

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta chemická

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Brno, 2017

Vojtěch Dvorský



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

TRANSPARENTNÍ ELEKTRICKY VODIVÉ VRSTVY OXIDU CÍNIČITÉHO PŘIPRAVENÉ Z ANORGANICKÝCH PREKURZORŮ

TRANSPARENT CONDUCTING TIN OXIDE LAYERS PREPARED FROM INORGANIC PRECURSORS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Vojtěch Dvorský

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Petr Dzik, Ph.D.

BRNO 2017

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1058/2016
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Vojtěch Dvorský**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **doc. Ing. Petr Dzik, Ph.D.**
Akademický rok: 2016/17

Název bakalářské práce:

Transparentní elektricky vodivé vrstvy oxidu cíničitého připravené z anorganických prekurzorů

Zadání bakalářské práce:

1. Prostudujte relevantní literární zdroje a sestavte rešerši shrnující současný stav poznání o TCO.
2. Navrhněte a optimalizujte kapalně ovrstvovací kompozice založené na anorganických prekurzorech.
3. Prostudujte a optimalizujte proces ovrstvení a mineralizace.
4. Prostudujte fyzikální a chemické vlastnosti připravených vrstev.

Termín odevzdání bakalářské práce: 19.5.2017

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

Vojtěch Dvorský
student(ka)

doc. Ing. Petr Dzik, Ph.D.
vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2017

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Práce se zaměřuje na přípravu transparentních elektricky vodivých vrstev oxidu cíničitého. Nejprve byl syntetizován zásobní sol na bázi anorganických prekurzorů. Na substráty bylo nanášeno spin coatingem nebo materiálovým tiskem malé množství solu za vzniku tenkých vrstev. Modifikací solu přidáním dalších látek byly připraveny specifické ovrstevovací kompozice za účelem optimalizace depozice a výsledných vlastností vrstev. Vybrané vzorky byly analyzovány mechanickou profilometrií, XRD, SEM a XPS.

ABSTRACT

The thesis focuses on the preparation of transparent electrically conductive tin oxide layers. First, a stock sol based on inorganic precursors was synthesized. Substrates were coated with a small amount of sol by spin coating or material printing to form thin layers. By modifying the solution by adding additional substances, specific coating compositions were prepared to optimize the deposition and the resulting layer properties. Selected samples were analysed by mechanical profilometry, XRD, SEM and XPS.

KLÍČOVÁ SLOVA

Transparentní elektricky vodivé vrstvy, oxid cíničitý, anorganické prekurzory, sol gel, spin coating, materiálový tisk

KEYWORDS

Transparent conducting layers, tin oxide, inorganic precursors, sol gel, spin coating, material printing

DVORSKÝ, V. *Transparentní elektricky vodivé vrstvy oxidu cínitého připravené z anorganických prekurzorů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2017. 44 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Petr Dzik, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....

Podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Upřímné poděkování patří panu doc Ing. Petru Dzikovi, Ph.D. za jeho vstřícnost, otevřenost a trpělivost při odborném vedení mé práce.

1	Úvod	6
2	Teoretická část.....	7
2.1	Transparentní vodivé vrstvy	7
2.2	Transparentní vodivé oxidy (TCO)	7
2.2.1	Oxid inditý dopovaný cínem (ITO).....	8
2.2.2	Oxid cíničitý.....	8
2.2.3	Oxid cíničitý dopovaný antimonem (ATO)	9
2.3	Způsoby depozice tenkých vrstev.....	10
2.4	Depozice z plynné fáze.....	10
2.5	Depozice z kapalně fáze	10
2.5.1	Sol-gel proces	10
2.5.2	Sprejová pyrolýza.....	12
2.5.3	Depozice z kapalně fáze dle techniky nanášení	13
2.6	Použité metody analýzy vzorků.....	14
2.6.1	Profilometrie.....	14
2.6.2	Rentgenová difrakční analýza (XRD)	14
2.6.3	Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM)	15
2.6.4	Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS)	15
3	Experimentální část.....	16
3.1	Použité přístroje a vybavení.....	16
3.2	První experiment.....	16
3.3	Druhý experiment	17
3.4	Třetí experiment.....	18
3.5	Čtvrtý experiment	20
4	Výsledky a diskuze.....	21
4.1	Detailní studie vlastností vybraných vzorků.....	29
4.1.1	Profilometrie.....	29
4.1.2	Rentgenová difrakční analýza	32
4.1.3	Rastrovací elektronová mikroskopie	34
4.1.4	Rentgenová fotoelektronová spektroskopie	38
5	Závěr.....	40
6	Zdroje	41
7	Seznam zkratk.....	44

1 ÚVOD

Tato práce se zabývá přípravou a charakterizací vzorků transparentních elektricky vodivých vrstev oxidu cínitého. V roli vstupních látek zde figurují nízkomolekulární anorganické sloučeniny, které v důsledku chemických a fyzikálních procesů vytvoří tento cílený oxidický materiál.

Dokument je strukturován do pěti hlavních částí. K nastínění stručného obsahu a uvedení cílů, kterých má být v práci dosaženo, slouží krátká kapitola Úvodu. Dále je v Teoretické části prezentována odborná stránka studovaného materiálu a použitých technik. V kapitole praktické čili Experimentální je podrobně popsán postup provedených experimentů. Získaná a vyhodnocená data jsou prezentována a komentována ve čtvrté části práce pod názvem Výsledky a diskuze. V Závěru, tedy poslední nosné kapitole, jsou výsledky uvedeny do kontextu se stanovenými cíli práce. Podrobnější rozdělení do kapitol a podkapitol je uvedeno v Obsahu.

Prvním cílem je shrnutí současné situace v oblasti transparentních vodivých oxidů (TCO), což je nezbytné nejen pro další orientaci v tématice, ale také z důvodu střízlivého postupu v experimentální části. Druhým cílem je příprava kapalně zásobní kompozice na bázi anorganických prekurzorů a možnost její modifikace s ohledem na zvolený způsob depozice. Třetím cílem je optimalizace kompozic při depozici, mineralizace a řídicích parametrů ovrstvovací techniky, schopné připravovat kontinuální vrstvy z kapalně fáze. Lze tedy konstatovat, že druhý a třetí cíl práce jsou spolu úzce spjaté, ba se částečně překrývají. Jinak řečeno, jde o optimalizaci složení kompozic s ohledem na způsob depozice a z opačného pohledu tedy i ovlivnění parametrů ovrstvovací techniky v závislosti na složení kompozice za účelem dosažení nejvýhodnějších vlastností vrstev. Poslední cíl je pak analýza fyzikální a chemické povahy připravených vrstev. Tedy především informace o prvkovém zastoupení, určení krystalické fáze, podobě mikrostruktury, tloušťce a souvislosti vrstvy.

2 TEORETICKÁ ČÁST

V této části jsou zahrnuty teoretické základy práce. Nejdříve bude vysvětlena podstata transparentních vodivých vrstev na bázi anorganických oxidů, jejich rozdělení, charakterizace a způsoby příprav. Ruku v ruce s charakterizací proběhne nastínění aktuálního dění v této oblasti výzkumu. V druhé polovině teoretické části budou vysvětleny principy použitých technik přípravy a analýzy vzorků.

2.1 Transparentní vodivé vrstvy

Samotný název této skupiny látek postihuje jejich nejvýznamnější vlastnosti. Jedná se o tenké vrstvy materiálu vykazující optickou průhlednost a elektrickou vodivost. V angličtině lze tuto skupinu látek nalézt pod označením Transparent conductives films (TCF). Nejvýznamnějšími zástupci této skupiny látek jsou transparentní vodivé oxidy v čele oxidem inditým dopovaným cínem, vodivé polymery, grafen, uhlíkové nanotrubičky nebo další speciální tenké filmy na bázi kovů. Aplikaci tyto materiály nacházejí v elektronických zařízeních, především jako součásti mnoha typů elektrod displejů a fotovoltaičkových článků.

Protože hlavním předmětem této práce je příprava vrstev anorganických oxidů bude nadále věnována pozornost právě jim.

2.2 Transparentní vodivé oxidy (TCO)

První transparentní oxidická vrstva s vodivými vlastnostmi byla připravena roku 1907 Bädekerem. Jednalo se tehdy o CdO. Nejen tento objev odstartoval rozvoj keramických materiálů s těmito pozoruhodnými vlastnostmi, ale byl podpořen i vzrůstajícím zájmem o interakci světla s elektřinou a elektro aktivními materiály. S rozšiřující se oblastí aplikace byl kladen důraz na větší kvalitu vrstev. V oblasti oxidů založených na bázi In, Sn, Zn a Cd byly hledány příměsi, jejichž přidavkem by vzrostla vodivost materiálu (Tabulka 1) [1].

Tabulka 1: TCO a jejich možné příměsi [2]

Material	Dopant or compound
SnO_2	Sb, F, As, Nb, Ta
In_2O_3	Sn, Ge, Mo, F, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, W, Te
ZnO	Al, Ga, B, In, Y, Sc, F, V, Si, Ge, Ti, Zr, Hf
CdO	In, Sn
ZnO–SnO ₂	Zn_2SnO_4 , ZnSnO_3
ZnO–In ₂ O ₃	$\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$, $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{O}_6$
In ₂ O ₃ –SnO ₂	$\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$
CdO–SnO ₂	Cd_2SnO_4 , CdSnO_3
CdO–In ₂ O ₃	CdIn_2O_4
MgIn_2O_4	
GaInO_3 , $(\text{Ga}, \text{In})_2\text{O}_3$	Sn, Ge
CdSb_2O_6	Y
ZnO–In ₂ O ₃ –SnO ₂	$\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$ – $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$
CdO–In ₂ O ₃ –SnO ₂	CdIn_2O_4 – Cd_2SnO_4
ZnO–CdO–In ₂ O ₃ –SnO ₂	

Výhodné vlastnosti byly objeveny u vrstev SnO_2 a In_2O_3 :Sn, uváděného pod zkratkou ITO. ITO, SnO_2 :F (FTO), SnO_2 :Sb (ATO) a ZnO:Al patří momentálně mezi nejvyužívanější transparentní vodiče mezi oxidy, díky svoji excelentní vodivosti a transparentnosti vrstev.

Dalšími oxidy jsou Cd_2SnO , Zn_2SnO_4 , MgIn_2O_4 , ZnSnO_3 , GaInO_3 , $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$ a $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$. Všechny dosud uvedené materiály disponují n-typem elektrické vodivosti, kde jsou majoritními nosiči náboje elektrony. Avšak za zmínku stojí také objevení p-typu vodivosti, nosičem je vakance, u CuAlO_2 , CuGaO_2 , SrCu_2O_2 , AgInO_2 a ZnO:N [1-3].

2.2.1 Oxid inditý dopovaný cínem (ITO)

Jedná se o polovodičový materiál n-typu s šířkou zakázaného pásu mezi 3,5 až 4,3 eV. Maximální koncentrace nosičů náboje se pohybuje v počtu 10^{21} cm^{-3} . Díky velké šířce a pozici pásu je materiál průhledný ve viditelné a v blízké infračervené oblasti záření. Tenké vrstvy disponují dobrou elektrickou vodivostí (el. odpor v řádech 10^{-3} až $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$) [2], vysokou transmitancí a infračervenou odrazivostí, tvrdostí i chemickou inertností [4]. Především optické a elektrické vlastnosti vrstev se mohou často lišit podle vybraného způsobu metody, jakou byly připraveny. Často je využíváno přípravy sol-gel proces [4, 5], především pro snadnou kontrolu dopovaného množství Sn a dobrou homogenitu výsledné vrstvy, neméně jsou však využívány techniky vakuové depozice a naprašování (sputtering). In_2O_3 krystalizuje v kubické i rhombohedrální struktuře, oba typy mřížky pak při dopování Sn vykazují elektricky vodivé vlastnosti [6]. Poměrně nově bylo zjištěno, že i amorfni struktura (a-ITO) má polovodičový charakter s dobrou transparentností v tenkých vrstvách při optimálně zvolených parametrech a metodě depozice [7, 8].

V současné době dochází nejen k optimalizaci vlastností ITO při maximální transparentci, nejnižším elektrickém odporu a minimální tloušťce vrstev, ale i ke spojování výhodných vlastností odlišných materiálů tzv. synergickému efektu, díky němuž je dosaženo pokroku nejen ve vývoji optoelektronických zařízení. Poněkud těžké substráty skla jsou nahrazovány flexibilními, levnými a lehkými materiály, jako je polyetylen tereftalát (PET). Pro PET by však vysoké naprašovací a žíhací teploty pro tvorbu krystalických filmu byly destruktivní. Řešením je depozice vrstev při pokojové teplotě technikou radiofrekvenčního magnetronového naprašování (RF magnetron sputtering). Byly tak připraveny vysoce čisté, amorfni vrstvy ITO na PET substrát [7].

Kombinací ITO s velmi tenkými vrstvami kovů, myšleno především Au a Ag, vznikají více vrstvé filmy, konkrétně oxid-kov-oxid (OMO) [8]. Intenzivně studovanou se pak stala kombinace vrstvy TCO, kovu a redukováného grafénu sloužících k zlepšení vlastností ITO [9] nebo tvorbě nanokompozitů [10]. Tímto dosahováním menších rozměrů elektricky aktivních zařízení s dobrými vlastnostmi se rozšiřují možnosti aplikace. Dalším příkladem a zajímavou oblastí jsou mikroelektrody na bázi vodivých polymerů (CPs) a ITO použitelné jako biosenzory. Například PEDOT (poly(3,4-etylendioxythiofen) s PSS (polystyrenulfonát) nanesený na ITO substrátu tvoří vhodné zařízení pro detekci dopaminu. Tyto hybridní mikrovzorkované elektrody umožňují rychlejší transport iontů než samotné ITO elektrody a je tak dosaženo velmi citlivého zachycení přesných koncentrací dopaminu [11].

2.2.2 Oxid cíničitý

V přírodě se vyskytuje ve formě minerálu zvaného kasiterit. SnO_2 krystalizuje v tetragonální struktuře příbuzné rutilu. Jedná se o velmi tvrdý oxidický materiál, zaujímající na Mohsové stupnici tvrdost hodnotu 6,5. Ve stechiometrické formě je izolantem, avšak při částečném deficitu kyslíku se stává vodivým, právě díky možnosti dvojí valence cínu. Šířka zakázaného

pásu se uvádí 3,6 eV. Pro dosažení charakteru n-typu polovodiče bývá dopován nejčastěji Sb a F [12].

Sloučenina SnO_2 nachází díky svým vlastnostem aplikaci ve třech hlavních směrech. Především jako transparentní vodivý oxid, oxidační katalyzátor a v neposlední řadě jako materiál vhodný pro konstrukci senzorů citlivých na redukci plynů. Vrstvy SnO_2 jako i jiné TCOs odráží infračervené záření. Toho je ve velké míře využíváno při výrobě oken výškových budov, kde přes okna do interiéru prostoupí světlo, nikoli však sluneční teplo. Kompozice vrstev SnO_2 s elektrochromními tvoří tzv. chytrá okna (smart windows), která mění svou barvu a průhlednost v závislosti na aplikovaném napětí skrz vrstvy [12].

2.2.3 Oxid cíničitý dopovaný antimonem (ATO)

Je představitelem skupiny n-typu polovodičového materiálu s šířkou zakázaného pásu okolo 4 eV [13], což je asi 0,35 eV více než už čistého SnO_2 [12]. Toho je dosaženo nahrazením atomu Sn v tetragonální krystalické mřížce kasiteritu atomem Sb, který má ve valenční vrstvě o jeden elektron více než Sn. Vzroste tak výrazně počet volných elektronů zodpovědných za přenos proudu. Podle množství přidaného Sb je možno docílit různých úrovní vodivých vlastností. ATO dopovaný Sb v jednotkách procenta pak vykazuje koncentrace nosičů náboje pohybující se v desetinách 10^{21} cm^{-3} [12]. Antimon se v materiálu vyskytuje především v oxidačním čísle +5, avšak v nanokrystalickém SnO_2 může být pozorován i v oxidačním čísle +3 [14]. Důsledkem vyšší dopace ATO antimonem obsah Sb^{3+} výrazně vzroste, potom Sb^{3+} funguje jako elektronová past, která zachytává volné elektrony generované vakancemi kyslíku a Sb^{5+} . Dochází tak ke snížení koncentrace nosičů náboje a poklesu vodivosti materiálu [15, 16].

Hlavní aplikační oblastí ATO je v dnešní době náhrada ITO, které v porovnání s ním stává drahým a čím dál méně dostupným materiálem kvůli omezeným přírodním zdrojům india, v optoelektronických zařízeních. U organických světlo emitujících diod (OLED) s elektrodami na bázi ATO bylo dosaženo výsledků porovnatelných s komerčně vyráběnými zařízeními na bázi ITO [17]. Když ne úplnou náhradou, tak alespoň spojením výhodných vlastností TCO je využíváno například k designování dvouvrstevných transparentních elektrod. ITO obecně poskytuje velmi nízké elektrické odpory a dobrou transparentci, ATO zase díky vyšší tvrdosti materiálu, nízké ceně při vhodných vodivostních i optických vlastnostech může sloužit jako vnější ochrana elektrody. Navíc zvolením správného poměru tloušťky obou vrstev, jak spodní ITO, tak i posléze nanosené horní vrstvy ATO lze optimalizovat vlastnosti elektrody [18]. Avšak depozice tenkých vrstev ATO na povrchu elektrod může být prováděna i na jiných materiálech než jsou TCO. Na povrch skelného uhlíku (glassy carbon) byly nanoseny tenké vrstvy vodivého tmelu obsahujícího nanočástice ATO spolu s 5% ethanolickým roztokem nafionu (polymer na bázi PTFE obsahující sulfonovou skupinu). Tato kompozice elektrody byla schopna detekce kreatinu s vysokou citlivostí, nízkým detekčním limitem a výbornou lineární odezvou pro široké pole koncentrací [19].

Velmi zajímavou oblastí se staly ATO aerogely, které disponují vysoce porézní trojrozměrnou vodivou strukturou vhodnou pro elektrody [20]. Výhodou je velký povrch zapříčiněný právě porozitou. Tradiční aerogely jsou připravovány sol-gel metodou, kde je často velmi těžké dosáhnout vysoké krystalinity bez následného výpalu. Tu je možné sledovat ruku v ruce

se vzrůstající vodivostí až při vysokých teplotách, kdy však dochází k značnému zmenšení povrchu [21]. Klíčem k vytvoření této struktury, která se při výpalu nezbortí, je syntéza nanočástic s dobrou krystalinitou, úzkou distribucí jejich velikosti a dobrou dispergovatelností v rozpouštědlech. ATO gel je nejdříve připraven kontrolovanou destabilizací vysoce koncentrované disperze těchto částic, po dosažení kritické teploty sušení pak vzniká plně krystalická struktura aerogelu. Následným výpalem je dosaženo trojrozměrné, porézní vodivé struktury [22]. Pomocí nových modifikací postupu pak lze zvýšit a optimalizovat vodivostní vlastnosti [21]. Zajímavá struktura ATO aerogelu si již nachází aplikaci, její vlastnosti byly testovány jako alternativa katody palivovém článku s polymerní membránou (PEMFC) [23].

2.3 Způsoby depozice tenkých vrstev

Nanášení tenkých vrstev se obecně rozděluje do dvou hlavních větví podle fázového stavu látky, kterým je prováděno. Vzorek může být deponován látkou v plynné nebo kapalně fázi. Výsledné vlastnosti vrstev jsou značně ovlivněny technikou nanášení a díky tomu lze materiál vhodně modelovat na základě zvolené metody.

2.4 Depozice z plynné fáze

Ve zkratce budou zmíněny přípravy vrstev z plynné fáze. Zde jsou známy dvě charakteristické cesty uváděné pod zkratkami PVD a CVD [24]. Při fyzikální depozici z plynné fáze (PVD) nedochází k chemické reakci, ale pouze ke změně skupenství. Proces je charakteristický tím, že látka je převedena z pevné, nebo kapalně fáze do fáze plynné. Látka je pak deponována z plynného stavu na substrát za vzniku tenkých vrstev pevné fáze. Takto vzniklé vrstvy disponují rozdílnou morfologií, než měl materiál v pevném stavu na počátku [25]. Chemické depozice v plynné fázi (CVD) je založena na principu reakce těkavých prekurzorů, které se rozkládají za vzniku stabilního produktu v pevné fázi. Reakce může probíhat homogenně v plynné fázi, nebo heterogenně v blízkosti vyhřívaného povrchu za tvorby prášku či vrstev [26]. Z důvodu probíhající chemické reakce za vysokých teplot je častá tvorba vedlejších produktů.

Tyto dva přístupy byly zmíněny jen okrajově, protože PVD není vhodnou metodou pro přípravu cínčitých oxidů dopovaných antimonem z důvodu nemožnosti převedení tohoto oxidického materiálu do plynného stavu. U CVD sice probíhá chemická reakce, tento způsob však není předmětem práce.

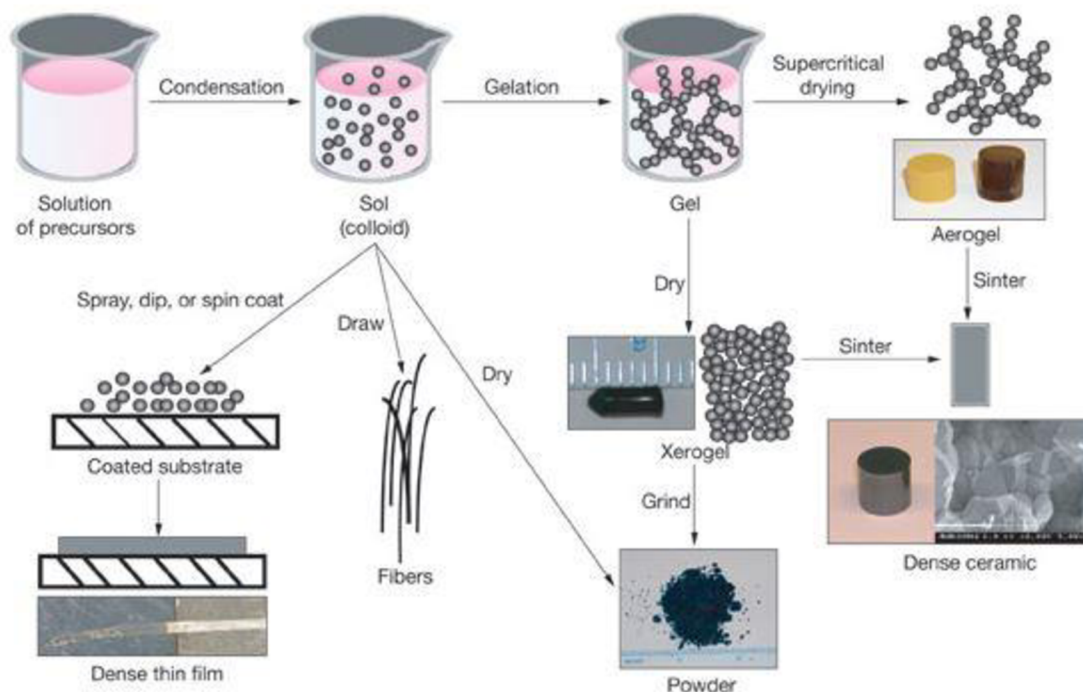
2.5 Depozice z kapalně fáze

Z chemického pohledu věci kategorii kapalných depozičních metod reprezentuje sol-gel proces a pyrolýza. Příprava vrstev zde vychází z principu nanášení kontrolovaného množství kapalně fáze na substrát. Depoziční techniky vycházející z kapalně fáze se pak dají rozdělit i podle způsobu nanášení, což bude zmíněno v podkapitole 2.5.3.

2.5.1 Sol-gel proces

Jedná se o chemickou syntézu založenou převážně na anorganických polymerizačních reakcích probíhajících za nízkých teplot. Tento přístup umožňuje přípravu čistých a dobře kontrolovatelných kompozic interakcí organických molekul s nízkomolekulárními anorganickými látkami za vzniku specifických struktur [27]. Metoda obecně zahrnuje hydrolýzu molekuly prekurzoru za obdržení solu a následně gelu složeného z agregovaných

částic solů. Tento gel je pak tepelně zpracován za vzniku požadovaného materiálu [28]. Termín *sol* označuje disperzi koloidních částic v kapalném prostředí, kde *koloid* představuje částici s průměrem od 1 do 100 nm. *Gel* je ve svém smyslu trojrozměrná, rigidní síť s velikostí pórů pod jeden mikron. Cílem sol gel procesu je kontrola struktury materiálu v submikroních rozměrech od první etapy přípravy až do konce [29]. Základní definice zahrnuje těchto pět za sebou jdoucích kroků: příprava solů, gelace, stárnutí, sušení a stabilizace gelu. Avšak je důležité poznamenat, že mezi těmito kroky existují vedlejší větve postupu, díky čemuž je možné z této metody obdržet jako výsledná produkt prášek, aerogel, vlákna či vrstvy nanosené na substrátu (Obrázek 1).



Obrázek 1: Schéma sol gel procesu [30]

Podrobněji jsou jednotlivé etapy hlavní větve popsány v následujícím odstavci.

- Příprava solů – Roztoky prekurzorů v podobě nejčastěji alkoholátů kovů či polokovů je podroben částečné hydrolyze a kondenzaci za tvorby suspenze solů [27].
- Gelace – V tomto kroku již probíhá hydrolyza rukou v ruce s polykondenzací na plné obrátky. Z nukleačních center vycházející řetězce se spojují ve velké celky a začíná se tvořit trojrozměrná síť. Fyzikální vlastnosti sítě před gelací jsou závislé především na velikosti částic a na míře zesíťování. Prudký nárůst viskozity je pak v bodě gelace, po jehož dosažení je utvořena prvotní síť skrz celou soustavu. Při gelaci dojde k přeměně viskózní kapaliny na elastický gel. Tato změna se dále prohlubuje úměrně tomu, kolik dalších příčných vazeb vzniká mezi částicemi navzájem [29].
- Stárnutí gelu, často označované termínem *syneréze* – Jedná se o dozrávání gelu, při kterém je nabyto téměř maximálního zesíťování. Polykondenzace již probíhá jen lokálně a vzniklý gel zvyšuje svojí mechanickou pevnost a houževnatost spolu se snižující se porozitou sítě. Vznikající nové vazby zapříčiňují kontrakci struktury gelu. Ve vodných a koloidních gelových systémech je struktura ovlivněna velikostmi

elektrostatických a van der Waalsových sil. Velikost smrštění pak lze ovlivnit přidávkem elektrolytu [29].

- d) Sušení gelu – Během sušení je odstraňována kapalná složka z pórovité struktury gelu. Obecně se má za to, že sušení lze popsat třemi za sebou jdoucími fázemi. V první je pokles objemu přímo úměrný odpařenému objemu kapaliny. Deformace je způsobena velkými kapilárními silami. V druhé fázi dochází k odpařování kapaliny z povrchu gelu, kde kapalina vytváří kontinuální vrstvu, která je zajištěna gradientem kapilárního napětí pohánějící její průchod z pórů k povrchu. Třetí fáze sušení nastává, dojde-li k téměř úplnému vyčerpání kapaliny v pórech. Vrstva na povrchu se tak nestihá obnovovat, kapalina, které přichází k povrchu, je ihned odpařena a rychlost sušení odpovídá velikosti difuze kapaliny a par z pórů k povrchu [29].
Při sušení zde záleží na zvolené teplotě a tlaku, kde je při normálních podmínkách dosaženo struktury xerogelu, avšak při hyperkritických vzniká aerogel.
- e) Stabilizace gelu – Chemická a tepelná stabilizace je realizována z důvodu minimální degradace struktury a vlastností důsledkem vnějších vlivů. Obě tyto metody jsou spolu úzce spjaty a postupy jsou specifické pro každý materiál a jeho výslednou aplikaci.

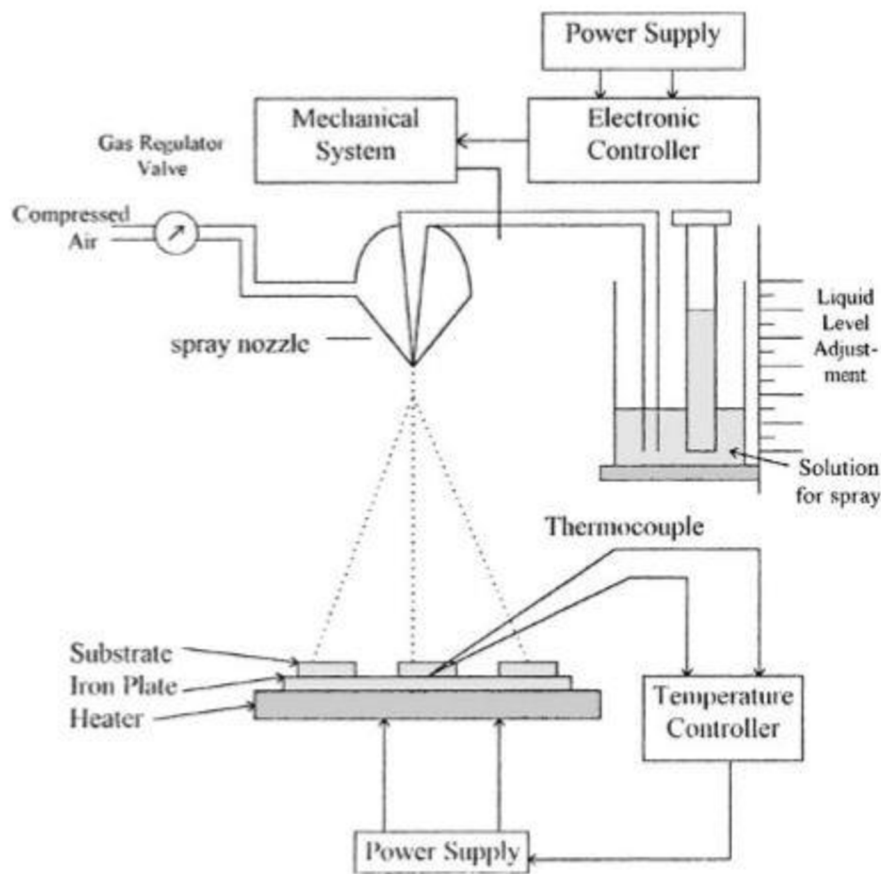
2.5.2 Sprejová pyrolýza

Je technikou pro přípravu tenkých i tlustých vrstev, keramických povlaku a prášků. Na rozdíl od jiných postupů se jedná o metodu relativně jednoduchou, levnou a dobře dostupnou. Také na vstupní látky nejsou kladeny přehnaně vysoké nároky a lze tedy připravovat širokou škálu kompozic [24]. Díky možnosti snadné opakovatelnosti ve velkém rozsahu se technika uplatňuje především v přípravě tenkých povlaků vzácných kovů, oxidů kovů, polokovů směsných oxidů, chalkogenidů a supravodivých sloučenin. Mezi hlavní výhody patří jednoduchá dopace prvky pouhým přidáním do zásobního roztoku prekurzorů. Nevyužívají se vysoce kvalitní substráty a také není zapotřebí prostředí vakua při žádném z kroků depozice, čehož lze využít při zvětšení procesu pro průmyslové výroby. Tloušťka vrstev a rychlost depozice je snadno kontrolována změnou parametrů. Již nad 100 °C lze deponovat méně teplotně odolné substráty. Na jednu stranu je možné připravit homogenní kompaktní vrstvy, na druhou stranu se dá docílit, změnou složení roztoku prekurzoru v průběhu sprejování, heterogenní struktury s odlišným obsahem sloučenin v různých úrovních vrstvy [31].

Aparatura pro sprejovou pyrolýzu (Obrázek 2) se obecně skládá z nádržky s roztokem prekurzorů, atomizátoru, vyhřívače substrátu a soustavou teplotních čidel. Pro pyrolýzu jsou běžně využívány tři typy atomizátorů a to tzv. air blast, ultrazvukový a elektrostatický [24, 31].

Příprava vrstev sprejovou pyrolýzou probíhá v těchto následujících krocích. Roztok prekurzorů podléhá atomizaci. To znamená, že je dosaženo rozrušení přitažlivých a odpudivých sil mezi molekulami a vzniku aerosolu, tedy velmi malých kapiček ve vzduchu, jejichž velikost není okem rozeznatelná a při sprejování působí dojmem mlhy. Kapičky aerosolu jsou nanášeny tryskou na vyhřátý substrát. Tradičně je požadováno, aby se v průběhu transportu na substrát odpařilo co nejméně kapiček a naopak jich co nejvíce dopadlo v kapalném stavu. Po dopadu kapičky na rozpálený povrch nastává současně odpaření zbytku rozpouštědla, reakce a dekompozice prekurzorů za vzniku produktu ve formě

prášku či povlaků. Tímto způsobem byl nastíněn obecný mechanismus přípravy, kdy a jakým způsobem nejen reakce a dekompozice probíhají je specifické pro konkrétní látky a zvolený postup [24].



Obrázek 2: Aparatura pro sprejovou pyrolýzu [31]

Kvalita a vlastnosti nanesených filmů závisí velmi na nastavených parametrech procesu. Jedním z nejdůležitějších parametrů je teplota substrátu, na který je kapalina sprejována. Se zvyšující teplotou podložního substrátu roste pórovitost a hrubost vrstev, naopak při nižších teplotách může nastávat k jejich praskání. Teplota depozice také ovlivňuje vnitřní uspořádání, míru krystalinity a další fyzikální vlastnosti materiálu. Samozřejmě nejpodstatnější slovo má složení a povaha roztoku prekurzorů, která určuje nejen morfologii, ale zaštiťuje vlastnosti jako celek [24].

2.5.3 Depozice z kapalně fáze dle techniky nanášení

Pokud zásobní sol nebo vodná disperze v kapalně fázi po nanesení na substrát a následném výpalu v peci vytvoří vrstvy v pevně fázi, je možné k jejich přípravě použít běžně tyto techniky: spin coating, dip coating, materiálův tisk.

Spin coating – Ovrstvování probíhá nanesením konkrétního objemu na substrát ve vodorovné poloze. Ten může při dávkování roztoku již rotovat, nebo být v klidu. Nastavení rychlosti rotace je často dvou krokové. Při první vždy nižší rychlosti je dosaženo kontinuálního rozprostření roztoku po substrátu, při následné druhé dojde ke ztenčení a zaschnutí vrstvy.

Pohyb kapaliny po substrátu je výslednicí sil centrifugálních a proti nim působících viskozitních sil [32]. Se zvyšující se rychlostí rotace se zmenšuje tloušťka nanesené vrstvy.

Dip coating – Horizontálně orientovaný substrát je zde tažen z ovrstvovacího roztoku ve směru opačném působící gravitační síle. Na rozdíl od techniky spin coating probíhá depozice ze všech stran substrátu. Aby bylo možné připravit vrstvy horizontálním tažením, musí adhezní síly deponované látky k substrátu překonat odporové viskózní síly vyvolané gravitačním zrychlením [33]. Kontrolovanou rychlostí depozice lze obdržet vrstvy o homogenní tloušťce.

Materiálový tisk – Tato depoziční technika vychází z vývojové větve inkoustového tisku. Avšak na místo obyčejného inkoustu je zde jako náplň použit roztok pro přípravu materiálu. Definovanými parametry jsou tryskami na substrát nanášeny přesné objemy kapiček do nastavených struktur. Tato metoda tak disponuje vysokou opakovatelností připravených vzorků. Na druhou stranu je depozice časově náročnější a na vlastnosti vstupních roztoků jsou kladeny specifické požadavky [34, 35].

2.6 Použité metody analýzy vzorků

V této kapitole budou ve zkratce popsány principy těchto metod: profilometrie, rentgenová difrakční analýza, rastrovací elektronová mikroskopie a rentgenová fotoelektronová spektroskopie.

2.6.1 Profilometrie

Profilometrická analýza slouží k určení mechanického charakteru povrchu, zejména jeho drsnosti a kontinuity. Podle způsobu, kterým je materiál měřen, se dělí na nekontaktní (optickou) a kontaktní. Principem nekontaktních metod je skenování povrchu paprskem, nejčastěji pomocí laseru, pro obdržení záznamu profilu. Touto metodou však nemohou být stanovované všechny druhy povrchů, například u transparentních nebo zrcadlicích vzorků dochází k chybám měření v důsledku optických jevů. Naopak u kontaktní profilometrie nezáleží na optických vlastnostech vzorku. Profil je zaznamenán pohybem hrotu přímo po vzorku. U vzorku s nižší mechanickou pevností pak může dojít při měření k poškození povrchu z důvodu kontaktu s hrotem [36, 37].

2.6.2 Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Je metodou strukturní analýzy fungující na principu pozorování difrakce záření při průchodu látkou. Pomocí této techniky je možné určit krystalické struktury, případné poruchy a modifikace mřížky nebo distribuci prvků zrn. Pozorovatelné a determinované mohou být však jen krystalické látky. Tato skutečnost vychází z teoretických principů metody, které budou zmíněny v dalším odstavci [38].

Při prostupu paprsku rentgenového monochromatického záření vzorkem, nejčastěji v podobě krystalu či prášku, dochází k jeho ohybu. Nastává interference záření. V krystalické, periodicky uspořádané struktuře měřené látky se bude většina paprsků ohýbat ve stejných směrech a v důsledku toho nadejde ke sčítání jejich intenzity při konkrétních vlnových délkách. Detekované spektrum zvýšených intenzit závisí na vnitřní struktuře a je specifické pro konkrétní krystalickou látku. Naopak u amorfních látek je metoda nepoužitelná, protože paprsky záření procházející látkou se navzájem vyruší z důvodu neuspořádané vnitřní

struktury. V naměřených spektrech jsou označeny polohy největších intenzit a na základě toho je softwarově dohledána specifická struktura v dostupné knihovně či databázi [38, 39].

2.6.3 Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM)

Tento typ mikroskopie dokáže produkovat snímky velmi malých struktur až v oblasti jednoho nanometru ve velkém rozlišení. V takto malém měřítku již není možný přenos signálu pomocí fotonů viditelného světla a soustavy čoček, a proto je využito paprsků elektronů. Proud elektronů je zaostřen na velmi malé místo, kde dochází k interakci s materiálem měřeného vzorku a produkování signálu, ze kterého je možno zjistit informace o složení a tvaru povrchu. Paprsek jede po vzorku v tzv. rastrovacím schématu, při kterém je povrch skenován ve velmi tenkých řádcích, což umožňuje ze zachyceného signálu zpětně sestavit snímek [40, 41].

Podle konkrétní interakce nastávající mezi paprskem a materiálem zde mohou být nosičem informace především sekundární elektrony, dále pak zpětně odražené elektrony, rentgenové záření nebo jiné záření ve viditelné oblasti způsobené jevem zvaným katodoluminiscence. Právě nejvýznamnější signál je poskytován detekcí sekundárních elektronů (SEI), které jsou vyraženy s valenčních vrstev atomů paprskem elektronů zdroje. SEI nesou informaci o tvaru povrchu. Na atomech ve větší vzdálenosti od povrchu nastává elastický rozptyl elektronového paprsku zdroje, kdy dochází ke změně energetického stavu elektronů. Intenzita těchto zpětně odražených elektronů závisí na protonovém čísle atomu, na kterém jev vznikl. Detekcí těchto elektronů je získána informace o zastoupení prvků ve vzorku. Jako poslední bude zmíněna interakce, při jejímž průběhu dochází k tvorbě rentgenového záření. Elektronový paprsek vyrazí elektron z nižší než valenční vrstvy atomu. Ten je nahrazen elektronem o větší energii z vyšší hladiny elektronového obalu, přičemž dojde k emitování charakteristického rentgenového záření odpovídajícímu rozdílu těchto energetických hladin. Díky vlnové délce vyzářených paprsků, lze ve spektru určit zastoupení sloučenin a krystalických struktur ve vzorku [40, 41].

Materiál, který má být podroben analýze na SEM, musí být elektricky vodivý, nebo alespoň pokrytý tenkou vrstvou vodivého materiálu. Pro tuto depozici jsou využívány především povlaky zlata, platiny, chrómu, grafitu a osmia [42]. Měřené vzorky pak musí být uzemněny, aby na nich nedocházelo ke kumulaci elektrostatického náboje.

Díky pokročilé technologii lze v dnešní době snímky ze SEM rekonstruovat do podoby trojdimenzionálních topografických modelů. To je často zásadní nejen u biologických ale i jiných vzorků pro pochopení jejich chování a měření vlastností v nano oblasti [42, 43].

2.6.4 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS)

XPS je analytickou metodou povrchů umožňující určení přítomných prvků a jejich vzájemných vazeb. Vzorek je ozařován paprskem rentgenového záření, kde na atomech dochází k fotoemisi elektronů. Detekcí počtu elektronů, jejich kinetické energie a emisních úhlů lze určit spektra a vazebné energie prvků. Analyzovaný materiál může a nemusí být elektricky vodivý, vzorky jsou analyzovány přibližně jen do hloubky desítek nanometrů a celé měření vyžaduje prostředí hlubokého vakua [44, 45].

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Byly provedeny čtyři experimenty. V prvním experimentu byl připraven ATO sol plnící funkci zásobního roztoku pro přípravu vzorků. Na sklíčka byly nanесeny tenké vrstvy, u kterých byly sledovány jejich vodivostní a optické vlastnosti. V druhém experimentu byly tisknuty vrstvy na materiálóvé tiskárně Dimatix a ATO sol byl modifikován přidavkem rozpouštědla pro lepší smáčení povrchu substrátu. Ve třetím experimentu byly do solu přidávány kromě rozpouštědla také různé typy polymerů za účelem vytvoření rovnoměrné vrstvy při nanášení solu technikou spin coating. Ve čtvrtém pak byl roztok obohacený přidavkem polymeru opět tištěn na materiálóvé tiskárně.

3.1 Použité přístroje a vybavení

Materiálóvá tiskárna Fujifilm Dimatix

Spin coater KW-4A Chemat Technology

Ultrazvuk PS02000A Ultrasonic Compact Cleaner 1,25l Powersonic

Analytická váha Sartorius

Pec ELSKLO

Multimetr Metex M-3850

Magnetická míchačka Lavat Chotutice mm7

Laboratorní sklo

3.2 První experiment

Do varné baňky obsahující 100 ml bezvodého ethanolu umístěné v digestoři bylo za stálého míchání na magnetické míchačce přidáno 10,5 ml SnCl_4 a 2,28 g SbCl_3 . Po rozpuštění veškerého SbCl_3 bylo přidáno 41,1 ml acetylacetonu. Následně bylo smícháno 27,3 ml bezvodého ethanolu s 0,8 ml vody a po kapkách přidáno z birety do reakční směsi. Varná baňka byla opatřena chladičem a vodní lázní. Reakční směs byla refluxována po dobu pěti hodin při 80 °C, přičemž se postupně zbarvovala do žluta a následně červeno-hněda. Po ukončení syntézy měl vzniklý sol tmavě hnědou barvu. Sol se nechal dozrát 48 hodin na vzduchu v otevřené kádince. Přibližně po 16 hodinách od konce syntézy byl odebrán vzorek solu (nedozrálý sol), na kterém měly být ověřeny vodivostní vlastnosti vrstev z něj připravených [46].

Po dobu 15 minut byly ponechány sklíčka v roztoku tenzidu (Neodisher:H₂O, 1:5) za působení ultrazvuku, následně byly opláchnuty v destilované vodě a usušeny proudem stlačeného vzduchu. Sklíčka byla z poloviny povrchu opatřena lepící páskou, z důvodu vytvoření rozhraní substrát-vrstva při nanášení solu. Tímto způsobem bylo postupováno u všech vzorku připravených rotací substrátu. Nedozrálý sol byl technikou spin coating nanесen na sklíčka a vypálen po dobu 60 min (ato-sl-1 až ato-sl-4). Malá část nedozrálého solu byla zahuštěna na magnetické míchačce s ohřevem, nanесena spin coatingem na sklíčka a následně pálena opět po dobu 60 min (ato-sl-5 a ato-sl-6). Dále byly připraveny vzorky s trojnásobným vrstvením nedozrálého solu. Spin coatingem tak byly postupně nanесeny tři vrstvy, kdy vždy po nanесení jedné vrstvy byl substrát ponechán 15 min na horké desce vyhřáté na 300 °C, aby vrstva zaschla. Substráty se třemi vrstvami byly vypalovány po dobu 60 min (ato-sl-7 až ato-sl-9). Proměnné parametry přípravy vzorků jsou uvedeny v tabulce (Tabulka 2).

Tabulka 2: Parametry vzorků připravených z nedozrálého sol gelu

Název vzorku	Typ skla	Nanášený objem [μl]	Rychlost otáček (čas [s] \times otáčky [rpm])	Teplota výpalu [$^{\circ}\text{C}$]
ato-sl-1	Obyčejné	45	10 \times 500; 10 \times 1000	450
ato-sl-2	Obyčejné	60	18 \times 500; 10 \times 1000	450
ato-sl-3	Pyrex	60	18 \times 500; 20 \times 1000	450
ato-sl-4	Pyrex	60	18 \times 500; 10 \times 2000	450
ato-sl-5	Pyrex	60	18 \times 500; 10 \times 2000	450
ato-sl-6	Pyrex	60	18 \times 500; 10 \times 2000	450
ato-sl-7	Pyrex	3 \times 60	18 \times 500; 10 \times 2000	450
ato-sl-8	Pyrex	3 \times 60	18 \times 500; 10 \times 2000	450
ato-sl-9	Pyrex	3 \times 60	18 \times 500; 10 \times 2000	600

Další série vzorků byla připravena z dozrálého solu (dále jen Zásobní sol = ZS) s cílem určit optimální otáčky substrátu pro přípravu vrstev. Nanášení opět probíhalo ve třech vrstvách na předem očištěná sklička. Pokaždé nanesené vrstvě bylo skličko ponecháno po dobu 15 minut na horké desce při 300 $^{\circ}\text{C}$ (ato-sl-10 až ato-sl-24). Proměnné parametry jsou uvedeny v tabulce (Tabulka 3).

Tabulka 3: Parametry vzorků připravených z ZS

Název vzorku	Typ skla	Nanášený objem [μl]	Rychlost otáček (čas [s] \times otáčky [rpm])	Teplota výpalu [$^{\circ}\text{C}$]
ato-sl-10	Pyrex	3 \times 100	18 \times 500; 10 \times 2000	450
ato-sl-11	Pyrex	3 \times 100	18 \times 500; 10 \times 2000	450
ato-sl-12	Pyrex	3 \times 80	18 \times 500; 10 \times 2000	450
ato-sl-13	Pyrex	3 \times 60	18 \times 500	450
ato-sl-14	Pyrex	3 \times 60	18 \times 500	450
ato-sl-15	Pyrex	3 \times 60	18 \times 500; 10 \times 1000	450
ato-sl-16	Pyrex	3 \times 60	18 \times 500; 10 \times 1000	450
ato-sl-17	Pyrex	3 \times 80	6 \times 500; 10 \times 5000	450
ato-sl-18	Pyrex	3 \times 80	6 \times 500; 10 \times 5000	450
ato-sl-19	Pyrex	3 \times 80	6 \times 500; 10 \times 3000	450
ato-sl-20	Pyrex	3 \times 80	6 \times 500; 10 \times 3000	450
ato-sl-21	Pyrex	3 \times 80	10 \times 500; 15 \times 2000	450
ato-sl-22	Pyrex	3 \times 80	10 \times 500; 15 \times 2000	450
ato-sl-23	Pyrex	3 \times 80	10 \times 500; 15 \times 2500	450
ato-sl-24	Pyrex	3 \times 80	10 \times 500; 15 \times 1500	450

3.3 Druhý experiment

Smícháním 2 ml zásobního solu (ZS) a 1 ml hexanolu byl připraven ovrstvovací roztok pod označením E60-1. Část E60-1 byla injekční stříkačkou přenesena do materiálové tiskárny Dimatix, kde sloužila jako náplň pro přípravu vzorků. Tisknuty byly vzorky E60-1-1 až E60-1-5 v různých rychlostních režimech tisku, šestnácti tryskami tiskové hlavy.

Pod mikroskopem bylo ověřeno, že na všech připravených vzorcích z E60-1 nevzniká kontinuální vrstva, nýbrž na skle zůstávají jen jednotlivé kapičky.

Sklíčko, na které bylo tisknuto, bylo ponecháno v roztoku tenzidu za působení ultrazvuku, následně opláchnuto v 2% WS (Water stop je komerční prostředek sloužící ke snížení povrchové energie) a usušeno proudem stlačeného vzduchu. Smícháním 2 ml zásobního solu (ZS) a 1 ml isobutanolu byl připraven ovrstvovací roztok E60-2. Část E60-2 byla injekční stříkačkou přenesena do materiálové tiskárny Dimatix, kde sloužila jako náplň pro přípravu vzorků v režimu použití šestnácti trysek. Vzorek E60-2-1 byl připraven nanesením E60-2 na připravené sklíčko, E60-2-2 až E60-2-5 byly nanášeny na korund a křemík s povrchovou vrstvou SiO₂. Všechny proměnné parametry jsou uvedeny v tabulce (Tabulka 4). Vzorky byly připravovány tak, že na jeden kus substrátu byly nanášeny vrstvy E60-2 o různých tloušťkách (Obrázek 6).

Posléze byly připraveny další tři vzorky ze série E60-2. Oproti dříve připraveným byl E60-2 nanášen pouze pomocí dvou trysek tiskové hlavy. Tisk probíhal opět ve více vrstvách. Vzorky byly vypáleny v peci po dobu jedné hodiny. Po šestnácti dnech od výpalu byly podrobeny dalšímu výpalu v peci při 450 °C, avšak po dobu šesti hodin. Všechny proměnné parametry připravených vzorků jsou uvedeny v tabulce (Tabulka 4).

Tabulka 4: Parametry vzorků připravených na materiálové tiskárně DIMATIX v druhém experimentu

Název vzorku	Typ podkladu	Teplota ohřevu odpařovací desky při tisku [°C]	Počet použitých trysek	Teplota výpalu [°C]
E60-2-1	obyčejné sklo	60	16	450
E60-2-2	křemík + SiO ₂	60	16	450
E60-2-3	korund	60	16	450
E60-2-4	korund	40	16	450
E60-2-5	křemík + SiO ₂	40	16	450
E60-2-6	obyčejné sklo	60	2	450
E60-2-7	pyrex	60	2	450
E60-2-8	pyrex	60	2	450

3.4 Třetí experiment

Pro zlepšení filmotvornosti nanášených vrstev byly testovány přibližně 5 hm. % přídavky čtyř různých polymerů do ovrstvovacích roztoků. Byly vybrány tyto polymery: polyethylenglykol (PEG), polyvinylpyrrolidinu (PVP), acetát propionát celulózy (APC), Natrosol 250 = hydroxyethylcelulóza (HEC).

Jako první byl připraven ovrstvovací roztok E60-3PEG. Do vialky byly odpipetovány 2 ml ZS a 1 ml isobutanolu. K vzniklému roztoku bylo přidáno 0,15 g PEG a obsah vialky byl míchán na magnetické míchače do úplného rozpuštění polymeru. Během přípravy ovrstvovacího roztoku E60-3PEG byly očištěny sklíčka v roztoku tenzidu (Neodisher:H₂O, 1:5) za působení ultrazvuku, následně byly opláchnuty v destilované vodě a usušeny proudem stlačeného vzduchu. Na tři sklíčka byly vrstvy nanášeny technikou drop casting a na dvě technikou spin coating. Parametry nanášení jsou uvedeny v tabulce (Tabulka 5). Vzorky byly následně vypáleny v peci po dobu jedné hodiny.

Druhý ovrstovací roztok E60-3PVP byl připraven s přídavkem polyvinylpyrrolidinu (PVP). Do vialky byly odpipetovány 2 ml ZS a 1 ml isobutanolu. K vzniklému roztoku bylo přidáno 0,15 g PVP. Polymer byl v ovrstvacím roztoku nerozpustný, proto z E60-3PVP nebyly připraveny žádné vzorky.

Třetí ovrstvací roztok E60-3APC obsahoval polymer acetát propionát celulózy (APC). Do vialky byly odpipetovány 2 ml ZS a 1 ml isobutanolu. K vzniklému roztoku bylo přidáno 0,15 g APC a obsah vialky byl míchán na magnetické míchače do úplného rozpuštění polymeru. Na předem očištěná sklíčka byly nanášeny vrstvy technikou spin coating. Parametry nanášení jsou uvedeny v tabulce (Tabulka 5). U vzorku E60-3APC-S2 byly technikou spin coating nanášeny dvě vrstvy na sebe. Po nanesení první vrstvy byl vzorek ponechán po dobu pěti minut v peci při 300 °C. Po vytažení z pece byla nanesena druhá vrstva a vzorek byl spolu s ostatními vypálen v peci po dobu jedné hodiny. Posléze byly připraveny vzorky E60-3APC-S3 až S10, kde bylo za cíl kladeno ověření vhodných vodivostních i transparentních vlastností vrstev při různých tloušťkách. Spin coatingem byly nanášeny jedna až čtyři vrstvy (Tabulka 5). Mezi jednotlivými nanášeními byly substráty vždy ponechány po dobu 15 minut na varné desce vyhřáté na 300 °C. Po nanesení všech požadovaných vrstev byly vzorky hodinu páleny v peci.

Tabulka 5: Parametry vzorků připravených v třetím experimentu

Název vzorku	Technika nanášení	Typ skla	Nanášený objem [μl]	Rychlost otáček (čas [s] × otáčky [rpm])	Teplota výpalu [°C]
E60-3PEG-D1	Drop casting	Pyrex	50	-	450
E60-3PEG-D2	Drop casting	Pyrex	30	-	450
ZS-D1	Drop casting	Pyrex	30	-	450
E60-3PEG-S1	Spin coating	Pyrex	80	10×500; 15×1500	450
E60-3PEG-S2	Spin coating	Pyrex	2×80	10×500; 15×1500	450
E60-3APC-S1	Spin coating	Pyrex	80	10×500; 15×1500	450
E60-3APC-S2	Spin coating	Pyrex	2×80	10×500; 15×1500	450
E60-3APC-S3	Spin coating	Pyrex	100	10×500; 15×1500	450
E60-3APC-S4	Spin coating	Pyrex	100	10×500; 15×1500	450
E60-3APC-S5	Spin coating	Pyrex	2×100	10×500; 15×1500	450
E60-3APC-S6	Spin coating	Pyrex	2×100	10×500; 15×1500	450
E60-3APC-S7	Spin coating	Pyrex	3×100	10×500; 15×1500	450
E60-3APC-S8	Spin coating	Pyrex	3×100	10×500; 15×1500	450
E60-3APC-S9	Spin coating	Pyrex	4×100	10×500; 15×1500	450
E60-3APC-S10	Spin coating	Pyrex	4×100	10×500; 15×1500	450
E60-3HEC-S1	Spin coating	Pyrex	80	10×500; 15×1500	450
E60-3HEC-S2	Spin coating	Pyrex	2×80	10×500; 15×1500	450

Poslední ovrstvací roztok E60-3HEC byl připraven s přídavkem polymeru hydroxyethylcelulózy (HEC). Do vialky byly odpipetovány 2 ml ZS a 1 ml isobutanolu. K vzniklému roztoku bylo přidáno 0,15 g HEC a obsah vialky byl míchán na magnetické míchače. Nedošlo k úplnému rozpuštění veškerého polymeru, a proto ovrstvací roztok obsahoval při nanášení velmi jemnou disperzi částic polymeru. Na předem očištěná sklíčka

byly nanášeny vrstvy technikou spin coating a následně vypáleny v peci po dobu jedné hodiny. Parametry nanášení jsou uvedeny v tabulce (Tabulka 5). Vzorek E60-3HEC-S2 byl připraven stejným způsobem jako vzorek E60-3APC-S2 (postup je popsán v předchozím odstavci).

3.5 Čtvrtý experiment

V předchozím experimentu připravený roztok E60-3APC byl přenesen injekční stříkačkou do tiskárny Dimatix za účelem tisku spojité vrstvy. Roztok však nesplňoval parametry (především viskozitní) potřebné pro tisk, což bylo zjištěno až při pokusu nanést vrstvy z tiskové hlavy. Z tohoto důvodu nebyly připraveny žádné vzorky.

Snížení hmotnostního obsahu polymeru na třetinu byl připraven roztok E60-4. Do vialky byly odpipetovány 2 ml ZS a 1 ml isobutanolu. K vzniklému roztoku bylo při mírném ohřevu a za stálého míchání přidáno 0,05 g acetátu propionátu celulózy (APC). Rozpuštěním polymeru byl připraven roztok E60-4 s obsahem 1,67 hm. % APC. Tato kompozice se však opět ukázala pro tisk nevhodná a nebyly tedy připraveny žádné vzorky.

Rozpuštěním 0,05 g polyethylenglykolu (PEG) v roztoku 2 ml ZS s 1 ml isobutanolu byl připraven roztok E60-5 s 1,67% hmotnostním obsahem polymeru. Tisk roztoku probíhal ve dvou režimech nastavení. Všechny vzorky byly páleny při teplotě 450 °C po dobu jedné hodiny. Vzorky E60-5-9 až E60-5-11 byly následně podrobeny druhotnému výpalu po dobu šesti hodin při identické teplotě. Proměnné parametry přípravy vzorků jsou uvedeny v tabulce (Tabulka 6).

Tabulka 6: Parametry vzorků připravených ve čtvrtém experimentu

Název vzorku	Typ podkladu	Teplota ohřevu odpařovací desky při tisku [°C]	Počet použitých trysek	Vzdálenost hlavy při tisku
E60-5-1	obyčejné sklo	40	16	blízko substrátu
E60-5-2	obyčejné sklo	40	16	blízko substrátu
E60-5-3	pyrex	40	16	blízko substrátu
E60-5-4	pyrex	40	16	blízko substrátu
E60-5-5	obyčejné sklo	50	2	maximální
E60-5-6	obyčejné sklo	50	2	maximální
E60-5-7	pyrex	50	2	maximální
E60-5-8	pyrex	50	2	maximální
E60-5-9	křemičité sklo	50	2	maximální
E60-5-10	křemičité sklo	50	2	maximální
E60-5-11	křemičité sklo	50	2	maximální

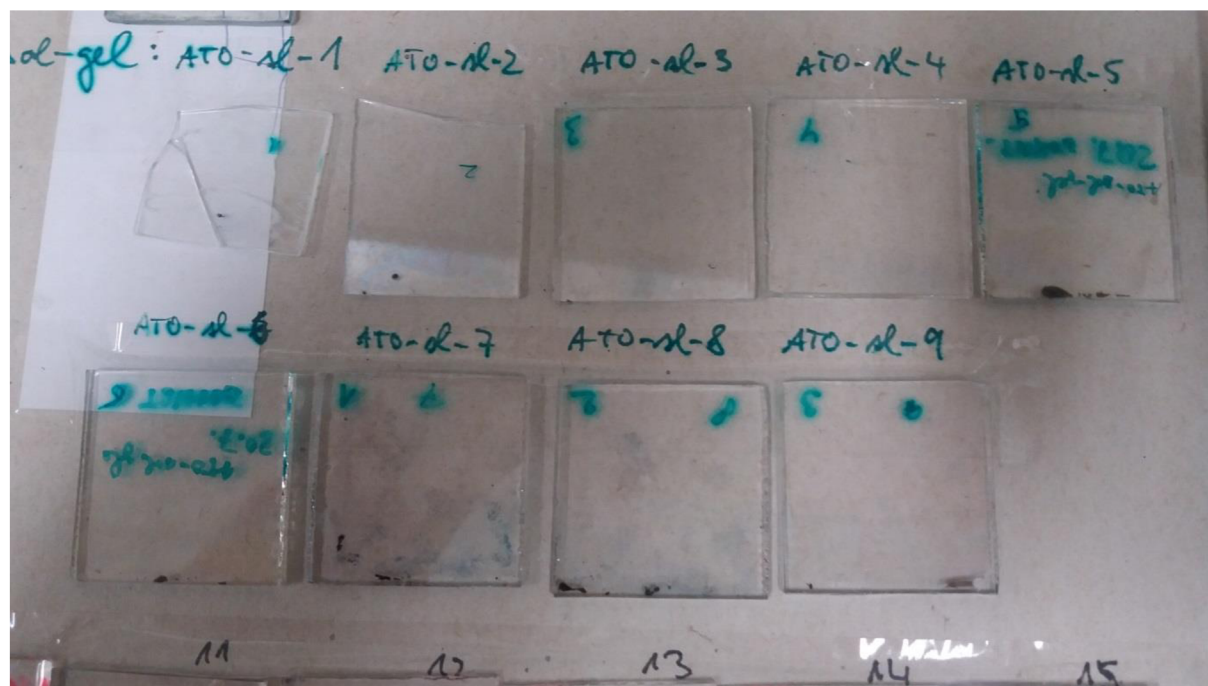
4 VÝSLEDKY A DISKUZE

V prvním experimentu byl chemickou reakcí získán zásobní roztok, z kterého byly připraveny vzorky ato-sl-1 až ato-sl-24. Vrstvy zásobního roztoku byly na sklíčka nanášeny v různých tloušťkách, čehož bylo docíleno nastavením rychlosti rotace substrátu na spin coastru. Po vypálení vzorků v peci byl měřen elektrický odpor připravených vrstev (Tabulka 7).

Tabulka 7: Naměřené elektrické odpory vzorků z prvního experimentu

Název vzorku	R [kΩ]	Název vzorku	R [kΩ]
ato-sl-1	neměřitelný	ato-sl-13	50-100
ato-sl-2	1000-6000	ato-sl-14	20-100
ato-sl-3	6-10	ato-sl-15	100-200
ato-sl-4	5-20	ato-sl-16	100-200
ato-sl-5	neměřitelný	ato-sl-17	1000
ato-sl-6	neměřitelný	ato-sl-18	1000
ato-sl-7	0,9-1,5	ato-sl-19	200
ato-sl-8	1,1-1,6	ato-sl-20	2000
ato-sl-9	3-5	ato-sl-21	30
ato-sl-10	20	ato-sl-22	1000
ato-sl-11	20	ato-sl-23	30
ato-sl-12	10-20	ato-sl-24	4-7

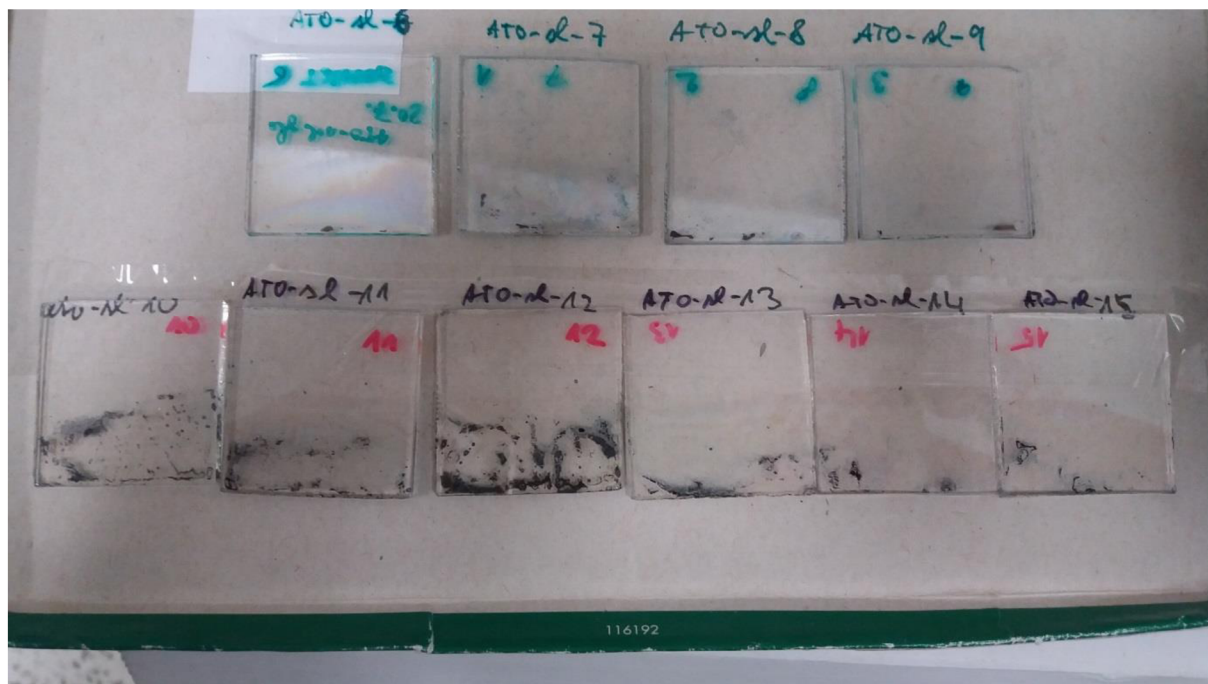
Na vzorcích ato-sl-1 až ato-sl-9 (Obrázek 3) byly ověřovány optické a vodivostní vlastnosti nanesených vrstev. Další vzorky byly připravovány optimalizací otáček substrátu pro dosažení co nejnižšího elektrického odporu vrstvy při maximální možné transparentnosti.



Obrázek 3: Snímek vzorků ato-sl-1 až ato-sl-09

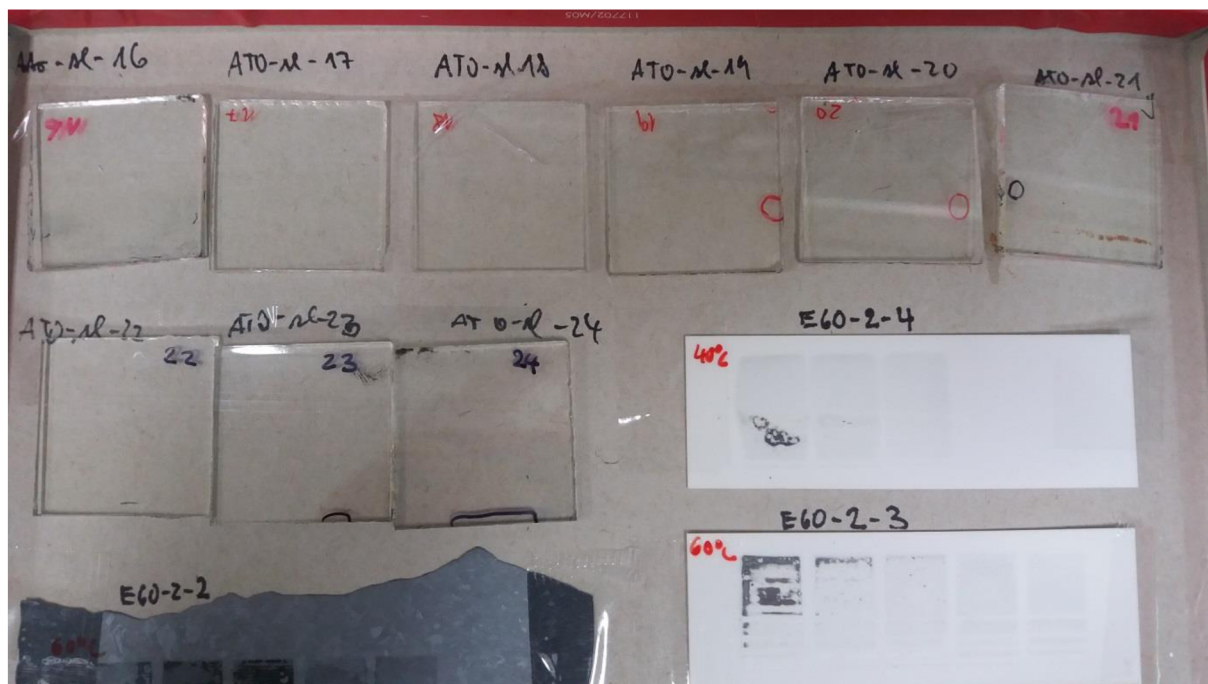
U vzorků ato-sl-10 až ato-sl-15 dochází ke spékání (Obrázek 4). Tyto vzorky byly připraveny v nižších rychlostech rotace substrátu (Tabulka 3), vznikly proto tlustší vrstvy. Spékání

tlustších vrstev zmíněných vzorků sice ovlivňuje velikost elektrického odporu jen málo (Tabulka 7), má však významný dopad na jejich transparentnost.



Obrázek 4: Snímek vzorků ato-sl-10 až ato-sl-15

Vzorky ato-sl-17 až ato-sl-21 (Obrázek 5) byly připraveny při vysokých otáčkách substrátu (Tabulka 3), vrstvy jsou tedy velmi tenké, vykazují dobrou transparentnost, ale disponují vysokým elektrickým odporem. U ato-sl-22 až ato-sl-24 byly voleny střední rychlosti otáček, elektrické odpory byly nižší, u ato-sl-24 bylo naměřeno pouze jednotky $k\Omega$ (Tabulka 7).



Obrázek 5: Snímek vzorků ato-sl-16 až ato-sl-24

Ve druhém experimentu byly tisknuty vzorky E60-2-1 až E60-2-5 (Obrázek 6 a Obrázek 7), následně E60-2-6 až E60-2-8 (Obrázek 8) na materiálové tiskárně Dimatix. Hodnoty elektrických odporů vzorků připravených v první sérii druhého experimentu jsou uvedeny v tabulce (Tabulka 8). E60-2-1 byl natisknut na obyčejné sodnovápenaté sklo (Obrázek 7), nikoliv na pyrex. Při výpalu na 450 °C došlo pravděpodobně k uvolnění části iontů ze skla do nanesené vrstvy, což se projevilo vyšším el. odporem vrstvy.



Obrázek 6: Snímek vzorků ato-sl-22 až ato-sl-24 a E60-2-2 až E60-2-5

Vzorky E60-2-3 a E60-2-4 byly natisknuty na korund (Obrázek 6), povrch korundu je drsný, proto mají vrstvy proměnou tloušťku a tedy větší hodnoty el. odporu. Materiál korundu i křemíku s povrchovou vrstvičkou SiO₂ je oproti sklu dostatečně smáčen nanášeným zásobním roztokem. Nejen ochota smáčení, ale také hladký povrch křemíkového substrátu umožňuje vznik kontinuální tloušťky vrstvy. To jsou hlavní aspekty, proč vzorky E60-2-2 a E60-2-5 vykazovaly nejnižší el. odpory ze série. Nejlepší výsledky poskytl vzorek E60-2-2, kde byl naměřen odpor 500 Ω. Nicméně i tento nejnižší naměřený odpor je přibližně 500krát větší než odpor čistého křemíkového substrátu, na který jsou vrstvy nanášeny. Jde tedy o nevýhodnou volbu, když jsou transparentní pouze vrstvy, avšak samotný substrát ne. Navíc je elektrická vodivost vzniklého vzorku (myšleno vrstva na substrátu) drasticky větší než vodivost čistého materiálu substrátu. Tyto vzorky byly připraveny pouze pro ilustraci a porovnání vlastností.

Tabulka 8: Naměřené elektrické odpory vzorků E60-2-1 až 5 z druhého experimentu

Název vzorku	R [kΩ]	
	Transparentní vrstva	Netransparentní vrstva
E60-2-1	300-1000	30-50
E60-2-2	0,5-1,2	6-20
E60-2-3	400-2000	15-20
E60-2-4	20-100	-
E60-2-5	1-4	-

S časovou prodlevou byly připraveny další tři vzorky ze série E60-2. Namísto šestnácti trysek tiskové hlavy, použitých v předchozím tisku, byly nyní k nanášení roztoku použity pouze dvě trysky. Důvodem byla vize jemnější a pravidelnější struktury nanášených pásů. V menším nanášeném objemu je větší předpoklad, že kapka zaschne na místě, na které dopadne, a nebude cestovat v důsledku velkého množství interakcí s ostatními kapkami. Tomuto jevu však není nakloněná skutečnost, že v mém případě je velikost kohezních sil mezi kapkami větší než adhezní síly mezi kapkami a sklem. Minimalizace důsledků tohoto jevu byla řešena nanášením menšího objemu roztoku, který bude dle předpokladu rychleji zafixován na podložce odpařením části těkavého rozpouštědla. Tento předpoklad byl sledován na dvou vzorcích, které jsou jako jediné ze série tisknuty na stejný podložní materiál a to obyčejné sklo ve dvou odlišných režimech tisku. E60-2-1 (Tabulka 8, 16 trysek) i E60-2-6 (Tabulka 9, 2 trysky) však poskytují téměř identické elektrické odpory a předpoklad vlivu jemnější struktury při tisku méně tryskami na výslednou vodivost nemůže být potvrzen ani vyvrácen.

U vzorku E60-2-6 došlo k nanášení v jedné až pěti vrstvách na obyčejné podložní sklo, u dvou následujících byly nanášeny vrstvy na pyrex v počtu jedna až čtyři (Obrázek 8). Zejména ve zmiňovaných tlustších vrstvách dochází ke spékání vzorků, kde dle domněnek zůstává značné množství uhlíku. Řešení bylo hledáno ve druhotném výpalu za stejné teploty 450 °C, avšak po dobu šesti hodin. Nicméně i po vystavení vzorků dlouhodobějšímu žáru byl vznik či rozšíření transparentní oblasti na úkor spečených částí jen velmi malý. Celý proces šesti hodinového výpalu s dosaženým výsledkem se tak jeví neekonomicky.



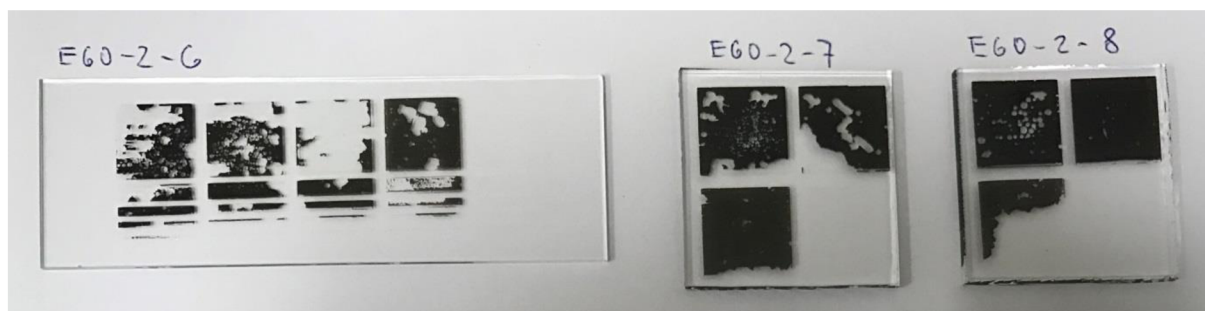
Obrázek 7: Snímek vzorků třetího experimentu a vzorku E60-2-1 z druhého experimentu

Na snímcích je zřejmé (Obrázek 6, Obrázek 7 a Obrázek 8), že při vyšších tloušťkách vrstev docházelo opět ke spékání. Pro ilustraci schématu počtu nanášených vrstev přes sebe byl vybrán vzorek E60-2-2 (Obrázek 6), kde lze sledovat (zprava) jednu vrstvu, dvě vrstvy, tři (spečené), čtyři (na půl spečené) a pět vrstev.

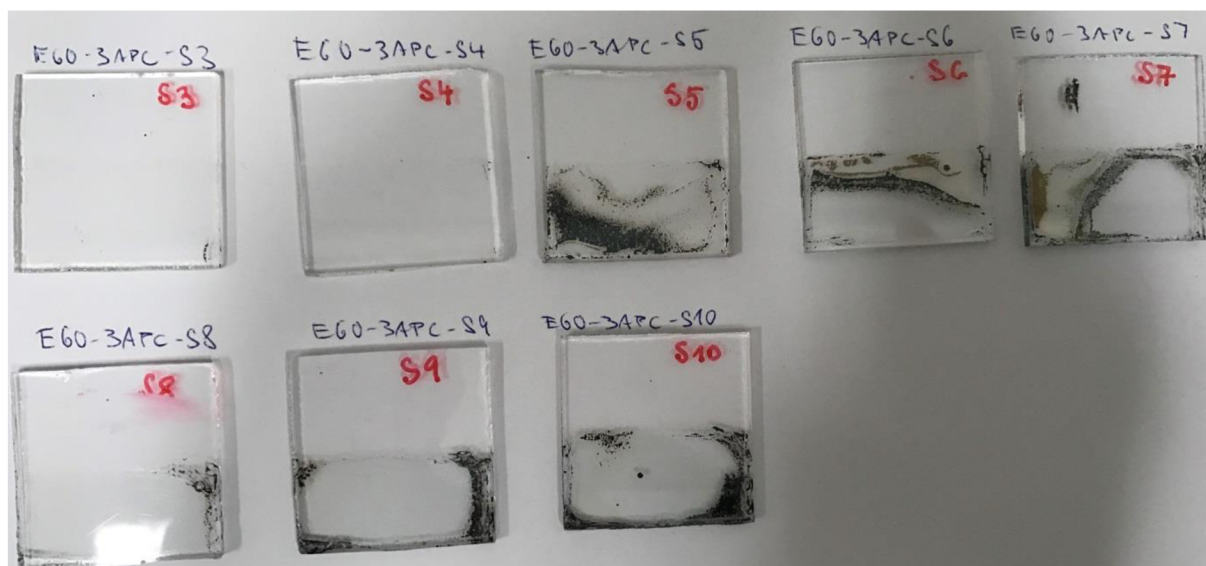
Tabulka 9: Naměřené elektrické odpory vzorků E60-2-6 až 8 z druhého experimentu

Název vzorku	Počet nanesených vrstev	R [kΩ];	
		Transparentní	Netransparentní
E60-2-6	1	neměřitelný	-
	2	1000	50
	3	200-400	50
	4	1000	50
	5	20000	500
E60-2-7	1	20-30	-
	2	-	150-200
	3	50-100	150-200
	4	-	100
E60-2-8	1	10	-
	2	10	100
	3	-	60
	4	-	60

Vrstvy nanášené v třetím experimentu obsahovali příměsi polymerů. Elektrické odpory vzorků jsou uvedeny v tabulce (Tabulka 10). Obecně vzorky s dvojitým vrstvením disponují nižším odporem (E60-3PEG-S2, E60-3HEC-S2) než ty s jednou vrstvou. Nejlepší výsledky poskytují při nanášení technikou spin coating vzorky kompozice E60-3APC (Obrázek 7). Z této série bylo následně připraveno větší množství vzorků o různých tloušťkách vrstev, aby bylo ověřeno, při jakých tloušťkách mají vrstvy nejnižší vodivost a dobrou transparentnost (Obrázek 9). Substráty E60-3APC vykazují nejnižší odpory při dvojitém i trojitým vrstvení. Všechny vrstvy připravené ve třetím experimentu, kromě E60-3HEC-S1 a E60-3HEC-S2, kde dochází ke spékání (Obrázek 7), mají dobrou filmotvornost i transparentnost. Vznik kontinuálního filmu byl dosažen právě přidavkem polymeru.



Obrázek 8: Snímek vzorků E60-2-6,7,8



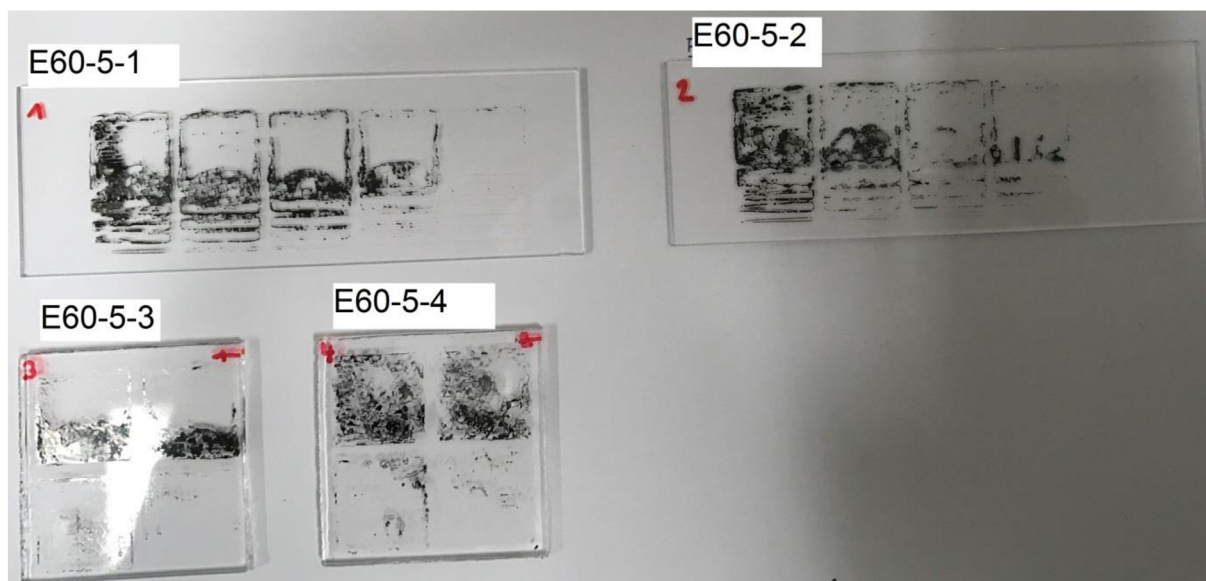
Obrázek 9: Snímek vzorků třetího experimentu ze série E60-3APC

Tabulka 10: Naměřené elektrické odpory vzorků z třetího experimentu

Název vzorku	Počet vrstev	R [kΩ]
E60-3PEG-D1	-	1-10
E60-3PEG-D2	-	50-1000
ZS-D1	-	100-1000
E60-3PEG-S1	1	30-90
E60-3PEG-S2	2	20-70
E60-3APC-S1	1	30
E60-3APC-S2	2	5-10
E60-3APC-S3	1	200-600
E60-3APC-S4	1	200-400
E60-3APC-S5	2	10-100
E60-3APC-S6	2	4-20
E60-3APC-S7	3	5-20
E60-3APC-S8	3	10-30
E60-3APC-S9	4	10-40
E60-3APC-S10	4	10-100
E60-3HEC-S1	1	50-100
E60-3HEC-S2	2	20

Ve čtvrtém experimentu bylo záměrem připravit vzorky opět tiskem na materiálové tiskárně. Jako zásobní roztok pro tisk však nebyl použit E60-2, ale roztoky s obsahem polymeru, jejichž složení vychází ze třetího experimentu.

Nejprve byl pro tisk určen E60-3APC, protože vzorky z toho roztoku nanesené technikou spin coating poskytly ve třetím experimentu nejlepší výsledky. Avšak po přenesení E60-3APC do zásobníku tiskárny byl problém s tiskem. Roztok byl příliš viskózní a ani jeho ohřev nebo větší výtláčné napětí trysek neumožnilo kontinuální tisk.



Obrázek 10: Snímek vzorků E60-5-1 až E60-5-4

Byl tedy připraven roztok E60-4, který obsahoval o třetinu menší hmotnostní podíl polymeru APC, čímž došlo ke snížení viskozity roztoku. Předpoklad bezproblémového tisku však nebyl naplněn. I při nastavení maximálního ohřevu a výtlačného napětí na tryskách byl tisk možný pouze krátkou chvíli. Před tiskem byla vždy očištěna tisková hlava, ani to však nevedlo ke kontinuálnímu tisku a trysky se po krátké době tisku „ucpaly“ tak, že i přes vysoké aplikované napětí nedokázaly vytlačit kapky. Tuto skutečnost je možné vysvětlit vznikem kavitačních center na molekule polymeru. Pro přípravu roztoku byl použit APC s molekulovou hmotností 25 000, jde tedy o poměrně velkou molekulu, která v roztoku tvoří klubko. Na zamotaném klubku molekuly s relativně komplikovanou strukturou řetězce složeného z glukozových jednotek s mnoha poměrně objemnými acetatovými a propionátovými substituenty dochází ke kavitaci a není tedy umožněn tisk vzorků. APC je tak ideální přídavkem do roztoků při nanášení technikou spin coating, ale pro tisk nevhodný.

Poslední polymer, jehož přídavek poskytl ve třetím experimentu dobré výsledky a představoval tedy možnost tisku, byl polyethylenglykol (PEG). U kompozice E60-5 připravené pro tisk byl opět snížen hmotnostní podíl polymeru o třetinu oproti E60-3PEG z předchozího experimentu z důvodu snížení viskozity roztoku, jako u E60-4. PEG se svojí lineární, jednoduchou strukturou řetězce a molekulovou hmotností 1500 byl, po předchozí zkušenosti s APC, předpokladem pro kontinuální tisk vrstev. Předpoklad byl naplněn a bylo vytisknuto jedenáct vzorků na různé typy povrchu. Tisk proběhl opět ve dvou režimech (Tabulka 6). Poprvé byly tištěny vzorky E60-5-1 až E60-5-4 šestnácti tryskami tiskové hlavy (Obrázek 10) a následně dvěma tryskami vzorky E60-5-5 až E60-5-11 (Obrázek 11). Bylo předpokládáno, že při tisku pouze dvěma tryskami vznikne jemnější mikro struktura tisknutých pásů a vzorky budou poskytovat nižší elektrické odpory. Tento předpoklad nebyl potvrzen ani vyvrácen ve výsledcích druhého experimentu, kde byly porovnány pouze dva vzorky, jejichž nanášení proběhlo právě ve zmíněných dvou režimech tisku. Ve čtvrtém experimentu bylo připraveno více vzorků pro porovnání. Příprava těchto vzorků je popsána v experimentální části, oba režimy tisku jsou uvedeny v tabulce (Tabulka 6). Naměřené elektrické odpory na vzorcích (Tabulka 11) dosahují nižších hodnot při tisku více tryskami.

Tuto skutečnost lze sledovat například porovnáním vzorku E60-5-3 (16 trysek), kde se odpor pohybuje v jednotkách $k\Omega$, a vzorku E60-5-8 (2 trysky), kde není odpor vůbec měřitelný. Možným zdůvodněním je poměrně nízká molekulová hmotnost polymeru, v jejímž důsledku může docházet k „cestování“ PEGu po povrchu substrátu zapříčiněno interakcemi se sousedními dopadajícími kapkami. Takto mohou vznikat na vzorku horizontální a vertikální nespojitosti na okrajích nanášených pásů, tedy mezi již naneseným pásem a kapkami právě dopadajícími. Počet a velikost těchto defektů by se pak měl být výrazně vyšší při nanášení v úzkých pásích.

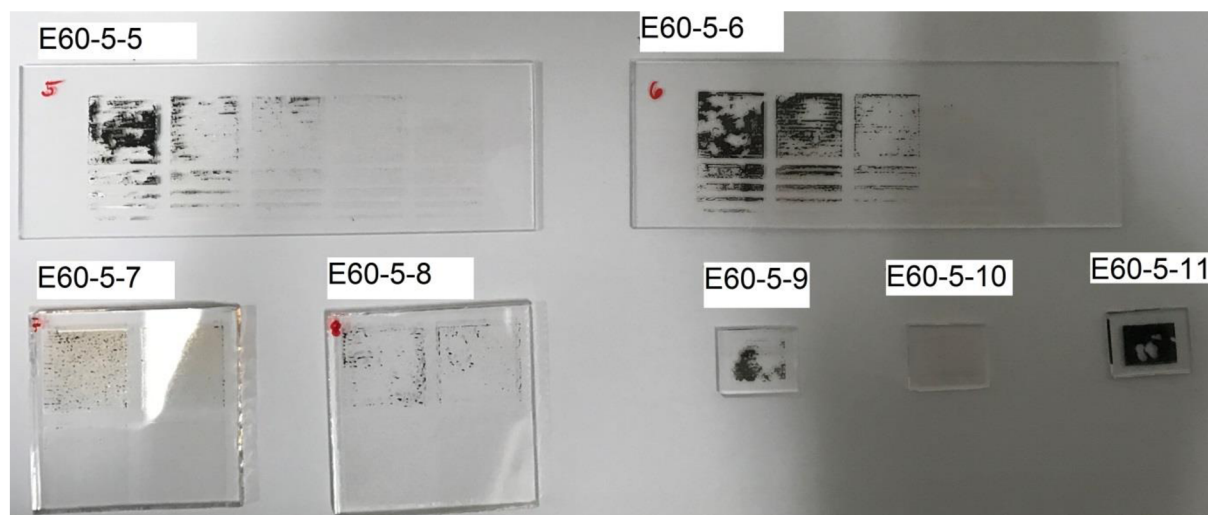
Tabulka 11: Naměřené odpory vzorků čtvrtého experimentu

Název vzorku	Počet nanesených vrstev	R [$k\Omega$];	
		Transparentní	Netransparentní
E60-5-1	1, 2, 3, 4	neměřitelný	-
	5	50-300	-
E60-5-2	1, 2, 3, 4	neměřitelný	-
	5	500-1000	-
E60-5-3	1	neměřitelný	-
	2	3	-
	3, 4	2	-
E60-5-4	1, 2	neměřitelný	-
	3	2-3	-
	4	5	-
E60-5-5	1, 2, 3, 4	neměřitelný	-
	5	1000	5-10
E60-5-6	1, 2, 3, 4	neměřitelný	-
	5	1000	5-10
E60-5-7	1	4-20	-
	2, 3, 4	neměřitelný	-
E60-5-8	1, 2, 3, 4	neměřitelný	-
E60-5-9	1	4	40
E60-5-10	1	4	-
E60-5-11	1	6	100-200

Vzorky E60-5-9 až E60-6-11 byly podrobeny druhotnému výpalu po dobu šesti hodin se záměrem zvětšení transparentní oblasti vrstev. Nicméně na vzorcích došlo jen k nepatrným změnám. Dále za zmínku stojí odlišná vizuální odlišnost tří vzorků, kde E60-5-9 je na půl spečený, E60-5-10 naprosto transparentní a E60-5-11 téměř celý spečený, přičemž všechny byly připraveny stejnou cestou za stejných podmínek, kde se lišila pouze doba čištění substrátů v tenzidu a oplachu v demineralizované vodě. To ukazuje na velkou citlivost zásobního roztoku E60-5 a někdy významnou roli často opomíjených a nepatrných parametrů přípravy.

Celkově je odpor průhledných vrstev tisknutých s příměsí PEG polymeru (Tabulka 11) na transparentní substráty, myšleno sklo a pyrex, nižší než odpor vrstev z druhého

experimentu připraveného z roztoku E60-2 (Tabulka 8 a Tabulka 9) bez přídavku polymeru avšak jinak s identickým složením, tedy stejným přídavkem isobutanolu.



Obrázek 11: Snímek vzorků E60-5-5 až E60-5-11

4.1 Detailní studie vlastností vybraných vzorků

Obecně byly pro metody analýzy vybrány tři vzorky (E60-3APC-S9, E60-2-8 a E60-5-10), reprezentující tři hlavní směry práce. Počet vzorků může být redukován případ od případu podle možností měření nebo informací poskytnutých prostřednictvím konkrétní analýzy.

Pro dostatečnou charakterizaci materiálu byly vybrány metody: profilometrie, rentgenová difrakční analýza, rastrovací elektronová mikroskopie a rentgenová fotoelektronová spektroskopie.

4.1.1 Profilometrie

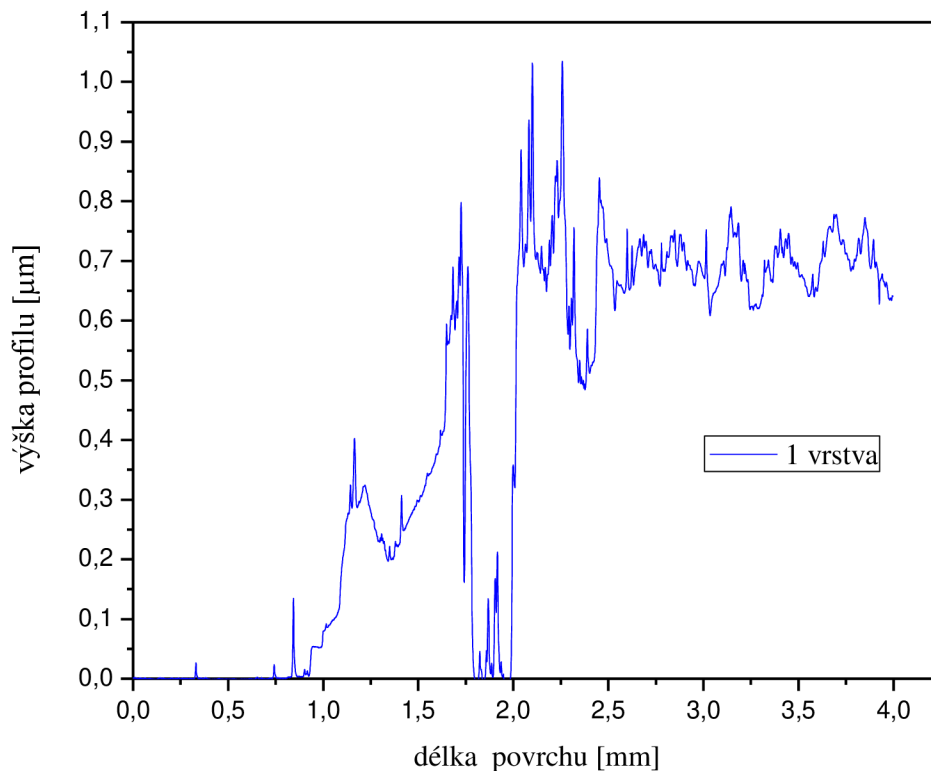
Vzorky E60-3APC-S9, E60-2-8 a E60-5-10 byly podrobeny měření na kontaktním profilometru DektakXT umístěném v laboratořích Centra materiálového výzkumu (CMV). Téměř všechny vzorky byly měřeny při identickém nastavení zařízení (Tabulka 12), kromě E60-5-10, kde se liší pouze jediný parametr a to dráha skenu (pozn. Scan Length [μm]), čili vzdálenost, kterou urazí hrot po povrchu vzorku, během konkrétního měření. U tohoto vzorku je hodnota dráhy skenu v porovnání s ostatními dvěma poloviční, tedy 2000 μm .

Tabulka 12: Parametry měření na profilometru DektakXT Bruker

Profile	Hills
Scan Duration	15 s
Scan Length	4000 (2000) μm
Scan Resolution	0,888494 μm
Scan type	Standart Scan
Stylus Force	3 mg
Stylus Scan Range	6,5 μm
Stylus Type	Radius : 12,5 μm

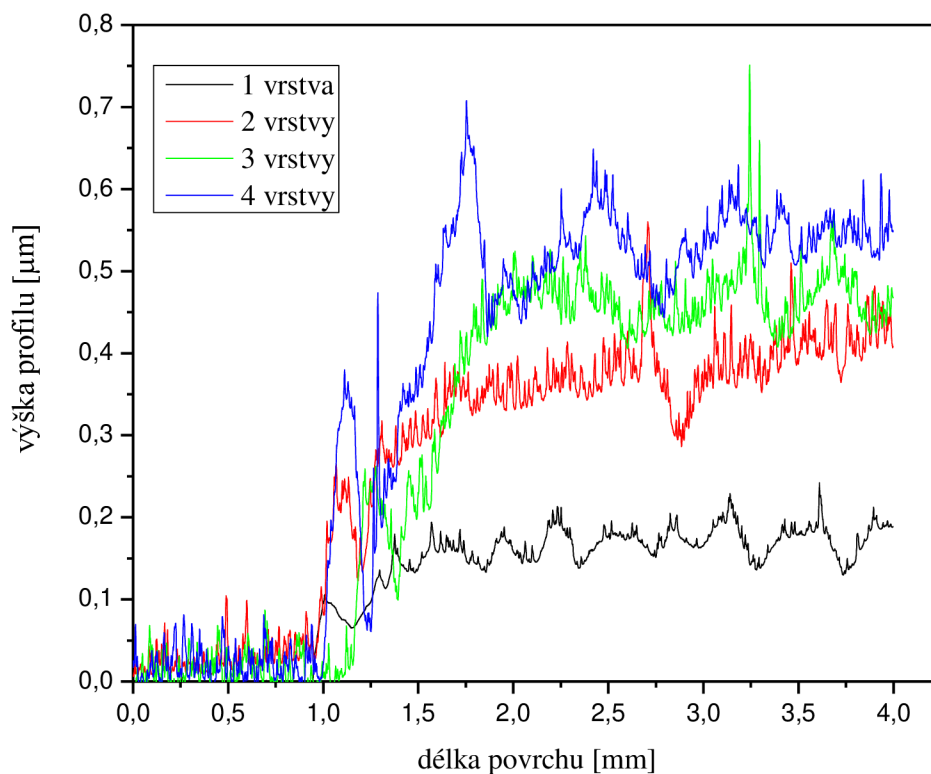
Měření bylo vždy provedeno tak, aby hrot jel přibližně 1 mm po skleněném substrátu a poté najel na vrstvu vzorku. Tímto způsobem je získán absolutní profil vrstvy.

V grafu (Obrázek 12) je znázorněn profil vzorku E60-3APC-S9 připravený nanášečí technikou spin coating. Zde je v rozsahu 1-2 mm na ose x pozorovatelné široké nepravidelné rozhraní substrát-vrstva zapříčiněné právě metodou přípravy. Pro x větší než 2,5 mm se již jedná o profil kontinuální vrstvy, kde se absolutní tloušťka vrstvy odečtená z osy y pohybuje mezi 0,6-0,8 μm .



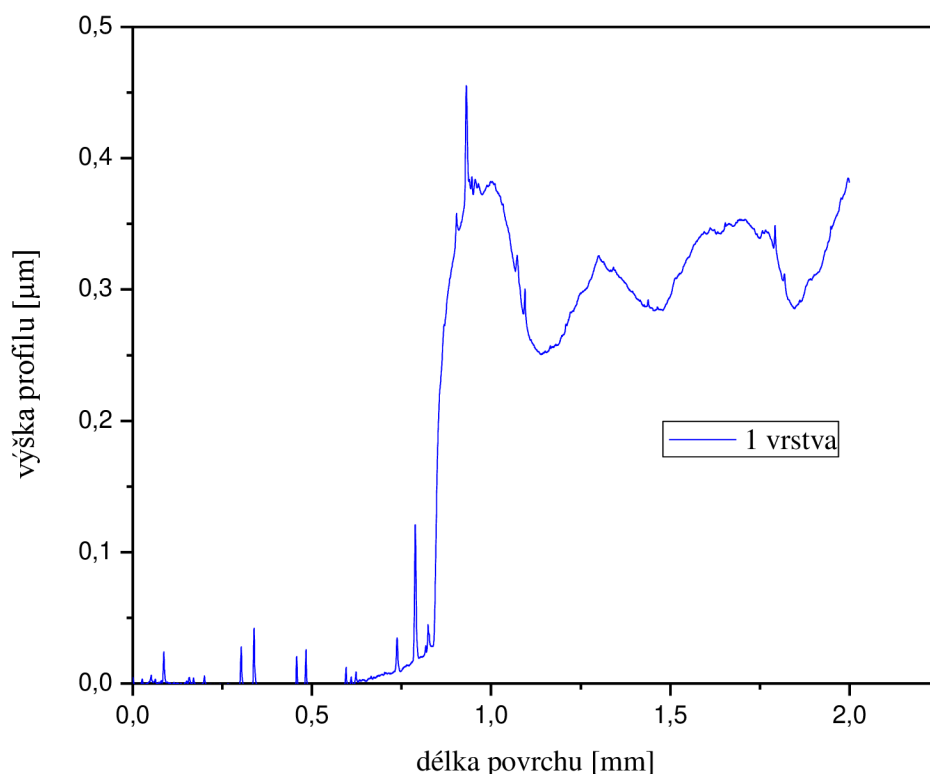
Obrázek 12: Graf závislosti tloušťky na délce měřeného povrchu vzorku E60-3APC-S9

Dalším analyzovaným vzorkem byl E60-2-8, na který byly materiálovým tiskem nanесeny vrstvy ve čtyřech odlišných tloušťkách (Obrázek 8). Výškový profil jednotlivých vrstev vzorku je znázorněn v grafu (Obrázek 13). Výškové profily vrstev potvrzují předpoklad, že se zvětšujícím se počtem nanесených vrstev zásobního solu je výsledná vrstva po výpalu tlustší, avšak s přibývajícimi vrstvami se vzájemné rozdíly v tloušťce zmenšují. Distribuce absolutního profilu vrstev se na vzorku pohybuje v rozpětí 0,1-0,6 μm . Zjevné nerovnosti, které je možno v grafu sledovat 0-1 mm délky měřeného povrchu, jsou přičítány nečistotám na substrátu v okolí vrstev. Jelikož nečistoty nelze lehce odstranit lze předpokládat, že se jedná o krystalický materiál vzniklý z vrstev při výpalu. V důsledku těchto nerovností se nestihl měřicí hrot profilometru na substrátu patřičně ustálit a záznam profilu dvou, tří a čtyř vrstev je v grafu roztřepený. Naopak mnohem hladší průběh vykazuje záznam jedné vrstvy, kde se podařilo nečistotám na skleněném substrátu téměř vyhnout. V neposlední řadě je možné konstatovat skutečnost, že u tlustších vrstev je širší rozhraní substrát-vrstva než u vrstev tenčích.



Obrázek 13: Graf závislosti tloušťky na délce měřeného povrchu vzorku E60-2-8

Výška profilu vrstvy E60-5-10 odečtena z grafu (Obrázek 14) se pohybuje v oblasti 2,5-4 μm . Obdobně jako E60-2-8 byl i tento vzorek připraven materiálovým tiskem. Tisk probíhá postupně v řádcích a v důsledku toho by měl mít jednovrstevný výsledný vzorek, v kolmém horizontálním směru na osu tisku, vlnitý charakter povrchu. Právě tento trend je možné velmi dobře sledovat na profilu vzorku E60-5-10 pro x větší než 1 mm, odkud začíná kontinuální vrstva vzorku. Tento fakt je ověřen i na profilu vzorku E60-2-8 (Obrázek 13), kde je pro jednu vrstvu pozorován analogický průběh.



Obrázek 14: Graf závislosti tloušťky na délce měřeného povrchu vzorku E60-5-10

4.1.2 Rentgenová difrakční analýza

U této metody bylo za cíl kladeno určení krystalické struktury připraveného materiálu. Opět byly zkoumány tři vzorky: E60-3APC-S9, E60-2-8 a E60-5-10. Přičemž na vzorku E60-2-8 proběhlo měření jak jednovrstevné transparentní části, tak i tmavé vrstvy připravené trojitým vrstvením zásobního solu při tisku.

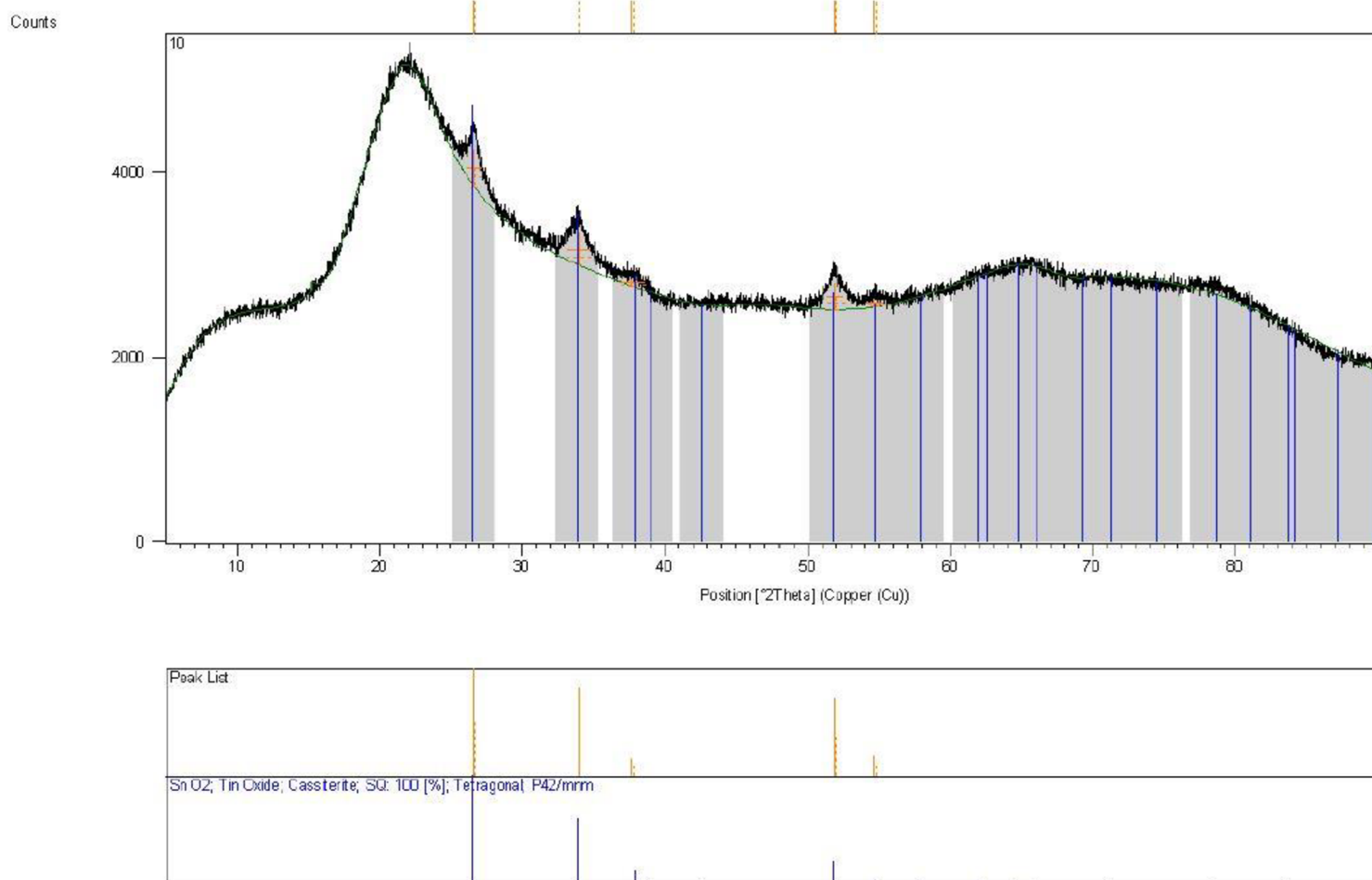
Vzorky byly proměřeny při identickém nastavení přístroje Empyrean (Tabulka 13). Všechny byly měřeny ve statické poloze, pouze u E60-5-10 bylo využito pomalé horizontální rotace substrátu.

Tabulka 13: Parametry měření na přístroji Empyrean PANalytical

Anode materiál	Cu	h k l	0 0 0
K-Alpha1 wavelength	1,540598 Å	Scan axis	Gonio
K-Alpha2 wavelength	1,5444260 Å	Scan range	4,994599999-90,00005005
Ratio K-Alpha2/K-Alpha1	0,5	Scan step size	0,0131303
Monochromator used	NO	No. of points	6474
Generator voltage	40 kV	Scan type	CONTINUOUS
Tube current	30 mA	Time per step	95,880 s

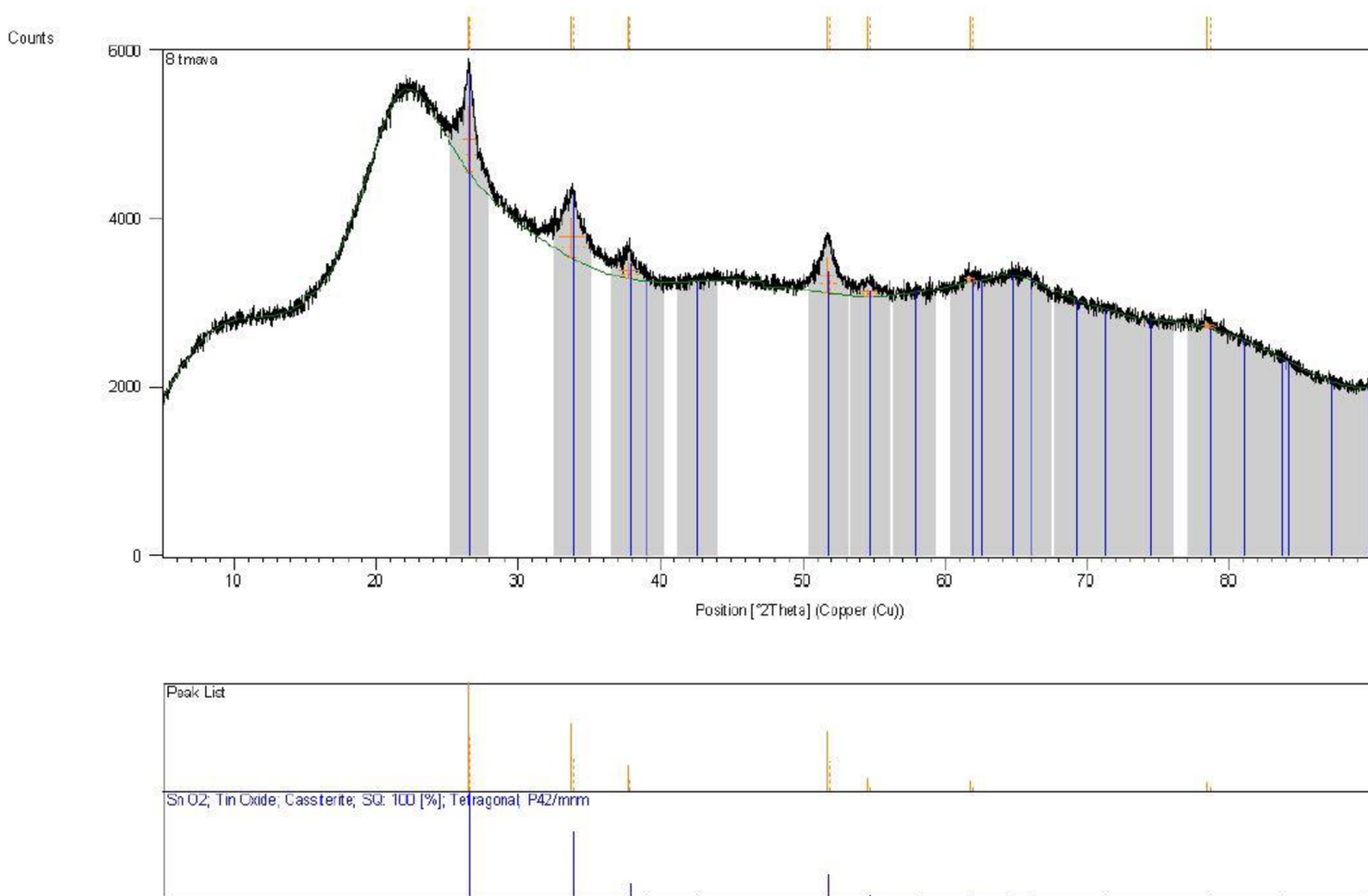
Ve všech vzorcích byla určena struktura kasiteritu. Dále bylo očekáváno zaznamenání volného antimonu, k tomu však nedošlo. Dají se tedy předpokládat dvě varianty. Buď se antimon pevně zabudoval do mřížky kasiteritu, kde nahradil atom cínu a díky velmi podobné velikosti atomu není v konkrétní rovině vrstev zaznamenán, nebo druhá a více pravděpodobnější varianta, že vzorky téměř žádný antimon neobsahují. Proto bude v dalších metodách analýzy kladen důraz na potvrzení či vyvrácení přítomnosti tohoto prvku (kapitola 4.1.3 a 4.1.4).

Jako ukázka naměřeného spektra byl vybrán záznam vzorku E60-5-10 (Obrázek 15). Vlnité pozadí náleží amorfnímu sklu substrátu. Označené ostré píky pak určují přítomnost kasiteritu.



Obrázek 15: XRD spektrum vzorku E60-5-10

Hypotéza o zbytku nespáleného uhlíku ve vrstvách zapříčiňující jejich tmavé zbarvení měla být potvrzena na XRD záznamu trojitě vrstvy vzorku E60-2-8 (Obrázek 16). Uhlík má však charakteristický pík v těsné blízkosti píku kasiteritu a tak nejde jeho přítomnost jednoznačně určit. Ostatní píky uhlíku by pak neměli být při jeho odhadovaném menším množství pozorovatelné. I když je v tomto případě intenzita píku kasiteritu větší, nelze říci, že je to zásluhou uhlíku. Spíše se dá předpokládat, že je vyšší v důsledku odlišné mikrostruktury zrn. Hypotéza o přítomnosti uhlíku v netransparentních vrstvách bude opětovně diskutována v následující kapitole 4.1.3, kde bude vzorek podroben prvkové analýze na elektronovém rastrovacím mikroskopu.



Obrázek 16: XRD spektrum trojité vrstvy vzorku E60-2-8

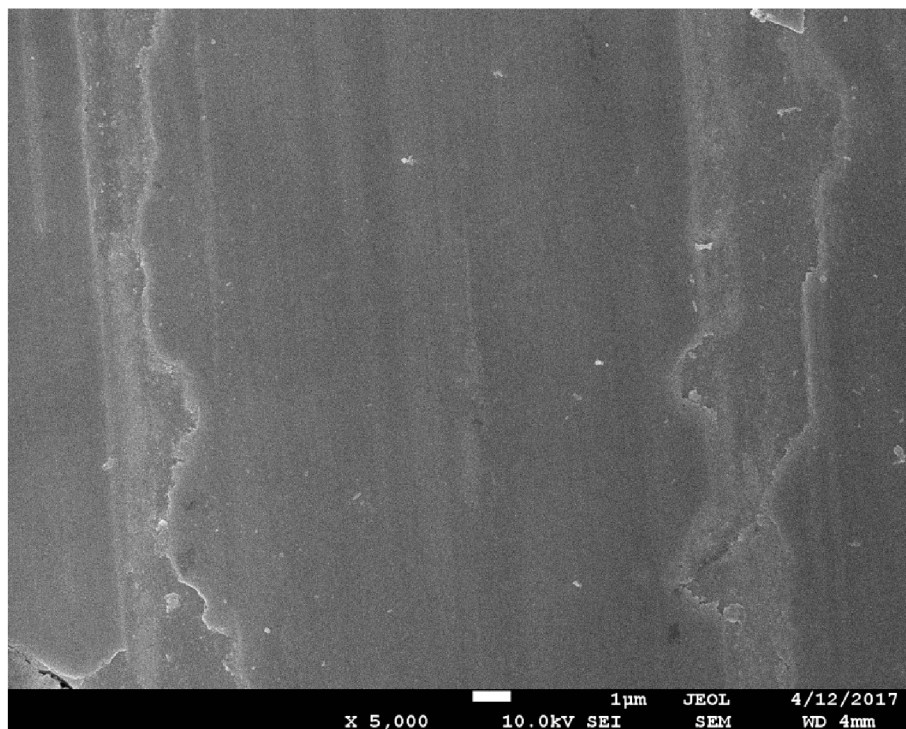
4.1.3 Rastrovací elektronová mikroskopie

Pomocí této metody byla studována mikrostruktura vzorků E60-3APC-S9 a E60-2-8, kde byla sledována transparentní vrstva a netransparentní trojitá vrstva. U každé vrstvy byly pořízeny dva snímky, první se zvětšením 5000krát a druhý 100 000krát. Při menším zvětšení je sledovaná topologie vzorku a při větším jeho mikrostruktura. Zdrojem signálu jsou zde sekundární elektrony (SEI), urychlovací napětí je 10 kV a detektor SEI je umístěn 4 mm nad povrchem vzorku.

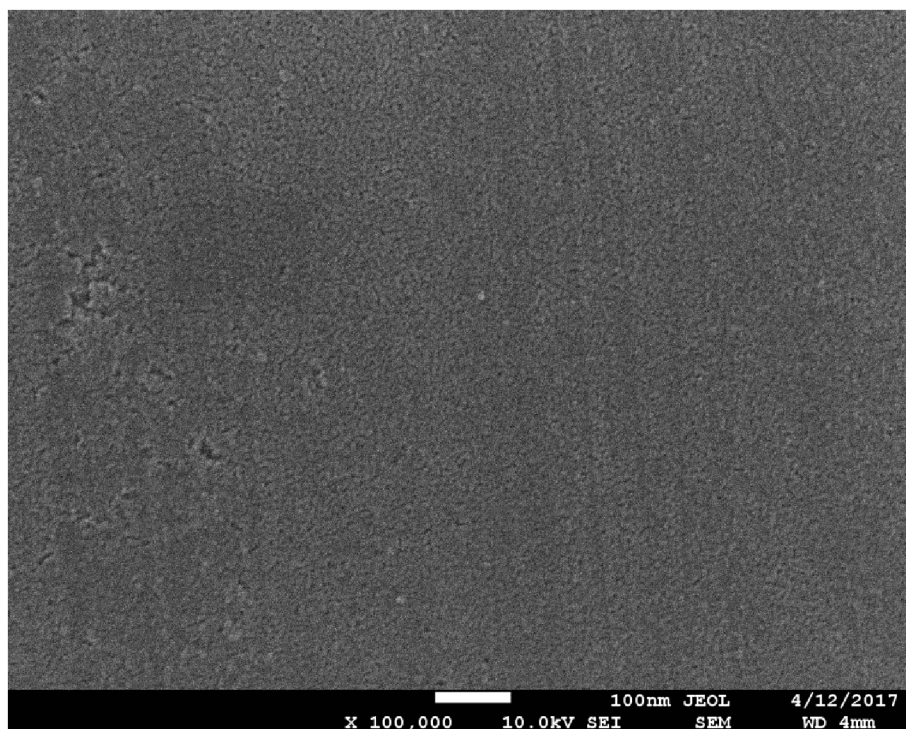
Na snímcích E60-3APC-S9 je znázorněna topologie (Obrázek 17) a mikrostruktura (Obrázek 18) vzorku. Topologie vzorku trpí většími celky nehomogenity, což je zapříčiněno omezenou přesností nanášení technikou spin coating.

Naopak velmi homogenní se jeví transparentní vrstva E60-2-8 při 5000× zvětšení (Obrázek 19). Mikrostruktura toho vzorku (Obrázek 20) obsahuje trošku větší zrna než E60-3APC-S9 (Obrázek 18), jinak je však podobná.

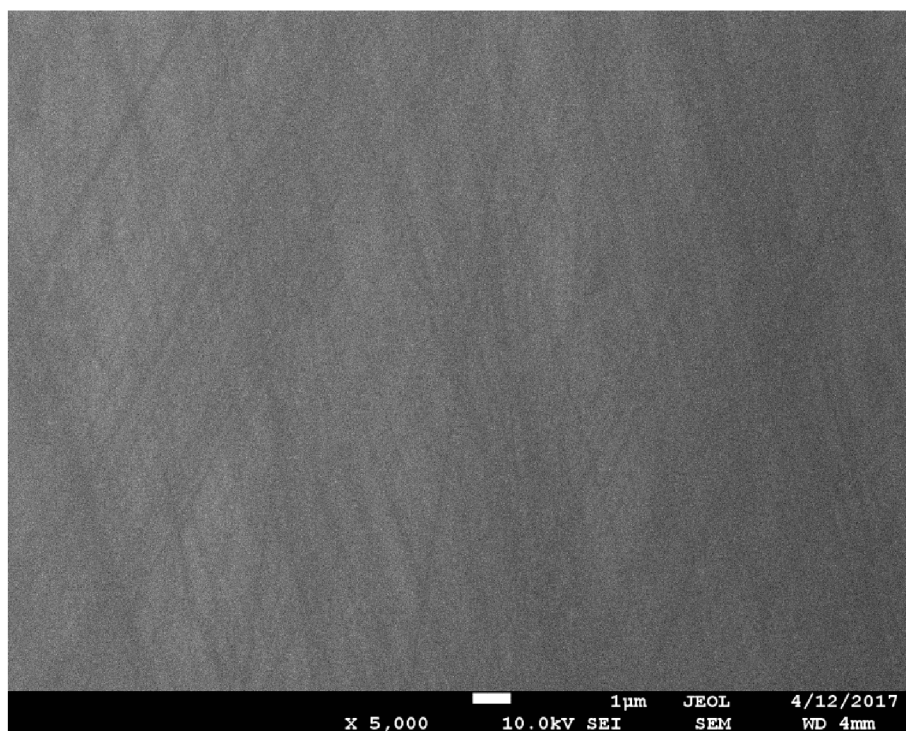
U jediného z měřených vzorků lze na snímku (Obrázek 21) trojně netransparentní vrstvy E60-2-8 snadno pozorovat černé oblasti, které s největší pravděpodobností náleží uhlíku. Ve srovnání s ostatními vzorky (Obrázek 18, Obrázek 20) dosahují jednotlivá zrna zdaleka největší velikosti (Obrázek 22). Tyto dva vizuální rozdíly mezi transparentní a netransparentní vrstvou vzorku E60-2-8 jsou očividné.



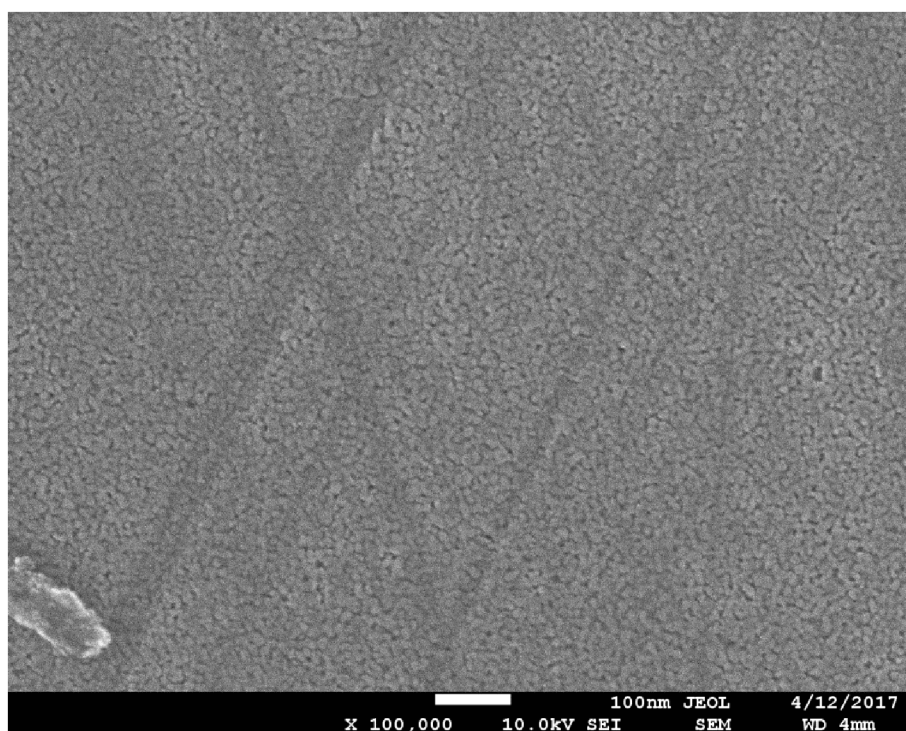
Obrázek 17: Snímek povrchu vzorku E60-3APC-S9 se zvětšením 5000×



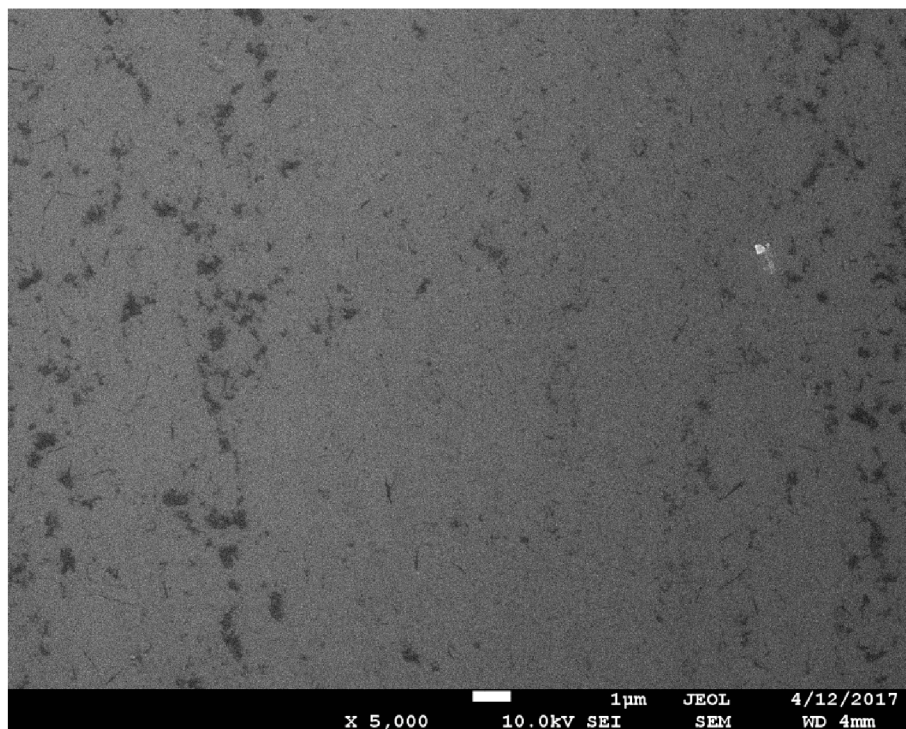
Obrázek 18: Snímek povrchu vzorku E60-3APC-S9 se zvětšením 100 000×



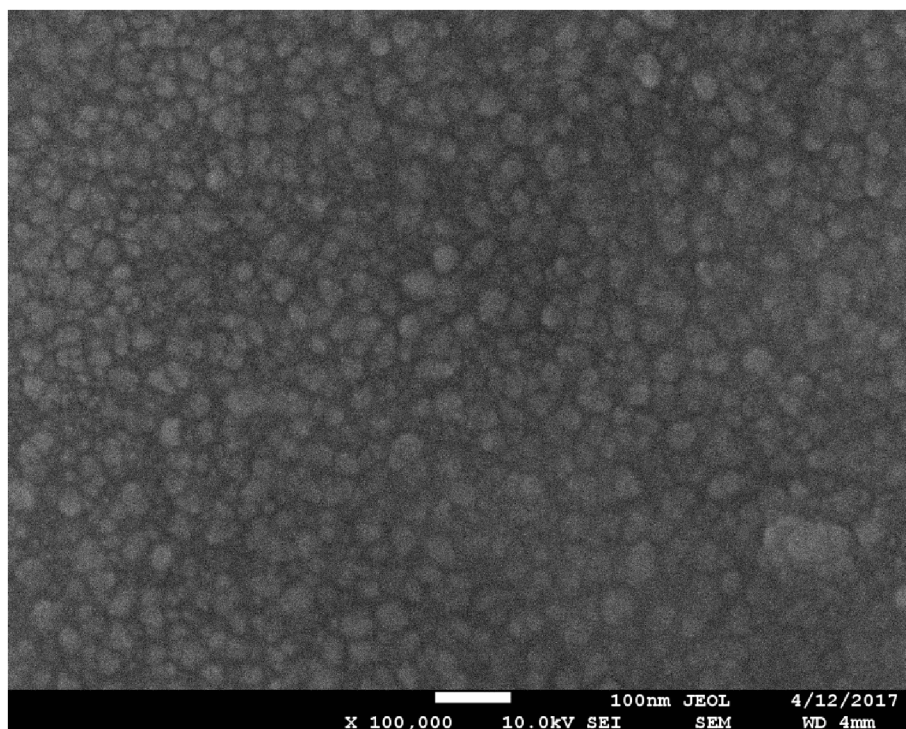
Obrázek 19: Snímek povrchu transparentní vrstvy vzorku E60-2-8 se zvětšením 5000×



Obrázek 20: Snímek povrchu transparentní vrstvy vzorku E60-2-8 se zvětšením 100 000×



Obrázek 21: Snímek povrchu netransparentní vrstvy vzorku E60-2-8 se zvětšením 5000×



Obrázek 22: Snímek povrchu netransparentní vrstvy vzorku E60-2-8 se zvětšením 100 000×

Na netransparentní vrstvě vzorku E60-2-8 byla provedena prvková analýza ve dvou různých místech, aby došlo k částečné eliminaci odchylky měření vzniklé náhodným výběrem místa na vzorku. Hlavním cílem této analýzy je určení přítomnosti antimonu a uhlíku. Pokud je obsah uhlíku do 5 hm. % je předpokládáno, že se jedná o odchylku v měření způsobenou uhlíkem vzniklým spálením bakterií a organismů přítomných na povrchu vzorku v důsledku manipulace.

V tabulce (Tabulka 14) jsou uvedeny výsledky analýzy. Překvapivě nebyla zaznamenána přítomnost antimonu ani v jednom z měřených míst, to znamená, že není ve vrstvě obsažen. Dalším zajímavým poznatkem je obsah uhlíku v okolí 7 hm. %, to potvrzuje hypotézu o jeho přítomnosti v netransparentních vrstvách, která se může významně podílet právě na jejich optických vlastnostech. Chlor je ve vrstvách přítomen v důsledku zvoleného postupu syntézy zásobního roztoku, který je připraven reakcí prekurzorů na bázi chloridů. Kontaminace vrstvy křemíkem nastává nejpravděpodobněji při výpalu vzorku, kdy může docházet k uvolnění části prvků ze skleněného substrátu do vrstvy, nebo přímo zachycením signálu podložního substrátu v důsledku slabé tloušťky vrstvy vzorku. Totéž platí o přítomnosti atomů sodíku.

Tabulka 14: Zastoupení prvků v netransparentní trojitě vrstvě E60-2-8

Prvek	První oblast měření [hm. %]	Druhá oblast měření [hm. %]
C	7	7,13
Na	0,21	0,11
Al	0,14	0,10
Si	6,20	4,99
Cl	3,12	3,35
Sn	45,25	46,86
O	38,09	37,45
Celkem	100	100

4.1.4 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie

Vzorek E60-5-10 byl proměřen metodou XPS ve dvou odlišných místech vrstvy při následujícím nastavení parametrů přístroje (Tabulka 15).

Tabulka 15: Nastavené parametrů přístroje při měření vzorku E60-5-10

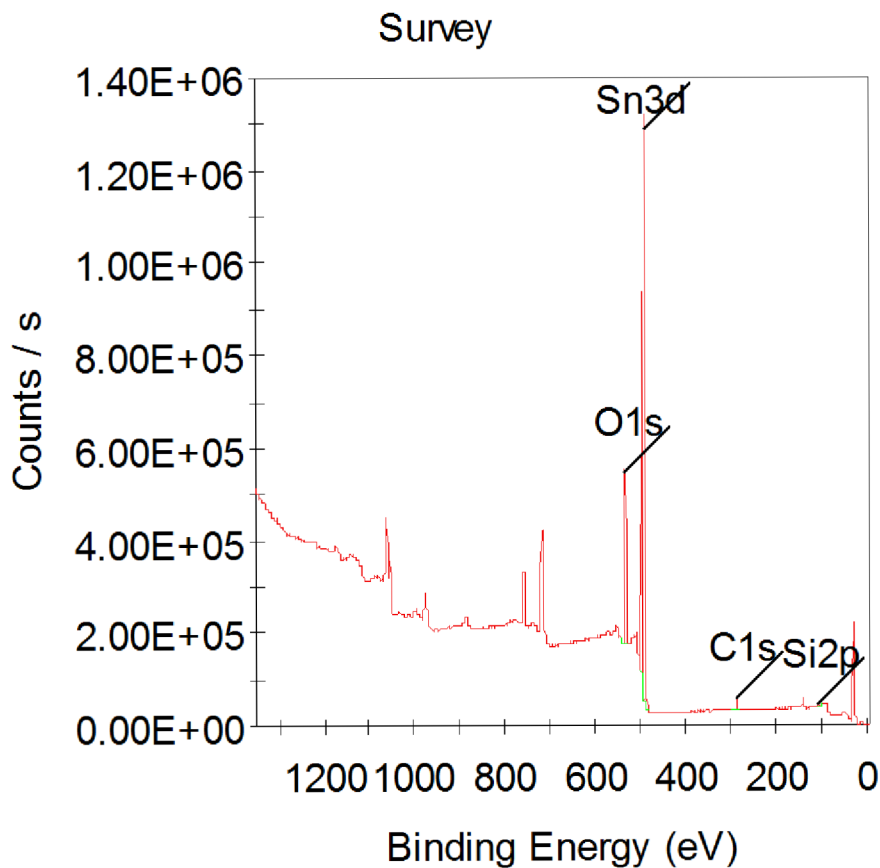
Source Gun Type	Al K Alpha	Analyser Mode	CAE : Pass Energy 50.0 eV
Spot Size	650 μ m	Energy Step Size	1,000 eV
Lens mode	Standart	Number of Energy Steps	1361

Z naměřených dat, lze konstatovat, že ve vrstvě vzorku E60-5-10 nebyla pomocí XPS analýzy detekována přítomnost antimonu (Tabulka 16). Spektrum prvního měření je znázorněno v grafu (Obrázek 23). Problémem při určení antimonu ve vzorku je přítomnost píku O 1s v oblasti okolo 530 eV, který se překrývá s teoreticky očekávaným píkem Sb 3d. Tento Sb 3d pík pak není možno rozlišit studiem jednoho vzorku, tedy v tomto případě E60-5-10, ale pouze porovnáním dvou vzorků s odlišným složením, jak je popsáno v následujícím odstavci.

Tabulka 16: Zastoupení prvků ve vrstvě E60-5-10

Detekovaný orbital prvku	První oblast měření [hm. %]	Druhá oblast měření [hm. %]
C 1s	12,94	13,42
O 1s	54,72	54,65
Si 2p	0,85	1,45
Sn 3d	31,49	30,48
Celkem	100	100

Přítomnost antimonu by se dala jednoznačně určit v případě porovnání spekter dvou vzorků, kde by první vzorek musel být připraven pouze se složením čistého oxidu cínu a druhý z oxidu cínu dopovaného antimonem. Z rozdílu intenzit sledovaného píku, v prvním případě pouze O 1s, v druhém pak společného O 1s a Sb 3d, těchto dvou spekter by se pak dal určit obsah antimonu v druhém vzorku [47].



Obrázek 23: Graf XPS spektra vzorku E60-5-10

5 ZÁVĚR

Prvním cílem práce bylo sestavení literární rešerše studované tematiky transparentních vodivých oxidů. Tomu je věnována přibližně první polovina Teoretické části práce (kapitola 2.2), kde je postupováno od nejzákladnější charakteristiky až ke konkrétním nosným materiálům zastupující tuto skupiny v čele s ITO, ATO a oxidem cíničitým. U každé ze zmíněných látek jsou uvedeny soudobé směry jejich modifikace a aplikace.

Jak již bylo diskutováno v Úvodu (kapitola 0), druhý a třetí cíl nelze chápat odděleně, ale naopak v úzkém kontextu. Příprava zásobního roztoku je detailně popsána v prvním experimentu praktické části (podkapitola 3.2). V literatuře vyhledaný sol-gel proces byl pro syntézu zvolen především díky snadné kontrolovatelnosti dopovaného množství antimonu, možnosti připravit jednorázově dostatečné množství potřebné pro všechny experimenty a to současně s inzerovanou stálostí ZS až po dobu jednoho roku [46]. Díky tomu mohl být ZS různě modifikován přidavkem látek k docílení optimalizace kompozic. Hledány byly jejich složení pro možnost depozice technikou spin coating nebo materiálovým tiskem. Tři hlavní směry modifikací vedly k přípravě kompozic: E60-3APC, E60-2 a E60-5. E60-3APC obsahující pouze ZS s přidavkem polymeru APC je nejlepších výchozí kompozicí pro přípravu vrstev technikou spin coating. Především díky vyšší viskozitě a dobré filmotvornosti. Při optimálních parametrech depozice (Tabulka 5), poskytují takto připravené vzorky poměrně stabilní hodnoty odezvy elektrického odporu na celé ploše vrstvy (Tabulka 10: Naměřené elektrické odpory vzorků z třetího experimentu Tabulka 10). E60-2 je kompozice o složení ZS a isobutanolu, zvolená pro depozici tiskem na materiálové tiskárně. Zde bylo potvrzeno, že při tisku na pyrexový substrát je dosaženo nižších elektrických odporů vrstev než na obyčejném sodnovápenatém sklu (Tabulka 9). S vizí lepší filmotvornosti vrstev při depozici tiskem byla připravena kompozice E60-5 o složení ZS, isobutanolu a příměsi PEG. Spolu s optimalizací parametrů depozice bylo dosaženo nižších hodnot el. odporu (Tabulka 11) než u vrstev připravených z kompozice E60-2.

Náplní čtvrtého cíle je charakterizace přípravného materiálu. Na základě analýzy vybraných vzorků, podrobně diskutované v podkapitole 4.1, lze konstatovat tyto skutečnosti. Byly připraveny transparentní elektricky vodivé vrstvy disponující tetragonální krystalickou strukturou kasiteritu (Obrázek 15), kde se další analýzou nepodařilo prokázat přítomnost antimonu (Tabulka 14, Tabulka 16) jakožto dopujícího prvku, za účelem zvýšení vodivosti. Netransparentnost některých vzorků je způsobena výskytem většího množství uhlíku uzavřeného ve vrstvách při výpalu (Tabulka 14). Nejnižší naměřené elektrické odpory vrstev na transparentních substrátech se pohybují v řádu jednotek $k\Omega$ (Tabulka 9, Tabulka 10, Tabulka 11). Výška profilu připravených vrstev byla stanovena v rozsahu od 0,1-1 μm (4.1.1).

6 ZDROJE

- 1 Tahar RBH, Ban T, Ohya Y, Takahashi Y. Tin doped indium oxide thin films: Electrical properties. *Journal of Applied Physics* 1998, 83: 2631-2645
- 2 Minami T. Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes. *Semiconductor Science and Technology* 2005, 20: S35-S44
- 3 Granqvist CG, Hultaker A. Transparent and conducting ITO films: new developments and applications. *Thin Solid Films* 2002, 411: 1-5
- 4 Alam MJ, Cameron DC. Optical and electrical properties of transparent conductive ITO thin films deposited by sol-gel process. *Thin Solid Films* 2000, 377: 455-459
- 5 Babu BM, Vadivel S. High performance humidity sensing properties of indium tin oxide (ITO) thin films by sol-gel spin coating method. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics* 2017, 28: 2442-2447
- 6 Kim BC, Kim JY, Lee DD, Lim JO, Huh JS. Effects of crystal structures on gas sensing properties of nanocrystalline ITO thick films. *Sensors and Actuators B-Chemical* 2003, 89: 180-186
- 7 Bazargan AM, Sharif F, Mazinani S, Naderi N. A high quality ITO/PET electrode for flexible and transparent optoelectronic devices. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics* 2017, 28: 2962-2969
- 8 Kim TH, Park SH, Kim DH, Nah YC, Kim HK. Roll-to-roll sputtered ITO/Ag/ITO multilayers for highly transparent and flexible electrochromic applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2017, 160: 203-210
- 9 Poorali MS, Bagheri-Mohagheghi MM. Effect of the graphene doping level on the electrical and optical properties of indium tin oxide (ITO) films prepared by spray pyrolysis. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics* 2016, 27: 10411-10420
- 10 Jiang CY, Zeng XZ, Wu BJ, Zeng Q, Pang WH, Tang J. Electrochemical co-deposition of reduced graphene oxide-gold nanocomposite on an ITO substrate and its application in the detection of dopamine. *Science China-Chemistry* 2017, 60: 151-156
- 11 Pal RK, Kundu SC, Yadavalli VK. Biosensing using photolithographically micropatterned electrodes of PEDOT:PSS on ITO substrates. *Sensors and Actuators B-Chemical* 2017, 242: 140-147
- 12 Batzill M, Diebold U. The surface and materials science of tin oxide. *Progress in Surface Science* 2005, 79: 47-154
- 13 Rana MPS, Singh F, Joshi K, Negi S, Ramola RC. Influence of electronic excitations on structural, optical and electrical properties of undoped and antimony doped tin oxide thin films. *Thin Solid Films* 2016, 616: 34-42
- 14 Rockenberger J, zum Felde U, Tischer M, Troger L, Haase M, Weller H. Near edge X-ray absorption fine structure measurements (XANES) and extended x-ray absorption fine structure measurements (EXAFS) of the valence state and coordination of antimony in doped nanocrystalline SnO₂. *Journal of Chemical Physics* 2000, 112: 4296-4304
- 15 Jain G, Kumar R. Electrical and optical properties of tin oxide and antimony doped tin oxide films. *Optical Materials* 2004, 26: 27-31
- 16 Montero J, Guillen C, Herrero J. Discharge power dependence of structural, optical and electrical properties of DC sputtered antimony doped tin oxide (ATO) films. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2011, 95: 2113-2119
- 17 Luo L, Bozyigit D, Wood V, Niederberger M. High-Quality Transparent Electrodes Spin-Cast from Preformed Antimony-Doped Tin Oxide Nanocrystals for Thin Film Optoelectronics. *Chemistry of Materials* 2013, 25: 4901-4907
- 18 Guillen C, Montero J, Herrero J. ITO/ATO bilayer transparent electrodes with enhanced light scattering, thermal stability and electrical conductance. *Applied Surface Science* 2016, 384: 45-50

- 19 Rahman MM, Ahmed J, Asiri AM. Development of Creatine sensor based on antimony-doped tin oxide (ATO) nanoparticles. *Sensors and Actuators B-Chemical* 2017, 242: 167-175
- 20 Moir J, Soheilnia N, O'Brien P, Jelle A, Grozea CM, Faulkner D, Helander MG, *et al.* Enhanced Hematite Water Electrolysis Using a 3D Antimony-Doped Tin Oxide Electrode. *Acs Nano* 2013, 7: 4261-4274
- 21 Rechberger F, Stadler R, Tervoort E, Niederberger M. Strategies to improve the electrical conductivity of nanoparticle-based antimony-doped tin oxide aerogels. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 2016, 80: 660-666
- 22 Rechberger F, Ilari G, Niederberger M. Assembly of antimony doped tin oxide nanocrystals into conducting macroscopic aerogel monoliths. *Chemical Communications* 2014, 50: 13138-13141
- 23 Cognard G, Ozouf G, Beauger C, Berthome G, Riassetto D, Dubau L, Chattot R, *et al.* Benefits and limitations of Pt nanoparticles supported on highly porous antimony-doped tin dioxide aerogel as alternative cathode material for proton-exchange membrane fuel cells. *Applied Catalysis B-Environmental* 2017, 201: 381-390
- 24 Perednis D, Gauckler LJ. Thin film deposition using spray pyrolysis. *Journal of Electroceramics* 2005, 14: 103-111
- 25 Helmersson U, Lattemann M, Bohlmark J, Ehiasarian AP, Gudmundsson JT. Ionized physical vapor deposition (IPVD): A review of technology and applications. *Thin Solid Films* 2006, 513: 1-24
- 26 Choy KL. Chemical vapour deposition of coatings. *Progress in Materials Science* 2003, 48: 57-170
- 27 Wen JY, Wilkes GL. Organic/inorganic hybrid network materials by the sol-gel approach. *Chemistry of Materials* 1996, 8: 1667-1681
- 28 Lakshmi BB, Dorhout PK, Martin CR. Sol-gel template synthesis of semiconductor nanostructures. *Chemistry of Materials* 1997, 9: 857-862
- 29 Hench LL, West JK. THE SOL-GEL PROCESS. *Chemical Reviews* 1990, 90: 33-72
- 30 RATH, Karen. [sol gel process]. In: Lawrence Livermore National Laboratory [online]. Livermore, Kalifornie, USA: Lawrence Livermore National Laboratory, 2005 [cit. 2017-04-05]. Dostupné z: <https://str.llnl.gov/str/May05/Satcher.html>
- 31 Patil PS. Versatility of chemical spray pyrolysis technique. *Materials Chemistry and Physics* 1999, 59: 185-198
- 32 Bornside DE, Macosko CW, Scriven LE. SPIN COATING - ONE-DIMENSIONAL MODEL. *Journal of Applied Physics* 1989, 66: 5185-5193
- 33 Faustini M, Louis B, Albouy PA, Kuemmel M, Grosso D. Preparation of Sol-Gel Films by Dip-Coating in Extreme Conditions. *Journal of Physical Chemistry C* 2010, 114: 7637-7645
- 34 Calvert P. Inkjet printing for materials and devices. *Chemistry of Materials* 2001, 13: 3299-3305
- 35 Alaman J, Alicante R, Pena JI, Sanchez-Somolinos C. Inkjet Printing of Functional Materials for Optical and Photonic Applications. *Materials* 2016, 9
- 36 Paepegaey AM, Barker ML, Bartlett DW, Mistry M, West NX, Hellin N, Brown LJ, *et al.* Measuring enamel erosion: A comparative study of contact profilometry, non-contact profilometry and confocal laser scanning microscopy. *Dental Materials* 2013, 29: 1265-1272
- 37 Gilmour KR, Paul SJ, Boyd MR, Ashbridge MTJ, Leacock AG. Modified 2D stylus profilometry and its application to frictional analyses in sheet metal forming operations. *Tribology International* 1999, 32: 553-558
- 38 Robinson IK, Tweet DJ. SURFACE X-RAY-DIFFRACTION. *Reports on Progress in Physics* 1992, 55: 599-651
- 39 Gao PY, Tong QC, Lv J, Wang YC, Ma YM. X-ray diffraction data-assisted structure searches. *Computer Physics Communications* 2017, 213: 40-45

- 40 McMullan D. SCANNING ELECTRON-MICROSCOPY 1928-1965. *Scanning* 1995, 17: 175-185
- 41 Smith KCA, Oatley CW. THE SCANNING ELECTRON MICROSCOPE AND ITS FIELDS OF APPLICATION. *British Journal of Applied Physics* 1955, 6: 391-399
- 42 Suzuki E. High-resolution scanning electron microscopy of immunogold-labelled cells by the use of thin plasma coating of osmium. *Journal of Microscopy-Oxford* 2002, 208: 153-157
- 43 Denk W, Horstmann H. Serial block-face scanning electron microscopy to reconstruct three-dimensional tissue nanostructure. *Plos Biology* 2004, 2: 1900-1909
- 44 Yamashita T, Hayes P. Analysis of XPS spectra of Fe²⁺ and Fe³⁺ ions in oxide materials. *Applied Surface Science* 2008, 254: 2441-2449
- 45 Yang D, Velamakanni A, Bozoklu G, Park S, Stoller M, Piner RD, Stankovich S, *et al.* Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and Micro-Raman spectroscopy. *Carbon* 2009, 47: 145-152
- 46 Galaviz-perez JA, Chen F, Shen Q, Vargas-garcia JR, Zhang LM. Enhancement and Optimization of ATO Nano-crystalline Films Properties by the Addition of Acetylacetone as Modifier in the Sol-gel Process. *Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition* 2015, 30: 873-881
- 47 Ouyang P, Zhang H, Wang Y, Chen WH, Li ZC. Electrochemical & microstructural investigations of magnetron sputtered nanostructured ATO thin films for application in Li-ion battery. *Electrochimica Acta* 2014, 130: 232-238

7 SEZNAM ZKRATEK

APC = acetát propionát celulózy

ATO = oxid cíničitý dopovaný antimonem

ato-sl-10 = oxid cíničitý dopovaný antimonem, připraven ze ZS, vzorek číslo 10

E60-1 = ovrstvovací roztok pro přípravu E60-1-1 až E60-1-5 vzorků

HEC = hydroxyethylcelulóza

ITO = oxid inditý dopovaný cínem

PEG = polyethylenglykol

PVP = polyvinylpyrrolidin

SEI = sekundární elektrony

SEM = rastrovací elektronová mikroskopie

TCF = transparentní vodivé vrstvy

TCO = transparentní vodivé oxidy

XPS = rentgenová fotoelektronová spektroskopie

XRD = rentgenová difrakční analýza

ZS = zásobní sol; ATO sol