



Pedagogická
fakulta
Faculty
of Education

Jihočeská univerzita
v Českých Budějovicích
University of South Bohemia
in České Budějovice

Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích
Pedagogická fakulta
Katedra aplikované fyziky a techniky

Diplomová práce

Funkční tenké vrstvy pro aplikace využívající pokročilé oxidační procesy

Vypracoval: Bc. Vlastimil Šram

Vedoucí práce: Ing. Marta Horáková, Ph.D.

České Budějovice 2013

Prohlášení

Prohlašuji, že svoji diplomovou práci jsem vypracoval samostatně pouze s použitím pramenů a literatury uvedených v seznamu citované literatury.

Prohlašuji, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb. v platném znění souhlasím se zveřejněním své diplomové práce, a to v nezkrácené podobě elektronickou cestou ve veřejně přístupné části databáze STAG provozované Jihočeskou univerzitou v Českých Budějovicích na jejích internetových stránkách, a to se zachováním mého autorského práva k odevzdanému textu této kvalifikační práce. Souhlasím dále s tím, aby toutéž elektronickou cestou byly v souladu s uvedeným ustanovením zákona č. 111/1998 Sb. zveřejněny posudky školitele a oponentů práce i záznam o průběhu a výsledku obhajoby kvalifikační práce. Rovněž souhlasím s porovnáním textu mé kvalifikační práce s databází kvalifikačních prací Theses.cz provozovanou Národním registrem vysokoškolských kvalifikačních prací a systémem na odhalování plagiátů.

V Českých Budějovicích dne

Poděkování

Děkuji vedoucí mé diplomové práce, Ing. Martě Horákové, Ph.D., za odborné vedení a cenné rady a připomínky, které mi v průběhu tvorby diplomové práce poskytovala.

Poděkování patří také doc. RNDr. Šárce Klementové, CSc. za strávený čas na vyhodnocování vytvořených vzorků.

Další z celé řady poděkování bych rád věnoval vedoucímu odborného týmu prof. RNDr. Petru Špatenkovi, CSc. a doc. RNDr. Petru Bartošovi, Ph.D. za sestavení odborného týmu a jeho podporu.

Děkuji také všem spolupracovníkům a kolegům z výzkumného týmu za výbornou spolupráci a podnětné nápady.

Dále děkuji všem ostatním, kteří mi byli při tvorbě mé diplomové práce jakkoli nápomocni a podporovali mě.

Poděkování také patří Grantové agentuře Jihočeské university v Českých Budějovicích (GAJU) za finanční podporu grantu 102/2013/S.

Anotace

Tato diplomová práce si klade za cíl optimalizaci procesu nanášení tenkých vrstev pro využití v pokročilých oxidačních procesech (AOP). V rámci práce byla nanesena řada TiO_x vrstev. Pro tento proces byla užita fyzikální metoda naprašování PVD. Fotokatalytická aktivita deponovaných vrstev byla testována pomocí rozkladu organického barviva Acid Orange 7. Dále pak byla u vrstev analyzována morfologie povrchu (SEM) a tloušťka vrstev (profilometrie). Studium vytvořených vrstev bylo zaměřeno na souvislost mezi charakteristikou jednotlivých vrstev, depozičními parametry a fotokatalytickými vlastnostmi. Na základě těchto výsledků byly vrstvy aplikovány v systému využívající AOP pro rozklad organických chemických látek. První kapitoly diplomové práce jsou věnovány shrnutí dosavadních znalostí o fotokatalýze a jejich principech. Další kapitola je věnována teorii a metodám nanášení tenkých vrstev a shrnutí znalostí o nízkotlakých výbojích. V experimentální části jsou popsány jednotlivé komponenty aparatury. Dále se experimentální část zaměřuje na rozbor tvorby optimalizačního procesu nanášení tenkých vrstev na bázi oxidu titanu. Poslední kapitola práce obsahuje výsledky experimentů na základě kterých je navržen další postup výzkumu této problematiky.

Abstrakt

This diploma thesis aims to optimalization the process of magnetron sputtering and creating of thin layers for use in advanced oxidation processes. During the work was created range of TiO_x layers. For this process was used physical method of sputtering called PVD. The photocatalytic activity of the deposited films was tested by degradation of organic dyes Acid Orange 7. Furthermore, the layer was analyzed on surface morphology (SEM) and the layer thickness (profilometry). Study of created layers was focused on the link between the characteristics of each layer, deposition parameters and photocatalysis properties. Based on these results, the layers were applied in a system using AOP for the decomposition of organic substances. The first chapter is devoted to a summary of existing knowledge of photocatalysis and its principles. Another chapter is devoted to the theory and methods of applying thin layers and summary of knowledge of the low-pressure discharges. In the experimental section there are described various components of the apparatus. Furthermore, the experimental part of the work focuses on the analysis of the optimization process of applying thin layers on titanium oxide. The last chapter of the thesis contains the results of the experiments on the basis of is designed another research progress of this issue.

Seznam zkratek

Ag	Stříbro
AO7	C ₁₆ H ₁₁ N ₂ NaO ₄ S (4-((2hydroxy-1-naftyl)azo); Acid orange 7
APD	Plazmová atmosférická tryska
Ar	Argon
C ₂ H ₅ OH	Denaturovaný etanol
C ₂₇ H ₃₈ N ₂ O ₄	Verapamil hydrochlorid
CO ₂	Oxid uhličitý
CVD	Chemical Vapour Deposition – chemická depozice z plynné fáze
Degussa P25	Komerční práškový fotokatalytický titanoxidový materiál
Fe ₂ O ₃	Oxid železitý (Hematit)
GLAD	Glancing Angle Deposition – Depozice pod nakloněným úhlem
H ₂	Vodík
H ₂ O	Voda
H ₂ O ₂	Peroxid vodíku
HPLC-MS	High performance liquid chromatography – mass spektrometry (Vysokoúčinná kapalinová chromatografie)
(CH ₃) ₂ CO	Aceton
O ₂	Kyslík
OH	Hydroxylové radikály
PCA	Fotokatalytická aktivita
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition – plazmochemická depozice z plynné fáze
pH	Vodíkový exponent
PVD	Physical Vapor Deposition – fyzikální depozice z plynné fáze
r	Normovaný rychlostí součinitel [m ³ h ⁻¹ W ⁻¹]
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie
SHE	Standardní vodíková elektroda
Si wafer	Křemíkový polovodičový disk
SWLI	Scanning White Light Interference – Skenování interference bílého světla
UV	Ultrafialové záření (10 – 400 nm)
ZnO	Oxid zinečnatý

Obsah

1. Úvod.....	9
2. Teoretická část.....	10
2.1. Vlastnosti TiO ₂	10
2.2. Vlastnosti tenkých vrstev TiO ₂	12
2.3. Historie výzkumu fotokatalýzy	13
2.4. Fotokatalýza a její principy.....	14
2.4.1. Princip fotokatalytické reakce	15
2.4.2. Aktivace fotokatalýzy ozářením	16
2.4.3. Oxidačně-redukční potenciál nosičů náboje	17
2.5. Metody nanášení tenkých vrstev	18
2.5.1. Metoda Sol-Gel	18
2.5.2. Metoda CVD (Chemical Vapour Deposition)	18
2.5.3. Metoda PECVD (Plazma Enhanced Chemical Vapour Deposition)	19
2.5.4. Metoda PVD (Physical Vapour Deposition).....	19
2.5.4.1. Magnetronové naprašování	20
2.5.4.2. Reaktivní magnetronové naprašování.....	20
3. Experimentální část	22
3.1. Aparatura a její části	22
3.1.1. Aparatura a magnetron.....	24
3.1.2. Tlaková soustava a řízení plynů.....	25
3.1.3. Čištění aparatury	27
3.1.4. Natékavost aparatury	28
3.2. Depozice tenkých vrstev na bázi oxidů titanu	29
3.2.1. Podmínky depozice	29
3.2.2. Substrát	29
3.3. Použité experimentální metody	32
3.3.1. Měření fotokatalytické aktivity	32
3.3.2. Profilometrie	34
3.3.3. Skenovací elektronová mikroskopie (SEM).....	36
3.4. Aplikace TiO ₂ vrstev v systému využívajícího pokročilé oxidační procesy pro rozklad resistentních chemických látek.....	37
3.5. Výsledky a diskuze	37
3.5.1. Morfologie tenkých vrstev	37
3.5.2. Tloušťka tenkých vrstev	40
3.5.3. Fotokatalytická aktivita tenkých vrstev TiO ₂	42
3.5.4. Tenké vrstvy TiO ₂ +Ag	44
3.5.5. Orientační srovnání s komerční Degussou P25	46
3.5.6. Odbourávání Verapamilu hydrochlorid ve vodném roztoku	48
4. Závěr	49
5. Literatura.....	50

6. Seznam obrázků.....	53
7. Seznam grafů	54
8. Seznam tabulek	54

1. Úvod

Funkční tenké vrstvy TiO_2 jsou široce zkoumány a používány v mnoha aplikacích. Například jako samočisticí povrchy, antibakteriální přípravky tkáňového inženýrství, v medicíně, v systémech na čištění vody, atd. [29-30]. Je to dáno jak jedinečnými vlastnostmi materiálu, tak i chemickou stabilitou, mechanickými vlastnostmi, vysokým indexem lomu, optickými, elektrickými a chemickými vlastnostmi. Tento materiál si získává pozornost u vědecké komunity zejména pro svou fotokatalytickou aktivitu [31]. Fotokatalytický proces je zahájen tvorbou elektron-děrových párů, a to na základě absorpce UV záření. Ty mohou difundovat k povrchu fotokatalyzátoru, kde se účastní dalších reakcí s látkami adsorbovanými na tomto povrchu [3].

Jednou z metod nanášení tenkých fotokatalyticky aktivních vrstev TiO_2 , je metoda PVD [32]. Během několika desetiletí byla publikována řada odborných článků, které zkoumají nanášení tenkých vrstev TiO_2 s co nejvyšší fotokatalytickou aktivitou [33-34].

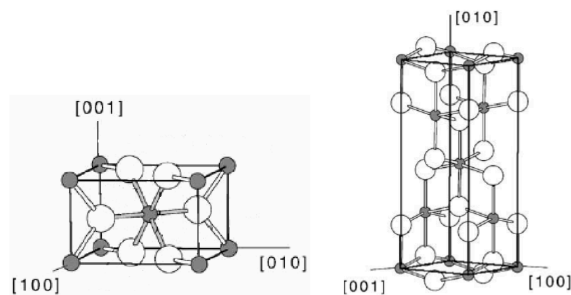
Funkční vrstvy jsou v průběhu naprašování ovlivňovány mnoha parametry. Je známo, že zopakování depozičních parametrů za stejných fotokatalytických vlastností v jiné aparatuře je značně problematické. Velmi obtížným úkolem je také transfer procesu z aparatury do průmyslové výroby a následná reprodukce již jednou vytvořených vrstev. Mezi parametry ovlivňující vlastnosti vrstvy patří například průtok pracovního plynu při procesu naprašování, rychlost naprašování, náklon substrátu, tlak v aparatuře, teplota během depozice a další. I nepatrná změna tak může vést k zásadní změně ve vlastnostech vytvořeného vzorku.

Tato práce se zabývá především optimalizací procesu naprašování a fotokatalytickými vlastnostmi tenkých vrstev na bázi TiO_2 a jejich následných aplikacích v systému využívajícího pokročilé oxidační procesy.

2. Teoretická část

2.1. Vlastnosti TiO₂

Titan je sedmý nejrozšířenější prvek v zemské kůře. Nejčastěji ho můžeme nalézt v podobě oxidu titaničitého TiO₂, má však různé formy. Mezi nejběžnější formy patří rutil, dále pak v menší míře anatas a brookit. Pro fotokatalytické aplikace jsou využívány formy anatasu a rutilu. Např. komerčně produkováná Degussa P25 je z 80-90 % složena z anatasu a zbývající množství je rutil. Bylo prokázáno, že anatas má vyšší aktivitu v případě O₂ fotooxidace než rutil, ale nemusí tomu tak být u všech typů fotokatalytických procesů [3]. Můžeme se také setkat s uměle vytvořenými formami jako je například kotunit, vyrobený za vysokých tlaků a jedná se o jeden z nejtvrdších polykrystalických materiálů [22]. Tím se však v této práci zabývat nebudeme.



Obr. 1 - Uspořádání atomů v mříži rutilu a anatasu [22]

Rutil je specifický svou hustotou 4,23 g.cm³, a to díky své vysokoteplotní modifikaci (přibližně 600°C). Vzhledově vypadá jako stříbrně šedý, hnědý nebo často i černý s červeným odstínem. Odpovídá tetragonální mřížce. Jeho tvrdost se pohybuje ve třídě 6 – 6,5. Je křehký a vcelku dobře štěpný, lom rutilu je nerovný. Je složen z 59,94 % titanu a zbytek rutilu tj. 40,06 % tvoří kyslík. Index lomu rutilu je roven až 2,9. Mezi další vlastnosti patří například nerozpustnost v kyselinách.



Obr. 2 – Rutil [17]

Struktura anatasu je podobná rutilu. Jedná se taktéž o tetragonální mřížku, ale hlavním rozdílem je formování anatasu. Ten oproti vysokoteplotnímu modifikaci TiO_2 rutilu, je modifikován za nízkých teplot a hustota je tak o něco nižší. Pohybuje se kolem $3,8 - 4 \text{ g.cm}^3$. Jeho jméno pochází z řeckého *ánátasis*, což lze reprodukovat jako protáhlý, a to z důvodu většího protažení oproti ostatním čtverečným nerostům. Zbarvení anatasu je taktéž rozdílné. Index lomu anatasu je roven 2,5. V přírodě se vyskytuje v barvách šedomodré a hnědočervené a je až diamantově lesklý. Ve většině případů je průsvitný a jeho tvrdost se pohybuje mezi 5,5 – 6. Je křehký a dobře štěpný. Složení této struktury je shodné s rutilem.



Obr. 3 – Anatas [18]

Brookit se od ostatních forem TiO_2 liší. Je tvořen rombickou mřížkou jejíž hustota je rovna $4,14 \text{ g.m}^3$. Ve většině případů se vyskytuje ve žlutohnědé barvě v některých případech je možná i černá barva. Vždy se diamantově leskne nebo prosvítá a je neštěpný. Jeho tvrdost se pohybuje mezi 5,5-6. Oproti rutilu a anatasu obsahuje příměsi Fe, Nb a Ta.



Obr. 4 – Brookit [19]

2.2. Vlastnosti tenkých vrstev TiO_2

Tenké TiO_2 vrstvy jsou v současnosti využívány v mnoha odvětvích. Využívají se například jako otěruvzdorné a mechanicky odolné povlaky a v některých případech i jako dekorativní materiál. Mezi nejvýznamnější vlastnosti patří:

- teplota tání $T_t \geq 1850 \text{ }^\circ\text{C}$
- tvrdost vrstev spojená s křehkostí
- velká odolnost proti otěru a korozi
- nízký koeficient tření
- biokompatibilita
- chemická stabilita
- možnost vytvářet širokou škálu nestechiometrických vrstev
- polovodičová vodivost
- transmise ve viditelné oblasti světla a reflexe v oblasti infračerveného spektra
- fotokatalytické vlastnosti a superhydrofilita

Vlastnosti vrstev jsou silně závislé na každém parametru, typu aparatury a nastavení použité aparatury.

Tato diplomová práce se zabývá naprašováním tenkých vrstev TiO_2 . Za tenkou vrstvou jsou označovány vrstvy, které jsou svou malou tloušťkou významně ovlivněny a mají

tak rozdílné děje povrchové a děje vnitřní. To je důvodem, proč je vrstva i substrát zkoumán jako celek. Vlastnosti substrátu tedy ovlivňují konečné vlastnosti vzorku substrát-vrstva [20].

2.3. Historie výzkumu fotokatalýzy

Z historie víme, že oxid titaničitý byl používán jako bílé barvivo. Jako hlavní přednost byla brána velmi nízká absorpce slunečního svitu ve viditelném spektru a zároveň se jednalo o poměrně levný produkt, po chemické stránce velmi stabilní a neškodný. Nicméně chemická stabilita TiO_2 , jak bylo později zjištěno, je pouze ve tmě a stává se reaktivní při dopadu UV záření. Postupně bylo zjišťováno, že při vystavení sloučeniny UV záření, dochází k odlupování barev a také k degradaci materiálů, které TiO_2 obsahovaly.

První zpráva o fotobělení se objevuje již v roce 1938 [5]. Tento článek uvádí, že po absorbování UV záření dochází k produkci kyslíku na povrchu TiO_2 , což způsobuje fotobělení barviv. Bylo také známo, že při této fotoreakci TiO_2 nedegraduje. Není přesně stanoveno kdo a kdy začal jako první využívat fotokatalýzy v praxi. Terminologie fotokatalyzátoru byla však použita až v roce 1972.

Od roku 1956 se v Japonsku začínají objevovat série článků zabývajících se touto problematikou. První z nich byl publikován vědci S. Kato a F. Mashio, s podtitulem „Autooxidace TiO_2 “ [9]. Hovoří se postupně o rozptylování prášků TiO_2 do různých organických rozpouštědel, jako jsou alkoholy, uhlovodíky, za kterými následovalo ozařování UV zářením za pomoci Hg lampy. Byla pozorována autooxidace rozpouštědel a následná tvorba H_2O_2 .

Nejpodstatnější část výzkumu přichází v roce 1972, kdy byl A. Fujishimou a K. Hondou uskutečněn objev štěpení vody pomocí elektrochemické fotolýzy vody polovodičovou elektrodou. Bylo zjištěno, že pokud bylo použito TiO_2 jako elektrody v elektrolytu (druhá elektroda byla zhotovena z platiny) a elektroda TiO_2 byla ozářena slunečním světlem, začal obvodem vést elektrický proud současně s rozkladem vody na kyslík a vodík. Podstatným pozorovaným rozdílem byla skutečnost, že TiO_2 se na rozdíl od např. ZnO při elektrolýze nerozkládalo. Tato skutečnost již A. Fujishimu a K. Hondu upozornila na dobrou chemickou stabilitu tohoto materiálu [2].

V návaznosti na tento objev následovalo využití fotokatalytických vlastností některých materiálů k přeměně sluneční energie na energii chemickou využitou k oxidaci.

Přínos tohoto objevu byl především v možnosti získávání užitečnějších materiálů jako je vodík nebo uhlovodík a dále k odstraňování znečišťujících látek a bakterií [1].

Již před rokem 1980 se v dokumentech zabývajících se fotokatalýzou objevuje pojem fotoaktivita nebo fotokatalytická aktivita. Termín byl zaveden na základě Honda-Fujishima efektu a označuje spíše než aktivitu, fotokatalytickou reakční rychlost, což je jedna ze schopností resp. vlastností fotokatalyzátoru. Reakční rychlost je samozřejmě ovlivněna mnoha faktory, především však intenzitou ozařujícího světla, které dodává energii k fotokatalytické reakci a počtem a hustotou aktivních míst, na kterých fotokatalytické reakce probíhají [4].

2.4. Fotokatalýza a její principy

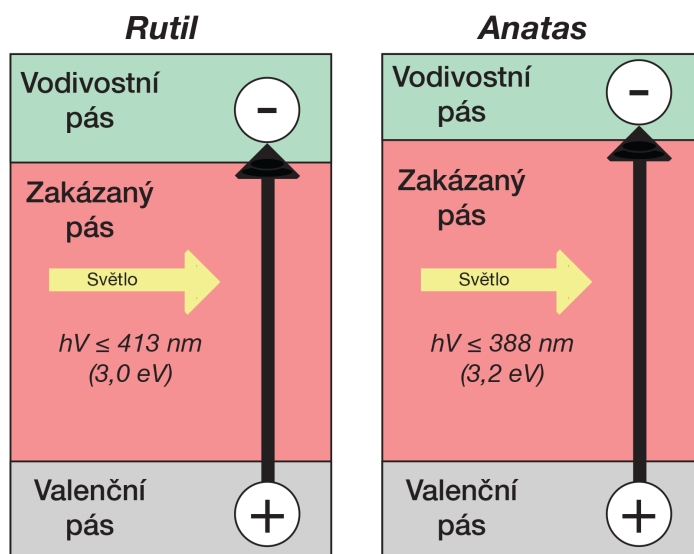
Fotokatalýza je v současné době již široce využívaný proces, a to v mnoha komerčních i nekomerčních odvětvích, jako je životní prostředí, energetika, samočištění povrchů, ovzduší i vodních zdrojů, sterilizace, fotoelektrochemické konverze a mnoho dalších [35-36].

Jedná se o proces, který má za úkol urychlení některých chemických reakcí působením vhodného katalyzátoru a záření. Chemickou katalýzou nazýváme změnu rychlosti chemické reakce mezi látkami. Předpona foto zde vyjadřuje působení světla během procesu. Pevné těleso absorbuje záření, na základě kterého dochází ke generování kladně nabitých děr a záporně nabitých elektronů (tzv. elektron-děrový pár). Na záporně nabitých elektronech dochází k redukci, naopak na kladné díře dochází k účinné oxidaci. Nejpravděpodobnější reakcí je následně opětovné sloučení a degradace světelné energie na teplo, tzv. rekombinace [3].

V průběhu let se ukázalo, že TiO_2 je prakticky jediný velmi efektivní fotokatalyzátor vhodný pro průmyslové použití. Důvodem je, že fotokatalýza TiO_2 je nejefektivnější, nejstabilnější a jedná se o také cenově dostupný materiál. Dále také při reakci nedochází ke spotřebování či degradaci katalyzátoru, který se účastní tvorby nestálých meziproduktů. Objevují se však i varianty s využitím Fe_2O_3 [8]. Výzkum této sloučeniny je však prakticky v počátcích.

2.4.1. Princip fotokatalytické reakce

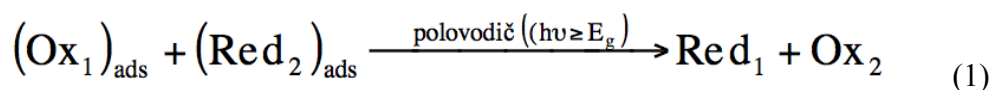
Fotokatalytická reakce je tvořena celkem třemi fázemi. V první fázi dochází k absorbování fotonů pevnou látkou. Fotony jsou pevnou látkou pohlcovány a neprobíhá tedy žádná reakce. Za druhou fázi můžeme považovat utváření párů elektron-díra. Třetí a poslední fázi jsou již samotné reakce tvořené interakcí elektron děrových párů s okolní látkou. Dochází k vytvoření vysoce reaktivních radikálů [6].



Obr. 5 - Energetický diagram pro TiO_2 a jejich elektrochemické potenciály [35]

K fotokatalytickým reakcím dochází díky rozdílům v energetických strukturách látky. U polovodiče určuje energie zakázaného pásu minimální energii, která je třeba k vybuzení elektronu z valenčního pásu do pásu vodivostního. V případě užití oxidu titaničitého ve formě anatasu se jedná o energii rovnou 3,2 eV. Tato energie odpovídá UV záření o vlnové délce 388 nm. Pokud by bylo užito jiné formy oxidu titaničitého, může se požadovaná energie k vybuzení elektronu lišit. Například u oxidu titaničitého ve formě rutilu je vyžadována energie 3,0 eV, tento energetický nárok tedy odpovídá UV záření o vlnové délce 413 nm [7].

Princip fotokatalytické reakce můžeme shrnout pomocí následující rovnice (1) [3]:



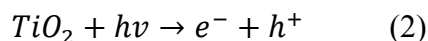
Kde Ox , je oxidace a Red je redukce. Jsou rozlišovány dva typy fotokatalýzy. První z nich je fotokatalýza homogenní. Homogenní katalýza je specifikována stejnou fází

katalyzátoru i reagující látky. Naopak druhá varianta fotokatalýzy je fotokatalýza heterogenní neboli konstantní. Katalyzátorem u heterogenní fotokatalýzy je nejčastěji tuhá látka a samotná reakční směs je kapalná nebo plynná. Aby fotokatalýza mohla probíhat je nutné, aby daný materiál obsahoval různé mezifázové procesy, které zahrnují generování elektro-děrových párů (e^- a h^+). Tyto elektron-děrové páry musí být v rovnováze s procesy zahrnující rekombinaci párů [10].

Tato diplomová práce zahrnuje problematiku heterogenní fotokatalýzy, která probíhá právě při reakci UV světla s oxidem titaničitým.

2.4.2. Aktivace fotokatalýzy ozářením

Nejdůležitější vlastností fotoaktivní látky ovlivňující velikost dodané energie je šířka zakázaného pásu. Aby elektron přešel z pásu valenčního do pásu vodivostního je zapotřebí dopad fotonu na materiál s energií rovnou nebo vyšší než je velikost zakázaného pásu. V případě splnění tohoto požadavku dochází k přechodu elektronu z valenčního pásu do pásu vodivostního, kde po elektronu zůstává volná díra (h^+). Reakce je graficky znázorněna na obrázku (Obr. 5) v kapitole 2.4.1. Tento proces přechodu elektronu přes zakázaný pás, lze popsat následující rovnicí (2) [11]:



Vzniklé díry mohou následně reagovat s H_2O a vytvářet tak velmi reaktivní OH radikály. Jak u děr, tak i u OH radikálů se jedná o silná oxidační činidla.

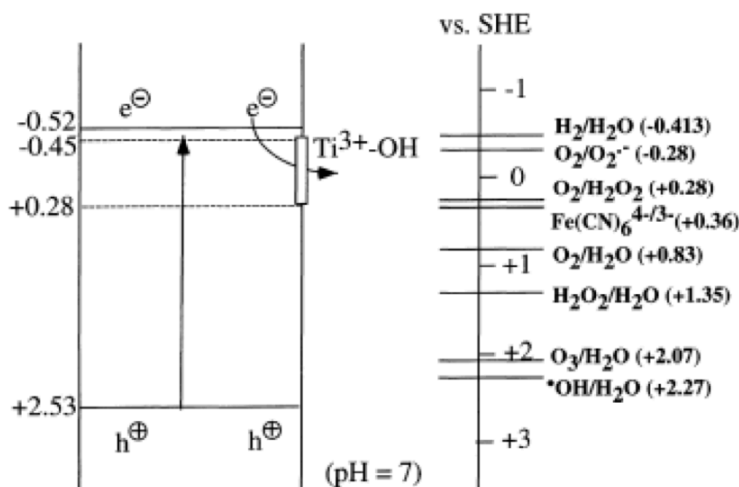
Velmi podstatnou vlastností mechanismu fotokatalýzy po vytvoření páru elektron-díra, je tendence ke zpětné rekombinaci. K tomuto vratnému procesu dochází v řádech nanosekund až milisekund. [12] Jestliže dojde k navrácení zpět do tohoto stavu před působením UV záření, nemohou se pak elektrony ani díry účastnit jakýchkoliv dalších reakcí. Proto je nezbytná separace náboje v kratším čase než je délka rekombinačního procesu. Další podmínkou je dopravení náboje na povrch polovodiče, jelikož na povrchu jsou uskutečňovány další reakce.

2.4.3. Oxidačně-redukční potenciál nosičů náboje

Jedním ze dvou nejdůležitějších parametrů povrchového prostředí je právě oxidačně-redukční potenciál. Význam tohoto potenciálu byl dlouhá léta opomíjen a do popředí vystupoval především druhý nejdůležitější parametr a to pH. pH samotné má význam při určování mobility rizikových složek prostředí jako jsou těžké kovy, radionuklidy, organické látky atd. V posledních letech je však na základě systematického studia zjišťováno, že rozhodujícím faktorem není pH, ale právě oxidačně-redukční procesy [13].

Oxidace je ekvivalent pro chemický děj, při kterém se zvyšuje oxidační číslo dané částice, zatímco při redukci je číslo snižováno. V těchto dějích je oxidace látky způsobována oxidačním činidlem. Redukční činidla mají tedy naopak za následek redukcí oxidačního čísla látky.

Samotný oxidačně-redukční potenciál je specifikován jako potenciál elektron-děrových párů vůči standardní vodíkové elektrodě (SHE). Následující obrázek zobrazuje hodnoty potenciálů pro složky, které vznikají po reakci s elektron-děrovým párem:



Obr. 6 – Oxidačně-redukční potenciály anatasu vůči SHE [14]

Na obrázku je pozorovatelný nepatrný rozdíl mezi elektrodou -0,52 V a redoxním pro molekulu vody, kyslíku a vodíku. Vygenerovaný elektron tak může zredukovat molekulu vody na vodík H_2 a kyslíkový radikál O_2 . Dále pak může vznikat i peroxid vodíku H_2O_2 . Naopak kladná díra (h^+) má dostatečně velký potenciál 2,53 V, aby vytvořila z vody vysoce reaktivní OH radikály. Tyto radikály jsou hlavní složkou, která má za úkol rozklad organických a anorganických látek v průběhu fotokatalýzy [14].

2.5. Metody nanášení tenkých vrstev

I přesto, že se tato práce zabývá pouze fyzikální metodou nanášení (PVD - Physical Vapour Deposition) existuje i chemické nanášení (Sol-Gel a CVD) vrstev nebo metoda PECVD, kde se jedná o chemické nanášení s využitím plazmy. Mezi produkty tvořené chemickou cestou patří například průmyslově vyráběná Degussa P25 s kterou se v této práci setkáváme. Metoda PVD patří mezi ty méně náročné a lépe realizovatelné metody v porovnání s ostatními dostupnými metodami v současné době. Hledáním nových a efektivnějších metod se snažíme docílit zlepšení požadovaných vlastností nanášeného materiálu, v našem případě zvýšení fotokatalytické aktivity TiO₂ vrstev .

2.5.1. Metoda Sol-Gel

Sol-gel je metoda umožňující tvorbu vrstev na substrátech z různých materiálů. Název Sol-gel vychází z kombinace slov sol a gel, kde sol symbolizuje pevnou část, která se skládá z malých oddělených částic a gel naznačuje užití souvislého materiálu, který propojuje molekulární síť. Vrstvy tvořené touto metodou zlepšují vlastnosti podložního materiálu a dále také ovlivňují absorpci záření ve viditelné části spektra. Sol-gelové vrstvy jsou homogenní a velmi dobře přilnavé. Existují různé metody nanášení na substrát jako je například dipcoating. Substrát je ponořen do solu a následně je potahován souvislou vrstvou gelu. Finální podobu pak dostává až po vysušení a vypálení. Další metodou je tzv. spincoating. V případě spincoatingu je na střed substrátu nanášeno malé množství gelu, které se následně díky vysokorychlostnímu otáčení rovnoměrně rozprostírá do stran [37-38].

2.5.2. Metoda CVD (Chemical Vapour Deposition)

Metoda CVD je jedna z nejstarších metod, která byla určena pro nanášení materiálů. Je to jedna z nejpropracovanějších metod a je založena na principu chemické syntézy vrstev z plynné fáze při teplotě pochybující se kolem 1000 °C. Řízení průtoku plynů umožňuje tvorbu vrstev s různými vlastnostmi a různým složením. Při nanášení pomocí CVD lze užít téměř jakékoliv kombinace plynů.

Jelikož tato metoda vyžaduje velmi vysoké teploty, jedná se o metodu velmi energeticky i časově náročnou, se zvýšeným ekologickým rizikem (pracuje se s chemikáliemi). To je jedním z důvodů je snaha nahradit tuto metodu metodami PVD nebo PECVD. Výhodou CVD je však možnost povlakování i složitějších substrátů [40].

2.5.3. Metoda PECVD (Plazma Enhanced Chemical Vapour Deposition)

Akutní potřebou snížení nákladů a časové dotace při práci metodou CVD, byla vytvořena metoda PECVD, která kombinuje jak chemickou podstatu, tak fyzikální podstatu povlakování. PECVD umožňuje nanášení materiálu chemickou reakcí při teplotě 500 °C, to je umožněno přítomností ionizovaného plynu (plazmatu). Díky kombinaci chemických reakcí a plazmatu, hovoříme o tzv. chemických reakcích za účasti plazmy. Plazma je tvořeno výbojem nejčastěji ve směsi plynů a par, které spolu reagují a vytvářejí tak na povrchu substrátu požadovanou vrstvu. Je zachována výhoda povlakování složitějších substrátů.

Metoda je limitována nepřímým předáváním tepla mezi plazmatem a předmětem, čímž může docházet k poškození povlakovaného předmětu v případě překročení limitní teploty [41].

2.5.4. Metoda PVD (Physical Vapour Deposition)

Metoda PVD byla poprvé použita v 70. letech 20. století a i přesto je jedna z nejmodernějších metod pro tvorbu tenkých vrstev. Umožňuje využití součástí nejen z titanu a oceli, ale i hliníku a jeho slitin, z plastu nebo dalších materiálů, a to bez jejich tepelné degradace v průběhu depozice vrstvy. S touto metodou se již můžeme běžně setkat i v průmyslu. Tuto metodu lze rozdělit na několik základních procesů, které jsou pro vytváření vrstev používány:

- reaktivní/nereaktivní naprašování
- reaktivní/nereaktivní napařování
- reaktivní/nereaktivní iontové plátování

Základním rozdílem mezi reaktivním a nereaktivním naprašováním jsou užití plyny. V reaktivním na rozdíl od nereaktivního naprašování je užití přídavného reaktivního plynu, který má za úkol reagovat s naprašovaným materiálem a vytvářet tak vrstvu o žádaných vlastnostech, např. TiO_2 .

Napařování vrstev jedna ze základních způsobů tvorby vrstvy metodou PVD. Je založeno na odpařování požadovaného materiálu ve vakuu a následné kondenzaci par odpařeného materiálu na substrátu.

U iontového plátování se jedná o proces aktivovaný plazmatem. Tok odpařených nebo rozprášených pevných částic pevného terče je ionizován v plazmatu, který plně vyplňuje prostor mezi zdrojem a substrátem [7].

2.5.4.1. Magnetronové naprašování

Z průmyslu víme, že úpravou povrchu lze docílit změny nebo zcela nových užitečných vlastností povrchu. Při volbě způsobu úpravy je třeba zvolit vždy ten nejideálnější, aby vyhovoval všem požadavkům. Pro tvoření tenkých vrstev TiO_2 je vhodné právě magnetronové naprašování.

Magnetronový systém se vždy skládá z katody a anody. V klasickém případě je záporné napětí zdroje na katodě přivedeno na terč, který je vyroben z nanášeného materiálu. Anodou se pak stává substrát, na který je vrstva v průběhu naprašování nanášena. Pokud není stejně jako v aparatuře použité při výzkumu v této práci anodou pouze substrát, ale i stěny komory je vždy užito uzemnění, které je bezpodmínečně nutné pro úspěšné hoření plazmového výboje.

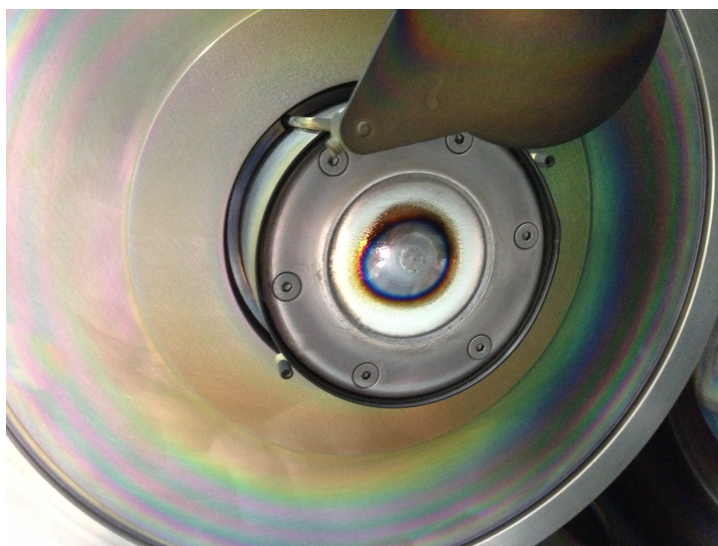
Magnetické pole je tvořeno pomocí vnitřního a vnějšího magnetu. Konstrukce magnetronu je uzpůsobena tak, že vnitřní magnet je umístěn uprostřed terče a vnější kruhový magnet je situován kolem terče. Jedním z úkolů magnetického pole je zamezení ztrátě elektronů. Pole nutí elektrony obíhat kolem magnetických siločar, které můžeme nalézt po spuštění v blízkosti terče. Udržení elektronů v požadovaném místě zvyšuje celkový počet ionizačních srážek, čímž vzniká intenzivnější rozprašování, vyšší depoziční rychlost, možnost depozice při nižších tlacích a nižší energetická náročnost na udržení stabilního výboje [40].

2.5.4.2. Reaktivní magnetronové naprašování

Reaktivní magnetronové naprašování umožňuje tvorbu materiálu s požadovanou stechiometrií. To je umožněno rozprašováním jednoprvkových terčů a díky přítomnosti chemicky reaktivního plynu, který má za úkol reagovat s rozprašovanými atomy. Pro hoření plazmového výboje je tedy užito například inertního plynu Ar a jako reaktivní plyn je přidáván O_2 , N_2 , CO_2 , a další. Vhodnou kombinací můžeme docílit široké řady sloučenin, jako jsou karbidy nebo unikátní oxidy.

Mezi hlavní výhody této metody patří již řečená možnost řízení stechiometrie a možnost využití jednoprvkových terčů vysoké čistoty, což velmi ovlivňuje i výslednou čistotu vzorku. Kovové terče užívané při reaktivním magnetronovém naprašování mají většinou také dobrou tepelnou vodivost, a tak je možné terč společně s magnetronem efektivně chladit. Právě díky možnosti intenzivnějšího chlazení je umožněno aplikovat vyšší rychlosti naprašování.

Při užití tohoto způsobu se můžeme také setkat s negativními vlivy na tvorbu vrstvy. V rámci diplomové práce bylo možné velmi často pozorovat vznik mikrooblouků. Ty vznikají při tzv. otrávení vodivého terče, kdy z vodivých ploch se stávají plochy nevodivé. Na terči jsou opticky viditelné a mají většinou černé zbarvení. Standardně je iont při dopadu na vodivý terč okamžitě neutralizován, pokud však iont dopadne na nevodivou část terče, nemůže být bezprostředně neutralizován a náboj se akumuluje na povrchu. V důsledku toho začnou být elektrony přitahovány na druhé straně nevodivé vrstvy a začnou se hromadit. Terč-nevodivá vrstva terče a plazma se pak nabíjí a připomíná svým chováním kondenzátor. Po dosažení hranice maximálního napětí dochází ke vzniku mikrooblouku a velkému lokálnímu nárůstu proudu i teploty. Tento mikrooblouk může mít za následek dokonce i odpaření materiálu a vznikají tak defekty nestability v terči, což má za následek snížení životnosti terče [24].



Obr. 7 – Otrávení vodivého terče

Reaktivní magnetronové naprašování umožňuje depozici pod nakloněným úhlem či při rotaci substrátu (Glancing Angle Deposition). V rámci této diplomové práce byly testovány vzorky odprašovaných částic pod nakloněním, nikoliv rotované. Jedná se o metodu umožňující tvorbu vrstev s orientovanou mikrostrukturou. Díky orientované mikrostruktuře dochází k nárůstu měrného specifického povrchu a zvýšení hranic mezi jednotlivými mikrostrukturními útvary. Ty mohou fungovat jako tzv. elektronové pasti, které mají za následek delší rekombinační čas u elektron-děrových párů. Tím je pozitivně ovlivněna fotokatalytická aktivita [25].

3. Experimentální část

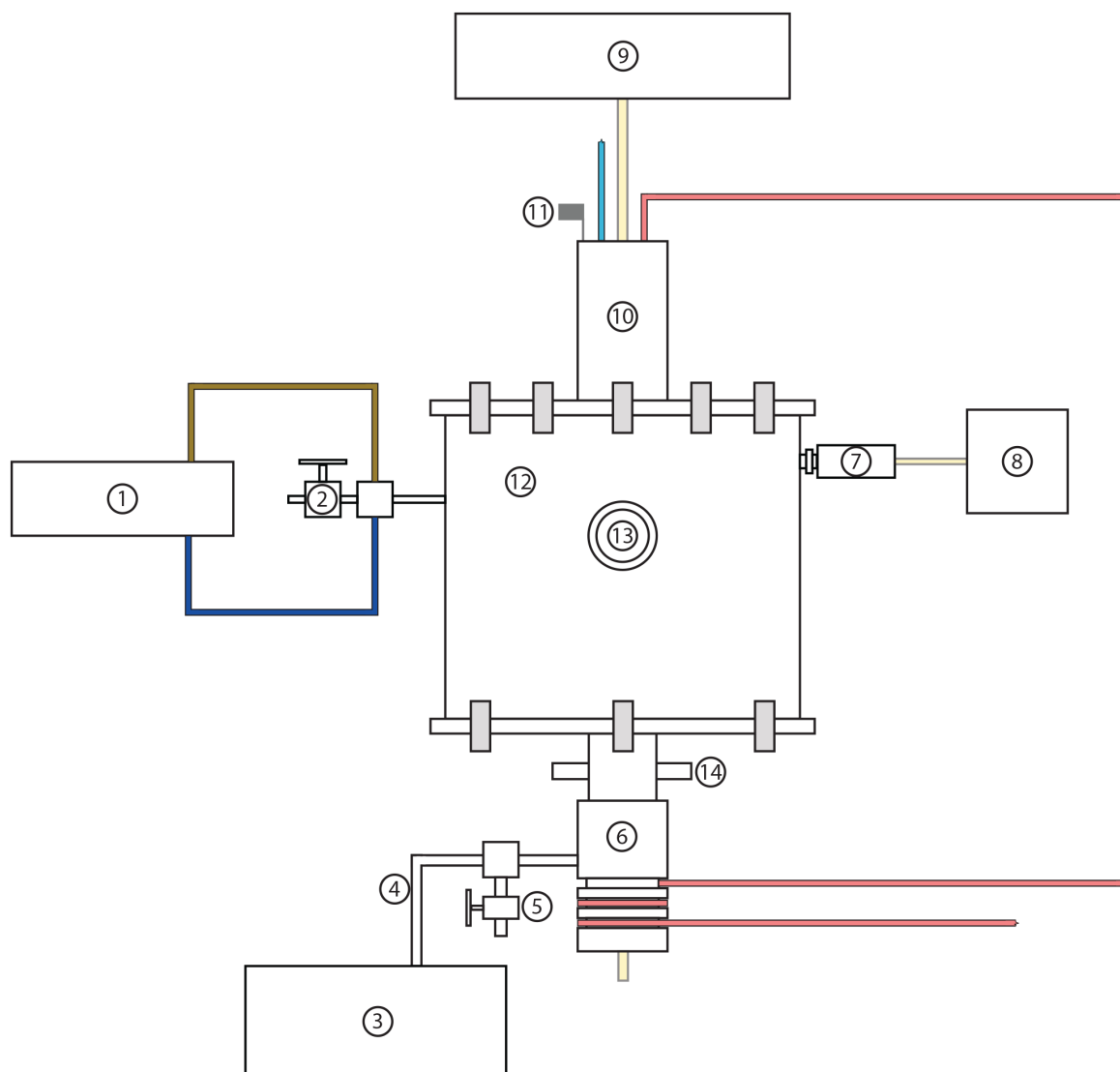
Tato diplomová práce si klade za cíl optimalizaci procesu naprašování na nově sestavené PVD aparatuře s reaktivním magnetronovým naprašováním. Jelikož tato nově sestavená aparatura nebyla svého času v provozu, stalo se prvotním úkolem úspěšné zažehnutí plazmového výboje a následné naprašování. Dalším úkonem pro úspěšnou práci s aparaturou byla stabilizace vnitřního tlaku aparatury a udržení stabilního plazmového výboje při konstantních podmínkách.

Druhým hlavním cílem práce se stala samotná depozice funkčních tenkých vrstev TiO_2 s co nejvyšší fotokatalytickou aktivitou. Nejprve byly provedeny depozice a analýzy vrstev vytvořených bez naklonění substrátu. Na základě výsledků těchto experimentů byly nejúčinnější vrstvy vytvořeny pod náklonem substrátu 70° . Mezi tyto vrstvy patřila řada s napájením terče 600 mA. V rámci optimalizace depozičního procesu byly pro srovnání provedeny depozice vrstev s přidáním stříbra, protože stříbro pozitivně ovlivňuje fotokatalytickou aktivitu [28]. Výsledky fotokatalytické aktivity vrstev vytvořených v rámci diplomové práce byly orientačně porovnány s komerčně používaným fotokatalyzátorem Degussou P25.

Na závěr byly vrstvy testovány v systému využívajícího pokročilé oxidační procesy pro rozklad organických chemických látek resistantních biodegradaci.

3.1. Aparatura a její části

Veškeré depozice byly prováděny v aparatuře poskytnuté Pedagogickou fakultou Jihočeské university v Českých Budějovicích. Depoziční systém je znázorněn na následujícím obrázku. Je tvořen z mnoha dílčích součástí, které budou popsány v následujících podkapitolách.



- | | |
|----------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| — - Chladící soustava - studená kapalina | — - Pracovní plyn - Argon |
| — - Chladící soustava - teplá kapalina | — - Pracovní plyn - Kyslík |
| — - Napájení | - Svorky |
| ① - Ovládací jednotka průtoku plynů | ⑧ - Řídící jednotka tlakoměru |
| ② - Vypouštěcí ventil soustavy | ⑨ - Zdroj |
| ③ - Vývěva | ⑩ - Magnetron |
| ④ - Vlnovec | ⑪ - Zakrytí/Odkrytí krytky substrátu |
| ⑤ - Regulační ventil podtlaku | ⑫ - Reaktor |
| ⑥ - Turbomolekulární vývěva | ⑬ - Skleněný průzor do reaktoru |
| ⑦ - Tlakoměr | ⑭ - Otáčení substrátu |

Obr. 8 – Schéma aparatury

3.1.1. Aparatura a magnetron

Reaktor je vyroben z válcové nerezové oceli a je uzavřen dvěma odnímatelnými víky a to spodním a horním, která jsou ukotvena pomocí svorek. Reaktor je osazen skleněným průzorem, otvorem na tlakoměr, otvorem pro přívod pracovního plynu a vývodem na vývěvy. Vnitřní část reaktoru obsahuje otočný stativ substrátu, který je možno vertikálně naklánět v rozsahu 360 °.

Magnetron je svorkami připevněn k hornímu víku reaktoru. Usazení magnetronu je řešeno staticky. Vzdálenost substrátu od magnetronu je možno měnit díky upevnění substrátu. Do magnetronu je standardním způsobem přiváděna chladicí kapalina, do chladicí soustavy magnetronu a zpět je odváděna již ohřátá chladicí kapalina. Jako chladicí kapaliny je užito čisté vody z vodovodní sítě. Magnetron je uzemněn přes zemní svorku a napájen standardním napájecím kabelem ze zdroje o proměnném napětí a proudu. Pro okamžité ukončení depozice je s magnetronem spojena klapka, která umožňuje zakrytí terče a okamžité přerušení procesu naprašování. Terčem je v magnetronu ukotven terč pomocí krytky a šroubů, které přesně vymezují jeho pozici. Mezi terčem a samotným magnetronem je nevodivá izolace, která je velmi náchylná na poškození.



Obr. 9 – Sestavený reaktor



Obr. 10 – Magnetron uchycený k reaktoru

Napájení magnetronu je realizováno formou externího zdroje se stejnosměrným napětím, který umožňoval napětí až 1kV. Tento zdroj umožňuje regulaci elektrického proudu pomocí velkého potenciometru umístěného v pravé části zdroje. Rozsah regulovaného proudu je dán třípolohovým přepínačem, který je situován ve středu zdroje. Rozsah se pohybuje v mezích 0-300 mA, 200-600 mA a 500-1000 mA. Zdroj má dále 2 pojistky, jedna 6 A pojistka je umístěna na předním panelu zdroje a další je řešena formou jističe na zadním panelu zdroje. Zelené světlo Provoz má informativní charakter a poukazuje na spuštěný zdroj.



Obr. 11 – Stejnosměrný zdroj 1kV s možností regulace pro napájení magnetronu

3.1.2. Tlaková soustava a řízení plynů

Tlaková soustava byla tvořena nejen aparaturou samotnou (reaktor, těsnění, svorky, atd.), ale i rotační vývěvou, turbomolekulární vývěvou, tlakoměrem a přívodem plynů s průtokovou jednotkou.

Měření okamžitého tlaku bylo zajištěno tlakoměrem značky Adixen, model ACM2000. Tento tlakoměr disponuje 3 vstupy. Pro účel měření tlaku v aparatuře bylo však užito pouze jednoho. Rozsah měřící jednotky je $4 \cdot 10^{-8}$ Pa až 120 kPa. Měřidlo užitá k připojení tlakoměru bylo dodáno od stejné firmy. Modelové označení měřidla je AP2004. Měřidlo má měřící rozsah $5 \cdot 10^{-2}$ Pa až 100 kPa. Výrobce však udává, že tento rozsah může být ovlivněn typem plynu v měřené nádobě. Jedná se však o jedno z nejpřesnějších měřidel značky Adixen.



Obr. 12 – Tlakoměr Adixen ACM2000

Pro vyčerpání vakua k hodnotám kolem 18 Pa bylo užito rotační vývěvy Adixen Pascal 2005 SD. Čerpací rychlost rotační pumpy při 50 Hz dle technické specifikace dosahuje 5,4 m³/h.



Obr. 13 – Rotační pumpa Adixen Pascal 2005 SD

Pro další čerpání vakua bylo užito turbomolekulární vývěvy TURBOVAC 50. Tělo vývěvy je zkonstruováno z hliníku a výrobce udává maximální čerpání vakua až na hodnotu

$1 \cdot 10^{-3}$ Pa. Turbomolekulární vývěva dosáhne 95 % své čerpací rychlosti během 2 min. Je napájena elektronickým měničem kmitočtu Turbotronik NT13.



Obr. 14 – Turbomolekulární vývěva TURBOVAC 50

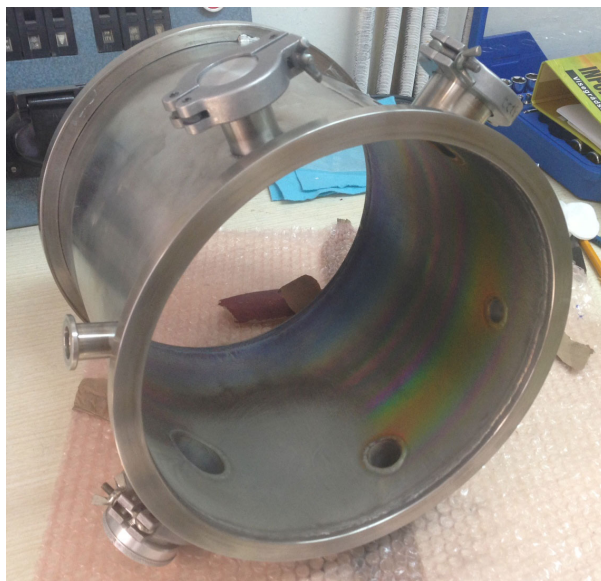
Na základě úvodních pokusů byla zjištěna potřeba přidání regulačního ventilu tlaku. Ten byl vložen k pásovcí spojující rotační vývěvu a turbomolekulární vývěvu a má tak za úkol snížení výkonu čerpací soustavy a regulaci tlaku uvnitř aparatury.

Dále pro snížení pracovní teploty turbomolekulární vývěvy bylo na chladič navinuto měděné vinutí. To má díky průtoku chladicí kapaliny (vody) za následek snížení pracovní teploty a omezení rizika poškození v případě překročení limitní teploty.

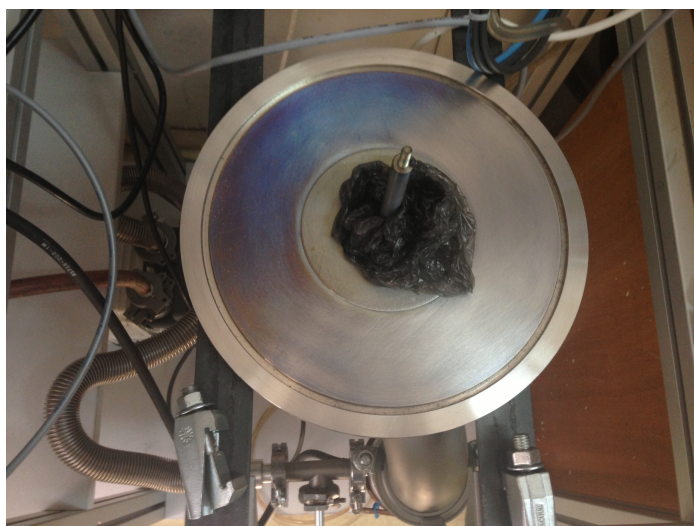
3.1.3. Čištění aparatury

Čištění aparatury je nezbytnou součástí pracovního procesu. Znečištění reaktoru má za následek pozorovatelně zvýšenou nestabilitu tlaku v celé soustavě. Kolísání způsobuje nepřesné hodnoty při naprašování materiálu na substrát a tím může způsobit nežádoucí změnu požadovaných vlastností nanášené vrstvy. Dalším nežádoucím vlivem je dle pozorování zvýšená náchylnost terče k jiskření a vzniku mikrooblouků.

Samotné čištění aparatury resp. reaktoru muselo být provedeno vždy za kompletní demontáže všech součástí reaktoru. Reaktor byl obroušen smirkovým papírem s hrubostí 120, tak aby byla odstraněna nanesená vrstva z předchozích depozic. Pro čištění menších součástí aparatury bylo po obroušení užito ultrazvukové čističky. Veškeré části vč. těsnění byly před opětovným sestavením očištěny technickým lihem.



Obr. 15 – Částečně vyčištěný válec reaktoru



Obr. 16 – Částečně vyčištěná podstava válce reaktoru

3.1.4. Natékavost aparatury

Pro stabilní výsledky je žádoucí konstantní tlak v aparatuře. Ten je ovlivněn nejen tlakovým systémem aparatury a znečištěním, ale také samotnou aparaturou, která obsahuje celou řadu prvků. Nejčastějším místem, kde dochází k vakuové netěsnosti jsou těsnění a spojky. Netěsnost nemusí být velká, ale i malá netěsnost může způsobit nemožnost vyčerpání vakua na požadované hodnoty.

Natékavost aparatury se měří z důvodu ověření vakuové těsnosti všech součástí aparatury. Orientační natékavost lze určit čerpáním vakua do maximální možné míry a následným vypnutím čerpací soustavy. Jsou zapsány hodnoty ve zvoleném časovém

intervalu. Na základě tohoto časového intervalu, objemu aparatury a změně tlaku je následně určena natékavost dle vzorce (3):

$$y = \frac{79,5 \cdot (p - p_0) \cdot V}{133,3 \cdot t} \quad (3)$$

kde p_0 je nejnižší dosažená hodnota tlaku v aparatuře, p je hodnota tlaku naměřená po uplynutí zvoleného časového intervalu, V je objem aparatury a t je doba, která uplynula od vypnutí čerpací soustavy. Vhodný časový interval je 100 sec. Měření je vhodné provést pro samostatnou rotační vývěvu a další separátní měření pro kombinaci rotační vývěvy a turbomolekulární vývěvy.

3.2. Depozice tenkých vrstev na bázi oxidů titanu

3.2.1. Podmínky depozice

Aparatura umožňovala nastavení celkem 5 parametrů naprašování (tlak, napájení terče, průtok plynů, délka depozice a úhel náklonu substrátu). Pro možnost porovnání byla stanovena neměnná délka depozice na 2 hodiny. Dále byl sestaven seznam vzorků, kde bylo systematicky měněno napájení terče, tlak a úhel náklonu substrátu. Vyšší průtok plynů byl užit pouze u vyšších tlaků, tj. 3 Pa. Sestavená matice návrhu vzorků čítala celkem různých 45 depozic.

Typ terče	Průtok Ar [sccm]	Průtok O ₂ [sccm]	Pracovní tlak [Pa]	Napájení terče [mA]	Úhel	Čas [hod]
TiO ₂	15, 20	15, 20	2-3	300-600	0 °, 70 °	2
TiO ₂ +Ag	15, 20	15, 20	2-3	300	0 °	2

Tab. 1 – Depoziční parametry

3.2.2. Substrát

Jako substrátu pro depozice bylo užito standardních laboratorních sklíček. Substrát byl vždy před každou depozicí podroben procesu čištění. Tento proces započal očištěním substrátu acetonem - (CH₃)₂CO. Aceton je běžně v laboratořích využíván, jelikož působí na substrát jako rozpouštědlo nečistot. Je specifický svou nízkou cenou a těkavostí. Po očištění substrátu acetonem, byl substrát opláchnut denaturovaným etanolem - C₂H₅OH. A následně ponořen do technického lihu v ultrazvukové čističce Radiosonic RS 2T, ta má za úkol

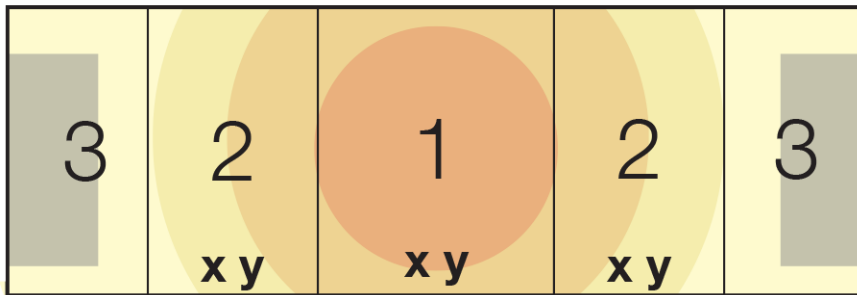
dokonale dočistit substrát od všech případných nečistot. Po všech těchto krocích následovalo osušení substrátu běžným fénem a usazení do aparatury.



Obr. 17 – Ultrazvuková čistička Radiosonic RS 2T

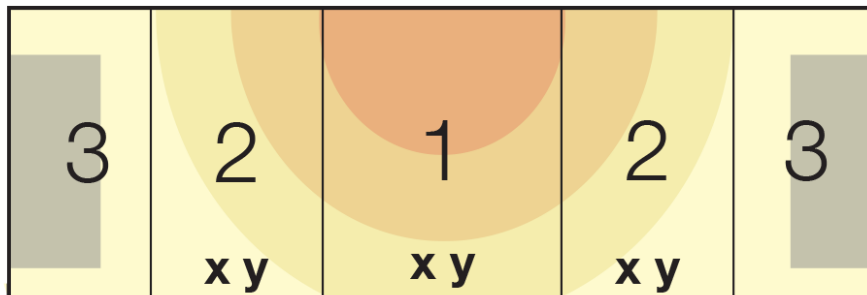
Značení substrátu bylo stanoveno na základě potřeb pro další zkoumání. Na Obr. 18 je znázorněno rozdělení substrátu. Sekce označená 1 je umístěna přímo pod magnetronem, proto byla určena testování odbourávání modelové látky. Sekce 2 je umístěna na stranách od středu substrátu. Tyto části vzorku byly užity jako záložní pro další případné zkoumání. Sekce 3 byla na základě míst bez vrstvy, které vznikly díky zakrytí substrátu držákem aparatury (šedé pole na obrázku), určeny pro měření výšky vrstvy.

Taktéž bylo užito standardizovaného značení vzorků. Značení bylo vždy provedeno na rubu substrátu ve spodní části, tak aby bylo zřejmé, z které strany na vzorku nanesena vrstva, popř. spodní či horní část u nakloněných substrátů. Na obrázku písmeno *x* symbolizuje značení typu užitého terče (T – titanový terč, S – titanový terč doplněný stříbrem). Za písmeno *y* bylo vždy dosazeno katalogové číslo vzorku.



Obr. 18 – Vodorovný substrát

U vrstev, které byly orientovány jinak než vodorovně docházelo k viditelným změnám. Při pohledu bylo vidět, že vrstvy nejsou příliš homogenní a viditelný film tvoří místo kruhů oválné oblouky, stejně jako je znázorněno na Obr. 19



Obr. 19 – Substrát s náklonem 70 °

Jako dalšího substrátu bylo užito tzv. křemíkového (Si) waferu. Naprašování vrstvy na wafer bylo vždy prováděno společně s naprašováním na skleněný substrát. Wafer byl umístěn pod svorku na jedné ze stran. Důvodem využití Si waferu jsou jeho polovodičové vlastnosti, kterých je běžně využíváno při tvorbě mikroobvodů. Ty jsou vhodné pro měření povrchových vlastností vrstvy pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM). Při měření tak nedochází k nežádoucímu rušení, které vzniká při měření skleněného substrátu.

3.3. Použité experimentální metody

Vybrané vrstvy byly podrobeny dalšímu zkoumání. Testy vrstev byly realizovány díky spolupráci s dalšími výzkumnými týmy mezi které patří Laboratoř elektronové mikroskopie v Biologickém centru AVČR v Českých Budějovicích a Katedra řídicí techniky na FEL ČVUT v Praze.

3.3.1. Měření fotokatalytické aktivity

Fotokatalytická aktivita byla měřena ve spolupráci s Přírodovědeckou fakultou JČU a paní doc. RNDr. Šárkou Klementovou.

Pro měření rychlosti fotokatalytického rozkladu bylo užito jako modelové látky barvivo Acid Orange 7 (AO7 - $C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$), která má své absorpční maximum při vlnové délce rovné 485 nm a minimum při 350nm. Výběr modelové látky byl zvolen na základě mnoha kritérií. Modelová látka musí splňovat celou řadu požadavků mezi které patří například [3]:

- Absorpční pás modelové látky ve viditelném spektru by měl mít přiměřený molární absorpční koeficient (10^4 - 10^5 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹)
- Zanedbatelná absorpce v oblasti UV záření (320 – 390 nm)
- Meziprodukty tvořené při fotokatalytické degradaci by neměly absorbovat světlo v oblasti UV záření a dále také v oblasti, kde absorbuje samotný fotokatalyzátor
- Nízká absorpce modelové látky (tj. fotokatalytická degradace nebude zahajována přímým přenosem náboje z polovodičové částice)

AO7 vytváří ve vodném roztoku záporné ionty, které nejsou negativním povrchem TiO₂ adsorbovány. Tím je zajištěno, že není vyvolána oxidační degradace AO7 a rozklad probíhá prostřednictvím hydroxylových radikálů, které vznikají fotokatalytickým působením TiO₂ na molekuly H₂O [42].

Při určování fotokatalytické aktivity může docházet k některým z mnoha faktorů ovlivňujících výsledné hodnoty měření. Tyto aspekty je nutno během měření eliminovat v maximální možné míře. Mezi některé nežádoucí aspekty patří například ulpívání většího množství roztoku na stěnách, odpařování roztoku apod.

Vzorky ponořené v roztoku s modelovou látkou byly v laboratoři ozařovány po dobu 3-5 hodin, a to v závislosti na vizuálním zhodnocení zbývající modelové látky v měřeném roztoku AO7.

Výsledná kinetika fotokatalytického rozkladu byla vyhodnocena ze změny koncentrace AO7 a následně orientačně porovnávána s komerční TiO₂ Degussou P25. Koncentrace je zjišťována z absorpčního spektra ozařované modelové látky, proto hodnoty c_0 (počáteční koncentrace) a c (koncentrace v okamžitém čase) nejsou hodnoty koncentrace, ale jejich podíl můžeme brát jako podíl koncentrací, a to díky Lambert-Beerovu zákonu. Ten uvádí, že absorbance A je přímo úměrná koncentraci daného roztoku [3].

$$\text{Log} \left(\frac{I_0}{I} \right) = A = aCl \quad (4)$$

kde a je molární absorpční koeficient (konstanta daná pro specifickou látku při určité vlnové délce), C je koncentrace a l je optická dráha prostředí.

Míra rychlosti rozkladu pomocí fotokatalýzy je určena tím, že rozklad barviva má za následek pokles koncentrace barviva v roztoku a tudíž i pokles absorbance.

Pro určení fotokatalytického rozkladu v této diplomové práci bylo užito upraveného Lambert-Beerova zákona ve tvaru (5) [3]:

$$\ln \left(\frac{c_0}{c} \right) = K't = \ln \left(\frac{A_0}{A} \right) \quad (5)$$

kde A_0 je počáteční absorbance roztoku a A je okamžitá absorbance roztoku. Takto upravený vztah můžeme následně užít pro výpočet experimentální rychlostní konstanty, která je vyžadována pro další výpočty (6) [3]:

$$K_R = \ln \left(\frac{c_0}{c} \right) \cdot \frac{1}{t} \quad (6)$$

Pro orientační srovnání s TiO₂ Degussou P25, bylo však užito normovaného rychlostního součinitele, kterého lze vyjádřit vzorcem (7) [3]:

$$r = K_R \cdot \frac{V}{S \cdot P} \quad (7)$$

kde K_R je experimentální rychlostní konstanta, V je objem modelové látky, S je plocha ozařované vrstvy a P je intenzita UV záření.

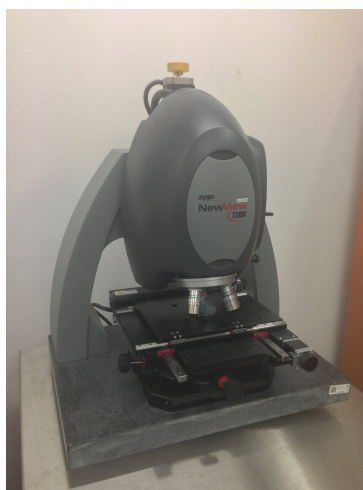
Výsledný normovaný rychlostní součinitel byl následně použit k porovnávání testované vrstvy s Degussou P25. Výsledek srovnání je vyhodnocen v procentech, které vyjadřují orientační srovnání obou fotokatalyzátorů.

3.3.2. Profilometrie

Profilometrie se zabývá měřením a hodnocením topografie povrchu materiálu. Rozlišujeme dvě principiálně odlišné metody měření.

Prvním je kontaktní profilometrie využívající diamantového hrotu, který zatížený pouze svou vahou kopíruje zkoumaný povrch měřeného vzorku a tím zaznamenává požadovaný profil. Mezi hlavní výhody této metody patří jednoduchost a poměrně rychlá obsluha. Nevýhodami této metody je samotná geometrie hrotu, vyšší časová dotace potřebná na zpracování změřeného profilu a nutnost dalších kalkulací a korekcí. Mezi nevýhody lze též započít i potřebu zopakovat měření profilu na více místech vzorku, aby bylo možné provést statistiku výsledků.

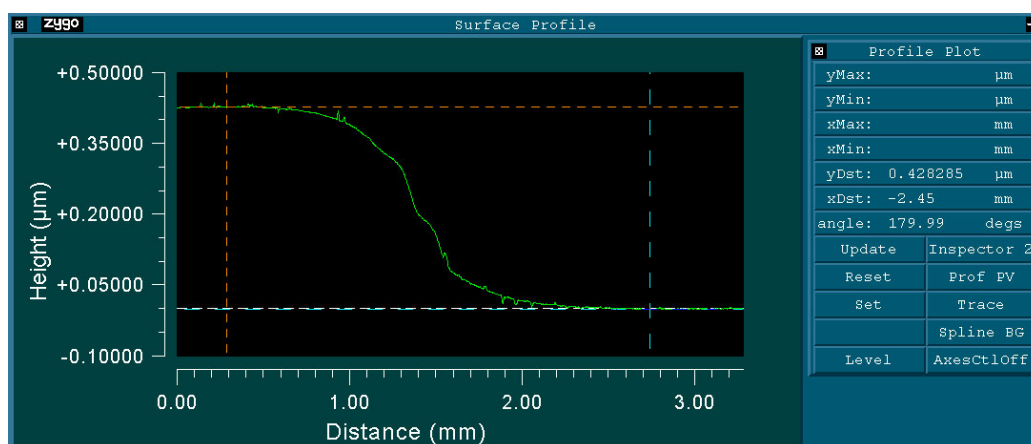
Druhou, v současnosti více využívanou metodou, je optická profilometrie. Právě zásluhou použití světelného svazku lze běžně dosáhnout vyššího rozlišení, kratší čas potřebný na zpracování dat do výsledné podoby a neposlední řadě i absence kontaktu s měřeným vzorkem a tudíž vyloučení možnosti mechanického poškození. Obrovskou výhodou této metody je pořízení topografie povrchu ve formě 2D snímku (příp. 3D mapy) dané velikostí zorného pole použitého objektivu. Optické profilometry jsou obvykle vybaveny motorizovaným stolkem, takže lze výsledný topografický záznam rovněž získat složením z více snímků umožňující pozorovat vývoj topografie povrchu na větší ploše resp. vzdálenosti [43].



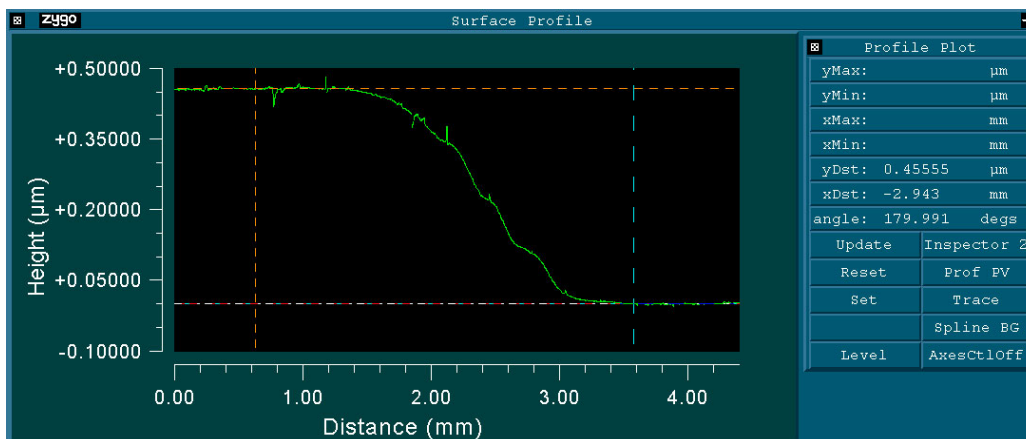
Obr. 20 - Optický profilometr Zago NewView™ 7200

Pro měření tloušťky vzorků v rámci této diplomové práce, bylo užito optického profilometru Zygo NewView™ 7200 vybaveného aktivním vzduchovým stolem, který je provozován na FEL ČVUT v Praze. Tento optický profilometr umožňuje komplexní charakterizaci topografie povrchu, dále také měření vybraných rozměrů a určování dalších topografických rysů s vysokou přesností. Veškerá měření jsou nedestruktivního charakteru s rychlostí měření v řádu vteřin. Vertikální rozlišení je $< 0,1$ nm, laterální rozlišení je ~ 400 nm. Optická soustava umožňuje motorizovanou výměnu objektivů se zvětšením v rozsahu 1x až 100x.

Pro práci profilometru je užito interferometrického systému SWLI (Scanning White Light Interference), který je založen na principu Michelsonova interferometru. SWLI je speciální typ Michelsonova interferometru, který využívá interference bílého světla. Bílé světlo je emitováno LED diodami, tok světla následně dopadá na hranol, který paprsek rozděluje. První paprsek - referenční, dopadá na referenční zrcadlo a poté se po stejné optické dráze vrací zpět do CCD kamery. Druhý paprsek můžeme nazývat měřným paprskem. Ten po průchodu hranolem dopadá na vzorek, od kterého se odráží a poté se vrací zpět společně s referenčním paprskem. Je-li vzdálenost od hranolu na referenční zrcadlo shodná se vzdáleností hranolu od měřeného povrchu, po rekombinaci paprsků dochází ke konstruktivní interferenci světelných vln tj. lokálnímu interferenčnímu maximu. V případě, že délky paprsků nejsou shodné, dochází k destruktivní interferenci tj. lokálnímu interferenčnímu minimu. Důsledkem je vznik světlých a tmavých pásů, které nazýváme interferenční proužky. Při analýze topografie povrchu je interference zobrazena jako výškový rozdíl. Vše je promítnuto na CCD kameru, která na základě získaných dat vyhodnocuje vzorek za pomoci počítačového softwaru.



Obr. 21 – Příklad grafu tloušťky vrstvy (600 mA, 2,5 Pa, 0°)



Obr. 22 – Příklad grafu tloušťky vrstvy (600 mA, 2 Pa, 70°)

3.3.3. Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Skenovací, neboli rastrovací mikroskopie se používá k zobrazení povrchu materiálu. SEM je založen na ohybu a lomu světla elektronového paprsku v elektromagnetickém poli. Katoda emituje úzké svazky elektronů a ty jsou urychlovány v elektronové trysce. Elektromagnetické čočky paprsek zpracovávají tak, aby byl rovnoměrně rozmítán po povrchu pozorovaného povrchu, stejně jako to dělají starší typy televizních obrazovek. Po stínítku zobrazovacího zařízení se synchronně pohybuje druhý paprsek, který je hlavním nositelem informace. Intenzita druhého neboli sekundárního signálu je zesilována fotonásobičem. Detekovaný signál po zpracování určuje topografii místa, kam původně dopadly elektrony primárního signálu. Při skenovací mikroskopii je vyžadován velmi nízký tlak, proto je do soustavy zapojen systém vakuových pump. Nízký tlak v optické soustavě umožňuje emitovaným elektronům dlouhou volnou střední dráhu [44].

Rastrovací elektronové mikroskopy mají v současnosti rozlišovací schopnost kolem 5-15 nm a jejich zvětšení se pohybuje v rozmezí 20 až 100 000 krát.

3.4. Aplikace TiO₂ vrstev v systému využívajícího pokročilé oxidační procesy pro rozklad resistantních chemických látek

Vzorky vykazující zvýšenou fotokatalytickou aktivitu při testování na AO7 byly podrobeny dalšímu zkoumání v rámci výzkumu odbourávání léčiv z vodních zdrojů. Jako modelová látka v tomto případě bylo užito antibiotikum zvané Verapamilu hydrochlorid (C₂₇H₃₈N₂O₄). Verapamilu hydrochlorid je běžně užívaným antibiotikem pro léčbu hypertenze, srdeční arytmie a anginy pectoris [45]. Zajištění zázemí a výzkumu bylo zajištěno v rámci JČU studenty MSc. Syam Krishna Balakrishnan a Bc. Pavlem Olšanem. Výsledky byly ověřovány v rámci spolupráce s Fakultou rybářství a ochrany vod ve Vodňanech.

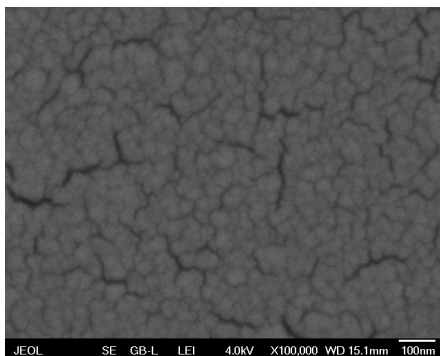
TiO₂ vrstvy vytvořené v rámci této diplomové práce byly využity v systému využívajícího pokročilé oxidační procesy, který je kombinací atmosférického plazmového výboje a fotokatalyticky aktivního materiálu. Poločas rozpadu Verapamilu hydrochlorid byl testován metodou HPLC-MS (High performance liquid chromatography – mass spectrometry). HPLC-MS neboli vysokoúčinná kapalinová chromatografie – hmotností spektrometrie je moderní experimentální metoda sloužící k separaci složek vzorku a stanovení jejich koncentrace [27].

3.5. Výsledky a diskuze

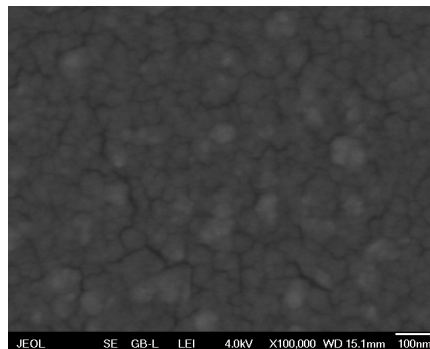
Vzhledem k tomu, že TiO₂ tenké vrstvy vytvořené v rámci této diplomové práce mají být dále využity v aplikacích pokročilých oxidačních procesů, byla u nich testována především fotokatalytická aktivita. Byly sledovány vliv morfologie a tloušťky vrstev na fotokatalytické vlastnosti vrstev. Výsledky měření jsou shrnuty v následující kapitole.

3.5.1. Morfologie tenkých vrstev

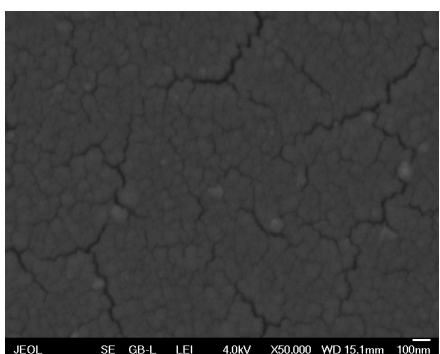
Určení topografie vzorků bylo provedeno ve spolupráci s Biologickým centrem AVČR a Mgr. Martinou Tesařovou. Laboratoř elektronové mikroskopie umožnila přístup k autoemisnímu elektronovému mikroskopu JEOL JSM-7401F disponujícím urychlovacím napětí 0,1 – 30 kV a rozlišovací schopností 1 nm. Tvorba obrazu je dána parametry 1280×1024 a 8bitů, vakuum umožňující co nejdelší střední volnou dráhu emitovaných elektronů dosahuje až 10⁻⁷ Pa.



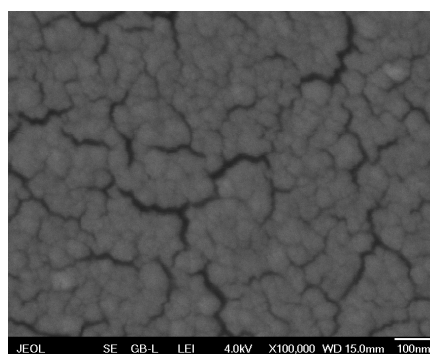
Obr. 23 – Povrch (300 mA, 2 Pa, 0 °)



Obr. 24 – Povrch (600 mA, 2,5 Pa, 0 °)



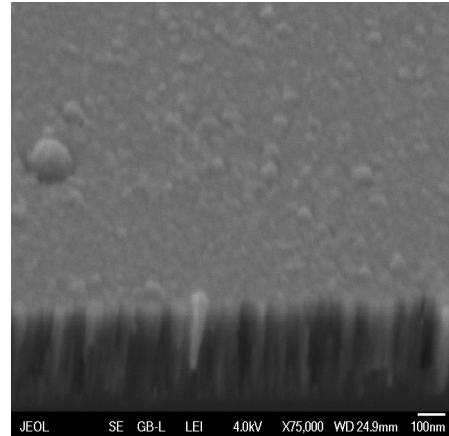
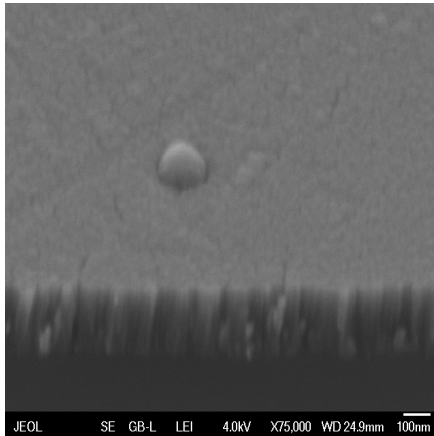
Obr. 25 – Povrch (600 mA, 2 Pa, 70 °)



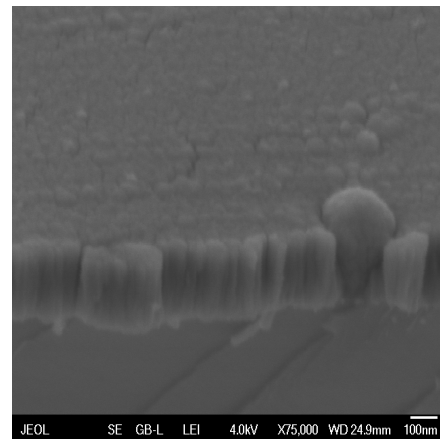
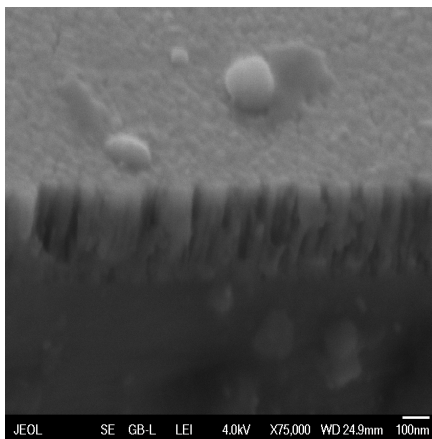
Obr. 26 – Povrch (600 mA, 2,5 Pa, 70 °)

Při zkoumání povrchu jednotlivých vrstev je pozorovatelná tendence k mikroprasklinám v řádech cca 1-20 nm, a to jak u vrstev s náklonem, tak bez náklonu. Výjimku tvoří vrstva na Obr. 24, kde se objevují mikropraskliny ve velikosti cca 1-3 nm. Při porovnání vrstev z hlediska depoziční metody, nebyly pozorovány významné rozdíly v morfologii povrchu.

Analýza vrstev pomocí skenovací elektronové mikroskopie v lomu byla provedena za účelem ověření vzniku sloupkové struktury. Výsledky měření jsou vyobrazeny na Obr. 27-30.



Obr. 27 – Lom vrstvy (300 mA, 2 Pa, 0 °) Obr. 28 – Lom vrstvy (600 mA, 2,5 Pa, 0 °)

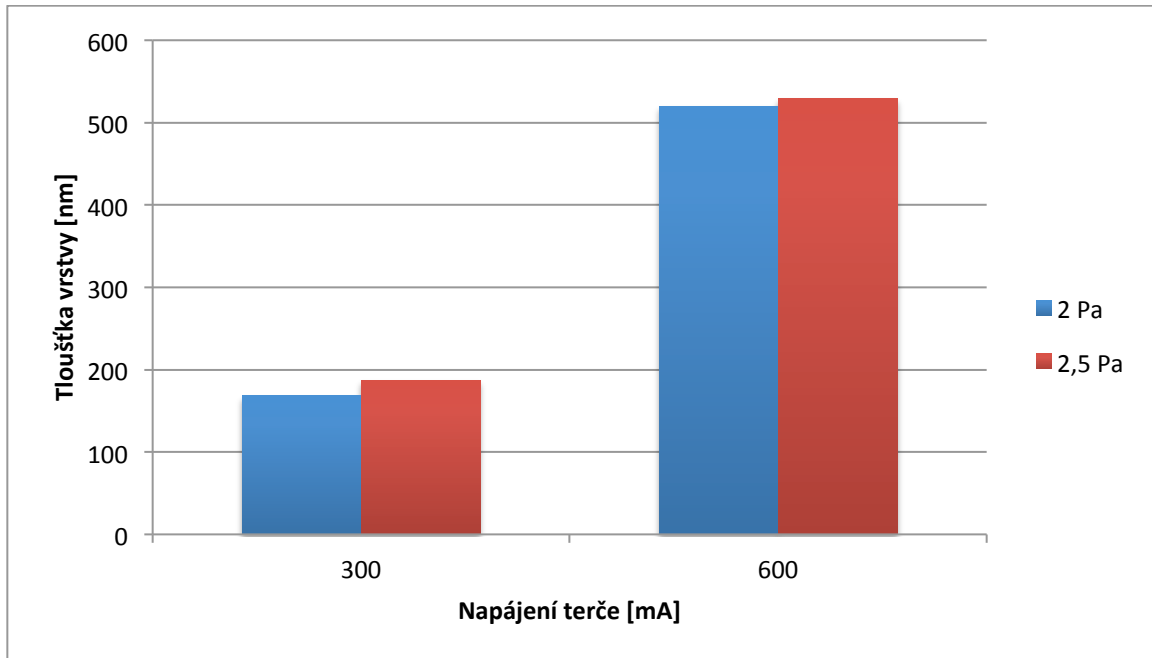


Obr. 29 – Lom vrstvy (600 mA, 2 Pa, 70 °) Obr. 30 – Lom vrstvy (600 mA, 2,5 Pa, 70 °)

SEM zobrazuje u všech vrstev přítomnost útvarů připomínající dlouhá zrna, tzv. sloupky [26].

3.5.2. Tloušťka tenkých vrstev

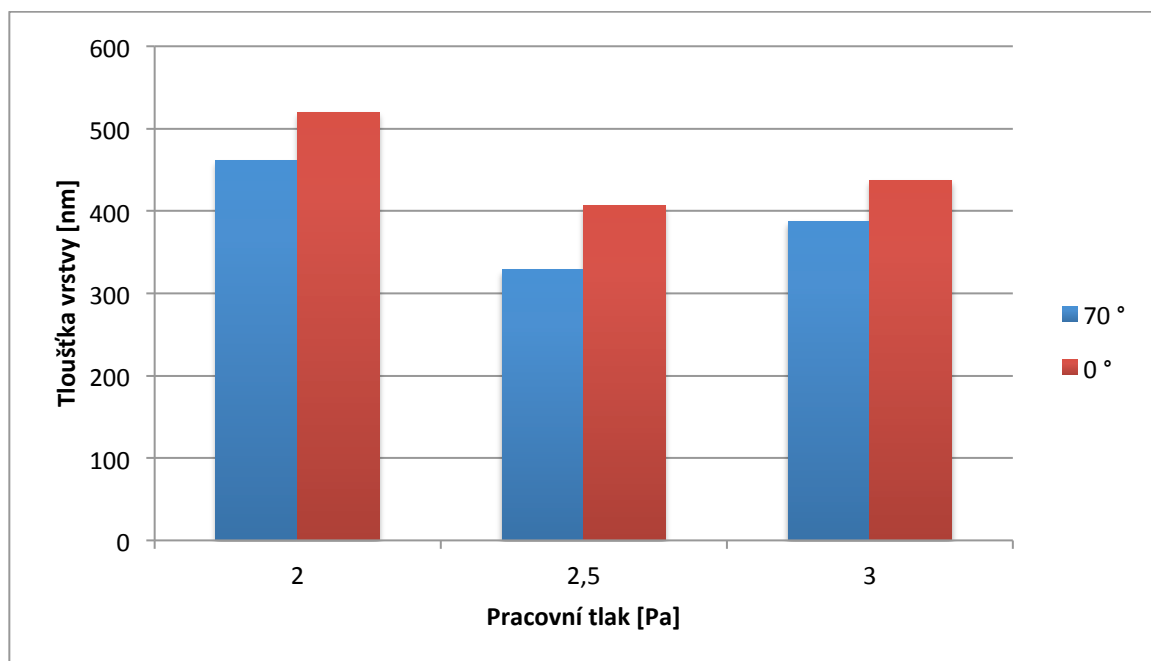
Za pomoci optické profilometrie byly zkoumány vlivy ovlivňující tloušťku vrstev. Mezi hlavní parametry patří pracovní tlak, napájení terče a náklon substrátu.



Graf 1 - Závislost tloušťky na pracovním napájení terče

Hodnota napájení má vliv dle pozorování vlivu na rychlost naprašování částic. S rostoucím proudem roste i intenzita odprašování materiálu terče, tedy i rychlost naprašování vrstvy na substrát. To je i patrné z Graf 1, kde můžeme vidět markantní rozdíl mezi tloušťkou vrstvy při napájení 300 mA a 600 mA.

Z Graf 1 je viditelné ovlivnění tloušťky vrstvy zvoleným pracovním tlakem. Vrstvy naprašované za užití nižšího tlaku 2 Pa vykazují menší tloušťku vrstvy ve srovnání s vrstvou, která byla vytvořena za pracovního tlaku 2,5 Pa.

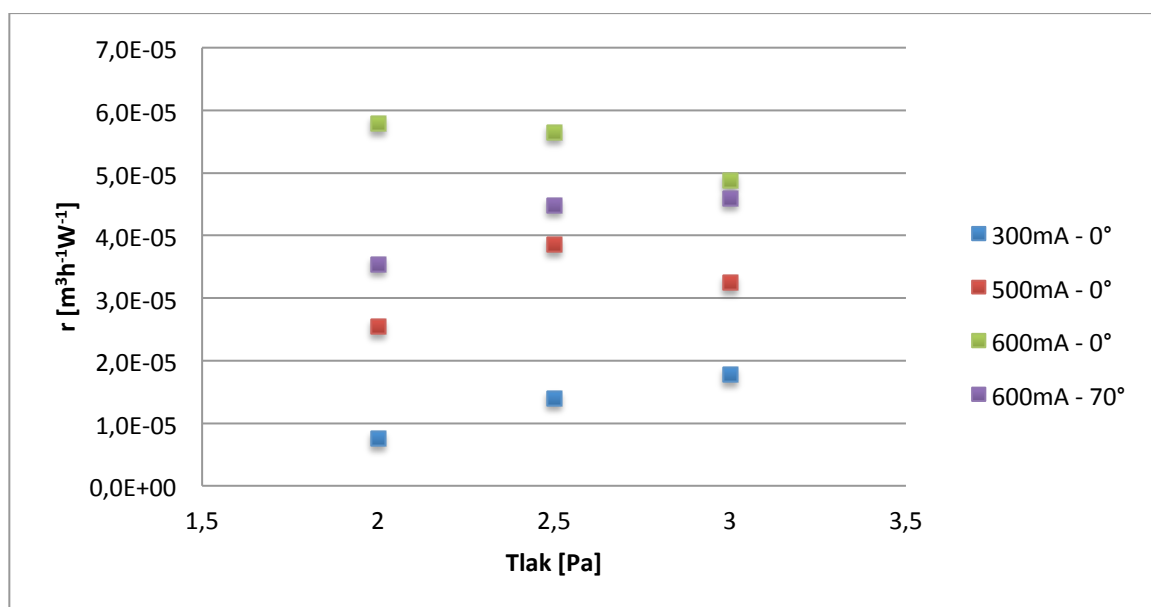


Graf 2 - Závislost tloušťky na pracovním tlaku

Dalším faktorem, který má za následek ovlivnění výšky vrstvy je náklon substrátu. Při porovnání vrstev se stejnými parametry naprašování (napájení terče a průtoky plynů) a různými úhly náklonu, je patrný vliv zvoleného úhlu naprašování na výslednou tloušťku vrstvy. V případě vrstev s náklonem byla konstatována nižší tloušťka vrstev ve všech testovaných případech. Pokles u zkoumaných vrstev se průměrně pohybuje kolem 62 nm, což může činit až 19 % z tloušťky vrstvy. Vliv na tloušťku vrstvy může mít i tzv. stínící efekt, který byl pozorován již např. v práci Z. Michalčíka [46]. Vrstvy mohly být pozitivně či negativně ovlivněny v průběhu naprašování, které nebyly předmětem tohoto výzkumu (teplota, vzdálenost substrátu, apod.)

3.5.3. Fotokatalytická aktivita tenkých vrstev TiO₂

V prvním srovnání byly získané hodnoty rozděleny dle velikosti napájení terče a následně byla zkoumána závislost fotokatalytické aktivity (PCA) na tlaku v aparatuře během depozice. Zvýšení či snížení velikosti napájení terče je úměrné změně rychlosti odprašování částic.

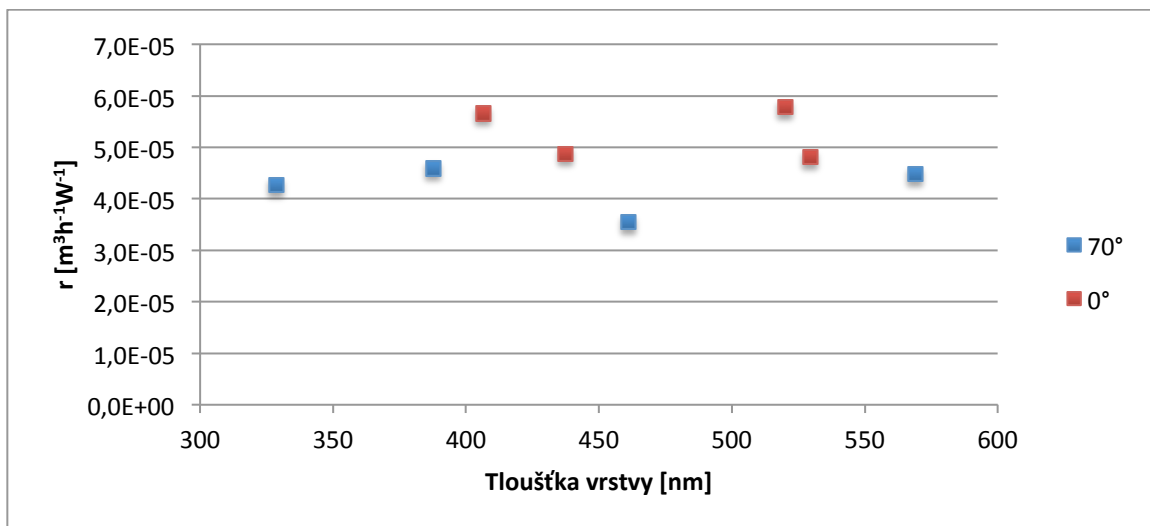


Graf 3 – Závislost fotokatalytické aktivity na tlaku (TiO₂)

Graf 3 zobrazuje pokles koncentrace barviva AO7 na základě normovaného rychlostního součinitele r [$\text{m}^3\text{h}^{-1}\text{W}^{-1}$]. Nejvyšší pokles koncentrace barviva ve vodném roztoku AO7 s vrstvou TiO₂, byl pozorován u vrstev deponovaných s napájením terče o velikosti 600 mA bez náklonu. Naopak minimální pokles koncentrace a tedy i nejnižší fotokatalytická aktivita byla zaznamenána u vzorků s nižším napájením tj. 300 mA bez náklonu substrátu.

Z naměřených výsledků lze pozorovat rostoucí fotokatalytickou aktivitu v závislosti na rostoucím tlaku v rozmezí 2 – 2,5 Pa téměř u všech testovaných řad. V rozmezí 2,5 – 3 Pa je nárůst fotokatalytické aktivity mírný nebo v některých případech menší [47]. Výsledky dále ukazují, že vzorky s napájením terče 600 mA bez náklonu, mají s rostoucím tlakem naopak tendenci k poklesu fotokatalytické aktivity.

Jako další byla experimentálně zkoumána závislost fotokatalytické aktivity na tloušťce vrstev. Výsledky z optické profilometrie byly porovnány se zjištěnou fotokatalytickou aktivitou (PCA).

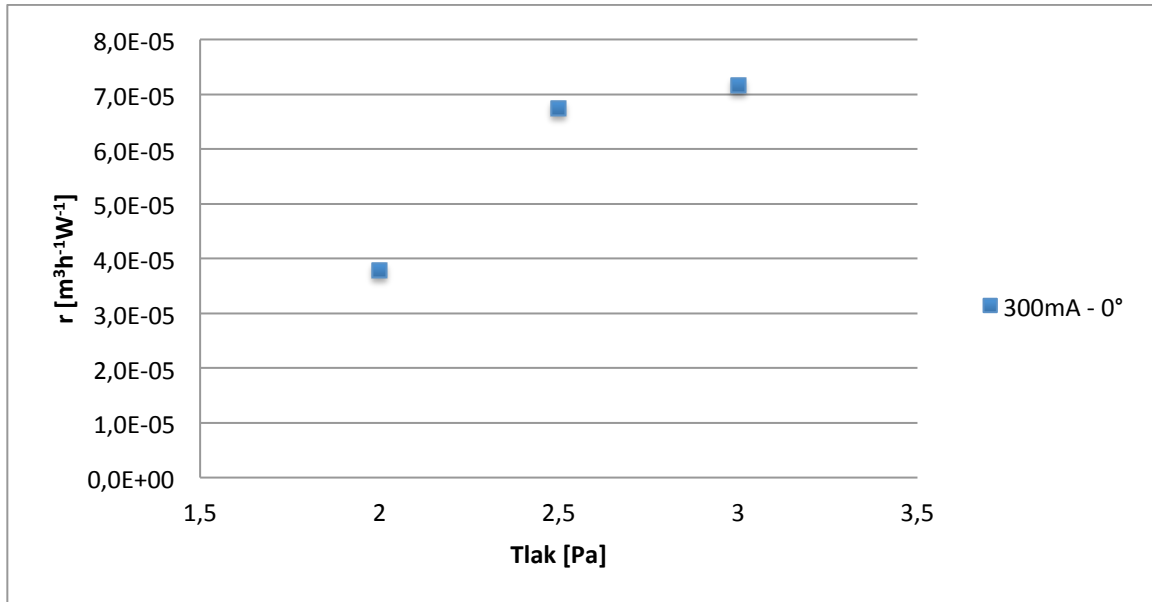


Graf 4 – Závislost fotokatalytické aktivity na tloušťce vrstvy (TiO_2)

Graf 4 zobrazuje grafické znázornění dosažených výsledků u vrstev TiO_2 bez náklonu. Na základě porovnání je patrné, že fotokatalytická aktivita v případě testovaných vzorků nebyla výrazně ovlivněna tloušťkou vrstev. Z grafu je však dobře pozorovatelná vyšší fotokatalytická aktivita vrstev bez náklonu ve srovnání s vrstvami deponovanými pod úhlem 70° , a to nezávisle na jejich tloušťce.

3.5.4. Tenké vrstvy TiO₂+Ag

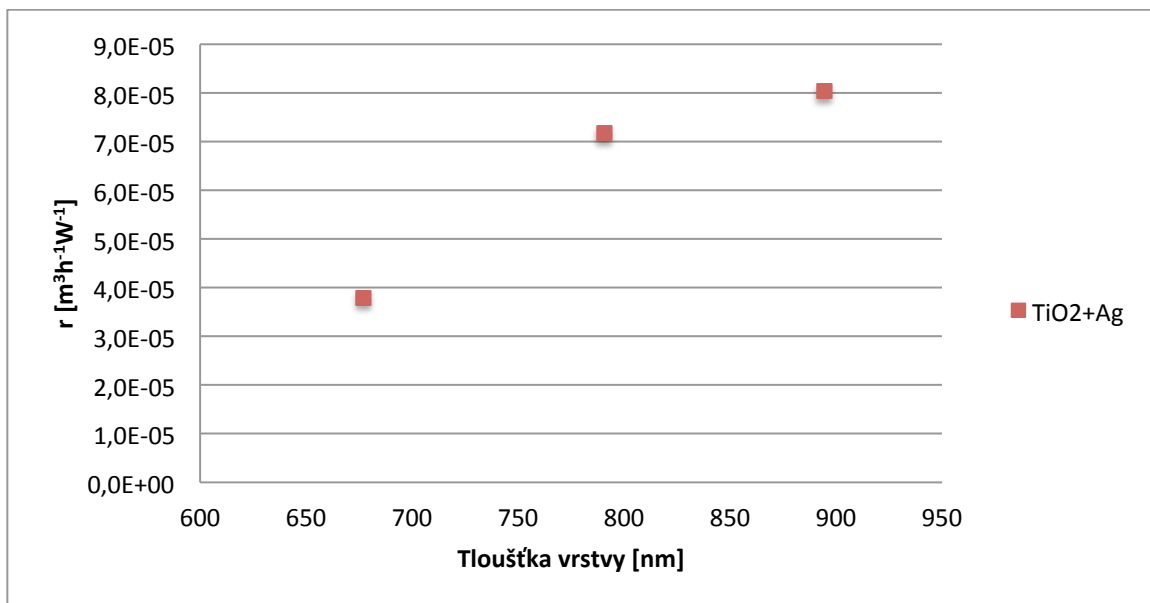
V rámci výzkumu byl proveden orientační průzkum vlastností vrstev TiO₂ dopovaných stříbrem. Jelikož se jedná pouze o orientační průzkum, je výzkum omezen pouze na malé množství vzorků.



Graf 5 - Pokles koncentrace AO7 v závislosti na tlaku (TiO₂+Ag)

Graf 5 ukazující závislost fotokatalytické aktivity na tlaku naznačuje zvyšování fotokatalytické aktivity při zvyšování tlaku. Nárůst fotokatalytické aktivity je zde však markantnější, než u vrstev nanášených bez Ag. Pozitivní vliv Ag na fotokatalytickou aktivitu je znám a byl předmětem zkoumání řady prací, např. M. Horákové [3,48].

Testovaná řada TiO₂+Ag byla taktéž podrobena výzkumu na základě zjištěných výsledků z optické profilometrie.

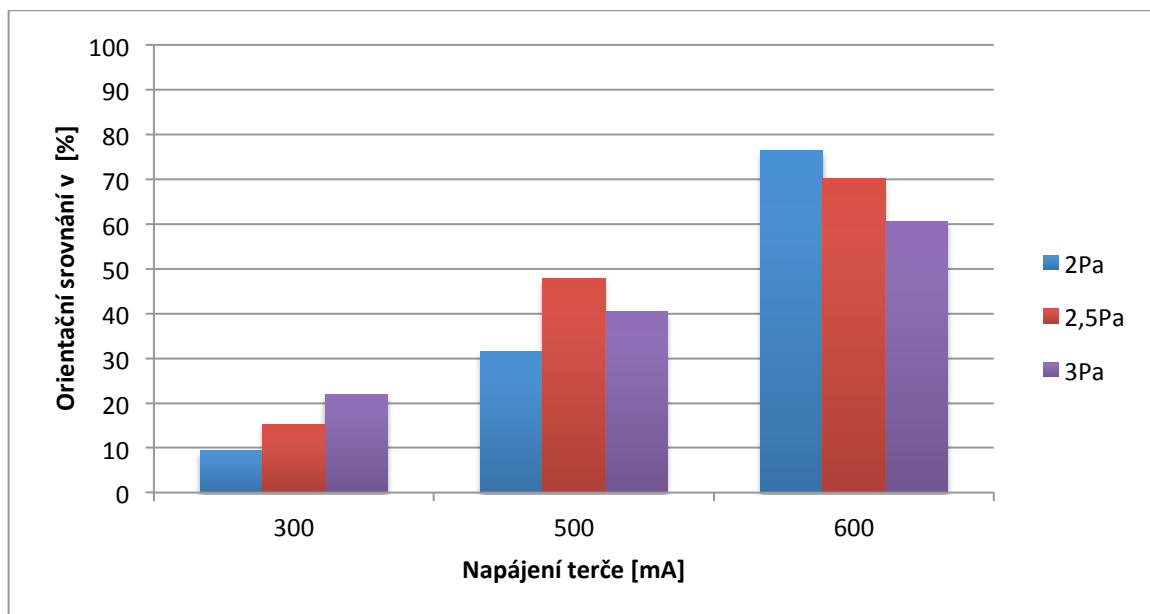


Graf 6 - Závislost fotokatalytické aktivity na tloušťce vrstvy (TiO₂+Ag)

Z Graf 6 je viditelná potencionální závislost fotokatalytické aktivity na velikosti tloušťky. Tloušťka vrstev byla pravděpodobně ovlivněna vyšší odprašovací rychlostí Ag oproti Ti. Se zvyšující se tloušťkou vrstvy byla pozorována vyšší fotokatalytická aktivita vzorku. Tato fotokatalytická aktivita je zvyšována se zvyšujícím se obsahem Ag, až do hraniční hodnoty [28], která v našem případě nebyla stanovena. Pro její zjištění bude třeba provést další experimenty.

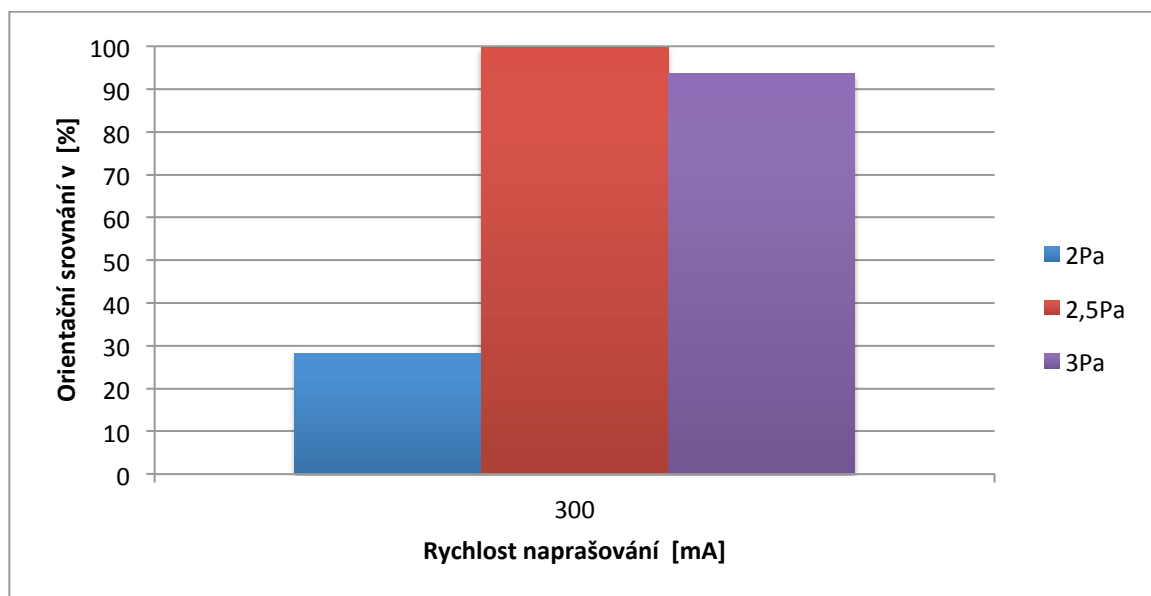
3.5.5. Orientační srovnání s komerční Degussou P25

Pokles koncentrace byl taktéž porovnáván s komerčně vyráběnou Degussou P25. Degussa P25 je produkována v práškové formě, nelze tedy jednoznačně porovnat jejich účinnost i přesto, že je prášek rovnoměrně nanesen na substrát. Je to dáno rozdílným měrným specifickým povrchem jednotlivých vzorků, jedná se tedy pouze o orientační srovnání.



Graf 7 - Orientační srovnání vrstev TiO_2 bez náklonu s Degussou P25

Orientační srovnání normovaných rychlostních součinitelů, tenké vrstvy TiO_2 a Degussy P25, kdy fotokatalytická aktivita Degussy byla stanovena jako 100%, ukazuje u tenkých vrstev až 76 % účinnost při odbourávání barviva AO7. Nejúčinnější vrstvou ve srovnání s P25 se v rámci tohoto porovnání stala vrstva vytvořená při napájení 600 mA a tlakem 2 Pa. Stejné srovnání bylo provedeno i pro vrstvy TiO_2+Ag .



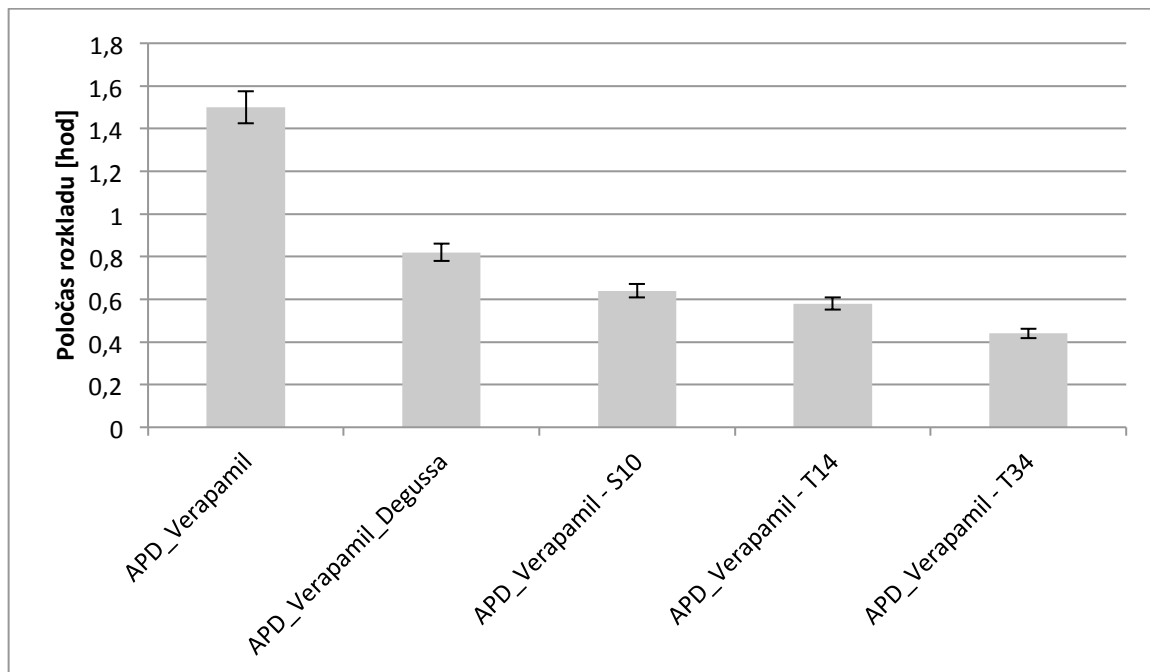
Graf 8 - Orientační srovnání vrstev TiO₂+Ag bez náklonu s Degussou P25

V Graf 8 je znázorněno orientační srovnání normovaných rychlostních součinitelů Degussy P25 a vrstev TiO₂+Ag. Je zde viditelná téměř stejná hodnota fotokatalytické aktivity Degussy a vrstev s přítomností Ag. Kde vzorek bez náklonu s parametry naprašování 300 mA, 2,5 Pa a průtokem plynů Ar 20 sccm a O₂ 20 sccm, dosáhl hodnoty ve výši 99,8 %.

Během testování vlastností vrstev, byla pozorována špatná adheze vrstev s Ag k substrátu. I přesto, že TiO₂+Ag disponuje lepšími fotokatalytickými vlastnostmi ve srovnání s vrstvou TiO₂, je možné, že v průběhu času roztok vrstevu značně degraduje, v důsledku jeho špatných adhesních vlastností.

3.5.6. Odbourávání Verapamilu hydrochlorid ve vodném roztoku

Poločas rozpadu Verapamilu hydrochlorid byl testován metodou HPLC-MS MS. Výsledky jsou znázorněny v grafu 9.



Graf 9 – Orientační výsledky měření poločasu rozpadu vodného roztoku Verapamilu hydrochlorid

První orientační výsledky vykazují vysokou schopnost odbourání Verapamilu hydrochlorid ve vodném roztoku s využitím TiO_2 vrstev deponovaných metodou PVD. V porovnání s Degussou P25 dosahuje testovaná vrstva téměř o třetinu menší poločas rozpadu při působení plazmové atmosférické trysky (APD). Pro měření byly zvoleny dostupné vzorky s označením S10 (TiO_2+Ag – 300 mA, 2,5 Pa, 0 °), T14 (TiO_2 – 600 mA, 2 Pa, 0 °) a T34 (TiO_2 – 600 mA, 2 Pa, 70 °). Nejnižší poločas rozkladu při tom vykazoval vzorek T34, a to 0,44 hod.

4. Závěr

Aparatura byla po pozorování a následném systematickém testování optimalizována. V současné době je možné udržet stabilní výboj bez většího poklesu proudu. Tlak je možné regulovat pomocí přidaného regulačního jehličkového ventilu, který byl umístěn mezi turbomolekulární vývěvu a vlnovec připojující rotační vývěvu. Dále byla díky přidanému chlazení snížena pracovní teplota turbomolekulární vývěvy.

V rámci práce byla vytvořena řada tenkých funkčních vrstev TiO_2 , které vykazují vysokou fotokatalytickou účinnost až $r = 5,78689\text{E}^{-05} [\text{m}^3\text{h}^{-1}\text{W}^{-1}]$.

Při porovnání závislosti fotokatalytické aktivity na tlaku, byl jako nejefektivnější vyhodnocen tlak 2,5 Pa. Výzkum potvrzuje ovlivnění fotokatalytických vlastností tenkých vrstev zvoleným depozičním tlakem (viz. grafy v diskuzi).

Nebyla pozorována souvislost mezi tloušťkou vrstvy TiO_2 a fotokatalytickou aktivitou. U vrstev TiO_2+Ag byla pozorována zvyšující se fotokatalytická aktivita s rostoucí tloušťkou vrstvy. Tato fotokatalytická aktivita je zvyšována se zvyšujícím se obsahem Ag, až do hraniční hodnoty [28].

Veškeré naprašované vrstvy testované metodou SEM, vykazují při morfologii plochy četné praskliny ve velikosti 1-20 nm. Při pohledu v lomu jsou viditelné sloupky pod mírným náklonem. Při porovnání vrstev z hlediska depoziční metody, nebyly pozorovány významné rozdíly v morfologii povrchu.

V orientačním srovnání s Degussou P25 při degradaci AO7, kdy fotokatalytická aktivita Degussy byla stanovena jako 100%, dosáhly vytvořené vrstvy až 76 % u TiO_2 a 99,8 % u TiO_2+Ag . Při orientačních testech odbourávání Verapamilu hydrochlorid bylo docíleno snížení doby poločasu rozpadu ($\text{TiO}_2 - 0,44$ hod a $\text{TiO}_2+\text{Ag} - 0,64$ hod).

5. Literatura

- [1] Nakata K., Fujishima A., *TiO₂ photocatalysis: Design and applications*. 2012, Reviews 13, 169–189.
- [2] Fujishima A., Honda K., *Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode*, 1972, Nature 238, 37–38.
- [3] M. Horáková, *Deposition and characterization of the special thin films*, Disertační práce, Technická univerzita v Liberci, 2009.
- [4] B. Ohtani, *Photocatalysis A to Z—What we know and what we do not know in a scientific sense*, 2010, Reviews 11, 157-178.
- [5] C. F. Doodeve and J. A. Kitchener: Trans. Faraday Soc. 34 (1938) 902.
- [6] Z. Michalčík, *Investigation of chosen parameters influencing the photocatalytic activity of thin films made by PVD*, Disertační práce, Technická univerzita v Liberci, 2011.
- [7] M. Horáková, *Studium fotokatalytických vlastností vrstev na bázi oxidů titanu*, Diplomová práce, Technická univerzita v Liberci, 2005.
- [8] Yen-Hua Chen, Kuo-Jui Tu, *Thickness Dependent on Photocatalytic Activity of Hematite Thin Film*, International Journal of Photoenergy, Vol. 2012.
- [9] S. Kato and F. Mashio: Abtr. Book Annu. Meet. Chemical Society of Japan, 1956, p. 223.
- [10] J.M. Hermann, *Topic Catal.*, 2005, vol. 34, s. 49-65.
- [11] I. K. Konstantinou, T. A. Albanis, *Applied Catalysis B: Environmental* 49, 2004, 1-14.
- [12] M. Ni, M. K. H. Leung, D. Y. C. Leung, K. Sumathy, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 20, 2005, 1-26.
- [13] J. ZEMAN, *Oxidačně-redukční potenciál přírodního prostředí a jeho ovlivnění antropogenní činností*. Vyd. 1. Chrudim : Vodní zdroje Ekomonitor, 2006. ISBN 80-86832-21-X, s. 25-30., Medlov.
- [14] A. Fujishima, T. N. Rao, D. A. Tryk, *Journal of Photochemistry and Photobiology C:Photochemistry Reviews* 1 (2000), 1–21.
- [15] J. Obdržálek, *Nernstova rovnice srozumitelně*, Univerzita Karlova v Praze, 2003 1-13.
- [16] Březovská I, *Bakalářská práce, VŠCHT, Praha 2007*.

- [17] Levinsky, Rom., irocks.com [online], [cit. 5.7.2013], Dostupný na WWW: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Quartz-Rutile-d05-142a.jpg>
- [18] Rewitzer, Ch., mindat.org [online], [cit. 5.7.2013], Dostupný na WWW: <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Anatase-107150.jpg>
- [19] Kluka, wikipedia.org [online], cit [8.7.2013], Dostupný na WWW: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/2/21/Brookit%2C_Pakistan.jpg
- [20] A. Kříž, *Ovlivnění substrátu slinutého karbidu iontovým bombardem před PVD depozicí tenkých vrstev, Progresivní a netradiční technologie povrchových úprav – Sborník přednášek a prezentací*, Praha, 25. a 26. 11. 2003.
- [21] Z. Michalčík, *Sestavení a diagnostika aparatury pro depozici titanoxidových vrstev*, Diplomová práce, Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích.
- [22] U. Diebold, *Surface Science Reports* 48 (2003), 53-229.
- [23] A. Fujishima, X. Zhang, *Comptes Rendus Chimie* 9 (2005).
- [24] I. Safi, *Surface and Coatings Technology* 127 (2000), 203-219.
- [25] Tait R.N., Smy T., Brett J.M., *J.Vac.Sci. Technol.A.*, 1992, vol. 10, 1518-1521.
- [26] J.A. Thornton, *Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings*, *J.Vac.Sci.Tech.*, 1974, vol. 11, 666-670.
- [27] L. R. Snyder, J.J. Kirkland, J. W. Dolan, *Introduction to Modern Liquid Chromatography*, John Wiley & Sons, New York, 2009.
- [28] M. Horakov, N. Martin, E. Aubry, *Photocatalysis of Ag Doped TiO (x) Films Prepared at Room Temperature*, *Catalysis Letters*, 2009, vol. 132, 244-247.
- [29] Fujishima, A., Hasimoto, K., Watanabe, T., *TiO2 fotokatalýza, základy a aplikace*. Silikátový svaz, 2002, ISBN 80–903113-3–4.
- [30] 2. Lu, G.; Linsebigler, A.; Yates, J. T., Jr, *J. Phys. Chem.* 1995, vol. 102, s. 4657.
- [31] Ch. Guillard, D. Debayle, A. Gagnaire, et al., *Materials Research Bulletin* 2004 39 1445.
- [32] Mattox D.M., *Handbook of Physical Vapor Deposition Processing*, NoyesPublication, 1998, ISBN 0815514220.
- [33] Watanabe T., Nakajima A., Wang R., Minabe M., Koizumi S., Fujishima A., Hashimoto K., *Thin Solid Films*, 1999, vol. 351, 260 – 263.
- [34] Yang T.S., Shiu C.B., Wong M.S., *Surface Science*, 2004, vol. 548, 75 -82.

- [35] Fujishima, A., Hasimoto, K., Watanabe, T., *TiO₂ fotokatalýza, základy a aplikace*. Silikátový svaz, 2002, ISBN 80–903113-3–4.
- [36] Lu, G.; Linsebigler, A.; Yates, J. T., Jr, *J. Phys. Chem.* 1995, vol. 102, s. 4657.
- [37] M.C. Barnes et al., *Surface and Coatings Technology*, 2005, vol. 190, 321–330.
- [38] P. Exnar, *Metoda solgel*, vydavatel TUL, 2006, Liberec, ISBN 80–7372-063–9.
- [39] H. Matsumura, K. Ohdaira, *Thin Solid Films*, Volume 516, Issue 5, 15 January 2008, Pages 537-540.
- [40] KŘÍŽ, A. *Tenké vrstvy* [online]. Západočeská univerzita v Plzni, ATeam - materiálový výzkum. [2005] [cit. 2008-04-02]. Dostupný z WWW: <http://www.ateam.zcu.cz/tenke_vrstvy_sma.pdf>.
- [41] Vacková, T., *Depozice tenkých vrstev metodou PECVD*, Diplomová práce, TU v Liberci 2004.
- [42] Amy L. Linsebigler, Guangquan Lu, and John T. Yates, Jr., *Chem. Rev.* 1995, vol. 95, 735-758.
- [43] L. Lovicar, *Profilometrie povrchů pomocí reflexní digitální holografické mikroskopie*, 2010, Dizertační práce, VUT v Brně.
- [44] Pavla Šedivá, *Porovnání metod pro fixaci a přípravu vzorků tasemnic pro skenovací elektronovou mikroskopii*, 2011, Bakalářská práce, Jihočeská univerzita, České Budějovice.
- [45] E. Beck, W. J. Sieber, R. Trejo, *Management of Cluster Headache*, 2005, American Family Physician 71
- [46] Z. Michalcik, M. Horakova, P. Spatenka, S. Klementova, M. Zlamal, N. Martin, *Int. J. Photoenergy*, 2012, 2012, Article ID 689154, 8 pages doi:10.1155/2012/689154.
- [47] K. Eufinger, E.N. Janssen, H. Poelman, D. Poelman, R. De Gryse, G.B. Marin, *The effect of argon pressure on the structural and photocatalytic characteristics of TiO₂ thin films deposited by d.c. magnetron sputtering*, *Thin Solid Films* 515 (2006) 425 – 429.
- [48] M. Horaková, N. Martin, E. Aubry, P. Špatenka, *Photocatalysis of Ag Doped TiO_x Films Prepared at Room Temperature*, *Catal Lett* (2009) 132, 244–247.

6. Seznam obrázků

Obr. 1 - Uspořádání atomů v mříži rutilu a anatasu.....	10
Obr. 2 – Rutil.....	11
Obr. 3 – Anatas	11
Obr. 4 – Brookit.....	12
Obr. 5 – Energetický diagram pro TiO ₂ a jejich elektrochemické potenciály	12
Obr. 6 – Oxidačně-redukční potenciály anatasu vůči SHE	17
Obr. 7 – Otrávení vodivého terče	21
Obr. 8 – Schéma aparatury	23
Obr. 9 – Sestavený reaktor	24
Obr. 10 – Magnetron uchycený k reaktoru.....	24
Obr. 11 – Stejnosměrný zdroj 1kV s možností regulace pro napájení magnetronu	25
Obr. 12 – Tlakoměr Adixen ACM2000	26
Obr. 13 – Rotační pumpa Adixen Pascal 2005 SD	26
Obr. 14 – Turbomolekulární vývěva TURBOVAC 50.....	27
Obr. 15 – Částečně vyčištěný válec reaktoru	28
Obr. 16 – Částečně vyčištěná podstava válce reaktoru	28
Obr. 17 – Ultrazvuková čistička Radiosonic RS 2T.....	30
Obr. 18 – Vodorovný substrát.....	31
Obr. 19 – Substrát s náklonem 70 °	31
Obr. 20 - Optický profilometr Zago NewView™ 7200.....	34
Obr. 21 – Příklad grafu tloušťky vrstvy (600 mA, 2,5 Pa, 0°).....	35
Obr. 22 – Příklad grafu tloušťky vrstvy (600 mA, 2 Pa, 70°).....	36
Obr. 23 – Povrch (300 mA, 2 Pa, 0 °).....	36
Obr. 24 – Povrch (600 mA, 2,5 Pa, 0 °).....	36
Obr. 25 – Povrch (600 mA, 2 Pa, 70 °).....	36
Obr. 26 – Povrch (600 mA, 2,5 Pa, 70 °).....	36

Obr. 27 – Lom vrstvy (300 mA, 2 Pa, 0 °)	36
Obr. 28 – Lom vrstvy (600 mA, 2,5 Pa, 0 °)	36
Obr. 29 – Lom vrstvy (600 mA, 2 Pa, 70 °)	36
Obr. 30 – Lom vrstvy (600 mA, 2,5 Pa, 70 °)	36

7. Seznam grafů

Graf 1 - Závislost tloušťky na pracovním napájení terče.....	40
Graf 2 - Závislost tloušťky na pracovním tlaku.....	41
Graf 3 – Závislost fotokatalytické aktivity na tlaku (TiO ₂)	42
Graf 4 – Závislost fotokatalytické aktivity na tloušťce vrstvy (TiO ₂)	43
Graf 5 - Pokles koncentrace AO7 v závislosti na tlaku (TiO ₂ +Ag)	44
Graf 6 - Závislost fotokatalytické aktivity na tloušťce vrstvy (TiO ₂ +Ag)	45
Graf 7 - Orientační srovnání vrstev TiO ₂ bez náklonu s Degussou P25	46
Graf 8 - Orientační srovnání vrstev TiO ₂ +Ag bez náklonu s Degussou P25	47
Graf 9 – Orientační výsledky měření poločasu rozpadu vodného roztoku Verapamilu hydrochlorid	48

8. Seznam tabulek

Tab. 1 – Depoziční parametry	29
------------------------------------	----