



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

# Sol-gel vrstvy jako nástroj pro modifikaci povrchových struktur optických komponent

## Diplomová práce

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

*Autor práce:* **Bc. Maxim Savelov**  
*Vedoucí práce:* Ing. Jan Václavík



## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Maxim Savelov**  
Osobní číslo: **M13000242**  
Studijní program: **N3942 Nanotechnologie**  
Studijní obor: **Nanomateriály**  
Název tématu: **Sol-gel vrstvy jako nástroj pro modifikaci povrchových struktur optických komponent.**  
Zadávající katedra: **Ústav mechatroniky a technické informatiky**

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

1. Proveďte rešerši vytváření sol-gel tenkých vrstev kovových oxidů, zejména  $\text{TiO}_2$  a  $\text{SiO}_2$  se zaměřením na mikrostrukturu vytvořeného povlaku a teplotu potřebnou ke kalcinaci vrstvy.
2. Vytvořte přehled metod vedoucích k vytvoření jednak extrémně hladkých i extrémně hrubých povlaků na substrátech s rozměrem větším 100 mm při nízkých teplotách kalcinace a zachování objemových optických vlastností nanosených materiálů.
3. Teoreticky i experimentálně prozkoumejte metody depozice sol-gel vrstev s ohledem na původní mikrostrukturu povrchu substrátu. Zaměřte se na metody, kterým postačují kalcinační teploty nižší než  $250^\circ\text{C}$ .
4. Zpracujte analýzu provedených experimentů a jejich výsledků s přihlédnutím k informacím získaným z literatury.

Rozsah grafických prací: **dle potřeby dokumentace**  
Rozsah pracovní zprávy: **40–50 stran**  
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**  
Seznam odborné literatury:

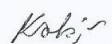
- [1] Klein, Lisa C., ed. Sol-gel optics: processing and applications. Springer, 1994.
- [2] EXNAR, Petr. Metoda sol-gel. Vyd. 1. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2006, 61 s. ISBN 80-737-2063-9.
- [3] BRINKER, C. Jeffrey a George W. SCHERER. Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing. B.m.: Gulf Professional Publishing, 1990. ISBN 9780121349707.

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Jan Václavík**  
Ústav mechatroniky a technické informatiky

Datum zadání diplomové práce: **10. října 2014**  
Termín odevzdání diplomové práce: **15. května 2015**

  
prof. Ing. Václav Kopecký, CSc.  
děkan



  
doc. Ing. Milan Kolář, CSc.  
vedoucí ústavu

V Liberci dne 10. října 2014

### Prohlášení

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

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

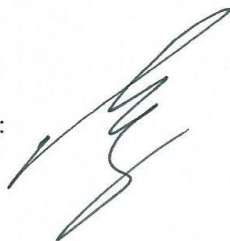
Užiji-li diplomovou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

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

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

Datum: 15.5. 2015

Podpis:

A handwritten signature in black ink, consisting of several fluid, overlapping strokes that form a stylized, somewhat abstract shape.

## **Poděkování**

Rád bych zde poděkoval lidem, kteří svou pomocí se podíleli na vzniku této diplomové práce. Především bych chtěl poděkovat vedoucímu diplomové práce panu **Ing. Janu Václavíkovi** a konzultantovi panu **Doc. Ing. Petru Exnarovi, CSc.** za jejich nesmírně důležité odborné rady a čas, který mi věnovali při řešení dané problematiky.

Také bych chtěl poděkovat výzkumnému centru TOPTEC v Turnově, ve spolupráci s nímž mohlo celé toto dílo vzniknout. Děkuji tedy za poskytnutí prostoru a potřebného vybavení pro uskutečnění pokusů. Na závěr bych chtěl poděkovat své rodině a přátelům za ohromnou podporu během celého studia.

## **Abstrakt**

Tato diplomová práce pojednává o problematice, spojené s přípravou co možná nejhladšího povrchu metodou sol-gel. Součástí práce je podrobná rešerše, zahrnující nejnovější poznatky, týkající se vlivů, působících na výslednou mikrostrukturu povlaku. Věnuje se také studiu působení teploty a parametrům depozice, které silně ovlivňují výslednou tloušťku a index lomu vrstvy.

V praktické části je věnována pozornost především přípravě tenkých vrstev metodou sol-gel, vycházející ze základních solů křemičitého a titaničitého alkoxydu. Pro jednotlivé experimenty byly měněny parametry nanášeného solu a depozice. Velký důraz je zde kladen na hodnocení vrstev z hlediska mikrostruktury a tloušťky. Také byl prozkoumán dopad nízkoteplotní kalcinace (do 250 °C) na konečné vlastnosti filmu.

### **Klíčová slova:**

sol-gel, mikrostruktura, elipsometrie, interferometrie v bílém světle

## **Abstract**

This thesis deals with the problems associated with the preparation of the as smooth as possible surface using sol-gel method. The work includes detailed research, including the latest findings regarding influences acting on the resultant microstructure of the coating. It is also studying the effect of temperature and deposition parameters, which strongly affect the final thickness and refractive index layer.

The practical part is devoted to preparing thin films by sol-gel, based on fundamental sols prepared from silica and titanium alkoxyde. For individual experiments were changed parameters of the coating sol and deposition. Great emphasis is placed on the evaluation of layers especially their microstructure and thickness. Also was investigated the impact of low-temperature calcination (250 °C) on the final film properties.

### **Keywords:**

sol-gel, microstructure, ellipsometry, white light interferometry

## Obsah

1	Úvod.....	9
2	Teoretická část .....	10
2.1	Optika tenkých vrstev .....	10
2.2	Interferenční filtry.....	10
2.3	Nanesení tenkých vrstev .....	12
2.4	Princip metody sol gel .....	12
2.4.1	Příprava z alkoxidů.....	12
2.4.2	Příprava ze stabilizovaných solů.....	13
2.4.3	Příprava vrstev SiO <sub>2</sub> a TiO <sub>2</sub> .....	14
2.5	Analýza připravených vrstev .....	28
2.5.1	Elipsometrie .....	29
2.5.2	Interferometrie v bílém světle .....	30
2.5.3	Měření rozptylu povrchu optických ploch .....	31
3	Experimentální část.....	36
3.1	Příprava solů .....	36
3.1.1	Sol Si14 .....	36
3.1.2	Sol Ti51 .....	37
3.2	Nanášení vrstev.....	37
3.3	Elipsometrie.....	37
3.4	Interferometrie v bílém světle.....	38
4	Výsledky a diskuse .....	39
4.1	Vliv množství vody .....	40
4.1.1	Spin-coating .....	40
4.1.2	Dip-coating.....	42
4.2	Vliv rychlosti tažení.....	47
4.3	Vliv rychlosti rotace .....	51

4.4	Studium vlivu doby odstředování .....	53
4.5	Multivrstvy .....	54
4.5.1	Multivrstvy TiO <sub>2</sub> .....	54
4.5.2	Multivrstvy TiO <sub>2</sub> a SiO <sub>2</sub> .....	56
4.6	Studium vlivu stáří solu .....	58
	Závěr .....	61
	Reference: .....	62

### Seznam obrázků:

Obr. 1:	Interferenční (zleva) a absorpční (zprava) filtry .....	11
Obr. 2:	Orientační schéma principu funkce interferenčního filtru .....	11
Obr. 3:	Dip coating (zleva); spin coating (zprava). .....	13
Obr. 4:	Závislost koncentrace vody na teplotě (vlevo) a na koncentraci katalyzátoru (vpravo) během reakce ...	15
Obr. 5:	Závislost tloušťky vrstvy na teplotě žihání a použitým katalyzátoru.....	16
Obr. 6:	Závislost indexu lomu (vlevo) a objemu pórů (vpravo) různé druhy katalyzátorů na teplotě kalcinace ..	17
Obr. 7:	Závislost tloušťky vrstvy (vlevo) a indexu lomu (vpravo) na teplotě žihání pro různé mol. poměry k .....	18
Obr. 8:	Závislost objemu pórů na teplotě žihání pro jednotlivé koeficienty k .....	19
Obr. 9:	Závislost tahového napětí (vlevo) a indexu lomu (vpravo) na teplotě pro jednotlivá rozpouštědla .....	21
Obr. 10:	Index lomu a tloušťka filmu v záv. na vzdál. od středu pro 2000 ot./min a 4000 ot./min .....	25
Obr. 11:	Porovnání klasické varianty dip coatingu (vlevo) a z ní odvozená nakloněná metoda .....	26
Obr. 12:	Porovnání tloušťky dolní a horní vrstvy při různých úhlech a rychlostech tažení .....	26
Obr. 13:	Srovnání působících sil, způsobujících defekty na okrajích vzorku .....	27
Obr. 14:	RTG difraktogram TiO <sub>2</sub> tenkých filmů, kalcinovaných při různých teplotách.....	28
Obr. 15:	Schéma metody elipsometrie, včetně hlavních parametrů .....	29
Obr. 16:	Schéma interferometrie v bílém světle (vlevo); interferogram se středem v bodě C (vpravo) .....	30
Obr. 17:	Různý pohled na povrch vzorku v závislosti na velikosti apertury a buňky rozlišení .....	31
Obr. 18:	Zrcadlový (úplně vlevo) a difúzní (úplně vpravo) odraz .....	31
Obr. 19:	Schéma zařízení pro měření TIS .....	33
Obr. 20:	Vysvětlení pojmů z rovnice pro určení BSDF.....	34
Obr. 21:	Mapa rozptylu, měřená metodou ARS.....	34
Obr. 22:	Schéma zařízení ARS. ....	35
Obr. 23:	Snímek N-BK7 z interferometrie v bílém světle .....	39
Obr. 24:	Struktura povrchu substrátu SuperFrost .....	39
Obr. 25:	Snímky z interf. v bílém světle středu (vlevo) a okraje (vpravo) vrstvy, připravené ze solu Si14x1 .....	42
Obr. 26:	Snímky z interf. v bílém světle povrchu, připraveného depozicí solu Ti51 (k=2) rychlostí 2 cm/min .....	50
Obr. 27:	Snímky z interf. v bílém světle povrchu, připraveného depozicí solu Si14 (k=2) rychlostí 2 cm/min .....	51
Obr. 28:	Obrázky středu nejhladšího povrchu (vzorek č. 1) z interferometrie v bílém světle .....	56
Obr. 29:	Obrázky středu nejhrubšího povrchu (vzorek č. 4) z interferometrie v bílém světle.....	56
Obr. 30:	Obrázky středu nejhladšího povrchu (3. vzorek) systému TiO <sub>2</sub> + SiO <sub>2</sub> .....	57
Obr. 31:	Obrázky středu nejhrubšího povrchu (4. vzorek) systému SiO <sub>2</sub> + TiO <sub>2</sub> .....	58
Obr. 32:	Snímky z inter. v bílém světle a z mikroskopu vrstvy, vytažené ze solu Si14 (ihned po jeho přípravě) ..	59
Obr. 33:	Snímky z inter. v bílém světle a z mikroskopu vrstvy, vytažené ze solu Si14 (2 týdny popřípravě) .....	59
Obr. 34:	Snímky z inter. v bílém světle a z mikroskopu vrstvy, vytažené ze solu Si14 (měsíc po přípravě) .....	60

### Seznam tabulek:

Tab. 1:	Množství výchozích látek při jednotlivých pokusech .....	18
Tab. 2:	Porovnání teplot varu a povrchového napětí jednotlivých alkoholů s vodou.....	20
Tab. 3:	Tloušťka vrstvy a index lomu v závislosti na rychlosti otáčení .....	24



Tab. 4: Výsledky měření drsnosti povrchu vrstev oxidu křemičitého v závislosti na koeficientu $k$ .....	40
Tab. 5: Závislost tloušťky a parametrů drsnosti na teplotě a molárním poměru $k$ solu Ti51.....	43
Tab. 6: Závislost tloušťky a parametrů drsnosti na teplotě a molárním poměru $k$ solu Si14.....	45
Tab. 7: Závislost parametrů drsnosti povrchu a tloušťky vrstev na rychlosti tažení vrstev ze solu Ti51.....	48
Tab. 8: Závislost parametrů drsnosti povrchu a tloušťky vrstev na rychlosti tažení vrstev ze solu Si14.....	50
Tab. 9: Parametry vrstev, připravených při různých rychlostech rotace .....	51
Tab. 10: Závislost drsnosti povrchu a tloušťky vrstvy na době otáčení.....	53
Tab. 11: Výsledky parametrů drsnosti jednotlivých multivrstev.....	54
Tab. 12: Sledování vlivu drsnosti dolní vrstvy na mikrostrukturu výsledné multivrstvy .....	56

### Seznam grafů:

Graf 1: Závislost indexu lomu na rychlosti tažení [cm/min] pro jednotlivé koncentrace solu.....	22
Graf 2: Závislost odrazivosti [%] na rychlosti tažení [cm/min] pro jednotlivé koncentrace solu .....	22
Graf 3: Závislost tloušťky vrstvy [Å] na rychlosti tažení [cm/min] pro jednotlivé koncentrace solu.....	23
Graf 4: Závislost tloušťky vrstvy na rychlosti otáčení.....	25
Graf 5: Závislost parametru $S_a$ na molárním poměru $k$ .....	41
Graf 6: Závislost parametru $S_q$ na molárním poměru $k$ .....	41
Graf 7: Závislost parametrů drsnosti na koeficientu $k$ solu Ti51 při 150 (vlevo) a 250 °C (vpravo) .....	43
Graf 8: Závislost parametrů drsnosti na koeficientu $k$ solu Ti51 při 400 (vlevo) a 550 °C (vpravo) .....	43
Graf 9: Závislost tloušťky vrstvy na teplotě kalcinace pro jednotlivé koeficienty $k$ solů Ti51 .....	44
Graf 10: Závislost drsnosti povrchu na teplotě kalcinace pro $k=1$ (vlevo) a $k=2$ (vpravo).....	45
Graf 11: Závislost drsnosti povrchu na teplotě kalcinace pro $k=3$ (vlevo) a $k=4$ (vpravo) .....	45
Graf 12: Závislost tloušťky vrstvy na teplotě kalcinace pro jednotlivé koeficienty $k$ solů Si14 .....	46
Graf 13: Závislost parametrů drsnosti na rychlosti tažení pro 150 °C (vlevo) a 250 °C (vpravo) .....	48
Graf 14: Závislost parametrů drsnosti na rychlosti tažení pro 400 °C (vlevo) a 550 °C (vpravo) .....	48
Graf 15: Závislost tloušťky vrstvy na teplotě kalcinace pro jednotlivé rychlosti tažení .....	49
Graf 16: Závislost tloušťky vrstvy na rychlosti tažení pro jednotlivé teploty .....	49
Graf 17: Závislost tloušťky filmu na rychlosti tažení pro jednotlivé teploty kalcinace .....	51
Graf 18: Závislost parametrů drsnosti na rychlosti rotace .....	52
Graf 19: Závislost tloušťky vrstvy na rychlosti rotace .....	52
Graf 20: Závislost parametrů drsnosti na době otáčení.....	53
Graf 21: Závislost parametru $S_a$ na počtu nanesených vrstev.....	55
Graf 22: Závislost parametru $S_q$ na počtu nanesených vrstev.....	55
Graf 23: Závislost parametrů drsnosti povrchu na podmínkách pořadí depozice .....	57

### Seznam zkratk:

CVD	ang. <i>Chemical Vapour Deposition</i> , chemická depozice z plynné fáze
IČ	infračervené záření
IPA	izopropylalkohol
IPTi	tetraisopropyl titanát
PVD	ang. <i>Physical Vapour Deposition</i> , fyzikální depozice z plynné fáze
rpm	ang. <i>revolutions per minute</i> , otáček za minutu
TEOS	tetraethoxysilan
UV	ultrafialové záření

## 1 Úvod

Rozptyl světla představuje nedílnou součást našeho života. Je příčinou modrého zbarvení oblohy, červánků, ale také pro nás nezbytného vnímání barev a tvarů předmětů. Rozptyl, odpovídající za tuto skutečnost, se nazývá Rayleighův podle stejnojmenného anglického fyzika [1], jenž objevil silnou závislost intenzity rozptylu záření na jeho vlnové délce  $\lambda$ . Účinný průřez, který je úzce spjat s intenzitou rozptýleného záření, je nepřímo úměrný čtvrté mocnině vlnové délky záření:

$$\sigma_s \sim \frac{\textit{konst.}}{\lambda^4}$$

Z tohoto vztahu vyplývá, že intenzita rozptýleného krátkovlnného záření (např. v oblasti UV) je mnohem významnější než intenzita rozptylu krátkovlnného záření.

Obecně je Rayleighův rozptyl účinný až od určité velikosti rozptylujícího média, dané spíše orientačním empirickým vztahem:

$$x = \frac{2\pi r}{\lambda}$$

kde  $r$  je charakteristická délka (poloměr) daného objektu. Přitom se Rayleighův rozptyl projevuje při  $x \ll 1$ , přibližně velikosti částic od desetiny  $\lambda$  světla. Rayleighův rozptyl je také charakteristický tím, že rozptýlené záření má stejnou (na rozdíl od Ramanova rozptylu) frekvenci.

Je potřeba si však uvědomit i velmi nežádoucí účinky rozptylu při zobrazení pomocí optických prvků. Především se jedná o prvky, pracující s krátkovlnným zářením, například interferenční UV filtry. Je pochopitelné, že s rostoucím podílem rozptýleného záření se nejen současně snižuje intenzita prošlého světla, ale současně rozptýlené záření významně narušuje funkci celého zařízení – zejména zobrazovací kontrast. Pro hi-tech aplikace v oblasti astronomie, obrany a ochrany osob či majetku a řady vědeckých aplikací je množství rozptýleného světla jedním z nejpřísněji kontrolovaných parametrů. Účinnost takových zařízení výrazně klesá s rozptylem optické soustavy a zařízení ztrácí svoji hodnotu. Ze zmíněného důvodu je studium mikrostruktury nanoseného povlaku nesmírně důležité a tvoří tak podstatnou část předkládané práce. Součástí díla je také studium vlivu kalcinační teploty na výsledné vlastnosti filmu, opět především její dopad na mikrodrsnost vrstvy.

## 2 Teoretická část

Obecně mezi tenké vrstvy můžeme zařadit filmy o velikosti setin nanometrů až do několika mikrometrů. Významným faktem je, že struktura a hlavně vlastnosti tenkých vrstev se výrazně liší od vlastností materiálu, ze kterého byly původně připraveny [2]. Nejčastěji se setkáváme s tuhými tenkými vrstvami, mezi které patří např. různé oxidy na povrchu kovů nebo uměle připravené povlaky, které mají např. protikoroziční účinky. Předmětem této práce je příprava a zkoumání povlaků  $\text{SiO}_2$  a  $\text{TiO}_2$ , připravených metodou sol-gel.

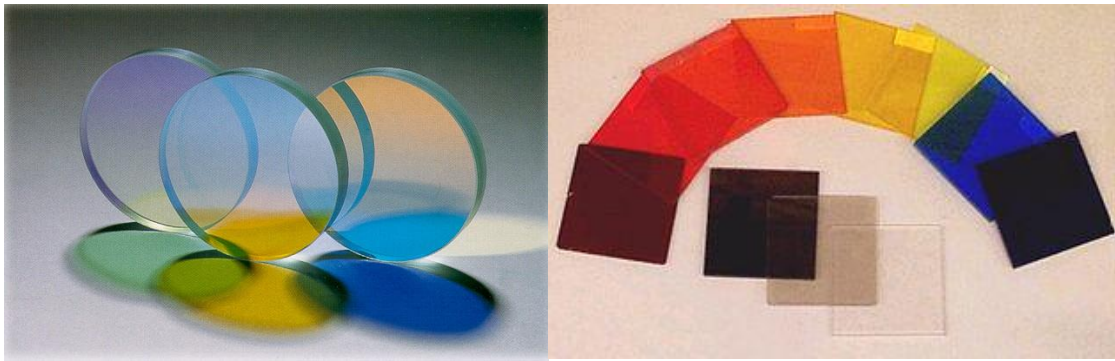
### 2.1 Optika tenkých vrstev

Jedná se o vědní disciplínu, která studuje vlastnosti světla při průchodu jedním či více nepohlcujícími filmy, nanesenými na substrát. Přičemž tloušťka filmu by měla být menší nebo srovnatelná s vlnovou délkou světla. Optické vlastnosti vrstev, nanesených na povrch substrátu se projevují především interferencí světla mezi světelnými vlnami, odraženými od dolních a horních rozhraní filmů. V důsledku interference dochází k zesílení nebo zeslabení prošlého či odraženého světla (resp. určité vlnové délky), efekt je přitom závislý na optické tloušťce vrstev, vlnové délce, dopadajícího světla, úhlu dopadu a dalších faktorech.

Jednou z nejvýznamnějších aplikací tenkých filmů je snížení odrazivosti optických prvků (např. čoček) nebo naopak nanesením poměrně velkého počtu (13 – 17 a více) povlaků s nízkým a vysokým indexem lomu, dostaneme povrch s vysokou odrazivostí, nejen ve viditelné oblasti spektra, ale i v oblasti UV a IČ. Koeficient odrazivosti se přitom pohybuje mezi 50 – 99,5 % a závisí na vlnové délce a úhlu dopadu. Na principu nanášení vrstev s vysokým a nízkým indexem lomu je založena i funkce interferenčních filtrů, o kterých půjde řeč v následující kapitole.

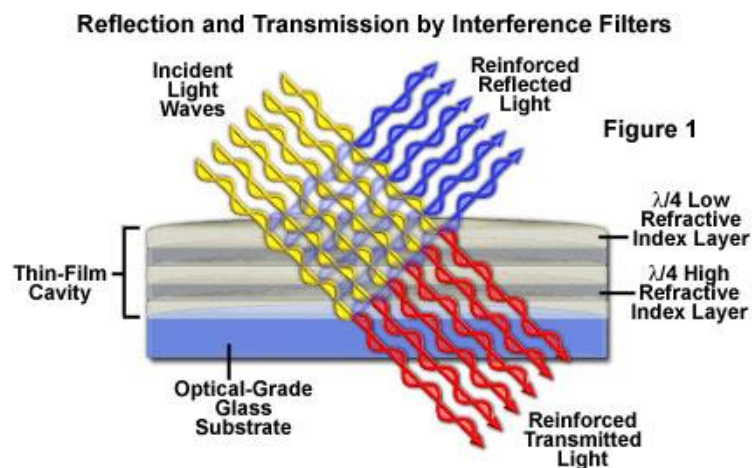
### 2.2 Interferenční filtry

Optickými filtry nazýváme prostředky, které umožňují průchod, určitého pásu spektra elektromagnetického záření s jeho minimální absorpcí, zatímco zbytek spektra je odfiltrován [3]. Obecně je dělíme na dvě základní skupiny. Patří sem interferenční filtry, které se realizují nanesením několika vrstev dielektrik s různými indexy lomu a absorpční filtry, u kterých je optické sklo zbarveno různými příměsemi.



Obr. 1: Interferenční (zleva) a absorpční (zprava) filtry [3]

Pomocí interferenčních filtrů lze sice dosáhnout mnohem ostřejších hran propustnosti požadovaného pásma spektra, pouze však pod limitovaným rozsahem úhlů dopadu [4]. Precizním mnohonásobným nanesením vrstev dielektrik můžeme získat filtr propustný v pásmu širokém pouze 0,1 – 0,15 nanometrů. Takové filtry mají zásadní význam v telekomunikacích a astronomii. Tyto vlastnosti vyplývají z jevu interference, který probíhá právě na jednotlivých tenkých vrstvách.



Obr. 2: Orientační schéma principu funkce interferenčního filtru [5]

Další výhodou interferenčních filtrů oproti absorpčním je, že téměř nepohlcují světelnou energii. Díky tomu je lze využít při práci s mnohem vyšším světelným tokem a energií (infračervené záření), oproti tomu absorpční filtry se přehřívají a následně ničí. Typickou aplikací jsou dichroické filtry používané v halogenových žárovkách s reflektorem. Reflexní vrstva propouští nežádoucí infračervené záření a snižuje tak tepelný tok v osvětlované oblasti.

## 2.3 Nanosení tenkých vrstev

Precizní nanosení tenkých vrstev na optické sklo se provádí nejčastěji vakuovou depozicí: fyzikální depozice z plynné fáze (ang. *Physical Vapour Deposition – PVD*) a chemická depozice z plynné fáze (ang. *Chemical Vapor Deposition – CVD*). Při metodě PVD dochází ke kondenzaci plynných složek, které vznikají tavením požadovaného materiálu, na vhodném substrátu. Chceme-li však připravit vrstvy oxidů, můžeme roztavit přímo daný oxid nebo roztavit kov a přidat do procesu napařování odpovídající množství kyslíku. Jedná se tedy o metodu, využívající pouze fyzikální principy ve vakuu nebo kontrolované atmosféře. Na druhou stranu CVD využívá chemických procesů, kdy dochází za zvýšené teploty k rozkladu jedné sloučeniny, jejíž vznikající složky reagují s jinou sloučeninou. Ve výsledku vzniká nový produkt, ten je kondenzován na substrátu.

Další, neméně důležitou metodou v oblasti přípravy tenkých vrstev je metoda sol – gel. Ta se vyznačuje vysokou homogenitou a čistotou připravených vrstev přesného složení. Vrstvy lze takto připravit přímo z roztoku (solu) požadovaného materiálu, při nízké investiční a energetické náročnosti.

## 2.4 Princip metody sol gel

Tato metoda je všeobecně známá, proto zde uvedu pouze úvod do dané problematiky s použitím určitých termínů, které pomůžou čtenáři orientovat se ve zbytku práce.

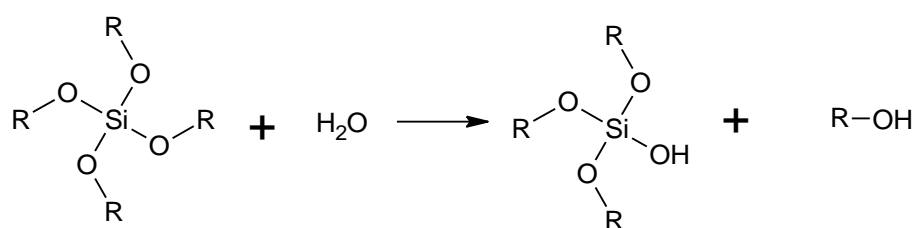
Pod pojmem metoda sol – gel rozumíme skupinu postupů, u kterých jsou obecně společnými znaky homogenizace výchozích složek ve formě roztoku, následně jejich převod na sol a poté na gel za současného zachování homogenity.

Na základě použitých výchozích surovin lze principiálně rozlišovat metodu sol – gel na dva základní typy: z alkoxidů a ze stabilizovaných solů.

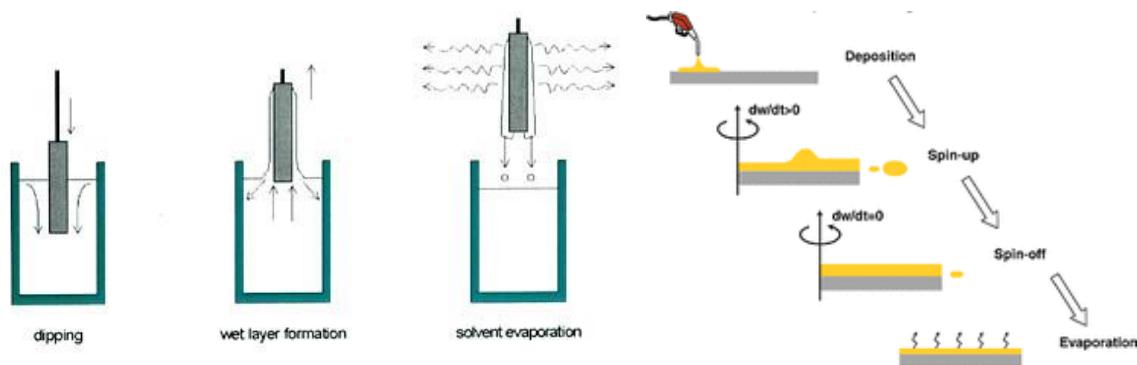
### 2.4.1 Příprava z alkoxidů

Nejprve je potřeba rozpustit alkoxid požadovaného prvku (např. pro získání vrstvy  $\text{SiO}_2$  použijeme tetraethoxysilan (TEOS)) v bezvodém organickém rozpouštědle za vzniku pravého roztoku. Přidáním vypočítaného přesného množství vody a katalyzátoru (kyselina nebo zásada) je započata řízená hydrolýza, doprovázená polykondenzací. Takto je připraven sol. Pro hydrolýzu je velmi důležitý molární poměr  $k = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{Si}(\text{OR}_4)]$  (takto definované pro křemičité soly). Pokud se použije poměr rovný 1, budou vznikat přednostně

monohydroxyderiváty podle rovnice 1. Při zvyšování molárního poměru dochází k hydrolyze dalších vazeb Si – O – R. Optimálním pro vznik vrstev se zdá být hodnota poměru  $k$  kolem 2 – 2,3. Konkrétní hodnota je dána kombinací závislostí na různých parametrech (použité rozpouštědlo, teplota, množství katalyzátoru, atd.) [6]. Nanést sol na vhodný substrát lze celou řadou technik. Nejčastěji používanými jsou dip-coating a spin-coating (obrázek 3). Následně je vrstva ponechána v okolní atmosféře za normálních podmínek. Dochází přitom k dokončení polykondenzace, doprovázené působením okolní vlhkosti a částečným odpařením rozpouštědla. Odpařením veškerého rozpouštědla vzniká xerogel, který je vystaven finální operaci. Tou je kalcinace, tedy tepelné zpracování při teplotě krystalizace na výsledný produkt.



Rovnice 1: Vznik monohydroxyderivátu při  $k = 1$



Obr. 3: Dip coating (zleva); spin coating (zprava) [7, 8].

## 2.4.2 Příprava ze stabilizovaných solů

Tato metoda je velmi podobná postupu, vycházejícího z alkoksidů. Liší se pouze v počáteční fázi, kdy stabilizované soly jsou destabilizovány, hlavně změnou pH. Techniky nanesení vrstvy jsou obdobné, jako v předchozím případě. Nutno dodat, že finální zpracování se provádí oproti postupům, vycházejících z alkoksidů, při patrně vyšší teplotě.

### 2.4.3 Příprava vrstev SiO<sub>2</sub> a TiO<sub>2</sub>

Vrstvy SiO<sub>2</sub> zastávají ve smyslu interferenčních filtrů pozici vrstev s nižším indexem lomu, k čemuž přispívá i velmi nízká absorpce (extinkční koeficient  $k$ , komplexní část rovnice pro index lomu:  $\underline{n} = n + ik$  [9, 10]) oxidu křemičitého. Tvoří přitom také základní složku antireflexních povrchů. Při přípravě těchto vrstev vycházíme z křemičitých alkoxidů, nejčastěji pak z tetraethoxysilanu a tetramethoxysilanu.

Oxid titaničitý má jednak amorfni podobu, ale i tři krystalické modifikace: brookit, anatas a rutil. Brookit se přitom v tenkých vrstvách nevyskytuje, amorfni forma se tvoří při menších teplotách, ta se při 400 °C mění v krystalovou modifikaci anatas s indexem lomu  $n_D = 2,488$  [11]. Anatas pak dalším působením tepla přechází při cca 1000 °C na rutil [12], jehož index lomu je  $n_D = 2,609$  [11]. V interferenčních filtrech se vrstvy TiO<sub>2</sub> velmi často používají jako filmy s vyšším indexem lomu, právě také z důvodu nízké absorpce. Nejčastěji se v optických filtrech setkáváme s krystalickou formou anatas, pro potřeby nízkoteplotní kalcinace se však využívá i amorfni forma TiO<sub>2</sub> s indexem lomu  $n_D = 2,435$  [13]. Chceme-li připravit vrstvy TiO<sub>2</sub>, vycházíme nejčastěji z titaničitého alkoxidu tetraisopropyl titanátu (IPTi).

Na výslednou strukturu a vlastnosti filmu má vliv celá řada proměnných, jejichž úpravou docílíme požadovaných parametrů konečného povlaku. Výsledky studia působení hlavních faktorů jsou uvedeny v následujících podkapitolách.

#### 2.4.3.1 Vliv katalyzátorů

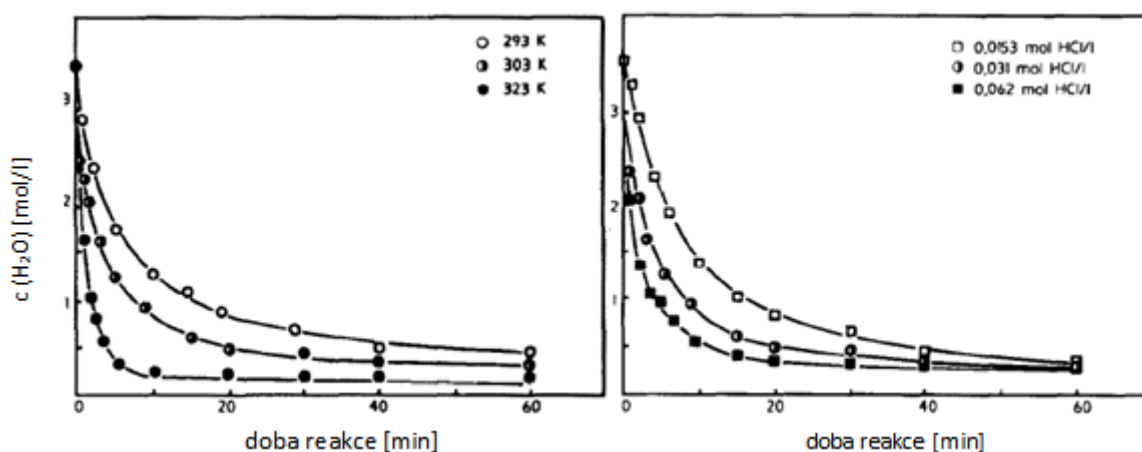
Obecně lze říci, že křemičité alkoxidy při reakci s vodou jsou poměrně stálé, proto je nezbytné tuto reakci s následnou hydrolyzou a kondenzací urychlit katalyzátorem. Jeho roli velmi dobře splňují kyseliny nebo zásady. Například použitím 0,05 M kyseliny chlorovodíkové gelace TEOS, rozpuštěného v ethanolu, byla urychlena až desetkrát [14].

Bylo také zjištěno, že rychlost reakce, doprovázená hydrolyzou, je závislá nejen na koncentraci katalyzátoru, ale i na teplotě, při které k hydrolyze dochází [15]. Tento fakt je spojený s poklesem množství vody, která je potřebná právě k hydrolyze křemičitého prekurzoru (obrázek 4).

Počáteční výběr katalyzátoru musí být pečlivým a splňovat požadavky pro syntézu konkrétního výsledného materiálu. Vhodnou volbou určitého katalyzátoru lze řídit dobu gelace, porozitu, hustotu a redukci objemu při konečném tepelném zpracování. Například

použitím katalyzátoru  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o stejné koncentraci místo katalyzátoru  $\text{HCl}$  a následné kalcinaci lze zvýšit porozitu z 2,8 % na 31 % [16]. Přičemž koncentrace katalyzátoru (pH) je velmi podstatná a představuje další sledovaný parametr připravovaného solu.

Při potřebě vytvoření vrstev na substrátu jsou některé katalyzátory velmi nevhodné, a to o jakékoliv koncentraci. Patří sem kyseliny octová a fluorovodíková, ale i hydroxid amonný [17]. Zmíněné katalyzátory destabilizují sol velmi rychle za vytvoření partikulárních koloidních částic. Je logické, že takový sol neulpí na substrátu. Z tohoto důvodu nebudeme nadále použití těchto katalyzátorů uvažovat.



Obr. 4: Závislost koncentrace vody na teplotě (vlevo) a na koncentraci katalyzátoru (vpravo) během reakce [15]

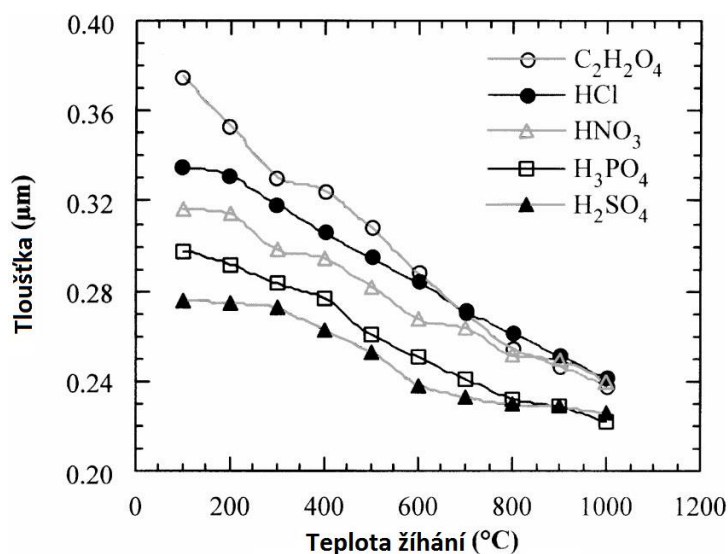
Při sledování závislostí, uvedených na obrázcích 4 a 5, vycházeli v článku [17] vždy z roztoku 1 molu TEOS a 2 molů ethanolu, k němuž byl následně přidán vodný 0,1 M roztok katalyzátoru (příslušné kyseliny) tak, aby molární poměr  $k$  byl roven 2.

Použitím různých druhů katalyzátorů docílíme samozřejmě i odlišných tloušťek vrstev (obrázek 5). Je evidentní také, že při žihání dochází k poklesu objemu vrstvy, a tedy i výsledné tloušťky vrstvy. Prudkost poklesu objemu je spojená i se zvoleným druhem katalyzátoru. Z níže uvedeného obrázku lze odečíst, že při žihání do teploty  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  dochází k maximálnímu zhutnění připravené vrstvy, při němž objem zůstává konstantní. Také vidíme například, že při žihání na cca  $600\text{ }^\circ\text{C}$  dosáhneme stejné tloušťky vrstvy při použití kyseliny chlorovodíkové, jako při použití kyseliny šťavelové, která poskytuje tlustší výchozí vrstvy při nižších teplotách žihání.

Je na místě také zmínit, že na základě předložených dat, uvedených na obrázku 5 lze konstatovat, že nejmenší změnu objemu vykazuje vrstva, při jejímž vytvoření byla použita kyselina sírová. Lze tedy říci, že při použití kyseliny sírové jako katalyzátoru je největší pravděpodobnost, že nedojde k popraskání vrstvy. Příčinou tohoto jevu je nejspíše fakt, že



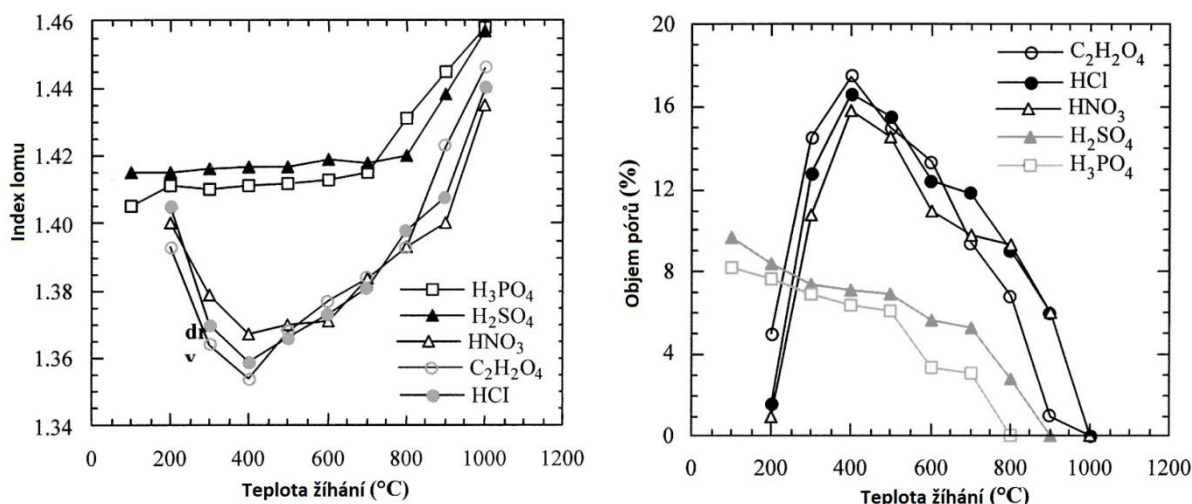
kyselina sírová je nejsilnější z níže představených katalyzátorů, což vede k rychlejší hydrolyze a minimalizaci nezreagovaných skupin –OR, které se podílí na smršťování objemu vrstvy.



Obr. 5: Závislost tloušťky vrstvy na teplotě žihání a použitém katalyzátoru [17]

Ovšem zásadním sledovaným faktorem při tvorbě optické vrstvy je její index lomu, který je úzce spjat s podílem pórů ve vrstvě. Podíl pórů je přitom závislý nejen na použitém katalyzátoru, ale i na konečné teplotě žihání. Je patrné, že při vyšších teplotách bude připravená vrstva hutnější a bude obsahovat menší množství pórů. S volbou katalyzátoru to však není tak jednoduché, jejich chování lze rozdělit do dvou skupin. Do 1. skupiny patří kyselina chlorovodíková (HCl), dusičná (HNO<sub>3</sub>) a šťavelová (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), do 2. skupiny kyselina sírová (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) a fosforečná (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>).

Vrstvy, připravené s pomocí první skupiny katalyzátorů vykazují se zvyšující se teplotou do 400 °C nárůst podílu pórů, což je spojeno i s minimem indexu lomu, dosaženém právě při cca 400 °C. Při překročení této teploty dochází ke zhutňování vrstvy, až do cca 1000 °C, kdy ve vrstvě už nejsou žádné póry. Chování této skupiny katalyzátorů lze vysvětlit přítomností organických složek, které se při zahřívání do 400 °C vypařují a nahrazují póry.



Obr. 6: Závislost indexu lomu (vlevo) a objemu pórů (vpravo) různé druhy katalyzátorů na teplotě kalcinace [17]

Chování druhé skupiny katalyzátorů pro přípravu vrstev je však zcela odlišné. Na počátku je termálně neošetřená vrstva mnohem poréznější a tenčí. Snížení porozity je přitom s nárůstem teploty monotónní a přibližně od 250 °C je objem pórů v tomto případě menší než v případě první skupiny katalyzátorů. Tento fakt svědčí o tom, že zde nejsou ve vrstvě přítomny nezreagované organické sloučeniny.

Z výše uvedeného obrázku 6 (vpravo) lze vyčíst, že pro přípravu hutných vrstev s nulovou porozitou jsou potřeba v případě druhé skupiny katalyzátoru menší teploty kalcinace.

#### 2.4.3.2 Vliv vody

Jak již víme z kapitoly 2.4.1 je pro hydrolýzu velmi důležitý molární poměr  $k = [H_2O]/[Si(OR)_4]$ , který udává, kolik bude v průměru skupin Si – O – R zreagováno na Si – O – H. Je pochopitelné, že při překročení  $k = 4$  dojde ke vzniku kyseliny tetrahydrogen křemičité (H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>), která je velmi nestabilní a tvoří koloidní roztok. Při dodržení poměru  $k \approx 2$  vznikají přednostně dlouhé vláknité molekuly, vhodné pro vznik vrstev.

V článku [18] sledovali výsledný index lomu vrstvy v závislosti na objemovém podílu vody. Zjistili, že při zvýšení objemového podílu vody z 0,5% na 6% došlo ke zvýšení indexu lomu z 1,34 na 1,43, což úzce souvisí z porozitou, která klesla z 22% na 7%. S dalším nárůstem objemového podílu vody dochází k opačnému trendu, tedy ke snižování indexu lomu. Na základě tohoto pozorování došli k závěru, že voda hraje velmi důležitou roli při tvoření vrstev, působí přitom dvěma způsoby:

- zvyšuje povrchové napětí, čímž zhutňuje strukturu (v případě čl. [7] k tomu docházelo při < 6% obj. H<sub>2</sub>O)

- zvyšuje rychlost kondenzace, při které dochází k vyztužení struktury a zvýšení odolnosti vůči dalšímu smršťování (v [7] při > 6% obj. H<sub>2</sub>O)

Lze tedy říci, že je vždy potřeba předem stanovit přesné množství vody v závislosti na tom, jaké vrstvy chceme docílit.

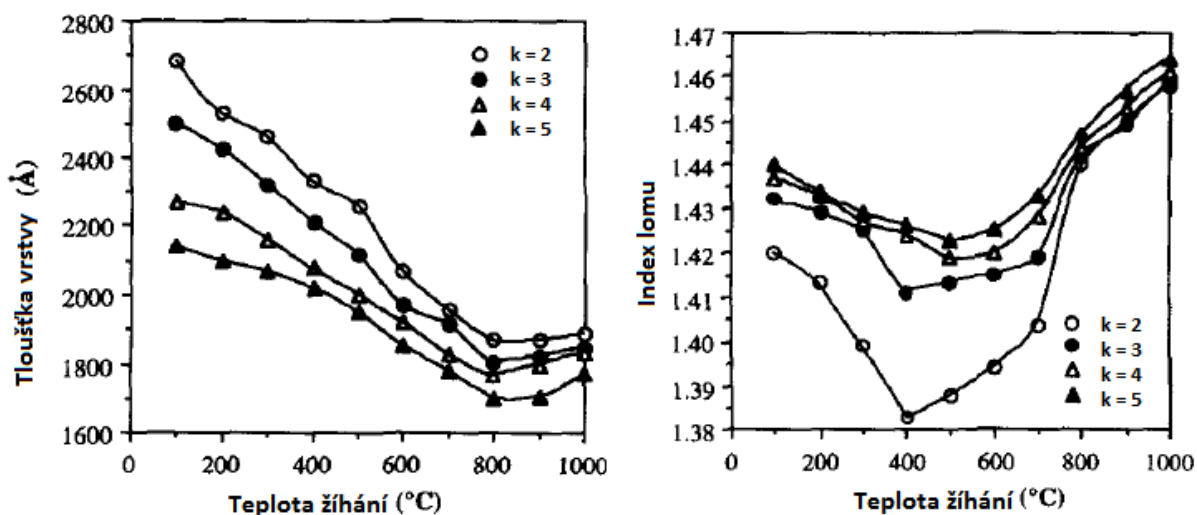
Při sledování vlastností připravených vrstev v závislosti na množství vody v [19] byly zvoleny celočíselné násobky molárních poměrů  $k$ . Parametry pro pokusy byly zvoleny následovně podle tabulky 1.

Molární poměr $k$	TEOS [ml]	Ethanol [ml]	H <sub>2</sub> O [ml]	HCl 0,1M [ml]
2	5	5	0	0,81
3	5	5	0,41	0,81
4	5	5	0,81	0,81
5	5	5	1,21	0,81

Tab. 1: Množství výchozích látek při jednotlivých pokusech [19]

Je potřeba si uvědomit, že mimo přidávanou čistou vodu zahrnujeme do celkového množství vody také její podíl, obsažený v katalyzátoru (kyselině či zásadě).

Na obrázku 7 (vlevo) je vynesena závislost tloušťky vrstvy na kalcinační teplotě pro jednotlivé hodnoty poměrů  $k$ . Na základě této závislosti lze říci, že čím více molekul vody připadá na jednu molekulu TEOS, tím slabší výslednou vrstvu dostaneme. Se zvyšující se teplotou tloušťka vrstvy zmenšuje, rozsah jejího smrštění je však závislý na výchozím poměru  $k$ . Zatímco při  $k = 2$  představuje smrštění přibližně 30 % původní tloušťky, při použití výchozího solu o poměru  $k = 5$  je pak smrštění téměř přesně dvakrát menší, tedy o cca 15 %. Lze tedy očekávat i menší napětí ve vrstvě, které způsobuje její popraskání.

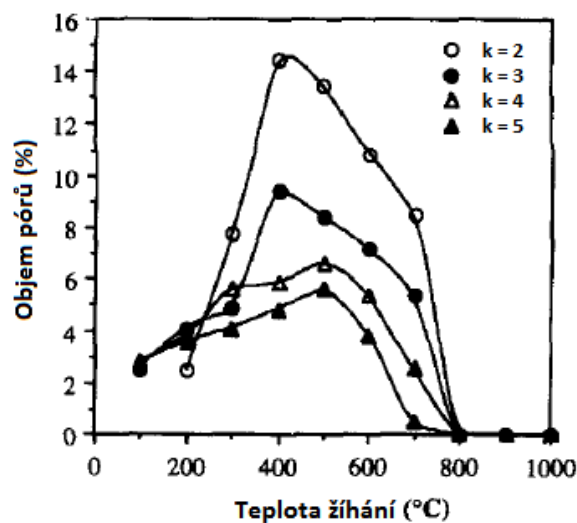


Obr. 7: Závislost tloušťky vrstvy (vlevo) a indexu lomu (vpravo) na teplotě žihání pro různé mol. poměry  $k$  [19]

Chování indexu lomu v závislosti na  $k$  (viz obrázek 7, vlevo) představuje také určitý zřetelný trend. Čím výše je nastaven počáteční koeficient solu  $k$ , tím je vyšší výsledná

hodnota indexu lomu. Zde se opět setkáváme s faktem, že nejprve do určité teploty index lomu klesá, což se dá vysvětlit jako uvolnění pórů vypařováním určitých zbylých látek. Následně pak od určité teploty, například pro  $k = 2$  je tato teplota kolem 400 °C, dochází k nárůstu indexu lomu, odpovídajícímu snižování množství pórů vlivem působící teploty, která zhutňuje celou strukturu.

Index lomu je samozřejmě spjat s pórovitostí, jejíž podíl ve vztahu ke koeficientu  $k$  a teplotě je znázorněn na obrázku 8, který potvrzuje předpoklad vývoje indexu lomu s teplotou, uvedený výše.



Obr. 8: Závislost objemu pórů na teplotě žíhání pro jednotlivé koeficienty  $k$  [19]

Na závěr lze shrnout celkové působení vody na výsledné vlastnosti vrstvy takto: se zvyšujícím se koeficientem  $k$  se snižuje tloušťka, rozsah smrštění vrstvy a objemový podíl pórů, zatímco index lomu v tomto případě postupně roste.

### 2.4.3.3 Vliv rozpouštědla

Jak zde již bylo několikrát zmíněno, při konečném tepelném zpracování vrstvy dochází vždy k jejímu smrštění. Příčinou je nejen odpařování přebytečných nezreagovaných složek, ale i vznik tahového napětí v řádu stovek MPa [20]. Napětí ve vrstvě při zahřívání vzniká odpařováním rozpouštědla, které vyvolává vznik kapilárního tlaku a následně se zvyšuje zhutněním a smrštěním vrstvy. Jinými slovy lze říci, že hlavním původcem tahového napětí ve vrstvě při tepelném zpracování není rozdíl koeficientů teplotní roztažnosti vrstvy a substrátu, tzn. napětí není generováno teplem [21]. Rozdíl koeficientů teplotní roztažnosti se však projevuje až při zchlazení vzorku zpět na pokojovou teplotu.

Součtem právě napětí při zahřívání a zchlazení je výsledné zbytkové napětí, které pak měříme při pokojové teplotě.

Pokud bychom měli porovnat rozpouštědla (alkoholy) na základě jejich vlivu na výsledné tahové napětí, tak rozhodujícím parametrem je zde jejich teplota varu [21], která je ovšem závislá na délce řetězce alkoholu.

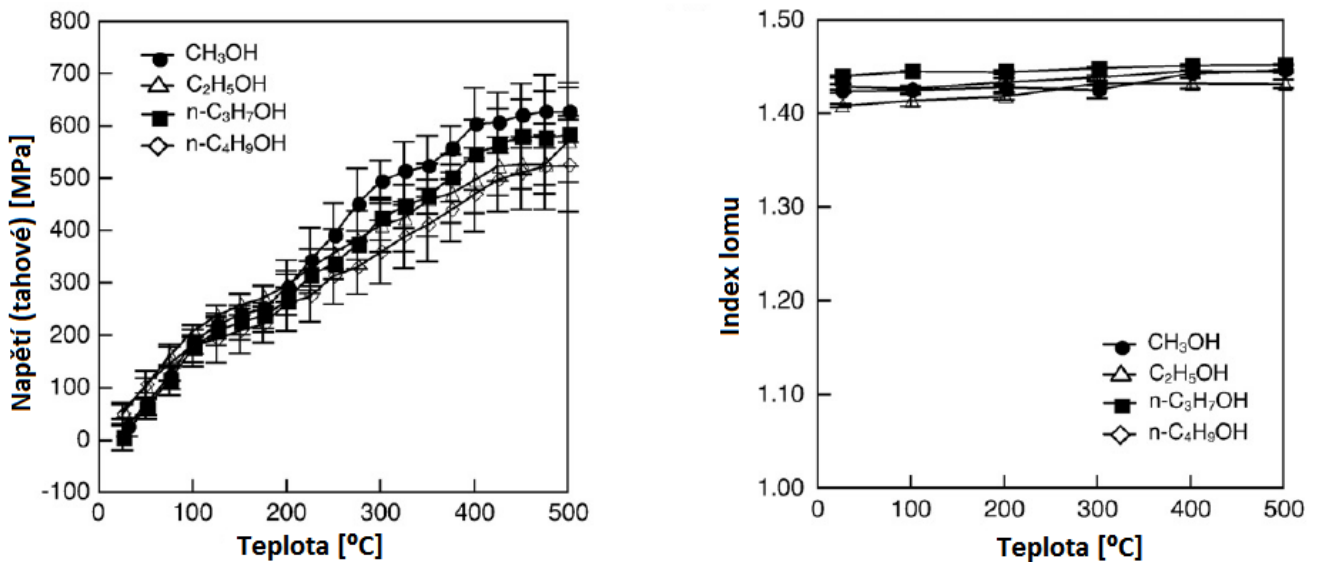
V principu se jedná o vzájemné protipůsobení povrchového napětí vody a kapilárního tlaku, způsobeného vypařováním alkoholu. Použijeme-li alkohol s nižší teplotou varu než má voda, dojde k přednostnímu vypaření alkoholu, doprovázené vznikem kapilárního tlaku.

	Teplota varu [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Povrchové napětí [mN/m]
Voda	100	72
Methanol	64,6	22,2
Ethanol	78,5	22,4
n-propanol	97	23,8
n-butanol	117,7	24,6

Tab. 2: Porovnání teplot varu a povrchového napětí jednotlivých alkoholů s vodou [22, 23]

Použitím alkoholů s vyšším bodem varu než  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  dosáhneme přednostního odpaření vody, přičemž vypařování rozpouštědla nebude tak intenzivní, tedy nárůst kapilárního tlaku bude méně prudký, než tomu je u alkoholů s nižší teplotou varu (obrázek 9, vlevo). Dalším předpokladem takového chování je tvorba slaběji zesíťovaných polymerních řetězců při použití objemnějších (větších) molekul rozpouštědla, čímž je výsledná vrstva plastičtější.

Index lomu (obrázek 9, vpravo) je však téměř nezávislý na použitém rozpouštědle. Pro úplnost je nutno dodat, že tyto výsledky jsou publikovány v článku [21], kde pro jejich získání vycházeli autoři ze solu o molárním poměru  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 : \text{H}_2\text{O} : \text{HNO}_3 (1\text{ M}) = 1 : 8 : 0,01$  a objemového poměru  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 : \text{ROH} = 1 : 1,1$  (kde  $\text{R} = \text{CH}_3\text{OH}, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{n} - \text{C}_3\text{H}_7\text{OH}, \text{n} - \text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ ).



Obr. 9: Závislost tahového napětí (vlevo) a indexu lomu (vpravo) na teplotě pro jednotlivá rozpouštědla [21]

#### 2.4.3.4 Vliv rychlosti

Jak víme, tloušťka vytvořeného filmu je závislá na dvou hlavních parametrech, a to na výchozím složení solu a na rychlosti depozice. V případě, že tvoříme vrstvy metodou vytahování (dip-coating) udržujeme konstantní rychlost tažení ze solu. Lze zde přitom teoreticky odhadnout tloušťku vytažené vrstvy pomocí Landau – Levichovy rovnice pro newtonovskou kapalinu [24]:

$$h = 0,94 * \frac{(\eta * v)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} * (\rho_{A0} * g)^{1/2}}$$

kde  $\eta$  je viskozita roztoku,  $v$  rychlost tažení,  $\rho_{A0}$  hustota roztoku,  $\gamma_{LV}$  povrchové napětí na rozhraní kapalně a plynné fáze a  $g$  je normální tíhové zrychlení. Vycházíme-li při přípravě vrstev ze stejného počátečního solu, lze výše uvedenou rovnici zjednodušit na:

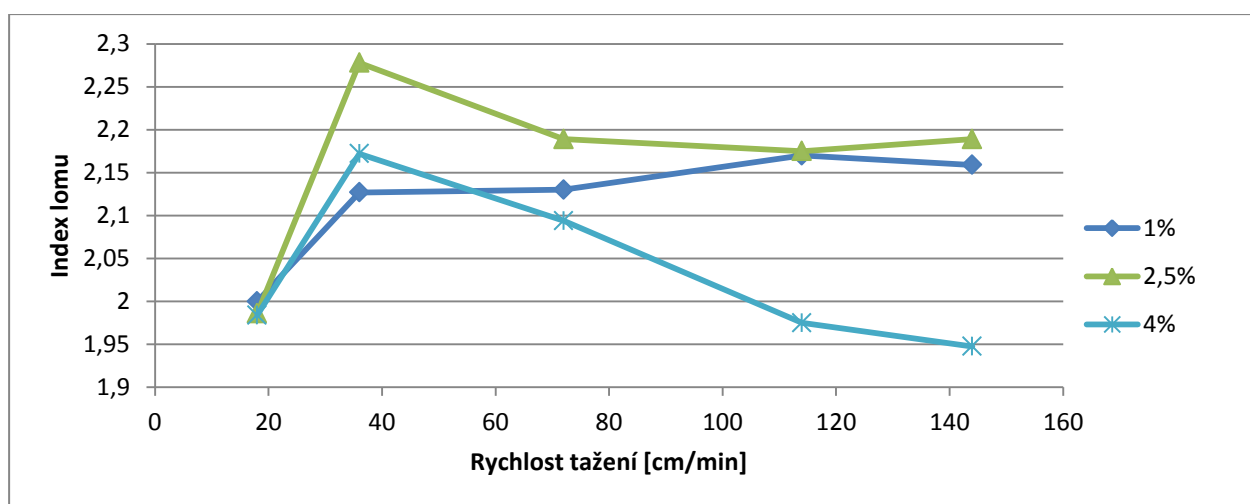
$$h = k * v^{2/3}$$

v níž pod konstantou  $k$  se ukrývají všechny důležité vlastnosti výchozího solu. Většinou ale nemůžeme popsat chování solu přesně jako newtonovské kapaliny, zavádíme tedy semiempirický vztah:

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

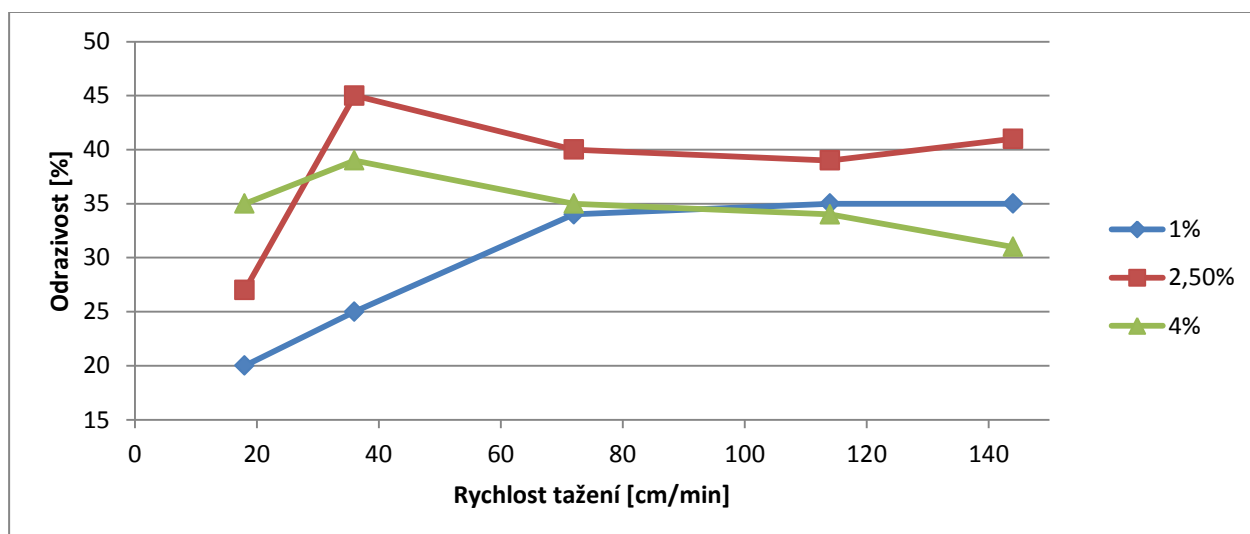
přičemž koeficienty  $k$  a  $\alpha$  určujeme experimentálně. Koeficient  $\alpha$  se přitom pohybuje kolem 0,5, tedy zvýšíme-li rychlost tažení z 1 cm/min na 4 cm/min, bude výsledná vrstva přibližně dvakrát tlustší [24].

Hlavním sledovaným parametrem připravené vrstvy je její tloušťka. Od její velikosti se odvíjí vlastnosti interferenčního filtru. Je nutné podotknout, že tloušťka filmu roste rychleji s rostoucí koncentrací alkoxidu v solu, než s rostoucí rychlostí tažení [25]. Autoři z článku [25] analyzovali poměrně podrobně vrstvy 22%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 25%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 53%  $\text{TiO}_2$ . Výsledky jejich práce jsem zpracoval do níže uvedených grafů 1, 2 a 3.



Graf 1: Závislost indexu lomu na rychlosti tažení [cm/min] pro jednotlivé koncentrace solu [25]

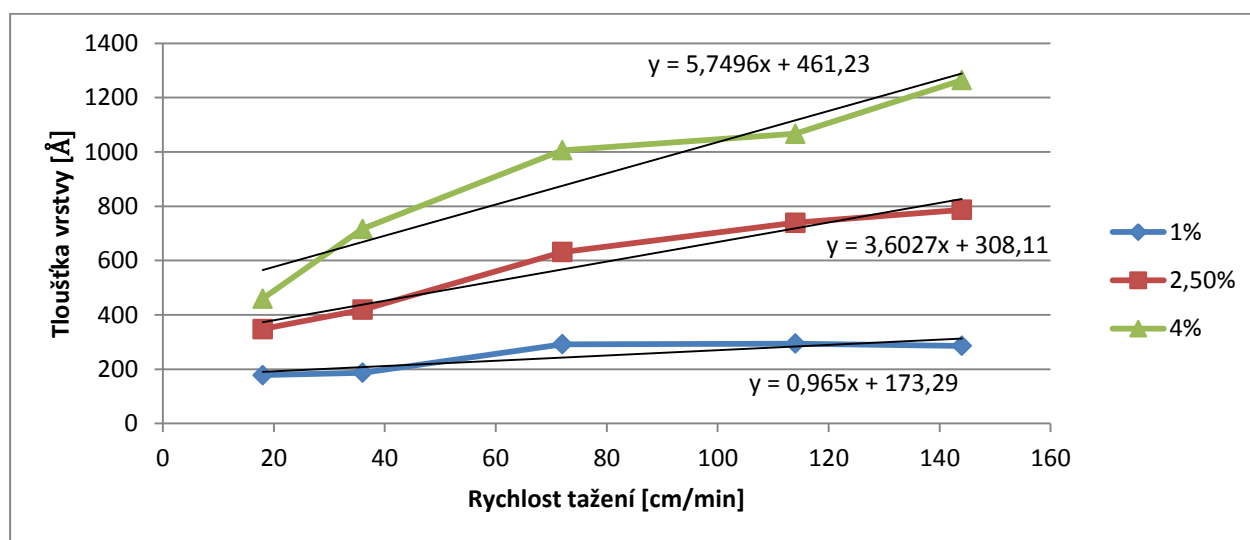
Z grafu 1 lze vyčíst, že při rychlosti kolem 36 cm/min dochází k maximálnímu nárůstu indexu lomu pro všechny koncentrace. Po překročení této rychlosti se však chování jednotlivých solí liší, přesněji řečeno pro koncentrace vyšší než 1% dochází k poklesu indexu lomu, zatímco pro koncentraci 1% pozorujeme slabý růst. Dále je potřeba říct, že nejvyšší hodnoty indexu lomu dosahoval sol o koncentraci 2,5%, při vyšších rychlostech však vykazoval přibližně stejné chování, jako 1% sol.



Graf 2: Závislost odrazivosti [%] na rychlosti tažení [cm/min] pro jednotlivé koncentrace solu [25]

Stejně jako index lomu, tak i odrazivost byla nejvyšší při použití solu o koncentraci 2,5% (graf 2). Trend jednotlivých závislostí byl přibližně stejný jako u závislosti indexu lomu, změny v chování však nebyly tak rozsáhlé.

Graf 3 dokazuje několik zásadních předpokladů. Prvním a obecně známým je ten, že se zvětšující se rychlostí roste i velikost tloušťky vrstvy. Dále pak vidíme, že s rostoucí koncentrací roste i tloušťka filmu. A posledním, ne tak na první pohled zjevným faktem je, že nárůst tloušťky vrstvy je mnohem více závislý na koncentraci solu, než na rychlosti tažení. Důkazem je poměr směrnic v grafu 3 jednotlivých solů.



Graf 3: Závislost tloušťky vrstvy [Å] na rychlosti tažení [cm/min] pro jednotlivé koncentrace solu [25]

#### 2.4.3.5 Závislost na rychlosti otáčení při nanášení odstřediváním (spin-coating)

Metoda dip-coating je spojena s celou řadou aspektů, které jsou pro určité aplikace zcela nepřijatelné. Jedná se především o oboustranné nanášení vrstev, defekty na krajích vzorku, ale také velké riziko kontaminace vzorku nečistotami ze substrátu nebo ponořovací nádoby. První dva aspekty u spin-coating nepřipadají v úvahu a třetí lze potlačit co možná nejlepší filtrací solu.

Opíraje se o práci [26] lze průběh nanášení vrstvy metodou spin-coating rozdělit do čtyř kroků: depozice, roztočení, rotace a vypařování. Během prvních dvou fází dochází k nanášení solu a odstranění jeho přebytku pomocí odstředivé síly (cca stovky otáček za minutu). Při třetí fázi však rychlost otáčení roste, čímž dochází ke ztenčení vrstvy. Intenzita ztenčování vrstvy ale klesá s časem, pochopitelně díky klesajícímu objemu solu na substrátu a v určité chvíli dosáhne úrovně ztenčování, srovnatelné s redukcí tloušťky odpařováním



rozpouštědla. Viskozita přitom dramaticky vzroste a odtok tekutiny se zastaví [27]. V poslední fázi dochází ke ztenčení vrstvy odpařením rozpouštědla.

Metoda spin-coating představuje velmi komplikovaný systém, pro jeho pochopení je nutné vycházet z dynamiky odstředivé síly, reologie viskózní kapaliny a dynamiky odpaření rozpouštědla. Jsou to dost těžce popsatelné vědní disciplíny, které vyžadují řešení celé řady diferenciálních rovnic. Nakonec se však vědci na začátku 90. let [28] dopracovali k víceméně rozumné rovnici predikce tloušťky vrstvy, která zní:

$$h_s = (1 - x_0) \left[ \left( \frac{3\eta_l}{2\rho_l^2 \omega^2} \right) \frac{p^* M}{RT} k x_0 \right]^{1/3}$$

kde  $x_0$  je počáteční koncentrace rozpouštědla,  $\rho_l$  a  $\eta_l$  je hustota a viskozita solu,  $p^*$  a  $M$  je tlak nasycené páry resp. molekulová hmotnost čistého rozpouštědla,  $R$  je univerzální plynová konstanta,  $T$  je teplota a  $k$  je koeficient přestupu hmoty (např. pro  $\omega = 2000$  rpm je  $k = 1,74$  cm/s):

$$k = cD(\omega/v)^{1/2}$$

přičemž  $c$  je konstanta závislá na Schmidově čísle,  $D$  je binární difuzivita rozpouštědla ve vzduchu a  $v$  je kinematická viskozita plynu.

Vidíme tedy, že  $h_s \approx \omega^{-1/2}$ , obecně pak  $h_s \approx \omega^{-\lambda}$ , kdy  $\lambda$  exponent 0,5 je nejčastějším případem, pohybuje se však od hodnot 0,4 až do 1,4 (pro některé polyimidy). Při použití metody spin-coating však můžeme narazit na odlišné parametry ve středu a na krajích substrátu, proto je rozumné pro analýzu vždy brát data z obou zmíněných lokalit.

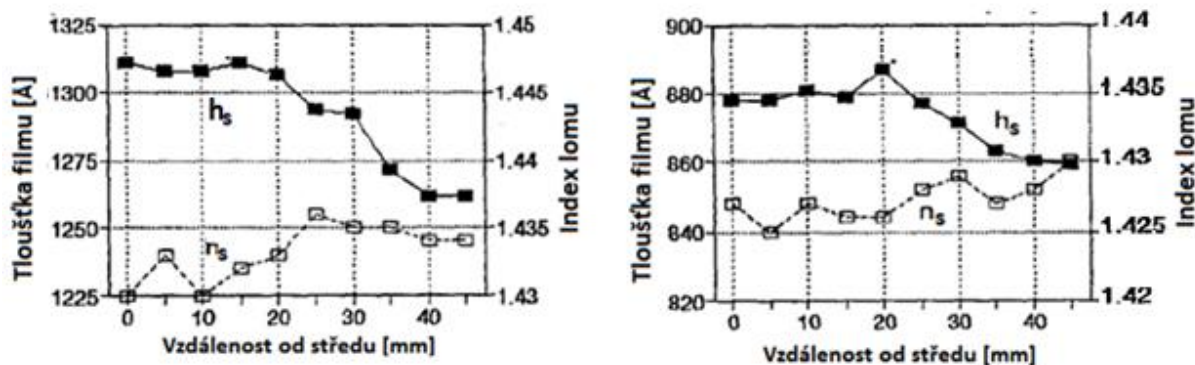
V článku [29] vycházeli autoři ze solu o molárním poměru [TEOS] : [H<sub>2</sub>O] : [HCl] = 1 : 7 : 0,04, který před depozicí zfiltrovali přes 0,2  $\mu$ m filtr. Výsledky jejich měření jsou uvedeny v tabulce 3.

rychlost otáčení [ot./min]	Tloušťka [Å]		Index lomu		nerovnoměrnost [%]
	střed	okraj	střed	Okraj	
500	3147	3000	1,396	1,43	4,67
1000	1968	1892	1,444	1,445	3,86
2000	1311	1262	1,43	1,434	3,74
3000	1079	1048	1,437	1,432	2,87
4000	878	859	1,426	1,43	2,16

Tab. 3: Tloušťka vrstvy a index lomu v závislosti na rychlosti otáčení [29]

Z výše uvedené tabulky je patrné, že mezi velikostí jak tloušťky, tak i indexem lomu ve středu a na okrajích je rozdíl cca od 2 do 5 %. Platí také, že ta nejednotnost klesá s rychlostí otáčení, film je tedy při vyšších otáčkách mnohem více uniformní. Je zřejmé, že tloušťka filmu klesá s rostoucí rychlostí a film se stává mnohem hutnější, o čemž svědčí rostoucí index lomu  $n_s$ . Tyto skutečnosti potvrzují i níže uvedené grafy na obrázku 10, kde je

vidět, že pokles tloušťky  $h_s$  (od středu substrátu) v případě vyššího počtu otáček není tak razantní.

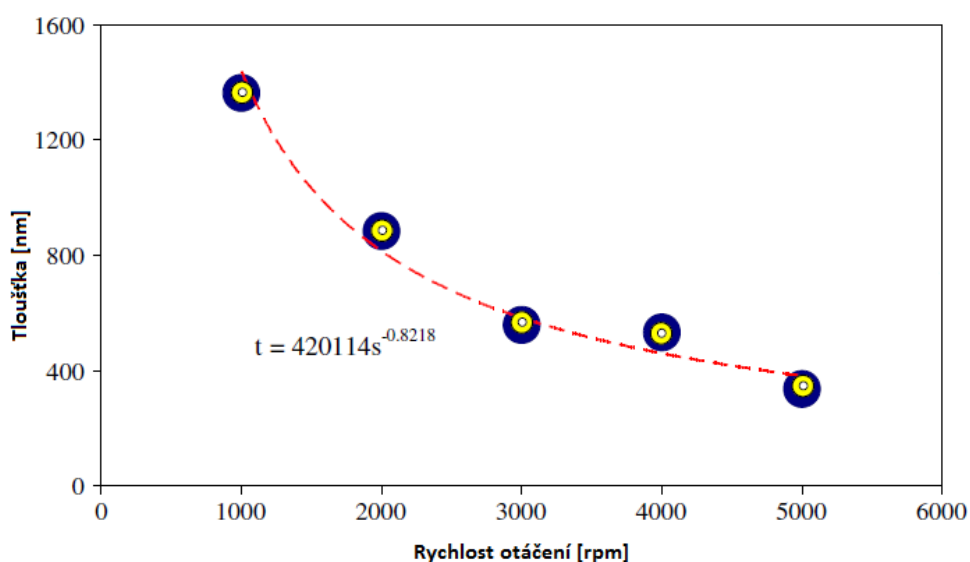


Obr. 10: Index lomu a tloušťka filmu v závislosti na vzdálenosti od středu pro 2000 ot./min (vlevo) a 4000 ot./min (vpravo)

Pokles tloušťky vrstvy se zvyšující se rychlostí otáčení se týká i ostatních filmů, připravených metodou sol – gel. Tak například v článku [30] byly publikovány výsledky nanášení vrstvy metodou spin-coating a sledování závislosti tloušťky vrstvy oxidu zinečnatého na rychlosti otáčení. Z přiloženého grafu 4 je patrné, že závislost tloušťky vrstvy na rychlosti otáčení je exponenciální. Tloušťku filmu lze pak v tomto případě stanovit podle proložené spojnice trendu s rovnicí:

$$t = 420114 * s^{-0,8218}$$

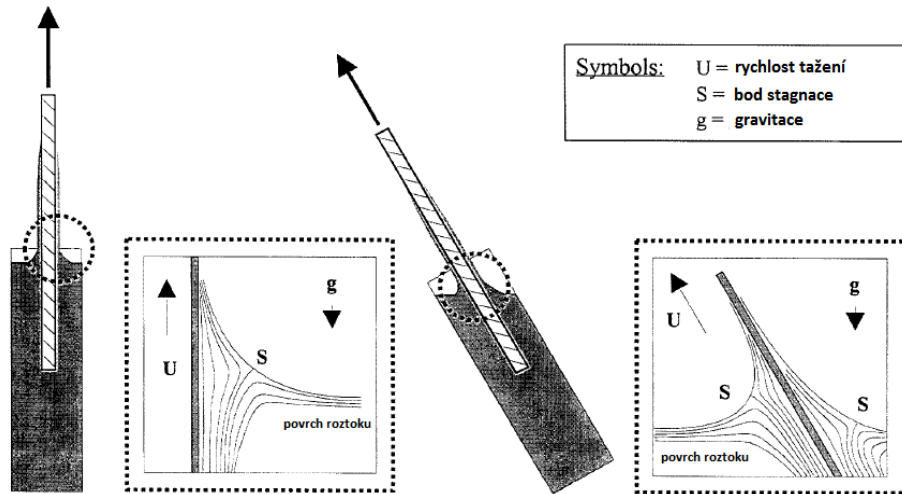
kde  $t$  je tloušťka a  $s$  je rychlost otáčení. Vidíme tedy, že exponent  $\lambda$  je 0,8218, což potvrzuje předpoklad, že  $\lambda \in (0,4; 1,4)$ .



Graf 4: Závislost tloušťky vrstvy na rychlosti otáčení [30]

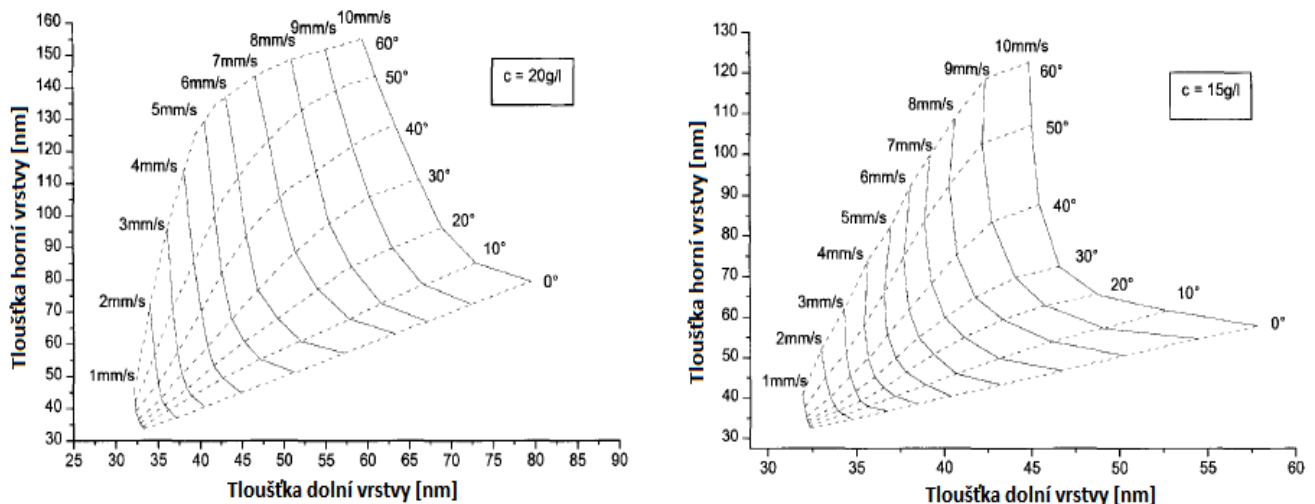
### 2.4.3.6 Vliv úhlu nanášení dip coating

Při tvorbě optických interferenčních filtrů se můžeme setkat také s metodou nanášení vrstev, vycházející z původní metody dip-coating, modifikované nanášením pod určitým úhlem. Je to dost sofistikovaný způsob, jak získáme najednou 2 vrstvy, lišící se tloušťkou i indexem lomu [31]. „Do hry“ tedy vstupuje mimo rychlost tažení a koncentraci solů další parametr: sklon depozice.



Obr. 11: Porovnání klasické varianty dip coatingu (vlevo) a z ní odvozená nakloněná metoda [31]

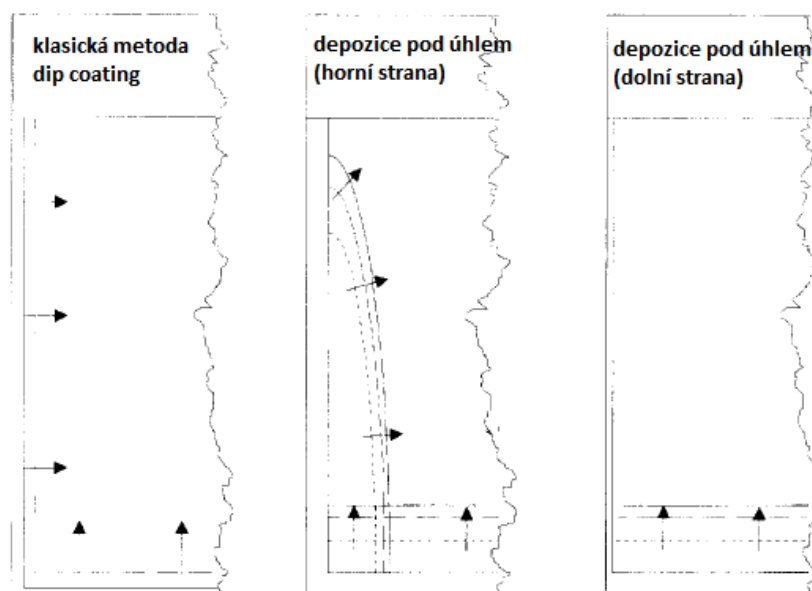
Z výsledků měření, uvedených na obrázku 12 lze vyčíst velmi zajímavý trend: při zvětšování sklonu depozice dochází ke ztenčení dolní vrstvy, zatímco tloušťka horní vrstvy se zvětšuje. Rychlost tažení a koncentrace solů, jež při růstu způsobují i nárůst tloušťky, byly diskutovány dříve. Mají stejný vliv i na vzorky nanášené pod určitým úhlem.



Obr. 12: Porovnání tloušťky dolní a horní vrstvy při různých úhlech a rychlostech tažení [31]

Problematika nerovnoměrnosti okrajů se nevyhnula ani depozice pod určitým sklonem. Liší se však od klasické metody a dá se téměř eliminovat. Na obrázku 13 (vlevo) vidíme síly

působící na okraje substrátu, díky nimž vidíme nevhodné defekty na hotových vzorcích. Uprostřed jsou znázorněny výslednice sil, způsobující na horní straně ještě větší defekty, než u předchozího případu. Dolní strana (obrázku 13, vpravo) naopak nevykazuje téměř žádné okrajové defekty. Rozsah defektů se zvyšuje s rostoucí rychlostí depozice, proto abychom vytvořili dostatečnou plochu bez defektů, jsme omezeni maximálním úhlem nanášení  $\sim 60^\circ$  a maximální rychlostí nanášení  $\sim 10$  mm/s [31].

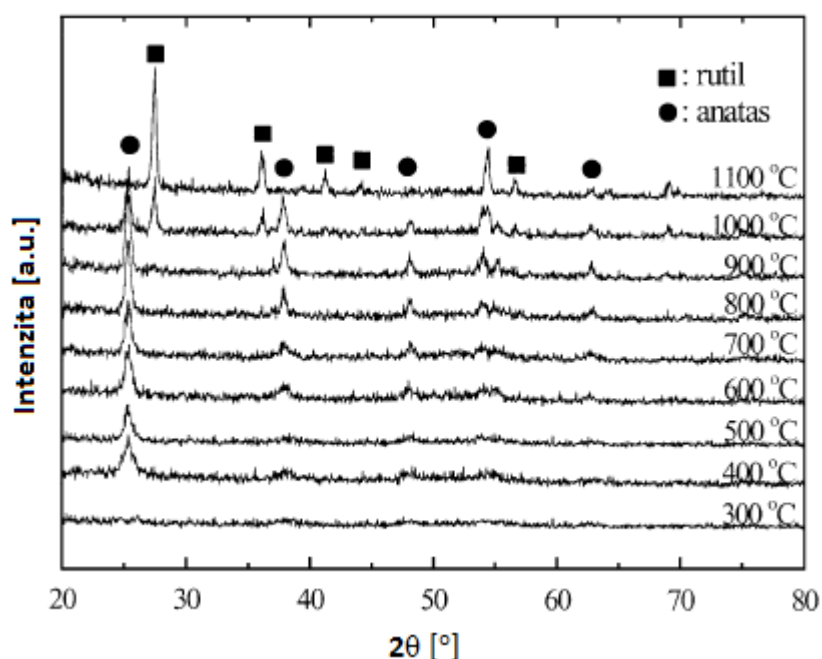


Obr. 13: Srovnání působících sil, způsobujících defekty na okrajích vzorku [31]

#### 2.4.3.7 Nízkoteplotní sol – gel metoda

Pro mnoho technických aplikací je snížení teploty celého procesu zcela nezbytné. Umožňuje totiž použití určitých tepelně méně odolných materiálů a pomáhá předejít nežádoucí interakce [32]. Bohužel však sol – gel proces vyžaduje teploty, přesahující  $400^\circ\text{C}$ . Musí totiž dojít k důkladné krystalizaci a k odstranění organických zbytků. Při žhání nad teplotu  $400^\circ\text{C}$  vzniká z amorfnní fáze krystalická forma  $\text{TiO}_2$  – anatas. Dalším zahříváním přechází anatas na rutil (viz obrázek 14).

Avšak i amorfnní fáze jak oxidu křemičitého, tak i oxidu titaničitého se v interferenčních filtrech využívají. Ta je ve vrstvě přítomna při kalcinaci do cca  $350^\circ\text{C}$ . Sleduje tuto úvahu lze říci, že „sušením“ povlaků při teplotách do  $250^\circ\text{C}$  po delší dobu se nejen zbavíme zbytků solů z pórů (voda a alkohol, vzniklé polykondenzačními reakcemi), ale zachováme také optické vlastnosti filmů. Tloušťka vrstev a jejich mikrostruktura byly hlavními objekty dalšího studia a v závislosti na teplotě jsou popsány v části „výsledky a diskuse“.



Obr. 14: RTG difraktogram  $\text{TiO}_2$  tenkých filmů, kalcinovaných při různých teplotách [12]

## 2.5 Analýza připravených vrstev

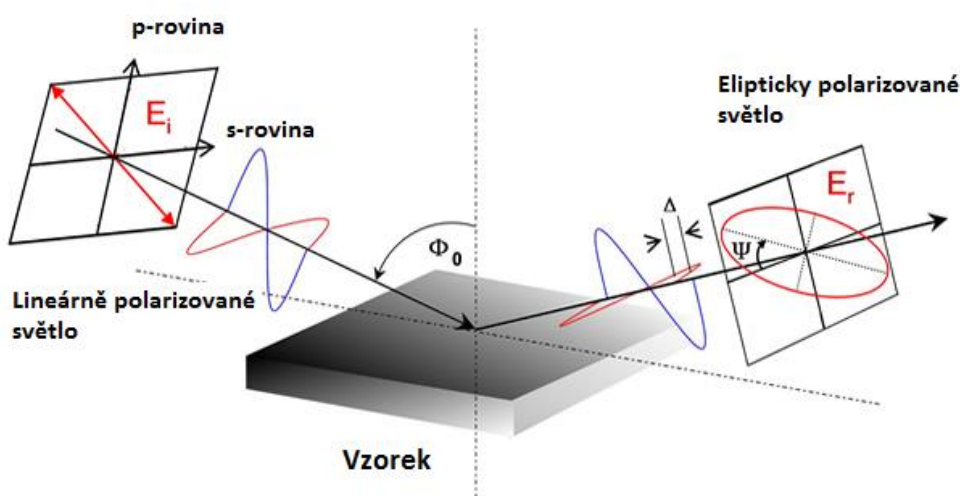
Základní charakteristikou filmů, nanesených na podklad, sloužící následně jako interferenční filtr, je samozřejmě jejich index lomu a tloušťka. Nejčastěji se setkáváme s měřením těchto parametrů pomocí elipsometrie. Jedná se o nedestruktivní metodu, která poskytuje nejen index lomu a tloušťku vrstvy, ale i index absorpce  $k$ .

Cílem této práce je vyhodnotit a analyzovat povrchy vrstev, nanesené metodou sol-gel z hlediska jejich mikrostruktury, tedy drsnosti. Nejpřesnější, avšak nejméně objektivní výsledky poskytuje metoda mikroskopie atomárních sil (AFM). Zjistíme sice drsnost povrchu na atomární úrovni, budou to však výsledky řádově vypovídající o ploše maximálně tisíce  $\mu\text{m}^2$ . Daleko zajímavějším z hlediska analýzy drsnosti povrchu je interferometrie v bílém světle (ang. *white light interferometry*), což je nekontaktní metoda, poskytující informaci o topografii povrchu, především pak vypovídající o změnách výšky a o jednotlivých povrchových 3D strukturách. Mezi techniky, zkoumajícími definitivní výsledek drsnosti povrchu optických komponent, patří měření celkového rozptylu (ang. *Total Integrated Scattering*) a měření rozptylu v závislosti na úhlu dopadu (ang. *Angular Resolved Scattering*). Obě tyto metody nám umožňují pohlížet na celkový makroskopický rozptyl určitého optického prvku.

Podrobněji se všemi zmíněnými technikami budu zabývat v následujících kapitolách.

## 2.5.1 Elipsometrie

Jedná se o velmi citlivou a poměrně přesnou metodu, zkoumající vlastnosti rozhraní různých prostředí. V principu studuje změny stavu polarizovaného světla, způsobené interakcí s povrchem (tenkou vrstvou) vzorku. Platí přitom, že pro každou vlnovou délku a určitý úhel získáme dva parametry  $\Delta$  a  $\psi$ , pomocí kterých lze dopočítat jednotlivé optické konstanty.



Obr. 15: Schéma metody elipsometrie, včetně hlavních parametrů [33]

Obecně elipsometrie měří poměr odrazivosti  $\rho$  polarizačních složek p-polarizace (rovnoběžná s rovinou dopadu) a s-polarizace (kolmá na rovinu dopadu) [34]. Základní rovnicí elipsometrie je pak:

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan(\psi) e^{i\Delta}$$

kde  $r_p$  je odrazivost p – polarizace,  $r_s$  je odrazivost s – polarizace,  $\Delta$  je rozdíl fází a  $\psi$  je elipsometrický úhel, vyjádřený jako:  $\tan \psi = E_{x0}/E_{y0}$  [35].

Složitost takového měření spočívá až v následné analýze dat, kdy je potřeba zvolit si nejprve nejvhodnější model, mezi které patří Drudeho, Lorentzův, Cauchyův a další. Následně se pak snažit postupnou obměnou konstant, vycházejících z jednotlivých modelů, přiblížit teoretickému vypočítanému modelu. Většinou se pro vrstvy  $\text{SiO}_2$  používá Cauchyův model, díky malé absorpci  $\text{SiO}_2$  [36]. Modelujeme-li vrstvu  $\text{TiO}_2$ , používáme Cauchyův [37] nebo i Tauc–Lorentzův oscilátorový model. Pro informaci bych zde rád uvedl formu modelu, vycházejícího např. z Cauchyho vztahu, vyjadřujícího závislost indexu lomu  $n$  na vlnové délce  $\lambda$  [nm], který má tvar:

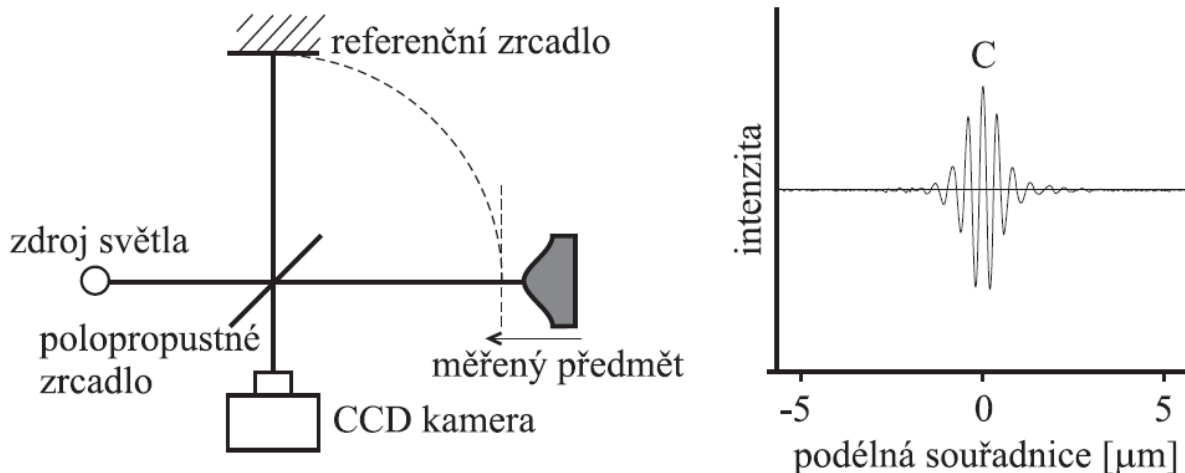
$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}$$

kde A, B a C jsou materiálové koeficienty, charakteristické pro daný materiál.

### 2.5.2 Interferometrie v bílém světle

Pojmenování této metody bylo převzato z anglického názvu *white-light interferometry*. Metoda však nesouvisí s bílým světlem, nýbrž s velmi širokou šířkou spektra, proto lepším označením je *interferometrie v polychromatickém světle*. Ve zmíněném názvu je totiž skryt i hlavní rozdíl oproti klasické interferometrii, využívající monochromatického světla. Díky využití velké spektrální šířky lze realizovat měření velmi hrubých povrchů [38].

Nejčastěji se v zapojení používá Michelsonův typ interferometru, kdy předmět je umístěn místo jednoho ze zrcadel. Měření je realizováno posuvem předmětu podél optické osy a odečítáním intenzity, jako funkce podélné souřadnice.

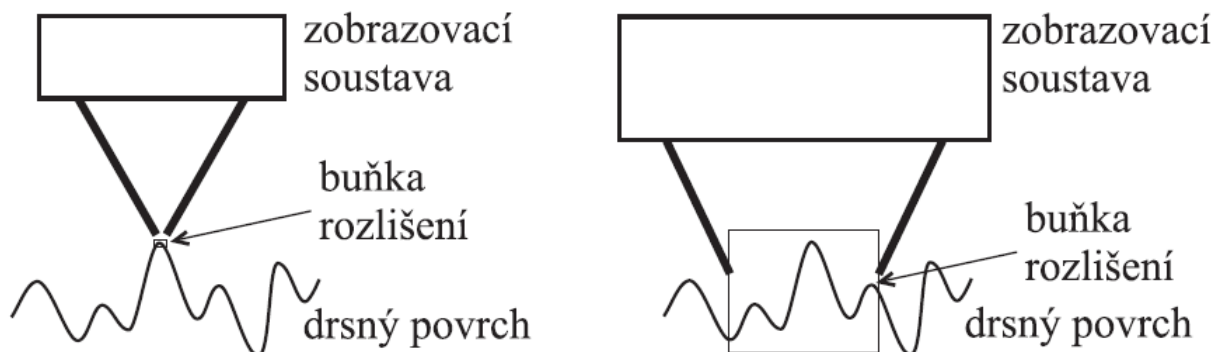


Obr. 16: Schéma interferometrie v bílém světle (vlevo); interferogram se středem v bodě C (vpravo) [39]

Výstupní záznam intenzity se nazývá interferogram. Svislá souřadnice povrchu předmětu přitom odpovídá poloze středu intrferogamu. Použitím CCD kamery můžeme zaznamenat až několik milionů interferogramů současně, v závislosti na počtu pixelů kamery. Současným nalezením středů interferogramů ve všech pixelech získáme informaci o povrchu vzorku v zorném poli kamery [39].

Z hlediska posouzení, zda se jedná o opticky hladký nebo hrubý povrch, je velmi důležitá volba mikroskopového objektivu s dostatečně velkou numerickou aperturou, s čímž úzce souvisí i zvětšení a zobrazovaná oblast (buňka). Velká numerická apertura umožňuje interferenci i pro paprsky odražené od měřeného povrchu významně mimo osu objektivu, což je právě případ hrubých povrchů. Nevýhodou je malá zobrazovaná oblast. S ohledem na

přirozenou hladkost sol-gel vrstev, je vhodnější, pro posouzení vzniku nerovností nebo nepravidelností při procesu tvorby vrstvy metodou sol-gel, zvolit objektiv s co nejmenším zvětšením i za cenu malé numerické apertury, který poskytne informaci z velké plochy vzorku.



Obr. 17: Různý pohled na povrch vzorku v závislosti na velikosti apertury a buňky rozlišení [39]

### 2.5.3 Měření rozptylu povrchu optických ploch

Poměr intenzity odraženého a rozptýleného záření je silně závislý na velikosti nerovností na povrchu optických ploch a vlnové délce použitého záření. V případě, že povrch je dokonale hladký, dochází v místě dopadu svazku k zrcadlovému odrazu. Opakem zrcadlového odrazu je pak odraz difúzní, kdy je záření rozptýleno rovnoměrně do všech směrů (obrázek 18) [4].

U reálných optických prvků dochází k částečnému difúznímu rozptylu na mikronerovnostech. To se v obrazové rovině projeví tím, že se bod zobrazí jako jasný kroužek, obklopený slabým halem (rozptýlené záření).

Pro použití snadného náhledu na kvalitu optické plochy zavádíme takzvané Strehlovo kritérium:

$$SR = 1 - \left(\frac{2\pi\sigma}{\lambda}\right)$$

kde  $\sigma$  je směrodatná odchylka výšky povrchu a  $\lambda$  je vlnová délka záření. Za dostačující povrch pro zobrazovací účely se považuje povrch s  $SR \in \langle 1; 0,8 \rangle$ .



Obr. 18: Zrcadlový (úplně vlevo) a difúzní (úplně vpravo) odraz[4]



Při stanovení parametrů drsnosti povrchu je nezbytné zavést si několik pojmů. Zajímají nás hodnoty výšky povrchu, tedy změny osy  $z$ , kde  $z = f(x, y)$ . Střední hodnota výšky povrchu je pak definována rovnicí

$$\bar{z} = \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{L/2} z(x) dx$$

Střední aritmetická odchylka povrchu  $R_a$  je pak definována jako:

$$R_a = \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{L/2} |z(x) - \bar{z}(x)| dx$$

a střední kvadratická odchylka  $R_q$

$$R_q = \left( \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{L/2} [z(x) - \bar{z}(x)]^2 dx \right)^{1/2}$$

Veličiny  $R_a$  a  $R_q$  popisují drsnost pouze podél určité čáry, tedy ve směru jedné osy  $z = f(x)$ . Chceme-li popsat drsnost celého povrchu, řešíme výše uvedené rovnice s dosazením  $z = f(x, y)$  a výsledné veličiny mají označení  $S_a$  resp.  $S_q$ .

Pro měření rozptylových vlastností optického prvku vlivem jeho nerovnosti se nejčastěji používají bezkontaktní metody, při nichž parametry drsnosti povrchu vychází z měření rozptýleného záření. Jedná se zpravidla o dvě základní metody TIS a ARS.

### 2.5.3.1 Total Integrated Scattering (TIS)

Obecně je podíl odraženého zářivého výkonu po odrazu od mírně hrubého povrchu daný vztahem:

$$\frac{R_s}{R_t} = \exp[-(4\pi \cos \theta_i \sigma / \lambda)^2]$$

kde  $R_s$  je zrcadlová odrazivost,  $R_t$  celková odrazivost a  $\theta_i$  úhel dopadu[40]. Klasická definice jednotného celkového rozptylu TIS je pak určena poměrem výkonu rozptýleného záření k celkovému výkonu přímo odraženého paprsku.

$$TIS = \frac{R_d}{R_s + R_d},$$

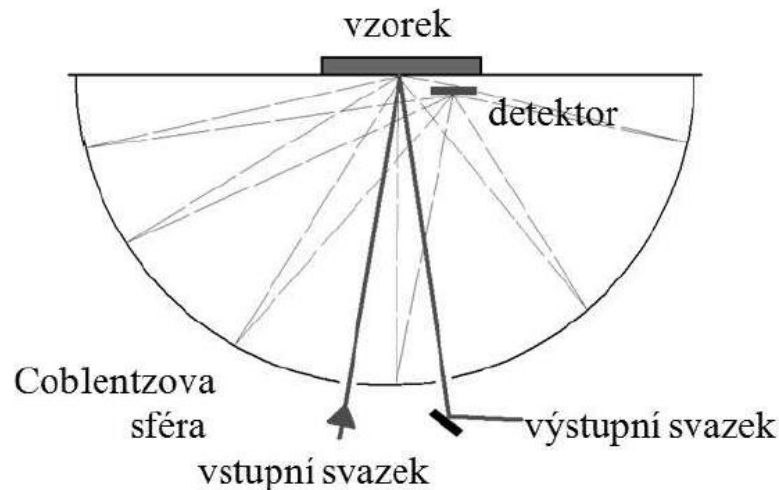
kde  $R_d$  je difúzní odraz, pro nějž platí:  $R_d = R_t - R_s$ . Pro TIS tedy dostáváme vztah:

$$TIS = \frac{R_t - R_s}{R_t} = 1 - \frac{R_s}{R_t} = 1 - \exp[-(4\pi \cos \theta_i \sigma / \lambda)^2]$$

což lze pro relativně hladké povrchy aproximovat vztahem (podle [4]):

$$TIS \approx \left( \frac{4\pi \cos \theta_i \sigma}{\lambda} \right)^2$$

Metoda TIS principiálně zaznamenává celkový výkon rozptýleného záření do celého poloprostoru pomocí kolektivní optiky (obrázek 19).



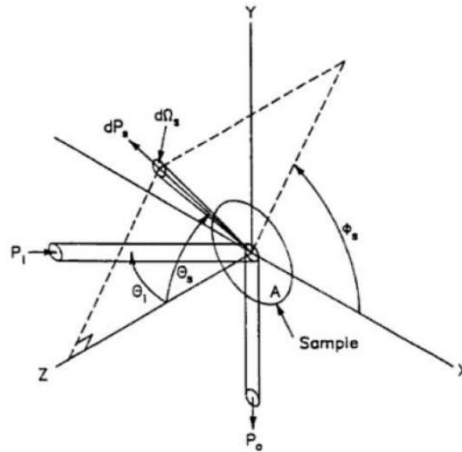
Obr. 19: Schéma zařízení pro měření TIS [4]

### 2.5.3.2 Angular Resolved Scattering (ARS)

Jelikož je u této metody detektor situován na otočném rameni, lze jeho rotací kolem vzorku určit prostorové rozložení intenzity rozptýleného záření BSDF (Bidirectional Scatter Distribution Function) [4]. TIS lze pak získat integrací BSDF, která je vyjádřena jako poměr intenzity rozptýleného záření a intenzity ozáření:

$$BSDF(\theta_s) = \frac{P_s / \Omega_s}{P_i \cos \theta_s}$$

kde  $P_s$  je světelný tok rozptýlený z plochy  $A$  do prostorového úhlu  $\Omega_s$ , který směřuje do směru  $\theta_s$ ;  $P_i$  je světelný tok dopadající na plochu  $A$ . Pojmy jsou pro názornost vysvětleny na obrázku 20.

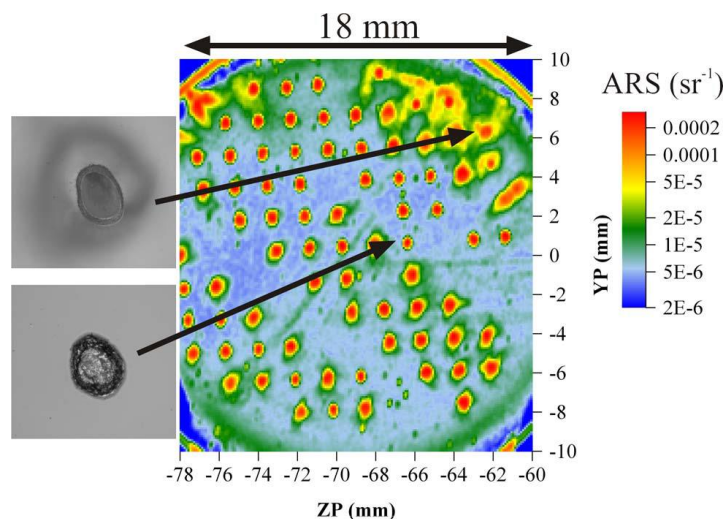


Obr. 20: Vysvětlení pojmů z rovnice pro určení BSDF.

Zobecníme-li pojem reflektivity jako poměr výkonu rozptýleného záření do prostorového úhlu s osou ve směru přímého odrazu a dopadového výkonu, dostaneme vztah:

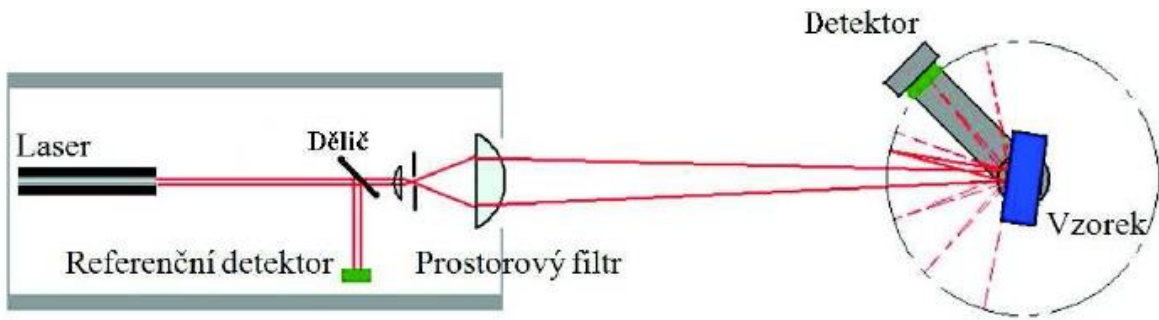
$$R(\theta) = 2\pi \int_0^{\theta} BSDF(\theta_s) \cos \theta_s \sin \theta_s d\theta_s$$

přičemž se předpokládá izotropie povrchu a dopadový úhel  $\theta_i \rightarrow 0$ . Díky této závislosti můžeme jednoznačně určit množství rozptýleného a odraženého záření od povrchu do určeného prostorového úhlu, jehož prostorové uspořádání vyhodnotíme elektronicky. To by nám mělo umožnit zjistit množství záření, které dopadne na daný plošný detektor[4, 41]. Z rozptylové mapy na obrázku 21 je patrné, jak měření reaguje na přítomnost dvou různých nerovnostních defektů.



Obr. 21: Mapa rozptylu, měřená metodou ARS[41].

Schéma zařízení pro měření rozptylu metodou ARS je na obrázku 22.



Obr. 22: Schéma zařízení ARS [4].

### 3 Experimentální část

V této kapitole bych rád popsal mnou provedené pokusy, které mi posloužili nejen k ověření teorie, ale i k lepšímu pochopení problematiky vrstev  $\text{SiO}_2$  a  $\text{TiO}_2$ , připravených metodou sol-gel.

#### 3.1 Příprava solů

Při přípravě solů, jak křemičitého, tak i titaničitého jsem vycházel z ověřených základních solů, jejichž parametry jsem následně v závislosti na podmínkách konkrétního pokusu měnil.

Výchozí surovinou byly alkokidy TEOS a IPTi, rozpouštědlem pak vždy isopropylalkohol.

##### 3.1.1 Sol Si14

Nejprve jsem si odměřil 43 ml isopropylalkoholu. Toto množství jsem si následně rozdělil přibližně na 10 ml, které jsem vylil do 25 ml skleněné kádinky a zbytek pak do 100 ml polyethylenové kádinky. Do obou jsem dal poteflonované míchadlo obdélníkového tvaru.

Do skleněné kádinky k isopropylalkoholu jsem přidal 0,4 ml 2 M kyseliny chlorovodíkové (HCl) a 0,7 ml deionizované vody. Směs jsem nechal cca 1 minutu míchat na magnetické míchačce. Současně jsem do polyethylenové kádinky za intenzivního míchání (500 rpm) přidal 6 ml TEOSu a přikryl sklíčkem.

Po přibližně minutovém míchání roztoku TEOSu jsem do jeho vířícího kuželu přidal postupně roztok vody a HCl během 30 vteřin.

Připravený roztok jsem nechal ještě 10 minut míchat a následně přelil do polypropylenové lahvičky a zalepil víčko parafilmem. Takto připravený křemičitý sol je potřeba nechat „odležet“ alespoň 3 dny (struktura filmu je pak homogennější) před nanášením metodou dip-coating nebo spin-coating. Křemičité soly jsou mnohem stabilnější než titaničité, proto připravený sol tímto postupem může být použit i po půl roce od jeho přípravy. Nevykazuje přitom vlastnosti koloidního roztoku, jedná se i po tak dlouhé době o pravý roztok.

### 3.1.2 Sol Ti51

V tomto případě je počátečním množstvím isopropylalkoholu také 43 ml a naložil jsem s ním stejně, jako v případě solu Si14. Do skleněné kádinky jsem však přidal 0,7 ml HCl a 0,3 ml deionizované vody a zamíchal po dobu 1 minuty. Do polyethylenové kádinky k isopropylalkoholu jsem přidal 6 ml IPTi za současného míchání.

Následně do vířícího kuželu roztoku IPTi jsem přidal obsah skleněné kádinky pravidelným proudem po dobu 30 vteřin. Roztok jsem následně přikryl sklíčkem a nechal míchat po dobu 10 minut. Poté jsem obsah vylil do polypropylenové kádinky a zalepil parafilmem. Takto připravený sol byl použit k pozdější tvorbě vrstev.

### 3.2 Nanášení vrstev

Pro nanášení vrstev metodou vytahování (dip-coating) byla použita část gravírovacího stroje, s pojezdem ve vertikálním směru. Řízen byl pomocí počítače na dálku, díky čemuž se naskytla možnost umístit jej do uzavřeného laminárního boxu. Ten vzduch uvnitř před nanášením vrstev po dobu 30 minut relativně pročistil, následně byl vypnut, aby se ustálily vzduchové proudy. Po dobu nanášení je potřeba se vyhnout jakémukoliv vzniku pohybu vzduchu, dochází totiž ke změně hustoty vzduchu, což přináší odlišné podmínky pro odpařování rozpouštědla různých částí vrstev.

Vrstvy připravené odstředováním (spin-coating) byly nanášeny s pomocí jednoduchého rotačního nanašeče s regulovatelným počtem otáček. Na kruhový substrát (sklo N-BK7), který byl v klidu jsem nejprve nanesl sol tak, aby pokryl celou plochu substrátu, následně pak spustil zařízení s předem nastaveným počtem otáček.

### 3.3 Elipsometrie

Tloušťka a index lomu byly měřeny pomocí elipsometru SENTECH SE850. Vrstvy SiO<sub>2</sub> byly počítány pomocí Cauchyho modelu. Zatímco pro výpočet parametrů vrstev TiO<sub>2</sub> byl většinou použit Tauc–Lorentzův oscilátorový model. Hodnoty pak byly odečteny při vlnové délce světla 632,8 nm.

### **3.4 Interferometrie v bílém světle**

Pro měření drsnosti povrchu byl použit white light profilometr Zygo NewView 7200. Pro odečtení drsnosti z co největší části povrchu jsem použil mikroskopový objektiv se zvětšením 5x. Tím jsem byl schopen sledovat povrch vzorku o velikosti 1,4 mm na 1 mm (toto měřítko platí pro všechny zde uvedené snímky z profilometru). Taková velikost sledované oblasti překračuje sledovaný limit AFM metody o několik řádu a nabízí tak poměrně objektivní posouzení drsnosti povrchu.

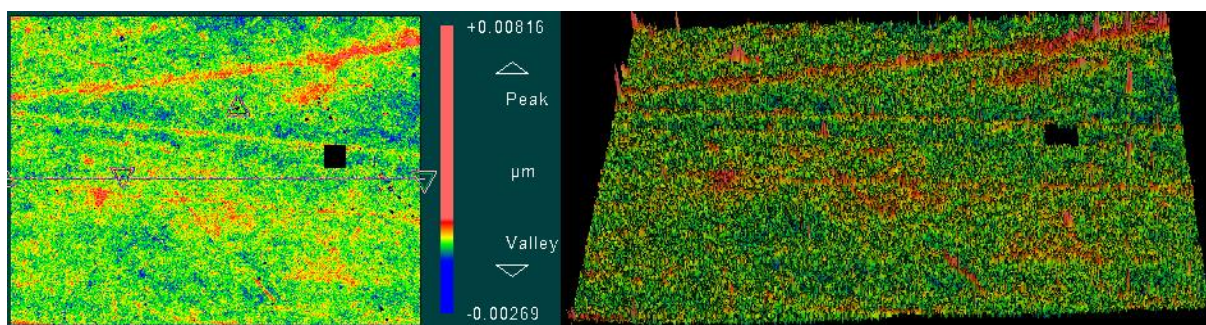
## 4 Výsledky a diskuse

V následující části práce se budu zabývat výsledky jednotlivých pokusů, ověřím teoretické předpoklady a předložím své vysvětlení jevům, probíhajícím během tvorby filmů metodou sol-gel.

Nejprve však bylo potřeba stanovit si vlastnosti povrchů substrátů. Pro studium byly zvoleny dva typy substrátů:

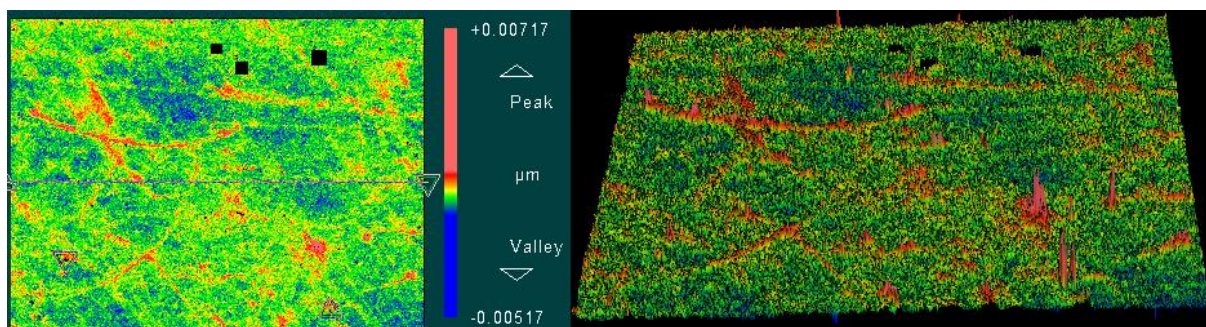
- pro spin coating – optické sklo N-BK7
- pro dip coating - SuperFrost

Typ skla N-BK7 má konstantní tloušťku 1 mm a index lomu 1,5168 [42] s téměř žádnou absorpcí. Povrch takového skla je při dobrém vyleštění téměř hladký, jehož parametry efektivní drsnosti  $S_q$  se pohybují v rozsahu 2 – 3 Å.



Obr. 23: Snímek N-BK7 z interferometrie v bílém světle

Substráty pro dip coating byly zakoupeny od firmy Menzel-Gläser. Vyznačují se podobnou mikrostrukturou jako N-BK7, liší se však indexem lomu. Ten byl stanoven při vlnové délce  $\lambda = 643,85$ , kdy má hodnotu 1,523 [43]. Struktura jeho povrchu je uvedena na obrázku níže.



Obr. 24: Struktura povrchu substrátu SuperFrost



## 4.1 Vliv množství vody

Vliv vody na mikrostruktury připravené vrstvy byl zkoumán přípravou solů s různými molárními poměry vody a TEOS, tedy koeficienty  $k$ .

### 4.1.1 Spin-coating

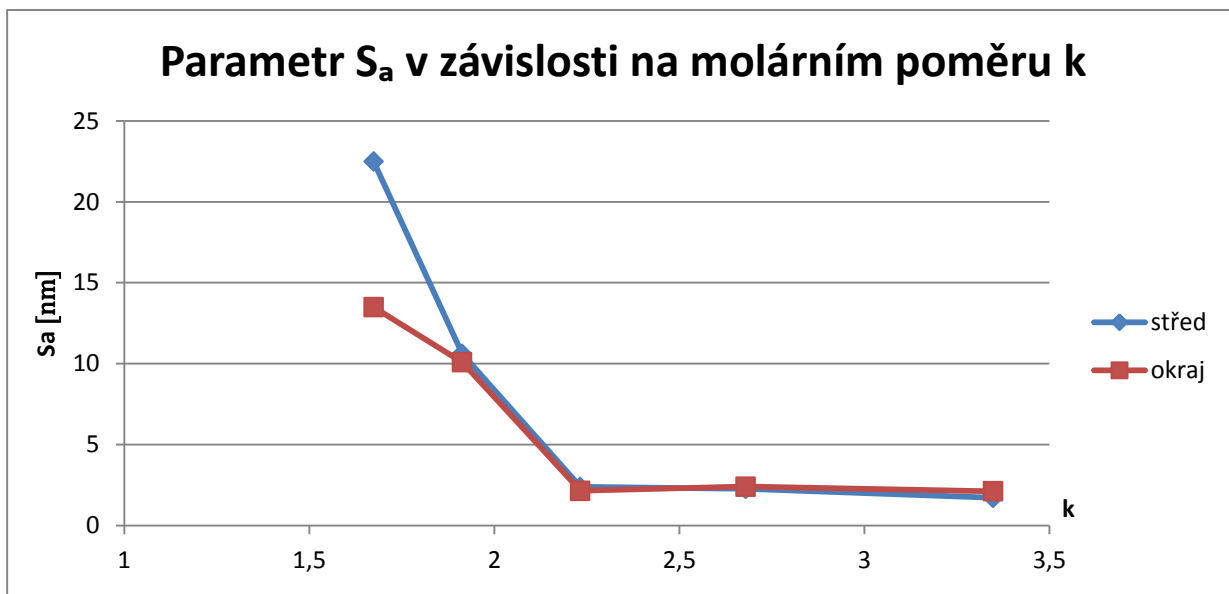
Nejprve byly připraveny soly tak, aby množství TEOS v ml se zvyšovalo postupně o 1 ml, tím se samozřejmě měnil koeficient  $k$ . Níže je uvedena tabulka s objemy výchozích látek a jejich molárním množstvím v roztoku:

Označení	IPA [ml]	2 M HCl [ml]	H <sub>2</sub> O [ml]	TEOS [ml]	$n_{\text{H}_2\text{O}}$	$n_{\text{TEOS}}$
Si14x1	43	0,4	0,7	4	0,0602	0,0180
Si14x2	43	0,4	0,7	5	0,0602	0,0225
Si14x3	43	0,4	0,7	6	0,0602	0,0270
Si14x4	43	0,4	0,7	7	0,0602	0,0315
Si14x5	43	0,4	0,7	8	0,0602	0,0359

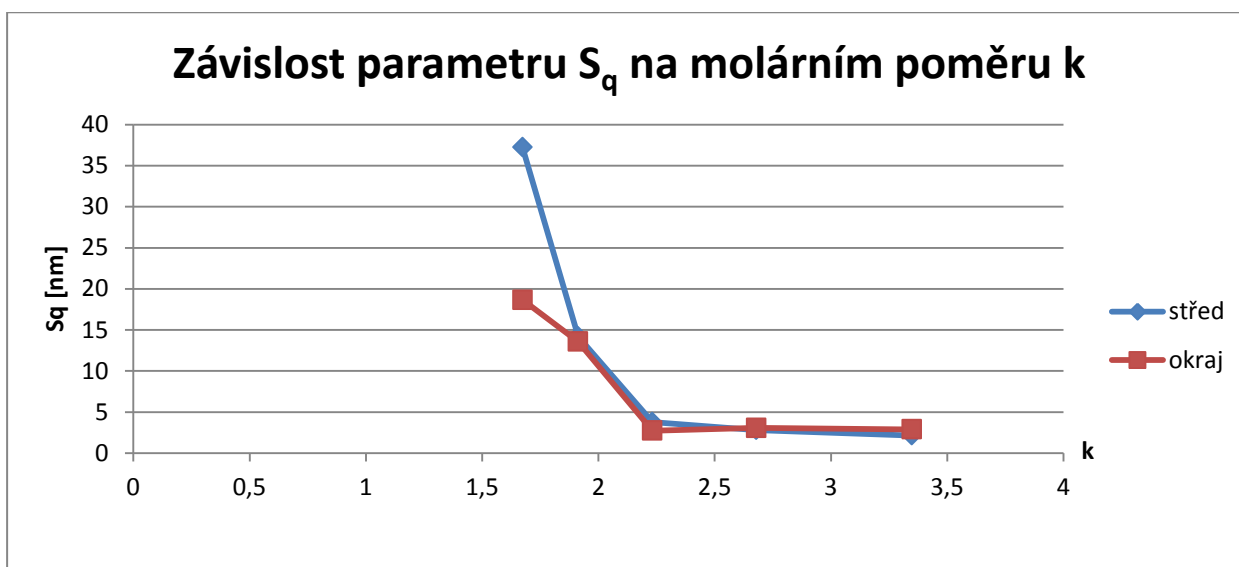
Takto připravené soly byly dále použity pro nanesení vrstev metodou spin-coating při rychlosti otáčení 3000 rpm po dobu jedné minuty. Přitom je nutné dodat, že byly použity dva týdny po jejich přípravě a nejevily žádné známky zákalu, jednalo se tedy o stabilizovaný roztok. Připravené vrstvy byly při konečné fázi kalcinace žíhány při teplotě 500 °C. Po nanesení vrstev byla studována jejich mikrostruktura pomocí interferometrie v bílém světle. Výsledky měření s příslušnými koeficienty drsnosti povrchu  $S_a$  a  $S_q$  jsou uvedeny v Tab. 4.

Označení	$k$	$S_a$ střed	$S_q$ střed	$S_a$ okraj	$S_q$ okraj
Si14x1	3,35	1,72	2,15	2,12	2,90
Si14x2	2,68	2,27	2,82	2,41	3,07
Si14x3	2,23	2,39	3,77	2,15	2,74
Si14x4	1,91	10,61	14,20	10,09	13,57
Si14x5	1,67	22,49	37,24	13,49	18,67

Tab. 4: Výsledky měření drsnosti povrchu vrstev oxidu křemičitého v závislosti na koeficientu  $k$



Graf 5: Závislost parametru  $S_a$  na molárním poměru  $k$

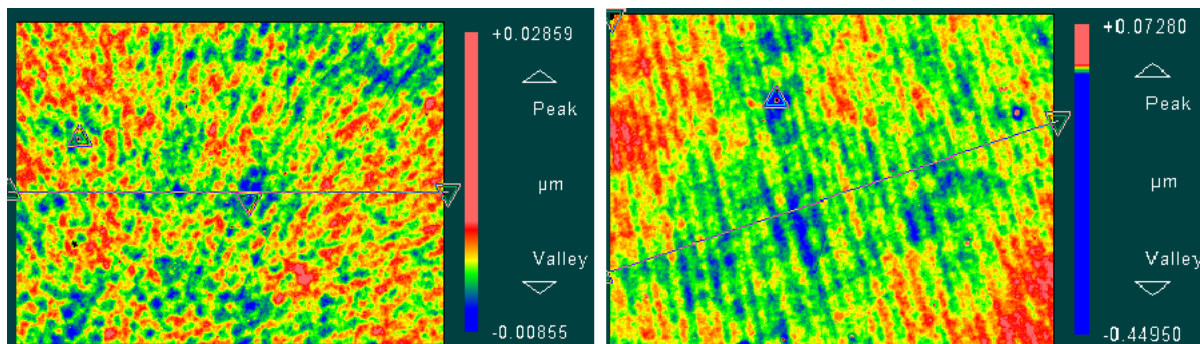


Graf 6: Závislost parametru  $S_q$  na molárním poměru  $k$

Z příložených grafů 5 a 6 lze vyčíst několik zajímavých skutečností. Při molárním poměru  $k = 2,232$  začínají nabývat hodnoty drsnosti povrchu minima. Při snižování poměru dochází k prudkému nárůstu drsnosti, avšak při použití solů s  $k$  vyšším než 2,23 lze míru drsnosti povrchu považovat za konstantní. Z výše uvedených grafů lze také říci, že mikrostruktura filmů je téměř stejná ve středu i na okrajích substrátu. Připravené vrstvy vykazují tedy vysokou míru homogenity v rámci celého povrchu. Níže jsou přiloženy snímky (obrázek 25) středu a okraje vrstvy s nejnižšími koeficienty drsnosti. Na nich je velmi dobře

vidět, že sol postupuje radiálně od středu v určitých paprscích. Jelikož odstředivá síla roste od středu vrstvy, tak i postup solu se projeví nejvíce na okraji vrstvy.

Dalším typickým faktem pro spin coating je tvorba určitých „ostrůvků“ ve středu substrátu, dané nejspíše mírným popraskáním vrstvy při její kalcinaci.



Obr. 25: Snímky z interferometrie v bílém světle středu (vlevo) a okraje (vpravo) vrstvy, připravené ze solu Si14x1

#### 4.1.2 Dip-coating

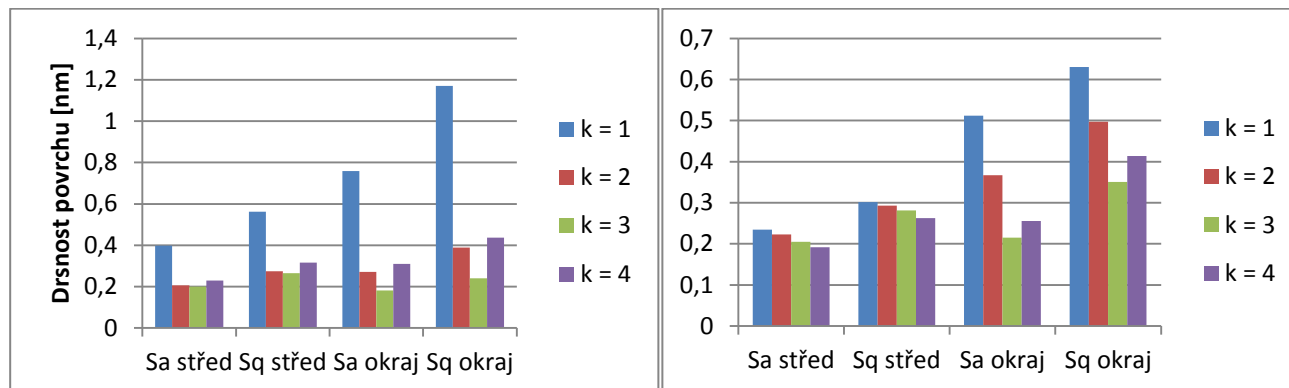
Pro studium vlivu vody při přípravě vrstev metodou dip-coating jsem zvolil konstantní celočíselné koeficienty  $k = 1, 2, 3, \text{ a } 4$ , a to jak pro soly Si14, tak i pro Ti51. Do molárního množství vody v roztoku je nutné započítávat i vodu, obsaženou v katalyzátoru, tedy v kyselině.

Vrstvy byly taženy konstantní rychlostí 2,5 cm/min. Pro důkladnější analýzu jsem zvolil žíhání vrstev při různých teplotách: 150, 250, 400 a 550 °C. Vrstvy při 150 a 250 °C byly kalcinovány po dobu 30 minut, místo obvyklých 15 minut. Tabulky s výsledky jsou uvedeny níže:

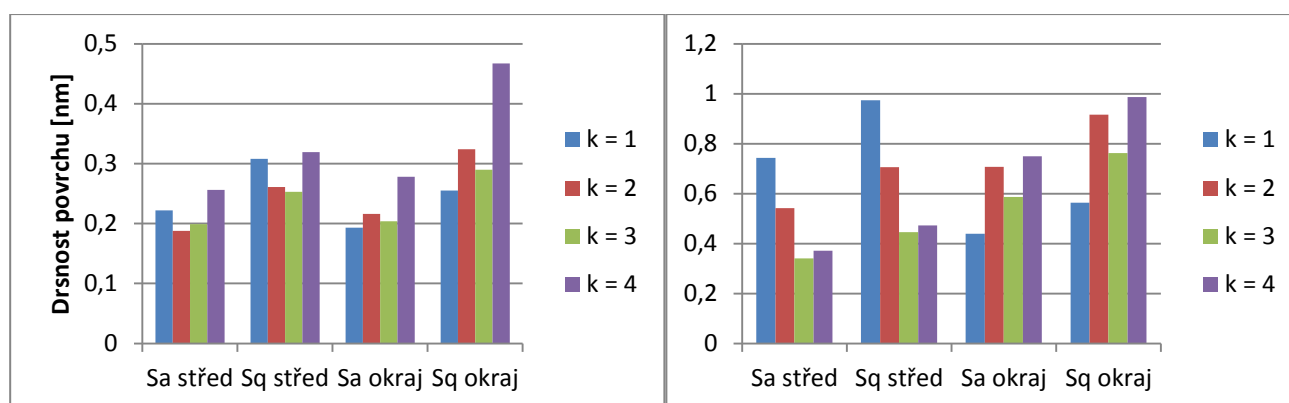
Ti51						
Teplota [°C]	k	Tloušťka [nm]	Sa střed [nm]	Sq střed [nm]	Sa okraj [nm]	Sq okraj [nm]
150	1	42,0	0,40	0,56	0,76	1,17
150	2	33,5	0,21	0,27	0,27	0,39
150	3	36,8	0,20	0,27	0,18	0,24
150	4	27,7	0,23	0,32	0,31	0,44
250	1	34,1	0,24	0,30	0,51	0,63
250	2	30,1	0,22	0,29	0,37	0,50
250	3	33,7	0,21	0,28	0,22	0,35
250	4	20,0	0,19	0,26	0,26	0,41
400	1	29,8	0,22	0,31	0,19	0,26
400	2	25,8	0,19	0,26	0,22	0,32
400	3	29,4	0,20	0,25	0,20	0,29
400	4	17,9	0,26	0,32	0,28	0,47
550	1	28,5	0,74	0,97	0,44	0,56

550	2	21,4	0,54	0,71	0,71	0,92
550	3	29,3	0,34	0,45	0,59	0,76
550	4	18,7	0,37	0,47	0,75	0,99

Tab. 5: Závislost tloušťky a parametrů drsnosti na teplotě a molárním poměru  $k$  solu Ti51



Graf 7: Závislost parametrů drsnosti na koeficientu  $k$  solu Ti51 při 150 (vlevo) a 250 °C (vpravo)

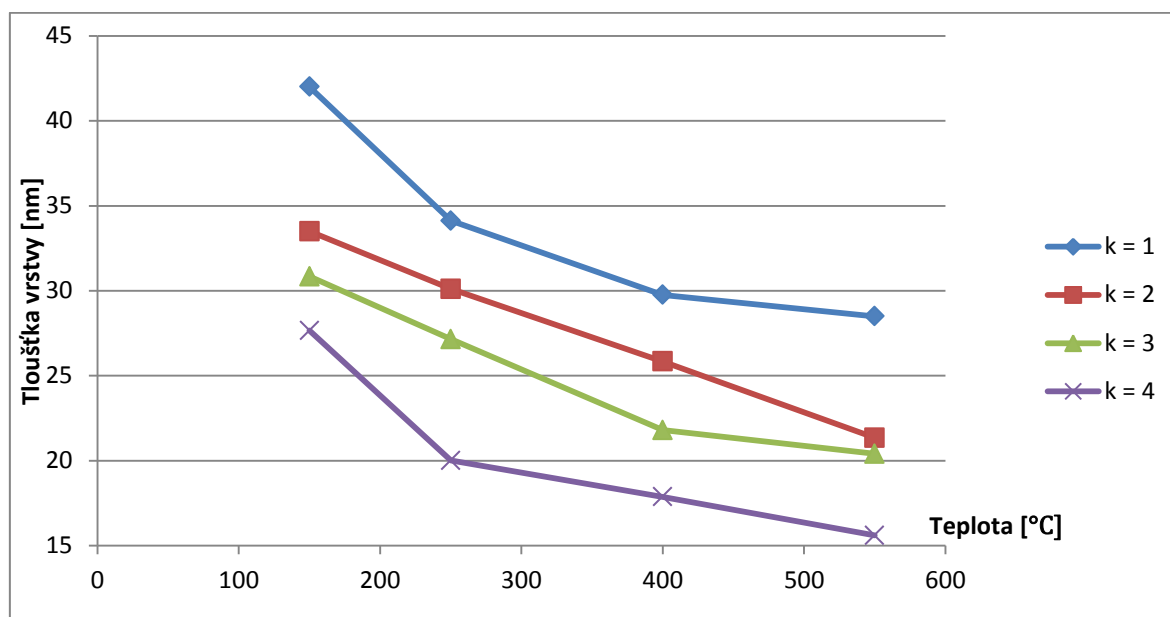


Graf 8: Závislost parametrů drsnosti na koeficientu  $k$  solu Ti51 při 400 (vlevo) a 550 °C (vpravo)

Z grafu 7 je patrné, že při použití solu s molárním poměrem  $k$  menším než 1, dostaneme kalcinaci při 150 °C poměrně drsné vrstvy v porovnání s vrstvami, připravenými soly s koeficientem  $k > 2$ . Žiháním vrstev na 250 °C, nepozorujeme téměř žádný rozdíl v drsnosti pro koeficienty  $k = 1 - 4$ . Vrstvy jsou ve středu velmi hladké, na krajích se však objevují mírné defekty, typické pro dip coating. Přibližně stejná situace nastává i při kalcinaci na 400 °C, vrstvy jsou ale více uniformní, což je dáno nejspíše větší mírou slinování vrstvy, než při kalcinaci na 250 °C. Navíc porovnáním parametrů  $S_a$  a  $S_q$ , které jsou v obou případech téměř shodné, můžeme konstatovat, že uniformita vrstev je velice silná a statistické rozdělení hodnot nerovností povrchu vykazuje velmi úzkou distribuci.

Zajímavější situace nastává při kalcinaci na 550 °C, kdy při použití molárního poměru  $k = 1$  a 2 dostaneme vrstvy poměrně drsné, pořád je ale možné je považovat za extrémně dobrý povrch. Soly s  $k = 3$  a 4 poskytují ve středu substrátu velmi kvalitní hladký povrch.

Chceme-li tedy připravit vrstvy kalcinací při „mírnějších“ podmínkách do 250 °C s velmi jemným povrchem, molární poměr solů s  $k \leq 4$  poskytují přibližně stejné výsledky. Optimální se však zdá být poměr 2 – 3.



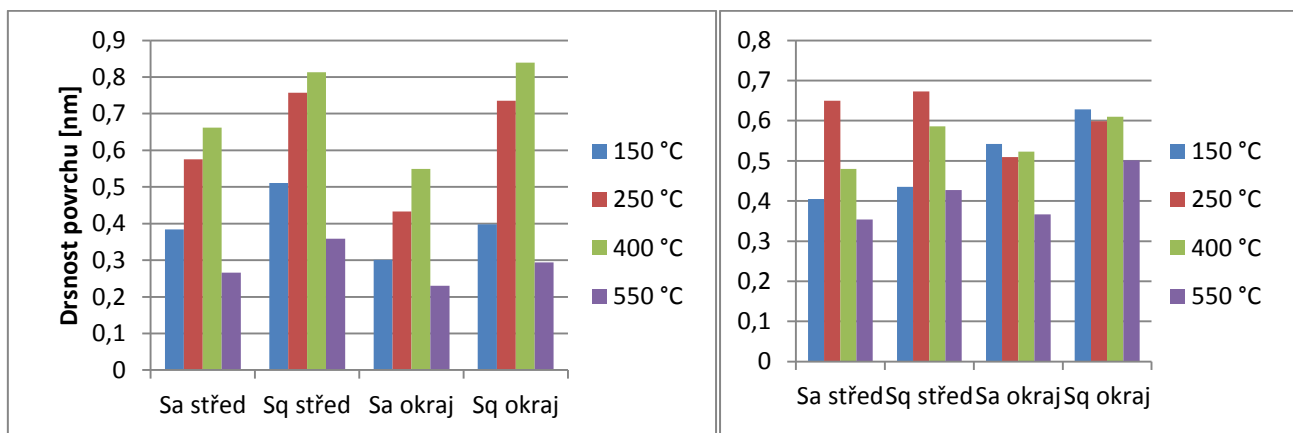
Graf 9: Závislost tloušťky vrstvy na teplotě kalcinace pro jednotlivé koeficienty  $k$  solů Ti51

Z výše uvedeného grafu závislosti tloušťky vrstvy na teplotě kalcinace vyplývá několik důležitých poznatků. Jednak byl dokázán předpoklad, že s rostoucí teplotou dochází ke ztenčování vrstvy. Trend poklesu se zdá být téměř lineární s určitými nepravidelnostmi v průběhu. Také je z grafu patrné, že s rostoucím molárním poměrem  $k$ , dostáváme tenčí vrstvy.

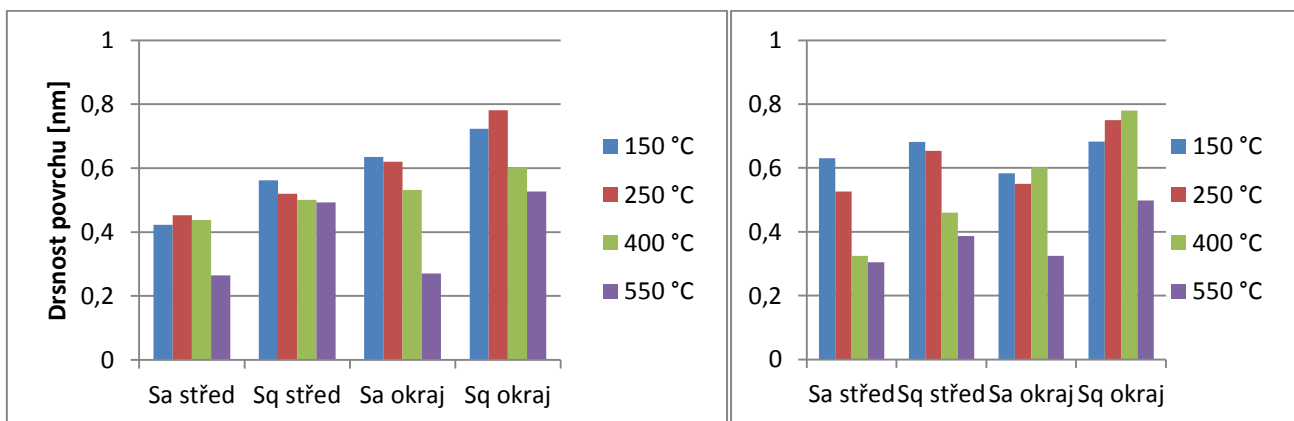
Z výše uvedených dat můžeme také vyvodit určitá fakta ohledně smršťování vrstvy díky působící teplotě. Při zvýšení teploty kalcinace ze 150 °C na 250 °C dochází ke ztenčení vrstvy přibližně o 17 % od velikosti tloušťky při 150 °C. Dalším zvýšením teploty na 400 °C nastává zmenšení tloušťky vrstvy o dalších cca 15 %. A nakonec při zvýšení teploty na 550 °C, dojde k dalšímu ztenčení vrstvy přibližně o 10 % tloušťky vrstvy za kalcinace při 400 °C. Shrňme-li působení teploty ze 150 °C na 550 °C, tak dochází ke smrštění vrstvy v průměru přibližně o 37 %. Smrštění je ovšem doprovázeno působením napětí ve vrstvě, které má za následek její popraskání. Je nutné však dodat, že ani v jednom případě k popraskání vrstev nedošlo, k čemuž přispěl i způsob žhání vrstev, kdy jsem vložil vzorek do vychlazené pece a teplota narůstala postupně.

Si14						
Teplota [°C]	k	Tloušťka [nm]	Sa střed [nm]	Sq střed [nm]	Sa okraj [nm]	Sq okraj [nm]
150	1	75,2	0,38	0,51	0,30	0,40
150	2	59,1	0,41	0,44	0,54	0,63
150	3	54,0	0,42	0,56	0,64	0,72
150	4	49,3	0,63	0,68	0,58	0,68
250	1	70,3	0,58	0,76	0,43	0,74
250	2	57,8	0,65	0,67	0,51	0,60
250	3	50,8	0,45	0,52	0,62	0,78
250	4	25,4	0,53	0,65	0,55	0,75
400	1	47,1	0,66	0,81	0,55	0,84
400	2	55,8	0,48	0,59	0,52	0,61
400	3	50,8	0,44	0,50	0,53	0,60
400	4	25,4	0,32	0,46	0,60	0,78
550	1	46,4	0,27	0,36	0,23	0,29
550	2	41,4	0,35	0,43	0,37	0,50
550	3	24,1	0,27	0,49	0,27	0,53
550	4	24,1	0,30	0,39	0,32	0,498

Tab. 6: Závislost tloušťky a parametrů drsnosti na teplotě a molárním poměru  $k$  solu Si14



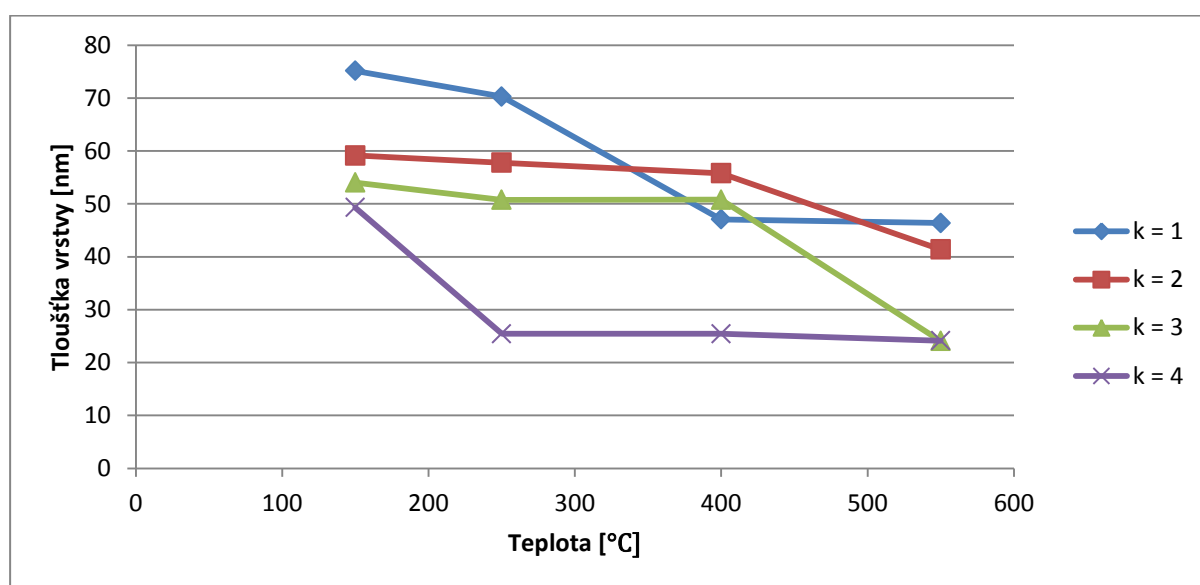
Graf 10: Závislost drsnosti povrchu na teplotě kalcinace pro  $k=1$  (vlevo) a  $k=2$  (vpravo)



Graf 11: Závislost drsnosti povrchu na teplotě kalcinace pro  $k=3$  (vlevo) a  $k=4$  (vpravo)

Je velmi podstatné říci, že při nanášení se na rozdíl od solů Ti51, které můžeme použít téměř ihned po přípravě, tak soly Si14 je potřeba nechat „dozrát“ alespoň jeden měsíc. Při tomto experimentu byl sol starý přesně jeden měsíc.

Z příložených grafů 10 a 11 můžeme vyvodit několik zajímavých důsledků. Jednak vidíme, že soly s koeficientem  $k = 1$  až 4 poskytují přibližně stejně hladké vrstvy při kalcinaci na 550 °C. Na druhou stranu při nízké kalcinaci na 150 °C vytvoříme nejhladší vrstvy použitím solu s koeficientem  $k = 1$  a nejuniformnější vrstva vznikne při použití solu s  $k = 4$ . Porovnáním výsledků lze konstatovat, že nejlepší parametry drsnosti poskytuje sol s molárním poměrem  $k \approx 3$ , ale i ostatní soly s  $k \leq 4$  poskytují velmi solidní hladkou mikrostrukturu.



**Graf 12: Závislost tloušťky vrstvy na teplotě kalcinace pro jednotlivé koeficienty  $k$  solů Si14**

Graf 12 nám poskytuje mnohem méně jednoznačné informace o chování tloušťky působením zvyšující se teploty, než tomu bylo u solů Ti51. Přesto se zde projevuje také pokles tloušťky s rostoucí teplotou, trend však nevykazuje lineární chování. Jak se ukázalo, tendence je velmi závislá na molárním poměru a lze na základě výsledků učinit několik závěrů. Jednak zde opět vidíme, že s rostoucím molárním poměrem  $k$  se tvoří stále tenčí vrstvy, což je dáno nejspíše, stejně jako v případě solů Ti51, menším množstvím množství alkoxydů v roztoku, a tedy i menším množstvím výsledného  $\text{SiO}_2$  resp.  $\text{TiO}_2$  na povrchu substrátu.

Při použití solu s  $k = 1$  pozorujeme poměrně monotónní pokles tloušťky s rostoucí teplotou. Při překročení teploty 400 °C však k dalšímu ztenčování nedochází, tloušťka vrstvy se ustálí na 63 % tloušťky vrstvy při 150 °C.

Soly s koeficientem  $k = 2$  a  $3$  vykazují velmi podobné chování. Při jejich žíhání na teplotu do  $400\text{ °C}$  si udržují téměř konstantní tloušťku, při jejím překročení však dochází k poměrně prudkému smrštění až o  $30 - 55\%$ .

Sol s molárním poměrem  $k = 4$  vykazuje také velmi zajímavé chování. Při překročení teploty kalcinace nad  $150\text{ °C}$  dochází ke ztenčování vrstvy. Přičemž při dosažení teploty  $250\text{ °C}$  se smršťování ustálí a ve výsledku dostáváme přibližně poloviční velikost tloušťky vrstvy, žíhané při  $150\text{ °C}$ .

## 4.2 Vliv rychlosti tažení

Jak již bylo uvedeno v teoretické části, rychlost tažení má nejspíše nejzásadnější vliv na tloušťku tažené vrstvy. Je však nezbytné se zabývat i projevem různé rychlosti depozice na výslednou mikrostrukturu připravené vrstvy. V této části byly opět studovány vrstvy  $\text{TiO}_2$  a  $\text{SiO}_2$ . Na základě předešlých výsledků, byly zvoleny soly Ti51 a Si14 s molárním poměrem  $k = 2$ , které poskytovaly vrstvy s relativně nejhladším a nejuniformnějším povrchem.

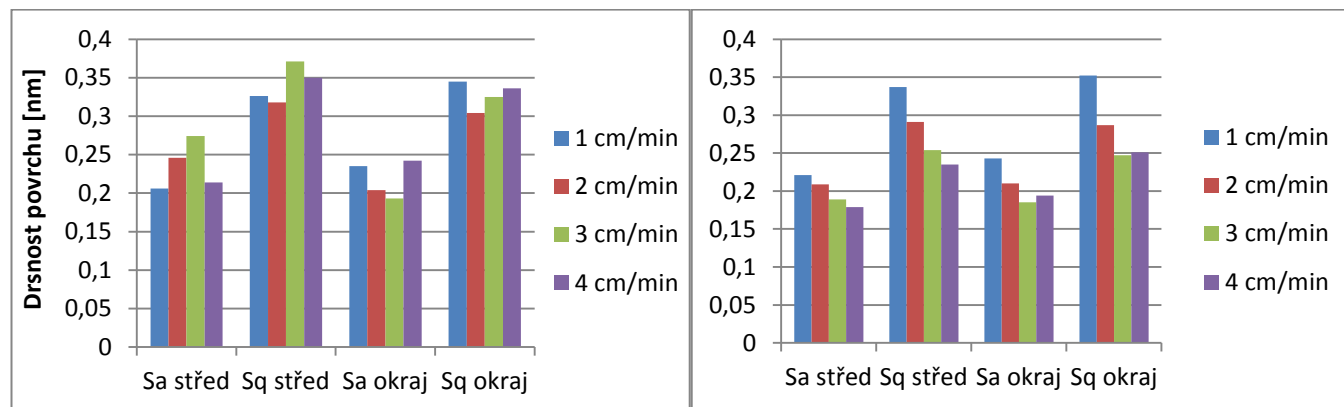
Rychlosti tažení byly zvoleny vzestupně:  $1, 2, 3$  a  $4\text{ cm/min}$ . Vyšší rychlosti vytvářely již silnější vrstvy, které působením tepla praskaly, a tudíž by neměly pro zobrazovací účely téměř žádnou hodnotu. Při tažení je nezbytné zajistit, aby nedocházelo v místnosti k jakémukoliv pohybu vzduchu. Narušily by se tím podmínky tažení pro jednotlivé části vytahované vrstvy a proces vypařování rozpouštědla, který má zásadní vliv na vznikající vrstvu, by nenastal ve všech místech stejným způsobem. Tento problém byl vyřešen depozicí vrstev v laminárním boxu, který ovšem nebyl puštěn, pouze plnil úlohu izolace od změn vnějších podmínek v laboratoři. Výsledky pokusu jsou uvedeny v tabulce přiložené níže.

Ti51						
Teplota [°C]	Rychlost [cm/min]	Tloušťka [nm]	Sa střed [nm]	Sq střed [nm]	Sa okraj [nm]	Sq okraj [nm]
150	1	27,7	0,21	0,33	0,24	0,35
150	2	31,1	0,25	0,32	0,20	0,30
150	3	38,2	0,27	0,37	0,19	0,33
150	4	42,8	0,21	0,35	0,24	0,34
250	1	26,2	0,22	0,34	0,24	0,35
250	2	28,8	0,21	0,29	0,21	0,29
250	3	34,7	0,19	0,25	0,19	0,25
250	4	39,6	0,18	0,24	0,19	0,25
400	1	23,7	0,17	0,23	0,31	0,38
400	2	26,2	0,19	0,25	0,20	0,29
400	3	34,0	0,22	0,32	0,19	0,28

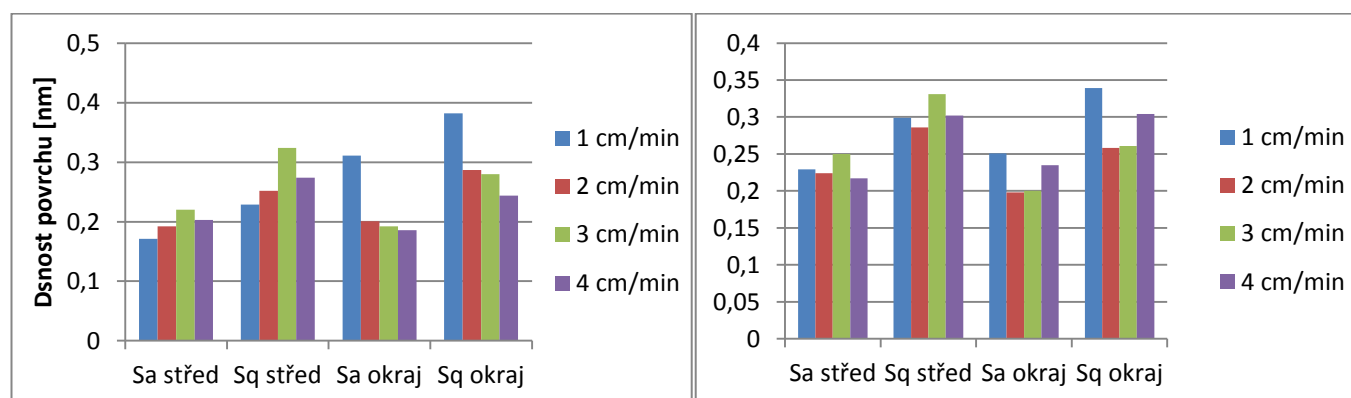


400	4	39,5	0,20	0,27	0,19	0,24
550	1	21,8	0,23	0,30	0,25	0,34
550	2	23,5	0,22	0,29	0,20	0,26
550	3	30,6	0,25	0,33	0,20	0,26
550	4	35,2	0,22	0,30	0,24	0,304

Tab. 7: Závislost parametrů drsnosti povrchu a tloušťky vrstev na rychlosti tažení pro jednotlivé teploty ze solu Ti51



Graf 13: Závislost parametrů drsnosti na rychlosti tažení pro 150 °C (vlevo) a 250 °C (vpravo)



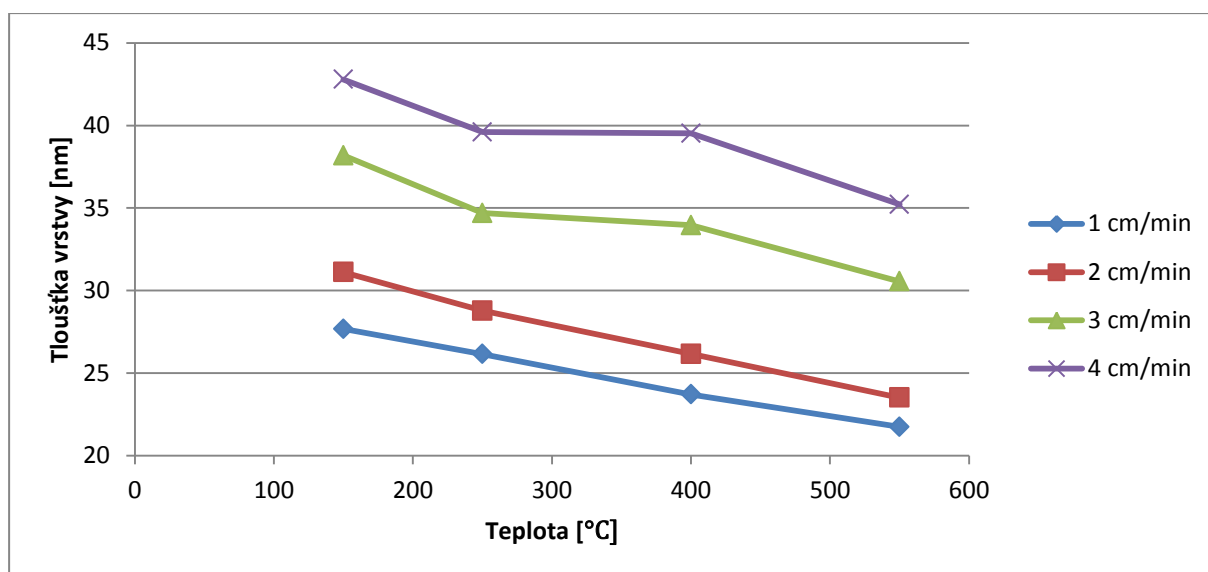
Graf 14: Závislost parametrů drsnosti na rychlosti tažení pro 400 °C (vlevo) a 550 °C (vpravo)

Z přiložených dat v grafu 13 lze konstatovat, že rychlost nemá zásadní vliv na parametry drsnosti povrchu v celém objemu. Vrstvy, připravené tažením rychlostí od 1 - 4 cm/min se vyznačují velmi hladkou mikrostrukturou povrchu v celé ploše naneseného substrátu. Určité trendy lze sice pozorovat pro jednotlivé teploty, avšak jejich nejednoznačnost pro teplotu obecně nás vede právě ke konstataci, že rychlost tažení se nezdá být faktorem, ovlivňujícím drsnost povrchu. Oproti tomu, rychlost depozice (tažení) velmi silně ovlivňuje tloušťku vytažené vrstvy, jak již bylo okomentováno v teoretické části. Hodnoty tlouštěk jednotlivých vrstev jsou uvedeny v tabulce 7 a vyneseny do grafu 15.

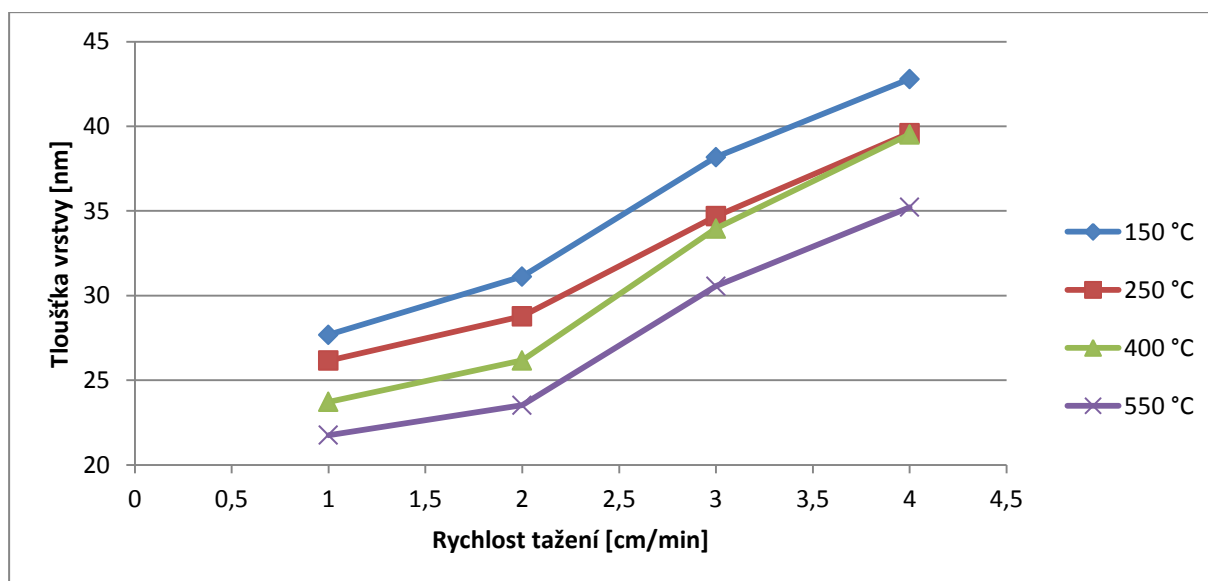
Graf 15 nám opět poskytuje již ověřený důkaz poklesu tloušťky se zvyšující se teplotou. Je však patrné, že výsledky měření lze rozdělit do dvou skupin: rychlosti 1 – 2 cm/min a rychlosti 3 – 4 cm/min. První skupina rychlostí nám poskytuje tenčí vrstvy a jejich

smršťování s rostoucí teplotou má ideálně lineární průběh. Čím je však vrstva tlustší, tím více se mění závislost ztenčování na rostoucí teplotě, od lineární závislosti až ke kubické.

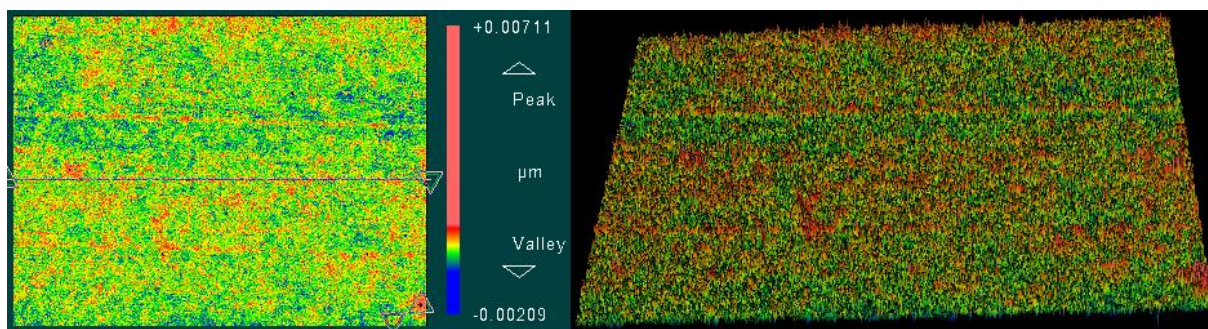
Graf 16 naopak znázorňuje nárůst tloušťky vrstvy s rostoucí rychlostí depozice pro jednotlivé teploty kalcinace. Zde ovšem je závislost sice zjevná, avšak trochu lišící se od teoretické  $h = k * v^\alpha$ , kde  $\alpha$  je přibližně 0,5. Při tomto experimentu byly stanoveny koeficienty  $\alpha$  pro 150 °C  $\alpha \approx 0,3$  a pro 550 °C  $\alpha \approx 0,4$ , což je sice menší než teoretická hodnota, není to však v rozporu s fyzikálním chováním vrstvy. Hodnota koeficientu je silně závislá na podmínkách depozice a na konkrétním solu, proto i tyto výsledky v dané situaci můžeme považovat za úspěšné a odpovídající skutečnosti.



Graf 15: Závislost tloušťky vrstvy na teplotě kalcinace pro jednotlivé rychlosti tažení



Graf 16: Závislost tloušťky vrstvy na rychlosti tažení pro jednotlivé teploty



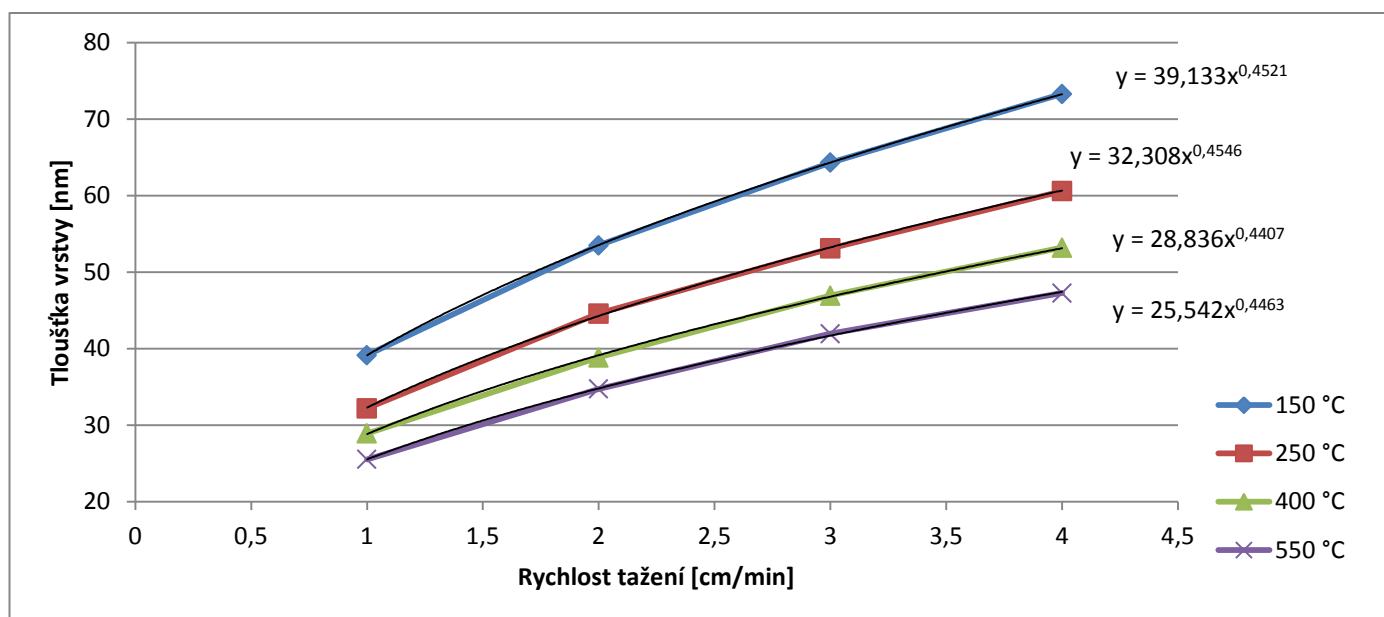
Obr. 26: Snímky z interferometrie v bílém světle povrchu, připraveného depozicí solu Ti51 ( $k=2$ ) rychlostí 2 cm/min

Výsledky depozice  $\text{SiO}_2$  vrstev vykazovaly podobný charakter v oblasti mikrostruktury jako vrstvy  $\text{TiO}_2$ . Žádná zřejmá souvislost mikrodrsnosti s rychlostí depozice ani v případě křemičitých filmů nebyla potvrzena, proto zde níže uvedu pouze tabulku výsledných hodnot depozice  $\text{SiO}_2$  povlaků.

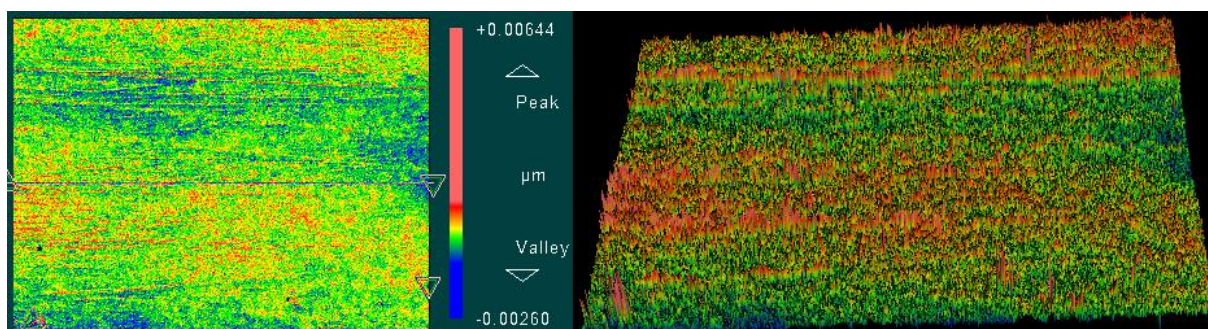
Si14						
Teplota [°C]	Rychlost [cm/min]	Tloušťka [nm]	Sa střed [nm]	Sq střed [nm]	Sa okraj [nm]	Sq okraj [nm]
150	1	39,2	0,47	0,57	0,53	0,61
150	2	53,5	0,52	0,65	0,43	0,63
150	3	64,3	0,54	0,66	0,38	0,58
150	4	73,3	0,48	0,65	0,54	0,62
250	1	32,2	0,49	0,63	0,55	0,67
250	2	44,6	0,36	0,46	0,38	0,53
250	3	53,1	0,43	0,53	0,37	0,46
250	4	60,6	0,54	0,71	0,49	0,63
400	1	28,9	0,42	0,51	0,46	0,53
400	2	38,9	0,44	0,56	0,44	0,55
400	3	46,9	0,53	0,64	0,52	0,62
400	4	53,2	0,47	0,59	0,51	0,63
550	1	25,5	0,52	0,66	0,57	0,75
550	2	34,7	0,43	0,58	0,38	0,52
550	3	41,9	0,33	0,46	0,26	0,36
550	4	47,3	0,42	0,52	0,46	0,52

Tab. 8: Závislost parametrů drsnosti povrchu a tloušťky vrstev na rychlosti tažení pro jednotlivé teploty ze solu Si14

Na druhou stranu spojitost tloušťky vrstvy s rostoucí rychlostí depozice je evidentní, navíc zde lze úplně přesně stanovit koeficient  $\alpha$  z rovnice  $h = k * v^\alpha$ , za těchto podmínek je  $\alpha \approx 0,45$ . Ze spojníc trendu lze také stanovit koeficient  $k$ , který s rostoucí teplotou klesá, což odpovídá i fyzikálnímu důsledku ztenčování vrstev působením tepla.



Graf 17: Závislost tloušťky filmu na rychlosti tažení pro jednotlivé teploty kalcinace



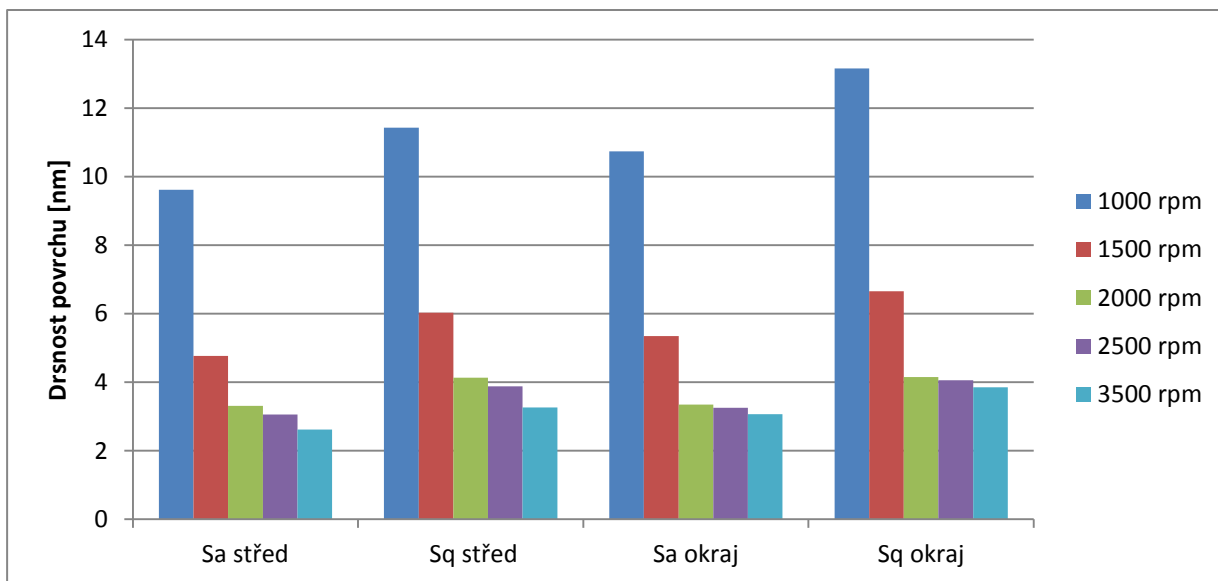
Obr. 27: Snímky z interferometrie v bílém světle povrchu, připraveného depozicí solu Si14 ( $k=2$ ) rychlostí 2 cm/min

### 4.3 Vliv rychlosti rotace

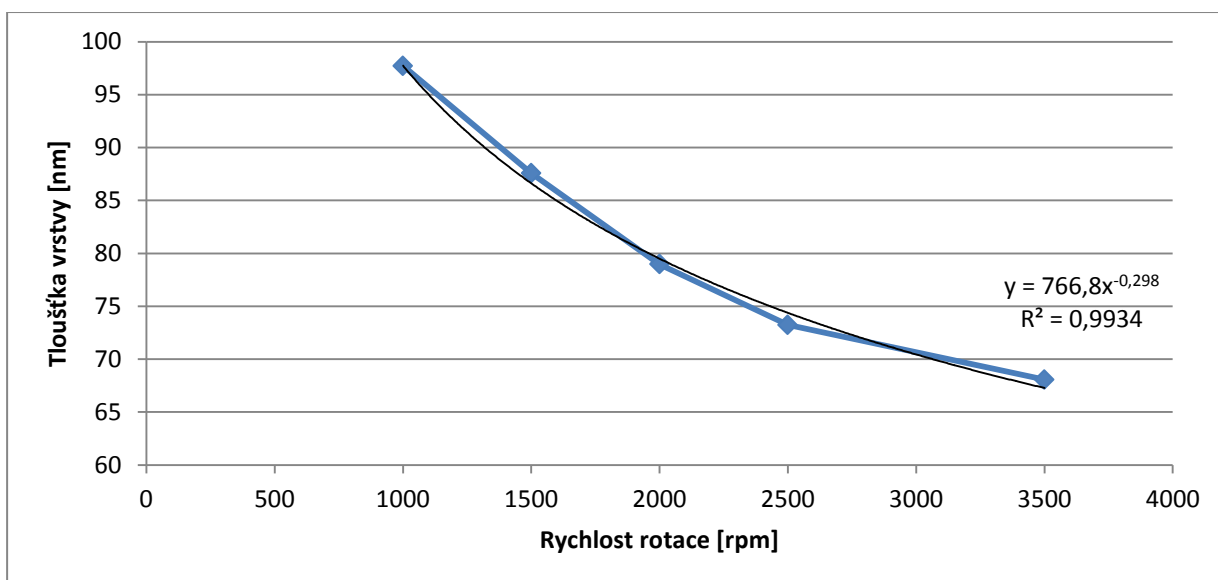
Pro popis vlivu rychlosti otáčení na výslednou vrstvu jsem vycházel ze základního solu Ti51. Vrstvy jsem nanášel při rychlostech 1000, 1500, 2000, 2500 a 3500 rpm, kdy samotná depozice trvala jednu minutu. Poté byly vrstvy kalcinovány při 550 °C po dobu 15 minut. Výsledné drsnosti povrchu a tloušťky vrstev jsou popsány v tabulce 9.

Rychlost otáčení [rpm]	Tloušťka [nm]	Index lomu	Sa střed [nm]	Sq střed [nm]	Sa okraj [nm]	Sq okraj [nm]
1000	97,7	2,35	9,62	11,4	10,7	13,2
1500	87,6	2,27	4,76	6,03	5,34	6,65
2000	79,0	2,23	3,31	4,13	3,35	4,15
2500	73,2	2,24	3,06	3,88	3,26	4,06
3500	68,1	2,23	2,62	3,26	3,06	3,85

Tab. 9: Parametry vrstev, připravených při různých rychlostech rotace



Graf 18: Závislost parametrů drsnosti na rychlosti rotace



Graf 19: Závislost tloušťky vrstvy na rychlosti rotace

Výsledky tohoto experimentu nám poskytují několik zajímavých poznatků. Za prvé bylo dokázáno, že tloušťka vrstvy se s rychlostí otáčení snižuje. Koeficient  $\lambda = 0,298$  se sice lehce liší od teoretické hodnoty 0,5, odpovídá však konkrétnímu solu. Je třeba si všimnout, že výsledná rovnice spojnice trendu odpovídá teorii mocninného poklesu tloušťky vrstvy s rychlostí otáčení.

Další skutečností je snižování drsnosti povrchu vrstvy se zvyšující se rychlostí rotace (viz graf 18). Při zvyšování rychlosti rotace nad 2000 rpm však nedosáhneme velkých změn drsnosti povrchu. Optimální rychlostí se zdá být 2500 rpm, při které byla obdržena nejrovnoměrnější vrstva.

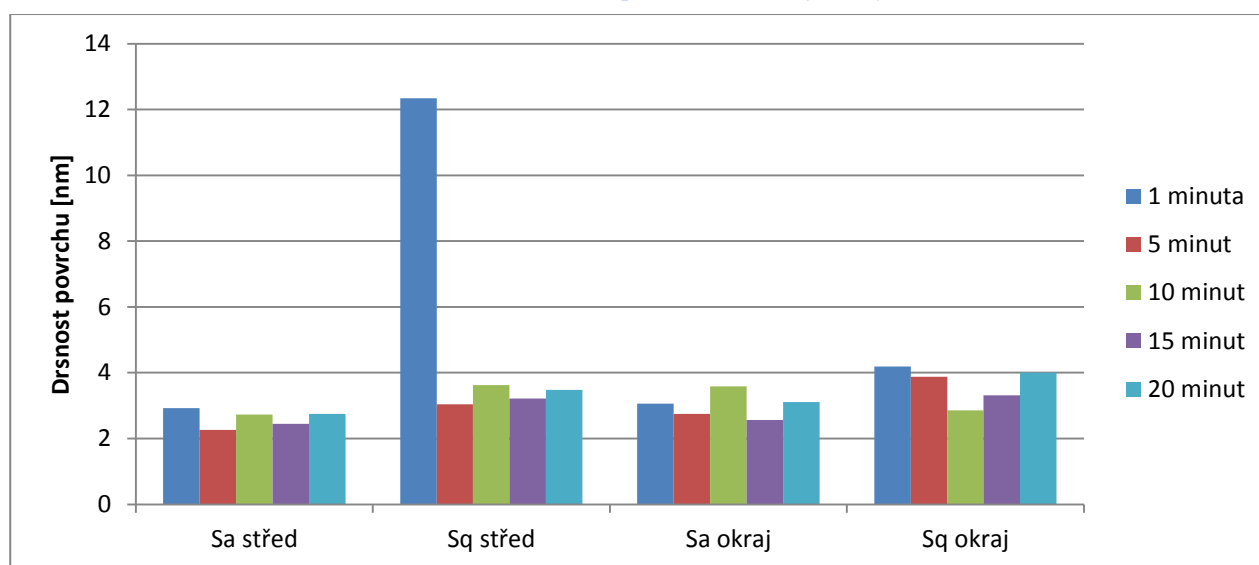
#### 4.4 Studium vlivu doby odstředování

Nějakou dobu po nanesení vrstvy je film ve formě gelu, vykazuje tudíž určitou viskozitu a tekutost. Je tedy pochopitelné, že doba, po kterou na vrstvu působí odstředivá síla, je velice důležitým parametrem, který má podstatný dopad na výslednou mikrostrukturu vrstvy. Dochází tedy k vyhlazení, ale zároveň i ke ztenčování vrstvy.

Při pokusu byly nanášeny vrstvy s použitím solu Si14, kde koeficient  $k$  byl roven 3. Depozice se přitom prováděla při rychlosti otáčení 2500 rpm a výsledné povlaky byly kalcinovány při 550 °C po dobu 15 minut. Výsledky experimentu jsou uvedeny v tabulce 10.

Doba spínu [min]	Tloušťka [nm]	$S_a$ střed [nm]	$S_q$ střed [nm]	$S_a$ okraj [nm]	$S_q$ okraj [nm]
1	88,0	2,93	12,3	3,06	4,19
5	83,5	2,26	3,05	2,75	3,88
10	82,2	2,73	3,63	3,59	2,86
15	82,0	2,45	3,22	2,57	3,32
20	81,6	2,75	3,48	3,11	4,01

Tab. 10: Závislost drsnosti povrchu a tloušťky vrstvy na době otáčení



Graf 20: Závislost parametrů drsnosti na době otáčení

Z grafu 20 lze vyčíst, že při překročení pětiminutové doby otáčení dochází k relativnímu ustálení snižování drsnosti vrstvy. Pokračuje však vyhlazování vrstvy, o čemž svědčí stále snižující se rozdíl mezi drsností ve středu a na okrajích substrátu. Optimálním se zdá být 15-ti minutová rotace vzorku při depozici, hlavně díky tomu, že poskytuje nejnižší parametry drsnosti, které se od sebe moc neliší.

Zajímavým faktem je nárůst drsnosti na okrajích při 20-ti minutové rotaci. Ten je nejspíše způsoben přesunem hmoty filmu díky dlouhodobě působící odstředivé síle. Skutečnost, že se snižuje tloušťka vrstvy, byla také dokázána (viz tabulka 10).

## 4.5 Multivrstvy

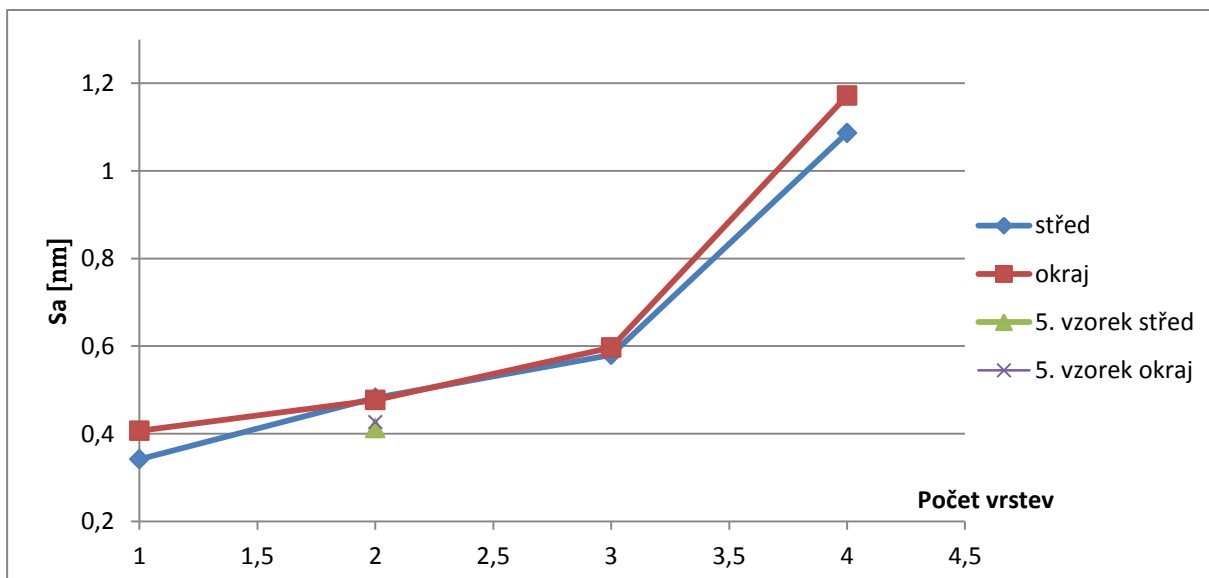
Pod pojmem multivrstvy rozumíme systematické nanášení několika vrstev na sebe. V této práci jsem se zabýval vlivem struktury původní vrstvy na mikrostrukturu dalšího povlaku. Pro studium byly nanášeny vrstvy  $\text{TiO}_2$  a  $\text{SiO}_2$ , připravené ze základních solí Ti51 a Si14. Rozumné je tedy studovat nejen multivrstvy, tvořené systémy  $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$  a  $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ , ale i systémy, tvořené stejnými vrstvami, nanášenými postupně za sebou. Víme totiž, že při použití určitého solu, nemůžeme vytvořit libovolně tlustou vrstvu, ba naopak jsme silně omezeni jejich maximální tloušťkou. Ta je dána určitým limitem, překročením kterého, dojde k popraskání vrstvy a k jejímu úplnému znehodnocení. Pro vytvoření silnějšího povlaku tedy volíme systém za sebou řazených vrstev, kdy už nejsme nijak omezeni a lze teoreticky připravit i libovolně tlustou vrstvu. Je nezbytné přitom podotknout, že nanášení další vrstvy musí probíhat nutně po tepelném ošetření (kalcinaci) vrstvy předchozí.

### 4.5.1 Multivrstvy $\text{TiO}_2$

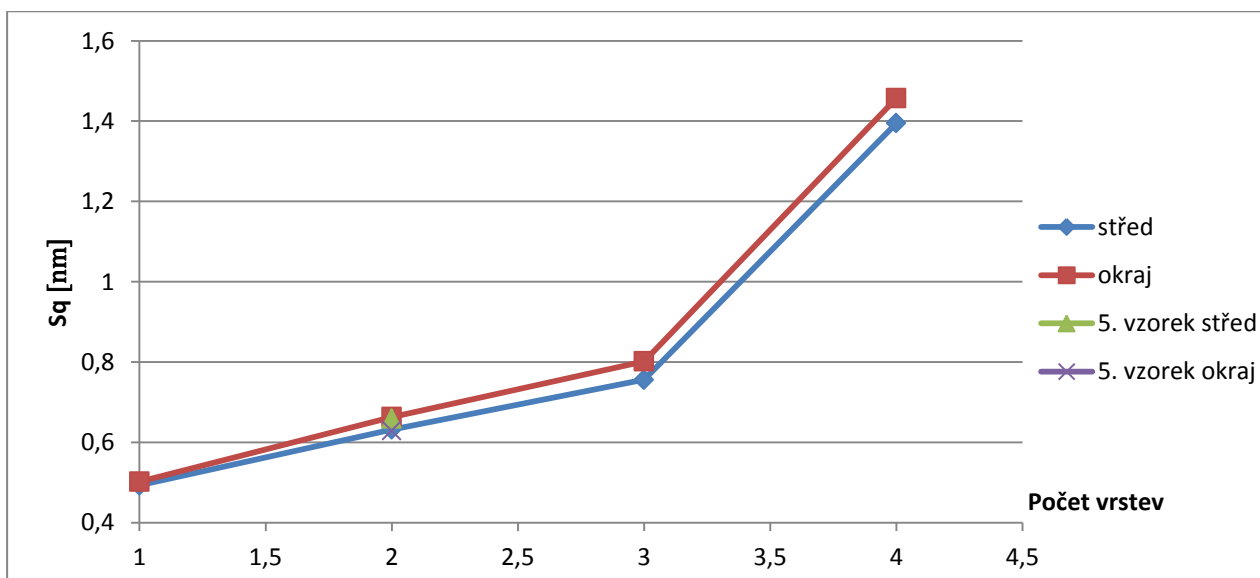
Nejprve byly nanášeny vrstvy  $\text{TiO}_2$  na pět vzorků rychlostí 2,5 cm/min. Následně byly první čtyři vzorky s vrstvami kalcinovány při teplotě 550 °C po dobu 15 minut. Poslední pátý vzorek kalcinován nebyl, ale hydrolyzoval za pokojové teploty po dobu 10 minut. Poté na něj byla nanášena další (poslední) vrstva. Na 2. vzorek jsem nanášel dvě vrstvy, na 3. vzorek vrstvy tři a nakonec na 4. substrát byly nanášeny ve výsledku čtyři povlaky. Depozice byla vždy prováděna rychlostí 2,5 cm/min a vrstvy byly kalcinovány při teplotách 550 °C po dobu 15 minut. Parametry drsnosti jednotlivých vzorků jsou uvedeny v tabulce níže:

Označení	Počet vrstev	$S_a$ střed [nm]	$S_q$ střed [nm]	$S_a$ okraj [nm]	$S_q$ okraj [nm]
1	1	0,34	0,49	0,41	0,50
2	2	0,48	0,63	0,48	0,66
3	3	0,58	0,76	0,60	0,80
4	4	1,09	1,40	1,17	1,46
5	2	0,41	0,66	0,43	0,63

Tab. 11: Výsledky parametrů drsnosti jednotlivých multivrstev



Graf 21: Závislost parametru  $S_a$  na počtu nanesených vrstev

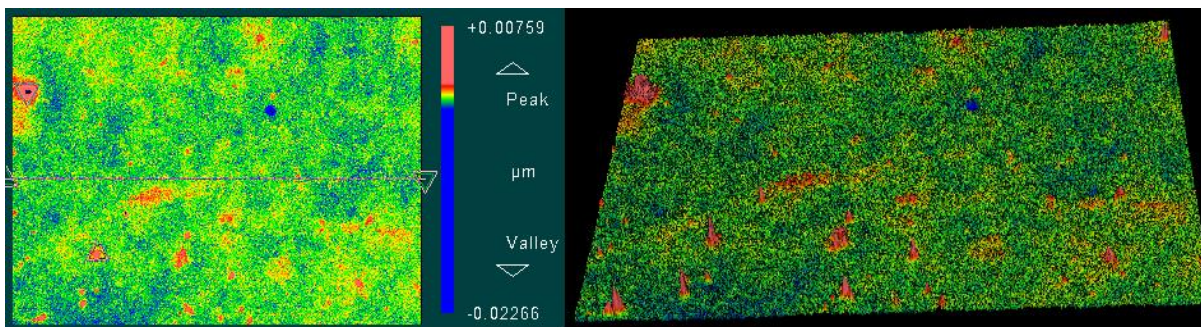


Graf 22: Závislost parametru  $S_q$  na počtu nanesených vrstev

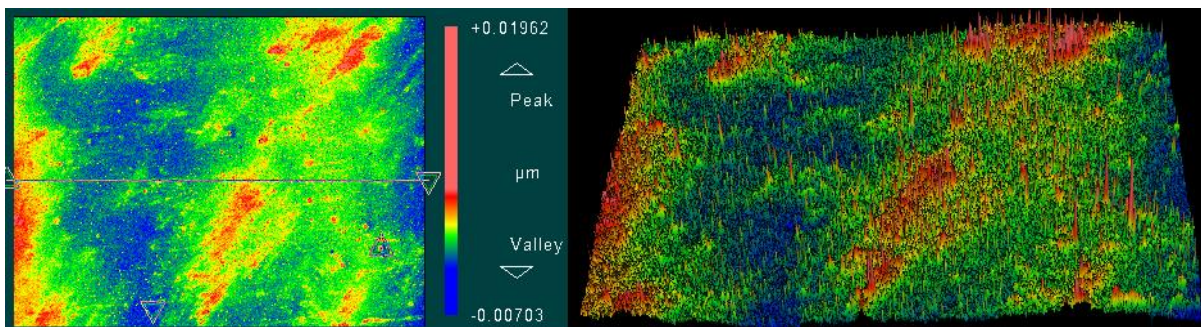
Z výše uvedených výsledků a grafů lze vyvodit několik zajímavých důsledků. Je evidentní, že s každou další nanesenou vrstvou dochází k postupnému zdrsňení povrchu vlivem přinášení na původní povrch nových částic. Chceme-li tedy nanést na substrát tlustší vrstvu metodou postupné depozice stejných vrstev, musíme počítat se zvyšující se drsností povrchu.

Dalším zajímavým faktem je, že nanesením další vrstvy bez kalcinace předchozího povlaku, dostaneme přibližně stejně drsný nebo dokonce o něco méně drsnější povrch, než povrch, připravený kalcinací všech vrstev.





Obr. 28: Obrázky středu nejhladšího povrchu (vzorek č. 1) z interferometrie v bílém světle



Obr. 29: Obrázky středu nejhrubšího povrchu (vzorek č. 4) z interferometrie v bílém světle

#### 4.5.2 Multivrstvy TiO<sub>2</sub> a SiO<sub>2</sub>

Studium systémů vrstev oxidu titaničitého a křemičitého je velice důležitý z hlediska aplikace těchto vrstev právě v interferenčních filtrech. Chování multivrstev lze pozorovat ze dvou různých hledisek:

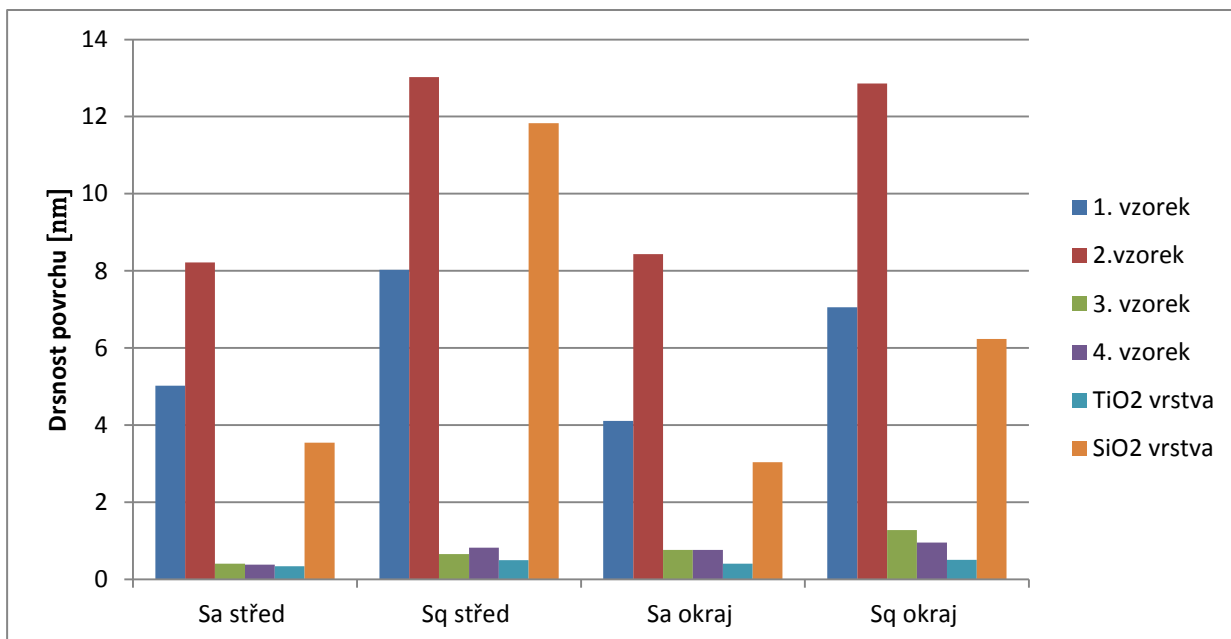
- spodní vrstvu tvoří SiO<sub>2</sub>
- spodní vrstvu tvoří TiO<sub>2</sub>

Jelikož právě oba tyto povlaky se vyznačují různou výslednou hrubostí povrchu, je zajímavé sledovat, jak mezi sebou budou interagovat a jak do sebe „zapadnou“.

Nejprve byly nanášeny vrstvy SiO<sub>2</sub> rychlostmi 2,5 a 3 cm/min. Poté byly vyžehány při 550 °C po dobu 15 minut. Následně na ně byly nanášeny vrstvy TiO<sub>2</sub> rychlostmi, odpovídajícími rychlostem tažení původních vrstev SiO<sub>2</sub>, tedy 2,5 a 3 cm/min. Třetí a čtvrtý vzorek byl připraven stejně, jako předchozí dva, ale s použitím opačných solí. Výsledky depozice multivrstev jsou uvedeny v tabulce níže:

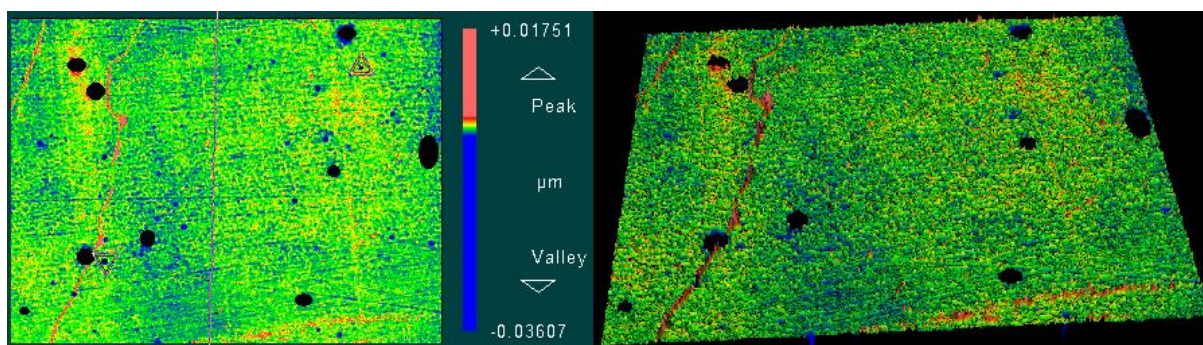
Vzorek	Rychlost tažení [cm/min]	1. vrstva	2. vrstva	S <sub>a</sub> střed [nm]	S <sub>q</sub> střed [nm]	S <sub>a</sub> okraj [nm]	S <sub>q</sub> okraj [nm]
1	2,5	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	5,02	8,02	4,11	7,06
2	3	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	8,22	13,03	8,44	12,86
3	2,5	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	0,41	0,65	0,76	1,28
4	3	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	0,38	0,82	0,76	0,96

Tab. 12: Sledování vlivu drsnosti dolní vrstvy na mikrostrukturu výsledné multivrstvy

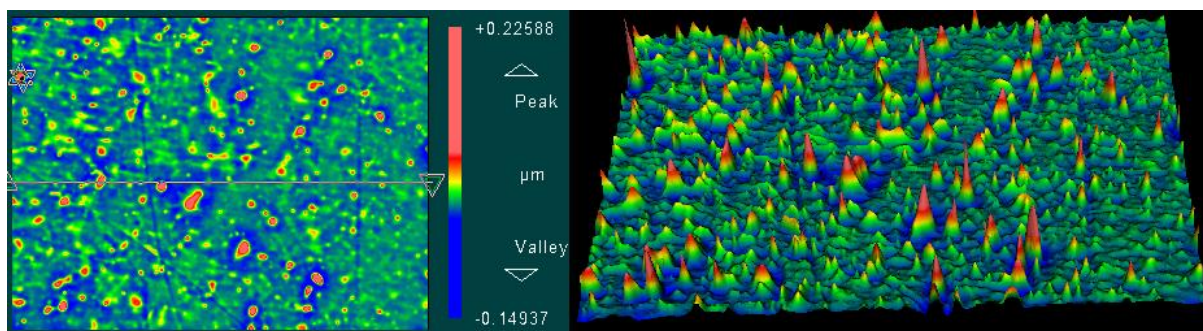


Graf 23: Závislost parametrů drsnosti povrchu na podmínkách pořadí depozice

Z grafu 23 je patrné, že pořadí deponovaných vrstev má obrovský vliv na výslednou drsnost povrchu. Hlavním faktorem je při tvoření těchto multivrstev drsnost podložního (původního) filmu. Potvrzením tomu je srovnání mikrostruktury  $\text{TiO}_2$  a  $\text{SiO}_2$  vrstev, kde můžeme vidět markantní rozdíl v drsnosti těchto povlaků. Jejich chování se přenáší i na další deponovanou vrstvu. Lze tedy říci, že systém s původně hrubým povlakem, vykazuje po nanesení další vrstvy zvýšenou mikrodrsnost a poskytuje tak velmi hrubou strukturu. Na druhou stranu, nanesením na hladký povrch vrstvy, která by samotná poskytla velmi hrubý povrch (např.  $\text{SiO}_2$ ), dostaneme ve výsledku dostatečně jemnou, hladkou strukturu. S ohledem na výše uvedenou úvahu lze konstatovat, že takovým způsobem je možné obdržet relativně velmi hladký povrch „hrubých“ povlaků (např.  $\text{SiO}_2$ ) a naopak drsný povrch „hladkých“ filmů (např.  $\text{TiO}_2$ ).



Obr. 30: Obrázky středu nejhladšího povrchu (3. vzorek) systému  $\text{TiO}_2 + \text{SiO}_2$



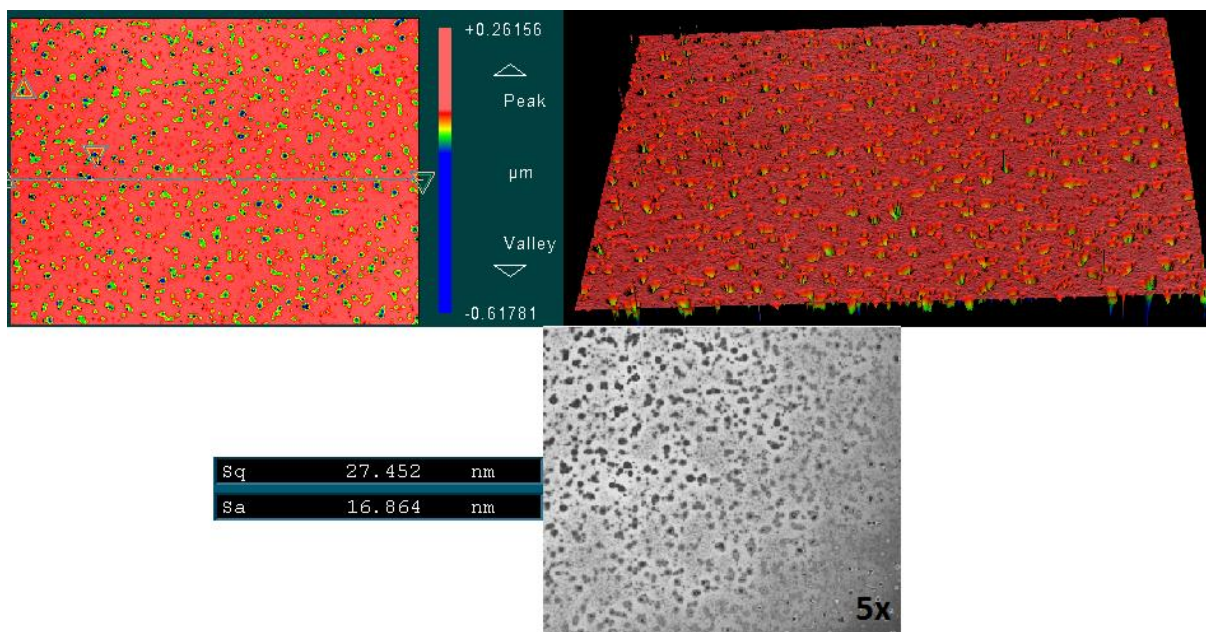
Obr. 31: Obrázky středu nejhrubšího povrchu (4. vzorek) systému  $\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$

#### 4.6 Studium vlivu stáří solu

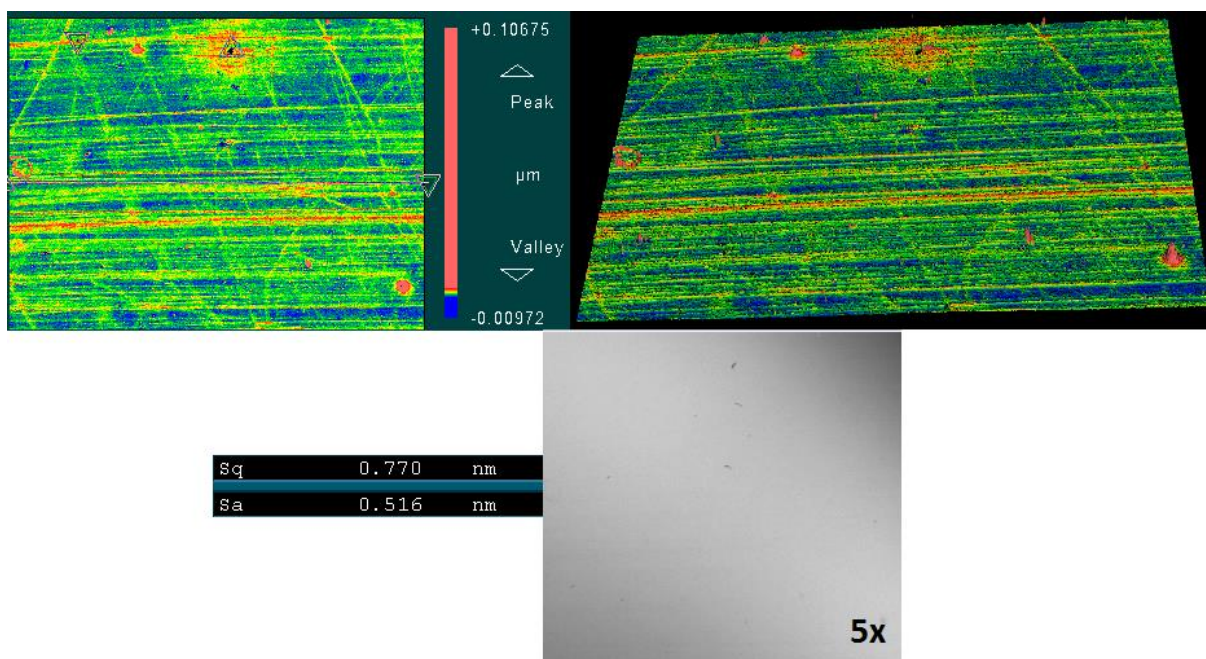
Připravíme-li sol Ti51 přesně podle „receptu“, nanášíme jej téměř ihned, cca půl hodiny po dokončení přípravy. Ponecháním jej přibližně 2 dny v nádobě, uzavřené parafilmem, dojde v něm k vypadnutí koloidních částecek  $\text{TiO}_2$  a roztok již ztrácí svůj homogenní charakter. Nanášení takového roztoku není samozřejmě pro optické účely vhodné. Oproti tomu příprava a okamžitá aplikace solu Si14 nám poskytuje velmi hrubý povrch, neboť se u něj velmi silně projevuje nedokončený proces hydrolyzy solu v podobě makropórů a nerovnoměrností (obrázek 32). Použití toho samého solu, akorát přibližně 2 týdny starého, již poskytovalo mnohem hladší povrch a „makroporozita“, sahající na povrch se téměř neprojevovala (obrázek 33). Nakonec aplikací solu Si14 měsíc po jeho přípravě dostáváme už velmi solidní výsledky parametrů drsnosti povrchu, srovnatelné s vrstvami ze solu Ti51, které mají obecně velice hladkou mikrostrukturu (obrázek 34).

Z parametrů drsnosti, uvedených u jednotlivých snímků, porovnávajících povrch na základě stáří solu, vidíme, že „zráním“ po dobu cca jednoho měsíce sol poskytuje téměř 100x hladší povrch. Závěrem je tedy potřeba říci, že výslednou drsnost povrchu lze sofistikovaně ovlivnit na základě tohoto principu.

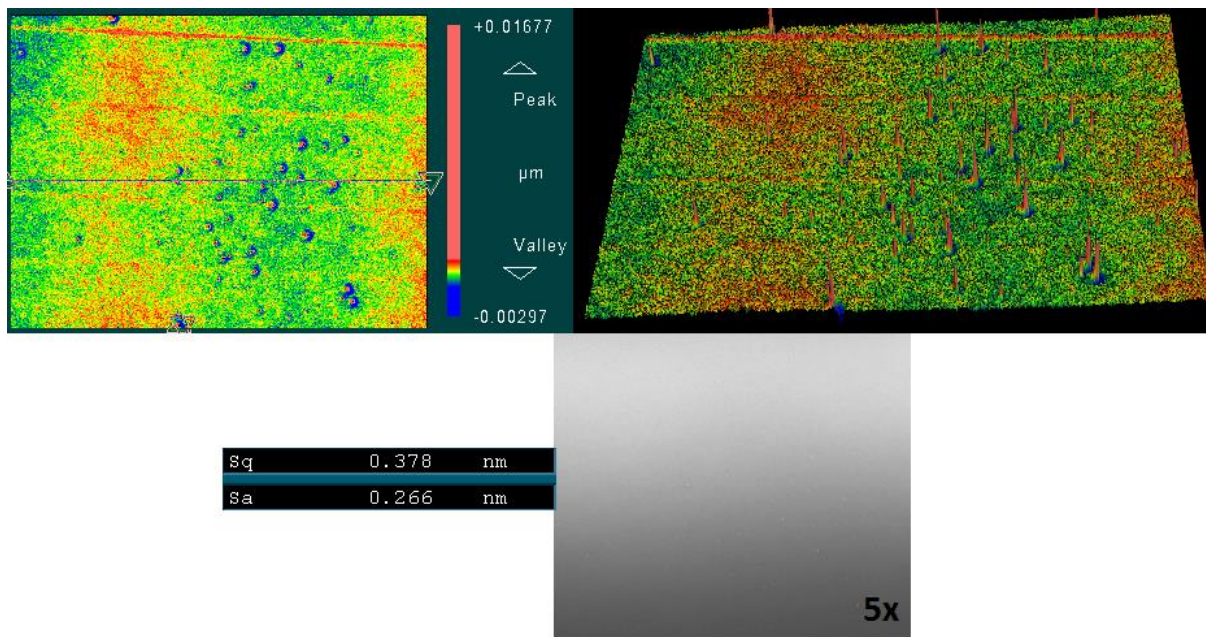
Měsíc „zráním“ solu je poměrně dlouhá doba, proto se v publikacích dost často setkáváme i s použitím molárního poměru  $k \geq 8$ , což značně ovlivní hydrolyzu. Proces je proto doprovázen vysrážením koloidních částic, které před nanášením na substrát (před spin-coatingem) filtrují pomocí velmi jemných sít. Pro dip-coating tato technika nepřipadá v úvahu, nezbývá tedy než čekat na dokončenou hydrolyzu solu.



Obr. 32: Snímky z inter. v bílém světle (nahore) a z mikroskopu (dole) vrstvy, vytažené ze solu Si14 (ihned po jeho přípravě)



Obr. 33: Snímky z inter. v bílém světle (nahore) a z mikroskopu (dole) vrstvy, vytažené ze solu Si14 (2 týdny po jeho přípravě)



Obr. 34: Snímky z inter. v bílém světle (nahore) a z mikroskopu (dole) vrstvy, vytažené ze solu Si14 (měsíc po jeho přípravě)

## Závěr

Cílem předkládané diplomové práce bylo především studium mikrostruktury vrstev, připravených metodou sol-gel. Zejména jsem se měl zaměřit na povlaky  $\text{SiO}_2$  a  $\text{TiO}_2$ , jelikož představují hlavní komponenty interferenčních filtrů, reflexních a antireflexních povrchů. Je nesmírně důležité, aby rozptylové vlastnosti těchto optických prvků byly maximálně potlačeny. K rozptylu dochází právě na nerovnostech mikrostruktury povrchu, je tedy nutné, aby povrch byl co nejhladší.

Je nutné podotknout, že rozsah použití metody sol-gel je omezen pouze laboratorním vybavením, což je potřeba uvážit při přípravě vzorků o rozměrech větších než 100 mm. S ohledem na původní mikrostrukturu substrátu bylo zjištěno, že určité parametry mají zásadní vliv na výslednou mikrodrsnost povrchu. Patří mezi ně zvýšená koncentrace alkoxidu v solu, definovaná molárním poměrem  $k = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{alkoxid}]$ . Mezní hodnotou se zdá být  $k = 2$ , jejímž překročením dochází k vyhlazení vrstvy na určitou konstantní hodnotu drsnosti. Zvyšující se teplota kalcinace přitom má negativní vliv, projevující se zvýšením nerovností povrchu. Dalším parametrem je rychlost rotace při odstředivém nanášení, při kterém se zvyšující se rychlostí rotace dochází k vyhlazení vrstvy. Také doba rotace má poměrně velký vliv na výslednou podobu vrstvy, přitom optimální dobou se zdá být 15-ti minutová rotace, při které dostáváme vrstvy relativně nejhladší a nejuniformnější (porovnání okraje a středu filmu). U metody vytahování vrstvy nebyla zjištěna žádná souvislost rychlosti tažení s mikrostrukturou. Rychlost v tomto případě má velký vliv na tloušťku vrstvy.

Jelikož drsnost původního povrchu má obrovský dopad na výslednou mikrostrukturu, lze úpravou substrátu (zdrsněním jeho povrchu) a následným nanášením vrstvy metodou sol-gel, připravit velmi hrubý povlak. Stejného výsledku lze dosáhnout i nanášením nejprve velmi hrubého povlaku, jehož realizace spočívá v použití nedávno připraveného křemičitého solu, poskytujícího velmi drsné povrchy, a následně nanést vrstvu s potřebnou drsností pomocí ověřeného solu. Dopad kalcinační teploty na výslednou mikrostrukturu vrstvy byl také předmětem analýzy. Především však ovlivňuje výslednou krystalickou formu nanášené vrstvy. Také s ohledem na ni pro konkrétní aplikaci zvolíme vyšší konečné teploty kalcinace.

Dalším postupem v práci bude příprava hladkých filmů s konkrétní tloušťkou a indexem lomu pro určitý interferenční filtr. Hotový optický prvek bude podroben analýze TIS nebo ARS pro zjištění výsledných rozptylových vlastností.

V diplomové práci jsem úspěšně splnil všechny body zadání.

## Reference:

- [1] *Rayleigh scattering* [online]. 2014 [vid. 7. červenec 2014]. Dostupné z: [http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Rayleigh\\_scattering&oldid=608882658](http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Rayleigh_scattering&oldid=608882658)
- [2] *Тонкие плёнки* [online]. 2014 [vid. 2. květen 2015]. Dostupné z: [https://ru.wikipedia.org/w/index.php?title=%D0%A2%D0%BE%D0%BD%D0%BA%D0%B8%D0%B5\\_%D0%BF%D0%BB%D1%91%D0%BD%D0%BA%D0%B8&oldid=67487621](https://ru.wikipedia.org/w/index.php?title=%D0%A2%D0%BE%D0%BD%D0%BA%D0%B8%D0%B5_%D0%BF%D0%BB%D1%91%D0%BD%D0%BA%D0%B8&oldid=67487621)
- [3] *Optical filter* [online]. 2014 [vid. 31. srpen 2014]. Dostupné z: [http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Optical\\_filter&oldid=616486711](http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Optical_filter&oldid=616486711)
- [4] PECH, Miroslav, UNIVERZITA PALACKÉHO a PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA. *Charakterizace povrchu optických reflexních ploch*. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2012. ISBN 9788024430737 8024430738.
- [5] *Olympus Microscopy Resource Center / Interference Filters - Java Tutorial* [online]. [vid. 2. září 2014]. Dostupné z: <http://olympusmicro.com/primer/java/filters/interference/index.html>
- [6] A.PLŠKO, P.EXNAR. Úprava vlastností povrchu skla metodami Sól-Gél. In: *Sklář a keramik: Zborník príspevkov*. 2011.
- [7] *Advances in Sol-Gel Technology* [online]. [vid. 2. září 2014]. Dostupné z: <http://www.ceramicindustry.com/articles/advances-in-sol-gel-technology>
- [8] *Spin Coating Introduction - Benchtop Spin Coater* [online]. [vid. 2. září 2014]. Dostupné z: <http://www.smartcoater.com/spin-coating-theory/spin-coating-introduction>
- [9] *Refractive index* [online]. 2015 [vid. 9. květen 2015]. Dostupné z: [http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Refractive\\_index&oldid=661321318](http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Refractive_index&oldid=661321318)
- [10] ZHANG, L., W. XIE, Y. WU, H. XING, A. LI, W. ZHENG a Y. ZHANG. Optical and surface properties of SiO<sub>2</sub> by flame hydrolysis deposition for silica waveguide. *Optical Materials* [online]. 2003, roč. 22, č. 3, s. 283–287 [vid. 9. květen 2015]. ISSN 0925-3467. Dostupné z: doi:10.1016/S0925-3467(02)00289-6
- [11] *Titanium dioxide* [online]. 2015 [vid. 10. květen 2015]. Dostupné z: [http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Titanium\\_dioxide&oldid=661250062](http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Titanium_dioxide&oldid=661250062)
- [12] KIM, Dong Jin, Sung Hong HAHN, Sung Hoon OH a Eui Jung KIM. Influence of calcination temperature on structural and optical properties of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by sol-gel dip coating. *Materials Letters* [online]. 2002, roč. 57, č. 2, s. 355–360 [vid. 3. květen 2015]. ISSN 0167-577X. Dostupné z: doi:10.1016/S0167-577X(02)00790-5
- [13] WANG, Xinrong, Hiroshi MASUMOTO, Yoshihiro SOMENO a Toshio HIRAI. Microstructure and optical properties of amorphous TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> composite films synthesized by helicon plasma sputtering. *Thin Solid Films* [online]. 1999, roč. 338, č.

- 1–2, s. 105–109 [vid. 10. květen 2015]. ISSN 0040-6090. Dostupné z: doi:10.1016/S0040-6090(98)01007-4
- [14] BRINKER, C. Jeffrey a George W. SCHERER. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. B.m.: Academic Press, 2013. ISBN 9780080571034.
- [15] CIHLÁŘ, J. Hydrolysis and polycondensation of ethyl silicates. 2. Hydrolysis and polycondensation of ETS40 (ethyl silicate 40). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* [online]. 1993, roč. 70, č. 3, s. 253–268 [vid. 9. března 2015]. ISSN 0927-7757. Dostupné z: doi:10.1016/0927-7757(93)80299-T
- [16] POPE, E. J. A. a J. D. MACKENZIE. Sol-gel processing of silica: II. The role of the catalyst. *Journal of Non-Crystalline Solids* [online]. 1986, roč. 87, č. 1–2, s. 185–198 [vid. 9. března 2015]. ISSN 0022-3093. Dostupné z: doi:10.1016/S0022-3093(86)80078-3
- [17] FARDAD, M. A. Catalysts and the structure of SiO<sub>2</sub> sol-gel films. *Journal of Materials science*. 2000, roč. 35, č. 7, s. 1835–1841.
- [18] BRINKER, C. J., A. J. HURD, P. R. SCHUNK, G. C. FRYE a C. S. ASHLEY. Review of sol-gel thin film formation. *Journal of Non-Crystalline Solids* [online]. 1992, roč. 147–148, Advanced Materials from Gels Proceedings of the Sixth International Workshop on Glasses and Ceramics from Gels, s. 424–436 [vid. 6. dubna 2015]. ISSN 0022-3093. Dostupné z: doi:10.1016/S0022-3093(05)80653-2
- [19] FARDAD, M. A., E. M. YEATMAN, E. J. C. DAWNAY, Mino GREEN a F. HOROWITZ. Effects of H<sub>2</sub>O on structure of acid-catalysed SiO<sub>2</sub> sol-gel films. *Journal of Non-Crystalline Solids* [online]. 1995, roč. 183, č. 3, s. 260–267 [vid. 10. dubna 2015]. ISSN 0022-3093. Dostupné z: doi:10.1016/0022-3093(94)00661-X
- [20] SAKKA, Sumio. *Handbook of sol-gel science and technology. 1. Sol-gel processing*. B.m.: Springer Science & Business Media, 2005. ISBN 9781402079665.
- [21] YAHATA, Ryoko a Hiromitsu KOZUKA. Stress evolution of sol-gel-derived silica coatings during heating: The effects of the chain length of alcohols as solvents. *Thin Solid Films* [online]. 2009, roč. 517, č. 6, s. 1983–1988 [vid. 12. dubna 2015]. ISSN 0040-6090. Dostupné z: doi:10.1016/j.tsf.2008.08.117
- [22] *Common Organic Solvents: Table of Properties* [online]. [vid. 12. dubna 2015]. Dostupné z: [https://www.organicdivision.org/orig/organic\\_solvents.html](https://www.organicdivision.org/orig/organic_solvents.html)
- [23] HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS, 49th ed. : The American Journal of the Medical Sciences. LWW [online]. [vid. 12. dubna 2015]. Dostupné z: [http://journals.lww.com/amjmedsci/Fulltext/1969/06000/HANDBOOK\\_OF\\_CHEMISTRY\\_AND\\_PHYSICS,\\_49th\\_ed\\_.20.aspx](http://journals.lww.com/amjmedsci/Fulltext/1969/06000/HANDBOOK_OF_CHEMISTRY_AND_PHYSICS,_49th_ed_.20.aspx)
- [24] EXNAR, Petr a Technická univerzita v Liberci Katedra CHEMIE. *Metoda sol-gel*. B.m.: Technická univerzita v Liberci, 2006. ISBN 9788073720636.
- [25] ATKARSKAYA, A. B., V. I. BORUL'KO a S. A. POPOVICH. Effect of deposition regimes on the properties of sol-gel films. *Glass and Ceramics* [online]. 1995, roč. 52,



- č. 9, s. 234–236 [vid. 15. duben 2015]. ISSN 0361-7610, 1573-8515. Dostupné z: doi:10.1007/BF00681089
- [26] BORNSIDE, D. E., C. W. MACOSKO a L. E. SCRIVEN. Spin coating: One-dimensional model. *Journal of Applied Physics* [online]. 1989, roč. 66, č. 11, s. 5185–5193 [vid. 18. duben 2015]. ISSN 0021-8979, 1089-7550. Dostupné z: doi:10.1063/1.343754
- [27] EMSLIE, Alfred G., Francis T. BONNER a Leslie G. PECK. Flow of a Viscous Liquid on a Rotating Disk. *Journal of Applied Physics* [online]. 1958, roč. 29, č. 5, s. 858–862 [vid. 18. duben 2015]. ISSN 0021-8979, 1089-7550. Dostupné z: doi:10.1063/1.1723300
- [28] DAVID E. BORNSIDE, Robert A. Brown. The effects of gas phase convection on mass transfer in spin coating. *Journal of Applied Physics* [online]. 1993, roč. 73, č. 2, s. 585 – 600. ISSN 0021-8979. Dostupné z: doi:10.1063/1.353368
- [29] KONSTANTIN VOROTILOV, Vladimir Petrovsky. Spin coating process of sol-gel silicate films deposition: Effect of spin speed and processing temperature. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* [online]. 1994, roč. 5, č. 3, s. 173–183. ISSN 0928-0707. Dostupné z: doi:10.1007/BF00487014
- [30] SEVAL AKSOY, Yasemin Caglar. Sol-gel derived zinc oxide films: Effect of deposition parameters on structure, microstructure and photoluminescence properties. *Superlattices and Microstructures* [online]. 2011, roč. 50, č. 5, s. 470479. ISSN 1096-3677. Dostupné z: doi:10.1016/j.spmi.2011.08.008
- [31] EBERLE, A. a A. REICH. Angle-dependent dip-coating technique (ADDC) an improved method for the production of optical filters. *Journal of Non-Crystalline Solids* [online]. 1997, roč. 218, Coatings on Glass, s. 156–162 [vid. 20. duben 2015]. ISSN 0022-3093. Dostupné z: doi:10.1016/S0022-3093(97)00289-5
- [32] YAMADA, Yasumi, Takahiro HARADA, Haruo UYAMA, Takanori MURATA a Hisakazu NOZOYE. Low-temperature deposition of optical films by oxygen radical beam-assisted evaporation. *Thin Solid Films* [online]. 2000, roč. 377–378, International Conference on Metallurgic Coatings and Thin Films, s. 92–96 [vid. 2. květen 2015]. ISSN 0040-6090. Dostupné z: doi:10.1016/S0040-6090(00)01390-0
- [33] *Ellipsometry - Surface and Interface Physics - Trinity College Dublin* [online]. [vid. 26. duben 2015]. Dostupné z: <https://www.tcd.ie/Physics/Surfaces/ellipsometry2.php>
- [34] *Elipsometrie* [online]. 2014 [vid. 26. duben 2015]. Dostupné z: <http://cs.wikipedia.org/w/index.php?title=Elipsometrie&oldid=11919619>
- [35] TICHOPÁDEK, Petr, VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ a ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ. *Elipsometrie povrchů a tenkých vrstev - vývoj a aplikace zařízení = Ellipsometry of thin films and surfaces - development and application of apparatus: zkrácená verze Ph.D. Thesis*. Brno: Vysoké učení technické], 2006. ISBN 8021431385 9788021431386.
- [36] XIE, H, J WEI a X ZHAG. Characterisation of Sol-gel Thin Films by Spectroscopic Ellipsometry. *Journal of Physics: Conference Series* [online]. 2006, roč. 28, s. 95–99

- [vid. 26. duben 2015]. ISSN 1742-6588, 1742-6596. Dostupné z: doi:10.1088/1742-6596/28/1/020
- [37] JIANG, Hai-Qing, Quan WEI, Quan-Xi CAO a Xi YAO. Spectroscopic ellipsometry characterization of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by the sol–gel method. *Ceramics International* [online]. 2008, roč. 34, č. 4, The Fifth Asian Meeting on Electroceramics (AMEC-5) The Fifth Asian Meeting on Electroceramics, s. 1039–1042 [vid. 26. duben 2015]. ISSN 0272-8842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2007.09.101
- [38] BLECHA, M. *Pracoviště pro optickou interferometrii*. [online]. B.m.: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. 2008. Dostupné z: [https://www.vutbr.cz/www\\_base/zav\\_prace\\_soubor\\_verejne.php?file\\_id=7331](https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=7331)
- [39] PAVLÍČEK, Pavel, UNIVERZITA PALACKÉHO a PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA. *Vybrané optické problémy týkající se 3D senzorů*. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2012. ISBN 9788024431086 8024431084.
- [40] DAVIES, H. The reflection of electromagnetic waves from a rough surface. *Proceedings of the IEE - Part IV: Institution Monographs* [online]. 1954, roč. 101, č. 7, s. 209–214 [vid. 3. září 2014]. ISSN 2054-0701. Dostupné z: doi:10.1049/pi-4.1954.0025
- [41] SCHRÖDER, Sven, Tobias HERFFURTH, Holger BLASCHKE a Angela DUPARRÉ. Angle-resolved scattering: an effective method for characterizing thin-film coatings. *Applied optics*. 2011, roč. 50, č. 9, s. C164–C171.
- [42] *Refractive index of BK7 - SCHOTT* [online]. [vid. 4. květen 2015]. Dostupné z: <http://refractiveindex.info/?shelf=glass&book=BK7&page=SCHOTT>
- [43] *Menzel-Gläser: SuperFrost* [online]. [vid. 4. květen 2015]. Dostupné z: <http://www.menzel.de/SuperFrost.660.0.html?L=1>