



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

**PŘÍPRAVA TRANSPARENTNÍCH OXIDICKÝCH
VODIVÝCH VRSTEV MATERIÁLOVÝM TISKEM**

FABRICATION OF TRANSPARENT OXIDIC CONDUCTING COATINGS BY MATERIAL
PRINTING

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Michaela Žáková

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Petr Dzik, Ph.D.

BRNO 2021

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1628/2020 Akademický rok: 2020/21
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Studentka: **Bc. Michaela Žáková**
Studijní program: Spotřební chemie
Studijní obor: Spotřební chemie
Vedoucí práce: **doc. Ing. Petr Dzik, Ph.D.**

Název diplomové práce:

Příprava transparentních oxidických vodivých vrstev materiálovým tiskem.

Zadání diplomové práce:

1. Prostudujte relevantní literární zdroje a sestavte rešerši shrnující současný stav poznání o transparentních oxidických vrstvách a metodách jejich přípravy
2. Navrhněte a optimalizujte kapalnou formulaci pro depozici ATO vrstev s využitím kombinace přístupů top-down a bottom-up
3. Prostudujte možnosti depozice připravených formulací konvenčními technikami a materiálovým tiskem
4. Prostudujte vlastnosti připravených ATO vrstev a optimalizujte proces jejich depozice

Termín odevzdání diplomové práce: 30.7.2021:

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

Bc. Michaela Žáková
student(ka)

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

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2021

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Tenké transparentní vodivé vrstvy, obsahující ATO nanočástice, jsou moderní materiál, který našel využití v široké škále optoelektronických aplikacích. Byly navrženy kompozice pro jejich depozici z kapalně fáze za použití přístupu „brick and mortar“ a templátovacích činidel. Sol-gel roztok tvořený z anorganických prekurzorů chloridu cíničitého a chloridu antimonitého za přítomnosti ATO nanočástic byl smíchán s povrchově aktivní látkou, pro vylepšení struktury a smáčivosti následně nanosených filmů. Jako povrchově aktivní látky byly použity polyethylenglycol, polyoxyethylene(20)cetyether, dioctylsulfosukcinát sodný a polyvinylpyrrolidon. Metodou spin-coating byly nanoseny tenké vrstvy těchto kompozic a byly charakterizovány parametry měrný odpor, tloušťka a zákal vrstvy. Výsledné kompozice ukázaly relativně dobré elektrické vlastnosti, vysokou transparentnost a potenciál pro použití při materiálovém tisku.

KLÍČOVÁ SLOVA

ATO, TCO, oxid cíničitý, brick and mortar, tenké vrstvy, materiálový tisk, spin-coating, templátovací činidla, depozice z kapalně fáze

ABSTRACT

Thin transparent conductive layers containing ATO nanoparticles are a modern material that has found use in a wide range of optoelectronic applications. For liquid phase deposition there were designed and prepared compositions using a „brick and mortar“ approach combined templating agents. A sol-gel solution formed of inorganic precursors of tin chloride and antimony trichloride in the presence of ATO nanoparticles was mixed with a surfactant to improve the structure and wettability of applied films. Polyethylene glycol, polyoxyethylene (20)cetyether, sodium dioctylsulfosuccinate and polyvinylpyrrolidone were used as templating agents. Thin layers of these compositions were applied by the spin-coating method. Characterized parameters were resistivity, thickness and turbidity. A result compositions showed relatively good electrical properties and high transparency and a potential to be used for material printing.

KEY WORDS

ATO, TCO, tin oxide, brick and mortar, thin films, material printing, spin-coating, template agents, deposition from liquid phase

ŽÁKOVÁ, Michaela. *Příprava transparentních oxidických vodivých vrstev materiálovým tiskem* [online]. Brno, 2021 [cit. 2021-07-29]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/131653>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce Petr Dzik

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně, a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Ráda bych poděkovala svému vedoucímu doc. Ing. Petru Dzikovi, PhD. za odborné a vstřícné vedení s vždy pozitivním přístupem. Také Ing. Radimu Bartošovi za cenné rady v průběhu práce v laboratoři. Další velké poděkování patří mé rodině, která mě při studiu i mimo něj vždy podporovala a mému partnerovi, který je mi velkou oporou.

1 ÚVOD	7
2 TEORETICKÁ ČÁST	8
2.1. Polovodiče typu N a P	8
2.2. Transparentní vodivé oxidy (Transparent conductive oxides, TCO).....	8
2.2.1. Oxid inditý dopovaný cínem	9
2.2.2. Oxid cínčitý dopovaný antimonem	9
2.3. Metody nanášení z plynné fáze	10
2.3.1. Napařování chemické.....	10
2.3.2. Napařování fyzikální	10
2.4. Metody nanášení z kapalné fáze	11
2.4.1. Spin-coating	11
2.4.2. Dip-coating.....	11
2.4.3. Sprejová pyrolýza	12
2.4.4. Sítotisk	12
2.4.5. Inkjetový tisk.....	13
2.5. Obecné principy návrhu kompozice.....	14
2.5.1. Top-down	14
2.5.2. Bottom-up	14
2.5.3. „Brick and mortar“ přístup.....	15
2.6. Použité analytické metody.....	15
2.6.1. Čtyřbodová sonda	15
2.6.2. Profilometrie	16
2.6.3. Termická analýza	16
2.6.4. Měření zákalu integrační koulí.....	17
2.6.5. Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM)	18
2.6.6. Rentgenová difrakce (XRD).....	19
2.7. Současný stav řešené problematiky	20
2.7.1. Studování optoelektrických vlastností TCO.....	20
2.7.2. Úpravy kompozice pro vylepšení struktury	21
2.7.3. Obecné principy návrhu kompozice.....	22
3 CÍL PRÁCE	25
4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	26
4.1. Použité materiály a technika	26
4.1.1. Chemické látky	26
4.1.2. Nástroje a přístrojová technika.....	26
4.2. Příprava zásobního solu	26
4.3. Navržení a příprava kompozice	27

4.4. Nanášení vrstev metodou spin-coating.....	27
4.5. Proces charakterizace vrstev.....	28
4.6. Inkjetový tisk.....	29
5 DISKUSE VÝSLEDKŮ	30
5.1. Materiálový tisk počáteční kompozice	30
5.2. Charakterizace vrstev nanesených spin-coatingem	31
5.2.1. Čtyřbodová sonda	31
5.2.2. Profilometrie	34
5.2.3. Měření zákalu.....	35
5.2.4. Termogravimetrická analýza (TGA).....	37
5.2.5. XRD	38
5.2.6. SEM	41
5.2.7. Tištěné vrstvy.....	44
6 ZÁVĚR.....	46
7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK.....	48
8 ZDROJE.....	49

1 ÚVOD

Tato diplomová práce se zabývá přípravou nanášecí kompozice oxidu cíničitého dopovaného antimonem (ATO) pro materiálový tisk. Jedná se o materiál tvořící tenké transparentní vodivé vrstvy, jejichž technické využití představují například transparentní vodivé elektrody, displeje, dotykové obrazovky, solární články a další optoelektrická zařízení.

ATO je polovodič, vykazující dobré elektrické vlastnosti, dalšími takovými zástupci transparentních vodivých oxidů jsou například vrstvy SnO_2 dopované fluorem (FTO) nebo In_2O_3 dopované Sn (ITO).

Pro depozici těchto materiálů se využívá nanášení jak z plynné, tak z kapalné fáze. Potahovací a tiskařské metody využívají kapalnou kompozici a přináší možnost nanášet na substráty větších rozměrů, a to i v laboratorních podmínkách. Tzv. tištěná elektronika má potenciál pro snížení nákladů při nanášení vrstev nebo rozšíření aplikací na flexibilní substráty.

Kompozice ze zmíněných materiálů mohou být připravovány přístupem Top-down, kdy jsou větší molekuly mleté na menší. Nebo naopak větší bloky molekul jsou skládány atom po atomu, zde mluvíme o principu Bottom-up. Kombinací obou přístupů získáváme tzv. brick and mortar, který nám přináší výhody obou a který byl i zvolen pro naše experimenty.

U úprav kompozice je důležitá její viskozita, těkavost, a i schopnost smáčet substrát. Pro vylepšení daných vlastností se do ní přidávají další příměsi a rozpouštědla, aby bylo docíleno kompaktních pevných vrstev bez defektů.

Po depozici jsou vrstvy tepelně zpracovávány v teplotách od $400\text{ }^\circ\text{C}$, aby došlo k degradaci organické složky a byla získána samostatná vrstva polovodivého materiálu. Výsledné filmy dominují převážně svými elektrickými a optickými vlastnostmi.

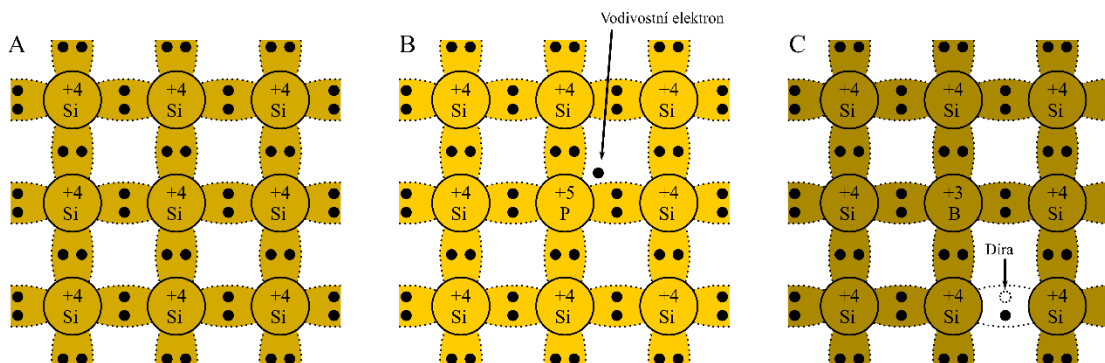
2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1. Polovodiče typu N a P

Polovodič je krystalická látka, která za určitých podmínek vede elektrický proud. Aby se stal polovodivý materiál vodivým, je nutné do systému dodat energii, například prostřednictvím tepla nebo světla.

Ve struktuře pevných látek se molekulové orbitály překrývají a vytváří diskrétní energetické pásy. Za standardních podmínek se valenční elektrony nachází ve valenčním pásu, v jejich uvolnění jim brání zakázaný pás. Velikost zakázaného pásu se pohybuje nad 3 eV. Při absorpci energie o velikosti minimálně zakázaného pásu, může elektron přeskočit do pásu vodivostního a stává se z něj tzv. volný elektron. Při tom po sobě zanechá ve valenčním pásu kladně nabitou díru. Volné elektrony a díry se pohybují strukturou krystalu a dohromady se podílejí na vedení elektrického proudu. Zde mluvíme o tzv. elektronové a děrové vodivosti. Volné elektrony a díry mohou zpětně rekombinovat za současného uvolnění získané přebytečné energie (např. vyzářením fotonu).

Pokud je polovodič ve své čisté formě, jedná se o tzv. vlastní polovodič. V případě potřeby je možné některé jeho vlastnosti upravit, a to přidáním příměsí do jeho struktury (tzv. dopování). Takové polovodiče označujeme jako nevlastní. Vylepšení vlastností může představovat snížení energiové bariéry (zakázaného pásu), a tedy získání vodivějšího materiálu. Výsledný typ nevlastního polovodiče závisí na prvku, kterým je dopován. Cín obsahuje 4 valenční elektrony. Pokud SnO₂ dopujeme prvkem s větším počtem valenčních elektronů (Sb, As, P), vznikne polovodič typu N (negative), ve kterém jsou majoritním nosičem náboje elektrony. Naopak, pokud dopujeme prvkem s menším počtem valenčních elektronů (B, Al), majoritním nosičem jsou kladně nabitá díry. Potom mluvíme o polovodiči typu P (positive) [1].



Obr. 1 Příklad polovodičů: A-vlastní polovodič, B-polovodič typu N, C-polovodič typu P [2]

2.2. Transparentní vodivé oxidy

TCO (anglicky transparent conductive oxides) je nejvýznamnější skupina látek, pro přípravu tenkých vodivých vrstev, které zároveň propouští viditelné světlo. Jejich aplikace je dnes stěžejní v optoelektrických zařízeních a displejích, kde slouží jako transparentní elektrody [3].

Je snaha zvýšit vodivost materiálů na bázi Sn, In, Cd a dalších. Pro tento účel se ukázala být vhodná řada dopantů, uvedených v Tab. 1.

Tab. 1 Příklady TCO vrstev a jejich dopantů [4]

Materiál	Dopant
SnO ₂	Sb,F,As,Nb,Ta
In ₂ O ₃	Sn,Ge,Mo,F,Ti,Zr,Hf,Nb,Ta,W,Te
ZnO	Al, Ga, B, In, Y, Sc, D, V, Si
CdO	In, Sn
GaIn ₂ O ₄	Sn, Ge
CdSb ₂ O ₆	Y

Jedná se o polykrystalické nebo amorfni materiály, které přispívají k elektrické vodivosti buď přebytečným elektronem nebo dírou. Nejpoužívanějšími a nejznámějšími typy jsou dnes materiály na bázi ITO, FTO a ATO.

2.2.1. Oxid inditý dopovaný cínem

ITO má šířku zakázaného pásu 3,5 až 4,3 eV a koncentraci nosičů náboje 10^{21} cm^{-3} . Je transparentní ve viditelné oblasti vlnových délek, vrstvy mají dobrou vodivost, jsou chemicky odolné a pevné. Dnes se ITO stává čím dál dražším a méně dostupným materiálem, právě proto roste snaha aplikovat v optoelektronice levnější ATO vrstvy [5].

2.2.2. Oxid cíničitý dopovaný antimonem

Antimony Tin Oxide (ATO) je příklad nevlastního polovodiče typu N. Antimon s pěti valenčními elektrony při začlenění do krystalové mřížky SnO₂ poskytuje přebytečný elektron, který povede elektrický proud. Koncentrace nosičů náboje je 10^{21} cm^{-3} . Největší zastoupení má Sb v oxidačním stupni 5+, ale vyskytuje se i ve formě 3+ [6].

Samotný oxid cíničitý je bílá krystalická látka nerozpustná ve vodě. Vytváří poměrně stabilní vrstvy s dobrými optickými a elektrickými vlastnostmi. Přídavkem příměsi docílíme především zvýšení vodivosti. Začlenění šedého polokovu Sb do struktury SnO₂ snižuje velikost zakázaného pásu, ale výsledné šedé zbarvení má negativní vliv na transparentnost naneseného filmu [7].

2.3. Metody nanášení z plynné fáze

Metody depozice se dělí podle počáteční fáze, ve které se nanášená látka nachází. Hovoříme buď o napařování chemickém (CVD) nebo fyzikálním (PVD).

Při této technice se docílí vytvoření poměrně kompaktních vrstev s dobrými elektrickými vlastnostmi.

2.3.1. Napařování chemické

U CVD je do reakční komory přiveden plynný prekurzor, ten dopadá na vyhřátý substrát a na jeho povrchu dochází k chemické reakci. Reagující prekurzor se váže na substrát pomocí kovalentních vazeb a vytváří tenký film [20].

2.3.2. Napařování fyzikální

U PVD je napařovaný materiál v pevném stavu bombardovaný elektrony nebo ionty z vysokoenergetického zdroje. Dochází k odprašování materiálu, který pak dosedá na substrát. Nedochází zde k chemické reakci, prekurzor je na substrátu držen pomocí Van der Waalsových sil [20].

Metody PVD a CVD mají dnes největší zastoupení, jejich velkou výhodou je možnost použít širokou škálu materiálů, ať už organických či anorganických. Vytváří se tak kompaktní pevné vrstvy, ale o vysoké poréznosti. Tyto metody využívají poměrně náročnou aparaturu, která obnáší zajištění vakua nebo inertního plynu, zdroje iontů či elektronů a nakládání s často toxickým odpadem. Ve většině případů aparatura a reakční komora nedosahují velkých rozměrů a tím je limitována velikost používaných substrátů. Například u PVD by s rostoucí velikostí vakuové komory extrémně rostly jak pořizovací, tak provozní náklady. Oproti tomu nanášení z kapalně fáze přináší možnost pomocí poměrně jednoduchých zařízení nanášet vrstvy v atmosféře, nejsme omezeni velikostí substrátu, takže je možné nanášet na velmi velké plochy a je možné přesně definovat tvar nanášení. Vzhledem k atraktivnosti nanášení kapalných formulací bylo zvoleno i pro tuto práci.

2.4. Metody nanášení z kapalně fáze

Metody potahovací (např. dip-coating, spin-coating) jsou levné a efektivní. Dosahuje se u nich vysoké vodivosti, neboť vytvářejí dostatečně kompaktní film. Jejich negativem je velká spotřeba materiálu. Oproti tomu tiskové techniky (sítotisk, inkjetový tisk) jsou využívány pro aplikace přesně definovaných vrstev a jejich výhodou je snížení spotřeby nanášeného materiálu.

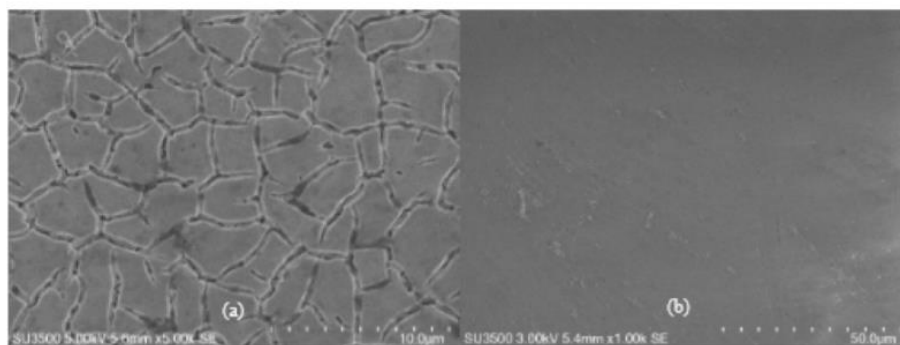
Pro kapalnou fázi je potřeba vhodně navržená kompozice. Její složení a fyzikální vlastnosti (viskozita, povrchové napětí, hustota) jsou důležité pro nanášení přesnost a rozlišení výsledné vrstvy. Kompozice musí vykazovat dostatečnou adhezi k substrátu a být stabilní. A to jak při nanášení, tak po vytvrdnutí. Špatná formulace může mít za následek například nestabilitu natištěného vzoru nebo praskání vrstvy.

2.4.1. Spin-coating

V překlade rotační nanášení. Metoda využívající k tvorbě souvislých tenkých vrstev odstředivou sílu. Definované množství kompozice se nanese na substrát, který se roztočí o určité rychlosti na určitý čas. Vytváří se tak tenká homogenní vrstva a přebytečný materiál je odnesen odstředivou silou pryč. Jde o rychlou a nenáročnou metodu, která však vytváří velké množství odpadu [8].

Spin-coating a ATO

Již při této metodě je možné pozorovat pozitivní vliv dopantů na tenké vrstvy. V článku z Material Science Forum porovnávají morfologickou strukturu vrstvy čistého SnO₂ a oxidu dopovaného Sb nanesených metodou spin-coating. Při srovnání čisté Obr. 2 (a) a dopované vrstvy Obr. 2 (b) můžeme v případě dopované vrstvy pozorovat hladkou strukturu bez prasklin a defektů. To bude mít pozitivní vliv na její kvalitu a další vlastnosti [9].



Obr. 2 Srovnání morfologické struktury vrstvy SnO₂ (a) vůči vrstvě SnO₂: Sb obsahující 20 % hm příměsí (b), zaznamenáno na SEM [9]

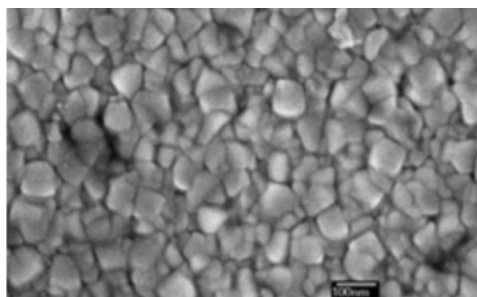
2.4.2. Dip-coating

Metoda představující alternativu spin-coatingu. Materiál však není nanesen na povrch substrátu, nýbrž substrát je ponořen do roztoku nanášeného materiálu. Je potřeba zajistit konstantní rychlost pohybu substrátu a zamezit chvění. Doba a rychlost ponoření substrátu ovlivňuje tloušťku vrstvy. Přebytečný roztok odtéká pryč, a pak se vrstva nechává vyschnout [10].

2.4.3. Sprejová pyrolýza

Je další poměrně levná a snadná metoda přípravy tenkých vrstev. Je nenáročná i na typ použitého kompozitu. Proces je založen na pyrolýze aerosolu. K atomizaci se používá nejčastěji vzduch, který do sebe vtahuje kapičky prekursoru. Kapky jsou ultrazvukem děleny na menší. Takto rozptýlená kapalina je vedena na vyhřívaný substrát, na kterém dochází k okamžité kalcinaci a růstu vrstvy. Výsledné vrstvy vykazují velkou drsnost a poréznost [8].

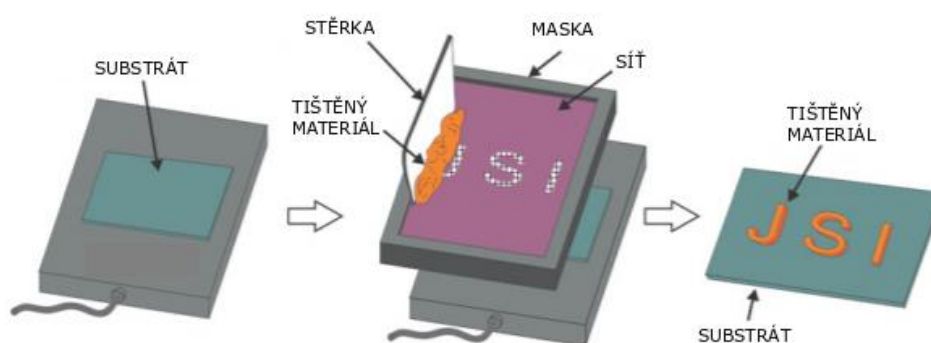
Touto metodou byly například připraveny vodivostní vrstvy SnO_2 dopované kombinací Sb a F [11]. Na Obr. 3 můžeme pozorovat drsnost nanesené vrstvy.



Obr. 3 Snímek povrchu vrstvy oxidu cínitého dopovaného Sb a F (v poměru 7,5 % a 2,5 %) zaznamenaná na SEM [11]

2.4.4. Sítotisk

Sítotisk je technika, kdy se protlačí inkoust na substrát skrz síto s maskou. Na síto se umístí nanášený materiál a pod něj plochý substrát. Přes síto přejíždí stěrka, která protlačí tištěný materiál skrz. Šablona umožní průchod materiálu jen v určených otevřených oblastech (viz Obr. 4). Tato technika našla využití v mnoha aplikacích, pro nanášení vrstev o různých motivech, vodivých cest pro elektrody nebo senzory plynů [12].



Obr. 4 Princip sítotisku [12]

2.4.5. Inkjetový tisk

Inkjetový tisk se využívá pro nanášení vrstev o velké přesnosti. Je možné tak nanášet vodivé dráhy s dobře definovanými vzory. Dnes je významný tisk polovodičů nebo vysoce vodivých kovových vrstev. Dále se uplatňuje tisk uhlíkových či grafenových elektrod nebo vodivých polymerů. Ty jsou méně vodivé než kovové filmy, zato mají dobrou přilnavost k substrátům a vykazují dobrou flexibilitu.

Pomocí počítače je možné přesně navrhnout tiskovou stopu. Inkoust, je nahrazen vhodným materiálem, který je nanášen pomocí trysek na substrát, umístěný na topné desce. Princip je založen na dvou metodách: *kontinuální tisk* (CS) a *drop on demand* (DoD). CS představuje nepřetržitý tok inkoustu z tiskové hlavy, který je na konkrétní místo směřován pomocí vychylovacích elektrod. U metody DoD poskytuje tisková hlava kapičky inkoustu dle potřeby. Tisk je řízený tiskovou hlavou, který může být dvojího typu. Hlava s piezokrystalem funguje na principu změny objemu piezokrystalu při přiložení elektrického napětí. Deformací krystalu dochází k mechanickému vytlačení inkoustu ven na substrát. Termální tisková hlava funguje na principu tepelné roztažnosti. Nad hlavou je umístěn rezistor, dochází k ohřevu inkoustu a uvnitř hlavy vzniká bublina výparů. Nárůst tlaku vede k vytlačení inkoust z trysky.

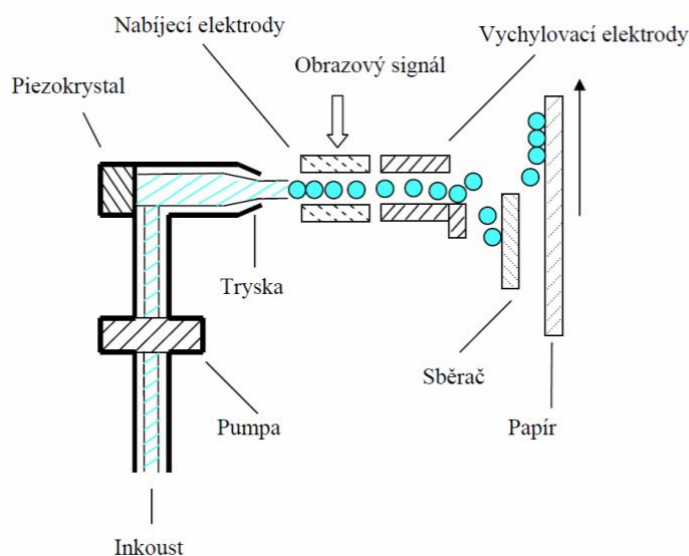
Proces tisku je ovlivněn i nanostrukturou a složením inkoustu. Následně je stěžejní znát kompatibilitu inkoustu se substrátem.

Problémy při tisku:

Mechanická stabilita – po nanesení, kapka inkoustu nedrží požadovaný tvar, tj. má špatnou tvarovou věrnost. To je často způsobené hydrofobním povrchem substrátu, proto se dělají jeho různé úpravy (např. leštění, opracování chemikáliemi či v plazmatu). To však může mít za následek zhoršení tiskového procesu. Alternativou je pak úprava samotného inkoustu.

Sušení – odpařením rozpouštědla vznikají agregáty na okrajích natištěného vzoru (tzv. coffee ring effect). Zde je potřeba upravit rozpouštědlo nebo dobu sušení.

Přilnavost – vrstva musí být pevně přichycena k substrátu. Možné řešení je přidání pojidla do inkoustu [13].



Obr. 5 Tisková hlavička inkjetové tiskárny [14]

2.5. Obecné principy návrhu kompozice

Příprava kompozice je založená na dvou hlavních přístupech, tzv. top-down (shora dolů) a bottom-up (ze spodu nahoru). Metoda top-down spočívá v rozdělování větších bloků molekul na menší a docílení tak požadovaného vzoru struktury. Oproti ní metoda bottom-up staví větší bloky atom po atomu či molekula po molekule. Tento přístup by měl mít tendence vytvářet struktury s méně defekty, homogennější strukturou a s lepším uspořádáním. Jejich kombinací by mělo být docíleno výhod obou metod zároveň, tento přístup se nazývá tzv. „brick and mortar“, neboli „cihla a malta“ [15].

2.5.1. Top-down

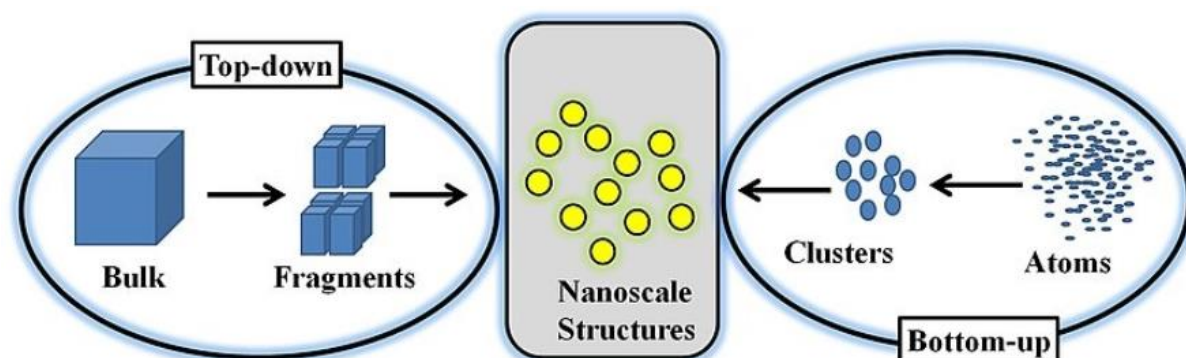
Metoda, kdy z většího bloku sloučeniny je z povrchu odebírán materiál a vytváří se menší struktury o požadovaném tvaru. Toho je možné docílit různými mechanickými a chemickými metodami. Nejpoužívanější je mechanické mletí. Další metodou je například leptání pomocí reaktivních iontů, kdy je materiál bombardován ionty plazmy. Nebo např. litografie, kdy dochází k odstranění částí materiálu a vytvoření určitého vzoru povrchu pomocí masky. Top-down přístup je založen na vytvoření suspenze nanokrystalů (koloidního roztoku), který je aplikován na substrát. Obvykle se zde pohybujeme ve větších rozměrech, než u přístupu bottom-up. Jeho nevýhodou je obvykle nedokonalost výsledné struktury [16].

2.5.2. Bottom-up

Metoda využívá chemických a fyzikálních vlastností látek na úrovni nanostruktur k vytvoření molekul o větších klastrů. Atomy se hromadí, tvoří molekuly a uspořádávají se do požadované struktury pomocí tzv. sol-gel procesu. Výsledné koloidní soly jsou nanoseny na substrát, gelovatí a následně je vytvrzujeme do vrstev.

Proces začíná nukleací, aktivace může být způsobená přesycením roztoku, vložením elektrického pole nebo zvýšením teploty. Růst pak zajistí difúze.

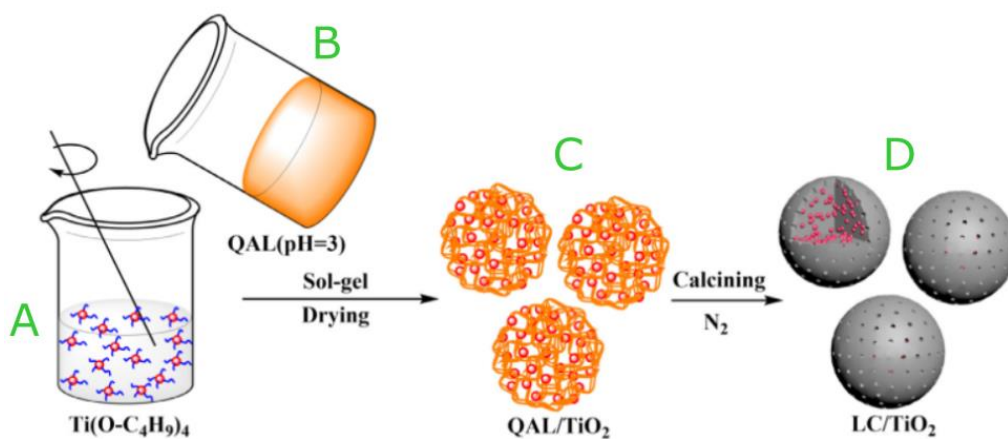
Metoda má využití zejména pro přípravu struktur o krátkém dosahu, v řádu nanometrů. Význam metody je například při tvorbě uhlíkových nanotrubiček pro biomedicínské aplikace [15].



Obr. 6 Schéma přípravy kompozice přístupy bottom-up a top-down [17]

2.5.3. „Brick and mortar“ přístup

Oba přístupy bottom-up a top-down mají své podstatné zastoupení ve výrobě nanomateriálů, jejich kombinací získáváme přístup tzv. „cihla a malta“. Touto kombinací dochází ke součinnosti krystalických a amorfních složek a je možné pak využít benefitů obou metod zároveň. Použijí se nanokrystaly jako stavebních bloky neboli „cihly“, zde se kladou určité požadavky na jejich vlastnosti, jako jsou dobře definovaná velikost krystalů, jejich snadná distribuce a tvorba neaglomerovaných koloidních roztoků. Krystaly jsou vzájemně propojeny „maltou“, obvykle představující sol-gel roztok, který zde slouží jako pojivo. Během tepelného zpracování dochází ke zvýšení krystalinity a vytváření velmi porézních propojených struktur [18]. Vzorový příklad procesu „cihly a malty“ je znázorněn na Obr. 7.



Obr. 7 Schéma návrhu kompozice přístupem "brick and mortar". Směs A, obsahuje zmíněné „cihly“, které jsou míchány (aby byly rovnoměrně dispergované v roztoku), případně mlety (pro jejich dělení). K ní se přimísí směs B, sloužící jako „malta“ a zaplní prostor mezi většími molekulami ze směsi A. Nastává sol-gel proces a formování struktury z obrázku C. Po kalcinaci a výsledném vytvrdnutí získáváme propojenou strukturu s pevně rozmístěnými molekulami krystalků z obrázku D. [19]

2.6. Použité analytické metody

2.6.1. Čtyřbodová sonda

Hlavním sledovaným parametrem natištěných vrstev je plošný odpor. Ten je možné určit pomocí čtyřbodové sondy. Sonda obsahuje 4 hroty, které jsou uspořádány vedle sebe, případně do čtverce.

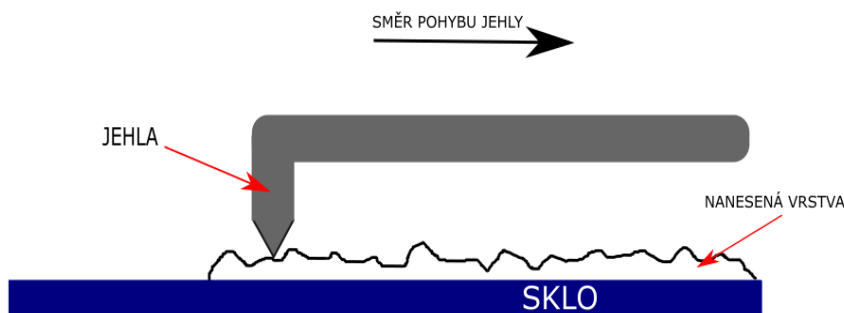
Měření se provádí přiložením hlavice s hroty na měřený vzorek. Vnější hroty měří procházející proud (miliampérmetr) a vnitřní napětí (voltmetr). Při dodržení parametrů, kdy hroty mají od sebe konstantní vzdálenost, vzdálenost hrotů od okrajů vzorku je větší než čtyřnásobek vzdálenosti mezi hroty a tloušťka vrstvy je menší než 40 % této vzdálenosti, pak je plošný odpor definován vztahem (1) [8][21]:

$$R_s = 4,53 \cdot \frac{U}{I} = 4,53 \cdot R \quad (1)$$

2.6.2. Profilometrie

Nosiče náboje hladkého kompaktního filmu budou mít větší mobilitu a vrstva bude vykazovat nižší odpor. Proto kromě vodivosti je na vzniklé vrstvě potřeba pozorovat i její vzhled. Strukturu, drsnost a tloušťku vrstvy měříme pomocí profilometru.

Kontaktní profilometrie skenuje povrch plochého vzorku pomocí diamantové jehly. Jehla s nastavitelnou dráhou a silou jede po povrchu a pomocí počítače vykresluje profil vrstvy do grafu. V počítači pak pozorujeme hrboly, vyvýšeniny či defekty a pomocí příslušného programu nebo excelu je možné vyhodnotit tloušťku vrstvy.



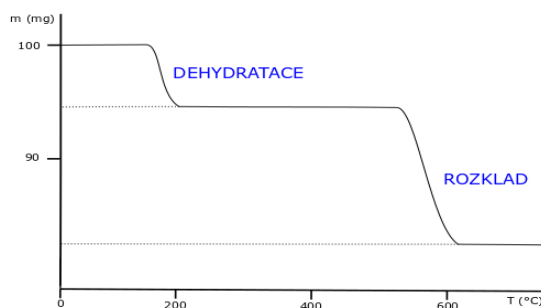
Obr. 8 Princip profilometrie [22]

2.6.3. Termická analýza

Skupina analytických metod, využívající se převážně pro určení složení pevné látky a její stability. Vlivem postupného zahřívání dochází v látce k různým procesům, jako je tání, oxidace, dehydratace apod. Tyto procesy vedou ke změně některé z vlastností, která je sledována. V této práci bylo využito metod TG a DTA.

Termogravimetrie (TG):

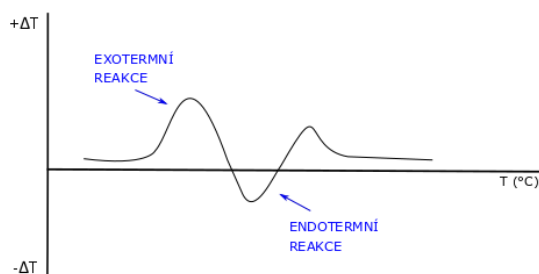
Metoda, kdy zahřívání látky vede ke změně hmotnosti. Pomocí hmotnostního úbytku a rozmezí teplot je možné stanovit množství složky, která se v látce nachází a jaký proces hmotnostní změnu způsobil. Získáváme závislost $\Delta m = f(T)$, která se nazývá pyrolytická křivka. Pro její správné určení je potřeba znát tepelné chování zkoumaných látek.



Obr. 9 Příklad pyrolytické křivky u TG

Diferenciální termická analýza (DTA)

U této metody je sledovanou veličinou změna obsahu energie, k čemuž dochází vlivem exotermních a endotermních pochodů. Prakticky je sledována změna teploty vzorku vůči okolní teplotě nebo vůči standardu. Výsledná křivka má závislost $\Delta T = f(T)$. Z jejích maxim můžeme určit jednotlivé složky a z plochy pod nebo nad křivkou jejich množství [23].



Obr. 10 Příklad pyrolitické křivky u DTA

2.6.4. Měření zákalu integrační koulí

Jedná se o charakterizaci natištěných vrstev, která určuje jejich optické vlastnosti a kvalitu.

Nízký zákal požadujeme pro přípravu vysoce transparentních materiálů propouštějících viditelné světlo, vhodné např. pro přípravu solárních článků. Oproti tomu v jiných aplikacích, jako jsou displeje se setkáme s vrstvami vykazující zákal vyšší.

Měření probíhá v integrační neboli Ulbrichtově kouli. Vzorek z transparentního materiálu o určité velikosti zákalu rozptyluje procházející světlo, které je koulí zachyceno. Dutá koule je pokryta vysoce reflexní bílou vrstvou, díky které se světlo odráží a poté dopadá na detektor. Koule má celkem tři otvory, vstupní, výstupní (který je uzavíratelný) a otvor pro detektor.

Díky této metodě je možné stanovit množství rozptýleného světla vrstvou [24][25]. Pro výpočet zákalu slouží sada čtyř měření zářivého toku, vztah je popsán v rovnici (2).

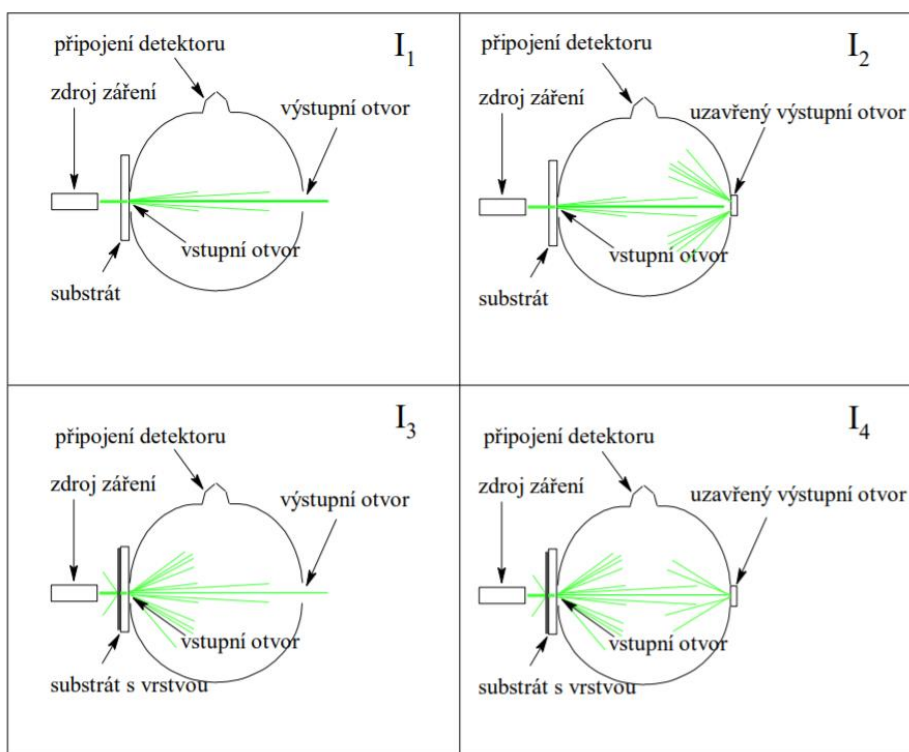
$$\text{zákal (\%)} = \left(\frac{I_3}{I_4} + \frac{I_1}{I_2} \right) \cdot 100 \quad (2)$$

I_1 - zářivý tok procházející skrz samostatný substrát s otevřeným výstupním otvorem

I_2 - zářivý tok procházející skrz samostatný substrát s uzavřeným výstupním otvorem

I_3 - zářivý tok procházející skrz substrát s nanesenou vrstvou otevřeným výst. otvorem

I_4 - zářivý tok procházející skrz substrát s nanesenou vrstvou uzavřeným výst. otvorem

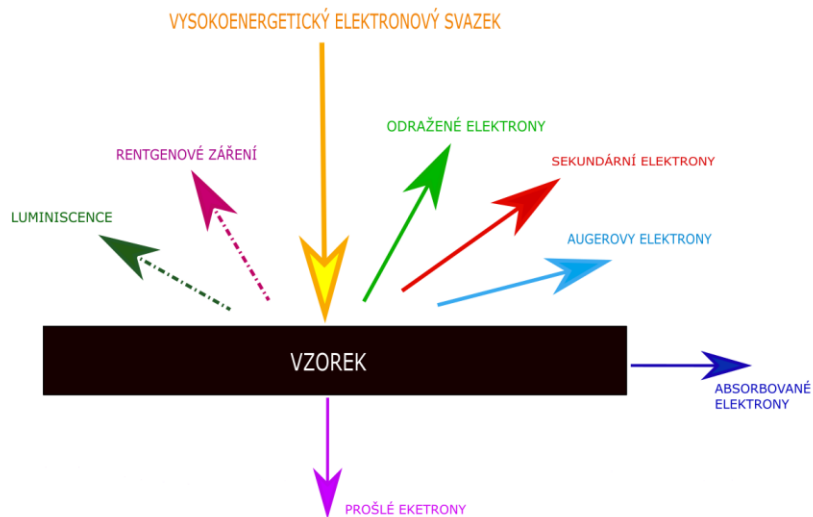


Obr. 11 Průběh měření zákalu integrační koule [26]

2.6.5. Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM)

Rastrovací elektronová mikroskopie slouží ke zkoumání morfologických a topografických vlastností mikro až nanostruktur. SEM mikroskop pro analýzu využívá urychlený elektronový svazek ve tvaru kužele, který je fokusovaný na pozorovaný předmět umístěný ve vakuu a je sledována jejich vzájemná interakce. Oproti optickým mikroskopům, které mohou pracovat jen ve viditelném světle, nabízí elektronové mikroskopy zkoumání vzorků v nižších vlnových délkách, díky tomu dosahují zvětšení až 1 000 000×.

Principem měření je interakce zrychlených elektronů s atomy vzorku. Při této interakci dochází ke vzniku celé řady signálů, které můžeme detekovat, viz Obr. 12. Nejčastěji se setkáváme s detekcí sekundárních elektronů. V závislosti na struktuře a orientaci povrchu vzorku jsou zaznamenávány různé intenzity sekundárních elektronů, podle kterých počítač vykresluje výsledný černobílý obraz. Sekundární elektrony však poskytují informaci pouze o povrchu materiálu. Pokud chceme i kvalitativní informace, potřebujeme detekovat zpětně odražené elektrony (*backscattered*), jejichž energie je větší než energie sekundárních elektronů. Toho docílíme přiložením filtračního napětí na detektor. Tato odezva nám dává informace o složení vzorku a je možné sestavit prvkovou mapu [28].



Obr. 12 Interakce elektronů se vzorkem v SEM mikroskopu [31]

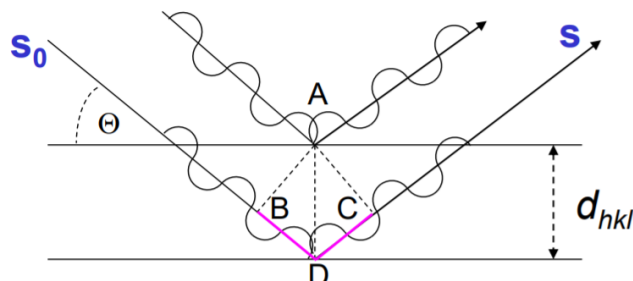
2.6.6. Rentgenová difrakce (XRD)

Neboli rentgenová krystalografie se zabývá interakcí rentgenového záření s krystalovou mřížkou a poskytuje informace o absolutní struktuře materiálu.

Zdroj záření je žhavené wolframové vlákno. To slouží jako katoda, vystřelující elektrony, které jsou následně urychleny elektrickým polem a dopadají na anodu. Zde se jen malá část energie uvolní jako rentgenové záření o vlnové délce 10 nm – 1 pm. Účinnost rentgenového zdroje je okolo 1 %.

Pomocí filtrů je získáno kvazi-monochromatické záření, při jeho dopadu na vzorek část projde a část je absorbována mřížkou. Nastává sekundární emise rentgenového záření, které již snímá detektor. Během celého měření se vzorek a detektor otáčí, aby mohlo být zaznamenáno záření v závislosti na úhlu difrakce. Detektor tak zaznamenává, ve kterých úhlech dochází ke konstruktivní interferenci mezi sekundárním rentgenovým zářením jednotlivých částí krystalu. Tuto situaci popisuje Braggova rovnice [29]:

$$2 \cdot \sin \cdot d \cdot \theta = n \cdot \lambda \quad (3)$$



Obr. 13 Schéma difrakce podle Braggova zákona. Kdy d je vzdálenost mezi vrstvami, θ je úhel, který svírají paprsky záření s rovinou v mřížce krystalu, S_0 a S představují dopadající a difraktované záření [27].

2.7. Současný stav řešené problematiky

2.7.1. Studování optoelektrických vlastností TCO

Strukturu a elektrické vlastnosti nanosených ATO tenkých vodivých filmů měřili vědci z Číny v článku [32] z roku 2006. Zvoleným způsobem depozice byl dip-coating a sledovanými parametry byla teplota zpracování vrstev a úroveň dopingu Sb. Jako optimální parametry pro připravené vrstvy vyhodnotili koncentraci Sb v celkovém množství 15 % hm. a teplotu tepelného zpracování vrstvy na 500 °C. Při těchto parametrech docílili nejlepších výsledků plošného odporu na 100 Ω/sq. Přidáváním množství Sb do struktury SnO₂ má odpor tendenci klesat pouze do 15 % hm., poté opět narůstá, neboť začne převládat oxidační stupeň Sb³⁺ nad Sb⁵⁺.

V roce 2009 skupina vědců vydala článek [33], ve kterém se zabývají strukturní, optickou a elektrickou charakterizací ATO nanočástic. Studium elektrických vlastností ATO prášku stanovili nejnižší odpor na 6,24 Ω při koncentraci antimonu 5 % hm. S přibývajícím množstvím Sb odpor opět stoupal, neboť se stává dominantnější oxidační stupeň Sb³⁺, který má negativní vliv na vodivost.

V roce 2012 se americká skupina vědců zabývala inkjetovým tiskem oxidu cíničitého dopovaného antimonem [34]. Jejich pozorování bylo zaměřeno na vlastnosti tištěných ATO elektrod v závislosti na teplotě žhání. Teploty žhání byly 300 °C a 700 °C. Inkoust obsahoval 30 % hm. ATO nanočástic v ethanolu. Při vyšší teplotě žhání došlo k vyšší aktivaci Sb⁵⁺ iontů a k jejich většímu začlenění do struktury SnO₂. Větší množství dopantů přispělo k vyššímu počtu nosičů náboje a výsledná vodivost celé vrstvy se zvýšila. V experimentu docílili vrstev o plošném odporu 1,7 kΩ/sq. Koncentrace nosičů náboje u natištěných vrstev byla srovnatelná s hodnotami při nanášení metodou naprašování, jejich pohyblivost však byla nižší. To bylo zapříčiněno stále málo propojenou strukturou. Na optické vlastnosti vrstev neměla teplota vliv. Propustnost viditelného světla u všech vrstev byla okolo 80 % při 550 nm. V další části experimentu mezi vrstvy ATO natiskli mřížky Ag₂O. Přítomnost vrstvy obsahující stříbro významně snížila hodnoty odporu na 25,6 Ω/sq a zhoršila optickou propustnost vrstvy o 10 %.

Sprejovou pyrolýzu pro depozici ATO vrstev využila skupina vědců v článku z roku 2016 [36]. Výsledky ukázaly výborné vlastnosti u SnO₂ filmů obsahujících 2 % hm. Sb. Vrstvy vykazovaly nízkou drsnost, vysokou propustnost ve viditelném spektru přesahující 85 % a vysokou koncentraci a mobilitu nosičů náboje, díky které docílili vodivosti 32 Ω/sq.

V roce 2016 vyšel článek [7], ve kterém se skupina vědců zabývala nanášením tenkého filmu oxidu cíničitého dopovaného Sb pomocí sprejové pyrolýzy. Připravili 6 roztoků o koncentraci Sb v rozmezí 0 až 10 % hm. Teplota tepelného zpracování byla 550 °C. V experimentu se ukázalo, že s přibývajícím Sb dochází ke zmenšování velikosti vzniklých krystalických zrn ve struktuře. Dopováním Sb do struktury oxidu se odpor snižoval do 5 % hm, kde dosáhl hodnoty plošného odporu 16,23 Ω·cm. U vzorků obsahující 10 % hm. Sb už odpor stoupá. S touto tendencí se setkalo již více studií, opět je příčinou přítomnost oxidačního stavu Sb³⁺.

Ve stejném roce vyšla publikace skupiny vědců [35], zabývající se dopováním SnO₂ antimonem v rozmezí 0 až 20 % hm. Příprava nanočástic probíhala srážecí metodou. Minimální

naměřený odpor byl při 10 % hm Sb dosáhl hodnoty 14,85 Ω -cm a při dopování 20 % hm Sb 90,79 Ω -cm.

V článku z roku 2019 [9] srovnávali vlastnosti ATO vrstev pro různé koncentrace dopování Sb, a to od 0 do 20 % hm. Transmittance byla naměřena nejvyšší u SnO₂ bez dopantů na 80 %, s přidavkem antimonu klesala a u 20% vzorku byla naměřena na pouhých 40 %. Byla sledována i velikost zakázaného pásu. Energiová bariéra se z původních 3,68 eV u čistého oxidu cíničitého snížila na 3,57 eV pro dopovaný vzorek.

2.7.2. Úpravy kompozice pro vylepšení struktury

V roce 2006 byla v článku [37] popsána příprava mezostrukturovaného oxidu cíničitého za použití neutrálních povrchově aktivních templátovacích činidel (tetradecylaminu a tetraethylorthosilikátu). Ty zde sloužily jako inhibitory růstu krystalů. Kalcinace pro odstranění organické šablony se prováděla od 400 do 600 °C. Touto technikou byl připraven tepelně stabilního oxid cíničitý s malými krystaly (<25 Å). Templátovací metoda se ukázala být účinnou pro kontrolu výsledné struktury SnO₂.

Na konferenci roku 2009 publikovali vědci experiment [38] přípravy ITO vrstev za pomoci templátovacích tenzidů. Jako povrchově aktivní látky byly použity Pluronic P123 a F127 (jedná se o kopolymery polyethyleneglycolu a polypropylenglycolu). Sol-gel směs byla připravena smícháním hydrátu chloridu inditého, hydrátu chloridu cíničitého a P123/F127 rozpuštěné v bezvodném ethanolu. Vrstva byla deponovaná na skleněný substrát metodou dip-coatingu a dále kalcinována. Byly sledovány elektrické a optické vlastnosti nanosených filmů.

V článku z roku 2016 [39] byla představena syntéza vrstev z oxidu titaničitého, pomocí sol-gel procesu se začleněním tenzidu pluronic P123. Byla vytvořena mezoporézní vrstva bez prasklin o tloušťce 300 nm. Morfologické a optické vlastnosti vrstev byly vyhodnoceny jako příznivé pro jejich aplikace v solárních článcích.

Skupina vědců z University v Aveiro publikovala roku 2017 článek [40] zaměřující se na vliv polyethyleneglycolu na mechanické a elektrické vlastnosti siloxanového hybridního filmu. A to s cílem inhibice jeho koroze. I když v práci se nezaměřují na anorganické TCO, využívají námi použité templátovací činidlo a my se můžeme zaměřit na jeho vlastnosti při tvorbě filmu. Přítomnost tenzidu PEG v množství 20 g·l⁻¹ měla pozitivní vliv na homogenitu filmu, odstranila část defektů a zvětšila tloušťku vrstvy. Odpor byl naměřen nejnižší u vrstev obsahujících největší množství polyethyleneglycolu.

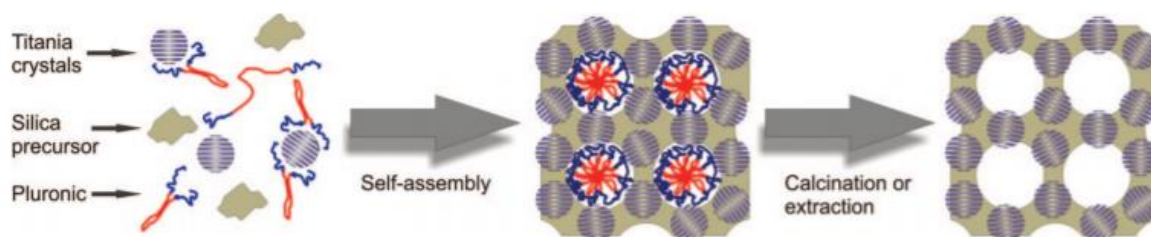
J.Fan a spol. roku 2017 vydali článek [41] o přípravě vrstev SnO₂ dopovaných Ni. Jako templátovací činidlo zvolili pluronic P123. Připravené vrstvy nevykazovaly změny v homogenitě oproti vrstvám SnO₂, měly poměrně malou tloušťku, nízký obsah defektů a dobré elektrické vlastnosti.

V článku z roku 2021 [42] se zabývali tiskem vrstev samotného oxidu cíničitého, pro přípravu chemicky inertních senzorů plynného ethanolu. Jako přípravu zvolili templátovací metodu za použití polymeru pluronic F127, jako filmotvorné látky. V práci se přímo na elektrické vlastnosti vrstev nezaměřovali, ale u natištěných SnO₂ vrstev docílili vytvoření

stabilních elektrod s vysokým počtem aktivních míst a vysoké selektivní citlivosti vůči ethanolu. Z toho je možné usoudit, že zmíněná metoda byla na přípravu elektrod vhodná.

2.7.3. Obecné principy návrhu kompozice

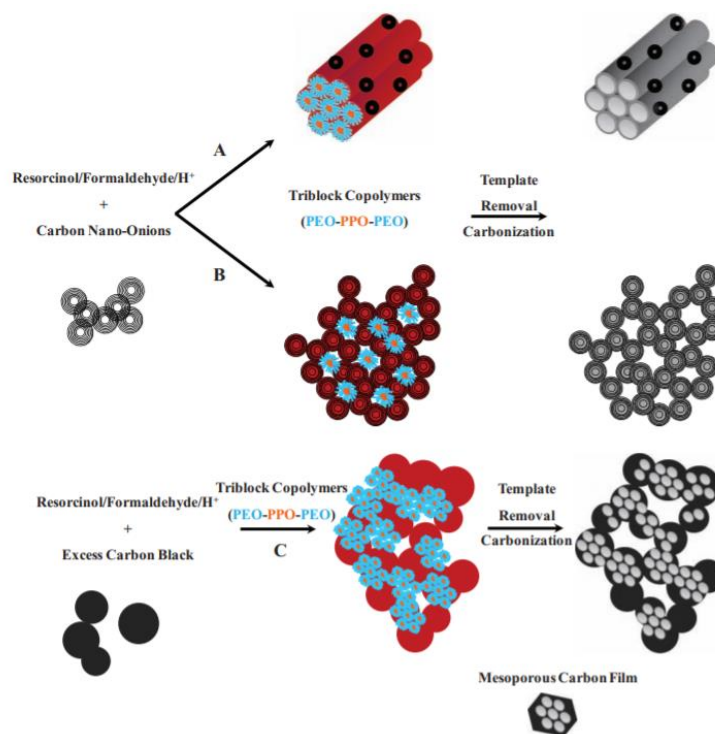
Fólie tvořené kombinací oxidu titaničitého a křemičitého s vysokým obsahem krystalické fáze byly připraveny pomocí přístupu „brick and mortar“ (dále jako BaM) v experimentu z roku 2009, uvedeném v článku [18]. Nanokrystaly TiO_2 (sloužící jako „cihly“) byly smíchány s oxidem křemičitým, který fungoval jako pojidlo („malta“), za použití templátu Pluronic P123 nebo F127. Schéma přípravy je znázorněno na Obr. 14. Byly tak připraveny vysoce krystalické porézní struktury s definovanou morfologií již při nízkých teplotách.



Obr. 14 Znázornění přístupu "brick and mortar" s využitím templátovacího činidla [18]

Příprava transparentních TiO_2 filmů pomocí přístupu „brick and mortar“ pro fotokatalytické a fotovoltaické aplikace, byla zmíněna v článku [43] z roku 2009. Zabývali se sloučením nanokrystalického titanu („cihel“) prostřednictvím sol-gel titanové „malty“ v tenzidu, která slouží ve struktuře jako „lepidlo“. Tato metoda umožnila ladění poréznosti a krystalinity nanášených vrstev pro zvýšení fotokatalytické aktivity.

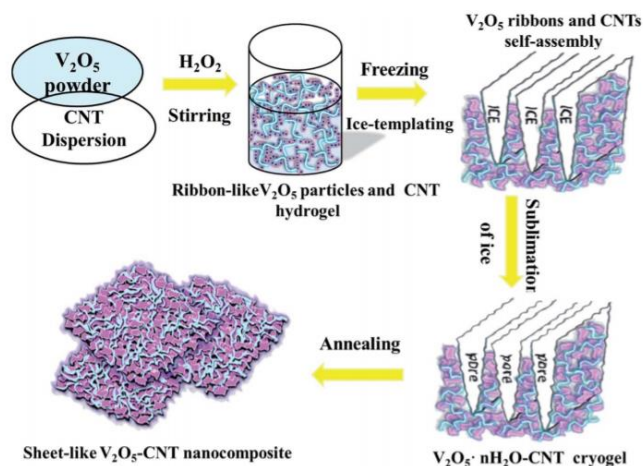
Přístup „brick and mortar“ s kombinací self-assembly byl využit v článku roku 2011 [44], pro přípravu mezoporézních uhlíkových nanokompozic. Mezoporézní uhlíkové materiály nemají dobré uspořádání na atomové úrovni, aby vykazovaly dobrou vodivost, k tomu jsou ošetřovány za teploty $2000\text{ }^\circ\text{C}$, aby byly jejich elektrické vlastnosti zlepšeny. Tehdy však dochází k narušení jejich struktury. Proto zde využili zmíněného přístupu, zároveň v kombinaci s templátovacím činidlem, aby docílili zvýšené uspořádanosti uhlíkové struktury i s laditelností velikosti pórů. Vysoce vodivé uhlíkové saze zde tvořily pevné velké „cihly“ a mezoporézní uhlíky na bázi pryskyřice „malty“. Schéma metody návrhu kompozice je znázorněno na Obr. 16. Přizpůsobením poměrů cihly:malta bylo možné ovlivnit kapacitu a měrný odpor. K přípravě využili triblokové kopolymery, jako povrchově aktivní činidlo. Výsledky ukázaly, že za použití této metody lze výrazně zlepšit a přizpůsobit elektrochemický výkon mezoporézních uhlíků i při nízké teplotě.



Obr. 15 Znáznornění "brick and mortar" přístupu s kombinací templátovací metody pro přípravu uhlíkových nanokompozic [44]

Pro přípravu tenkých filmů oxidu titaničitého templátovaného pomocí tenzidů byla použita metoda „brick and mortar“ v článku z roku 2012 [45]. Nanočástice oxidu TiO₂ zde fungují jako „cihly“, které jsou obklopeny tenzidem a jsou spojené amorfním sol-gelem jako „maltou“. Jako templátovací činidla se zde použily kopolymery Pluronic P123 a F127. Výsledné filmy vykazovaly vysokou pórovitost a průhlednost a ukázaly se být účinné jako anody pro případné aplikace i při relativně tenké vrstvě.

Pro přípravu V₂O₅-CNT (carbon nano tubes) plátů byla roku 2016 v článku [46] použita tzv. ledová templátovací syntéza. Spočívala v přístupu BaM, kdy ledové krystaly představují šablonu, CNT „cihly“ a oxid vanadičný „maltu“. Výsledky ukázaly, že pláty V₂O₅-CNT dosahují nižších odporů než komerčně dostupné V₂O₅.



Obr. 16 Znáznornění "brick and mortar" přístupu s kombinací ledové templátovací metody. [46]

Roku 2020 vyšel článek skupiny vědců [47], který se zabýval přípravou tenkého filmu na bázi chitinu, pomocí přístupu BaM. A to s cílem odstranit nevýhody dosavadních metod, jako jsou narušení základní charakteristiky chitinu, toxicita, vysoká spotřeba energie a nízká schopnost rozpouštění chitinu. Proto místo rozpouštění chitinu v silných rozpouštědlech, se využije chitinových nanovláken a polyvinylalkoholu, na přípravu vysoce pevného a transparentního filmu. Chitinová vlákna zde představují „cihly“ a PVA „maltu“. Kvůli iontového stínění byl do směsi přidán NaOH, aby došlo k rovnoměrnému rozmístění PVA do struktury. Přístupem BaM docílili vrstev se zlepšenými mechanickými vlastnostmi, s lepší odolností proti vodě, s vysokou pevností v tahu a transparentností 87 %. Tyto vrstvy pak jsou dobrým kandidátem pro aplikaci v biomedicíně.

Roku 2021 korejská skupina vědců publikovala článek [19], kde se zabývá syntézou kompozice lignin-derivovaný uhlík/TiO₂ (LC/TiO₂). Zde oxid titaničitý zastupuje „cihly“ a LC „maltu“. Materiál na bázi uhlíku se v kombinaci s oxidem titaničitým využívá pro zlepšení fotokatalytického výkonu. Homogenně rozložené nanočástice oxidu titaničitého byly potaženy LC, čímž vznikla BaM konstrukce. Experiment ukázal, že tento přístup syntézy a začlenění LC k TiO₂ zvýšili fotoabsorpci a urychlili separaci elektron-děrových párů, a tím se zvýšil fotokatalytický výkon. Kromě toho LC/ TiO₂ vykazoval vynikající recyklovatelnost.

3 CÍL PRÁCE

Současné aplikace TCO vrstev zahrnují primárně přípravu transparentních elektrod, fotovoltaických článků či displejů. Mezi materiály používané pro tyto účely patří i ATO nanočástice. Jedná se o šedý polovodivý materiál, využívaný pro přípravu tenkých vrstev. Jeho cílem je primárně nahrazení vrstev obsahující indiu, jakož to čím dál méně dostupného materiálu. ATO vrstvy jsou levné, pevné, a i když jejich optoelektrické vlastnosti jsou jinými TCO filmy překonány, na řadu aplikací jsou dostačující.

Většina publikací využívala depozice z plynné fáze nebo jednu z variant spin a dip-coatingu. Možnost materiálové tisku však umožňuje nové aplikace přesně definovaných vzorů, např. elektrod a senzorů a není tolik omezena velikostí aparatury, a tedy i použitého substrátu. Proto se v této práci zabýváme optimalizací kapalně kompozice pro materiálový tisk. Neboť pro zlepšení tisku je potřeba se nejdříve zaměřit na inkoust a zdokonalit jak jeho vlastnosti při nanášení, tak i u výsledného nanoseného filmu.

Snahou vylepšit vlastnosti samotného materiálu se již zabývá spousta experimentů, které využívají templátovací metody. Ta má většinou za cíl snížit krystalinitu a vylepšit vlastnosti samotného materiálu, ještě před uvedením do kapalně fáze. Poměrně nově se setkáváme s tendencí využití templátů až pro přípravu vrstev, kde pomáhají lepšímu rozmístění prekurzoru, vyladění velikosti pórů a upravovat strukturu výsledné vrstvy. Využívají se k tomu povrchově aktivní látky. Ve většině publikací se vyskytovaly varianty tenzidů, řadící se do skupiny Pluronic. Jedná se o biopolymery, kombinující polyethylenglycol (hydrofilní, látka rozpustná ve vodě) a polypropylenglycol (naopak hydrofobní a ve vodě nerozpustná) [48].

Kromě vytvoření šablony pomocí templátu se pro vylepšení struktury výsledného materiálu využívá kombinace přístupů bottom-up a top-down, tzv. přístup „cihly a malty“. Cihla představuje větší prekurzor ve formě krystalu, rovnoměrně rozmístěném (v některých případech za pomoci templátovacího činidla) a do struktury je integrována amorfni část, která slouží jako pojídlo neboli malta.

I v této práci vedly zmíněné tendence k využití přístupu „cihly a malty“ a tenzidů, jako filmotvorných prekurzorů, pro zajištění lepší struktury vrstev a vytvoření šablony pro kompaktnější film. Použitými aktivními látkami byly polymery polyethylenglycol, polyvinylpyrrolidon a polyoxyethylen(20)cetyether a dioctylsulfosukcinát sodný. Všechny tenzidy jsou rozpustné ve vodě a v roztocích vykazují dobrou smáčivost. Naší snahou je začlenit tyto látky do kompozice, aby umožnily dobré a rovnoměrné nanesení vrstev, jejich stabilitu a zabránily shlukování do linií při materiálovém tisku. Zároveň, aby bylo možné organický templát odbourat a výsledné vrstvy byly tvořeny pouze ATO a nebyla tak narušena vodivost materiálu.

Nepříznivým výsledkem by bylo po aplikaci filmotvorných látek výrazné zhoršení elektrických vlastností vrstev a snížení transparentnosti, kterými ATO vrstvy dominují. Proto je potřeba při charakterizaci nanosených filmů sledovat právě tyto parametry.

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1. Použité materiály a technika

4.1.1. Chemické látky

Acetylaceton, Sigma Aldrich
Ethanol (absolutní)
Chlorid antimonitý ($\geq 99,95\%$), Sigma Aldrich
Chlorid cíničitý (99,995 %), Sigma Aldrich
Směsný oxid antimoničný a cíničitý, Sigma Aldrich
Polyvinylpyrrolidon, Sigma Aldrich
Polyoxyethylene (Brij 58), Sigma Aldrich
Polyethylenglycol, Merck
Dioctylsulfosukcinát sodný
Isobutanol
Hexanol

4.1.2. Nástroje a přístrojová technika

Pyrexové mikroskla $75 \times 25 \times 1$ mm
Čtyřbodová sonda Keythley 2100 6 ½ Digit Multimeter
Spincoater CHEMAT TECHNOLOGY SPIN-COATER KW-4A
Fujifilm Dimatix 2831 Inkjet printer
Sušárna
Pec Elsklo MF5 s termoregulátorem OMRON E5CN
Profilometr Bruker Detak XT
Rastrový elektronový mikroskop
Spektrometr Analytikjena Specord 250 Plus
TGA Q50

4.2. Příprava zásobního solu

Příprava zásobního solu byla převzata z diplomové práce Ing. Radima Bartoše, na kterou tato práce navazuje [8]. Do baňky s kulatým dnem bylo smícháno 111 ml absolutního ethanolu a 4 ml destilované vody. Do směsi bylo přimícháno 5,3 ml chloridu cíničitého (SnCl_4) a 1,14 g chloridu antimonitého (SbCl_3) a následně bylo pipetou postupně přikapáno 20,5 ml acetylacetonu. Směs byla míchána za laboratorní teploty po dobu 45 min. Připravený sol se nechal refluxovat po dobu 5 hod při 80°C . Během reakce roztok postupně získával oranžovo-hnědé zbarvení. Po ukončení syntézy se nechal sol stárnout po 2 dny na vzduchu, aby došlo k maximálnímu zesíťování vzniklých struktur, poté již byl zásobní sol připraven pro další experimenty.

4.3. Navržení a příprava kompozice

Kompozice obsahující ATO nanočástice byla opět převzata ze zmíněné diplomové práce [8], kde byla navržena jako už finální kompozice pro materiálový tisk. Do 10 ml zásobního solu byl přimíchán 1 g ATO nanočástic a dvě lžičky skleněných kuliček o rozměru 1 mm. Směs se dala na třepačku na 24 hod o rychlosti 900 rpm, aby došlo k rozmělnění částic.

Přípravená kompozice se v předešlé práci po nanesení spin-coatingem jevila jako vhodná, při jejím použití u inkjetového tisku se však ukázalo, že vytváří nekompaktní a shlukující se vrstvy. Tato měření budou zmíněna v následujících kapitolách.

V experimentu bylo tedy nutné se zaměřit na úpravu kompozice a výběr vhodného templátovacího činidla. Jeho přimíchání má zajistit lepší strukturní vlastnosti vrstvy, avšak je možný negativní vliv na ostatní vlastnosti.

Příprava kompozice, obsahující ATO nanočástice, nebyla změněna, pouze ve finálním kroku byl přimíchán 1 ml isobutanolu a filmotvorná látka (FL) o navážce 0,1 g. Pro experimenty byly zvoleny tyto tenzidy: polyvinylpyrrolidon (PVP), polyoxyethylene(2O)cetyether (POE, nazýván Brij), polyethylenglycol (PEG), dioctylsulfosukcinát sodný (DSS). Vždy bylo naváženo stejné množství tenzidu a byly připraveny vzorky o 1 až 4 vrstvách.

Během průběžného vyhodnocování výsledků a charakterizace vrstev byly vyselektovány dva tenzidy, vykazující dobré vodivostní vlastnosti, a ty pak byly podrobněji zkoumány. S vybranými tenzidy byly připraveny další vzorky o různém množství daných tenzidů. K 1 ml kompozice, 1 ml isobutanolu byla přimíchána FL o navážkách 0,05 g; 0,075 g; 0,1 g; 0,15 g nebo 0,2 g. Jaké látky byly pro experimenty vybrány a v jakém množství je uvedeno v Tab. 2.

Tab. 2 Použité filmotvorné látky a jejich množství

Označení sady	Filmotvorná látka (FL)	množství FL [g]
A	PVP	0,050
B	PVP	0,100
C	PVP	0,200
D	POE	0,050
E	POE	0,100
F	POE	0,200
G	POE	0,150
H	POE	0,075
I	PEG	0,100
J	DSS	0,100
K	PEG	0,005
L	PEG	0,075
M	PEG	0,150
N	PEG	0,200

4.4. Nanášení vrstev metodou spin-coating

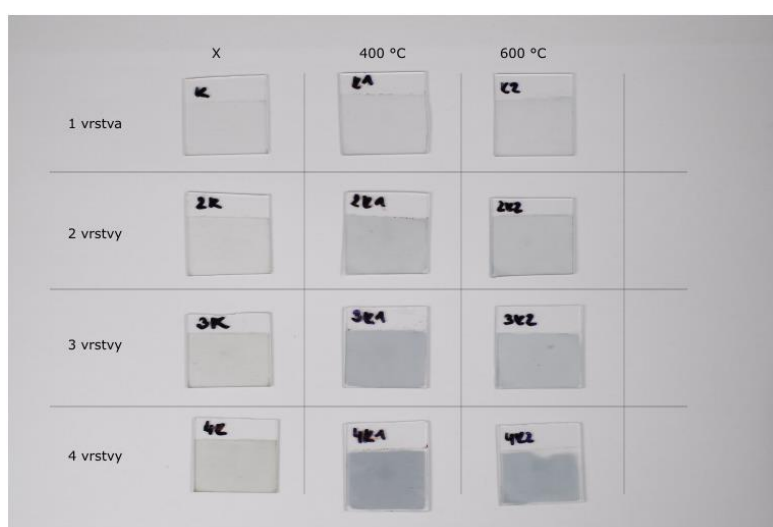
Kompozice byla nanášena na pyrexová skla o rozměrech 75 × 25 × 1 mm. Destičky byly nařezány na čtverce a pro očištění vloženy do kádinky s tenzidem (Neodischer 1:1 H₂O) a 5 min

čištěny za pomoci ultrazvuku. Po očištění bylo každé sklo dvakrát promyto destilovanou vodou a osušeno proudem vzduchu. Na cca 1/3 plochy byla nalepena izolepa pro lepší manipulaci se vzorkem a pro vytvoření ostrého přechodu substrát-vrstva, které vznikne finálním odstraněním pásky.

Připravená skla se jednotlivě upevnila na spin-coater pomocí oboustranné lepicí pásky. Na vzorek se aplikovalo 80 μ l připravené kompozice z kapitoly 4.3 tak, aby byla pokryta celá plocha substrátu. Statický spin-coater byl nastaven na 500 rpm po 6 s a 2000 rpm po 20 s. Po nanesení byla skla sušena po dobu 5 min na topné desce vyhřáté na 130 $^{\circ}$ C. Pokud měl vzorek obsahovat více vrstev, po vysušení na topné desce se před aplikací další vrstvy nechal vychladnout, aby nedošlo k opětovnému rozpuštění předchozí vrstvy.

Po nanesení vrstev byla odebrána izolepa, skla očištěna od zbytků lepidla a dalších případných nečistot. Jednotlivé skupiny vzorků byly kalcinovány 30 min v peci vyhřáté na 400 a 600 $^{\circ}$ C. Kalcinací byly odstraněny organické složky a byla tak získána čistá ATO vrstva. Bylo nutné vzorky kalcinovat ihned po jejich nanesení na substrát, neboť docházelo ke krystalizaci FL a již po několika hodinách byla patrná zrna, která do dalšího dne zaplnila většinu vrstvy.

Na Obr. 17 jsou zobrazeny nanesené vrstvy pro celou sadu jednoho tenzidu od 1 do 4 vrstev. Pro vizuální srovnání vlivu kalcinace jsou v prvním sloupci (X) umístěny vzorky, které kalcinovány nebyly. Ve druhém sloupci jsou vzorky kalcinovány na 400 $^{\circ}$ C a v třetím na 600 $^{\circ}$ C. Je zde patrné zešednutí vzorků po tepelném zpracování.



Obr. 17 Vzorový příklad vrstev nanesených spin-coatingem a kalcinovaných na teplotu 400 $^{\circ}$ C, 600 $^{\circ}$ C, nebo bez kalcinace (X)

4.5. Proces charakterizace vrstev

U nanesených vrstev byly vyhodnoceny tři hlavní parametry: tloušťka, plošný odpor, zákal.

Tloušťka byla měřena na profilometru za pomoci programu Vision 64, kdy byl zaznamenán i morfologický profil jednotlivých vrstev. Měření pomocí hrotu začalo vždy nejdříve na substrátu a hrot zaznamenával vyvýšené oblasti při průchodu přes vrstvu.

Při očištění skel po spin-coatingu nebylo vždy možné dokonale očistit lepidlo, které bylo v přímém kontaktu s nanesenou vrstvou. Proto při vyhodnocení profilu i tloušťky je nutné vždy první vysoké „kopce“ ze záznamu profilu vynechat.

Na vyhodnocení výsledků profilu měla vliv i kalcinace, kdy při 600 °C byla pyrexová skla již vlivem vysoké teploty zvlněná a nebylo možné profil vrstev a tloušťku odečíst. Proto bylo vyhodnocení provedeno jen pro vzorky kalcinované na 400 °C.

Plošný odpor byl stanoven pomocí čtyřbodové sondy. Vždy byla provedena tři měření a z nich stanoven průměr. Nevypálené vzorky podle předpokladu nevykazovaly žádné vodivé vlastnosti. Stejně tak vrstvy, které obsahovaly velké množství zbytkového uhlíku. U některých vrstev se nepodařilo odečíst přesné hodnoty plošného odporu, neboť hodnoty nebyly stabilní a jsou tak zatíženy velkou chybou.

Zákal byl měřen integrační koulí ve středové oblasti skla, případně v oblasti, která nebyla nijak poškozena (například manipulací se vzorkem, opadáním nanesené vrstvy).

4.6. Inkjetový tisk

Jedním z cílů diplomové práce byl materiálový tisk výsledných vrstev. V průběhu práce se však ukázalo, že je potřeba se dále věnovat kompozici, od inkjetového tisku se dočasně ustoupilo a práce se primárně zaměřila na optimalizaci začlenění filmotvorné látky. Po úpravě kompozice, i vzhledem k nepřízni koronavirové situace, bylo plánované množství natištěných vrstev zredukováno. Byly vybrány dvě finální kompozice pro materiálový tisk. A to s nejlepšími vodivostními a optickými vlastnostmi (viz Tab. 5), vybrány byly vzorky ze sady K a F, které obsahovaly 4 nanesené vrstvy.

Pro tisk je potřeba kompozici zahustit, neboť jejím rozpouštědlem je ethanol, ten je pro tisk málo viskózní a těkavý. Pro zvýšení viskozity a snížení těkavosti byl do kompozice přimíchán hexanol v poměru 2:1 kompozice ku hexanolu a isobutanol.

Pomocí otáčení tiskové hlavy byla nastavena rozteč na 25 μm, úhel na 4,2° a deska byla vyhřáta na 60 °C. Tohle nastavení bylo vybráno pro zvýšení naneseného množství kompozice ve vrstvě, neboť při zkušebních verzích se ukázalo, že nové tiskové hlavy nanášejí příliš malé množství kompozice na substrát.

Nepřízní pro tisk byla i skutečnost, že firma Dimatix již vyrábí jiný typ tiskových hlav. Původní hlavy, které byly v laboratoři používány v předešlých experimentech a na začátku této práce, měly větší objem a větší otvory trysek. Menší rozměry nových hlav způsobily značné ucpávání trysek a sadu vzorků K (obsahující tenzid PEG) se nepodařilo natisknout. Sadu vzorků F se podařilo natisknout pro kalcinaci na 400 °C, pak již kompozice tiskovou hlavu také ucpala.

5 DISKUSE VÝSLEDKŮ

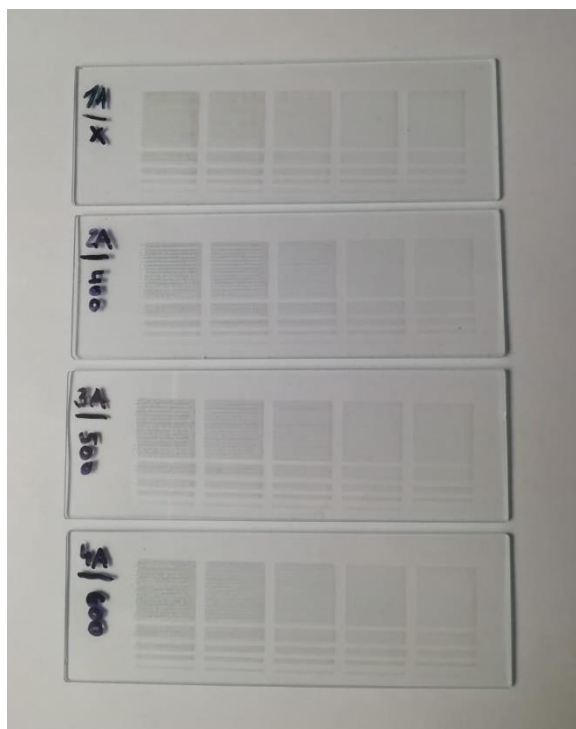
5.1. Materiálový tisk počáteční kompozice

Na vrstvách bylo již pouhým okem možno pozorovat zřetelné linie, kdy jednotlivé nánosy nejsou spojitě. První dvě vrstvy byly poměrně kompaktní, s vyšším počtem vrstev se již projevuje špatné smáčení povrchu.

Na profilometrii se ukázaly velké shluky a hrby vlivem malé smáčivosti, obzvlášť při více vrstvách. Skla vypálena na 600 °C byla velmi zvlňená, odečtení profilu a tloušťky by bylo velmi nepřesné. U těchto vzorků byl tedy stanoven pouze měrný odpor, viz Tab. 3. Výsledky natištěných vrstev ukázaly zvýšení odporu, oproti vrstvám nanesených metodou spin-coating v práci Ing. Bartoše [8].

Tab. 3 Měrný odpor natištěných vrstev z původní kompozice

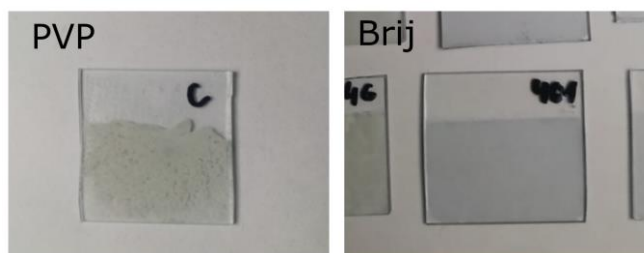
T=400 °C	Po směru linií	vrstev	1	2	3	4	5
		odpor [$M\Omega/sq$]	4,4	3,6	0,73	0,44	3,38
		sm. odch. [$\pm M\Omega/sq$]	0,1	0,2	0,07	0,8	0,06
	Kolmo	odpor [$M\Omega/sq$]	7	3,9	1,1	0,5	0,5
	na linie	sm. odch. [$\pm M\Omega/sq$]	2	0,8	0,1	0,1	0,1
T=600 °C	Po směru linií	vrstev	1	2	3	4	5
		odpor [$M\Omega/sq$]	15	1	0,32	0,16	0,074
		sm. odch. [$\pm M\Omega/sq$]	7	0,4	0,02	0,014	0,004
	Kolmo	odpor [$M\Omega/sq$]	23	4,2	0,36	0,22	0,08
	na linie	sm. odch. [$\pm M\Omega/sq$]	3	0,3	0,09	0,02	0,03



Obr. 18 Natištěné vrstvy původní kompozice.

5.2. Charakterizace vrstev nanesených spin-coatingem

Všechny kompozice obsahující různou filmotvornou látku, byly porovnávány pro navážku 0,1 g FL. Pro každý tenzid byly nanесeny dvě série vzorků o 1–4 vrstvách a kalcinovány při teplotách 400 a 600 °C. Pouze u sady PVP byly nanесeny vzorky jen o jedné vrstvě, neboť směs byla málo homogenní, obsahovala agregáty a ucpávala špičku pipety. Nebylo ji možné rovnoměrně nanést na substrát a ani po vypálení nebyla vrstva dostatečně transparentní. Proto tato sada byla odebrána z dalších experimentů, její vzhled je zaznamenán na Obr. 19.



Obr. 19 Porovnání kompozice PVP, která neměla dobré vlastnosti pro nanášení (nalevo) a Brij (napravo), která naopak vykazovala dobrou smáčivost k substrátu.

5.2.1. Čtyřbodová sonda

Vzorky vypálené na vyšší teplotu vykazovaly lepší vodivé vlastnosti, neboť ve vrstvách se již nevyskytoval zbytkový uhlík, docházelo k lepšímu sintrování vrstev a vytvářel se tak více spojitý film. U kompaktních vrstev bez defektů dochází k větší mobilitě nosičů náboje a vrstvy tak mají menší odpor. Výsledné hodnoty plošného odporu pro jednotlivé sady FL jsou uvedeny v Tab. 4.

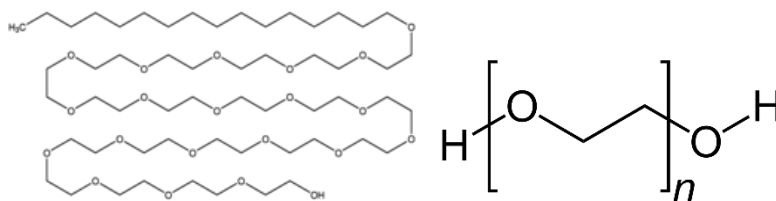
Tab. 4 Hodnoty plošného odporu pro sady vzorků s 0,1 g FL

T [°C]	400 °C				600 °C					
	vrstev	1	2	3	4	vrstev	1	2	3	4
PEG	odpor [MΩ/sq]	1,006	0,136	0,072	49,000	odpor [MΩ]	0,290	0,072	0,040	-
	sm. odch. [±MΩ/sq]	0,006	0,006	0,004	36	sm. odch. [±MΩ/sq]	0,015	0,004	0,002	-
	vrstev	1	2	3	4	vrstev	1	2	3	4
Brij (POE)	odpor [MΩ/sq]	0,170	0,076	0,071	0,085	odpor [MΩ]	0,320	0,049	0,041	22,0
	sm. odch. [±MΩ/sq]	0,030	0,005	0,006	0,005	sm. odch. [±MΩ/sq]	0,050	0,0004	0,003	22,0
	vrstev	1	2	3	4	vrstev	1	2	3	4
DDS	odpor [MΩ/sq]	6,00	4,50	4,00	3,30	odpor [MΩ]	3,00	2,50	1,90	3,40
	sm. odch. [±MΩ/sq]	0,90	0,80	1,00	0,40	sm. odch. [±MΩ/sq]	0,20	0,30	0,40	0,40
	vrstev	1	2	3	4	vrstev	1	2	3	4
PVP	odpor [MΩ/sq]	4,1	-	-	-	odpor [MΩ/sq]	2,9	-	-	-
	sm. odch. [±MΩ/sq]	0,9	-	-	-	sm. odch. [±MΩ/sq]	0,9	-	-	-
	vrstev	1	2	3	4	vrstev	1	2	3	4

Z Tab. 4 je možné vyhodnotit, že z pohledu plošného odporu je sada vzorku s tenzidem DDS nejméně přijatelná varianta a ve všech případech se pohybujeme v relativně vysokých

hodnotách vůči ostatním filmtvorným látkám, a to v jednotkách $M\Omega/sq$. Příčinou je obsah síry, která ruší vodivé vlastnosti vrstvy. Další sada s tenzidem PVP měla kromě již zmíněných negativ i špatné elektrické vlastnosti. To se dalo již podle struktury vrstvy předpokládat a spolu s DDS je tedy nevhodná pro další experimenty.

Lepší výsledky ukázaly zbylé dvě sady obsahující Brij a polyethylenglycol. V obou případech se dostáváme do hodnot desítek $k\Omega/sq$. Již podle předpokladu, při vyšším počtu vrstev se vlastnosti celého filmu zlepšují. Vytváří se více spojitá, a hlavně tlustší vrstva a dosahujeme nižšího odporu. Avšak u vzorků o 4 vrstvách dochází k jeho zvýšení. Je možné, že při vyšším počtu vrstev je výsledný film náchylnější k praskání vlivem mechanického pnutí, a to má za následek zhoršení elektrických vlastností.

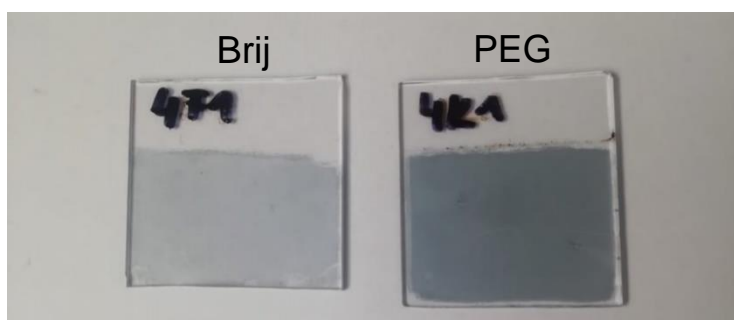


Obr. 20 polyoxyethylene(20)cetylether (nalevo), polyethylenglycol (napravo)

Při porovnání všech sad pro navážku 0,1 g byla nejmenší hodnota naměřena $40 \pm 2 k\Omega/sq$ pro filmtvornou látku PEG a $41 \pm 3 k\Omega/sq$ pro Brij, v obou případech při 3 nanesených vrstvách. Vzhledem k příznivým výsledkům, byly další experimenty zaměřeny na PEG a Brij a byly připraveny kompozice s různou navázkou těchto látek. Tyto výsledky jsou shrnuty v Tab. 5.

Při prostudování vrstev o různém množství použitých FL, se vzorky o nejnižším odporu ukázaly být pro PEG. Konkrétně nejnižší odpor byl naměřen u vzorku o navážce 0,05 g a 4 vrstvách, kdy dosahoval hodnoty $7 k\Omega/sq$. Sada s Brij vykazovala srovnatelné výsledky, jako nejpříznivější se ukázal vzorek s 0,2 g FL a 4 vrstvami, naměřená hodnota odporu je $10 k\Omega/sq$. V obou případech se jedná o hodnoty blízké se odporům původní finální kompozice z práce Ing. Bartoše, na kterou navazují [8].

V Tab. 5 je barevně zvýrazněno, kdy byla naměřena nejnižší hodnota plošného odporu jednotlivých kompozic. I zde se ukázalo, že odpor nejdříve klesá s tloušťkou vrstvy, ale nastává limitní mez, od které opět stoupá. Tato mez měla u PEG tendenci nastat tím dříve, čím více tenzidu bylo obsaženo v kompozici. Avšak u tenzidu Brij se tento trend neukázal.



Obr. 21 Vrstvy vykazující nejlepší měrný odpor. Vrstva obsahující tenzid Brij – nalevo, vrstva obsahující PEG – napravo.

Tab. 5 Hodnoty plošného odporu a tloušťky vrstev všech vzorků PEG a Brij

	T [°C]	400 °C				600 °C						
		vrstev	1	2	3	4	vrstev	1	2	3	4	
PEG	0,05 g	d [μm]	0,532	0,909	1,014	1,661	d [μm]	-	-	-	-	
		odpor [MΩ/sq]	0,132	0,033	0,013	0,009	odpor [MΩ/sq]	0,078	0,025	0,009	0,007	
	0,075 g	d [μm]	0,225	0,659	0,899	1,255	d [μm]	-	-	-	-	
		odpor [MΩ/sq]	1,075	0,110	0,035	0,260	odpor [MΩ/sq]	0,429	0,063	0,048	5,803	
	0,1g	d [μm]	0,438	0,635	1,115	1,873	d [μm]	-	-	-	-	
		odpor [MΩ/sq]	1,006	0,136	0,072	48,909	odpor [MΩ/sq]	0,287	0,072	0,040	-	
	0,15g	d [μm]	0,363	0,648	1,827	3,864	d [μm]	-	-	-	-	
		odpor [MΩ/sq]	1,943	0,048	0,133	1,045	odpor [MΩ/sq]	0,291	0,020	0,340	5,992	
	0,2 g	d [μm]	0,432	0,697	1,679	3,933	d [μm]	-	-	-	-	
		odpor [MΩ/sq]	0,486	0,045	0,050	12,473	odpor [MΩ/sq]	2,203	0,205	0,226	56,501	
	Brij	0,05 g	d [μm]	0,531	0,812	0,981	1,624	d [μm]	-	-	-	-
			odpor [MΩ/sq]	0,321	0,092	0,055	0,052	odpor [MΩ/sq]	0,551	0,051	0,040	0,020
0,075 g		d [μm]	0,385	0,485	0,527	0,944	d [μm]	-	-	-	-	
		odpor [MΩ/sq]	2,292	1,170	0,690	0,281	odpor [MΩ/sq]	1,518	0,402	0,285	0,205	
0,1g		d [μm]	0,455	0,75	1,198	2,041	d [μm]	-	-	-	-	
		odpor [MΩ/sq]	0,168	0,076	0,071	0,085	odpor [MΩ/sq]	0,318	0,049	0,041	22,072	
0,15g		d [μm]	0,355	0,354	0,785	0,807	d [μm]	-	-	-	-	
		odpor [MΩ/sq]	3,336	0,647	0,421	0,251	odpor [MΩ/sq]	1,858	0,315	0,238	0,189	
0,2 g		d [μm]	0,581	0,873	1,106	1,29	d [μm]	-	-	-	-	
		odpor [MΩ/sq]	0,154	0,137	0,026	0,026	odpor [MΩ/sq]	0,205	0,028	0,014	0,010	

5.2.2. Profilometrie

Jak již bylo zmíněno, profilometrická měření jsou vyhodnocena pouze pro vzorky kalcinované na 400 °C. Hodnoty pro porovnání všech tenzidů jsou uvedeny v Tab. 6. Tloušťka vrstev s obsahem PEG nebo Brij se pohybuje v rozmezí zhruba 0,4 až 2 μm. Podrobnější výsledky pro vybrané tenzidy PEG a Brij jsou shrnuty v Tab. 5.

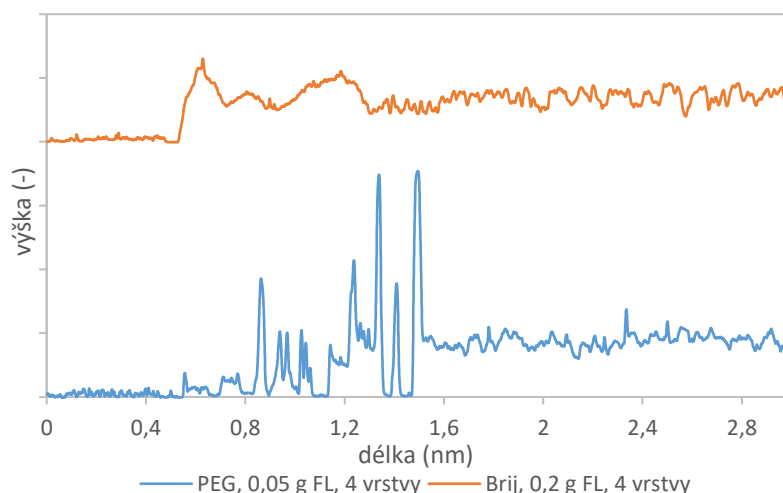
Tab. 6 Tloušťka vrstev při navážkách 0,1 g FL.

T [°C]	400 °C				
PEG	vrstev	1	2	3	4
	d [μm]	0,438	0,635	1,115	1,873
Brij (POE)	vrstev	1	2	3	4
	d [μm]	0,455	0,750	1,198	2,041
DDS	vrstev	1	2	3	4
	d [μm]	0,282	0,354	0,338	0,443
PVP	vrstev	1	2	3	4
	d [μm]	0,868	-	-	-

PVP vykazovalo nejtlustší vrstvy, to bylo způsobené špatným rozprostřením po substrátu a vytvořením hrbolů. DDS vytvářelo vrstvy nejtenčí, což mohlo mít vliv na celkovou vodivost. Avšak ani 4 vrstvy DDS, které svou tloušťkou 0,443 μm odpovídají jedné vrstvě zbylých dvou sad vzorků, nenabízí příznivé hodnoty plošného odporu. Jeví se tedy správné tuto FL vyřadit z dalších experimentů.

Podrobnější měření PEG a Brij neukázala, že by množství použité FL ve směsi mělo vliv na tloušťku vrstvy s tendencí vrstvy zvětšovat nebo naopak.

Na Obr. 22 vidíme záznam dvou vrstev, které vykazovaly nejnižší hodnoty odporu. V délkách 0-0,4 nm je zaznamenán substrát, pak pozorujeme zmíněné hrboly, které jsou způsobené zbytkovým lepidlem. Samotné vrstvy začínají přibližně od délky 1,6 nm. Vrstva obsahující PEG (modře zvýrazněna) i vrstva v Brij (oranžově zvýrazněna) je poměrně strukturovaná, avšak bez výrazných defektů. Pro přehlednější zobrazení je oranžová křivka odsazena nahoru, umístění ve grafu tak neodpovídá reálné výšce vrstvy.



Obr. 22 Profilometrický záznam vrstev

5.2.3. Měření zákalu

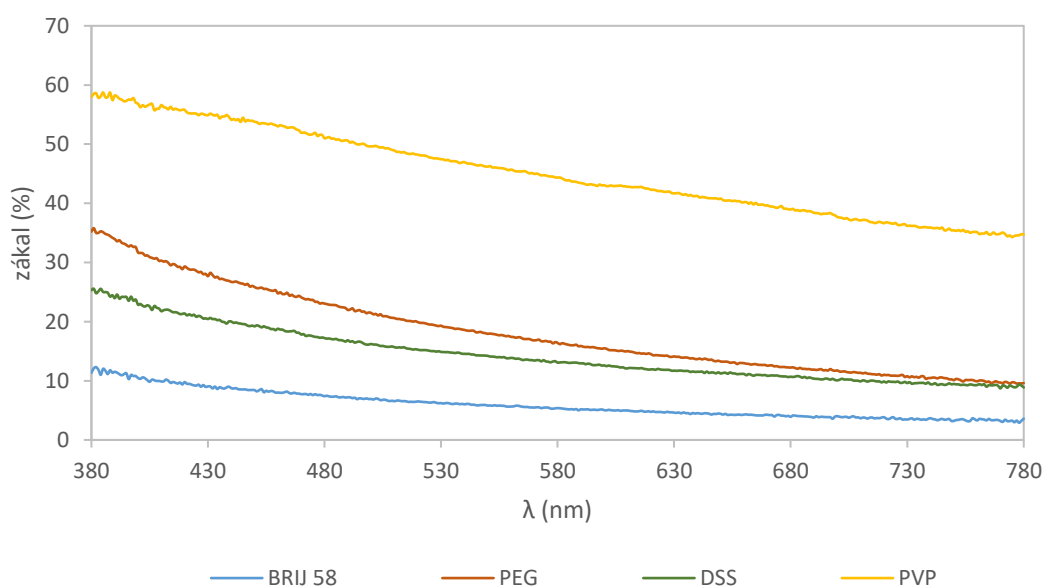
Pomocí integrační koule byl zákal měřen na všech připravených vzorcích. Porovnání jednotlivých FL pro 1 nanosenou vrstvu je možné pozorovat na Obr. 23 Obr. 25.

I když nejlepší vodivostní vlastnosti vykazoval PEG, v optických vlastnostech u většiny vzorků převládal Brij. Pro 1 vrstvu u navážky 0,1 g Brij byl zákal vypočítán mezi 3 % až 12 % v závislosti na vlnové délce, kdy zákal s λ klesá. U vzorku s PEG se zákal pohyboval v rozmezí 35 až 9 % a u DSS 25 až 9 %. Velmi zakalený se jevil vzorek PVP, který dosahoval zákalu v rozmezí 60 až 35 %.

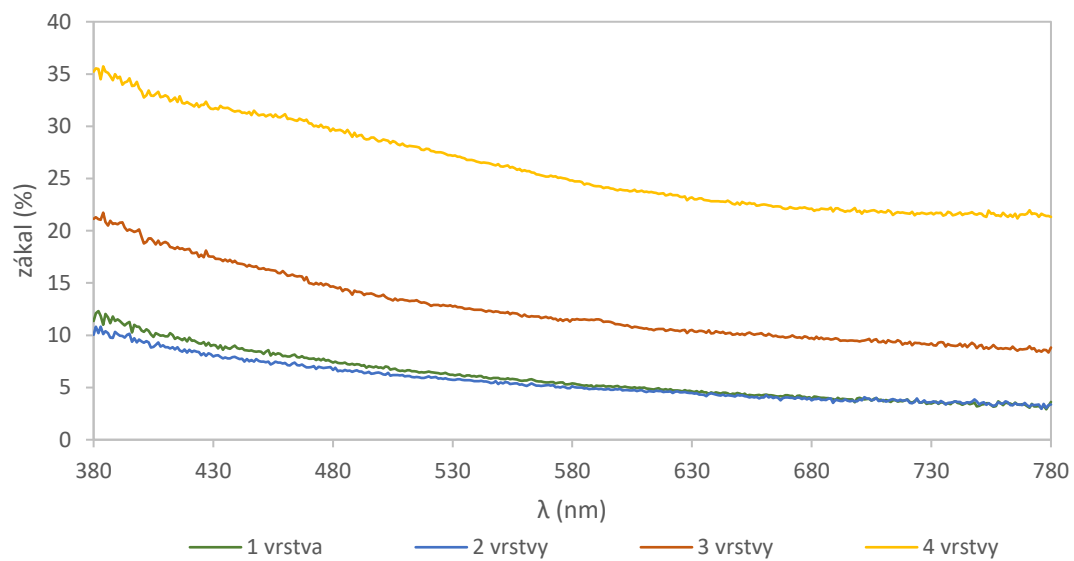
S vyšším počtem vrstev narůstá i výsledný zákal. Při vizuálním posouzení je s počtem vrstev zřejmá tendence tmavnutí vrstev do šedomodré barvy (Obr. 25 napravo). U 4 vrstev se již projevuje snížení transparentnosti. Zákal se pohybuje v rozmezí 35 % až 21 % v závislosti na vlnové délce.

Hodnoty zákalu v práci, na kterou navazují dosáhly 1 % v červené oblasti a 8 % modré oblasti spektra. Příměsi tak snížily transparentnost vzniklých vrstev.

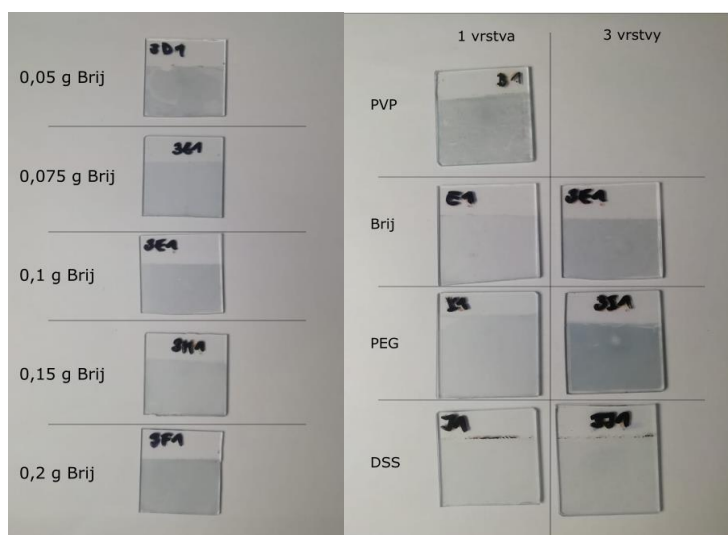
Z vrstev na Obr. 25 (nalevo) je možné posoudit, že pro různé množství FL mají vrstvy různý zákal. Avšak žádný konstantní trend (zvýšení či snížení) zákalu není u žádného tenzidu pozorován.



Obr. 23 Grafické znázornění zákalu vzorků s 1 vrstvou pro všechny FL, kalcinované na 400 °C



Obr. 24 Grafické znázornění zákalu pro vzorek s Brij 0,05 g FL, pro 1 až 4 vrstvy



Obr. 25 Vzhled vrstev při různém množství tenzidu Brij pro vzorky o 3 vrstvách (nalevo). Vzhled vrstev pro různé tenzidy, při navážce 0,1 g (napravo).

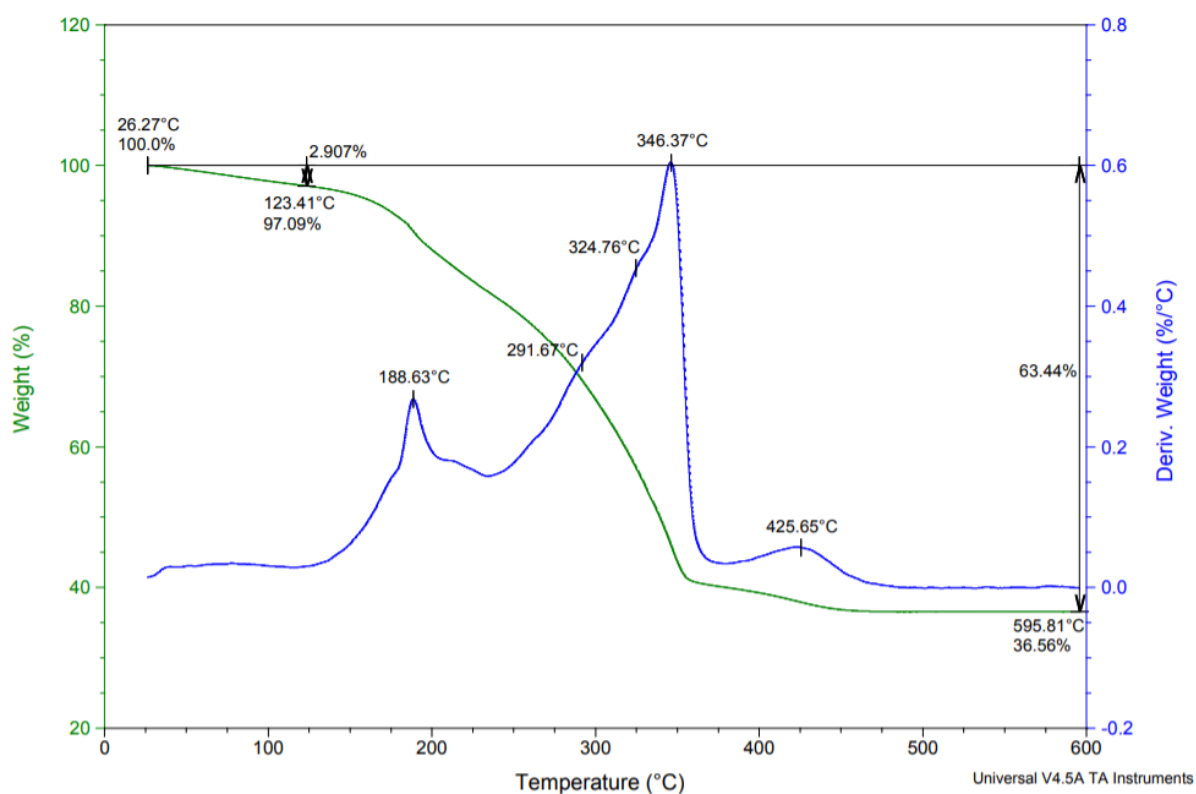
5.2.4. Termogravimetrická analýza (TGA)

Na Obr. 26 a Obr. 27 je zaznamenána termogravimetrická analýza dvou vybraných kompozic F a K. Vzorky pro měření byly oba sušeny v sušárně na 100 °C do odstranění vodné složky. Vysušené kompozice měly černé zbarvení, gelovou strukturu a vykazovaly vysokou lepkavost.

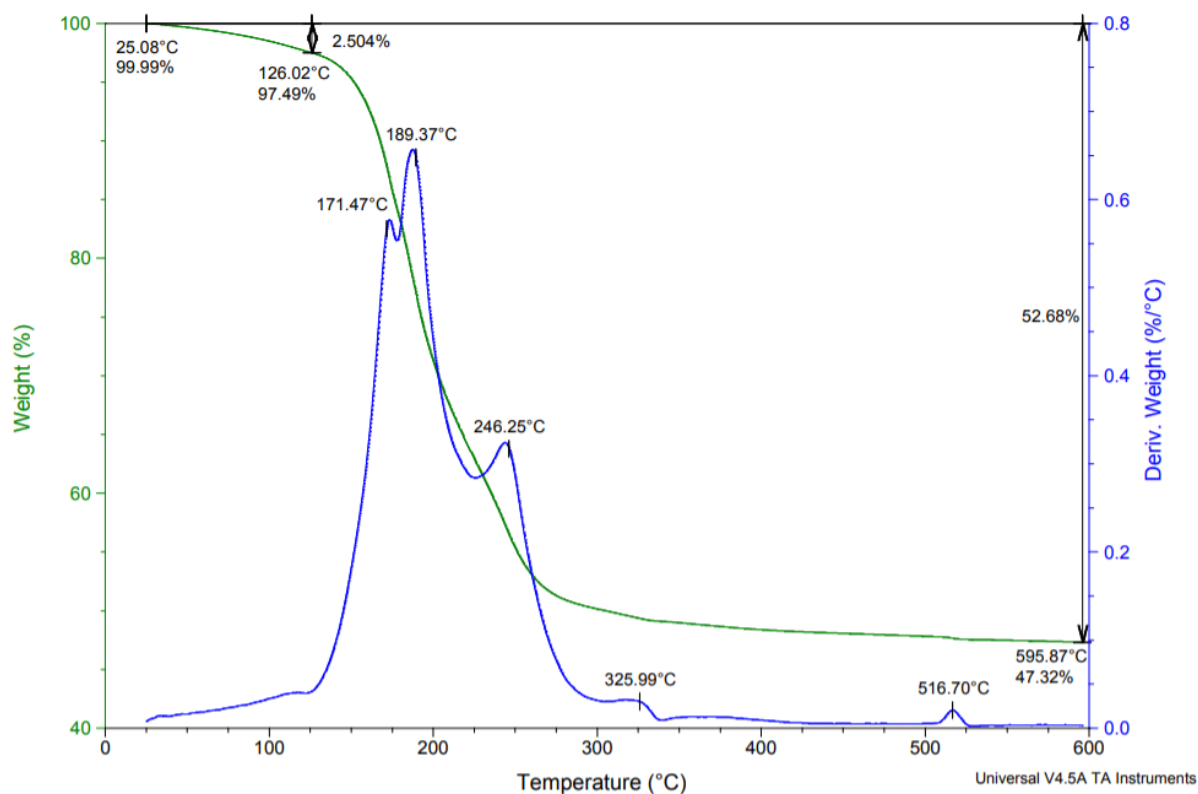
Kompozice F, ze sady vzorků obsahující Brij, ukázala pozvolný průběh degradace organické části, kdy většina degradace proběhla do 350 °C. Od 475 °C již sledujeme konstantní křivku a vzorek se dále nemění.

U vzorku K, ze sady obsahující PEG, má křivka větší spád. K degradaci jednotlivých složek došlo rychleji a většina reakce proběhla do 300 °C.

Vybrané hodnoty kalcinace byly 400 °C a 600 °C. U vzorků kalcinovaných na nižší teplotu jsme se tedy mohli setkat s menším zbytkovým obsahem uhlíku či jiných organických sloučenin. U teploty vyšší byla již vrstva tvořena čistě ATO.



Obr. 26 Termogravimetrická analýza kompozice F (Brij)



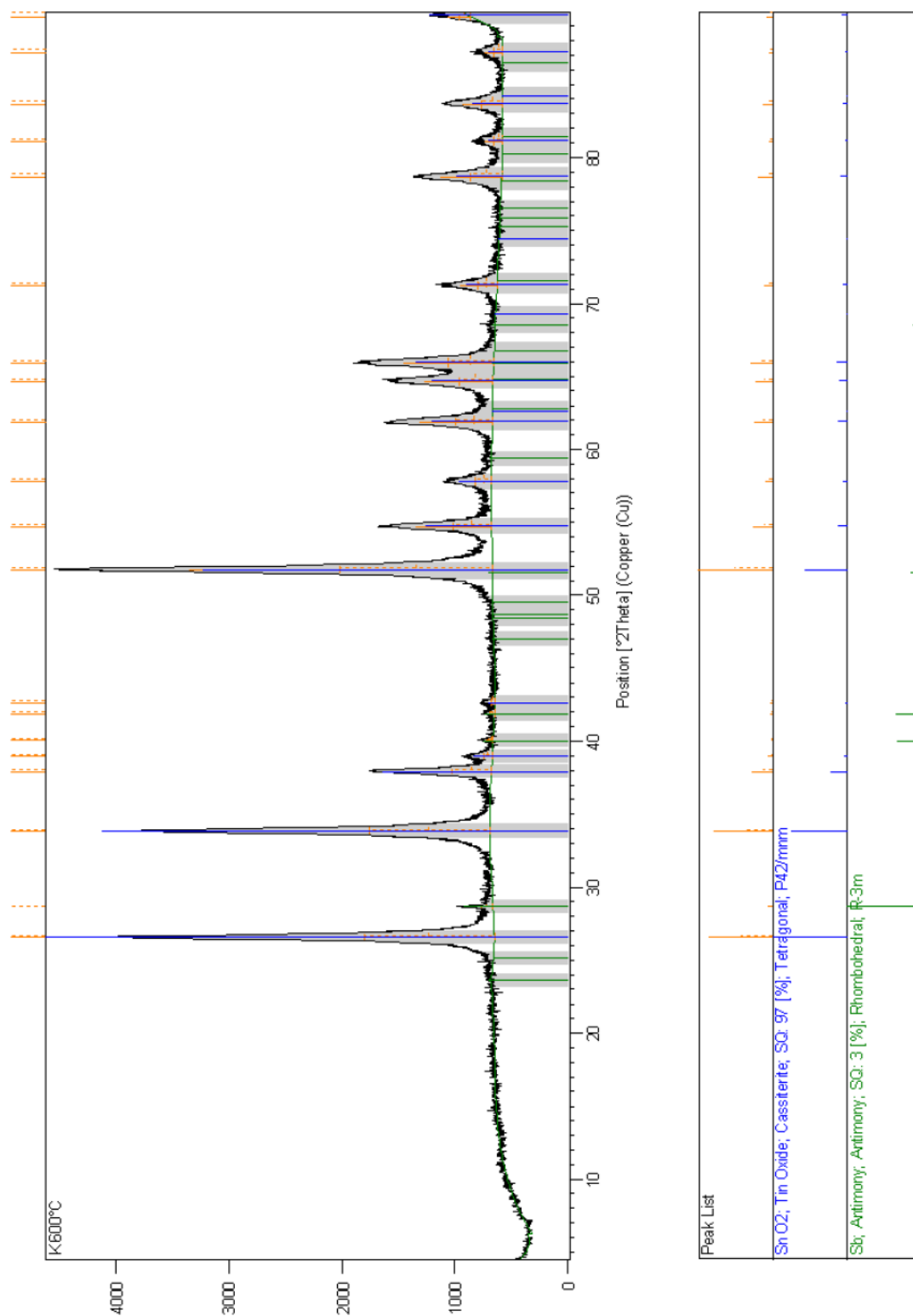
Obr. 27 Termogravimetrická analýza vzorku K (PEG)

5.2.5. XRD

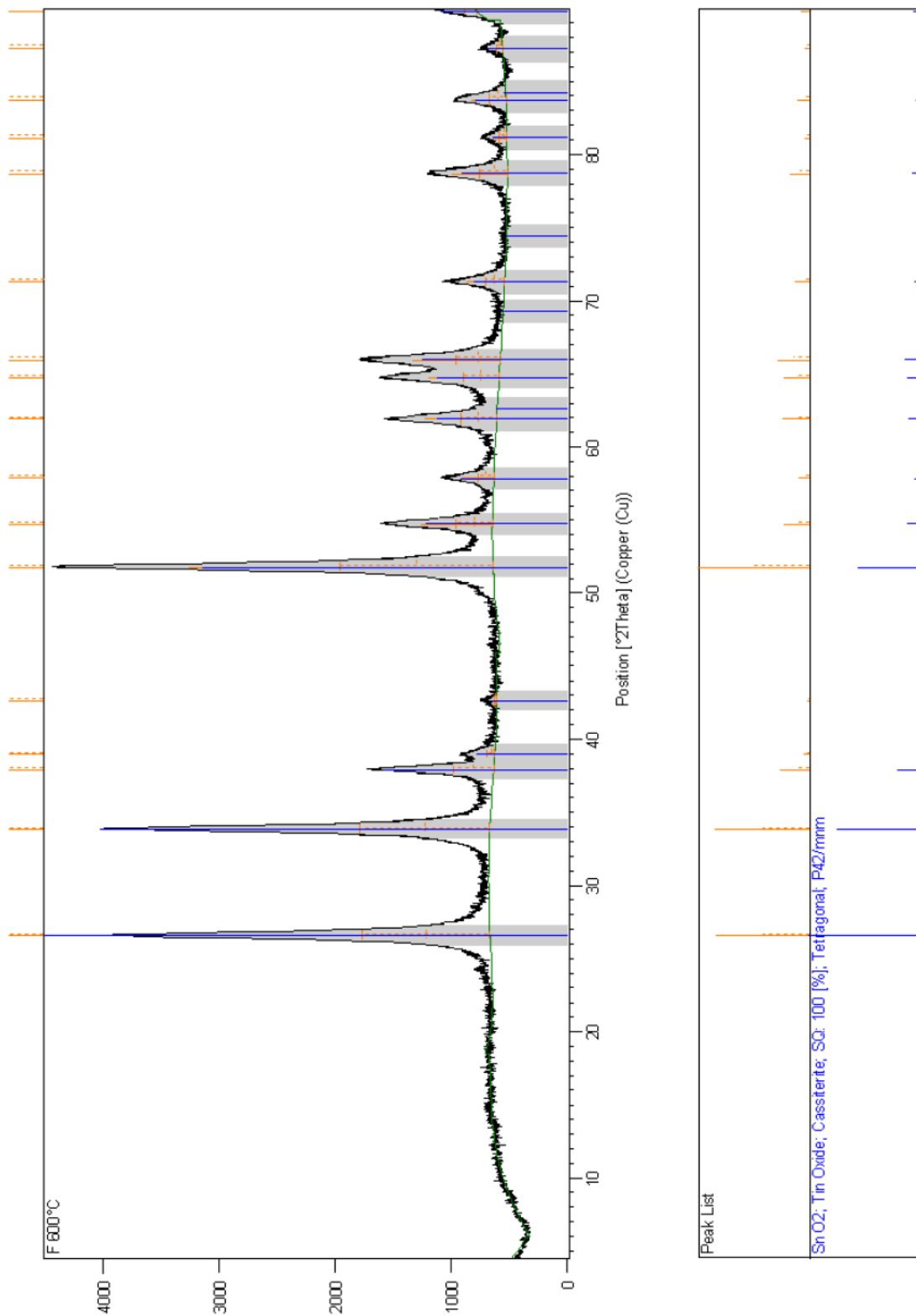
Byla vyhodnocena rentgenová krystalografie pro vybrané vzorky K (ze sady PEG) a F (sada Brij), které vykazují nejlepší elektrické vlastnosti. Výsledky jsou zobrazeny na Obr. 28, Obr. 29. Pro měření byla kompozice obsahující ATO nanočástice i filmotvornou látku vypálena v peci na 400 °C a 600 °C. V obou případech vznikl jemný prášek, lehce se lišící zbarvením. Prášek ze sady s Brij vykazoval černé zbarvení, prášek ze sady PEG byl namodralý. Použitý rentgenový zdroj zařízení obsahoval Cu anodu.

Vrstvy mají krystalovou strukturu, díky které se v grafu vykreslují jasné píky a mají i podíl amorfni složky, která se ukrývá pod křivkou v oblastech mezi píky. Pomocí knihovny bylo vyhodnoceno složení. Pro vzorky PEG byl obsah směsi z 97 % tvořen oxidem cíničitým, konkrétně ve formě kasiteritu a z 3 % se ve struktuře vyskytoval antimon. U sady Brij byl vzorek vyhodnocen ze 100 % na SnO₂, opět ve formě kasiteritu. Nicméně přítomnost antimonu se zde neukázala, ale Sb by měl být začleněn do struktury oxidu. K přesnějšímu určení bylo využito měření SEM a prvková mapa, aby bylo možné pozorovat začlenění Sb do struktury oxidu cíničitého.

Porovnání vzorků kalcinovaných při 400 °C a 600 °C ukázalo, že T nemá na výslednou strukturu vliv.

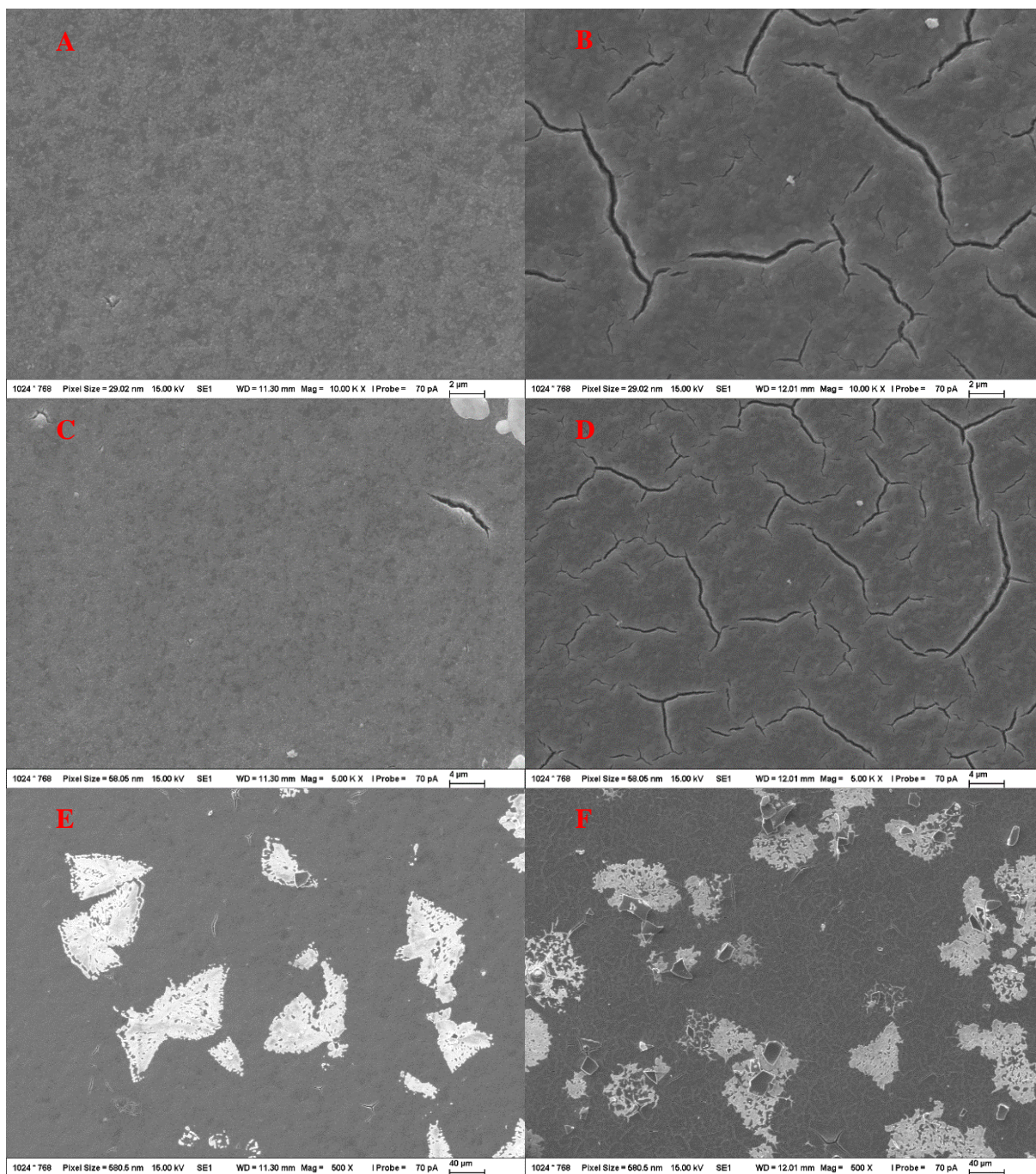


Obr. 28 Záznam XRD analýzy pro PEG pro vzorek kalcinovaný na 600 °C



Obr. 29 Záznam XRD analýzy pro Brij pro vzorek kalcinovaný na 600 °C

5.2.6. SEM

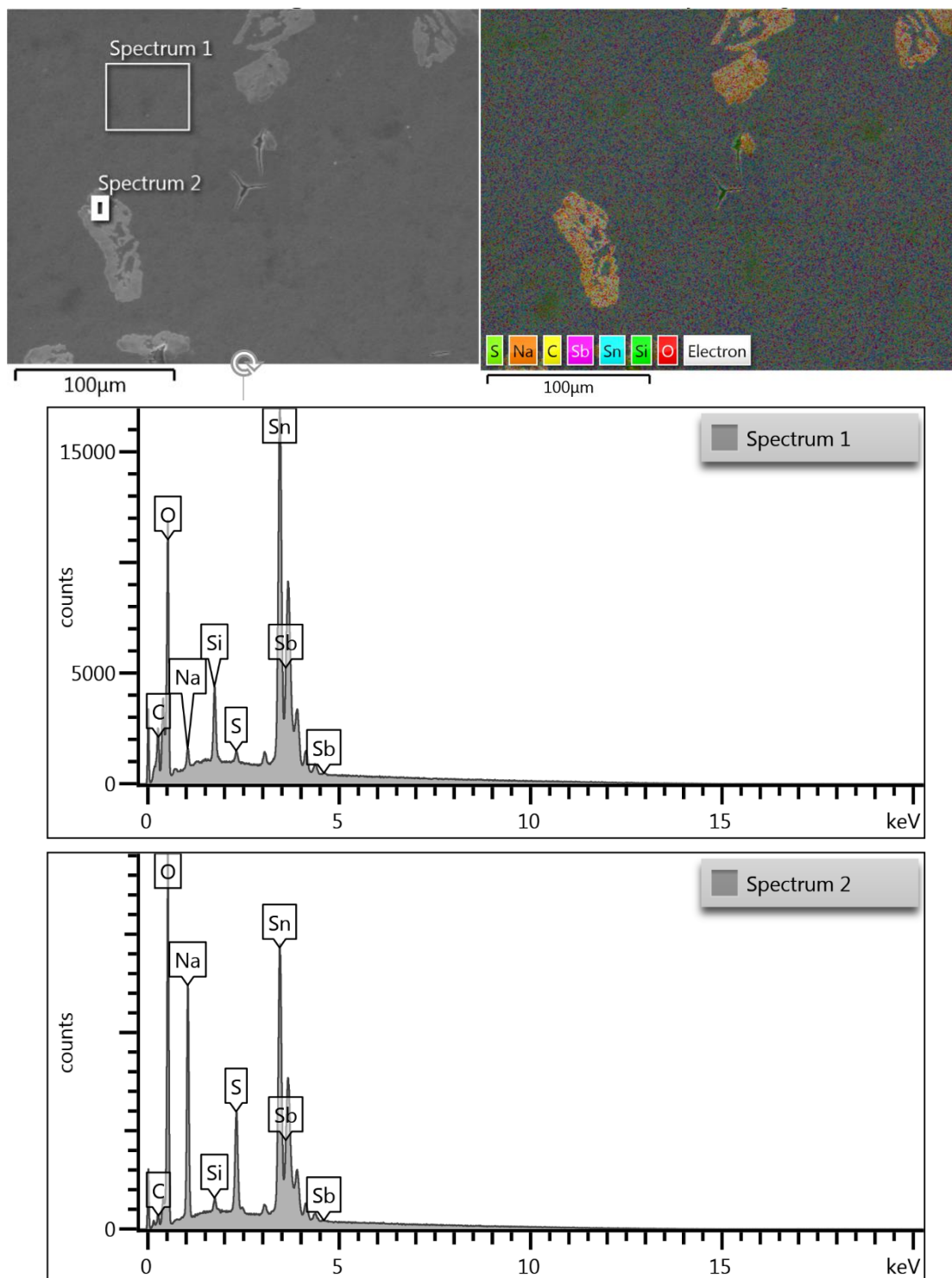


Obr. 30 Záznam ze SEM pro vzorky Brij (levá strana, A, C, E) a PEG (pravá strana, B, D, F)

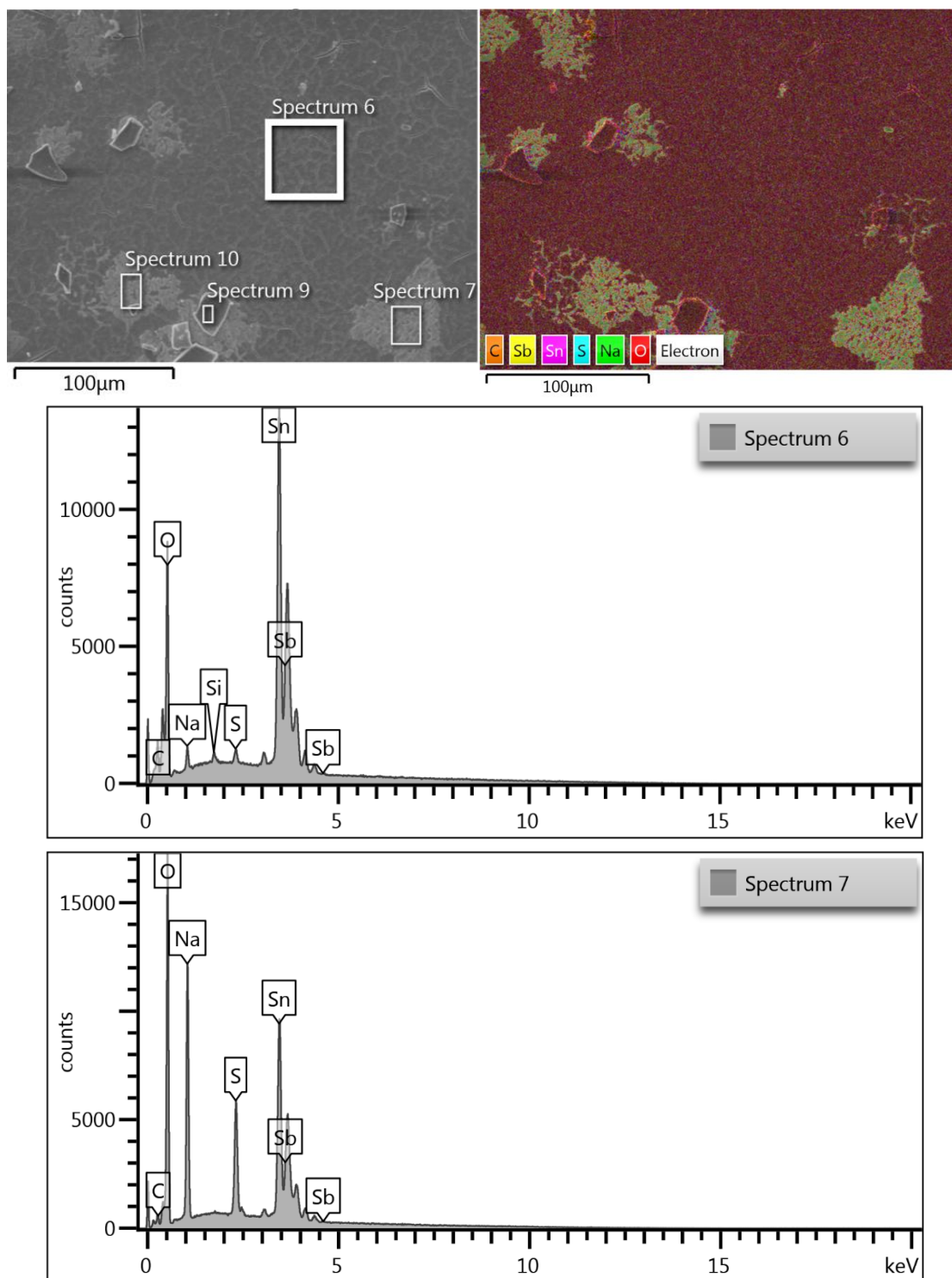
Obr. 30 zachycuje záznam SEM měření a porovnání vzorků Brij a PEG vedle sebe pro různá zvětšení. Od shora se zvětšení snižuje 10 000×, 5000×, 500×. Obrázky ukazují, že vzorky nalevo s Brij vytvořily daleko kompaktnější a hladší vrstvy s malým obsahem prasklin. Oproti tomu vrstvy s PEG jsou velmi popraskané. I tak ale vykazovali dobrou vodivost.

Pomocí prvkové mapy se u obou vzorků ověřilo, že antimon je rovnoměrně zabudován do struktury SnO₂, a to ve srovnatelném množství pro obě FL. Tab. 7 shrnuje celkové zastoupení prvků přes celou plochu vrstvy. Na obrázcích označených E a F je možné pozorovat světlé

krystalické útvary, které jsou rozmístěny po celé ploše vrstev. Jedná se o vzniklé nečistoty, které, jak ukázala prvková mapa (viz Obr. 31, Obr. 32 a Tab. 7), jsou tvořeny převážně S a Na. Vznik a výskyt těchto prvků ve vrstvách zatím nebyl jasně vysvětlen. Mohlo dojít k znečištění samotného substrátu nebo nanášecí kompozice. Ale sloučenina obsahující zmíněné prvky do použitých kompozic K a F přidána nebyla. Rozdíl v prvkovém zastoupení mezi vrstvou a nečistotou je možné pozorovat na grafickém znázornění u Obr. 31 a Obr. 32.



Obr. 31 Prvková analýza na SEM pro vzorek F (obsahující Brij). Prvkové zastoupení vrstvy ATO (graf nahoře), prvkové zastoupení nečistoty (graf dole).



Obr. 32 Prvková analýza na SEM pro vzorek K (obsahující PEG). Prvkové zastoupení vrstvy ATO (graf nahoře), prvkové zastoupení nečistoty (graf dole).

Tab. 7 Zastoupení jednotlivých prvků ve vrstvách

Brij		PEG	
Prvek	Zastoupení [%]	Prvek	Zastoupení [%]
C	2,98	C	2,23
O	24,06	O	24,29
Na	2,05	Na	3,29
Si	1,60	Si	0,14
S	0,76	S	1,24
Sn	58,49	Sn	58,33
Sb	10,05	Sb	10,49

5.2.7. Tištěné vrstvy

Vybrané kompozice, vykazující nejlepší požadované vlastnosti měly být naneseny na inkjetové tiskárně. Dle již zmíněných důvodů bylo možné natisknout jen jednu variantu kompozice, a to sadu s tenzidem Brij, která pak byla kalcinována na 400 °C.

Vzhledem k tomu, že tisková hlava nanášela velmi malé množství materiálu, bylo nutné tisknout několik vrstev přes sebe. Jednotlivé filmy byly natištěny s celkovým počtem vrstev: 1, 2, 3, 4, 5 a 2, 4, 6, 8, 10. I při takovém množství vrstev byl výsledný film příliš tenký. Malé množství materiálu vedlo i k vysoké transparentnosti.

Pro vrstvy byl změřen měrný odpor na čtyřbodové sondě, hodnoty jsou uvedeny v Tab. 8. Hroty čtyřbodové sondy byly přikládány na vrstvy kolmo a po směru tisku. U všech vzorků se pohybujeme v jednotkách $M\Omega/sq$. Tak vysoký odpor je možné vysvětlit velice tenkou vrstvou materiálu. Se zvyšováním počtu vrstev se odpor snižoval, avšak i při deseti vrstvách je stále příliš velký. Měření v různém směru natištěných linií ukázalo, že směr má na hodnotu odporu vliv. Ve většině případů byly naměřené hodnoty nižší ve směru linií. Na záznamu SEM docházelo k destrukci vrstvy proudem elektronů a nebylo možné pořídit kvalitní snímek.

V souhrnu, s takovými parametry není možné tištěné vrstvy dostatečně porovnat se vzorky, které byly naneseny spin-coatingem.



Obr. 33 Nanesené vrstvy na inkjetové tiskárně pro kompozici s Brij. Vlevo 5 vrstev, vpravo 10 vrstev. Vrstvy jsou velice tenké a na fotografii je nelze zpozorovat.

Tab. 8 Hodnoty měrného odporu natištěných vrstev

	Počet vrstev	1	2	3	4	5
Po směru linií	odpor [$M\Omega/sq$]	7,33	3,49	6,00	4,72	3,60
	sm. odch. [$\pm M\Omega/sq$]	0,86	0,50	1,00	0,82	1,00
Kolmo na linie	odpor [$M\Omega/sq$]	5,00	4,90	3,60	5,00	7,00
	sm. odch. [$\pm M\Omega/sq$]	1,00	0,50	0,20	1,00	0,80
	vrstev	2	4	6	8	10
Po směru linií	odpor [$M\Omega/sq$]	5,00	4,40	3,60	3,60	2,70
	sm. odch. [$\pm M\Omega/sq$]	1,00	0,80	0,70	1,00	0,80
Kolmo na linie	odpor [$M\Omega/sq$]	5,10	5,00	8,10	3,60	3,30
	sm. odch. [$\pm M\Omega/sq$]	0,30	1,00	0,50	0,40	0,20

6 ZÁVĚR

Diplomová práce se zaměřovala na transparentní vodivé vrstvy, konkrétně na oxid cíničitý dopovaný antimonem. V současnosti se jedná hojně využívaný materiál, zejména pro přípravu tištěných elektrod. Materiálový tisk vrstev nám nahrazuje dnes rozšířenější nanášení z plynné fáze. Metody z plynné fáze nám sice vytváří pevné a kompaktní vrstvy, avšak jsou náročné na typ zařízení, cenu a jsme limitováni i velikostí aparatury. Zaměření se na kapalně nanášení spolu přináší i potřebu vývoje kompozic pro nanášení.

Práce se soustředila na navržení tiskové formule, která by vykazovala dobré potahovací vlastnosti, smáčela povrch substrátu a po vytvrdnutí by vytvořila pevné kompaktní vrstvy s dobrými optoelektrickými vlastnostmi.

Pro navržení kompozice byl zvolen tzv. „brick and mortar“ přístup, který kombinuje mletí ATO nanočástic a sol-gel roztoku pro vytvoření pevné a uspořádané struktury výsledné vrstvy. Zároveň pro lepší smáčení substrátu a zabránění tvorby linií materiálu při tisku, se přistoupilo na tzv. templátovací metodu. Jako templátovací činidlo byly zvoleny čtyři povrchově aktivní látky polyvinylpyrrolidone, dioctylsufosukcinát sodný, polyethylenglycol a polyoxyethylen (zvaný jako Brij 58). První dva tenzidy nevykazovaly dobré vodivostní parametry. Jako dobré varianty se ukázaly PEG a Brij, u kterých bylo dosaženo příznivých hodnot měrného odporu a vysoké transparentnosti.

Pro přípravu vrstev byla zvolena technika spin-coating, aby bylo možné kompozici nejdříve charakterizovat, než se využije na tisk. Základní charakteristika se skládala ze stanovení měrného odporu, zákalu a tloušťky vrstev. U vybraných vzorků s dobrými parametry se vyhodnotila krystalová struktura metodou XRD, prvková analýza metodou SEM a stabilita pomocí TGA.

Nejnižší odpor byl vyhodnocen pro sadu vzorků obsahující tenzid PEG. Nejlepšího výsledku dosáhl vzorek s navázkou 0,05 g polyethylenglycolu s 1ml roztoku ATO nanočástic v solu a 1 ml isobutanolu s hodnotou 7 k Ω /sq. Sada vzorku obsahující Brij vykazovala srovnatelné výsledky, kdy nejnižší hodnota 10 k Ω /sq byla naměřena pro vzorek obsahující 0,2 g Brij s 1 ml roztoku ATO nanočástic v solu a 1 ml isobutanolu. Dosažené výsledky jsou srovnatelné s hodnotami z literatury.

Vzorky dosahovaly relativně dobré transparentnosti. Kompozice s obsahem Brij o navážce 0,1 g vykazovala nejnižší hodnoty zákalu v rozmezí od 3 až 10 % v závislosti na vlnové délce.

Techniky XRD a SEM ukázaly začlenění Sb do struktury SnO₂ a vytvoření kompaktních tenkých vrstev. Rozdíl ve struktuře PEG a Brij ukázala metoda SEM, kde vzorek s tenzidem PEG obsahuje velké množství prasklin, a vzorek s Brij je poměrně hladký. Vzhled vrstev se mohl projevit na výsledné vodivosti, ale i přes popraskanou strukturu vrstva s PEG vykazovala nejlepší vodivost. Elektronová mikroskopie také ukázala přítomnost útvarů, obsahující S a Na. Přítomnost těchto prvků zatím nebyla objasněna a pravděpodobně se jedná o znečištění.

Charakterizace vrstev nanesených spin-coatingem ukázala přívětivé výsledky a vybrané kompozice byly připraveny pro tisk na inkjetové tiskárně. Vzhledem k malým tryskám tiskové hlavy nebylo možné natisknout obě varianty kompozic, neboť sada obsahující PEG tiskovou hlavu ucpana. Natištěna byla tedy pouze kompozice s Brij. Navzdory předešlým charakterizacím se však po natištění kompozice neprojevovala lepší vlastnosti a stále se

vyskytovalo shlukování do linií ve směru tisku. Dalším negativem byly nové tiskové hlavy. Na začátku se používaly hlavy o objemu 10 pl, ale výrobce již dodává pouze hlavy o objemu 2,5 pl, a tak bylo možné nanášet jen velmi malé množství tiskové kompozice. Nanesené vrstvy proto byly příliš tenké a nebylo možné provést dostatečné množství charakterizačních měření pro jejich porovnání s vrstvami připravenými metodou spin-coating. Je potřeba kompozici podrobit dalším experimentům a úpravám, aby byla přizpůsobena konkrétní tiskové hlavě a nedocházelo k jejímu ucpávání.

V souhrnu, připravená kompozice obsahující ATO nanočástice a tenzid polyethylenglycol či polyoxyethylen(20)cetyether vykazuje dobré optoelektrické vlastnosti. Příměs organické složky pomáhá se smáčivostí kompozice k substrátu, neovlivňuje negativně vodivost vrstev, a ani se výrazně neprojevila ve výsledné transparentnosti. Vzniklá kompozice tak vykazuje vysoký potenciál pro použití v dalších aplikacích a bude se ní dále pracovat.

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

ATO	antimon tin oxide
BaM	brick and mortar
Brij	polyoxyethylene(20)cetyether
CNT	carbon nanotubes
CS	kontinuální inkjetový tisk
CVD	chemické napařování
DoD	inkjetový tisk drop-on-demand
DTA	diferenciální termická analýza
DSS	dioctylsulfosukcinát sodný
FL	filmotvorná látka
FTO	fluor tin oxide
ITO	indium tin oxide
PEG	polyethylenglycol
PVA	polyvinylalkohol
PVD	fyzikální napařování
PVP	polyvinylpyrrolidon
POE	polyoxyethylene
SEM	rastrovací elektronová mikroskopie
TCO	transparent conductive oxide
TG	termogravimetrie
XPS	rentgenová fotoelektronová spektroskopie
XRD	rentgenová difrakce

8 ZDROJE

- [1] Drápala, J.; Kursá, M.; Elektrotechnické materiály: učební text. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, 2012. ISBN 978-80-248-2570-0.
- [2] Encyclopaedia Britannica: book of the year 2004. Chicago: Encyclopaedia Britannica, c2004. ISBN 1-59339-100-5. C
- [3] Minami, T. (2005). Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes. *Semiconductor Science and Technology*. doi:10.1088/0268-1242/20/4/004
- [4] Dvorský, V. Transparentní elektricky vodivé vrstvy oxidu cínitého připravené z anorganických prekurzorů. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2017. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Petr Dzik, Ph.D.
- [5] Alam M.J., Cameron D.C. (2000). Optical and electrical properties of transparent conductive ITO thin films deposited by sol-gel process. *Thin Solid Films*.
- [6] Batzill M, Diebold U. (2005). The surface and materials science of tin oxide. *Progress in Surface Science*.
- [7] Fadavieslam, M. R. (2016). Effect of Sb doping on the structural, electrical, and optical properties of SnO₂ thin films prepared through spray pyrolysis. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*.
- [8] Bartoš, Radim. Příprava a charakterizace oxidických vodivých vrstev . Brno, 2019. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/116355>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce Petr Dzik.
- [9] Doyan, A., Susilawati, Harjono, A., Azzahra, S., & Taufik, M. (2019). Characterization of Tin Oxide Doping Antimony Thin Layer with Sol- Gel Spin Coating Method for Electronic Device. *Materials Science Forum*.
- [10] Scriven, L. E. (1988). Physics and Applications of DIP Coating and Spin Coating. *MRS Proceedings*. doi:10.1557/PROC-121-717
- [11] Vazque-arreguin, R., Aguilar-Frutis, M., Falcony-Guajardo, C., Castañeda-Galván, A., Mariscal-Becerra, L., Gallardo-Hernández, S., ... García-Rocha, M. Electrical, Optical and Structural Properties of SnO₂:Sb:F Thin Films Deposited from Sn(acac)₂ by Spray Pyrolysis. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*.
- [12] Kuscer, Danjela. (2020). Screen Printing. Reference Module in Materials Science and Materials Engineering. doi:10.1016/B978-0-12-803581-8.12082-X
- [13] CHen, S.-P., Chiu, H.-L., Wang, P.-H., & Liao, Y.-C. (2015). Inkjet Printed Conductive Tracks for Printed Electronics. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*.
- [14] Stančík J. (2010). Degradace inkoustových výtisků. Brno: Ústav fyzikální a spotřební chemie, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická.
- [15] Saul, Louise. (2019). An In-Depth Look at Bottom Up Nanofabrication. *AZoNano*. Retrieved on 2021 from <https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=5079>.
- [16] Critchley, Liam. (2018). An In-Depth Look at Top Down Nanofabrication. *AZoNano*. Retrieved on 2021 from <https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=5106>.
- [17] Nanoparticle synthesys. Nanoparticle science instruments. Obrázek dostupný z: <https://www.nanoscience.com/techniques/nanoparticle-synthesis/>
- [18] Fattakhova-Rohlfing, D., Szeifert, J. M., Yu, Q., Kalousek, V., Rathouský, J., & Bein, T. (2009). Low-Temperature Synthesis of Mesoporous Titania–Silica Films with Pre-Formed Anatase Nanocrystals. *Chemistry of Materials*. doi:10.1021/cm803494u

- [19] Binpeng Zhang, Dongjie Yang, Wensheng Lin, Huan Wang, Yong Qian, Xueqing Qiu. (2021). In situ synthesis of “brick and mortar”-type lignin-derived carbon/TiO₂ composite with a remarkable photocatalytic performance. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. doi: 10.1016/j.jiec.2021.01.040
- [20] Makhlof, A.; Tiginyanu, I. *Nanocoatings and Ultra-Thin Films - Technologies and Applications*. Woodhead Publishing.
- [21] Trojek, Jan. (2007). Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita v Brně. Dostupné z: <https://is.muni.cz/th/s8ue8/DP.pdf>
- [22] Rusnák, J.; Zelňák M.; Valíček, J.; Kadnár, M.; Hloch, S.; Hlaváček, P.; Kušnerová M.; ČEP, R.; Kadnár, J. (2011). Measurement of titanium surface roughness created by non-conventional cutting technology. *Research in Agricultural Engineering*, 57 (Special Issue). doi:10.17221/48/2010-rae
- [23] Bartoš, (2004) Martin. *Analytická chemie I*. Pardubice: Univerzita Pardubice. ISBN 80-7194-723-7.
- [24] Palmer J.M., Grant Barbara G. (2010). *The art of radiometry*. Bellingham, Wash.: SPIE Press.
- [25] Padera F. Haze (2009). *Measurements Using An Integrating Sphere*.
- [26] Saňák T. (2018) Vliv morfologických vlastností oxidu titaničitého na fyzikálněchemické vlastnosti fotokatalytických povlaků. Brno: Ústav fyzikální a spotřební chemie, Fakulta Chemická, VUT v Brně.
- [27] Difrakce rentgenového záření. České Vysoké Učení Technické v Praze. Dostupné z: http://vega.fjfi.cvut.cz/docs/sfbe/rtg_difrakce/4.html.
- [28] Zhou, W.; Wang, Z. L. (2006). *Scanning Microscopy for Nanotechnology. Fundamentals of Scanning Electron Microscopy (SEM)*. doi:10.1007/978-0-387-39620-0_1
- [29] Časlavský J. (2017) *Rentgenová Fluorescence*. Faculty of Chemistry, Brno University of Technology. Dostupné z: <https://moodle.vutbr.cz/mod/resource/view.php?id=160645>
- [30] Difrakce rentgenového záření. České Vysoké Učení Technické v Praze. Dostupné z: http://vega.fjfi.cvut.cz/docs/sfbe/rtg_difrakce/4.html.
- [31] Šafářová K. Skenovací (rastrovací) elektronová mikroskopie. Centrum pro výzkum nanomateriálů, Olomouc. Dostupné z: http://nanosystemy.upol.cz/download/2009/12-ws/safarova_sem.pdf
- [32] Daoli, Z.; Zhibng, D.; Jianbing, Z.; Liangyan Ch. (2006). Microstructure and electrical properties of antimony-doped tin oxide thin film deposited by sol-gel process. doi:10.1016/j.matchemphys.2005.09.038
- [33] Krishnakumar, T.; Jayprakash, R.; Pinna, N.; Phani, A.R.; Passacantado, M.; Santucci, S. (2009). Structural, optical and electrical characterization of antimony-substituted tin oxide nanoparticles. doi:10.1016/j.jpcs.2009.05.013
- [34] Lim, J., Jeong, B. Y., Yoon, H. G., Lee, S.-N., & Kim, J. (2012). Inkjet-Printing of Antimony-Doped Tin Oxide (ATO) Films for Transparent Conducting Electrodes. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*.
- [35] Liu, S., Liu, J., Wen, B., Jiang, W., Liu, C., Ding, W., Chai, W. (2016). Structural, morphological, electrical and optical properties of SnO₂ nanoparticles: influence of Sb doping. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. doi:10.1007/s10854-016-4647-6

- [36] Esro, M.; Georgakopolus, S.; Lu, H.; Vourlias, G.; Krier, A.; Milne, B.; Gillin, W. P.; Adamopoulos, G. (2016). Solution processed SnO₂:Sb transparent conductive oxide as alternative to Indium Tin Oxide for applications in Organic Light Emitting Diodes. *J. Mater. Chem. C*. doi:10.1039/C5TC04117A
- [37] Zhu, J., Tay, B. Y., & Ma, J. (2006). Synthesis of mesoporous tin oxide on neutral surfactant templates. *Materials Letters*.
- [38] Wu, Q. Rankin, S. E. (2009). Preparation of ITO Mesoporous Thin Films by a Surfactant-Templated Sol-Gel Route. *Konference 2009 AIChE Annual Meeting*.
- [39] Abdolahi Sadatlu, Mohamad Amin; Mozaffari, Naeimeh (2016). Synthesis of mesoporous TiO₂ structures through P123 copolymer as the structural directing agent and assessment of their performance in dye-sensitized solar cells. *Solar Energy*. doi:10.1016/j.solener.2016.03.056
- [40] Marcolin, P (2017). Influence of the Polyethyleneglycol Plasticizer on the Mechanical and Electrochemical Properties of Siloxane Hybrid Films Applied on Tinplate. *International Journal of Electrochemical Science*. doi:10.20964/2017.02.17
- [41] J. Fan, M. Guerrero, A. Carretero-Genevri et al. (2017). Evapo-ration-induced self-assembly synthesis of Ni-doped meso-porous SnO₂ thin films with tunable room temperature magnetic properties. *Journal of Materials Chemistry C*.
Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/349369767_Preparation_and_Recent_Developments_of_TiSnO2-Sb_Electrodes .
- [42] Nehru, D. Parasuraman, R. Umarji, A.M. Dasgupta, S. (2021). Ultra-high response ethanol sensors from fully-printed co-continuous and mesoporous tin oxide thin films. *Journal of alloys and compounds*. doi:10.1016/j.jallcom.2021.158815
- [43] Szeifert, J. M., Fattakhova-Rohlfing, D., Georgiadou, D., Kalousek, V., Rathouský, J., Kuang, D., Bein, T. (2009). “Brick and Mortar” Strategy for the Formation of Highly Crystalline Mesoporous Titania Films from Nanocrystalline Building Blocks. *Chemistry of Materials*. doi:10.1021/cm8029246
- [44] Fulvio, P. F., Mayes, R. T., Wang, X., Mahurin, S. M., Bauer, J. C., Presser, V., ... Dai, S. (2011). “Brick-and-Mortar” Self-Assembly Approach to Graphitic Mesoporous Carbon Nanocomposites. *Advanced Functional Materials*. doi:10.1002/adfm.201002641
- [45] Szeifert, J. M., Fattakhova-Rohlfing, D., Rathouský, J., & Bein, T. (2012). Multilayered High Surface Area “Brick and Mortar” Mesoporous Titania Films as Efficient Anodes in Dye-Sensitized Solar Cells. *Chemistry of Materials*. doi:10.1021/cm202218w
- [46] Cheng, J., Gu, G., Guan, Q., Razal, J. M., Wang, Z., Li, X., & Wang, B. (2016). Synthesis of a porous sheet-like V₂O₅-CNT nanocomposite using an ice-templating “bricks-and-mortar” assembly approach as a high-capacity, long cycle life cathode material for lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*. doi:10.1039/c5ta10414a
- [47] Shi, Y., Wu, G., Chen, S.-C., Song, F., & Wang, Y.-Z. (2020). Green Fabrication of High-Performance Chitin Nanowhiskers/PVA Composite Films with a “Brick-and-Mortar” Structure. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. doi:10.1021/acssuschemeng.0c06736
- [48] R.M. Ottenbrite, R. Javan. (2005). *Encyclopedia of Condensed Matter Physics*.