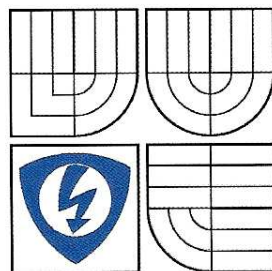


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH
TECHNOLOGIÍ

ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

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

TENKÉ VRSTVY OXIDU WOLFRAMOVÉHO PRO ELEKTROCHROMNÍ SOUČÁSTI

THIN LAYER WO₃ FOR ELECTROCHROMIC DEVICES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

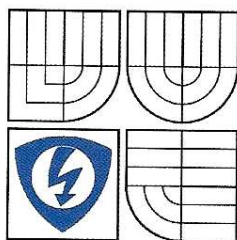
IVAN JAKUBIS

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. MARIE SEDLAŘÍKOVÁ, CSc.

BRNO 2009



VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta elektrotechniky
a komunikačních technologií

Ústav elektrotechnologie

Bakalářská práce

bakalářský studijní obor
Mikroelektronika a technologie

Student: Ivan Jakubis
Ročník: 3

ID: 78580
Akademický rok: 2008/2009

NÁZEV TÉMATU:

Tenké vrstvy oxidu wolframového pro elektrochromní součásti

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Seznamte se s teorií elektrochromismu a prostudujte zahraniční odbornou literaturu týkající se depozice elektrochromních vrstev oxidu wolframu.

Ověřte prakticky možnost použití elektrodpozice pro přípravu vrstev oxidu wolframu na skleněný substrát pokrytý tenkou vodivou vrstvou.

U získaných vzorků proměřte jejich elektrochromní vlastnosti a výsledky vyhodnoťte.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

Termín zadání: 9.2.2009

Termín odevzdání: 3.6.2009

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

prof. Ing. Radimír Vrba, CSc.

Předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

Autor bakalářské práce nesmí při vytváření bakalářské práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

Abstrakt:

Predkladaná práca sa zaoberá problematikou elektrochromizmu a problematikou nanášacej metódy elektrodepozície. Pomocou elektrodepozície sú vytvárané tenké elektrochromické vrstvy oxidu volfrámového (WO_3) na sklenené substráty pokryté tenkou transparentnou elektrónovo vodivou vrstvou $\text{SnO}_2\text{:F}$ (FTO). V práci sa vyhodnocujú elektrochromické vlastnosti jednotlivých substrátov deponovaných rozličným časom. Následne sa vyhodnocujú elektrochromické vlastnosti substrátov v závislosti na vypaľovacej teplote. V práci sú porovnané elektrolyty LiClO_4 a NaClO_4 .

Abstract:

This work deals with issues of electrochromism and coating method electrodeposition. Electrochromic thin-films of tungsten oxide (WO_3) have been electrodeposited on glass substrates covered with transparent conductive thin-film $\text{SnO}_2\text{:F}$ (FTO). Electrochromic characteristics of these substrates that were electrodeposited for different times have been studied. Then there have been studied the impact of various annealing temperatures on electrochromic characteristics. In this work also have been compared electrolytes LiClO_4 and NaClO_4 .

Kľúčové slová:

Elektrochromizmus, elektrodepozícia, tenké vrstvy, oxid volfrámový, vypaľovanie.

Keywords:

Electrochromism, electrodeposition, thin films, tungsten oxide, annealing.

Bibliografická citácia diela:

JAKUBIS, I. *Tenké vrstvy oxidu wolframového pro elektrochromní součásti*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2009. 60 s.
Vedúci bakalárskej práce doc. Ing. Marie Sedlářiková, CSc.

Prehlásenie autora o pôvodnosti diela:

Prehlasujem, že som túto vysokoškolskú kvalifikačnú prácu vypracoval samostatne pod vedením vedúceho bakalárskej práce, s použitím odbornej literatúry a ďalších informačných zdrojov, ktoré sú všetky citované v práci a uvedené v zozname literatúry. Ako autor uvedenej bakalárskej práce ďalej prehlasujem, že v súvislosti s vytvorením tejto bakalárskej práce som neporušil autorské práva tretích osôb, najmä som nezasiahol nedovoleným spôsobom do cudzích autorských práv osobnostných a som si plne vedomí následkov porušenia ustanovenia § 11 a nasledujúceho autorského zákona č. 121/2000 Sb., vrátane možných trestnoprávných dôsledkov vyplývajúcich z ustanovenia § 152 trestného zákona č. 140/1961 Sb.

V Brne dňa 1. 6. 2009

.....
Ivan Jakubis

PodĎakovanie:

Ďakujem vedúcemu bakalárskej práce Ing. Marie Sedlářikovej, CSc. za poskytnutie priestoru k realizácii experimentálnych prác a Ing. Michalovi Macalíkovi za usmernenie a metodické vedenie pri plnení úloh realizovaných v návaznosti na bakalársku prácu, a za poskytnutie vhodnej odbornej literatúry.

Obsah:

1	ÚVOD.....	- 6 -
2	TEORETICKÁ ČASŤ.....	- 7 -
2.1	Elektrochromizmus	- 7 -
2.1.1	Elektrochromický prvok.....	- 9 -
2.1.2	Elektrochromický proces.....	- 9 -
2.1.2.1	Základná myšlienka	- 9 -
2.1.2.2	Proces zafarbenia elektrochromického prvku.....	- 10 -
2.2	Materiály pre elektrochromické vrstvy	- 12 -
2.2.1	Elektrochromické materiály	- 9 -
2.2.1.1	Anorganické katodické zlúčeniny.....	- 12 -
2.2.1.2	Anorganické anodické zlúčeniny.....	- 15 -
2.2.1.3	Organické a polymérne zlúčeniny.....	- 16 -
2.2.2	Materiály pre elektrolyty	- 9 -
2.2.3	Materiály pre reverzibilné elektródy	- 9 -
2.2.4	Materiály pre transparentné elektrónovo vodivé vrstvy	- 9 -
2.3	Technológia prípravy tenkých vrstiev	- 19 -
2.3.1	Chemické metódy.....	- 9 -
2.3.1.1	Elektrodepozícia	- 19 -
2.3.1.2	Metóda sól-gél	- 20 -
2.3.1.3	Metóda dip-coating.....	- 21 -
2.3.1.4	Metóda spin-coating	- 23 -
2.3.1.5	Porylytická metóda	- 24 -
2.3.2	Fyzikálne metódy	- 9 -
2.3.2.1	Vákuové naparovanie.....	- 24 -
2.3.2.2	Iónové naprašovanie	- 25 -
2.4	Cyklická voltametria	- 26 -
3	PRAKTICKÁ ČASŤ	- 28 -
3.1	Príprava elektrochromických vrstiev WO ₃	- 28 -
3.2	Elektrodepozícia WO ₃ na sklenený substrát	- 29 -
3.3	Postup merania.....	- 32 -
3.4	Vyhodnotenie závislosti elektrických a optických vlastností vrstvy WO ₃ na dobe deponovania.....	- 34 -
3.5	Vyhodnotenie závislosti elektrických a optických vlastností vrstvy WO ₃ na teplote vypaľovania	- 39 -
3.6	Vyhodnotenie závislosti elektrických a optických vlastností vrstvy WO ₃ na druhu elektrolytu	- 47 -
3.7	Použité meracie prístroje.....	- 54 -
4	ZÁVER.....	- 56 -
5	ZOZNAM POUŽITÝCH ZDROJOV	- 59 -

1 Úvod

História elektrochromizmu sa začína datovať od roku 1969, kedy jej existenciu objavil Dr. Satyen K. Deb na vrstve oxidu volfrámového (WO_3).

Elektrochromizmus je vratný optický jav, pri ktorom nastáva spektrálny posun indukovaný poľom. Pomocou elektrochromizmu a jeho vlastností je možné riadiť transmitanciu (priepustnosť), reflektanciu (odraz) alebo zmenu farebného kontrastu. Prednosťou pri využití tohto javu je jeho technologická jednoduchosť, relatívne nízke náklady na výrobu a možnosť pokrytia veľkých plôch [1].

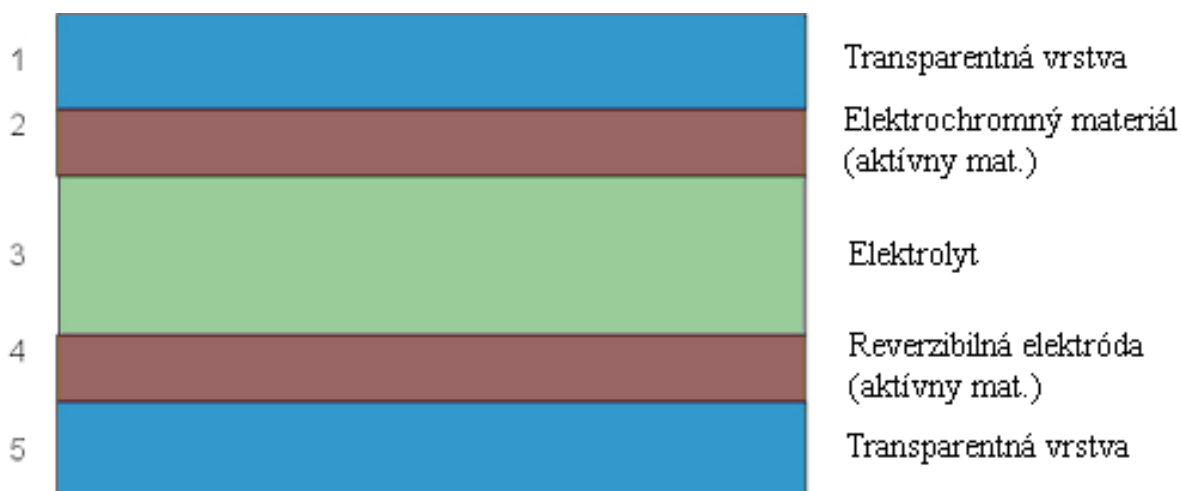
I keď je tento jav známy už dlhú dobu, jeho hlavné využitie v praxi sa zavádza až v súčasnosti. Moderná veda dneska ponúka niekoľko princípov, ako riadiť optickú priepustnosť alebo reflektivitu okien a iných transparentných predmetov. Dnešné výskumy elektrochromizmu sú sústredované predovšetkým na experimentoch, pretože i keď je jeho samotná technologická podstata jednoduchá, je veľmi obtiažne zhotoviť matematické modely alebo detailné popisy tohto javu. Hľadajú a skúšajú sa preto rôzne materiály s vhodnými elektrochromnými vlastnosťami, ich nanášanie v tenkých vrstvách, ich kvalita a životnosť. Z ekonomického hľadiska je nanášanie tenkých vrstiev fyzikálnymi metódami (iónová implantácia, vákuové naparovanie, naprašovanie) v porovnaní s chemickými metódami pomerne nákladné, obzvlášť pri použití na veľkých plochách, preto je hlavná pozornosť venovaná k vytváraniu tenkých elektrochromických vrstiev novými chemickými metódami.

2 Teoretická časť

2.1 Elektrochromizmus

2.1.1 Elektrochromický prvok

Pre využitie elektrochromického javu v praxi je nutné vytvoriť “sendvičovú” štruktúru, najčastejšie o piatich vrstvách s rôznymi vlastnosťami, viď obr. 1.



Obr. 1: Schéma elektrochromického prvku

Vonkajšie vrstvy (vrstva 1 a 5) sú tvorené transparentným materiálom s vysokou priepustnosťou svetla a s technologicky nanesenou vodivou vrstvou s vysokou elektrickou vodivosťou. Stredná vrstva (vrstva 3) – elektrolyt – je vodičom iónovým. Vrstvy 2 a 4 sú realizované vlastným aktívnym materiálom s vodivosťou zmiešanou. Vrstva 2 predstavuje samotný elektrochromický materiál, vrstva 4 slúži k zachytávaniu iónov a býva označovaná ako opačná elektróda, táto vrstva môže tiež fungovať ako elektrochromický materiál, potom sa elektrochromický prvok stáva komplementárnym [2].

- **Vrstva transparentná**

Na túto vrstvu sa v podstate kladú štyri hlavné nároky:

1. vysoká priepustnosť svetla v rozsahu vlnových dĺžok okolo 0,35 μm až 1,5 μm ,
2. vysoká elektrická vodivosť,
3. chemicky a elektrochemicky nezlučiteľná,

4. dostatočná mechanická pevnosť.

Do praktickej výroby by sa následne dala vložiť ešte jedna podmienka a to ekonomická únosnosť pre veľké plochy (toto však platí viac alebo menej pre všetky ostatné vrstvy).

Na túto vrstvu sa pripája elektrické napätie a jej úlohou je jednak rovnomerné rozloženie potenciálu po celej ploche a zároveň sa stáva zdrojom pre inzerciu elektrónov do aktívnej vrstvy alebo naopak základňou pre odoberanie elektrónov z aktívnej vrstvy. Ako transparentný materiál je vo väčšine prípadov možné použiť sklo pre svoje mechanické, optické a chemické vlastnosti.

• Vrstva elektrochromického materiálu

K tomu aby interkalačná zlúčenina mohla byť elektrochromickým materiálom musia byť splnené tieto podmienky:

1. prítomnosť farebných centier , ktoré zaisťujú optickú absorpciu vo viditeľnom svetelnom spektre,
2. kryštalografická štruktúra umožňujúca elektrochemickú interkaláciu atómov alebo iónov host'a do hostiteľa,
3. zmiešaná tj. iónová alebo elektrónová vodivosť.

Ide o samotnú aktívnu vrstvu elektrochromického prvku. Príma elektróny z transparentnej vrstvy a ióny elektrolytu, k tomu dochádza za účasti vonkajšieho elektrického poľa, ktoré vyvoláva elektrochemické procesy inzercie iónov a elektrónov. Pri tomto procese by nemalo dochádzať k zmene kryštalografickej štruktúry hostiteľskej látky, ale iba k chemickej zmene zloženia látky a tým aj k zmene optických vlastností. Preto sa pri opačnom deji, vyvolanom vonkajším elektrickým poľom opačnej polarít, vracia látka do pôvodného stavu (pri vylučovaní ako iónov tak i elektrónov).

Vplyvom vhodnej zmeny svojho zloženia, sa u tejto vrstvy zmení svetelná priepustnosť v rozmedzí viditeľného spektra, alebo farebný kontrast prechádzajúceho svetla.

• Vrstva elektrolytu

Vrstva iónového vodiča teda elektrolytu, slúži ako zdroj iónov pre ich inzerciu do aktívnej vrstvy. Preto elektrolyt elektrochromických prvkov musí umožňovať rýchly

prenos nosných iónov medzi aktívnymi vrstvami tj. medzi elektrochromickou vrstvou a medzi opačnou elektródou. Musí mať pomerne vysokú vodivosť (väčšiu ako 10^{-12} S/cm pri izbovej teplote), dobrú svetelnú priepustnosť a mechanickú odolnosť.

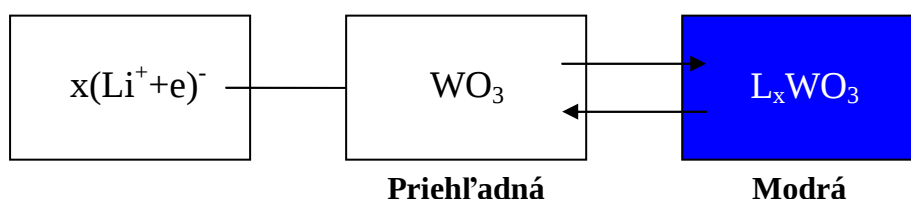
- **Reverzibilná elektróda**

Jedná sa o vrstvu zachytávajúcu ióny, čím sa po odstránení vonkajšieho elektrického poľa vyrovná potenciál vo vnútri štruktúry. Materiál vrstvy má podobné vlastnosti ako materiál u elektrochromickej vrstvy a v mnohých prípadoch sa na tvorbu reverzibilnej elektródy používa práve elektrochromický materiál. Všeobecne však materiál opačnej elektródy nemusí pri procesoch inzercie a deionizácie meniť svoju svetelnú priepustnosť alebo farebný kontrast [3].

2.1.2 Elektrochromický proces

2.1.2.1 Základná myšlienka

Elektrochromizmus je založený na fakte, kedy látka môže vplyvom zmeny svojho zloženia meniť svoju svetelnú priepustnosť alebo farebný kontrast a ďalej na princípe interkalačných zlúčenín, tj. môžeme meniť zloženie látky pomocou inzercie atómov alebo molekúl bez toho, aby sa zmenila jej kryštalografická štruktúra. Tento jav popisuje obr. 2.



Obr. 2: Reakcia vrstvy WO_3 pri inzercii iónov [4]

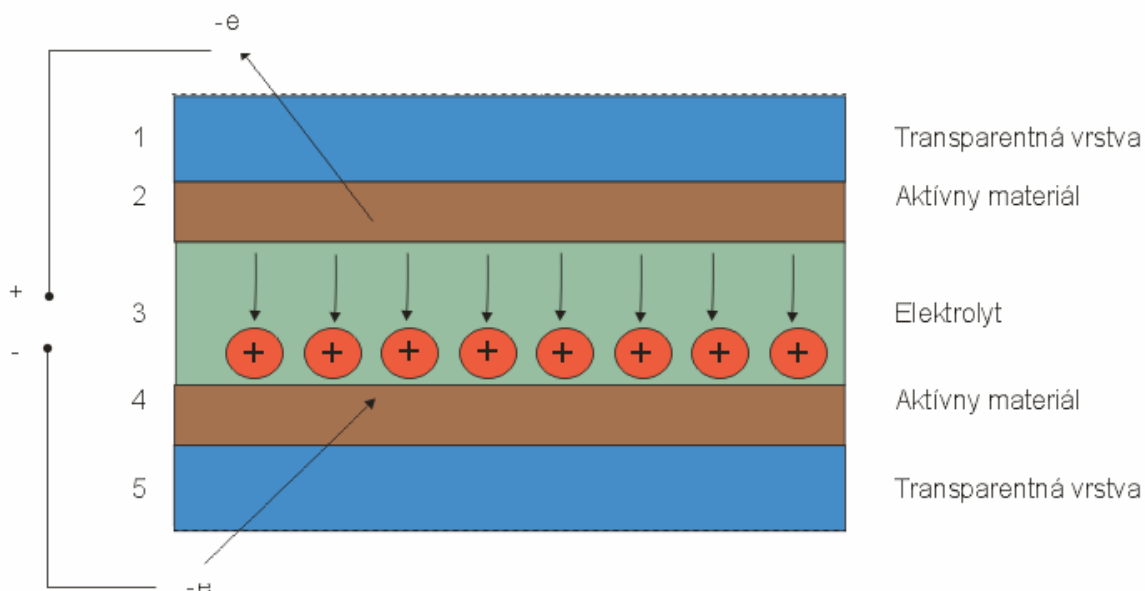
Ako je vidieť z obrázku, tenká vrstva čistého oxidu volfrámu WO_3 je dostatočne priehľadná. Po inzercii iónov (v tomto prípade Li^+ označuje kladné ióny lítia) vzniká látka s novým chemickým zložením a vrstva sa zafarbí do modra. Chemický pohľad nám dáva rovnica (1) [16]. Vratnosť tejto reakcie je naznačená opačnými šípkami.



Ak teda zaistíme pre elektrochromickú vrstvu zdroj elektrónov a iónov, možno túto vrstvu opakovane zafarbovať a odfarbovať striedaním polarity priloženého vonkajšieho napätia. To nám práve umožňuje konštrukcia elektrochromického prvku tak, ako bola definovaná v predchádzajúcej kapitole [4] [5].

2.1.2.2 Proces zafarbenia elektrochromického prvku

Proces zafarbenia elektrochromického prvku je naznačený na obr. 3.



Obr. 3: Princíp elektrochromického deja pri použití katodických zlúčenín

Privedením záporného napätia na transparentnú vrstvu s elektrickou vodivosťou, vzniká v tejto vrstve prebytok záporného náboja a elektróny sú z nej vylučované do elektrochromického materiálu. Týmto vzniká v elektrochromickej vrstve nábojová nerovnováha a začnú sa do nej injektovať kladné ióny z elektrolytu. Následkom injekcie iónov sa zmení zloženie elektrochromického materiálu a dochádza k zmene optických vlastností aktívnej vrstvy. Do kladnej elektródy sú rozdielom potenciálov privádzané elektróny z reverzibilnej elektródy.

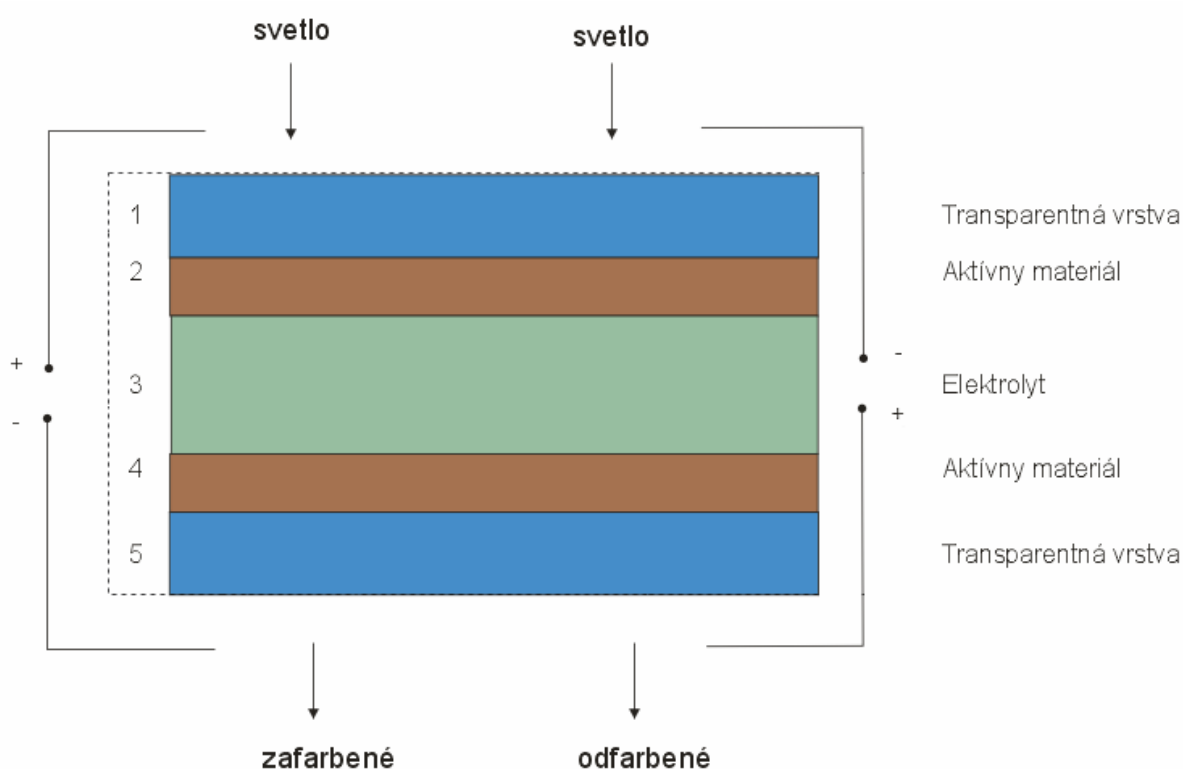
Po odstránení priloženého vonkajšieho napätia sú jednotlivé potenciály medzi vrstvami vyrovnané a nedochádza medzi nimi k žiadnej ďalšej výmene častíc.

Elektrochromický prvok zostáva zafarbený, až do chvíle než naňho privedieme vonkajšie napätie opačnej polarity (vid'. obr. 4) [4].

Privedením napätia opačnej polarity sa z elektrochromickej vrstvy začnú vylučovať elektróny naspäť do transparentnej vrstvy a ióny do elektrolytu, čím sa optické vlastnosti vracajú do pôvodného stavu.. Opäť dochádza k vyrovnaniu potenciálov medzi vrstvami a preto sa po odstránení vonkajšieho priloženého elektrického poľa nič nezmení.

Popísaný proces odpovedá situácii pri použití katodických zlúčenín ako elektrochromického materiálu. Pri použití anodických zlúčenín je proces obdobný (iba s opačnou polaritou a opačne nabitými iónmi).

Spôsob zafarbenia elektrochromického materiálu je daný hostiteľským materiálom. Intenzita je potom úmerná množstvu vloženého náboja a veľkosti priloženého vonkajšieho napätia. Intenzita zafarbenia však môže závisieť na viacerých faktoroch a to na teplote a na spôsobe prípravy substrátu, ak je látka kryštalická potom i na tvare a rozmeroch kryštalickej mriežky, pórozite povrchu a obsahu nečistôt [3].



Obr. 4: Procesy zafarbenia a odfarbenia elektrochromického prvku

2.2 Materiály pre elektrochromické vrstvy

2.2.1 Elektrochromické materiály

Poznáme veľké množstvo materiálov vykazujúcich elektrochromizmus. Existujú zlúčeniny ako anorganické tak organické, tekuté i pevné.

Elektrochromické materiály môžeme rozdeliť do troch základných skupín:

1. anorganické katodické zlúčeniny,
2. anorganické anodické zlúčeniny,
3. organické a polymérne zlúčeniny.

Skupina →	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
↓ Perióda																		
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	*	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	**	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Uub	113 Uut	114 Uuq	115 Uup	116 Uuh	117 Uus	118 Uuo
	prvky pre katodické zlúčeniny prvky pre anodické zlúčeniny																	
(f)	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu			
(m)	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr			

Obr. 5: Prehľad prvkov použiteľných pre anodické a katodické zlúčeniny elektrochromických materiálov

2.2.1.1 Anorganické katodické zlúčeniny

Tieto zlúčeniny sú materiály, ktorých elektrochromické zafarbenie je vyvolané katodickou polarizáciou, teda redukčným procesom. V našom prípade je tento proces podrobne popísaný v kapitole 2.3.2. Najznámejšími študovanými materiálmi tejto kategórie sú oxidy volfrámu, vanádia, molybdénu a titánu vo svojom najvyššom oxidačnom stupni (WO_3 , V_2O_5 , MoO_3 , a TiO_2) a zmiešané oxidy týchto kovov. Ďalej potom prípadné

redukované formy týchto oxidov tzv. bronz. Inzerovanými iónmi sú väčšinou alkalické kovy (lítium, sodík, draslík) a vodík.

Elektrolytom býva roztok príslušnej soli v aprotickom rozpúšťadle (pre inzerciu alkalických kovov) alebo vo vode (pre inzerciu vodíku). Rovnako pevné iónové a polymérne elektrolyty boli úspešne využité pri konštrukcii elektrochromických zariadení.

Intenzita zafarbenia je závislá predovšetkým na množstve prejdeného náboja a hrúbke filmu aktívneho materiálu. Spôsob zafarbenia je daný druhom materiálu a vkladaneho iónu a jeho intenzita závisí na množstve vložených častíc. Ak definujeme kapacitu hostiteľského materiálu N_{MAX} ako maximálny počet vložených iónov v jednotke objemu, potom relatívne obsadenie $q = N/N_{MAX}$ určuje nielen intenzitu zafarbenia, ale i vnútorný elektrochemický potenciál iónu v tomto inzerovanom materiáli, ktorý je závislý na teplote. Preto aj intenzita zafarbenia elektrochromickej zlúčeniny závisí na teplote [1] [6].

- **Volfrám**

Volfrám bol po prvý krát predpokladaný Petrom Wolulfenom v roku 1779, ktorý po preskúmaní volframitu vyvodil, že musí obsahovať novú chemickú zlúčeninu. V Španielsku roku 1783 bol volfrám úspešne izolovaný redukciou z kyseliny použitím uhlia. Za objaviteľov tohto prvku sú považovaní José a Fausto Elhuyarovi. Nachádza sa vo viacerých horninách napr. volframit a scheelit a je známy pre svoje silné fyzikálne vlastnosti. V čistej forme je zväčša používaný v elektronike a jeho mnohé zmesi a zliatiny sú široko využívané vo viacerých oblastiach (najznámejšie v žiarovkách).

Volfrám je oceleovo sivý až biely tvrdý kov, má protónové číslo 74, atómovú hmotnosť $183,84 \text{ g.mol}^{-1}$, hustotu $19,25 \text{ g.cm}^{-3}$, teplotu tavenia $3422 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a elektrický odpor $52,8 \text{ n}\Omega.\text{m}$. Dá sa rezať pílkou na železo, keď je vo veľmi čistom stave, v menej čistom stave je krehký a ťažko obrábatelný. Má najvyššiu teplotu tavenia, najnižší tlak v plynnom skupenstve a najvyššiu silu v ťahu pri teplotách nad $1650 \text{ }^{\circ}\text{C}$ zo všetkých kovov. Takmer vôbec nekoroduje, poškodený môže byť iba v malej miere minerálnymi kyselinami. Volfrám si vytvára ochrannú vrstvu z oxidu, pri vystavení na vzduchu môže pri vysokých teplotách zoxidovať celý. V zliatine s oceľou veľmi zvyšuje jej tvrdosť. Chemicky je kovový volfrám veľmi stály. Odoláva pôsobeniu väčšiny bežných minerálnych kyselín. S kyslíkom a halogénmi reaguje až za značne vysokých teplôt. Pre jeho rozpúšťanie je najúčinnější

zmes kyseliny dusičnej a kyseliny fluorovodíkovej. Najľahšie sa kovový volfrám rozkladá alkalickým tavením napríklad so zmesou dusičnanu draselného a hydroxidu sodného.

Je pomerne vzácny, celosvetovo významné zásoby týchto minerálov sú v Bolívií, Kalifornii, Číne, Colorade, Portugalsku, Rusku, a v Južnej Kórei (spolu s Čínou predstavujú približne 75% svetových zásob). V Európe sú ďalšie menšie zásoby v Rakúsku, Francúzsku a Veľkej Británii. Ako druhotná surovina sa používa šrot volfrámu vo forme triesok, pilín a prachu z brúsenia a šrot ťažkých kovov. Komerčne je tento kov vyrábaný redukovaním oxidu volfrámu s vodíkom alebo uhlíkom. Volfrám je kov so širokou škálou použitia. Najpoužívanejší je karbid volfrámu (W_2C , WC) v cementovaných karbidoch. Cementované karbidy sú materiály odolné voči opotrebeniu používané v hutníctve a ako konštrukčný materiál. Volfrám je široko využívaný v žiarovkách a ako vlákno alebo elektródy vo vákuových trubiciach, pre jeho schopnosť vytvoriť veľmi tenké drôty a jeho vysokú teplotu tavenia. Je vhodný do vesmíru a pre použitie pri veľmi vysokej teplote napr. elektroniku, vykurovanie a pri zváraní. Používa sa pri tvorení zliatin s inými tvrdými kovmi, ktoré sú používané v armáde, odvod tepla, alebo ako závažia. Zliatiny s volfrámom sú používané v lopatkách turbín, nástrojovej oceli, a pre súčiastky a poťahy odolné voči opotrebeniu. V druhej svetovej vojne sa používal ako jadro protipancierových striel [12] [13].

- **WO_3 ako elektrochromická vrstva**

Elektrochromická vrstva na báze WO_3 je v dnešnej dobe najintenzívnejšie skúmaným elektrochromickým materiálom.

Tento mechanizmus bol po prvý krát popísaný Faughnmanom a spol.. Prišli k záveru, že optické charakteristiky amorfnej vrstvy WO_3 sú spôsobené intervalenčným prenosom medzi 5. a 6. valenčnou sférou atómu volfrámu, alebo malou polárnou absorpciou. Schirren a spol. odvodili, že nevyhnutným predpokladom pre prechod elektrónu z 5. valenčnej sféry je nepravidelnosť v kryštalickej mriežke. Bola porovnaná absorpcia voľného elektrónu a reflexie. Medzivalenčný prechod bol potvrdený magnetickými, optickými a elektrickými analýzami. Ďalším dôkazom boli reakcie WO_3 v kontakte s vodným roztokom H_2SO_4 analyzované pomocou infračerveného spektroskopu, ktoré jasne ukázali vznik zafarbeného bronzu H_xWO_3 a potvrdili vstrebávanie H_2O do vrstvy WO_3 v priebehu zafarbovania. Ďalej

bolo zistené, že doba odfarbovania a zafarbovania závisí ako na rýchlosti difúzie iónov do vrstvy WO_3 , tak na veľkosti článku.

Štúdie vychádzajúce z práce Pfifera a spol., však vylúčili prítomnosť päťmocného volfrámu s nasledujúcim intervalenčným prechodom, miesto toho umiestnia tieto elektróny v donorovom páse. Dochádza ku zvýšeniu elektrónovej vodivosti, medzifázovej bariéry a aktivačnej energie.

Elektrochromické vlastnosti vrstvy WO_3 závisia na spôsobe formovania. Vrstvy možno nanášať rôznymi spôsobmi, naparovaním vo vákuu, naprašovaním, elektrodepozíciou, dekompozíciou oxalátovolfrámu alebo perovolfámovej kyseliny atď.. Vlastnosti vrstvy sa dokonca líšia, ak zvolíme iba čiastočne iný postup danej technológie. U vákuového naparovania napríklad platí, že sa schopnosť vrstvy prijímať injektovaný náboj zvyšuje so stúpajúcim tlakom pri evaporácii. Za účelom získania vysoko poréznej štruktúry, sa do vákuovej komory vpúšťa dané množstvo N_2 , O_2 , alebo H_2O , aby sa získala polovičná relatívna hustota ako má WO_3 . Šikmo naparovaná vrstva WO_3 vykazuje nižšiu hustotu ako vrstva naparovaná bežne. Všeobecne platí, že naparené tenké vrstvy WO_3 sú amorfné, zatiaľ čo naprášené sú viac usporiadané a potrebujú dozrieť, aby dosiahli schopnosť vratného cyklu zafarbenia/odfarbenia, pretože behom dozrievania sa nenasýtené väzby kyslíka kombinujú s protónmi a elektrónmi vo vrstve. Výrazne sa líšia elektrochromické vlastnosti vrstiev, kryštalických, polykryštalických, a amorfných. Na filmoch vzniknutých anodickou oxidáciou, sa predpokladá vyššia pórizita, obsah vody a v dôsledku toho jednak expanzia mriežky a jednak vyššia mobilita vstupujúcich častíc.

Okrem vákuového naparovania a naprašovacích metód sa tenké vrstvy WO_3 pripravujú tiež elektrolytickým nanášaním. Vrstvy získané elektrolytickým nanášaním s elektrolytom na báze Li vykazujú modro-bezfarebné zmeny. Ukázalo sa, že vrstvy kombinované WO_3 / MoO_3 vykazujú elektrochromickú optickú absorpciu pri vyšších energiách ako u vrstiev len z MoO_3 alebo iba z WO_3 .

2.2.1.2 Anorganické anodické zlúčeniny

Pri týchto zlúčeninách je proces zafarbenia vyvolaný anodickou polarizáciou - je dôsledkom oxidačného procesu, ktorý prebehne v hostiteľskom materiáli. Medzi anodicky aktívne zlúčeniny patria oxidy irídia, ródia, niklu, a kobaltu (IrO_2 , RhO_2 , NiO , CoO_2), ktorých

zloženie výrazne ovplyvňuje schopnosť prijímať inzerované častice, ktorými sú anióny OH^- , F^- , CN^- , ale tiež H^+ , prípadne H^+/OH^- [7].

2.2.1.3 Organické a polymérne zlúčeniny

Elektrochromizmus bol taktiež pozorovaný v organických a polymérnych zlúčeninách. Organickými zlúčeninami využiteľnými v elektrochromických zobrazovačoch je lutécium ftalocyanin, ktorý je v redukovanom stave zelený a po oxidácii červený a n-heptylviologen, ktorého bezfarebná oxidovaná forma sa v priebehu redukcie mení na charakteristickú sýto fialovú farbu.

Ďalšiu skupinu elektrochromických materiálov tvoria niektoré elektricky vodivé polymérne látky, vznikajúce anodickou oxidáciou monomeru na inertných kovových podložkách. Sú to látky typu polyanilin, polypyrol a polythiofen a im príbuzné zlúčeniny. Pri anodickej oxidácii sa do štruktúry polyméru zabudujú anióny z elektrolytu, ktorým je najčastejšie roztok chloristanu lítneho vo vhodnom rozpúšťadle. Tak vzniká inzerčná zlúčenina s vysokou vodivosťou dierového typu, ktorá je intenzívne zafarbená. Chloristanové anióny sa z nej odstránia katodickou polarizáciou a jej zafarbenie sa výrazne zmení. Aj tento proces je vratný [6].

2.2.2 Materiály pre elektrolyty

Elektrolyty musia v elektrochromickom prvku spĺňať tri základné požiadavky, a to dobrú svetelnú priepustnosť, vysokú vodivosť a mechanickú odolnosť, aby mohlo dochádzať k rýchlemu prenosu iónov medzi aktívnymi materiálmi. Elektrolyty je možné rozdeliť na tuhé, tekuté a gélové.

Tuhé elektrolyty sú anorganické pevné zlúčeniny. Pokiaľ sú nanosené v hrubých vrstvách, vykazujú dobrú iónovú vodivosť pri izbovej teplote. Nanášanie týchto elektrolytov v tenkých vrstvách je z technologického hľadiska pomerne obtiažne, pretože sa následne stávajú značne nestabilnými vo vlhkých podmienkach. Pre používanie tuhých elektrolytov v praxi boli spočiatku doporučované keramické materiály $\text{Na}_2\text{O} \cdot_{11} \text{Al}_2\text{O}_3$ (známe tiež pod názvom $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$) s Na iónmi. Tento materiál však vyžaduje pre svoje použitie teplotu vyššiu ako je izbová a preto sa od nich nakoniec upustilo. Ďalšou skupinou sú vrstvy s iónmi Li^+ ,

ako Li_3N , LiAlF_4 , Li_2WO_4 a ďalšie. Elektrolyty pre anodické zlúčeniny sú napr. PbF_2 a PbSnF_2 .

Tekuté elektrolyty sa vo väčšej miere nikdy nepoužívali, pretože u nich nastáva problém s utesňovaním a zaistením stability v elektrochromickom prvku. Sú to napr. zlúčeniny LiClO_4 (chloristan lítny), NaClO_4 (chloristan sodný) alebo vodné roztoky H_2SO_4 .

Dnes najviac používanou skupinou sú elektrolyty gélové. Väčšinou sa jedná o elektrolyty tekuté, u ktorých pridaním polymérnej zložky v dostatočnom množstve sa polymerizáciou zabezpečí vznik gélovej štruktúry. Používané elektrolyty sú LiClO_4 , LiCF_3 , H_3PO_4 a niektoré ďalšie zlúčeniny alkalických kovov v kombinácii s polymérmi ako polyetylén, polyetylénimin, polypropylénglykol-methylmethakrylát, polyvinylpyrrolidon a ďalšie [3].

2.2.3 Materiály pre reverzibilné elektródy

Reverzibilná elektróda predstavuje rovnako dôležitú časť elektrochromického prvku ako samotná aktívna vrstva. Pre reverzibilnú elektródu boli stanovené štyri možné technologické varianty.

Prvá možnosť spoľieha na netuhý elektrolyt s oxidačne redukčnými parami. Takto navrhnutý technologický postup bol použitý u prototypu inteligentného okna, ale polotuhý charakter elektrolytu by mohol zabrániť aplikácii na veľkých plochách.

Druhá možnosť je použitie rovnakého materiálu, z ktorého je vyrobená elektrochromická vrstva, ale s podstatne menšou efektivitou zafarbenia. Tento postup je možné použiť u kryštalického WO_3 , ale jeho kompaktná povaha spôsobuje problémy pri rýchlej interkalácii / deinterkalácii.

Tretí a pravdepodobne najlepšie zvládnutý spôsob spočíva v použití vrstvy s materiálom, ktorý má opačné zafarbenie ako materiál používaný na vrstve elektrochromickej, takže ióny prechádzajúce medzi týmito dvomi vrstvami spôsobia lepšiu transparentnosť alebo naopak absorpciu svetla. Tohto komplementárneho designu sa využíva pre vrstvy oxidu volfrámu v kombinácii s Ni oxihydroxidom, Ir oxidom, LiCoO_2 a $\text{Fe}_4^{3+}[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]_3$ alebo $\text{KFe}^{3+}\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6$. Ni oxihydroxid a Ir oxid boli jednoznačne dokumentované iba s protónovou interkaláciou / deinterkaláciou. Li^+ je v súčasnosti najpoužívanejším prvkom v elektrochromických prvkoch, ale dlho nebolo možné dosiahnuť dostatočnú transparentnosť cez

celé svetelné spektrum. Podobné, no viac komplikované je použitie reverzibilnej elektródy s V_2O_5 , ktorá by mohla byť komplementárna k oxidu volfrámu len na krátkych vlnových dĺžkach. Novšie výskumy sa zaoberajú možnosťou dotácie vanádiu prvkami Cr a Nb.

Štvrtý typ reverzibilnej elektródy, ktorý zahŕňa niektoré predchádzajúce alternatívy, zostáva ako jediný typ plne transparentný bez ohľadu na obsahu iónov. Týchto vlastností bolo docielených vo vrstvách CeO_2 .

Jednou z možností je aj nepoužiť reverzibilnú elektródu vôbec a prenechať jej úlohu jednej z transparentných elektrónovo vodivých vrstiev, ktorá „prekladá“ pohyblivé ióny v čase, keď je elektrochromická vrstva v štádiu deinterkalácie. Tento princíp funguje len u niektorých materiálov a nikdy sa nepodarilo docieľiť dobrých výsledkov [8].

2.2.4 Materiály pre transparentné elektrónovo vodivé vrstvy

Transparentné elektrónovo vodivé vrstvy sa vytvárajú technológiou tenkých vrstiev. Nanášajú sa iónovým naprašovaním, vákuovým naparovaním alebo sprejovou pyrolýzou. Najčastejšie sa používajú zlúčeniny $In_2O_3:SnO_2$ resp. $Sn_2O_3:InO_2$ známe v praxi pod názvom ITO („Indium tin oxide“ alebo „Tin-doped indium oxide“). Táto vrstva má výborné elektrické a optické vlastnosti. Vodivosť je zaručená atómami Sn nahradzujúcimi In v mriežke, čím je spôsobená dotácia jedným elektrónom na atóm Sn, a to tak dlho, pokiaľ sú atómy Sn dostatočne rozptýlené k tomu, aby zabráňovali významnému zhlukovaniu.

Vrstvy sú nanášané najmä metódou vákuového naparovania na atómovej úrovni za nízkeho tlaku. Vrstva vzniká vyparením materiálu vo vákuovej komore a jeho prichytením na pripravených substrátoch alebo je nanášaná metódou iónového naprašovania. Vo vákuovej komore je na terč z vodivého materiálu privedený vysoký záporný potenciál, rádovo tisíce voltov. Cez ihlový ventil sa pripúšťa pracovný plyn (argón) a tlak sa udržiava na hodnote rádovo jednotky pascalu. Pred terčom, kde je pripravené sklíčko, sa zapáli tlejivý výboj, pričom kladné ióny bombardujú záporný terč a záporné elektróny dopadajú na uzemnenú kostru komory.

Z praktického hľadiska môže byť cena a dostupnosť In problematická a bolo by vhodné znižovať obsah tohto kovu. Preto sa používa aj transparentná vrstva cínu dopovaná fluórom tzv. FTO („Fluorine-doped tin oxide“ $SnO_2:F$) či transparentná vrstva cínu dopovaná antimónom ATO („Antimony-doped tin oxide“ $SnO_2:Sb$) a dnes sa pracuje na príprave zlúčenín ako $Zn_2In_2O_5$,

GaInO₃, MgIn₂O₄, ZnSnO₃, Zn₂SnO₄ a ďalších. Všetky tieto zlúčeniny sú vhodné pre výrobu transparentných vodivých vrstiev.

ITO absorbuje ultrafialové žiarenie, je transparentné vo viditeľných vlnových dĺžkach a odráža infračervené žiarenie. Jeho vodivosť je vyššia ako $5 \cdot 10^{-5} \text{ Sm}^{-1}$.

Priepustnosť (transmitancia) ITO vrstvy vo viditeľnom spektre svetla sa pohybuje v hodnotách medzi 80 % až 90 % a odrazivosť (reflektancia) infračerveného svetla je v rozmedzí 85 % až 90 %. Hodnoty povrchového odporu sú závislé od množstva nanoseného vodivého materiálu In₂O₃:SnO₂ resp. Sn₂O₃:InO₂, ktorý môže mať výšku vrstvy od 150 nm do 2000 nm. Povrchový odpor má potom hodnoty od 10 W / □ do 1000 W / □ [4] [6] [9].

2.3 Technológia prípravy tenkých vrstiev

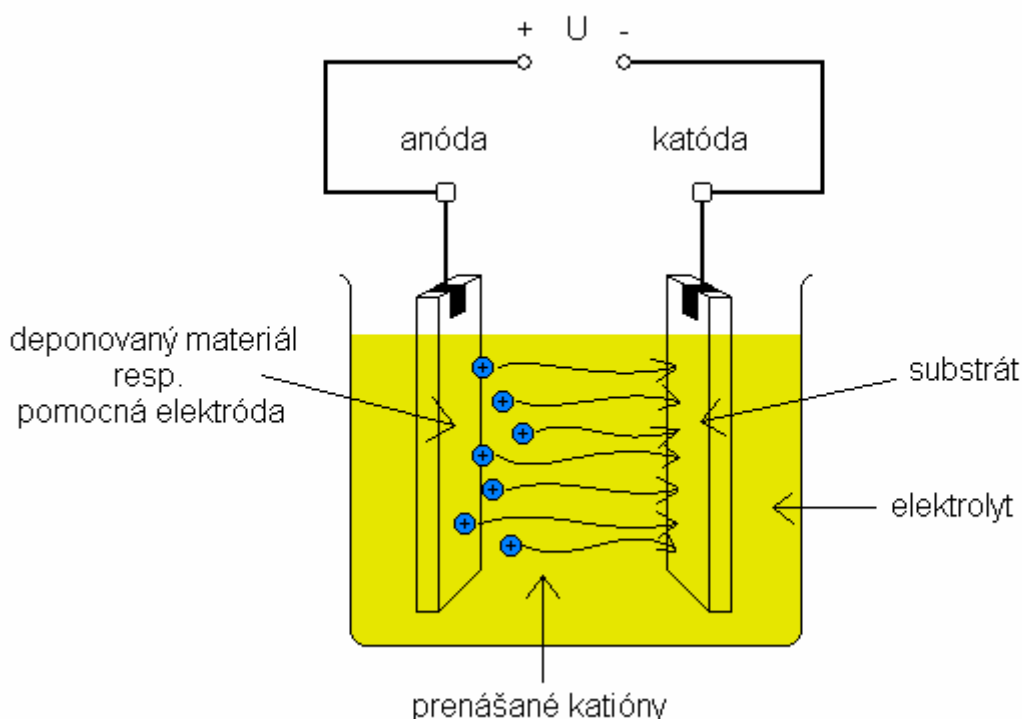
2.3.1 Chemické metódy

2.3.1.1 Elektrodepozícia

Elektrodepozícia je proces, pri ktorom sa za použitia elektrického prúdu katióny z požadovaného materiálu v roztoku ukladajú na vodivý substrát (sklíčko s elektrónovo vodivou tenkou vrstvou). Elektrodepozícia je určená najmä na deponovanie vrstvy materiálu požadovaných vlastností na povrch objektu, od ktorého tieto vlastnosti vyžadujeme. Ďalšou použitie elektrodepozície je naniesenie určitej hrúbky vrstvy na tenkú časť substrátu.

Objekt, na ktorý sa bude deponovať vrstva kovového materiálu z roztoku, je katóda. Anódou bude kovový materiál určený k deponovaniu. Obe časti sú ponorené v roztoku nazývaný elektrolyt. Tento elektrolyt obsahuje jeden alebo viac rozpustených kovov, čo zaručuje jeho elektrickú vodivosť. Privedením jednosmerného prúdu na anódu sa molekuly kovu oxidujú a rozpúšťajú v roztoku. Rozpustené ióny kovu sa ukladajú na rozhraní medzi katódou a roztokom a prichytávajú sa na katódu. Tieto katióny sú nanášané na katódu takou rýchlosťou, ako rýchlo sa rozpúšťajú na anóde, v závislosti na elektrickom prúde. Na deponovanie sa väčšinou používa čistý kov, ale môžu byť použité aj niektoré zliatiny (napr. mosadz).

Kovový materiál, ktorý sa bude deponovať môže byť rozpustený priamo v roztoku a po privedení prúdu sa bude deponovať na substrát. Ako pomocná elektróda sa potom môže použiť iný vhodný materiál (napr. platina).



Obr. 6: Proces elektrodepozície

Anóda aj katóda ponorené v roztoku sú pripojené na externý zdroj jednosmerného napätia. Anóda je pripojená na kladný pól a katóda je pripojená na záporný pól (viď obr. 6). Prúdová hustota silno ovplyvňuje rýchlosť depozície, adhéziu a kvalitu deponovania. Môže kolísať na povrchu deponovaného substrátu, takže vonku na povrchu bude vyššia prúdová hustota ako vo vnútri povrchu (v závislosti na dierach či vrypoch na povrchu). Čím bude vyššia prúdová hustota, tým rýchlejšie bude deponovanie prebiehať. Ak prúdová hustota nadobudne vysoké hodnoty, rýchlosť deponovania bude príliš veľká, zhorší sa adhézia a kvalita deponovania.

Elektrodepozícia mení chemické, fyzikálne a mechanické vlastnosti substrátu [10] [11].

2.3.1.2 Metóda sól-gél

Nárast dopytu moderných technológií po sklených a keramických materiáloch, či už klasických, ale vyššej kvality a alebo úplne nových, neobvyklého zloženia, viedol k nutnosti hľadať nové metódy prípravy. Jednou z takýchto možných nových ciest je i sól-gél metóda. Stručne ju je možné popísať ako nízкотеплотný spôsob prípravy sklených a keramických materiálov cestou chemickej polymerácie. V klasickom vysokотеплотnom procese je vychádzajúcim stavom tavenina a proces smeruje k laboratórnej teplote, v sól-gél procese je

vychádzajúcim bodom vzniku štruktúry najčastejšie roztok organokovových látok podliehajúcich hydrolyticko-kondenzačným reakciám za izbovej alebo len mierne zvýšenej teploty. Ak sú v prvom prípade hlavné faktory určujúce výsledok procesu (okrem zloženia) fyzikálnej povahy (teplota a čas), tak potom v druhom prípade je možné ovplyvňovať štruktúru prostredníctvom väčšieho počtu chemických parametrov. Príprava tenkých vrstiev metódou sól-gél je potom zrejme najdôležitejším prípadom jej súčasného aplikačného využitia. Jednou z najpoužívanějších techník pre depozíciu vrstiev zo sólu zhydrolyzovaných prekursorov, je metóda dip-coating.

V súčasnej dobe na seba sústreďujú najväčšiu pozornosť metódy naprašovania, naparovania a epitaxie z kvapalnej fáze. Metóda sól-gél spolu s technikou dip-coating pre nanášanie vrstiev by mohla predstavovať alternatívu k ostatným, prevažne fyzikálnym metódam.

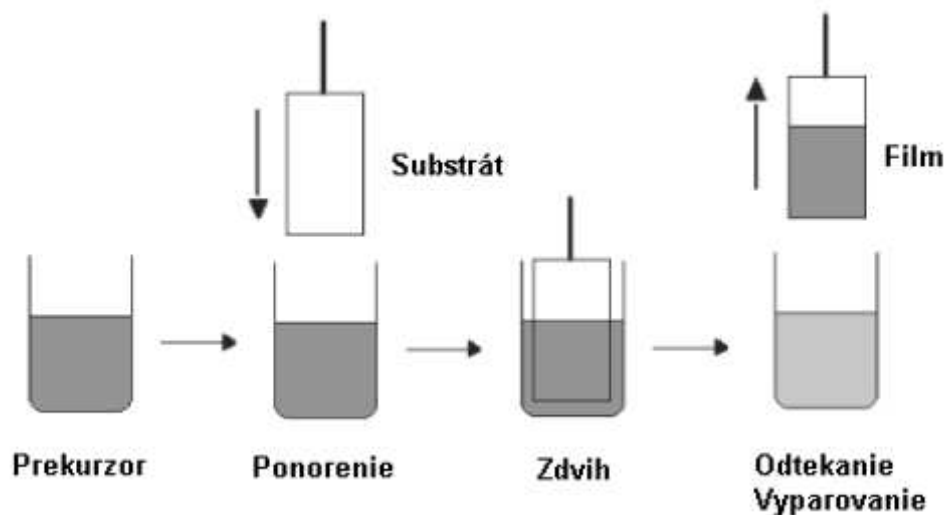
Pod pojmom sól sa chápe tekutý koloidný roztok, teda kvapalina, v ktorej sú homogénne dispergované častice s koloidnými rozmermi. Vo všeobecnosti je možné sóly pripraviť buď z hrubodisperzných suspenzií zmenšením častíc tuhej látky, alebo reakciou dvoch alebo viacerých pravých roztokov. Pri sól-gélových metódach sa využíva druhý prípad. V prípade, že obsahujú vodu, nazývajú sa hydrosóly, ak obsahujú organickú kvapalinu, jedná sa o organosóly. Sóly sú významnými prekursorami pri príprave mnohých dôležitých látok. Pri sól-gélových metódach predstavuje sól významný medziprodukt pri príprave gélu.

Gél je koloidný systém charakteru pevnej fáze, v ktorom rozptýlená pevná fáza tvorí súvislú, trojrozmernú sieť, ktorá je prepojená s ďalšou fázou (zvyčajne kvapalnou). Gél najčastejšie obsahuje malé percento rozptýlenej fáze (jednotky percent) a vykazuje určitý stupeň tuhosti a pružnosti. Vychádzajúcim systémom pre prípravu sólu je pravý roztok prekursorov, ktorý je chemickou cestou prevedený v sól. Prekursorom je tu myslená v danom rozpúšťadle rozpustná zlúčenina [1].

2.3.1.3 Metóda dip-coating

Jedným z technologických aspektov sól-gél procesu je to, že ešte pred samotným polymerovaním gélu je kvapalný sól ideálnym prostriedkom pre prípravu tenkých vrstiev. Použiť možno niekoľko techník, najvyužívanejšou je práve metóda dip-coating (DC) a spin-coating (SC). Dip-coating v preklade znamená nanášanie ponorom. Výhodou tejto metódy je možnosť riadenia zloženia a mikroštruktúry deponovaného filmu (objemový podiel a rozmer pórov, hrúbka povrchu) a tým i ovplyvňovanie jeho fyzikálnych vlastností. Pre realizáciu tejto metódy je

potrebné získať dostatok znalostí o vlastnostiach prekursoru, t.j. o rozmeroch a rozsahu zosieťovania častíc sólu, a o relatívnej rýchlosti čiastočne sa prekrývajúcich procesov polymerizácie gélu a vyparovania.



Obr. 7: Princíp metódy dip-coating [1]

Proces vytvárania tenkej vrstvy (filmu) pomocou metódy dip-coating (viď obr. 7) sa delí na päť fáz:

1. ponorenie,
2. zdvih,
3. depozícia,
4. odtekanie,
5. vyparovanie.

Prvé tri kroky sú sekvenčné, tretí a štvrtý nastávajú súčasne a k vyparovaniu dochádza behom celého procesu. Dip-coating môže byť využitý v kontinuálnom alebo v diskontinuálnom režime. Vplyvom gravitácie je spomaľované unášanie kvapalného filmu nahor a vzniká teplotný gradient kolmo k povrchu filmu. Vo vzťažnej sústave pohybujúceho sa substrátu odteká kvapalina smerom k roztoku s maximálnou rýchlosťou na povrchu a s nulovou tesne u povrchu substrátu. Vo vzniknutom filme teda pôsobí dotykové napätie, ktoré spolu so sušením môže ľahko spôsobiť popraskanie filmu. Čím nižšia je rýchlosť pohybu substrátu, tým tenší film vzniká, a tým nastáva väčší vzájomný prekryv depozície a sušenie filmu. Použitím zmesných rozpúšťadiel dochádza k zmenám profilu filmu v okolí čiar sušenia a tým i k vzniku dodatočnej šmykovej sile.

Pre hrúbky, akých dosahuje kvapalný film, neplatí obvyklý predpoklad o nezávislosti vyparovania na hrúbke vrstvy kvapaliny. Čím tenší je film, tým viac je závislá rýchlosť odparovania na tejto hrúbke, pretože sa na nej stáva závislý chemický potenciál. Vyparovanie môže teda dramaticky ovplyvniť výsledné vlastnosti filmu. Najvýznamnejším faktorom ovplyvňujúcim rýchlosť vyparovania je rýchlosť difúzie pár od povrchu kvapaliny. Tá je daná hlavne intenzitou prúdenia v asi milimetrovom pásme od povrchu filmu. Čím pomalší je pohyb substrátu, tým významnejšie sa prejaví inak drobné fluktuácie toku plynu v komore dip-coating aparatury [3].

2.3.1.4 Metóda spin-coating

Ďalšou metódou vhodnou pre nanášanie tenkých vrstiev zo sólu je spin-coating(SC). Spin-coating v preklade znamená nanášanie točením. Typické pre túto metódu je nakvapkávanie sólu do stredu substrátu a následné roztočenie substrátu vysokou rýchlosťou (okolo 3000 otáčok za minútu), ako znázorňuje. Dostredivé zrýchlenie zapríčini, že sa sôl rozptýli k okraju substrátu a zanechá za sebou tenkú vrstvu. Vlastnosti výslednej vrstvy závisia predovšetkým na vlastnostiach sólu (viskozite, rýchlosti schnutia, množstve pevných častíc, povrchovom napätí, atď.) a parametroch zvolených pre manipuláciu so substrátom (zrýchlenie, konečná rýchlosť otáčania, odvod výparov, atď.).

Jedným z najdôležitejších faktorov spin-coatingu je opakovateľnosť. Malá zmena parametrov v procese môže totiž vyvolať dramatické zmeny vlastností vrstvy.

Proces vytvárania tenkej vrstvy pomocou metódy spin-coating sa delí na tri fázy:

1. nalievanie sólu, môže byť statické alebo dynamické,
2. otáčanie, rozptýlenie do tenkej vrstvy,
3. vysušenie, odparovanie rozpúšťadiel.

Statické nalievanie znamená umiestenie malého množstva sólu do stredu (alebo čo najbližšie stredu) substrátu. Množstvo sa väčšinou volí od 1 do 10 ml, v závislosti na viskozite sólu a veľkosti substrátu. Väčšia viskozita alebo veľkosť substrátu znamená viac sólu, aby došlo k pokrytiu celého požadovaného povrchu.

Dynamické nalievanie znamená, že sa sôl kvapne na substrát roztočený pri malých otáčkach (najčastejšie sa udáva rýchlosť 500 ot/min). Tento postup sa používa, pokiaľ má substrát malú zmáčavosť. Po naliatí sa rýchlosť otáčania zvýši v čo najkratšom čase na relatívne vysokú

úroveň (až 1500 - 6000 ot/min, opäť záleží na vlastnostiach sólu a substrátu), aby sa sól rozlial do požadovanej hrúbky. Tento krok môže trvať od niekoľkých sekúnd po niekoľko minút. Kombinácia rýchlosti a času, po ktorý sa bude substrátom otáčať určuje hrúbku výslednej vrstvy. Čím sú otáčky vyššie a čím dlhšie substrát rotuje, tým je vytvorená vrstva tenšia.

Odparovanie rozpúšťadiel sa robí hlavne kvôli lepšej manipulovateľnosti. Najčastejšie sa vysušujú tak, že sa rýchlosť otáčania zníži na cca 25% z maxima, kedy už nedochádza k zmene hrúbky vrstvy, ale vďaka prúdeniu okolitého vzduchu sú výpary z vrstvy podstatne rýchlejšie odvádzané preč.

Veľmi dôležitým parametrom je tiež zrýchlenie, pretože vlastnosti vrstvy často určuje prvých pár sekúnd procesu [1].

2.3.1.5 Porylytická metóda

Vytváranie vrstiev zo spreja je obzvlášť vhodné pre nanášanie dotovaných cínoxidových filmov, pretože je jednoduché, finančne nenáročné na experimentálne vybavenie, je jednoduché pridávanie dotantov, je reprodukovateľné, má vysokú rýchlosť nanášania a hromadnú produkciu, možnosť aplikácie na veľkých plochách, ktoré sú potrebné v priemysle. Spray technika je zaradená v kategórii chemických nanášacích techník z roztoku. Jemná hmľa veľmi malých kvapiek vodných roztokov, obsahujúcich požadované zložky, je nastriekavaná na predhriatých substrátoch. Teplotný rozklad na horúcom substráte znamená rast celistvého filmu.

Nanášanie vrstiev z plynnej fázy je technológia využívaná predovšetkým v polovodičovej technike. Základnou požiadavkou je čo najmenšia dĺžková rozťažnosť substrátu. Prípravky sú umiestené do špeciálnej pece resp. sušiarne s presne nastaviteľnou teplotou, do ktorej sa vstrekaním privádza jemne rozprášená kvapalina, alebo plyn, ktorý pomaly usadá na pripravené sklá a tepelnou premenou vytvára požadovanú vrstvu [6].

2.3.2 Fyzikálne metódy

2.3.2.1 Vákuové naparovanie

Vákuové naparovanie je často používaná technológia prípravy tenkých vrstiev. Podložka sa umiesti do recipientu proti odparovaciemu zdroju, prípadne sa použije vhodná maska. Odparovaním materiálu zdroja sa nanáša tenká vrstva. Je potrebné, aby v priebehu naparovania

bolo v recipiente vákuum. Obvykle sa pracuje pri tlaku rádovo 10^{-3} Pa, nižší tlak a obsah nečistôt zaručuje lepšie výsledky procesu.

Naparovacie zdroje môžu mať rôzne usporiadania. Zdroj samotný môže byť vyhrievaný priamo i nepriamo. Pri priamom ohreve je naparovaný materiál zahrievaný prechodom elektrického prúdu, pri nepriamom sa zdroj ohrieva od ohrievacieho elementu. Materiálom zdrojov býva najčastejšie volfrám, molybdén alebo titán. Materiál sa do odparovacieho zdroja dáva v rôznej forme. Často je zakladaný ako samotný tenký drôt, vo forme guľčiek, granolí apod. Odparovanie však nemusí prebiehať iba z odporovo riadeného zdroja. Veľmi širokú škálu technologického použitia majú zariadenia s odparovaním pomocou elektronového zväzku alebo laserom. Tieto zariadenia majú tú výhodu, že pri naparovaní viaczožkových sústav je možné zväzok riadiť tak, aby odparoval striedavo z rôznych lodičiek s rôznymi zložkami a tým vytvoril požadované zloženie vrstvy [14].

2.3.2.2 Iónové naprašovanie

Iónovým naprašovaním nazývame technológiu vytvárania tenkých vrstiev na podložke, materiálom rozprášeným účinkom urýchlených iónov. Pri dopade urýchleného iónu na povrch tuhej látky (terča), sa môže od nej odraziť alebo vyraziť atóm z povrchovej vrstvy alebo sa môže zabudovať – implantovať do kryštálovej mreže. Ktorý z týchto mechanizmov nastane, záleží jednak na energii dopadajúceho iónu, ďalej na vlastnostiach látky, na ktorú ión dopadol a rovnako na uhlu dopadu iónov.

Odprašovací mechanizmus sa vysvetľuje pomocou impulznej teórie odprašovania tuhých látok. Podľa tejto teórie dopadajúci ión predá impulz energie atómu v látke, dôjde k narušeniu rovnovážneho stavu a k vybudeniu susedných atómov. Toto vybudenie je predávané ďalej po uzloch mriežky rôznymi smermi. V procese postupného predávania impulzu energie môže nastať situácia, že atóm na povrchu terča získa energiu vyššiu ako je hodnota výstupnej práce atómu z terča a opustí povrch terča. Povrch terča teda opustí iný atóm, ako na ktorý dopadol urýchlený ión. Naznačený mechanizmus vysvetľuje i skutočnosť, že povrch terča môže opustiť i viac atómov, ako je počet dopadajúcich iónov. Pomer medzi počtom odprašených atómov terča a dopadajúcich iónov sa nazýva odprašovací výťažnosť a je určená koeficientom iónového odprašenia k_0 . Depozícia odprašených atómov terča sa zvyčajne uskutočňuje v prostredí, kde pôsobia na substrát elektróny a kladné ióny plazmy. Vzhľadom k tomu, že elektróny majú vyššiu

difúziu rýchlosť ako ióny, v prvej fáze prevyšuje tok elektrónov na substrát tok iónov a substrát sa nabíja záporne. V tom okamžiku sa zvýši tok kladných iónov na substrát a ten bude iónmi intenzívne bombardovaný. Tento mechanizmus môže spôsobiť ohrev substrátu a čiastočne odprášenie jeho povrchu a môže sa prejavovať i v priebehu rastu vrstvy. Pri vhodne zvolených podmienkach pôsobí pozitívne na proces rastu vzhľadom k tomu, že očistí povrch substrátu, znižuje výskyt nehomogenít, zvyšuje čistotu vrstvy, pretože čistí neustále povrch narastajúcej vrstvy od atómov plynov a iných adsorbovaných prímiesí.

Pri dopade odprášených atómov terča na povrch substrátu môže prísť k niekoľkým procesom. Atómy sa môžu od povrchu substrátu odraziť, adsorbovať alebo sa začleniť do štruktúry substrátu. Pravdepodobnosť každého z týchto procesov závisí na energii a chemickej aktivite a tiež na energetickej štruktúre povrchu substrátu. Energetické spektrum odprášených atómov je veľmi široké, od jednotiek eV do stoviek eV, pričom množstvo rýchlych atómov v spektre rastie s energiou iónov. Atómy s energiou niekoľko desiatok eV a viac sa zabudovávajú do štruktúry podložky alebo vrstvy, zatiaľ čo atómy s energiami nižšími adsorbujú a migrujú po povrchu. Pokiaľ je ich kinetická energia vyššia ako potenciálová bariéra povrchu podložky, má migrácia izotropný charakter a atómy teda migrujú po povrchu ľubovoľným smerom. To zvyšuje rýchlosť tvorenia zárodkov budúcich štruktúr. Tieto zárodky sa spájajú jeden s druhým a vytvárajú rovinnú štruktúru vrstvy [14].

2.4 Cyklická voltametria

Cyklická voltametria je jednou z najčastejšie používaných elektroanalytických techník, zriedka sa používa na kvantitatívnu analýzu. Patrí do skupiny potenciodynamických experimentálnych metód. Pri použití cyklickej voltametrie sa meria prúd prechádzajúci stacionárnou elektródou v závislosti na napätí, ktoré je na túto elektródu privedené. Potenciostat privádza napätie na pracovnú elektródu, ktoré sa plynulo mení (klesá alebo stúpa) a vzápätí sa vracia do pôvodnej hodnoty rovnakou rýchlosťou. Základnými nastaviteľnými parametrami sú medze (interval, v ktorom sa napätie mení) a rýchlosť posuvu napätia (potential scan rate). Odozvou systému je polarizačná krivka, resp. závislosť prúdu pretekajúceho elektródou na napätí. Anodická časť je zaznamenaná pri raste napätia do kladných hodnôt a katodická krivka sa zaznamenáva pri poklese napätia do záporných hodnôt. Môže sa merať jeden cyklus alebo viac

cyklov. Pri meraní jedného cyklu (scan) sa sleduje tvar kriviek a teda reverzibilita (vratnosť). Pri meraní viacerých cyklov sa sleduje stabilita [18].

3 Praktická časť

Praktická časť bakalárskej práce bola uskutočňovaná v chemickej laboratórii a laboratórii palivových článkov vo VUT v Brne na Ústave elektrotechnológie.

Cieľom práce bolo overiť praktické možnosti použitia elektrodpozície pre prípravu tenkých vrstiev oxidu volfrámu WO_3 na sklenený substrát pokrytý tenkou elektrónovo vodivou vrstvou.

Pre prípravu elektrochromickej aktívnej vrstvy WO_3 boli použité sklenené substráty s transparentnou vodivou vrstvou FTO ($\text{SnO}_2\cdot\text{F}$), ktoré dodala nemecká firma Flabeg. Povrchový odpor FTO vrstiev bol $(40 - 50) \Omega / \square$, šírka skleneného substrátu 20 mm, výška 40 mm a hrúbka 2,5 mm. Pred použitím boli substráty očistené isopropyl alkoholom (IPA).

3.1 Príprava elektrochromických vrstiev WO_3

Oxid volfrámu bol vyrobený nasledujúcim postupom: 6,5 g volfrámového prášku bolo pridaných do 40 ml peroxidu vodíka (H_2O_2 , 30 %) a následne sa pridali 4 ml destilovanej vody. Roztok bol umiestnený za stáleho miešania (pomocou magnetu) na 24 h do chladničky, aby proces rozpúšťania prebiehal pri nízkej teplote ($0 - 10^\circ\text{C}$).



Obr. 8: Roztok po refluxovaní



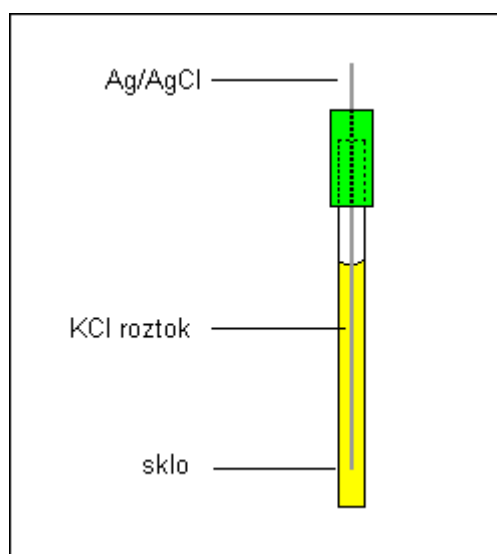
Obr. 9: Roztok po pridaní etanolu

Približne 15 až 20 minút po zmiešaní nastala mierna exotermická reakcia sprevádzaná syčaním. Po uplynutí 24 h bol volfrámový prášok úplne rozpustený, roztok bol priehľadný, bezfarebný. Po prefiltrovaní roztoku filtračným papierom bolo pridaných 40 ml ľadovej kyseliny octovej. Kyselina octová je ideálne aditívum pre jej nízky obsah uhlíka, dobré vypalovacie vlastnosti a chemickú kompatibilitu. Roztok bol refluxovaný pri teplote 55 °C po dobu 6 h, aby sa rozložili zvyšky peroxidu vodíka a pre acetyláciu peroxovolfrámovej kyseliny. Po uplynutí 6 h mal roztok svetlo-žltú farbu a jeho obsah bol asi 80 ml, vid' obr. 8. Pomerom 1 : 1 bol do roztoku pridaný etanol (80 ml, 96 %). Etanol dodáva roztoku výbornú adhéznosť. Ak by bol etanol pridaný v pomere 1 : 2 alebo 2 : 1, výsledná nanosená elektrochromická vrstva by vykazovala veľmi slabé optické (zafarbovacie) vlastnosti (dokonca aj pri depozičnom čase 1 h) [15]. Nasledovalo miešanie roztoku pri teplote 50 °C po dobu 15 minút. Roztok nadobudol sýtu svetlo-žltú farbu, vid' obr. 9.

Takto pripravený roztok je ďalej určený na elektrodepozíciu. Je nutné ho skladovať v chlade (<10 °C) a jeho trvanlivosť je približne 10 dní. Po uplynutí tejto doby roztok vykazuje slabú adhéznosť.

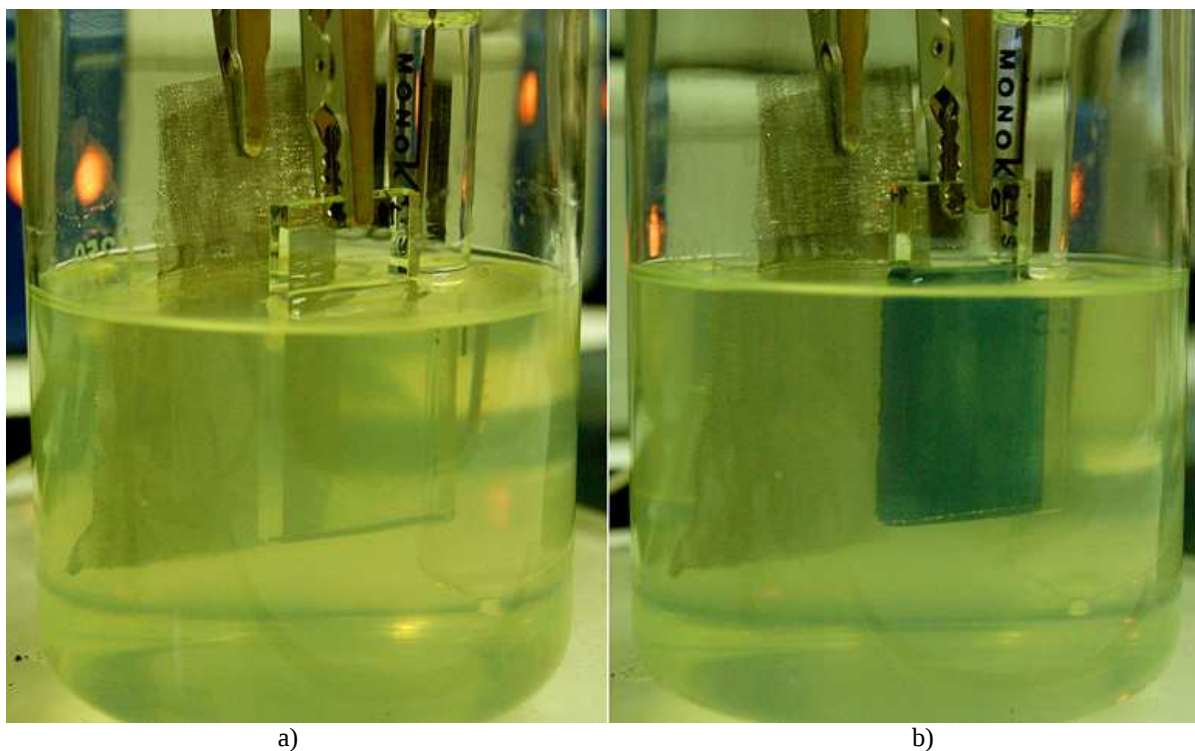
3.2 Elektrodepozícia WO₃ na sklenený substrát

Elektrochromická aktívna vrstva WO₃ bola elektrodeponovaná na anorganickú transparentnú tenkú elektrónovo vodivú vrstvu FTO (SnO₂:F) na sklenenom substráte za použitia platínovej sieťky ako pomocnej elektródy a Ag/AgCl/KCl ako referenčnej elektródy, vid' obr. 10. Proces elektrodepozície prebiehal pri izbovej teplote pri konštantnom napätí $U_{dep} = -0,45$ V. Ak by bolo privedené napätie nižšie (napr. -0,35 V), nanosená tenká vrstva by mala slabé elektrochromické účinky a naopak po privedení vyššieho napätia (napr. -0,5 V) by získaná hnedá vrstva nebola schopná vrátiť sa do transparentného stavu [15].



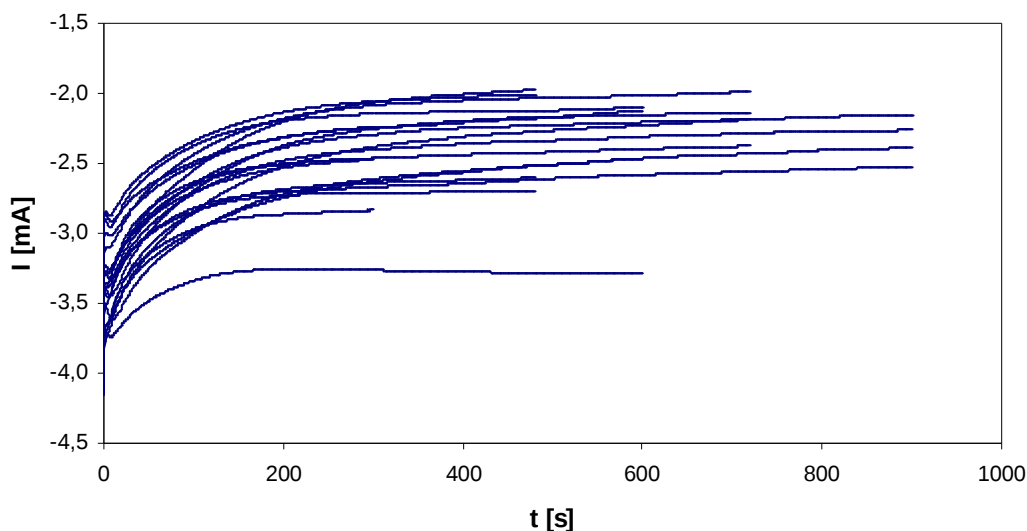
Obr. 10: Referenčná elektróda Ag/AgCl/KCl

Aby sa zistila závislosť vlastností výsledných elektrochromických vrstiev na čase deponovania, pre rôzne sklenené substráty som si určil 5 rôznych časov deponovania, a to 5, 8, 10, 12 a 15 minút. Čím dlhšie trvala elektrodepozícia, tým tmavšia bola nanosená tenká vrstva, ktorá bola modrej farby, viď obr. 11.



Obr. 11: Priebeh elektrodepozície: a) začiatok, b) koniec (10 minút)

Ampérometrickou metódou bol zistený priebeh prúdu v závislosti na čase pri konštantnom napätí -0,45 V. Na začiatku deponovania sa pohyboval v rozmedzí -3 mA až -4 mA. Po uplynutí asi 180 s jednosmerný prúd len mierne klesal v intervale -2 mA -3 mA, vid' obr. 12. Jednotlivé priebehy závislosti prúdu na čase majú tvar mocninovej funkcie.

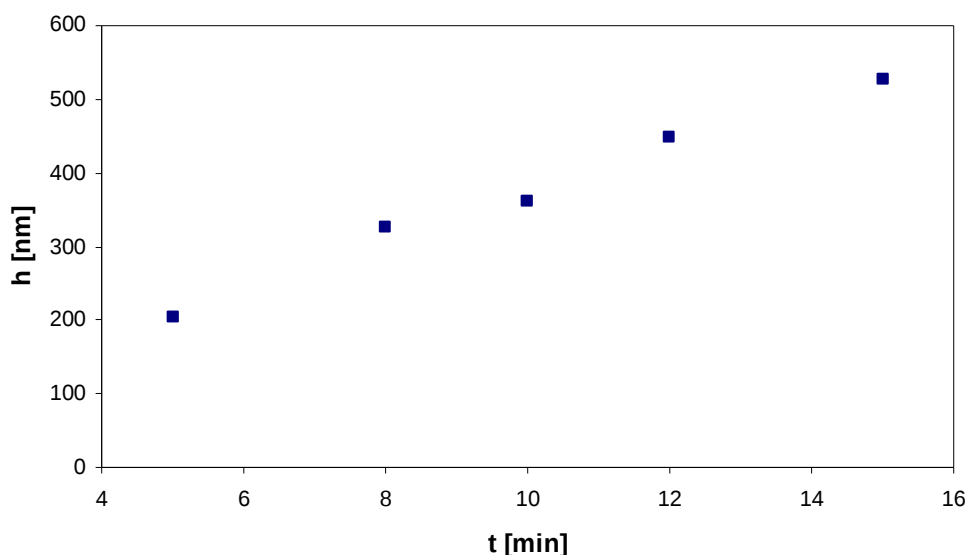


Obr. 12: Priebehy závislosti jednosmerného prúdu v závislosti na čase pri konštantnom napätí

Po ukončení depozície sa sklenený substrát vybral z roztoku a bol opláchnutý v destilovanej vode a následne sušený vzduchom. Nanesená elektrochromická vrstva sa vplyvom oxidácie postupne odfarbovala až po približne 24 hodinách úplne vybledla. Najviac vybledla vrstva, ktorá bola deponovaná 5 minút. Naopak, najmenej vybledla vrstva, ktorá bola deponovaná 15 minút. Dĺžka deponovania taktiež vplýva aj na hrúbku nanesej vrstvy. Čím dlhšie je vrstva deponovaná, tým je hrubšia, resp. hrúbka vrstvy lineárne stúpa s dobou depozície, vid' obr. 13. Stredné hodnoty hrúbky nanesej vrstvy v závislosti na čase deponovania sú uvedené v tabuľke 1 (meranie bolo prevádzané na Ústave prístrojovej techniky v Brne).

Tab. 1: Stredné hodnoty hrúbky nanesej tenkej elektrochromickej vrstvy na sklenený substrát v závislosti na dobe deponovania

do­ba de­po­zície t [min]	hrúb­ka vrstvy h [nm]
5	203
8	326
10	360
12	447
15	526



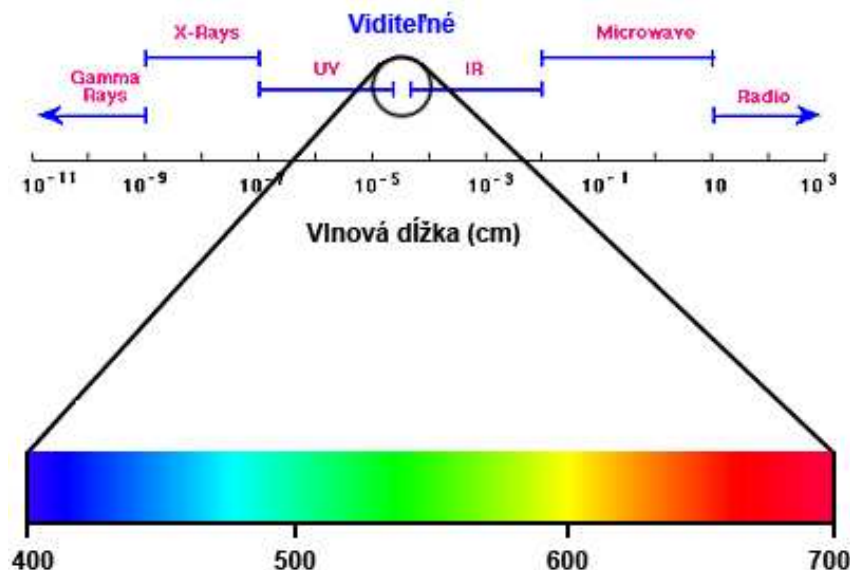
Obr. 13: Závislosť hrúbky nanesej tenkej elektrochromickej vrstvy WO_3 na sklenený substrát v závislosti na dobe deponovania

Pri použití nanášacej metódy dip-coating či spin-coating sa po nanášaní tenkej vrstvy na sklenený substrát následne vypaľuje vo vypaľovacej peci. To by malo zaručiť nerozpustnosť vrstvy v tekutých roztokoch. Výpal by mal tenkú vrstvu zhustiť, mala by byť chemicky stabilnejšia a „zoštíhlená“ bez zhoršenia optických vlastností. Preto boli vypálené aj sklenené substráty, na ktoré boli elektrodpozíciou nanesené tenké elektrochromické vrstvy WO_3 , aby sa mohla vyhodnotiť závislosť ich vlastností na vypaľovacej teplote. Sklenené substráty s vrstvami FTO a WO_3 boli umiestnené do vypaľovacej peci, kde sa vypaľovali pri teplote 60, 120 a 200 °C po dobu 1 h.

3.3 Postup merania

Všetky merania prebiehali v spektrofotometri. Ako elektrolyt bol použitý 0,5 M LiClO_4 rozpustený v propylen karbonáte, v ktorom bol ponorený sklenený substrát s tenkou vodivou vrstvou FTO a nanesenou elektrochromickou vrstvou WO_3 , platina ako protielektroda a gélová referenčná elektróda Cd/Cd^{2+} . Výhodou elektródy Cd/Cd^{2+} je jej ľahká zhotoviteľnosť, dobrá napäťová stabilita a v neposlednom rade jednoduchá miniaturizácia [17]. Spektrofotometrom boli merané spektra jednotlivých sklenených

substrátov v rozsahu 325 nm až 900 nm. Viditeľné spektrum vlnových dĺžok (400 – 700 nm) je znázornené na obr. 14.



Obr. 14: Farby viditeľného spektra

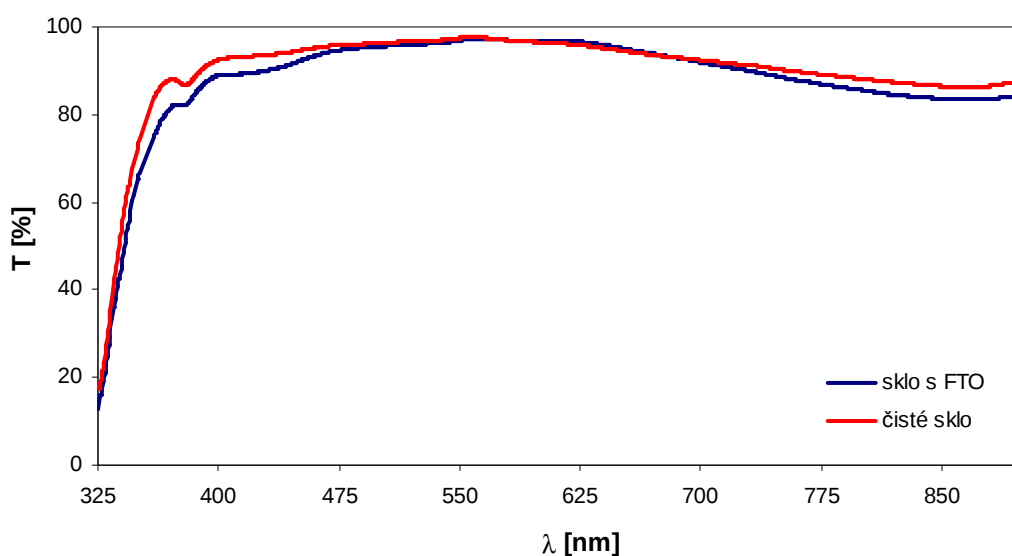
Spektrálna priepustnosť jednotlivých sklenených substrátov s vrstvou WO_3 bola meraná jednak v zafarbenom stave (interkalácia) a jednak v odfarbenom stave (deinterkalácia) v závislosti na priloženom napätí. Po pripojení záporného napätia na sklenený substrát a kladnej polarite na platinu sa kladné ióny Li^+ interkalujú do WO_3 , čím sa elektrochromická vrstva zafarbí domodra. Naopak, ak sa pripojí kladné napätie na sklenený substrát a záporná polarita na platinu, kladné ióny Li^+ deinterkalujú z WO_3 , čím sa následne elektrochromická vrstva odfarbí. V tomto prípade bolo na interkaláciu WO_3 priložené napätie -0,5 V a na deinterkaláciu vrstvy napätie +1,5 V. Elektrické napätie bolo privádzané potenciostatom, ktorý súčasne meral elektrický prúd.

Po meraní spektier elektrochromických vrstiev WO_3 nasledovalo meranie doby interkalácie a deinterkalácie u jednotlivých sklenených substrátov s elektrochromickými vrstvami WO_3 s rôznymi dobami deponovania. Meranie prebiehalo priložením záporného pólu napätia na sklenený substrát s elektrónovo vodivou vrstvou FTO a elektrochromickou vrstvou WO_3 a kladný pól na platinovú protielektrodu. Hodnota priloženého napätia bola -0,5 V. Po zafarbení skleneného substrátu sa nepretržite zmenila polarita napätia, ktorého hodnota sa zmenila na +1,5 V, čo spôsobilo deinterkaláciu vrstvy WO_3 . Táto meracia metóda bola pracovne nazvaná „prepínanie“ (zmena polarite napätia po definovanom čase). Priepustnosť bola zaznamenávaná vzorkovacím časom 2 sekundy.

Po ampérometrickom meraní spektrier a meraní priepustnosti „prepínaním“ nasledovalo meranie cyklickou voltametriad. Na sklenený substrát a platínovú protielektrodu bolo priložené napätie, ktoré nebolo konštantné, ale menilo sa rýchlosťou $2,136 \text{ mV.s}^{-1}$ v rozsahu $-0,5 \text{ V}$ až $+1,5 \text{ V}$. Meranie začalo privedením napätia $+0,5 \text{ V}$, ktoré sa menilo až na hodnotu $-0,5 \text{ V}$. Zmenou polarita napätia sa zmenila aj polarita jednosmerného prúdu, následkom čoho sa začal zafarbovať sklenený substrát. Po vystúpení hodnoty napätia na $-0,5 \text{ V}$ napätie začne opäť klesať k nule. S klesajúcim napätím klesá aj prúd. Keď prúd začne naberať kladné hodnoty, sklenený substrát sa začne odfarbovať. Priehľadnosť substrátu je závislá na okamžitej hodnote jednosmerného prúdu v elektrolyte. Keď napätie stúpne až na $+1,5 \text{ V}$, jeho hodnota začne opäť klesať až na hodnotu $+0,5 \text{ V}$, kedy by mal byť substrát najviac odfarbený.

3.4 Vyhodnotenie závislosti elektrických a optických vlastností vrstvy WO_3 na dobe deponovania

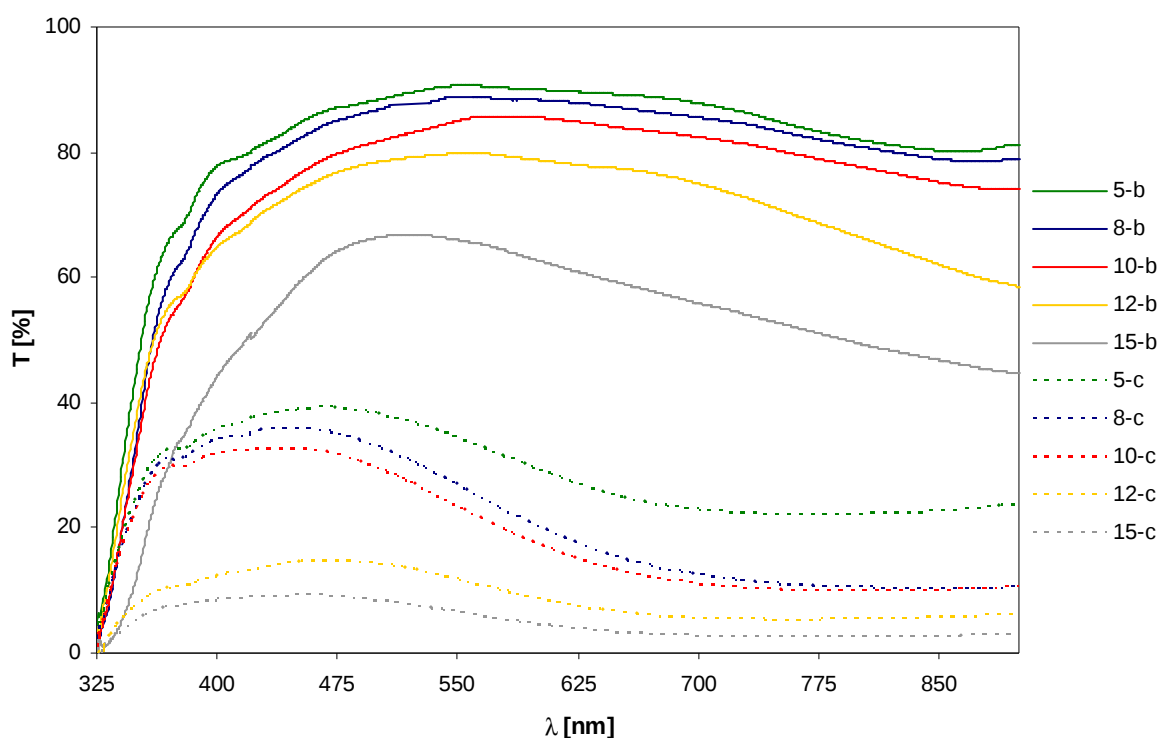
Sklenené substráty pokryté tenkou transparentnou elektrónovo vodivou vrstvou FTO a elektrochromickou vrstvou nanosenou elektrodpozíciou boli pripravené na meranie ich charakteristík. Meranie prebiehalo na substrátoch s vrstvou deponovanou po dobu 5, 8, 10, 12 a 15 minút, ktoré po deponovaní neboli vypálené v peci. Pre porovnanie bolo ako prvé odmerané spektrum skleneného substrátu bez nanesej akejkoľvek vrstvy (čisté sklo) a vzápätí spektrum skleneného substrátu s vodivou vrstvou FTO bez nanesej elektrochromickej vrstvy, viď obr. 15.



Obr. 15: Spektrum skleneného substrátu s tenkou elektrónovo vodivou vrstvou FTO v porovnaní s čistým sklom

Z obrázku je zrejmé, že vrstva FTO mierne mení optické vlastnosti substrátu a to tak, že sklenený substrát s tenkou transparentnou elektrónovo vodivou vrstvou vykazuje o málo menšiu priepustnosť (transmitanciu) vo vlnových dĺžkach 340 nm až 480 nm (UVA žiarenie a modré svetlo) a od 700 nm (IR žiarenie).

Pri interkalácii vrstvy WO_3 mali najmenšiu priepustnosť tenké vrstvy deponované po dobu 12 a 15 minút. Vrstvy deponované po dobu 8 a 10 minút prepúšťali viac svetla, a vrstva, ktorá bola deponovaná 5 minút, bola v zafarbenom stave najpriepustnejšia (od 400 nm). Vrstvy boli najpriepustnejšie pri vlnovej dĺžke svetla asi 475 nm, čo je svetlo bledo-modrej farby. Naopak, najmenej priepustné boli od vlnovej dĺžky 700 nm, čiže pri IR žiarení.



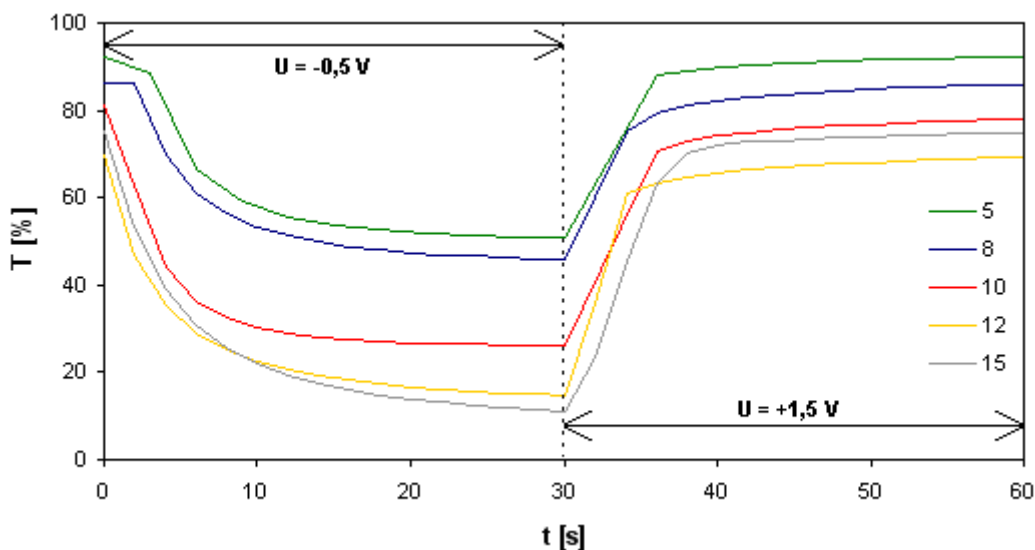
Obr. 16: Závislosť priehľadnosti elektrochromických vrstiev WO_3 na vlnovej dĺžke v zafarbenom (c – coloring) a odfarbenom stave (b – bleaching) pri rôznej dobe deponovania

Pri deinterkalácii elektrochromickej vrstvy WO_3 najlepšie priepustné vlastnosti vykazovala vrstva deponovaná po dobu 5 minút. O niečo slabšiu priepustnosť vykazovali vrstvy deponované 8 a 10 minút. Najmenej priepustná vrstva bola vrstva deponovaná po dobu 15 minút. Tým, že táto elektrochromická vrstva bola deponovaná 15 minút, pri interkalácii dokázala naviazať väčší počet kladných iónov Li^+ ako vrstvy, na ktoré boli deponované kratšiu dobu. Pri deinterkalácii ale už nedokázala injektovať tieto ióny späť do elektrolytu, z toho dôsledku

vrstva WO_3 nebola schopná odfarbiť sa natoľko ako vrstvy deponované kratšiu dobu. Všetky vrstvy vykazovali najväčšiu priepustnosť pri vlnových dĺžkach v intervale od 500 nm do 630 nm.

Najperspektívnejšie sa javí vrstva deponovaná 10 minút. Pri deinterkalácii bola jej najvyššia priepustnosť až 85 % a pri interkalácii bola najvyššia hodnota priepustnosti približne 33 %. Veľmi dobré optické vlastnosti vykazovala aj vrstva deponovaná po dobu 8 minút, či vrstva deponovaná 5 minút, ktorá mala ale najvyššiu hodnotu priepustnosti až približne 40 %. Prehľad priebehov závislosti priehľadnosti na vlnovej dĺžke v zafarbenom a odfarbenom stave je uvedený na obr. 16.

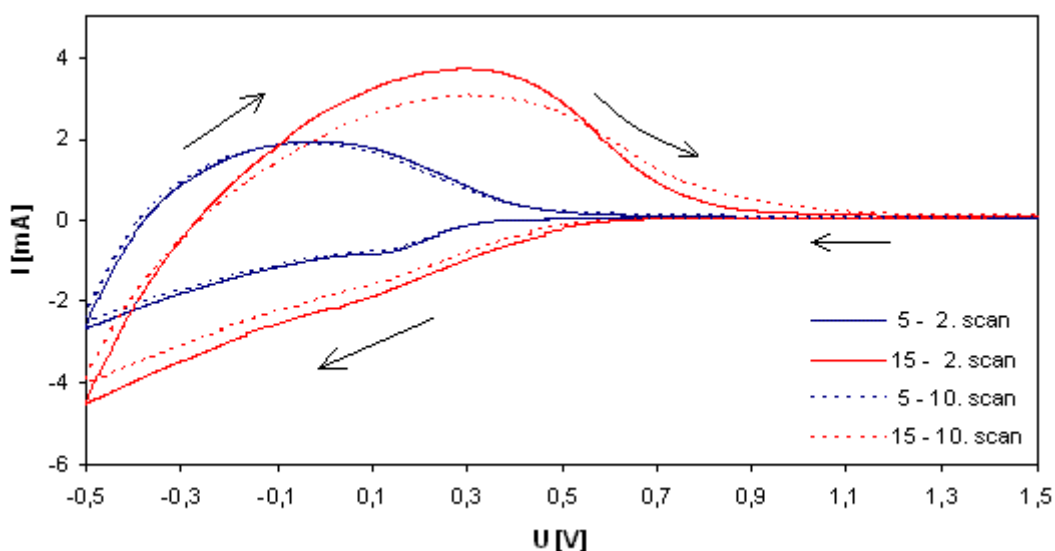
Po meraní spektier elektrochromických vrstiev WO_3 nasledovalo meranie doby interkalácie a deinterkalácie u jednotlivých sklenených substrátov s elektrochromickými vrstvami WO_3 s rôznymi dobami deponovania. Merali sa zmeny optických vlastností na sklenených substrátoch s vrstvou WO_3 deponovanou na substrát 5, 8, 10, 12 a 15 minút, ktoré po deponovaní neboli vypaľované v peci. Po priložení záporného napätia nastala interkalácia WO_3 , substrát sa začal zafarbovať domodra. Tento dej trval približne 20 až 30 sekúnd. Najviac sa za tento čas zafarbil substrát s vrstvou WO_3 deponovanou 15 minút, ktorý dosiahol priehľadnosť približne 10 %. Naopak, najmenej sa zafarbil substrát s najkratším časom deponovania WO_3 – 5 minút. Tento substrát dosiahol priehľadnosť len približne 50 %. „Prepnutím“ polaroty sa začali injektovať ióny Li^+ späť do substrátu a substrát sa začal odfarbovať. Proces odfarbenia



Obr. 17: Závislosť priehľadnosti elektrochromických vrstiev WO_3 na napätí v čase pri rôznej dobe deponovania

trval približne 8 až 15 sekúnd, čiže kratšie ako proces zafarbenia. Za dobu 15 sekúnd dosiahli najlepšiu priepustnosť substrát s vrstvou WO_3 deponovanou 5 minút, približne 91 %. Najmenšiu priepustnosť bola zaznamenaná na substráte s vrstvou WO_3 deponovanou 12 minút a to približne 67 %. Najväčšia zmena optických vlastností bola zaznamenaná u substrátu s vrstvou WO_3 deponovanou 15 minút, táto zmena bola približne 62 % za 15 sekúnd (z 11 % na 73 %). Prehľad priebehov závislosti priehľadnosti na priloženom napätí v čase je uvedený na obr. 17.

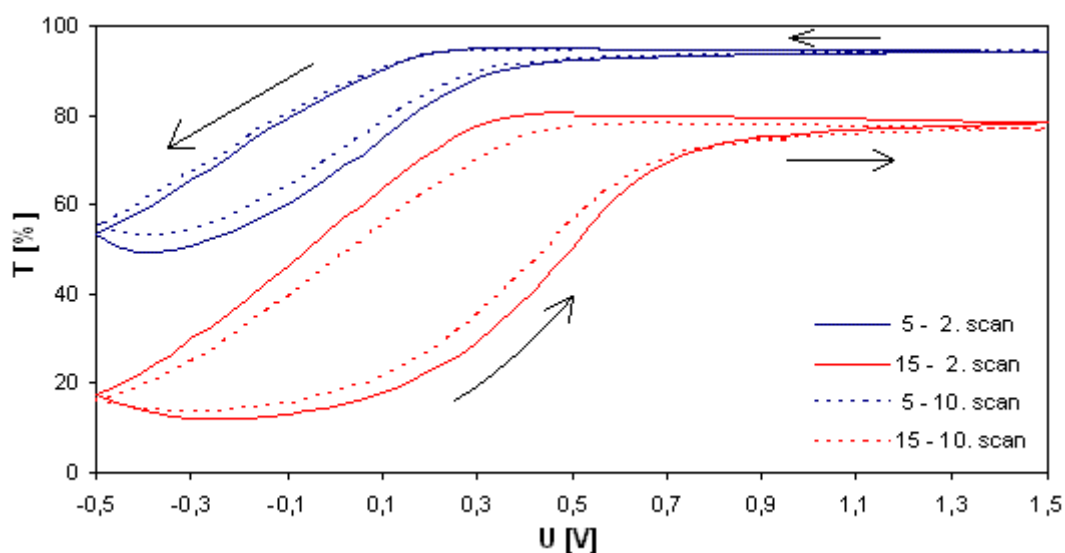
Po ampérometrickom meraní spektrier a meraní priepustnosti „prepínaním“ nasledovalo meranie cyklickou voltametrou. Na sklenených substrátoch s vodivou vrstvou FTO a elektrochromickou vrstvou WO_3 bolo urobených 10 cyklov. Meranie bolo prevádzané na substrátoch, ktoré neboli vypaľované v peci. Na obr. 18 je znázornený voltamogram z 2. scanu a z 10. scanu. Šípky znázorňujú smer priebehu.



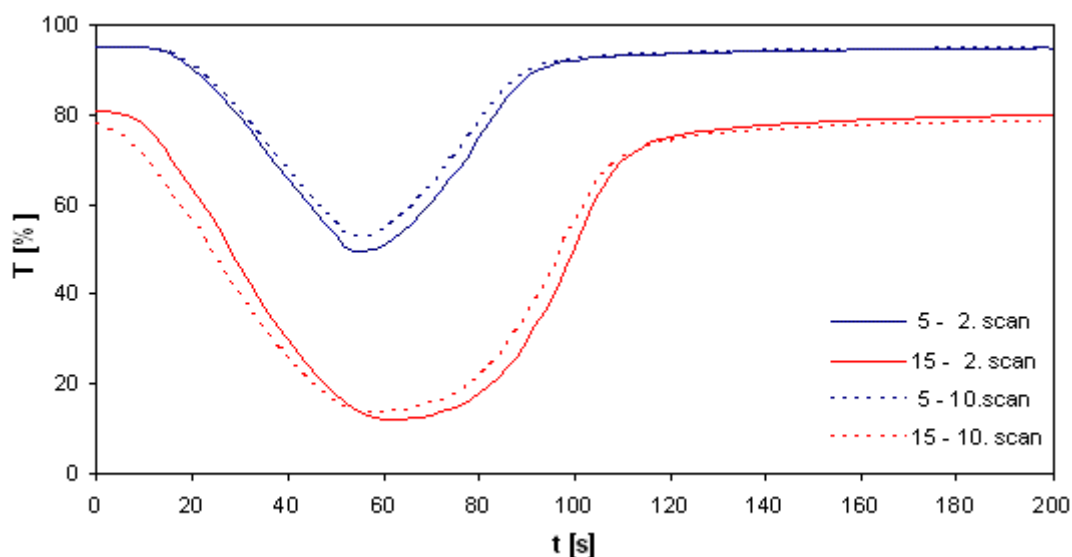
Obr. 18: Závislosť prúdu v elektrolyte 0,5 M LiClO_4 na napätí meraná na sklenených substrátoch s rôznou dobou deponovania vrstvy WO_3

Súčasne sa v spektrofotometri merala aj priepustnosť substrátu. Spojením voltamogramu s grafom priepustnosti vznikne graf priebehu závislosti priepustnosti substrátu na priloženom napätí. Táto závislosť je znázornená na obr. 19 pre 2. scan a 10. scan. Na obr. 20 je uvedená táto závislosť v čase. Z voltamogramu je zrejmé, že čím dlhšie bola tenká elektrochromická vrstva WO_3 deponovaná, tým pretekal medzi anódou a katódou vyšší prúd. To sa dá vysvetliť tým, že pri dlhšej depozícii WO_3 na substrát sa zvyšuje množstvo nanesej vrstvy a tým sa zvyšuje koncentrácia iónov interkalujúcich do vrstvy. Substráty s dlhšie deponovanou vrstvou začínajú

interkalovať pri vyššom napätí. U substrátu s vrstvou WO_3 deponovanou 15 minút sa už pri napätí $+0,5$ V začínajú presúvať elektróny z vrstvy FTO do elektrochromickej vrstvy, čím sa začínajú injektovať kladné ióny Li^+ do aktívnej vrstvy WO_3 . U substrátu s vrstvou deponovanou 5 minút malo toto napätie hodnotu $+0,3$ V. Nanesené vrstvy sa javia ako pomerne reverzibilné.



Obr. 19: Závislosť priehľadnosti skleneného substrátu s vrstvou WO_3 na priloženom napätí pre rôzne doby deponovania vrstvy



Obr. 20: Závislosť priehľadnosti skleneného substrátu s vrstvou WO_3 na priloženom napätí v čase pre rôzne doby deponovania vrstvy

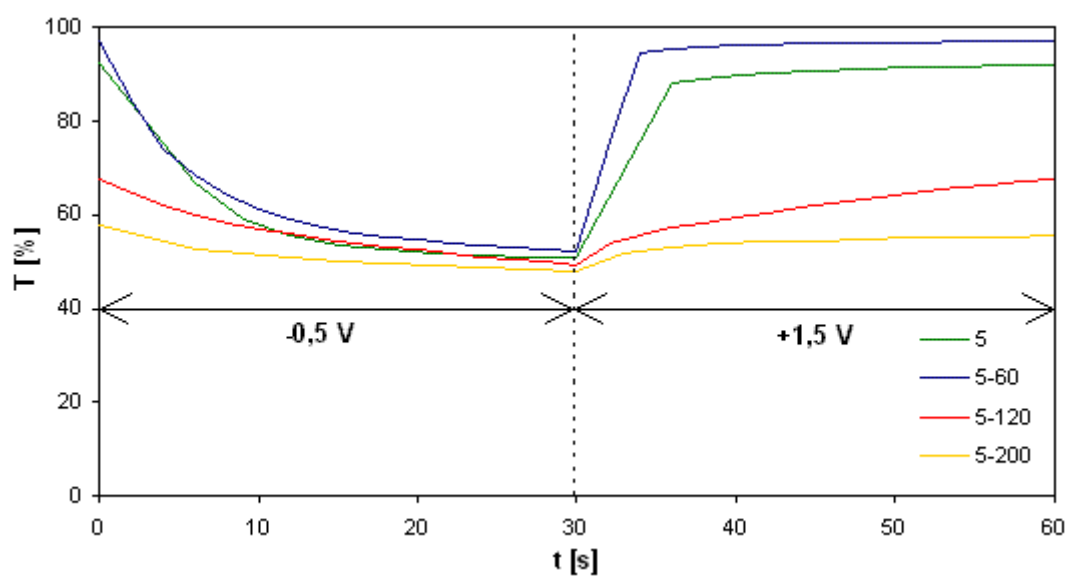
Dlhšie deponované vrstvy sa zafarbovali viac, ako tie, ktoré boli deponované na substrát kratšie. Naopak pri deinterkalácii sa kratšie deponované vrstvy WO_3 odfarbili viac, ako tie, ktoré

boli na substrát deponované dlhší čas. V 2. scane sa vrstva deponovaná po dobu 15 minút zafarbila na hodnotu priepustnosti približne 12 %, vrstva deponovaná 5 minút sa zafarbila len na priepustnosť asi 50 %. Pri interkalácii sa vrstva deponovaná 15 minút odfarbila na približne 80 %, vrstva deponovaná 5 minút dokonca až na 95 %. V 10. scane sa vrstvy dokázali zafarbiť približne o 1 % až 2 % menej ako v 2. scane. Vrstva deponovaná 15 minút bola schopná sa odfarbiť asi o 2 % menej ako v 2. scane. Vrstva deponovaná 5 minút sa v 10. scane odfarbila na rovnakú hodnotu priepustnosti ako v 2. scane.

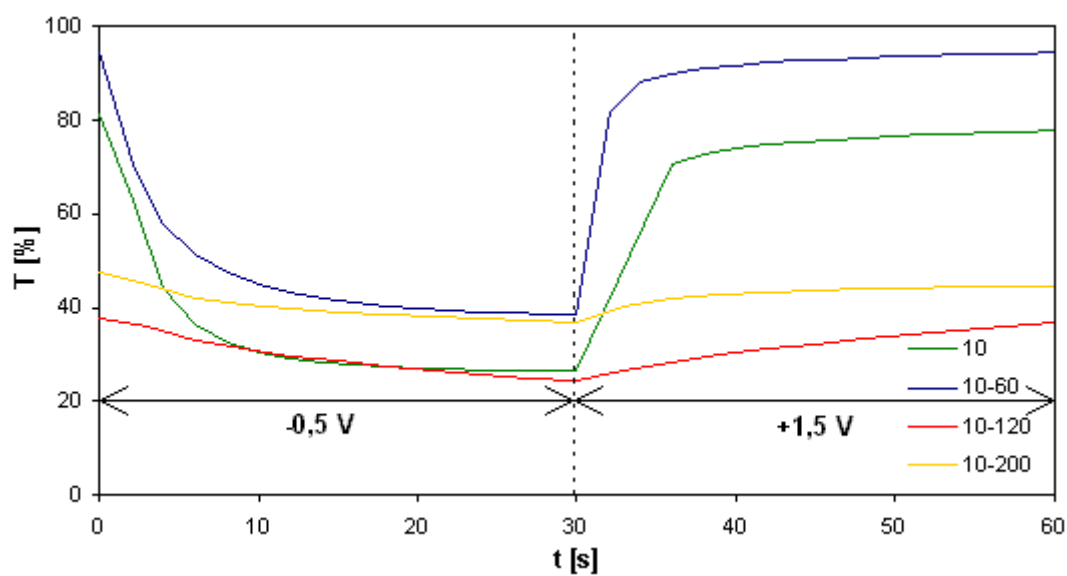
3.5 Vyhodnotenie závislosti elektrických a optických vlastností vrstvy WO₃ na teplote vypaľovania

Sklenené substráty pokryté tenkou transparentnou elektrónovo vodivou vrstvou FTO a elektrochromickou vrstvou WO₃ nanosenou rôznymi dobami deponovania (5, 8, 10, 12 a 15 minút) boli po deponovaní umiestnené na 1 hodinu do vypaľovacej peci. Boli pripravené substráty, ktoré boli vypaľované pri teplote 60 °C, 120 °C a 200 °C a substráty, ktoré sa po deponovaní nevypaľovali. Následne bola skúmaná závislosť elektrochromických a optických vlastností substrátov na teplote vypaľovania.

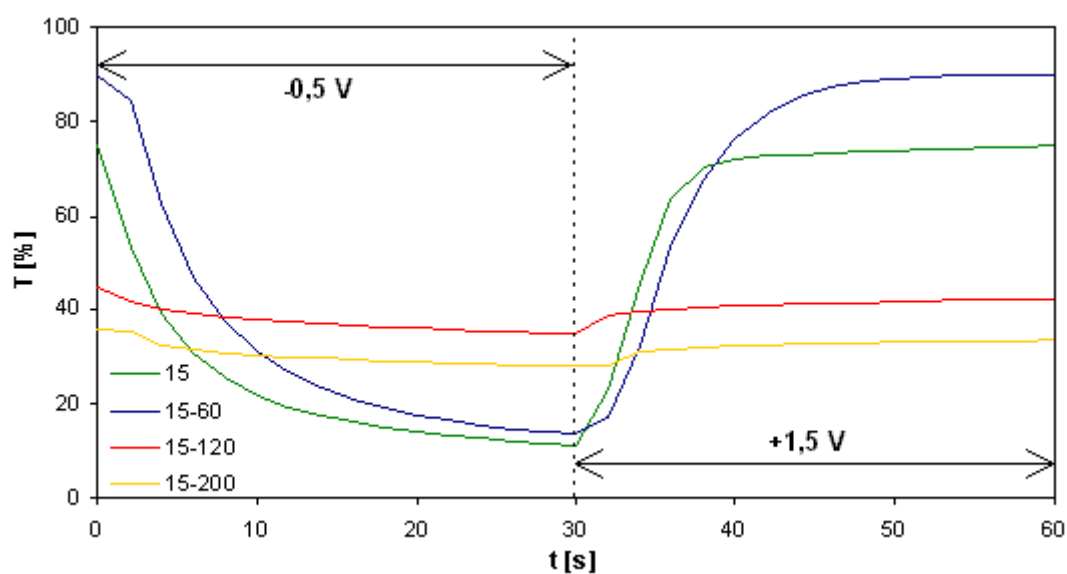
Substráty, ktoré boli vypaľované pri teplote 60 °C, vykazovali pri interkalácii o niečo väčšiu priepustnosť ako substráty, ktoré vypaľované neboli. Pri deinterkalácii ale dosahovali podstatne väčšie odfarbenie, ako nevypaľované substráty. Tenké elektrochromické vrstvy WO₃ na substrátoch, ktoré boli umiestnené do vypaľovacej peci za teploty 120 °C a 200 °C, mali markantne zhoršené elektrochromické vlastnosti. Substráty vypaľované pri týchto vysokých teplotách by sa na stavbu elektrochromického prvku nedali použiť. Závislosť elektrochromických a optických vlastností substrátov na vypaľovacej teplote je uvedená na obr. 21 až obr. 23. Obrázky 24 a 25 demonštrujú nevyhovujúce elektrochromické vlastnosti vrstiev WO₃ vypaľovaných pri teplote 120 °C a 200 °C.



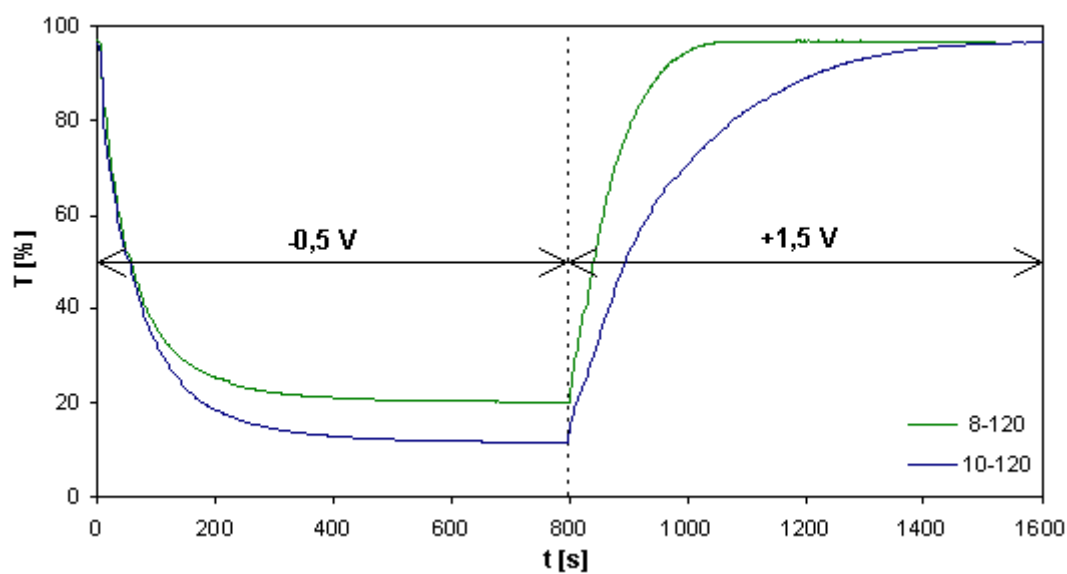
Obr. 21: Závislosť priehľadnosti skleneného substrátu, s vrstvou WO_3 deponovanou 5 minút, na vypaľovacej teplote a polarite priloženého napätia



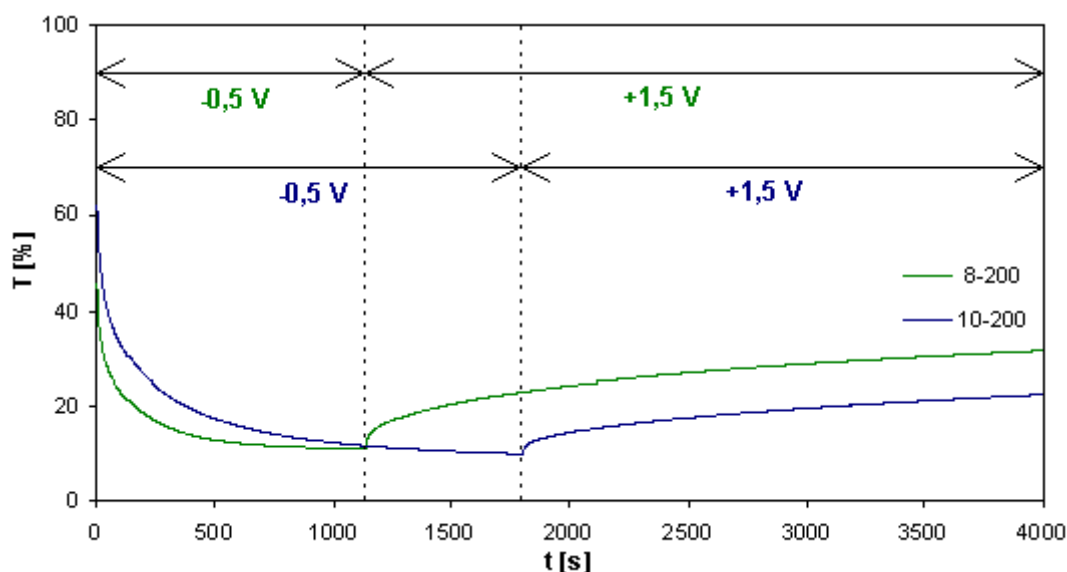
Obr. 22: Závislosť priehľadnosti skleneného substrátu, s vrstvou WO_3 deponovanou 10 minút, na vypaľovacej teplote a polarite priloženého napätia



Obr. 23: Závislosť priehľadnosti skleneného substrátu, s vrstvou WO_3 deponovanou 15 minút, na vypaľovacej teplote a polarite priloženého napätia

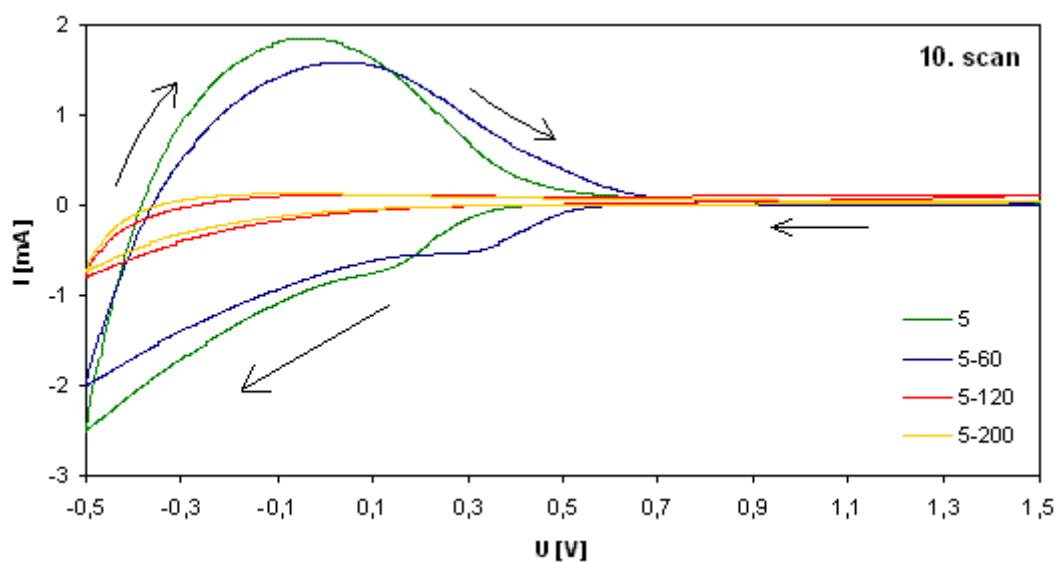


Obr. 24: Závislosť priehľadnosti skleneného substrátu, s vrstvou WO_3 deponovanou 8 a 10 minút, na polarite priloženého napätia pri vypaľovacej teplote 120°C

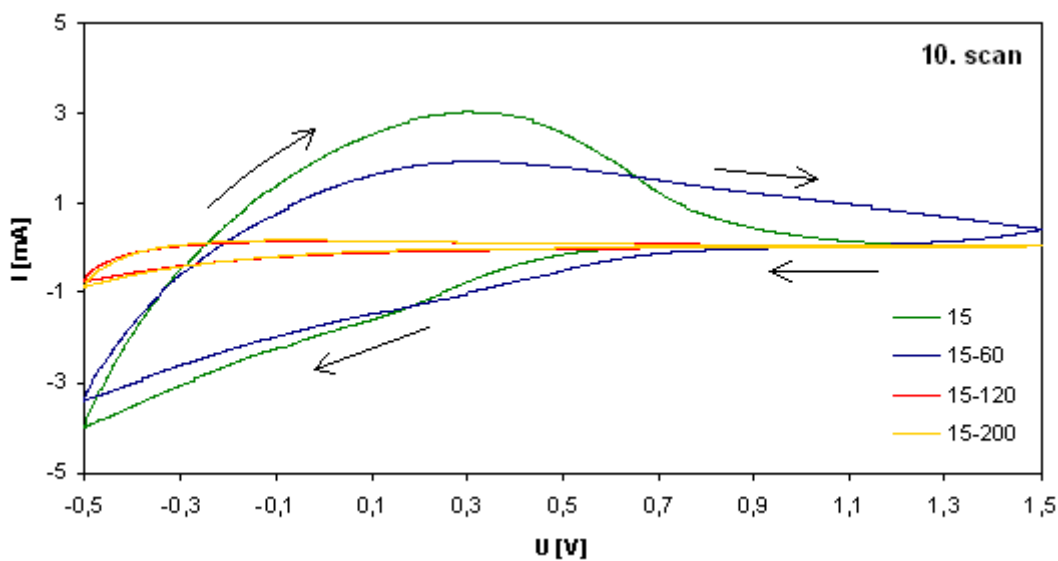


Obr. 25: Závislosť priehľadnosti skleneného substrátu, s vrstvou WO_3 deponovanou 8 a 10 minút, na polarite priloženého napätia pri vypaľovacej teplote $200\text{ }^\circ\text{C}$

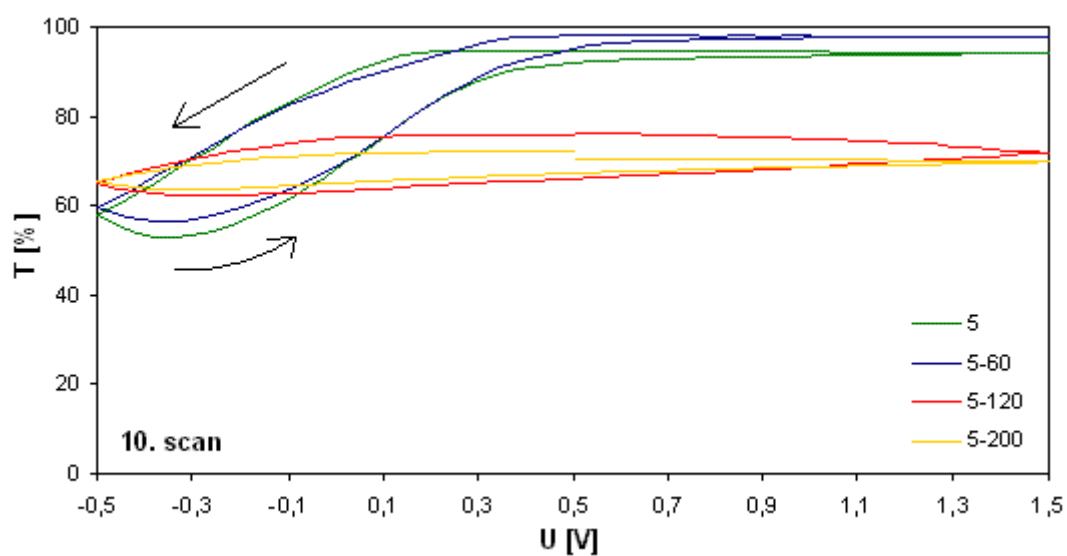
Po ampérometrickom meraní priepustnosti „prepínaním“ nasledovalo meranie cyklickou voltametrou. Substráty vypaľované $60\text{ }^\circ\text{C}$ sa interkalovali pri vyššom napätí (asi o $0,2\text{ V}$) ako nevypaľované substráty, ale elektrolytom pretekal menší prúd, čo malo za následok, že sa tieto substráty zafarbovali o 3% až 5% menej ako nevypaľované substráty. Ich výhoda ale bola, že sa dokázali odfarbiť na vyššiu hodnotu priepustnosti, čo sa prejavilo najmä u substrátoch s dlhšou dobou deponovania vrstvy WO_3 . U substrátu s tenkou vrstvou WO_3 deponovanou 15 minút to bolo zvýšenie priepustnosti pri deinterkalácii až o 23% . U substrátoch vypaľovaných pri teplote $120\text{ }^\circ\text{C}$ a $200\text{ }^\circ\text{C}$ sa opäť potvrdili veľmi zlé elektrochromické vlastnosti, ktoré pri meraní cyklickej voltametrie nedokázali pri interkalácii a deinterkalácii zmeniť svoju priepustnosť o viac ako 15% . Pri deinterkalácii nedokázali injektovať späť do elektrolytu také množstvo iónov Li^+ , aké bolo injektované z elektrolytu do tenkej vrstvy WO_3 , čo znamená, že neboli reverzibilné. Substráty vypaľované pri týchto teplotách neboli už v ďalších meraniach použité, pretože sa javili ako v praxi nepoužiteľné. Voltamogramy substrátov s tenkou vrstvou WO_3 deponovanou 5 resp. 15 minút sú na obr. 26 resp. 27. Závislosť priepustnosti substrátu na priloženom napätí je znázornená na obr. 28 a 29. Šípky znázorňujú smer priebehu. Závislosť priepustnosti substrátu na priloženom napätí v čase je znázornená na obr. 30 a 31.



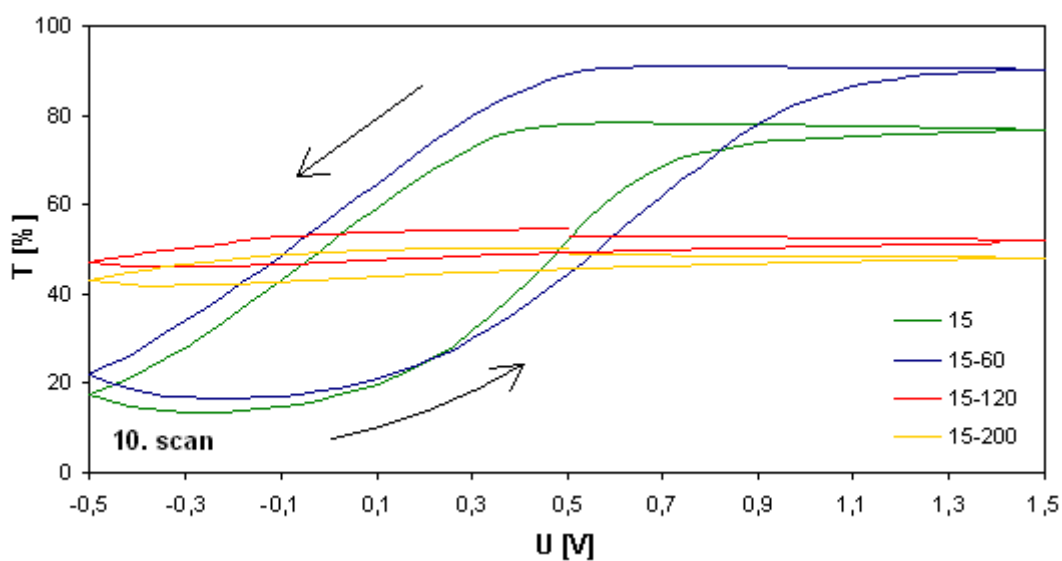
Obr. 26: Závislosť prúdu v elektrolyte 0,5 M LiClO₄ na napätí a vypaľovacej teplote meraná na sklenených substrátoch s dobou deponovania vrstvy WO₃ 5 minút



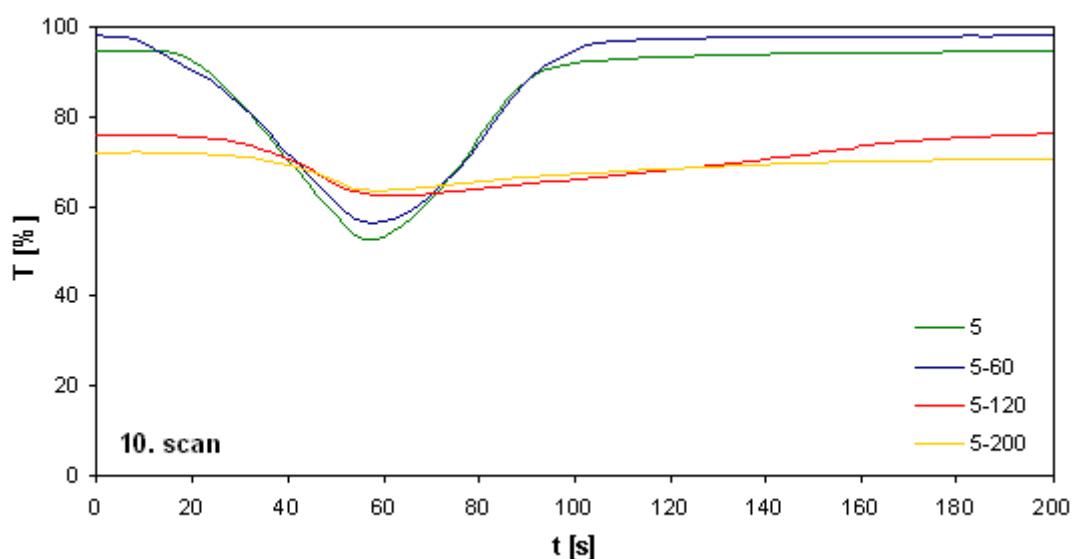
Obr. 27: Závislosť prúdu v elektrolyte 0,5 M LiClO₄ na napätí a vypaľovacej teplote meraná na sklenených substrátoch s dobou deponovania vrstvy WO₃ 15 minút



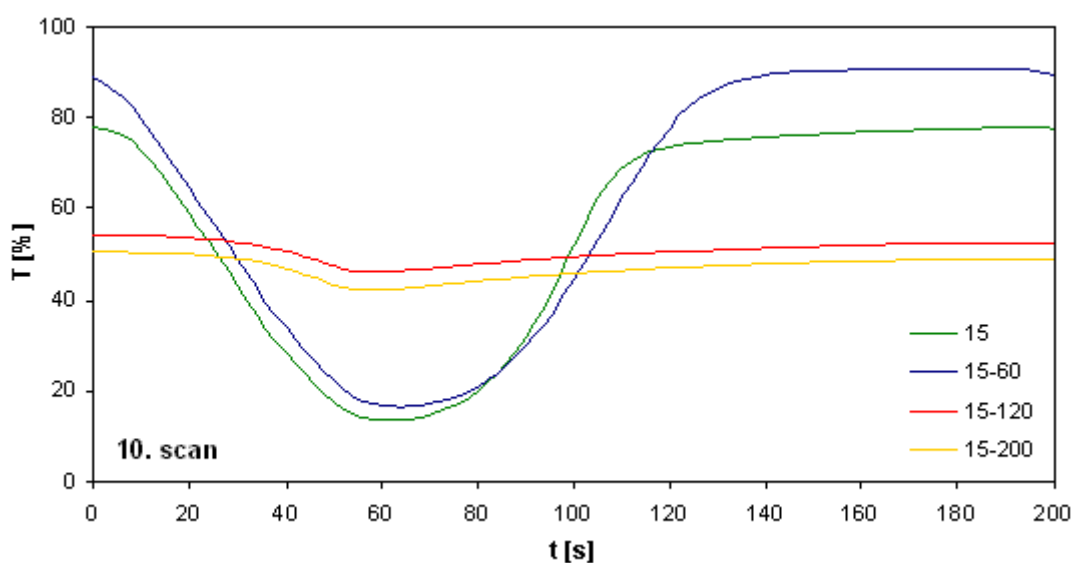
Obr. 28: Závislosť priehľadnosti skleneného substrátu s vrstvou WO_3 deponovanou 5 minút na priloženom napätí a na teplote vypaľovania



Obr. 29: Závislosť priehľadnosti skleneného substrátu s vrstvou WO_3 deponovanou 15 minút na priloženom napätí a na teplote vypaľovania

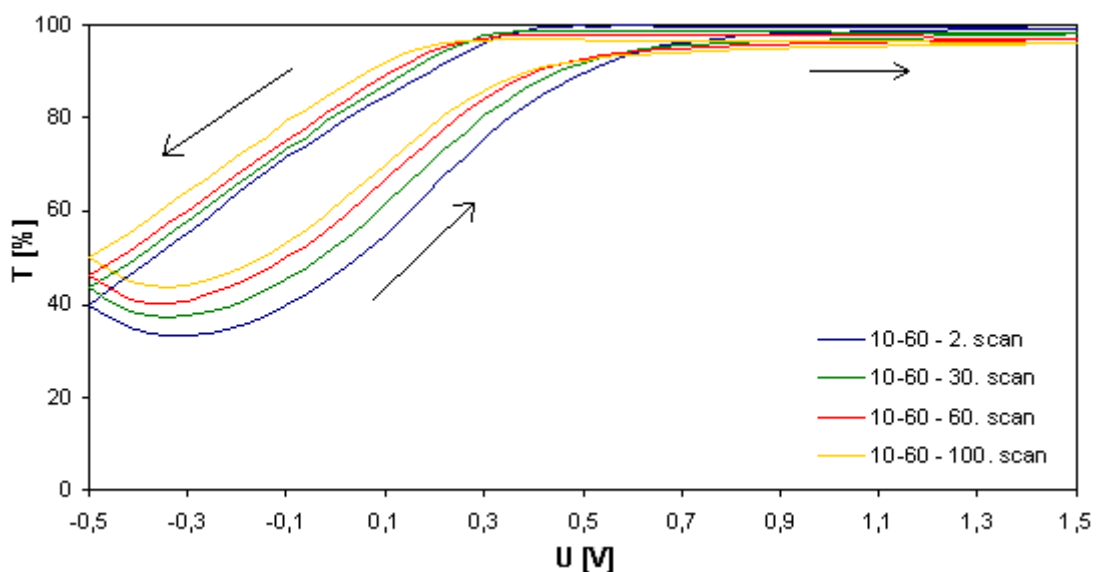


Obr. 30: Závislosť priehľadnosti skleneného substrátu s vrstvou WO_3 deponovanou 5 minút na priloženom napätí a na teplote vypaľovania v čase

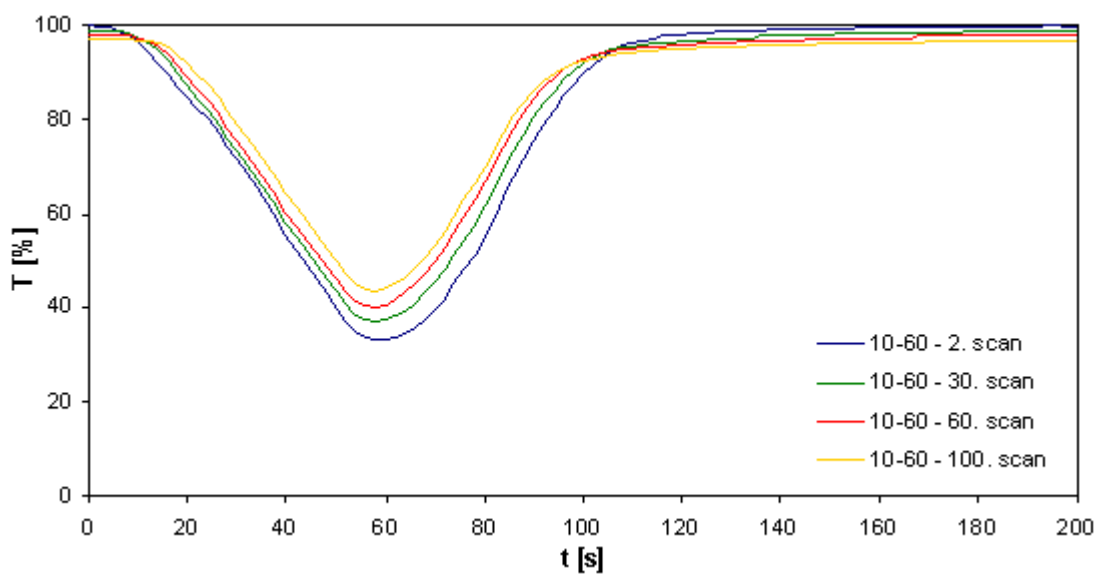


Obr. 31: Závislosť priehľadnosti skleneného substrátu s vrstvou WO_3 deponovanou 15 minút na priloženom napätí a na teplote vypaľovania v čase

Sklenený substrát s tenkou elektrochromickou vrstvou WO_3 deponovanou 10 minút, ktorý bol vypaľovaný v peci pri teplote $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ bol dokonca pri deinterkalácii schopný sa odfarbiť takmer na 100 %. Aj pri 100. scane ešte stále vrstva vykazovala výborné optické vlastnosti, keď sa dokázala zafarbiť na priehľadnosť takmer 43 % a odfarbiť na 97 %. Pribehy závislosti priehľadnosti na priloženom napätí sú uvedené na obr. 32 a 33.



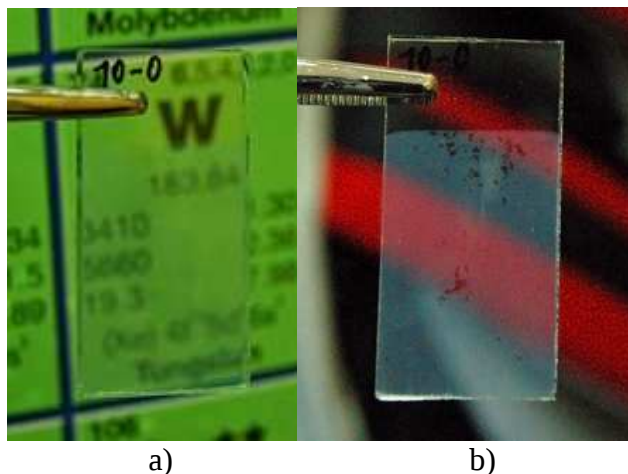
Obr. 32: Závislosť priehľadnosti skleneného substrátu s vrstvou WO_3 deponovanou 10 minút na priloženom napätí



Obr. 33: Závislosť priehľadnosti skleneného substrátu s vrstvou WO_3 deponovanou 10 minút na priloženom napätí v čase

Priebehy závislosti priehľadnosti na vlnovej dĺžke jednotlivých sklenených substrátov vypaľovaných pri rôznych teplotách v tejto práci nie sú uvedené, pretože tieto dáta boli nedopatrením stratené. Preto boli vytvorené nové tenké elektrochromické vrstvy WO_3 na sklenených substrátoch, ale tieto vrstvy neboli dostatočne kvalitné. Nanesené vrstvy boli nedostatočne transparentné (viď obr. 32) a ako sa preukázalo pri ďalších meraniach, nespĺňali požadované elektrochromické vlastnosti. Príčinou zníženej kvality týchto vrstiev

bola zrejme chyba v príprave roztoku WO_3 . Chyba nastala pravdepodobne v prvotnom kroku prípravy, keď sa roztok zložený z peroxidu vodíka, destilovanej vody a volfrámového prášku miešal po dobu dlhšie ako 24 hodín, a to konkrétne po dobu približne 72 hodín.



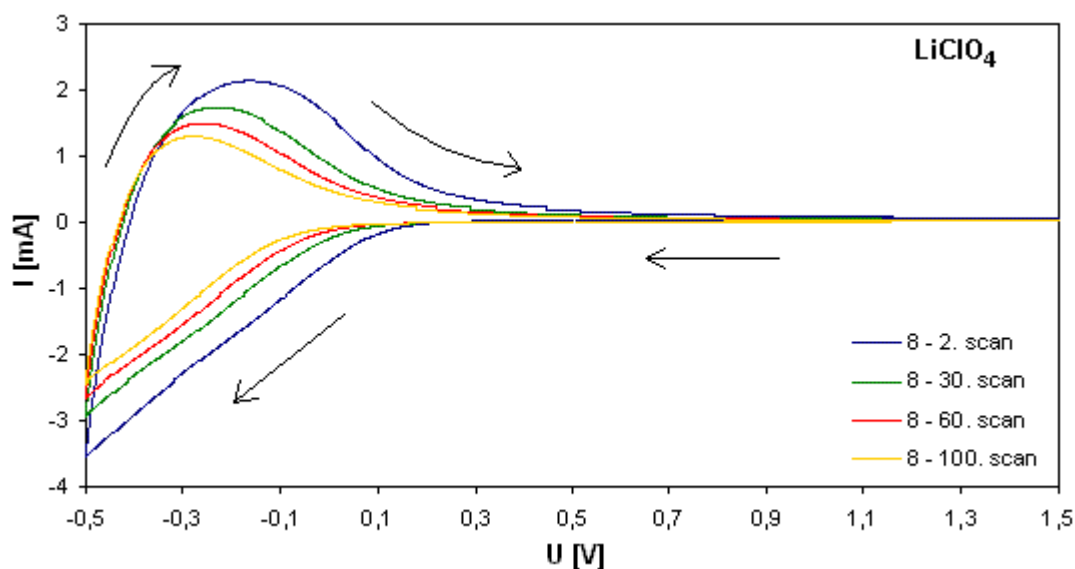
Obr. 34: Porovnanie sklenených substrátov, s nanosenou a) kvalitnou, b) nekvalitnou vrstvou WO_3 , po deinterkalácii

Substráty s touto tenkou vrstvou boli použité na porovnanie „správania“ elektrochromickej vrstvy v elektrolytoch 0,5 M LiClO_4 a 0,5 M NaClO_4 po privedení kladne či záporne polarizovaného napätia. Výsledky z týchto meraní sú spracované v nasledujúcej kapitole.

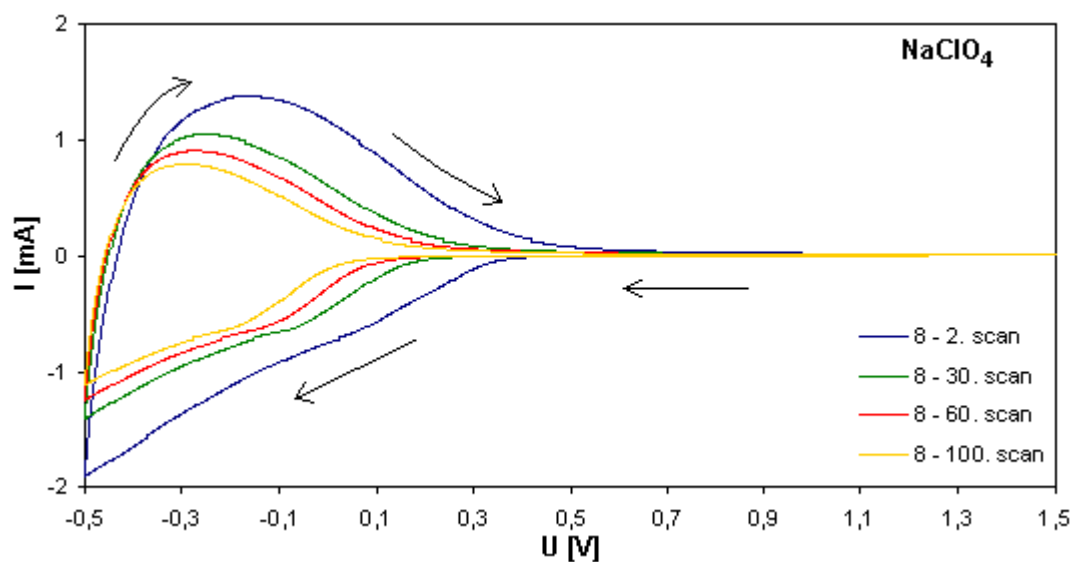
3.6 Vyhodnotenie závislosti elektrických a optických vlastností vrstvy WO_3 na druhu elektrolytu

Sklenené substráty pokryté tenkou transparentnou elektrónovo vodivou vrstvou FTO a elektrochromickou vrstvou WO_3 boli merané cyklickou voltametriadou v rôznych elektrolytoch. Prvé meranie prebiehalo v elektrolyte 0,5 M LiClO_4 , druhé meranie v elektrolyte 0,5 M NaClO_4 . V prvom prípade sa do vrstvy WO_3 injektovali kladné ióny lítia Li^+ , v druhom prípade to boli kladné ióny sodíka Na^+ . V danom elektrolyte bol ponorený sklenený substrát, platina ako protielektroda a gélová referenčná elektroda Cd/Cd^{2+} . Meranie prebiehalo v spektrofotometri. Merali sa elektrické a optické vlastnosti sklenených substrátov, na ktoré bola tenká vrstva WO_3 deponovaná 8 resp. 10 minút. Na každom substráte sa odmeralo 100 cyklov a jednotlivé scany sa následne porovnali.

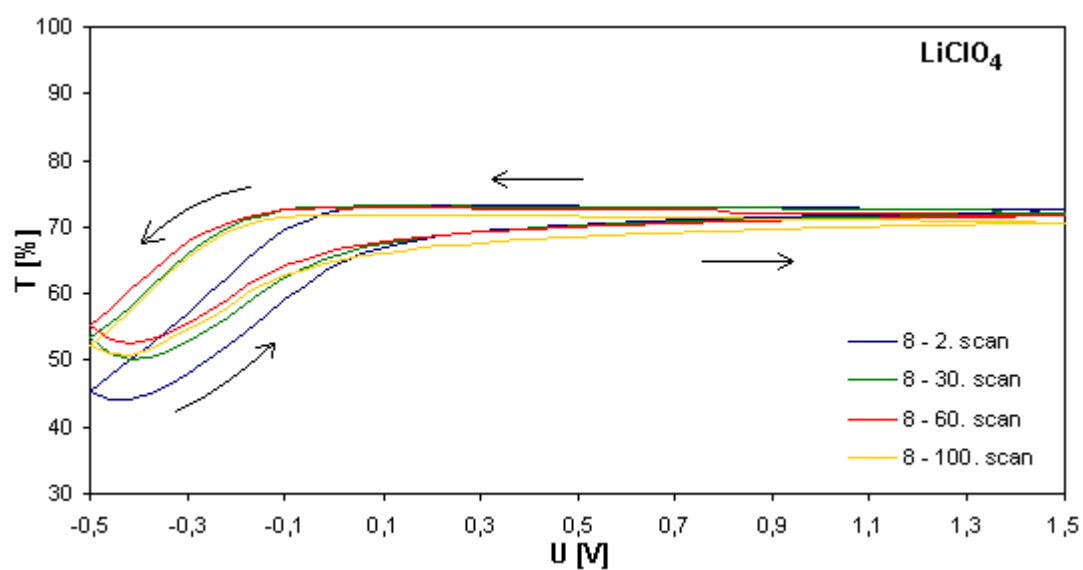
Sklenené substráty s tenkou vrstvou WO_3 boli chemicky stabilnejšie v elektrolyte LiClO_4 ako v NaClO_4 . Rozdiel v priepustnosti pri interkalácii medzi 30., 60. a 100. scanom bol u roztoku LiClO_4 menší ako u NaClO_4 . Pri deinterkalácii sa však sklenené substráty s vrstvou WO_3 deponovanou po dobu 8 a 10 minút odfarbili v každom cykle približne na rovnakú úroveň. Jednotlivé priebehy závislostí sú znázornené na obr. 33 až 44.



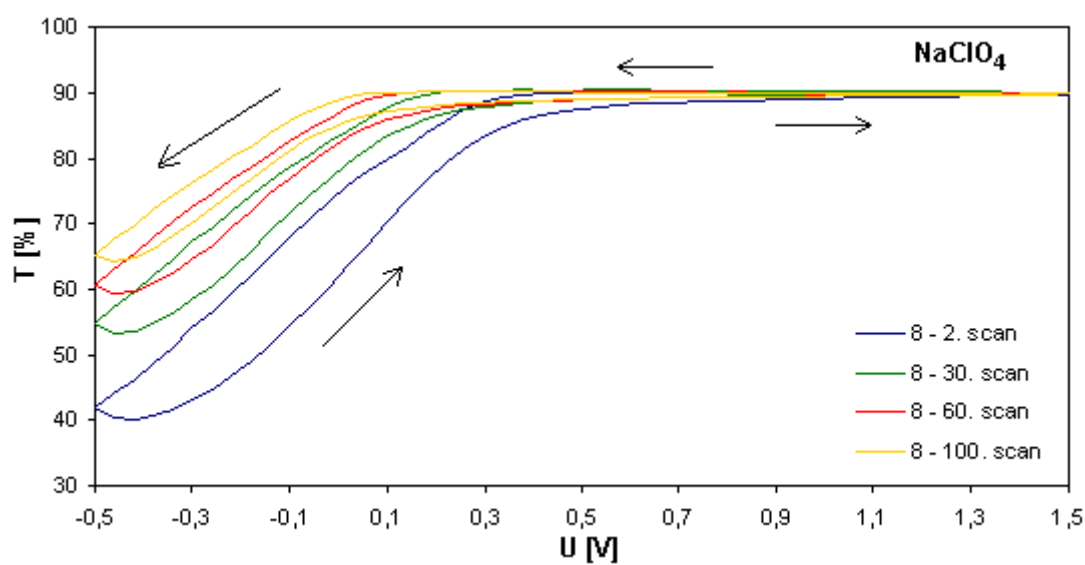
Obr. 35: Závislosť prúdu v elektrolyte 0,5 M LiClO_4 na napätí meraná na sklenených substrátoch s dobou deponovania vrstvy WO_3 8 minút



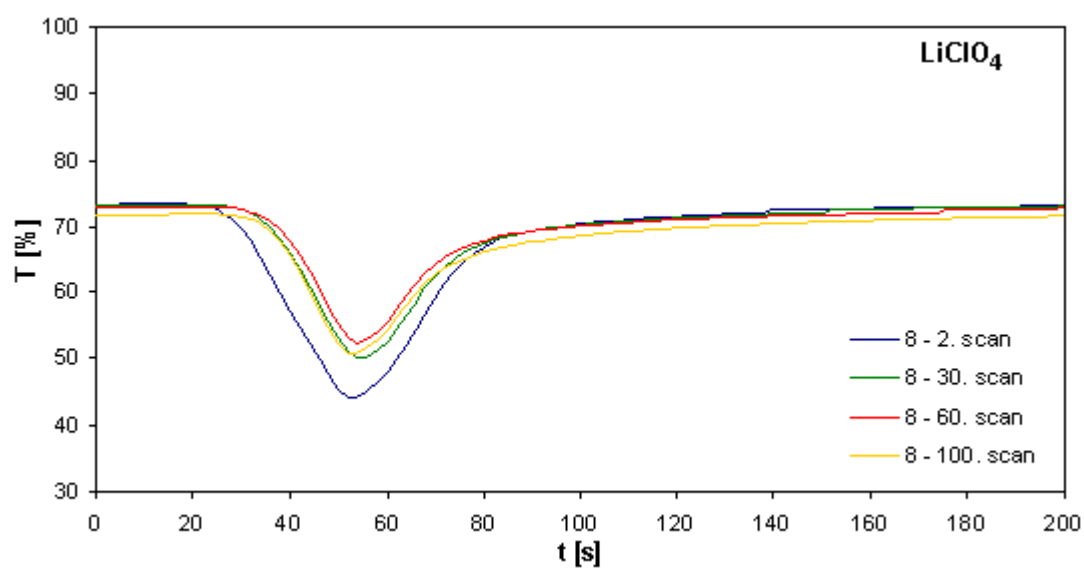
Obr. 36: Závislosť prúdu v elektrolyte 0,5 M NaClO_4 na napätí meraná na sklenených substrátoch s dobou deponovania vrstvy WO_3 8 minút



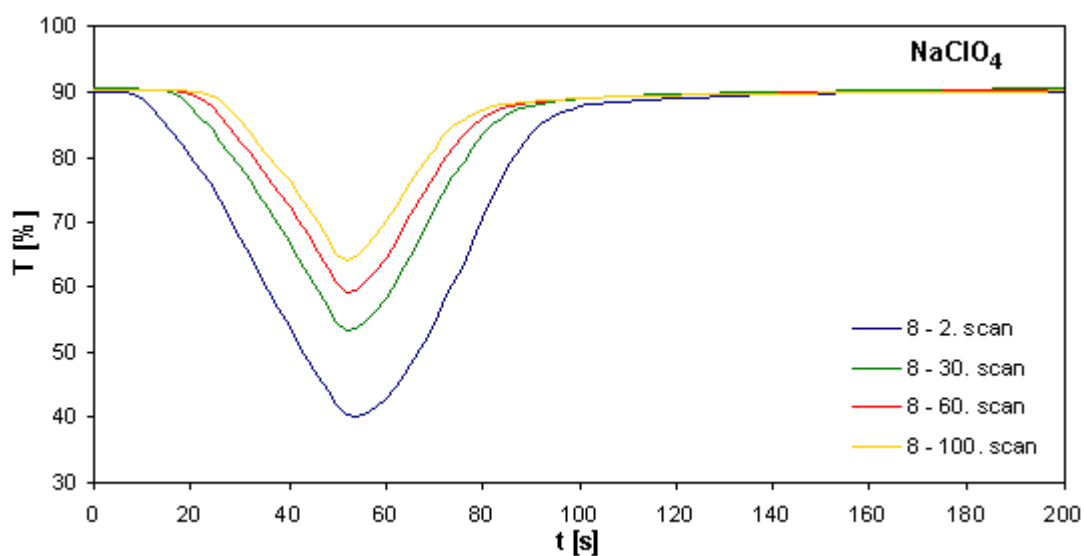
Obr. 37: Závislosť priehľadnosti skleneného substrátu s vrstvou WO_3 deponovanou 8 minút na priloženom napätí v elektrolyte 0,5 M LiClO_4



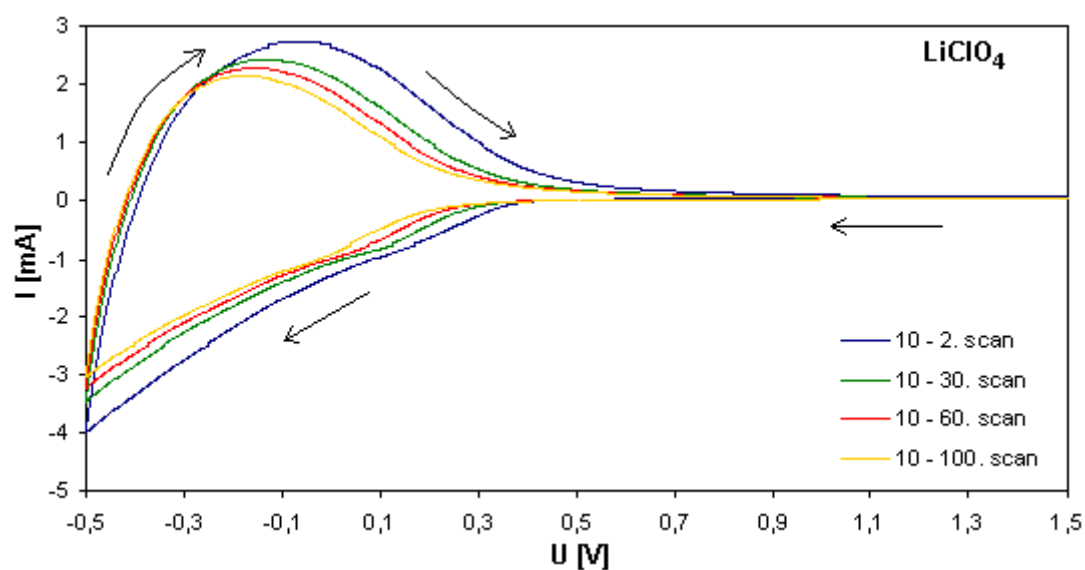
Obr. 38: Závislosť priehľadnosti skleneného substrátu s vrstvou WO_3 deponovanou 8 minút na priloženom napätí v elektrolyte 0,5 M NaClO_4



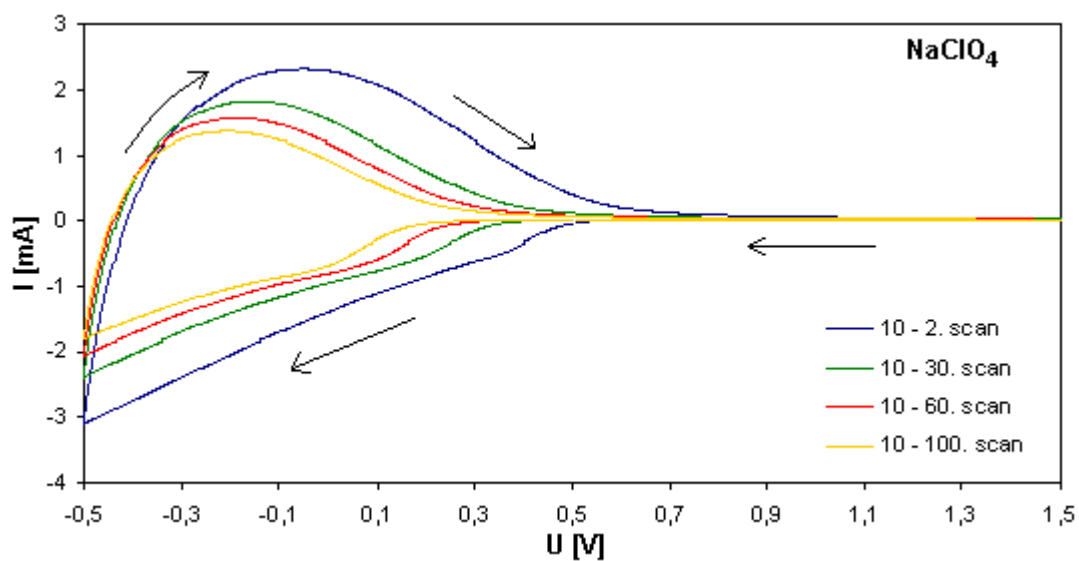
Obr. 39: Závislosť priehľadnosti skleneného substrátu s vrstvou WO_3 deponovanou 8 minút na priloženom napätí v čase v elektrolyte 0,5 M $LiClO_4$



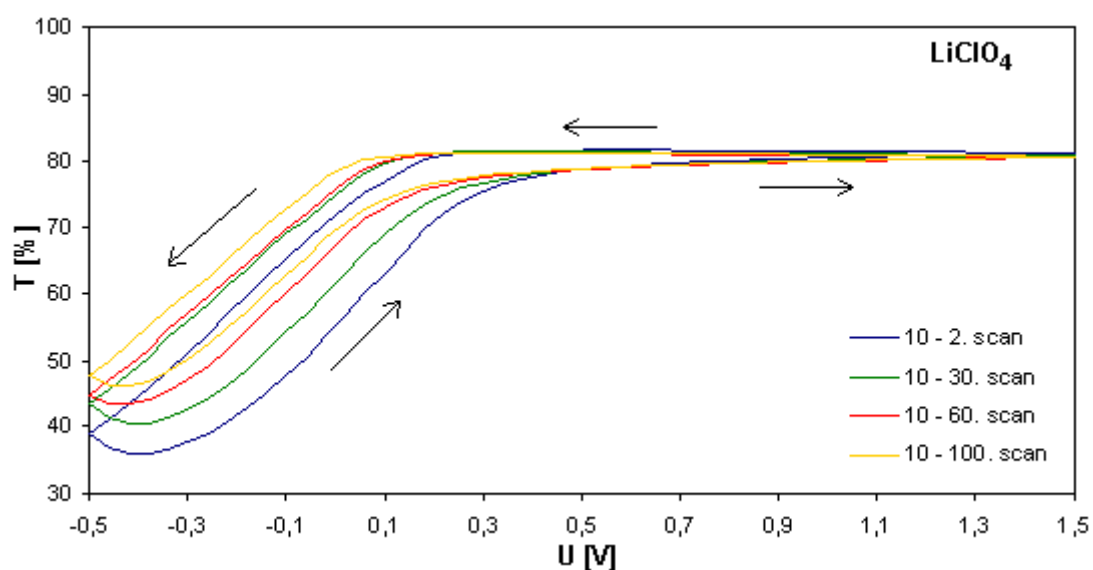
Obr. 40: Závislosť priehľadnosti skleneného substrátu s vrstvou WO_3 deponovanou 8 minút na priloženom napätí v čase v elektrolyte 0,5 M $NaClO_4$



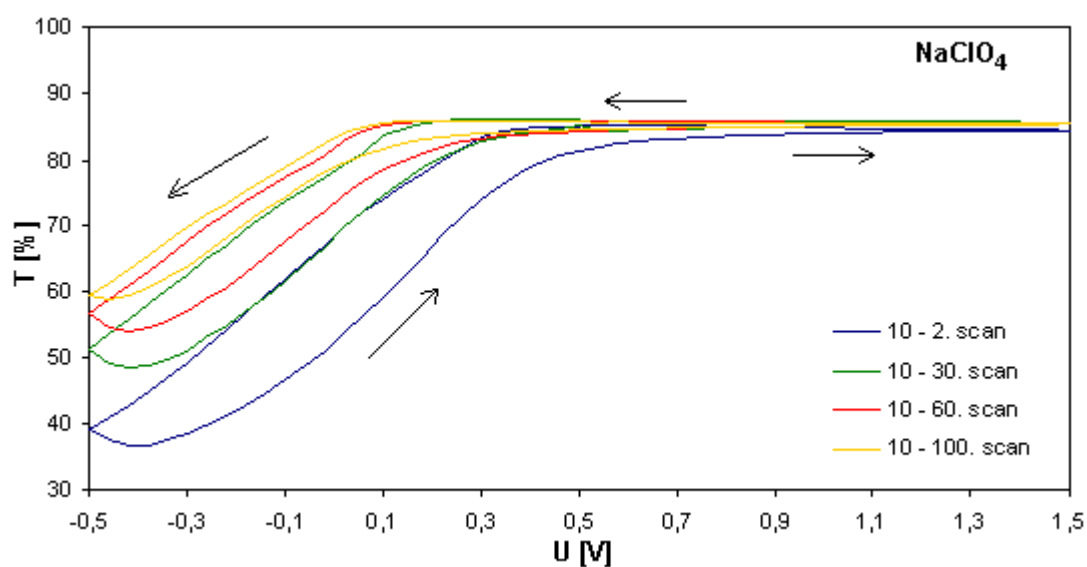
Obr. 41: Závislosť prúdu v elektrolyte $0,5 \text{ M LiClO}_4$ na napätí meraná na sklenených substrátoch s dobou deponovania vrstvy WO_3 10 minút



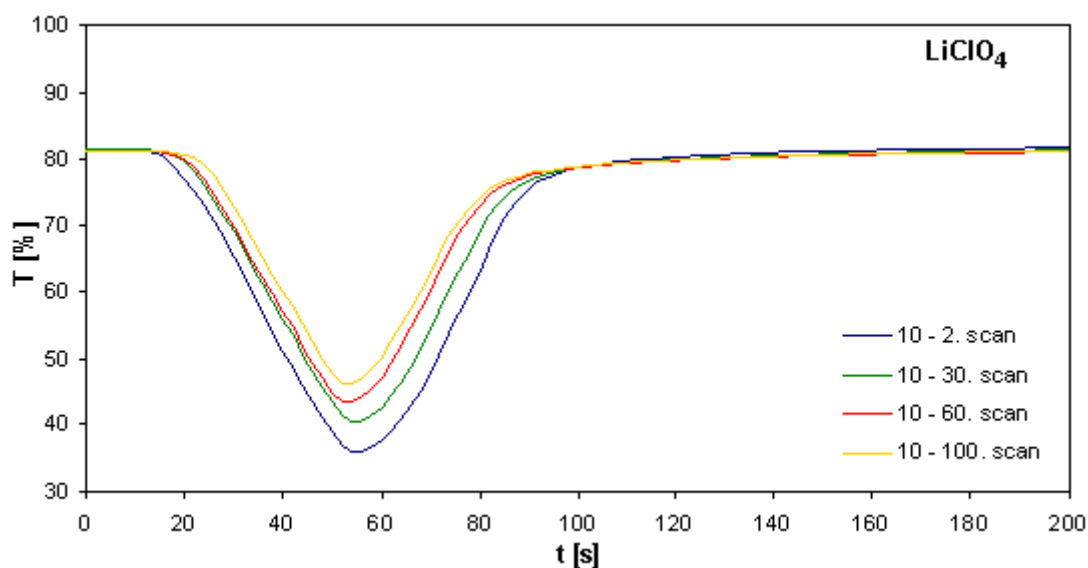
Obr. 42: Závislosť prúdu v elektrolyte $0,5 \text{ M NaClO}_4$ na napätí meraná na sklenených substrátoch s dobou deponovania vrstvy WO_3 10 minút



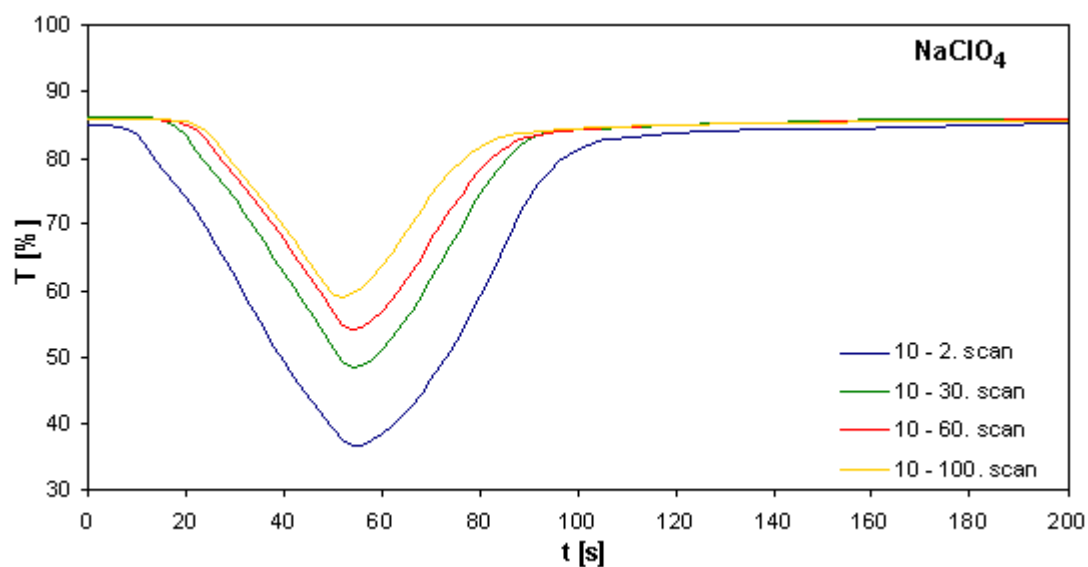
Obr. 43: Závislosť priehľadnosti skleneného substrátu s vrstvou WO_3 deponovanou 10 minút na priloženom napätí v elektrolyte 0,5 M $LiClO_4$



Obr. 44: Závislosť priehľadnosti skleneného substrátu s vrstvou WO_3 deponovanou 10 minút na priloženom napätí v elektrolyte 0,5 M $NaClO_4$



Obr. 45: Závislosť priehľadnosti skleneného substrátu s vrstvou WO_3 deponovanou 10 minút na priloženom napätí v čase v elektrolyte 0,5 M $LiClO_4$



Obr. 46: Závislosť priehľadnosti skleneného substrátu s vrstvou WO_3 deponovanou 10 minút na priloženom napätí v čase v elektrolyte 0,5 M $NaClO_4$

Pri prvých cykloch merania (10 cyklov) sa elektrolyt $NaClO_4$ javil ako lepšia voľba, sklenené substráty sa zafarbovali a odfarbovali o niečo rýchlejšie, ako v elektrolyte $LiClO_4$, no pri zvýšenom počte cyklov (100 cyklov) sa substrát s vrstvou WO_3 javil stabilnejšie v elektrolyte $LiClO_4$.

3.7 Použité meracie prístroje

Potenciostat μ Autolab Type II bol vyvinutý holandskou spoločnosťou Eco Chemie B.V. (vid' obr. 47). Bol použitý v kombinácii s výkonovým softvérom GPES. Jedná sa o nízkoprúdový, rýchly a tichý potenciostat. Môže byť použitý pre všetky štandardné AC-voltametrické a DC-elektrochemické techniky. Má analógové a digitálne vstupy a výstupy, čo z neho robí všestranný prístroj. Analógový vstup umožňuje merať externý signál a analógový výstup môže byť použitý na kontrolu externých zariadení. Je schopný merať prúdy do ± 80 mA pri priloženom napätí ± 12 V. Prístroj bol prepojený s PC cez rozhranie USB. Dnes sa už tento typ nevyrába, nahradil ho μ Autolab Type III [19].



Obr. 47: Merací prístroj μ Autolab Type II od spoločnosti Eco Chemie B.V. [19]

Spektrofotometer Helios Delta UV-Visible Spectrophotometer bol vyvinutý americkou spoločnosťou Thermo Scientific (vid' obr. 48). Dáta z výstupu boli zaznamenávané programom Vision Lite. Prístroj pracuje s UV a viditeľným svetlom, výrobca udáva rozsah vlnových dĺžok 325 nm až 1100 nm. Jeho presnosť je ± 1 nm, vlnová dĺžka sa môže meniť v krokoch $\pm 0,2$ nm, spektrálne pásmo je 2 nm, fotometrický rozsah -3 A až 6 A. Výrobca ďalej uvádza veľkosť parazitného svetla menej ako 0,05 % v intervale 220 nm až 340 nm a RMS šum menší ako 0,1 mA. Optický systém je jednolúčový, zdrojom svetla je volfrámová žiarovka a ako detektor je použitá fotodióda. Dnes sa už tento typ nevyrába, nahradili ho typy Helios Omega a Helios Zeta [20].

Na obr. 49 je znázornené pracovné stanoviisko v laboratórií palivových článkov vo VUT v Brne na Ústave elektrotechnológie (UETE).



Obr. 48: Merací prístroj Helios Delta od spoločnosti Thermo Scientific [20]



Obr. 49: Pracovné stanoviisko v laboratórií palivových článkov vo VUT v Brne na UETE

4 Záver

Celkovo bolo vytvorených 40 rôznych sklenených substrátov s tenkou elektrónovo vodivou vrstvou FTO a tenkou elektrochromickou vrstvou WO_3 . Vrstvy WO_3 boli nanášané elektrodepozíciou po dobu 5, 8, 10, 12 a 15 minút. Po deponovaní boli vypaľované v peci po dobu 1 h pri teplote 60, 120 a 200 °C a časť substrátov vypaľovaná nebola. Metódou cyklickej voltametrie, „prepínaním“ a metódou spektier boli odmerané všetky substráty. Nie všetky merané substráty poskytovali relevantné výsledky a tak museli byť vybraté len niektoré, s ktorými bolo možné popísať skúmanú problematiku. Za daných podmienok bolo veľmi náročné vyrobiť rovnakou metódou dva substráty, ktoré by vykazovali totožné vlastnosti.

Substráty deponované po dobu 15 minút mali logicky nanesenú hrubšiu vrstvu WO_3 na povrchu ako substráty, na ktoré bola tenká vrstva deponovaná kratšiu dobu. U spomínaného substrátu stredná hrúbka nadeponovanej vrstvy predstavovala 526 nm. U substrátu s vrstvou WO_3 deponovanou po dobu 5 minút to bolo len 203 nm, viď tab. 1 a obr. 13. Pri meraní spektier vykazovali pri deinterkalácii najlepšiu priepustnosť substráty s elektrochromickou vrstvou deponovanou kratšiu dobu. Čím bola vrstva deponovaná dlhšie, tým menej sa pri deinterkalácii odfarbila. Substráty mali najväčšiu priepustnosť v intervale vlnových dĺžok 500 nm až 600 nm. V tomto intervale prechádzalo skleneným substrátom svetlo zelenej farby. Pri vlnovej dĺžke 560 nm substrát deponovaný po dobu 5 minút vykazoval priepustnosť 90 %. Substrát deponovaný 15 minút sa dokázal odfarbiť len na približne 67 %. Substráty sa pri interkalácii zafarbovali do tmavo-modra. Čím dlhšie trvala depozícia WO_3 na substrát, tým tmavšie bol substrát pri interkalácii zafarbený. Najviac svetla prepúšťali v intervale vlnových dĺžok 450 nm až 500 nm, kedy malo svetlo modrú až bledo-modrú farbu. Naopak najmenšiu priepustnosť vykazovali od 700 nm, teda pri IR žiarení. Najvyššia hodnota priepustnosti pri deinterkalácii u substrátu deponovaného 5 minút bola až približne 40 %, u substrátu s vrstvou WO_3 deponovanou po dobu 15 minút to bolo len asi 9 %. Podobné optické vlastnosti v závislosti na dobe deponovania boli pozorované aj u metódy „prepínaním“. U tejto metódy bola sledovaná doba, za akú sa dokážu sklenené substráty po privedení záporného napätia zafarbiť a ako rýchlo sa po zmene polarít napätia dokážu odfarbiť. Medzi jednotlivými vzorkami neboli pozorované markantné rozdiely. Substráty s vrstvou WO_3 deponovanou dlhšiu dobu sa zafarbovali a odfarbovali o niečo

dlhšie ako substráty deponované kratšiu dobu. Údaje zo spektrofotometra boli zaznamenávané vzorkovacím časom 2 sekundy, čo sa pri deinterkalácii nepreukázalo ako šťastná voľba, keďže sa jednotlivé substráty po zmene polarít napätia odfarbili pomerne rýchlo. Z toho dôvodu neboli zaznamenané plynulé priebehy. Pri meraní metódou cyklickej voltametrie boli pri meniacom sa napätí zaznamenané vyššie prúdy u substrátov s tenkou vrstvou WO_3 deponovanou dlhšiu dobu. Najväčší maximálny prúd v 2. scane pri interkalácii bol zaznamenaný u substrátu deponovanom 15 minút a to 4,53 mA pri napätí 0,5 V a pri deinterkalácii 3,72 mA pri napätí 0,29 V. Najmenšie prúdy vykazoval substrát deponovaný najkratšiu dobu – 5 minút. Jeho maximálny prúd pri interkalácii bol 2,69 mA (0,5 V) a pri deinterkalácii 1,95 mA (0,22 V). So zvyšujúcim sa počtom cyklov však tento prúd klesal a to najmä u substrátov deponovaných dlhšiu dobu. Z toho vyplýva, že substráty deponované kratšiu dobu boli stabilnejšie.

Pre zistenie vplyvu podepozičného vypaľovania na elektrické a optické vlastnosti substrátov s tenkou vrstvou WO_3 bola časť substrátov umiestnená do vypaľovacích pecí pri rôznych teplotách. Substráty umiestnené do peci pri teplote 120 °C, resp. 200 °C vykazovali zlé elektrochromické vlastnosti. Napr. substrát deponovaný po dobu 10 minút vypaľovaný pri teplote 120 °C potreboval na zafarbenie sa na hodnotu 20 % až 180 s (3 minúty) a pri zmene polarizácie napätia sa odfarbil na hodnotu 80 % až za 280 s (takmer 5 minút). U substrátov vypaľovaných pri teplote 200 °C tento proces interkalácie a deinterkalácie trval ešte dlhšie, vid' obr. 23 a obr. 24. Naopak, substráty vypaľované pri teplote 60 °C vykazovali veľmi dobré elektrochromické vlastnosti. Pri interkalácii sa zafarbovali na mierne väčšiu hodnotu priehľadnosti ako substráty nevypaľované, ale pri deinterkalácii sa dokázali odfarbiť na výrazne lepšiu hodnotu priehľadnosti, ako nevypaľované substráty, ktoré boli deponované rovnakú dobu. To sa prejavilo najmä u substrátov, ne ktoré bola vrstva WO_3 deponovaná dlhšiu dobu. U substrátu, deponovanom 15 minút, sa pri deinterkalácii jeho priehľadnosť zlepšila až o 23 %. Substrát, deponovaný po dobu 10 minút sa dokázal odfarbiť na hodnotu priehľadnosti takmer 100 %. Pri meracej metóde cyklickou voltametriadou bolo zistené, že substráty vypaľované pri teplote 60 °C vykazovali nižšiu hodnotu prúdov, ako substráty, ktoré vypaľované neboli. Ich stabilita sa ale vypaľovaním nezhoršila a aj pri 100 cykloch vykazovali relatívne dobrú stabilitu, porovnateľnú so substrátmi, ktoré neboli umiestnené do vypaľovacej peci.

Na záver boli porovnané elektrolyty s koncentráciou kladných iónov 0,5 M a to LiClO_4 a NaClO_4 . V oboch elektrolytoch boli merané substráty metódou cyklickej voltametrie. Pri prvých cykloch vykazoval lepšie vlastnosti elektrolyt NaClO_4 , keď sa substráty zafarbovali a odfarbovali o niečo rýchlejšie ako substráty ponorené v elektrolyte LiClO_4 . So stúpajúcim počtom cyklov však substráty merané v NaClO_4 vykazovali hrošiu stabilitu ako substráty merané v LiClO_4 .

Na priloženom CD k práci sú v prílohách uvedené všetky namerané hodnoty.

Elektrochromizmus má určite veľkú perspektívu a smeruje k tomu, aby sa uplatnil v blízkej budúcnosti a začlenil sa do každodenného používania a to hlavne z dôvodu veľkého pokroku technológii a finančnej nenáročnosti. Elektrodepozícia je veľmi perspektívna metóda a v budúcnosti sa bude pravdepodobne uplatňovať najmä v mikro a nanotechnológii. V budúcnosti by sa v tejto problematike malo zamerať na zlepšenie elektrochromických vlastností tenkej aktívnej elektrochromickej vrstvy a to napríklad pridaním kladných iónov Li^+ či Na^+ priamo do deponovaného roztoku alebo použitím elektrochromických materiálov, ktoré doposiaľ neboli v tejto problematike dostatočne preskúmané (napr. MnO_3). Ďalej by bolo vhodné zamerať sa na problematiku zlepšenia elektrochromických vlastností aktívnych vrstiev nanášaných elektrodepozíciou výpalom pri optimálnej teplote. V neposlednom rade sa treba zamerať na zvýšenie mechanickej a teplotnej odolnosti substrátov bez straty požadovaných elektrických a optických vlastností.

5 Zoznam použitých zdrojov

- [1] JAKUBIS, P. *Elektrochromní prvky s gelovými elektrolyty*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2006. 81 s. Vedúci diplomovej práce doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.
- [2] JUŘICA, M. *Elektrochromismus*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 1997. 60 s. Diplomová práca.
- [3] HELÁN, R. *Tenké vrstvy pro elektrochromní prvky*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2004. Diplomová práca.
- [4] MATĚJ, A. *Tenké vrstvy pro elektrochromní součástky*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2006. 59 s. Diplomová práca.
- [5] SHARMA, N., DEEPA, M., AGNIHOTRY, S. A. Impedance studies of Li inserted sol-gel-derived WO₃ films. In *Solid State Ionics*. Elsevier, 2002. s. 873 – 875.
- [6] VONDRÁK, J., BLUDSKÁ, J. Elektrochromismus. In *Chemické listy*. [s.l.] : [s.n.], 1991. s. 63-68.
- [7] MACALÍK, M. *Elektrody pro elektrochromní prvky*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2003. Diplomová práca.
- [8] DAINTITH, J. *Facts on file dictionary of chemistry*, štvrtá edícia. New York, New Jersey: Checkmark Books, 2005. 249 s. ISBN 08-160-2367-0.
- [9] SAUNDERS, N. *Tungsten and the elements of groups 3 to 7 (The periodic table)*. Chicago, Illinois: Heinemann Library, 2004. 64 s. ISBN 14-034-3518-9.
- [10] NOVÁČEK, J. *Příprava tenkovrstvých elektrod pro elektrochromní prvky*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2000. 47 s. Diplomová práca.
- [11] GRANQVIST, C. G., AZENS, A., HJELM, A., KULLMAN, L., NIKLASSON, G. A., RÖNNOW, D., STROMME MATTSSON, M., VESZELEI, M., VAIVARS, G. Recent advances in electrochromics for smart windows applications. In *Solar Energy*. 1998. s. 199 – 216.

- [12] VONDRÁK, J. Nové elektrolyty nejen pro chemické zdroje elektrické energie, In *Chemické listy*. 2006. s. 133 – 139.
- [13] DUFOUR, J. *An introduction to metallurgy*, piata edícia. Cameron, 2006.
- [14] TODD, R. H., ALLEN, D. K., ALTING, L. *Manufacturing processes reference guide*. London: Cosworth Engineering, Division of Vickers plc, 1994. 486 s. ISBN 08-311-3049-0.
- [15] KAZELLE, J. *Elektrotechnické materiály a výrobní procesy*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2000. 273 s.
- [16] KAVÁLEK, O. *Elektrodové materiály na bázi lithium – titan - oxidu pro lithno - iontové akumulátory*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2008. 43 s. Bakalárska práca.
- [17] SRIVASTAVA, A. K., DEEPA, M., SINGH, S., KISHORE, R., AGNIHOTRY, S. A. Microstructural and electrochromic characteristics of electrodeposited and annealed WO₃ Films. In *Solid State Ionics*. Elsevier, 2005. s. 1161 – 1168.
- [18] REITER, J., VONDRÁK, J., MIČKA, Z. Solid-state Cd/Cd²⁺ reference electrode based on PMMA gel electrolytes. In *Solid State Ionics*. Elsevier, 2006. s. 3501 – 3506.
- [19] NOVA-LAB. *Potenciostaty / Galvanostaty : microAUTOLABIII* [online]. Brno : NOVA-LAB, c2009 [cit. 2009-05-12]. Text v češtine a angličtine. Dostupný z WWW: <<http://www.nova-lab.cz/potenciostat.php?typ=microAUTOLABIII>>.
- [20] Thermo Scientific. *Helios Delta* [online]. Thermo Scientific, c2008 [cit. 2009-05-12]. Text v angličtine a čínštine. Dostupný z WWW: <<http://www.thermo.com.cn/Product1997.html>>.