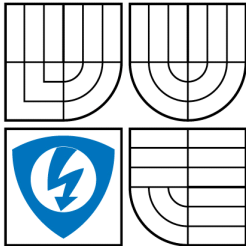


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH
TECHNOLOGIÍ
ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

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

TENKOVSTVÉ ELEKTRODY PRO ELEKTROCHROMNÍ PRVKY

THIN FILMS FOR ELECTROCHROMIC DEVICES

DOKTORSKÁ PRÁCE
DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Ing. MICHAL MACALÍK

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Doc. Ing. MARIE SEDLAŘÍKOVÁ, CSc.

BRNO 2009

Abstrakt

Práce se zabývá depozicí vrstev pro elektrochromní prvek různými metodami. Transparentní elektricky vodivé vrstvy SnO₂ byly deponovány pyrolytickým rozkladem peroxocínčitanového roztoku. Přidání peroxidu vodíku do výchozího roztoku přispívá k oxidaci při procesu růstu vrstvy a tím zvýšení elektrické vodivosti. Aktivní elektrochromní vrstvy WO₃ byly deponovány elektrolyticky z roztoku peroxowolframové kyseliny. Byla nalezena optimální doba depozice a optimální teplota žhání deponovaných vrstev. Pasivní elektrochromní vrstva V₂O₅ byla deponována metodou dip-coating z peroxovanadičitanového roztoku. Byl zjištěn pozitivní přínos ředění roztoku destilovanou vodou. Nalezené výsledky byly použity pro konstrukci kompletního elektrochromního prvku s polymerním gelovým elektrolytem.

Klíčová slova

Tenká vrstva, elektrochromní, SnO₂, WO₃, V₂O₅, FTO, polymerní gelový elektrolyt, PMMA, depozice, sol-gel, elektrodepozice, sprej-pyrolyza, dip-coating, plošný odpor, optická propustnost, elektrochemie.

Abstract

The work deals with the deposition of layers for electrochromic device with different methods. Transparent electrically conductive layer of SnO₂ was deposited by pyrolytic decomposition of peroxostannate solution. Hydrogen peroxide in starting solution contributes to the oxidation process of growth layers and to increase the electrical conductivity. Active electrochromic layer of WO₃ was electrolytic deposited from the peroxotungstic acid solution. Optimal deposition time and the optimal annealing temperature of deposited layers were found. Passive electrochromic layer of V₂O₅ was deposited using dip-coating method from peroxovanadate solution. A contribution of solution diluted with distilled water was investigated. Found results were used to construct complete electrochromic device with polymer gel electrolyte.

Key words

Thin layer, electrochromic, SnO₂, WO₃, V₂O₅, FTO, polymer gel electrolyte, PMMA, deposition, sol-gel, electrodeposition, spray-pyrolysis, dip-coating, sheet resistance, transmission, electrochemistry.

Bibliografická citace

MACALÍK, M. Tenkovrstvé elektrody pro elektrochromní prvky. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2009. 98 s.
Vedoucí dizertační práce doc. Ing. Marie Sedlářiková, CSc.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem disertační práci na téma „Tenkovrstvé elektrody pro elektrochromní prvky“ vypracoval samostatně pod vedením školitele disertační práce Doc. Ing. Marie Sedlářkové, CSc. a s použitím literatury, kterou jsem uvedl v seznamu literatury.

V Brně, dne 26.8.2009

.....
Ing. Michal Macalík

Poděkování

Technologie, charakterizační metody a výsledné postupy uváděné v této práci vznikaly ve spolupráci s celou řadou organizací, kde bylo využíváno i jejich zázemí, techničtí pracovníci a kapacity laboratoří. Chtěl bych proto v následujících odstavcích velmi poděkovat:

Svému vedoucímu disertační práce Doc. Ing. Marii Sedlaříkové, CSc. za vedení práce a všestrannou pomoc v průběhu celého mého studia,

Ing. Miroslavu Zatloukalovi za cenné rady a připomínky,

pracovníkům Ústavu anorganické chemie Akademie věd České republiky, především prof. Ing. Jiřímu Vondrákovi, DrSc. za všeobecnou pomoc, rady a připomínky, RNDr. Jakubu Reiterovi, Ph.D za jeho ochotu a spolupráci, Ing. Kamilu Langovi, CSc. za pomoc s měřením optických spekter, RNDr. Petru Bezdičkovi za pomoc při měření XRD spekter, Ing. Pavlu Stopkovi, CSc. za poskytnutí pracoviště pro EPR spektrometrii, Ing. Evě Večerníkové za termogravimetrická měření,

Ing. Tomáši Fořtovi a Ing. Jaroslavu Sobotovi, CSc. z Ústavu přístrojové techniky Akademie věd České republiky, v.v.i za ochotu a pomoc při depozici a měření tloušťek tenkých vrstev,

Ing. Pavle Roupové, Ph.D z Ústavu fyziky materiálů Akademie věd České republiky, v.v.i za ochotu a pomoc při měření XRD spekter,

Ing. Pavle Bálkové, Ph.D z Fakulty chemické VUT v Brně a z za pomoc při analýze povrchů vrstev,

také všem kolegům a zaměstnancům ústavu elektrotechnologie za výborný a přátelský pracovní kolektiv.

Tato práce vznikla za podpory grantů:

- Návrh a výroba zařízení pro přípravu tenkých vrstev. FRVŠ, G1/1763/2007.
- Výzkum vlastností nových polymerních elektrolytů a způsoby jejich kontaktování s uhlíkovými elektrodovými hmotami. GAAV ČR, KJB208130902.
- Pohyblivost a vodivost iontů v gelových elektrolytech metodou nukleární magnetické rezonance. GAAV ČR, KJB208130604.
- Zdroje, akumulace a optimalizace využití energie v podmínkách trvale udržitelného rozvoje. MŠMT ČR, MSM0021630516.

OBSAH

1.	Úvod	8
2.	Depozice tenkých vrstev chemickými metodami	9
2.1.	Sol-gel proces	9
2.1.1.	Významné problémy	11
2.2.	Dip-Coating metoda	12
2.3.	Sprej-pyrolytická depozice	17
2.4.	Katodická elektrodepozice	19
2.4.1.	Katodická elektrodepozice oxidů	21
3.	Elektrochromní jev	23
3.1.	Tenkvrstvé transparentní elektrody	25
3.1.1.	Oxid cínčitý SnO_2	27
3.2.	Funkční elektrochromní vrstvy	31
3.2.1.	Oxid wolframový WO_3	31
3.2.2.	Oxid vanadičný V_2O_5	35
4.	Použité fyzikální metody	38
4.1.	Absorpční fotometrie	38
4.2.	Mikroskopické metody	39
4.2.1.	Rastrovací elektronová mikroskopie	39
4.2.2.	Konfokální laserová rastrovací mikroskopie	40
4.3.	Analytická elektrochemie	40
4.3.1.	Cyklická voltametrie	41
4.3.2.	Amperometrie	42
4.3.3.	QCM	43
4.4.	Termická analýza	43
4.5.	Rentgenová difrakční analýza	44
4.6.	Profilometrie	46
5.	Cíle disertace	47
6.	Tenkvrstvé transparentní elektrody	48
6.1.	SnO_2 elektrody připravené z SnCl_4 a SnCl_2 roztoku	48
6.2.	SnO_2 elektrody připravené z SnCl_2 roztoku s použitím peroxidu vodíku	54
7.	Funkční elektrochromní vrstvy	62
7.1.	Aktivní elektrochromní vrstva WO_3	62
7.1.1.	Interkalace Li^+ iontů do vrstvy WO_3	65
7.1.2.	Interkalace Na^+ iontů do vrstvy WO_3	73
7.2.	Pasivní elektrochromní vrstva V_2O_5	77
7.2.1.	Interkalace Li^+ iontů do vrstvy V_2O_5	79
8.	Kompletní elektrochromní prvek	84
9.	Závěr	87

1. ÚVOD

Materiály měnící své optické vlastnosti vlivem vnějšího podnětu se označují jako chromogenní. Změna může být provedena prostřednictvím ozáření světlem (fotochromní materiály), změnou teploty (termochromní materiály) a nebo použitím elektrického napětí (elektrochromní materiály). Elektrochromní materiály byly předvedeny odborné veřejnosti před 40 lety v práci S.K. Deba o vrstvách oxidu wolframového [1]. Byly uvažovány pro použití v informačních displejích, ale neobstály v konkurenci rychle se rozvíjejících tekutých krystalů. Zájem o výzkum elektrochromních materiálů vzrostl v polovině osmdesátých let díky poznání, že jejich pomocí může být dosaženo zvýšení energetické účinnosti budov díky návrhu „inteligentních“ oken. Ty spojují dvě zdánlivě neslučitelné funkce: nižší energetická spotřeba (nižší potřeba klimatizace) a vyšší vnitřní komfort (menší oslnění a tepelné nepohodlí). Stejně výhody se již uplatnily i v automobilovém průmyslu.

Elektrochromní zařízení se skládají z vrstev různorodých materiálů, proto jsou na jednotlivé vrstvy kladeny rozdílné požadavky. Obvykle se v elektrochromních zařízeních používají dvě různé elektrochromní vrstvy s rozdílnými vlastnostmi. Elektricky vodivé vrstvy plní funkci roznesení potenciálu. Polymerní gelový elektrolyt je zdrojem iontů. Obecně lze říci, že požadavek na vysokou optickou propustnost platí pro všechny použité materiály.

Cílem předložené práce je připravit tenkovrstvé opticky transparentní materiály se zlepšenými vlastnostmi nalezením vhodných metod jejich depozice z kapalných roztoků. Vlastnosti výsledného materiálu významně ovlivňuje především postup přípravy těchto roztoků a způsob následné depozice. Proto byla věnována značná pozornost přípravě pracoviště, bylo také třeba navrhnout a zkonstruovat některá zařízení nebo měřicí cely.

2. DEPOZICE TENKÝCH VRSTEV CHEMICKÝMI METODAMI

2.1. SOL-GEL PROCES

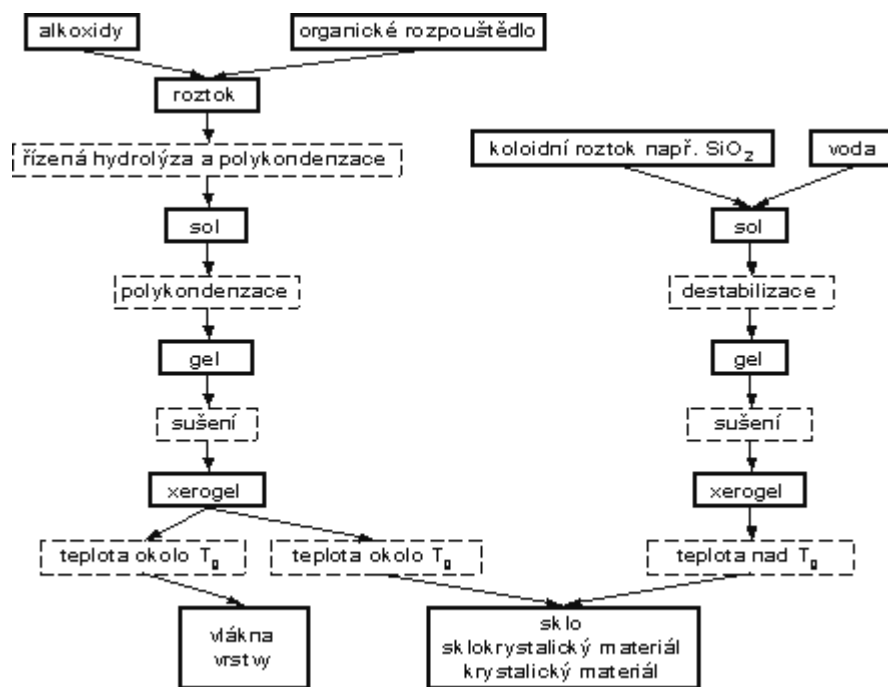
Sol-gel proces je v současnosti zajímavou technologií umožňující produkci gelů, skel a keramických materiálů za pokojové teploty hydrolýzou a kondenzací vhodných kovových alkoholátů. Stručně jej lze popsat jako nízkoteplotní způsob přípravy skelných a keramických materiálů cestou chemické polymerace. V sol-gel procesu je výchozím bodem vzniku struktury nejčastěji roztok organokovových látek podléhajících hydrolyticko-kondenzačním reakcím za pokojové nebo jen mírně zvýšené teploty. Ve srovnání s běžně používanými organickými polymery nabízí sol-gel vysokou variabilitu deponovaných materiálů i použitých substrátů, na kterých je tvořena vrstva. Navíc sol-gel vrstvy vykazují lepší optickou průhlednost, stabilitu a permeabilitu, než je tomu u mnoha organických polymerů. Principem sol-gel metody je přeměna solu v gel. Sol je kapalný koloidní systém, v němž jsou rozptýlené částice o rozměru 1-1000 nm. Gel je koloidní systém charakteru pevné fáze, ve kterém rozptýlená pevná fáze tvoří souvislou trojrozměrnou síť. Ta je prostoupena další fází (obvykle kapalnou). Základní procesy (roztok-sol-gel) přeměny jsou hydrolýza a kondenzace.

Proces sol-gel lze rozdělit na tyto etapy:

1. Prekurzory (výchozí látka nebo částice, z níž vzniká chemickou přeměnou výsledný produkt) jsou rozpuštěny v rozpouštědle (alkohol).
2. Gelace – při ní jsou ve vodném roztoku hydrolyzovány výstupní látky, které polymerizují přes alkohol nebo vodu a produkují sraženiny. Ty se během určité doby navzájem pospojují a vytvářejí trojrozměrnou síť. Tímto okamžikem viskozita prudce vzrůstá. Vlastnosti gelu značnou měrou závisí na velikosti částic a rozsahu jejich vnitřního zesíťení předtím, než gelace nastane. Morfologie gelu je ovlivňována teplotou, koncentracemi přítomných sloučenin (pozornost se zaměřuje na molární poměr voda/alkoholát, typicky mezi 1 a 50) a obzvláště zásaditostí.
3. Stárnutí gelu – je rozšiřujícím krokem gelace. Síť gelu je posílena další polymerací. Během stárnutí gelu může dojít v důsledku jeho smršťování k vyloučení rozpouštědla.
4. Sušení gelu – proces sestává z odstraňování vody z gelového systému se souběžným stlačováním gelové struktury za konstantní teploty, tlaku a vlhkosti. Výsledkem sušení, za normálního tlaku par, je vznik xerogelu. Při nadkritické teplotě a tlaku, kdy mizí rozdíl mezi kondenzovanou a plynou fází, je vzniká aerogel.
5. Zpevňování gelu – zahříváním xerogelu dochází k postupné densifikaci a ke vzniku zcela kompaktních produktů. V průběhu zahřívání se suchý gel značně smršťuje a stává se podobným roztavenému sklu. Zhutnění může být doprovázeno krystalizací, některé prvky snáze tvoří sklo, jiné sklokeramiku

nebo keramiku [2]. Xerogely vykazují vhodnější povrchové vlastnosti než tradiční amorfni křemen (sklo) a krystalický křemen, protože tyto materiály mají velmi pevný povrch a přidružené povrchové napětí.

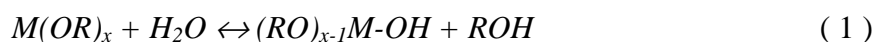
Během výše uvedeného kroku 2 může být roztok deponován ponořením (Dip-coating metoda, DC), otáčením substrátu (Spin-coating metoda, SC) nebo sprejováním (Sprej-pyrolytická metoda, SP) na substrát a představuje velmi vhodnou metodu formování povlaku.



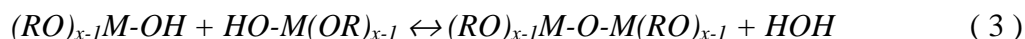
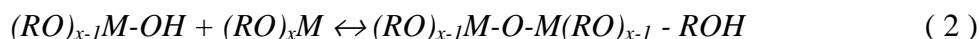
Obr. 1 Schéma postupu přípravy skelných, skelně krystalických nebo krystalických materiálů sol-gel procesem. [3]

Alkoholáty a soli kovů jsou nejpoužívanějšími výchozími materiály pro sol-gel procesy tvorby oxidů. S ohledem na náklady je zajímavější použití solí než alkoholátů, naproti tomu odstranění aniontů může být velmi problematické a v aplikacích citlivých na kontaminaci se použití alkoholátů kovů jeví vhodnější než solí.

Pokud jsou jako výchozí materiál použity alkoholáty, formování povlaku je založeno na hydrolýze a kondenzaci. Nejdříve jsou alkoholát a voda umístěni ve stejném rozpouštědle a poté je přidán vhodný katalyzátor. Hydrolýza vazeb alkoholátu kovu ($M-OR$) způsobí formování hydroxylových vazeb ($M-OH$), jak je vidět z rovnice (1).



V dalším kroku následuje podle rovnice (2) nebo (3) formování můstků kov-kyslík-
kov, který představuje páteř struktury oxidů.



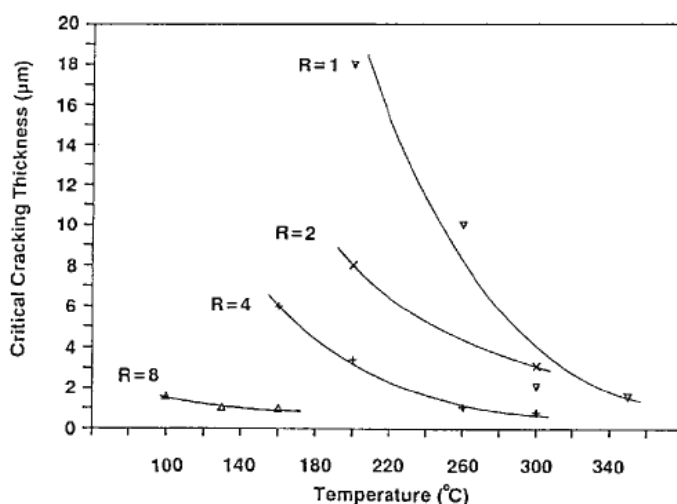
Pokračující kondenzace vede ke zvýšení hustoty zesílení dokud nenastane gelace nebo vznik sraženiny.

Rychlost, rozsah a mechanismus reakce v roztocích popsaný v předchozích rovnicích závisí na elektronegativitě kovu, velikosti alkylových ligandů kovu, pH roztoku, typu a koncentraci rozpouštědla, obsahu vody, teplotě a tlaku.

Formování vícesložkových roztoků způsobuje další komplikace. Cílem je získat homogenní směs všech složek na atomární úrovni. Různé alkoholáty však nemají stejnou reaktivitu, a proto některé alkoholáty hydrolyzují a kondenzují na úkor jiných, a výsledkem je nehomogenní gel. Při použití solí kovů jako výchozí suroviny je hlavním cílem formování můstků kov-kyslík-kov v roztoku.

2.1.1. Významné problémy

Praskání vrstvy – vzniká při žíhání vrstev, jejichž tloušťka přesahuje 0,5-1 μm . Je způsobeno namáháním vrstvy při sušení, odpařování rozpouštědla a vyhoření uhlíkových zbytků, dále při jejím vypálení a zhutnění. Existuje vztah mezi teplotou žíhání vrstvy a její tloušťkou, viz. Obr. 2. Pokud se množství vody ve vrstvě snižuje, povrchová tenze kapaliny v pórech se také snižuje. To snižuje kapilární namáhání, které vzniká při odpařování. Pro vrstvy s nízkou hodnotou R také nedochází ke zgelovatění dokud není teplota rozpouštědla nad bodem varu. To způsobuje, že po zgelovatění není žádné rozpouštědlo přítomno ve vrstvě.



Obr. 2 Vliv koncentrace vody ($R = \text{molů } H_2O \text{ na mol tetraethoxysilanu}$) a teploty na mezní tloušťku vrstvy SiO_2 sol-gel vrstvy. [4]

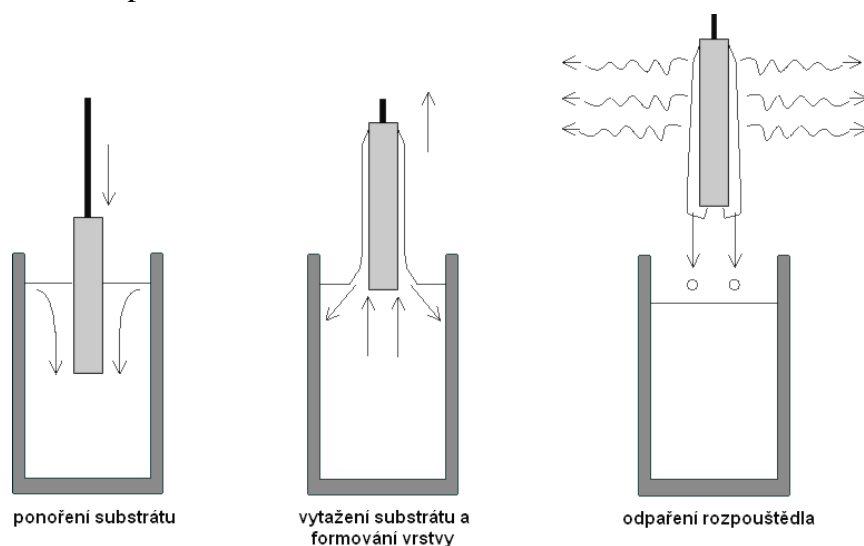
Odstranění zbytkových částí – nutnost odstranění uhlíkových a hydroxylových skupin, především v elektronických a elektro-optických aplikacích. Použitím vysokých teplot při tepelném zpracování se tyto skupiny snadno odstraní, ztrácí se tím však výhoda sol-gel metody, totiž možnost jejího použití při zpracování vrstev při nízkých teplotách.

Charakter výchozího materiálu a stárnutí – zájem je zejména o chemickou modifikaci alkoholátů vedoucí ke zvýšení jejich stability v roztoku. Například přidání acetyl acetonu často působí proti přeměně jedné ze složek roztoku.

Vliv podmínek depozice na vlastnosti vrstvy – patří sem například teplota nanášení, vlhkost okolí, rychlost otáčení (SC metoda), rychlost vytahování (DC metoda), stáří roztoku, dále jeho viskozita, odpařování rozpouštědla, rychlost hydrolýzy.

2.2. DIP-COATING METODA

Dip-coating je označení pro depozici kapalného filmu vytahováním substrátu z nádržky s kapalným médiem. Proces vytvoření filmu zahrnuje složité fyzikální a chemické procesy. Začíná se ponořením substrátu. Při jeho vytahování zůstává na substrátu souvislá kapalná vrstva, Obr. 3. Ta se zpevňuje sušením a přidruženými chemickými reakcemi. Krok, při němž dochází ke zpevňování, představuje přechod solu v gel s doprovodnými procesy jako je sušení, vypařování a hydrolýza. Kapalná látka se při sušení stahuje dolů a vytváří barevné interferenční linie, nechávající za sebou zpevněný gelový film. V porovnání s dlouhotrvajícím sol-gel procesem trvá přechod solu v gel jen několik sekund, jsou-li užitá těkavá rozpouštědla. Díky vypařování a následnému ochlazení, dolů jdoucí laminární proudění výparů formuje povrch mokrého filmu a napomáhá sušení.



Obr. 3 Tři základní fáze Dip-coating procesu.

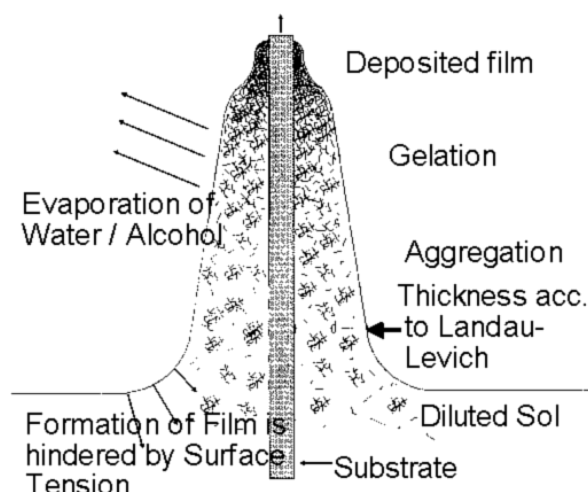
Z fyzikálního hlediska je proces formování filmu založen na mechanické rovnováze mezi zbytkovou a stékající vrstvou kapaliny. Ve vztažné soustavě pohybujícího se substrátu odtéká kapalina směrem k lázni s maximální rychlostí na povrchu a s nulovou těsně u povrchu substrátu (mezníkem je tzv. stagnační linie). Ve vzniklém filmu tedy působí tečné napětí, které spolu s probíhajícím sušením může snadno způsobit popraskání filmu. Rovnováha je určena několika silami. Nejdůležitější je viskózní tah a gravitační síla. Jiné síly jako je povrchové napětí, setrvačná síla nebo rozdílový tlak hrají také důležitou roli. Tyto teoretické znalosti mohou pomoci při výpočtu tloušťky vrstvy kapaliny h . Ta je dána Landau-Levičovým vzorcem:

$$h = c \frac{(\eta \cdot v)^{2/3}}{\gamma^{1/6} (\rho \cdot g)^{1/2}} \quad (\text{m}), \quad (4)$$

kde c je konstanta (0,944 pro Newtonovy kapaliny), η (N.s/m²) popisuje viskozitu kapaliny, v (m/s) je rychlost vytažení, γ (N/m) je povrchové napětí, ρ (kg/m³) hustota kapaliny a g (m/s²) je gravitační zrychlení.

Exponent (v rozmezí 0,5-0,7) u rychlosti vytažení v silně závisí na chemických vlastnostech kapaliny určené k nánosu. Ačkoliv jsou v tomto přístupu zanedbávány základní vlastnosti vytváření sol-gel vrstvy, jakými je vypařování a gelace, dává nám tento vzorec dobrý přehled o tom, jak co na čem závisí při vytváření mokré vrstvy. Intuitivně se asi nepředpokládá například to, že při zvyšování rychlosti vytažení substrátu je větší i tloušťka vrstvy. Ve většině případů však tato teoretická doporučení i po komplexnějším záběru problematiky v praxi zcela nefungují, takže obvykle je nutno proces kalibrovat pro určité operativní podmínky.

Parametry atmosféry, jakými je vlhkost a teplota, je důležité správně upravit, neboť atmosférická voda je reaktant při vytváření sol-gel filmu a teplota zase ovlivňuje proces vysušování. Proudění vzduchu také ovlivňuje tvorbu vrstvy tím, že řídí proces vypařování rozpouštědla a zajišťuje kontinuální výměnu ovzduší, Obr. 4. Nejlepších výsledků je dosaženo, když je okolo substrátu laminární proudění vzduchu. Jinak mohou vzniknout nehomogenity. Ve fázi procesu, kdy je vrstva mokrá (mezi vytahováním a sušením), je velká pravděpodobnost, že dojde ke kontaminaci prachem nebo pozůstatky z předešlých nanášecích cyklů. Není nutno pracovat ve zcela čistých podmínkách, ale je dobré množství prachu aspoň trochu omezit (filtr + větrák). Odvětrání také snižuje riziko výbuchu či poškození lidského zdraví v důsledku přílišného množství výparů na pracovišti.



Obr. 4 Proces odpařování rozpouštědla a následující destabilizace solu vedoucí ke gelace vrstvy. [5]

Kompletní aparatura na dip-coating musí být zabezpečena vůči jakýmkoliv vibracím a substrát by měl být vytahován bez škůbů i bez kmitání. S ohledem na to je vhodné použít krokový motorek (regulovatelný) s navijákem a vyřešit pevné uchycení substrátu. Uchycení substrátu by mělo být na jeho co nejmenší ploše a nemělo by přijít do styku s nanášenou kapalinou. V automatizovaném procesu je vhodné použít držák, který projde i krokem následné úpravy vrstvy (substrát se nesundává). Kapaliny pro dip-coating jsou více či méně korozivní, a proto musí být všechny kovové části přicházející do styku s kapalinou ošetřeny proti korozi. Tím se předejde možné kontaminaci.

Díky odolnosti vůči korozi a snadnému čištění jsou nádrže přednostně vyráběny z inertních plastových materiálů (polypropylen). Velikost nádržky musí být přizpůsobena rozměrům substrátu. Pokud je objem kapaliny a její povrch v nádrži malý, pak se minimalizují náklady, kontaminace a vypařování. Vlastnosti kapaliny se udržují pokud možno pořád stejné. Proto je vhodné kapalinu teplotně regulovat, monitorovat, filtrovat a doplňovat její ztráty.

Materiál substrátu nemá být porézní a musí mít chemickou odolnost vůči nanášenému roztoku. Teplotní odolnost substrátu je důležitá ve fázi dodatečných tepelných úprav vrstev. Pro optické vrstvy je požadavek na hladký povrch s malým zakřivením. Mnoho těchto požadavků splňují skleněné substráty.

Čistý substrát je nejprve ponořen do lázně s roztokem, kde zůstane definovanou dobu (typicky 30 s). Tento čas slouží k ustálení turbulence, vytvořené při ponořování a k vyrovnání teplot. Substrát je poté vytahován definovanou rychlostí (záleží na typu použitého rozpouštědla). Nižší vytahovací rychlost je těžké řídit a mokré filmy jsou náchylnější ke změnám kvůli fluktuaci toku plynu, zatímco při rychlostech vyšších

dochází ke stékání mokrého filmu. Vytahování je zastaveno – dochází ke schnutí (nejcitlivější bod procesu). Jakákoliv vibrace z okolí je přenesena na mokrý film a sebemenší průvan změní výslednou míru vypařování a hydrolyzy, což vede k nehomogenitě vrstvy.

Výchozí roztok je tvořen rozpouštěnou látkou, rozpouštědlem a případně aditivu. Složitější je výběr rozpouštěné látky, z které je později získán požadovaný materiál vrstvy. Musí být v patřičné míře rozpustná, měla by mít malou tendenci ke krystalizaci nebo k usazování v průběhu vypařování rozpouštědla, hydrolyzou by měla tvořit gelový film. Z technologického hlediska vyvstává požadavek na přijatelnou cenu a nízkou toxicitu. Ve většině případů tyto požadavky splňují soli kovů (chloridy, acetáty) nebo alkoholáty. Musí být brán ohled na to, že záporný iont ovlivňuje hydrolyzu a fázovou přeměnu. Jejich koncentrace ve výchozím roztoku se pohybuje v rozmezí 0,05-0,8 mol/l, čemuž odpovídá průměrné množství 10-80 g/l oxidu.

Aditiva se užívají za účelem řízení tvorby vrstvy a zvýšení skladovatelnosti kapalného média. Jedná se obvykle o komplexotvorné činidla (acetyl aceton, dietanolamin), aditiva s malou těkavostí (2-isopropoxyetanol), tenzidy či polymery (polyethylen glykol). Aditiva však mohou způsobit nechtěnou změnu vlastností vrstvy nebo dokonce její kontaminaci. Kupříkladu jedním z hlavních dopadů organických aditiv je zvýšená poréznost a také často dochází k chemické redukci. Přidání vody může u některých materiálů dopomoci k hydrolyze před tvorbou filmu a negativně ovlivnit smršťování. Nereaktivní nadbytek vody bohužel může způsobit problémy při tvorbě vrstvy vzhledem ke svým nepříznivým rozpouštěcím vlastnostem (viskozita apod.)

Rozpouštědlo se musí odpařit při teplotě 50–120 °C. Vypařování by mělo být pozvolné, aby mělo ředidlo dostatek času dostat se na povrch vrstvy a tam se odpařit. Pravděpodobně by bylo nejlepší, kdyby proces vypařování probíhal ve vakuové peci. Rozpouštědlo by mělo mít také malé povrchové napětí, protože je důležité plné smočení substrátu a homogenní tok kapaliny. Z těchto důvodů se upřednostňuje použití krátkořetězcových alifatických alkoholů (etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol), ale taktéž i esterů nebo glykol etherů. Provedení může být vylepšeno smícháním různých rozpouštědel. Je zde však nebezpečí, že v důsledku různého vypařování rozpouštědel dojde ke smáčecím problémům a k nepravidelnosti v toku kapaliny.

Po fázi sušení, jež se provádí při pokojových až středních teplotách (pod 250 °C), nastává fáze tepelných úprav (400–600 °C a výše, podle typu reakce, použitých látek, substrátu). Sušení a ohřev lze provádět pro několik vzorků zároveň nebo v kontinuální peci. Limitující je při tomto procesu maximální dosažitelná míra ohřevu a ochlazování

substrátu. Pokud je známo, že proběhne rychlejší zahřívací cyklus, používají se materiály odolnější vůči teplotnímu šoku (např. borito-křemičitá skla).

Roztok před samotným nanášením je třeba filtrovat. Filtrací je myšleno oddělení nerozpuštěných zbytků z roztoku. Filtr by měl propouštět jen částice menší, než je požadovaná tloušťka budoucí vrstvy. Předejde se tím viditelným defektům. V praxi může být většina roztoků filtrována filtrem s propustností 45 nm až 0,2 μm . Pro přefiltrování polymerních solů a nanočástic se používají filtry s propustností i několika mikrometrů. Pokud se kapalný roztok používá delší dobu, je vhodné filtrování časem opakovat.

Dip-coating je jednou z mála technik, jež umožňují vznik vrstvy na obou stranách substrátu ve stejnou chvíli, což je výhodou obzvláště při výrobě optických filmů. Může to být i nevýhodou. Pak se jednostranného nanesení vrstvy dosáhne přilepením adhesivní fólie na stranu substrátu, kterou nechceme mít pokrytou filmem. Po depozici a vysušení se fólie ihned odloupne. Další možností je použití chemicky inertního lepidla ke spojení dvou sklíček. Při tepelné úpravě dojde k odstranění lepidla. Výsledkem budou dva substráty s vrstvou jen z jedné strany.

Vrstvy mohou mít tloušťku několika nanometrů až průměrně 200 nm pro oxidové filmy vytvořené z roztoku kovových solí. Tlustších filmů do 1 μm se dosahuje z koloidních systémů a několik mikrometrů mohou mít filmy z anorganicko-organických hybridních materiálů. Obzvláště tenčí vrstvy mají excelentní uniformitu menší než ± 1 nm na plochu několika m^2 . Jako pro všechny sol-gel systémy je horní mez tloušťky dána smršťováním mokrého filmu v důsledku vypařování, hydrolytickému zesílení a slinování. Tyto děje způsobují příčné popraskání a dokonce i odlupování vrstvy. Mezi defekty vrstvy patří problémy se smáčením, rýhy nebo kontaminace ve formě důlků, teček. Ty způsobí smítka dopadající na mokry film a často jsou taktéž zodpovědná za popraskání filmu. Při dip-coatingu se objevuje tzv. klínový efekt, což je nesouměrnost v tloušťce vrstvy na spodní a vrchní části substrátu.

Nejvíce se zhotovují tenké vrstvy oxidů kovů. Také mohou být nanášeny anorganické vrstvy z monomerních nebo polymerních prekurzorů s malou molekulovou hmotností, anorganicko-organické hybridní materiály a také nanočásticové soly. Hlavní výhodou solů vyrobených z předhydrolyzovaných prekurzorů nebo krystalických nanočástic je, že jimi jdou realizovat vrstvy větší tloušťky. Vrstva má teplotní roztažnost podobnou s roztažností základního substrátu a není tolik náchylná k popraskání vlivem změny teploty. Při krystalizačním kroku je možno u nanočástic užít menších teplot.

Jedním z důvodů, proč je dip-coating oblíbený, je jednoduchost a nízká cena technického zařízení. Pro vytvoření adekvátních vrstev stačí nádrž s kapalinou určenou k nánosu a vhodný vytahovací mechanismus. Cena roste především s požadavkem na optickou kvalitu výsledného výrobku. Ve srovnání s ostatními depozičními technikami je dip-coating nejrozšířenější v průmyslových a obzvláště laboratorních aplikacích. Jedná se o metodu velmi levnou, přičemž vrstvy mají vysokou kvalitu.

2.3. SPREJ-PYROLYTICKÁ DEPOZICE

Proces chemické sprejové pyrolýzy je používán od roku 1966, kdy Chamberlin a Skarman vytvářeli vrstvy CdS pro solární články. Výhodou této techniky je jednoduchá nanášecí aparatura a vysoká produktivita na velkých plochách, výhodná cesta pro formování tenkých vrstev vzácných kovů, oxidů kovů, spinelových oxidů, chalcogenidů a supravodivých sloučenin. Ty mohou být deponovány na skleněné, kovové, křemíkové i keramické substráty. Dosahuje se tloušťek filmů menších než 1 μm . Pyrolýzu je možno použít v mnoha oblastech, kupříkladu k výrobě solárních článků, optoelektronických prvků, elektrostatického stínění, LCD displejů, dotykových obrazovek, termoelektrických zařízení apod.

K dalším výhodám patří:

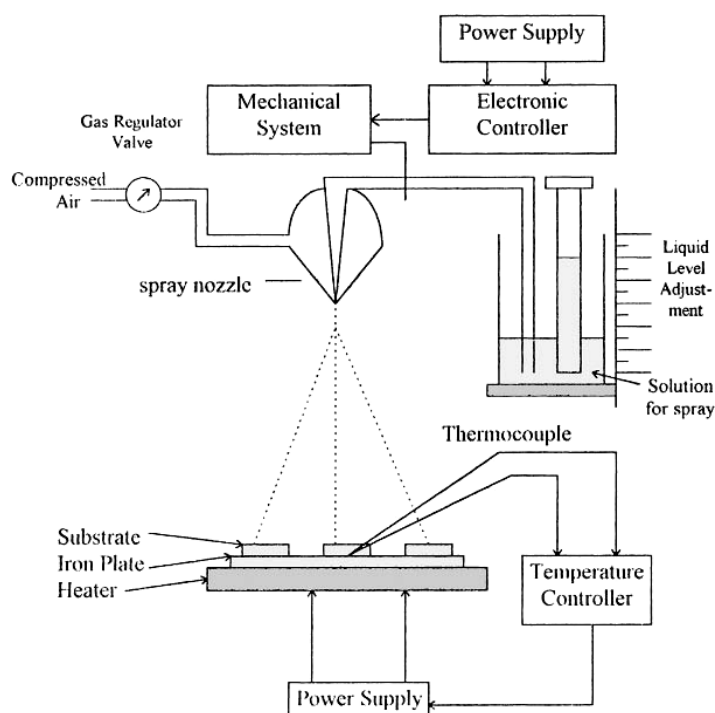
1. snadná dotace základních vrstev dalšími částicemi řízením jejich množství ve výchozím roztoku,
2. není potřeba vakuového prostředí při depozici v žádném kroku procesu, což je výhoda zejména při použití v průmyslových aplikacích,
3. rychlost depozice a tloušťku vytvářené vrstvy lze snadno kontrolovat změnou depozičních parametrů,
4. možnost tvorby vrstev na méně teplotně odolných materiálech (použité teploty 100-500 $^{\circ}\text{C}$),
5. naproti vysokovýkonovým metodám, jako RF magnetronové naprašování, tato metoda nezpůsobuje lokální změnu teploty na deponovaném substrátu, což může být škodlivé pro deponovaný materiál nebo kvalitu vrstvy,
6. změnou deponovaného roztoku během depozice lze docílit vrstevnatých filmů a filmů s gradientním složením napříč jejich tloušťkou.

Pyrolytický nástřik je proces založený na pyrolýze aerosolu. Aerosol vzniká rozprašováním mlhy roztoku s výchozí sloučeninou. V dalším kroku se tato mlha dostává do blízkosti ohřívaného substrátu, na kterém má být vytvořena vrstva a aerosol je následně pyroliticky rozložen. Pyrolytický rozklad lze popsat následovně:

1. Odpařování roztoku vedoucí k usazování hlavní sloučeniny.
2. Kondenzace hlavní sloučeniny.
3. Heterogenní reakce (pevná látka/plyn) mezi povrchem substrátu a výpary hlavní sloučeniny. Proces probíhá za atmosférického tlaku.

Nanášecí zařízení je jednoduché a finančně nenáročné, protože není požadavek na vakuum. Většinou se skládá z těchto komponentů:

1. Tryskový rozprašovač – měl by mít vhodné parametry, experimentálně ověřitelné.
2. Zásobník roztoku – kapalina je buď nasávána nebo tlačena gravitační silou.
3. Nosný plyn – řízený tlakovým ventilem, vzduch, kyslík nebo inertní plyny.
4. Topné těleso – je voleno vzhledem k aplikaci a tvaru komponentů, na nichž má být vytvořena vrstva, teplota je řízena termočlánkem.
5. Odsávání splodin – musí být nastavitelné tak, aby nebyla výrazně ovlivňována teplota substrátu



Obr. 5 Typické uspořádání aparatury pro sprej-pyrolytickou depozici. [6]

Hlavní podíl aerosolu by měl být při kontaktu se substrátem v plynné fázi. Jestliže budou kapky příliš velké, nebudou mít dostatek času ke kompletnímu vypaření (reakce pevná látka/kapalina). Ke stejnému jevu dojde i v případě příliš nízké teploty. Pokud jsou ovšem kapky velmi malé nebo teplota příliš vysoká, dojde k pyrolýze dříve než je třeba (reakce pevná látka/pevná látka). Úspěch pyrolýzy souvisí tedy s vhodným nastavením teploty a se správným spektrem velikosti kapek.

Hlavními parametry pyrolitického procesu jsou chemické složení reagujícího roztoku, nosný plyn a depoziční parametry.

1. Chemické složení reagujícího roztoku - výběr výchozí sloučeniny musí splňovat určité množství nezbytných podmínek. Měl by být stabilní při pokojové teplotě, nesmí oxidovat na vzduchu nebo v přítomnosti vodních výparů. Vesměs jsou používány organokovové sloučeniny (kovové alkoholáty, acetyl acetonu) někdy i minerální soli (fluoridy, chloridy atd.).

Typ rozpouštědla je vybírán s ohledem na hlavní sloučeninu. Mělo by se dosáhnout takových koncentrací, které mají dostatečnou míru depozice a viskozity vedoucí k vysoké průtokové rychlosti aerosolu. Nejpoužívanějšími rozpouštědly jsou acetyl aceton, butanol, etanol a metanol.

2. Nosný plyn - je vybírán s ohledem na chemickou reakci, jež je požadována. Vzduch je zpravidla použit pro depozici oxidů, neboť zásobuje kyslíkem potřebným pro reakci. Nosným plynem mohou být i inertní plyny jako je dusík nebo argon.
3. Depoziční parametry:
 - teplota substrátu,
 - průtoková rychlost aerosolu a nosného plynu,
 - vzdálenost trysky od substrátu,
 - velikost kapek,
 - koncentrace a viskozita roztoku,
 - rychlost chlazení po depozici,
 - v případě pohybujícího se substrátu také rychlost pohybu.

Při použití chloridů se volí depoziční teplota 200–600 °C. Odchylka několika stupňů již značně ovlivňuje tloušťku vrstvy. Optimální podmínky pro depozici musí být nastaveny s ohledem na možnou interakci výše zmíněných podmínek - zvýšením průtoku nosného plynu dochází ke snížení teploty substrátu, zatímco zvýšení rychlosti pohybu substrátu může být kompenzováno zvýšením koncentrace roztoku.

Pyrolytický nástřik je plně využitelný v průmyslové praxi. Lze jej aplikovat v průběžné výrobní lince, která je sestavena z pásového dopravníku a několika depozičních zón (možnost identických či rozdílných nástřiků, schopnost proces upravovat). Cílem je vytvořit homogenní nebo několikavrstvé pokrytí substrátu. Topná tělesa je nutno ošetřit před kondenzací a usedáním prachu.

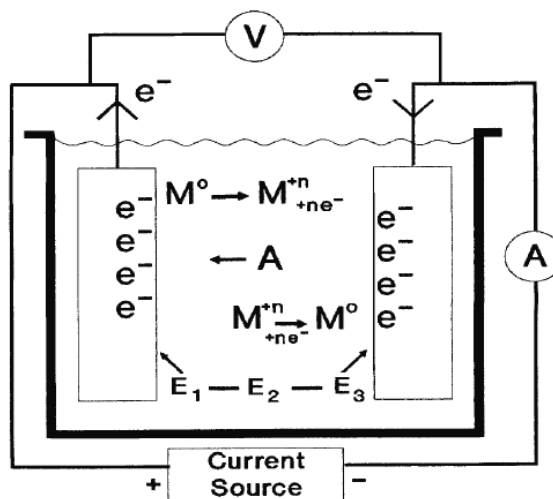
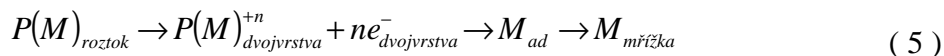
Výhodou pyrolýzy vůči vakuovým metodám je, že k jejímu průběhu nepotřebujeme drahé a náročné zařízení. Touto metodou je také možno pokrývat nejen rovinné substráty, ale i substráty s různým profilem.

2.4. KATODICKÁ ELEKTRODEPOZICE

Katodická elektrodepozice je výsledkem dehydratace hydratovaného kovového kationu a jeho začlenění do krystalové mřížky katody. Na rozhraní dvou fází se obvykle vytvoří oblast, v níž má elektrické pole nenulovou hodnotu. Elektrické pole je vyvoláno přebytečným nábojem přítomných elektricky nabitých částic – iontů, elektronů a orientovaných dipólů. Oblast, v níž jsou nadbytečné náboje přítomny, se nazývá elektrická dvojvrstva.

Při elektrodepozici je kovový iont transportován z roztoku k hranicím elektrické dvojvrstvy. Zde dochází k dehydrataci iontu a jeho přenosu dvojvrstvou na elektrodu

(substrát) za vzniku ad-atomu. Z ad-atomu potom vznikají krystalizační zárodky kovu a dále se rozrůstají. Celý pochod lze znázornit těmito reakcemi:



Obr. 6 Princip katodické elektrodepozice. [7]

Vylučování kovů na tuhé elektrodě ovlivňuje řada faktorů. Často lze pozorovat změnu potenciálu elektrodové reakce s časem. Příčinou růstu nebo poklesu napětí jsou změny povrchu elektrody. Značný vliv má adsorpce látek z roztoku na povrchu elektrody. Může jít o ionty netečného elektrolytu, vlastní elektrodové látky, produkt reakce nebo nečistoty, které jsou vždy v elektrolytu přítomny. Adsorpce organických látek vede k blokování povrchu elektrody a ke zpomalení vylučování kovu. Čistě krystalizační přepětí se projevuje pouze v případě, kdy ostatní procesy, tj. reakce přenosu náboje, transport nebo chemické reakce v roztoku, probíhají tak rychle, že jsou při průchodu proudu v dynamické rovnováze.

Při katodické elektrodepozici se na polykrystalické elektrodě získává polykrystalický depozit. Elektrolyticky vyloučená vrstva kovu je charakterizována nejen rozměrem a formou jednotlivých krystalů, nýbrž i jejich vzájemnou orientací, tj. texturou, která určuje mechanické vlastnosti polykrystalického depozitu.

Rozměry krystalů, tvořících katodicky vyloučenou vrstvu, závisí na mnoha podmínkách elektrolyzy, zejména však na proudové hustotě, s ní souvisejícím přepětím a hlavně na množství inhibitoru v roztoku. Čím rychleji se nové zárodky tvoří a čím obtížnější je jejich další rozrůstání, tím jemnější jsou krystalky v polykrystalickém depozitu. Rychlost tvorby nových zárodků stoupá s rostoucím přepětím. V opačném

případě, kdy lineární rychlost růstu krystalů převládá nad tvorbou nových krystalických zárodků, má katodicky vyloučený kov hrubě krystalickou strukturu.

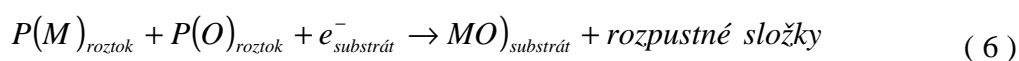
Dosažení takové hustoty proudu, kdy nastává u katody koncentrační polarizace vlivem vyčerpání elektroaktivní látky v těsné blízkosti elektrody, podporuje vznik stromkovitě rozvětvených nitkových krystalů, tzv. dendritů. Ty narůstají na nejaktivnějších místech na katodě. Dendrity se tak rozrůstají ve směru přísunu elektroaktivní látky z roztoku na úkor ostatních krystalizačních míst na katodě.

Struktury polykrystalických depozitů při katodickém vylučování lze rozdělit na čtyři hlavní typy [8]:

1. *Izolované krystaly orientované podle elektrického pole u katody.* Patří k nim dendrity, ale i kovová houba bez orientace krystalů. Při vzniku krystalů tohoto typu dochází na čelných plochách krystalů obrácených ve směru elektrického pole do roztoku.
2. *Krystaly orientované k podkladu a neprodukcující jeho strukturu.* Ve většině případů jsou to hrubé krystalické depozity, rostoucí ve vrstvách rovnoběžných s podkladem.
3. *Texturované kompaktní depozity.* Vznikají se stoupající inhibicí a jsou tvořeny z rovnoběžných dlouhých nitkových krystalů, které rostou kolmo na podklad ve směru elektrického pole a u nichž lze obtížně rozeznat hranice krystalových zrn.
4. *Neorientované jemné krystalky.* Vznikají při nejvyšší inhibici. Jejich růst z počátečních trojrozměrných krystalizačních zárodků byl brzy zabrzděn inhibicí. Na depozitu nejsou zřetelné hranice zrn. K tomuto typu patří struktury lesklých povlaků vyloučených kovů.

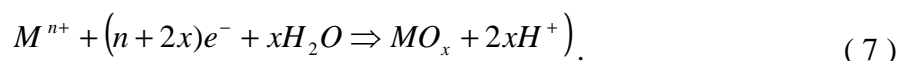
2.4.1. Katodická elektrodepozice oxidů

Celková reakce formování oxidu katodickou elektrodepozicí může být zapsána následovně:



kde $P(M)$ a $P(O)$ představují v roztoku rozpuštěný prekurzor – částice kovu M a kyslíku O .

Mechanismus elektrodepozice oxidu, závisející na typu prekurzorů a jeho redoxních vlastnostech, může být rozdělen na dvě kategorie. V prvním případě jsou redoxním prekurzorem kovové částice. Oxid je přímo deponován na elektrodu redukcí oxidačního stavu iontu kovu:



Kovový prekurzor může být také komplexem (LM), kde L je ligandem. Potom

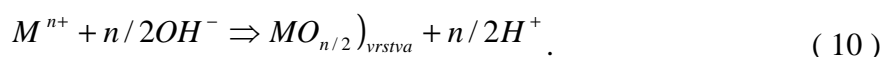


Obecně je L peroxidem a LM je peroxosloučenina. Příkladem pro tuto kategorii je elektrosyntéza WO_3 , IrO_2 nebo MoO_3 .

V druhém případě je redoxním prekurzorem kyslík (AO), např. O_2 , NO_3^- nebo H_2O_2 .



Přítomností kovových částic rozpuštěných v roztoku dochází ke zvýšení pH na povrchu elektrody. Kovové ionty se sráží přímo na elektrodě a vytváří oxidy nebo hydroxidy.

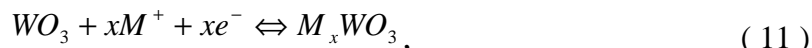


Z uvedeného je zřejmé, že lze snadno elektrodepozicí připravit směsné oxidy jednoduchým smícháním prekurzorů v roztoku. Ze znalostí chemických a elektrochemických dat jednočlenných oxidů lze snadno předpovědět možnost současné depozice více odlišných oxidů. Společné srážení více sloučenin vyžaduje podobnost mezi několika fyzikálně-chemickými parametry pro každý oxid nebo hydroxid. Je to zejména:

1. depoziční potenciál,
2. kinetika srážení,
3. pH roztoku pro depozici.

3. ELEKTROCHROMNÍ JEV

Elektrochromismus je založen na faktu, že látka může vlivem změny svého složení měnit svou světelnou propustnost, nebo barevný kontrast a dále na principu interkalačních sloučenin, tj. že látka může měnit své složení pomocí inzerce atomů, nebo molekul, aniž by se výrazně změnila její krystalografická struktura. Tento jev pro elektrochromní materiál oxidu wolframového popisuje rovnice 11.



kde M odpovídá protonu nebo iontům alkalických kovů H^+ , Li^+ , Na^+ ..., $0 < x < 1$).

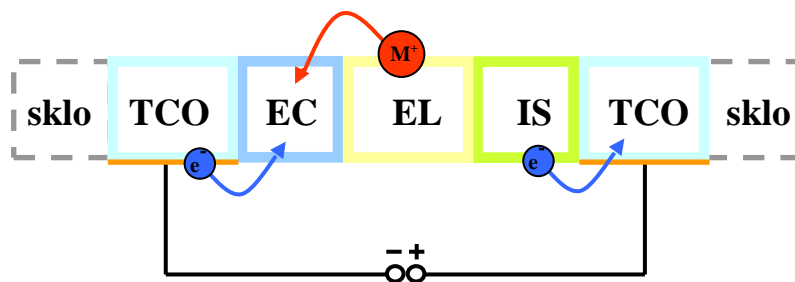
K tomu, aby interkalační sloučenina mohla být elektrochromním materiálem musí splňovat tři podmínky:

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

Známe velké množství materiálů vykazující elektrochromní jev. Existují sloučeniny jak anorganické tak organické, tekuté i pevné. Elektrochromní materiály můžeme rozdělit do tří základních skupin:

1. *Anorganické katodické sloučeniny.* Tyto sloučeniny jsou materiály, jejichž elektrochromní zbarvení je vyvoláno katodickou polarizací, tedy redukčním procesem. Nejznámějšími studovanými materiály této kategorie jsou oxidy wolframu, vanadu, molybdenu a titanu (WO_3 , V_2O_5 , MoO_3 , a TiO_2) a směsné oxidy těchto kovů. Dále pak případně redukované formy těchto oxidů tzv. bronzky.
2. *Anorganické anodické sloučeniny.* U těchto sloučenin je proces zbarvení vyvolán anodickou polarizací, jež je důsledkem oxidačního procesu, který proběhne v hostitelském materiálu. Mezi anodicky aktivní sloučeniny patří oxidy iridia, rhodia, niklu a kobaltu (IrO_2 , RhO_2 , NiO , CoO_2).
3. *Organické a polymerní sloučeniny.* Elektrochromismus byl rovněž pozorován v organických a polymerních sloučeninách. Většinou se jedná o některé elektricky vodivé polymerní látky, které vznikají anodickou oxidací monomerů na inertních kovových podložkách. Patří sem viologeny, polyanilin a další.

Možností konstrukce elektrochromních zařízení je několik, což závisí na vlastnostech použitých materiálů. Výchozí a zdaleka nejpoužívanější konstrukce je uvedena na Obr. 7.



Obr. 7 Základní rozložení sendvičové struktury elektrochromního zařízení, zobrazující transport pozitivních iontů z elektrolytu do katodického aktivního materiálu vlivem působení elektrického pole

Jednotlivými segmenty jsou:

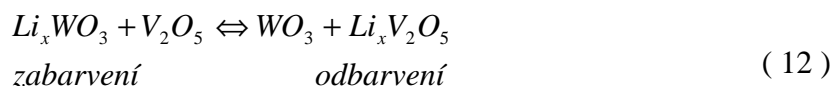
- *Dvě vrstvy transparentního vodivého oxidu (TCO).* Materiálem je ITO nebo FTO deponován magnetronovým naprašováním nebo CVD procesem a má obvykle plošný odpor okolo $10 \Omega/\square$. Můžou být také vytvořeny chemickou cestou, ale i když optické vlastnosti jsou obvykle vynikající, jejich elektrické vlastnosti nedosahují kvalit vakuově nanesených vrstev. Více o TCO vrstvách bylo uvedeno v předchozí kapitole.
- *Aktivní elektrochromní vrstva (EC).* Jde typicky o oxid přechodného kovu, který při redukci může dosáhnout několika valenčních stavů. Ke zbarvení dochází přemísťováním mezi těmito stavy. Tyto vrstvy vykazují lepší účinnost pokud jsou amorfni a jsou jenom minimálně hydratovány.
- *Pasivní elektrochromní vrstva (IS – Ion storage).* Jde také o elektrochromní vrstvu, která nemusí vykazovat barevné změny. Jiným pohledem je použití katodického materiálu v EC vrstvě a anodického elektrochromního materiálu v IS vrstvě, takže se obě vrstvy zbarvují a odbarvují ve stejnou dobu. Pro tuto vrstvu se používají V_2O_5 , TiO_2 , CeO_2 a další.
- *Vrstva elektrolytu (EL).* Je umístěna ve středu mezi EC a IS. Pro testování v laboratořích může být použit vodný kapalný elektrolyt (roztok H_2SO_4 jako protonový vodič) nebo bezvodý kapalný elektrolyt (roztoky solí alkalických kovů v aprotických rozpouštědlech, nejčastěji $LiClO_4$ v propylen karbonátu). Polymerní pevné nebo gelové elektrolyty jsou používány v experimentálních zařízeních nebo komerčních produktech.

Přivedením záporného napětí na TCO vrstvu s elektronovou vodivostí vzniká v této vrstvě přebytek záporného náboje a elektrony jsou z ní vylučovány do elektrochromní vrstvy EC. Zároveň jsou z elektrolytu přitahovány do elektrochromní vrstvy kladné ionty obsažené v elektrolytu. Následkem injekce iontů do elektrochromní vrstvy dochází k přechodu na jinou energetickou hladinu a tím ke „zbarvení“. U kladné elektrody jsou z vrstvy protielektrody IS vyloučeny elektrony.

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

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

Reakce v zařízení založeném na elektrochromních vrstvách WO_3 a V_2O_5 podle konstrukce na Obr. 7 může být popsána následovně:



Nejméně dva faktory ovlivňují účinnost a životnost (trvanlivost, stabilita) elektrochromního zařízení a jsou důležitými parametry pro praktické aplikace:

1. Použité materiály a způsoby konstrukce zařízení, např. účinnost utěsnění, vlastní stabilita aktivní elektrody a její protielektrody, jejich vzájemný vztah s použitým elektrolytem, provozní podmínky, atd.
2. Působení vnějšího prostředí, např. okolní teploty, rychlosti její změny, vliv působení ultrafialové složky slunečního záření, déšť, vlhkost a jiné vlivy.

O působení těchto faktorů je zatím k dispozici jenom velmi málo informací. V [9] autoři použili systém sklo/ITO/ WO_3 /Li-triflát-PEG/ TiO_2 /ITO/sklo a poukazují na dva hlavní způsoby degradace: nevratná chemická interakce mezi vrstvou a vloženými ionty a prudké snížení strukturální soudržnosti vrstvy. Strukturální degradace použité TiO_2 protielektrody vlivem cyklování způsobilo omezenou nábojovou kapacitu a znehodnocení zařízení. V jiné práci, kde byl použit systém sklo/ITO/ WO_3 /LiClO₄-PC/ V_2O_5 /ITO/sklo, došlo po 800 cyklech k drastickému snížení vloženého náboje a po 850 cyklech zařízení přestalo pracovat. Bylo zjištěno, že došlo k rozpuštění V_2O_5 do elektrolytu a tím k jeho kontaminaci. V jiném podobném systému došlo ke snížení výkonu WO_3 kvůli zachytávání náboje. Rozpuštěním elektrod se snižuje tloušťka vrstvy, což vede k nežádoucí vyšší optické propustnosti ve zbarveném stavu.

Bylo také zjištěno, že přítomnost vlhkosti v polymerním elektrolytu nebo její vstup při provozu (např. nedokonalým utěsněním) může způsobit závadu elektrolytu. Znehodnocený polymer uzavízá ionty v systému a zmenšuje jejich dostupnost. Vlhkost v zařízení také snižuje chemickou odolnost vrstev a zmenšuje použitelné potenciálové okno použitého polymerního elektrolytu.

3.1. TENKVRSTVÉ TRANSPARENTNÍ ELEKTRODY

Důležitou aplikací tenkovrstvých technologií z pohledu snižování potřeby globální energie jsou například solární články, které přeměňují sluneční záření na využitelnou

elektrickou energii. V posledních letech byl zaznamenán zvýšený zájem o využití transparentních vodivých oxidových (TCO) vrstev jako vodivá solární okna v tenkovrstvých solárních člancích, tepelné reflektory v nových glazurách v solárních aplikacích a jako různé senzory plynů.

Transparentní vodivé oxidy jsou důležité pro širokou oblast aplikací. Využívají unikátní kombinace vysoké elektrické vodivosti s vysokou optickou propustností ve viditelné části spektra. Typické oblasti použití jsou elektrody pro displeje [10], solární články [11, 12], polovodičová technika [13], plynové senzory [14], tepelné elementy nebo získání elektromagnetického stínění a antistatických povrchů [15].

Nejpoužívanější materiály v těchto oblastech je cínem dopovaný oxid india (ITO, $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$) [16], různými prvky dopované oxidy cínu (ATO, $\text{SnO}_2:\text{Sb}$; FTO, $\text{SnO}_2:\text{F}$) [17, 18, 19] nebo zinku (AZO, $\text{ZnO}:\text{Al}$; BZO, $\text{ZnO}:\text{B}$; GZO, $\text{ZnO}:\text{Ga}$) [20, 21].

Dosavadní vývoj v oblasti tenkých vodivých opticky transparentních vrstev se soustřeďuje na výzkum vlastností materiálů za použití různých technik nanášení, různých výchozích roztoků a chemikálií a podmínek přípravy. Sleduje se jejich vliv na vlastnosti připraveného materiálu. Studují se především strukturní vlastnosti vrstev, tzn. měření tloušťky vrstvy, u krystalických materiálů parametry krystalové mřížky a velikost a rozložení zrn, rentgenová analýza, dále měření elektrických vlastností, jako měrná elektrická vodivost, pohyblivost a koncentrace nosičů náboje a zjištění jejich typu. Velmi důležitý je také vliv na optické vlastnosti, kdy nás zajímá propustnost, případně odrazivost vrstev.

Z hlediska vlastností vodivých vrstev autoři dosahují rozdílných výsledků v závislosti na použitých materiálech a především použité technologii.

Tab. 1 *Vlastnosti vodivých vrstev připravených různými technikami. [22, 23, 24, 25, 26, 27]*

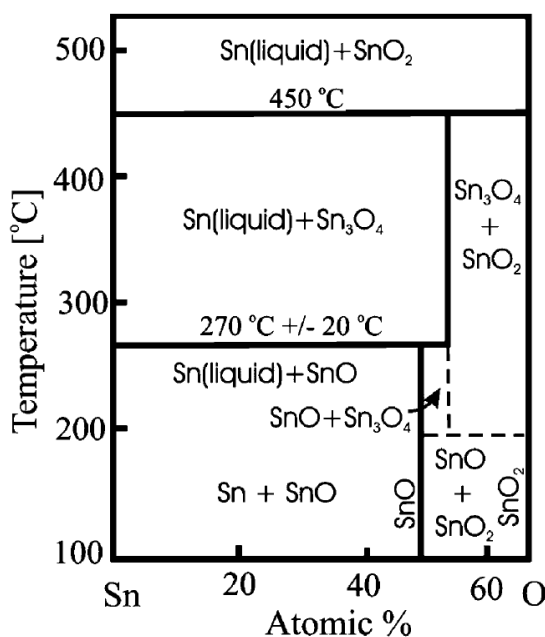
Technika	R_{sh} (Ω/\square)				ρ [Ωcm]				T_s [%]			
	FTO	ATO	ITO	ZnO	FTO	ATO	ITO	ZnO	FTO	ATO	ITO	ZnO
Spray	45	77	25	80	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$8,9 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	88	80	95	90
Dip/Spin	230	1000	100	-	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$11 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	85	75	85	90
CVD	4.5	-	-	-	$4,5 \cdot 10^{-4}$	-	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-3}$	80	-	90	95
Naprašování	-	-	5,5	2	$7 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-4}$	-	84	95	75

Poznámka: R_{sh} ...povrchový odpor, ρ ...měrný elektrický odpor, T_s ...transmitance

3.1.1. Oxid cíničitý SnO_2

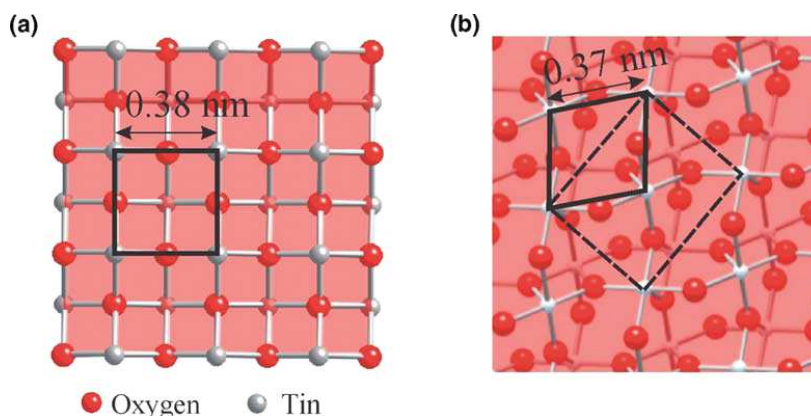
V technické praxi se vyskytují dva základní typy oxidů cínu: oxid cíničitý SnO_2 a oxid cínatý SnO . Jejich existence je dána dvojitou valencí cínu, s oxidačním stavem II a IV. Oxid cínatý je méně charakterizován než SnO_2 . Například jeho šíře zakázaného pásu není přesně známa, ale leží někde v rozsahu 2,5–3 eV. Její velikost je menší než u SnO_2 , která je obvykle udávána 3,6 eV. SnO se také nevyskytuje jako monokrystal, což by mohlo usnadnit jeho detailnější studie.

Oxid cíničitý je chemicky inertní, mechanicky tvrdý a může odolávat vysokým teplotám. Má tetragonální strukturu rutilu TiO_2 s mřížkovými parametry $a = 7,737 \text{ \AA}$ a $c = 3,186 \text{ \AA}$, při vyšších tlacích se může také vyskytovat více hutná kosočtverečná fáze. V závislosti na použité metodě přípravy může být struktura polykrystalická nebo amorfni. Velikost zrn je vysoce závislá na teplotě depozice, technice, případném následném teplotním zpracování a chemickém složení. Stechiometrický SnO_2 má nízkou koncentraci nosičů náboje a vysokou měrnou rezistivitu ($\rho \sim 10^8 \text{ \Omega cm}$), podobnou oxidům. Nestechiometrický oxid cíničitý má vysokou koncentraci volných nosičů náboje mezi 10^{18} a 10^{20} cm^{-3} . Chemický vzorec zapsaný s úvahou kyslíkových vakancí je SnO_{2-x} , kde x vyjadřuje stechiometrickou odchylku. Obr. 8 ukazuje Sn-O fázový diagram pro atmosférický tlak. Diagram zobrazuje přítomnost přechodných fází mezi SnO a SnO_2 při zvýšených teplotách. Může jít o Sn_3O_4 , bývá také ale uvažován Sn_2O_3 . V těchto přechodných oxidech Sn představuje směs dvojmocného a čtyřmocného cínu.



Obr. 8 Sn-O fázový diagram. [28]

Oxid cíničitý je termodynamicky nejstabilnější forma oxidů cínu. Teplotní formování a oxidace SnO na SnO₂ začíná vnitřní nerovnováhou předtím než vnější kyslíky dokončí přechod. Orientace krystalových rovin (001) u SnO se převede na (101) u SnO₂. Je to vysvětlováno strukturální podobností, kdy stačí pouze doplnit kyslíkovou vrstvu, Obr. 9 pro porovnání.



Obr. 9 Srovnání struktury (001) SnO (a) a (101) SnO₂ (b). [29]

Nejvyšším požadavkem na TCO materiály je jejich vysoká vodivost, která vzniká díky defektům v krystalové mřížce materiálu. To je případ také oxidu cíničitého, který je polovodičem s širokým zakázaným pásmem a ve své stechiometrické formě je dobrým izolantem. Nestechiometrie, vznikající zvláště chybějícími kyslíkovými atomy, z něj tvoří vodič. Energie potřebná pro vznik kyslíkového defektu a nebo volného atomu cínu v mezimřížkovém prostoru SnO₂ je velmi malá, a proto tyto defekty vznikají velmi snadno. Tím lze vysvětlit vysokou vodivost čistého, ale nestechiometrického SnO₂. Ve všech aplikacích těchto materiálů je koncentrace nosičů náboje a tedy i vodivost zvyšuje vnějšími dopanty. U SnO₂ je to především Sb jako dopující kationt a F jako aniont [30].

Pro charakterizaci elektrických vlastností tenkých vrstev se často používá veličina plošný odpor R_{sh} (Ω/\square), která souvisí s rezistivitou vztahem

$$R_{sh} = \frac{\rho}{h} \quad (13)$$

kde ρ (Ωm) je měrná elektrická rezistivita a h (m) je tloušťka vrstvy.

Ve vrstvách SnO₂ dopovaných atomy fluoru, aniont F⁻ nahrazuje O^{-II} aniont v krystalové mříži, vytváří více volných elektronů a snižuje hodnotu R_{sh} . Po překročení specifické hodnoty obsahu F dochází k dosažení meze rozpustnosti v krystalové mříži oxidu cíničitého. Přebytek atomů fluoru neobsazuje správné mřížkové pozice pro zvýšení koncentrace volných nosičů náboje a vzrůstá hodnota plošného odporu.

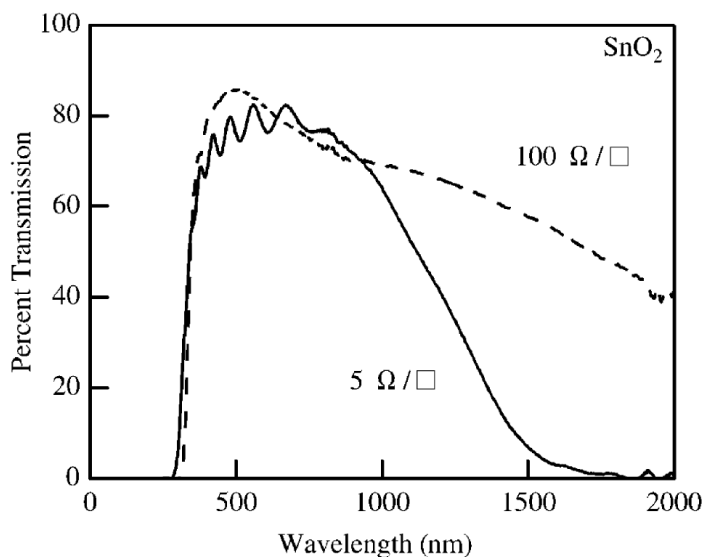
Je-li do SnO_2 přidáván Sb, je zabudován na pozici Sn^{IV} v SnO_2 krystalové mříži a vyskytuje se ve dvou oxidačních stupních, Sb^{V} a Sb^{III} . Během počátečního přidávání Sb do oxidu cínitého, Sb^{V} nahrazuje pozice Sn^{IV} a působí jako donor, čímž vzniká přebytek elektronů. Koncentrace nosičů náboje vzrůstá a snižuje se plošný odpor opět až do určité úrovně. Při dalším přidávání Sb je dosazován Sb^{III} , který působí jako akceptor. Sb^{III} díry kompenzují donorové hladiny, vytvořené Sb^{V} a plošný odpor vzrůstá.

Pohyblivost nosičů náboje v polykrystalických SnO_2 vrstvách ovlivňují především interakce mezi nosiči a rozptylovými centry. Těmito centry mohou být atomy nečistot (ionizované nebo neutrální), tepelné vibrace mřížkových atomů (akustické nebo optické), defekty struktury (dislokace a vakance) a jiné překážky. Transportní jevy v tenkých polykrystalických polovodičových vrstvách tedy úzce souvisí s rozptylem nosičů a rozptylovými mechanismy. Vrstvy jsou složeny z krystalů připojených hranicemi zrna, které jsou přechodnou oblastí mezi sousedními krystaly. Hranice mezi zrny hrají důležitou roli v rozptylu nosičů náboje. Analýza vlivu hranic zrna na elektrické vlastnosti těchto tenkých vrstev vychází ze dvou modelů. Prvním je tzv. past na náboje [31]. Zde je předpokládáno, že hranice zrn obsahuje záchytné stupně, indukované mřížkovými defekty. Tyto stupně kompenzují zlomek nosičů náboje stejnoměrně rozložených dopantů. Tento proces vytváří potenciálovou bariéru přes ochuzenou oblast a omezuje pohyb náboje z jednoho krystalu do druhého. Vliv velikosti zrn se tak stává velmi důležitý, pokud je šířka vyprázdněné oblasti srovnatelná s velikostí krystalu. Druhým modelem je segregáční model dopantu [32]. V tomto případě se dopanty stávají neaktivní v oblasti hraničních vrstev zrn.

Ze zjištění uvedených v [33] vychází, že rozptyl na hranicích zrna není dominantním jevem při velkých koncentracích nosičů náboje. Vysvětleno je to tím, že Fermiho energie je mnohem větší než pro nedopované vrstvy. Volné elektrony v dopovaných vrstvách mají mnohem větší energii a pohybují se snadněji přes mezizrné energetické bariéry. Hlavní potlačující mechanismus pohyblivosti v dopovaných SnO_2 vrstvách je rozptyl na ionizovaných nečistotách. Dále tento rozptyl určuje zvyšování pohyblivosti se snížením koncentrace. Rezistivita je dána především koncentrací volných nosičů náboje, neboť pohyblivost a koncentrace nosičů nejsou na sobě závislé.

Vlnové délky tvořící okno optické propustnosti leží u TCO v rozmezí 300–1500 nm. Při krátkých vlnových délkách je propustnost limitována energií potřebnou pro přechod elektronu z valenčního do vodivostního pásu, u dlouhých vlnových délek je světlo odraženo. Při zvyšující se vodivosti materiálu je propustnost dlouhých vlnových délek potlačována, jak lze pozorovat na Obr. 10. Optická

propustnost T_s (%) a elektrická vodivost jsou silně závislé. Tato vlastnost vzájemné závislosti je určována vlivem parametrů nanášení vrstev na elektro-optické vlastnosti. U vrstev nanášených při optimálních podmínkách závisí silně R_{sh} a T_s na tloušťce vrstvy.

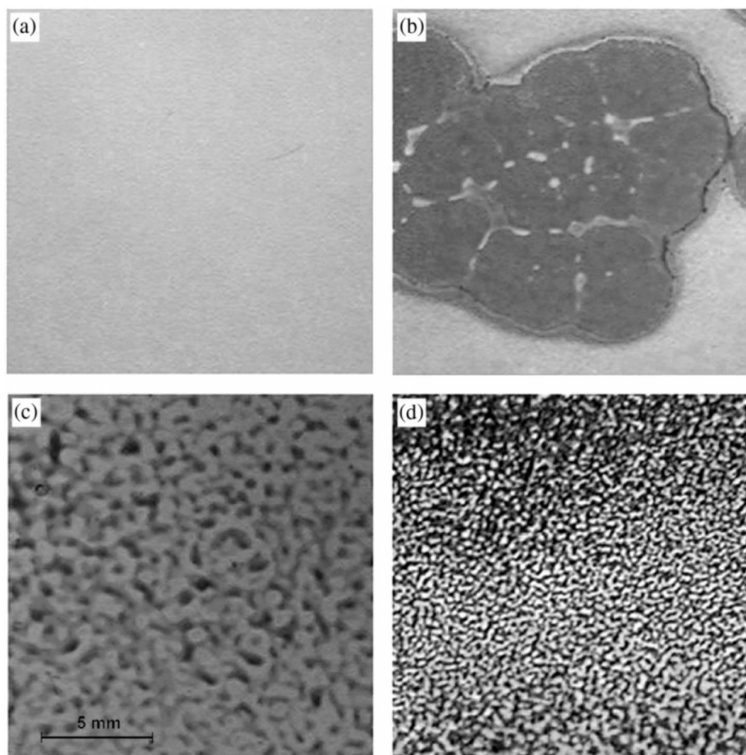


Obr. 10 Porovnání průběhů optických propustností dvou různě elektricky vodivých SnO₂ vrstev. [34]

Oxid cíničitý se sprej-pyrolytickou metodou získává především ze dvou výchozích surovin, z chloridu cíničitého SnCl₄ a hydratovaného chloridu cínatého SnCl₂·2H₂O. SnCl₄ rozpuštěný v alkoholové podobě jako SnCl₄·2CH₃OH se při pyrolytické teplotě rozkládá na formu hydratovaného SnO₂. Hydratovaná molekula oxidu cíničitého je utvářena také jinou cestou, z roztoku SnCl₂·2H₂O + HCl. V SnCl₂·2H₂O roztoku je cín uspořádán ve formě polymerní. SnCl₂·2H₂O reaguje s HCl na formu HSnCl₃. Tato neutrální HSnCl₃ molekula je nestabilní a vysoce reaktivní. Při teplotě pyrolýzy je tato sloučenina rozkládána na hydratovanou SnO₂ molekulu [35].

Při vytváření SnO₂ vrstev sprej-pyrolytickou metodou se můžeme setkat s množstvím povrchových defektů. Na Obr. 11 je zobrazeno srovnání těchto defektů s čistou, homogenní vrstvou. Problémy se smáčením vznikají především při použití rozpouštědel na bázi glykolů (např. ethylen glykol), ale také pro vyšší obsahy méně polárního 2-butoxyetanol, kdy je upřednostňována tvorba kratších řetězců. Velmi častý a nesnadno odstranitelný je defekt zvaný pomerančová kůra. Vzniká nerovnoměrným odpařením rozpouštědla, což způsobují drobné vzduchové tlakové vlny vznikající při depozici těsně nad povrchem substrátu. Roste tak různá tloušťka vrstvy v ploše, což způsobuje problémy především u vysoce refrakčních materiálů. Bíle zamlžená a nebo

prášková vrstva se tvoří v případě, že je rychlost vypařování rozpouštědla příliš vysoká a roztok je vysušen ještě předtím, než dopadne na povrch substrátu.



Obr. 11 Vzhled a typické defekty sprej-pyrolyticky naneseného SnO₂ na skleněný substrát. (a) bez defektů, (b) špatné smáčení, (c) vzhled pomerančové kůry, (d) odpaření rozpouštědla před pokrytím substrátu. [36]

Tento problém lze snadno odstranit použitím rozpouštědel s vyšším bodem varu, jenž přímo souvisí s rychlostí vypařování. Obecně je těkavost nižší u rozpouštědel s vyšším bodem varu.

3.2. FUNKČNÍ ELEKTROCHROMNÍ VRSTVY

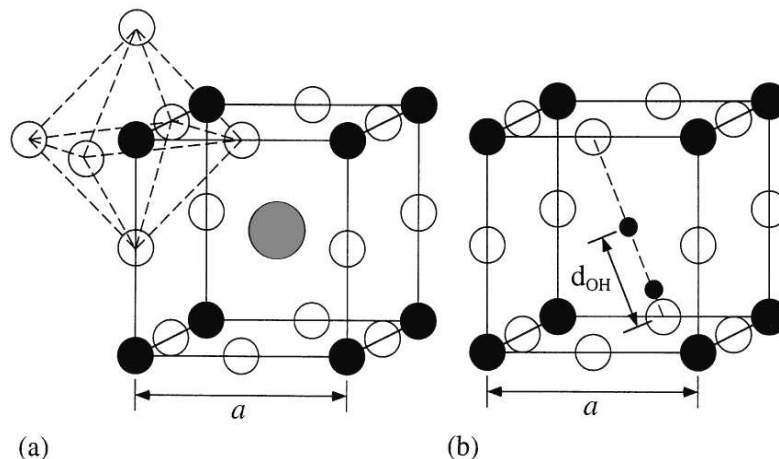
3.2.1. Oxid wolframový WO₃

Nejpoužívanější a nejznámější materiál pro elektrochromní zařízení je amorfni oxid wolframový WO₃. Jeho hlavní výhodou je vysoká efektivita zbarvení a přijatelná stabilita při cyklování.

Struktura je osmistěnná se šesti kyslíkovými atomy a jedním wolframovým atomem. WO₃ je průhledný ve viditelné části spektra. Když dojde k interkalaci, struktura se změní na perovskit a mocenství z W^{VI} se změní na W^V. Tím se barva oxidu změní z transparentní na modrou. Interkalace iontů do WO₃ zvyšuje úroveň energie donorů, což může působit jako slabý nebo hluboký stav související s hodnotou x

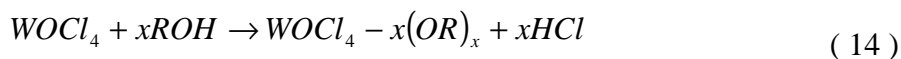
v rovnici (11) a povahou vkládaného iontu. To má také vliv na izolační, polovodivé nebo vodivé vlastnosti. Stupeň interkalace závisí na struktuře WO_3 , tedy na způsobu přípravy, a na pohyblivosti vkládaných atomů do vrstvy [37].

Interkalace iontů vodíku, lithia nebo sodíku do WO_3 vede ke složitým strukturálním změnám. Atomy Li a Na jsou uloženy ve středu perovskitové struktury, zatímco vodíkové atomy jsou rozmístěny mimo střed buňky a jsou připojeny ke kyslíkovým atomům.



Obr. 12 Model elementární buňky pro kubický (a) $(\text{Na}, \text{Li})\text{WO}_3$ a (b) HWO_3 kde jsou wolframové atomy jako plné kruhy, kyslíkové atomy jako prázdné kruhy, sodné a lithné atomy jako šedý plný kruh a vodíkový atom jako malý kruh. [38]

Oxid wolframový může být připraven mnoha metodami. Pro sol-gel proces vede cesta především přes syntézu alkoholátových nebo vodných roztoků. Kyselinou octovou stabilizovaný roztok ethoxidu wolframového $\text{W}(\text{OEt})_6$ byl použit k vytvoření WO_3 vrstvy např. v [39]. Zejména pro svou vysokou cenu a citlivost k přijímání vody však není vhodný pro komerční využití. Naproti tomu chloralkoholáty jsou mnohem více konvenční sloučeniny [40]. WOCl_4 se snadno rozpouští ve všech druzích alkoholů a vytváří stabilní oxychloralkoholátový roztok, což odpovídá rovnici (1).



Tento proces je levný a získaný roztok zůstává stabilní několik měsíců. Viskozita roztoku a tím tloušťka výsledné vrstvy může být kontrolována povahou použitého alkoholu a koncentrací roztoku. WCl_6 může být pro tento účel také použit, ale je více reaktivní a částečně redukován organickými rozpouštědly, kdy získaný modrý roztok obsahuje W^{V} částice.

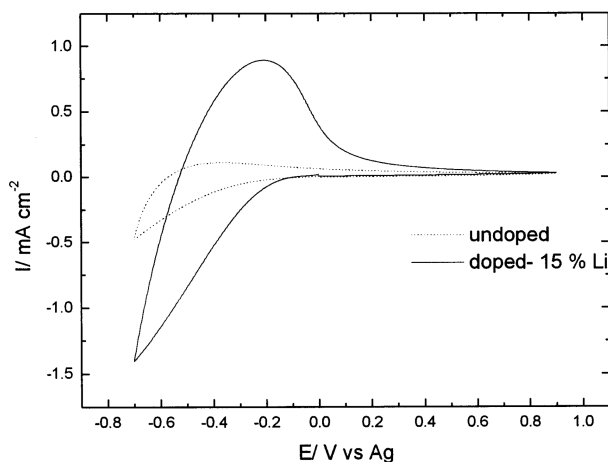
Hodně prací se zabývá formováním solů WO_3 z vodného roztoku. Soly mohou být snadno připraveny okyselením wolframanu sodného převodem iontoměničovou kolonou. Takto je získán čirý roztok, z něhož lze při pokojové teplotě získat amorfni $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ vrstvy [41]. Nicméně vodné soly nejsou stabilní a při pokojové teplotě vytváří během několika dnů sraženiny. Této kondenzační reakci lze částečně předejít přidáním organických rozpouštědel jako etanol nebo dimethylsulfoxid [42]. Nejlepší způsob, jak vodný roztok stabilizovat, je použít komplexotvorné činidlo, jako například peroxid vodíku. Stabilní roztok peroxowolframové kyseliny $[\text{WO}_2(\text{O}_2)\text{H}_2\text{O}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ může být získán rozpuštěním kovového wolframu, wolframového karbidu nebo oxidu ve vodném roztoku peroxidu vodíku [43].

Hydratovaný $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (amorfní nebo krystalický) snadno přechází ze zbarveného do transparentního stavu, avšak jeho elektrochromní vlastnosti silně závisí na obsahu vody ve struktuře [44]:

- Počet Li^+ iontů vložených do vrstvy z elektrolytu se zvyšuje, když klesá množství vody.
- Pro $n < 1$ nemusí být dosaženo úplné reverzibility při inzerci/extraksi iontů v prvních několika cyklech.

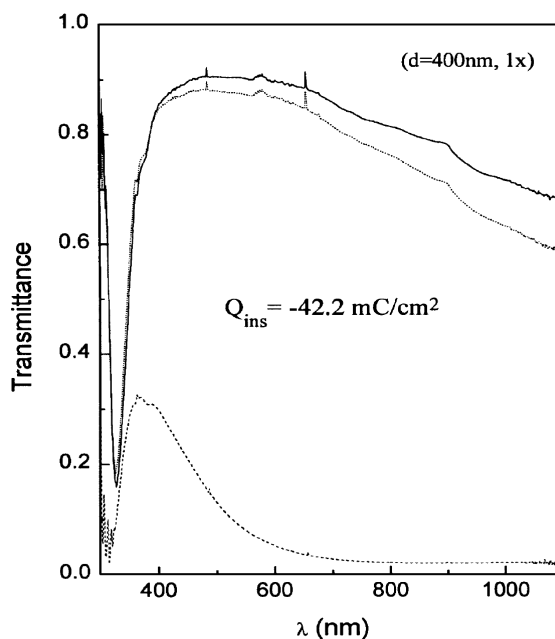
Bylo prokázáno, že vrstvy oxidu wolframu dopované niobem nebo lithiem vykazují rychlejší blednutí ve srovnání s čistým WO_3 . Přítomnost Li, Ta, Ti a Nb ve vrstvě zlepšuje spektroelektrochemickou odezvu [45]. Odezva také závisí na difúzním koeficientu iontu v elektrochromním materiálu. Tento koeficient je vyšší u amorfni materiálů než u krystalických, protože hustota amorfniho materiálu je nižší.

Vliv dotace iontů Li^+ do vrstvy WO_3 přímo při depozici z výchozího roztoku studovali autoři v [46]. Zjistili, že vyšší úroveň dotace lithiem zlepšuje elektrochemické chování a způsobuje větší změnu hmotnosti elektrody (měřeno pomocí QCM metody) při nabíjecím a vybíjecím procesu. Bylo také zjištěno, že v lithiem dopované vrstvě zůstává slabé zbytkové zbarvení při dokončení odbarvovacího procesu.



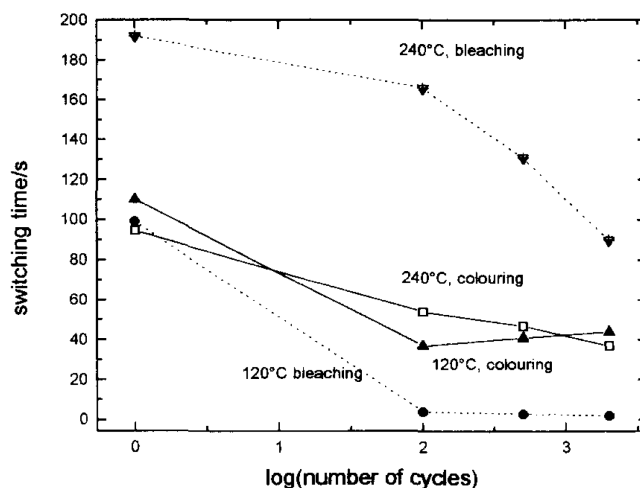
Obr. 13 Cyklická voltametrie vrstvy WO_3 v 0,1M roztoku $LiClO_4$ v propylen karbonátu při rychlosti 100 mV/s. [47]

V [48] autoři zaznamenávali spektra optické propustnosti sol-gel metodou nanosených vrstev na FTO substrátu (teplota žhání 120–200 °C) při přepínání ± 1 V. Propustnost v odbarveném stavu při vlnové délce 600 nm dosahovala hodnot 80%, při zbarveném stavu se pak blížila k nulovým hodnotám. Autoři zaznamenali pokles hodnot proudu při záporných hodnotách napětí během měření cyklické voltametrie s patrným poklesem nábojové kapacity po 250 cyklech. Stabilita byla vyšší u vrstev žháných při 200 °C, přesto byl zaznamenán pokles nábojové kapacity a rychlosti změny stavu zbarveno/odbarveno. Zjištěný čas nabití/vybití (přepínání) vrstvy byl 100 s.



Obr. 14 Spektra optické propustnosti vrstvy WO_3 tloušťky 400 nm. Vrstva nanesená (—), vybitá (---), nabitá (···). [49]

Z měření v [50] na WO_3 připraveném z roztoku peroxowolframové kyseliny na ITO žíhaném při 240 °C, respektive 120 °C, je zjištěný rozdíl v časech přepínání na počátku cyklování 95 s pro zbarvení a 200 s pro odbarvení, respektive 115 s pro zbarvení a 100 s pro odbarvení. Časy se zkracují s rostoucím počtem cyklů, Obr. 15.

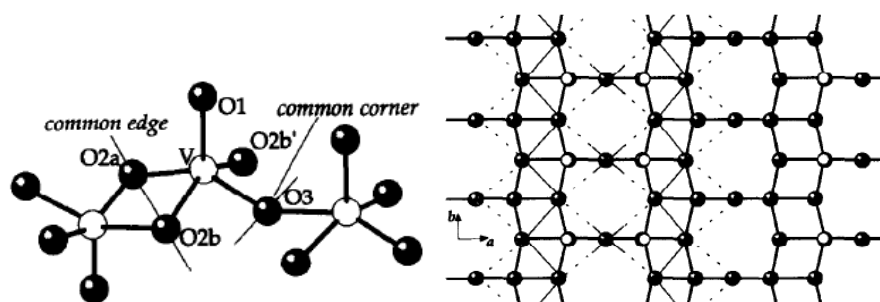


Obr. 15 Časy přepínání jako funkce počtu cyklů a žíhací teploty. [51]

Dopování titanem zlepšuje elektrochromní stabilitu a nábojovou kapacitu WO_3 jak bylo ukázáno v [52], nicméně účinnost zbarvení se snižuje se zvyšující se koncentrací Ti. Koncentrace 5 mol% ve WO_3 žíhaném při 150°C má mít neoptimálnější vlastnosti a neutrální šedomodré zbarvení, které je pro okenní systémy vhodnější než modré. Nebylo však dosud zjištěno chování takové vrstvy při více než tisíci cyklech.

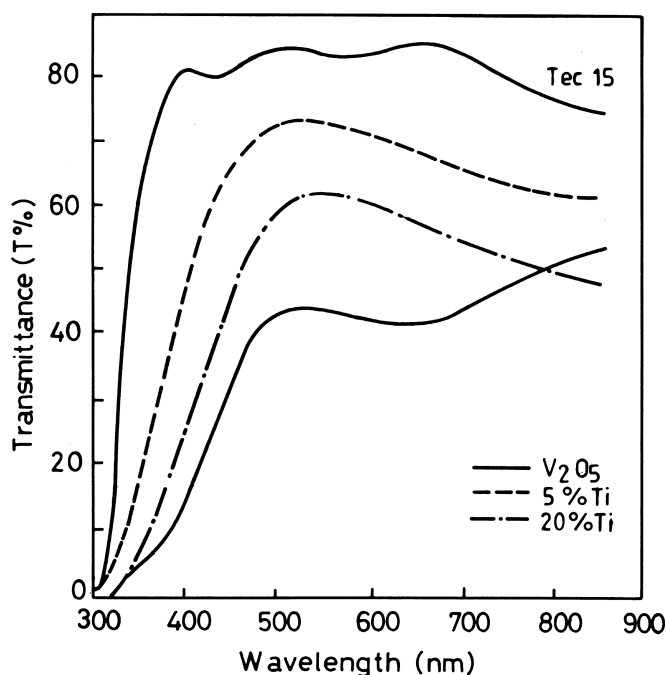
3.2.2. Oxid vanadičný V_2O_5

Výzkum materiálů vhodných pro použití jako protielektroda v elektrochromních zařízeních (ECD) je v současné době na vzestupu. Protielektroda obstarává elektrochemickou oxidační a redukční reakci, která vyvažuje nábojový přenos při překlápění ECD z jednoho stavu do druhého. Opticky může být protielektroda trvale transparentní, nebo se může měnit současně se změnou zbarvení WO_3 . Jako materiál protielektrody se velmi často používá oxid vanadičný V_2O_5 , který se velmi nepatrně elektrochromně zbarvuje. Gely oxidu vanadičného mají vrstevnatou strukturu (Obr. 16), kde pásy V-O jsou odděleny vázanou vodou, což dovoluje interkalaci širokému spektru iontů nebo molekul.



Obr. 16 Základní strukturální jednotka V_2O_5 a skládání vrstev. Plná čára značí sdílené rohy a okraje. [53]

Bylo také zjištěno, že V_2O_5 vrstva žlutne až červená při extrakci kationtu (oxidační stav) a šedne až modrá při inzerci (redukční stav) kationtu z elektrolytu, což ji činí vhodnou pro použití ve vícebarevných elektrochromních displejích. Je tomu možné zabránit přidáním vhodných příměsí do vrstvy, jako Nb, Cr nebo Ti, viz. Obr. 17.



Obr. 17 Spektrální propustnosti vrstvy V_2O_5 a vrstev dopovaných titanem. Tec15 je označen skleněný substrát. [54]

Gelový oxid vanadičný může být připraven z vanadových kyselin nebo akloholátů. Chemická povaha, struktura a vlastnosti získaného materiálu mohou být velmi odlišné. Vodné nebo vyšší hydrolizované roztoky tvoří gely s vrstevnatou strukturou. Takové gely se chovají jako výborné hosty pro interkalaci.

Příprava oxidu vanadičného je poměrně jednoduchá. Může být nanesen z vodného $V_2O_5 \cdot nH_2O$ solu nebo gelu. Protože viskozita takového gelu bývá vysoká, vrstvy jsou

příliš tlusté a málo transparentní. Jiní autoři použili V_2O_5 , kovový vanad nebo karbid vanadu spolu s peroxidem vodíku [55]. Peroxokomplexy V^V jsou však mnohem méně stabilní než podobně formované W^{VI} , což je dáno katalytickými vlastnostmi V_2O_5 .

K přípravě V_2O_5 - TiO_2 byl v [56] použit metavanadičnan amonný NH_4VO_3 rozpuštěný ve vodném roztoku kyseliny dusičné a titanium isopropoxid $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$ v isopropanolu. Transformací oxidu titaničitého z formy typu anatas do formy rutilu se zmenšuje plocha vrstvy, tím zhoršuje katalytické chování a dochází částečnou redukcí V_2O_5 k zabudování některých V^{IV} částic do rutilové struktury ve tvaru $V_xTi_{(1-x)}O_2$. V čistém TiO_2 žíhaném při $450^\circ C$ převládá rutilová forma, přidáním vanadu roste procentní zastoupení formy anatasu.

Autoři se v [57] pokusili sol-gel metodou připravit molybdenem dopovaný V_2O_5 . Taková vrstva zlepšuje své elektrochemické a elektrochromní vlastnosti oproti čistému V_2O_5 a je vhodná pro použití jako aktivní elektrochromní elektroda. Zlepšení spočívá ve změně elektrochromních vlastností závislých na množství donorových defektů vzniklých dotací Mo^{VI} . Rozdíl mezi hodnotami optické propustnosti při nabíjení/vybíjení vrstvy při úrovni dotace 5% molárních byl $\Delta T = 41\%$ při vlnové délce 640 nm.

Elektrochemická inserce iontů Li^+ do oxidu vanadičného je vysoce reverzibilní a proto se V_2O_5 stává velmi dobrým materiálem vhodným pro použití jako kladné elektrody v lithiových bateriích [58].

4. POUŽITÉ FYZIKÁLNÍ METODY

4.1. ABSORPČNÍ FOTOMETRIE

Absorpční fotometrie je optická metoda, která se zabývá kvantitativním hodnocením změny intenzity záření (obvykle určité vlnové délky) po průchodu analytickým prostředím. Při průchodu elektromagnetického záření z oblasti ultrafialové (190–400 nm) nebo viditelné části spektra (400–800 nm) měřeným roztokem dochází k absorpci záření. Pro tok světla procházejícího optickou soustavou a měřeným prostředím platí vztah:

$$F_0 = F_r + F_a + F_m \quad (15)$$

kde F_0 je světlo vstupující do měřeného prostředí, F_r je odražený podíl světla, F_a je pohlcený podíl světla a F_m je světlo z měřeného prostředí vystupující.

Absorbance A je veličina používaná ve fotometrii a spektrofotometrii. Udává, jak mnoho světla bylo pohlceno měřeným vzorkem. Absorbance je bezrozměrná veličina. Množství světla určité vlnové délky, které prošlo vzorkem, popisuje veličina transmittance T_s . Základním vztahem pro absorpční fotometrii je zákon Lambertův-Beerův-Bouguerův:

$$A = -\log T_s = \log \frac{F_0}{F_m} = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (16)$$

kde A je absorbance, T je transmittance, ε je absorpční koeficient pro danou vlnovou délku, c je koncentrace roztoku a l je délka optické dráhy (tloušťka vrstvy roztoku).

Přístroje, které se používají k měření intenzity záření v ultrafialové (UV) nebo viditelné (VIS) oblasti spektra se nazývají fotometry nebo spektrofotometry. Fotometry jsou jednodušší a používají k vymezení úzkého pásma vlnových délek filtry. Lze tedy měřit jen při těch vlnových délkách, které nám filtry umožňují separovat. Spektrofotometry používají mřížkový monochromátor, který dovoluje kontinuálně měnit vlnovou délku měření v širokém intervalu. Mimoto má spektrofotometr zpravidla citlivější detektor než fotometr a obvyklé jsou také dva zdroje světla (zvlášť pro UV a zvlášť pro VIS oblast). Současné absorpční fotometry jsou vždy jednopaprskové, zatímco spektrofotometry mohou být jednopaprskové nebo dvoupaprskové. U dvoupaprskových spektrofotometrů paprsky procházejí jak roztokem vzorku, tak roztokem slepé zkoušky (blanku).

V této práci byl použit UV-VIS jednopaprskový spektrofotometr Perkin Elmer Lambda 35 a jednopaprskový spektrofotometr UNICAM Helios δ .

4.2. MIKROSKOPICKÉ METODY

Aplikace mikroskopických metod pokrývá velice rozsáhlé spektrum sahající od biologie a medicíny, přes chemii, mineralogii, metalurgii, mikroelektroniku a jiné technologické aplikace až ke kriminalistice a restauraci uměleckých děl.

Teprve principiálně nové mikroskopické metody však umožnily překonat omezení vyplývající z ohybových jevů při vzniku obrazu v klasickém mikroskopu, ev. poskytnout navíc také informace o složení a struktuře pozorovaného objektu. Využívá se při tom snímání obrazu řádkováním (rastrováním) takže zvětšený obraz preparátu není pozorovatelný přímo, ale vzniká až na obrazovce monitoru. Případná analýza chemického složení se provádí s využitím speciálních spektroskopických metod.

4.2.1. Rastrovací elektronová mikroskopie

K vytváření obrazu jsou použity od povrchu zpětně odražené primární elektrony a sekundární elektrony, vzniklé interakcí atomů vzorku s elektrony elektronového paprsku. Tyto elektrony jsou přijímány detektorem a zpracovány tak, že obdržíme ostrý obraz povrchu vzorku. Oproti tradičnímu optickému mikroskopu je jeho předností zejména velká hloubka ostrosti a možnost dosáhnout mnohem většího zvětšení. K mikroskopu lze připojit zařízení k analýze složení zkoumaných vzorků – v našem případě energiově disperzní analyzátor.

Zpětně odražené elektrony jsou primární elektrony, které vnikly do vzorku, byly odrazeny, přičemž se jejich energie příliš nesnížila – stále stejná rychlost, pouze změna směru. Jelikož odražené elektrony unikají i z hlubších oblastí, nezískáváme přesný obraz povrchu vzorku, ale i hlubších vrstev. Naopak pomocí sekundárních elektronů dosáhneme vyššího rozlišení, protože k detektoru dorazí pouze sekundární elektrony z povrchových vrstev vzorku.

Při ozáření materiálu elektrony vzniká též rentgenové záření, které je vyvoláno vzájemným působením elektronů a materiálu. Toto RTG záření dosahuje pro každý prvek jisté specifické energie, která je užita k identifikaci prvků obsažených ve vzorku. Buzení rentgenového záření se dělí na spojité brzdové záření a záření charakteristické pro určité prvky. Brzdové záření vzniká zbržděním primárních elektronů ve vzorku. Charakteristické RTG záření prvků vzniká, pokud jsou zásahem primárních elektronů vyraženy jednotlivé elektrony vnitřních slupek atomu. Ty jsou nahrazeny elektrony z vyšších energetických hladin a rozdílová energie je ve formě záření. Tato energie je charakteristická pro každý jednotlivý prvek.

V této práci byl použit rastrovací elektronový mikroskop Tescan Vega 5135 a Philips XL 30 CP.

4.2.2. Konfokální laserová rastrovací mikroskopie

Konfokální laserové řádkovací mikroskopy přinesly zvýšení rozlišovací schopnosti a umožňují navíc rekonstruovat trojrozměrné zobrazení, a to i ve věrných barvách.

Termín confocal - konfokální znamená "mající společné ohnisko" a označuje se jím optické uspořádání, ve kterém jsou objektiv a kondenzor zaostřeny na stejný bod. Přitom kondenzor i objektiv může tvořit jedna čočka.

V konfokálním mikroskopu je světlo z bodového zdroje zaostřeno na vybraný bod do roviny preparátu a světlo odražené nebo jím prošlé je zaostřeno na bodovou clonu, která zachytí světlo přicházející z okolí, a to jak ze stran tak i z míst nad a pod ohniskovou rovinou. Tato clona tedy účinkuje jako prostorový filtr a světlo nenesoucí informaci ze zvoleného bodu preparátu je z tvorby výsledného obrazu vyloučeno. Intenzita světla v obrazové rovině velmi rychle klesá s rostoucí vzdáleností od pozorovaného bodu, zobrazovací soustava má velmi malou hloubku ostrosti a vysokou rozlišovací schopnost.

Optický systém mikroskopu zaměřuje úzký laserový paprsek na preparát přes objektiv s vysokou aperturou (tzn. s velmi tenkou ohniskovou rovinou) a pohybuje jím přes zkoumanou oblast (rastruje, řádkuje). Obraz je rozložen do jednotlivých bodů (pixelů, pixel - picture element), např. 512x512. Světlo z každého bodu je přes bodovou clonu snímáno fotonásobičem, zapamatováno spolu s informací o souřadnicích, elektronicky zpracováno a obraz je vytvořen na obrazovce monitoru. Zvětšení je dáno velikostí úhlu rastrování resp. velikostí rastrované oblasti. Běžná doba snímání jednoho optického řezu v rastru 512x512 bodů v 256 úrovních jasu se pohybuje od zlomků do desítek sekund. Z principiálních důvodů proto nelze dosáhnout při fluorescenční mikroskopii současně vysoké prostorové i časové rozlišení.

V této práci byl použit konfokální laserový mikroskop Olympus Lext OLS 3000.

4.3. ANALYTICKÁ ELEKTROCHEMIE

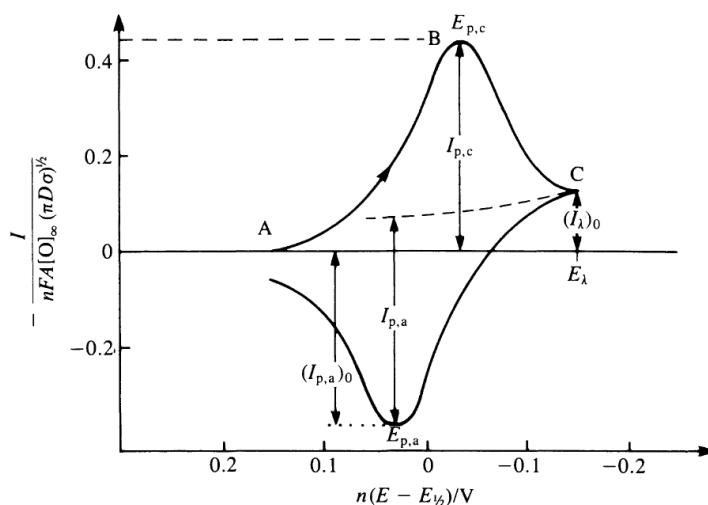
Electrochemie je obor chemie zabývající se vzájemnými vztahy mezi elektrickými a chemickými účinky. Velká část z této oblasti se zabývá studiem chemických změn způsobených průchodem elektrického proudu a produkcí elektrické energie chemickou reakcí. Ve skutečnosti oblast elektrochemie zahrnuje množství různých jevů (např. elektroforéza a koroze), zařízení (elektrochromní displeje, electrochemické senzory, baterie a palivové články), a technologie (elektrodepozice kovů, výroby hliníku a chloru).

V této práci byl použit potenciogalvanostat Ecochemie μ Autolab, BioLogic SP-150 a digitální regulátor krystalových mikrovah SRS QCM200 s krystalovým oscilátorem QCM25.

4.3.1. Cyklická voltametrie

Cyklická voltametrie je technika používaná zejména k získání elektrochemického spektra systému a studiu informací o kinetice reakcí. Ve vodných elektrolytech může dát kvantitativní informace o difúzních koeficientech částic účastnících se reakce spolu s hodnotami rovnovážných potenciálů elektrodových reakcí. Pro posouzení reverzibilitnosti reakcí existují různé diagnostické nástroje.

V typickém experimentálním uspořádání pro měření cyklické voltametrie teče elektrolytický proud mezi pracovní elektrodou a protielektrodou, elektrodový potenciál je sledován mezi pracovní a referentní elektrodou. Na pracovní elektrodu se vkládá potenciál trojúhelníkového průběhu s řízenou rychlostí polarizace. Odezvou systému je tzv. polarizační křivka (voltamogram), neboli závislost proudu protékajícího elektrodou na jejím potenciálu, Obr. 18. Tato křivka bývá též někdy označována jako elektrochemické spektrum systému.



Obr. 18 Voltamogram reverzibilního systému. [59]

Když časově proměnlivý potenciál reverzibilního systému dosáhne hodnoty, při níž se forma Ox začne redukovat, podle rovnice 17, elektrodou začne protékat proud.



Částice oxidované formy jsou odebírány z nejbližšího okolí elektrody a jejich úbytek se doplňuje difúzí z roztoku. Difúzní vrstvička se postupně rozšiřuje stále více do nitra roztoku. Rychlost transportu elektroaktivní látky k elektrodě se s rostoucí tloušťkou

difúzní vrstvy zpomaluje. V důsledku toho lze pozorovat růst proudu pouze do určité hodnoty, kdy koncentrace oxidovaného formy Ox na povrchu elektrody klesne na nulu. Po dosažení maximální hodnoty proudu (maxima voltamogramu) proud dále klesá. Redukovaná forma R difunduje od povrchu elektrody směrem do roztoku. Když potenciál elektrody dosáhne hodnoty E_λ (tzv. přepínací potenciál), je dále zaznamenáván katodický proud, protože vkládaný potenciál má stále takovou hodnotu, že může probíhat jedině redukce látky Ox na R. Při určitém potenciálu začne redukovaná forma R oxidovat na Ox a anodický proud roste do maxima, odkud pak opět klesá.

Anodická část je zaznamenána při růstu potenciálu do kladných hodnot a katodická křivka se zaznamenává při poklesu potenciálu do záporných hodnot. Studuje se tedy jak oxidační a redukční procesy v analytu, tak reverzibilita systému. Existují dva mezní stavy systému, při kterých vznikají vratné nebo nevratné elektrodové děje. Reverzibilní (vratné) děje jsou takové, ve kterých povrchová koncentrace elektroaktivní látky v každém bodě polarizační křivky odpovídá Nernstově rovnici.

$$E = E^0 + \frac{R_m T}{nF} \log \frac{C_O}{C_R}, \quad (18)$$

kde E je potenciál elektrody, E^0 je standardní potenciál redoxní reakce, R je univerzální plynová konstanta, T je teplota v Kelvinech, n je počet elektronů přenesených při reakci, F je Faradayova konstanta, C_O a C_R je koncentrace částic jednotlivých forem.

Průběh této křivky a velikost potenciálu píku je v případě reverzibilních dějů zcela nezávislý na rychlosti změny napětí. Při ireverzibilních reakcích je potenciál píku funkcí rychlosti změny potenciálu dE/dt a je přímo úměrný jeho druhé mocnině. V reálných systémech se však pohybujeme mezi dvěma těmito stavy.

Počet píků voltamogramu obecně charakterizuje počet kroků v reakčním mechanismu. Jejich vzájemná provázanost pak umožňuje pomocí variace mezí posuvu potenciálu určit, které reakce si vzájemně odpovídají.

4.3.2. Amperometrie

Amperometrie je metoda odvozená od voltametrie. Vlastnosti studované látky jsou stanoveny z velikosti proudu tekoucího pracovní elektrodou, na kterou je vložen konstantní potenciál (s časem se nemění). Potenciál je volen tak, aby elektrodou tekla limitní proud analytu. Instrumentace pro amperometrickou analýzu se shoduje s voltametrickou instrumentací.

4.3.3. QCM

Krystalové mikrováhy (QCM – Quartz Crystal Microbalance) se skládají z tenkého křemenného krystalu se dvěma vrstvami kovových elektrod, které zajišťují střídavé elektrické pole na krystalu na jeho rezonanční frekvenci. Tato rezonanční frekvence je citlivá na změny hmoty (mimo jiných faktorů) na krystalu a jeho elektrodách. Takovýmto způsobem lze získat detailní mechanické informace o depozici a rozkladu, povrchové morfologii a změnách hmoty u tenkých vrstev způsobené redoxními nebo jinými chemickými procesy. Elektrochemická měření ve spolupráci s krystalovými mikrováhami QCM umožňují zároveň měřit změny hmoty i např. protékající proud.

Přivedení střídavého elektrického pole na křemenný krystal vede ke vzniku střídavých deformací, které působí vibrační pohyb krystalu a vznik stojatého akustického vlnění. To je charakterizováno úzce vymezenou rezonanční frekvencí f_0 , při níž dochází k minimálnímu rozptylu energie. Pokud dojde k adsorpci látky na citlivé ploše (elektroda), dochází ke změně rezonanční frekvence f_0 a systém funguje jako chemické mikrováhy. Přitom pokles frekvence Δf je přímo úměrný vzrůstu hmotnosti Δm podle Sauerbreyho rovnice:

$$\Delta f = -C_F \cdot \Delta m, \quad (19)$$

kde C_F je označován jako faktor citlivosti vyjadřující vlastnost krystalu nezávislou na zkoumaném materiálu.

Podle 1. Faradayova zákona hmotnost látky vyloučené na elektrodě také závisí přímo úměrně na elektrickém proudu, procházejícím elektrolytem, a na čase, po který elektrický proud procházel:

$$m = \frac{M_w}{F \cdot z} Q = A \cdot Q = A \cdot I \cdot t, \quad (20)$$

kde M_w je molekulová hmotnost, F je Faradayova konstanta $9,65 \cdot 10^4$ C/mol, z je počet elektronů, které jsou potřeba při vyloučení jedné molekuly, A je elektrochemický ekvivalent látky.

Obou vztahů lze úspěšně využít při určení přírůstků hmotnosti zkoumané látky teoreticky vypočítaných z Faradayova zákona a prakticky změřených pomocí QCM.

4.4. TERMICKÁ ANALÝZA

Princip diferenční termické analýzy (DTA) je založen na měření rozdílu teplot zkoumaného vzorku a srovnávacího vzorku (etalonu). Jako etalony se nejčastěji používají Al_2O_3 , MgO a SiO_2 či některé čisté kovy. Rozdíly teplot se registrují současně s teplotou referenčního vzorku jako závislosti $\Delta T = f(T)$, resp. $T = f(\Delta T)$ nebo ve formě časové závislosti $\Delta T = f(t)$. Polohy extrémů na křivkách DTA (maxim nebo minim

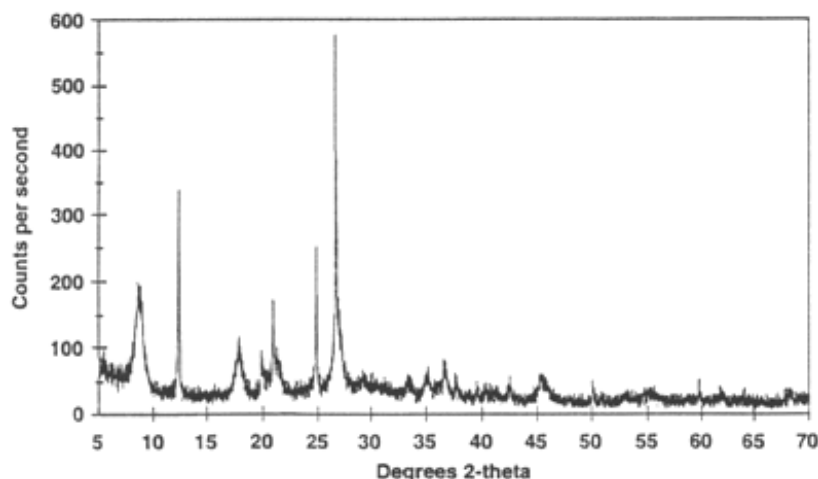
charakterizujících exotermní procesy nebo endotermní procesy), umožňují látku nebo aktivní součást vzorku identifikovat a množství uvolněného nebo spotřebovaného tepla dovoluje činit kvantitativní závěry.

Termogravimetrie je metoda, která umožňuje sledovat procesy spojené se změnou hmotnosti navážky vzorku buď při kontinuálním zvyšování teploty (dynamický způsob), nebo v izotermickém režimu (statický způsob). V prvním případě se sledují závislosti aktuální hmotnosti na teplotě nebo čase, tedy $m = m(T)$, resp. $m = m(t)$, tzv. termogravimetrické křivky. Z velikosti hmotnostních změn Δm a příslušných teplotních intervalů lze opět soudit na složení, případně kvantitativní zastoupení určitých složek ve vzorku. V případě těsně následujících změn hmotnosti je výhodnější, analogicky jako u DTA, registrovat derivaci TG křivky, tedy $dm/dt = f(T)$, čili derivační termogravimetrickou křivku (DTG) a tím docílit lepšího rozlišení [60].

V práci byl použit diferenční termální a termogravimetrický analyzátor NETZCH STA 409 MS.

4.5. RENTGENOVÁ DIFRAKČNÍ ANALÝZA

Rentgenovým (RTG) zářením se rozumí elektromagnetické záření s vlnovými délkami v intervalu 0,001 – 5 nm. Rentgenové záření vzniká při interakci rychle se pohybujícího elektronu s atomem. Důležitý typ rtg záření vzniká v situaci, kdy nabitá částice mění dostatečně prudce rychlost. Brzdné záření vzniká při průchodu urychlené nabitě částice hmotným prostředím, které snižuje její energii. Tento druh záření je charakterizován spojitým spektrem záření, u kterého jsou hodnoty intenzit pro širokou oblast vlnových délek srovnatelné. Druhý druh záření souvisí s vlastnostmi látky, na kterou dopadl elektronový svazek. Tomuto druhu záření se říká charakteristické a je pro něj typické čárové spektrum. Za jistých podmínek se tedy přes spojitě spektrum překládá spektrum čárové, jak je to znázorněno na Obr. 19. Vlastnosti diskretních rtg spekter prvků jsou významným prostředkem pro studium struktury atomů.



Obr. 19 Příklad difraktogramu pořízený pomocí rtg záření. [61]

Spektrometr určený pro oblast rentgenového záření musí v principu obsahovat stejné funkční celky jako například spektrometr optický: kolimátor vstupujícího záření, dispersní soustavu a soustavu zabezpečující registraci spekter. Jejich praktická realizace však musí být přizpůsobena vlastnostem studovaného záření. Jako kolimátor, jehož úkolem je vymezením rovnoběžný svazek, se v rentgenové oblasti zpravidla užívá soustava štěrbin, pro dispersní soustavu vhodný krystal na němž dochází k difrakci studovaného záření a spektra se registrují buď fotograficky, nebo soustavou detektorů. Konkrétní realizace závisí na mnoha okolnostech, například na oboru studovaných vlnových délek, na požadavcích citlivosti, rozlišovací schopnosti aj.

Svazek záření vystupující z rentgenky je vymezen soustavou kovových clon, těsně za clonkami se do otočného držáku upevňuje krystal a studované spektrum je po vymezení další clonou detekováno Geigerovým-Müllerovým detektorem, jehož výstupní signál je (po zpracování spektroskopickou elektronickou soustavou) registrován. Úhel natočení krystalu i detektoru lze měnit, při měření však musí být splněna Braggova podmínka:

$$2d \sin \vartheta = k\lambda, \quad (21)$$

kde d je vzdálenost dvou sousedních rovin atomů, ϑ je úhel dopadu rtg záření na krystal, k je celé číslo reprezentující řád difrakce a λ je vlnová délka rtg záření.

V práci byl použit práškový difraktometr Siemens D 5005 a práškový difraktometr Philips X Pert.

4.6. PROFILOMETRIE

Profilometer je měřicí přístroj používaný k měření profilu povrchů tak, aby bylo možné vyčíslit jeho drsnost. Vertikální rozlišení je v úrovni nanometrů, ale horizontální rozlišení je obvykle nižší. Z hlediska principu se rozlišují dva základní typy profilometrů, kontaktní a bezkontaktní.

U kontaktního profilometru se diamantový hrot posouvá po povrchu vzorku. Hrot urazí určitou vzdálenost a tlačí na vzorek definovanou silou. Síla přítlaku hrotu je proměnná dle zesílení (resp. profilu) od $10\mu\text{N}$ až do $100\mu\text{N}$. Rychlost pohybu je nastavitelná. Profilometr zaznamenává vertikální změny vzhledem ke své poloze. Typický profilometr může měřit svislé hrany v rozmezí od 10 nm až do 1 mm. Poloměr diamantového hrotu se pohybuje od 20 nanometrů až do 25 μm . Horizontální rozlišení je kontrolováno rychlostí skenování a datový signál vzorkovací frekvencí. U této metody nezáleží na odrazivosti nebo barvě sledovaného povrchu a oproti optickým profilometrům lze dosáhnout vyšších rozlišení.

Bezkontaktní optický profilometr poskytuje velmi podobné informace jako profilometr hrotový. V současné době je vyvíjeno mnoho různých technik, např. laserová triangulace, konfokální mikroskopie nebo digitální holografie.

V této práci byl použit kontaktní profilometr Taylor-Hobson Talystep.

5. CÍLE DISERTACE

Cílem disertace je především příprava a měření vlastností elektrod elektrochromního prvku. Tyto elektrody jsou tvořeny vodivou transparentní vrstvou spolu s aktivní a nebo pasivní elektrochromní vrstvou.

Elektricky vodivé vrstvy

- požadavky: vysoká světelná propustnost, vysoká elektrická vodivost, chemická a elektrochemická stabilita
- vrstvy na bázi oxidů cínu SnO_2 , zinku ZnO a india In_2O_3 s možností dotace různými prvky, především fluorem a přechodnými prvky chemickými metodami

Elektrochromní vrstvy

- požadavky: vysoká světelná propustnost, schopnost interkalace a případná změna optické propustnosti, chemická a elektrochemická stabilita
- vrstvy oxidů kovů, především wolframu WO_3 a vanadu V_2O_5 chemickými metodami

Předmětem výzkumu je hledání vhodných metod přípravy vrstev z hlediska jejich vlastností, ceny a snadnosti použití. Stanovení základních elektrických a optických vlastností, studium interkalačních procesů, studium elektrochemických a korozních vlastností takto připravených vrstev především z hlediska vztahu elektrických vlastností a elektrochemické reaktivity.

Konečným výsledkem je plně funkční elektrochromní zařízení s vyhovujícími vlastnostmi.

6. TENKVRSTVÉ TRANSPARENTNÍ ELEKTRODY

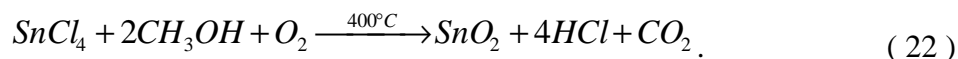
První pokusy spočívaly v použití metody dip-coating pro nanesení transparentních vrstev. Tímto způsobem se podle odborné literatury dají připravit vrstvy ITO, FTO i ATO [62, 63]. Roztok byl připraven smícháním chloridu inditého InCl_3 s acetylacetonelem [64]. Do tohoto roztoku byl přidán rozpuštěný chlorid cíničitý SnCl_4 v metanolu. Byl získán slabě průhledný roztok tmavohnědé barvy. Skleněné substráty musely být nejdříve odmaštěny a zbaveny nečistot. K tomuto účelu je nejvhodnější použít saponát a poté alkoholový roztok. Čistý skleněný substrát byl do roztoku ponořen a vytahován rychlostí 10 cm/s. Takto byl pokryt slabou vrstvou roztoku a dán do pece předehřáté na 450 °C po dobu dvou hodin. Po vytažení vzorků z pece byla vrstva spálená, neprůhledná a nevodivá. Nepodařilo se dosáhnout lepších výsledků změnami parametrů procesu nanášení, změnami v roztoku ani při formování vrstvy v peci.

Protože použitím metody dip-coating nebylo dosaženo žádného praktického výsledku, jako další vhodná metoda pro depozici byla zvolena sprej-pyrolytická metoda. Výchozí směs byla nanášena dvoumédiovou rozprašovací tryskou, tlakový vzduch dodával bezolejový kompresor. Vzdálenost substrátu a trysky byla 35 cm, doba depozice 2 sekundy s dvacetisekundovými přestávkami, aby nedocházelo k ochlazení substrátu. Takto vzniklo na skleněných substrátech několik vrstev oxidu cíničitého. Jako zdroj tepla byla použita laboratorní topná deska CERAN[®] s termočlávkovým regulátorem teploty. Teplota na povrchu substrátů byla kontrolována multimetrem METEX[®]. Při depozici roztoku dochází k uvolňování chlorových sloučenin, proto bylo třeba pracovat v odsávané digestoři.

Normalizovaná teplota pro nanášení byla z DTA analýzy 400 °C (viz. kap. 5.1.). Bylo třeba se vyvarovat teplot nižších, protože by pak nevznikla vrstva oxidu cíničitého, ale nevodivá vrstva oxidu cínatého SnO , který by působil velmi negativně, protože svou podstatou je izolant. Při teplotě nižší než je optimální teplota, se objevuje zažloutlý nádech, způsobený nepřeměněným výchozím materiálem. Vyšší teplota znamená vývin bílé mlhy, způsobený přebytkem cínu [65].

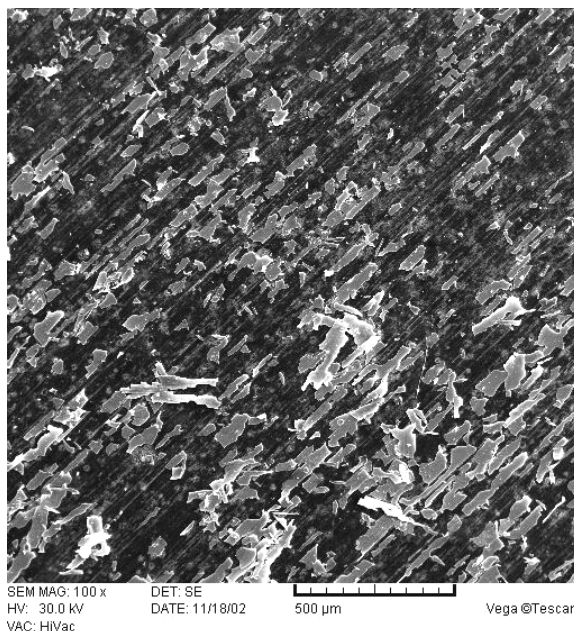
6.1. SnO_2 ELEKTRODY PŘIPRAVENÉ Z SnCl_4 A SnCl_2 ROZTOKU

Jako výchozí roztok pro depozici SnO_2 byl použit 1,5M metanolový roztok chloridu cíničitého SnCl_4 a pro rozpuštění chloridu cínatého $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ byla zvolena kyselina chlorovodíková. Roztok s SnCl_2 byl dále zahříván při 70 °C po dobu 15 minut, aby se stabilizoval a následně byl do něj přidán metanol. Pyrolytickým rozkladem roztoku dochází k tvorbě vrstvy SnO_2 a jejímu růstu, podle souhrnné rovnice:



Jako zdroj dopantů byl použit chlorid antimonitý SbCl_3 a fluorid amonný NH_4F , které byly přidány do roztoků pro získání ATO a FTO vrstev. Nanesena byla tedy čistá vrstva SnO_2 , dále ATO, FTO vrstvy a vrstva se směsí dopantů F+Sb. Pro srovnávací měření byla také použita vrstva $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO) vytvořená magnetronovým naprašováním na Ústavu přístrojové techniky AV ČR, v.v.i.

Při nanášení roztoků z chloridu cíničitěho SnCl_4 byl zřetelně patrný růst vrstvy, který se projevoval změnou indexu lomu světla na substrátu. Naneseno bylo dvacet pět vrstev z každého roztoku. V předchozích pokusech se ukázalo, že při použití vysoké dotace antimonu ve struktuře vrstvy dochází k roztrhání její krystalové struktury (Obr. 20). To je zřejmě způsobeno velkým objemem atomů antimonu. Vrstva byla také velmi špatně průhledná a byla modrofialově zbarvená.

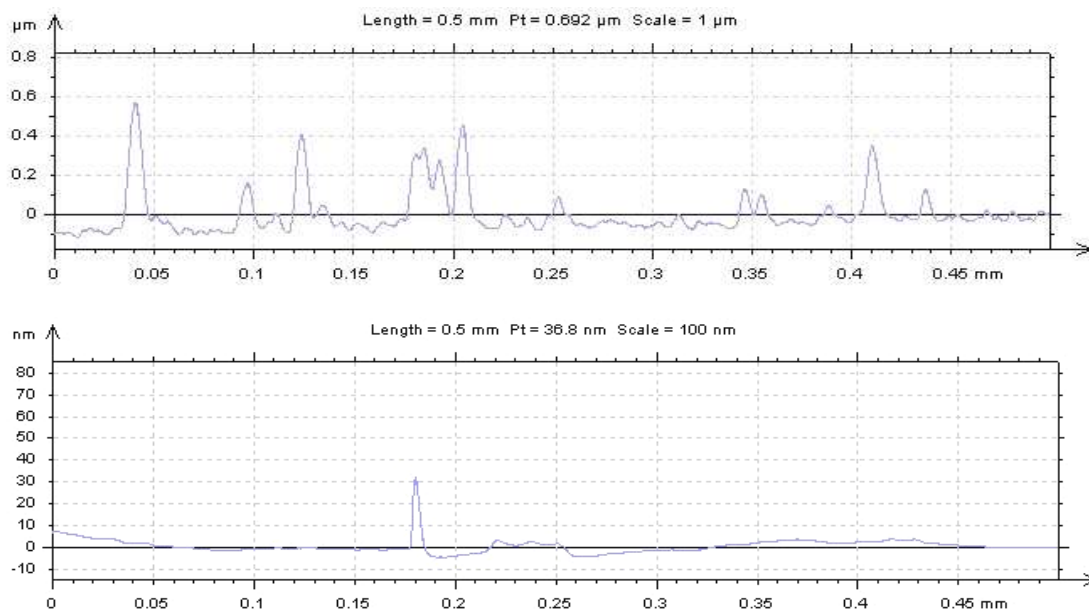


Obr. 20 *Struktura vrstvy SnO_2 při vysoké dotaci Sb, snímek pořízený pomocí SEM.*

Naopak růst vrstvy z roztoku s chloridem cínatým SnCl_2 nebyl téměř vůbec vidět. Vytvářelo se bílé zamlžení a ostrůvky zřejmě oxidu cínatého. Nepomohlo ani zvýšení teploty substrátu na 450°C . To mohlo být způsobeno příliš velkým množstvím vody ve výchozím roztoku, která se pomaleji odpařuje a ochlazuje tak substrát. Kvůli přítomnosti kyseliny chlorovodíkové byl roztok i po naředění velmi agresivní, proto i pracovní prostředí muselo být s ohledem na tuto skutečnost tomuto přizpůsobeno.

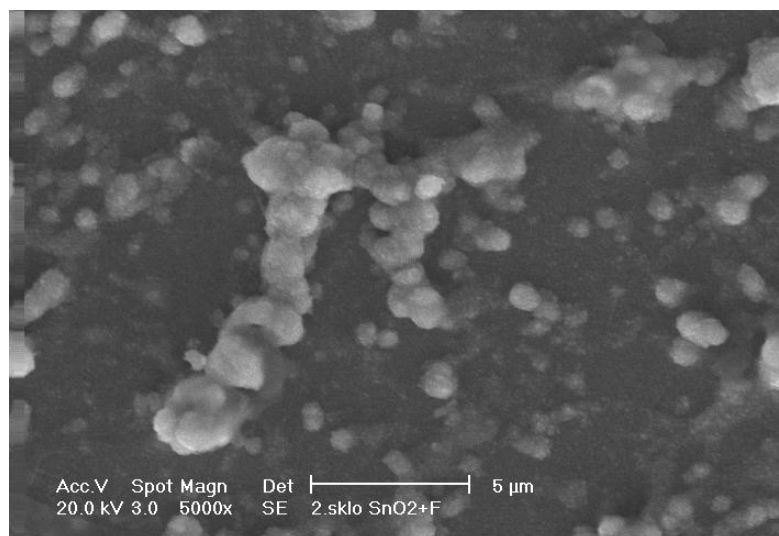
Vrstva nanesená na skleněný substrát není povrchově homogenní a její průměrná tloušťka je 300–400 nm. Nehomogenita je způsobena použitou metodou. Pro použití

vrstvy jako elektrody je tento stav spíše výhodou pro lepší přilnavost aktivní vrstvy, na druhou stranu povrchová nerovnost způsobuje zhoršené optické vlastnosti. Měření bylo provedeno profilometrem Taylor-Hobson Talystep.



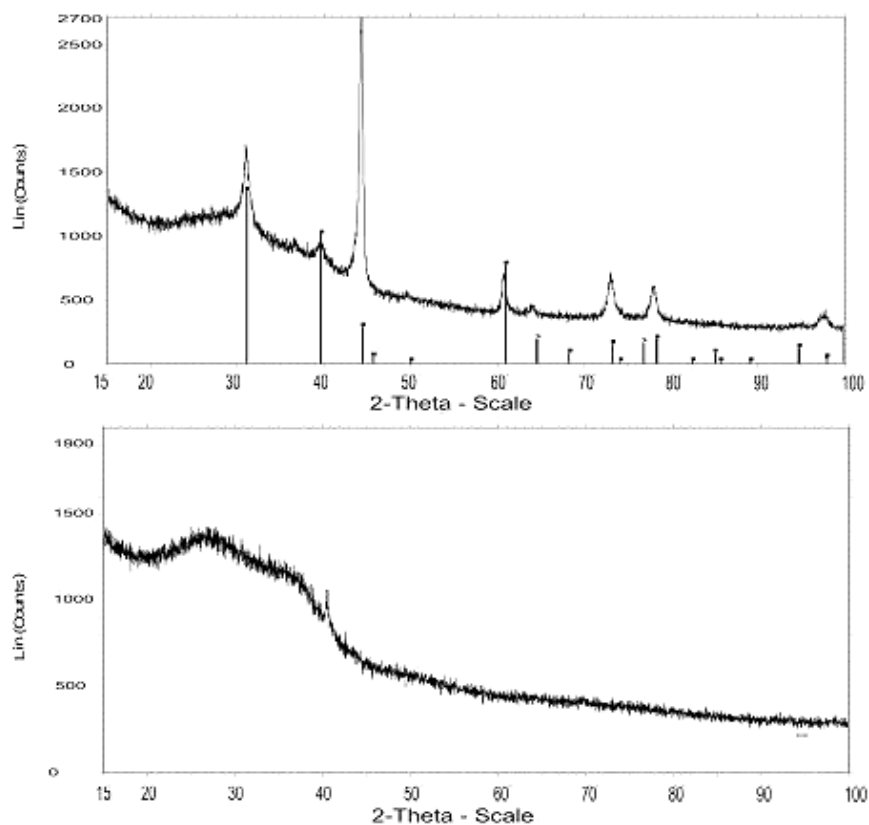
Obr. 21 Profil vrstvy sprej-pyrolyticky naneseného FTO (nahore) a vakuově naprášeného ITO (dole).

Zdá se pravděpodobné, že na povrchu substrátu nedochází k dokonalé přeměně roztoku na homogenní vrstvu. Ve chvíli, kdy se roztok dotkne substrátu dochází ke vzniku drobných útvarů, což může být způsobeno prudkým odpařením rozpouštědla. Jejich velikost je 0,5–1 µm, jak ukazuje Obr. 22, SEM PHILIPS XL 30 CP.



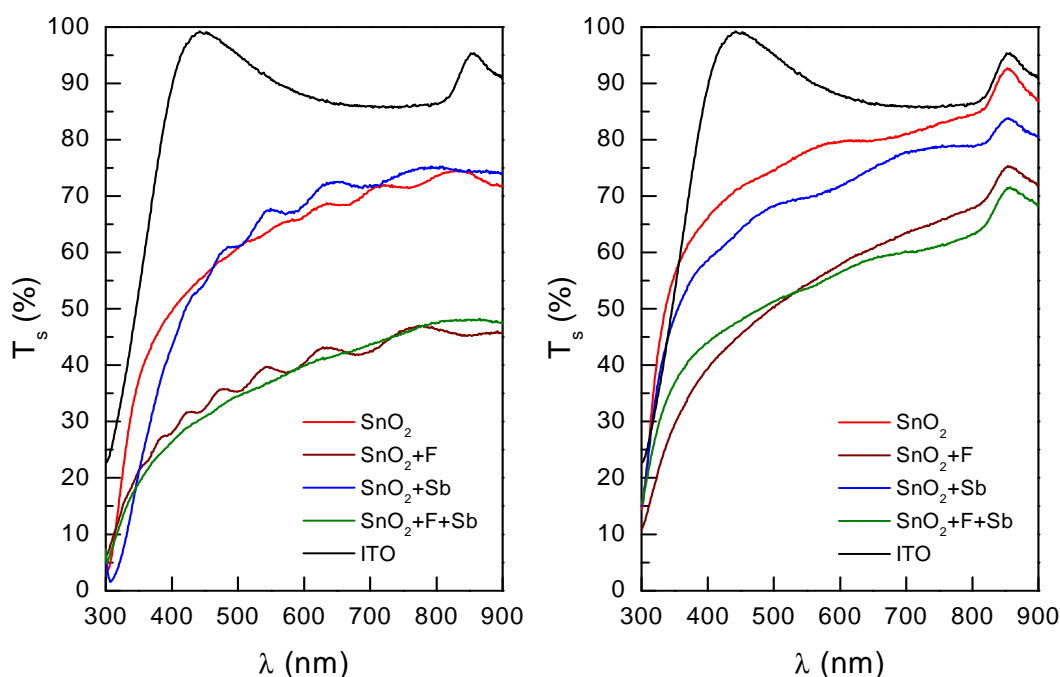
Obr. 22 Povrch FTO pořizený SEM.

Rentgenová analýza sprejem nanesených vrstev difraktometrem SIEMENS D5000 ukázala, že takto připravené vrstvy jsou krystalické a jejich struktura je typu kasiterit. Relativní intenzity difrakčních čar se jen mírně liší. Naproti tomu magnetronově naprášené ITO vrstvy jsou amorfni.

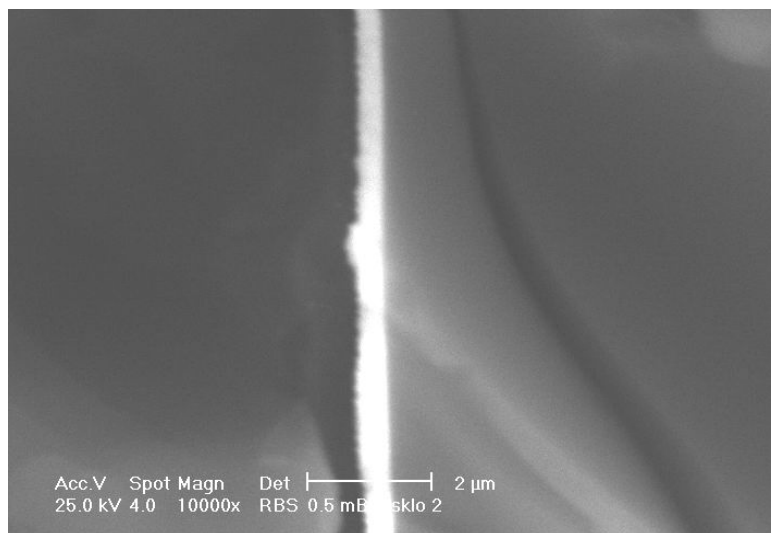


Obr. 23 Rentgenové snímky vrstvy SnO_2 (nahore) a ITO (dole).

Optická propustnost skel pokrytých vodivou vrstvou byla měřena v rozsahu vlnových délek 300–900 nm UV–VIS spektrometrem Perkin Elmer Lambda 35. Hodnoty jsou ošetřeny od vlivu útlumu substrátu. Výsledky ukazuje Obr. 24. Z grafů je vidět, že dopování vrstev fluorem razantně snižuje propustnost vrstvy.



Obr. 24 Spektrální propustnosti vrstev z SnCl_4 (vlevo) a SnCl_2 (vpravo) roztoku v závislosti na typu dopantu.



Obr. 25 Příklad měření tloušťky SnO_2 vrstvy pomocí elektronového mikroskopu.

Povrchový odpor vrstev byl měřen standardní čtyřbodovou metodou pomocí zařízení Jandel RM3. Odpor tenkých vrstev se často vyjadřuje pomocí veličiny nazývané plošný odpor (13). Jeho hodnota není závislá na velikosti čtverce [66]. Odtud je snadné získat měrný elektrický odpor, známe-li tloušťku vrstvy h [67] (viz. Obr. 25).

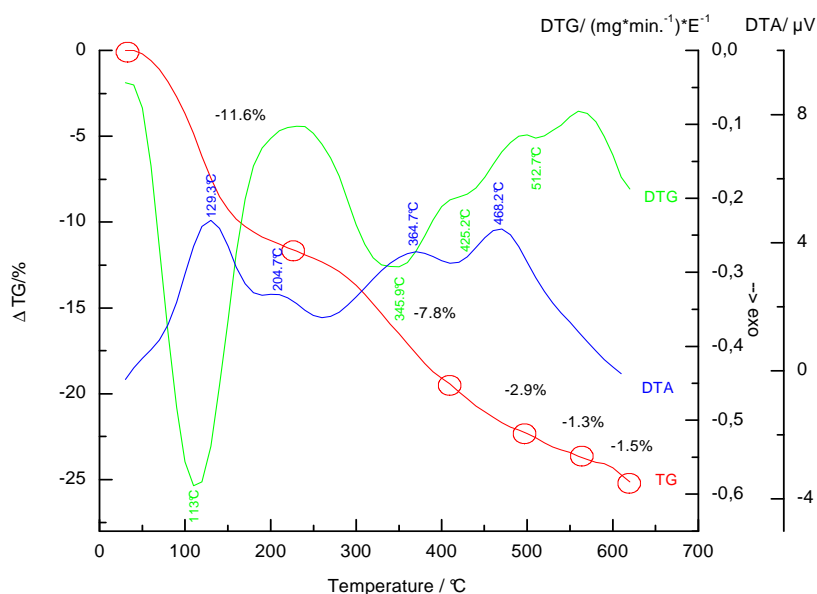
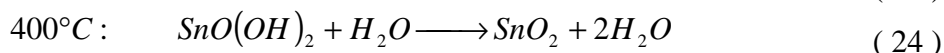
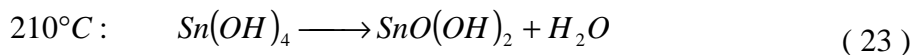
Měření Hallova jevu na polovodičových vrstvách má důležitý význam pro získání parametrů polovodiče. Pro regulaci magnetického pole byl použit elektromagnet

s řízenou magnetickou indukcí spektrometru EPR Bruker-Biospin E-540. Magnetická indukce byla měněna v rozsahu 0–1 T. Výsledky elektrických měření ukazuje Tab. 2.

Tab. 2 Elektrické a optické veličiny zjištěné pro celou sadu vzorků.

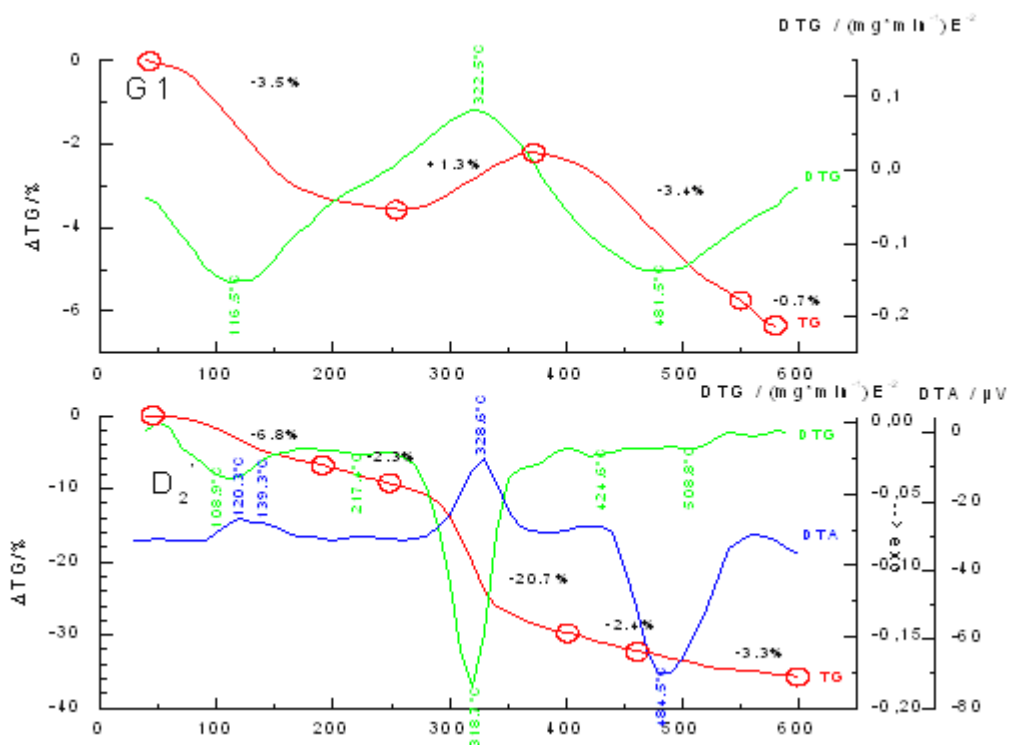
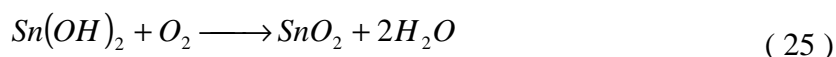
Prekurzor	Typ dopantu	R_{sh} (Ω/\square)	ρ (Ωcm)	N (cm^{-3})	μ_H ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	T_s při 650 nm
SnCl ₄	-	41,3	$2,07 \cdot 10^{-3}$	$2,97 \cdot 10^{20}$	10,25	68
	F ⁻	68,7	$3,45 \cdot 10^{-3}$	$2,31 \cdot 10^{20}$	7,42	43
	Sb ³⁺	107,12	$5,35 \cdot 10^{-3}$	$1,85 \cdot 10^{20}$	6,23	73
	F+Sb ³⁺	19,65	$9,83 \cdot 10^{-4}$	$7,22 \cdot 10^{20}$	8,81	42
SnCl ₂	-	331,4	$1,65 \cdot 10^{-2}$	$2,76 \cdot 10^{19}$	1,36	80
	F ⁻	227,7	$1,14 \cdot 10^{-2}$	$2,03 \cdot 10^{20}$	2,7	61
	Sb ³⁺	720	$3,60 \cdot 10^{-2}$	$3,84 \cdot 10^{19}$	4,52	75
	F+Sb ³⁺	59,87	$2,99 \cdot 10^{-3}$	$2,72 \cdot 10^{20}$	7,67	59
ITO	Sn	226	$1,13 \cdot 10^{-2}$	$1,39 \cdot 10^{20}$	3,38	86

Z hlediska zjištění mechanismu změny mocenství cínu byl analyze podroben hydroxid cíničitý Sn(OH)₄ připravený z chloridu cíničitého SnCl₄. Vzorek byl sušen a poté analyzován DTA/TGA zařízením NETZCH STA 409 MS (diferenční termální a termogravimetrický analyzátor). Z Obr. 26 je patrné, že během procesu dochází ke dvěma velkým úbytkům hmotnosti. V obou případech jde o úbytek vody podle následujících rovnic:



Obr. 26 DTA, DTG a TG analýza Sn(OH)₄ z SnCl₄ roztoku.

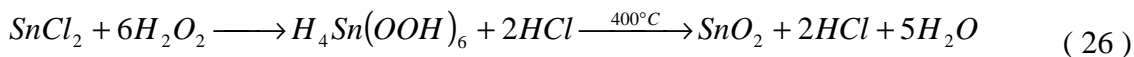
Druhé analýze byly podrobeny dva vzorky hydroxidu cínatého $\text{Sn}(\text{OH})_2$, připraveny z chloridu cíničitého SnCl_4 a chloridu cínatého SnCl_2 . Vzorek připravený z SnCl_4 se chová velmi podobně jako vzorek hydroxidu cíničitého. Naproti tomu vzorek z SnCl_2 vykazuje odlišnost. Dochází totiž ke změně mocnosti cínu na čtyřmocný Sn^{IV} . Tento proces probíhá působením vzdušného kyslíku a hmotnost vzorku se proto při zahřívání zvyšuje. Dále reakce zřejmě probíhá stejným způsobem jako u předchozích vzorků (viz. Obr. 27).



Obr. 27 DTA, DTG a TG analýza $\text{Sn}(\text{OH})_2$ (nahore z SnCl_2 , dole z SnCl_4 roztoku).

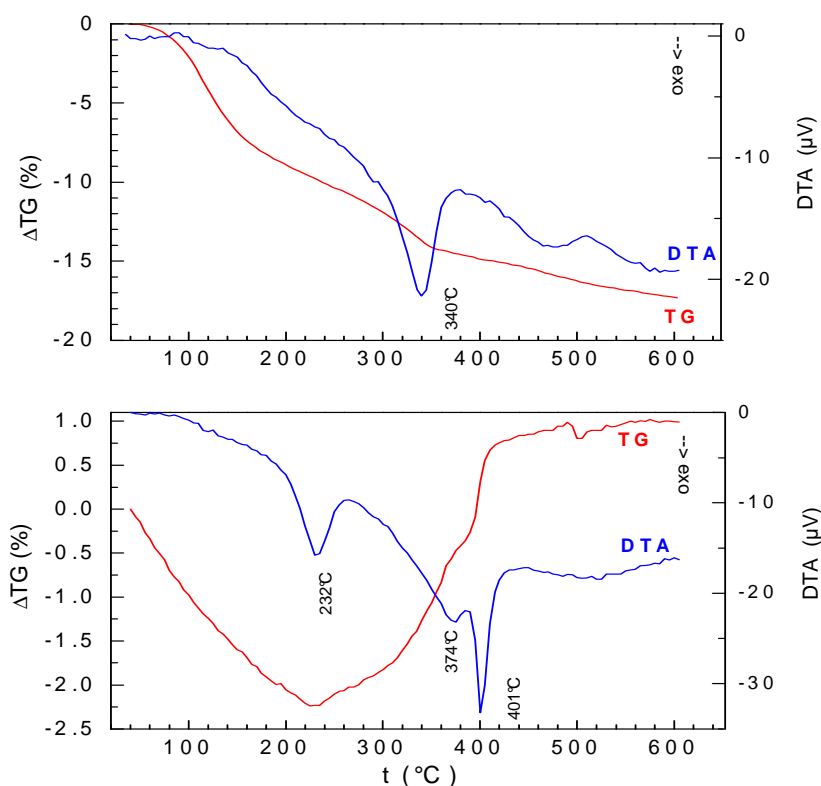
6.2. SnO_2 ELEKTRODY PŘIPRAVENÉ Z SnCl_2 ROZTOKU S POUŽITÍM PEROXIDU VODÍKU

Výchozí surovinou pro přípravu SnO_2 vrstev byl použit chlorid cínatý. V prvním případě bylo namícháno 75 ml roztoku 1,5M chloridu cínatého v metanolu. Ve druhém případě 25,3 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bylo rozpuštěno po kapkách přidávaným 10 ml H_2O_2 za stálého míchání a následně byl roztok dolit metanolem do celkového objemu 75 ml. Oba roztoky byly rozděleny na části 10 ml, 25 ml a 40 ml. Vrstvy byly vytvořeny stříkáním různého množství roztoku pomocí proudu vzduchu na předehřátý substrát, kde docházelo k pyrolytickému rozkladu roztoku a tvorbě vrstvy.



Takto připravené roztoky byly sprejovacím systémem nanášeny na substrát přehřátý na teplotu 400 °C pomocí tlakového vzduchu a trysky. Vzdálenost trysky od substrátu byla 40cm. Teplota substrátu byla kontrolována pomocí termočlánku. Protože při dopadu mlhy roztoku na substrát dochází k jeho ochlazení, je třeba nanášení v pravidelných intervalech přerušovat, aby vliv ochlazení substrátu byl omezen.

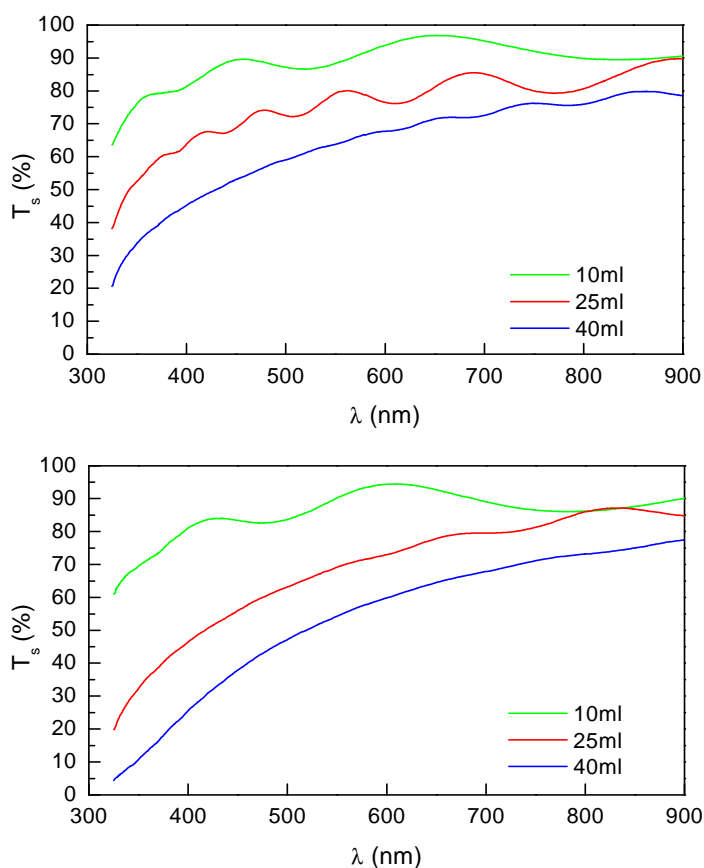
Vliv přítomnosti peroxidu vodíku byl nejdříve zkoumán na připravených hydroxidech cínu. Roztok $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,025 molu ve 150 ml vody a 10 ml koncentrované HCl) byl vysrážen do roztoku amoniaku na $\text{pH} = 8-9$. Ve druhém případě bylo před srážením přidáno 20 ml H_2O_2 (30%). Sraženiny byly filtrací odděleny a sušeny ve vakuové peci při teplotě 80 °C. Prášek obsahující pouze Sn^{II} poskytl hnědavou látku, vzorek po působení H_2O_2 byl bílý. Zahříváním sraženin v termogravimetrickém analyzátoru byly získány DTA křivky, Obr. 28. Peroxidem ovlivněná sraženina pouze ztrácí hmotnost, zatímco sraženina bez peroxidu zvyšuje svou hmotnost mezi 200 a 400 °C, což je zřejmě způsobeno oxidací vzorku vzdušným kyslíkem na Sn^{IV} mocenství. Je zřejmé, že peroxid vodíku přispívá oxidaci cínu a jeho převodu ze dvoumocného na čtyřmocný přímo ve výchozím roztoku, což usnadňuje přeměnu rozkládajících se kapek roztoku na substrátu ve vrstvu oxidu cíničitého při pyrolýze.



Obr. 28 DTA a TG analýza sraženiny $\text{Sn}(\text{OH})_2$ se složkou H_2O_2 (nahore) a bez H_2O_2 (dole).

Na základě výsledků DTA-TGA měření byly oba srážené hydroxidy zahřívány na 450 °C po dobu jedné hodiny. Rentgenogramy křivek těchto vzorků ukázaly, že vzorek bez peroxidu obsahuje navíc také nižší oxidy cínu, jako Sn_3O_4 nebo Sn_5O_6 . Podobné výsledky byly získány z vrstev nanesených na sklo.

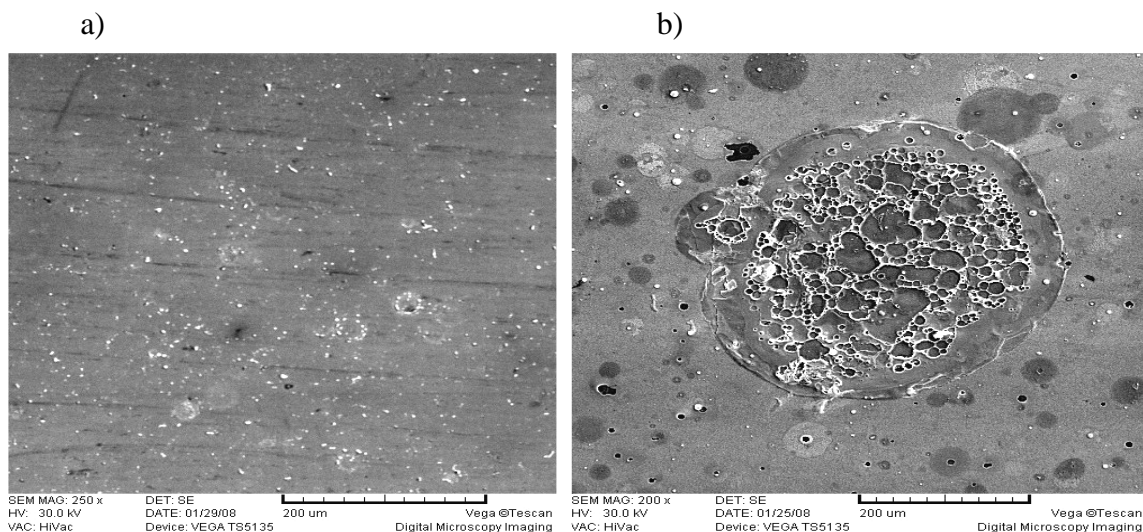
Vrstvy připravené sprejovou technikou z roztoku SnCl_2 bez peroxidu vodíku na skleněném substrátu jsou tmavší a zabarvené více do hněda, než téměř čiré a bezbarvé vrstvy vyrobené z roztoku s přidavkem H_2O_2 . To souhlasí se zbarvením oxidů připravených srážením dle předchozího odstavce. Ukázky optických spekter (spektrofotometr ThermoScientific Helios δ) použitých vzorků měřených v rozsahu vlnových délek 325–900 nm jsou uvedeny na Obr. 29. Z průběhu transmitancí je zřejmé, že peroxidem ovlivněné vrstvy mají vyšší optickou propustnost.



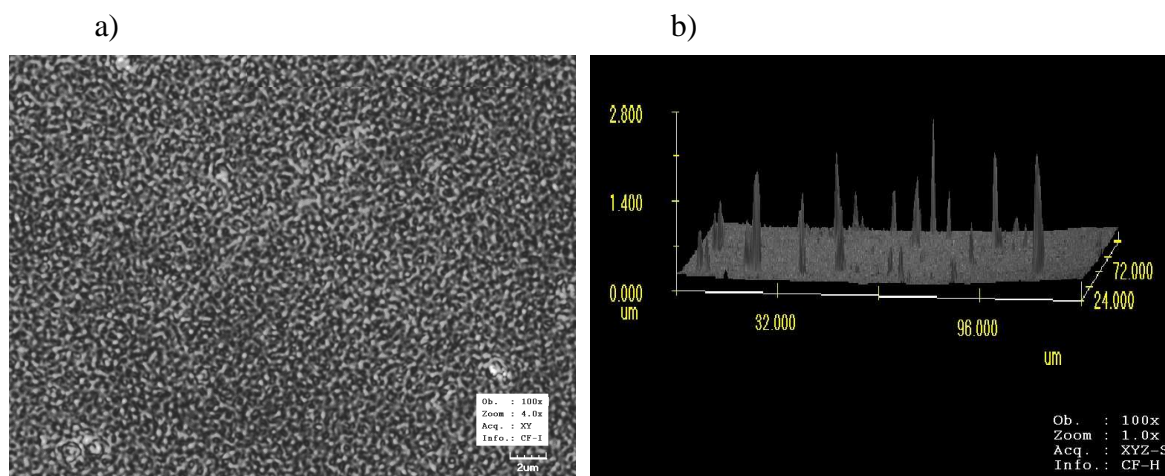
Obr. 29 Spektrální propustnosti SnO_2 vrstev s H_2O_2 ve výchozím roztoku (nahore) a bez H_2O_2 (dole).

Snímky pořízené pomocí skenovacího elektronového mikroskopu Tescan Vega 5135 jsou pro oba typy vrstev z 25 ml roztoku zobrazeny na Obr. 30. Je zde vidět větší homogenita vrstvy u vzorku připraveného s použitím peroxidu vodíku. U vzorku bez použití peroxidu vodíku z roztoku 25 ml je dobře vidět problém se smáčením, (Obr. 11).

Na povrchu všech vrstev se vyskytují drobné útvary malých částic vznikajících pravděpodobně rychlým odpařením kapek roztoku, Obr. 31 pořízený laserovým mikroskopem CLSM Olympus Lext OLS 3000.



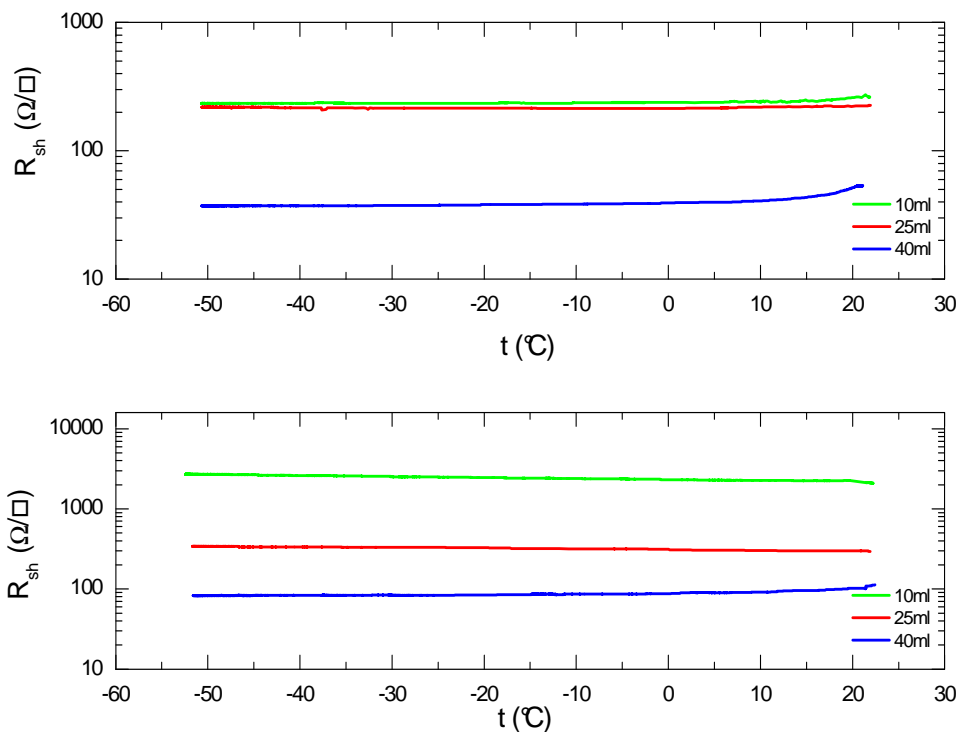
Obr. 30 SEM snímky povrchu SnO_2 vrstev připravených z 25ml roztoku s peroxidem (a) a bez peroxidu (b).



Obr. 31 CLSM snímek povrchu SnO_2 vrstvy (a) a morfologie (b).

Vrstvy byly dále zkoumány z hlediska elektrických vlastností a zejména z hlediska teplotní závislosti plošného odporu, Obr. 32. Pro vzorky s plošným odporem nižším než $500 \Omega/\square$ nebylo pozorováno chování typické pro polovodiče. Pro teploty vyšší než 0°C se odpor zvyšuje s rostoucí teplotou, zatímco je téměř konstantní pod bodem mrazu. Tyto vrstvy lze zřejmě považovat za vysoce dopované až degenerované polovodiče, kde vodivost je řízena četnými poruchami krystalové mříže a střední volnou dráhou nosičů náboje. Pro všechny vzorky připravené s použitím peroxidu vodíku platí, že vykazují

nižší hodnoty plošného odporu, než odpovídající vzorky připravené bez peroxidu vodíku.



Obr. 32 Teplotní závislost plošného odporu pro vzorky s peroxidem vodíku (nahore) a bez peroxidu (dole).

Na vzorcích vrstev SnO₂ připravených z 40 ml roztoku byl při pokojové teplotě měřen Hallův jev. Měření provedli pracovníci Fyzikálního ústavu AV ČR, v.v.i. Bylo zjištěno, že peroxid vodíku opět přispívá ke snížení elektrické rezistivity vrstvy SnO₂ kvůli zvýšené koncentraci a pohyblivosti nosičů náboje.

Tab. 3 Hodnoty charakteristických veličin polovodiče získané měřením Hallova jevu.

Vzorek	Tloušťka (μm)	R_{sh} (Ω/□)	ρ , 10 ⁻⁵ (Ωm)	N , 10 ²⁵ (m ⁻³)	μ_H , 10 ⁻³ (m ² V ⁻¹ s ⁻¹)	Typ vodivosti	Stupeň ionizace (%)
bez H ₂ O ₂	1,23	64,79	7,97	4,82	1,62	N	1,7·10 ⁻¹
s H ₂ O ₂	1,35	29,18	3,94	7,56	2,10	N	2,7·10 ⁻¹

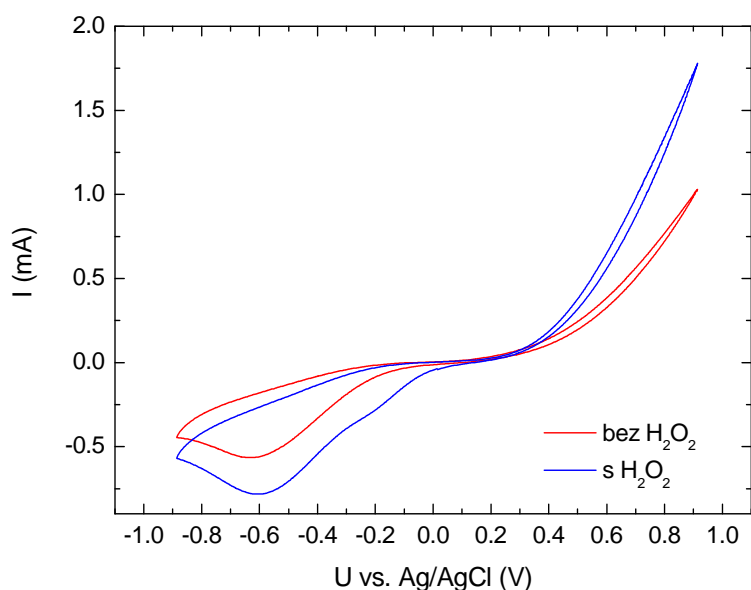
Velmi dobrým kritériem pro hodnocení kvality transparentních vodivých vrstev je ukazatel kvality, získaný pomocí Haackeho vztahu [68]:

$$\Phi = \frac{T_s^{10}}{R_{sh}} (\Omega^{-1}). \quad (27)$$

Tab. 4 Vztah mezi optickými a elektrickými vlastnostmi, měřeno při pokojové teplotě.

Vzorek	T_s (%) při $\lambda = 550$ nm	R_{sh} (Ω/\square)	Φ (Ω^{-1})
bez H_2O_2	10ml	90,2	1,7931·10 ⁻⁴
	25ml	69,2	5,9406·10 ⁻⁵
	40ml	54,3	3,4161·10 ⁻⁵
s H_2O_2	10ml	88,3	8,8947·10 ⁻⁴
	25ml	79,2	4,3711·10 ⁻⁴
	40ml	63,7	3,8156·10 ⁻⁴

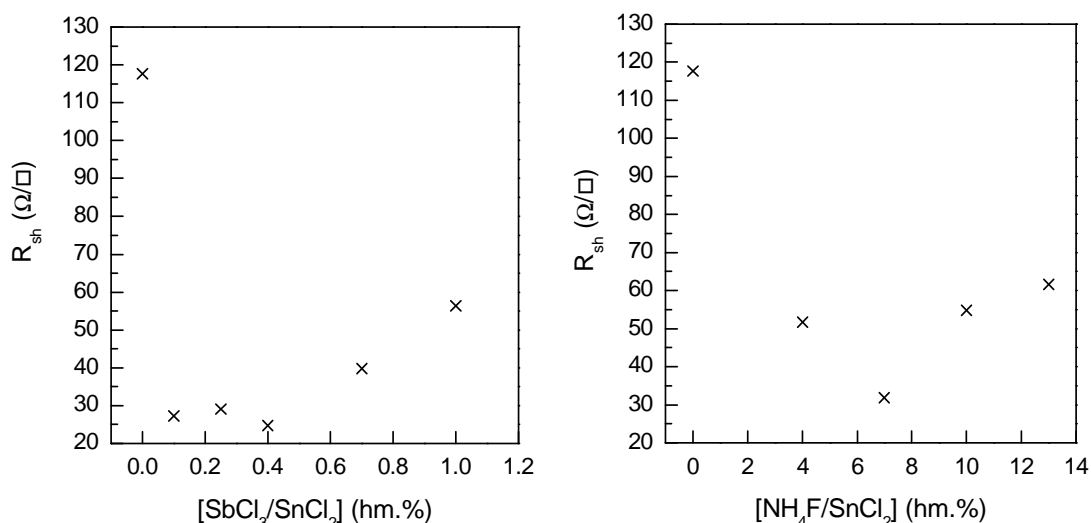
Pro určení typu vodivosti polovodiče lze použít měření pomocí cyklické voltametrie. Vzorky byly měřeny v redoxním systému ferrocen-ferrocenium v propylen karbonátu (0,02M ferrocen-ferrocenium, 0,5M $LiClO_4$). Katodické píky oxidace ferrocenu na Obr. 33 indikují typ vodivosti N pro oba typy vzorků.



Obr. 33 Měření cyklické voltametrie pro SnO_2 vzorky připravené ze 40ml roztoku, měřeno v redoxním systému Fc/Fc^+ v PC.

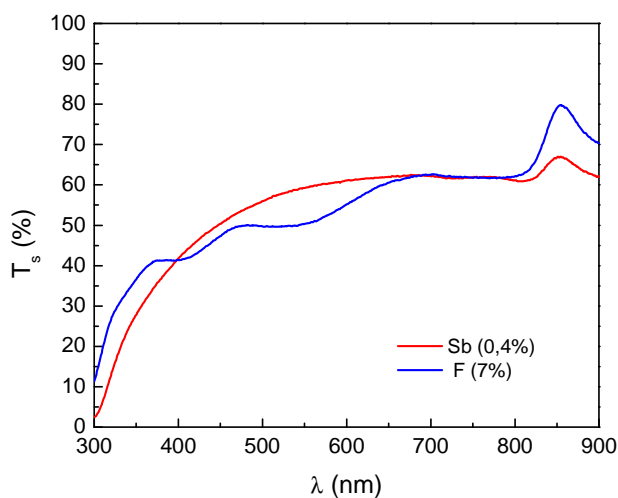
Pro zjištění vlivu dopantů byl namíchán nový výchozí roztok, obsahující potřebné složky pro dotaci. 10 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ bylo za stálého míchání rozpuštěno ve 4 ml 30% H_2O_2 . Vzniklý roztok byl naředěn 50 ml metanolu. Pro dotaci atomy fluoru byl použit fluorid amonný, v hmotnostním poměru $[NH_4F/SnCl_2] = 0, 4, 7, 10$ a 13 %, pro dotaci atomy antimonu byl zvolen chlorid antimonitý v hmotnostním poměru $[SbCl_3/SnCl_2] = 0, 0,1, 0,25, 0,4, 0,7$ a 1 %. Vrstvy byly opět deponovány pyrolytickou metodou při teplotě 400 °C.

Pro zjištění plošného odporu takto připravených vrstev byla opět použita čtyřbodová metoda. U vrstev dopovaných fluorem byla nalezena minimální hodnota pro hmotnostní poměr $[\text{NH}_4\text{F}/\text{SnCl}_2] = 7 \%$, vrstvy dopované antimonem vykazují pravděpodobně minimální hodnotu plošného odporu při hmotnostním poměru $[\text{SbCl}_3/\text{SnCl}_2] = 0,4 \%$. Tyto výsledky souhlasí s [69] a odpovídají teoretickému rozboru v kap. 2.2.1.



Obr. 34 Změna plošného odporu v závislosti na úrovni dotace, měřeno při pokojové teplotě.

Optické vlastnosti těchto vrstev byly opět měřeny pomocí UV-VIS spektrometru Lambda 35 v rozsahu vlnových délek 300–900 nm. Na Obr. 35 jsou představeny průběhy pro vzorky s nejnižší hodnotou plošného odporu R_{sh} .



Obr. 35 Spektrální propustnosti fluorem a antimonem dopovaných SnO_2 vrstev s H_2O_2 ve výchozím roztoku, uvedeny vzorky s nejnižší hodnotou plošného odporu.

Tab. 5 *Vztah mezi optickými a elektrickými vlastnostmi dopovaných SnO₂ vrstev, měřeno při pokojové teplotě.*

Vzorek	Hmotnostní poměr (%)	T_s (%) při $\lambda = 650\text{nm}$	R_{sh} (Ω/\square)	Φ (Ω^{-1})
Bez dotace	0	85,7	117,7	$1,8156 \cdot 10^{-3}$
Dotace NH ₄ F	4	58,6	51,8	$9,2182 \cdot 10^{-5}$
	7	51,1	31,8	$3,8175 \cdot 10^{-5}$
	10	60,6	54,9	$1,2166 \cdot 10^{-4}$
	13	55,6	61,7	$4,5757 \cdot 10^{-5}$
Dotace SbCl ₃	0,1	64,0	27,3	$4,2231 \cdot 10^{-4}$
	0,25	48,2	29,1	$2,2358 \cdot 10^{-5}$
	0,4	62,0	24,8	$2,9974 \cdot 10^{-3}$
	0,7	56,1	39,8	$7,7579 \cdot 10^{-5}$
	1,0	47,8	56,3	$9,8841 \cdot 10^{-4}$

7. FUNKČNÍ ELEKTROCHROMNÍ VRSTVY

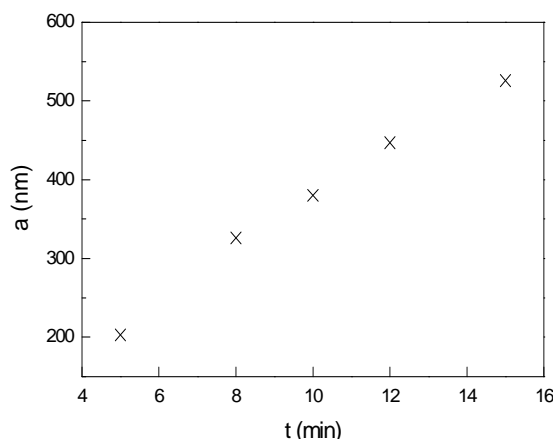
7.1. AKTIVNÍ ELEKTROCHROMNÍ VRSTVA WO₃

Pro depozici oxidu wolframového může být použita široká škála metod, přičemž pro každou metodu jsou vhodné různé chemické sloučeniny nebo materiály. V počátcích řešení této části disertační práce byla snaha použít chemické metody, zejména metodu dip-coating a metodu pyrolytickou. Pro metodu dip-coating lze podle [70] z vodného roztoku wolframanu sodného Na₂WO₄·2H₂O pomocí iontoměničové kolony získat kyselinu wolframovou H₂WO₄, přičemž smícháním s peroxidem vodíku vznikne peroxopolywolframová kyselina. Jiný postup je uveden v [71], kdy se peroxowolframová kyselina získá přímo rozpuštěním wolframového prášku v peroxidu vodíku. Postup vhodný pro metodu pyrolytickou byl popsán např. v [72], kdy autoři rozpouštěli práškový oxid wolframový v horkém vodném roztoku amoniaku, čímž získali roztok wolframanu amonného (NH₄)₂WO₄. Žádný z uvedených postupů však nevedl k získání kvalitních povlaků oxidu wolframového s dobrými elektrochromními vlastnostmi. Roztoky byly často velmi špatně smáčivé na TCO substrátu. Netvořily souvislou vrstvu nebo vznikly bíle zbarvené vrstvy opticky neprůhledné, často až neprůsvitné, nebo nevykazující elektrochromní vlastnosti.

Použitelný roztok pro depozici oxidu wolframového byl vytvořen rozpuštěním 6,5 g wolframového prášku (Sigma-Aldrich, 99,9%) v 40 ml peroxidu vodíku koncentrace 30% (Penta, p.a.). Proces rozpouštění musí probíhat při snížené teplotě (5–10 °C) za stálého míchání [73]. Nízká teplota zabraňuje tvorbě sraženin. Po 24 hodinách byl roztok přefiltrován kvůli odstranění nerozpuštěných zbytků. Do získaného roztoku peroxo-wolframové kyseliny bylo přidáno 40ml ledové kyseliny octové [74], která je ideální pro nízký obsah uhlíku, dobré vypalovací vlastnosti a chemickou kompatibilitu. Tento roztok byl zahříván po dobu 3 hodin, během nichž došlo k rozkladu nezreagovaného peroxidu vodíku a acetylaci peroxowolframové kyseliny. Výsledný bledě žlutozelený roztok byl naředěn v poměru 1:1 s čistým etanolem pro zvýšení smáčivosti.

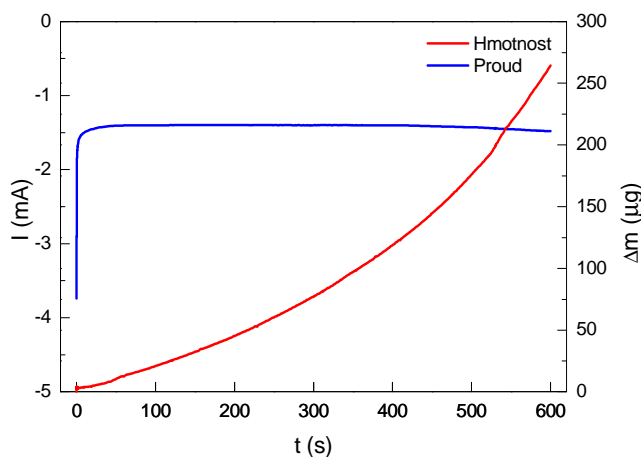
Elektrodepozice vrstvy WO₃ z tohoto roztoku byla provedena za podmínek stanovených podle [75] pomocí přístroje μ Autolab (Ecochemie, Holandsko). Jako referenční elektroda byla použita Ag/AgCl elektroda, protielektrodou byl platinový plech, depoziční potenciál pracovní elektrody tvořené FTO vrstvou (Flabeg, Německo, $R_{sh} = 35 \Omega/\square$, plocha 2x3 cm) bylo $U_{dep} = -0,45$ V proti referenční elektrodě při pokojové teplotě. Doba depozice byla 5, 8, 10, 12 a 15 minut.

Po ukončení depozice byl vzorek vytažen z roztoku a opláchnut ve zředěném etanolu a vysušen. Nanesená vrstva má tmavě modré zbarvení, které po několika hodinách mizí. Doba depozice má vliv na tloušťku nanesené vrstvy. Jak je vidět z Obr. 36, tloušťka vrstvy lineárně roste s dobou depozice. Tloušťka nadeponovaných vzorků byla měřena profilometrem Taylor-Hobson Talystep.



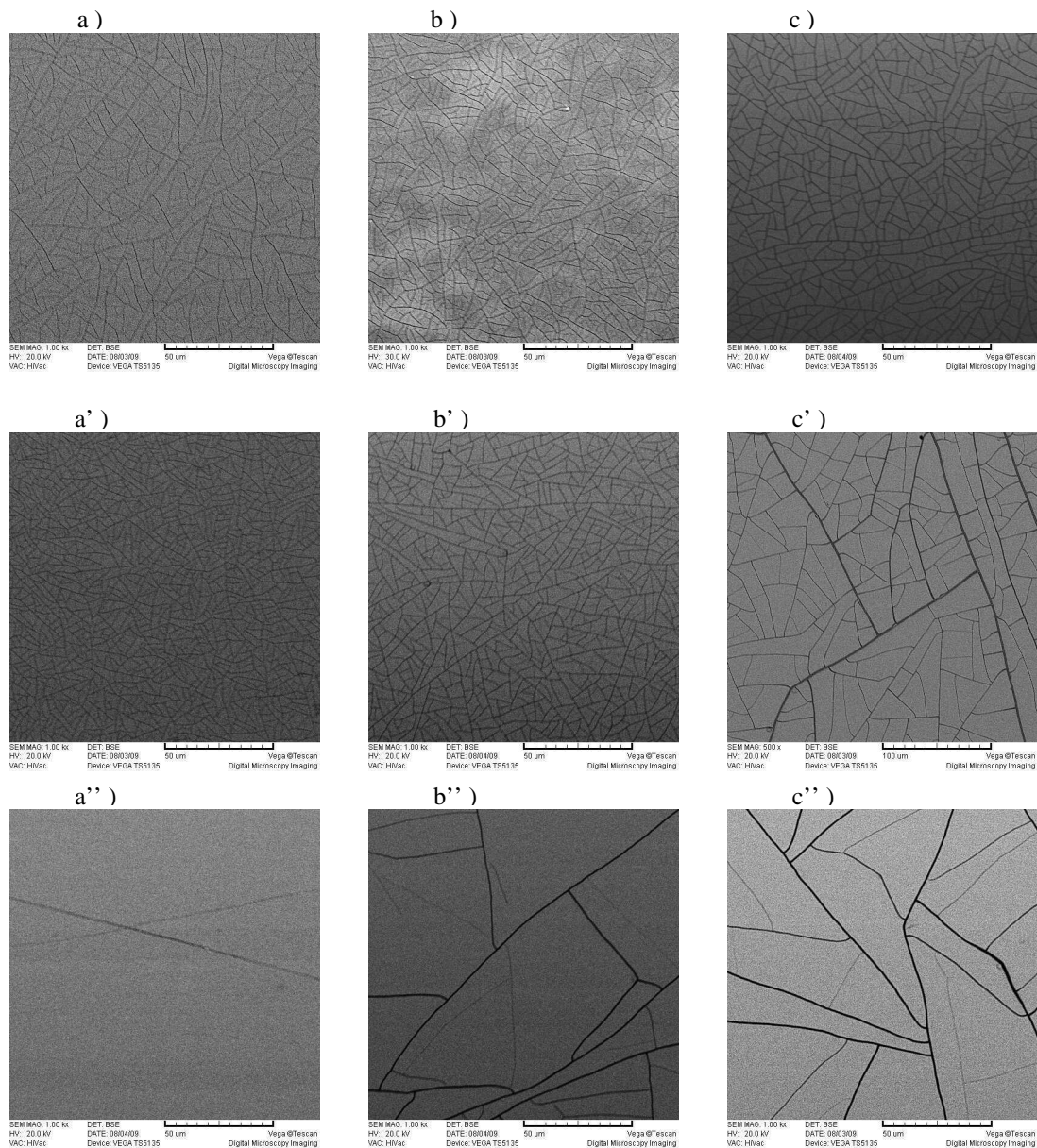
Obr. 36 Tloušťka elektrodeponované vrstvy WO_3 v závislosti na době depozice.

Pomocí metody křemenných mikrovah (QCM) byl měřen aktivní přírůstek hmotnosti vrstvy během depozice. WO_3 vrstva byla deponována po dobu 10 minut na krystal s platinovou vodivou vrstvou firmy Maxtec. Po depozici vrstvy byla zjištěna hmotnost 264,5 μg , což při tloušťce 380nm a průměru aktivní plochy krystalu 1,37 cm^2 udává hustotu WO_3 vrstvy 5,08 g/cm^3 . Monoklinický oxid wolframový má podle [76] udávanou hustotu 7,16 g/cm^3 a hexagonální 6,43, resp. 6,36 g/cm^3 . V [77] autoři zjistili hodnotu 5,5 g/cm^3 u vakuově napařovaného WO_3 a vysvětlují to vysokou porézností vrstvy, stejně tak v [78], kde dosáhli dokonce hodnoty 3,1 g/cm^3 .



Obr. 37 Průběh proudu a přírůstek hmotnosti WO_3 vrstvy během depozice.

Při použití metody dip-coating nebo spin-coating se po nanesení tenká vrstva následně vypaluje ve peci. To zaručuje nerozpustnost vrstvy v kapalných roztocích. Výpal by měl tenkou vrstvu ztuhnout, měla by být chemicky stabilnější a ztenčená bez zhoršení optických vlastností. Proto byly elektrodeponované vrstvy každé tloušťky žháný při teplotách 60, 120 a 200 °C po dobu jedné hodiny, přičemž jeden ze vzorků každé tloušťky byl ponechán při pokojové teplotě (značeno RT).



Obr. 38 Povrchová struktura WO₃ vrstvy pořázená pomocí SEM, nežháné, deponované 5min (a), 10min (b), 15min (c); žháné při 60 °C, deponované 5min (a'), 10min (b'), 15min (c'); žháné při 120 °C, deponované 5min (a''), 10min (b''), 15min (c'').

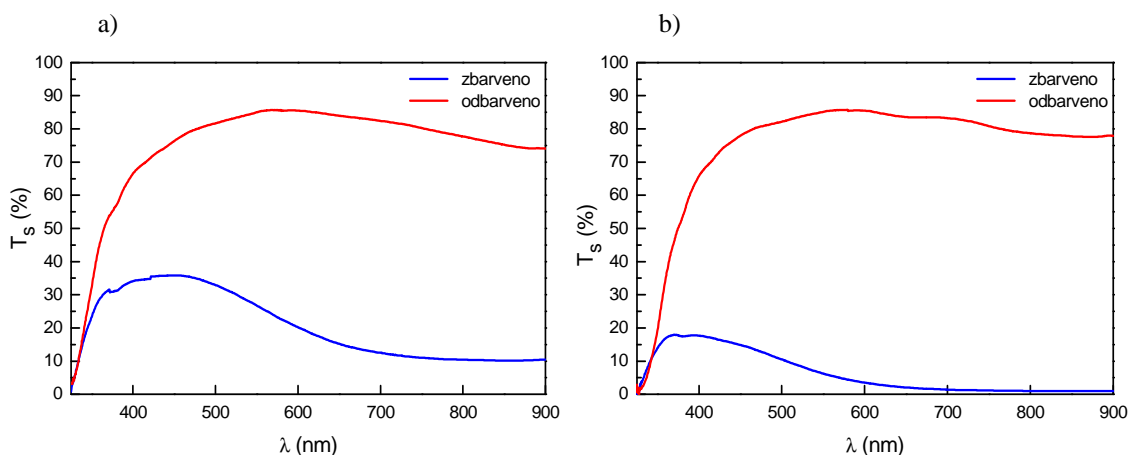
Pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu TESCAN VEGA 3135 byly vrstvy analyzovány z hlediska povrchové struktury. Ukázalo se, že vrstvy nanesené a bez

žhání jsou mnohem více porézní než vrstvy žíhané při 120 °C, kdy dochází ke zřetelné ztrátě poréznosti. Zdá se, že žhání při 60 °C poréznost naopak mírně zvyšuje, Obr. 38.

7.1.1. Interkalace Li^+ iontů do vrstvy WO_3

Měření optických a elektrochemických vlastností deponovaných vrstev oxidu wolframového probíhalo v elektrolytu tvořeném 0,5M roztokem chloristanu lithného LiClO_4 v propylenkarbonátu PC. Potenciály byly definovány přístrojem $\mu\text{Autolab}$ pomocí referentní elektrody Cd/Cd^{2+} [79], jako protielektroda byl použit platinový plech. Mezní hodnoty polarizace pracovní elektrody se vzorkem byly -0,5 V pro interkalaci a 1,5 V pro deinterkalaci Li^+ iontů. Optické vlastnosti byly měřeny spektrofotometrem UNICAM Helios δ v rozsahu vlnových délek viditelné části spektra. Ve spektrofotometru byla umístěna k tomuto účelu navržená a vyrobená měřicí cela s elektrolytem a elektrodami, měření optických a elektrochemických vlastností tedy probíhalo současně.

U všech vzorků byla měřena optická propustnost v rozsahu vlnových délek 325–900 nm. Pro stav „zabarveno“ byla elektroda s WO_3 vrstvou polarizována napětím -0,5 V, pro stav „odbarveno“ napětím 1,5 V, v obou případech po dobu 3 minut, přičemž po uplynutí doby 1 minuty bylo zahájeno měření optických spekter.

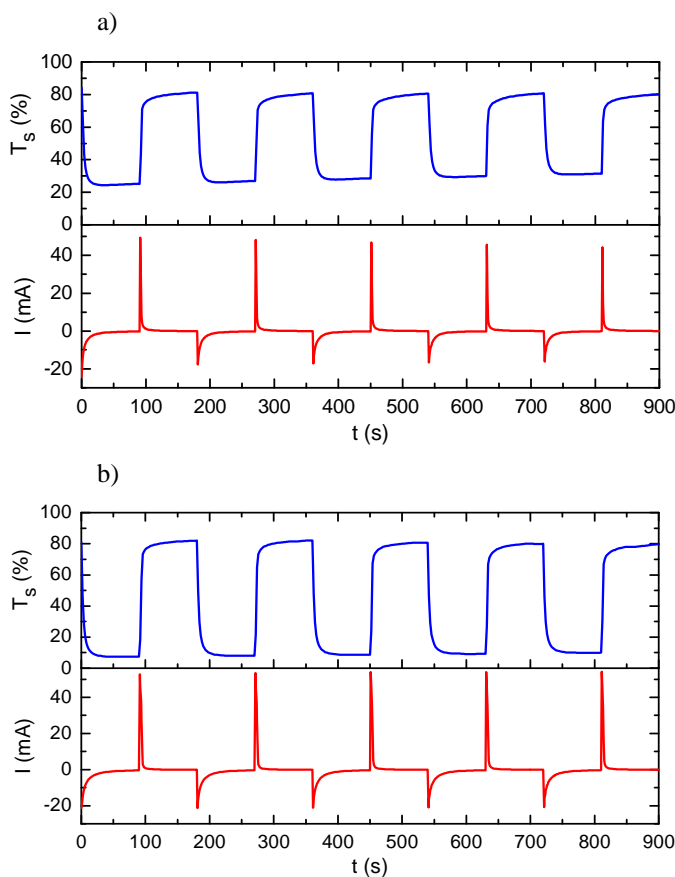


Obr. 39 Optické propustnosti WO_3 vrstev deponovaných deset minut, měřeno v 0,5M LiClO_4/PC elektrolytu. Vrstva ponechána při pokojové teplotě (a) a žíhaná při 60 °C (b).

Pro vrstvu WO_3 obecně platí, že při její polarizaci záporným napětím v elektrolytu dochází k optické modulaci a její barva se mění z transparentní na temně modrou. Velikost polarizace oběma směry má přitom přímý vliv na úroveň modulace. Na Obr. 39 jsou uvedena optická spektra vzorků deponovaných po dobu deseti minut. Z nich je jasně patrné snížení jejich propustnosti při polarizaci záporným potenciálem. Vyšší

propustnost v oblasti vlnových délek v rozmezí 350–450 nm je způsobena modrým zbarvením vrstvy. Velmi pozitivní vliv na nízkou propustnost při interkalaci Li^+ iontů má žíhání vrstvy při teplotě 60 °C, a získané hodnoty jsou významně lepší než uvádí [80, 81] pro WO_3 vrstvy. Tento jev se projevil u všech vzorků, jak bude zřejmé z textu dále. Také v propustném stavu při deinterkalaci vrstvy vykazují velmi vysoké hodnoty transmitance v průměru okolo 80 % v rozsahu viditelné části spektra vlnových délek. Žíhání vrstev zvyšuje jejich optickou propustnost v deinterkalovaném stavu.

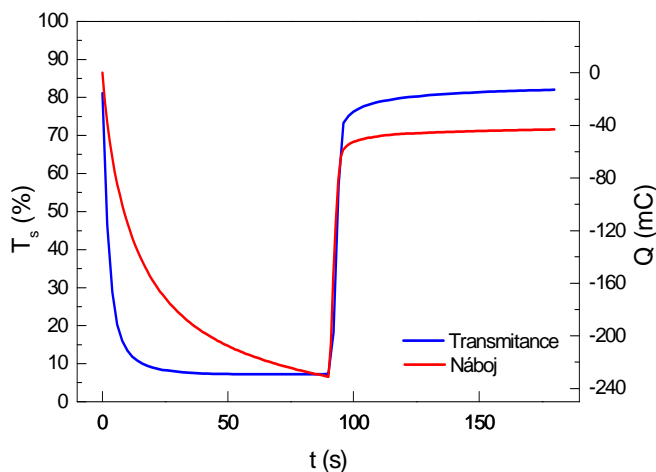
Kinetika procesů probíhajících při rychlé změně potenciálu pracovní elektrody je měřena chronoamperometrickou metodou pomocí potenciostatu a spektrofotometru. Potenciál je nastavován na hodnoty -0,5 V a 1,5 V každých 90 sekund. Zároveň spektrofotometr zaznamenává hodnotu transmitance při konstantní vlnové délce 550 nm. Ukázka takového měření je na Obr. 40. Pozitivní přínos žíhání při teplotě 60 °C je opět jasně patrný.



Obr. 40 Optická modulace vrstvy WO_3 deponované deset minut v závislosti na změně polarizace elektrody a odpovídající proudová odezva, vrstva ponechána při pokojové teplotě (a) a žíhaná při 60 °C (b).

Z Obr. 40 je viditelné, že interkalační katodický proud je výrazně menší než deinterkalační anodický proud. To potvrzuje také nábojová analýza na Obr. 41.

Množství náboje, který interkaloval do vrstvy WO_3 , neodpovídá množství náboje, který z vrstvy vystoupil při deinterkalaci. Přitom hodnoty transmittance se vrací na původní hodnoty.



Obr. 41 Časové srovnání průběhu transmittance a kinetiky použitého náboje pro vzorek deponovaný 10 minut a žíháný při 60 °C.

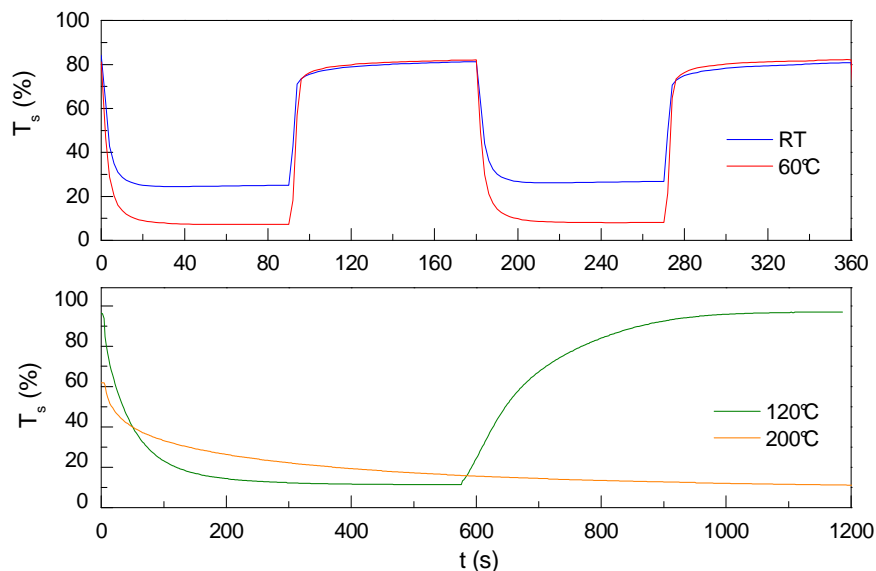
Z časového měření transmittancí a proudu na pracovní elektrodě lze určit časy interkalace a deinterkalace. Ty se vyjadřují jako čas, ve kterém barevná změna dosáhne úrovně 50 % a úrovně 90 % hodnoty transmittance od doby změny potenciálu elektrody. Získané časy uvádí Tab. 6.

Tab. 6 Časy zabarvení a odbarvení WO_3 vrstev připravených za různých podmínek, měřeno pro vlnovou délku 550 nm v 0,5M LiClO_4/PC elektrolytu.

Doba depozice (s)	Teplota žíhání (°C)	Doba zabarvení pro 90% $T_{s, \min}$ (s)	Doba odbarvení pro 90% $T_{s, \max}$ (s)	Doba zabarvení pro 50% $T_{s, \min}$ (s)	Doba odbarvení pro 50% $T_{s, \max}$ (s)
5	RT	16	22	2,5	1,5
	60	6	3	1,5	1
8	RT	9	18	3	2
	60	7	5	2	2,5
	120	158	156	40	58
10	RT	8	10	3	3
	60	9	7,5	2,5	3,5
	120	115	266	29	81
12	RT	11	10	3	4
	60	10	9	3,5	6
15	RT	5	38	4	3
	60	11	11	3,5	7

Časy zabarvení a odbarvení jsou velmi rychlé ve srovnání s [82, 83, 84] pro vzorky žíhané při 60 °C a ponechané při pokojové teplotě. Žíhání vzorků při 120 °C a při 200

°C znamená prodloužení časů zabarvení a odbarvení na jednotky až desítky minut, viz. Obr. 42. Celková doba zabarvení je přitom kratší než doba odbarvení u vzorků nežíhaných, u vzorků žíhaných při 60 °C je naopak doba zabarvení delší než doba odbarvení.



Obr. 42 Rychlost reakce systému na změnu polarizace WO_3 vrstvy deponované 10 minut a žíhané při různých teplotách.

Z těchto měření lze velmi dobře vypočítat hodnotící kritéria pro stanovení kvality elektrochromních filmů. Jedním z nich je tzv. optická hustota (OD):

$$\Delta OD = \log \frac{T_{s \min}}{T_{s \max}} \quad (28)$$

která vyjadřuje míru změny propustnosti vrstvy. Čím vyšší optická hustota, tím nižší propustnost. Dalším hodnotícím kritériem je elektrochromní účinnost (CE). Ta vyjadřuje jaký náboj na jednotku plochy elektrody je nutný pro dosažení hodnoty 90 % $T_{s \min}$:

$$CE = \frac{\Delta OD}{ISC} = \frac{\Delta OD}{\frac{Q}{S}} \text{ (cm}^2\text{/C)}. \quad (29)$$

Hodnoty odečtené z měření a vypočítané hodnoty jsou uvedeny v Tab. 7.

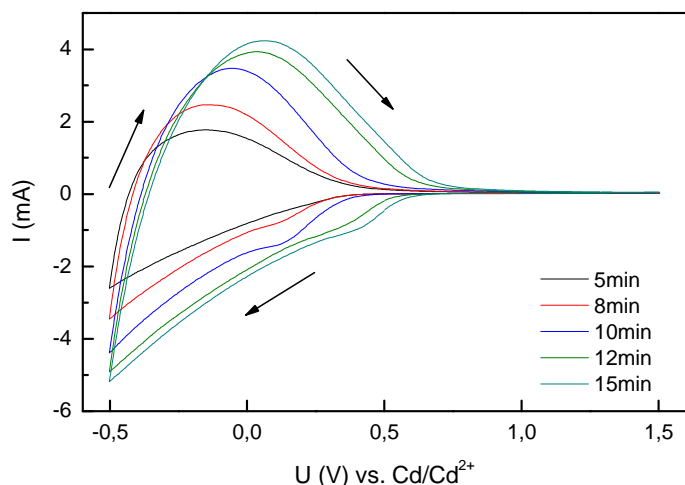
Tab. 7 Maximální a minimální hodnoty transmittance (T_s), optická hustota (ΔOD), nábojová kapacita (ISC) a elektrochromní účinnost (CE)

Tenkvrstvé elektrody pro elektrochromní prvky

Doba depozice (s)	Teplota žíhání (°C)	$T_{s \text{ max}}$ (%)	$T_{s \text{ min}}$ (%)	ΔT_s (%)	ΔOD (-)	ISC (mC/cm ²)	η (cm ² /C)
5	RT	76,2	38,4	37,8	0,30	12,3	24,1
	60	88,8	38,1	50,7	0,37	7,7	47,9
8	RT	77,3	32,6	44,7	0,38	10,5	35,7
	60	86,5	19,2	67,3	0,65	11,2	58,5
	120	87,0	20,4	66,6	0,63	14,5	43,4
10	RT	81,3	25,6	55,7	0,50	11,2	44,9
	60	82,1	7,3	74,8	1,05	15,7	67,1
	120	86,9	11,4	75,5	0,88	15,8	55,7
12	RT	69,2	10,2	59,0	0,83	21,3	39,0
	60	45,8	3,9	41,9	1,07	18,3	58,4
15	RT	38,9	8,9	30,0	0,64	7,8	81,8
	60	64,2	3,6	60,6	1,25	19,5	64,2

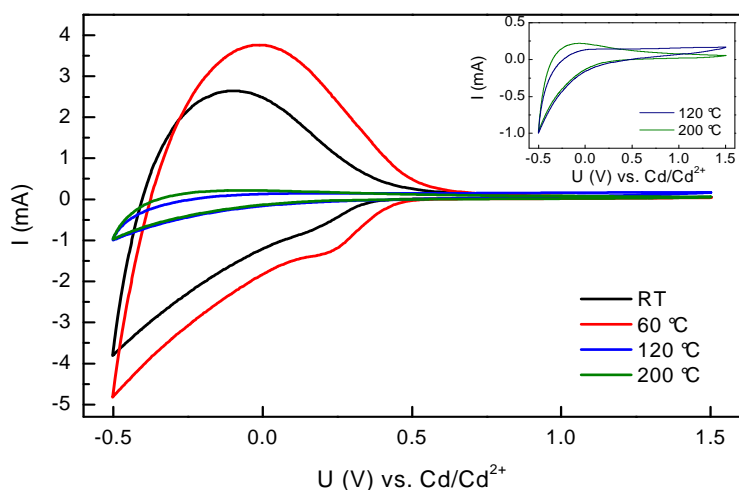
Z Tab. 7 je velmi dobře patrné, že nejvyšší dosažená modulace propustnosti při vlnové délce 550 nm je přibližně 75 % pro vzorky vrstev WO₃ deponovaných deset minut a žíhaných při 60 °C a 120 °C. Zajímavé hodnoty byly získány i pro vzorky deponované osm minut a žíhané při 60 °C a 120 °C. Z pohledu optické hustoty nejvyšší úrovně zabarvení bylo dosaženo u vzorků deponovaných 10, 12 a 15 minut, ovšem pro vzorky deponované 12 a 15 minut je třeba vzít v úvahu nízké hodnoty transmitance v propustném stavu. S tímto také souvisí vypočítané hodnoty elektrochromní účinnosti pro vlnovou délku 550 nm, které jsou pro vzorky žíhané při 60 °C vyšší než jsou hodnoty udávané v [85, 86, 87].

Měřením metodou cyklické voltametrie byly získány typické průběhy voltametrických křivek pro elektrochromní vrstvu WO₃, jak ji udává mnohá literatura, např. [88]. Sken začíná na hodnotě potenciálu pracovní elektrody 0,5 V a klesá rychlostí 20 mV/s k hodnotě -0,5 V. V tomto úseku kladné Li⁺ ionty interkalují do WO₃ vrstvy a dochází k jejímu zbarvování. Po dosažení -0,5 V se potenciál elektrody obrací k 1,5 V. Záporný proud iontů klesá k nule a poté dále roste do kladných hodnot. V tomto okamžiku ionty začínají deinterkalovat a vrstva se odbarvuje. Tomu odpovídají i naměřená spektra optické propustnosti na Obr. 43.



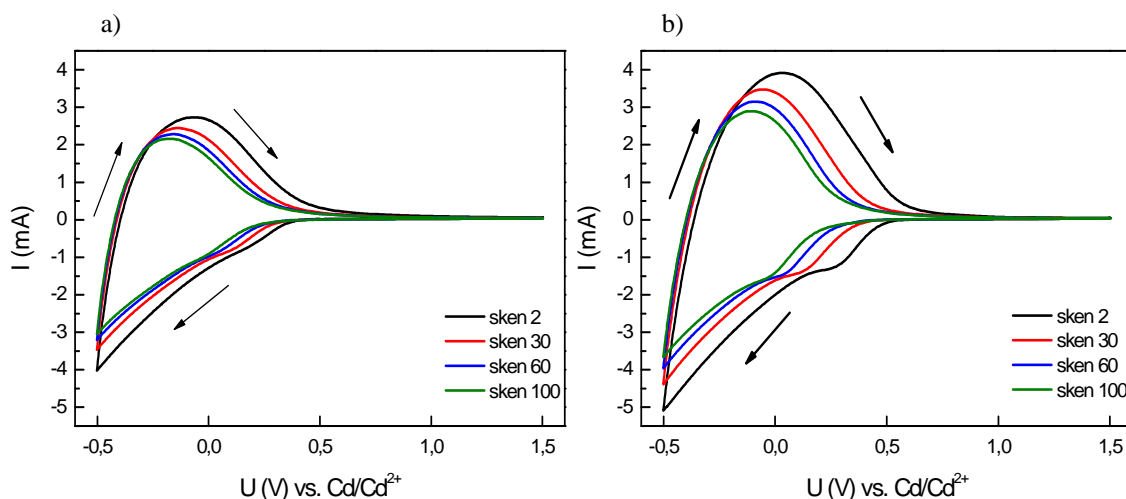
Obr. 43 Měření cyklické voltametrie WO_3 vrstev žíhaných při $60\text{ }^\circ\text{C}$, data z třicátého cyklu, elektrolyt $0,5\text{M LiClO}_4$ v PC, rychlost 20 mV/s .

Z grafu na Obr. 44 je jasně patrný vliv teploty na elektrochemické vlastnosti. Plocha křivky vyjadřuje schopnost vrstvy pojmout určité množství náboje (Li^+ iontů). Plocha křivky vrstev žíhaných při $60\text{ }^\circ\text{C}$ je širší než u nežíhaných vzorků, naopak při žíhání $120\text{ }^\circ\text{C}$ a $200\text{ }^\circ\text{C}$ je plocha mnohem menší, což koresponduje s velmi špatnými výsledky z měření optických spekter.



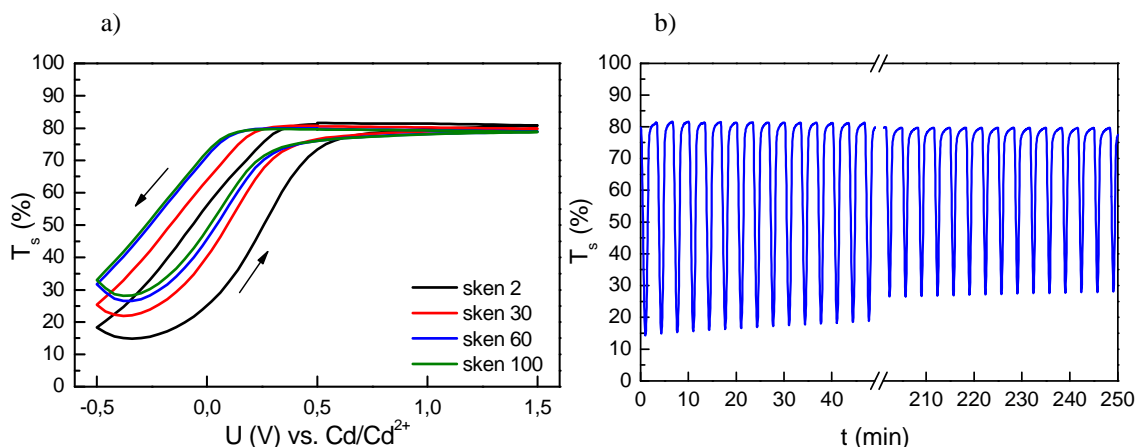
Obr. 44 Měření cyklické voltametrie WO_3 vrstvy deponované 10 minut, data z desátého cyklu, elektrolyt $0,5\text{M LiClO}_4$ v PC, rychlost 20 mV/s .

Na Obr. 45 je srovnání voltamogramů v závislosti na počtu cyklů. Cyklováním vrstvy dochází k snižování množství vloženého náboje. Tento trend však není lineární a významný je především v prvních třiceti cyklech. V dalších cyklech je již vrstva relativně stabilní. Z časových důvodů bylo měřeno pouze sto cyklů pro každou vrstvu.



Obr. 45 Měření cyklické voltametrie WO_3 vrstvy deponované 10 minut nežíhané (a) a žíhané při $60\text{ }^\circ\text{C}$ (b), elektrolyt $0,5\text{M LiClO}_4$ v PC, rychlost 20 mV/s .

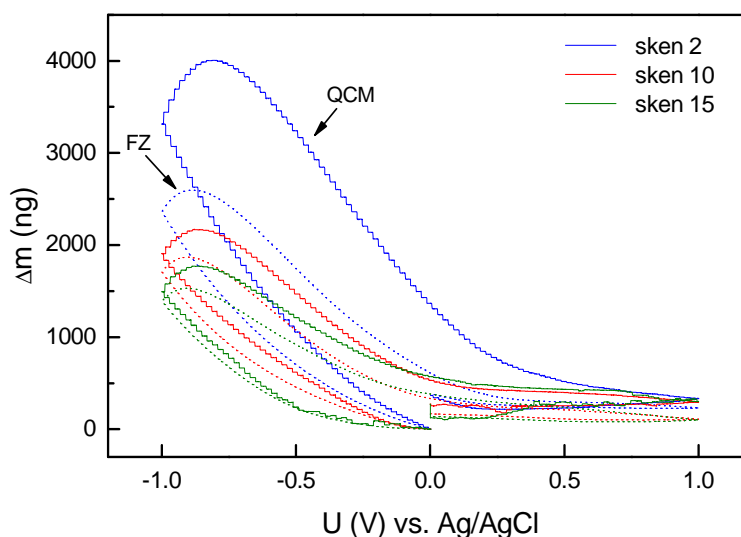
Z Obr. 46 lze pozorovat, že s rostoucím počtem cyklů roste minimální hodnota transmitance, což odpovídá výše popsanému. Zároveň je také patrná stabilizace vlastností vrstvy během několika desítek cyklů. Hodnoty transmitance v zabarveném stavu stouply z 15 % v prvních cyklech až na 30 % po sto cyklech cyklické voltametrie.



Obr. 46 Optická modulace WO_3 vrstvy deponované 10 minut a žíhané při $60\text{ }^\circ\text{C}$ v závislosti na změně polarizace elektrody při cyklické voltametrii, měřeno při $\lambda=550\text{ nm}$, vyjádřeno vzhledem k rozsahu pracovních potenciálů (a) a v čase (b).

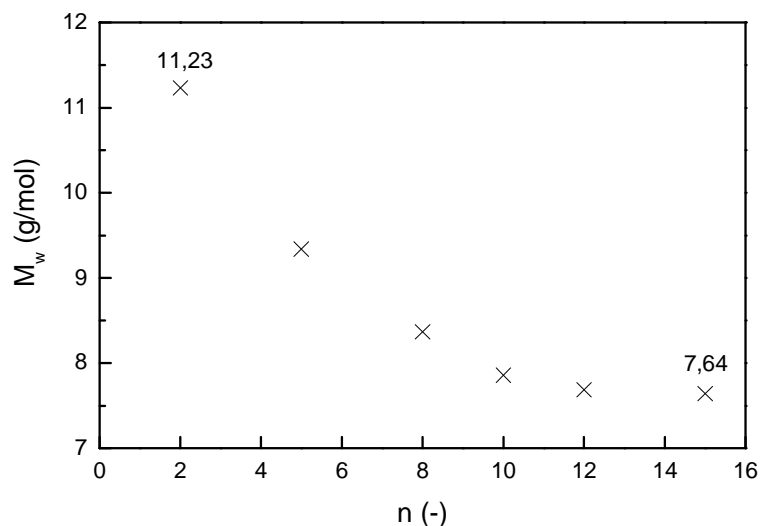
Metoda měření změny hmotnosti pomocí křemenných mikrovah byla použita pro zjištění hmotnostních změn vrstvy během interkalace a deinterkalace Li^+ ($M_w = 6,94\text{ g/mol}$) iontů řízené cyklickou voltametrií. V tomto případě byla použita argentschloridová referenční elektroda a pracovní rozsah byl zvolen $\pm 1\text{V}$ při rychlosti 20 mV/s . Bylo změřeno celkem 15 cyklů. Vrstva byla na krystal s platinovou vrstvou deponována 10 minut a žíhána při $60\text{ }^\circ\text{C}$ za podmínek popsaných výše.

Z grafu na Obr. 47 je velmi zřetelně viditelný rozdíl mezi teoretickou změnou hmotnosti vypočítanou pomocí Faradayova zákona a reálnou hmotností zjištěnou měřením. Toto platí zejména pro prvních několik cyklů. Z obou průběhů je také viditelné, že křivky nejsou uzavřené a na konci cyklu se přírůstek hmotnosti se nevrací na nulovou hodnotu.



Obr. 47 Masogram vrstvy WO_3 změřený během cyklické voltametrie pomocí mikrovah (plná čára) a vypočtený z Faradayova zákona (tečkovaná čára), elektrolyt $0,5M LiClO_4$ v PC, rychlost $20 mV/s$.

Srovnáním hodnot vypočítaných pomocí Faradayova zákona a hodnot naměřených pomocí mikrovah lze určit skutečnou molekulovou hmotnost interkalovaných částic. Ta se výrazně mění s přibývajícím množstvím cyklů kdy po desátém cyklu dochází ke stabilizaci hmotnosti, Obr. 48. V patnáctém cyklu byla zjištěna molekulová hmotnost $7,64 g/mol$, což se blíží teoretické hodnotě pro lithium $6,94 g/mol$. Zdá se, že v prvních cyklech do vrstvy interkaluje i významné množství rozpouštědla, v tomto případě propylen karbonátu. Nabízí se také možnost, že rozpouštědlo po určitou dobu vsakuje do vrstvy. To však lze vyloučit, protože po vložení do elektrolytu a kalibraci přístroje vrstva bez přiloženého potenciálu nemění svou hmotnost.



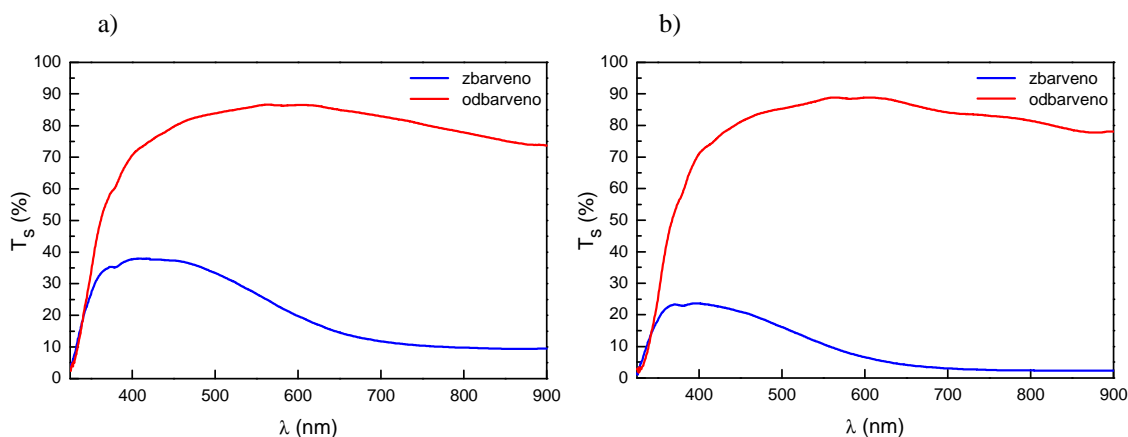
Obr. 48 Vypočtené hodnoty molekulové hmotnosti interkalovaných částic v různých cyklech.

7.1.2. Interkalace Na^+ iontů do vrstvy WO_3

I když je všeobecně známo, že do elektrochromních materiálů interkalují především ionty prvků 1.A skupiny periodické soustavy prvků, naprostá většina odborných prací se omezuje na studium interkalace Li^+ , případně H^+ iontů. V případě oxidu wolframového připraveného elektrodepozicí nebyla dosud publikována žádná práce zabývající se interkalací Na^+ iontů do tohoto materiálu.

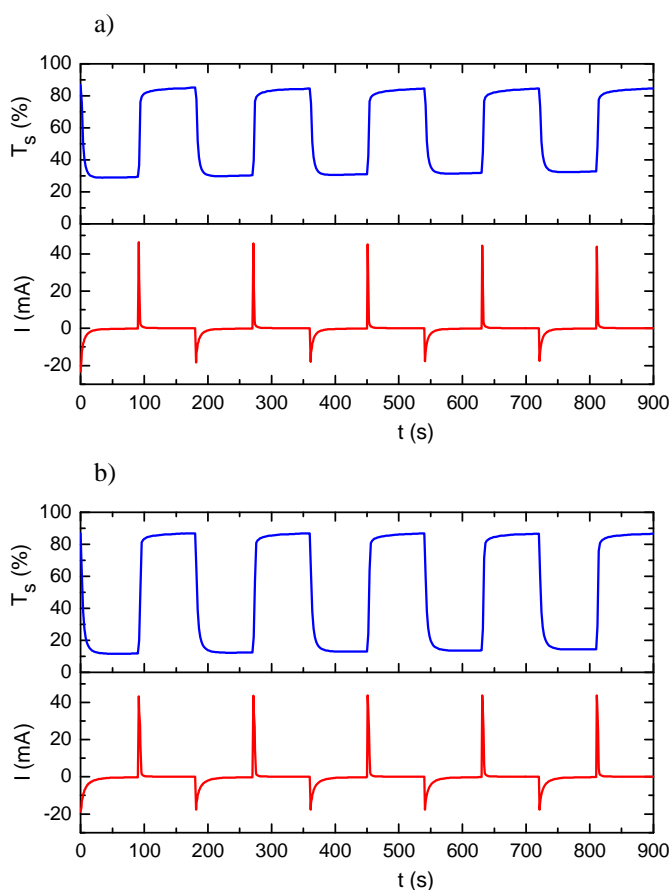
Všechna měření popsána v této kapitole jsou shodná s kapitolou předchozí, včetně nastavení přístrojů a jejich pracovních rozsahů. Jediný rozdíl spočívá v použitém elektrolytu, kdy jde o 0,5M roztok NaClO_4 v PC. Vzorky navíc nebyly žíhány při 120 °C a 200 °C. Pro názornost a pro možnost srovnání jsou zde uváděny stejné vzorky jako v kapitole předchozí.

Měření optických propustností ve viditelné části spektra ukázalo velmi podobné, i když mírně zhoršené, výsledky jako v případě interkalace Li^+ iontů, Obr. 49.



Obr. 49 Optické propustnosti WO_3 vrstev deponovaných deset minut, měřeno v $0,5M NaClO_4/PC$ elektrolytu. Vrstva ponechána při pokojové teplotě (a) a žíhaná při $60\text{ }^\circ C$ (b).

Hodnoty transmittance ve zbarveném stavu při interkalaci Na^+ iontů jsou vyšší o jednotky procent oproti stejnému měření pro Li^+ ionty.



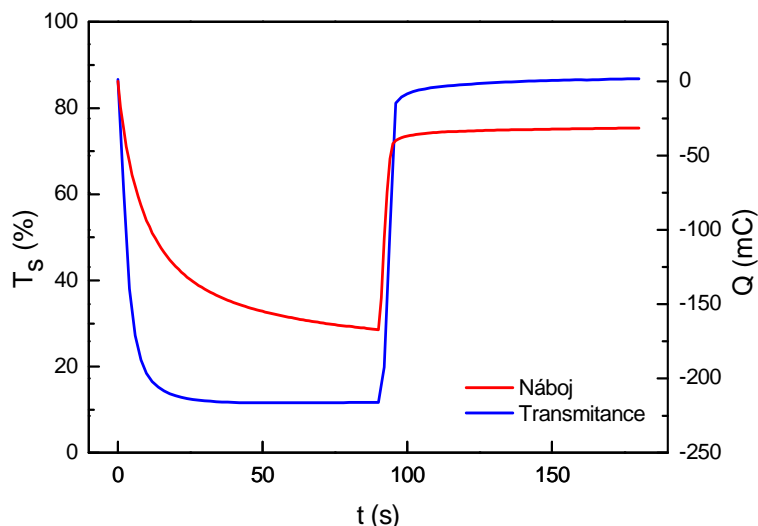
Obr. 50 Optická modulace WO_3 vrstvy v závislosti na změně polarizace elektrody a odpovídající proudová odezva, vrstva ponechána při pokojové teplotě (a) a žíhaná při $60\text{ }^\circ C$ (b).

Tab. 8 ukazuje časy zabarvení a odbarvení jednotlivých vrstev pro 90 % a 50 % úrovně $T_{s, \max}$. Doba zabarvení je u všech vzorků delší než doba odbarvení nebo je přibližně stejná, přitom doba odbarvení je téměř o polovinu kratší. Odbarvení je tedy mnohem rychlejší pro Na^+ ionty ve srovnání s Li^+ ionty.

Tab. 8 Časy zabarvení a odbarvení WO_3 vrstev připravených za různých podmínek, měřeno pro vlnovou délku 550 nm v 0,5M NaClO_4/PC elektrolytu.

Doba depozice (s)	Teplota žíhání (°C)	Doba zabarvení pro 90% $T_{s, \min}$ (s)	Doba odbarvení pro 90% $T_{s, \max}$ (s)	Doba zabarvení pro 50% $T_{s, \min}$ (s)	Doba odbarvení pro 50% $T_{s, \max}$ (s)
5	RT	6	6	2	1,5
	60	7	4	3	2,5
8	RT	8	4	3	1,5
	60	10	4	3	2
10	RT	9	6	3,5	3
	60	9	6	3,5	3,5
12	RT	10	5	3	3,5
	60	14	15,5	5,5	11
15	RT	9	4,5	3	3
	60	13	11	4	7

Zajímavé srovnání se nabízí z hlediska analýzy náboje potřebného pro zabarvení a odbarvení WO_3 vrstvy. Pokud se porovná velikost náboje potřebného pro dosažení 90 % $T_{s, \max}$ např. pro vzorek deponovaný 10 minut a žíhaný při 60 °C, vychází hodnota z tabulky 2 pro Li^+ ionty 94,2 mC a z tabulky 4 pro Na^+ ionty 82,8 mC. Po uplynutí doby 90 s je pak velikost spotřebovaného náboje pro Li^+ ionty 231 mC, zatímco pro Na^+ ionty 167,2 mC. Z toho vyplývá, že schopnost WO_3 vrstvy přijmout sodíkové ionty je výrazně menší. Přesto pokud porovnáme elektrochromní účinnost η , i když náboj spotřebovaný pro vyvolání barevné změny je menší, vkládáním lithných iontů je dosaženo větších hodnot ΔT a elektrochromní účinnost vychází mírně vyšší pro Li^+ ionty (Tab. 7 a Tab. 9).

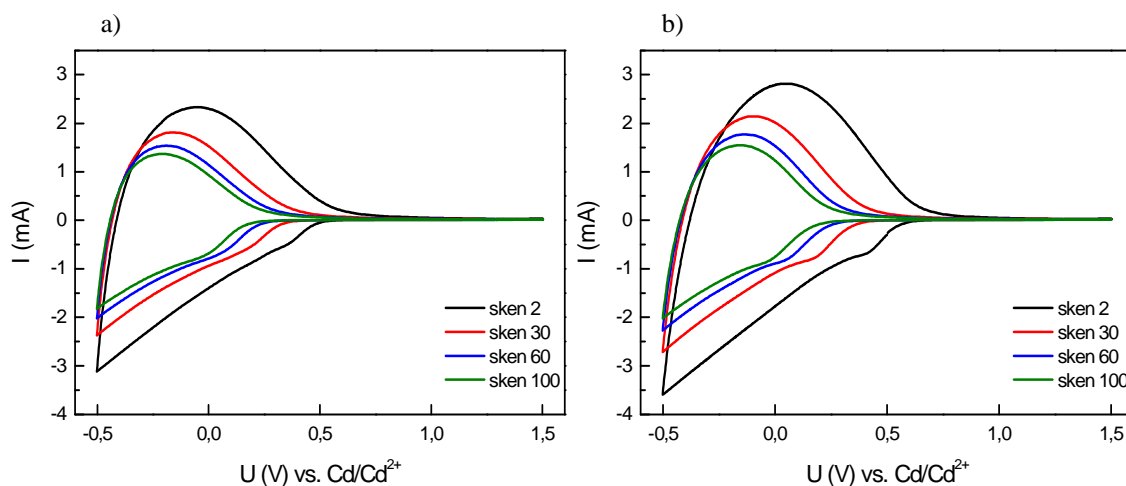


Obr. 51 Časové srovnání průběhu transmittance a kinetiky použitého náboje pro vzorek deponovaný 10 minut a žíhaný při 60 °C.

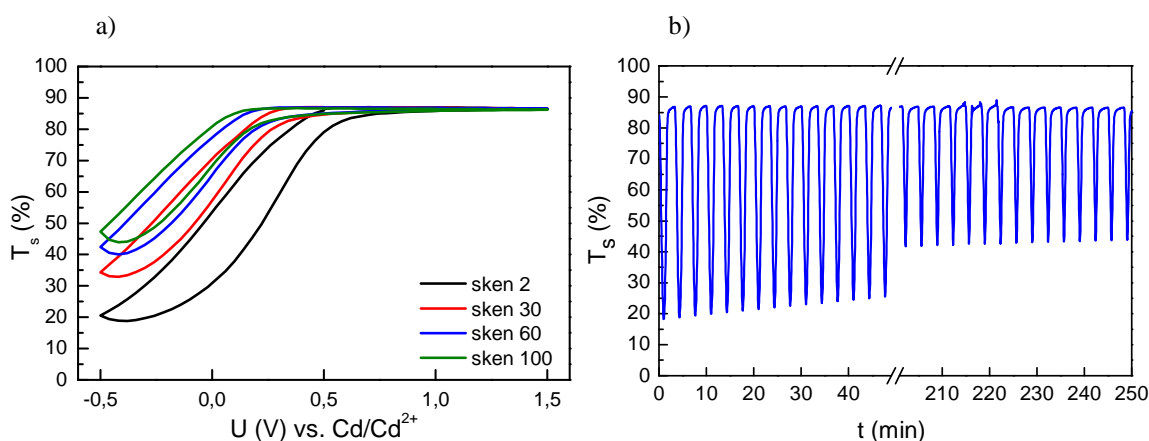
Tab. 9 Maximální a minimální hodnoty transmittance (T_s), optická hustota (ΔOD), nábojová kapacita (ISC) a elektrochromní účinnost (η).

Doba depozice (s)	Teplota žíhání (°C)	T_s max (%)	T_s min (%)	ΔT_s (%)	ΔOD (-)	ISC (mC/cm ²)	η (cm ² /C)
5	RT	87	56,1	30,9	0,19	4,8	39,4
	60	89,9	46,9	43,0	0,28	5,7	49,9
8	RT	89,2	30,3	58,9	0,47	6,7	70,3
	60	86,0	25,4	60,6	0,53	8,8	60,0
10	RT	85,1	29,3	55,8	0,46	11,7	39,7
	60	86,8	11,7	75,1	0,87	13,8	62,9
12	RT	78,5	22,0	56,5	0,55	12,0	46,0
	60	50,6	3,5	47,1	1,16	17,5	66,3
15	RT	77,3	20,3	57,0	0,58	11,0	52,8
	60	65,0	4,1	60,9	1,2	16,7	72,0

Měření cyklické voltametrie WO_3 vrstev v 0,5M $NaClO_4/PC$ elektrolytu opět ukázalo podobné výsledky jako u vrstev s interkalujícími Li^+ ionty. Stabilita vrstvy je však výrazně horší, což dokazují průběhy voltamogramů na Obr. 52, kde je vidět, že plocha křivek se rapidně zmenšují s rostoucím počtem cyklů. Množství interkalovaného a deinterkalovaného náboje se snižuje a tím se snižuje také úroveň optické modulace v zabarveném stavu, kdy hodnoty $T_{s\ min}$ u vzorku deponovaného 10 minut a žíhaného při 60 °C se zvyšují z 20 % v prvních cyklech až na 40 % po sto cyklech cyklické voltametrie, Obr. 53.



Obr. 52 Měření cyklické voltametrie WO_3 vrstvy deponované 10 minut, žíhané při $60\text{ }^\circ\text{C}$, rychlost 20 mV/s , elektrolýt $0,5\text{M NaClO}_4$ v PC (a), $0,5\text{M LiClO}_4$ v PC (b).



Obr. 53 Optická modulace WO_3 vrstvy deponované 10 minut a žíhané při $60\text{ }^\circ\text{C}$ v závislosti na změně polarizace elektrody při cyklické voltametii, měřeno při $\lambda=550\text{ nm}$, vyjádřeno vzhledem k pracovnímu potenciálu (a) a v čase (b).

7.2. PASIVNÍ ELEKTROCHROMNÍ VRSTVA V_2O_5

Pro pasivní elektrochromní vrstvu byl použit oxid vanadičný V_2O_5 nanesený na FTO substráty metodou dip-coating pomocí zařízení, které bylo za tímto účelem navrženo a zkonstruováno (Obr. 54). Zařízení má nastavitelné tři rychlosti vytahování vzorků a výšku zdvihu 20 cm. Otáčení krokového motoru je pomocí šroubovice převedeno na vertikální pohyb ramene se vzorkem.

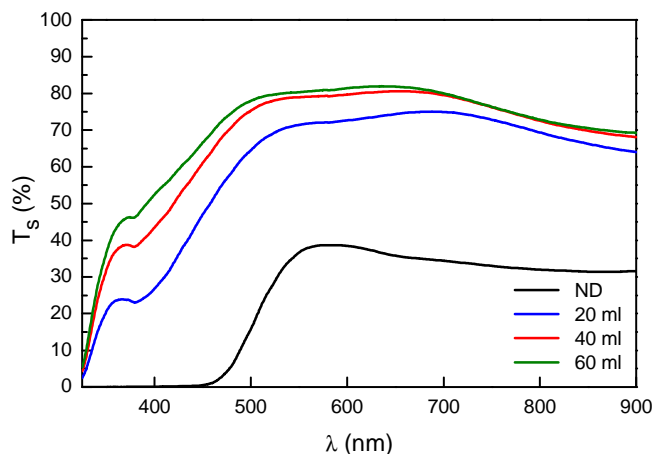


Obr. 54 Zařízení pro přípravu tenkých vrstev metodou dip-coating.

0,5 g práškového V_2O_5 (Sigma-Aldrich, 99,9%) bylo rozpuštěno v 30 ml H_2O_2 (Penta, p.a.) o koncentraci 15%. Oxid vanadičný silně reaguje s peroxidem vodíku a výsledný světle oranžový roztok peroxovanadičné kyseliny není stabilní ani po několika dnech. Roztok vykazuje velmi vysoké povrchové napětí a substráty vůbec nesmáčí. Získání kvalitního solu $V_2O_5 \cdot nH_2O$ zajistí zahřátí roztoku ve vodní lázni při teplotě 80 °C za stálého míchání na magnetické míchačce. Viskozita solu rapidně roste vlivem gelace a zesílení vazeb a barva se mění na tmavě hnědou. Tato fáze přípravy solu je kritická pro výsledné vlastnosti vrstvy. Může se vyskytnout vznik sraženin nebo pevná blána na povrchu solu.

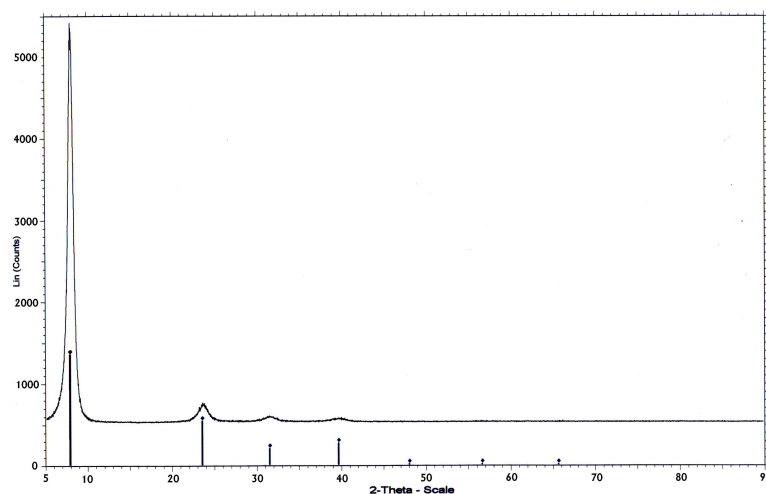
Pro přípravu vzorků různých vlastností byl tento roztok namíchán celkem 4x, přičemž jeden byl naředěn 20 ml destilované vody, druhý 40 ml a třetí 60 ml destilované vody. Jeden pak byl ponechán bez ředění (značeno ND). Připravené vzorky byly žháný při 60 °C, 120 °C a 200 °C, jedna sada vzorků byla ponechána bez žhání (značeno RT). Vzorky byly z roztoku vytahovány rychlostí 5 cm/s, pokrytá plocha byla 6 cm².

Spektra optických propustností deponovaných vzorků byla měřena v rozsahu vlnových délek 325–900 nm pomocí přístroje UNICAM Helios δ . Výsledky měření ukazují, že vrstva připravená z neředěného roztoku je velmi málo propustná a maximální hodnota T_s dosahuje pouze 38 % mezi 550 a 620 nm. Naproti tomu ředění roztoku přispívá ke zvýšení optické propustnosti, pravděpodobně vlivem menší tloušťky vrstvy.



Obr. 55 Spektra optické propustnosti nanesených vrstev V_2O_5 z roztoku neředěného (ND) a ředěného 20, 40 a 60 ml H_2O , měřeno na vzduchu.

Rentgenová analýza zařízením SIEMENS D5000 potvrdila přítomnost hydratované formy oxidu vanadičného kosočtverečné struktury. Kromě $V_2O_5 \cdot 1,6H_2O$ nebyly nalezeny jiné sloučeniny vanadu. Vázaná voda je důležitá pro správnou funkci tohoto elektrochromního materiálu, jak bylo popsáno v kap. 2.2.2.

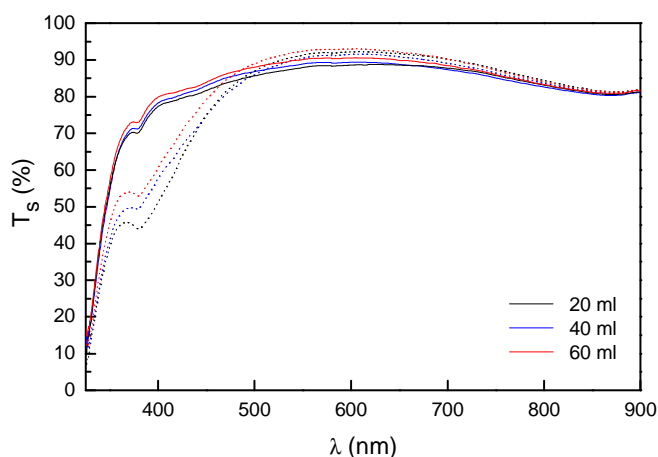


Obr. 56 Rentgenogram vrstvy připravené z neředěného roztoku na čistém skle, vzorek žíhaný při $120^\circ C$.

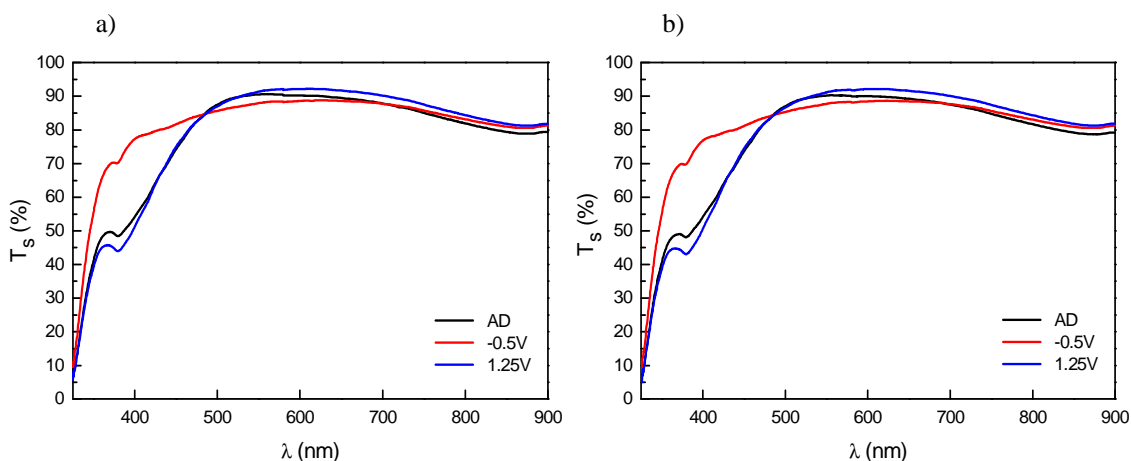
7.2.1. Interkalace Li^+ iontů do vrstvy V_2O_5

Optické a elektrochemické vlastnosti elektrochromní vrstvy V_2O_5 byly měřeny v 0,5M roztoku $LiClO_4$ rozpuštěném v PC, který byl použit pro získání Li^+ iontů. Potenciály pracovní elektrody potenciostatu $\mu Autolab$ byly zvoleny v rozsahu $-0,5$ V až $1,25$ V vztahené k Cd/Cd^{2+} referenční elektrodě. Jako protielektroda byl použit platinový plech. Spektroskopická i elektrochemická měření probíhala v měřicí cele s definovanými pozicemi jednotlivých elektrod.

U vrstev oxidu vanadičného určených pro elektrochromní aplikace se primárně nepředpokládá modulace optických vlastností vlivem polarizace vrstvy. Záznam průběhu optických propustností nežíhaných vrstev připravených z ředěných roztoků ukazuje Obr. 57. Vliv míry naředění se projevuje především při redukci vrstvy (kladný potenciál), kdy nejnižších hodnot T_s je dosaženo při vlnových délkách 350–500 nm u vzorku naneseného z roztoku ředěného 20 ml vody. Více ředěné vzorky jsou více propustné. Od 500 nm jsou propustnosti jenom mírně vyšší než při oxidaci vrstvy (záporný potenciál). Vliv ředění vrstvy je v oxidovaném stavu jenom velmi nepatrný. Při srovnání s Obr. 55 je jasně zřetelný vzrůst propustnosti při kladné i záporné polarizaci elektrody oproti propustnosti vrstev měřených na vzduchu bez přiloženého potenciálu.



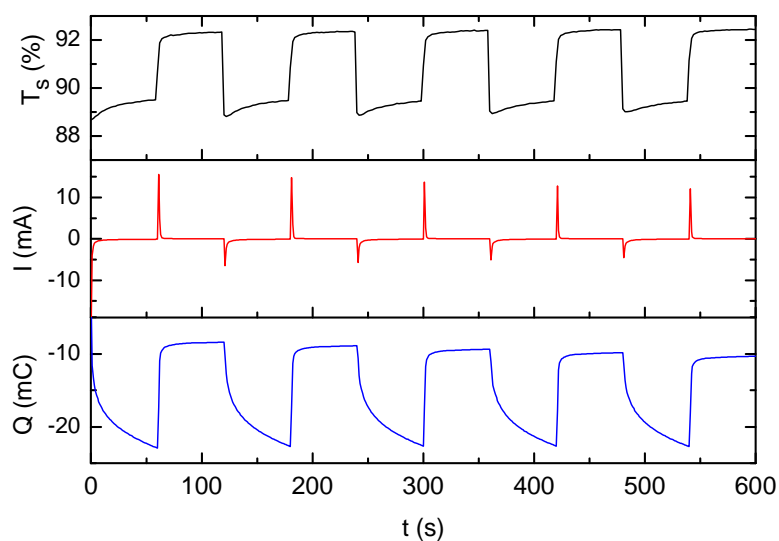
Obr. 57 Spektra optické propustnosti nežíhaných vrstev V_2O_5 z roztoku ředěného 20, 40 a 60 ml H_2O , měřeno v 0,5M $LiClO_4/PC$ elektrolytu při potenciálu pracovní elektrody -0,5V (plná čára) a 1,25V (tečkovaná čára).



Obr. 58 Spektra optické propustnosti vrstev V_2O_5 z roztoku ředěného 20 ml H_2O , měřeno v 0,5M $LiClO_4/PC$ elektrolytu. Vrstva ponechána při pokojové teplotě (a) a žíhaná při 200 °C (b).

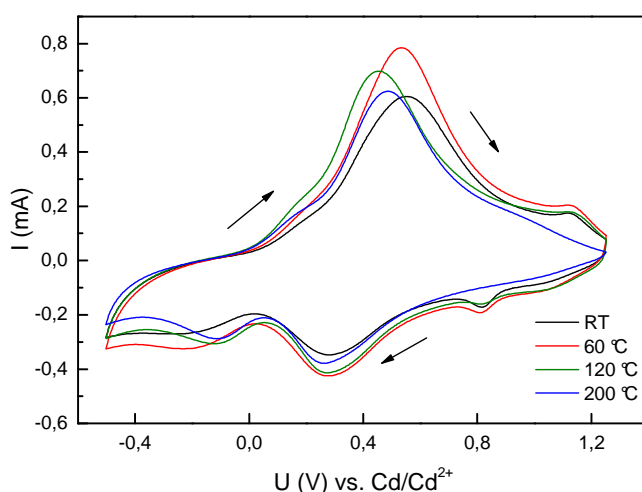
Srovnání optických vlastností z hlediska vlivu teploty nabízí Obr. 58. Měřením bylo zjištěno, že žíhání vrstev nemá žádný vliv na optické vlastnosti. Toto bylo potvrzeno u všech vzorků připravených z ředěných roztoků.

Kinetika procesů probíhajících při rychlé změně potenciálu pracovní elektrody byla měřena při $-0,5$ V a $1,25$ V se změnou potenciálu každých 60 sekund. Hodnoty transmitance byly zaznamenávány při konstantní vlnové délce 550 nm. Ukázka takového měření je na Obr. 59. Pozitivní přínos žíhání nebyl nalezen. Transmitance se mění jenom velmi nepatrně a interkalovaný náboj deinterkaluje téměř v celém množství.



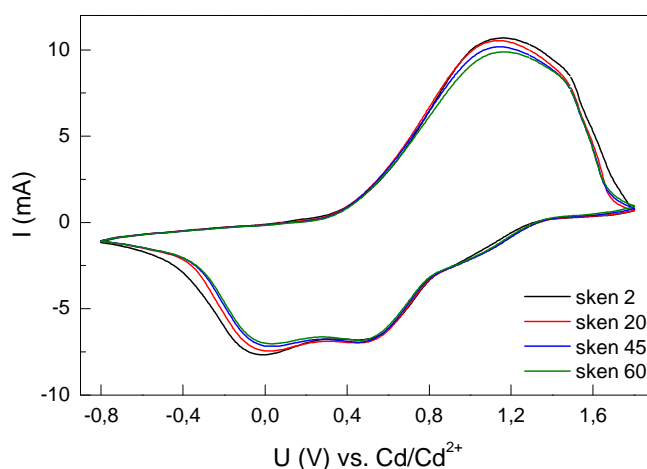
Obr. 59 Optická modulace v závislosti na změně polarizace elektrody a odpovídající proudová odezva s množstvím přeneseného náboje, vrstva V_2O_5 deponovaná z roztoku ředěného 20 ml H_2O a žíhaná při 120 °C.

Měření cyklické voltametrie vrstev připravených z ředěných roztoků (Obr. 60) ukázalo voltamogramy s píky charakteristickými pro krystalické vrstvy deponované z roztoku kyseliny vanadičné, zatímco voltamogramy vrstvy připravené z neředěného roztoku (Obr. 61) odpovídají amorfním vrstvám deponovaným z alkoholátů vanadu [89].



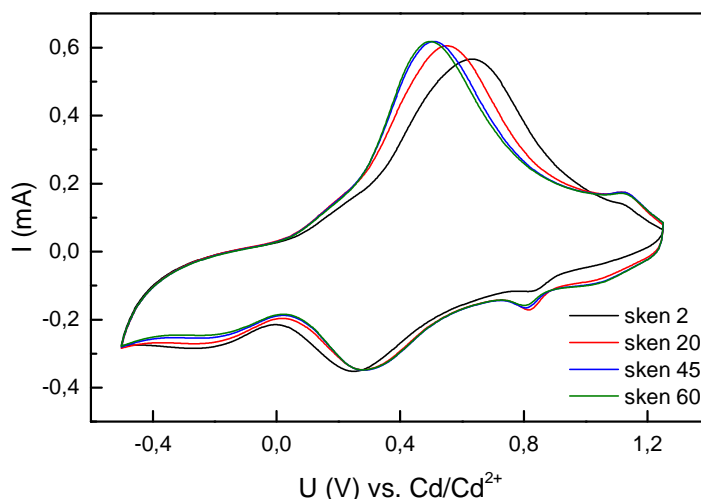
Obr. 60 Měření cyklické voltametrie vrstvy V_2O_5 deponované z roztoku ředěného 20 ml H_2O , data z dvacátého cyklu, elektrolyt 0,5M $LiClO_4$ v PC, rychlost 20 mV/s.

Z Obr. 60 je vidět, že žíhání vrstev nemá zásadní vliv ani na elektrochemické vlastnosti. Pouze u vzorku žíhaného při 200 °C je patrná ztráta katodického píku a jeho anodického protějšku v oblasti 0,8–1,2 V.



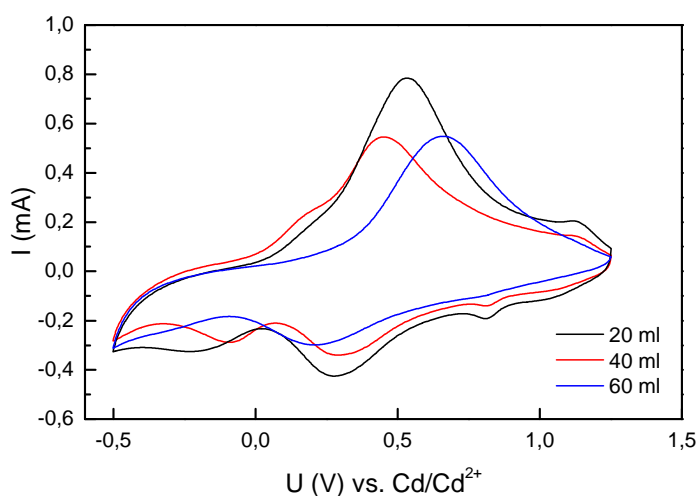
Obr. 61 Měření cyklické voltametrie vrstvy V_2O_5 deponované z neředěného roztoku, vrstva žíhaná při 120 °C, elektrolyt 0,5M $LiClO_4$ v PC, rychlost 20 mV/s.

Ze srovnání voltamogramů vzorků ředěných a neředěných vyplývá, že ředěné vzorky vyžadují více než 20 cyklů ke stabilizaci vrstvy V_2O_5 . Cyklováním se dále již vlastnosti nemění. Navíc již po několika prvních cyklech se objevují píky v oblasti 0,8–1,2 V, Obr. 62. Naproti tomu neředěné vzorky mají stabilní vlastnosti po celou dobu cyklování. Proudové hustoty dosažené u neředěných vzorků jsou více než desetkrát vyšší než proudové hustoty zjištěné u ředěných vzorků. To je pravděpodobně způsobeno mnohem větší tloušťkou těchto vrstev.



Obr. 62 Měření cyklické voltametrie vrstvy V_2O_5 deponované z roztoku ředěného 20 ml H_2O a žíhané při $60\text{ }^\circ\text{C}$, elektrolyt $0,5\text{M LiClO}_4$ v PC, rychlost 20 mV/s .

Míra ředění výchozího roztoku má také vliv na elektrochemické vlastnosti. Čím více je vrstva ředěná, tím méně aktivního materiálu se účastní elektrochemické reakce. Vrstva připravená z roztoku ředěného 20 ml H_2O dává největší plochu voltametrické křivky. Ředěním se ztrácí některé píky, jiné se posouvají, čímž dochází ke zhoršení reverzibility, Obr. 63.

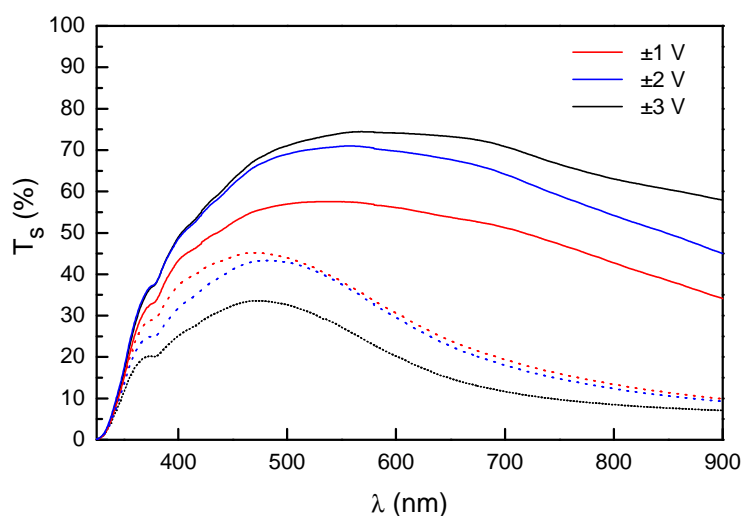


Obr. 63 Měření cyklické voltametrie vrstvy V_2O_5 žíhané při $60\text{ }^\circ\text{C}$, data z dvacátého cyklu, elektrolyt $0,5\text{M LiClO}_4$ v PC, rychlost 20 mV/s .

8. KOMPLETNÍ ELEKTROCHROMNÍ PRVEK

Klasická pětivrstvá konstrukce byla použita pro sestavení kompletního elektrochromního prvku. Jako elektricky vodivé transparentní vrstvy byly použity komerčně dostupné FTO vrstvy na skleněném substrátu firmy Flabeg. Aktivní elektrochromní materiál byl použit oxid wolframový deponovaný elektrolyticky podle kap. 6.1. Vrstva byla deponována 10 minut a žíhána při 60 °C po dobu jedné hodiny. Jako pasivní elektrochromní materiál byl použit oxid vanadičný, připravený dip-coating metodou podle kap. 6.2. Vrstva byla deponována z výchozího roztoku ředěného 20 ml destilované vody. Polymerní gelový elektrolyt byl připraven metodou In-Situ podle [90]. 0,5M roztok LiClO_4 rozpuštěný v PC byl smíchán s monomerní složkou polymerního gelu metylmetakrylátem (MMA), v poměru MMA/PC/LiClO₄ ⇒ 57,7/40,5/1,7 (hmotnostních %). K této směsi byl dále přidán UV iniciátor polymerizace benzoin etyleter (BBE) a síťovadlo etylen-dimetakrylát (EDMA) v poměru MMA/EDMA/BEE ⇒ 98,7/0,3/1 (hmotnostních %). Výsledný roztok byl naplněn do prostoru mezi oběma elektrochromními vrstvami, který byl vymezen oboustranně lepící transparentní páskou tloušťky 1 mm (3M, Velká Británie). Takto připravený elektrochromní prvek byl vložen do uzavřeného prostoru ozařovaného UV lampou o výkonu 15 W, kde byl ponechán k expozici po dobu 3 hodin.

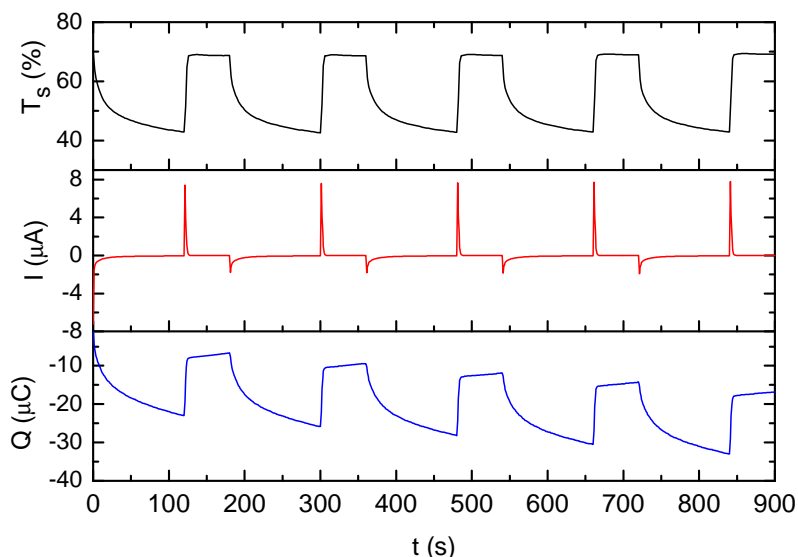
Optické a elektrochemické vlastnosti byly měřeny v potenciálovém rozsahu ±3 V bez použití referentní elektrody. Obr. 64 zobrazuje měření optické propustnosti pro vlnové délky 325–900 nm. Měřením se ukázalo, že polarizace WO_3 vrstvy potenciálem -3 V se jeví jako nejvýhodnější z hlediska velikosti optické modulace.



Obr. 64 Spektra optické propustnosti kompletního prvku, polarizace WO_3 vrstvy kladným potenciálem (plná čára) a záporným potenciálem (tečkovaná čára).

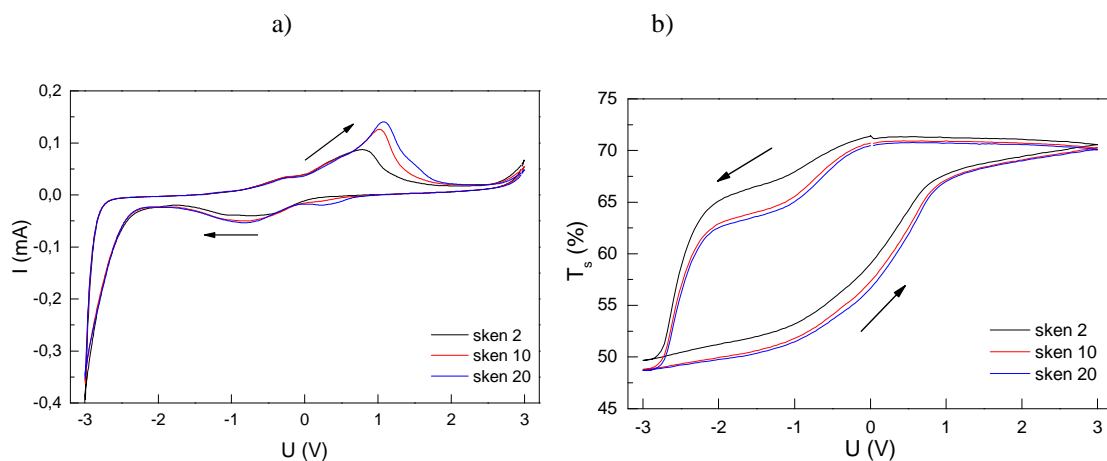
Při polarizaci potenciálem 1 V dochází k odbarvení vrstvy WO_3 , ale protože vrstva V_2O_5 je zbarvena lehce dozelena, výsledná propustnost celého prvku je nižší. Při polarizaci vrstvy WO_3 potenciálem vyšším než 2 V se již uplatňuje vliv redukce vrstvy V_2O_5 a tím mírně změně zbarvení do šedomodra. Vrstva WO_3 je již plně odbarvena.

Odezvu optické modulace prvku na změnu polarizace vrstev obdélníkovým signálem ± 3 V ukazuje Obr. 65. Nízká proudová odezva ve srovnání s odezvou na Obr. 40 a Obr. 59 je pravděpodobně způsobena použitím polymerního gelového elektrolytu. Zajímavá změna nastává také u rychlosti zbarvení vrstvy WO_3 . Může to být způsobeno tím, že rozpouštědlo uzavřené uvnitř gelového elektrolytu neinterkaluje hluboko do vrstvy spolu s kationty a ty se proto nedostávají tak snadno do mezivrstevných prostor struktury vrstvy, jak bylo popsáno v kap. 7.1.1.



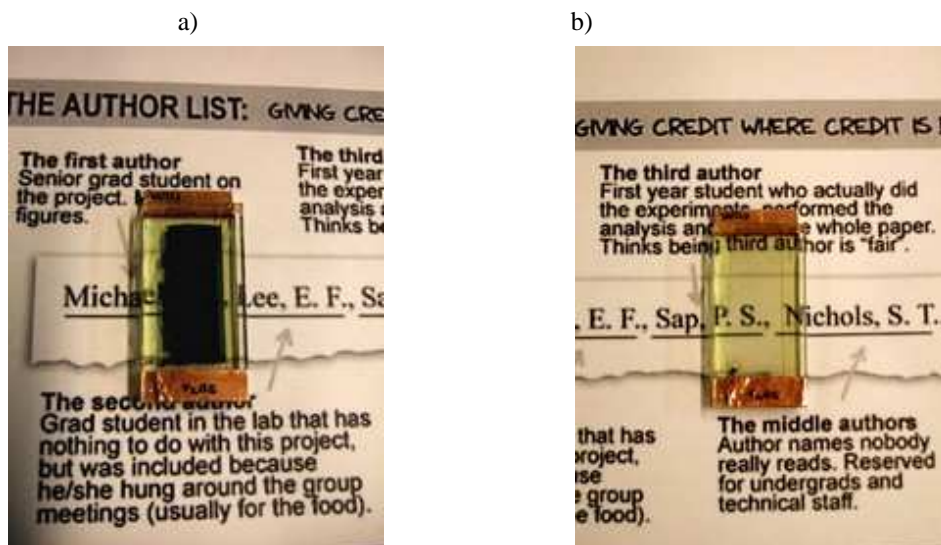
Obr. 65 Optická modulace v závislosti na změně polarizace elektrody a odpovídající proudová odezva s množstvím přeneseného náboje, polarizace elektrod ± 3 V.

Vyhodnocení měření elektrochemických vlastností použitím cyklické voltametrie v dvuelektrodeovém zapojení je velmi problematické, protože sledované polarizační mechanismy se dějí na obou elektrodách současně. Propojení těchto měření se současným měřením optických spekter umožňuje interpretovat děje probíhající v celém elektrochromním prvku. Interkalace Li^+ kationtů začíná již při velmi nízkých záporných hodnotách polarizačního potenciálu. V oblasti -1 V až -2 V dochází k poklesu proudu kationtů, což se projevuje zpomalením poklesu hodnot transmitance. Při -2,5 V dochází k prudké změně optické modulace prvku. Proces odbarvování prvku je velmi pomalý a dochází k němu ihned po změně směru posunu potenciálu. Pík v oblasti 1 V odpovídá reakci na vrstvě V_2O_5 .



Obr. 66 Voltamogram cyklické voltametrie kompletního prvku (a) a optická modulace prvku v závislosti na změně polarizace elektrody při cyklické voltametii (b), měřeno při $\lambda=500$ nm, rychlost 20 mV/s.

Obr. 67 ukazuje ilustrativní fotografie zbarveného a odbarveného stavu kompletního prvku. Fotografie byly pořízeny na potištěném papíře kvůli kontrastu.



Obr. 67 Fotografie kompletního prvku, elektrody polarizovány ± 3 V. Zabarvený stav (a) a odbarvený stav (b).

9. ZÁVĚR

Práce se zabývá depozicí tenkých vrstev pro elektrochromní prvek různými metodami. Elektrochromní prvek klasické pětivrstvé konstrukce se skládá ze dvou transparentních elektricky vodivých vrstev, jedné aktivní elektrochromní vrstvy, jedné pasivní elektrochromní vrstvy a vrstvy iontového vodiče. Všechny vrstvy prvku jsou v současné době ve světě velmi intenzivně zkoumány, protože především elektrochromní okna se ukazují být odpovědí na vzrůstající náklady vynaložené na tepelnou pohodu ve výškových budovách. Každá z vrstev má své specifické a nezastupitelné vlastnosti.

Transparentní elektricky vodivé vrstvy SnO_2 byly deponovány pyrolytickým rozkladem výchozího roztoku. Nejdříve bylo optimalizováno složení výchozího roztoku sloučenin cínu pro dosažení požadovaných vlastností vrstvy. Ukázalo se, že použitím roztoku chloridu cíničitého lze připravit vysoce vodivé opticky transparentní vrstvy, naproti tomu použití chloridu cínatého přináší výhody v podobě jednodušší přípravy roztoku. Proto byl hledán způsob jak využít chloridu cínatého tak, aby mohlo být dosaženo srovnatelných výsledků. Termogravimetrickou analýzou hydroxidů připravených z obou chloridů bylo zjištěno, že při použití chloridu cínatého dochází ke změně mocnosti cínu z Sn^{II} na Sn^{IV} , kdy tento proces zřejmě probíhá působením vzdušného kyslíku. To může být důvodem horších vlastností vrstev získaných z chloridu cínatého.

Jako oxidační činidlo se v přípravě oxidických vrstev z jiných materiálů používá peroxid vodíku. Opět byly připraveny dvě hydroxidové sraženiny připravené z chloridu cínatého, přičemž do jedné byl přidán peroxid vodíku. Termogravimetrická analýza ukázala, že peroxidem ovlivněná sraženina pouze ztrácí hmotnost, zatímco sraženina bez peroxidu zvyšuje svou hmotnost mezi 200 a 400 °C. Je zřejmé, že peroxid vodíku přispívá k oxidaci cínu a jeho převodu ze dvoumocného na čtyřmocný přímo ve výchozím roztoku, což usnadňuje přeměnu rozkládajících se kapek roztoku na substrátu při pyrolýze. Peroxid vodíku byl tedy spolu s chloridem cínatým použit pro přípravu nových vrstev oxidu cíničitého. Srovnáním sady vzorků připravených z roztoků s peroxidem a bez peroxidu vyplynulo, že peroxidem oxidované vrstvy jsou transparentnější a elektricky vodivější.

Typ vodivosti deponovaných vrstev byl ověřen pomocí cyklické voltametrie s využitím znalostí elektrochemie polovodičů. Pro ověření netečnosti peroxidu vodíku k nejčastěji používaným dopantům, byly připraveny roztoky s přísadkou fluoridu amonného a chloridu antimonitého o různých koncentracích. U vrstev dopovaných fluorem byla nalezena minimální hodnota plošného odporu pro hmotnostní poměr

$[\text{NH}_4\text{F}/\text{SnCl}_2] = 7 \%$, vrstvy dopované antimonem vykazují minimální hodnotu při hmotnostním poměru $[\text{SbCl}_3/\text{SnCl}_2] = 0,4 \%$. Tyto výsledky souhlasí s údaji uváděnými v literatuře.

Měřením a vyhodnocením získaných dat bylo tedy jednoznačně prokázáno, že peroxid vodíku zlepšuje vlastnosti vrstev oxidu cínatého ve všech sledovaných oblastech. Negativní účinky nebyly pozorovány.

Aktivní elektrochromní vrstva WO_3 byla připravena elektrodepozicí z roztoku acetylované peroxowolframové kyseliny. Vrstvy byly deponovány různou dobu a po depozici žháný při různých teplotách. Tloušťka vrstvy lineárně roste s dobou depozice. Pomocí metody křemenných mikrovah byla zjištěna měrná hustota deponovaného materiálu $5,08 \text{ g/cm}^3$, což ukazuje na velmi porézní strukturu. To potvrdila také morfologická analýza, podle níž při žhání vrstev při teplotách nad $120 \text{ }^\circ\text{C}$ dochází ke zřetelné ztrátě poréznosti. Na druhou stranu rentgenová analýza neposkytla žádnou odezvu krystalové mřížky, což ukazuje na mikrokrytalickou strukturu vrstvy. Měřením optických spekter deponovaných vrstev se ukázalo, že žhání vrstvy při teplotě $60 \text{ }^\circ\text{C}$ má velmi pozitivní vliv na nízkou propustnost při interkalaci kationtů a pro vzorky deponované 8 nebo 10 minut jsou získané hodnoty významně lepší než uvádí literatura. Naopak žhání vrstev při teplotách nad $120 \text{ }^\circ\text{C}$ velmi zpomaluje kinetiku elektrodové reakce a optická odezva je velmi pomalá. Toto zřejmě souvisí s nízkou porézností těchto vrstev. Vzorky deponované méně než 8 minut vykazují vysoké hodnoty optické propustnosti v odbarveném stavu, jejich optická modulace je však nízká. Naproti tomu vzorky deponované více než 10 minut vykazují v odbarveném stavu velmi nízké hodnoty propustnosti. Studium změn hmotnosti vrstvy při interkalaci a deinterkalaci kationtů během měření cyklické voltametrie bylo zjištěno, že v prvních deseti cyklech jsou hmotnostní přírůstky při interkalaci výrazně vyšší než teoreticky vypočítané. To je zřejmě způsobeno pronikáním rozpouštědla elektrolytu do mezivinných prostor vrstvy WO_3 . Celosvětově poprvé byla sledována interkalace Na^+ iontů do vrstvy WO_3 připravené elektrodepozicí. Při porovnání kationtů Li^+ a Na^+ nebyl zjištěn zásadní rozdíl vlastností. Použitím elektrolytu s kationty Na^+ byla zaznamenána rychlejší odezva na změnu polarizace, při dlouhodobém cyklování se však ukázala horší stabilita vrstvy při interkalaci kationtů Na^+ . To může souviset s velikostí sodného iontu, který narušuje soudržnost vrstvy.

Pasivní elektrochromní vrstva V_2O_5 byla připravena metodou dip-coating z peroxovanadičitanového roztoku. Vrstvy byly deponovány z roztoku neředěného a roztoku ředěného destilovanou vodou v různých poměrech, a po depozici žháný při různých teplotách. Měřením bylo zjištěno, že neředěný roztok se nehodí pro přípravu opticky transparentních vrstev, protože tvoří příliš tlustou vrstvu. Optické propustnosti

při kladné i záporné polarizaci elektrody v elektrolytu významně vzrostly oproti propustnostem měřeným na vzduchu. Vliv míry naředění se projevuje především při oxidaci vrstvy (kladný potenciál), kdy nejnižších hodnot propustnosti je dosaženo při vlnových délkách 350–500 nm u vzorku naneseného z roztoku ředěného 20 ml vody. Žádný vliv žíhání na optické nebo elektrochemické vlastnosti nebyl nalezen. Elektrochemickým měřením byl zaznamenán významný rozdíl mezi ředěnými vzorky a neředěnými. Srovnáním voltamogramů bylo zjištěno, že ředěné vzorky vyžadují více než 20 cyklů ke stabilizaci vrstvy V_2O_5 . Cyklováním se dále již vlastnosti nemění. Naproti tomu neředěné vzorky mají stabilní vlastnosti po celou dobu cyklování. Proudové hustoty dosažené u neředěných vzorků jsou více než desetkrát vyšší než proudové hustoty zjištěné u ředěných vzorků. Vrstva připravená z nejméně ředěného roztoku dává největší plochu voltametrické křivky. Dalším ředěním se ztrácí některé píky, jiné se posouvají a přitom dochází ke zhoršování reverzibility vrstvy.

Funkční vzorek elektrochromního prvku byl vyroben podle poznatků zjištěných a uvedených v praktické části práce. Pro aktivní elektrodu byla použita vrstva WO_3 elektrolyticky deponovaná z roztoku po dobu 10 minut a žíhaná při 60 °C. Pasivní elektroda byla tvořena vrstvou V_2O_5 deponovaná z roztoku kyseliny peroxovanadičnej ředěné 20ml destilované vody. Jako elektrolyt byl použit UV zářením vytvrzený 0,5M $LiClO_4/PC/PMMA$ gel. Praktickým měřením byla ověřena funkčnost takového zařízení. Polarizací vrstvy oxidu wolframového záporným napětím a oxidu vanadičnej kladným napětím dochází k nejvýraznější barevné změně ΔT_s 60 % při vlnové délce 650 nm použitím ± 3 V.

Přínosem disertační práce je objasnění mechanismu oxidace oxidu cíničitého při tepelném rozkladu pyrolyticky deponovaného roztoku chloridu cíničitého a chloridu cínatého. Vliv použití peroxidu vodíku při přípravě oxidu cíničitého z roztoku chloridu cínatého byl měřením vlastností jasně demonstrován. Pomocí elektrolytické depozice byly vytvořeny aktivní elektrochromní vrstvy oxidu wolframového. Ty byly zkoumány z hlediska strukturálních, optických a elektrochemických vlastností. Porovnáván byl vliv teplotního žíhání a vliv doby depozice vrstvy. Získané výsledky byly v mnoha směrech lepší než udává světová literatura. Poprvé byla zkoumána interkalace Na^+ iontů do vrstvy oxidu wolframového připraveného elektrodepozicí. Byly také připraveny pasivní elektrochromní vrstvy oxidu vanadičnej s vysokou optickou propustností z vodného roztoku peroxovanadičnej kyseliny. Pomocí získaných poznatků byl sestaven funkční elektrochromní prvek.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] DEB, S.K. Optical and photoelectric properties and color centers in thin-films of tungsten oxide. *Philosophical Magazine*. 1973, roč. 27, s. 801-822. ISSN 0031-8086.
- [2] BURŠÍK, J. Vrstvy hexagonálních feritů typu magnetoflumbit ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) připravované metodou sol-gel [s.l.], 1996. 126 s. ČVUT v Praze. Dizertační práce.
- [3] Ústav skla a keramiky : Chemie a technologie skla [online]. c2001-2003 [cit. 2009-01-19]. Dostupný z WWW: <<http://www.vscht.cz/sil/chemtech/vyzkum/sol-gel/sol-gel.htm>>.
- [4] WATCHMAN, J. B., HABER, R. A. *Ceramic Films and Coatings*. New Jersey: Noyes Publications, 1993. 448 s. ISBN 0-8155-1318-6.
- [5] BRINKER, C.J., HURD, A.J., WARD, K.J. In *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*, eds. J. D. Mackenzie and D. R. Ulrich, Wiley, New York, 1988. 223 s. ISBN 0471624160.
- [6] PATIL, P.S. Versatility of chemical spray pyrolysis technique. *Materials Chemistry and Physics*. 1999, roč. 59, no. 3, p. 185-198. ISSN 0254-0584.
- [7] BUNSHAH, Rintan F. *Handbook of Deposition Technologies For Films and Coatings : Science, Technology and Applications*. 3rd edition. University of California at Los Angeles : Noyes Publications, 1994. 863 s. ISBN 0-8155-1337-2.
- [8] RUML, Vladimír, SOUKUP, Miloslav. *Galvanické pokovování*. 1. vyd. Praha : SNTL, 1981. 324 s. ISBN 04-614-81.
- [9] BAKER, T.A., BOSI, S.G., BELL, M.J., MACFARLANE, D.R., MONSMA, B.G., SKRYABIN, I., WANG, J. Degradation mechanisms in electrochromic devices based on sol-gel deposited thin films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 1995, roč. 39, s. 133-143. ISSN 0927-0248.
- [10] GUZMAN, G., DAHMANI, B., PUETZ, J., AEGERTER, M. A. Transparent Conducting Sol-gel ATO Coatings for Display Applications by an Improved Dip Coating Technique. *Thin Solid Films*. 2006, roč. 502, s. 281-285. ISSN 0040-6090.
- [11] HICHOU, A., KACHOUANE, A., BUBENDORFF, J. L., ADDOU, M., EBOU, J., TROYON, M., BOUGRINE, A. Effect of Substrate Temperature on Electrical, Structural, Optical and Cathodoluminescent Properties of $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis. *Thin Solid Films*. 2004, roč. 458, s. 263-268. ISSN 0040-6090.
- [12] GOETZBERGER, A., HEBLING, CH. Photovoltaic materials, past, present, future. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2000, roč. 62, s. 1-19. ISSN 0927-0248.
- [13] MORGAN, D. V., SALEHI, A., ALIYU, H. Y., BUNCE, R. W. Electro-optical Characteristics of Indium Tin Oxide (ITO) Films: Effect of Thermal Annealing. *Renewable Energy*. 1996, roč. 7, s. 205-208. ISSN 0960-1481.
- [14] KOROTCENKOV, G., BRINZARI, V., SCHWANK, J., DIBATTISTA, M., VASILIEV, A. Peculiarities of SnO_2 Thin Film Deposition by Spray Pyrolysis for Gas Sensor Application. *Sensors And Actuators B*. 2001, roč. 77, s. 244-252. ISSN 0925-4005.
- [15] PUETZ, J., GASPARRO, G., AEGERTER, M. A. Liquid Film Spray Deposition of Transparent Conducting Oxide Coatings. *Thin Solid Films*. 2003, roč. 442, s. 40-43. ISSN 0040-6090.
- [16] NISHIO, K., SEI, T., TSUCHIYA, T. Preparation and Electrical Properties of ITO Thin Films by Dip-coating Process. *Journal of Materials Science*. 1996, roč. 31, s. 1761-1766. ISSN 0022-2461.
- [17] SHANTHI, S., ANURATHA, H., SUBRAMANIAN, C., RAMASAMY, P. Effect of Fluorine Doping on Structural, Electrical and Optical Properties of Sprayed SnO_2 Thin Films. *Journal of Crystal Growth*. 1998, roč. 194, s. 369-373. ISSN 0022-0248.

- [18] AEGERTER, M. A., REICH, A., GANZ, D., GASPARRO, G., PÜTZ, J., KRAJEWSKI, T. Comparative Study of SnO₂:Sb Transparent Conducting Films Produced by Various Coating And Heat Treatment Techniques. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1997, roč. 218, s. 123-128. ISSN 0022-3093.
- [19] RAY, S. C., KARAMJAI, M. K., DASGUPTA, D. Tin Dioxide Based Transparent Semiconducting Films Deposited by the Dip-coating Technique. *Surface & Coatings Technology*. 1998, roč. 102, s. 73-80. ISSN 0257-8972.
- [20] PAWAR, B. N., JADKAR, S. R., TAKWALE, M. G. Deposition and Characterization of Transparent and Conductive Sprayed ZnO:B Thin Films. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2005, roč. 66, s. 1779-1782. ISSN 0022-3697.
- [21] JIANG, X., JIA, C. L., HONG, R. J. Microstructure Dependence of ZnO:Al Films on the Deposition Conditions and the Surface Morphology of Silicon Substrate. *Journal of Crystal Growth*. 2006, roč. 289, s. 464-471. ISSN 0022-0248.
- [22] ISHIDA, T., TAMURA, S., MOCHIYUKI, S., MIHARA, T., TABATA, O., PARK, J. I., SHIN, S. H., MAGARA, H. Highly Conductive Transparent F-doped Tin Oxide Films Were Prepared by Photo-CVD And Thermal-CVD. *Thin Solid Films*. 1996, roč. 281-282, s. 228-231. ISSN 0040-6090.
- [23] SHANTHI, S., ANURATHA, H., SUBRAMANIAN, C., RAMASAMY, P. Effect of Fluorine Doping on Structural, Electrical and Optical Properties of Sprayed SnO₂ Thin Films. *Journal of Crystal Growth*. 1998, roč. 194, s. 369-373. ISSN 0022-0248
- [24] AEGERTER, M. A., REICH, A., GANZ, D., GASPARRO, G., PÜTZ, J., KRAJEWSKI, T. Comparative Study of SnO₂:Sb Transparent Conducting Films Produced by Various Coating And Heat Treatment Techniques. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1997, roč. 218, s. 123-128. ISSN 0022-3093.
- [25] DJAOUED, Z., PHONG, V. H., BADILESCU, S., ASHRIT, P. V., GIROUARD, F. E., TRUONG, V. V. Sol-gel Prepared ITO films for Electrochromic Systems. *Thin Solid Films*. 1997, roč. 293, s. 108-112. ISSN 0040-6090.
- [26] ALAM, M. J., CAMERON, D. C. Optical And Electrical Properties of Transparent Conductive ITO Thin Films Deposited by Sol-gel Process. *Thin Solid Films*. 2000, roč. 377-378, s. 455-459. ISSN 0040-6090.
- [27] CARL, K., SCHMITT, H., FRIEDRICH, I. Optimization of Sputtered ITO Films With Respect to the Oxygen Partial Pressure and Substrate Temperature. *Thin Solid Films*. 1997, roč. 295, s. 151-155. ISSN 0040-6090.
- [28] LUXMANN, L., DOBNER, R. *Metall (Berlin)* 34 (1980) 821.
- [29] BATZILL, M., DIBOLD, U. The Surface and materials science of tin oxide. *Progress in Surface Science*. 2005, roč. 79, p. 47-154, ISSN 0079-6816.
- [30] GORDON, R.G. Criteria for choosing transparent conductors, *MRS Bulletin*. 2000, roč. 25, s. 52-57. ISSN 0883-7694.
- [31] KAMINS, T.I. Hall Mobility in Chemically Deposited Polycrystalline Silicon. *Journal of Applied Physics*. 1971, roč. 42, s. 4357-4365. ISSN 0021-8979.
- [32] LOMBOS, B.A., YEE, S., PIETRANTONIO, M., AVEROUS, M. Grain boundaries introduced deep levels in polysilicon. *Le Journal de Physique Colloques*. 1982, roč. 43, s. 199-206. ISSN 0302-0738.
- [33] THANGARAJU, B. Structural and electrical studies on highly conducting spray deposited fluorine and antimony doped SnO₂ thin films from SnCl₂ precursor. *Thin Solid Films*. 2002, vol 402, s. 71-78. ISSN 0040-6090.
- [34] GINLEY, D.S., BRIGHT, C. Transparent conducting oxides, *MRS Bulletin*. 2000, roč. 25, s. 15-18. ISSN 0883-7694.

- [35] THANGARAJU, B. Structural and electrical studies on highly conducting spray deposited fluorine and antimony doped SnO₂ thin films from SnCl₂ precursor. *Thin Solid Films*. 2002, vol 402, s. 71-78. ISSN 0040-6090.
- [36] PUETZ, J., GASPARRO, G., AEGERTER, M.A. Liquid film spray deposition of transparent conducting oxide coatings. *Thin Solid Films*. 2003, roč. 442, s. 40-43. ISSN 0040-6090.
- [37] GREEN, M. Atom Motion in Tungsten Bronze Thin Films. *Thin Solid Films*. 1978, roč. 50, s. 145-150. ISSN 0040-6090.
- [38] GRANQVIST, C.G. Electrochromic tungsten oxide films: Review of progress 1993-1998. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2000, roč. 60, s. 201-262. ISSN 0927-0248.
- [39] LEE, K.D. Preparation and electrochromic properties of WO₃ coating deposited by the sol-gel method. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 1999, roč. 57, s. 21-30. ISSN 0927-0248.
- [40] KRINGS, L.H.M., TALEN, W. Wet chemical preparation and characterization of electrochromic WO₃. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 1998, roč. 54, s. 27-37. ISSN 0927-0248.
- [41] LIVAGE, J., GUZMAN, G. Aqueous precursors for electrochromic tungsten oxide hydrates. *Solid State Ionics*. 1996, roč. 84, s. 205-211. ISSN 0167-2738.
- [42] XU, G., CHEN, L. Lithium diffusion in WO₃ films. *Solid State Ionics*. 1988, roč. 28-30, s. 1726-1728. ISSN 0167-2738.
- [43] DEEPA, M., SAXENA, T.K., SINGH, D.P., SOOD, K.N., AGNIHOTRY, S.A. Spin coated versus dip coated electrochromic tungsten oxide films: Structure, morphology, optical and electrochemical properties. *Electrochimica Acta*. 2006, roč. 51, s. 1974-1989. ISSN 0013-4686.
- [44] LIVAGE, J., GUZMAN, G. Aqueous precursors for electrochromic tungsten oxide hydrates. *Solid State Ionics*. 1996, roč. 84, s. 205-211. ISSN 0167-2738.
- [45] AVELLANEDA, C.O., BUENO, P.R., FARIA, R.C., BULHOES, L.O.S. Electrochromic Properties of Lithium Doped WO₃ Films Prepared by the Sol-gel Process. *Electrochimica Acta*. 2001, roč. 46, s. 1977-1981. ISSN 0013-4686.
- [46] AVELLANEDA, C.O., BUENO, P.R., FARIA, R.C., BULHOES, L.O.S. Electrochromic properties of lithium doped WO₃ films prepared by the sol-gel process. *Electrochimica Acta*. 2001, roč. 46, s. 1977-1981. ISSN 0013-4686.
- [47] AVELLANEDA, C.O., BUENO, P.R., FARIA, R.C., BULHOES, L.O.S. Electrochromic properties of lithium doped WO₃ films prepared by the sol-gel process. *Electrochimica Acta*. 2001, roč. 46, s. 1977-1981. ISSN 0013-4686.
- [48] OREL, B., KRAŠOVEC, U.O., ŠTANGAR, U.L., JUDEINSTEIN, P. All sol-gel electrochromic devices with Li⁺ ionic conductor, WO₃ electrochromic films and SnO₂ counter-electrode films. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 1998, roč. 11, s. 87-104. ISSN 1573-4846.
- [49] OREL, B., KRAŠOVEC, U.O., ŠTANGAR, U.L., JUDEINSTEIN, P. All sol-gel electrochromic devices with Li⁺ ionic conductor, WO₃ electrochromic films and SnO₂ counter-electrode films. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 1998, roč. 11, s. 87-104. ISSN 1573-4846.
- [50] MUNRO, B., KRÄMER, P., ZAPP, P., KRUG, H., SCHMIDT, H. All sol-gel electrochromic system for plate glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1997, roč. 218, s. 185-188. ISSN 0022-3093.
- [51] MUNRO, B., KRÄMER, P., ZAPP, P., KRUG, H., SCHMIDT, H. All sol-gel electrochromic system for plate glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1997, roč. 218, s. 185-188. ISSN 0022-3093.
- [52] BATHE, S.R., PATIL, P.S. Titanium doping effects in electrochromic pulsed spray pyrolysed WO₃ thin films. *Solid State Ionics*. 2008, roč. 179, s. 314-323. ISSN 0167-2738.
- [53] LINDE, J., THOMAS, J.O. Molecular dynamics simulation of the vanadium pentoxide gel host. *Solid State Ionics*. 1996, roč. 85, s. 1-7. ISSN 0167-2738.

- [54] ÖZER, N., SEBUNCU, S., CRONIN, J. Electrochromic Properties of Sol-gel Deposited Ti-doped Vanadium Oxide Film. *Thin Solid Films*. 1999, roč. 338, s. 201-206. ISSN 0040-6090.
- [55] BAHGAT, A.A., IBRAHIM, F.A., EL-DESOKY, M.M. Electrical and optical properties of highly oriented nanocrystalline vanadium pentoxide. *Thin Solid Film*. 2005, roč. 489, s. 68-73. ISSN 0040-6090.
- [56] RODELLA, C.B., MASTELARO, V.R. Structural characterization of the V₂O₅/TiO₂ system obtained by the sol-gel method. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2003, roč. 64, s. 833-839. ISSN 0022-3697.
- [57] JIN, A., CHEN, W., ZHU, Q., YANG, Y., VOLKOV, V.L., ZAKHAROVA, G.S. Structural and electrochromic properties of molybdenum doped vanadium pentoxide thin films by sol-gel and hydrothermal synthesis. *Thin Solid Films*. 2009, roč. 517, s. 2023-2028. ISSN 0040-6090.
- [58] LIVAGE, J. Sol-gel chemistry and electrochemical properties of vanadium oxide gels. *Solid State Ionics*. 1996, roč. 86-88, s. 935-942. ISSN 0167-2738.
- [59] BRETT, CH.M.A., BRETT, A.M.O. Electrochemistry. Principles Methods, and Applications. Oxford University Press, 1993. ISBN 0-19-855389-7.
- [60] Ústav kovových materiálů a korozního inženýrství : Laboratoř technologie kovových materiálů [online]. c2007 [cit. 2009-04-13]. Dostupný z WWW: <http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/labor/fyzmet03/teorie.htm>.
- [61] U.S. Geological Survey : X-Ray Powder Diffraction [online]. c2000 [cit. 2009-04-18]. Dostupný z WWW: <http://pubs.usgs.gov/info/diffraction/html>.
- [62] ALAM, M.J., CAMERON, D.C. Optical and electrical properties of transparent conductive ITO thin films deposited by sol-gel process. *Thin Solid Films*. 2000, roč. 337-338, s. 455-459. ISSN 0040-6090.
- [63] SANTOS-PENA, J., BROUSSE, T., SANCHEZ, L., MORALES, J., SCHLEICH, D.M. Antimony doping effect on the electrochemical behavior of SnO₂ thin film electrodes. *Journal of Power Sources*. 2001, roč. 97-98, s. 232-234, ISSN 0378-7753.
- [64] NISHIO, K., SEI, T., TSUCHIYA, T. Preparation and Electrical Properties of ITO Thin Films by Dip-coating Process. *Journal of Materials Science*. 1996, roč. 31, s. 1761-1766. ISSN 0022-2461.
- [65] THANGARAJU, B. Structural and electrical studies on highly conducting spray deposited fluorine and antimony doped SnO₂ thin films from SnCl₂ precursor. *Thin Solid Films*. 2002, vol 402, s. 71-78. ISSN 0040-6090.
- [66] BOUDA, V., MACH, P., PETR, J., ŠTUPL, K. *Vlastnosti a technologie materiálů*. Skriptum ČVUT v Praze, 1993.
- [67] LIBRA, Martin. Naprašování tenkých vrstev. Elektro [online]. 2003, roč. 4, č. 07 [cit. 2009-02-13]. Dostupný z WWW: <http://www.odbornecasopisy.cz/index.php?CenterContentExec=CenterCisloObsah¶m1=10053¶m2=10184>.
- [68] SUMANGALA DEVI AMMA, D., VAIDYAN, V.K., MANOJ, P.K. Structural, electrical and optical studies on chemically deposited tin oxide films from inorganic precursors. *Materials Chemistry and Physics*. 2005, roč. 93, s. 194-201. ISSN 0254-0584.
- [69] THANGARAJU, B. Structural and electrical studies on highly conducting spray deposited fluorine and antimony doped SnO₂ thin films from SnCl₂ precursor. *Thin Solid Films*. 2002, vol 402, s. 71-78. ISSN 0040-6090.
- [70] WANG, H., ZHANG, M., YANG, S., ZHAO, L., DING, L. Preparation and properties of electrochromic tungsten oxide film. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 1996, roč. 43, s. 345-352. ISSN 0927-0248.

- [71] DEEPA, M., SAXENA, TK.K., SINGH, D.P., SOOD, K.N., AGNIHOTRY, S.A. Spin coated versus dip coated electrochromic tungsten oxide films: Structure, morphology, optical and electrochemical properties. *Electrochimica Acta*. 2006, roč. 51, s. 1974-1989. ISSN 0013-4686.
- [72] PATIL, P.S., NIKAM, S.B., KADAM, L.D. Influence of substrate temperature on properties of sprayed WO₃ thin films. *Materials Chemistry and Physics*. 2001, roč. 69, s. 77-83. ISSN 0254-0584.
- [73] PATRA, A., AUDDY, K., GANGULI, D., LIVAGE, J., BISWAS, P.K. Sol-Gel electrochromic WO₃ coatings on glass. *Material Letters*. 2004, roč. 58, s. 1059-1063. ISSN 0167-577X.
- [74] DEEPA, M., SAXENA, TK.K., SINGH, D.P., SOOD, K.N., AGNIHOTRY, S.A. Spin coated versus dip coated electrochromic tungsten oxide films: Structure, morphology, optical and electrochemical properties. *Electrochimica Acta*. 2006, roč. 51, s. 1974-1989. ISSN 0013-4686.
- [75] LEFTHERIOTIS, G., YIANOULIS, P. Development of electrodeposited WO₃ films with modified surface morphology and improved electrochromic properties. *Solid State Ionics*. 2008, roč. 179, s. 2192-2197. ISSN 0167-2738.
- [76] GRANQVIST, C.G. Handbook of inorganic electrochromic materials. Amsterodam: Elsevier Science B.V., 1995. 633 s. ISBN 0-444-89930-8.
- [77] BOHNKE, O., VUILLEMIN, B., GABRIELLI, C., KEDDAM, M., PERROT, H., TAKENOUTI, H., TORRESI, R. An electrochemical quartz crystal microbalance study of lithium insertion into thin films of tungsten trioxide. I. Modeling of the ionic insetion mechanism. *Electrochimica Acta*. 1995, roč. 40, s. 2755-2765. ISSN 0013-4686.
- [78] DEEPA, M., SRIVASTAVA, A.K., SHARMA, S.N., GOVIND, SHIVAPRASAD, S.M. Microstructural and electrochromic properties of tungsten oxide thin films produced by surfactant mediated electrodeposition. *Applied Surface Science*. 2008, roč. 254, s. 2342-2352. ISSN 0169-4332.
- [79] REITER, J., VONDRÁK, J., MIČKA, Z. Solid-state Cd/Cd²⁺ reference electrode based on PMMA gel electrolytes. *Solid State Ionics*. 2007, roč. 177, s. 3501-3506. ISSN 0167-2738.
- [80] DEEPA, M., SAXENA, TK.K., SINGH, D.P., SOOD, K.N., AGNIHOTRY, S.A. Spin coated versus dip coated electrochromic tungsten oxide films: Structure, morphology, optical and electrochemical properties. *Electrochimica Acta*. 2006, roč. 51, s. 1974-1989. ISSN 0013-4686.
- [81] SOLARSKA, R., ALEXANDER, B.D., AUGUSTYNSKI, J. Electrochromic and photoelectrochemical characteristics of nanostructured WO₃ films prepared by a sol-gel method. *C.R.Chimie*. 2006, roč. 9, s. 301-306. ISSN 1631-0748.
- [82] DEEPA, M., SAXENA, TK.K., SINGH, D.P., SOOD, K.N., AGNIHOTRY, S.A. Spin coated versus dip coated electrochromic tungsten oxide films: Structure, morphology, optical and electrochemical properties. *Electrochimica Acta*. 2006, roč. 51, s. 1974-1989. ISSN 0013-4686.
- [83] SUBRAHMANYAM, A., KARUPPASAMY, A. Optical and electrochromic properties of oxygen sputtered tungsten oxide (WO₃) thin films. *Solar Energy Materials and Sollar Cells*. 2007, roč. 91, s. 266-274. ISSN 0927-0248.
- [84] KHOO, E., LEE, P.S., MA, J. Electrophoretic deposition (EPD) of WO₃ nanorods for electrochromic application. *Journal of European Ceramic Society*. 2009. ISSN 0955-2219.
- [85] LEFTHERIOTIS, G., YIANOULIS, P. Development of electrodeposited WO₃ films with modified surface morphology and improved electrochromic properties. *Solid State Ionics*. 2008, roč. 179, s. 2192-2197. ISSN 0167-2738.
- [86] DEEPA, M., SAXENA, TK.K., SINGH, D.P., SOOD, K.N., AGNIHOTRY, S.A. Spin coated versus dip coated electrochromic tungsten oxide films: Structure, morphology, optical and electrochemical properties. *Electrochimica Acta*. 2006, roč. 51, s. 1974-1989. ISSN 0013-4686.
- [87] SOLARSKA, R., ALEXANDER, B.D., AUGUSTYNSKI, J. Electrochromic and photoelectrochemical characteristics of nanostructured WO₃ films prepared by a sol-gel method. *C.R.Chimie*. 2006, roč. 9, s. 301-306. ISSN 1631-0748.

- [88] DEEPA, M., SHARMA, R., BASU, A., AGNIHOTRY, S.A. Effect of oxalic acid dihydrate on optical and electrochemical properties of sol-gel derived amorphous electrochromic WO₃ films. *Electrochimica Acta*. 2005, roč. 50, s. 3545-3555. ISSN 0013-4686.
- [89] LIVAGE, J. Sol-gel chemistry and electrochemical properties of vanadium oxide gels. *Solid State Ionics*. 1996, roč. 86-88, s. 935-942. ISSN 0167-2738.
- [90] KREJZA, O. *Gel polymer electrolytes for electrochromic devices*. Brno: Brno University of Technology, Faculty of Electrical Engineering and Communications, 2009. 117 s. Tutor Prof. Ing. Jiří Vondrák, DrSc.

Seznam symbolů a zkratk

ρ	(Ωm)	Měrný elektrický odpor
η	($\text{N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$)	Viskozita kapaliny
ρ	(kg/m^3)	Hustota kapaliny
ϑ	($^\circ$)	Úhel dopadu rentgenového záření
ε	($1/\text{mol}\cdot\text{m}$)	Absorpční koeficient
Φ	(Ω^{-1})	Ukazatel kvality TCO vrstev
ΔOD	(-)	Optická hustota
a	(m)	Tloušťka vrstvy
A	(g/C)	Elektrochemický ekvivalent látky
A_s	(-)	Absorbance
c	(mol/l)	Koncentrace roztoku
CE	(m^2/C)	Elektrochromní účinnost
C_F	(-)	Faktor citlivosti křemenného krystalu
C_O	(mol/l)	Koncentrace částic oxidované formy
C_R	(mol/l)	Koncentrace částic redukované formy
d	(m)	Vzdálenost dvou sousedních rovin atomů
E	(V)	Potenciál elektrody
E_0	(V)	Standardní potenciál redoxní reakce
F	(C/mol)	Faradayova konstanta
F_0	(lx)	Intenzita světla vstupujícího do měřeného prostředí
F_a	(lx)	Intenzita světla pohlcená měřeným prostředím
F_m	(lx)	Intenzita světla vystupujícího z měřeného prostředí
F_r	(lx)	Intenzita světla odraženého od měřeného prostředí
g	(m/s^2)	Gravitační zrychlení
h	(m)	Tloušťka vrstvy
ISC	(C/m^2)	Nábojová kapacita
l	(m)	Délka optické dráhy
m	(g)	Hmotnost
M_w	(g/mol)	Molekulová nebo atomová hmotnost
N	($1/\text{m}^3$)	Koncentrace nosičů
k	(-)	Řád difrakce
n	(-)	Počet elektronů přenesených při elektrochemické reakci
Q	(C)	Náboj
R_m	(J/K·mol)	Univerzální plynová konstanta
R_{sh}	(Ω/\square)	Plošný odpor
S	(m^2)	Plocha elektrody
T	(K)	Teplota
T_s	(-)	Transmitance, optická propustnost
U_{dep}	(V)	Elektrodepoziční potenciál
v	(m/s)	Rychlost vytažení substrátu
z	(-)	Počet elektronů, které jsou potřeba při vyloučení jedné molekuly
γ	(N/m)	Povrchové napětí
λ	(m)	Vlnová délka
μ_H	($\text{m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	Hallova pohyblivost nosičů
E_λ	(V)	Přepínací potenciál

AIBN	Azo-bis-(isobutyronitril)
ATO	Antimonem dopovaná vrstva oxidu cíničitého
BBE	Benzoinetyler
DC	Dip-coating metoda
DTA	Diferenční termická analýza
DTG	Derivační termogravimetrická křivka
EC	Aktivní elektrochromní vrstva
ECD	Elektrochromní zařízení
EDMA	Etylen-dimetakrylát
EL	Elektrolyt
Fc/Fc ⁺	Redoxní systém ferocen-ferocenium
FTO	Fluorem dopovaná vrstva oxidu cíničitého
FZ	Faradayův zákon
IS	Pasivní elektrochromní vrstva
ITO	Cínem dopovaná vrstva oxidu inditého
MMA	Metylmetakrylát
ND	Neředěný roztok
PC	Propylen karbonát
QCM	Křemenné mikrováhy
RT	Pokožová teplota
RTG	Rentgenové záření
SC	Spin-coating metoda
SP	Sprej-pyrolytická metoda
TCO	Obecné označení pro transparentní elektricky vodivý oxid
TG	Termogravimetrická analýza
UV	Ultrafialové záření
VIS	Viditelné záření
Ox	Oxidová forma
R	Redukovaná forma

Curriculum Vitae

Jméno: Ing. Michal MACALÍK

Datum narození: 7. 1. 1980 v Uherském Hradišti

Kontakt: michal.macalik@seznam.cz

Vzdělání

2004 – 2008

Doktorské studium: VUT v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, obor Mikroelektronika a technologie

1998 – 2004

Magisterské studium: VUT v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, obor Elektrotechnická výroba a management

1994 – 1998

Střední průmyslová škola Uherské Hradiště, obor Management v elektrotechnice

Jazykové znalosti

Angličtina - střední znalost

Němčina - základní znalost

Praxe

2005 - dosud

Vysoké učení technické v Brně, Ústav elektrotechnologie
Technicko-hospodářský pracovník

Stáž

2005 (dva týdny)

The National Institute of Chemistry, Ljubljana, Slovenia

Účast na řešení projektů

2005 - dosud

Zdroje, akumulace a optimalizace využití energie v podmínkách trvale udržitelného rozvoje

2006 - 2008

Pohyblivost a vodivost iontů v gelových elektrolytech metodou nukleární magnetické rezonance

2007

Návrh a výroba zařízení pro přípravu tenkých vrstev

2009 - dosud

Výzkum vlastností nových polymerních elektrolytů a způsoby jejich kontaktování s uhlíkovými elektrodovými hmotami