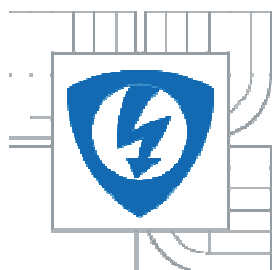


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH
TECHNOLOGIÍ
ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

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

TENKÉ VRSTVY OXIDU TITANIČITÉHO
PŘIPRAVENÉ ELEKTROCHEMICKU CESTOU
THIN LAYERS TiO_2 PREPARED BY ELECTROCHEMICAL WAY

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

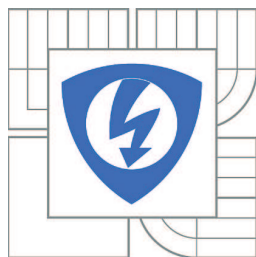
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. PAVEL JANOV

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

doc. Ing. MARIE SEDLAŘÍKOVÁ, CSc.

BRNO 2012



VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta elektrotechniky
a komunikačních technologií

Ústav elektrotechnologie

Diplomová práce

magisterský navazující studijní obor
Elektrotechnická výroba a management

Student: Bc. Pavel Janov

ID: 78211

Ročník: 2

Akademický rok: 2011/2012

NÁZEV TÉMATU:

Tenkové vrstvy oxidu titaničitého připravené elektrochemickou cestou

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Prostudujte způsoby přípravy tenkých oxidových vrstev oxidu titaničitého a jejich interkalační vlastnosti. Připravte tenké vrstvy oxidu titaničitého elektrodepozicí na tenké vodivé vrstvy. Porovnejte s vrstvami připravenými vakuovými metodami. Proměřte jejich elektrodové vlastnosti v elektrolytech obsahujících lithium. Naměřené výsledky porovnejte a vyhodnoťte.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucí diplomové práce.

Termín zadání: 6.2.2012

Termín odevzdání: 24.5.2012

Vedoucí práce: doc. Ing. Marie Sedlářiková, CSc.

Konzultanti diplomové práce:

prof. Ing. Jiří Kazelle, CSc.

Předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

Autor diplomové práce nesmí při vytváření diplomové práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č.40/2009 Sb.

Abstrakt:

Předkládaná práce se zabývá přípravami aktivních elektrochromických vrstev oxidu titaničitého a jejich interkalačních vlastností. Elektrodepozicí byla vytvořena aktivní vrstva na skleněných substrátech pokryté tenkou transparentní elektronovou vrstvou $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO). Porovnávali se funkční vrstvy připravené elektrolyticky s funkčními vrstvami připravené vakuovými metodami. Dále se vyhodnocovali jejich elektrodové vlastnosti v elektrolytech obsahující lithium.

Abstract:

This work deals with issue of preparation active electrochromic film of titanium dioxide and intercalation properties. By electrodeposition was created active film on glass substrates covered with transparent conductive thin-film $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO). The active films prepared by electrolytic way were compared with active films prepared by vacuum methods. Then has been studied theirs electrode properties in electrolytes containing lithium.

Klíčová slova:

Elektrochromismus, tenká vrstva, titan, oxid titaničitý, TiO_2 , vakuové metody, elektrodepozice

Keywords:

Electrochromism, thin film, titanium, titanium dioxide, TiO_2 , vacuum methods, electrodeposition

Bibliografická citace mé práce:

JANOV, P. *Tenké vrstvy oxidu titaničitého připravené elektrochemickou cestou*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2012. 56 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc..

Prohlášení autora o původnosti díla:

Prohlašuji, že jsem tuto vysokoškolskou kvalifikační práci vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce, s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury. 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 24.05.2012

.....

podpis autora

Poděkování

Děkuji vedoucímu diplomové práce doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc. za vytvoření vhodných podmínek k realizaci experimentálních prací, prof. Ing. Jiřímu Vondrákovi za metodické vedení při plnění úloh na diplomovou práci, Ing. Ivanovi Jakubisovi za užitečné rady a za pomoc při měření na mikrovahách QCM, elektrodepozici a cyklické voltametrii. Dále děkuji Ing. Pavlovi Čudekovi za pomoc při měření na AFM mikroskopu.

Obsah

1. Úvod	6
2. Teoretický rozbor	7
2.1 Elektrochromismus.....	7
2.1.1 Vrstva transparentní (elektroda).....	7
2.1.2 Vrstva iontového vodiče (elektrolyt)	7
2.1.3 Vrstva elektrochromní.....	8
2.1.4 Protielektroda.....	8
2.2 Elektrochromní proces	8
2.2.1 Prvotní myšlenka	8
2.2.2 Proces zbarvení elektrochromního prvku	9
2.3 Způsob a intenzita zbarvení elektrochromního prvku	11
2.4 Materiály vrstev elektrochromního prvku	11
2.4.1 Elektrochromní materiály.....	11
2.4.2 Iontové vodiče	14
2.4.3 Transparentní elektronově vodivé vrstvy.....	15
2.5 Technologie přípravy tenkých vrstev	16
2.5.1 Chemické metody.....	16
2.5.1.3 Metoda dip-coating.....	18
2.5.1.4 Metoda spin-coating	19
2.5.1.5 Pyrolitická metoda.....	20
2.5.2 Fyzikální metody.....	20
2.6 Cyklická voltametrie	22
2.7 QCM (křemenné mikrováhy).....	23
2.8 Mikroskopie atomárních sil (AFM)	23
2.9 Praktické a komerční využití.....	24
2.9.1 Elektrochromické zobrazovače a displeje	24
2.9.2 "Inteligentní skla a zrcátka"	24
3 Praktická část	26
3.1 Příprava elektrochromní vrstvy	26
3.2 Elektrodepozice roztoku s prekurzorem $C_4K_2O_9Ti$ na skleněný substrát	27
3.2.1 Použití Faradayova elektrolytického zákona během elektrodepozice.....	29
3.2.2 Interkalace a deinterkalace lithia z roztoku 0,5 M $LiClO_4$	30
3.3 Elektrodepozice funkčního roztoku na skleněné substráty s tenkou.....	31

vodivou vrstvou ITO 40 a 80 Ω (cm^{-2})	31
3.4 Postup měření	35
3.5 Vakuově naprášená tenká funkční vrstva TiO_2 na skleněném substrátě	35
s tenkou vodivou vrstvou ITO 40 Ω (cm^{-2})	35
3.5.1 Vyhodnocování závislostí elektrochromních vlastností vakuově naprášené tenké	36
funkční vrstvy TiO_2	36
3.6 Porovnávání vyhodnocených závislostí elektrochromních vlastností aktivních vrstev pro různé napětí s aktivní vrstvou nanosenou vakuově	37
3.7 Vyhodnocování závislostí optické propustnosti	42
3.8 Analýza aktivní vrstvy pomocí diagnostických zařízení	46
3.9 Použité měřicí přístroje	51
4. Závěr	52
5. Použitá literatura	54

1. Úvod

Elektrochromismus objevil v roce 1969 Dr. S. K. Deb, když zjistil elektrochromní vlastnosti vrstvy WO₃. Přestože je tento jev intenzivně studován již více než 30 let, není ještě fyzikální mechanismus změny barvy zcela objasněn

Elektrochromismus je jev, při kterém nastává spektrální posun indukovaný polem, přesněji řečeno vratný optický jev indukovaný elektrickým polem. Využití elektrochromismu nám nabízí tři možnosti využití: buď řízenou transmitanci (propustnost), reflektanci (odrazivost) nebo změnu barevného kontrastu. Hlavní předností při využití tohoto jevu se pak stává jeho technologická jednoduchost, nízké náklady na výrobu a možnost pokrytí velkých ploch.

Využití elektrochromního jevu: např. u elektronicky řízených zpětných zrcátek do aut, která se při oslnění světly následujícího vozu zatmívají, avšak zůstávají zrcadlící »smart mirror«, či informační displej přímo v čirém skle a nebo řada dalších využití ve vojenské technice.

Specifické vlastnosti především: životnost, dlouhodobá odolnost vůči slunečnímu záření, neutrální zbarvení jak v propustném, tak v absorbujícím stavu, rychlost odezvy na světelný impuls. [1]

2. Teoretický rozbor

2.1 Elektrochromismus

Elektrochromní procesy jako podskupina procesů interkalárních:

Proto, aby interkalační sloučenina mohla být elektrochromním materiálem musí splňovat tyto tři podmínky.

- a) Směsná tj. iontová a elektronová vodivost, která je nezbytná k udržení elektronegativity.
- b) Krystalografická struktura umožňující elektrochemickou interkalaci atomů nebo iontů hosta do hostitele.
- c) Přítomnost barevných center, které zajišťují optickou absorpci ve viditelné části světla. [2]

2.1.1 Vrstva transparentní (elektroda)

Na tuto vrstvu se v podstatě kladou tři hlavní nároky:

- a) Vysoká elektronová vodivost.
- b) Vysoká propustnost světla v rozsahu vlnových délek kolem 0,35 až 1,5 μm .
- c) Chemicky a elektrochemicky inertní.

Do praktické výroby by se pak dala vložit ještě jedna podmínka a to ekonomická únosnost pro velké plochy (to však platí více či méně pro všechny ostatní vrstvy).

Na tuto vrstvu se připojuje elektrické napětí a jejím úkolem je jednak rovnoměrné rozložení potenciálu po celé ploše a zároveň se stává buď zdrojem pro inzerce elektronů do aktivní vrstvy nebo naopak základnou pro odebrání elektronů z aktivní vrstvy.

2.1.2 Vrstva iontového vodiče (elektrolyt)

Vrstva iontového vodiče tedy elektrolytu, slouží jako:

- a) zdroj iontů pro jejich inzerce do aktivní vrstvy
- b) základna pro jejich odebrání

Proto elektrolyt elektrochromních prvků musí umožňovat rychlý přenos nosných iontů mezi aktivními vrstvami, tj. mezi elektrochromní vrstvou a mezi protielektrodou. Musí mít

poměrně vysokou vodivost (asi $>10^{-12}$ S/cm) při pokojové teplotě a samozřejmě musí umožňovat světelnou propustnost.

2.1.3 Vrstva elektrochromní

Jedná se o samotnou aktivní vrstvu elektrochromního prvku. Přijímá elektrony z transparentní vrstvy a ionty elektrolytu. Dochází k tomu za pomoci vnějšího elektrického pole, které vyvolává elektrochemické procesy inzerce iontů a elektronů. Při tomto procesu nedochází ke změně krystalografické struktury hostitelské látky, pouze ke změně složení. Proto se při opačném ději vyvolaném vnějším elektrickým polem opačné polaritě vrací látka do původního stavu (při vylučování jak iontů tak elektronů).

Vlivem vstupu iontů do vrstvy se mění její světelná propustnost v rozmezí viditelného spektra nebo barevný kontrast procházejícího světla.

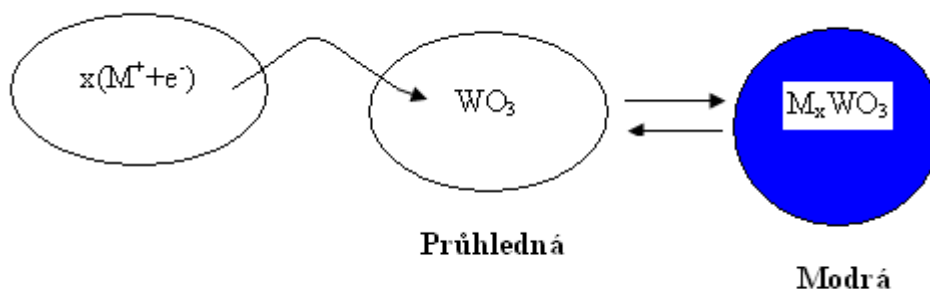
2.1.4 Protielektroda

Jde se o vrstvu zachycující ionty, umožňující po odstranění vnějšího elektrického pole vyrovnání potenciálu uvnitř elektrochemního prvku. Jedná se o materiál stejných vlastností, jako elektrochromní vrstva. V mnoha případech funguje protielektroda, jako elektrochromní materiál. Obecně však materiál protielektrody nemusí při procesech inzerce a deionizace měnit svou světelnou propustnost, nebo barevný kontrast. [2] [3] [4]

2.2 Elektrochromní proces

2.2.1 Prvotní myšlenka

Elektrochromismus je založen na faktu, že látka může vlivem změny svého složení měnit svou světelnou propustnost, nebo barevný kontrast a dále na principu interkalačních sloučenin, tj. můžeme měnit složení látky pomocí inzerce atomů, nebo molekul, aniž bychom výrazně změnilly její krystalografickou strukturu. Tento jev popisuje obr.1



Obr. 1 Reakce vrstvy WO_3 při inzerce iontů

Jak je naznačeno na obrázku 2 dostatečně tenká vrstva čistého oxidu wolframu WO_3 je průhledná. Po inzerci iontů (v tomto případě M^+ značí ionty lithia Li^+) se vrstva zbarví do modra.

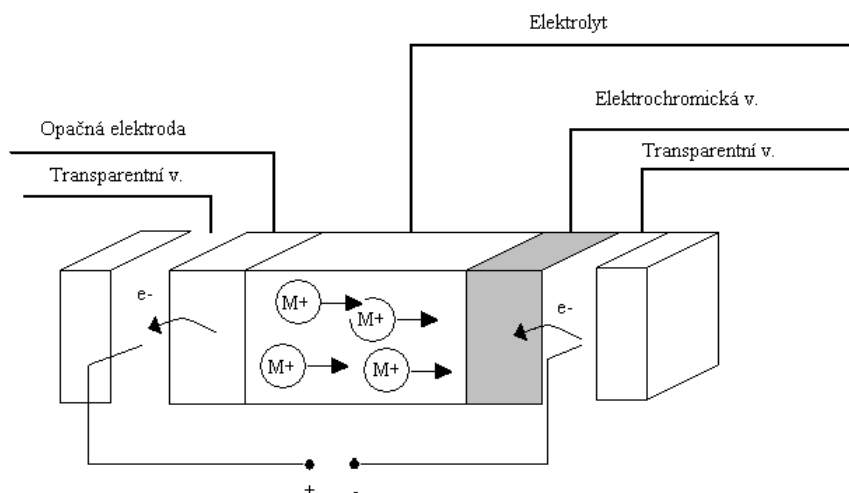
Chemický pohled nám dává rovnice (2 - 1), podle níž je vidět, že se jedná o vratnou reakci.



Zajistíme-li tedy pro elektrochromní vrstvu zdroj elektronů a iontů, potažmo vrstvu vyrovnávající potenciál, lze tuto vrstvu opakovaně zbarvit a odbarvit. To nám umožní konstrukce elektrochromního prvku jak jsme si jej definovali v předchozí kapitole. [2] [3]

2.2.2 Proces zbarvení elektrochromního prvku

Proces zbarvení elektrochromního prvku je zachycen na obr.2



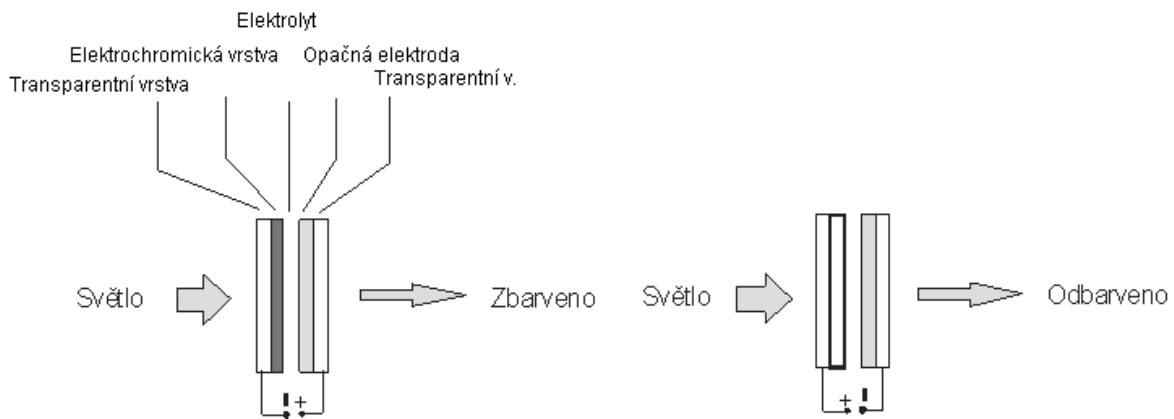
Obr. 2 Proces zbarvení elektrochromního prvku

Přivedením záporného napětí na transparentní vrstvu s elektronovou vodivostí vzniká v této vrstvě přebytek záporného náboje a elektrony jsou z ní vylučovány do elektrochromní vrstvy. Zároveň jsou z elektrolytu přitahovány do elektrochromní vrstvy kladné ionty obsažené v elektrolytu. Následkem injekce iontů do elektrochromní vrstvy dochází

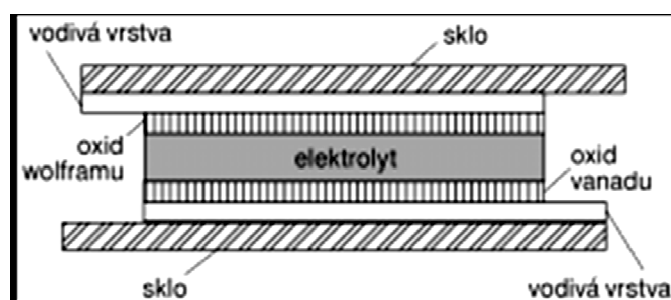
k přechodu na jinou energetickou hladinu a tím ke „zbarvení“. U kladné elektrody jsou z vrstvy „protielektrody“ vyloučeny elektrony.

Po odstranění vnějšího napětí jsou tedy jednotlivé potenciály mezi vrstvami vyrovnány a nedochází mezi nimi k žádné výměně nábojů. Elektrochromní prvek zůstává zbarvený až do chvíle, než na něj přivedeme vnější napětí opačné polarity.

Přivedením napětí opačné polarity se z elektrochromní vrstvy začnou vylučovat elektrony zpět do transparentní vrstvy a ionty do elektrolytu. Elektrochromní vrstva se vrací do původního stavu a odbarvuje se. Opět dochází k vyrovnání potenciálů mezi vrstvami a proto se po odstranění vnějšího elektrického pole nic nemění. Toto je proces opačný k procesu zbarvení, jenž je pojmenován „proces odbarvení“ (viz obr.3).



Obr. 3 Procesy zbarvení a odbarvení elektrochromního prvku



Obr. 4 Idealizovaný elektrochromní systém

Takto naformulovaný a nakreslený průběh procesu odpovídá pouze katodickým elektrochromním materiálům. U anodických materiálů jsou procesy podobné jako procesy popisované v této kapitole jen s opačnou polarizací a opačně nabitými ionty.

2.3 Způsob a intenzita zbarvení elektrochromního prvku

Prostředkem zbarvení elektrochromního prvku je dán druhem hostitelského materiálu, vkládaného iontu a intenzita zbarvení je úměrná množství vloženého náboje. V tomto ohledu se tady definuje tzv. kapacita hostitelského materiálu N_{\max} , jako maximální počet vložených iontů v jednotce objemu.

Potom relativní obsazení q je dáno vztahem (2 - 2)

$$q = N/N_{\max} \quad (2 - 2)$$

Kde N značí počet vložených iontů.

Relativní obsazení q určuje nejen intenzitu zbarvení, ale i vnitřní elektrochromní potenciál iontů $\mu(q)$ v tomto inzerovaném materiálu, který je závislý na teplotě.

Rovněž bylo dokázáno, že intenzita zbarvení závisí na způsobu přípravy substrátu, na tvaru a rozměrech krystalické mřížky, eventuálně je-li látka krystalická nebo amorfní, na pórozitě filmu a obsahu vody jakož i dalších nečistot.

Všechny tyto vlivy a závislost intenzity zbarvení na nich jsou specifické pro každou elektrochromní sloučeninu a neexistuje nějaký univerzální model, nebo matematický vzorec, jež by tyto závislosti popisoval. Bylo sice provedeno pár experimentů s některými vrstvami (zejména pak u sloučenin na bázi WO_3) a sestaveny určité vzorce (popsáno v následující kapitole), nicméně faktem zůstává, že mechanismy fungující uvnitř elektrochromní sloučeniny, vyvolávající její spektrální posuv vůči procházejícímu světlu, jsou pro nějaký obecný popis příliš složité. To nám však nezabraňuje experimentálnímu zkoušení nanést různé druhy sloučenin, různými technikami, za různých podmínek a sledovat jejich chování při procesech zbarvování a odbarvování elektrochromního prvku. [2] [3] [5]

2.4 Materiály vrstev elektrochromního prvku

2.4.1 Elektrochromní materiály

Známe velké množství materiálů vykazující elektrochromismus. Existují sloučeniny jak anorganické tak organické, tekuté i pevné.

Elektrochromické materiály můžeme rozdělit do tří základních skupin:

1. anorganické katodické sloučeniny;
2. anorganické anodické sloučeniny;
3. organické a polymerní sloučeniny.

Jednoduchý přehled viz tabulka č.1

Tab. 1 jednoduchý přehled

Sloučenina	Anorganická	Organická
Katodická	WO ₃ , V ₂ O ₅ , MoO ₃ , TiO ₂ ,
Anodická	NiO ₂ , IrO ₂ , RhO ₂ , V ₂ O ₅ ...	Polyanilin, Polypyrrol, ...

2.4.1.1 Anorganické katodické sloučeniny

Tyto sloučeniny jsou materiály, jejichž elektrochromní zbarvení je vyvoláno katodickou polarizací, tedy redukčním procesem. V našem případě je tento proces podrobně popsán v kapitole 2.2.2. Nejznámějšími studovanými materiály této kategorie jsou oxidy wolframu, vanadu, molybdenu a titanu (WO₃, V₂O₅, MoO₃, a TiO₂) a směsné oxidy těchto kovů. Dále pak případně redukované formy těchto oxidů tzv. bronzů. Inzerovanými ionty jsou většinou alkalické kovy (lithium, sodík, draslík) a vodík.

- **Titan**

Titan je chemický prvek, stříbrno-šedý kov. Má protonové číslo 22, atomovou hmotnost 47,88 g.mol⁻¹, teplota tavení 1 660 °C, teplota varu 3 287 °C, hustotu 4,5 g.mol⁻¹ a elektrický odpor 420 nΩ.m. Zemská kůra obsahuje 0,44% titanu, což je deváté největší zastoupení. Nachází se prakticky ve všech skalách, v písku a hlíně. Titan se také nachází v rostlinách a zvířatech, vodě, meteoritech a hvězdách. Hlavní minerály obsahující tento prvek jsou ilmenit, leucoxen a rutil (TiO₂). Titan byl objeven anglickým chemikem a mineralogem Williamem Gregorem v roce 1791 a nezávisle od toho aj v roce 1795 německým chemikem Martinem Klaprothemem. V čisté formě byl

získán roku 1910 metalurgem Matthewem Hunterem redukcí chloridu titaničitého (TiCl_4) se sodíkem ve vzduchotěsném ocelovém válci.

Titan má významné postavení při jeho funkci ve slitinách a to nejen s kovi, ale občas i s nekovi. Má výbornou odolnost vůči korozi v různých prostředích a to díky vrstev oxidu na jeho povrchu. Dokonce ani po třech letech vystavování mořské vodě nebyla pozorována koroze. Kombinace vysoké pevnosti, malé hustoty (v porovnání s kovy s podobnými mechanickými a tepelnými vlastnostmi) a perfektní odolnosti vůči korozi z něho dělá velmi užitečný materiál v oblasti letectva, vojenské techniky a námořnictva. Také se používá při výrobě protéz, protože není reaktivní s lidskými tkáněmi a kostřami. Jeho nejdůležitější sloučeniny jsou oxid titaničitý (TiO_2) a chlorid titanitý (TiCl_3). [6][7]

2.4.1.2 Anorganické anodické sloučeniny

Při těchto sloučenin je proces zbarvení vyvolán anodickou polarizací, což je důsledkem oxidačního procesu, který proběhne v hostitelském materiálu. Mezi anodicky aktivní sloučeniny patří oxidy iridia, rhodia, niklu a kobaltu (IrO_2 , RhO_2 , NiO , CoO_2). Inzerovanými ionty jsou anionty OH^- , F^- , CN^- , ale také H^+ , případně H^+/OH^- .

2.4.1.3 Organické a polymerní sloučeniny

Elektrochromismus byl taktéž pozorován v organických a polymerních sloučeninách. Většinou se jedná o některé elektricky vodivé polymerní látky, které vznikají anodickou oxidací monomerů na inertních kovových podložkách.

- **Vakuově napařované tenké vrstvy z organických materiálů**

Vytvářely se také elektrochromní displeje zahrnující celou škálu barev sestavené ze tří základních barev RGB. Byly připraveny pomocí vakuového napařování organických složek. [4]

2.4.2 Iontové vodiče

Jak již bylo uvedeno v kapitole II.1, elektrolyt elektrochromního prvku musí umožňovat rychlý přenos nosných iontů mezi aktivními materiály a musí mít poměrně vysokou vodivost (měla by být větší než 10^{-12} S/m) při pokojové teplotě. Dále pak musí umožňovat světelnou propustnost ve viditelné části světelného spektra.

Rozpuštěním elektrolytu (je schopen vést elektrický proud) ve vhodném rozpouštědle se získá roztok elektrolytu. V běžné mluvě se pod pojmem „elektrolyt“ často rozumí již „roztok elektrolytu“.

Vrstva iontového vodiče, tedy elektrolytu, slouží buď jako zdroj iontů pro jejich inzerci do aktivní vrstvy a nebo jako základna pro jejich odebírání.

Základním rozčleněním elektrolytů podle jejich vlastností a principů jejich formování do elektrochromních prvků je:

1. Tuhé elektrolyty
2. Gelové elektrolyty
3. Tekuté elektrolyty

2.4.2.1 Tuhé elektrolyty

Anorganické pevné elektrolyty v tlusté vrstvě vykazují potřebnou iontovou vodivost pro funkci elektrochromních prvků při pokojové teplotě. Avšak je obtížné tvarovat z těchto materiálů tenké vrstvy, protože jsou velmi nestabilní ve vlhkých podmínkách. Pro elektrochromní prvky lze také používat izolační nebo dielektrické vrstvy, které musí být porézní, aby spontánně vstřebávaly vodu pocházející ze vzdušné vlhkosti. Pokud je mezi dvěma elektrodami větší napětí než $U > 1.3$ V, voda se může rozložit na H^+ a OH^- , které fungují jako nosiče iontů.

Dříve se používaly keramické materiály $Na_2O \cdot 11Al_2O_3$ (Na – beta - alumina) vedoucí na Na ionty. Avšak tento materiál vyžadoval zahřívání na teplotu vyšší než je teplota pokojová. Fosfowolframová kyselina H_3PO_4 (WO_3) a fosfát zirkonia ZrO (H_2PO_4) jsou vynikajícími protonovými vodiči s iontovou vodivostí ($\gamma = 10^{-1}$ S/m). Další skupinou povlaku jsou iontové vodivé povlaky s ionty Li^+ a to např. Li_3N , $LiAlF_4$, Li_2WO_4 a lithiem dotovaný MgF_2 .

2.4.2.2 Gelové elektrolyty

Většinou se jedná o tekuté elektrolyty, do nichž se přidá polymerní složka ve vyváženém poměru tak, aby proces polymerace vytvořil gelovou strukturu.

Používanými polymery jsou: polyethylen (PEO), polyvinylpyrrolidon (PVP), polyethylenimin (PEI), polypropylenglykol-methylmethakrylát (PPG-PMMA), polyperfluorosírová kyselina (Nafion), dentacryl DC, superacryl SA a další.

Elektrolyty: LiClO_4 , LiCF_3 , H_3PO_4 a další sloučeniny alkalických kovů. [8]

2.4.2.3 Tekuté elektrolyty

Již od počátku se s tekutými elektrolyty, jako součástí elektrochromního prvku příliš nepočítalo, protože u nich vzniká velký problém s jejich utěsňováním a zajištěním mechanické a chemické stability v elektrochromním prvku. Bylo sice sestaveno několik elektrochromních prvků s tekutými elektrolyty většinou na bázi LiClO_4 , nebo s vodným roztokem H_2SO_4 , ale s jejich praktickým rozšířením se příliš moc nepočítá.

2.4.3 Transparentní elektronově vodivé vrstvy

Transparentní elektronové vodiče se zásadně vytvářejí jako tenké vrstvy, získané různými způsoby, které se nanášejí vakuovým napařováním, iontovým napařováním a nebo sprejovou pyrolýzou.

Nejčastěji se používá sloučenina oxidu cínu a india, pro kterou se vžila a ve všech literaturách se používá zkratka ITO (Indium-Tin Oxide $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$). Vrstvy jsou nanášeny především metodou vakuového napařování na atomární úrovni za nízkého tlaku. Vrstva vzniká vypařením materiálu ve vakuové komoře a jeho ulpěním na připravených substrátech nebo je nanášena metodou iontového napařování. Ve vakuové komoře je na terč z vodivého materiálu přiveden vysoký záporný potenciál, řádově tisíce voltů. Přes jehlový ventil se připouští pracovní plyn (argon) a tlak se udržuje na hodnotě řádově jednotky pascalu. Před terčem, kde je připravené sklíčko, se zapálí doutnavý výboj, přičemž kladné ionty bombardují záporný terč a záporné elektrony dopadají na uzemněnou kostru komory.

Vzniklý oxid absorbuje ultrafialové záření, je transparentní ve viditelných složkách světla a odráží infračervené světlo. Jeho měrná vodivost je vyšší než $5 \cdot 10^{-5} \text{ S/m}$. Transmittance ITO vrstev ve viditelném spektru je kolem 85%-90% a reflektance infračerveného světla je kolem 85% - 90%.

Dále se používá transparentní vrstva cínu dopovaná fluorem tzv. FTO (Fluorine doped Tin Oxide $\text{SnO}_2:\text{F}$) či transparentní vrstva cínu dopovaná antimonem ATO (Antimony doped Tin Oxide $\text{SnO}_2:\text{Sb}$). [9][10]

2.5 Technologie přípravy tenkých vrstev

2.5.1 Chemické metody

2.5.1.1 Elektrodepozice

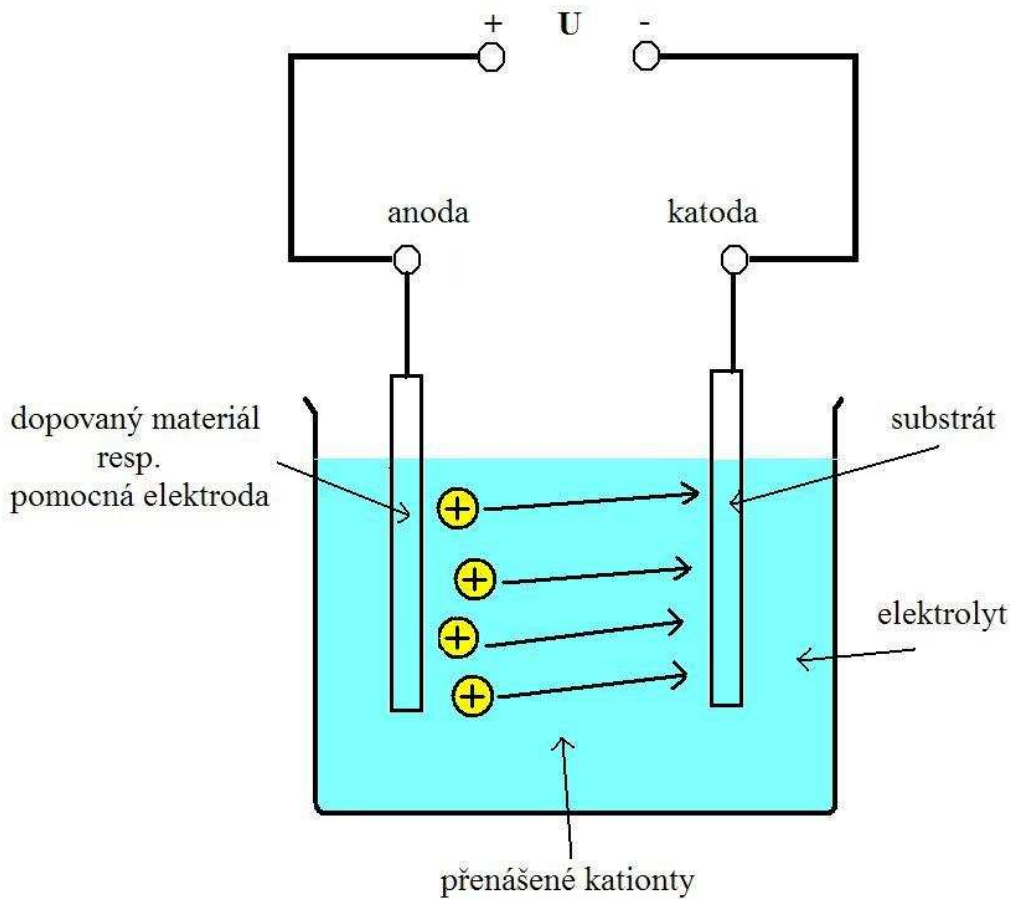
Elektrodepozice je proces, při kterém se za použití elektrického proudu kationtů z požadovaného materiálu v roztoku ukládají na vodivý substrát (sklíčko s elektronovou vodivou tenkou vrstvou). Elektrodepozice je určena hlavně na deponování vrstvy materiálu požadovaných vlastností na povrch objektu, od kterého tyto vlastnosti vyžadujeme.

Další použití elektrodepozice je nanesení určité tloušťky vrstvy na tenkou část substrátu.

Objekt, na který se bude deponovat vrstva kovového materiálu z roztoku, je katoda.

Anodou bude kovový materiál určený k deponování. Obě části jsou ponořené v roztoku nazývaný elektrolyt. Tento elektrolyt obsahuje jeden anebo více rozpustných kovů, které zaručují jeho elektrickou vodivost. Přivedením stejnosměrného proudu na anodu se molekuly kovu oxidují a rozpouštějí v roztoku. Rozpuštěné ionty kovu se ukládají na rozhraní mezi katodou a roztokem a přichytávají se na katodu. Tyto kationty jsou nanášené na katodu takovou rychlostí, jakou se rychle rozpouštějí na anodě, v závislosti na elektrickém proudu. Na deponování se většinou používá čistý kov, ale může být použita i některá slitina (např. mosaz).

Kovový materiál, který se bude deponovat může být rozpuštěný přímo v roztoku a po přivedení proudu se bude deponovat na substrát. Jako pomocná elektroda se potom může použít jiný vhodný materiál (např. platina).



Obr. 5 Proces elektrodepozice

Anoda i katoda ponořené v roztoku jsou připojené na externí zdroj stejnosměrného napětí.

Anoda je připojená na kladný pól a katoda je připojená na záporný pól (viz.obr.č.5). Proudová hustota výrazně ovlivňuje rychlost depozice, adhezi a kvalitu deponování. Může kolísat na povrchu deponovaného substrátu, takže venku na povrchu bude vyšší proudová hustota, než ve vnitřku povrchu. Čím bude vyšší proudová hustota, tím rychleji bude deponování probíhat. Jakmile proudová hustota nabude vysoké hodnoty, rychlost deponování bude příliš velká, zhorší se adheze a kvalita deponování. Elektrodepozice mění chemické, fyzikální a mechanické vlastnosti substrátu [11][12].

2.5.1.2 Sol-gel (SG) metoda

S větší poptávkou moderních technologií po skelných a keramických materiálech, ať už klasických, ale vyšší kvality, anebo zcela nových, neobvyklého složení, vedl k nutnosti hledat

nové metody přípravy. Jednou z takovýchto možných nových cest je i sol-gel metoda. Stručně ji lze popsat jako nízkoteplotní způsob přípravy skelných a keramických materiálů cestou chemické polymerace. V klasickém vysokoteplotním procesu je výchozím stavem tavenina a proces směřuje k laboratorní teplotě. V sol-gel procesu je výchozím bodem vzniku struktury nejčastěji roztok organokovových látek podléhajících hydrolytickokondenzačním reakcím za pokojové nebo jen mírně zvýšené teploty. Jestliže v prvním případě jsou hlavní faktory určující výsledek procesu (mimo složení) fyzikální povahy (teplota a čas), pak v druhém případě lze ovlivňovat strukturu prostřednictvím většího počtu chemických parametrů. Příprava tenkých vrstev metodou sol-gel je pak patrně nejdůležitějším případem jejího dosavadního aplikačního využití. Jednou z nejpoužívanějších technik pro depozici vrstev ze solu zhydrolyzovaných prekurzorů, je metoda dip-coating.

V současné době na sebe soustřeďují největší část pozornosti metody naprašování, napařování a epitaxe z kapalně fáze. Metoda sol-gel spolu s technikou dip-coating pro nanášení vrstev by mohla představovat alternativu k ostatním, převážně fyzikálním metodám.

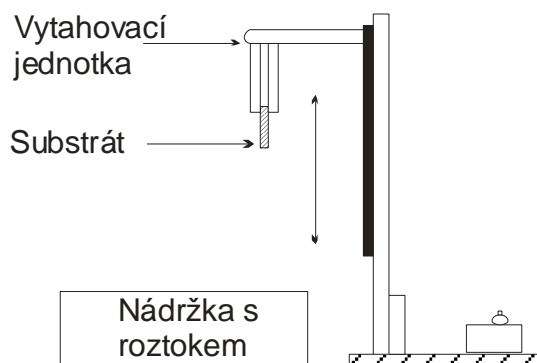
Principem sol-gel metody, jak už plyne z jejího názvu, je přeměna solu v gel, který je pak dále zpracováván teplotními procesy sušení a vypalování. Sol je kapalný koloidní systém, ve kterém jsou rozptýlené částice rozměru 1-1000 nm.

Gel je koloidní systém charakteru pevné fáze, ve kterém rozptýlená pevná fáze tvoří souvislou, trojrozměrnou síť, která je prostoupena další fází (obvykle kapalnou). Gel nejčastěji obsahuje malé procento rozptýlené fáze (jednotky procent) a vykazuje určitý stupeň tuhosti a pružnosti. Výchozím systémem pro přípravu solu je pravý roztok prekurzorů, který je chemickou cestou převeden v sol. Prekurzorem je zde míněna v daném rozpouštědle rozpustná sloučenina. Elementární procesy ROZTOK→SOL→GEL přeměny jsou hydrolýza a kondenzace. [13]

2.5.1.3 Metoda dip-coating

Jedním z technologických stránek sol-gel procesu je to, že ještě před gelací je kapalný sol ideálním prostředkem pro přípravu tenkých vrstev. Použít se dá několik technik. Nejvyužívanější je právě metoda dip-coating (DC) a spin-coating (SC). Výhodou této metody

je možnost řízení složení a mikrostruktury deponovaného filmu (objemový podíl a rozměr pórů, tloušťka povrchu) a tím i ovlivňování jeho fyzikálních vlastností. Pro realizaci této metody je třeba získat dostatek znalostí o vlastnostech prekurzoru, tj. o rozměru a rozsahu zesílení částic solu, a o relativní rychlosti částečně se překrývajících procesů gelace a vypařování.



Obr. 6 Princip metody dip-coating

Proces vytváření filmu pomocí dip-coatingu můžeme rozdělit zpravidla do pěti fází:

1. ponoření,
2. zdvih (start-up),
3. depozice,
4. odtékání (drainage),
5. vypařování.

První tři kroky jsou sekvenční, třetí a čtvrtý nastávají současně a k vypařování dochází během celého procesu. Dip-coatingu může být využito v kontinuálním nebo v diskontinuálním režimu. Pro diskontinuální režim platí ta aproximace, že v každém kroku procesu dochází po krátké době k ustálenému stavu, ve kterém se podmínky zanedbatelně liší od případu kontinuálního dip-coatingu. V bodě 1 se substrát noří do lázně se solem. Mezi body 1 a 3 je kapalina pohybujícím se substrátem uváděna do pohybu. [14]

2.5.1.4 Metoda spin-coating

Další metodou vhodnou pro nanášení tenkých vrstev ze solu je spin-coating (SC). Typické pro tuto metodu je nakapání solu do středu substrátu a následné roztočení substrátu

vysokou rychlostí (typicky kolem 3000 otáček za minutu). Dostředivé zrychlení zapříčiní, že se sol rozptýlí k okraji substrátu a zanechá za sebou tenkou vrstvu. Vlastnosti výsledné vrstvy závisí především na vlastnostech solu (viskozitě, rychlosti usychání, množství pevných částic, povrchovém napětí, atd.) a parametrech zvolených pro manipulaci se substrátem (zrychlení, konečná rychlost otáčení, odvod výparů, atd.).

Jedním z nejdůležitějších faktorů spin-coatingu je opakovatelnost. Malá změna parametrů procesu může totiž vyvolat dramatické změny vlastností vrstvy.

Typický proces spin-coatingu se děje ve třech krocích:

1. nalévání solu, může být statické nebo dynamické
2. otáčení, rozptýlení do tenké vrstvy
3. vysoušení, odpařování rozpouštědel

2.5.1.5 Pyrolitická metoda

Spray-pyrolytické nanášení je velmi vhodné pro nanášení dotovaných cín-oxidových filmů, protože je jednoduché, finančně nenáročné na experimentální vybavení, je snadné přidání dotantů, je reprodukovatelné, má vysokou rychlost nanášení a hromadnou produkci, možnost aplikace na velkých plochách, které jsou potřebné v průmyslu. Spray technika je zařazena v kategorii chemických nanášecích technik z roztoku. Jemná mlha velmi malých kapek vodných roztoků obsahující požadované složky je nastříkávána na předehřátý substrát. Teplotní rozklad na horkém substrátě znamená růst celistvého filmu.

Nanášení vrstev z plynné fáze je technologie využívána především v polovodičové technice. Základním požadavkem je co nejmenší délková roztažnost substrátu. Sklíčka umístíme do speciální pece s nastavitelnou teplotou. Do té se pak vstříkuje jemně rozprášená kapalina nebo plyn, který pomalu usedá na sklíčko a tepelnou přeměnou vytváří požadovanou vrstvu. [15]

2.5.2 Fyzikální metody

2.5.2.1 Vakuové napařování

Vakuové napařování je často používaná technologie přípravy tenkých vrstev. Podložka se umístí do recipientu proti odpařovacímu zdroji, případně se použije vhodná maska. Odpařováním materiálu zdroje se nanáší tenká vrstva. Je zapotřebí, aby v průběhu napařování

bylo v recipientu vákuum. Obvykle se pracuje při tlaku řádově 10^{-3} Pa, nižší tlak a obsah nečistot zaručuje lepší výsledky procesu.

Napařovací zdroje mohou mít různé uspořádání. Samotný zdroj může být vyhříván přímo i nepřímo. Při přímém ohřevu je napařovaný materiál zahříván přechodem elektrického proudu, při nepřímém ohřevu se zdroj ohřívá od ohřívacího elementu. Zdrojem materiálu bývá nejčastěji wolfram, molybden nebo titan. Materiál se do odpařovacího zdroje dává v různé formě. Často ve formě jako samostatný tenký drátek, ve formě kuliček, granulí apod. Odpařování však nemusí probíhat jen z odporově – řazeného zdroje. Velmi širokou škálu technologického použití mají zařízení s odpařováním pomocí elektronového svazku nebo laserem. Tyto zařízení mají tu výhodu, že při napařování vícesložkových soustav je možné svazek řídit tak, aby odpařoval střídavě z různých lodiček s různými složkami a tím vytvořil požadované složení vrstvy [16].

2.5.2.2 Iontové napařování

Iontovým napařováním nazýváme technologii vytváření tenkých vrstev na podložce materiálem rozprášeným účinkem urychlených iontů. Dopadne-li urychlený iont na povrch tuhé látky (terče), může se od něj odrazit nebo vyrazí atom z povrchové vrstvy nebo se může zabudovat – implantovat do krystalové mřížky. Který z těchto mechanismů nastane, záleží jednak na energii dopadajícího iontu, dále na vlastnostech látky, na kterou iont dopadl, a rovněž na úhlu dopadu iontů.

Odprašovací mechanismus se vysvětluje pomocí impulsní teorie odprašování tuhých látek. Podle této teorie dopadající iont předá impuls energie atomu v látce, dojde k narušení rovnovážného stavu a k vybuzení sousedních atomů. Toto vybuzení je předáváno dále po uzlech mřížky různými směry. V procesu postupného předávání impulsu energie může nastat situace, že atom na povrchu terče získá energii vyšší než je hodnota výstupní práce atomu z terče a opustí povrch terče. Terč tedy opustí jiný atom, než na který dopadl urychlený iont. Naznačený mechanismus vysvětluje i skutečnost, že povrch terče může opustit i více atomů, než je počet dopadajících iontů. Poměr mezi počtem odprašených atomů terče a dopadajících iontů se nazývá odprašovací výtěžnost a je určen koeficientem iontového odprašení. Depozice odprašených atomů terče se obvykle uskutečňuje v prostředí, kde působí na substrát elektrony a kladné ionty plazmy. Vzhledem k tomu, že elektrony mají vyšší difúzní rychlost než ionty, v první fázi převyšuje tok elektronů na substrát tok iontů a substrát se nabíjí záporně. V tom

okamžiku se zvýší tok kladných iontů na substrát a ten bude ionty intenzivně bombardován. Tento mechanismus může způsobit ohřev substrátu a částečné odprášení jeho povrchu a může se projevat i v průběhu růstu vrstvy. Při vhodně zvolených podmínkách působí pozitivně na proces růstu vzhledem k tomu, že očistí povrch substrátu, snižuje výskyt nehomogenit, zvyšuje čistotu vrstvy, jelikož čistí neustále povrch narůstající vrstvy od atomů plynů a jiných adsorbovaných příměsí.

Při dopadu odprášených atomů terče na povrch substrátu může dojít k několika procesům. Atomy se mohou od povrchu substrátu odrazit, adsorbovat nebo se začlenit do struktury substrátu. Pravděpodobnost každého z těchto procesů závisí na energii a chemické aktivitě a také na energetické struktuře povrchu substrátu. Energetické spektrum odprášených atomů je velmi široké, od jednotek eV do stovek eV, přičemž množství rychlých atomů ve spektru roste s energií několika desítek eV a více se zabudovávají do struktury podložky nebo vrstvy, zatímco atomy s energiemi nižšími adsorbují a migrují po povrchu. Jestliže je jejich kinetická energie vyšší než potenciálová bariéra povrchu podložky, má migrace izotropní charakter a atomy tedy migrují po povrchu libovolným směrem. To zvyšuje rychlost tvoření zárodků budoucí struktury. Tyto zárodky se spojují jeden s druhým a vytváří rovinnou strukturu vrstvy [16].

2.6 Cyklická voltametrie

Cyklická voltametrie je jednou z nejčastěji používaných elektroanalytických technik, zřídka se používá na kvantitativní analýzu. Patří do skupiny potenciodynamických experimentálních metod. Při použití cyklické voltametrie se měří proud procházející stacionární elektrodou v závislosti na napětí, které je na tuto elektrodu přivedené. Potenciostat přivádí napětí na pracovní elektrodu, které se plynule mění (klesá nebo stoupá) a vzápětí se vrací do původní hodnoty stejnou rychlostí. Základními nastavitelnými parametry jsou meze (interval, v kterém se napětí mění) a rychlost posuvu napětí (potential scan rate). Odezvou systému je polarizační křivka, resp. závislost proudu protékající elektrodou na napětí. Anodická část je zaznamenána při růstu napětí do kladných hodnot a katodická křivka se zaznamenává při poklesu napětí do záporných hodnot. Může se měřit jeden cyklus i více cyklů. Při měření jednoho cyklu (scan) se sleduje tvar křivky a reverzibilita (vratnost). Při měření více cyklů se měří stabilita. [17]

2.7 QCM (křemenné mikrováhy)

Mikrováhy QCM (Quartz Crystal Microbalance) jsou určeny na velmi přesné měření změny rezonanční frekvence, z které se dá odvodit hmotnost. Skládají se z křemenného krystalu s dvojicí kovových elektrod, na které se přivádí střídavé napětí. To vyvolá v krystalu mechanické kmitání. Frekvence kmitů mají vlastní rezonanční frekvenci, která je velmi stabilní a citlivě reaguje na přírůstek nebo úbytek hmoty na elektrodách. Takovýto krystal se v elektrochromném měření zapojuje jako pracovní elektroda. Princip, na kterém mikrováhy fungují je založený na obráceném piezoelektrickém jevu. Přiložením vnějšího elektrického pole k deformaci krystalu. Jakmile má toto napětí periodický průběh, může dojít k mechanické a následně elektrické rezonanci, která je charakteristická velmi vysokou stabilitou kmitočtů. [18].

2.8 Mikroskopie atomárních sil (AFM)

AFM (Atomic Force Microscopy) je technika, která se používá ke trojrozměrnému zobrazení povrchů. Obraz povrchu se tu sestavuje postupně, bod po bodě. Metoda obsahuje velmi vysoké rozlišení – teoreticky až do jednotek atomů. Principem je vzájemná meziatomová přitažlivost. Tu využívá velmi ostrý hrot nad ohybem nosníku, který analyzuje zkoumaného materiálu. Existují dvě základní varianty měření – kontaktní a bezkontaktní [18]. V kontaktním režimu je hrot mírně vtlačěn do vzorku a následně působením sil je nosník ohnutý, v souladě s Hookovým zákonem. Během měření se hrot pohybuje po povrchu vzorku v pravidelném rastru tak, že výška druhého konce nosníku je konstantní. Jakmile je povrch vzorku nerovný, má nosník v různých místech vzorku různou velikost ohnutí. Sledováním závislosti ohnutí na poloze vzorku se sestaví zvětšený obraz vzorku. V poslední době se více využívá bezkontaktní metoda, kde nehrozí mechanické poškození hrotu díky velké nerovnosti povrchu. Hrot se pohybuje ve vzdálenosti nad vzorkem, kde působí přitažlivé síly, sledují se změny amplitudy oscilací při interakci hrot – povrch.

K pohybování hrotu se používají výhradně piezoelektrické skenery, které jsou schopné realizovat pohyby menší jak desetinu nanometru. Aby bylo možné udržet přesnou polohu hrotu, stávají se mikroskopy AFM velmi pevné a bývají umístěné na antivibračních

stolech. Detekce ohnutí nosníku se provádí nejčastěji pomocí laseru. Laserový svazek z laserové diody dopadne na nosník, od něho se odrazí a dopadá na fotodetektor. Jakmile se změní ohnutí nosníku, změní se i úhel dopadu svazku na nosník a proto svazek dopadne na jiného místa fotodetektoru.

2.9 Praktické a komerční využití

V dnešní době můžeme sledovat dva základní směry možného komerčního využívání elektrochromického jevu:

1. Elektrochromické zobrazovače a displeje.
2. "Inteligentní skla a zrcátka".

2.9.1 Elektrochromické zobrazovače a displeje

I když již byly sestaveny elektrochromní displeje, ba dokonce se jich pár uvedlo na trh, s nějakou větší expanzí takto koncipovaných zobrazovacích systémů se příliš nepočítá. Hlavní nevýhodou těchto systémů je totiž značně dlouhá doba odezvy zbarvení (tj. reakční doby během níž dojde k redukci nebo oxidaci materiálu doprovázené jeho barevnou změnou).

Největšího pokroku dosáhli v tomto oboru japonští vědci a konstruktéři. Např. japonská firma Nikon Inc. vyvinula a uvedla na trh elektrochromické displeje na bázi oxidu wolframu. Aktivní vrstva, tvořená filmem oxidu wolframového, má následující parametr:

Odezva: 150 ms - 3 50 ms pro vybarvení, 75 ms-175 ms pro blednutí

Pracovní napětí: - 1,6 V do 1,6 V

Počet cyklů: 10^8 cyklů

I přesto se příliš nepočítá s jejich velkým rozšířením. Jeden z možných směrů, kde by se mohly elektrochromní zobrazovače uchytit, jsou velkoplošné zobrazovače spíše reklamního charakteru.[13]

2.9.2 "Inteligentní skla a zrcátka"

Opačná situace je u zařízení regulujících svou transmitanci a reflektanci, tedy tzv. "inteligentních skel a zrcátek". Zde se předpokládá obrovský rozmach této technologie pro komerční uplatnění.

Modulování transmitance světla lze využít u mnoha zařízení. Taková základní představa o využití jsou okna s proměnnou transmitancí v budovách a automobilech.

Máme možnost vytvořit elektrochromní prvek na velkých plochách, můžeme vyrobit celé okenní tabule a umístit do budov místo klasických oken. Zde je pak možnost regulovat množství světla, které půjde do užitého prostoru (tzn kanceláře, domácnosti, obchody, pracovny atd.) z venkovního prostředí.

Napájecí zařízení pro elektrochromní okna se mohou vhodně doplnit soustavou čidel a jednoduchých integrovaných obvodů, které vytvoří plně automatické zařízení regulující množství světla procházejícího do místnosti. Tím jsou prakticky zrušeny veškeré rolety a závěsy. Sníží se energetická náročnost na klimatizaci.

Do budoucna to otevírá možnost energeticky úspornou architekturu celých budov, kde se radikálně sníží náklady na energii pro klimatizaci.

U automobilů je tato otázka komerčního využití ještě aktuálnější. V poslední době se automobilový průmysl stal nejsilnějším odvětvím na světě. Automobilky se předhánějí v tom, co by mohly zákazníkovi nabídnout navíc oproti ostatním. V tom případě je automobil se zatmívajícími okny velice dobrý prodejní artikl.

Prvním, kdo uvedl myšlenku zatmívajících oken do praxe, se stalo výzkumné centrum Electro-Optics Technology Center, Medford, US, které patentovalo výrobu ztmavovacích skel (smart window glass) určených pro okna budov a automobilů.

Další zařízení s proměnnou transmitancí mohou být například sluneční a pracovní brýle, různé informační tabulky a desky .

Možné využití zařízení s modulovanou reflektancí je u zpětných zrcátek u automobilů, kde je možno v noci snížit jejich reflexi proti oslňování reflektory automobilů za námi. Tyto zrcátka se již v dnešní době vyrábí a montují do luxusních automobilů.

Při použití elektrochromního zrcátka není řidič oslňován, čímž se zvyšuje bezpečnost při jízdě v noci.

3 Praktická část

Praktická část diplomové práce byla provedena v laboratořích Ústavu elektrotechnologie VUT v Brně.

Cílem práce bylo vytvořit aktivní funkční vrstvu oxidu titaničitého pomocí elektrodepozice na skleněný substrát pokrytý tenkou vodivou vrstvou a porovnat s vrstvami připravenými vakuovými metodami. Proměřit jejich elektrodové vlastnosti v elektrolytu obsahující lithium.

Pro přípravu elektrochromní aktivní vrstvy byli použité skleněné substráty s transparentní vodivou vrstvou ITO ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$), které byly vytvořeny na Ústavu přístrojové techniky v Brně.

3.1 Příprava elektrochromní vrstvy

Víme, že oxid titaničitý (TiO_2) je velmi těžko rozpustný ve vodě, proto musel být použit jiný prekurzor obsahující titan. Za tímto účelem byl použit $\text{C}_4\text{K}_2\text{O}_9\text{Ti}$. Při elektrodepozici byla jako protielektroda použita platina (Pt). Jako referenční elektroda byla použita kalomelová elektroda.

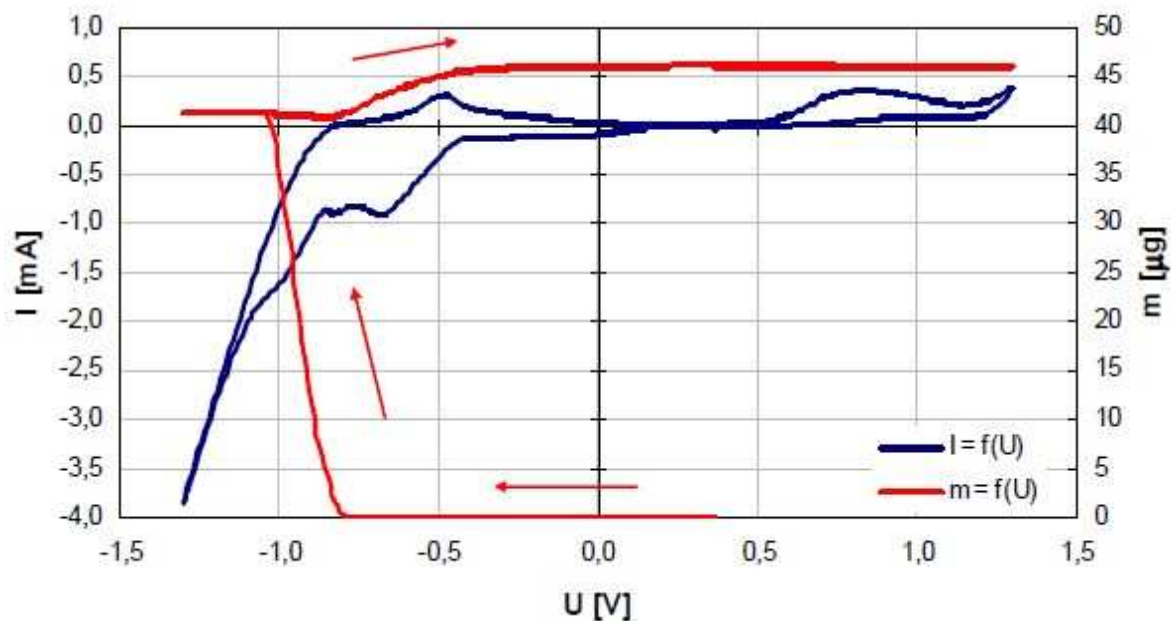
Roztok obsahující prekurzor $\text{C}_4\text{K}_2\text{O}_9\text{Ti}$ byl ve složení :100ml deionizované H_2O , 0,02 M 0,71g $\text{C}_4\text{K}_2\text{O}_9\text{Ti}$ a 0,2 M 2,02g KNO_3 . Získaný roztok byl čirý, bezbarvý a měl pH 4,5 (viz. obr.7)



Obr. 7 roztok s prekurzorem $\text{C}_4\text{K}_2\text{O}_9\text{Ti}$

Za účelem zjišťování, v jakém napěťovém spektru probíhá elektrodepozice, byli vykonané měření na QCM vahách a přírůstek hmoty byl zjištěný v rozsahu -0,8 až -1 V (viz. obr.8). [20]

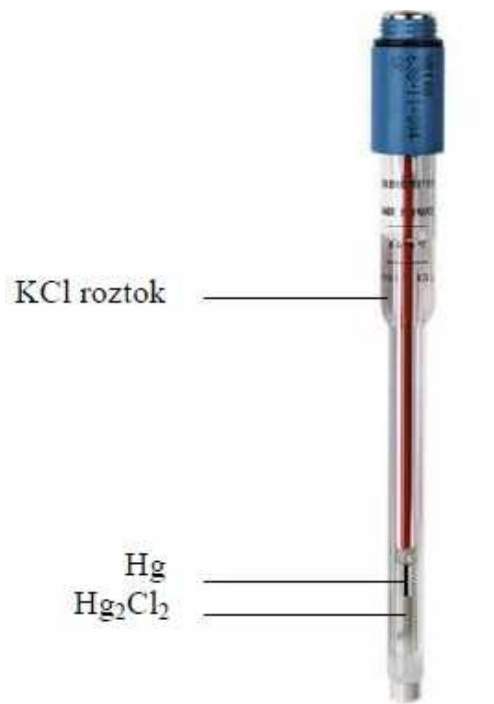
Tento roztok bude použitý v další části práce na elektrolytické vytvoření tenké aktivní vrstvy.



Obr. 8. Měření na vahách QCM pomocí metody cyklické voltametrie [20].

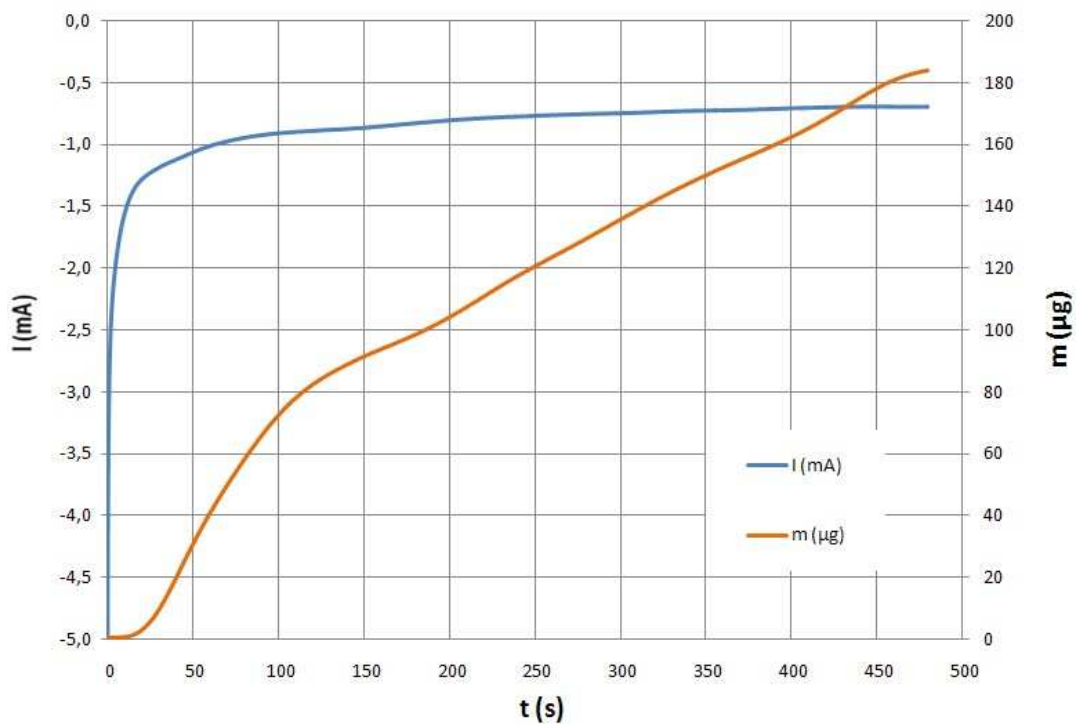
3.2 Elektrodepozice roztoku s prekurzorem $C_4K_2O_9Ti$ na skleněný substrát s tenkou vodivou vrstvou ITO

Elektrochromní aktivní vrstva byla deponována z funkčního roztoku na transparentní tenkou elektronovou vodivou vrstvu ITO na skleněném substrátě. Při nanášení byl použit platinový plíšek jako protielektroda. Funkci referenční elektrody tvořila saturovaná kalomelová elektroda (SCE) od firmy Radiometr Analytical s označením REF421 (viz. obr. 9). Elektrodepozice probíhala při pokojové teplotě.



Obr. 9. Saturovaná kalomelová elektroda [19]

Poté byla provedena depozice funkčního roztoku při konstantním napětím -1,1 V na QCM vahách (viz. obr.10). Přibližná hodnota proudu během depozice se pohybovala mezi -1 až -1,3 mA. Po dobu 8 min deponování byl přírůstek hmoty 180 μg .



Obr. 10. Depozice funkčního roztoku při konstantním potenciálu -1,1 V na QCM vahách.

3.2.1 Použití Faradayova elektrolytického zákona během elektrodepozice.

Použitím Faradayova elektrolytického zákona bylo vypočítané, že na elektrodepozici jedné molekuly TiO₂ na skleněný substrát s vodivou vrstvou ITO se podíleli 2 až 5 elektronů (viz tab. 2). Čím méně elektronů bylo potřebných na nadeponování jedné molekuly TiO₂, tím víc hmoty se nadeponovalo. Při hmotnosti 211 μg to byly jen 2 elektrony na jednu molekulu TiO₂, při hmotnosti asi 140 μg bylo potřebných 4 až 5 elektronů. Výsledný přehled viz.tab.2.

$$\frac{Q}{F} = \frac{Z \cdot m}{M} \quad [3-1]$$

Q.... elektrický náboj [C]

F9,648 · 10⁴ [C.mol⁻¹]

Z.....počet elektronů, potřebných k
vyloučení jedné molekuly [-]

m....hmotnost nadeponované vrstvy na QCM
vahách [μg]

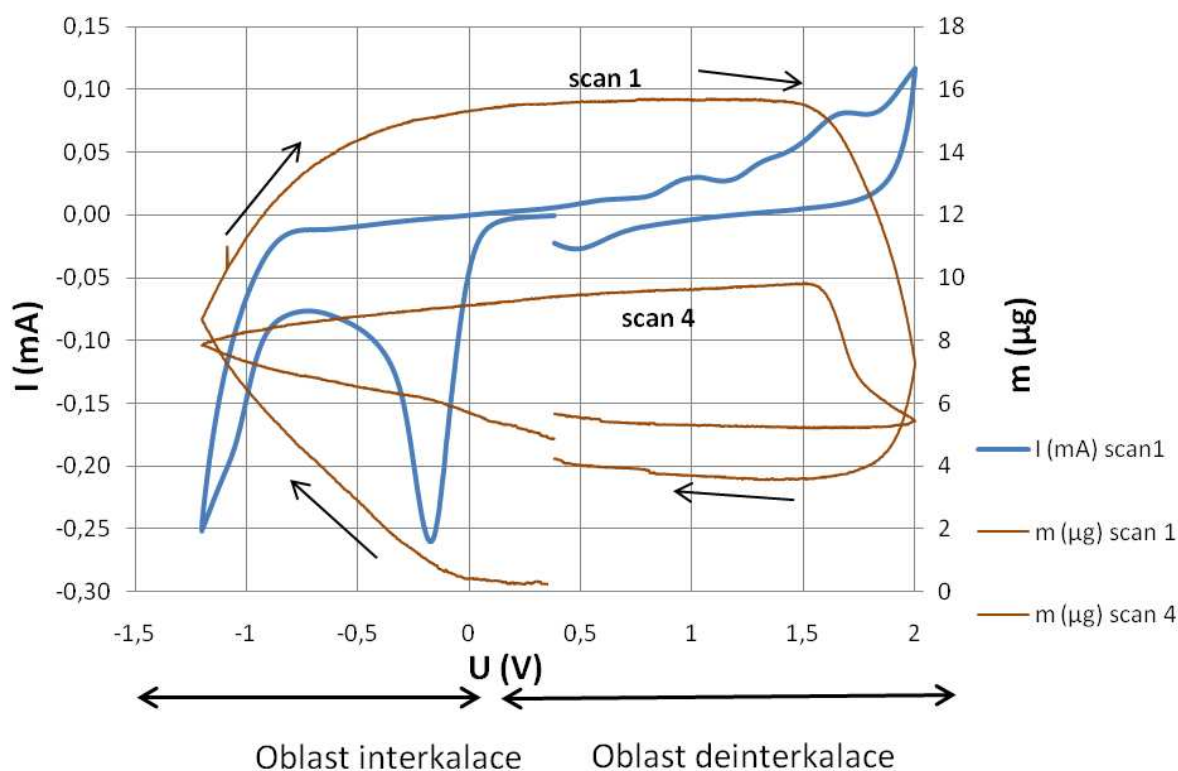
M.....konst. TiO₂ 79,87 [g/mol]

Tab. 2. Přehled výsledků

M (g/mol)	Q (C)	F (C.mol ⁻¹)	m (μg)	Z (-)
79,87	0,57	9,648 · 10 ⁴	211	2,23
79,87	0,41	9,648 · 10 ⁴	183,91	1,84
79,87	0,75	9,648 · 10 ⁴	139,39	4,45

3.2.2 Interkalace a deinterkalace lithia z roztoku 0,5 M LiClO₄

Pro zjištění hmotnosti lithia, interkalované do funkční vrstvy z roztoku 0,5 M LiClO₄ rozpuštěné v propylénkarbonátě byla použita metoda cyklické voltametrie měřené na QCM vahách. Dále se zjišťovalo zda je proces vratný neboli reverzibilní. Křivky scan 1 a scan 4 nám ukazují přírůstek a úbytek hmotnosti lithia v aktivní vrstvě na přiloženém napětí. Výsledkem je poznání, že proces při scanu 1 není reverzibilní. Do vrstvy se interkalovalo cca 16 μg lithia a při kladném napětí se deinterkalovalo cca 10 μg . Naopak křivka scanu 4 vykazuje slušné známky reverzibility. Do vrstvy se interkalovalo cca 2 μg lithia a při kladném napětí se přibližně stejné množství deinterkalovalo. Celkem proběhlo 5 cyklů. Je patrné, že inserce lithia s přibývajícím počtem cyklů klesala. Důvodem mohla být narušená krystalografická vrstva na QCM vahách právě s přibývajícím počtem cyklů. Šipky znázorňují směr napětí.



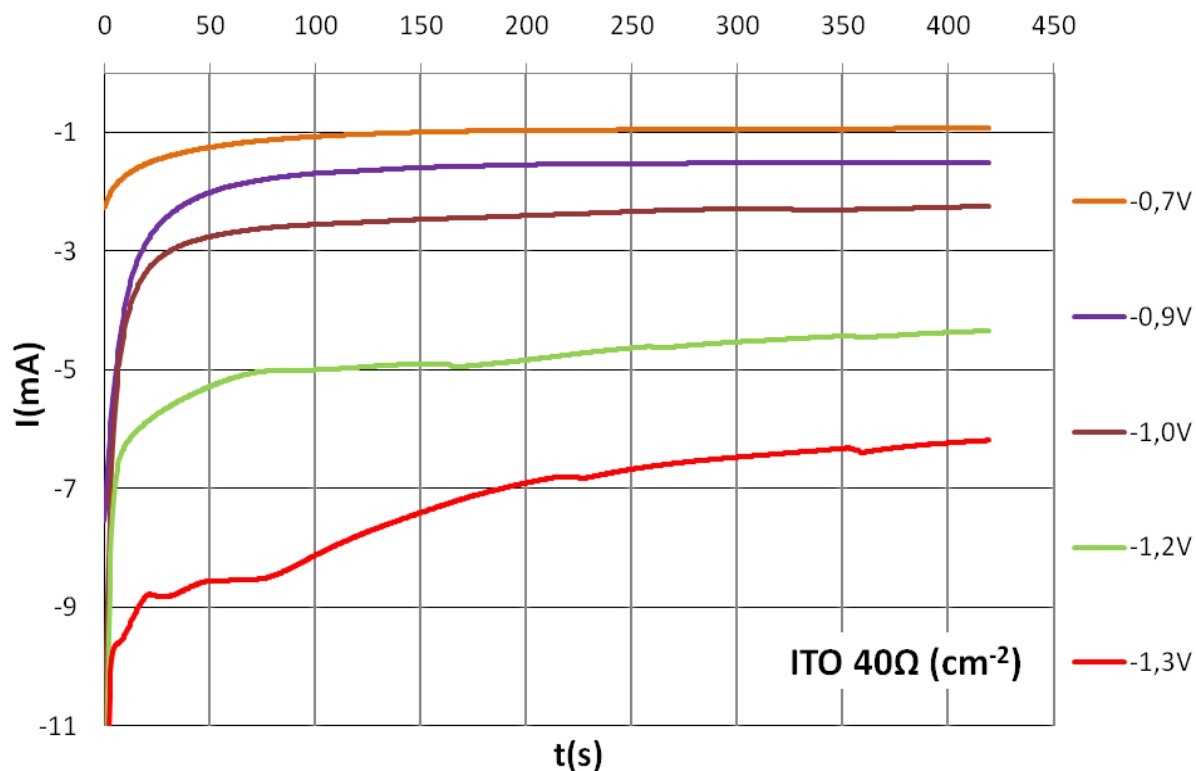
Obr. 11. Závislost proudu v roztoku 0,5 M LiClO₄ na napětí a závislost napětí na hmotě měřené na QCM vahách.

3.3 Elektrodepozice funkčního roztoku na skleněné substráty s tenkou vodivou vrstvou ITO 40 a 80 Ω (cm^{-2})

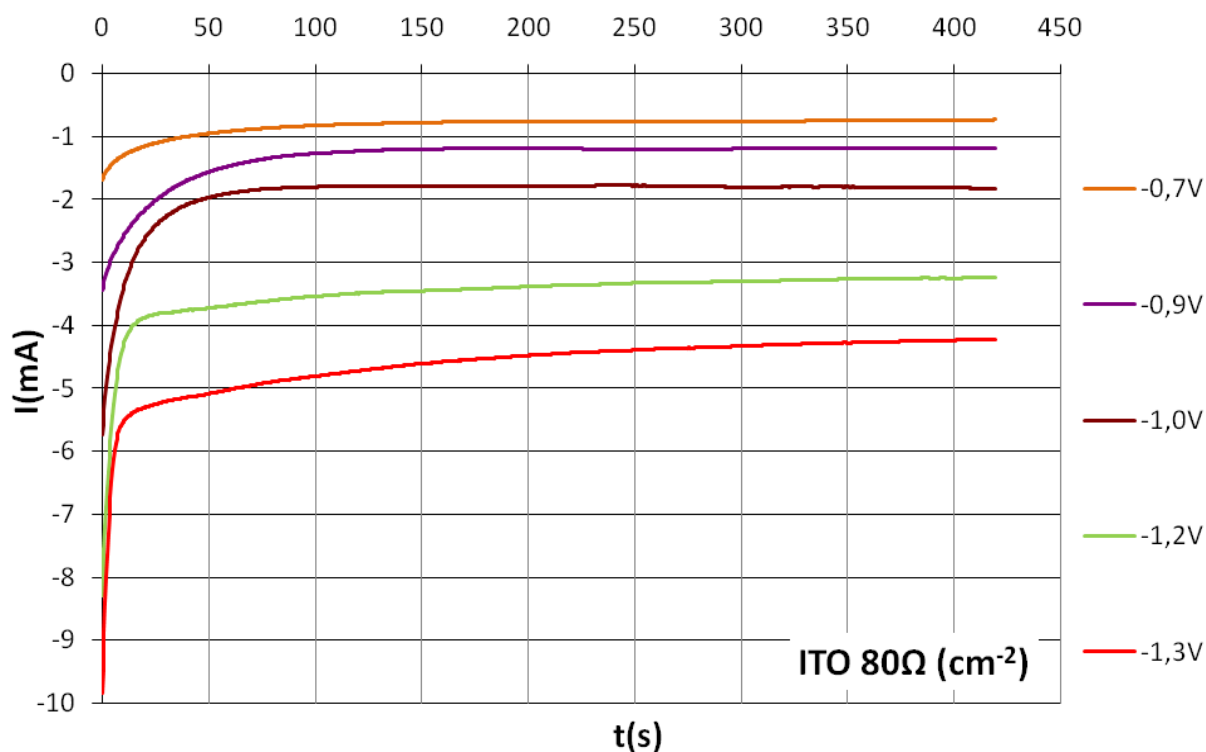
Pro zjištění proudové závislosti výsledných elektrochromních vrstev proběhla elektrodepozice funkčního roztoku pro různé potenciály, a to -0,7 -0,75 -0,8 -0,85 -0,9 -1,0 -1,1 -1,2 a -1,3 V, na skleněné substráty s rozdílnou tenkou vodivou vrstvou ITO 40 a 80 Ω (cm^{-2}) po dobu 7 minut.

Tento rozsah napětí byl stanovený z předešlého měření funkčního roztoku na QCM vahách, kdy byl právě v tomto rozsahu naměřený největší přírůstek hmoty na platinovém krystale.

Chronoampérickou metodou byly zjištěné proudy v závislosti na čase při různých deponovacích napětích, pro lepší přehlednost jsou na grafu zobrazeny pouze vybrané křivky (viz. obr.12 a 13). Čím větší napětí bylo při deponování použito, tím větší proudy byly naměřeny. Při napětí -1,0 V se proud pohyboval mezi -2 až -2,5 mA u ITO 40 Ω (cm^{-2}) a -1,8 mA u ITO 80 Ω (cm^{-2}).



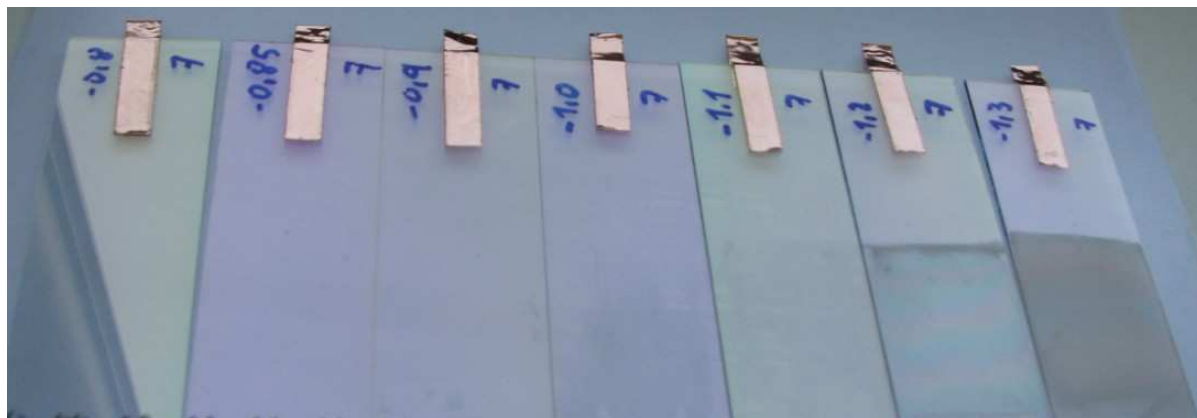
Obr. 12. Závislosti průběhů stejnosměrného proudu v závislosti na čase při různých napětích. ITO 40 Ω (cm^{-2})



Obr. 13. Závislosti průběhů stejnosměrného proudu v závislosti na čase při různých napětích. ITO 80Ω (cm⁻²)

Aktivní vrstvy deponované při napětích -1,2 a -1,3 V jak při ITO 40Ω (cm⁻²) tak i pro ITO 80Ω (cm⁻²) měli viditelně narušenou krystalografickou strukturu (viz. obr. 14 a 15).

Po ukončení depozice se skleněný substrát z roztoku vyjmul a byl pouze sušený vzduchem. Nanesená elektrochromní vrstva byla pouhým okem jen těžko pozorovatelná.

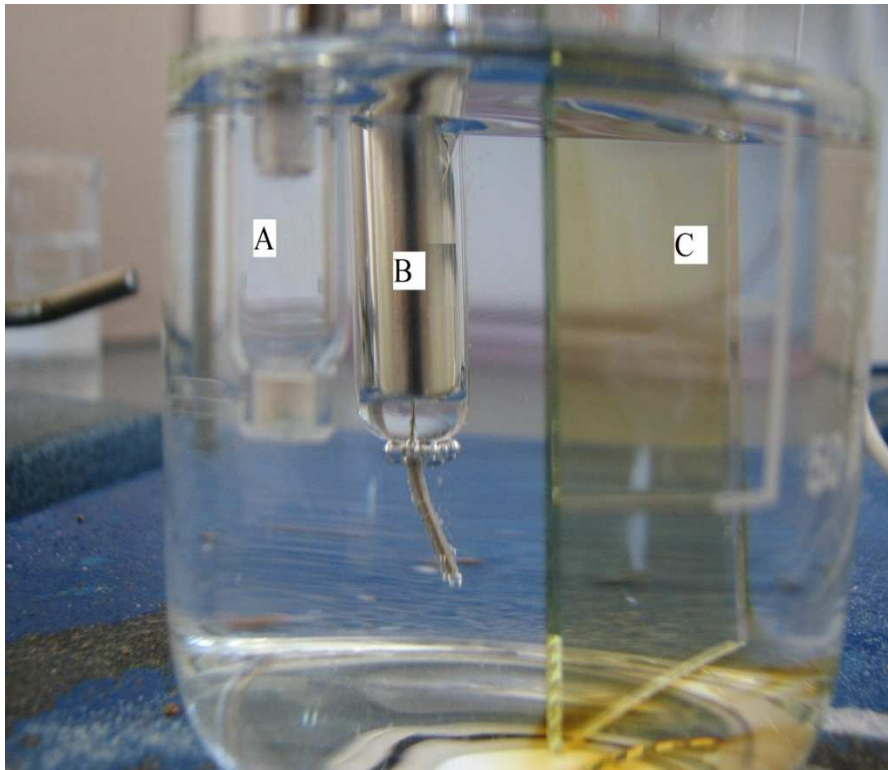


Obr. 14. Aktivní vrstvy, poslední dvě skla z pravé strany pro -1,2 a -1,3 V u ITO 40Ω (cm⁻²)

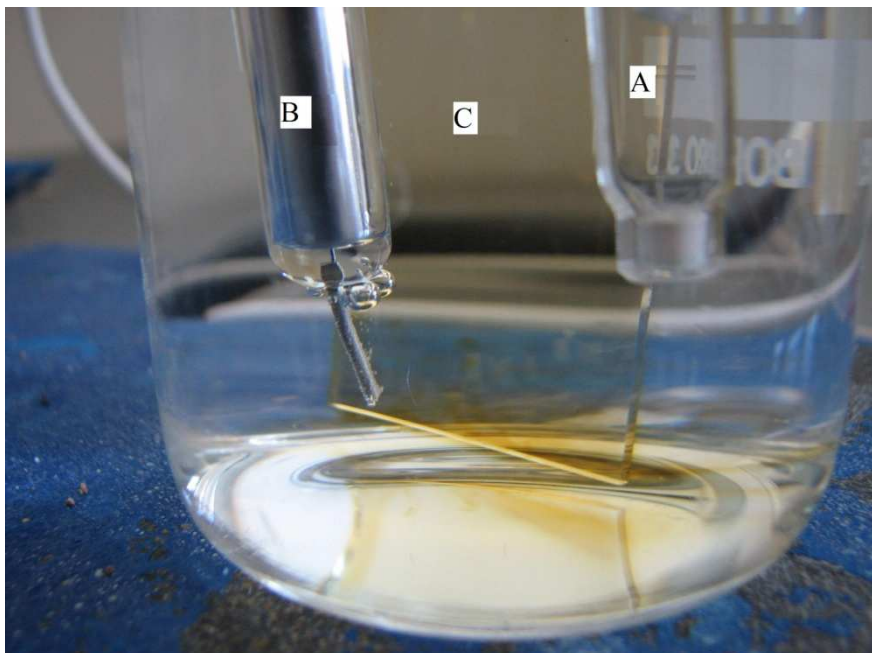


Obr. 15. Aktivní vrstvy, poslední dvě skla z pravé strany pro -1,2 a -1,3 V u ITO $80\Omega\text{ (cm}^{-2}\text{)}$

Na obrázcích 16 a 17 lze pozorovat elektrodepozici funkčního roztoku na skleněný substrát ITO $80\Omega\text{ (cm}^{-2}\text{)}$ deponovaný pod napětí -1,3 V. Je zajímavé pozorovat interferenční vrstvu během deponování, která pozvolna stékala podél skleněného substrátu směrem dolů. Mohlo to být způsobeno tím, že hustota vrstvy byla tak značná, že se při tak velkém deponovacím napětí neudržela na skleněném substrátu v celém rozsahu a část klesla na dno.



Obr. 16. Elektrodepozice, A – saturovaná kalomelová elektroda, B – platinová protielektroda, C – skleněný substrát



Obr. 17. Elektrodepozice, A – saturovaná kalomelová elektroda, B – platinová protielektroda, C – skleněný substrát

3.4 Postup měření

Měření probíhalo v elektrolytu 0,5 M LiClO₄ rozpuštěného v propylénkarbonátu, v němž byl ponořený skleněný substrát s tenkou vodivou vrstvou ITO a nanosenou elektrochromní vrstvou z roztoku s prekurzorem C₄K₂O₉Ti. Funkci protielektrody tvořila platina a jako referenční elektroda byla použita polymerová kadmiová gelová elektroda Cd/Cd²⁺. Výhodou elektrody Cd/Cd²⁺ je její lehká zhotovitelnost, dobrá napěťová stabilita a v neposlední řadě jednoduchá miniaturizace [21].

Měření cyklické voltametrie probíhalo následovně : na skleněný substrát a platinovou protielektrodu bylo přiložené napětí, které nebylo konstantní, ale měnilo se rychlostí 20 mV.s⁻¹ v rozsahu -1,6 V až +2,0 V. Měření začalo přivedením napětí +0,8 V, které se měnilo až na hodnotu -0,6 V. Změnou polaritu napětí se změnila i polarita stejnosměrného proudu, následkem čeho se začal zabarvovat skleněný substrát. Po vystoupení hodnoty napětí na -1,6 V napětí začne opět klesat k nule. S klesajícím napětím klesá i proud. Když proud začne nabývat kladné hodnoty, skleněný substrát se začne odbarvovat. Průhlednost substrátu je závislá na okamžité hodnotě stejnosměrného proudu v elektrolytu. Jakmile napětí stoupne až na +2,0 V, jeho hodnota začne opět klesat až na hodnotu +0,8 V, v této chvíli by měl být substrát nejvíce transparentní a odbarvený.

3.5 Vakuově naprášená tenká funkční vrstva TiO₂ na skleněném substrátě s tenkou vodivou vrstvou ITO 40 Ω (cm⁻²)

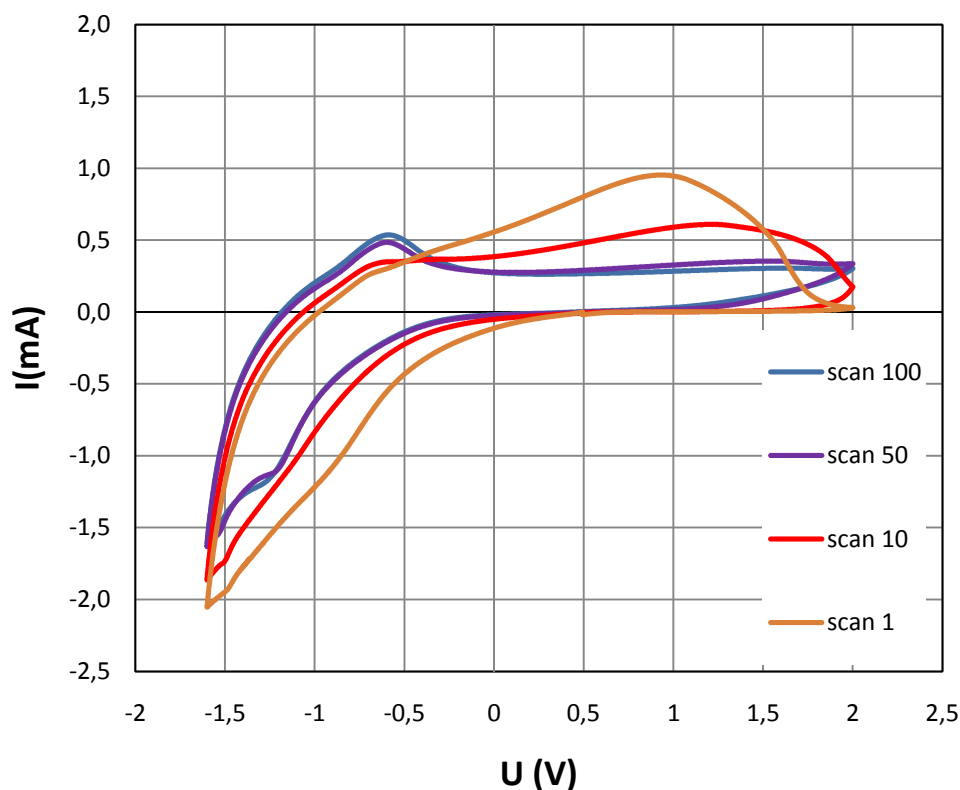
Na Ústavu přístrojové techniky v Brně byla na skleněný substrát s tenkou vodivou vrstvou ITO s vodivostí 40 Ω (cm⁻²) vakuově naprášena tenká funkční vrstva TiO₂. Tenká naprášená funkční vrstva TiO₂ byla čirá, transparentní s lehkým nádechem k fialové barvě. Na obrázku.č.18 je možné porovnat skleněný substrát(označený jako A) s tenkou vodivou vrstvou ITO a skleněný substrát (označený jako B) s naprášenou tenkou funkční vrstvou TiO₂.



Obr. 18. Skleněný substrát 'A' s tenkou vodivou vrstvou ITO ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$) a skleněný substrát 'B' s tenkou vodivou vrstvou ITO s vakuově naprášenou tenkou funkční vrstvou TiO_2 .

3.5.1 Vyhodnocování závislostí elektrochromních vlastností vakuově naprášené tenké funkční vrstvy TiO_2

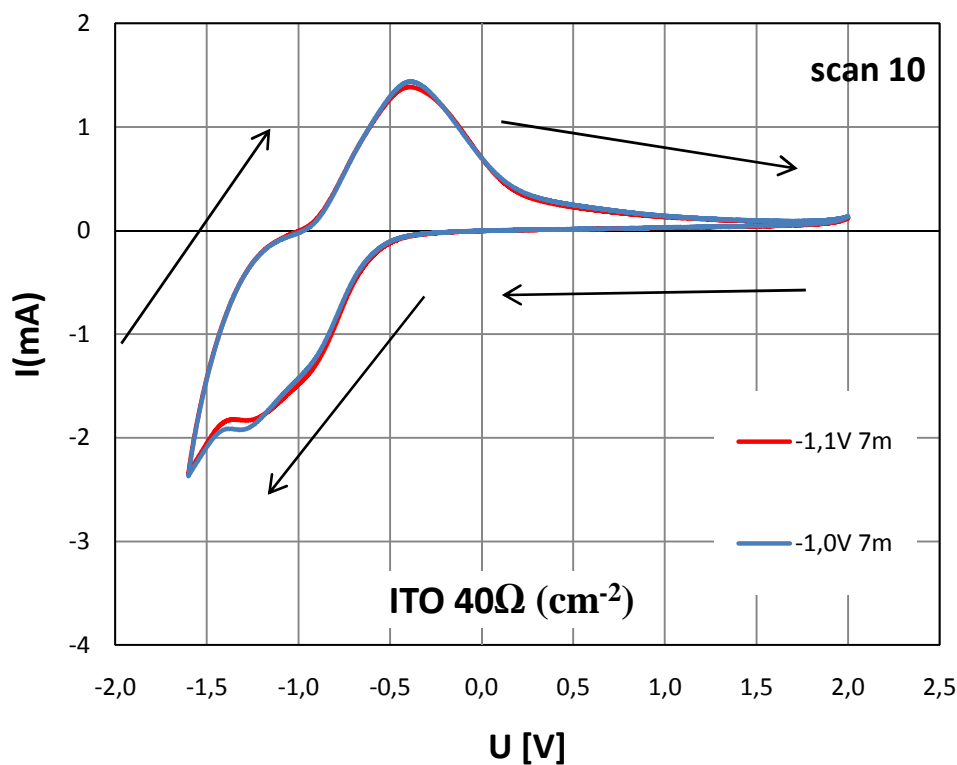
Skleněný substrát pokrytý tenkou transparentní vodivou vrstvou ITO a aktivní funkční vrstvou nanesenou vakuově byl připraven k měření jeho charakteristik. Na skleněném substrátě bylo provedeno 100 cyklů. Na obr. č. 19 je znázorněn voltamogram z 1, 10, 50 a 100 scanu.



Obr. 19. Závislost proudu v elektrolytu 0,5 M LiClO₄ na napětí měřené na skleněném substrátě s tenkou vodivou vrstvou ITO 40 Ω (cm⁻²) s vakuově naprášenou tenkou funkční vrstvou TiO₂.

3.6 Porovnávání vyhodnocených závislostí elektrochromních vlastností aktivních vrstev pro různé napětí s aktivní vrstvou nanesenou vakuově

Měření probíhalo na skleněných substrátech s tenkou transparentní vodivou vrstvou ITO 40 a 80 Ω (cm⁻²) a aktivní vrstvou nanesenou elektrolyticky a vakuově. Na substrátech s různými napětími -0,7 -0,75 -0,8 -0,85 -0,9 -1,0 -1,1 -1,2 a -1,3 V bylo provedeno 10 cyklů. Při vyhodnocování závislosti elektrochromních vlastností aktivní vrstvy při deponování pro různá napětí u skleněných substrátů s vodivou vrstvou ITO 40 Ω (cm⁻²) byli brány do úvahy jen ty vzorky, které byly deponované při napětí -1,0 a -1,1 V a to, protože aktivní vrstvy substrátů deponovaná pro zbylá napětí -0,7 -0,75 -0,8 -0,85 -0,9 1,2 a -1,3 V, byli buď to v důsledku vysokých proudů znehodnoceny nebo se funkční vrstva při proměřování zničila.



Obr. 20. Závislost proudu v elektrolytu 0,5 M LiClO₄ na napětí měřené na skleněném substrátě pro potenciál -1,0 a -1,1 V po dobu 7 min.

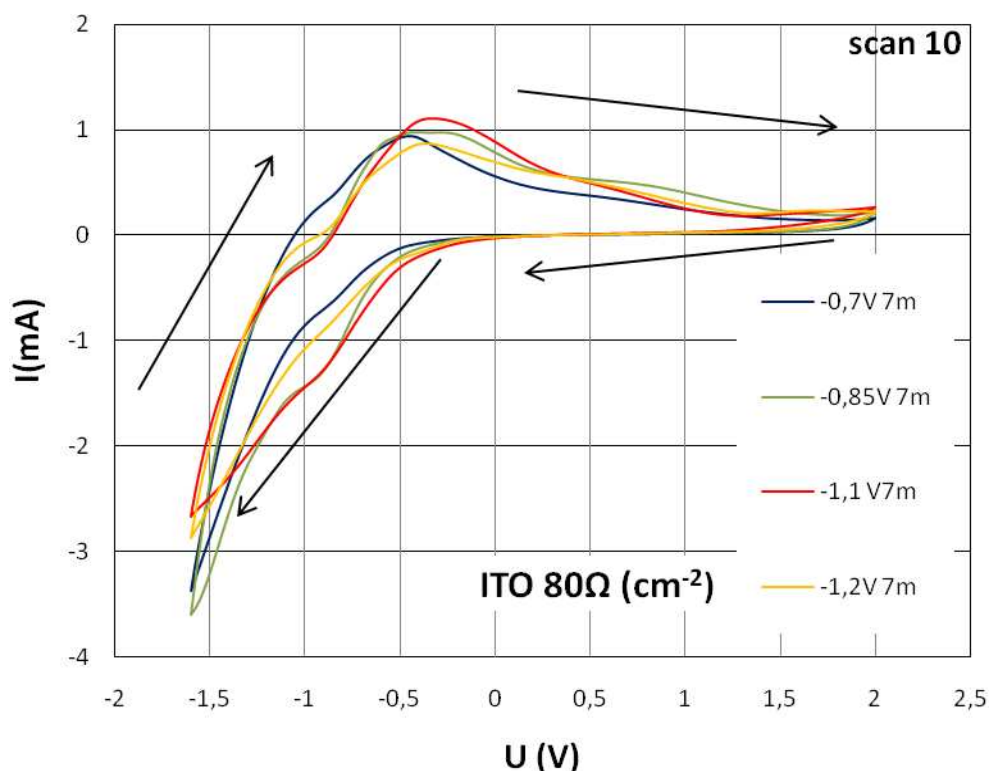
Na obrázku č. 20 je znázorněn voltamogram z 10. scanu pro aktivní vrstvy deponované pod napětím -1,0 a -1,1 V. Šipky znázorňují směr proudu. U vrstev deponovaných pod napětím -1,0 a -1,1 V byli proudy a napětí při interkalaci podobné a stejně tak i při deinterkalaci viz tab.3. Rozdíly v křivkách jsou velmi malé – téměř zanedbatelné nelze přímo určit, která z deponovaných aktivních vrstev je z hlediska elektrochromních vlastností lepší. Z časových důvodů bylo provedeno pouze 10 cyklů. Při uvážení většího počtu cyklů by rozdíly mohli být pravděpodobněji zřetelnější.

U křivky cyklické voltametrie jsou zejména důležité její špičky (peaky) . u_s a i_s vyjadřují napětí a proud, kdy je krystalografická struktura aktivní vrstvy nasycená a už nedokáže přijmout další Li⁺. Po překonání tohoto bodu se může projevit vlastní vodivost ITO vrstvy na skleněném substrátě. Body u_D a i_D vyjadřují napětí a proud, kdy je z krystalografické vrstvy vylučovaný největší počet Li⁺ zpět do elektrolytu.

Tab. 3: Naměřené hodnoty při cyklické voltametii pro aktivní vrstvy deponované při napětí -1,0 a -1,1 V na skleněném substrátě s vodivou vrstvou ITO 40 Ω (cm^{-2}).

U (V)	u_s (V)	i_s (mA)	u_D (V)	i_D (mA)
-1,0	-1,29	-1,92	-0,46	1,41
-1,1	-1,28	-1,83	-0,42	1,37

Vyhodnocením nejlepších průběhů při jednotlivých deponovacích napětích u skleněných substrátů s vodivou vrstvou ITO 80 Ω (cm^{-2}), zjistíme, že příslušný rozdíl mezi nimi je minimální (viz obr. 21). Pro lepší přehlednost byly do grafu vyneseny jen vybrané křivky. Při tomto měření bylo opět provedeno pouze 10 cyklů. Funkční vrstvy deponované pod napětím -0,8 -0,9 a -1,3 V nebyly proměřeny z důvodu zničení vrstvy v průběhu měření. Z obrázku je vidět, že nejlepší elektrochromní vlastnosti prokázala aktivní vrstva deponovaná pod napětím -1,1 V a naopak nejhorší vlastnosti aktivní vrstva deponovaná pod napětím -1,2 V.



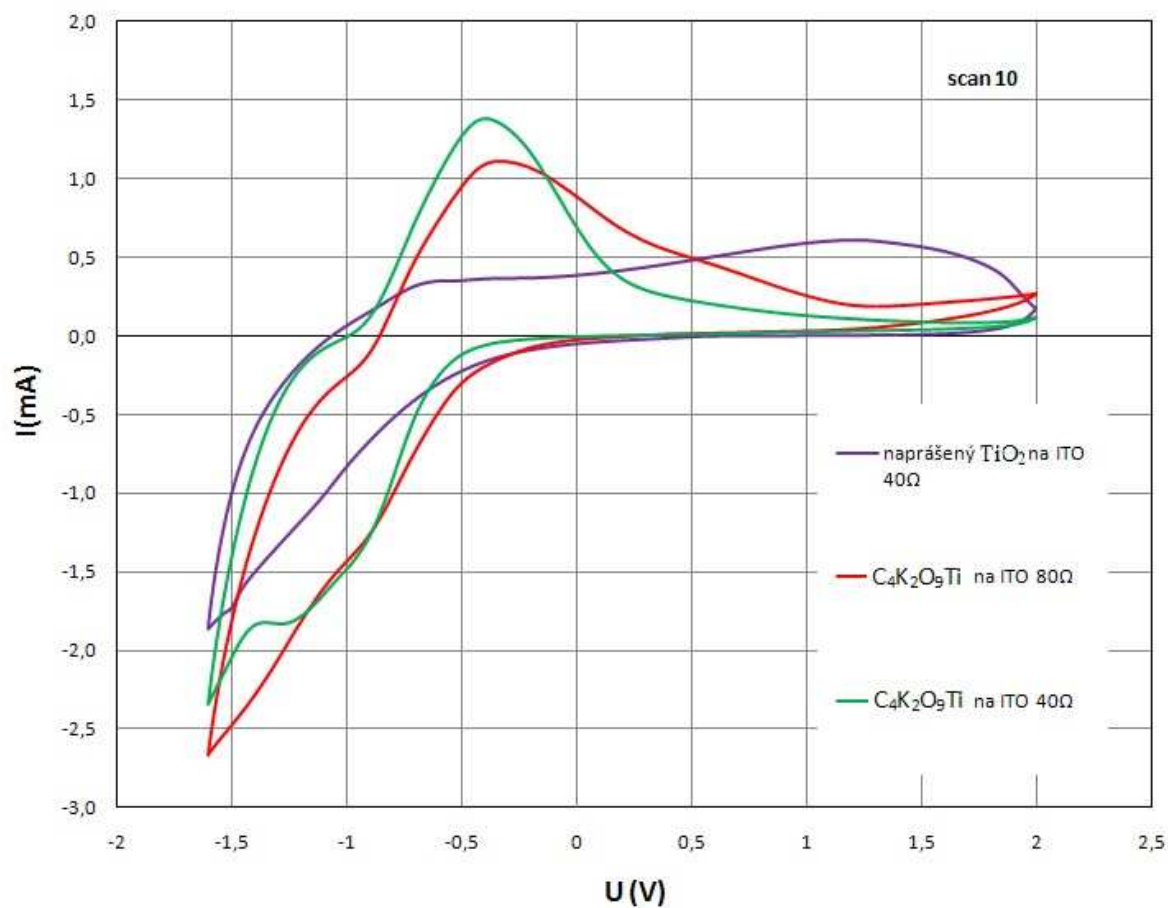
Obr. 21. Závislost proudu v elektrolytu 0,5 M LiClO_4 na napětí měřené na skleněném substrátě pro různá napětí po dobu 7 min.

Podrobnější přehled výsledných napětí a proudů při interkalaci a deinterkalaci lze vyčíst z tabulky č. 4.

Tab. 4: Naměřené hodnoty při cyklické voltametii pro aktivní vrstvy deponované při napětí -0,7 -0,75 -0,85 -1,0 -1,1 -1,2 a -1,3 V na skleněném substrátě s vodivou vrstvou ITO $80 \Omega (\text{cm}^{-2})$.

U (V)	u_S (V)	i_S (mA)	u_D (V)	i_D (mA)
-0,70	-1,18	-1,38	-0,47	0,94
-0,75	-1,00	-1,59	-0,46	1,11
-0,85	-0,94	-1,34	-0,35	0,94
-1,0	-0,97	-1,41	-0,40	0,95
-1,1	-1,05	-1,52	-0,34	1,10
-1,2	-1,19	-1,54	-0,37	0,87

Na obrázku č. 22 je znázorněn voltamogram z 10. scanu pro aktivní vrstvy deponované elektrolyticky a vakuově. Aktivní vrstvy deponované elektrolyticky byli pod napětím -1,0 a -1,1 V. Z obrázku je patrné, že nejlepší elektrochromní vlastnosti prokázala aktivní vrstva na skleněném substrátě ITO 40Ω deponovaná pod napětím -1,1 V po dobu 7 minut a naopak nejhorší elektrochromní vlastnosti prokázala vakuově naprášená vrstva TiO_2 .



Obr. 22. Závislost proudu v elektrolytu 0,5 M LiClO₄ na napětí měřené na skleněných substrátech s aktivními vrstvami nanesené elektrolyticky a vakuově

Přehled výsledných napětí a proudů při interkalaci a deinterkalaci lze vyčíst z tabulky č. 5. V tabulce nejsou uvedeny hodnoty pro naprášžený TiO₂ z důvodu nefunkčnosti aktivní vrstvy.

Tab. 5: Porovnání naměřených hodnot při cyklické voltametii pro aktivní vrstvy deponované elektrolyticky.

U (V)	u _S (V)	i _S (mA)	u _D (V)	i _D (mA)
C₄K₂O₉Ti na ITO 40 Ω	-1,28	-1,83	-0,42	1,37
C₄K₂O₉Ti na ITO 80 Ω	-1,18	-1,38	-0,47	0,94

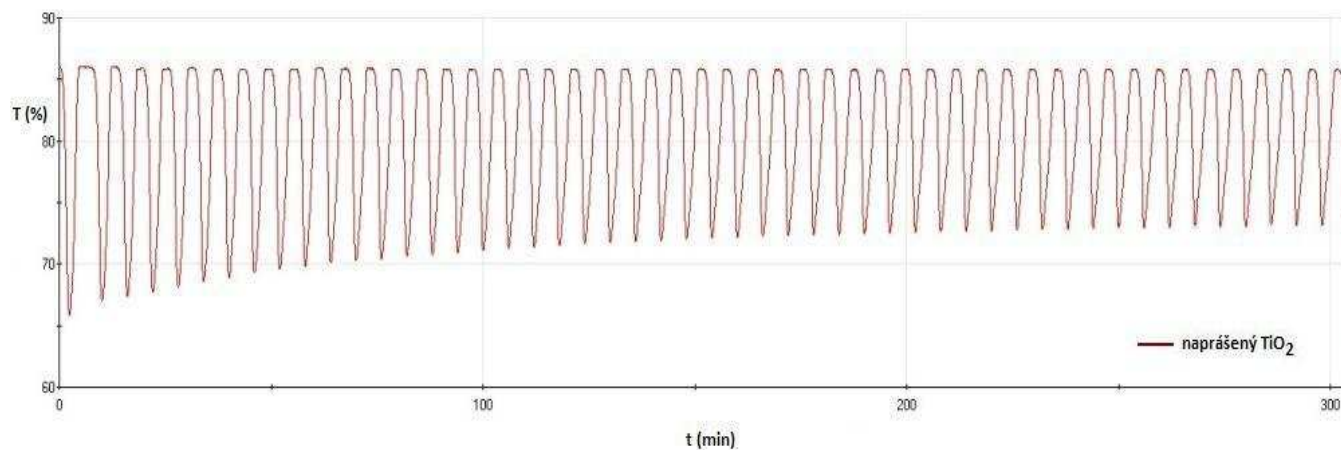
3.7 Vyhodnocování závislosti optické propustnosti

Měření probíhalo na skleněných substrátech s tenkou transparentní vodivou vrstvou ITO 40 a 80 Ω (cm^{-2}) s aktivní vrstvou nanesenou elektrolyticky a vakuově ve spektrofotometru.

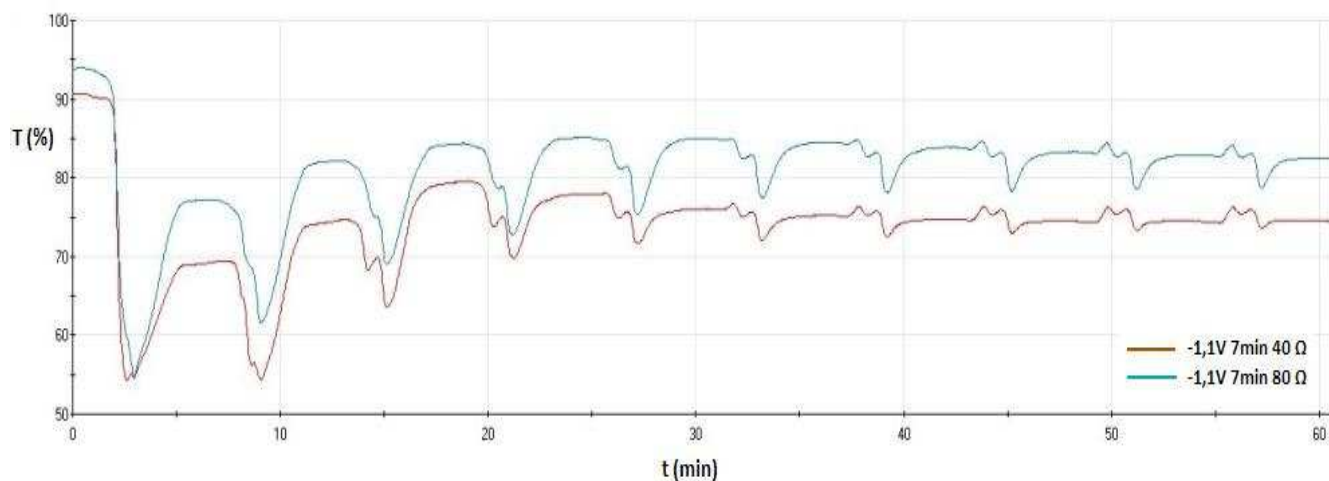
Po připojení záporného napětí na skleněný substrát ITO s funkční vrstvou a kladného napětí na platinu se kladné ionty Li^+ interkalují do funkční vrstvy, čímž se elektrochromní vrstva zabarví. Naopak, když se kladné napětí připojí na skleněný substrát ITO s funkční vrstvou a záporné napětí na platinu, tak kladné ionty deinterkalují z funkční vrstvy, což způsobí odbarvení elektrochromní vrstvy.

Měření ve spektrofotometru bylo po celou dobu měření provedeno pro vlnovou délku $\lambda = 550$ nm po dobu 60 min. Cyklus interkalace a deinterkalace probíhal po dobu 6 min. Celkem bylo provedeno 10 cyklů na každém skleněném substrátu. Výjimka skleněného substrátu s vakuově naprášenou funkční vrstvou TiO_2 , kde proběhlo 100 cyklů viz. obrázek č. 23. Na obrázku č. 24 můžeme porovnat transparentnost funkčních vrstev připravené elektrolyticky na skleněných substrátech s ITO s vodivostí 40 a 80 Ω (cm^{-2}) deponovaných pod napětím -1,1 V. Lepší elektrochromní vlastnosti prokázala funkční vrstva deponovaná na ITO 80 Ω (cm^{-2}), protože při interkalaci optická propustnost začala na 94% a při plné saturaci kladných iontů Li^+ byla propustnost 55%, přičemž optická propustnost u ITO 40 Ω (cm^{-2}) byla pouze v rozmezí 90,5 – 55%, hlavní důvod je ale ten, že při vodivosti 40 Ω/\square má ITO vrstva větší tloušťku než méně vodivé ITO 80 Ω/\square , proto propouští méně světla. Měření se vykonali v přesvědčení, že u vyšší vodivosti budou lepší elektrochromní vlastnosti, ale doplatilo se na propustnost ve stavu deinterkalace. Z obrázku je také patrné, že krystalografická struktura pro obě funkční vrstvy vydrží 3 až 4 cykly poté dochází k degradaci funkční vrstvy. Po degradaci mají obě funkční vrstvy propustnost 85 – 75 %.

Z obrázku 23 je patrné, že vakuově naprášená vrstva TiO_2 i po 100 cyklech prokazuje velmi dobré interkalační a deinterkalační vlastnosti z důvodu velmi pevné krystalografické struktury funkční vrstvy, ale optická propustnost je pouze v rozmezí 86 – 66%. Funkční vrstva s přibývajícím počtem cyklů degradovala jen minimálně až zanedbatelně.

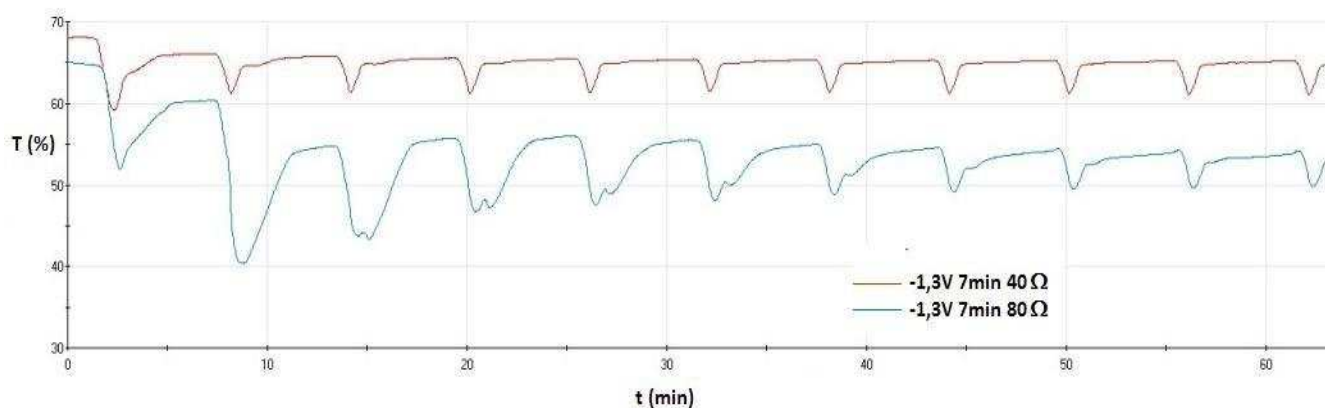


Obr. 23. Závislost optické propustnosti na čase pro naprášenou funkční vrstvu TiO_2



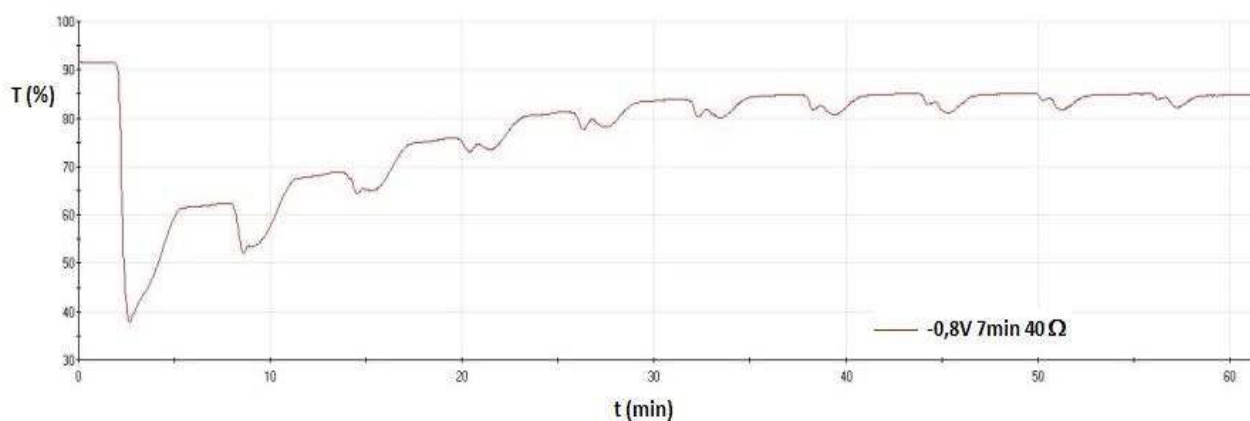
Obr. 24. Závislost optické propustnosti na čase pro funkční vrstvy $-1,1 \text{ V}$ na ITO 40 a $80 \text{ } \Omega \text{ (cm}^{-2}\text{)}$

Funkční vrstvy deponované pod vyšším napětím $-1,3 \text{ V}$ u ITO s vodivostí 40 a $80 \text{ } \Omega \text{ (cm}^{-2}\text{)}$ byla prokázána horší transparentnost a tudíž i horší elektrochromní vlastnosti viz obrázek 25. Optická propustnost u funkční vrstvy ITO s vodivostí $40 \text{ } \Omega \text{ (cm}^{-2}\text{)}$ byla v rozmezí $67 - 59\%$ a u ITO s vodivostí $80 \text{ } \Omega \text{ (cm}^{-2}\text{)}$ propustnost $65 - 52\%$.



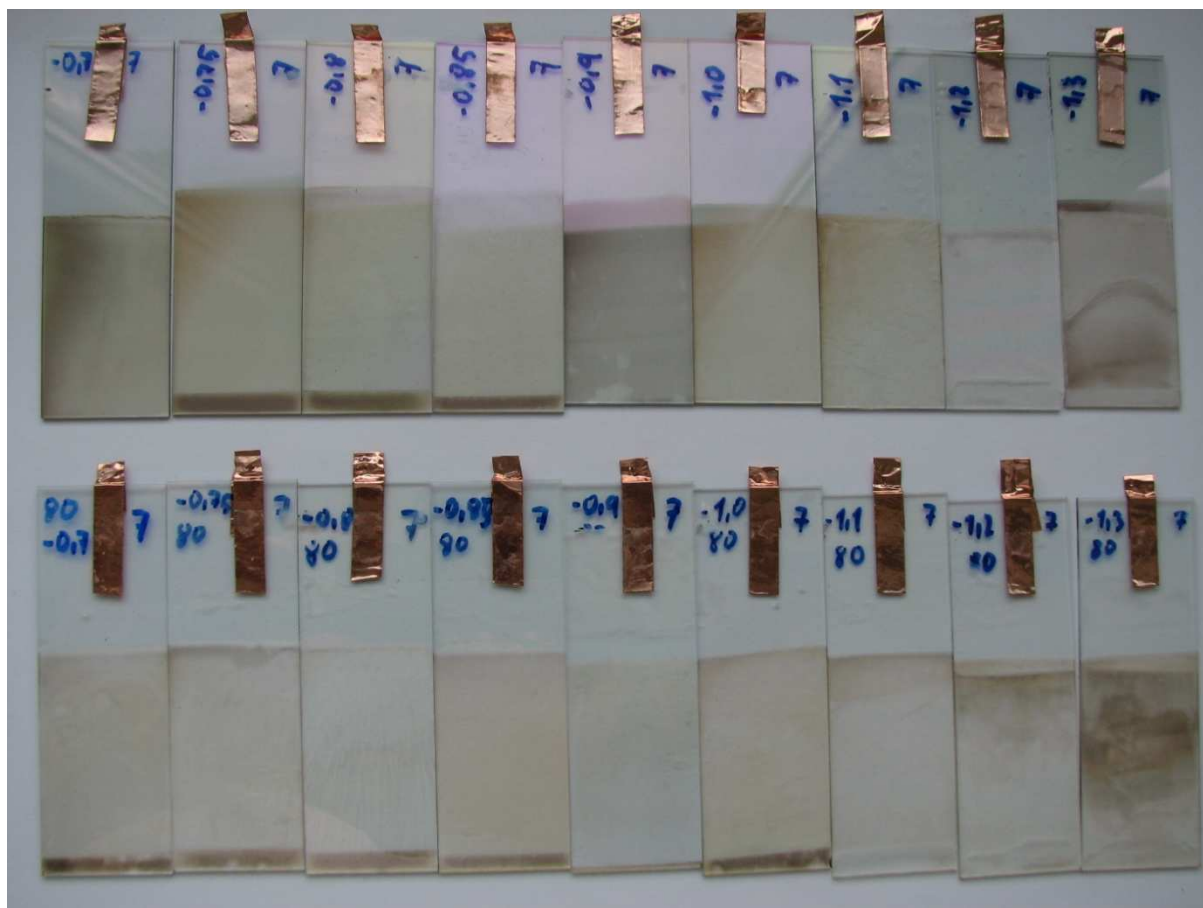
Obr. 25. Závislost optické propustnosti na čase pro funkční vrstvy -1,3 V na ITO 40 a 80 Ω (cm^{-2})

U funkčních vrstev deponované pod napětím -1,0 V u ITO s vodivostí 40 a 80 Ω (cm^{-2}) byla naměřena vysoká transparentnost a prokázali se i dobré elektrochromní vlastnosti při 3 až 4 cyklu. U funkčních vrstev deponovaných pod napětím od -0,7 až -0,9 V u ITO s vodivostí 40 a 80 Ω (cm^{-2}) byla sice naměřena velká transparentnost, ale pouze u prvního cyklu, s přibývajícím počtem cyklů funkční vrstvy rychle degradovali. Propustnost během prvního cyklu byla 92 – 37%.



Obr. 26. Závislost optické propustnosti na čase pro funkční vrstvu -0,8 V na ITO 40 Ω (cm^{-2})

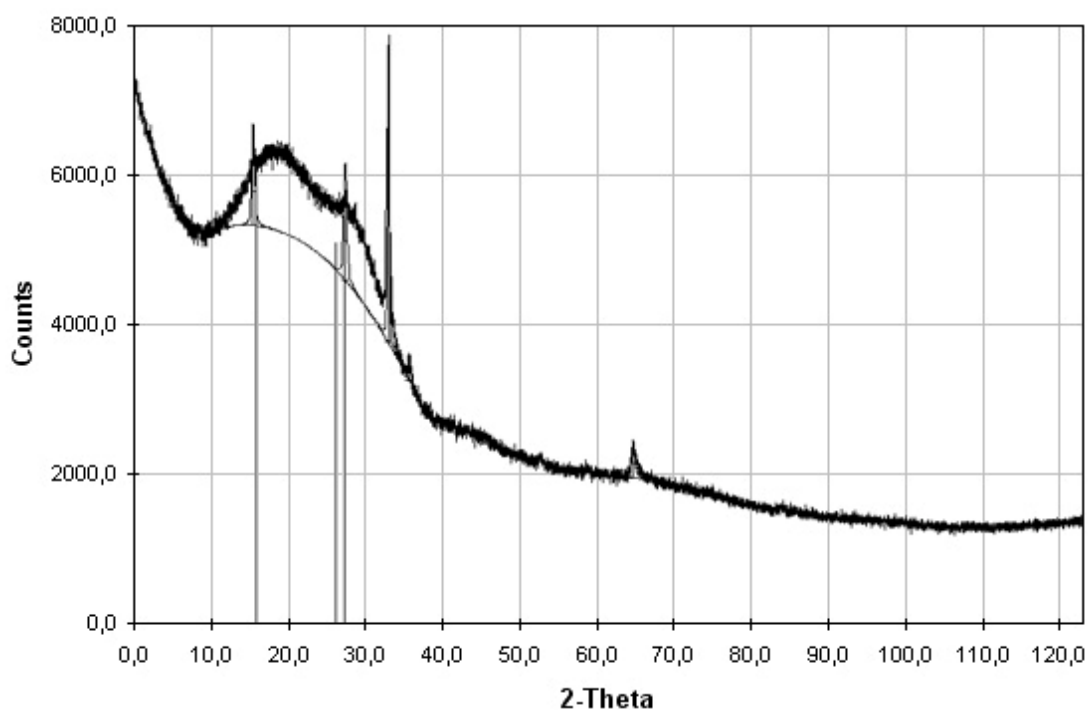
Po odměření optické propustnosti u všech skleněných substrátů s funkční vrstvou nanesenou elektrolyticky byla většina substrátů ve stavu zabarvena. Tzn. kladné ionty Li^+ už se nestačily deinterkalovat zpět do elektrolytu. Obrázek 27 byl zhotoven cca 4 týdny po měření a je vidět, že funkční vrstvy se pozvolna odbarvují. Mohlo to být způsobené pozvolnou oxidací funkčních vrstev a tím pádem i strátou kladných iontů Li^+ .



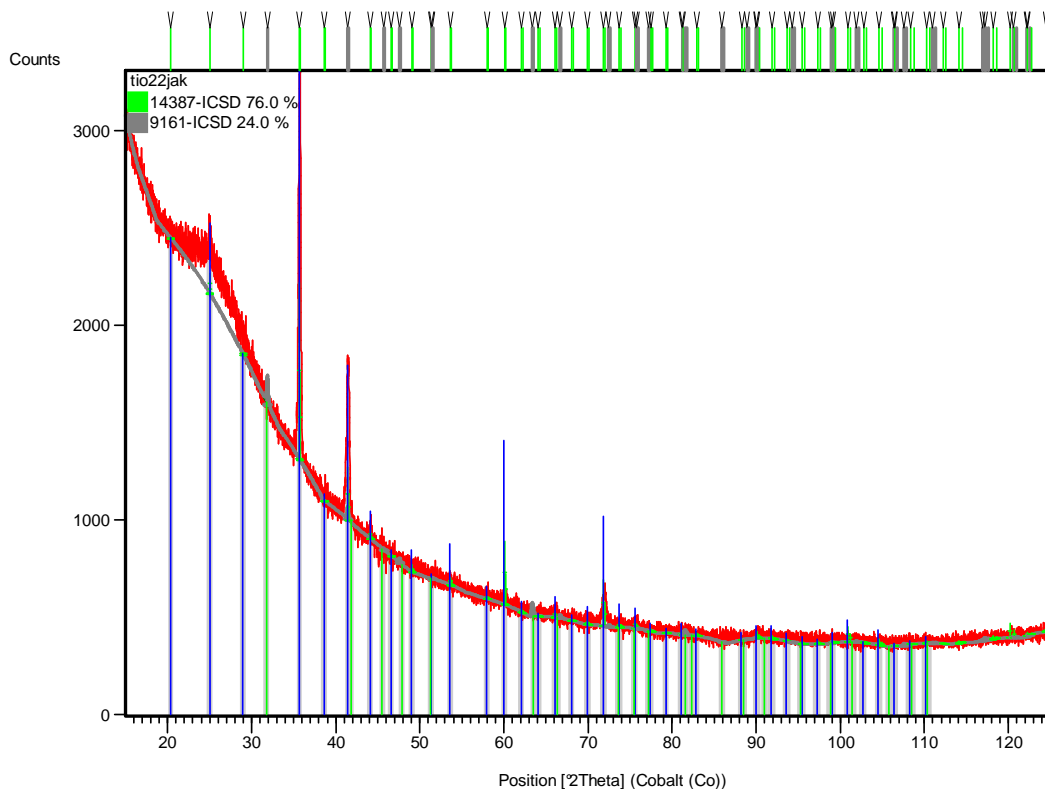
Obr. 27. Přehled všech skleněných substrátů ITO 40 a 80 Ω (cm^{-2}) s funkční vrstvou po odměření optické propustnosti s časovou prodlevou cca 4 týdnů od měření.

3.8 Analýza aktivní vrstvy pomocí diagnostických zařízení

Na Ústavu fyziky materiálů Akademie věd ČR byly proměřeny rentgenové analýzy aktivní vrstvy deponované elektrolyticky po dobu 7 min při napětí -1V na ITO 80 Ω (cm⁻²) (viz obr.28) typ krystalické struktury nebylo možné určit pravděpodobně proto, že transparentní vodivá vrstva ITO byla amorfní a mohla ovlivnit výsledek tohoto měření, dále vakuově naprášená funkční vrstva TiO₂ (viz. obr 29), peaky označují naprášený TiO₂ a In₂O₃, a In₂O₃ je tam pravděpodobně proto, že při naprašování se mohla změnit struktura ITO a vykrytalizovala tam In₂O₃ – mohlo to být způsobené například velkou teplotou, kterou se ohříval substrát při procesu naprašování.

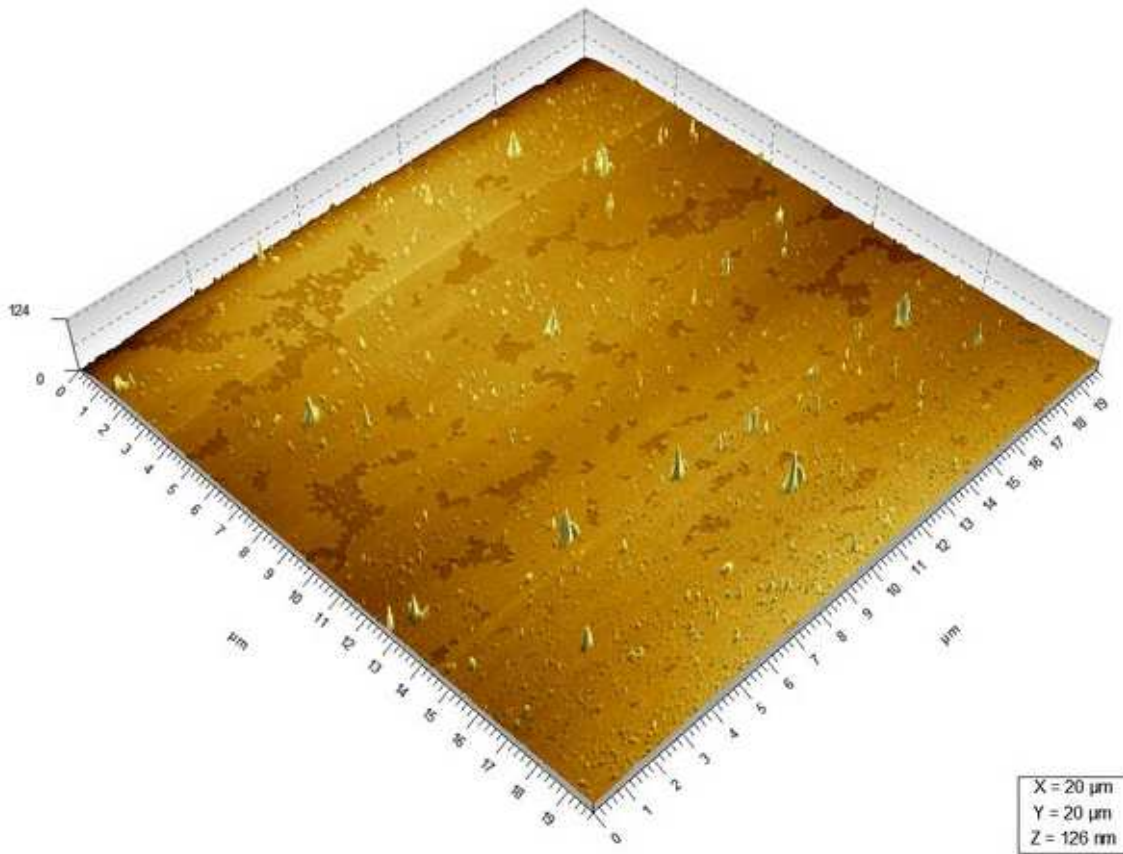


Obr. 28. Rentgenové snímky funkční vrstvy deponované pod napětím -1 V po dobu 7min s ITO 80 Ω (cm⁻²) [20]

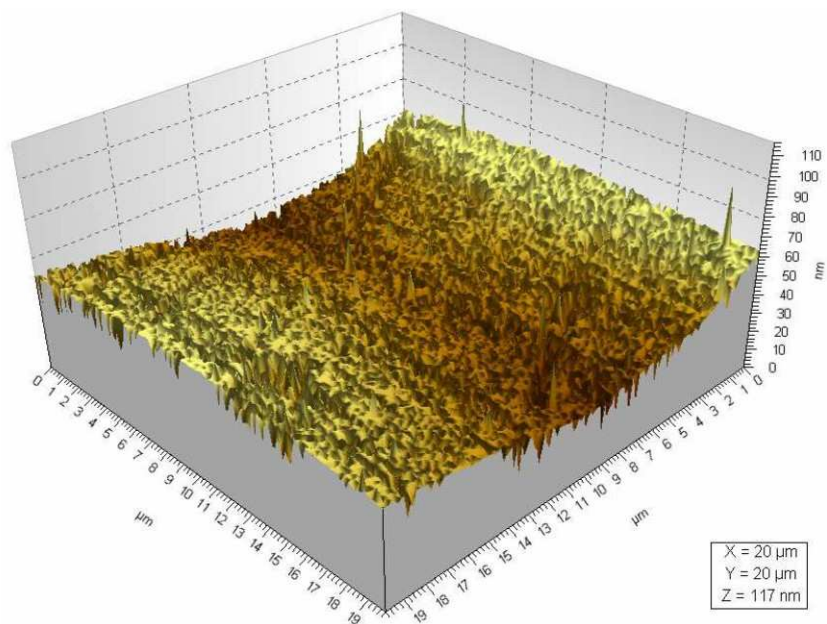


Obr. 29. Rengenové snímky vakuově naprášené funkční vrstvy TiO₂

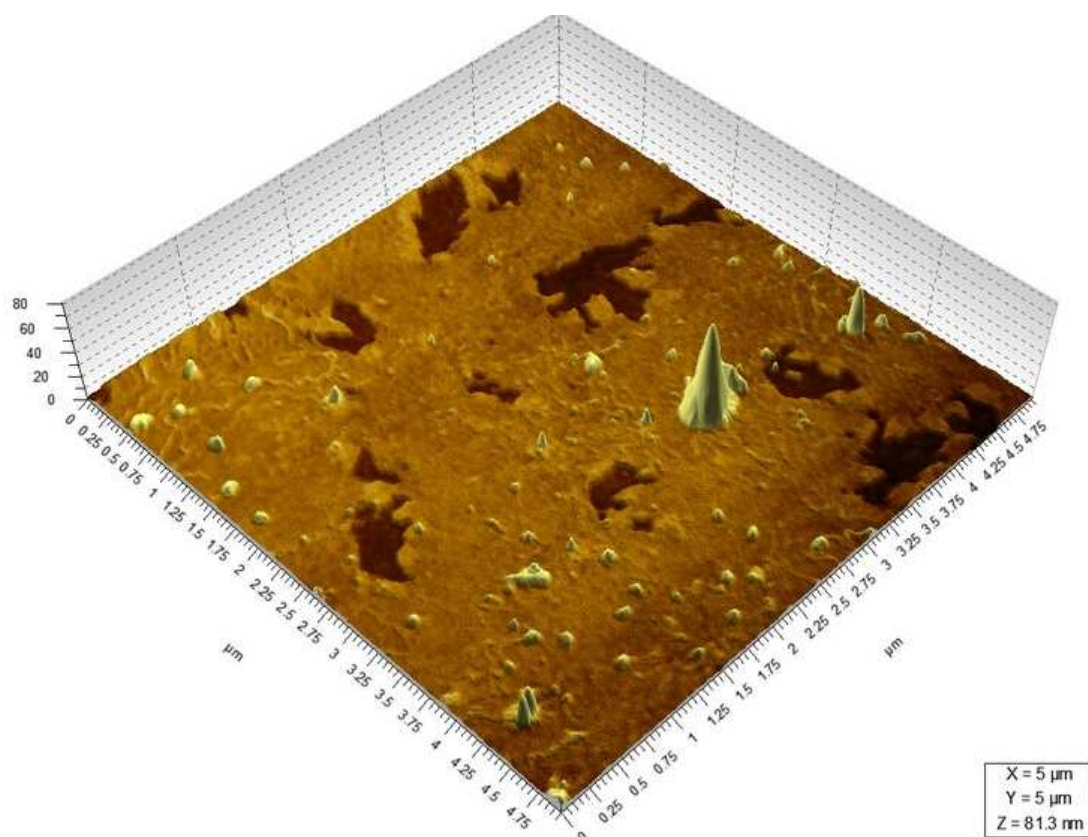
Na ústavu mikroelektroniky FEKT VUT proběhlo měření na mikroskopu atomárních sil (AFM), kde se sledovala povrchová struktura vakuově naprášené funkční vrstvy TiO₂. Pro porovnání byla proměřena funkční vrstvy deponované elektrolyticky pod napětím -1 V na ITO 80 Ω (cm⁻²) (viz. obr.30 – 35). Měření se provedlo na mikroskopu Agilent 5500 v režimu tapping mode (bezkontaktní metoda).



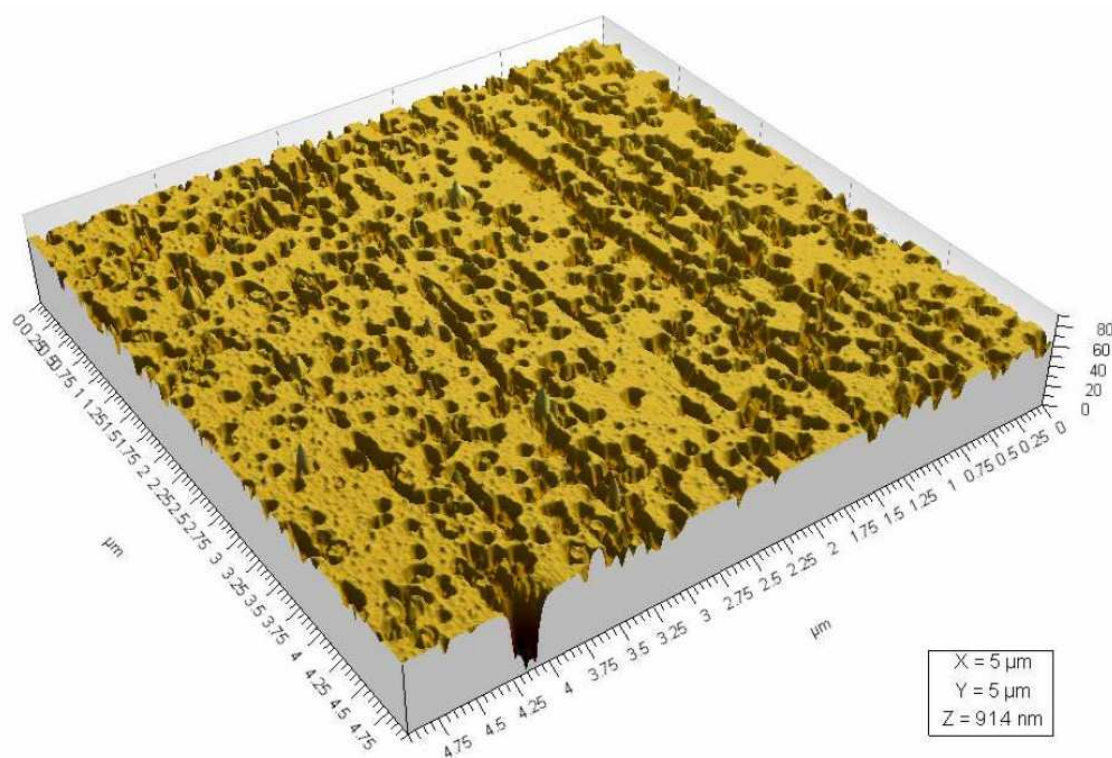
Obr. 30. Povrch vakuově naprášené funkční vrstvy TiO₂ – skenovaná plocha 20 x 20 μm



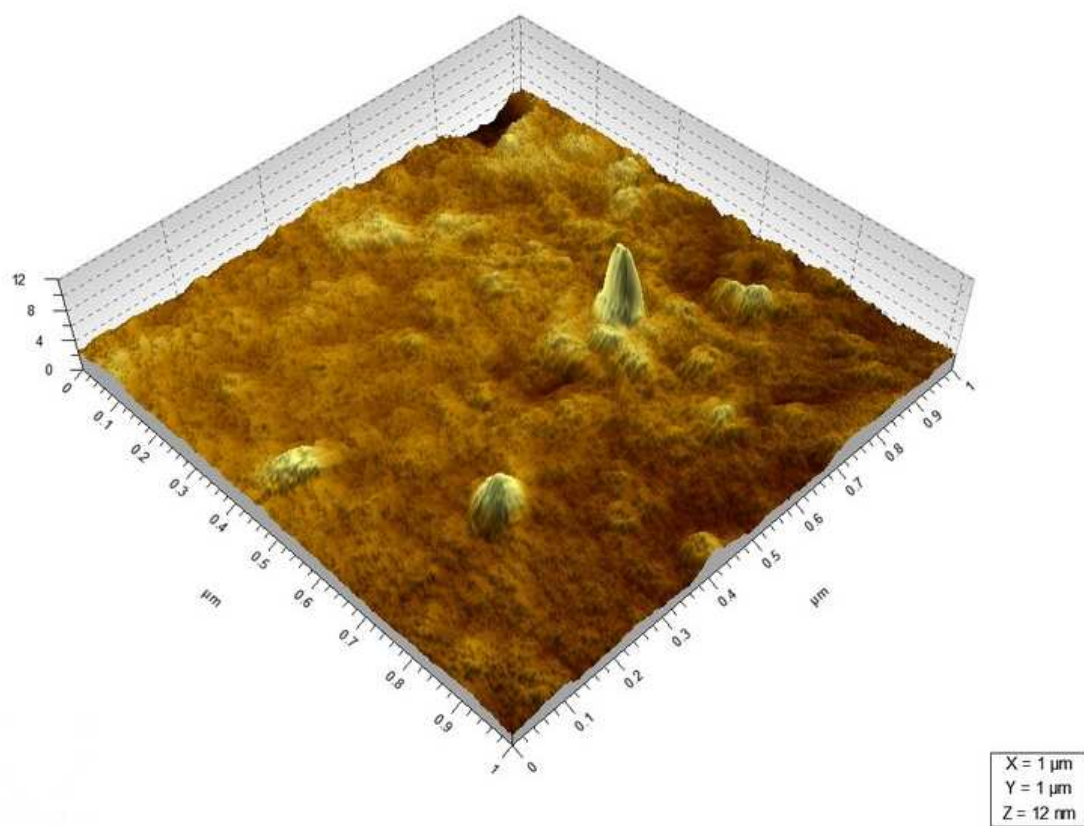
Obr. 31. Povrch aktivní funkční vrstvy deponované pod napětím -1 V po dobu 7 min – skenovaná plocha 20 x 20 μm [20]



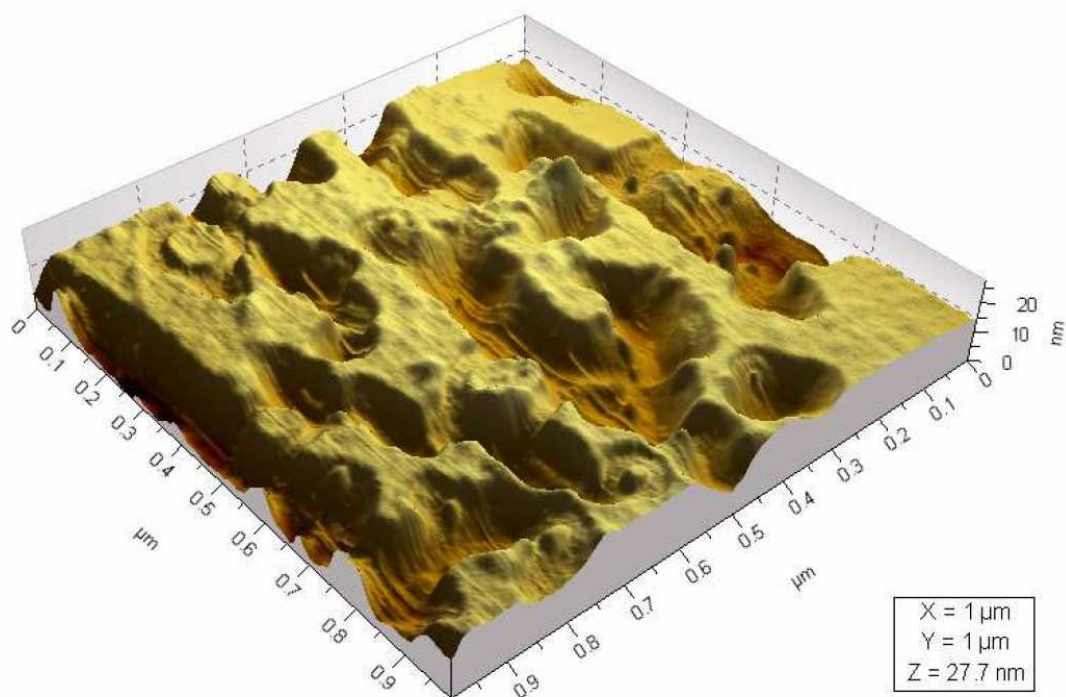
Obr. 32. Povrch vakuově naprášené funkční vrstvy TiO_2 – skenovaná plocha $5 \times 5 \mu\text{m}$



Obr. 33. Povrch aktivní funkční vrstvy deponované pod napětím -1 V po dobu 7 min – skenovaná plocha $5 \times 5 \mu\text{m}$ [20]



Obr. 34. Povrch vakuově naprášené funkční vrstvy TiO_2 – skenovaná plocha $1 \times 1 \mu\text{m}$



Obr. 35. Povrch aktivní funkční vrstvy deponované pod napětím -1 V po dobu 7 min – skenovaná plocha $1 \times 1 \mu\text{m}$ [20]

3.9 Použité měřicí přístroje

Potenciostat VSP byl vyvinut společností Bio – Logic. (Viz.obr 36). Používá se v kombinaci se softwermem EC-Lab. Jedná se o nízkoproudový, rychlý a tichý potenciostat. Může být použitý pro všechny standardní AC – voltampérické a DC – elektrochemické techniky. VSP může být ovládaný počítačem přes USB nebo Ethernet připojením. Má 5 kanálů, každý má 2 analogové vstupy a výstupy na připojení s externími zařízeními, jako jsou rotační elektroda nebo QCM. Je schopný měřit proudy od 1nA do ± 400 mA při přiloženém napětí ± 10 V (resp. 0 – 20 V) [22].



Obr. 36. Měřicí přístroj VSP od společnosti Bio-Logic [22]

4. Závěr

Jako vhodný roztok pro vytvoření tenké funkční vrstvy byl použit 0,02 M $C_4K_2O_9Ti$ + 0,2 M KNO_3 rozpuštěné ve 100 ml deionizované H_2O . Pomocí QCM váhy bylo zjištěno, že tento vzorek je možné elektrolyticky nadeponovat na skleněný substrát a vytvořit na něm funkční vrstvu. Celkem bylo vytvořeno přes 20 různých tenkých vrstev na vodivých vrstvách ITO. Aktivní vrstvy byly nanášeny elektrodepozicí pro různá napětí -0,7 -0,75 -0,8 -0,85 -0,9 -1,0 -1,1 -1,2 a -1,3 V na skleněné substráty ITO s vodivostí 40 a 80 Ω (cm^{-2}) po dobu 7 min. Na Ústavu přístrojové techniky v Brně UPT byla na 4 skleněné substráty s tenkou vodivou vrstvou ITO s vodivostí 40 Ω (cm^{-2}) vakuově naprášena tenká funkční vrstva TiO_2 . Metodou cyklické voltametrie byli proměřeny všechny substráty.

Substráty deponované pod napětím -1,1 V na ITO s vodivostí 40 a 80 Ω (cm^{-2}) prokázali nejlepší elektrochromní vlastnosti. Rozdíly mezi nimi byly minimální, ale přesto lepší elektrochromní vlastnosti prokázala funkční vrstva na ITO s vodivostí 40 Ω (cm^{-2}). Substráty deponované pod nižším napětím od -0,7 až -1,0 V na ITO s vodivostí 40 Ω (cm^{-2}), se nepodařilo proměřit z důsledku vysokých proudů nebo se funkční vrstva při proměření zničila. To samé platilo i u substrátů deponovaných při vyšším napětí od -1,2 až -1,3 V na ITO s vodivostí 40 Ω (cm^{-2}). Naopak substráty deponované pro všechna různá napětí na ITO s vodivostí 80 Ω (cm^{-2}) se podařilo proměřit všechna. Nejlepší elektrochromní vlastnosti prokázal substrát deponovaný pod napětím -1,1 V a nejhorší vlastnosti substrát deponovaný pod napětím -1,2 V. Substrát s vakuově naprášenou funkční vrstvou TiO_2 prokázal velmi špatné elektrochromní vlastnosti s porovnáním se substrátama deponovanými elektrolyticky.

Při měření optické propustnosti měli lepší elektrochromní vlastnosti substráty u ITO 80 Ω/\square , protože měli menší tloušťku vodivé vrstvy než u ITO s vodivostí 40 Ω/\square , a tím propouští více světla.

Rengenovou analýzou jsme proměřovali aktivní vrstvy deponované elektrolyticky po dobu 7 min při napětí -1V na ITO 80 Ω (cm^{-2}) a vakuově naprášenou funkční vrstvu TiO_2 . Ani u jedné nebyla zjištěna krystalická struktura. Dále byly tyto funkční vrstvy pozorované na mikroskopu atomárních sil. Touto analýzou byla prouzkoumána povrchová struktura aktivních vrstev.

Elektrochromismus má v komerční sféře velkou perspektivu. Směřuje k tomu, aby se uplatnil v blízké budoucnosti a přidal se do každodenního používání, a to hlavně z důvodu

velkého pokroku v technologii. Aktivní elektrochromní vrstvy vytvořené z oxidu titanu nejsou momentálně tak kvalitní, jako osvědčené vrstvy WO_3 . Z tohoto důvodu má větší přínos využít aktivních vrstev z WO_3 . Je potřeba větší studie vrstev z oxidu titanu a zlepšením jejich elektrochromních vlastností se zvýší potenciál na jejich použití v elektrochromním prvku. Do budoucna je pravděpodobné, že by se pozornost mohla zaměřit například na sledování vlastností těchto aktivních vrstev při změně vodivé vrstvy (například FTO místo ITO) nebo elektrolytu (Na^+ místo Li^+)

5. Použitá literatura

- [1] VONDRÁK, J, SEDLAŘÍKOVÁ, M. *Časopis Světlo* [online]. 2004 [cit. 2006-05-22]. Dostupný z WWW: <<http://www.automa.cz/svetlo/2004/sv020446.htm>>.
- [2] JANOV, P. *Elektrody elektrochromního prvku na bázi oxidů vanadu*. Brno, 2009. 62 s. Brno, VUT FEKT v Brně, 2009. Bakalářská práce.
- [3] VONDRÁK, J, BLUDSKÁ, J. Elektrochromismus. In *Chemické listy*. [s.l.] : [s.n.], 1991. s. 63-68
- [4] NOVÁČEK, J. *Příprava tenkovrstvých elektrod pro elektrochromní prvky*. [s.l.], 2000. 47 s. FEI VUT Brno. Diplomová práce.
- [5] KOVAŘÍK, M. *Využití elektrochromního jevu*. [s.l.], 1998. 40-60 s. FEI VUT Brno. Diplomová práce.
- [6] Britannica Online Encyclopedia. Titanium (Ti) [online]. Illinois, Chicago: Encyclopædia Britannica, Inc., c2011 [cit. 2011-05-16]. Text v angličtině. z WWW: <<http://www.britannica.com/EBchecked/topic/597135/titanium>>.
- [7] ZHANG, W., ZHU, Z., CHENG, C. Y. A literature review of titanium metallurgical processes. In *Hydrometallurgy*. Elsevier, 2011.
- [8] KREJZA, O. *Vodivost gelových elektrolytů obsahujících vybrané soli*. [s.l.], 2003. 40-60 s. FEKT VUT Brno. Diplomová práce.
- [9] LIBRA, M. *Časopis Elektro* [online]. 2003 [cit. 2006-05-22]. Dostupný z WWW: <<http://www.automa.cz/elektro/2003/el070310.htm>>.
- [10] ABUŠINOV, A. MM průmyslové spektrum [online]. 2001 [cit. 2006-05-22]. Dostupný z WWW: <<http://www.mmspektrum.com/index.php?m=11&sub=5&rel=0111&idcl=011107&od=20>>.
- [11] DUFOUR, J. *An introduction to metallurgy*, piata edícia. Cameron, 2006.
- [12] TODD, R. H., ALLEN, D. K., ALTING, L. *Manufacturing processes reference guide*. London: Cosworth Engineering, Division of Vickers plc, 1994. 486 s. ISBN 08-311-3049-0.
- [13] BURŠÍK, J. *Vrstvy hexagonálních feritů typu magnetoflumbit ($BaFe_{12}O_{19}$) připravované metodou sol-gel*. [s.l.], 1996. ÚACH AV ČR Praha. Dizertační práce.
- [14] HELÁN, R. *Tenké vrstvy pro elektrochromní prvky*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2004. Diplomová práce.
- [15] MACALÍK, M. *Elektrody pro elektrochromní prvky*. Brno: Vysoké učení

- technické v Brně, 2003. Diplomová práce.
- [16] KAZELLE, J. *Elektrotechnické materiály a výrobní procesy*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2000. 273 s.
- [17] KAVÁLEK, O. *Elektrodové materiály na bázi lithium – titan - oxidu pro lithno - iontové akumulátory*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2008. 43 s. Bakalářská práce.
- [18] ŠPIČÁK, P. *Studium hydroxidů a oxidů kovů ve vodných roztocích*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2010. 104 s. Vedoucí dizertační práce prof. Ing. Jiří Kazelle, CSc.
- [19] VONDRÁK, J, BLUDSKÁ, J. Elektrochemické zobrazovače . In *Sdělovací technika* . [s.l.] : [s.n.], 1984.
- [20] JAKUBIS, I. *Příprava tekých vrstev oxidů titanu..* Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2011. 2011. 31-52 s. Diplomová práce
- [21] REITER, J. VONDRÁK, J. MIČKA, Z. Solid-state Cd/Cd²⁺ reference electrode based on PMMA gel electrolytes. In *Solid State Ionics*. Elsevier, 2006. s. 3501 – 3506.
- [22] Bio-Logic – Science Instruments. VSP Modular 5 Channels Potentiostat [online]. France: Bio-Logic SAS, [cit. 2011-05-16]. Text v angličtině. Dostupný z WWW: <<http://www.bio-logic.info/potentiostat/vsp.html>>.