$  rozpuštěný v 60 ml  $CH_3OH$  a destilované vody v poměru 3 : 1.

Výsledek ovšem nenaplnil očekávání, jelikož odpor vrstvy byl pomocí multimetru METEX nezměřitelný a vrstva samotná byla neprůhledná žluto-zeleně zabarvená.

Proto jsem od dalších pokusů s tímto roztokem upustil a pokračoval jsem nadále výhradně s pokusy s roztoky založenými na octanu zinečnatém  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ .

Základem byl 0,7M roztok octanu zinečnatého  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  ve směsi  $CH_3OH$  a destilované vody v poměru 3 : 1. Při rozpouštění bylo třeba roztok zahřát na teplotu kolem 50 °C. Jinak nedošlo k úplnému rozpuštění a krystalky zůstaly ležet na dně kádinky.

Množství sloučenin bylo vypočteno dle vzorce:

$$m = c \cdot V \cdot M_r \tag{5.1}$$

kde  $m$  je hmotnost dihydrátu octanu zinečnatého [g]

$c$  je koncentrace dané látky [mol/l]

$V$  je celkový objem, v kterém má být daná koncentrace látky rozpuštěna [ml]

$M_r$  je molární hmotnost octanu zinečnatého [g/mol]

## 5.1 Dotace Antimonem

Chlorid antimonitý  $SbCl_3$  se dá rozpustit v kyselině chlorovodíkové ( $HCl$ ). Po smíchání s roztokem octanu zinečnatého vznikl bílý sedimentující roztok, který po nanesení na sklo vytvořil stejně nevodivou a žluto-zeleně zabarvenou vrstvu jako  $ZnCl_2$ .

Společným jmenovatelem těchto neúspěšných pokusů je pravěpodobně Chlór, který byl přítomen v použitých sloučeninách. Předpokládám tedy, že právě ten způsobil znehodnocení výsledku pokusu.

## 5.2 Dotace Fluorem

Cílem mých pokusů bylo najít takový poměr dotujícího fluoru vůči octanu zinečnatému v roztoku, který by měl po nanesení co nejmenší odpor při zachování dobré optické vodivosti.

Při pokusu s dotací fluorem ( $NH_4F$ ) byl namíchán 0,7M roztok octanu zinečnatého, bylo 9,219g  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  rozpuštěno ve 45 ml  $CH_3OH$  a 15 ml  $H_2O$ . Poté byla přimíchána různá množství  $NH_4F$  rozpuštěná v destilované vodě. Výsledný roztok byl nanesen metodou pyrolitického nástřiku pomocí ručního rozprašovače na zahřátá skla.

Smícháním rozpuštěného  $NH_4F$  a  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  vznikl bílý sedimentující roztok. Ihned po přilítí  $NH_4F$  do  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ , byl výsledný roztok čirý. Po krátké chvíli se ale začal kalit až úplně zbělel. Při obráceném postupu vznikl bílý roztok okamžitě.

Tab. 5.1: Porovnání výsledků jednotlivých pokusů s dotací Fluoru

Poměr $NH_4F$ /octan	Množství octanu	Množství $NH_4F$	Množství $\odot$	R
%	g	g	ml	M $\Omega$
1,5	9,219	0,150	60	0,2489
10	9,219	0,922	60	1,268 <sup>1</sup>
15	9,219	1,383	60	0,1226
30	9,219	2,766	60	2,178
50	4,285	0,100	40	0,946 <sup>2</sup>
10	9,219	0,922	60	30 <sup>3</sup>

Z tabulky je patrné, že hodnoty odporu nejsou nikterak nízké. To může být způsobeno vzniklou bílou sraženinou v nanášeném roztoku, kterou se nepodařilo rozpustit ani při zahřátí roztoku.

Taky není z výsledků možno, kvůli jejich velké zmetkovitosti, zjistit optimální koncentraci Fluoru. Nelze totiž jednoznačně určit, jestli se na velkém odporu při koncentraci 10% podepsal pouze rozprašovač, nebo je tato hodnota opravdová a závislost odporu na koncentraci Fluoru má více minim.

---

<sup>1</sup>Tato hodnota byla dosažena použitím jiného rozprašovače. Proto je výrazně odlišná od očekávané hodnoty.

<sup>2</sup>Zde je použito odlišné množství roztoku, výsledek proto nelze srovnávat. Uvádím jej pouze pro úplnost.

<sup>3</sup>Nanášeno za použití kompresoru namísto ručního rozprašovače. Vrstva je patrně příliš tenká a tak má malou vodivost.

## 5.3 Dotace Borem

Byly otestovány různé koncentrace Bóru v roztoku a proměřeny vlastnosti takto vzniklých vrstev.

Při pokusu byl namíchán 0,7M roztok octanu zinečnatého rozpuštěním 11,5g  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  v 75 ml  $CH_3OH$  a 25 ml  $H_2O$ . Toto byl základní roztok, který byl doplněn o různé množství  $H_3BO_3$ .

Mým cílem bylo proměřit závislost transparentnosti a vodivosti skla na procentuelním zastoupení Bóru ku Zinku v roztoku a najít neoptimálnější poměr těchto látek aby bylo dosaženo co nejlepší vodivosti i transparentnosti skel.

Struktura vrstvy byla zjišťována pomocí Rentgenové Difrakční Spektroskopie (XRD).

Transparentnost skel byla měřena pomocí Měření spektrálních propustností ve viditelné oblasti spektra.

### 5.3.1 Průběh pokusů

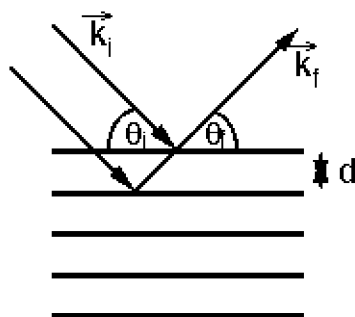
Ze začátku pokusů jsem zjistil, že mohu  $H_3BO_3$  rovnou přisypat k  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  a tuto směs teprve rozpustit v  $CH_3OH$  a  $H_2O$ . Směs se rozpustila beze zbytku. Vznikl čirý roztok, který měl tendenci na stěnách nádoby při hladině vytvářet průhlednou bezbarvou sraženinu, která ale šla tímto míchaným roztokem opět snadno rozpustit.

Při nanášení roztoku je potřeba postupovat velmi pomalu. Pokud bude rychlost nanášení roztoku příliš vysoká, dojde k rychlému poklesu teploty substrátu a již se nebude vytvářet vodivý  $ZnO$  ale jiné sloučeniny, které jsou nevodivé a neprůhledné, čímž dojde ke znehodnocení vzorku.

### 5.3.2 Rentgenová Difrakční Spektroskopie (XRD) vzorků

Rentgenová Difrakční Spektroskopie (XRD - X-ray diffraction) slouží ke zjištění struktury vzniklé vrstvy za pomoci měření difrakce rentgenových paprsků při různém úhlu dopadu na analyzovaný materiál.

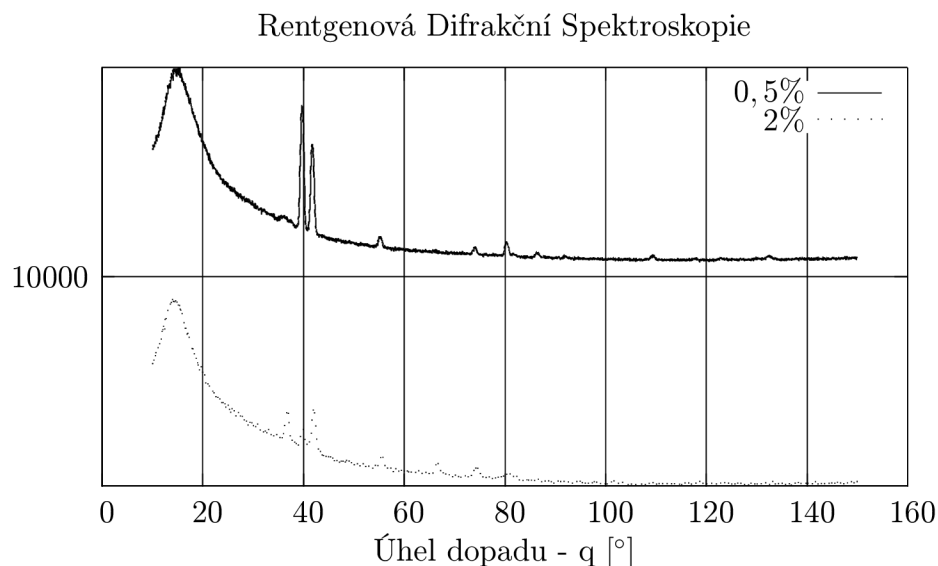
Zde se využívá tzv. Braggova zákona. Viz obrázek 5.3 a rovnice Braggova zákona 5.2.



Obr. 5.3: Princip Braggova zákona

$$\vec{q} = 2k_i \cdot \sin\theta \quad (5.2)$$

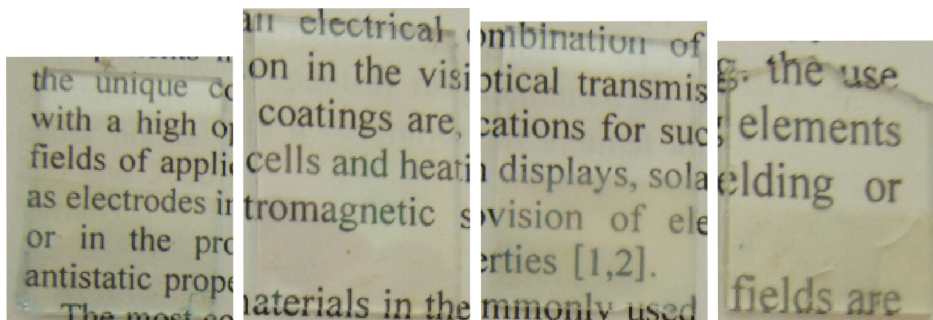
Na následujících grafech jsou zobrazeny ukázky získaných průběhů při dvou různých koncentracích Bóru.



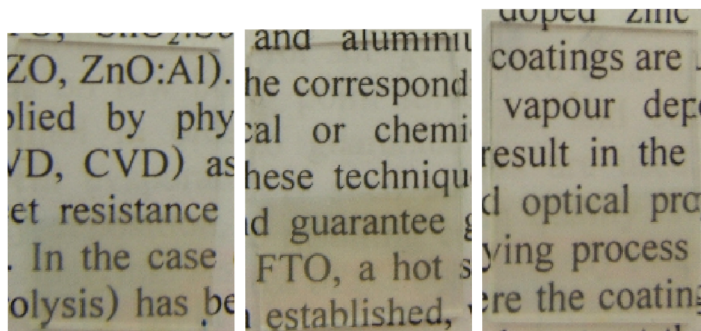
Při obou koncentracích mají změřené charakteristiky obdobný průběh s výskytem impulzů ve stejných místech. Tím je dokázáno, že se v obou případech jedná o vrstvu ZnO a ani dotace Bórem nemá na průběh charakteristiky větší vliv.

### 5.3.3 Vzhled, povrch a tloušťky vrstev

Na obrázcích 5.4 a 5.5 jsou snímky vzorků s odleptanou horní polovinou vrstvy. Fotky byly pořizovány proti tištěnému textu, aby byla vidět jejich průhlednost.



Obr. 5.4: Obrázky vrstev vytvořených nanášením roztoků o koncentraci Bóru 0, 0.5, 1 a 1.5%



Obr. 5.5: Obrázky vrstev vytvořených nanášením roztoků o koncentraci Bóru 2, 3 a 10%

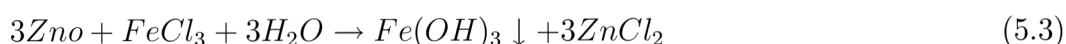
Při koncentraci Bóru 0,5% (obrázek 5.4 vlevo uprostřed) je průhlednost vrstvy subjektivně nejlepší a i měření spektrální propustnosti toto potvrzuje.

Sklička s vytvořenými vrstevami byla očištěna a na jednu polovinu vrstvy byl nanesen nátěr odolný vůči kyselinám. Vrstvy s tímto nátěrem se daly do pece, kde během dvou hodin při teplotě  $80^{\circ}\text{C}$  došlo k jeho vytvrzení. Poté bylo provedeno leptání.

Vrstvy je možno leptat několika způsoby.

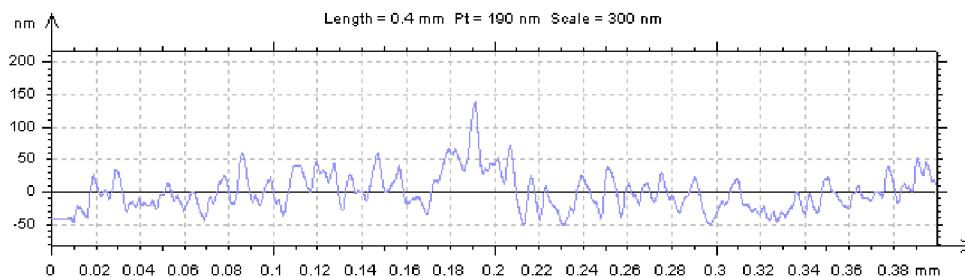
Lze použít ve vodě rozpuštěný  $\text{FeCl}_3$  či 10% Salmiak  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

V případě leptání pomocí  $\text{FeCl}_3$  bude probíhat následující chemická reakce:

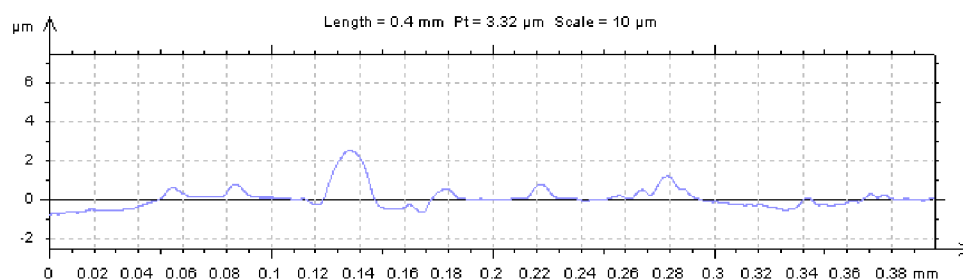


V případě Salmiaku to budou tyto reakce:

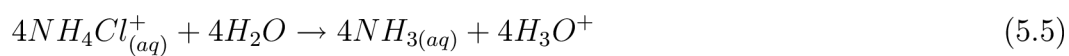




Obr. 5.6: Analýza povrchu vrstvy vzniklé nanášením roztoku s 0,5% Bóru



Obr. 5.7: Analýza povrchu vrstvy vzniklé nanášením roztoku s 10% Bóru



Po leptání vrstvy byla odstraněna krycí vrstva a bylo provedeno měření tloušťky vrstvy.

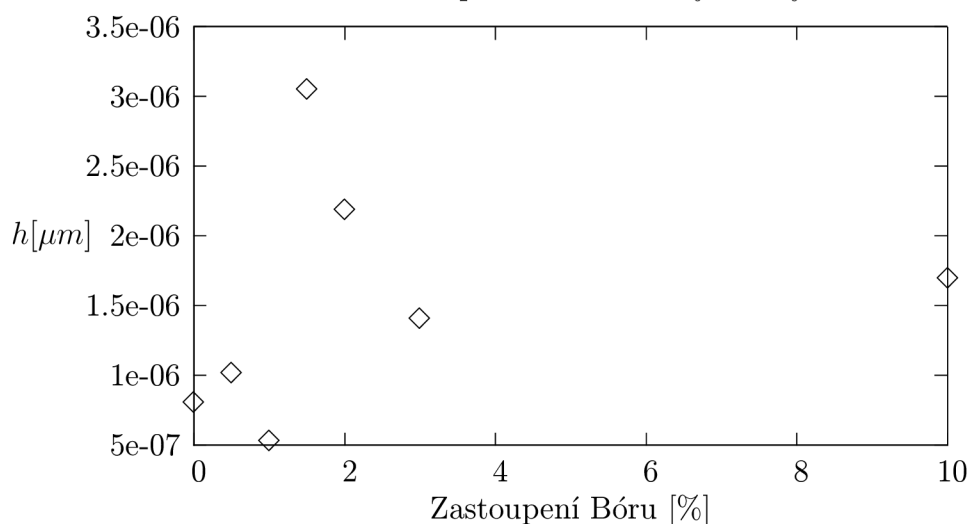
Pro leptání bylo nakonec použito 0,8 mmol  $FeCl_3$  rozpuštěných ve 100 ml destilované vody.



Tab. 5.2: Porovnání tloušťek jednotlivých vrstev podle stupně dotace Bórem

Poměr B/Zn	Tloušťka vrstvy
%	m
0	$8 \cdot 10^{-7}$
0,5	$1,01 \cdot 10^{-6}$
1	$5,24 \cdot 10^{-7}$
1,5	$3,04 \cdot 10^{-6}$
2	$2,18 \cdot 10^{-6}$
3	$1,40 \cdot 10^{-6}$
10	$1,69 \cdot 10^{-6}$

Grafické znázornění závislosti průměrné tloušťky vrstvy na koncentraci Bóru



Při nižších koncentracích Bóru dosahují vrstvy menší průměrné tloušťky než vrstvy s větší koncentrací. Toto je patrně způsobeno faktem, že při vyšších koncentracích se při pokusu začal vytvářet lehký, poměrně snadno odstranitelný povlak v podobě našedlé barvy. To způsobovalo i pouhým okem pozorovatelné zvrásnění vrstvy i po odstranění povlaku. Toto větší zvrásnění potvrdila i analýza povrchu vrstvy, kde vrstva o koncentraci 0,5% (obr. 5.6) byla zároveň nejhladší.

U vrstev s nejvyšší koncentrací Bóru (3 a 10%) byla tloušťka vrstvy zase nižší, protože se značná část roztoku i během velmi pozvolného nanášení vysrážela do podoby černého škaloupu, jenž v podstatě sám odpadnul.

### 5.3.4 Měření odporu vrstev

Měření odporu vrstev  $R$  bylo prováděno pomocí multimetru METEX. Nejdříve byl pomocí tohoto multimetru vybrán vzorek s nejmenším naměřeným odporem. Poté byly na jeho vzdálenější okraje nalepeny zamolepící měděné pásky tak, aby plocha jimi vytýčená měla tvar čtverce pokud možno pokaždé o stejných rozměrech.

Poté byl odpor stejným způsobem opětovně změřen kontaktováním těchto proužků.

Následně byl pomocí znalosti tloušťky vrstvy  $h$  vypočten měrný odpor vrstvy  $\rho$ . Měření odporu bylo provedeno před leptáním vrstev.

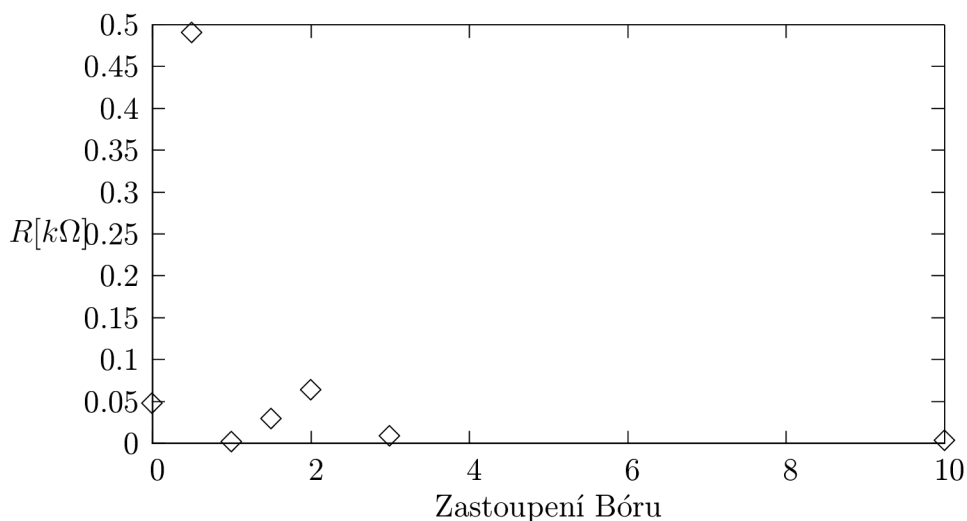
Mýpočet měrného odporu:

$$\rho = \frac{R \cdot S}{l} = \frac{R \cdot h \cdot l}{l} = R \cdot h \quad (5.7)$$

Tab. 5.3: Porovnání výsledků jednotlivých pokusů s dotací Bóru

Poměr B/Zn	Množství $H_3BO_4$	$R$	$\rho$
%	g	k $\Omega$	$\Omega \cdot m$
0	0	57,2	0,04576
0,5	0,12	484	0,48884
1	0,24	0,581	0,00030
1,5	0,36	8,94	0,02718
2	0,48	28,49	0,06211
3	0,72	4,7	0,00658
10	1,2	$\infty$	0,00169

Grafické znázornění závislosti měrného odporu vrstvy na koncentraci Bóru



Z grafu je patrný vysoký odpor vrstvy při koncentraci Bóru 0,5%. Tato hodnota byla dosažena i při opakování pokusu, stejně jako ostatní hodnoty, čili je málo pravěpodobný výskyt náhodné chyby.

Na druhou stranu, při této koncentraci bylo rovněž opakovaně dosaženo nejlepší čírosti skel. Taky analýza povrchu této vrstvy (obr. 5.6) ukazuje nejrovnější povrch ze všech.

Různé koncentrace Bóru se projeví i během samotného pokusu.

Při nanášení roztoku octanu zinečnatého bez dotace Bórem se vyskytoval mírný žlutobílý poprašek, který šel snadno odstranit. Při koncentraci Bóru 0,5 % se nevytvářel nános v podstatě žádný. Při vyšších koncentracích Bóru se opět začal vyskytovat lehce odstranitelný poprašek, který ale s růstem zastoupení Bóru začínal šednout až byl při 3 % a vyšších černý úplně. Tento nános byl s vyšším procentem Bóru rovněž silnější a ještě snáze se odstraňoval. Výsledný odpor se měřil po odstranění nánosů a očištění sklíček od případného poprašku. Jak ale ukazuje obrázek 5.7 analýzou povrchu vrstvy bylo stejně odhaleno, že i po důkladném očištění sklíčka je povrch vrstvy hodně nerovný.

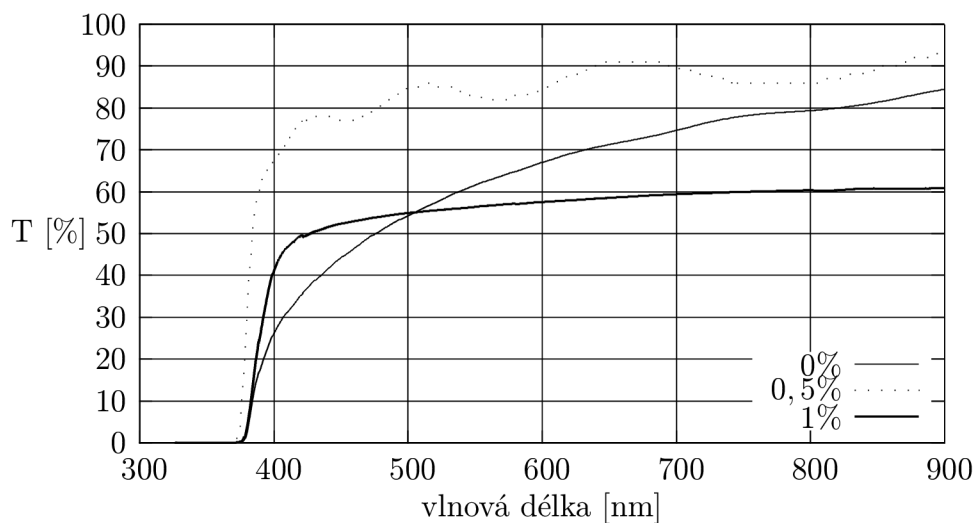
Použití vrstev s koncentracemi Bóru 3% a více tedy zjevně postrádá smysl, jelikož by v případném nasazení ve výrobě došlo k velkému plýtvání surovinami a tedy by se výroba notně prodražila.

Pokus o snížení odporu žíháním ve vakuu při teplotě 450 °C po dobu 90 minut nedopadl úspěšně. Sklíčka sice vypadala navenek stejně, ale odpor byl tak velký, že už v podstatě nešel digitálním multimetrem změřit.

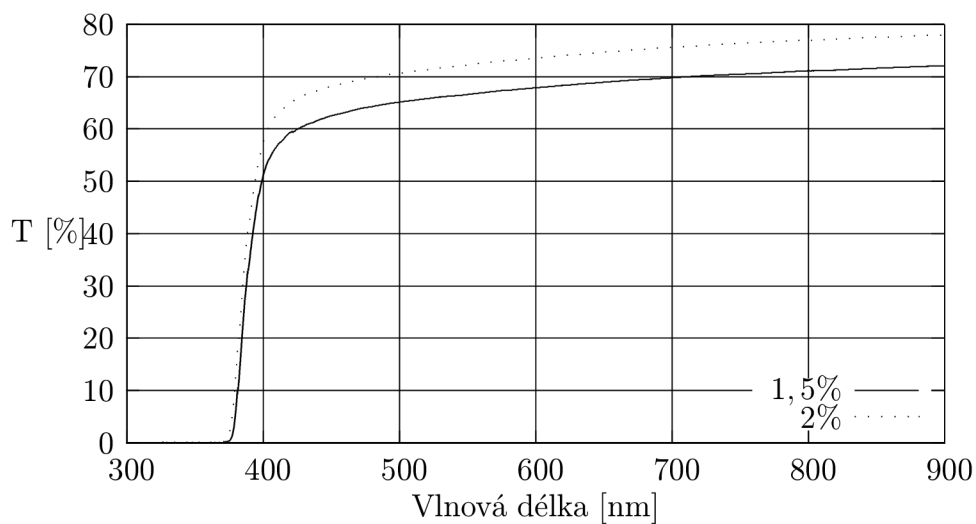
### 5.3.5 Spektrální propustnost vzorků

Následující grafy zobrazují naměřené spektrální propustnosti ( $T$ ) pro vlnové délky 326–900nm vrstev vytvořených pomocí roztoku o různém procentuálním zastoupení Bóru ku Zinku.

Spektrální propustnost 1. část



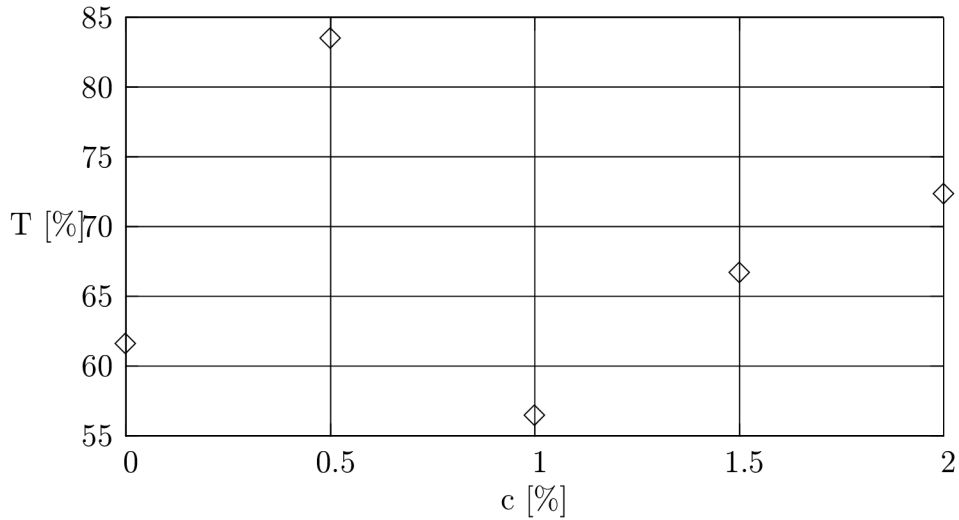
Spektrální propustnost 2. část



Tab. 5.4: Porovnání závislosti spektrální propustnosti při  $\lambda = 550nm$  na koncentraci Bóru

Poměr Bóru ku Zinku	P
%	%
0	61,52
0,5	83,38
1	56,36
1,5	66,59
2	72,23

Závislost propustnosti při  $\lambda = 550nm$  na koncentraci Bóru



Měření spektrální propustnosti jasně prokázala nejlepší optické vlastnosti vrstvy vytvořené pomocí roztoku s dotací 0,5% Bóru, kdy propustnost pro některé vlnové délky předsahovala 90% a při vlnové délce  $550nm$  se blížila 85%.

Ze znalosti spektrální propustnosti a elektrického odporu lze pomocí vzorce (Haackle's equation)

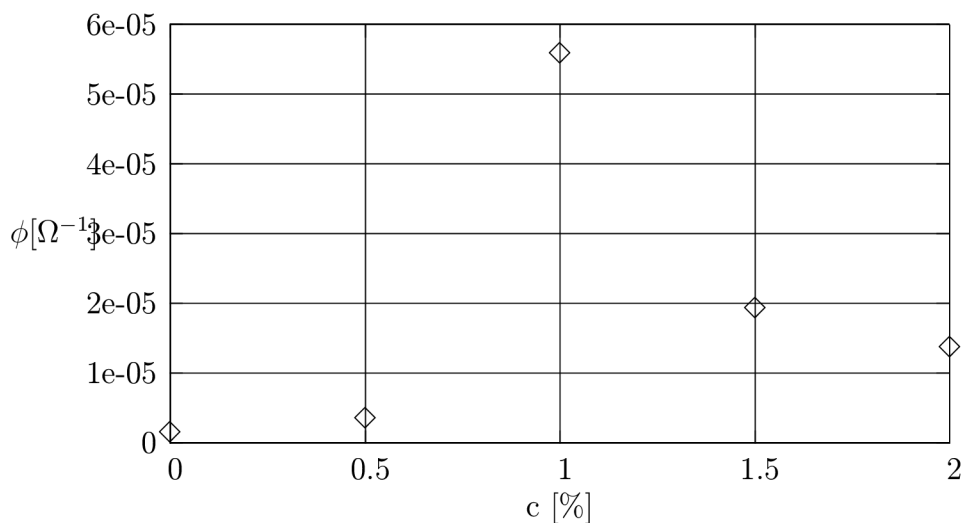
$$\phi = \frac{T^{10}}{R} \quad (5.8)$$

vypočítat činitel kvality (figure of merit) vzorku.

Tab. 5.5: Porovnání závislosti činitele kvality při  $\lambda = 550nm$  na koncentraci Bóru

Poměr Bóru ku Zinku	$\phi$
%	$\Omega^{-1}$
0	1,357E-6
0,5	3,357E-6
1	5,566E-5
1,5	1,918E-5
2	1,357E-5

Závislost činitele jakosti při  $\lambda = 550nm$  na koncentraci Bóru



Z grafu je patrná vysoká hodnota činitele jakosti, kdy se projevila vysoká vodivost vzorku a převážila nad nižší optickou propustností.

### 5.3.6 Energie zakázaného pásma vrstev

Výpočet energie zakázaného pásma se stanoví odečtením z grafu vynesného z hodnot vypočtených pomocí vzorců zmíněných níže. Vstupní hodnoty jsou změřené spektrální propustnosti pro příslušné vlnové délky a tloušťky vrstev.

Hledaná hodnota je hodnota na ose  $x$  kterou protne proložená úsečka (viz obr. 5.8).

Výpočet hodnot se provádí dosazením hodnot naměřených při spektrální analýze do následujících rovnic.

$$\alpha(h\nu)^2 = \alpha^{h\nu} \quad (5.9)$$

$$\alpha = \frac{\ln \frac{1}{T}}{d} \quad (5.10)$$

$T$  - transmittance

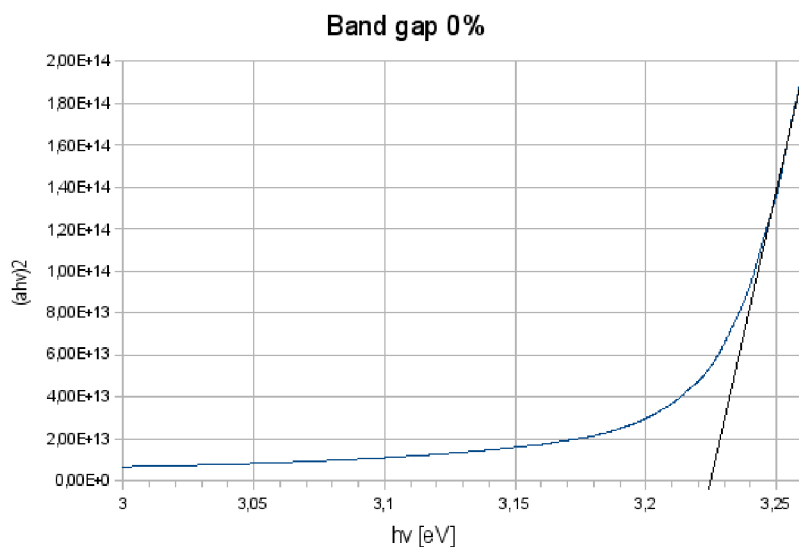
$d$  - tloušťka vrstvy

$$h\nu = 4,1 \cdot 10^{-15} \cdot f \quad (5.11)$$

$$f = \frac{c}{\lambda} \quad (5.12)$$

$c$  - rychlost světla

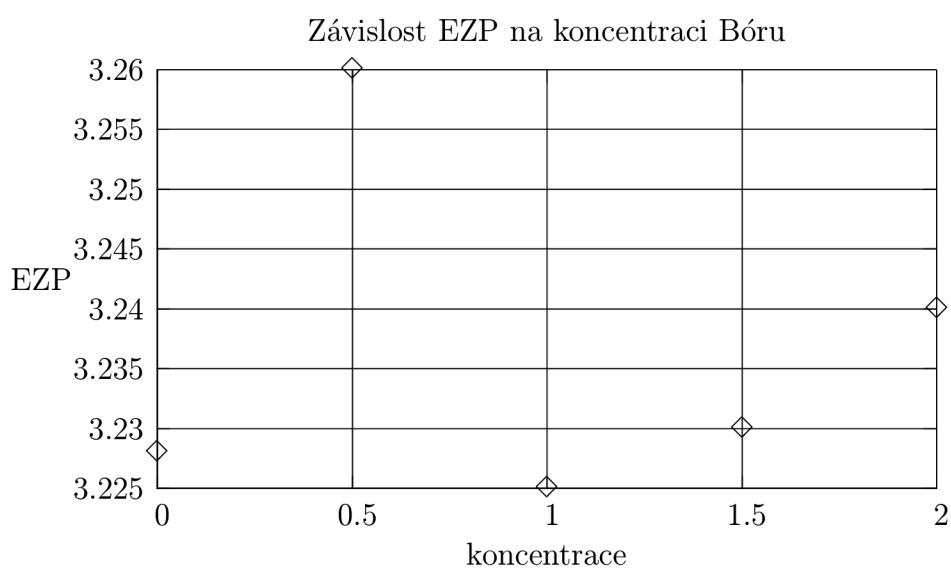
$\lambda$  - vlnová délka



Obr. 5.8: Ukázka odečtení energie zakázaného pásma

Tab. 5.6: Porovnání závislosti energie zakázaného pásma (EZP) na koncentraci Bóru

Poměr Bóru ku Zinku	EZP
%	eV
0	3,228
0,5	3,260
1	3,225
1,5	3,230
2	3,240



Energie zakázaného pásma je energetický rozdíl, jaký musí překonat elektrony při přechodu z pásma valenčního do pásma vodivostního.

Obecně platí, že čím je zakázané pásmo širší, tím je vrstva průhlednější. Bohužel na šířce tohoto pásma je rovněž velmi závislá vodivost polovodičů.

Toto se projevilo u vrstev s koncentrací Bóru 0,5 a 1%, kdy první vzorek dosahuje nejlepší optické vodivosti a velmi špatné optické vodivosti, zatímco druhý naopak vede elektrinu ze všech vzorků nejlépe, ale optické vlastnosti má spolu se vzorkem s 1,5 % nejhorší.

Proto je třeba hledat koncentraci Bóru v roztoku tak, aby šířka zakázaného pásma nebyla ani příliš velká, což by degradovalo vodivost, ani příliš malá, což by zase vedlo ke zhoršení optických vlastností.



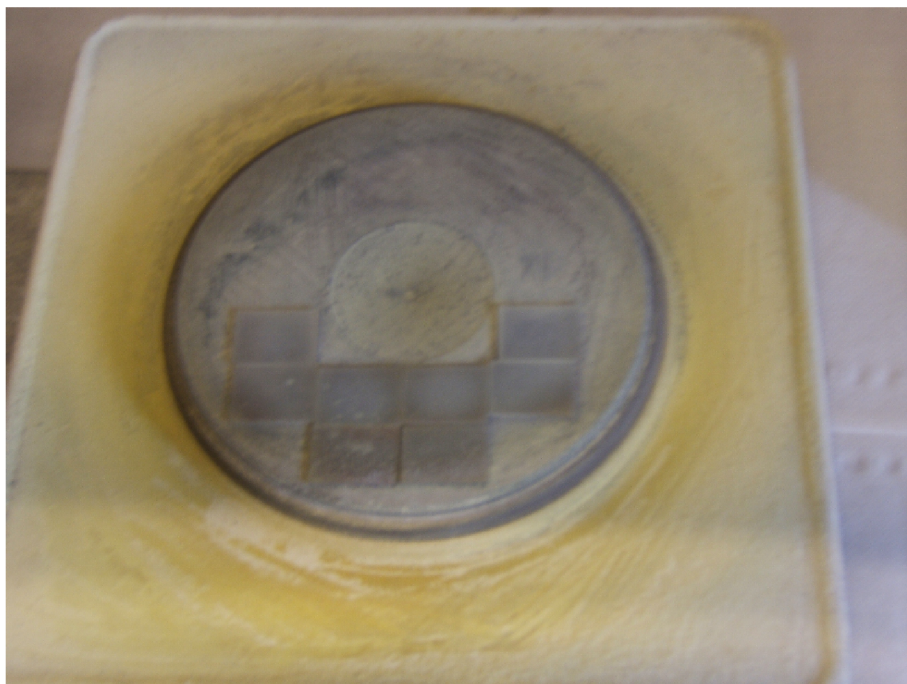
## 5.4 Nanášení směsi Zn a Sn

Jako poslední pokus bylo provedeno nanášení směsi roztoku s 1,5% Bóru s přidáním 9g  $\text{SnCl}_2$  rozpuštěným ve 2ml peroxidu vodíku. Rozmíchané roztoky se opatrně za stálého míchání slévaly. Menší množství roztoku octanu zinečnatého s dotací Bórem se ještě rozmíchat podařilo. Ale po přilítí celého objemu vznikla směs na obrázku 5.9. Již ta je zakalená a relativně rychle sedimentuje. Taky velmi rychle zanáší rozprašovač, který se poté musí během pokusu často proplachovat.



Obr. 5.9: Rozpuštěná směs

Obrázek 5.10 ukazuje, že se tento pokus, navzdory pomalému nanášení, nepodařil. Vrstvy byly příliš zakalené než aby se daly použít v praxi a jejich odpor byl tak vysoký, že digitálním multimetrem v podstatě nešel změřit. Problém se dal předpokládat, jelikož roztok samotný byl zcela neprůhledný na rozdíl od směsi roztoku octanu zinečnatého a Bóru.



Obr. 5.10: Zakalená skla po nanášení směsi - neúspěšný pokus

## 6 ZÁVĚR

Metoda Pyrolitického nástřiku je velmi citlivá na způsob nanášení. Při použití jednoho ručního rozprašovače bylo dosahováno vzájemně odpovídajících hodnot pro různé koncentrace  $NH_4F$  v roztoku. Pokud byl rozprašovač nahrazen jiným, výsledný naměřený odpor se lišil dosti výrazně. To mělo za následek velké množství špatných vzorků.

Toto bylo vyřešeno použitím rozprašovače poháněného kompresorem, který sice rozprašuje rovnoměrněji, ale na větší plochu. To vede k tomu, že vrstva je sice krásně průhledná, nicméně má taky malou tloušťku a tudíž moc velký odpor. Proto bylo použito větší množství roztoku.

Při nanášení roztoku s dotací  $H_3BO_3$  bylo dosaženo lepších celkových výsledků. Sklíčka byla průhledná a i odpor byl nižší.

Problém nastane, pokud hledáme takový poměr příměsí, který by vytvářel co nejčistší vrstvu a zároveň měl co nejnižší odpor.

Během série pokusů byla zjištěna nejlepší optická propustnost u vrstev vytvořených nanášením roztoku o koncentraci Bóru 0,5%.

Vrstvy sklíčka byly nejprůhlednější nejenom subjektivně, ale i při měření spektrální propustnosti světla dosáhla nejlepších výsledků. Rovněž zjištěná energie zakázaného pásma zde dosahovala nejvyšší hodnoty.

Bohužel tyto vrstvy měly vyšší odpor než vrstvy s mírně vyšší dotací Bóru (1-1,5%), které zase neměly tak dobré optické vlastnosti.

Tvorba vrstev pomocí roztoku s dotací 3 a více procent v podstatě postrádá jakýkoliv smysl, protože dochází k tvorbě černého škraloupu, který byť jde odstranit, představuje plýtvání surovinami. Výsledý odpor i optická vodivost vrstvy jsou pak taky vysoké.

Proto by podle mě v navazující práci bylo dobré, provést sérii podrobnějších pokusů pro proměření charakteristiky v rozsahu 0,5 - 1,5% koncentrace Bóru, protože optimální složení vrstvy se velmi pravděpodobně nachází právě zde.

## LITERATURA

- [1] Aegerter, M.A., Menning, M [1]*Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users*, 2004
- [2] *Obrázek Smart window* Dostupné z www:  
<http://bobvila.com/images/HowTo/IHouse/WindowsDoors/WindowsDKLT.jpg>
- [3] Pawar, B.N., Jadkar, S.R., Takwale, M.B. Deposition and characterization of transparent and conductive sprayed ZnO:B thin films, *ScienceDirect* [online]. 2005  
  
[cit. 2008-26-5], s.4. Dostupné z www: <<http://www.sciencedirect.com>>
- [4] Pochvalit, M. *Elektrochromismus, příprava tenkých vrstev pro účely elektrochromního prvku*, Semestrální projekt, 2006
- [5] Puricaa, M., Budianu, E., Rusub, E. ZnO thin films on semiconductor substrate for large area photodetector applications, *ScienceDirect* [online]. 2001  
  
[cit. 2008-25-5], s.3. Dostupné z www: <<http://www.sciencedirect.com>>
- [6] Rowley, N.M, Mortimer, R.J. *New electrochromic materials*  
  
[cit. 2007-25-4]. Dostupné z www:  
[http://www.scilet.com/Papers/sciprogram/sc853/SP\\_Rowley.pdf](http://www.scilet.com/Papers/sciprogram/sc853/SP_Rowley.pdf)
- [7] Rybička, J. *L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X pro začátečníky*. Odpovědný redaktor Tomáš Hála. Druhé, přepracované vydání. Brno: KONVOJ, 1999. 191 s. ISBN 80-85615-74-6.
- [8] Szendiuch, I. a kolektiv *Technologie elektronických obvodů a systémů*, Skriptum VUT v Brně, 2002
- [9] *Technical Coating International*  
Dostupné z www: <http://www.tciinc.com/coating.html>
- [10] Žůrek, J. *Hybridní integrované obvody*, Vysokoškolská příručka pro vysoké školy technického směru, 1982