

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta chemická

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Brno, 2019

Bc. Radim Bartoš



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 A CHARAKTERIZACE OXIDICKÝCH
VODIVÝCH VRSTEV**

FABRICATION AND CHARACTERIZATION OF OXIDIC CONDUCTIVE LAYERS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Radim Bartoš

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Petr Dzik, Ph.D.

BRNO 2019

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1360/2018 Akademický rok: 2018/19
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Student: **Bc. Radim Bartoš**
Studijní program: Spotřební chemie
Studijní obor: Spotřební chemie
Vedoucí práce: **doc. Ing. Petr Dzik, Ph.D.**

Název diplomové práce:

Příprava a charakterizace oxidických vodivých vrstev

Zadání diplomové práce:

1. Prostudujte relevantní literární zdroje a sestavte rešerši shrnující současný stav poznání o TCO vrstvách
2. Navrhněte a optimalizujte kapalně formulace pro depozice TCO vrstev odvozených od oxidu antimonečného (ATO)
3. Prostudujte možnosti přípravy ATO vrstev konvenčními technikami a materiálovým tiskem
4. Prostudujte vlastnosti připravených vrstev a optimalizujte proces jejich přípravy

Termín odevzdání diplomové práce: 10.5.2019:

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

Bc. Radim Bartoš
student(ka)

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

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2019

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

Abstrakt

Byly připraveny kapalné kompozice pro solgelovou depozici oxidu cíničitého dopovaného antimonem z anorganických prekurzorů chloridu cíničitého a chloridu antimonitého. Do kompozice byly dispergovány ATO nanočástice. Z této formulace byly pomocí spin coatingu připraveny tenké vrstvy. Kompozice byla podrobena termickým analýzám TGA a DSC. Plošný odpor byl změřen čtyřbodovou sondou, tloušťka a drsnost byly zjišťovány profilometricky. Vrstvy byly analyzovány metodou rentgenové difrakce (XRD), rastrovací elektronové mikroskopie (SEM), rentgenové fotoelektronové spektrometrie (XPS). Transmittance a zákal byl zjišťován spektrometricky s využitím integrační koule.

Klíčová slova

Oxid cíničitý, oxid antimonitý, ATO, sol-gel, materiálový tisk, depozice z kapalné fáze, spin coating, tenké vrstvy

Abstract

Liquid composition for antimony doped tin oxide solgel deposition was prepared. Anorganic precursors of tin and antimony were used (tin(IV) chloride, antimony(III) chloride). ATO nanoparticles were dispersed in composition. This composition was used for spincoating deposition of thin films. Composition was analyzed by thermal analysis TGA and DSC. Sheet resistance of prepared samples were examined by four probe sensing. RMS roughness and thickness was measured by profilometry. Samples were analyzed by scan electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Transmittance and haze were measured and calculated by UV-VIS spectrometry with integration sphere.

Key words

Tin oxide, antimony, ATO, sol-gel, material printing, deposition from liquid phase, spin coating, thin films

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.

Prohlášení:

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

.....
Podpis studenta

Poděkování:

Chtěl bych poděkovat svému vedoucímu, doc. Ing. Petru Dzikovi, PhD. za odborné, obětavé a vstřícné vedení mé práce. Poděkovat bych chtěl také prof. Ing. Michalu Veselému, CSC. jako vedoucímu laboratoře za vstřícnost, kterou mi v průběhu práce mnohokrát prokazoval. V neposlední řadě bych rád poděkoval své rodině za podporu v po celou dobu mého dosavadního studia a také svým kolegům v laboratoři za vytvoření příjemné a přátelské atmosféry v laboratoři.

Obsah

1	ÚVOD.....	6
2	TEORETICKÁ ČÁST	7
	2.1 Polovodiče	7
	2.1.1 n-typ	7
	2.1.2 p-typ	7
	2.1.3 Dopování	8
	2.2 Metody nanášení tenkých vrstev z kapalné fáze.....	9
	2.2.1 Kapalné formulace	9
	2.2.2 Spin coating.....	10
	2.2.3 Dip coating	11
	2.2.4 Sprejová pyrolýza.....	11
	2.2.5 Inkjetový tisk.....	12
	2.3 Metody nanášení tenkých vrstev z plynné fáze	14
	2.3.1 Chemické napařování (CVD).....	14
	2.3.2 Fyzikální napařování (PVD)	15
	2.4 Principy použitých analytických metod.....	16
	2.4.1 Čtyřbodová sonda.....	16
	2.4.2 Měření zákalu integrační koulí.....	17
	2.4.3 Profilometrie a povrchová drsnost	18
	2.4.4 Termická analýza TGA a DSC.....	20
	2.4.5 Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM).....	21
	2.4.6 Rentgenová difrakce (XRD).....	23
	2.4.7 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS)	24
	2.5 Současný stav problematiky	25
3	CÍLE PRÁCE.....	27
4	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	28
	4.1 Použité chemikálie, materiály a přístroje.....	28
	4.2 Přípravy kompozic a vzorků.....	29
	4.2.1 Zásobní sol	29
	4.2.2 Čištění substrátu a nanášení metodou spincoating.....	29
	4.2.3 Acetyl propionát celulózy	29
	4.2.4 Amorfni silika a organokřemičité pojivo	30
	4.2.5 ATO nanočástice	30
5	VÝSLEDKY A DISKUZE	33
	5.1 Vliv velikosti nanočástic ATO na době třepání.....	33
	5.2 Finální kompozice	35
	5.2.1 Termogravimetrická analýza a diferenční kompenzační kalorimetrie.....	36
	5.3 Vzorky kalcinované při 450 °C	38
	5.4 Vzorky kalcinované při 600 °C	41
	5.4.1 Čtyřbodová sonda.....	43
	5.4.2 XRD	44
	5.4.3 Měření integrační koulí – zákal.....	46
	5.4.4 XPS.....	48
	5.4.5 SEM.....	49
6	ZÁVĚR	53
7	SEZNAM ZKRATEK	55
8	CITACE.....	56

1 ÚVOD

Oxid cíničitý je bílá krystalická látka. V přírodě se vyskytuje ve formě kasiteritu (cínovce). Je nerozpustný ve vodě, ale rozpustný v silných kyselinách a bázích.

Vhodnou metodou přípravy jej lze připravit ve formě tenkých vrstev, které nachází široké uplatnění v oblasti elektrotechniky, při výrobě solárních článků, jako fotokatalyzátor, jako funkční vrstvy v plynových senzorech, elektroluminiscenčních zařízeních a dalších. Patří do skupiny n-typu polovodičů.

Ceněnými vlastnostmi oxidu cíničitého jsou vysoká stabilita za normálních podmínek, chemická inertnost a mechanická a tepelná odolnost.^{1,2}

Jeho zakázaný pás má šířku 3,6 eV, optická transparentnost dosahuje až 97 % a počet nosičů náboje je až 10^{21} cm^{-3} .^{2,3}

Možností příprav oxidu cíničitého do formy tenkých vrstev je mnoho, jako například dip-coating nebo spin-coating, ale v průmyslové praxi se k výrobě osvědčila sprejová pyrolýza a depozice z plynné fáze (chemické napařování, fyzikální napařování) jako nejjednodušší velkoplošné způsoby přípravy.²

Pro další zlepšení elektrických vlastností se do tenkých vrstev oxidu cíničitého zavádí dopanty. Může jít o fluor, antimon, indium a další.

Tato práce se zabývá přípravou oxidu cíničitého ve formě tenkých vrstev dopovaných dalším prvkem, konkrétně antimonem.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Polovodiče

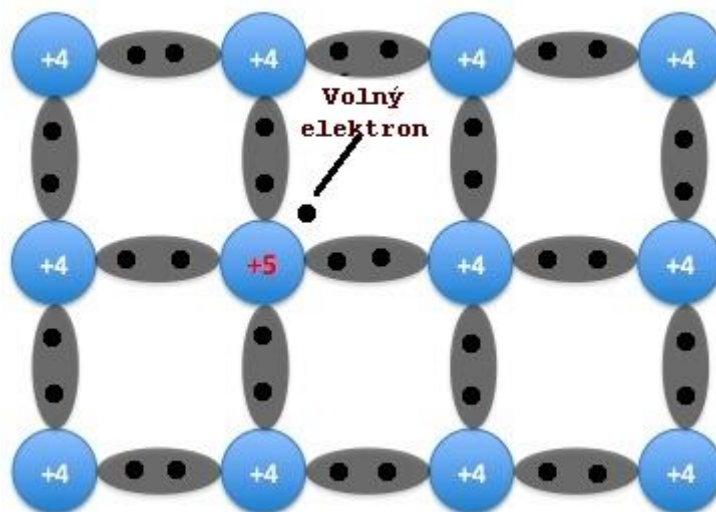
Existují dva druhy polovodičů. vlastní a nevlastní polovodiče.

Prvním druhem, vlastní polovodiče, jsou takové, které jsou v čisté formě bez dalších dopovaných prvků. Nevlastní polovodiče jsou pak takové, které příměsí obsahují. Tento druh se pak dělí na dvě další skupiny. Těmi jsou tzv. n-tyt (negative) a p-tyt (positive).^{4,5}

2.1.1 n-tyt

Tato skupina polovodičů je dopována prvky s pěti a více elektrony ve valenční vrstvě elektronového obalu. Takovými prvky jsou například antimon, fosfor, arsen, fluor apod.

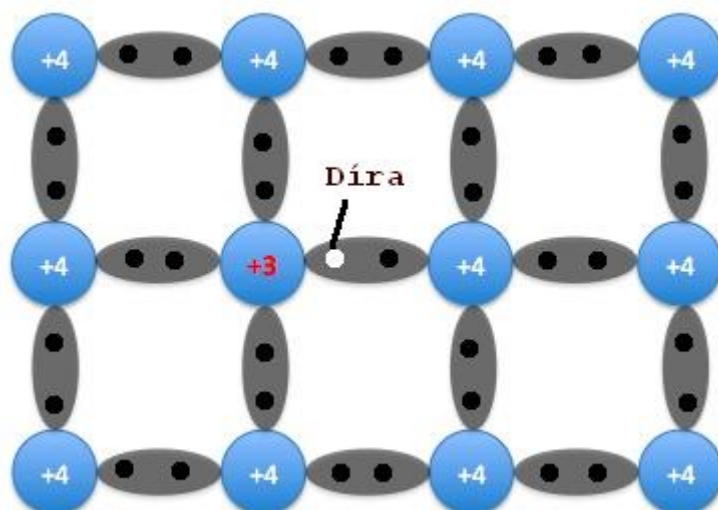
Polovodiče samotné mají čtyři valenční elektrony. Ty jsou použity k tvorbě krystalové mřížky. Pokud krystaly obsahují defekty v podobě příměsí atomů s pěti valenčními elektrony, které nahradí původní prvek v mřížce, čtyři elektrony využije pro vznik kovalentních vazeb se svými sousedy a zůstane jeden volný elektron. Tyto prvky jsou nazývány donory. Většina elektrického proudu je pak přenášena těmito volnými elektrony. Schéma takovéto krystalické mřížky je na Obr. 1.^{4,6}



Obr. 1: Krystalová mřížka s pětimocným dopantem⁴

2.1.2 p-tyt

Při použití prvků s třemi volnými elektrony jako hliník, bor nebo galium nastává opačná situace, kdy všechny tři volné elektrony dopovaného prvku jsou využity k tvorbě kovalentních vazeb a v místě čtvrté vazby zůstane díra. Tato díra vykazuje vysokou afinitu k volným elektronům. Takové prvky se nazývají akceptory. Většina elektrického proudu je pak přenášena pohybem děr krystalem. Tento efekt znázorňuje Obr. 2.⁴



Obr. 2: Krystalová mřížka s trojmocným dopantem.⁴

2.1.3 Dopování

Dopování je proces úmyslného zavádění konkrétních nečistot do vysoce čistého polovodiče. Použití dopantů může značně změnit elektrické i optické vlastnosti původního materiálu. Mezi takové prvky patří například indium, zinek, fluor, antimon, platina atd. Dalším účinkem může být například zvýšená sensibilita a selektivita při použití v plynových senzorech. Jako dopant například působí fluor v plynovém senzoru na odezvu vodíku při měření vlhkosti. Paladium jako dopant se používá v senzorech na detekci oxidu uhelnatého.⁷

2.2 Metody nanášení tenkých vrstev z kapalně fáze

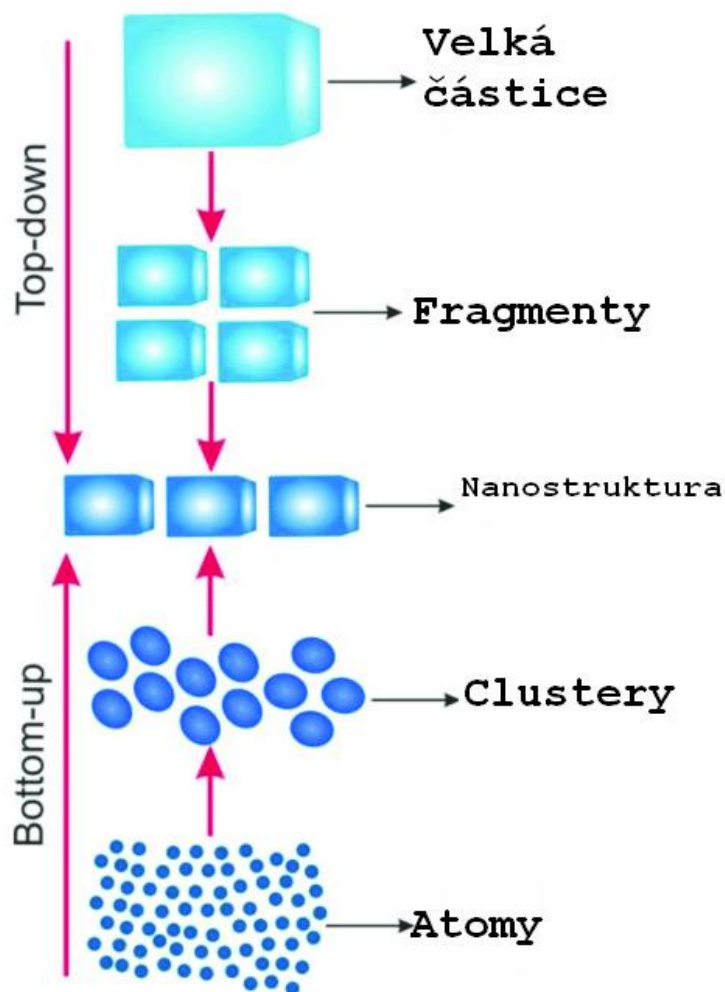
2.2.1 Kapalně formulace

Pro klasické depozice z kapalně fáze i pro stále rozšiřující se oblast tiskových procesů je nutné připravit vhodný „inkoust“ obsahující funkční komponenty (v mém případě prekurzory pro oxid cíničitý). Existují dva základní přístupy.

Tzv. bottom-up příprava nanostruktur, která je založena na sol-gel procesu, kdy se nanostruktura tvoří ze samostatných atomů a molekul nebo chelátů, které se spojují v metastabilní koloidní soly a ty jsou poté použity pro nanášení na substrát, na kterých dochází ke zgelování a poté k přeměně v pevnou strukturu oxidické vrstvy.

Druhým způsobem je proces opačný, tzv. top-down, kdy jsou stabilní koloidní systémy připraveny rozbíjením větších částic na menší, které vytvoří koloidní disperzi.⁸

Oba dva přístupy jsou schematicky zobrazeny na Obr. 3.



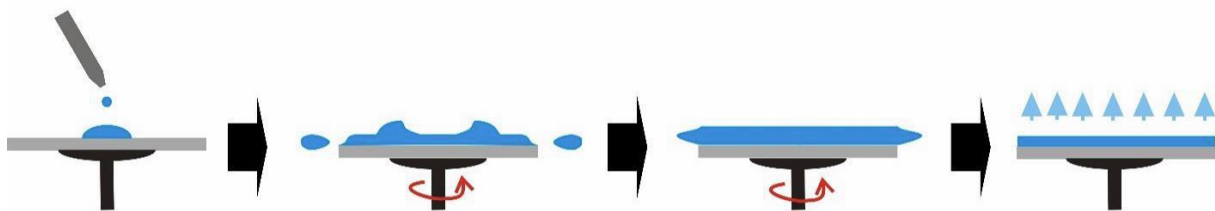
Obr. 3: Schéma tvorby nanostruktur přístupy Top-down a Bottom-up⁹

2.2.2 Spin coating

Spin coating neboli rotační nanášení je metoda tvorby souvislých tenkých vrstev.

Při této metodě se na použitý substrát nanese definované množství kompozice (roztok nebo disperze) a poté necháme substrát rotovat definovanou rychlostí po určitou dobu a odstředivá síla působící na kompozici ji roznese po celé ploše substrátu a vytvoří homogenní souvislou vrstvu. Přebytečné množství kapaliny odchází ze substrátu na jeho hraně pryč. Poté dochází k tenčení vrstvy, které pokračuje až do ustanovení rovnováhy nebo značnému navýšení viskozity materiálu vrstvy způsobené vypařením rozpouštědla. Rychlostí otáček pak lze definovat tloušťku výsledné vrstvy na substrátu.¹⁰

Tento proces znázorňuje Obr. 4.



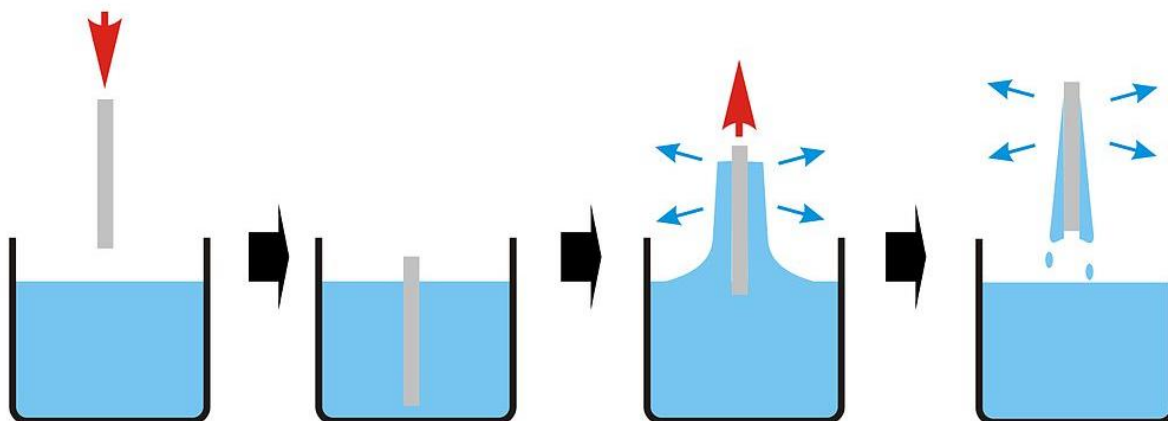
Obr. 4: Schéma přípravy tenkých vrstev metodou spin coating¹¹

Hlavními přednostmi této metody je její rychlost a jednoduchost. Nevýhodou pak je zejména množství nevyužitého odpadu, kdy při nanášení na substrátu zůstává jen pět až deset procent nanášeného vzorku a zbytek bez užitku odchází pryč.

Rotační nanášení se dělí na dva typy, jimiž jsou dynamický spin coating a statický spin coating. Liší se aplikací kompozice na substrát, kdy při dynamickém spin coatingu se vzorek nakapává do středu rotujícího substrátu a při statickém spin coatingu je kompozice nanášena na celou plochu stojícího substrátu a ten je roztočen až posléze. Výhodou dynamického způsobu jsou menší ztráty vzorku a statický spin coating lze používat i pro kompozice s vysokou viskozitou.¹²

2.2.3 Dip coating

Dip coating je technika, jejíž principem je namáčení substrátu do lázně s nanášenou kompozicí. Při nanášení je substrát nořen a vytahován z lázně definovanou rychlostí, která poté určuje kvalitu vrstvy a její tloušťku. Klíčovým parametrem, který musí zůstat neměnný je viskozita lázně.¹³ Schéma průběhu této metody ukazuje Obr. 5.

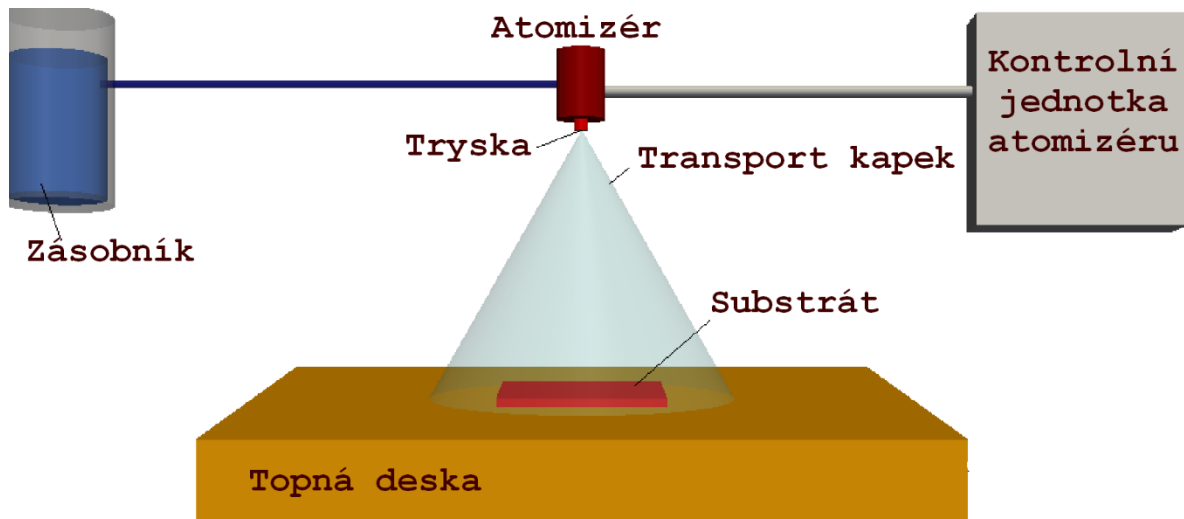


Obr. 5: Schéma nanášení metodou dip coating¹⁴

2.2.4 Sprejová pyrolýza

Další technikou přípravy je sprejová pyrolýza. Patří mezi potenciálně nejlevnější metody přípravy tenkých vrstev, zejména v pořizovacích nákladech. Velkou výhodou této techniky je možnost nanášení téměř jakékoliv kompozice, protože nepotřebuje vysoce kvalitní substance pro přípravu. Připravené vrstvy jsou velmi porézní a drsné. Velice jednoduše lze připravovat i vzorky s více různými vrstvami nanášenými přes sebe. K atomizaci se používá nejčastěji vzduch, který do sebe vtahuje kapičky prekursoru, ultrazvuk, který rozbíjí kapky na menší díky své vysoké frekvenci nebo třeba elektrostatické působení, kdy je kapalina vystavována silnému elektrickému poli.

Takto rozptýlená kapalina je vedena na vyhřívaný substrát, na kterém dochází k okamžité kalcinaci a růstu vrstvy.^{15,16} Schéma přístroje je na Obr. 6.



Obr. 6: Schéma přístroje pro sprejovou pyrolýzu¹⁶

2.2.5 Inkjetový tisk

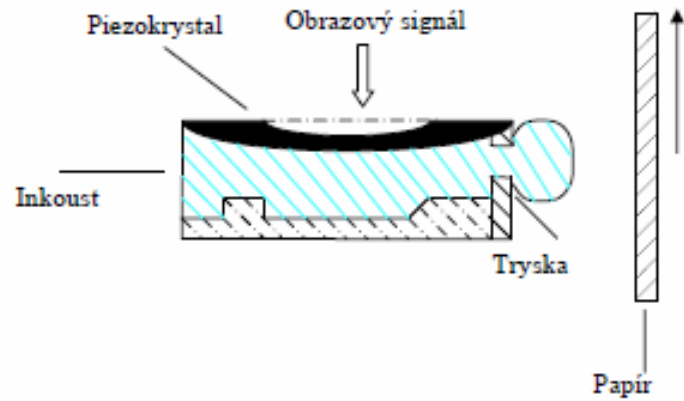
Digitální proces, kdy je prekurzor nanášen na substrát pomocí trysek tiskárny. Inkoustové tiskárny jsou nejvíce používané při barevné reprodukcii v domácnostech nebo kancelářích.

Princip inkjetového tisku je v kontrolovaném umístění kapek inkoustu (prekurzoru) na daný substrát. Velmi snadno lze kontrolovat velikost i umístění kapek. Díky tomu lze tvořit přesné a jemně strukturované tvary, které nenabízí žádná jiná metoda.

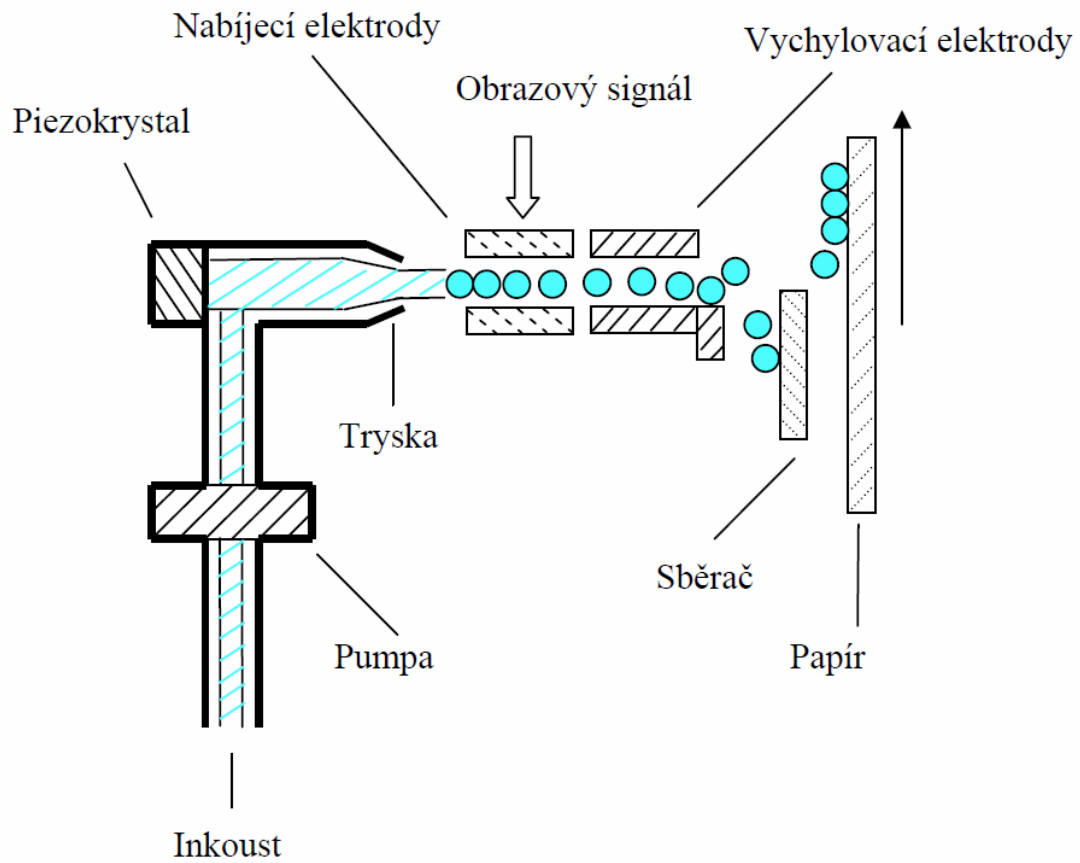
Existují dvě základní metody tisku. Jsou to *drop on demand* (DoD) a *continual stream* (CS). Rozdílem mezi DoD a CS tiskem je, že při DoD se na trysece tvoří kapka inkoustu jen v případě, kdy je jí potřeba, tedy jen pokud je následně použita na substrátu. CS tvoří kapky neustále a pokud se nemá dostat na substrát, je zachycena a na povrch substrátu nedopadne. Tvorba kapek u CS tisku je v řádu stovek kHz.

DoD tisk se ještě podle způsobu tvorby kapek dělí na termální a piezoelektrický.

Při termálním procesu je inkoust zahříván a jeho vypaření způsobí nárůst tlaku, který je kompenzován produkcí kapky inkoustu na trysece. U piezoelektrického procesu je kapka vytlačena mechanicky, kdy změnou elektrického napětí dojde k deformaci piezoelektrického krystalu a tato změna vytlačí inkoust.^{17,18}



Obr. 7: Schéma tisku drop on demand tisku s piezokrystalem¹⁷



Obr. 8: Schéma tisku continual stream tisku¹⁷

2.3 Metody nanášení tenkých vrstev z plynné fáze

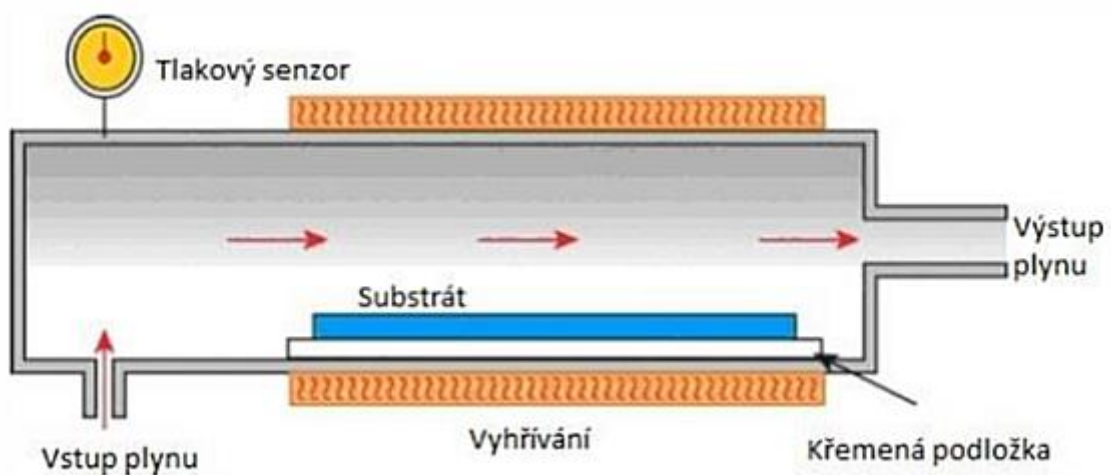
2.3.1 Chemické napařování (CVD)

CVD je jednou z nejčastějších, možná dokonce nejčastěji využívanou metodou přípravy tenkých vrstev. Jejím principem je tvorba pevného vzorku na povrchu substrátu z plynné fáze. Na povrchu substrátu pak dojde k chemické reakci, jejíž produktem je výsledný oxid. Nejčastěji využívané reakce jsou pyrolyzní reakce.

Substrát je vyhříván a plynný prekurzor prochází po jeho povrchu. Při střetu molekul prekurzoru s povrchem substrátu dojde k chemické reakci a navázání na substrát. Tato metoda poskytuje homogenní tenké vrstvy s dobrou reprodukovatelností tloušťky vrstev ovládanou pomocí změny času depozice.

Existuje několik různých typů CVD procesů jako laserová CVD, fotochemická CVD, atmosférická CVD a další.¹³

Na Obr. 9 je schéma přístroje pro CVD.



Obr. 9: Schéma techniky CVD¹⁹

2.3.2 Fyzikální napařování (PVD)

Tato metoda se podobá CVD. Hlavní rozdíl je v prekurzoru, který začíná v pevném stavu a při samotné depozici nedochází k žádným chemickým reakcím. Výsledná vrstva je pak na substrát vázána jen VdW interakcemi, namísto chemickými vazbami, jako je tomu u chemického napařování.

Proces se skládá z několika kroků. Prvním krokem musí být vypaření pevného prekurzoru pomocí vysokoenergetického zdroje, například elektronovým paprskem. Po odpaření pak následuje transport plynného vzorku k povrchu substrátu. Během této fáze může docházet k chemickým reakcím s nosným plynem, kterým může být například kyslík nebo dusík. Finálním krokem je pak samotná depozice na substrát.

PVD má nad CVD několik výhod. Jedna z možných výhod je široká škála materiálů, které lze nanášet, a to organické i anorganické prekurzory. Další výhodou je pak šetrnost k životnímu prostředí. Nevýhodami mohou být problémy tvorby komplexů při nanášení, vysoká provozní i pořizovací cena a nízká účinnost procesu.¹³

2.4 Principy použitých analytických metod

2.4.1 Čtyřbodová sonda

Stěžejní použitou metodou charakterizace byla čtyřbodová sonda. Pomocí této techniky jsem určoval plošný odpor připravených vzorků.

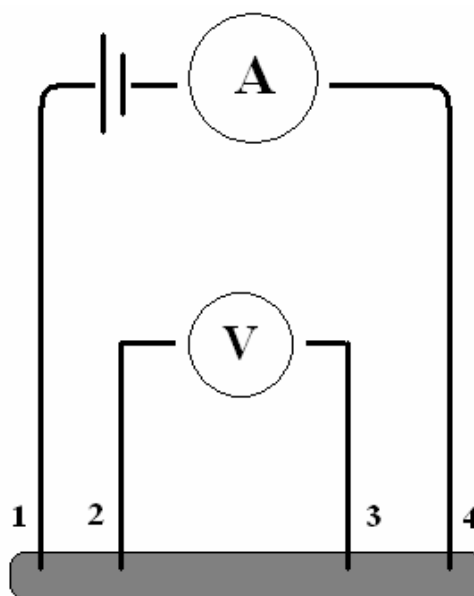
Tato metoda se používá pro měření odporu plošných vzorků. Využívá k tomu čtyři kontakty ve formě hrotů, které jsou upevněné v definované pozici vůči sobě nejčastěji v přímce (lineární) nebo někdy ve čtverci (čtvercová). V lineárním uspořádání se na vnějších hrotech měří procházející proud a na vnitřních kontaktech je měřeno napětí. Při průchodu elektrického proudu dochází k poklesu napětí, což ovlivňuje měření a toto rozložení měření tento efekt vylimínuje. Pro snazší vyhodnocení výsledků jsou hroty vzdáleny definovanou délkou, obvykle se využívá 1 mm. Schéma měření je možné vidět na Obr. 10.

Měření se realizuje přiložením měřicí hlavičky s hroty na povrch vzorku, mezi vnějšími hroty začne procházet proud a na vnitřních hrotech se začne měřit napětí.^{20,21}

Pro hodnocení elektrických vlastností plošných vzorků je vhodnější použití tzv. plošného odporu. Jednotkou plošného odporu Ω/sq namísto klasického odporu. Čtyřbodová sonda umožňuje jeho měření.

Při konstantní vzdálenosti hrotů od sebe, tloušťce vrstvy menší než 40 % vzdálenosti hrotů a okrajů vzorku vzdálených více než je čtyřnásobek vzdálenosti hrotům průměrný plošný odpor je pak dán vztahem:²²

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



Obr. 10: Schéma čtyřbodové sondy²¹

2.4.2 Měření zákalu integrační koulí

Měření zákalu je důležitou součástí kontroly kvality při výrobě produktů, od kterých se vyžadují definované optické vlastnosti. Vysoký zákal je pak v některých případech (displeje) žádaná vlastnost a v některých případech (průhledné folie) ne. Integrační koule je vhodná pro zjišťování takového zákalu.

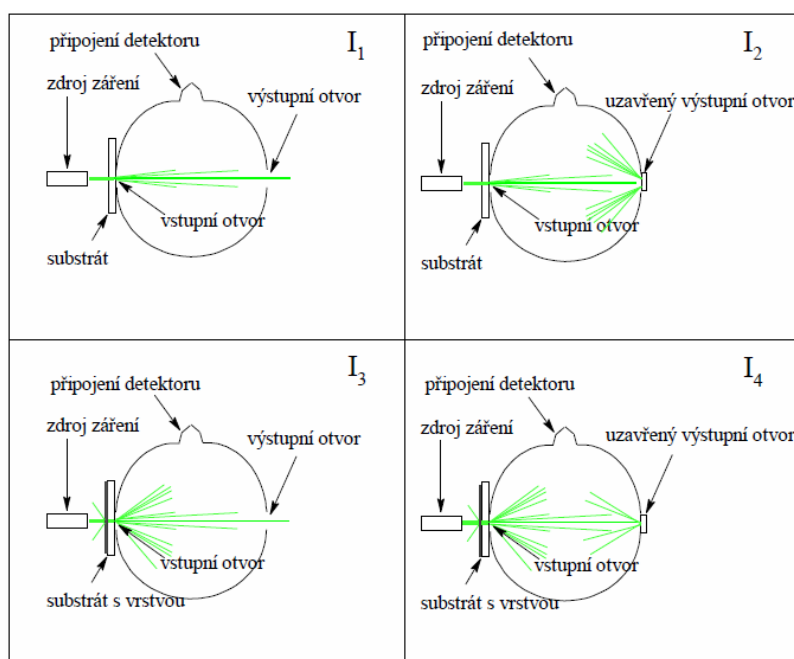
Metoda byla použita pro hodnocení optických vlastností jako transparentnosti a zákalu.

Integrační koule, též Ulbrichtova koule, je součást zařízení, jehož úkolem integrovat zářivý tok. Jde o dutou kouli, jejíž vnitřek je pokryt bílou reflexní vrstvou. Při průchodu záření zakalenou vrstvou dojde k rozptylu světla. Paprsky rozptýleného záření dopadají na vnitřní stranu koule a ta je všechny sesbírá (integruje) a odrazí do detektoru. Tímto měřením se zjistí intenzita rozptýleného záření do všech směrů.²³

Pro vyhodnocení zákalu je nutná sada čtyř měření, které jsou znázorněny na Obr. 11.

- Měření I_1 je měření záření procházející skrz substrát bez měřené vrstvy s otevřeným výstupním otvorem. Na detektor dopadá pouze rozptýlené záření od substrátu.
- Měření I_2 se liší uzavřením výstupního otvoru, takže na detektor dopadá i záření, které nebylo rozptýleno.
- Měření I_3 je pak stejné jako I_1 jen pro substrát i s měřenou zakalenou vrstvou.
- Měření I_4 je pak stejné jako I_2 jen pro substrát i s měřenou zakalenou vrstvou.²⁴

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



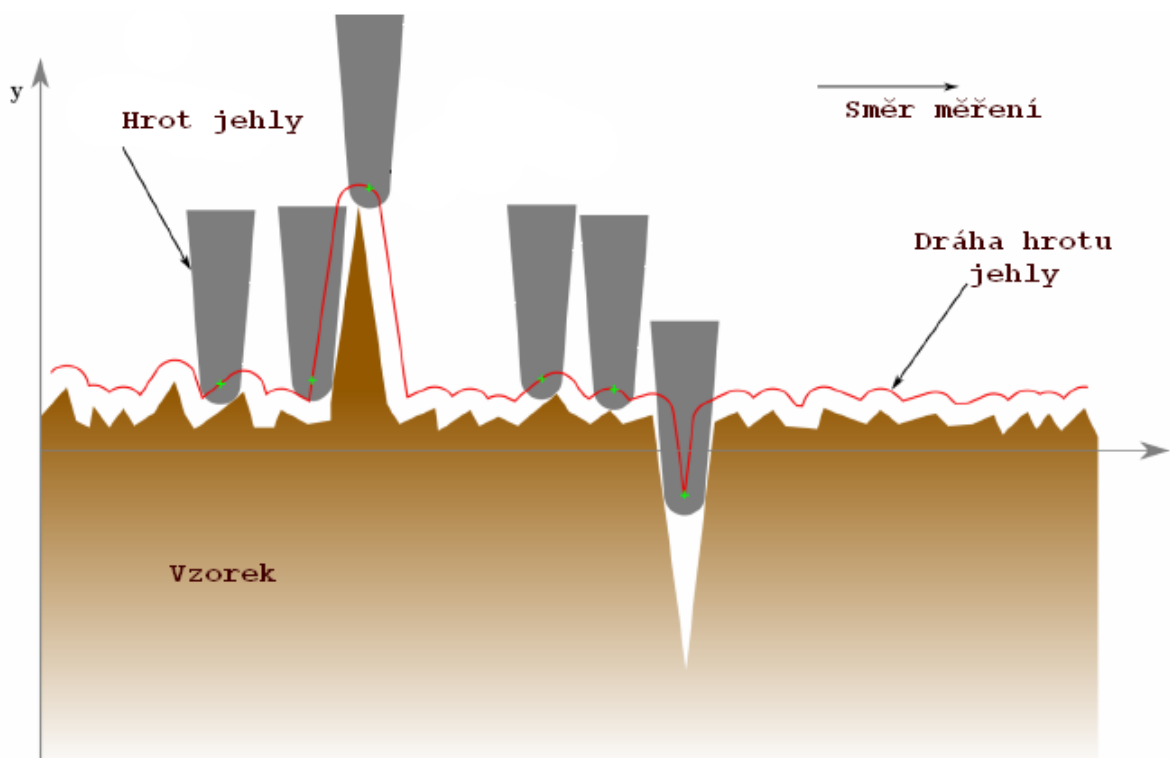
Obr. 11: Schéma měření zákalu²⁵

2.4.3 Profilometrie a povrchová drsnost

Profilometrie je jednoduchou metodou sloužící k analýze povrchů materiálu. Metoda umožňuje vyhodnocování drsnosti povrchu a měření jeho tloušťky. Profilometrie se dělí na dva základní typy, jimiž jsou kontaktní profilometrie a bezkontaktní profilometrie.

Tato technika byla využita pro stanovování tloušťky připravených vrstev jejich drsnost a z drsnosti vypočtené z profilometrických dat byly sledovány orientační velikosti částic.

Kontaktní profilometrie je metoda, jež používá diamantovou jehlu, která jede po povrchu zkoumaného materiálu a přístroj zaznamenává její vertikální pozici v závislosti na horizontální pozici vůči vzorku. Vertikální pozice pak generuje analogový signál, který je zpracován a v počítači použit pro rekonstrukci povrchu. Obr. 12 znázorňuje průběh měření kontaktního profilometru. Hlavní výhodou této metody je její rozlišovací schopnost i to, že vzorek není nutné důkladně vyčistit. Největší nevýhodou je pak možnost poškození náchylnějších vzorků a délka měření.^{26,27}

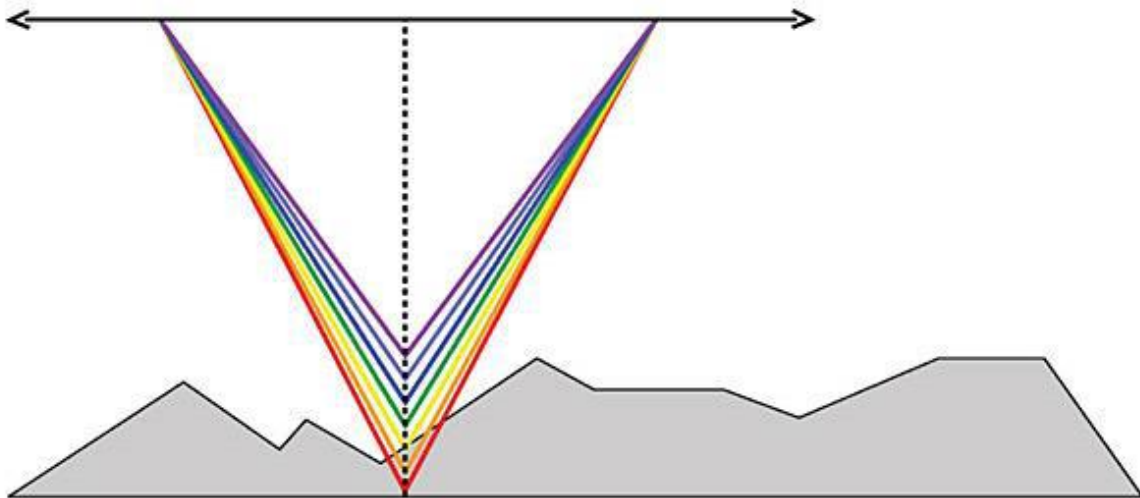


Obr. 12: Kontaktní profilometr²⁸

Alternativou kontaktních profilometrů je bezkontaktní profilometrie, která využívá záření namísto jehly. Principem je bílé světlo, které je rozkládáno na disperzním prvku a takto rozložené je vedeno na vzorek. Od něj se odráží a v závislosti na spektru, které dopadne zpět na detektor je modelován povrch vzorku. Výhodou této metody naproti kontaktnímu profilometru je rychlost měření a možnost měření mechanicky málo odolných vzorků.

Nevýhodou je pak nutnost čistého povrchu a problémy s měřením silně barevných vzorků.

Obr. 13 ilustruje měření bezkontaktního profilometru.²⁶



Obr. 13: Bezkontaktní profilometrie²⁹

Povrchová drsnost je komponent povrchové textury. Je kvantifikována jako odchylka normálového vektoru skutečného povrchu od toho ideálního. Čím větší je odchylka, tím větší je drsnost a naopak. Drsnost má vliv na určování interakce reálných objektů s prostředím. Vysoká drsnost pak obvykle zlepšuje adhezi.

Drsnost lze měřit pomocí manuálního srovnání se standardem, ale často se vyhodnocuje na základě profilometrických měření.

Pro mé potřeby byla využita RMS drsnost (Root Mean Square), která se z profilometrického záznamu počítá podle rovnice (3), kde n je počet hodnot a y_i je odchylka od průměru.^{30,31}

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i^2} \quad (3)$$

2.4.4 Termická analýza TGA a DSC

Pomocí termických analýz byl zjišťován průběh kalcinace formulace použité pro přípravu tenkých vrstev

Termická analýza jako pojem v sobě skrývá analytické metody, při nichž je sledováno a analyzováno složení vzorků nebo změny jejich vlastností při tepelné zátěži.

Při zahřívání vzorků může docházet k mnoha procesům jako jsou dehydratace, chemické reakce, vypařování, sublimace a další, jejichž doprovodnými jevy jsou změna hmotnosti, objemu, změna vodivosti, produkce nebo spotřeba energie atd.

Velká část těchto metod sleduje právě tyto vlastnosti a vynáší je jako funkce teploty. Důležitou proměnnou těchto technik je změna entalpie (ΔH). Všechny jmenované jevy lze charakterizovat změnou Gibbsovy energie (ΔG), kterou lze spočítat podle rovnice (4), kde T je absolutní teplota v K a ΔS je změna entropie systému.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4)$$

Systémy se samovolně snaží dosáhnout stavu s co nejnižší Gibbsovou vnitřní energií. Příkladem tohoto jevu může být například krystalická přeměna z jedné formy do druhé, která má za určité teploty nižší Gibbsovu energii.³²

Termogravimetrická analýza (TGA) je nejjednodušší z těchto metod. Principem je sledování změny hmotnosti na mikrováhách v průběhu tepelného namáhání. Přístroje také umožňují výběr atmosféry během procesu. Běžnými plyny jsou vzduch jako oxidační atmosféra a dusík nebo argon jako inertní atmosféra.

Metoda je vhodná pro sledování procesu sušení, dehydroxylace, tepelného rozkladu, oxidací, atd.³³

Výsledné křivky z TGA dávají informace o složení a tepelné stálosti, průběhu tepelného rozkladu i o produktech vzniklých rozkladem. Křivky jsou funkce hmotnosti v závislosti na čase, popř. teplotě.

Diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC) je metoda, kterou lze zjišťovat endotermnost a exotermnost dějů probíhajících při tepelném namáhání.

Existují dva typy DSC. Jimi jsou DSC s kompenzací příkonu a DSC s tepelným tokem.

DSC s kompenzací toku funguje tak, že do dvou oddělených cel jsou vloženy vzorky, jeden srovnávací a jeden měřený a přístroj měří elektrický příkon potřebný k udržování stejné teploty obou vzorků v celách.

DSC s tepelným tokem měří teplotu referenčního a měřeného vzorku ve společné cele, kdy oba vzorky jsou spojeny tepelným mostem. Při znalosti tepelných odporů mezi pecí a vzorky pak lze vyhodnotit tepelný tok od zkoumaného vzorku nebo k němu.³⁴

2.4.5 Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM)

V této práci byla technika použita ke zhodnocení kvality povrchu připravených tenkých vrstev.

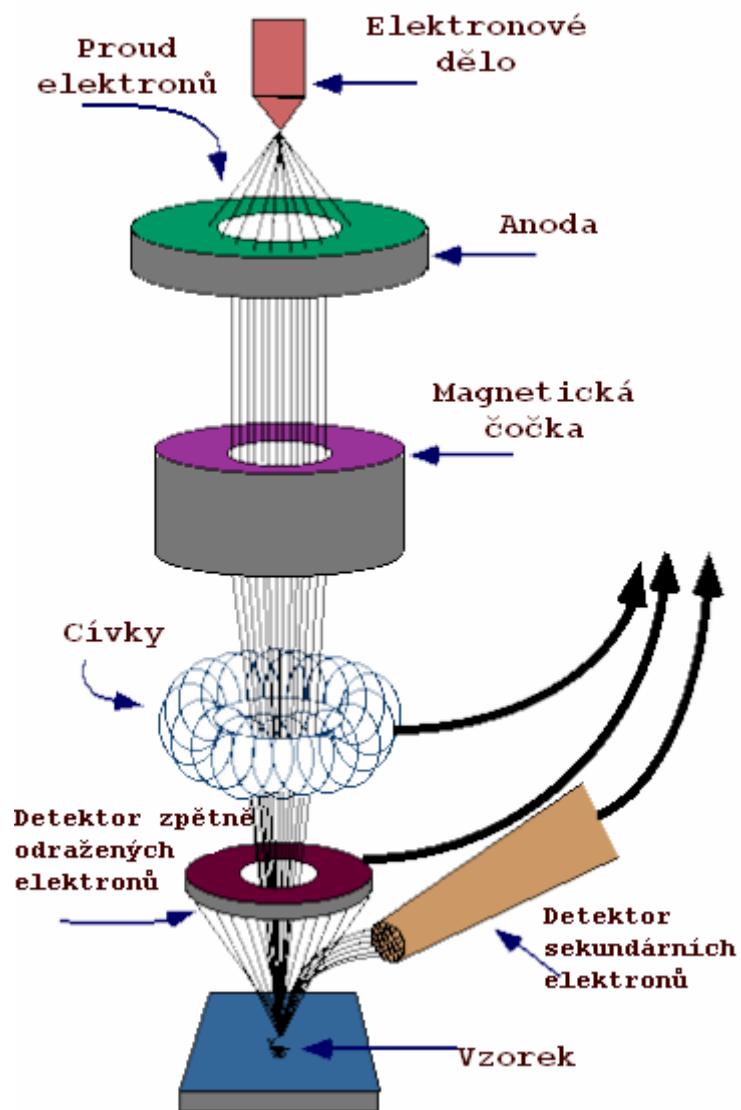
Jde o techniku elektronové mikroskopie využívající mnoha signálů, získaných díky paprsku soustředěných vysokoenergetických elektronů. Metoda poskytuje informace o textuře povrchu vzorku, jeho krystalinitě, orientaci materiálu uvnitř vzorku i jeho prvkové složení.

Zachycený signál ze vzorku, na který dopadá usměrněný paprsek elektronů poskytuje mnoho informací. Nosiči informací jsou sekundární elektrony vyražené ze vzorku, zpětně odražené elektrony, rentgenové záření, viditelné světlo a teplo. Při měření může docházet ke spalování vzorku, ale přesto SEM patří mezi nedestruktivní analytické metody.

Název je odvozen ze způsobu měření, kdy je vzorek snímán bod po bodu v řádcích.

Tato metoda je nejvíce omezena podmínkami měření. Pro měření je nutné vakuum, které může poškozovat některé vzorky, maximální velikost měřených vzorků a nutnost vodivosti vzorků. Na nevodivé materiály je nutné nanést vodivou vrstvu. Pro tento účel se využívá pokovování, například stříbrem.³⁵

Obr. 14 je schéma elektronového mikroskopu. Z elektronového děla fungujícího jako katoda proudí elektrony, které jsou urychleny intenzivním napětím. Tento proud je pak pomocí soustavy elektromagnetů upravován a soustředěn na vzorek. Dopadá na povrch a postupně v řádcích měří vzorek. Zde dojde k odrazu elektronů, vyražení sekundárních elektronů z vnitřních vrstev elektronových obalů a tyto děje jsou snímány detektory a odesílány pro zpracování do počítače.



Obr. 14: Schéma elektronového mikroskopu³⁶

2.4.6 Rentgenová difrakce (XRD)

Rentgenové difraktometry jsou přístroje, zaměřené na studium krystalických struktur pevných vzorků. Rentgenová difrakce byla využita k určení změn krystalické struktury vrstev před a po kalcinaci.

Skládají se ze tří základních prvků, jimiž jsou výbojka, držák na vzorky a detektor.

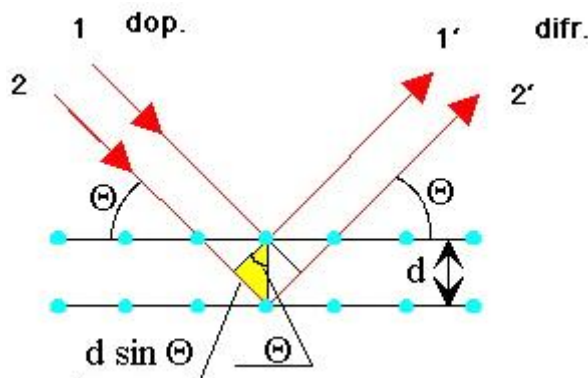
Rentgenové záření je generováno ve zdroji. Z katody, tvořící nejčastěji žhavené wolframové vlákno vylétají elektrony, které jsou urychleny intenzivním elektrickým polem. Ty, dopadají na anodu (často se jí říká antikatoda). Zde se malá část energie dopadajících elektronů vyzáří jako primární rentgenové záření. Pro rentgenovou difrakci je nutné použití monochromatického záření a je tedy filtrováno a poté vedeno na vzorek.

Při dopadu primárního záření na vzorek dochází k částečnému průchodu do krystalické mřížky, absorpci a opětovné emisi sekundárního rentgenového záření, které je snímáno detektorem.

Vzorek a detektor se během měření otáčejí a zaznamenává se intenzita rentgenového záření dopadající na detektor v závislosti na úhlu otočení. V některých pozicích, úhlech, dojde ke konstruktivní interferenci mezi sekundárními zářeními emitovanými v různých vrstvách krystalové mřížky. Tento jev nastává v případech, které popisuje Braggova rovnice:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (5)$$

Obr. 15 ilustruje mechanismus interference. Interference nastává v případě, kdy rozdíl vzdáleností uražených paprsky, které se odrazí v různých rovinách krystalové mřížky je n násobkem vlnové délky použitého záření. Takový rozdíl drah paprsků dopadajících a odražených je roven $2d \sin \theta$, kde d je vzdálenost mezi vrstvami a θ je úhel, který svírají paprsky záření s rovinou v mřížce krystalu.^{37,38}



Obr. 15: Rentgenová difrakce³⁸

2.4.7 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS)

Metoda byla využita k analýze vazeb mezi atomy na povrchu vrstev a k prvkové analýze na vzorků před kalcinací a po ní.

XPS je analytická metoda, která využívá rentgenového záření k produkci fotoelektronů v analyzovaném vzorku, které jsou detekovány jako funkce jejich energie.

Monochromatické rentgenové záření dopadá na vzorek a vyráží z vnějších nebo vnitřních vrstev elektronového obalu atomů na povrchu elektrony. Tyto elektrony mají v závislosti na jejich původním umístění v obale různou kinetickou energii a podle ní jsou rozděleny a detekovány elektronovým násobičem.³⁹

Z vazebné energie určené z energie fotoelektronu a intenzity píku se získá prvková kvalita, jejich chemický stav i kvantita.⁴⁰

Metoda je vhodná pro charakterizaci tenkých vrstev mnohem více než rentgenová difrakce, protože tloušťka vrstvy, která se podílí na záznamu z měření se pohybuje do 10 nm.³⁹

2.5 Současný stav problematiky

V současnosti se rostoucí počet studií zabývá právě oxidem cíničitým dopovaným dalšími prvky a vývoj je zaměřen na nahrazení india jako dopantu kvůli jeho vysoké ceně. Jako velmi často využívaná náhrada jsou fluor a antimon.

V roce 2016 vyšel článek, ve kterém zkoumali elektrické, optické a strukturní vlastnosti oxidu cíničitého dopovaného současně antimonem i fluorem. Jako metoda depozice byla využita sprejová pyrolýza. Zkoušeli několik kombinací koncentrací fluoru a antimonu. Nejlepší vzorky jim vyšly pro směs 5 mol % NH_4F a 5 mol % SbCl_3 . Dosáhli transparentnosti 90 % s vodivostí $400 \text{ S/cm} = 0,0025 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$.⁴¹

V článku od Esra M. zkoumali antimonem dopované vrstvy oxidu cíničitého připravované sprejovou pyrolýzou. Vrstvy byly nanášeny při $380 \text{ }^\circ\text{C}$ a připraveny byly vrstvy tloušťky 230 nm. Dosáhli RMS drsnosti 6,3 nm s plošným odporem $21 \text{ } \Omega/\text{sq}$. Jejich referenční sklo s vrstvou oxidu cíničitého dopovaného indiem mělo plošný odpor $15 \text{ } \Omega/\text{sq}$.⁴²

V článku od Zheng MD připravovali ATO vrstvy metodou magnetronového napařování směsi oxidu cíničitého a oxidu antimonitého. Dostali se na měrný odpor až $4,3 \cdot 10^{-3} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ při použití 5 at % antimonu vůči Sn.⁴³

Autor Fadavieslam se zabýval efektem dopování antimonu na výsledné vlastnosti tenkých vrstev oxidu cíničitého, které se připravily sprejovou pyrolýzou při teplotě $550 \text{ }^\circ\text{C}$. Obsah antimonu měl ve vzorcích od 0 at % do 10 at % v poměru k cínu. Dosáhl měrného odporu $58,5 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ pro nedopovaný vzorek a až $16,23 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ pro vzorek s 5 at % Sb.⁴⁴

Autoři Onyia a Nnabuchi charakterizovali vrstvy ATO připravované metodou chemické depozice z lázně. Proces probíhal mezi $150 \text{ }^\circ\text{C}$ a $350 \text{ }^\circ\text{C}$ s krokem $50 \text{ }^\circ\text{C}$ za hodinu. Dosáhli transmitance až 80 %⁴⁵

Heiras-Trevizo a kol. se připravovali ATO vrstvy chemickým napařováním s podporou aerosolu. V oblasti od 30 nm do 120 nm našli pouze krystalickou strukturu kasiteritu. Transparentnost se ve viditelné oblasti pohybovala mezi 55–85 %. Nedopované vrstvy dosahovali měrného odporu $310 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ a u dopovaných vrstev klesl měrný odpor na $10^{-4} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ pro vrstvy do 120 nm.⁴⁶

Haddad a kol. zkoumali vzorky ATO připravované metodou sol-gel s použitím aerogel nanočástic ATO. Připravili vzorky s velikostí zrn v rozsahu 13–23 nm. Zjistili, že krystaly mají tetragonální strukturu. Zjistili, že optický zakázaný pás jejich vzorků byl v rozsahu 3,88–3,94 eV v závislosti na obsahu antimonu.⁴⁷

3 CÍLE PRÁCE

Většina dosavadních výzkumů pracuje při depozici s technikami, které neumožňují tvorbu obrazců jako sprejová pyrolýza, dipcoating, spincoating atd. Velká pozornost se také dostává snaze o náhradu india ve vrstvách, které je drahá strategická surovina.

V komerční sféře je drtivá většina skel s tenkou vrstvou oxidu cíničitého připravována depozicí z plynné fáze technikou CVD. Tato technika pak neumožňuje tvorbu obrazců bez nutnosti předpřípravy substrátu ještě před depozicí nebo následného vyleptávání vytvořené vrstvy, které může přinášet další problémy.

Způsobem, kterým se lze vyhnout leptání a zároveň mít možnost tvorby libovolných obrazců je například inkjetový tisk z kapalné kompozice.

Zaměřením mé práce je pak příprava kapalné formulace, ze které lze tvořit transparentní tenké vodivé vrstvy s možností využití i pro materiálový tisk.

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Použité chemikálie, materiály a přístroje

Acetylaceton, Sigma Aldrich (AcAc)

Acetylpropionát celulózy (APC)

Ethanol (absolutní) (EtOH)

Chlorid antimony (≥99.95%), Sigma Aldrich

Chlorid cíničitý (99,995 %), Sigma Aldrich

Močovina (99,5 %). Sigma Aldrich

Organokřemičité pojivo (SiBi)

Směsný oxid antimoničný a cíničitý, Sigma Aldrich (ATO)

Silika (99,8 %) amorfni, Sigma Aldrich

Voda (deionizovaná)

Pyrexové skla 35 × 35 × 2 mm

Pyrexové mikroskla 75 × 25 × 1 mm

Čtyřbodová sonda Keythley 2100 6 ½ Digit Multimeter

DSC Q2000

Pec Elsklo MF5 s termoregulátorem OMRON E5CN

Profilometr Bruker Detak XT

Rastrový elektronový mikroskop

Spektrometr Analytikjena Specord 250 Plus

Spincoater CHEMAT TECHNOLOGY SPIN-COATER KW-4A

Sušárna

TGA Q50

4.2 Přípravy kompozic a vzorků

4.2.1 Zásobní sol

Původní postup přípravy solu byl převzat z bakalářské práce⁴⁸ Vojty Dvorského a poté byl upraven do následujícího postupu.

Do směsi 111 ml abs. EtOH a 4 ml vody bylo přidáno 5,3 ml chloridu cíničitého a ve vzniklé směsi bylo rozpuštěno 1,14 g chloridu antimonitého. Do směsi bylo přikapáváno 20,5 ml acetylactetonu a ta byla poté 45 min míchána za pokojové teploty. Výsledný sol byl po dobu 5 h refluxován při 80 °C a nakonec ponechán stárnout 2 dny v otevřené kádince. Výsledkem byl zásobní sol.

Souběžně s tímto postupem byl připraven sol i podle původního postupu a z obou byla připravena sada vzorků.

Bylo zjištěno, že změnou postupu nedošlo ke změnám kvality solu ani z něj připravených vzorků a pro další experimenty byl použit zásobní sol.

4.2.2 Čištění substrátu a nanášení metodou spincoating

Pyrexové skla 35 × 35 × 2 (mm), později byly použity na třetiny nalámané pyrexové mikroskla původního rozměru 75 × 25 × 1 (mm) byly po dobu 5 min čištěny ultrazvukem ve směsi neodisheru s vodou (1 : 1). Vyčištěné skla byly promyty ve dvou lázních deionizované vody a vysušeny stlačeným vzduchem.

Přes polovinu skla byla přelepena lepící páska. Nanášeno bylo na každou vrstvu 100 μl solu, 80 μl solu pro později užitá skla při nastavení spincoateru 500 rpm po 6 s a 2 000 rpm po 20 s. Nanášení probíhalo statickým spincoatingem. Po každém nanesení byla vrstva zasušena na topné desce při 130 °C po dobu 5 min. Každá sada vzorků se skládá z 1–4 vrstev. Nakonec byly vzorky kalcinovány v peci při 600 °C po dobu 1 h.

4.2.3 Acetyl propionát celulózy

Pro zlepšení filmtvornosti a navýšení tloušťky připravovaných vrstev byl do zásobního solu přidán acetylpropionát celulózy (APC). Bylo připraveno několik kompozic s kombinací 6 ml zásobního solu, ve kterém bylo rozpuštěno 0,3–1,5 g APC, kdy při větším množství došlo k zatuhnutí kompozice.

Na vzorcích se po vypálení objevily puchýře a vrstvy zčernaly vlivem zbytkového uhlíku z polymeru.

Při pokusu o vyčeření vrstev byla do kompozice přidána močovina, která měla zlepšit spalování polymeru, zmenšit obsah uhlíku ve vrstvě a potlačit vznik puchýřů.

V 6 ml solu bylo rozpuštěno 0,3 g APC a 0,015 g močoviny.

Močovina zlepšila smáčení solu na substrátu, ale výsledné vrstvy nevyčeřila a puchýře nevymizely. Od dalších pokusů se upustilo.

4.2.4 Amorfni silika a organokřemičité pojivo

Jako náhrada APC bylo vyzkoušeno přidání amorfni siliky jako plniva. Silika zabránila tvorbě souvislých vrstev, které pak byly stíratelné ve formě prášku, a tak od ní bylo upuštěno.

Jako další možné plnivo bylo použito organokřemičité pojivo, které se po kalcinaci mění na oxid křemičitý.

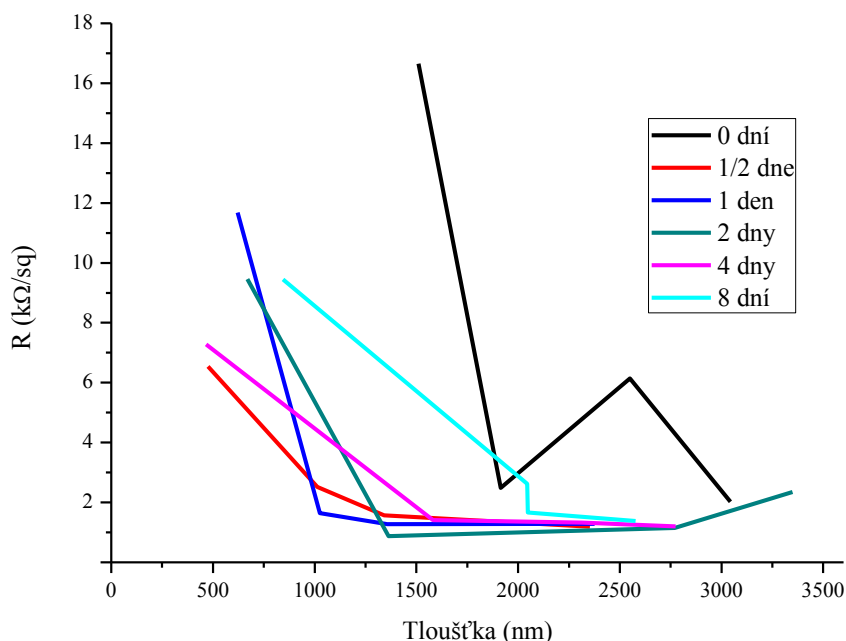
Ve 3 ml zásobního solu bylo rozmícháno 0,25–0,75 g SiBi a z těchto kompozic byly připraveny vrstvy. Ukázalo se, že s počtem vrstev roste tloušťka, ale i odpor, a tak bylo od dalšího použití SiBi upuštěno.

4.2.5 ATO nanočástice

Jako další příměs do zásobního solu byly vybrány ATO nanočástice.

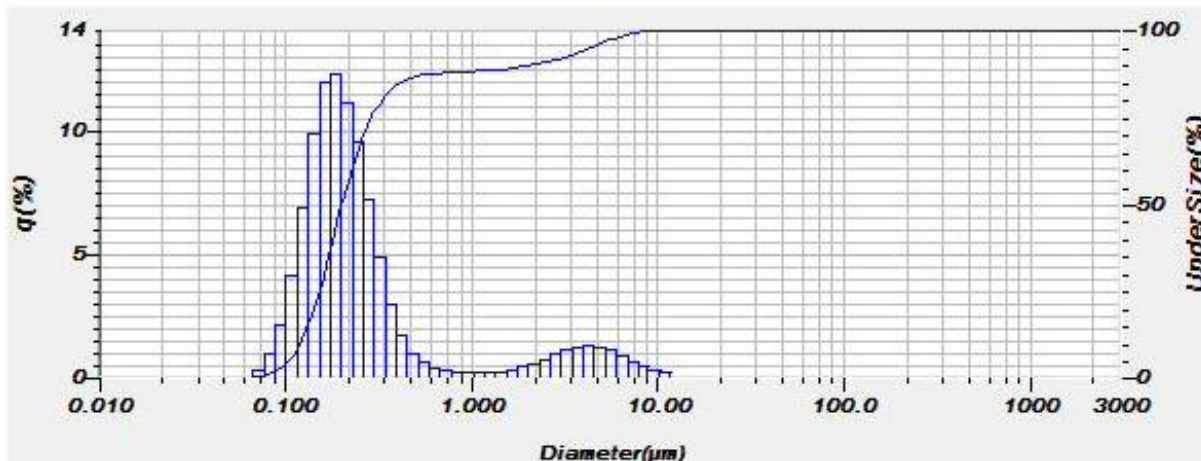
V 10 ml zásobního solu bylo dispergováno 0,5 g ATO částic a z této kompozice byla připravena sada vzorků.

Připravené vzorky byly zakalené, a proto byly připraveny stejné kompozice, do kterých byly přidány 1 mm skleněné kuličky a směs byla třepána na třepačce po 0–8 dní při 900 rpm. Ukázalo se, že při třepání jsou pozorovatelné rozdíly jen mezi vrstvami připravenými z kompozice netřepané a z kompozic, které byly třepány, jak je vidět na Obr. 16.

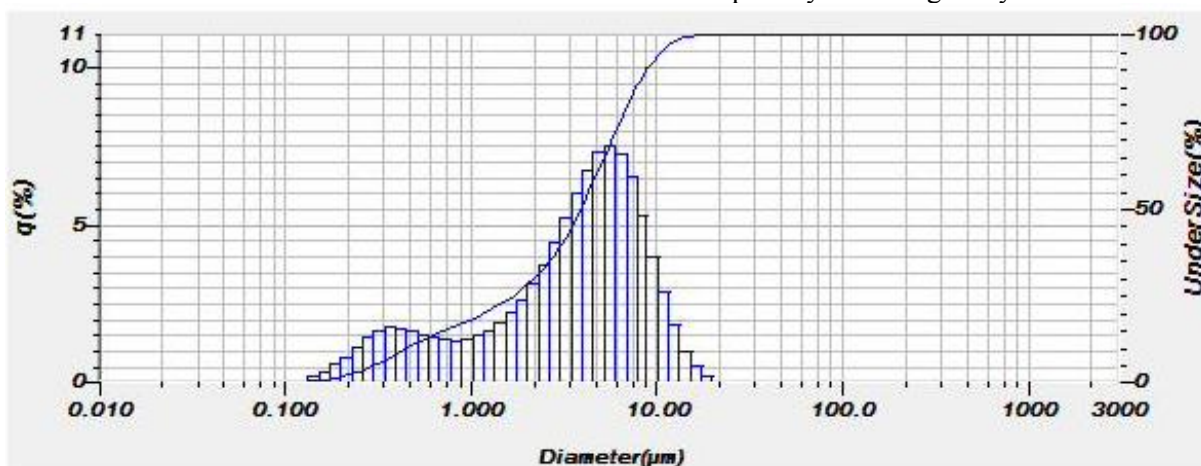


Obr. 16: Závislost plošného odporu na tloušťce vrstev připravených z kompozic třepaných po různou dobu.

Pro další vyčerení vzorků byly ATO částice odeslány na vysokoenergetické mletí, které mělo předpokládané agregáty lépe rozbít a tím snížit zákal připravených vrstev. Výsledek prezentují Obr. 17 a Obr. 18. Z nich je vidět, že po mletí došlo k agregaci částic a jejich velikost značně vzrostla.



Obr. 17: Distribuční funkce velikosti ATO nanočástic před vysokoenergetickým mletím



Obr. 18: Distribuční funkce velikosti ATO nanočástic po vysokoenergetickým mletí

Byly připraveny další kompozice 10 ml zásobního solu a 0,25–2 g ATO částic. Tyto kompozice byly třepány po dobu 1 dne.

Z každé kompozice byla připravena sada vzorků a na základě kombinace vizuálního zhodnocení a porovnání naměřených odporů a tloušťky byla vybrána kompozice 10 ml zásobního solu a 0,5 g ATO částic.

Pro další experimenty došlo k výměně substrátů ze čtvercových skel na lámané mikroskla a na nových substrátech bylo vypořádováno kroucení během kalcinace při teplotě 600 °C a tak nebylo možné určovat tloušťky připravených vrstev pomocí profilometrických měření.

Byl proveden pokus pro zjištění vlivu dispergátorů na výsledky mletí částic ATO. Byly připraveny tři disperze. Jedna obsahovala 4 ml EtOH a 1 g ATO částic, do druhé bylo ještě přidáno 0,1 g AcAc a třetí obsahovala 4 ml EtOH, 1 g ATO částic a 0,2 g dispergátoru

Disperbyk 50 %. Kompozice byly třepány se skleněnými kuličkami po dobu 0; 1; 2; 4; resp 8 dní na třepačce. Nanášena byla jedna vrstva a po kalcinaci byly proměřeny odpory připravených vrstev. Nejméně vodivé vrstvy a současně nejméně transparentní byly z kompozice obsahující pouze EtOH. Mezi vrstvami z kompozic obsahujících AcAc nebo Disperbyk nebyl pozorovaný žádný rozdíl v naměřeném odporu ani transparentnosti. Disperbyk, ale zhoršil smáčivost kompozice k substrátu při nanášení. Od Disperbyku tak bylo upuštěno.

Poté byla připravena finální kompozice z 10 ml zásobního solu, 1 g ATO částic, 1 mm skleněnými kuličkami a s dobou třepání 1 den na 900 rpm.

Kompozice byla podrobena TGA a DSC analýzám.

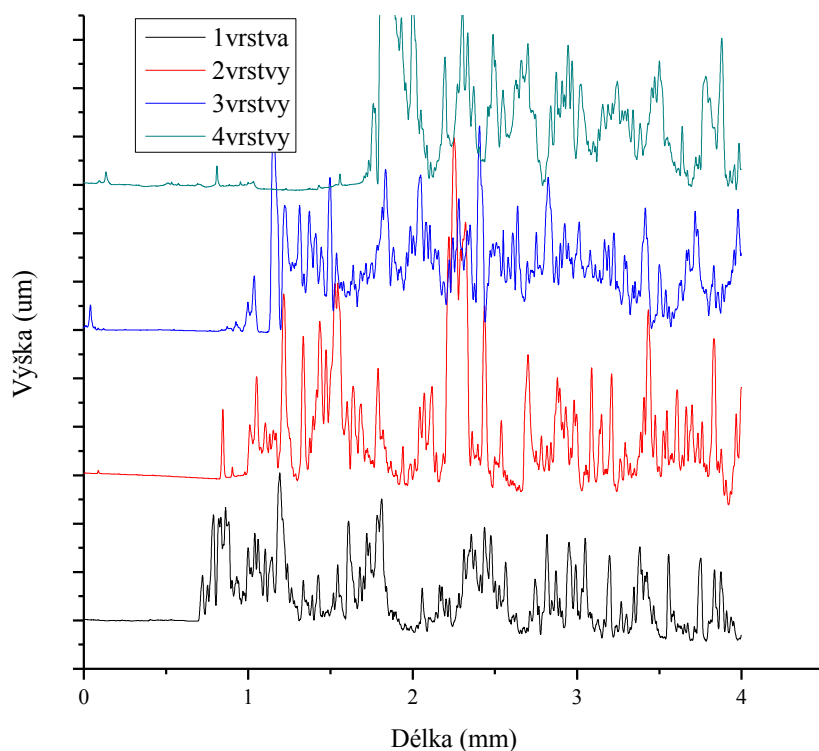
Z této kompozice byl připraven prášek sušením v sušárně při 100 °C a část z něj byl ještě podroben kalcinaci při 600 °C. Takto vysušený prášek a kalcinovaný prášek byl podroben měření na XRD.

Z kompozice byly připraveny vzorky o 1–4 vrstvách, které byly kalcinovány při 600 °C. Tyto vzorky byly podrobeny měření na čtyřbodové sondě, měření na XRD, XPS, spektrometrickému vyhodnocení zákalu a měření na SEM.

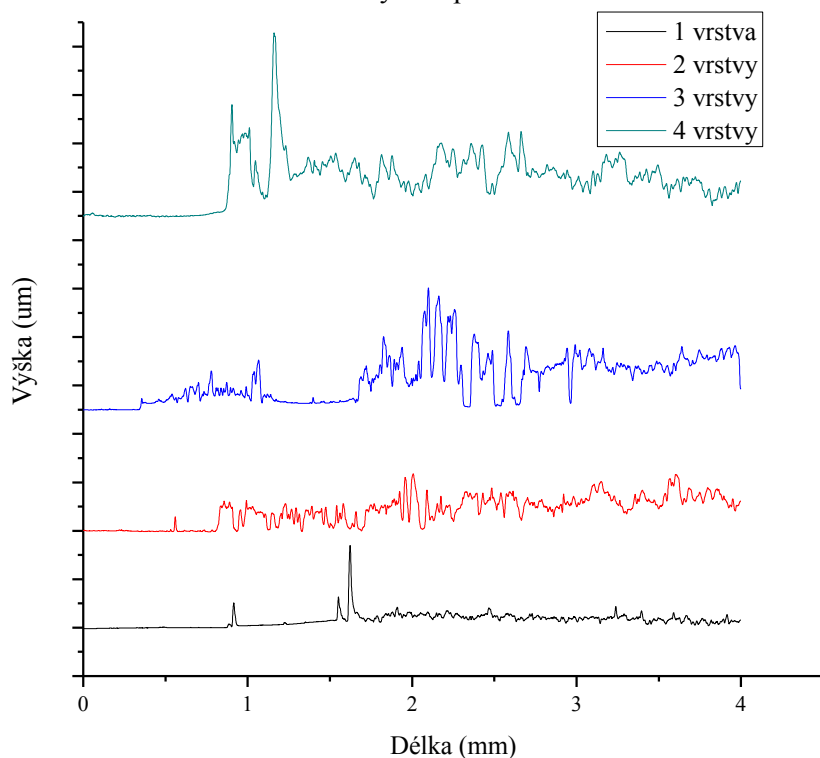
Z téže finální kompozice byla připravena sada 1–4 vrstvy, které byly kalcinovány při 450 °C. Na těchto vzorcích nebylo pozorováno kroucení, takže byly podrobeny profilometrickému měření a měření na čtyřbodové sondě.

5 VÝSLEDKY A DISKUZE

5.1 Vliv velikosti nanočástic ATO na době třepání

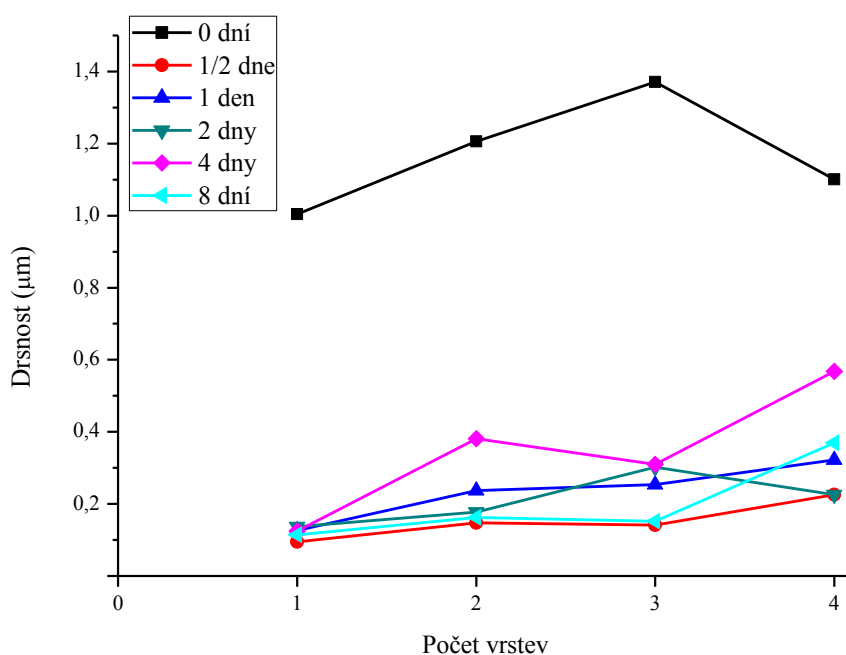


Obr. 19: Profilometrický záznam vzorků 1 až 4 vrstev z kompozice s ATO nanočásticemi, která nebyla třepána



Obr. 20: Profilometrický záznam vzorků 1 až 4 vrstev z kompozice s ATO nanočásticemi třepané po dobu 4 dní

Na Obr. 19 jsou profilometrické záznamy sady vzorků z kompozice složené z 10 ml solu a 0,5 g ATO částic, která nebyla třepána a na Obr. 20 jsou vzorky z totožné kompozice, jen třepané po dobu 4 dní. Měřítka výšky i délky na osách obou grafů jsou totožné a je tedy na první pohled vidět, že třepání kompozice před samotnou depozicí rozbilo velké agregáty ATO částic, což způsobilo snížení rozptylu hodnot tloušťky vzorků z třepaných kompozic. Mezi ostatními vzorky třepanými po libovolnou dobu není pozorovatelný rozdíl.



Obr. 21: Drsnost vzorků připravených z kompozic třepaných po různou dobu v závislosti na počtu nanesených vrstev

Na Obr. 21 jsou vyneseny drsnosti vzorků připravených z kompozic s 0,5 g ATO částic s různou dobou třepání v závislosti na počtu nanášených vrstev na vzorku. Z tohoto grafu je vidět, že skutečně rozdíl mezi vzorky je patrný pouze mezi kompozicí, která třepána nebyla a kompozicemi, které třepány byly. Rozdíl v době na třepačce pozorovatelný nebyl.

5.2 Finální kompozice

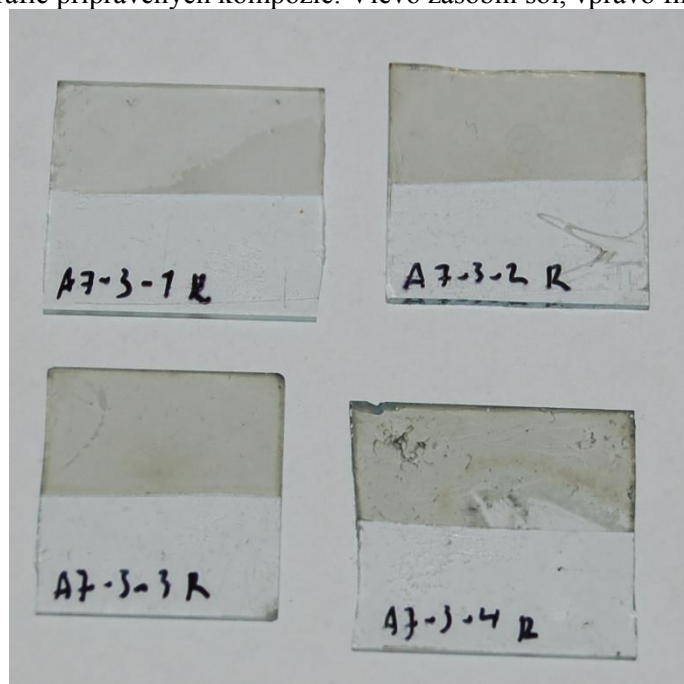
Nejlepší připravená kompozice byla složená z 10 ml zásobního solu a 1 g ATO nanočástic. Tato směs byla třepána s 1 mm skleněnými kuličkami po dobu 1 dne.

Na Obr. 22 je možné vidět, jak vypadá zásobní sol (vlevo) a jak vypadá finální kompozice s ATO nanočásticemi (vpravo).

Na Obr. 23 jsou vyfotografovány pouze zasušené vrstvy na topné desce. Tyto vrstvy jsou mechanicky velmi málo odolné, jak je vidět na vzorku se 4 cykly ovrstvování, kdy došlo při manipulaci k jejímu poškození. Při barevném srovnání s kalcinovanými vrstvami na Obr. 26 a Obr. 30 je vidět, že před kalcinací jsou načervenalé.



Obr. 22: Fotografie připravených kompozic. Vlevo zásobní sol, vpravo finální kompozice.



Obr. 23: Vysušené nekalcinované vrstvy finální kompozice

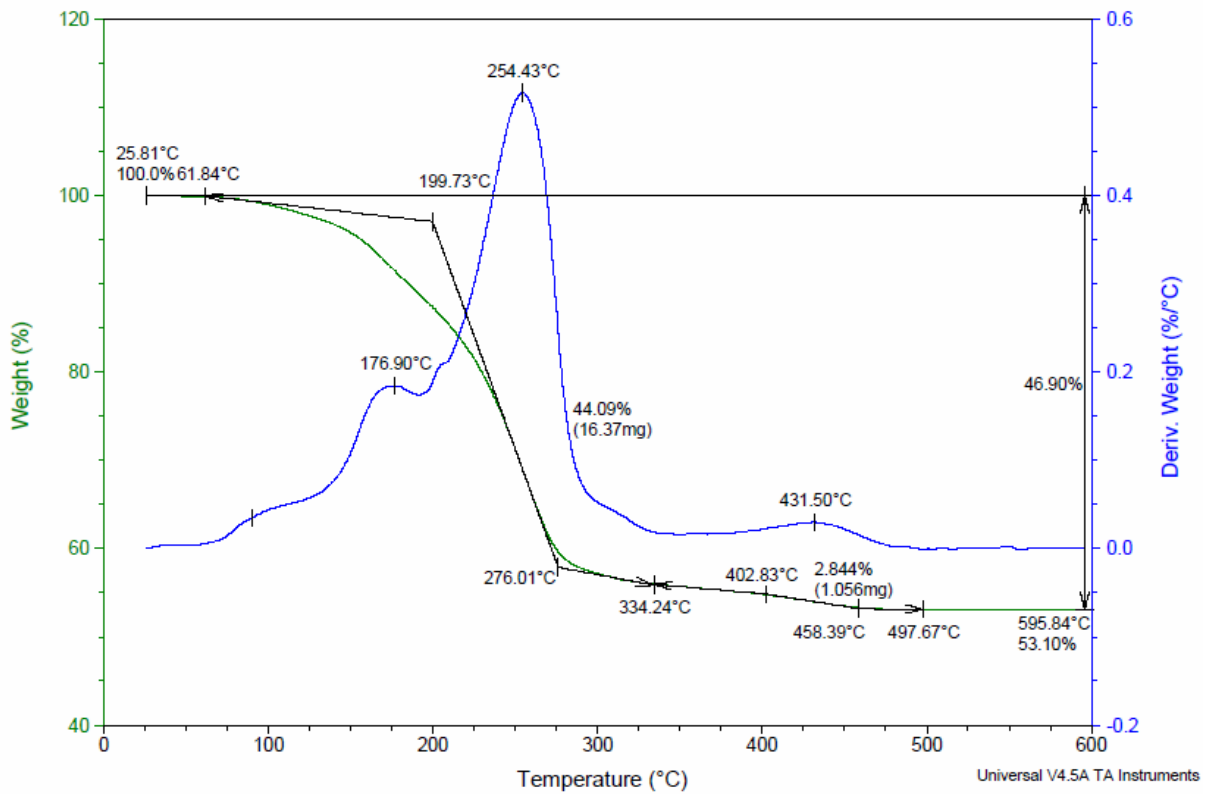
5.2.1 Termogravimetrická analýza a diferenční kompenzační kalorimetrie

Na Obr. 24 je záznam z termogravimetrické analýzy prášku připraveného sušením finální kompozice v sušárně na 100 °C. V záznamu jsou vidět tři maxima při 176,9 °C, 254,43 °C a 431,50 °C. První dva píky mohou odpovídat oxidaci acetylacetonátových skupin a chloridových iontů sloučeniny dichlorid bis(acetylacetonát)cínčitý, který byl nalezen pomocí XRD viz. strana 44.

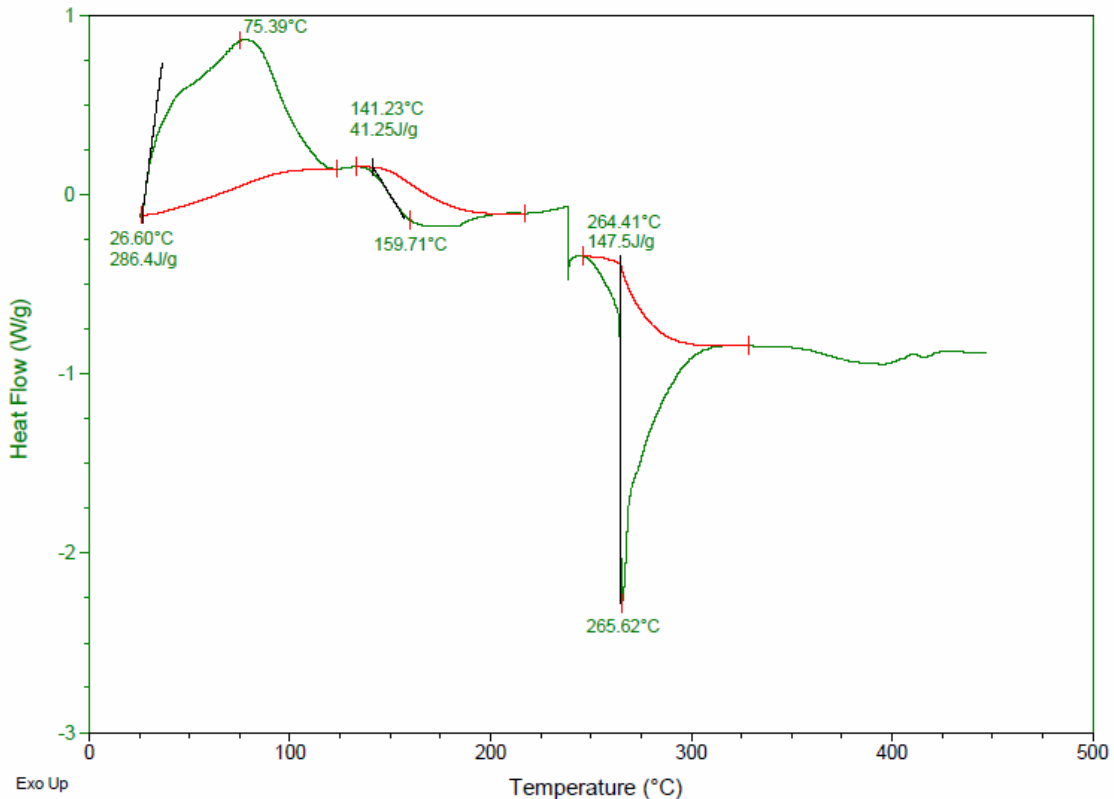
Obr. 25 ukazuje průběh měření na DSC a píky 177 °C, resp. 254 °C na záznamu TGA lze spojit s endotermními propady při 160 °C, resp. 265 °C na záznamu z DSC.

DSC měření probíhalo v hermeticky uzavřené pánvičce kvůli ochraně konektorů přístroje. Skokový propad v záznamu při 265 °C byl pravděpodobně způsoben pohybem vzorku. Byly však provedeny tři měření, kdy u zbylých dvou měření došlo k prasknutí pánvičky mezi 300 °C a 350 °C a tento skokový propad se nacházel ve všech třech záznamech. Mohlo, tedy dojít k reakci, která vyvolala pohyb vzorku. Nejde tedy o náhodný pohyb vzorku, který lze pozorovat při 240 °C.

Exotermní pík při 75 °C může mít na svědomí vratný proces, ale není důsledkem žádné rozkladné reakce, vzhledem k tomu, že kompozice byla při své přeměně do formy prášku sušena v sušárně při 100 °C po dobu několika hodin.



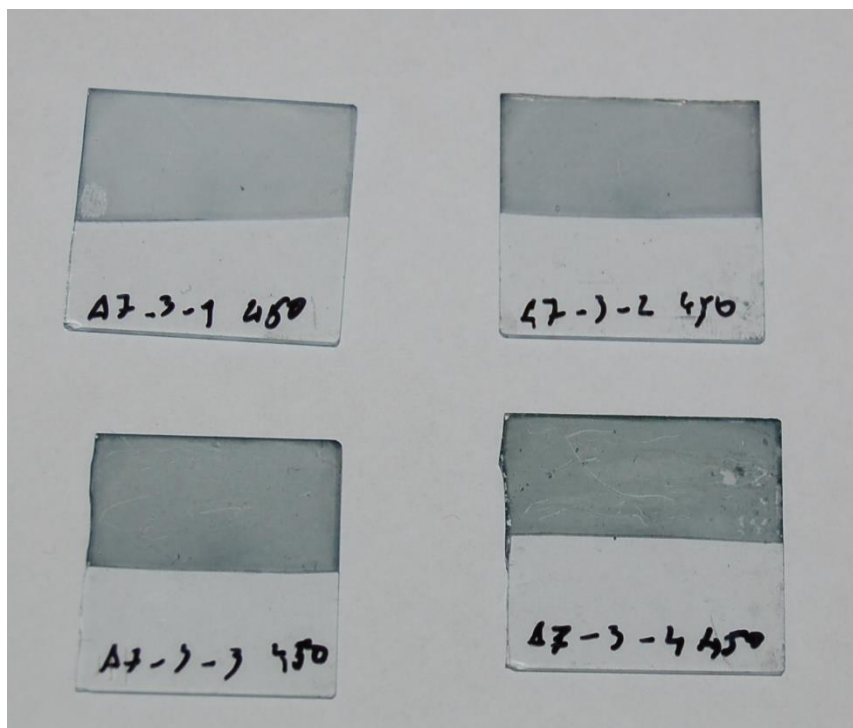
Obr. 24: Termogravimetrická analýza prášku z finální kompozice, navážka 37,129 mg



Obr. 25: Záznam z DSC měření finální kompozice, navážka 0,69 mg

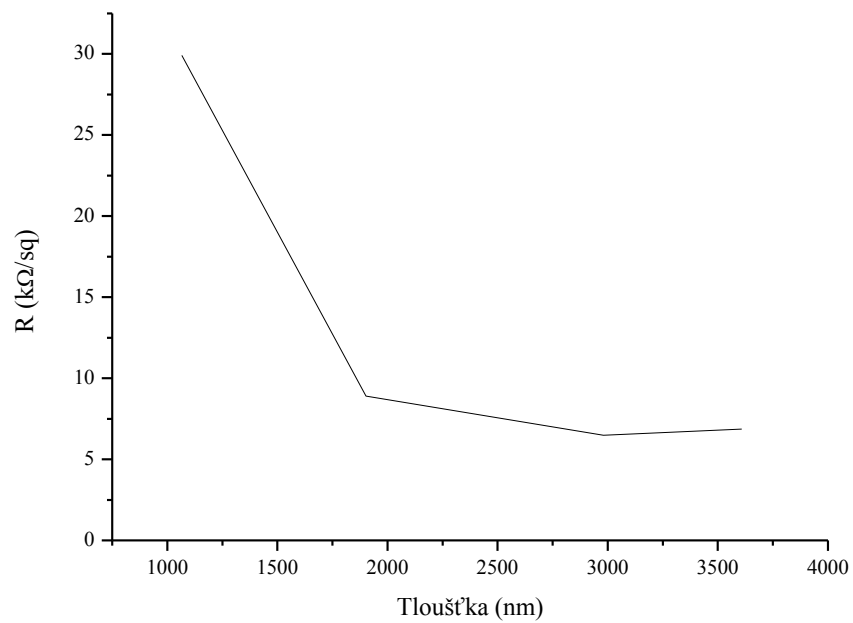
5.3 Vzorky kalcinované při 450 °C

Na Obr. 26 jsou vyfotografovány vzorky připravené z finální kompozice, které byly kalcinovány při 450 °C. Vlevo nahoře jedna vrstva, vpravo nahoře dvě vrstvy, dole vlevo tři vrstvy a dole vpravo čtyři vrstvy.



Obr. 26: Připravené vzorky 1 až 4 vrstvy kalcinované při 450 °C

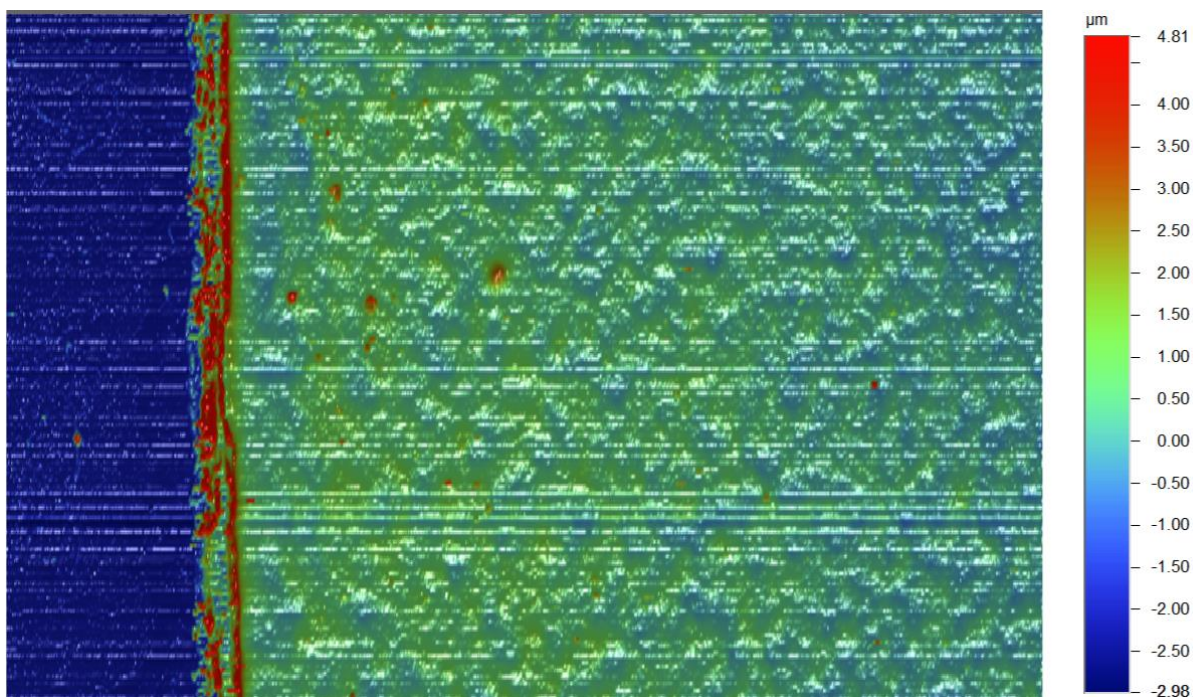
Na Obr. 27 je vynesena závislost plošného odporu na tloušťce připravených vzorků kalcinovaných při 450 °C. Odsud je vidět, jak s rostoucí tloušťkou klesá plošný odpor. V případě čtyř vrstev pak došlo k mírnému zvýšení odporu. Vzorek se čtyřmi vrstvami byl zrnitý a mnohem náchylnější ke stírání, což mohlo být způsobeno horším sintrováním při nižší teplotě kalcinace. U vzorků kalcinovaných při 600 °C tento jev nenastal, viz dále. Tab. 1 pak ukazuje data změřených tlouštěk vrstev a jejich plošného odporu z čtyřbodové sondy.



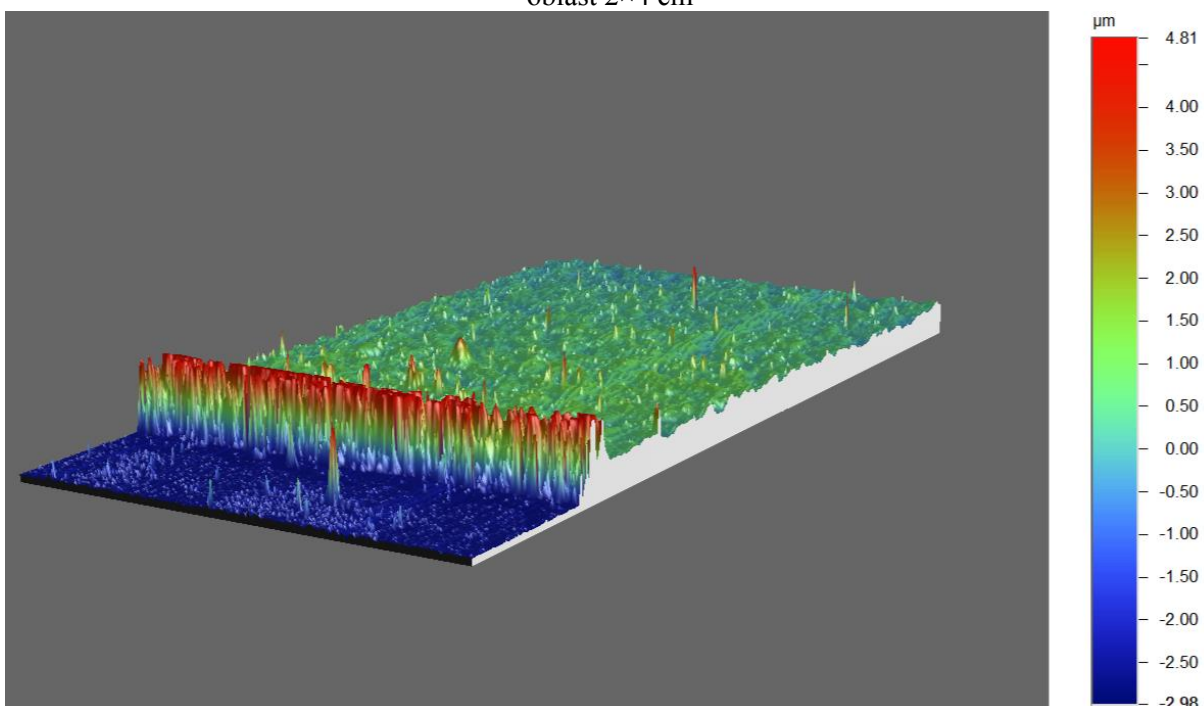
Obr. 27: Závislost plošného odporu na tloušťce vrstvy vzorků kalcinovaných při 450 °C

Tab. 1: Vzorky kalcinované při 450 °C

Vrstvy	Tloušťka (nm)	R (kΩ/sq)
1	1 066	29,90
2	1 902	8,90
3	2 980	6,49
4	3 608	6,86



Obr. 28: Profilometrická 2D mapa vzorku finální kompozice se 3 vrstvami kalcinovanými při 450 °C oblast 2×4 cm

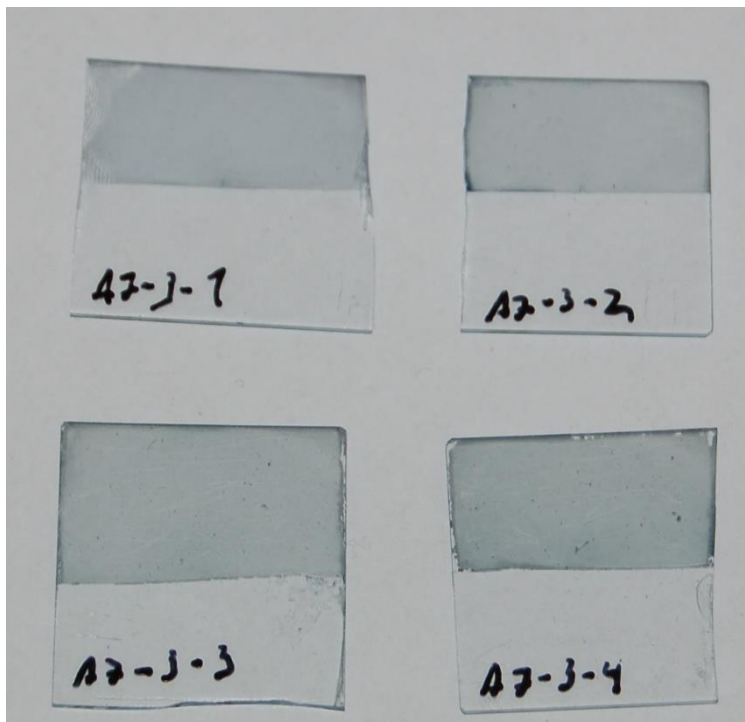


Obr. 29: Profilometrická 3D mapa vzorku finální kompozice se 3 vrstvami kalcinovanými při 450 °C oblast 2×4 cm

Na Obr. 28 a Obr. 29 je zobrazena 2D resp 3D mapa vzorku se třemi vrstvami finální kompozice kalcinovaný při 450 °C. Je na nich vidět, že je vzorek drsný. Jehla vždy začínala na podložním substrátu a končila na vzorku. Na rozhraní mezi sklem a vzorkem se vytvořil vysoký val. Náhodně rozmístěné píky na vzorku viditelné hlavně na 3D mapě jsou nečistoty, nikoliv defekty samotné vrstvy.

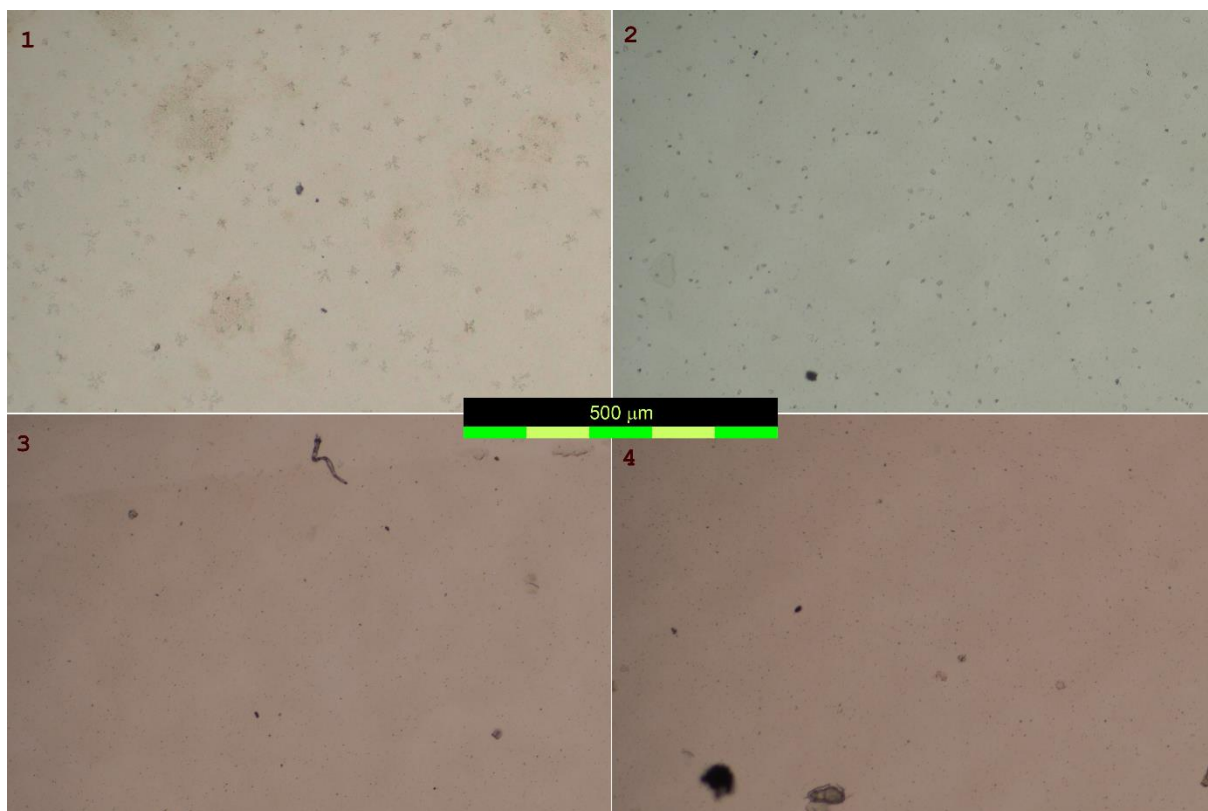
5.4 Vzorky kalcinované při 600 °C

Na Obr. 30 jsou vyfoceny vrstvy kalcinované při 600 °C a srovnáním se snímky vzorků kalcinovaných při 450 °C lze usoudit, že vyšší teplota umožnila tvorbu transparentnějších vrstev.



Obr. 30: Připravené vzorky 1 až 4 vrstvy kalcinované při 600 °C

Na Obr. 31, resp. Obr. 32 jsou fotky z mikroskopu při 10x zvětšení. 1 je jedna vrstva, 2 jsou dvě vrstvy, 3 jsou tři vrstvy a 4 jsou 4 vrstvy kompozice v normálním, resp. polarizovaném světle. Optický mikroskop neodhalil žádné praskliny ani defekty a vzorky vypadají homogenní.

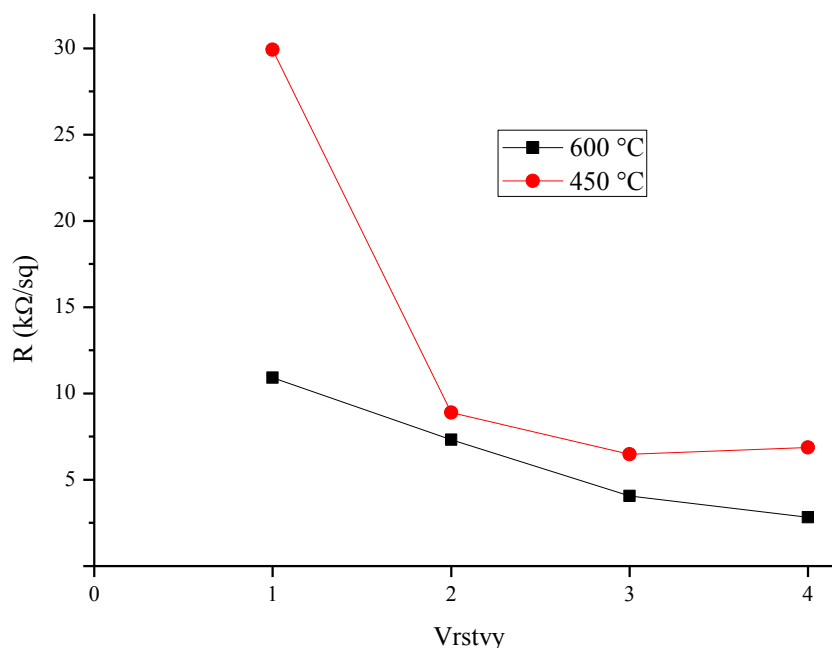


Obr. 31:Vzorky z finální kompozice 10x zvětšené



Obr. 32:Vzorky z finální kompozice 10x zvětšené s interferenčním filtrem

5.4.1 Čtyřbodová sonda



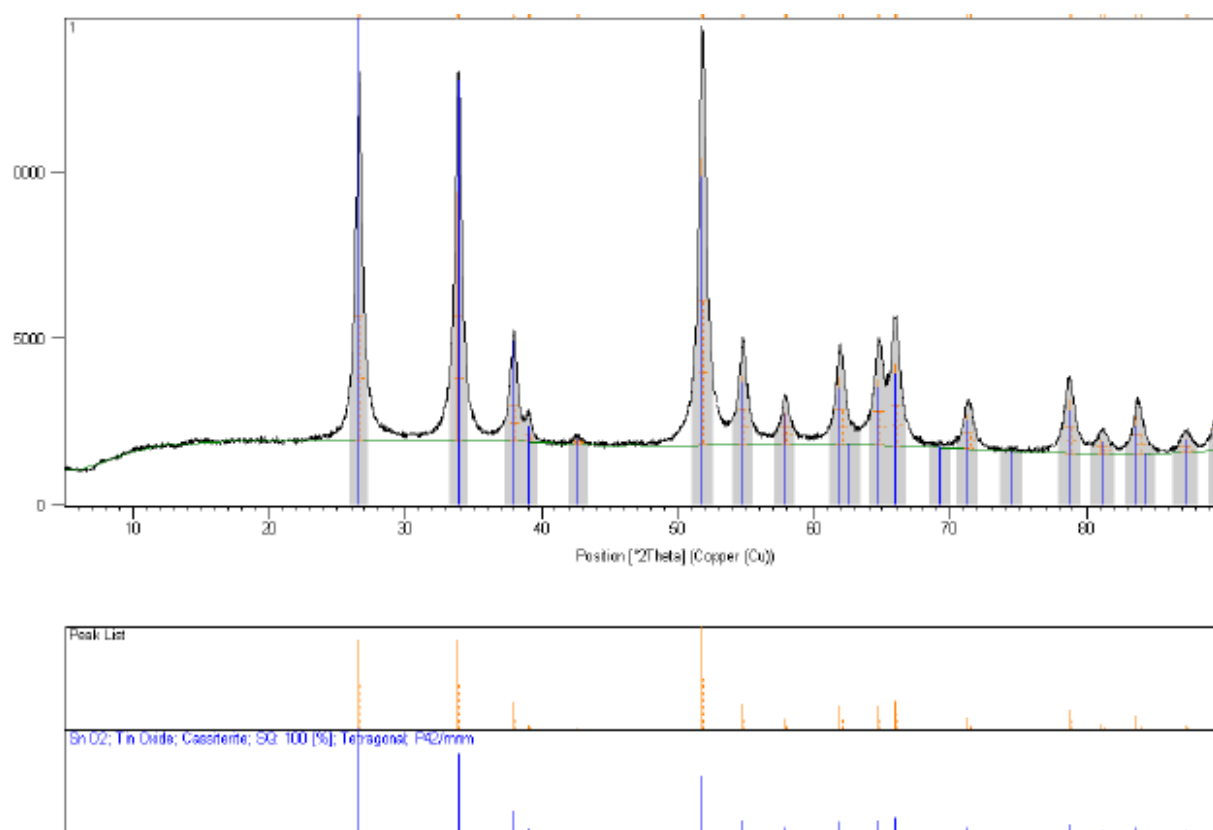
Obr. 33: Srovnání vzorků kalcinovaných při 450 °C a při 600 °C.

Na Obr. 33 je srovnání vzorků, které byly kalcinovány při různé teplotě, a to při 450 °C a při 600 °C. Zde je vidět, že vyšší teplota zlepšuje elektrické vlastnosti připravených vrstev. Při vyšší teplotě tedy může docházet k lepšímu sintrování vrstev. Tab. 2 srovnává odpory vzorků ze zásobního solu a finální kompozice kalcinované při obou teplotách.

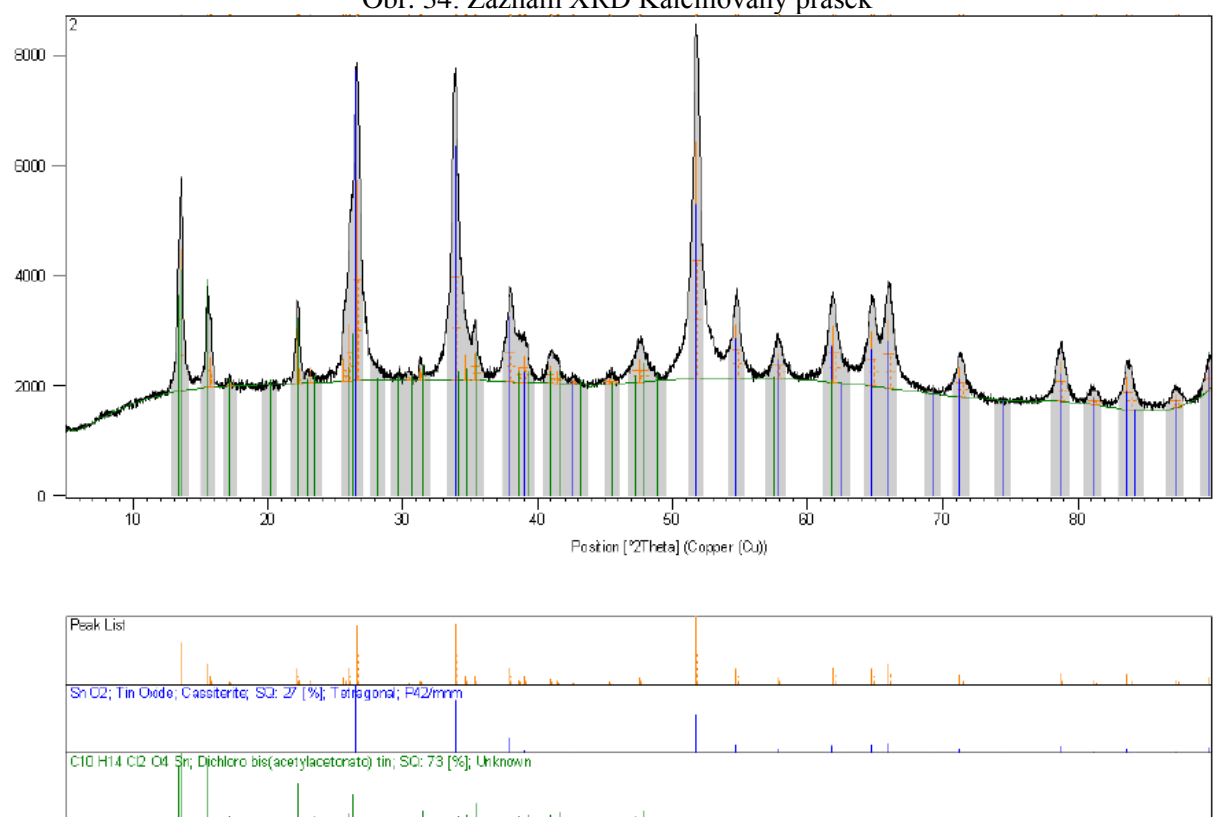
Tab. 2: Plošné odpory vzorků ze zásobního solu $R_0(450\text{ °C})$ a finální kompozice kalcinované při 450 °C, resp 600 °C

Vrstvy	$R_0(450\text{ °C})$ (kΩ/sq)	$R(450\text{ °C})$ (kΩ/sq)	$R(600\text{ °C})$ (kΩ/sq)
1	38 900	29,90	10,90
2	1 390	8,90	7,33
3	49,90	6,49	4,07
4	78,60	6,86	2,83

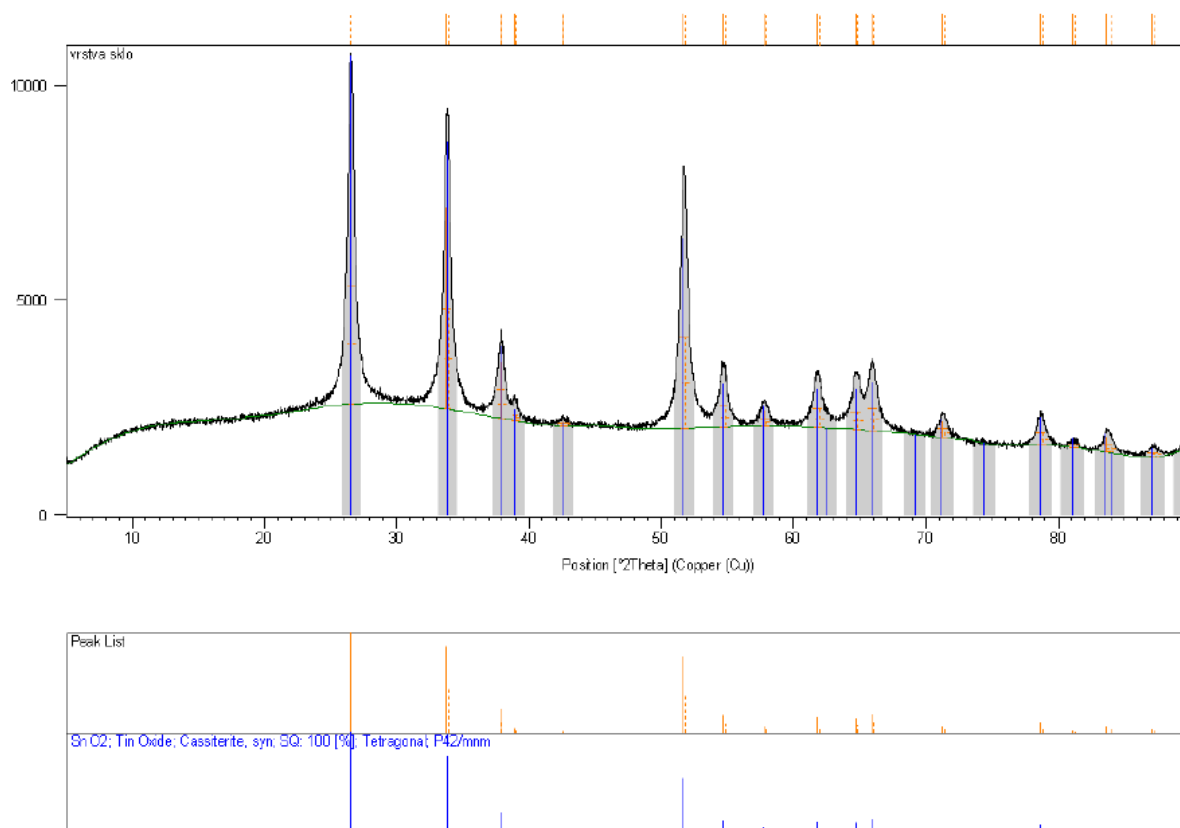
5.4.2 XRD



Obr. 34: Záznam XRD Kalcinovaný prášek

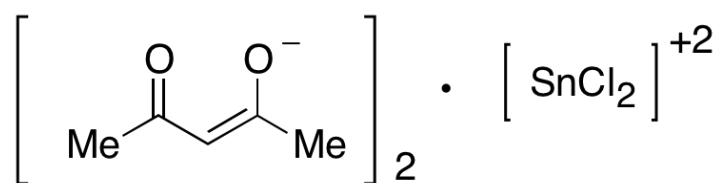


Obr. 35: Záznam XRD Sušený prášek



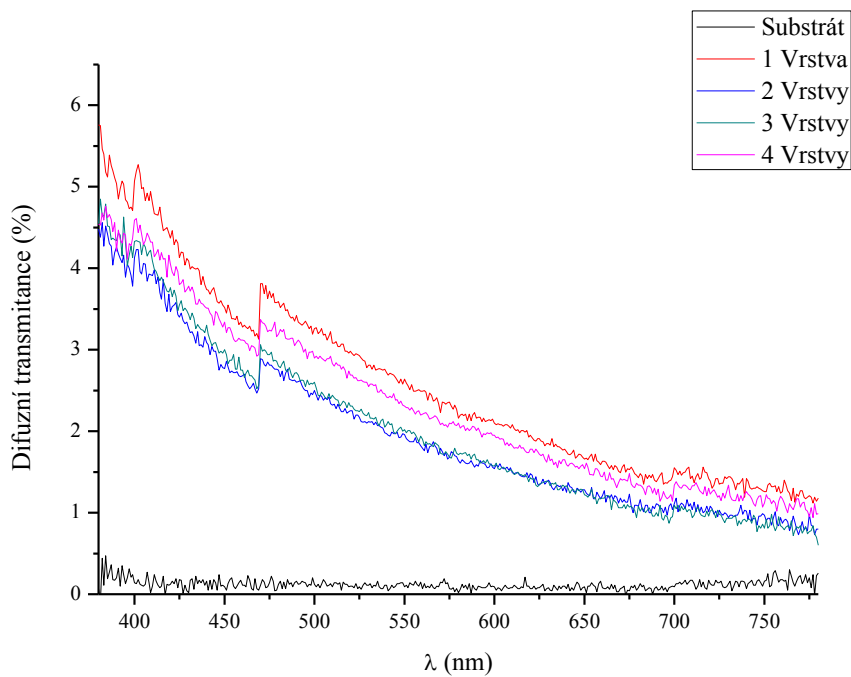
Obr. 36: Záznam XRD 4 vrstvy na skle

Obr. 34, Obr. 35, resp. Obr. 36 ukazují záznam z měření XRD pro kalcinovaný prášek, sušený prášek, resp. vzorek 4 vrstev na skle. Jde vidět, že vrstvy mají krystalickou strukturu s určitým podílem amorfni části. Také bylo zjištěno, že při formování solu došlo k tvorbě sloučeniny dichloridu bis(acetylacetonát)cíníčitého viz. Obr. 37. Všechny vzorky obsahovaly oxid cíníčitý krystalizovaného ve formě kasiteritu.

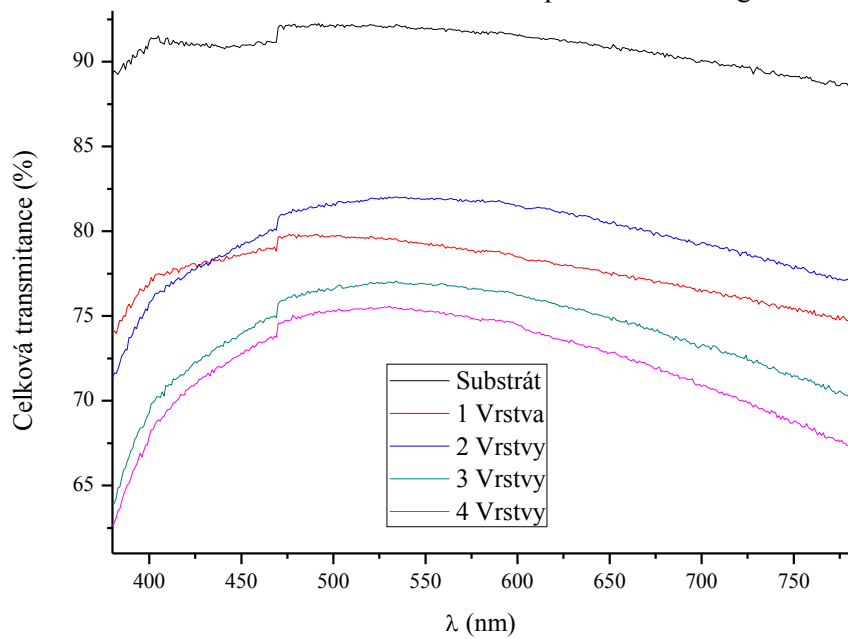


Obr. 37: Dichlorid bis(acetylacetonát)cíníčitý

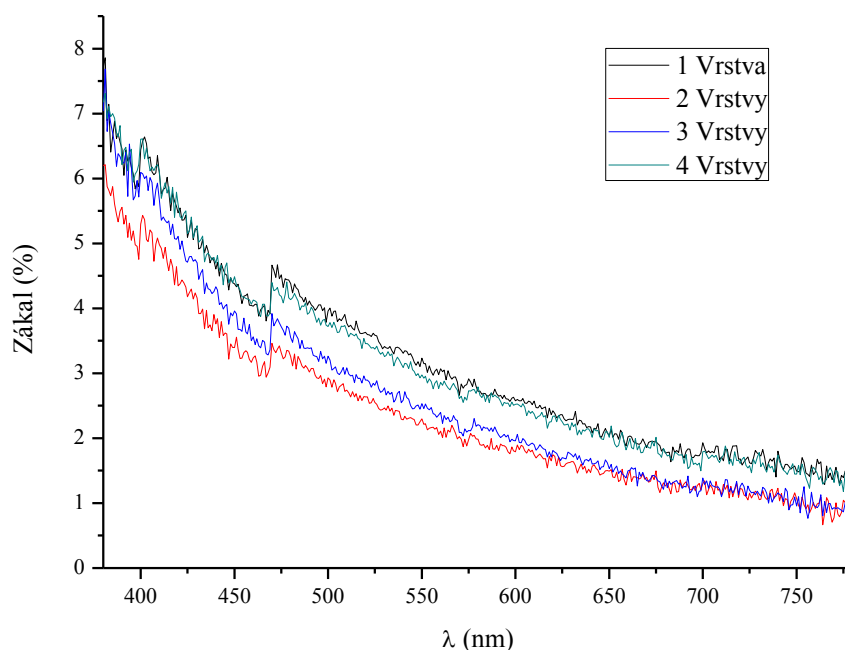
5.4.3 Měření integrační koule – zákal



Obr. 38: Difuzní transmittance vzorků změřená při otevřené integrační kouli



Obr. 39: Celková transmittance vzorků změřená při uzavřené integrační kouli



Obr. 40: Zákal připravených vzorků

Na Obr. 38, resp. Obr. 39 jsou vyneseny data pro výpočet zákalu vrstev, kdy hodnoty substrátu v těchto grafech odpovídají měření I_1 , resp. I_2 . a hodnoty jednotlivých vzorků odpovídají měření I_3 , resp. I_4 v teorii na straně 17. Jako substrát je použito očištěné pyrexové sklo. Při 470 nm došlo ke skokové změně signálu, což bylo způsobeno přístrojem při změně disperzního prvku.

Obr. 38 zobrazuje procento rozptýleného světla na vzorcích a Obr. 39 ukazuje transmitanci vzorku. Je z nich patrné, že množství rozptýleného světla se v závislosti na vlnové délce pohybuje mezi 1 % a 6 %, kdy nižší vlnová délka je rozptylována více a větší množství vrstev má na rozptyl jen nepatrný vliv. Transmitance připravených vzorků se pohybuje mezi 65 % a 82 % kdy transmitance s rostoucí vlnovou délkou roste a mezi 500 nm a 550 nm začne opětovně klesat. Substrát samotný má pak se stejným trendem transmitanci 90 % až 92 %. S výjimkou jedné vrstvy platí, že s rostoucím počtem vrstev transmitance klesá.

Obr. 40 zobrazuje závislost zákalu na vlnové délce, který se pohybuje mezi 1 % a 8 % v závislosti na vlnové délce záření, kdy s rostoucí vlnovou délkou klesá vypočítaný zákal. Opět s výjimkou jedné vrstvy dochází s vyšším počtem nanesených vrstev k nárůstu zákalu.

5.4.4 XPS

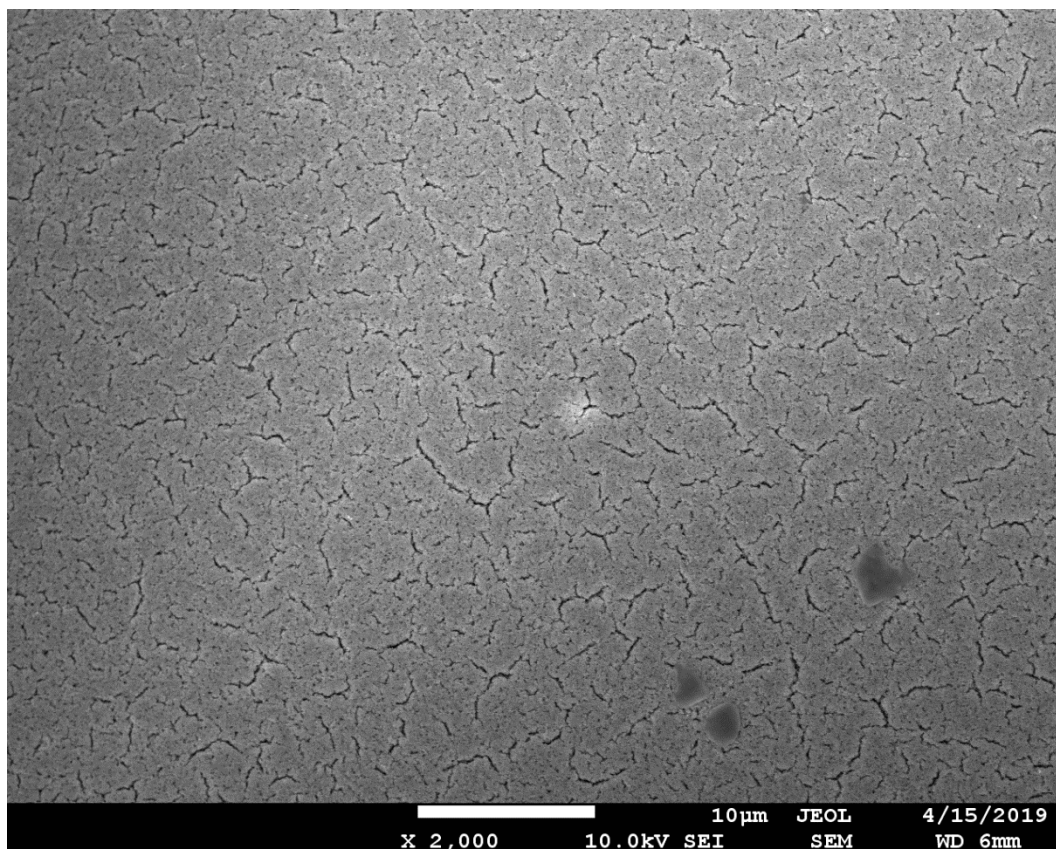
Tab. 3 ukazuje prvkovou analýzu zjištěnou z měření na XPS, kdy na první pohled jde vidět pokles uhlíku mezi nekalcinovanou a kalcinovanou vrstvou. Dochází také k téměř úplnému vymizení chloridů.

Ze záznamu měření bylo vyhodnoceno, že většina cínu i antimonu jsou vázány s kyslíkem jako oxidy. S přihlédnutím k absenci antimonu v záznamu XRD, je možné, že je antimon obsažen v amorfni formě. Signál chloru z AO 2s po kalcinaci úplně vymizel, ale orbital 2p pouze značně poklesl. Zbýlý uhlík zůstal po vazebné stránce téměř nezměněn, jen s mírným náznakem oxidace, ale jeho obsah klesl přibližně na polovinu.

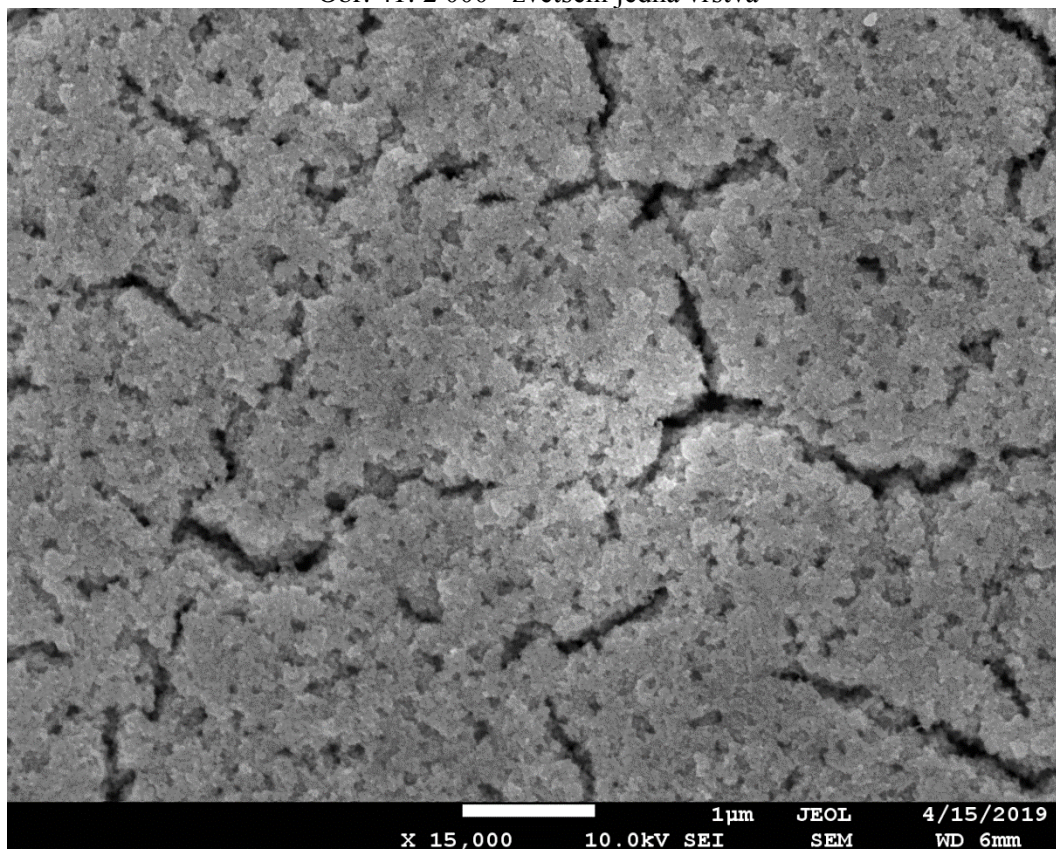
Tab. 3: Prvková analýza vzorků z XPS (molární %)

Prvek	Sušený vzorek (%)	Odchylka (%)	Kalcinovaný vzorek (%)	Odchylka (%)
C	33,7	0,7	17,4	0,4
O	36,61	0,02	58,8	0,5
Cl	13,5	0,5	2,0	0,7
Sn	14,5	0,5	18,3	0,4
Sb	1,7	0,3	3,5	0,4

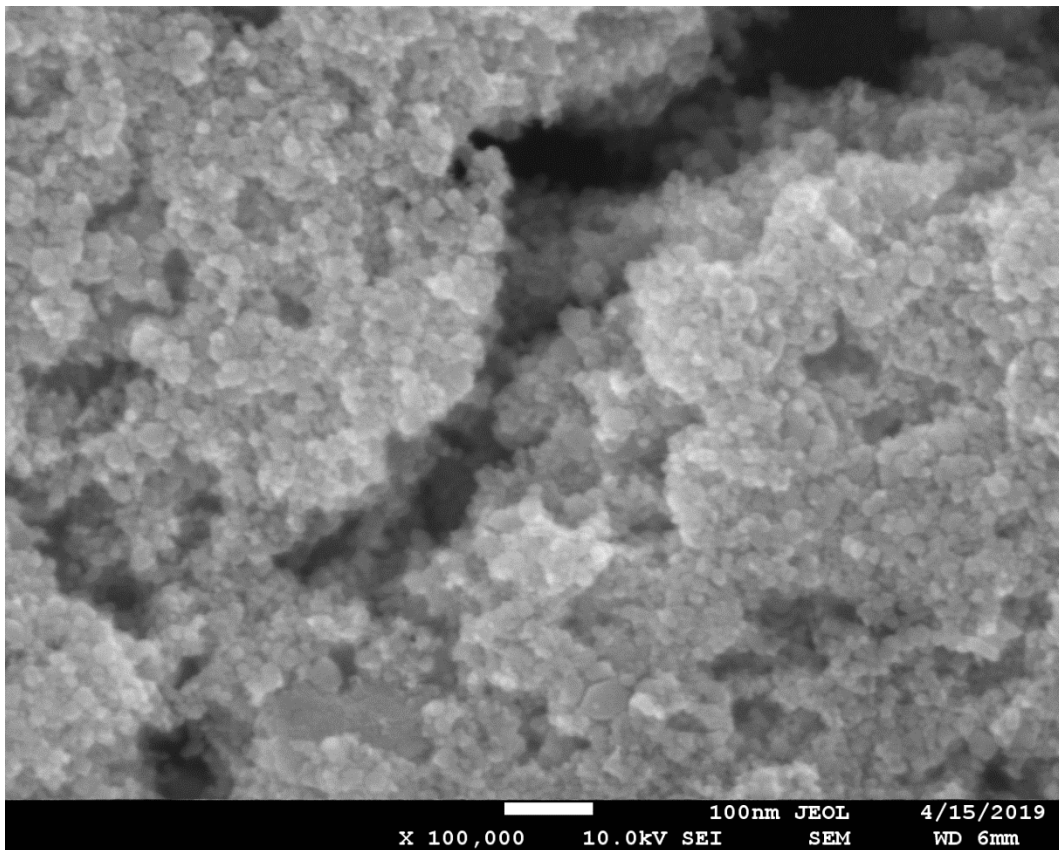
5.4.5 SEM



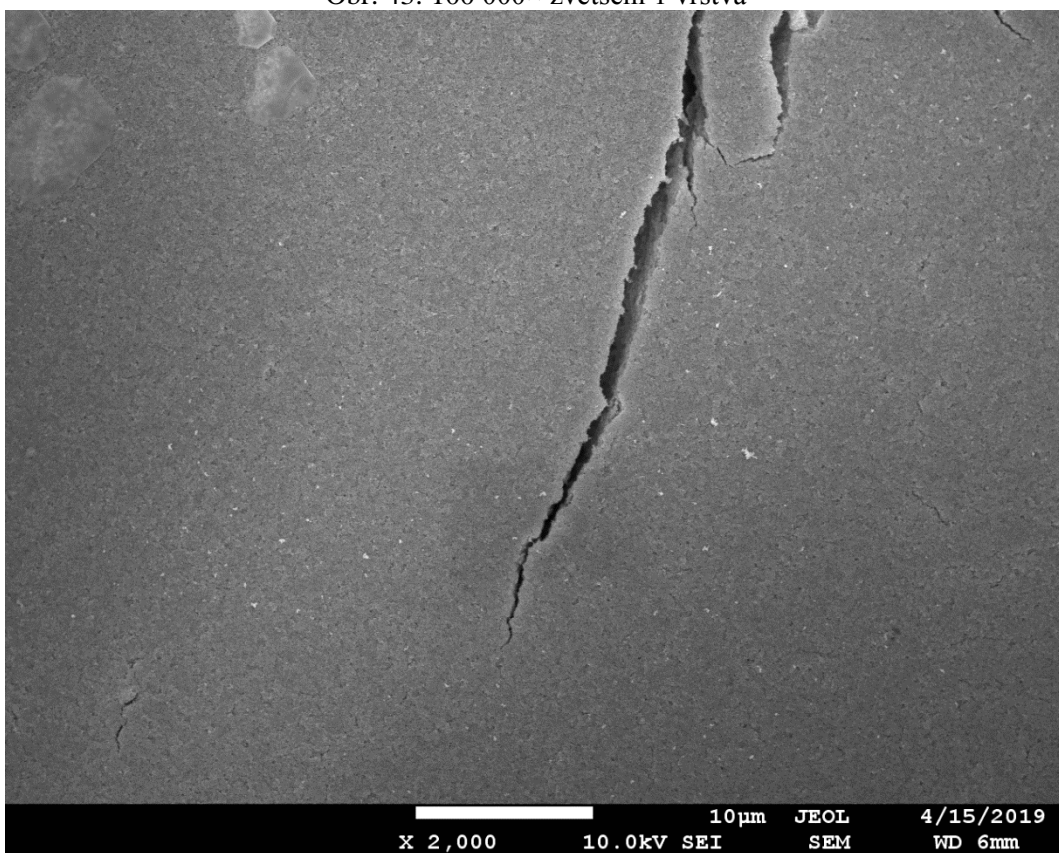
Obr. 41: 2 000× zvětšení jedna vrstva



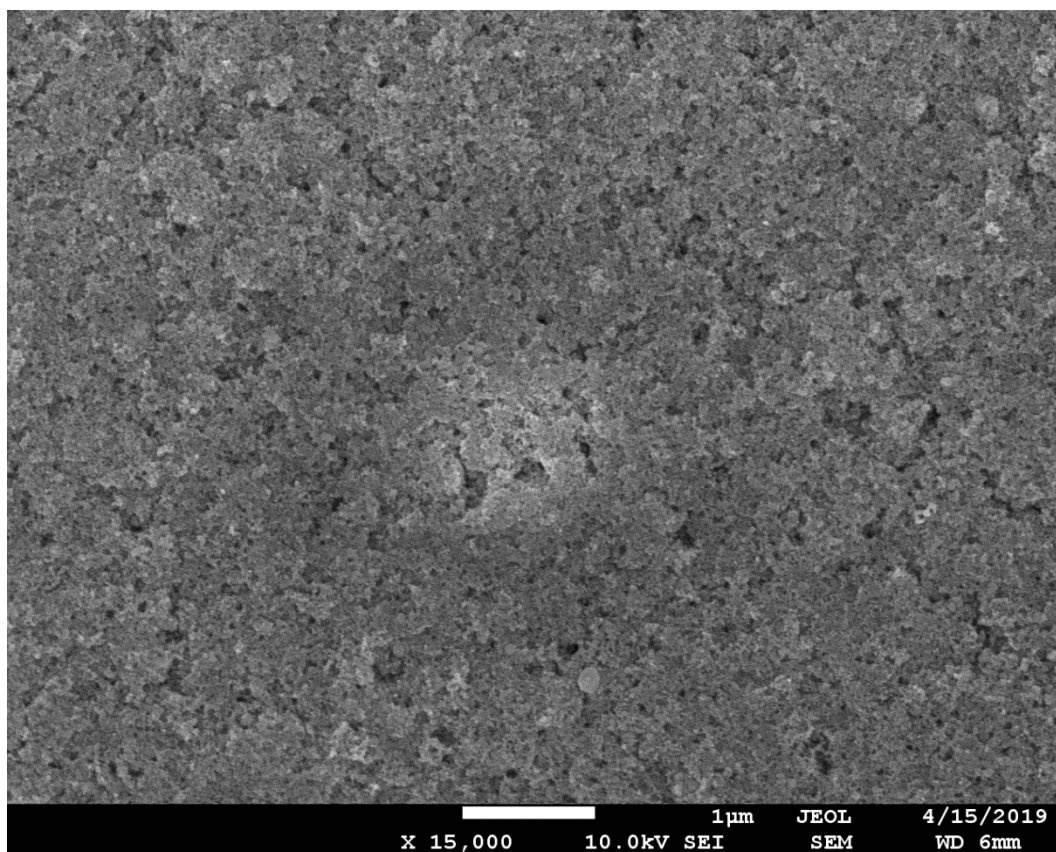
Obr. 42: 15 000× zvětšení 1 vrstva



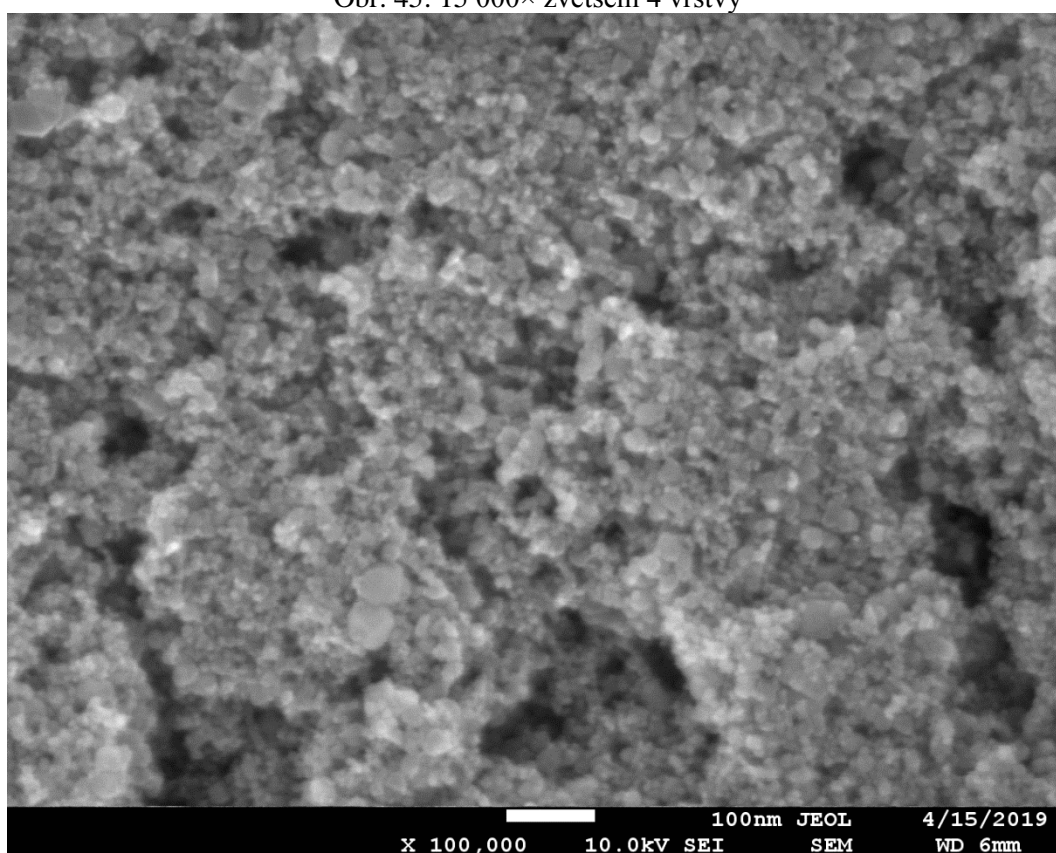
Obr. 43: 100 000× zvětšení 1 vrstva



Obr. 44: 2 000× zvětšení 4 vrstvy



Obr. 45: 15 000× zvětšení 4 vrstvy



Obr. 46: 100 000× zvětšení 4 vrstvy

Na Obr. 41, Obr. 42 a Obr. 43 jsou snímky 1 vrstvy finální kompozice kalcinované při 600 °C SEM mikroskopu při zvětšení 2 000×, 15 000× a 100 000×. Už při nejnižším zvětšení je patrné, že je vrstva rozpraskaná, což kromě zhoršení elektrických vlastností vrstvy mohlo způsobit současně i zhoršení optických vlastností, které byly vyzorovány při měření s integrační koulí. To mohl být důvod, proč se jedna vrstva vymykala z předpokládaných trendů a měla nižší transparentnost a díky tomu i vyšší zákal, než dvě vrstvy.

Obr. 44, Obr. 45, resp. Obr. 46 pak ukazují stejné zvětšení vzorku se 4 vrstvami kalcinovanými při 600 °C. Zde je vidět, že praskliny vymizely. Při nejnižším zvětšení je vidět jedna velká prasklina, která se nachází poblíž hrany vzorku, ale vzorek je homogenní a bez defektů. Vyšší zvětšení ukázalo, že vrstva je porézní, pravděpodobně vlivem nanočástic přidávaných do solu při přípravě kompozice.

6 ZÁVĚR

Cílem této práce bylo připravit kompozici a z ní tenké vrstvy oxidu cíničitého a tyto vrstvy charakterizovat. K přípravě vrstev byla použita metoda spincoating. Práce navazuje na bakalářskou práci mého kolegy, jemuž se podařilo připravit sol, ze kterého vznikly tenké vrstvy s nejnižším dosaženým odporem 49,9 k Ω /sq.

Byla převzata kompozice solu a upraven postup jeho přípravy a tento sol byl dále modifikován s cílem dalšího snížení plošného odporu vrstev z ní připravených.

Pro měření odporu byla využita technika čtyřbodové sondy, tloušťka byla měřena kontaktním profilometrem. Zákal byl měřen na spektrometru s integrační koulí, krystalová struktura byla vyhodnocena na XRD, prvková analýza byla proměřena na XPS a struktura povrchu byla zkoumána na SEM.

Finální kompozice byla podrobena termickým analýzám TGA a DSC.

Byla vyhodnocena drsnost v závislosti na době třepání kompozice s nanočásticemi, která potvrdila vizuální kontrolu vrstev, kdy pozorovatelný rozdíl mezi připravenými sadami vzorků byl pouze mezi sérií, která nebyla třepána na třepačce, jejíž drsnost byla vypočtena na 1,0 μm až 1,4 μm a sériemi, které byly třepány po dobu ½ až 8 dní, jejíž drsnost se pohybovala v rozsahu 0,2 μm až 0,4 μm .

Připravené vzorky z finální kompozice zásobního solu a ATO nanočástic dosáhly plošného odporu 2,83 k Ω /sq. Tento výsledek sice stále nedosahuje odporů komerčních FTO skel⁴⁹ (7 Ω /sq), ale stále jde o zlepšení vůči původní kompozici o téměř jeden a půl řádu.

Termické analýzy ukázaly, že největší změny nasávají při dvou teplotách, a to 177 °C a 254 °C, kdy se ve dvou krocích rozpadá dichlorid bis(acetylacetonát) cíničitý, který byl v kompozici objeven.

Rentgenové měření XRD a XPS ukázalo, že před kalcinací se v kompozici nalézá dichlorid bis(acetylacetonát)cíničitý, který se během kalcinace rozpadá a zůstává po něm jen oxid cíničitý a zbytkový uhlík. Oxid cíničitý se ve vrstvě nachází ve formě kasiteritu. Z XPS analýzy jsme získali povrchovou kvantitativní analýzu před kalcinací a po ní. Ze vzorku při kalcinaci téměř vymizí chloridy a obsah uhlíku se sníží na polovinu. Ze záznamu bylo interpretováno, že většina cínu i antimonu je vázáno s kyslíkem. S přihlédnutím k absenci antimonu v XRD měření, je možné, že antimon není v krystalové struktuře, ale v amorfní části.

Měření s integrační koulí bylo, zjištěno že celková transmitance vzorků se pohybuje v závislosti na vlnové délce mezi 65 a 82 % ve viditelné oblasti, kdy minimální transmitance je v modré oblasti, roste asi do 550 nm, kde je maximální a poté opět začne klesat. Zákal byl

v závislosti na vlnové délce změřen v rozsahu od 8 % v modré oblasti k 1 % v červené oblasti, kdy klesá s rostoucí vlnovou délkou záření. S výjimkou jedné vrstvy docházelo s rostoucím počtem nanášení k mírnému poklesu transmitance a růstu zákalu.

Skenovací elektronová mikroskopie odhalila, že vzorek s jednou vrstvou obsahuje praskliny, které mohly způsobit zhoršení odporu vrstev a současně snížení transmitance a zvýšení zákalu oproti více vrstvám, které bylo možné pozorovat při spektrálních měřeních. Čtyři vrstvy pak tyto praskliny neobsahovaly a byly homogenní. Vyšší zvětšení pak ukázalo jistou pórovitost pravděpodobně vlivem přídavku dispergovaných nanočástic.

7 SEZNAM ZKRATEK

Zkratka	Popis
AcAc	Acetylaceton
APC	Acetylpropionát celulózy
ATO	Směsný oxid antimoničný a cíničitý (Antimony Tin Oxide)
CS	Continual Stream
DSC	Diferenční kompenzační kalorimetrie
CVD	Chemické napařování (Chemical Vapour Deposition)
DoD	Drop on Demand
EtOH	Ethanol
PVD	Fyzikální napařování (Physical Vapour Deposition)
SEM	Rastrovací elektronová mikroskopie (Scan Electron Microscopy)
SiBi	Organokřemičité pojivo
TGA	Termogravimetrická analýza
VdW	Van der Waals
XPS	Rentgenová fotoelektronová spektroskopie
XRD	Rentgenová difrakce (X-Ray Diffraction)

8 CITACE

1. Joshi BN, Yoon H, Yoon SS. Structural, optical and electrical properties of tin oxide thin films by electrostatic spray deposition. *Journal of Electrostatics*. 2013;71(1):48-52.
2. Ganose AM, Scanlon DO. Band gap and work function tailoring of SnO₂ for improved transparent conducting ability in photovoltaics. *Journal of Materials Chemistry C*. 2016;4(7):1467-1475.
3. Das S, Jayaraman V. SnO₂: A comprehensive review on structures and gas sensors. *Progress in Materials Science*. 2014;66:112-255.
4. Panchal V. What is a p type and an n type semiconductor? Quora. <https://www.quora.com/What-is-a-p-type-and-an-n-type-semiconductor>. Published 2016. Accessed 12.6., 2018.
5. Wikipedia tfe. Extrinsic semiconductor. Wikipedia Foundations. https://en.wikipedia.org/wiki/Extrinsic_semiconductor. Accessed 12. 6., 2018.
6. Wikipedia tfe. N-type semiconductor. Wikipedia foundation. https://simple.wikipedia.org/wiki/N-type_semiconductor. Accessed 12.6., 2018.
7. Mohanta D, Ahmaruzzaman M. Tin oxide nanostructured materials: an overview of recent developments in synthesis, modifications and potential applications. *Rsc Advances*. 2016;6(112):110996-111015.
8. Dzik P, Vesely M, Pachovska M, Neumann-Spallart M, Bursikova V, Homola T. The influence of curing methods on the physico-chemical properties of printed mesoporous titania patterns reinforced by methylsilica binder. *Catalysis Today*. 2018;313:26-32.
9. Galstyan V, Bhandari MP, Sberveglieri V, Sberveglieri G, Comini E. Metal Oxide Nanostructures in Food Applications: Quality Control and Packaging. *Chemosensors*. 2018;6(2).
10. Hall DB, Underhill P, Torkelson JM. Spin coating of thin and ultrathin polymer films. *Polymer Engineering and Science*. 1998;38(12):2039-2045.
11. SolGel_SpinCoating. In: SolGel_SpinCoating.jpeg, ed. Vol 339,77 KB. San Francisco (CA): Wikipedia: the free encyclopedia [online]; 2013.
12. Kim C, Kim JT, Kim KS, Jeong S, Kim HY, Han YS. Immobilization of TiO₂ on an ITO substrate to facilitate the photoelectrochemical degradation of an organic dye pollutant. *Electrochimica Acta*. 2009;54(24):5715-5720.
13. Makhlof ASH, Tiginyanu I. Nanocoatings and Ultra-Thin Films - Technologies and Applications. In: Woodhead Publishing.
14. Wikipedia. SolGel_DipCoating1. In: SolGel_DipCoating1.jpg, ed. Vol 21,7 kB. San Francisco (CA): Wikipedia: the free encyclopedia.
15. Perednis D, Gauckler LJ. Thin film deposition using spray pyrolysis. *Journal of Electroceramics*. 2005;14(2):103-111.
16. Filipovic L, Selberherr S, Mutinati GC, et al. *A Method for Simulating Spray Pyrolysis Deposition in the Level Set Framework*. 2013.
17. Stančík J. *Degradace inkoustových výtisků*. Brno: Ústav fyzikální a spotřební chemie, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická; 2010.
18. PANÁK J, DVONKA V, ČEPPAN M, et al. *Polygrafické minimum*. 2. ed. Bratislava: TypoSet; 2000.
19. Azonano. Applications of Metal Halide Precursors in CVD/ALD Processes. Azonano. <https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=3432>. Published 2013. Accessed.
20. Trojek J. *Optická odezva silně legovaného křemíku v infračerveném oboru*. Brno, Masarykova Univerzita v Brně; 2007.
21. encyclopedia Wtf. Four-terminal sensing. Wikipedia Foundation. http://en.wikipedia.org/wiki/Four-terminal_sensing. Published 2001-. Accessed.

22. Sheet Resistance and the Calculation of Resistivity or Thickness Relative to Semiconductor Applications. Bridge Technology. <http://four-point-probes.com/sheet-resistance-and-the-calculation-of-resistivity-or-thickness-relative-to-semiconductor-applications/>. Accessed.
23. PALMER JM, GRANT Barbara G. *The art of radiometry*. Bellingham, Wash.: SPIE Press; 2010.
24. Padera F. Haze Measurements Using An Integrating Sphere. In:2009.
25. Saňák T. *Vliv morfologických vlastností oxidu titaničitého na fyzikálněchemické vlastnosti fotokatalytických povlaků*. Brno: Ústav fyzikální a spotřební chemie, Fakulta Chemická, VUT v Brně; 2018.
26. Instruments N. How a Profilometer Works. Nanoscience Instruments. <http://www.nanoscience.com/technology/optical-profiler-technology/how-profilometer-works/>. Accessed 3.5.2017.
27. Stout KJ, Blunt L. Part II - Instruments and measurement techniques of three-dimensional surface topography. In: *Three Dimensional Surface Topography*. Oxford: Butterworth-Heinemann; 2000:19-94.
28. 2000px-Mechanical_filtering_of_surface_finish_trace.svg. In: 2000px-Mechanical_filtering_of_surface_finish_trace.svg.png, ed. Wikipedia: the free encyclopedia: Wikipedia Foundation; 2001-.
29. Industry PaC. pci0813-Nanovea-F1-615. In: Paint and Coating Industry.
30. Wikipedia tfe. Surface Roughness. Wikipedia, TFE. https://en.wikipedia.org/wiki/Surface_roughness. Accessed.
31. Ali MY, Hung WNP, Hashmi MSJ. 1.11 Micromachining. In: *Comprehensive Materials Finishing*. Oxford: Elsevier; 2017:322-343.
32. KLOUŽKOVÁ A. ZP, KLOUŽEK J., PABST W. Termická analýza: Zřízení laboratoře pro praktickou výuku termické analýzy se zaměřením na anorganické nekovové materiály. VŠCHT Praha. <https://docplayer.cz/2216829-Termicka-analyza-tyto-studijni-materialy-vznikly-v-ramci-projektu-grantoveho-projektu-frvs-737-2012-typ-a-a.html>. Published 2012. Accessed.
33. T. S. *PŘÍPRAVA A VLASTNOSTI ORGANOKŘEMIČITÝCH POJIV PRO NANOČÁSTICOVÉ VRSTVY OXIDU TITANIČITÉHO*. Brno: Ústav Fyzikální a Spotřební chemie, Fakulta chemická, VUT v Brně; 2017.
34. Chyba J. PJ, Ostřížek P. Metody termické analýzy. Masarykova univerzita. <http://www.sci.muni.cz/chemsekcetgir/termanal.pdf>. Published 2019. Accessed.
35. Instruments N. Scanning Electron Microscopy. Nanoscience Instruments. <http://www.nanoscience.com/technology/sem-technology/>. Accessed.
36. Schweitzer J. Scanning Electron Microscope. Purdue University. <https://www.purdue.edu/epps/rem/rs/sem.htm>. Accessed 4.5.2017.
37. Časlavský J. Rentgenová Fluorescence. Faculty of Chemistry, Brno University of Technology. <https://moodle.vutbr.cz/mod/resource/view.php?id=160645>. Published 2017. Accessed.
38. Difrakce rentgenového záření. České Vysoké Učení Technické v Praze. http://vega.fjfi.cvut.cz/docs/sfbe/rtg_difrakce/4.html. Accessed.
39. P. M. Moderní analytické metody pro nanotechnologii. VŠCHT Praha. <https://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010359/07-Fotoelektronova-spektroskopie.pdf?redirected>. Accessed.
40. Technika - Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (X-Ray Photoelectron Spectroscopy - XPS). Physical electronics, Division of ULVAC-PHI. <https://www.edlin.cz/phi-rentgenova-fotoelektronova-spektroskopie-xps.html>. Accessed.

41. Vazquez-Arreguin R, Aguilar-Frutis M, Falcony-Guajardo C, et al. 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*. 2016;5(3):Q101-Q107.
42. Esro M, Georgakopoulos S, Lu H, et al. Solution processed SnO₂:Sb transparent conductive oxide as an alternative to indium tin oxide for applications in organic light emitting diodes. *Journal of Materials Chemistry C*. 2016;4(16):3563-3570.
43. Zheng MD, Ni JM, Liang F, Wang MC, Zhao XJ. Effect of annealing temperature on the crystalline structure, growth behaviour and properties of SnO₂:Sb thin films prepared by radio frequency (RF)-magnetron sputtering. *Journal of Alloys and Compounds*. 2016;663:371-378.
44. Fadavieslam MR. 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*. 2016;27(5):4943-4950.
45. Onyia AI, Nnabuchi MN. ELECTRICAL AND OPTICAL CHARACTERISTICS OF Sb-DOPED AND ANNEALED NANOCRYSTALLINE SnO₂ THIN FILMS DEPOSITED IN CBD TECHNIQUES. *Journal of Ovonic Research*. 2016;11(6):285-291.
46. Heiras-Trevizo A, Amezaga-Madrid P, Corral-Bustamante L, Antunez-Flores W, Ruiz PP, Miki-Yoshida M. Structural, morphological, optical and electrical properties of Sb-doped SnO₂ thin films obtained by aerosol assisted chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*. 2017;638:22-27.
47. Haddad N, Ben Ayadi Z, Djessas K. Synthesis and characterization of antimony doped tin oxide aerogel nanoparticles using a facile sol-gel method. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*. 2018;29(1):721-729.
48. Dvorský V. *Transparentní elektricky vodivé vrstvy oxidu cíničitého připravené z anorganických prekurzorů*. Brno: Ústav fyzikální a spotřební chemie, Fakulta chemická, VUT v Brně; 2017.
49. Fluorine doped Tin Oxide (FTO) Glass. Sigma Aldrich. <http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/material-science-products.html?TablePage=106837645>. Accessed.