

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

Prírodovědecká fakulta

Katedra fyzikální chemie



**PLAZMATICKÁ DEPOZÍCIA FOTOAKTÍVNYCH TENKÝCH
VRSTIEV A NANOŠTRUKTÚR KOVOVÝCH OXIDOV
PRE SOLÁRNE ŠTIEPENIE VODY**

DIPLOMOVÁ PRÁCA

Autor:	Bc. Michal KASANICKÝ
Vedúci práce:	Ing. Štěpán KMENT, Ph.D.
Študijný program:	Materiálová chemie
Študijný odbor:	N 1407 Chemie
Forma štúdia:	Prezenčná

Olomouc 2022

Prehlasujem, že som túto diplomovú prácu vypracoval samostatne pod vedením Ing. Štěpána Kmenta, Ph.D. Všetky zdroje, ktoré boli pri vypracovaní tejto diplomovej práce použité, sú uvedené v zozname použitej literatúry.

V Olomouci dňa

.....

Michal Kasanický

POĎAKOVANIE

Veľmi pekne by som sa chcel poďakovať môjmu školiteľovi, pánovi Ing. Štěpánovi Kmentovi, Ph.D. za odborné rady, praktické pripomienky, slová povzbudenia a nesmiernu trpezlivosť, ktorú voči mne prejavil počas vypracovávania diplomovej práce.

Moja vďaka patrí tiež všetkým zamestnancom RCPTM, ktorí mi počas môjho štúdia poskytli cenné postrehy, ktoré som zúročil pri vyhodnocovaní výsledkov diplomovej práce.

V neposlednom rade sa zo srdca chcem poďakovať svojej rodine a blízkym priateľom, ktorí ma podporovali nielen v období písania diplomovej práce, ale počas celého môjho štúdia.

BIBLIOGRAFICKÁ IDENTIFIKÁCIA

- Autor:** Bc. Michal Kasanický
- Názov práce:** Plazmatická depozícia fotoaktívnych tenkých vrstiev a nanoštruktúr kovových oxidov pre solárne štiepenie vody
- Typ práce:** Magisterská
- Pracovisko:** Katedra fyzikálnej chémie, Prírodovedecká fakulta UP, Regionálne centrum pokročilých technológií a materiálov
- Vedúci práce:** Ing. Štěpán Kment, Ph.D.
- Rok obhajoby:** 2022
- Abstrakt:** Táto diplomová práca sa zaoberá nájdením optimálnych podmienok prípravy tenkých filmov z titanátu železitého Fe_2TiO_5 , označovaného aj ako pseudobrookit, ktoré by bolo možné použiť ako fotoanódu vo fotoelektrochemickom článku na solárne štiepenie vody. Tento materiál bol zvolený preto, že niektoré z jeho vlastností sú vhodnejšie než vlastnosti dvoch často používaných materiálov pri solárnom štiepení vody – oxidu titaničitého TiO_2 a oxidu železitého Fe_2O_3 . V porovnaní s TiO_2 dokáže Fe_2TiO_5 absorbovať vlnové dĺžky aj z viditeľnej časti spektra, oproti Fe_2O_3 je to zas vhodná šírka a poloha zakázaného pásu, ktorá teoreticky umožňuje spontánny priebeh solárneho štiepenia vody. Spomedzi rôznych metód prípravy tenkých filmov bola zvolená metóda rádiovfrekvenčného magnetronového naprašovania, ktorá umožňuje prípravu homogénnych tenkých filmov aj na väčšej ploche a preto by sa dala použiť aj v praxi pri produkcii vo väčšom meradle. Hlavná pozornosť bola venovaná štúdiu závislosti fotoaktivity pripravených tenkých filmov od doby ich

depozície. Fyzikálne vlastnosti pripravených vzoriek boli charakterizované pomocou skenovacej elektrónovej mikroskopie (SEM) s energiovo-disperznou röntgenovou spektroskopiou (EDS), röntgenovou difrakciou (XDR) a UV-VIS spektroskopiou. Fotoaktivita vzoriek bola zmeraná pomocou lineárnej voltametrie a chronoampérometrie. Ďalej bol pomocou týchto metód sledovaný vplyv následného žihania vzoriek v peci pri štyroch rôznych teplotách na morfológiu, štruktúru a fotoaktivitu pripravených tenkých filmov. Najväčšiu fotoaktivitu mala vzorka, ktorej depozícia trvala najkratšie (30 min) a bola žihaná pri teplote 700 °C. Malá hrúbka vzorky zabránila rekombinácii elektrónov pri ich difúzii na jej povrch. Navyše pri teplote nad 600 °C došlo k uvoľneniu atómov z vodivej vrstvy substrátu, na ktorý bola vzorka nadeponovaná, čo zvýšilo koncentráciu donorových atómov v tenkom filme a spôsobilo to ešte vyššiu fotoaktivitu danej vzorky. Výsledky tejto diplomovej práce preukázali, že Fe_2TiO_5 môže byť vhodným materiálom pre prípravu fotoanód pri produkcii vodíka z obnoviteľných zdrojov pomocou fotoelektrického štiepenia vody.

Kľúčové slová: plazmatická depozícia, magnetronové naprašovanie, titanát železitý, Fe_2TiO_5 , tenká vrstva, fotoelektrochémia, fotoanóda, solárne štiepenie vody, IPCE, lineárna voltametria, chronoampérometria

Počet strán: 98

Jazyk: Slovenský

BIBLIOGRAPHIC IDENTIFICATION

- Author:** Bc. Michal Kasanický
- Title:** Plasma deposition of photoactive thin films and nanostructures of metal oxides for solar water splitting
- Type of thesis:** Master
- Department:** Department of Physical Chemistry, Faculty of Science UP, Regional centre of advanced technologies and materials
- Supervisor:** Ing. Štěpán Kment, Ph.D.
- The year of defence:** 2022
- Abstract:** This thesis focuses on finding the optimal conditions for preparation of thin films of iron titanate Fe_2TiO_5 , also known as the pseudobrookite, which could be used as a photoanode in the photoelectrochemical (PEC) cell in the process of the solar water splitting. We have chosen this material due to some of its superior properties when compared with other two materials frequently used for the solar water splitting – titanium(IV) oxide TiO_2 and iron(III) oxide Fe_2O_3 . In comparison with TiO_2 , Fe_2TiO_5 can absorb wavelengths in the visible region of spectrum. When compared with Fe_2O_3 , the position and the width of its band gap theoretically allow for the solar water splitting to occur spontaneously. The RF magnetron sputtering method was chosen among various thin film preparation methods as it enables preparation of homogeneous thin films on large areas. Therefore, it could also be used for large-scale production. We have mainly focused on the study of a relation between the photoactivity of prepared films and their deposition times. Scanning electron microscopy (SEM)

with energy-dispersive X-ray spectroscopy, X-ray diffraction (XRD) and UV-VIS spectroscopy were used to characterise the prepared samples. Their photoactivity was measured by linear sweep voltammetry and chronoamperometry. By using these methods, the effects of subsequent annealing at three different temperatures in the furnace on the prepared samples' morphology, structure and photoactivity. The highest photoactivity was observed for the sample whose deposition time was the shortest (30 min) and which was annealed at 700 °C. The small thickness of the sample prevented the electrons from recombination with the holes when diffusing towards the sample's surface. In addition, at temperatures above 600 °C, the atoms from the FTO conductive layer, on top of which the thin films were deposited, started to release. This resulted in the higher concentration of the donor atoms in the thin film and in the further increase in the photoactivity. The results of this thesis have shown that Fe₂TiO₅ may be suitable as a material for the preparation of the photoanodes for the process of the hydrogen production via the solar water splitting.

Keywords: plasma deposition, magnetron sputtering, pseudobrookite, iron titanate, Fe₂TiO₅, thin film, photoelectrochemistry, photoanode, solar water splitting, IPCE, linear sweep voltammetry, chronoamperometry

Number of pages: 98

Language: Slovak

OBSAH

Úvod	1
1 Teoretická časť	3
1.1 Fotoelektrochémia	3
1.1.1 Fotoelektrochemické štiepenie vody	5
1.2 Pásová štruktúra pevných látok	8
1.2.1 Zmiešané polovodiče	10
1.3 Rozhranie polovodič-elektrolyt	13
1.3.1 Potenciál rovných pásov	16
1.4 Fotoelektrochemické články	18
1.4.1 Efektivita fotoelektrochemických článkov	22
2 Materiály vhodné na solárne štiepenie vody	25
2.1 Oxid titaničitý TiO_2	26
2.2 Oxid železitý Fe_2O_3	29
2.3 Titanát železitý Fe_2TiO_5	32
3 Charakterizačné techniky	34
3.1 Skenovacia elektrónová mikroskopia (SEM)	34
3.2 Röntgenová difrakcia (XRD)	36
3.3 UV-VIS spektroskopia	37
4 Magnetronové naprašovanie	38
5 Techniky na určenie fotoelektrochemickej aktivity	40
5.1 Lineárna voltametria	40
5.2 Chronoampérometria	42
6 Experimentálna časť	44
6.1 Použité chemikálie	44

6.2	Príprava tenkých filmov Fe_2TiO_5	45
6.3	Žihanie tenkých filmov Fe_2TiO_5	49
6.4	Charakterizácia tenkých filmov Fe_2TiO_5	50
6.4.1	Fyzikálne vlastnosti	50
6.4.2	Fotoelektrochemické vlastnosti.....	52
7	Výsledky a diskusia.....	55
7.1	Vplyv doby depozície na vlastnosti tenkého filmu Fe_2TiO_5	55
7.2	Meranie IPCE účinnosti.....	68
8	Záver	69
9	Summary	72
10	Zoznam použitej literatúry	75

CIELE DIPLOMOVEJ PRÁCE

1. Príprava rešerše zameranej na súčasný prehľad poznania v oblasti výroby vodíka fotoelektrochemickým (ang. *photoelectrochemical* – PEC) štiepením vody, na materiály vhodné na výrobu fotoanód pre PEC solárne štiepenie vody, metódy prípravy fotoanód, výhody a nedostatky jednotlivých materiálov a aktuálne prístupy k zlepšeniu vlastností materiálov používaných pri príprave vodíka procesom solárneho štiepenia vody.
2. Plazmatická depozícia tenkých vrstiev fotoaktívneho polovodiča Fe_2TiO_5 pomocou rádiovlnového (RF) magnetronového naprašovania za rôznych podmienok (doba depozície, teplota pri následnom žíhaní v peci) s cieľom nájsť vhodnú kombináciu parametrov pre prípravu stabilných vrstiev, ktoré budú slúžiť ako fotoanóda pri fotoelektrochemickom štiepení vody.
3. Charakterizácia pripravených tenkých vrstiev Fe_2TiO_5 pomocou röntgenovej difrakcie (XRD), UV-VIS spektrofotometrie a skenovacej elektrónovej mikroskopie (SEM) s energiovo-disperznou röntgenovou spektroskopiou (EDS).
4. Štúdium funkčných vlastností pripravených tenkých vrstiev Fe_2TiO_5 pomocou fotoelektrochemických metód: lineárna voltametria, chronoampérometria, meranie účinnosti IPCE (ang. *incident photon conversion efficiency*) pre určenie ich fotoaktivity.

ÚVOD

V posledných desaťročiach si začala spoločnosť viac uvedomovať svoju závislosť od fosílnych palív a hroziacu energetickú krízu, kedy dopyt po fosílnych palivách môže čoskoro prevýšiť ich svetové zásoby. Zvyšujúca sa spotreba fosílnych palív má za následok neustále rastúcu koncentráciu skleníkových plynov v atmosfére, najmä oxidu uhličitého, ktorá v roku 2015 prekročila hranicu 400 ppm a momentálne je na hodnote 416 ppm, pričom nad hodnotu 300 ppm nestúpila počas posledných 800 000 rokov až do 50. rokov 20. storočia [1].

S týmto trendom súvisia klimatické zmeny a globálne otepľovanie, ktoré prinášajú roztápanie a ústup pevninských aj polárnych ľadovcov, úbytok snehovej pokrývky, zvyšovanie hladiny oceánov, ich ohrievanie a okyslenie a väčšie výkyvy v počasí a s nimi spojené prírodné katastrofy [1].

Kvôli zmierneniu týchto environmentálnych problémov sa začína klásť čoraz väčší dôraz na ekológiu, znižovanie emisií skleníkových plynov, a postupné nahrádzanie energie z fosílnych palív ich rôznymi ekologickejšími alternatívami, tzv. energetickými zdrojmi novej generácie. Toto celospoločenské úsilie o dosiahnutie uhlíkovej neutrality podporili aj viacerí svetoví lídri, ktorých krajiny sa zaviazali, že v priebehu nasledujúcich 30 rokov výrazne znížia emisie CO₂ a budú viac podporovať obnoviteľné a udržateľné zdroje energie.

Medzi obnoviteľné energetické zdroje novej generácie, ktoré sú v mnohých ohľadoch značne ekologickejšími alternatívami voči energii získavanej spaľovaním fosílnych palív, patria slnečná energia, veterná energia, energia príboja a vln, geotermálna energia, energia z biomasy a biopalív [2], jadrová energia[3] či vodík z obnoviteľných zdrojov [4].

Slnečná energia je na rozdiel od energie z fosílnych palív, ktorých svetové zásoby sú obmedzené, po svete nerovnomerne rozdelené a poškodzujúce životné

prostredie, prakticky nevyčerpatelná, široko dostupná a výrazne ekologickejšia [5]. Celkové množstvo slnečnej energie, ktoré dopadne za rok na povrch Zeme, $3,4 \cdot 10^6$ EJ, je približne 6 000 násobne väčšie než je celosvetová ročná spotreba energie ($5,805 \cdot 10^8$ TJ) [6]. Z nej však približne 80% tvorili fosílna palivá (30% ropa, 26% uhlie, 24% zemný plyn), 10% tvorila biomasa a 10% elektrina, pričom elektrina vyrobená zo slnečnej energie predstavovala v roku 2020 0,3% celosvetovej spotreby energie [7].

Okrem premeny slnečnej energie na elektrinu a teplo, je ju možné uložiť procesom prírodnej fotosyntézy vo forme biomasy alebo procesom umelej fotosyntézy vo forme chemických palív, napr. vodíka alebo uhľovodíkov. Hoci na povrch Zeme dopadne za rok enormné množstvo slnečnej energie, v súčasnosti jej potenciál zostáva nevyužitý. Zmeniť by sa to dalo zameraním sa na zvýšenie efektivity procesov premeny slnečnej energie bližšie k ich teoretickým limitom [5].

Cieľom diplomovej práce je príprava fotoaktívnych tenkých vrstiev titanátu železitého (Fe_2TiO_5), ktoré by v procese fotoelektrochemického štiepenia vody slúžili ako fotoanóda. Na prípravu vrstiev bola použitá metóda magnetronového naprašovania. Táto technika umožňuje prípravu fotoaktívnych vrstiev na veľkej ploche, čo by umožnilo ľahšie uvedenie PEC technológie do praxe.

Diplomová práca sa teda venuje nájdeniu vhodných podmienok (doba depozície a teplota následného žihania v peci) pre prípravu tenkých vrstiev Fe_2TiO_5 s vysokou fotoaktivitou a dostatočnou stabilitou.

1 TEORETICKÁ ČASŤ

1.1 FOTOELEKTROCHÉMIA

Začiatky fotoelektrochémie siahajú do prvej polovice 19. storočia, kedy sa začínajú objavovať prvé fotografie (L. Daguerre 1837, W. H. Fox Talbot 1839). Aj na základe Fox Talbotovho fotografického procesu s halogenidmi striebra vykonal v roku 1839 E. Becquerel fotoelektrické experimenty, v ktorých bol medzi dvomi platinovými elektródami, ponorenými do roztoku halogenidov kovu, po osvetlení vyprodukovaný elektrický prúd [8,9].

Ďalšie desaťročia výskumu patrili snahe zlepšiť citlivosť fotografických filmov na viditeľné svetlo z oblasti stredných vlnových dĺžok a červenej oblasti. V roku 1883 H. W. Vogel objavil, že použitím farbív možno dosiahnuť vyššiu fotosenzitivitu emulzií halogenidov striebra voči dlhším vlnovým dĺžkam [8]. J. Moser následne tento objav využil v roku 1887 pri príprave farbivom senzitivizovanej fotoelektrochemickej cely s elektródami z halogenidu striebra [8, 10]. Porovnateľnú efektívitu rovnakých farbív vo fotografických a fotoelektrochemických procesoch potvrdili S. Namba a Y. Hishiki v roku 1965 [8, 11].^{5,9}

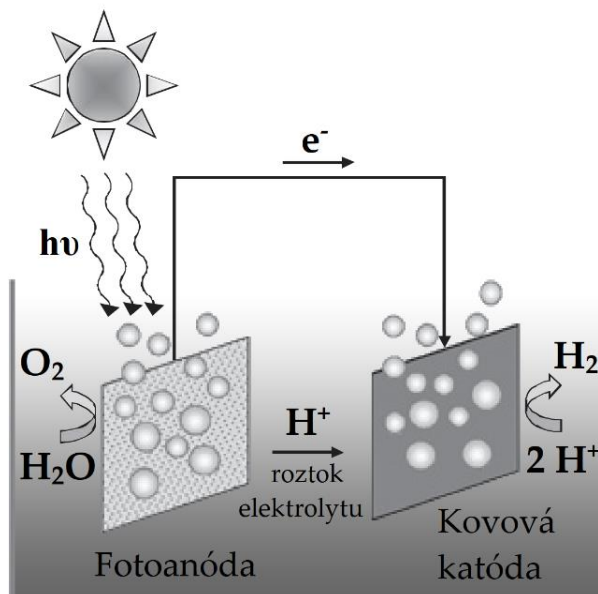
Za zakladateľov modernej fotoelektrochémie sa považujú W. H. Brattain, C. G. B. Garret a H. Gerischer, ktorí ako prví podrobnejšie študovali rozhranie polovodičov s elektrolytom [8, 12-14]. Ďalšími významnými vedcami z tejto oblasti sú J. F. Dewald, P. J. Boddy, či D. R. Turner, ktorí predstavili koncepty ako sú *flat-band* potenciál, povrchové stavy na rozhraní polovodič-elektrolyt či fotokorózia týchto rozhraní [12, 15-18].

Významným pre modernú fotoelektrochémiu a produkciu vodíka pomocou slnečného žiarenia bol rok 1972, kedy Fujishima a Honda publikovali svoje zistenia ohľadom solárneho štiepenia vody pomocou TiO₂ [19].

V roku 1973, nastala ropná kríza, ktorá zvýšila záujem o hľadanie alternatívnych zdrojov energie. V priebehu rokov 1975-1983 bolo publikovaných viac než 1300 vedeckých článkov týkajúcich sa priamej premeny slnečného žiarenia na elektrinu alebo výroby chemických palív s využitím slnečnej energie [8, 20]. Tento záujem pretrval až do súčasnosti a nájdenie lacného a bezpečného spôsobu výroby vodíka z obnoviteľných zdrojov získava čoraz väčší význam v kontexte globálneho otepľovania a snahy dosiahnuť uhlíkovo neutrálnu hospodárenie.

1.1.1 FOTOELEKTROCHEMICKÉ ŠTIEPENIE VODY

Fotoelektrochemické štiepenie vody je proces, ktorý prebieha vo fotoelektrochemickom (PEC) článku a jeho schéma je na Obrázku 1.1.

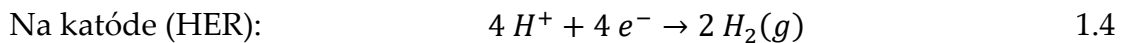
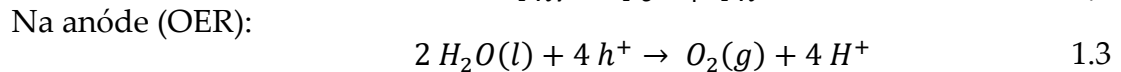
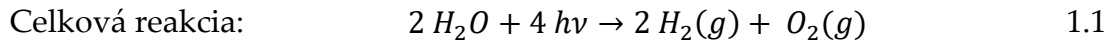


Obrázok 1.1: Schéma najčastejšieho usporiadania PEC článku, v ktorom prebieha fotoelektrochemické štiepenie vody [21]. (upravené)

PEC článok sa skladá z dvoch elektród. Podľa elektródového deja, ktorý na elektróde prebieha, rozlišujeme katódu a anódu. Na katóde prebieha vždy reakcia redukcie a na anóde vždy reakcia oxidácie. Na rozdiel od štandardných elektrochemických článkov je v PEC článku aspoň jedna elektróda vyrobená z fotoaktívneho polovodiča, a teda dokáže po absorpcii žiarenia, ktoré na ňu dopadne, generovať voľné nosiče náboja, akými sú páry elektrón-kladne nabitá vakancia (tzv. diera). Ak je z polovodivého materiálu vyrobená anóda, označuje sa ako fotonóda a analogicky, ak je polovodičovou elektródou katóda ide o fotokatódu [22].

Po tom, ako fotoelektróda absorbuje fotóny slnečného žiarenia s energiou vyššou než energia zakázaného pásu ($h\nu > E_g$), dôjde ku vzniku párov excitovaných elektrónov a kladne nabitých vakancií (tzv. dier). Kladné diery prechádzajú na povrch fotoanódy, kde oxidujú vodu na kyslík

(OER – *oxygen evolution reaction*). Excitované elektróny prechádzajú vonkajším elektrickým obvodom na protielektroódu, ktorá býva zvyčajne z kovu, a redukujú na nej vodíkové katióny na vodík (HER – *hydrogen evolution reaction*). Tieto procesy popisujú chemické rovnice 1.1-1.4.



Po úprave vzťahu medzi zmenou voľnej Gibbsovej energie (pre PEC štiepenie vody $\Delta_r G = 237,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) a redoxným elektródovým potenciálom E (1.51.6), je možné vypočítať, že jeho minimálna hodnota, potrebná na to, aby PEC štiepenie vody teoreticky prebiehalo, je 1,23 V (Rovnica 1.7).

$$\Delta_r G = -nFE \quad 1.5$$

$$-\frac{\Delta_r G}{nF} = E \quad 1.6$$

$$-\frac{237\,200 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}}{2 \cdot 96\,485,33 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}} = -1,23 \text{ V} \quad 1.7$$

Kde a a F je Faradayova konštanta ($96\,485,33 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$) a n je počet vymieňaných elektrónov [22-24].

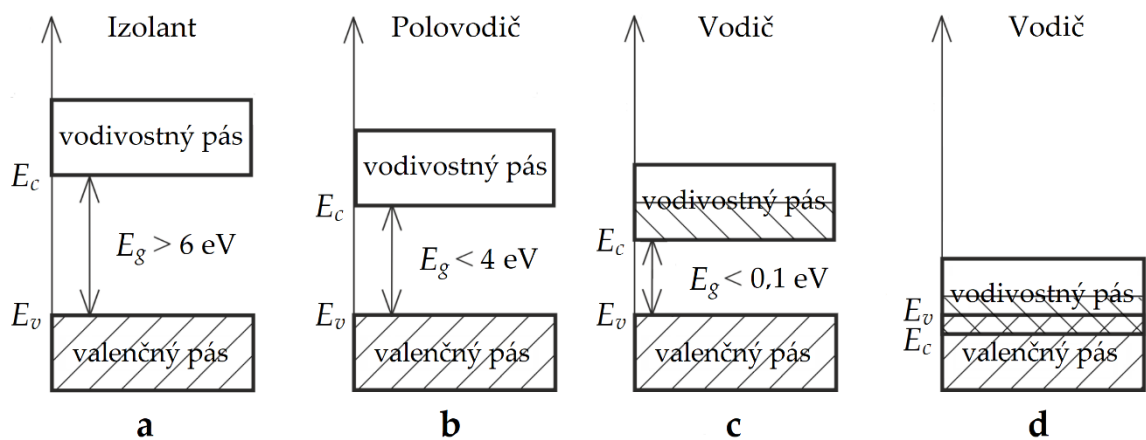
Aby v PEC článku mohlo prebiehať fotoelektrochemické štiepenie vody, musí byť splnených niekoľko podmienok. Materiál, z ktorého je vyrobená elektroóda citlivá na svetlo, by mal pre efektívne využitie slnečného žiarenia absorbovať vo viditeľnej oblasti $UV > h\nu$ (VIS) $> IR$ a pre šírku jeho zakázaného pásu E_g by malo platiť, že $E_g \geq 1,23 \text{ eV}$, čo odpovedá $\lambda \leq 1100 \text{ nm}$. Potenciál spodného okraja vodivostného pásu E_c tohto materiálu by mal mať zápornejšiu hodnotu ako štandardný redoxný potenciál $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0 \text{ V}$ a potenciál vrchného okraja valenčného pásu by mal mať kladnejšiu hodnotu ako štandardný redoxný potenciál $E_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2}^0 = 1,23 \text{ V}$ [22, 23].

Avšak vzhľadom na rôzne kinetické obmedzenia elektródových reakcií OER (1.3) a HER (1.4) napríklad vplyvom rekombinácie elektrónov a kladných dier, neideálnej kryštálovej štruktúry elektród alebo zlému vodivému kontaktu v PEC článku, je na udržanie stabilnej reakcie PEC štiepenia vody potrebný vyšší potenciál (prepätie, ang. *overpotential*) 1,6-2,4 V. To má za následok posunutie hranice využiteľných vlnových dĺžok z viditeľnej oblasti na približne 610 nm [22, 23].

1.2 PÁSOVÁ ŠTRUKTÚRA PEVNÝCH LÁTOK

Pri kryštalických látkach s atómovou štruktúrou sa v prípade kovov na tvorbe delokalizovanej väzby podieľajú valenčné elektróny všetkých atómov v kryštáli. Delokalizované elektróny sa nachádzajú v molekulových orbitáloch, ktoré vznikli z rovnakého počtu valenčných atómových orbitálov a pretože sú ich prípustné energie veľmi blízko seba, splývajú do energetických pásov a vytvárajú tzv. pásovú štruktúru. Pri energetických pásoch, ktoré vznikli z rôznych atómových orbitálov, môže v niektorých prípadoch dôjsť k ich prekrytiu, v iných prípadoch sú pásy oddelené medzerou, ktorá sa označuje ako zakázaný pás.[25]

Pásová štruktúra rozhoduje o vodivosti pevných látok. Z tohto hľadiska je dôležitá šírka zakázaného pásu E_g , poloha a obsadenie valenčného pásu a poloha vodivostného pásu.¹⁸ Rozdelenie pevných látok podľa šírky zakázaného pásu na nevodiče/izolanty, polovodiče a vodiče je zobrazené na Obrázku 1.2.



Obrázok 1.2: Pásová štruktúra pevných látok. **a)** pri izolantoch je šírka zakázaného pásu E_g väčšia ako 6 eV, **b)** pri polovodičoch je šírka zakázaného pásu E_g spravidla menšia ako 4 eV, pri vodičoch môžu nastať dva prípady: **c)** vodivostný pás nie je úplne obsadený a šírka zakázaného pásu je minimálna ($E_g < 0,1 \text{ eV}$) alebo **d)** valenčný pás je úplne zaplnený a dochádza k jeho prekrytiu s vodivostným pásom [26]. (upravené)

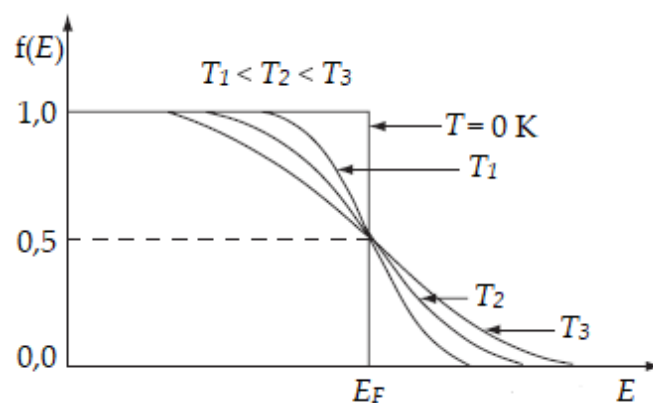
Valenčný pás nevodičov/izolantov (nekovov) je zaplnený úplne a šírka zakázaného pásu E_g viac než 6 V. To neumožňuje excitáciu do vodivostného pásu pôsobením vonkajšej energie v podobe tepla alebo svetla. Príkladom sú sklo,

keramika, vzduch, vzácne plyny, vodík, dusík, CO₂. Pri kovoch dochádza k čiastočnému prekrytiu valenčného a vodivostného pásu, prípadne je šírka zakázaného pásu menšia ako 0,1 eV a vodivostný pás nebýva úplne zaplnený. Príkladom sú železo, meď, zlato, horčík, sodík. U polovodičov je šírka zakázaného pásu E_g spravidla menšia ako 4 eV, čo umožňuje excitáciu elektrónov z valenčného do vodivostného pásu zahriatím alebo osvetlením fotónmi s odpovedajúcou energiou (vlnovou dĺžkou). V tomto prípade ide o polovodiče. Príkladom sú kremík alebo germánium [25, 26].

Jednou z dôležitých charakteristík pevných látok je Fermiho energia (hladina) E_F , ktorá sa dá pri $T = 0$ K definovať ako energia najvyššie zaplnenej hladiny alebo, pri vyšších teplotách, ako energia, pri ktorej je pravdepodobnosť obsadenia danej hladiny 50 %. Rovnica 1.8, ktorá popisuje pravdepodobnosť obsadenia danej energetickej hladiny, je známa ako Fermi-Diracova distribučná funkcia [27, 28], a jej grafické znázornenie je na Obrázku 1.3.

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{kT}} + 1} \quad 1.8$$

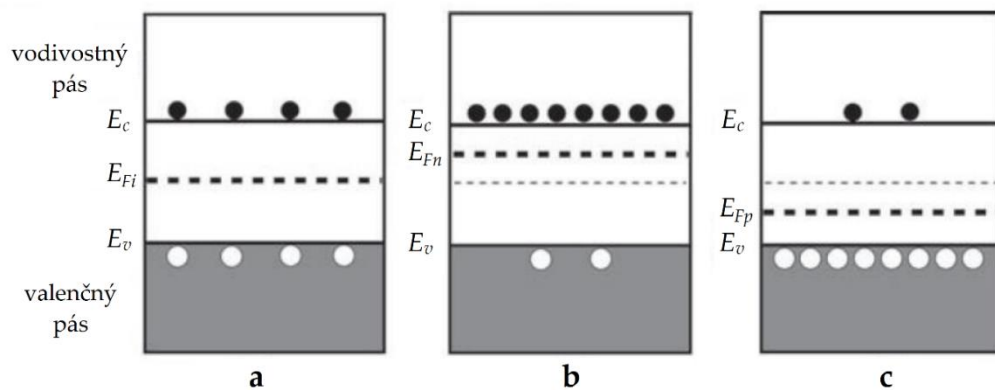
Kde E je energia danej hladiny [J], E_F je Fermiho energia [J], k je Boltzmannova konštanta ($1,381 \cdot 10^{-23}$ J·K⁻¹) a T je termodynamická teplota [K].



Obrázok 1.3: Grafické zobrazenie Fermi-Diracovej distribučnej funkcie. Pri $T = 0$ K zodpovedá energia najvyššej zaplnenej hladiny Fermiho energii E_F . Pri vyšších teplotách je pravdepodobnosť obsadenia hladiny s Fermiho energiou E_F 50 % [28].(upravené)

1.2.1 ZMIEŠANÉ POLOVODIČE

Pridaním stopových množstiev vhodných prímiesí (nečistôt) do čistého vlastného (intrinzického) polovodiča (kremíka alebo germánia) dochádza ku vzniku zmiešaných (extrinzických) polovodičov. Na základe počtu valenčných elektrónov prvku, ktorým bol pôvodný polovodič dopovaný, rozlišujeme polovodiče typu n a polovodiče typu p [25-27]. Porovnanie vlastného polovodiča s polovodičom typu n a typu p je zobrazené na Obrázku 1.4.



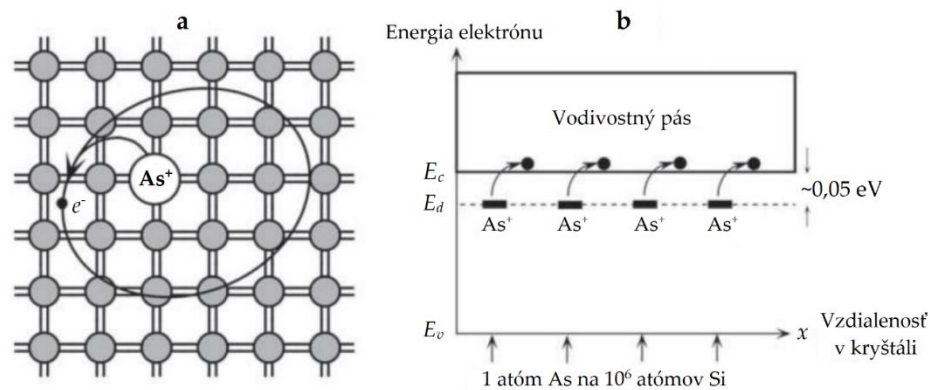
Obrázok 1.4: Porovnanie rôznych typov polovodičov. **a)** vlastný (intrinzický) polovodič s Fermiho hladinou E_{Fi} uprostred zakázaného pásu, **b)** polovodič typu n s Fermiho hladinou E_{Fn} posunutou k vodivostnému pásu; hlavnými nosičmi el. náboja sú elektróny vo vodivostnom pásu, **c)** polovodič typu p s Fermiho hladinou E_{Fp} posunutou k valenčnému pásu; hlavnými nosičmi el. náboja sú kladné voľné diery vo valenčnom pásu [27].(upravené)

Polovodiče typu n

Polovodiče typu n môžu vzniknúť napr. zabudovaním atómov prvku z V.A skupiny (fosfor, arzén, antimón) s 5 väzbovými elektrónmi do kryštálovej štruktúry štvormocného prvku základného polovodiča. Keďže majú tieto prvky o jeden valenčný elektrón navyše, správajú sa ako donory elektrónu. Ich pridaním sa tak vytvoria v základnom polovodiči ďalšie zaplnené donorové hladiny [25-27].

Energia donorovej hladiny E_d je len o trochu nižšia než energia vodivostného pásu E_c , a tak po dodaní aktivačnej energie (približne 0,05 eV –

postačuje aj laboratórna teplota) dôjde k excitácii elektrónu z donorovej hladiny (z donorového atómu sa stane katión) do vodivostného pásu, kde sa podieľa na vedení elektrického prúdu. Hlavnými nosičmi elektrického náboja v polovodičoch typu n sú teda elektróny [25-27]. Štruktúra a princíp vodivosti v polovodiči typu n sú opísané na Obrázku 1.5.



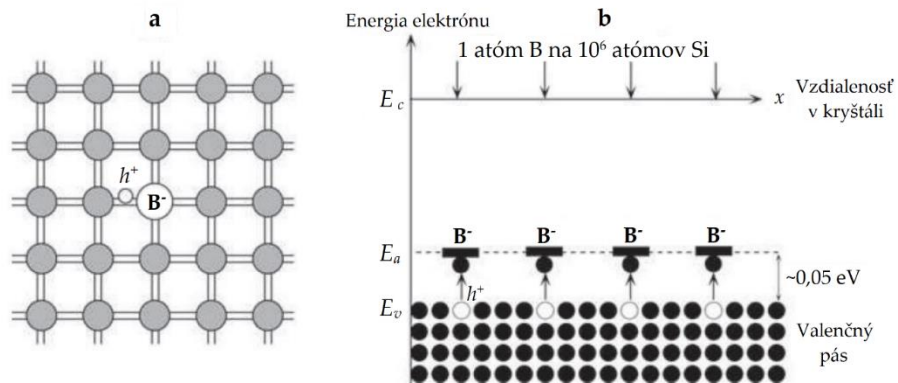
Obrázok 1.5: Polovodič typu n – kremík dopovaný arzénom. a) schematické zobrazenie, b) princíp vodivosti v polovodiči typu n [27]. (upravené).

Polovodiče typu p

Podobne ako v predchádzajúcom prípade môžu polovodiče typu p vzniknúť napr. zabudovaním atómov prvku z III.A skupiny (bór, hliník, gálium, indium), s 3 väzbovými elektrónmi do kryštálovej štruktúry štvormocného prvku základného polovodiča. Keďže týmto prvkom v porovnaní so základným polovodičom jeden elektrón chýba, správajú sa ako akceptory elektrónu. Ich pridaním sa tak vytvoria v základnom polovodiči neobsadené akceptorové hladiny [25-27].

Energia akceptorovej hladiny E_a je len o málo vyššia než energia valenčného pásu E_v , a tak po dodaní aktivačnej energie (približne $0,05\text{ eV}$ – postačuje aj laboratórna teplota) dôjde k excitácii elektrónu do neobsadenej hladiny akceptoru (z akceptorového atómu sa stane anión) za vzniku kladne nabitej voľnej diery ktorá sa podieľa na vedení elektrického prúdu. Hlavnými nosičmi elektrického

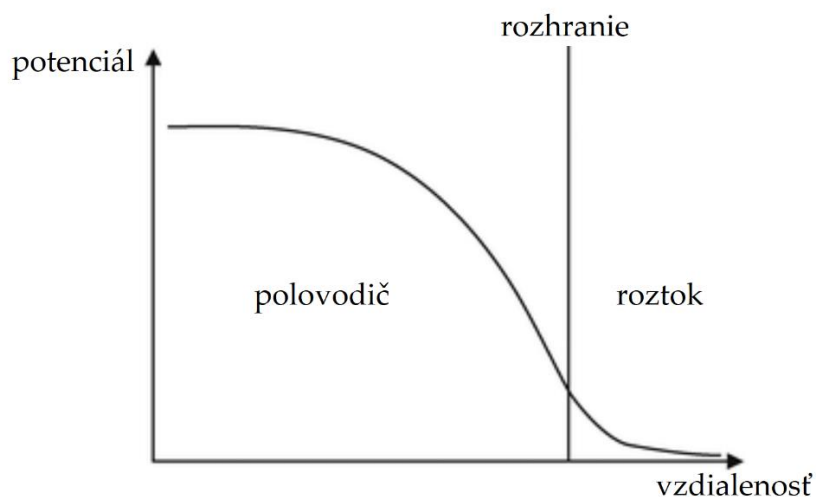
náboja v polovodičoch typu p sú teda voľné diery [25-27]. Štruktúra a princíp vodivosti v polovodiči typu p sú opísané na Obrázku 1.6.



Obrázok 1.6: Polovodič typu p – kremík dopovaný bórom. a) schematické zobrazenie, b) princíp vodivosti v polovodiči typu p [27]. (upravené)

1.3 ROZHRAINIE POLOVODIČ-ELEKTROLYT

V prípade, že sa polovodič dostane do kontaktu s roztokom elektrolytu, na ich rozhraní vznikne potenciálový rozdiel. K väčšej časti poklesu dochádza na strane polovodičovej elektródy, k menšej časti dochádza v roztoku elektrolytu. Schematicky je táto zmena potenciálu znázornená na Obrázku 1.7.



Obrázok 1.7: Zmena potenciálu na rozhraní polovodiča a elektrolytu [29]. (upravené)

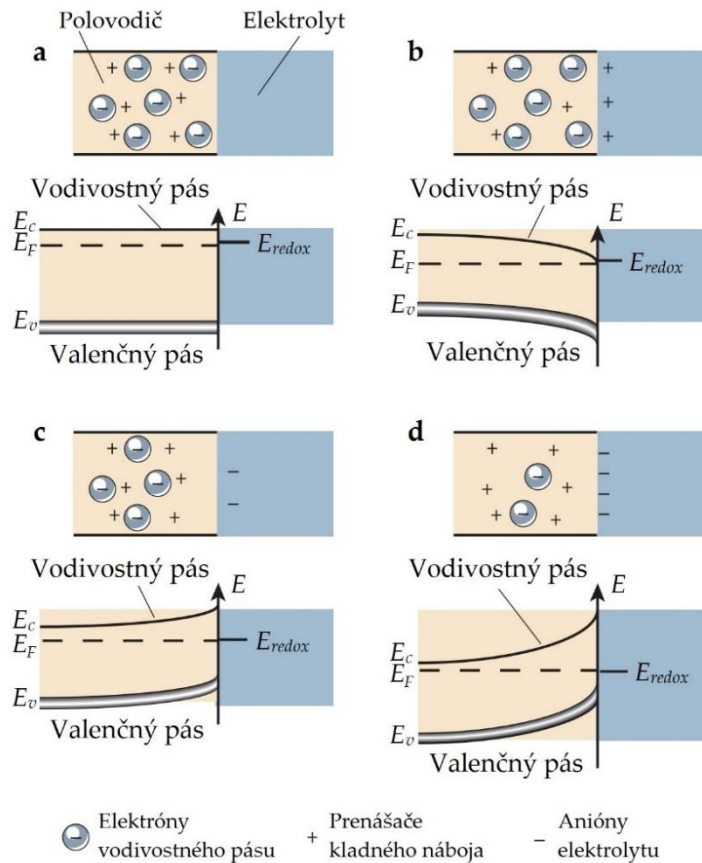
System sa snaží tento rozdiel potenciálov vyrovnáť a rozhraním tečie elektrický prúd, až kým nie je dosiahnutá rovnováha a hodnota Fermiho energie polovodiča sa nedostane na hodnotu Nernstovho elektrochemického potenciálu elektrolytu. Prenosom elektrického náboja dôjde na oboch stranách rozhrania k vytvoreniu oblasti, v ktorej sa množstvo nosičov náboja líši od ich množstva v objemovom polovodiči. Táto oblasť sa označuje ako oblasť priestorového náboja (ang. *space-charge region*) a súvisí s ohýbaním pásov (ang. *band bending*) [8, 30].

Na strane elektrolytu zodpovedá oblasť priestorového náboja elektrickej dvojvrstvy zloženej z kompaktnej Helmholtzovej vrstvy a difúznej Gouy-Chapmanovej vrstvy. Na strane polovodiča závisí ohýbanie pásov od polohy Fermiho energie v objemovom materiáli. Pre zachovanie celkovej elektroneutrality systému platí Rovnica 1.9 [30, 31]. Ak je na povrchu polovodiča

prítomný povrchový náboj Q_{ss} , ten musí byť vykompenzovaný opačným nábojom vnútri polovodiča Q_{sc} .

$$Q_{ss} = -Q_{sc} \quad 1.9$$

Obrázok 1.8 znázorňuje 4 rôzne prípady ohýbania pásov, ktoré pri polovodiči typu n môžu nastať.



Obrázok 1.8: Ohýbanie pásov v polovodiči typu n. **a)** Fermiho energia je totožná s *flat-band* potenciálom; nedochádza k ohýbaniu pásov a vzniku oblasti priestorového náboja, **b)** akumulácia vrstva – pod povrchom sa koncentrujú elektróny, pásy sa ohýbajú nadol, **c)** deplečná vrstva – pod povrchom dochádza k úbytku elektrónov, koncentrujú sa voľné diery, pásy sa ohýbajú nahor, **d)** inverzná vrstva – ďalší úbytok elektrónov vedie k tvorbe polovodiča typu p na povrchu polovodiča typu n [8]. (upravené)

Ak nastane prípad **a)**, Fermiho energia sa rovná Nernstovmu elektrochemickému potenciálu elektrolytu, v polovodiči nedochádza k vytvoreniu oblasti priestorového náboja ani k ohýbaniu pásov. Tento potenciál sa označuje ako potenciál rovných pásov (ang. *flat-band potential*).

V prípade **b)** je náboj na povrchu polovodiča Q_{ss} kladný. Ten je kompenzovaný tak, že sa pod povrchom polovodiča zvýši hustota voľných elektrónov vo vodivostnom páse n_e , zároveň klesne hustota voľných dier n_h a dochádza k ohýbaniu pásov nadol. Takáto oblasť priestorového náboja sa označuje ako akumuláčna vrstva.

Pre prípad **c)** platí, že na povrchu polovodiča je prítomný záporný náboj Q_{ss} , ktorý vznikol odčerpaním elektrónov z polovodiča do roztoku elektrolytu. To vedie k poklesu hustoty voľných elektrónov n_e a nárastu hustoty voľných dier n_h v podobe nepohyblivých ionizovaných donorových atómov pod povrchom polovodiča. Pásky sa ohýbajú smerom nahor. Pri tejto oblasti priestorového náboja hovoríme o deplečnej vrstve alebo o vrstve ochudobneného náboja.

Ak je z polovodiča odčerpané do roztoku elektrolytu také množstvo elektrónov, že ich hustota klesne pod vlastnú (intrinzickú) koncentráciu n_i , ide o prípad **d)**. Vtedy sa pod povrchom polovodiča typu n vytvára polovodič typu p. Ohýbanie pásov smerom nahor je ešte viac podporené. Takáto oblasť priestorového náboja sa nazýva inverzná vrstva [8, 29-31].

Pre prípad polovodiča typu p existujú rovnako 4 prípady správania po vložení do roztoku elektrolytu, pri každom z nich dochádza k ohýbaniu pásov v opačnom smere než pri polovodiči typu n [29, 31].

1.3.1 POTENCIÁL ROVNÝCH PÁSOV

Znalosť hodnoty *flat-band* potenciálu je vo fotoelektrochémií dôležitá, pretože uľahčuje určenie hodnoty energií okrajov valenčného E_v a vodivostného pásu E_c v danom polovodiči.

Jeho hodnota sa určuje z merania kapacity rozhrania polovodiča s roztokom elektrolytu. Po pripojení polovodiča k závernému prepätiu (ide o napätie, ktoré zväčší rozdiel potenciálov naprieč rozhraním) sa určí zmena kapacity ako funkcia pripojeného napätia V [8].

Pre prípad deplečnej vrstvy, kedy $E_F > E_{F(redox)}$ je možné použiť Mott-Schottkyho rovnicu 1.10.

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\varepsilon\varepsilon_0 A^2 e_0 N_d} \left(V - V_{fb} - \frac{k_B T}{e_0} \right) \quad 1.10$$

Kde C je celková kapacita rozhrania, ε je relatívna permitivita polovodiča, ε_0 je permitivita vákua ($8,85419 \cdot 10^{-12} \text{ F}\cdot\text{m}^{-1}$), A je plocha rozhrania [cm^2], N_d je počet donorov, V je použitý elektródový potenciál, V_{fb} je *flat-band* potenciál, k_B je Boltzmannova konštanta, T je termodynamická teplota a e_0 je elementárny náboj elektrónu ($-1,60218 \cdot 10^{-19} \text{ C}$) [32,33].

Celková kapacita rozhrania C je zložená z kapacity priestorového náboja polovodiča C_{sc} a kapacity Helmholtzovej vrstvy C_H na strane roztoku elektrolytu zapojených v sérii. Pretože pri deplečnej vrstve vo všeobecnosti platí, že $C_H \gg C_{sc}$, príspevok roztoku elektrolytu sa dá zanedbať a z merania sa určí kapacita priestorového náboja polovodiča C_{sc} . Súčin plochy rozhrania a počtu donorov $N_d \cdot A^2$ vyjadruje hustotu donorov n_d . Člen $|\phi_{sc}|$ nahrádza rozdiel $V - V_{fb}$. Člen $k_B T / e_0$ býva často kvôli nízkej hodnote zanedbávaný. Potom je možné Mott-Schottkyho rovnicu 1.10 prepísať do tvaru 1.11 [8, 34]:

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{2}{\varepsilon\varepsilon_0 e_0 n_d} \left(|\phi_{sc}| - \frac{k_B T}{e_0} \right) \quad 1.11$$

Závislosť $1/C_{sc}^2$ od použitého elektródového potenciálu V je lineárna a určením priesečníka s osou x (extrapoláciou na $1/C_{sc}^2 = 0$) sa dá získať hodnota *flat-band* potenciálu V_{fb} . Pri znalosti plochy rozhrania A a relatívnej permitivity polovodiča ϵ je tiež možné zo smernice závislosti určiť počet donorov N_d . Pri vrstvách kovových oxidov je pri určovaní počtu donorov tiež dôležité zistiť, či je kapacita rozhrania nezávislá od frekvencie.[8, 29, 31]

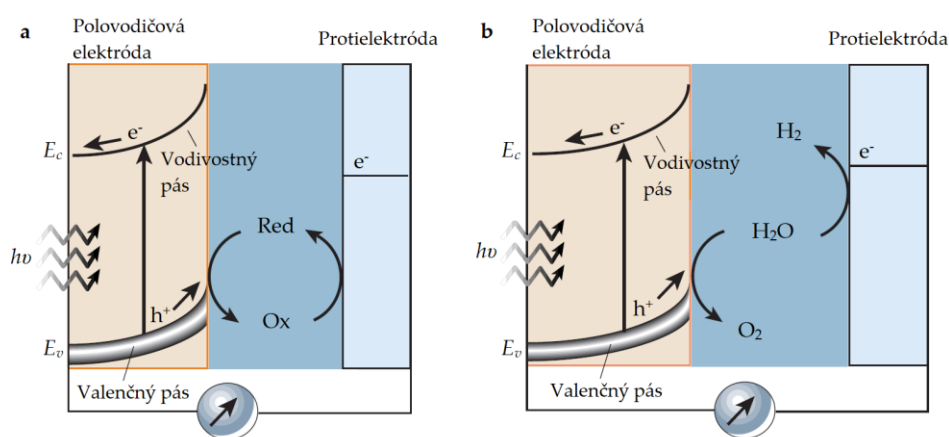
Rovnaký vzťah sa dá uplatniť aj pri deplečnej vrstve/vrstve ochudobneného náboja polovodiča typu p.

1.4 FOTOELEKTROCHEMICKÉ ČLÁNKY

Fotoelektrochemické reakcie sú vykonávané v zariadeniach, ktoré sa označujú ako fotoelektrochemické (PEC) články. Zjednodušene ide o nádobu prepúšťajúcu elektromagnetické žiarenie na jednu alebo obidve elektródy, vzájomne prepojené elektródy ponorené do roztoku elektrolytu. Ako už bolo skôr popísané, aspoň jedna z elektród je vyrobená z fotoaktívneho materiálu a býva označovaná ako fotoelektróda. (ang. *photoelectrode* – PE).

Okrem usporiadania s dvomi elektródami, kde vystupuje pracovná (tj. fotoaktívna) elektróda (ang. *working electrode* – WE) a protielektróda (ang. *counter electrode* – CE), a ktoré sa využíva v praxi a pri určitých druhoch meraní, sa v laboratórnych podmienkach dá častejšie stretnúť s usporiadaním s tromi elektródami, kde vystupuje aj referenčná elektróda, pričom najčastejšie používanými sú argentschloridová (Ag/AgCl) a nasýtená kalomelová elektróda (ang. *saturated calomel electrode* – SCE).[21, 32]

Podľa toho, či v fotoelektrochemickej cele dochádza k celkovej chemickej premene, existujú dva typy PEC ciel, regeneračné a fotosyntetické [8]. Princíp ich fungovania schematicky popisuje Obrázok 1.9.



Obrázok 1.9: Typy PEC článkov podľa celkovej chemickej premeny. a) regeneračný článok; v článku prebieha premena redukovanej formy látky na oxidovanú formu a naopak, bez žiadnej celkovej chemickej premeny. b) fotosyntetický článok; v článku prebiehajú dva elektródové deje, jeden na fotoelektróde a druhý na protielektróde [8]. (upravené)

Regeneračný článok premieňa slnečné žiarenie na elektrický prúd, pričom nedochádza ku žiadnej chemickej premene. Fotóny s dostatočnou energiou excitujú elektróny do vodivostného pásu a v obvode sa generuje elektrický prúd. Vytvorené kladné voľné diery sa zhromažďujú na povrchu polovodičovej elektródy (typ n), kde oxidujú redukovanú formu látky prítomnej v elektrolyte ($h^+ + \text{Red} \rightarrow \text{Ox}$). Oxidovaná forma je následne redukovaná elektrónmi z obvodu na povrchu protielektródy a dochádza tak k regenerácii redukovanej formy látky ($\text{Ox} + e^- \rightarrow \text{Red}$). Pracujú len s jedným redoxným dejom, napríklad I_2/I^- alebo $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$. Väčšinou sú v nich použité elektródy zo zlúčeninových polovodičov typov II/IV a III/V dopované elektrónmi (typ n) [8].

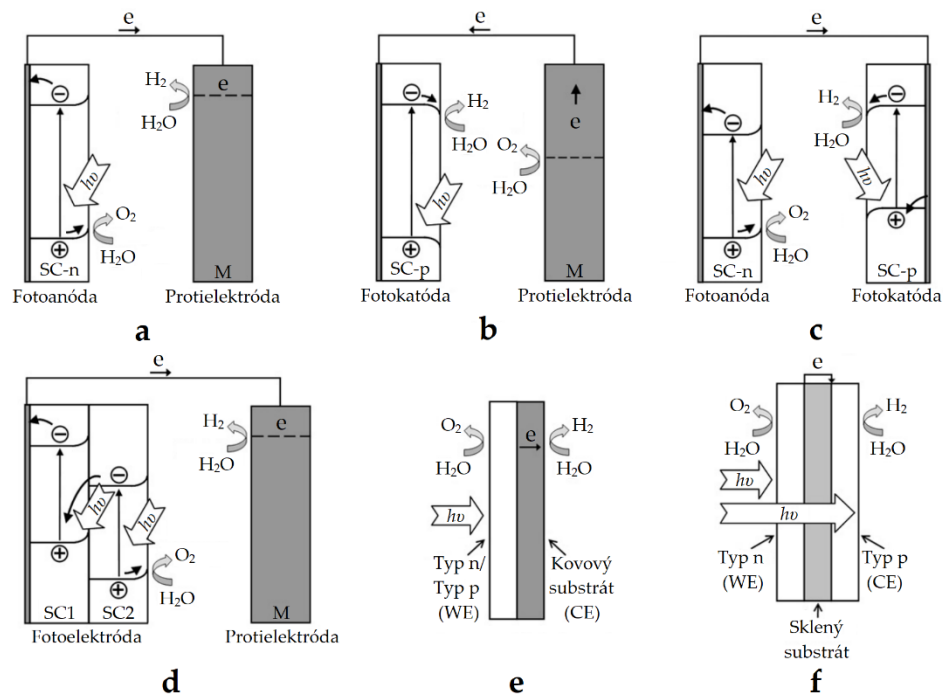
Vo fotosyntetických článkoch dochádza pomocou slnečného žiarenia ku celkovej chemickej premene. V porovnaní s regeneračnými článkami využívajú dva redoxné systémy, jeden z nich prebieha na polovodičovej fotoelektróde a druhý na protielektróde [8]. V prípade PEC štiepenia vody, na fotoanóde kladné voľné diery, ktoré vznikli po excitácii elektrónov slnečným žiarením, oxidujú vodu na kyslík (OER) a na katóde elektróny, ktoré prešli elektrickým obvodom, redukujú vodu na vodík (HER).

Fotoelektrochemické články je možné zostaviť viacerými spôsobmi, ako to zobrazuje Obrázok 1.10. V usporiadaniach **a** a **b** ide o PEC články s fotoelektródou a kovovou protielektródou, ktorá býva najčastejšie z platiny (Pt).

V prvom prípade (**a**) je materiálom fotoelektródy polovodič typu n (SC-n), napríklad TiO_2 , BiVO_4 , WO_3 , Fe_2O_3 alebo Fe_2TiO_5 [35]. Pretože ide o polovodič typu n, prebieha na jeho povrchu vždy reakcia oxidácie, ide teda o fotoanódu. V prípade PEC štiepenia vody prebieha na tejto elektróde tvorba kyslíka z vody (OER).

V druhom prípade (**b**) je fotoelektróda vyrobená z polovodiču typu p (SC-p), napríklad z CdSe , CdTe , InP , GaAs [35]. Na povrchu polovodičov typu p

prebieha vždy reakcia redukcie, ide teda o fotokatódu. Počas PEC štiepenia vody dochádza na tejto elektróde k tvorbe vodíka z vody (HER).



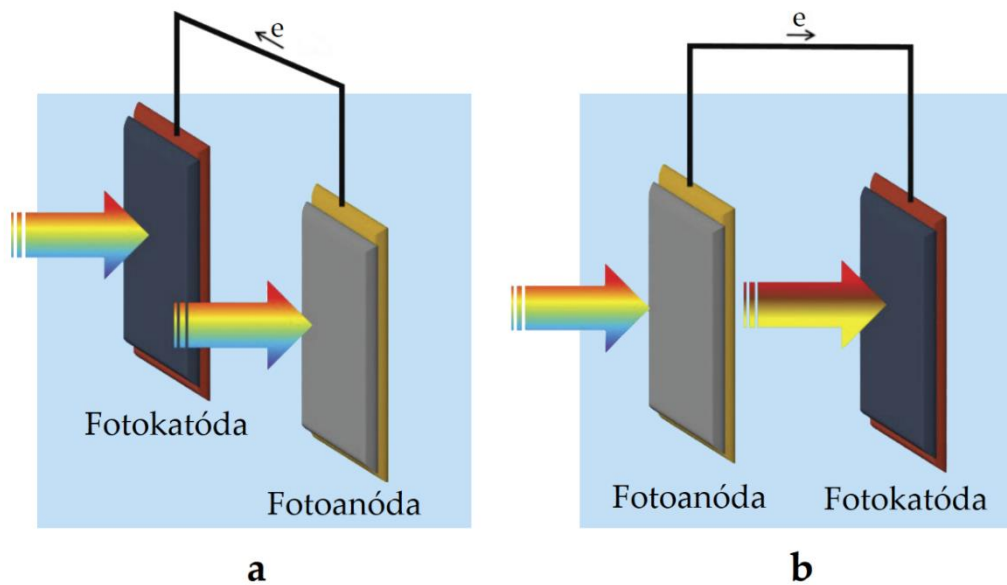
Obrázok 1.10: Rôzne typy PEC článkov. **a)** s fotoanódou, **b)** s fotokatódou, **c)** s fotoanódou a fotokatódou, **d)** s hydridnou fotoelektrodou, **e)** jednoliaty s fotoelektrodou deponovanou na kovovom substráte, **f)** jednoliaty s fotoanódou a fotokatódou deponovanými z oboch strán skleneného substrátu [21]. (upravené)

Usporiadanie **c** predstavuje PEC článok, v ktorom je zapojená fotoanóda (SC-n) aj fotokatóda (SC-p). V prípade **d** ide o PEC článok s hybridnou fotoelektrodou, ktorá sa dá pripraviť kombináciou dvoch alebo viacerých vrstiev polovodičových materiálov. Hybridná fotoanóda sa dá pripraviť napríklad nanosením vrstvy TiO_2 na Fe_2O_3 alebo $BiVO_4$. Obdobne sa dá kombináciou polovodičov typu p pripraviť hybridná fotokatóda. Ich výhodou je lepšia využiteľnosť slnečného spektra vďaka prekrytiu zakázaných pásov.

Tieto prípady popisovali PEC články, v ktorých boli elektródy od seba oddelené. Pri usporiadaní **e** a **f** ide o PEC články, ktoré tvoria jednoliaty celok. PEC článok **e** tvorí vrstva polovodičového materiálu (SC-n alebo SC-p) pripravená na kovovom substráte, ktorý zároveň slúži ako protielektroda. Posledný príklad **f**

predstavuje PEC článok, v ktorom sú fotoanóda aj fotokatóda nanosené z dvoch strán na jednom sklenenom substráte, pričom sú vzájomne spojené vodivým kontaktom [21].

Pri PEC článkoch s fotoanódou aj fotokatódou sa dajú rozlíšiť dve rôzne usporiadania elektród: paralelné a tandemové. Rozdiely medzi týmito usporiadaniami opisuje 1.11.



Obrázok 1.11: Usporiadanie fotoelektrod v PEC článku s fotoanódou a fotokatódou. **a)** paralelné usporiadanie, **b)** tandemové usporiadanie [35]. (upravené)

Pri paralelnom usporiadaní sú fotoelektrody umiestnené vedľa seba a dopadá na ne slnečné žiarenie s rovnakými vlastnosťami (vlnovými dĺžkami). V prípade tandemového usporiadania sú fotoelektrody umiestnené za sebou. Najprv dopadá slnečné žiarenie na fotoelektrodu z materiálu so širším zakázaným pásmom, v ktorom sú na excitáciu elektrónov potrebné fotóny s vyššou energiou. Za ňou je umiestnená fotoelektroda z materiálu s užším zakázaným pásmom. Na excitáciu elektrónov v nej postačujú fotóny s nižšou energiou, ktoré kvôli nedostatočnej energii neboli absorbované materiálom prvej elektródy [35, 36].

1.4.1 EFEKTIVITA FOTOELEKTROCHEMICKÝCH ČLÁNKOV

Dôležitým parametrom pre charakterizáciu a porovnávanie vlastností fotoelektrochemických článkov je ich účinnosť. Existujú rôzne druhy účinností, ktoré sa dajú určiť pomocou rôznych meraní, príkladmi sú STH (ang. *solar-to-hydrogen conversion efficiency*) – účinnosť premeny slnečnej energie na chemickú energiu uloženú vo vodíku, IPCE (ang. *incident photon to current conversion efficiency*) – účinnosť premeny dopadajúcich fotónov na fotoprúd, tiež aj vonkajšia kvantová účinnosť (ang. EQE – *external quantum efficiency*) alebo APCE (*absorbed photon to current conversion efficiency*) – účinnosť premeny absorbovaných fotónov na fotoprúd, tiež aj vnútorná kvantová účinnosť (ang. IQE – *internal quantum efficiency*). Každý z týchto údajov obsahuje dôležité informácie o danom PEC článku [22, 32, 35, 37].

Dôležitým údajom, podľa ktorého sa dajú porovnávať PEC články, v ktorých dochádza k štiepeniu vody na vodík a kyslík, je účinnosť STH [22, 32, 35, 37]. Tá vyjadruje pomer medzi vyprodukovanou chemickou energiou uloženou vo vodíku v čitateli a dodanou slnečnou energiou v menovateli a vzťah pre jej výpočet je uvedený v Rovnici 1.12:

$$STH = \left(\frac{v_{HER} \cdot 237\,200 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{P_{total} \cdot S} \right)_{AM\ 1,5\ G} \quad 1.12$$

kde v_{HER} je rýchlosť produkcie H_2 [$\text{mmol } H_2 \cdot \text{s}^{-1}$], hodnota $237\,200 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ odpovedá zmene voľnej Gibbsovej energie $\Delta_r G$ reakcie PEC štiepenia H_2O na jeden mol H_2 pri $298,15 \text{ K}$, P_{total} je hustota výkonu dopadajúceho žiarenia [$\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$] a S je osvetlená plocha fotoelektrody [cm^2].

Účinnosť STH je možné určiť dvomi spôsobmi: priamym meraním skutočnej rýchlosti produkcie H_2 pomocou plynovej chromatografie alebo hmotnostnej spektrometrie podľa Rovnice 1.12 alebo použitím vzťahu medzi napätím, prúdom a faradaickou účinnosťou produkcie vodíka η_F podľa Rovnice 1.13.

$$STH = \left(\frac{J_{SC} \cdot 1,23 \text{ V} \cdot \eta_F}{P_{total}} \right)_{AM\ 1,5\ G} \quad 1.13$$

Kde J_{SC} je hustota skratového fotoprúdu ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), hodnota 1,23 V je dosadená z 1.7, a ide o redoxný elektródový potenciál potrebný na štiepenie vody. Faradaická účinnosť η_F vyjadruje pomer medzi nábojom N_F , ktorý je spotrebovaný pri tvorbe vodíka/kyslíka a celkového náboja N_T , ktorý pretečie vonkajším obvodom.[22, 32, 37] Vyjadruje ju rovnica 1.14:

$$\eta_F = \frac{N_F}{N_T} \quad 1.14$$

Pri meraní účinnosti STH je potrebné dodržať niekoľko podmienok. Meraný PEC článok má byť zložený z dvoch spojených elektród – pracovnej elektródy a protielektródy (skratovaný), bez vloženého vonkajšieho napätia a osvetlený zdrojom žiarenia AM 1,5 G. Tvorba vodíka a kyslíka by mali prebiehať stechiometricky, bez prítomnosti ďalších nečistôt vo vode, ktoré by sa mohli oxidovať pri nižšom potenciáli než voda. Rovnicu 1.14 je možné použiť len v prípadoch, že faradaická účinnosti tvorby vodíka a kyslíka sú 100 %, čo nemusí platiť vo všetkých prípadoch [22, 32, 35].

S pomocou ďalších dvoch účinností, IPCE a APCE, sa dajú odhaliť faktory, ktoré obmedzujú účinnosť fotoelektródy. IPCE určuje, koľko percent z fotónov dopadajúcich na fotoelektródu je premenených na elektróny v závislosti od vlnovej dĺžky použitého žiarenia. Na jej výpočet slúži Rovnica 1.15:

$$IPCE(\lambda) = \frac{J_{ph}(\lambda)/e_0}{P_{mono}(\lambda)/\left(\frac{hc}{\lambda}\right)} \quad 1.15$$

kde $J_{ph}(\lambda)$ je prúdová hustota [$\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$] nameraná pri osvetlení monochromatickým žiarením s vlnovou dĺžkou λ [nm], e_0 je elementárny náboj elektrónu ($-1,60218\cdot 10^{-19}$ C), $P_{mono}(\lambda)$ je intenzita [$\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$] monochromatického žiarenia s vlnovou dĺžkou λ [nm], h je Planckova konštanta ($6,626\cdot 10^{-34}$ J·s) a c je rýchlosť svetla vo vákuu ($299\ 792\ 458\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) [22, 32].

Člen hc/e_0 , ktorý obsahuje len konštanty má hodnotu 1239,84 V·nm a 1.15. sa dá prepísať do tvaru 1.16:

$$IPCE(\lambda) = \frac{J_{ph}(\lambda) \cdot \left(\frac{h \cdot c}{e_0}\right)}{P_{mono}(\lambda) \cdot \lambda} = \frac{J_{ph}(\lambda) \cdot 1239,84}{P_{mono}(\lambda) \cdot \lambda} \quad 1.16$$

Účinnosť IPCE určujú účinnosti troch základných procesov, ktoré sa uplatňujú pri procese PEC štiepenia vody. Týmito procesmi sú generovanie náboja, transport náboja vo vnútri fotoelektrody a transfer náboja na rozhraní fotoelektrody s elektrolytom [22, 32, 37]. Tento vzťah popisuje 1.17,

$$IPCE(\lambda) = \eta_{e^-/h^+} \cdot \eta_{transport} \cdot \eta_{transfer} \quad 1.17$$

kde η_{e^-/h^+} je účinnosť generovania náboja, ktorá určuje koľko percent z absorbovaných fotónov sa podieľa na tvorbe páru elektrón a kladná voľná diera e^-/h^+ , $\eta_{transport}$ je účinnosť transportu náboja vnútri fotoelektrody a $\eta_{transfer}$ je účinnosť transferu náboja na rozhraní fotoelektrody s elektrolytom.

Pomocou účinnosti APCE sa dá určiť, koľko percent z absorbovaných fotónov je premenených na elektróny v závislosti od vlnovej dĺžky použitého žiarenia. Vypočíta sa podľa rovnice 1.18, ktorá vznikne upravením 1.17. Účinnosť generovania náboja η_{e^-/h^+} sa dá určiť pomocou UV/VIS spektroskopie [22, 32].

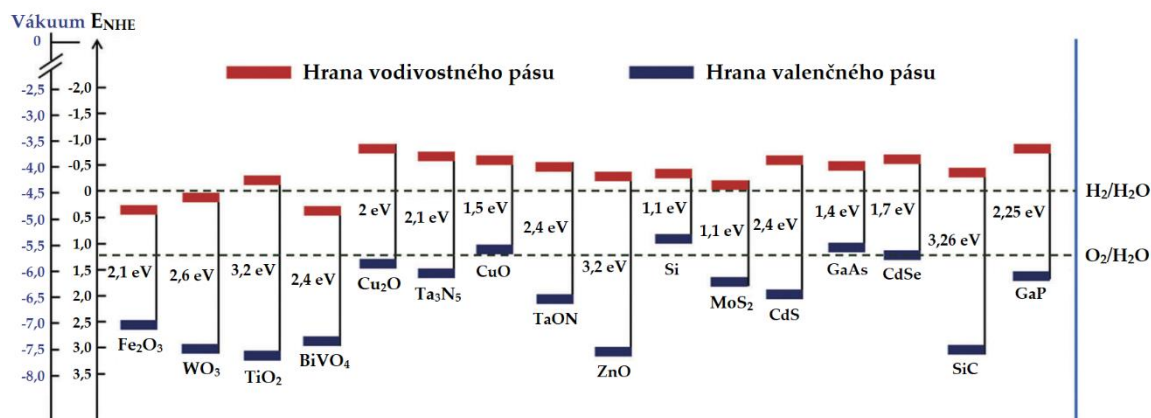
$$APCE(\lambda) = \frac{IPCE(\lambda)}{\eta_{e^-/h^+}} = \eta_{transport} \cdot \eta_{transfer} \quad 1.18$$

2 MATERIÁLY VHODNÉ NA SOLÁRNE ŠTIEPENIE VODY

Ako už bolo skôr spomenuté, vo všeobecnosti existujú 2 veľké skupiny fotoaktívnych materiálov, ktoré sa využívajú pri solárnom štiepení vody. Prvou sú polovodiče typu p, vhodné na výrobu fotokatód. Druhou sú polovodiče typu n, ktoré sa používajú ako materiál pre fotoanódy, napr. CuO, Cu₂O, SiC alebo SrTiO₃. Keďže je táto diplomová práca zameraná na štúdium vplyvu podmienok prípravy fotoanód z materiálu, ktorý patrí medzi polovodivé oxidy kovov, podrobnejšie sa bude venovať len vybraným zástupcom tejto skupiny.

Ideálny materiál pre fotoelektrochemické (PEC) štiepenie vody by mal spĺňať viacero základných parametrov. Mal by efektívne zachytávať slnečné žiarenie (vhodná poloha a dostatočná šírka zakázaného pásu $> 1,23$ eV) s vysokým kvantovým výťažkom (efektivita premeny slnečného žiarenia na vodík, STH), byť stabilný na vzduchu, vo vode pri rôznom pH a odolný voči degradácii svetlom (fotokorózii). Kvôli efektívnej výrobe vo veľkom za nízke náklady je dôležitá aj široká dostupnosť surového materiálu v prírode [38].

Žiadnemu z doteraz preštudovaných materiálov sa nepodarilo dostatočne splniť všetky z týchto parametrov. Materiály ako CdS alebo GaAs síce vedú dostatočne zachytiť slnečné žiarenie, no vo vodnom prostredí sa pri anodických podmienkach stávajú nestabilnými [40, 41]. Naopak, ďalšie materiály ako TiO₂, ZnO alebo SnO₂ sú stabilné, ale šírka ich zakázaných pásov E_g (viac ako 3 eV) znamená, že absorbujú predovšetkým žiarenie z ultrafialovej oblasti, čo neumožňuje efektívne využitie celého slnečného spektra. Polohu a šírku zakázaných pásov E_g vybraných polovodivých materiálov využívaných pri PEC štiepení vody zobrazuje Obrázok 2.1.



Obrázok 2.1: Šírka a poloha zakázaných pásov niektorých polovodičov voči redoxným potenciálom reakcií prebiehajúcich pri fotoelektrochemickom štiepení vody (HER a OER) [42]. (upravené)

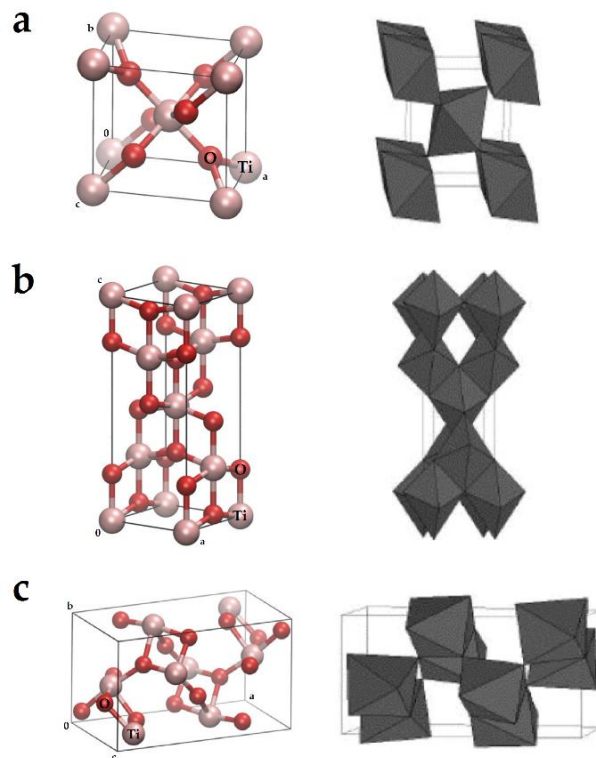
2.1 OXID TITANIČITÝ TiO₂

TiO₂ patrí medzi oxidy prechodných kovov. Je odolný chemicky aj voči viditeľnému a infračervenému žiareniu. Po ožiarení UV svetlom sa stáva superhydrofilným a vykazuje fotokatalytickú aktivitu [43].

Je polymorfný, v prírode sa vyskytuje v štyroch kryštálových modifikáciách. Výskyt prvých troch z nich je v prírode pomerne bežný. Najväčšie zastúpenie má termodynamicky stabilná modifikácia rutil, na ktorú sa pri teplotách nad 600 °C premieňajú menej sa vyskytujúce metastabilné formy anatas a brookit [43]. Vzácnu prírodnou modifikáciou TiO₂ je akaogit, ktorý bol objavený v kráteri Ries v Nemecku, kde vznikol po dopade meteoritu [44]. Za vysokých teplôt a tlakov bolo experimentálne pripravených niekoľko ďalších foriem TiO₂ [45].

Rutil a anatas kryštalizujú v tetragonálnej, brookit v rombickej a akaogit v monoklinickej sústave [43, 44]. Ich kryštálovú štruktúru, znázornenú na Obrázku 2.2 tvoria viac alebo menej deformované oktaédre TiO₆, ktoré môžu byť voči sebe rôzne usporiadané. S rozdielmi v usporiadaní kryštálovej mriežky súvisia aj rôzne dĺžky väzieb Ti-O a Ti-Ti, ktoré sa prejavujú v odlišných vlastnostiach, napr. v stabilite, v hustote, v špecifickom povrchu alebo

v elektronických pásových štruktúrach (šírka zakázaného páse E_g anatasu 3,2 eV, rutilu 3,02 eV a brookitu 2,96 eV) [43].



Obrázok 2.2: Kryštálové modifikácie TiO₂. **a)** rutilu, **b)** anatasu, **c)** brookitu. V rutile sa oktaédre TiO₆ dotýkajú vrcholmi, v anatasu sa dotýkajú hranami a v brookite sa dotýkajú vrcholmi aj hranami [43]. (upravené)

Oxid titaničitý sa za 50 rokov, odkedy A. Fujishima a K. Honda preukázali, že po ožiarení dokáže vo fotoelektrochemickom článku z vody vyprodukovať vodík [19], zaradil medzi najpoužívanejšie a najviac preštudované materiály v oblasti fotokatalýzy a fotoelektrochémie. Využíva sa nielen na produkciu vodíka z vody, ale aj pri degradácii rôznych organických polutantov [46]. Zo všetkých modifikácií TiO₂ má anatas najlepšie fotokatalytické vlastnosti [47].

TiO₂ nanoštruktúry sa dajú pripraviť vo viacerých morfológiách, napr. ako 0D nanočastice, v podobe 1D nanotyčínok (*nanorods*), nanotrubičiek (*nanotubes*), nanodrôtov (*nanowires*) či nanopásov (*nanobelts*), ako 2D tenké filmy alebo vo forme 3D pórovitých nanoštruktúr [48]. Ako prekursor sú pri ich výrobe využívané anorganické (TiCl₄, TiOSO₄), organokovové zlúčeniny titánu (alkoxydy

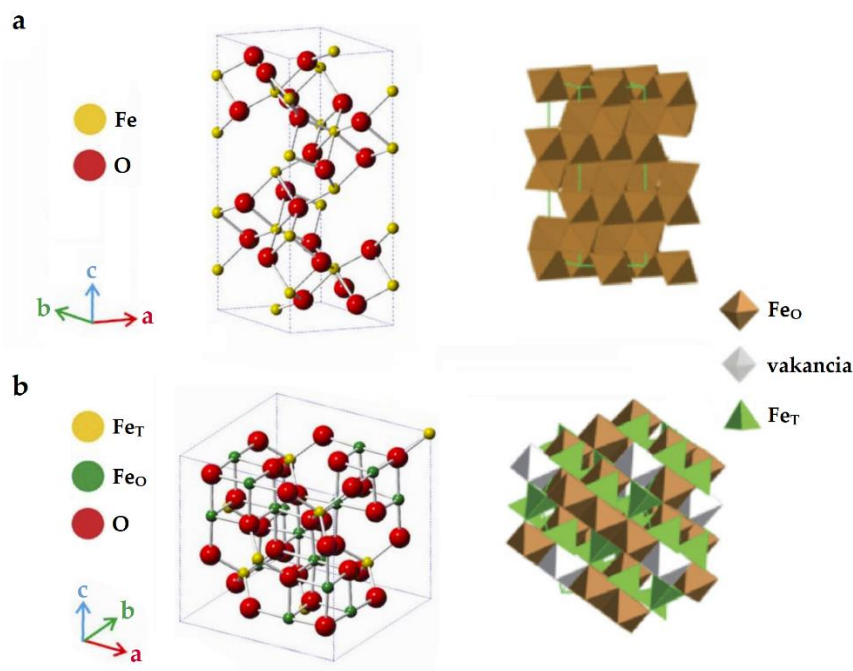
– etoxid TEOT, butoxid TBOT alebo izopropoxid TIPOT/TTIP) alebo nanočastice TiO_2 [43]. Na ich prípravu sa dajú použiť rôzne metódy, prípadne ich kombinácie. Z metód využívajúcich roztoky to sú často hydrotermálne, resp. solvotermálne metódy (nanočastice, nanotyčinky) [49], sol-gél metódy (tenké filmy) [50] alebo elektrodepozícia (nanotrubičky) [51]. Tenké filmy je možné pripraviť aj v plynnej fáze metódami chemickej a fyzikálnej depozície z pár (CVD a PVD) [52, 53], sprejovej pyrolýzy [54] alebo magnetronového naprašovania [55]. Modifikáciou podmienok prípravy, napr. tlaku alebo druhu rozpúšťadla bolo možné kontrolovať zmeny vo veľkosti častíc, ich morfológii, kryštalickosti alebo vlastnostiach ich povrchu.

Nevýhodu čistého TiO_2 je, že kvôli šírke zakázaného pásu (E_g anatasu = 3,2 eV, E_g = rutilu 3,02 eV) neabsorbuje žiarenie z viditeľnej oblasti (anatas absorbuje v oblasti $\lambda < 387$ nm, rutil $\lambda < 400$ nm) [43]. Existuje ale niekoľko prístupov ako pripraviť TiO_2 , ktorý absorbuje aj vlnové dĺžky z časti viditeľnej oblasti spektra, napr. dopovanie kovmi (Ag, Fe, V, Au, Pt) alebo nekovmi (N, S, P, B, C) pomocou kalcinácie alebo sol-gél metód [56]; alebo redukcia TiO_2 plynmi (H_2 , H_2/Ar , H_2/N_2) hydridmi (CaH_2 , NaBH_4), kovmi (Al, Mg, Zn) alebo organickými zlúčeninami (kys. askorbová) na čierny TiO_2 [57]. Rozšíriť oblasť zachyteného žiarenia je tiež možné aj pomocou senzitivizácie farbivami (DSSC) alebo vytvorením heteroprechodov TiO_2 s ďalšími materiálmi [58, 59].

Zabudované cudzie atómy vytvárajú v zakázanom páse TiO_2 dodatočné energetické hladiny, čo vedie k jeho zúženiu a absorpcii svetla vo viditeľnej oblasti. V čiernom TiO_2 absorbujú viditeľné svetlo Ti^{3+} defekty a kyslíkové vakancie, ktoré vznikli pri redukcii [57]. Farbivo slúži na zachytenie viditeľného žiarenia, ktoré vo forme excitovaných elektrónov prechádza na TiO_2 nanomateriál [59].

2.2 OXID ŽELEZITÝ Fe_2O_3

Oxid železitý má polymorfné vlastnosti, v prírode sa okrem antiferomagnetického hematitu ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), kryštalizujúceho v hexagonálnej sústave, vyskytuje ešte kubická modifikácia Fe_2O_3 – ferimagnetický maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [60]. Ich kryštálová štruktúra je zobrazená na Obrázku 2.3. Ďalšie kryštálové modifikácie, kubický $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, rombický $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a monoklinický $\zeta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, boli pripravené experimentálne a v prírode sa bežne nevyskytujú [61, 62, 63].



Obrázok 2.3 Kryštálové modifikácie Fe_2O_3 . **a)** hematitu $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ **b)** maghemitu $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. (Citácia)

V hematite sú všetky Fe^{3+} ióny v oktaédrických pozíciách (O). V maghemite sa Fe^{3+} ióny nachádzajú v dvoch rôznych pozíciách – tetraédrických (T) a oktaédrických (O). Sú v ňom tiež prítomné vakencie, ktoré slúžia na kompenzáciu nadbytočného pozitívneho náboja v kryštáli [66,67] (upravené)

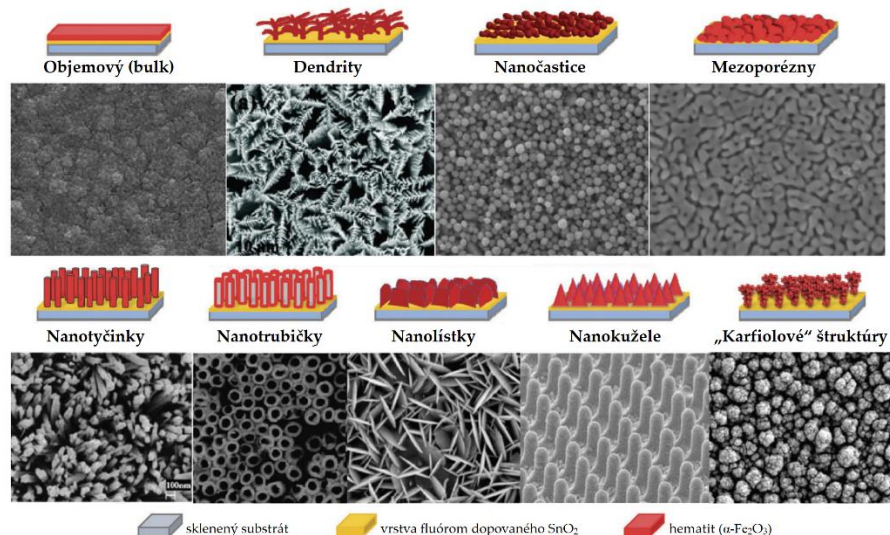
Hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) je ďalším z polovodičov zo skupiny oxidov prechodných kovov, ktorý napriek určitým nevýhodám našiel uplatnenie v oblasti solárneho štiepenia vody a fotoelektrochémie. Môžu za to najmä jeho schopnosť absorbovať vlnové dĺžky z viditeľnej oblasti spektra ($E_g = 2,1 \text{ eV}$, $\lambda < 590 \text{ nm}$) široká dostupnosť, chemická stabilita, odolnosť voči svetlu, netoxicita a nízke výrobné náklady [38]. Nanomateriály na báze hematitu sa dajú uplatniť aj pri degradácii

polutantov, čistení vôd alebo pri detekcii plynov. Hematit sa využíva aj ako červený pigment [64, 65].

Medzi nevýhody hematitu patrí limitovaná schopnosť prenosu náboja (ang. *charge transport*), a to kvôli výrazne kratšej difúznej dĺžke minoritných nosičov náboj (kladných voľných dier, 2-4 nm) oproti hĺbke prieniku svetla (ang. *light penetration depth*, 100 nm pri $\lambda = 500$ nm). Znamená to, že kladná voľná diera, ktorá vznikne v polovodiči po absorpcii svetla elektrónom v hĺbke viac ako 10 nm, rekombinuje s elektrónom skôr, než sa dostane na povrch polovodiča, kde by sa podieľala na štiepení vody (OER). Ďalšou nevýhodou hematitu je poloha jeho vodivostného pásu, ktorá má za následok pomalú kinetiku OER reakcie. Aby bola tvorba O₂ dosiahnutá, je nutné na fotoanódu z hematitu vložiť dodatočné vonkajšie napätie (ang. *onset potential*) [22].

Spôsobom ako sa vyhnúť obmedzeniam v prenose a oddelení svetlom generovaných nosičov náboja môže byť nanoštruktúrovanie použitého materiálu. Na obrázku 2.4 sú zobrazené niektoré hematitové nanoštruktúry s rôznou morfológiou, ktoré boli použité pri fotoelektrochemickom štiepení vody. Prevládajú medzi nimi 1D štruktúry s veľkou plochou povrchu ako sú nanotyčinky, nanodrôty a nanotrubičky, ďalej „karfiolové“ nanoštruktúry, či 2D nanolisty (nanosheets), nanodoštičky (nanoplatelets) a nanoplátky (nanoflakes), 3D nanoporézne štruktúry [38].

Na ich prípravu sa dajú využiť rôzne metódy a prekursorové obsahujúce železo, napr. syntéza FeOOH (geothitu) z FeCl₃ v hydrotermálnom prostredí alebo elektrodepozíciou a jeho žíhanie (nanowires, nanosheets, filmy); sonoelektrochemická (nanotrubičky) alebo potenciostatická anodizácia Fe fólie (nanoporézna štruktúra); ultrazvuková sprejová pyrolýza etanolického roztoku tris(acetylacetonátu) železitého Fe(acac)₃ s pomocou 3D templátu s nanohrotmi/nanospikes (nanocones/nanokužele); chemická depozícia z pár



Obrázok 2.4: Rôzne morfológie nanoštruktúr Fe_2O_3 použitých pri PEC štiepení vody. Malé rozmery 1D nanoštruktúr uľahčujú generovaným kladne nabitým dieram prenos na rozhranie polovodiča s elektrolytom [38]. (upravené)

pentakarbonylu železa $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ za atmosférického tlaku (APCVD) („karfiolové“ štruktúry); žihanie tenkého filmu čistého Fe pripraveného magnetronovým naprašovaním (nanoflakes/nanovločky) alebo depozícia atómových vrstiev (ALD) striedavou expozíciou FTO substrátu voči ferocénu $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Fe}$ a ozónu O_3 v atmosfére dusíka N_2 (tenké filmy) [38].

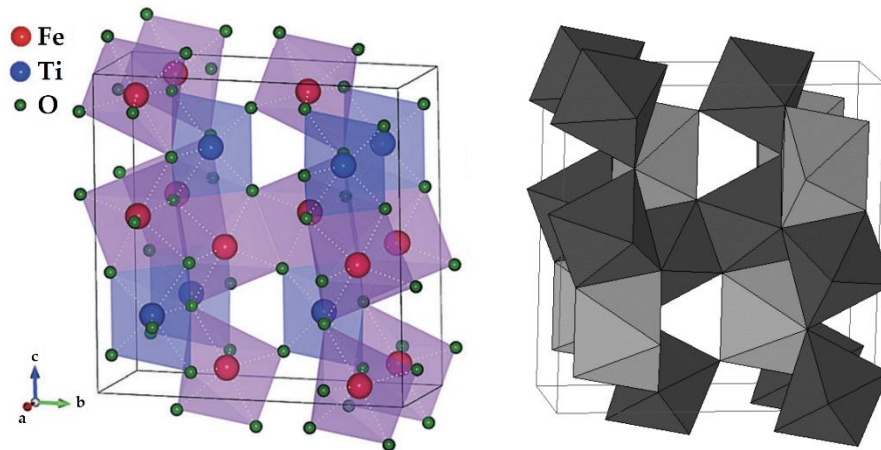
Vyššia efektívnosť oddeľovania nábojov bola dosiahnutá aj ďalšími spôsobmi, napr. dopovaním prvkami ako Ti, Sn, Si, Ge, Ni, Zn, Mg, Cu, Al, Zr, Mo, Nb alebo s použitím vodivej nosnej štruktúry (ang. *conducting scaffold*) z uhlíkových materiálov (grafén, uhlíkové nanotrubičky). Vytvorenie heteroprechodov kombináciou s materiálmi ako TiO_2 , BiVO_4 , WO_3 , SrTiO_3 či ZnFe_2O_4 vie zlepšiť absorpciu svetla v širšej oblasti viditeľného spektra, a tiež predĺžiť dobu života nosičov náboja tak, že zabráni ich rekombinácii [22, 38].

S pomocou kokatalyzátorov pre vývoj kyslíka (ang. *oxygen evolution catalyst* – OEC) na báze Ir, Ru, Co alebo Ni; chemickou koróziou povrchu v atmosfére H_2 alebo pokrytím povrchu vrstvou nekatalyzujúceho materiálu ako Al_2O_3 alebo In_2O_3 , je možné uľahčiť prenos kladných voľných dier z elektródy na rozhranie

s elektrolytom a dosiahnuť štiepenie vody pri nižšom vloženom napätí. Kokatalyzátory priamo uľahčujú ich prenos z povrchu hematitu do elektrolytu, zatiaľ čo pasivácia povrchu a žíhanie v plameni znižuje množstvo povrchových stavov, kde by mohli rekombinovať s elektrónmi [38].

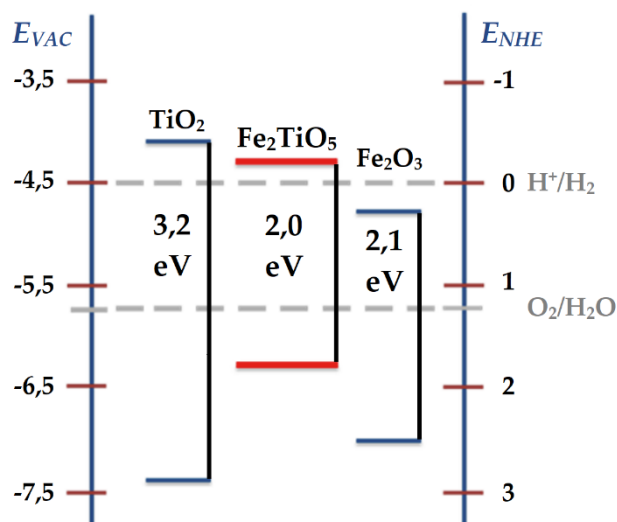
2.3 TITANÁT ŽELEZITÝ Fe_2TiO_5

Titanát železitý (*iron(III) titanate*, IT) alebo oxid železito-titaničitý Fe_2TiO_5 sa v prírode vyskytuje ako hnedočierny minerál pseudobrookit, ktorý kryštalizuje v ortorombickej sústave [68]. Jeho kryštalovú štruktúru zobrazuje obrázok 2.5.



Obrázok 2.5: Kryštalová štruktúra pseudobrookitu (Fe_2TiO_5). Rôzne odtiene sivej označujú dve rôzne oktaédrické pozície (svetlá sivá a tmavá sivá) [68, 69]. (upravené)

Z hľadiska svojich elektrických vlastností spĺňa tento polovodič viaceré požiadavky pre ideálny materiál pre solárne štiepenie vody: šírka jeho zakázaného pásu $E_g = 2,0$ eV umožňuje absorbovať vlnové dĺžky z viditeľnej oblasti $\lambda < 620$ nm, zatiaľ čo jeho poloha teoreticky dovoľuje spontánny priebeh solárneho štiepenia vody. Je tiež fotostabilný, dostupný a s jeho prípravou nie sú spojené vysoké náklady [69]. Na obrázku 2.6 sú pre porovnanie uvedené šírky a polohy zakázaných pásov TiO_2 (anatas) a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematit). Jeho využitie má potenciál v oblastiach solárneho štiepenia vody, fotodegradácie organických polutantov, v batériách či ako senzorov plynov [70-73].



Obrázok 2.6: Porovnanie pásovej štruktúry pseudobrookitu Fe_2TiO_5 , anatasu TiO_2 a hematitu $\alpha-Fe_2O_3$ s potenciálom normálnej vodíkovej elektródy E_{NHE} a hladine vákuu E_{vac} . Sivou sú označené potenciály reakcií oxidácie (OER) a redukcie (HER) vody [74]. (upravené)

Na jeho prípravu boli použité rôzne techniky, ktoré vo väčšine prípadov vychádzali z TiO_2 a/alebo $\alpha-Fe_2O_3$, ktoré boli dopované chýbajúcim prvkom. Takto boli napríklad z $Fe(NO_3)_3$ a $TiCl_3$ pomocou ultrazvuku a následného žihania pripravené duté nanoguličky z kompozitu $Fe_2TiO_5/\alpha-Fe_2O_3$ so schopnosťou detegovať plyny (etanol) [73], nanočastice Fe_2TiO_5 z TTIP a $Fe(NO_3)_3$ syntetizované pomocou sol-gél metódy vhodné pre fotokatalýzu [71]. Pomocou mletia TiO_2 a $\alpha-Fe_2O_3$ práškov v guľovom mlyne alebo hydrotermálnou metódou, a následnou kalcináciou bol pripravený čistý prášok Fe_2TiO_5 s potenciálnym využitím v batériách [72].

Fotoanódy z Fe_2TiO_5 boli tiež pripravené rôznymi spôsobmi, napríklad technikou elektrospreja [70] alebo hydrotermálne s následným žiňaním [74]. Príprave pomocou magnetronového naprašovania sa venovalo len malé množstvo článkov [69, 75]. V nedávno publikovanom článku, autori zlepšili absorpciu tenkej vrstvy Fe_2TiO_5 nanosením pomocou magnetronového naprašovania na usporiadanie TiN nanodiskov [76].

3 CHARAKTERIZAČNÉ TECHNIKY

V tejto časti budú zhrnuté základné informácie o technikách, ktoré boli použité pri skúmaní fyzikálnych vlastností pripravených vzoriek tenkých filmov IT. Boli zamerané najmä na získanie informácií o vzhľade a morfológii, kryštálovej štruktúre a absorpcii svetla vo viditeľnej oblasti.

3.1 SKENOVACIA ELEKTRÓNOVÁ MIKROSKOPIA (SEM)

Skenovacia elektrónová mikroskopia (SEM) je zobrazovacia technika, ktorá na vytvorenie snímky používa urýchlený zväzok elektrónov. Z de Broglieho rovnice 3.1 vyplýva, že vlnová dĺžka častice λ závisí od jeho rýchlosti v .

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad 3.1$$

Kde λ je vlnová dĺžka častice [nm], h je Planckova konštanta [$6,626 \cdot 10^{-34}$ J·s], m je hmotnosť častice [kg] a v je rýchlosť častice [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$].

V Rovnici 3.2 je uvedený vzťah pre kinetickú energiu elektrónu, z ktorého sa dá vyvodiť, že rýchlosť elektrónu v závisí od urýchľovacieho napätia U .

$$eU = \frac{1}{2}mv^2 \quad 3.2$$

kde e je náboj elektrónu $1,602 \cdot 10^{-19}$ C, U je urýchľovacie napätie [V], m je hmotnosť elektrónu $9,109 \cdot 10^{-31}$ kg.

Po vyjadrení vzťahu pre rýchlosť elektrónu z Rovnice 3.2, jej doplnení do Rovnice 3.1 a dosadení všetkých hodnôt pre elektrón dostaneme vzťah pre vlnovú dĺžku elektrónu v závislosti od urýchľovacieho napätia (Rovnica 3.3):

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meU}} = \frac{1,226}{\sqrt{U}} \quad 3.3$$

Skenovacia elektrónová mikroskopia zvyčajne využíva urýchľovacie napätie od 1-30 kV, čo odpovedá vlnovým dĺžkam z intervalu 0,04-0,007 nm [77].

Z Abbeho podmienky pre difrakčný limit Rovnica 3.3 vyplýva, že rozlíšenie mikroskopu sa rovná približne polovici vlnovej dĺžky použitého žiarenia.

$$d = \frac{\lambda}{2n \sin\alpha} \quad 3.4$$

V elektrónovom mikroskope sú analogicky k optickým šošovkám svetelného mikroskopu používané elektromagnetické šošovky. Rovnako ako pri optických šošovkách, aj pri tých elektromagnetických sa vyskytujú rôzne vady, sférická vada, chromatická vada, osový astigmatizmus kvôli ktorým nie je možné dosiahnuť teoreticky vypočítané rozlíšenie. Napriek tomu však skenovacia elektrónová mikroskopia dokáže zobrazíť objekty s veľkosťou niekoľkých nanometrov, čo postačuje pre väčšinu meraní [77].

Pri interakcii urýchleného elektrónu so vzorkou môže dôjsť k množstvu rôznych procesov: elektrón môže byť spätne odrazený, môže prejsť vzorkou, môže pri prechode ňou zmeniť smer a vyžiariť brzdné röntgenového žiarenia, ďalej môže vyraziť z elektrónového obalu atómu sekundárny elektrón, môže dôjsť k emitovaniu charakteristického röntgenového žiarenia alebo môže byť emitovaný Augerov elektrón [78].

Pre zobrazenie tenkých filmov pomocou skenovacej elektrónovej mikroskopie sú dôležité najmä sekundárne elektróny, ktoré pochádzajú z povrchu vzorky a nesú informácie o topografii vzorky. Ďalším dôležitým javom je vyžiarenie charakteristického röntgenového žiarenia, analýzou ktorého sa metódou energiovo-disperznej spektroskopie (EDS) dajú získať informácie o prvkovom zložení meranej vzorky [78].

3.2 RÖNTGENOVÁ DIFRAKCIA (XRD)

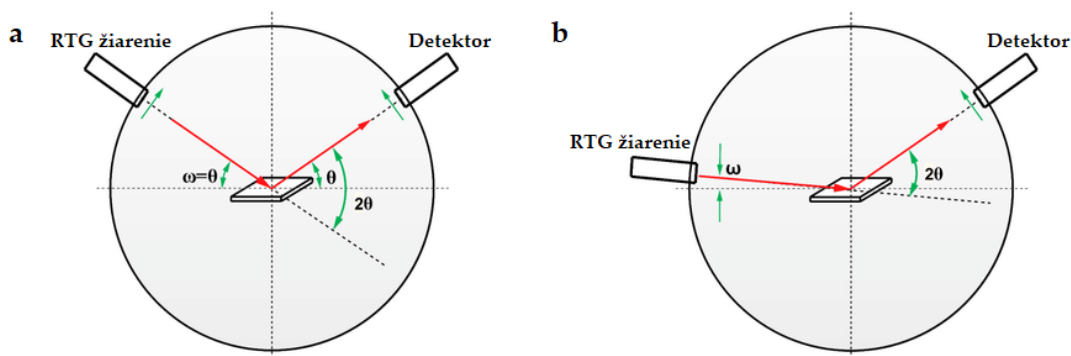
Ako röntgenové žiarenie sa označuje oblasť vysokoenergetického žiarenia s vlnovými dĺžkami od 0,001 do 10 nm. Metóda röntgenovej difrakcie (XRD) využíva ohyb röntgenového žiarenia na periodicky usporiadaných atómových rovinách v kryštáli vzorky. Pri meraní je zaznamenávaná intenzita signálu a uhol odrazeného žiarenia voči dopadajúcemu žiareniu (2θ). Geometrické vysvetlenie tohto javu, pri ktorom dochádza ku konštruktívnym interferenciám difraktovaného žiarenia priniesol W.L.Bragg (Rovnica 3.5).

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad 3.5$$

Kde n je stupeň difrakcie, λ je vlnová dĺžka dopadajúceho röntgenového žiarenia [nm], d_{hkl} je medzirovinná vzdialenosť roviny hkl [nm], θ je veľkosť odrazeného röntgenového žiarenia [$^\circ$] [79, 80].

Metóda XRD difrakcie sa dá použiť ako pri monokryštalických vzorkách, tak pri polykryštalických (práškových) vzorkách. Býva pri nich používaná geometria Bragg-Brentano, zobrazená na Obrázku 3.1 a.

Pri určení kryštalickej štruktúry tenkých filmov však geometria Bragg-Brentano nie je vhodná, pretože signály pochádzajúce z tenkého filmu sú veľmi slabé a môžu byť často prekryté signálom substrátu, na ktorom boli pripravené. Pri tenkých filmoch je vhodnejšie použiť geometriu GIXRD, kedy XRD žiarenie dopadá na vzorku pod veľmi malým uhlom ($0,1^\circ$ - 3°), vid' Obrázok 3.1 b.



Obrázok 3.1: Geometrie používané pri meraní XRD. a) Bragg-Brentano, b) GIXRD [81].(upravené)

3.3 UV-VIS SPEKTROSKOPIA

UV-VIS spektroskopia je fyzikálna metóda, ktorá meria schopnosť meranej vzorky absorbovať elektromagnetické žiarenie, využívajúca žiarenie z intervalu 200 nm-1100 nm, teda aj z časti blízkej infračervenej oblasti. Energia žiarenia s touto vlnovou dĺžkou je dostatočná excitáciu valenčných elektrónov v látkach.

Pri meraní pomocou tejto metódy je intenzita svetla, ktoré prešlo meranou vzorkou I , porovnaná s intenzitou svetla, ktoré na vzorku dopadlo I_0 . Pomer týchto dvoch veličín je označovaný ako transmitancia T . Matematicky absorpciu elektromagnetického žiarenia látkou opisuje Lambert-Beerov zákon uvedený v Rovnici 3.6.

$$A = -\log T = -\log \frac{I}{I_0} = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (6)$$

Kde ε je molárny absorpčný koeficientom [$\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$], ktorý je pre každú látku iný a závisí od vlnovej dĺžky dopadajúceho svetla, c je koncentrácia látky vo vzorke [$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$] a d je hrúbka vzorky [cm] [82, 83].

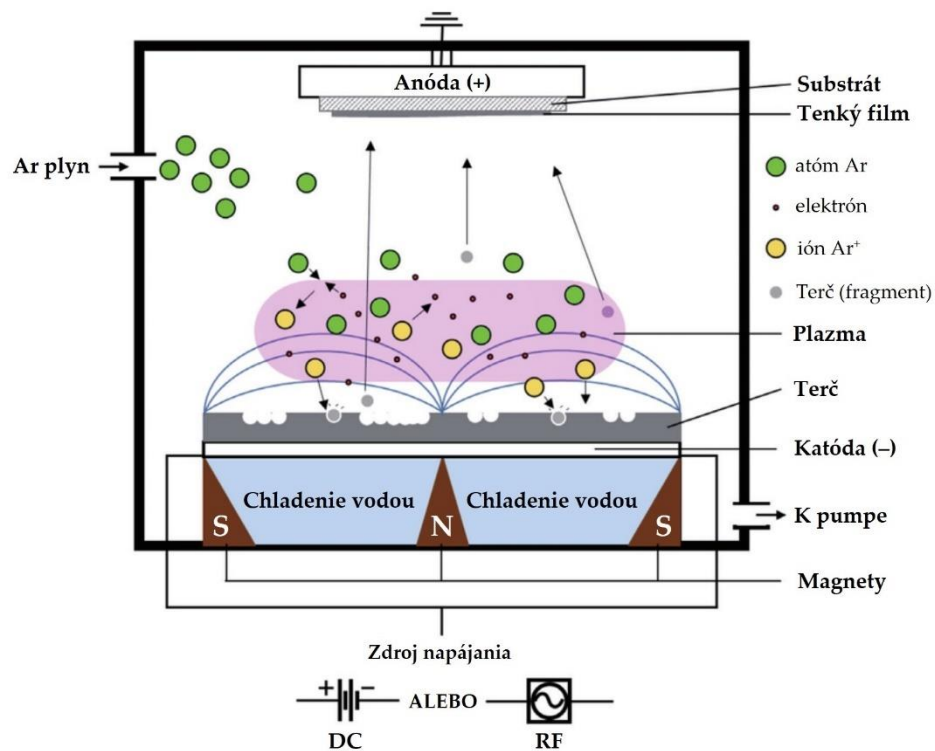
Meranie UV-VIS absorpcie môže prebehnúť v spektrofotometri s jedným alebo dvomi priestormi pre merané vzorky. Pri UV-VIS spektrofotometri s jedným priestorom pre vzorky, je potrebné najprv zmerať referenčnú (slepú) vzorku, a následne meranú vzorku. Pri spektrofotometri s dvomi priestormi pre vzorky, môže toto meranie prebehnúť simultánne [82, 83].

Dôležitou súčasťou merania koncentrácie látok pomocou UV-VIS spektrofotometrie je kalibračná krivka, ktorá sa pripraví zmeraním série štandardov meranej látky so známymi koncentraciami, v intervale koncentracii, v ktorých sa môže pohybovať koncentrácia meranej látky v neznámej vzorke. Na nej sa vyhľadáním nameranej absorbancie neznámej vzorky určí jej koncentrácia.

V prípade tenkých filmov sa dá z UV-VIS spektra určiť ich absorpčná hrana, porovnaním dvoch vzoriek z rovnakého materiálu ich vzájomná hrúbka.

4 MAGNETRONOVÉ NAPRAŠOVANIE

Magnetronové naprašovanie (MN) patrí medzi techniky depozície z fyzikálnych pár (ang. *physical vapour deposition* – PVD). Tieto techniky fungujú na princípe odoberania atómov z ich zdroja pomocou fyzikálnych dejov. V prípade magnetronového naprašovania sú atómy naprašovaného materiálu vyrazené ionizovaným pracovným plynom (zvyčajne sa používa argón) zo záporne nabitého terča (ang. *target*). Tie sú následne vplyvom vysokého napätia vloženého medzi katódou (terč) a anódou (substrát) prenesené na substrát, kde vytvoria tenký film, viď Obrázok 4.1.



Obrázok 4.1: Schematické zobrazenie magnetronového naprašovania a priebehu plazmatickej depozície [84].

Podľa toho, či pracovný plyn tvorí len Ar, alebo sú v ňom prítomné aj ďalšie plyny (napr. O₂ alebo N₂) sa rozlišuje nereaktívne a reaktívne magnetronové naprašovanie. Pri nereaktívnom MN nedochádza ku chemickej reakcii medzi naprašovaným materiálom a pracovným plynom. Pri reaktívnom MN pracovný

plyn reaguje s naprašovaným materiálom a vytvárajú dokopy zlúčeninu. Jej zloženie sa však môže od bežne sa vyskytujúcich zlúčenín daných prvkov líšiť. Technika MN teda okrem prípravy tenkých filmov objemových materiálov umožňuje aj prípravu nových zlúčenín so zaujímavými vlastnosťami [84].

Zvolenie vhodného zdroja napájania dovoľuje prípravu tenkých filmov ako z vodivých (pri použití jednosmerného elektrického prúdu), tak aj nevodivých materiálov (pri použití rádiofrekvenčného elektrického prúdu – zvyčajne s frekvenciou 13,56 MHz). Pomocou viacerých magnetronov zároveň s terčami z rôznych materiálov sa dajú pripraviť nové zliatiny kovov, či rôzne vrstevnaté štruktúry. Z pohľadu usporiadania sa na prípravu tenkých filmov dajú použiť jednoduché planárne magnetrony (vhodné pre laboratórnu prípravu) alebo zložitejšie rotačné magnetrony, ktoré sú využívané v praxi pri nanosení tenkých filmov na väčšie plochy [84].

V súčasnosti sú techniky magnetronového naprašovania najpoužívanejším spôsobom prípravy tenkých filmov a ošetrovania povrchov.

5 TECHNIKY NA URČENIE FOTOELEKTROCHEMICKEJ AKTIVITY

Na štúdium fotoelektrochemickej aktivity elektród z fotoaktívneho materiálu sú využívané rôzne elektroanalytické a elektrochemické metódy. Meranie prebieha vo fotoelektrochemickej cele a takmer vždy je pri ňom použité usporiadanie s tromi elektródami: pracovnou elektródou, pomocnou elektródou (protielektródou) a referenčnou elektródou so známym a nemenným elektródovým potenciálom, ktoré sú ponorené v roztoku elektrolytu so známou koncentráciou.

Počas merania môže na definovanú plochu pracovnej elektródy dopadať žiarenie zo solárneho simulátora so známou intenzitou – *light* mód. Meranie počas doby, keď je simulátor vypnutý a žiarenie z neho na pracovnú elektródu nedopadá, sa označuje ako *dark* mód. Zapínaním a vypínaním solárneho simulátora počas merania v určitej frekvencii, tj. striedaním *light* módu a *dark* módu, vznikne prerušovaný záznam.

5.1 LINEÁRNA VOLTAMETRIA

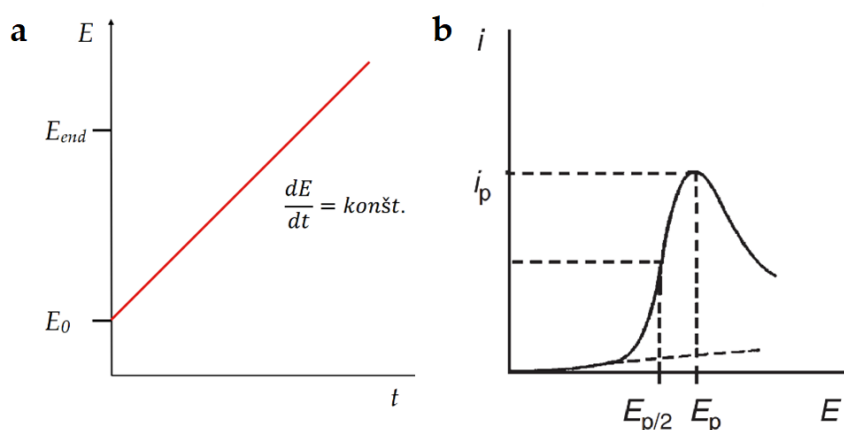
Lineárna voltametria (LSV) patrí medzi najpoužívanejšie voltametrické metódy. Ide o dynamickú techniku, tj. techniku, pri ktorej sú zaznamenávané časovo premenlivé veličiny. Počas merania je na pracovnú elektródu vložené napätie z určitého rozsahu hodnôt, ktoré sa s časom lineárne mení. Zvyčajne meranie začína pri potenciáli E_0 , pri ktorom nedochádza ku žiadnej elektródovej reakcii a jeho hodnota sa ďalej môže posúvať do oblasti kladnejších hodnôt, kedy začne prebiehať oxidácia alebo do oblasti zápornejších hodnôt, kedy začne prebiehať redukcia analyzovanej látky [86].

Okamžitá hodnota potenciálu E_t v čase t sa dá vypočítať podľa vzťahu 5.1:

$$E_t = E_0 \pm vt \quad 5.1$$

kde E_0 potenciál pracovnej elektródy na začiatku merania a v označuje rýchlosť skenovania, ktorá sa dá vyjadriť ako dE/dt , je ju možné dopredu nastaviť a počas merania je konštantná.

Výsledná krivka závislosti prúdu (resp. fotoprúdu) prechádzajúceho medzi pracovnou elektródou a protielektródou od vloženého napätia sa nazýva voltampérogram a dá sa na ňom pozorovať charakteristický pík a s ním spojené základné charakteristiky ako maximálny prúd a napätie, pri ktorom bol maximálny prúd dosiahnutý a obdobne aj hodnota napätia, pri ktorom bola dosiahnutá polovičná hodnota maximálneho prúdu [86, 87].



Obrázok 5.1: Lineárna voltametria. **a)** Zmena napätia vloženého na pracovnú elektródu počas merania. Smernica priamky dE/dt sa označuje ako rýchlosť skenovania (scan rate).

b) Výsledná krivka závislosti prúdu (resp. fotoprúdu) na vloženom napätí – voltampérogram s vyznačenými základnými charakteristikami [86, 87]. (upravené)

Pomocou LSV sa dajú získať za krátky čas a s použitím jednoduchého a lacného vybavenia ľahko interpretovateľné informácie týkajúce sa redoxných reakcií a elektrochemických procesov prebiehajúcich v analyzovanom roztoku. Vďaka rýchlej odozve je tiež vhodným nástrojom na štúdium veľmi rýchlych reakcií, v ktorých vystupujú nestabilné medziprodukty. Citácia

Z voltametrických techník sa okrem LSV môžu použiť pri skúmaní fotoelektrochemickej aktivity elektród z fotoaktívnych materiálov aj ďalšie techniky ako napríklad cyklická voltametria (CV), pri ktorej sken určitého intervalu potenciálov prebieha najprv v doprednom a následne v spätnom režime či diferenčná pulzná voltametria (DPV) [86,87].

Z dát získaných pri meraní závislosti fotoprúdu na vloženom napätí sa dajú získať dôležité charakteristiky fotoelektród pre štiepenie vody: hustota fotoprúdu, temný prúd (*dark current*) a efektivita premeny energie v závislosti od vloženého napätia, znamienko fotoprúdu (či ide o katodický alebo anodický fotoprúd), nástupný potenciál fotoprúdu (ang. *photocurrent onset potential*), obmedzenia v transporte elektrónov a voľných dier (ožiarenie prednej alebo zadnej strany fotoelektródy) a transient efekty, ktoré by znamenali rekombináciu elektrónov a voľných dier.

5.2 CHRONOAMPÉROMETRIA

Pri tejto technike sa počas určitej doby sleduje závislosť fotoprúdu generovaného na pracovnej elektróde po ožiarení solárnym simulátorom, pričom potenciostat udržiava potenciál vložený na pracovnú elektródu na konštantnej hodnote. Solárny simulátor je pri tomto meraní zapínaný a vypínaný v krátkych intervaloch.

Záznam chronoampérometrie býva často prerušovaný – temné „*dark*“ oblasti, kedy na fotoelektródu nedopadá slnečné žiarenie zo solárneho simulátora a nie je pozorovaný takmer žiadny fotoprúd, sa striedajú so svetelnými „*light*“ oblasťami, kedy na fotoelektróde pri jej osvetlení dochádza ku skokovému zvýšeniu meraného fotoprúdu.

Cieľom chronoampérometrického merania je sledovanie stability materiálu, z ktorého je pripravená fotoelektróda. Ak počas merania chronoampérometrie

dochádza k postupnému znižovaniu hodnoty fotoprúdu, môže to znamenať, že materiál, z ktorého je fotoelektroda vyrobená je nestabilný a dochádza k jeho degradácii a k zmene jeho vlastností [88, 89].

6 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Experimentálna časť tejto diplomovej práce sa venuje príprave fotoaktívnych tenkých filmov titanátu železa Fe_2TiO_5 metódou rádiovlnového magnetronového naprašovania s rôznou dobou depozície, ich žihaniu v peci pri rôznych teplotách a následnému štúdiu vplyvu podmienok prípravy a žihania, ako na ich fyzikálne vlastnosti, tak aj na ich fotoelektrochemickú aktivitu. Získané výsledky meraní sú uvedené spolu s ich interpretáciou v časti Výsledky a diskusia.

6.1 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE

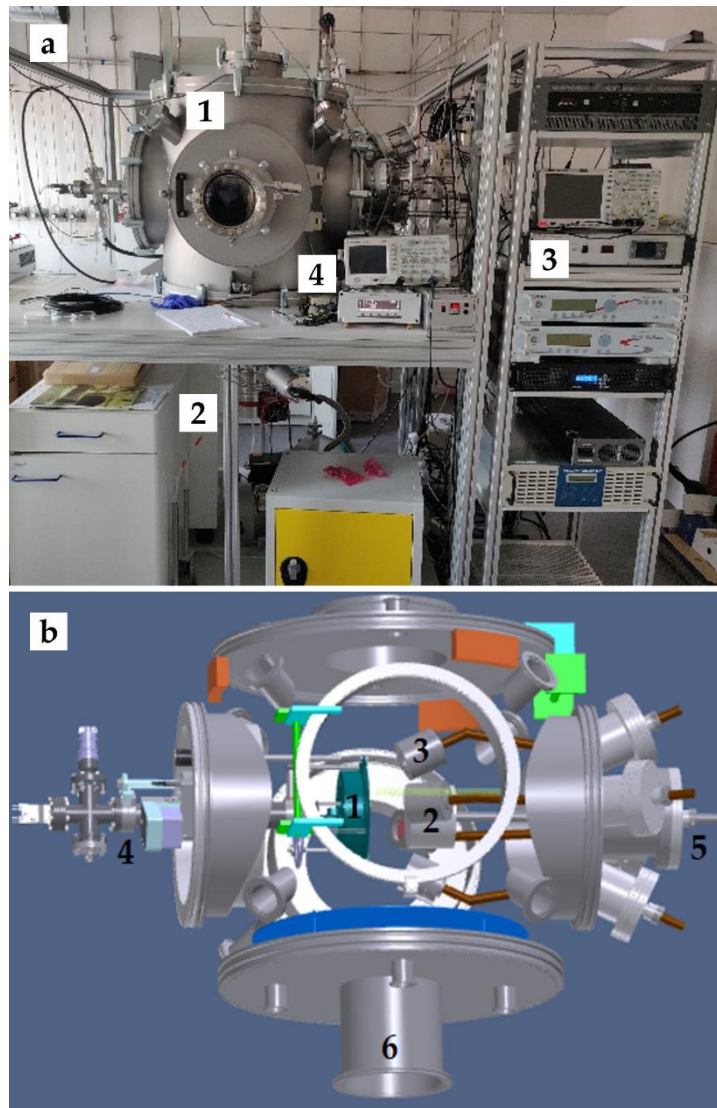
Zoznam chemikálií použitých pri príprave tenkých filmov IT a ich štúdiu je uvedený v Tabuľke 1.

Tabuľka 1: Zoznam chemikálií použitých pri príprave a štúdiu tenkých filmov Fe_2TiO_5

Názov	Vzorec	Molárna hmotnosť [g/mol]	Výrobca
Titanát železitý/ pseudobrookit/IT	Fe_2TiO_5	239,55	Lesker
Acetón	CH_3COCH_3	58,08	lach:ner
Etanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	46,07	BC CHEMSERVIS
Hydroxid sodný	NaOH	40,00	lach:ner
Argón	Ar	39,95	MESSER
Dusík	N_2	28,01	MESSER
Destilovaná voda	H_2O	18,02	

6.2 PRÍPRAVA TENKÝCH FILMOV Fe_2TiO_5

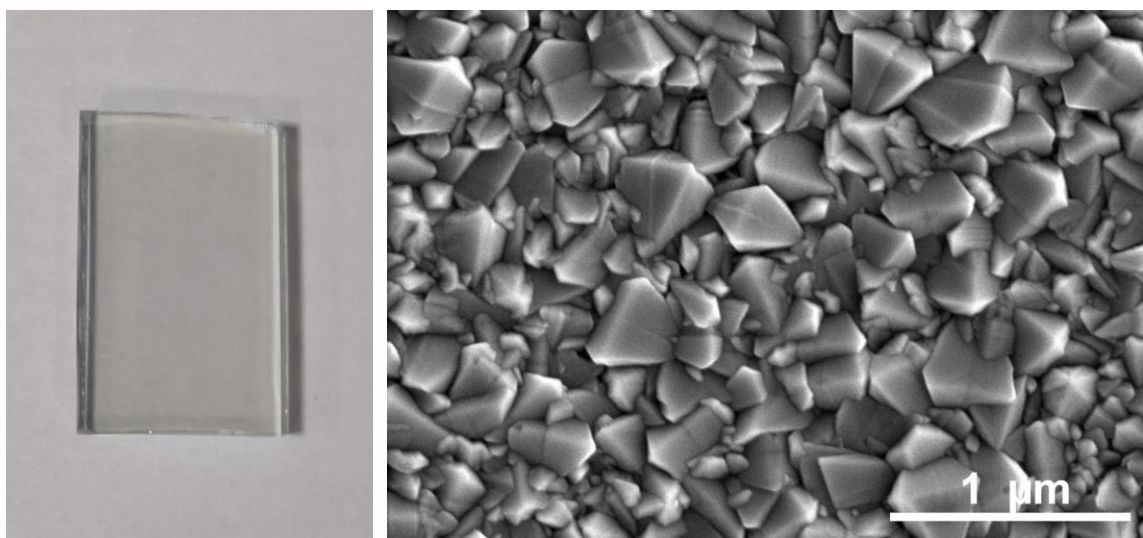
Pre účely tejto diplomovej práce bolo metódou rádiofrekvenčného magnetronového naprašovania pripravených niekoľko sérií tenkých filmov titanátu železitého (Fe_2TiO_5), ktoré sa od seba odlišovali v dĺžke ich depozície.



Obrázok 6.1: a) Vybavenie na prípravu tenkých filmov Fe_2TiO_5 : 1 – vákuová komora magnetronu, 2 – vákuové pumpy 3 – RF zdroj napätia, osciloskop, 4 – ovládanie vákuových púmp, prietoku pracovného plynu b) Schéma vákuovej komory magnetronu: 1 – rotujúci kovový držiak so substrátom vybavený clonou, 2 – hlavný magnetron s kovovým terčom z naprašovaného Fe_2TiO_5 , 3 – pomocné magnetrony, 4 – ovládanie clony a ohrievanie držiaka so substrátom, 5 – elektrické napájanie a chladenie magnetronu, 6 – pripojenie na vákuové pumpy.

Vybavenie, v ktorom boli tenké filmy pripravené, je odfotené na Obrázku 6.1 a. Časti z ktorých sa vákuová komora magnetronu skladá sú vyznačené na Obrázku 6.1 b.

Ako základný substrát, na ktorý boli vrstvy Fe_2TiO_5 deponované, bolo použité sklo pokryté transparentnou vodivou vrstvou fluórom dopovaného oxidu ciničitého (ang. *fluorine-doped tin oxide glass/FTO glass*). Tento substrát je jedným z najpoužívanejších v fotoelektrochémií na výrobu fotoelektrod. Na obrázku 6.2 sú jeho fotografia a snímka zo SEM mikroskopu.



Obrázok 6.2: Fotografia a SEM snímka čistého skleneného substrátu s vodivou vrstvou FTO.

FTO substrát bol vždy pred umiestnením do vákuovej komory magnetronu chemicky očistený. Postup čistenia substrátu pozostával z 3 krokov. Najprv naň 5 minút pôsobil ultrazvuk v acetóne, nasledovalo 5 minút v etanole a nakoniec 5 minút v destilovanej vode. Potom bol FTO substrát osušený prúdom dusíka, upevnený do držiaka substrát (digitálnym multimetrom bolo overené, že je substrát umiestnený správne – FTO vrstvou nahor) a držiak bol následne prenesený do vákuovej komory magnetronu.

Následne začala evakuácia komory. Najprv bola komora evakuovaná rotačnou olejovou pumpou a následne turbomolekulárnou vývevou (obidve od firmy Pfeifer), vid' Obrázok 6.3.



Obrázok 6.3: Vákuové pumpy použité pri evakuovaní vákuovej komory magnetronu.

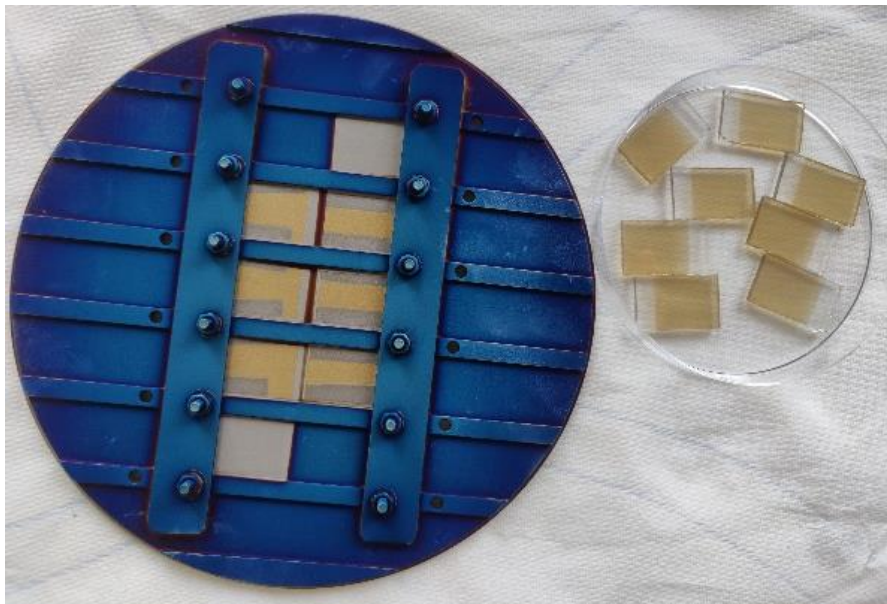
Asi po 4 hodinách odčerpávania vzduchu a dosiahnutí tlaku $1 \cdot 10^{-4}$ Pa, bol do komory vpustený pracovný plyn (Ar). Keď tlak pracovného plynu stúpol na 0,7 Pa, bol generovaný plazmatický výboj, odklopil sa chránič držiaka substrátu a začala sa plazmatická depozícia Fe_2TiO_5 z kovového terča na FTO substrát.

Obrázok 6.4 zachytáva pohľad do vákuovej komory magnetronu počas plazmatickej depozície jednej série tenkých filmov. Vpravo sa nachádza magnetron s kovovým terčom z Fe_2TiO_5 . Magnety umiestnené za terčom udržiavali v blízkosti jeho povrchu ionizovaný argón (plazmatický výboj), ktorý z kovového terča vyrážal atómy naprašovaného materiálu Fe_2TiO_5 . Tie boli vďaka vysokému napätiu medzi anódou a katódou prenesené na FTO substrát, kde vytvorili tenkú vrstvu.



Obrázok 6.4: Pohľad do vákuovej komory počas depozície tenkých filmov Fe_2TiO_5 .

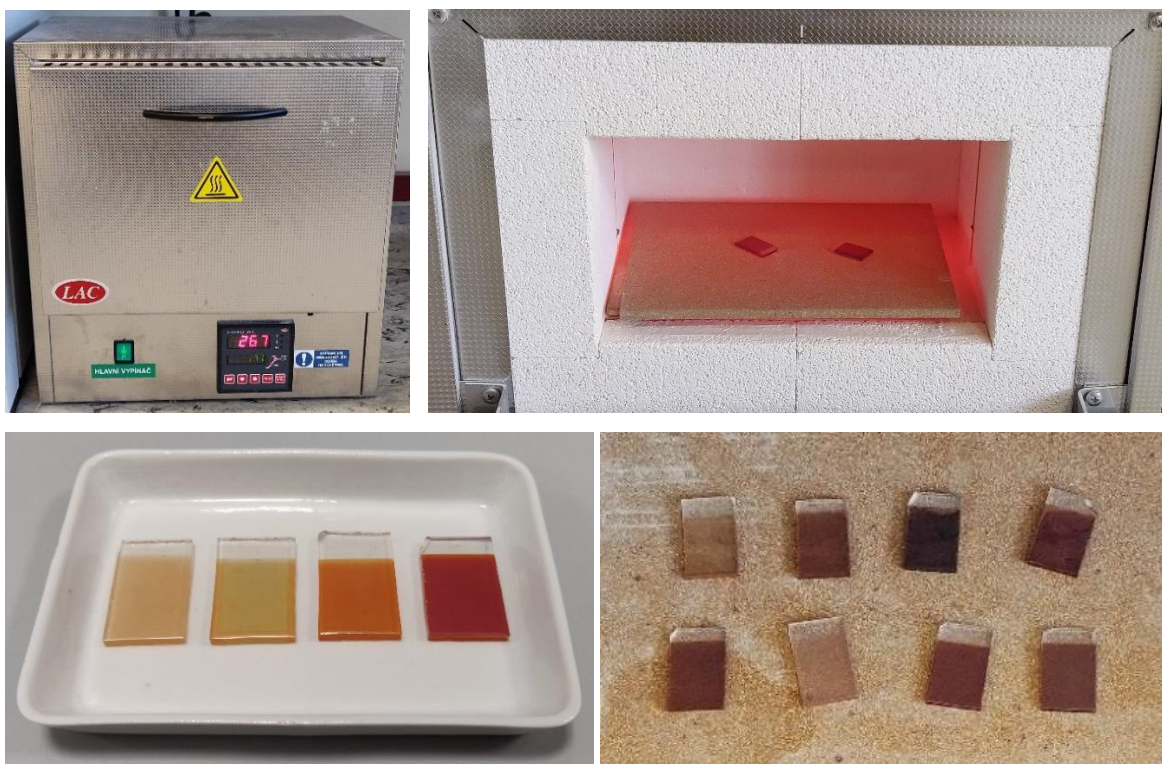
Po určitej dobe sa chránič opäť zaklopil a depozícia bola ukončená. Nasledovalo postupné natlakovanie komory magnetronu, po ktorom bolo možné bezpečne vybrať držiak s pripravenými vzorkami tenkých filmov, uvoľniť ich z držiaka a ďalej s nimi pracovať. Pri každej depozícii bolo pripravených najmenej 8 vzoriek na FTO substráte, vid' Obrázok 6.5.



Obrázok 6.5: Pripravené vzorky tenkých filmov Fe_2TiO_5 . Po natlakovaní vákuovej komory z nej bolo možné vybrať kovový držiak s pripravenými vzorkami, uvoľniť ich z neho a ďalej s nimi pracovať.

6.3 ŽÍHANIE TENKÝCH FILMOV Fe_2TiO_5

Pripravené vzorky boli následne žíhané na vzduchu v laboratórnej komorovej peci LAC rady L s regulátorom teploty Ht40AL. Do pece, vyhriatej na požadovanú teplotu (500 °C, 600 °C, 700 °C, resp. 800 °C), bol na 1 hodinu v keramickej miske vložený 1 kus vzorky tenkého filmu titanátu železa z každej pripravenej série. Žíhanie pri 700 °C a 800 °C prebiehalo na keramickej podložke, aby sa zabránilo poškodeniu vzoriek, ktoré by kvôli pritaveniu ku keramickej miske mohli pri chladnutí popraskať, viď Obrázok 6.6.



Obrázok 6.6: Žíhanie tenkých filmov Fe_2TiO_5 . Na žíhanie vzoriek bola použitá laboratórna komorová pec LAC rady L. Vzorky boli žíhané v keramickej miske pri teplotách 500 °C a 600 °C. Pri teplote 700 °C boli vzorky žíhané na keramickej podložke.

Po ukončení žíhania boli vzorky vybraté z pece a ponechané na dvierkach, aby prirodzene ochladli na laboratórnu teplotu. Následne mohli byť charakterizované ich fyzikálne a fotoelektrochemické vlastnosti.

6.4 CHARAKTERIZÁCIA TENKÝCH FILMOV Fe_2TiO_5

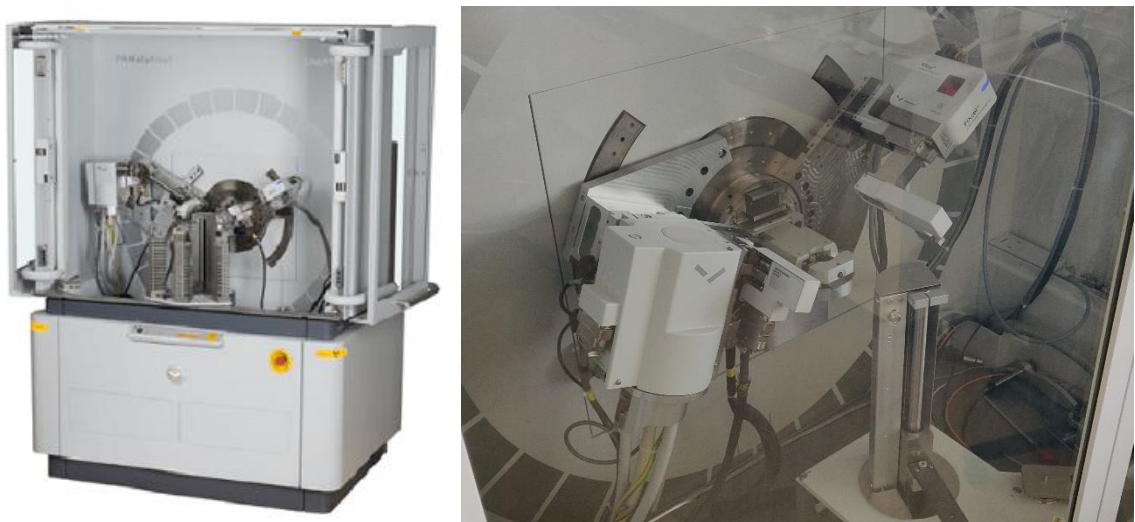
6.4.1 FYZIKÁLNE VLASTNOSTI

Pomocou skenovacej elektrónovej mikroskopie (SEM) a energiovo-disperznej röntgenovej spektroskopie (EDS) boli získané informácie o morfológii, hrúbke a prvkovom zložení pripravených tenkých filmov Fe_2TiO_5 . Snímky vzoriek tenkých filmov pred žíhaním aj po ňom vyhotovili skenovacie elektrónové mikroskopy SU6600 (Hitachi) a Scios 2 DualBeam (ThermoFisher SCIENTIFIC), vid' obrázok 6.7. Snímky boli spravené v režime sekundárnych elektrónov pri urýchľovacom napätí 5-7 kV a zväčšení od 2 500x-100 000x (pohľad zvrchu – *top view*), Jedna vzorka z každej série bola ešte pred žíhaním pozdĺžne prelomená na polovice a z vyhotovenej snímky prierezu (ang. *cross-section*) pri zväčšení 50 000x (resp. 35 000x) bola zistená hrúbka pripraveného tenkého filmu. Energiovo-disperzná röntgenová spektroskopia (EDS) bola zameraná na mikroskope SU6600 pomocou Si(Li) detektora (ThermoFisher SCIENTIFIC) pri urýchľovacom napätí 15 kV a umožnila kvalitatívnu prvkovú analýzu pripravených tenkých filmov.



Obrázok 6.7: SEM snímky vzoriek tenkých filmov Fe_2TiO_5 boli vyhotovené na mikroskopoch SU6600 (Hitachi) citácia a Scios2 DualBeam (ThermoFisher SCIENTIFIC) citácia. Mikroskop SU6600 bol použitý aj na získanie EDS spektier pripravených vzoriek [90, 91].

Na potvrdenie prítomnosti Fe_2TiO_5 v pripravených tenkých filmoch a štúdium vplyvu teploty žihania na ich kryštalickú štruktúru bol použitý röntgenový difraktometer Empyrean (PANalytical) s kobaltovou anódou ako zdrojom röntgenového žiarenia $\text{Co-K}\alpha$ ($\lambda = 0.1789 \text{ nm}$, 40 kV, 30 mA) a detektorom PIXcel3D. Meranie tenkých filmov prebehlo v intrevale uhlu 2θ 20-80° a bola pri ňom použitá geometria röntgenovej difrakcie (XRD), nazývaná *glancing angle XRD* (GAXRD), označovaná aj ako *grazing incidence XRD* (GIXRD), ktorá vďaka difrakcii röntgenového žiarenia dopadajúceho pod malým uhlom (0,1°-3°) umožnila získať informácie o kryštálovej štruktúre z vrchných vrstiev povrchu vzorky. Na identifikáciu kryštalických fáz v meranej vzorke bol použitý software High Score Plus, ktorý obsahoval PDF-4+ a ICSD databázy difraktogramov a porovnal ich so zaznamenaným XRD záznamom.

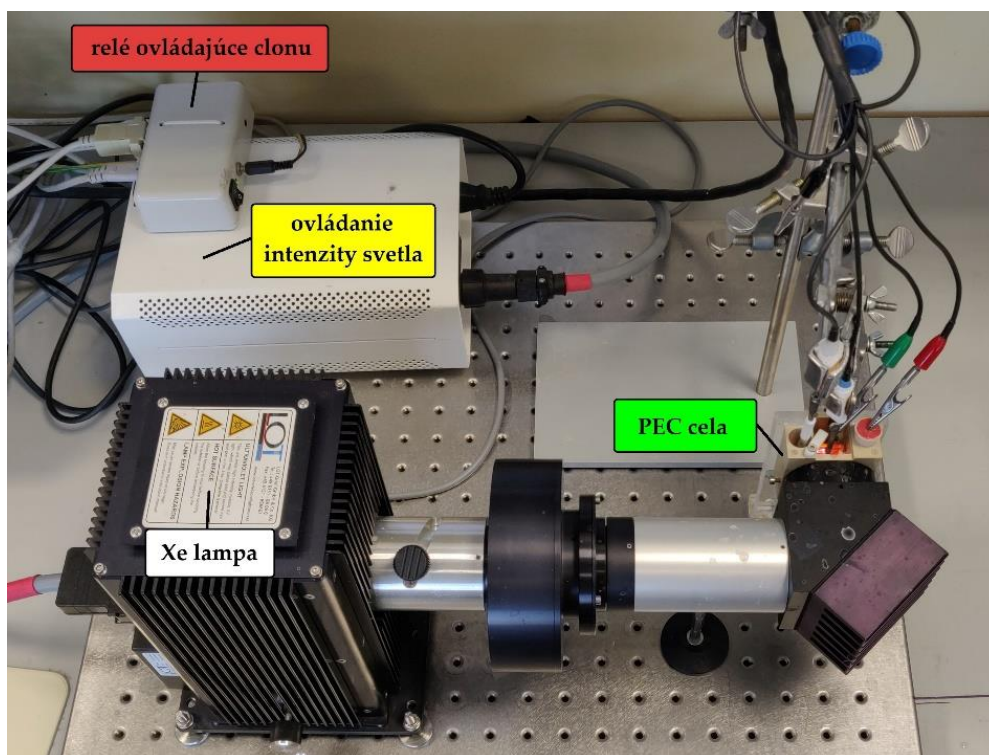


Obrázok 6.8: RTG difraktogramy pripravených vzoriek tenkých filmov boli zaznamenané pomocou RTG difraktometra Empyrean (PANalytical) v geometrii grazing incidence XRD (GIXRD) [92].

Schopnosť tenkých filmov absorbovať UV-VIS žiarenie bola zmeraná na UV-VIS spektrofotometri v držiaku pre tenké filmy v oblasti vlnových dĺžok 200-1100 nm. Substrát z čistého skla pokrytého FTO vrstvou bol použitý ako referenčná vzorka.

6.4.2 FOTOELEKTROCHEMICKÉ VLASTNOSTI

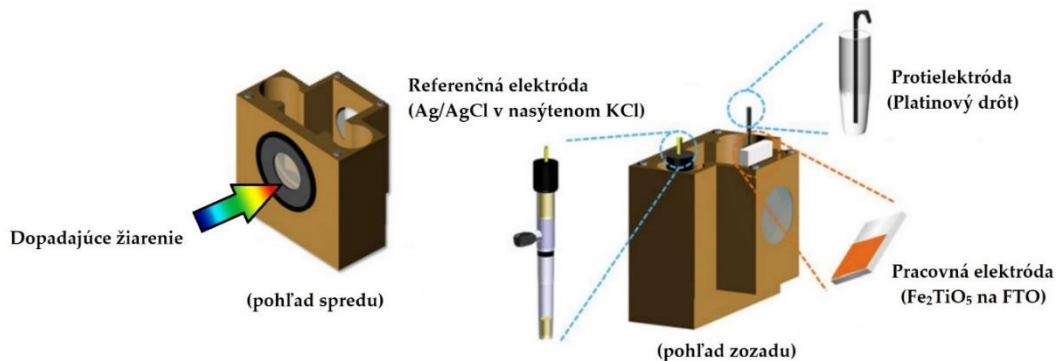
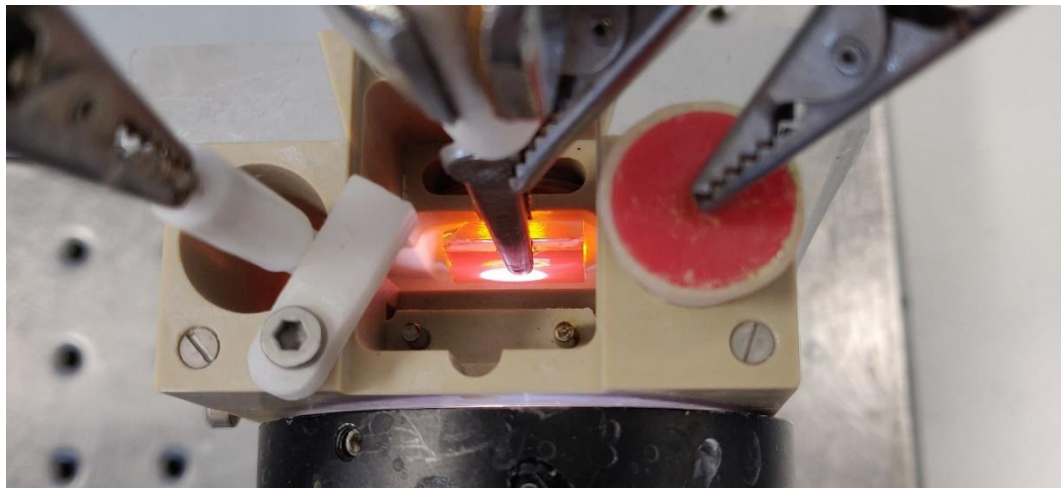
Merania fotoelektrochemických charakteristík pripravených tenkých filmov IT boli vykonané na experimentálnej zostave, ktorá je na Obrázku 6.9. Táto zostava bola použitá pri meraní lineárnej voltametrie (LSV) a chronoampérometrie.



Obrázok 6.9: Experimentálna zostava zložená zo solárneho simulátora – Xe lampy s filtrom AM 1,5 G a PEC „cappucino“ cely s trojelektrodovým usporiadaním pripojenej na potenciostat Gamry Instruments série G300.

Ako zdroj svetla bol použitý solárny simulátor LOT LS0106 so 150 W Xe lampou a AM 1,5 G filtrom. Pri meraní bolo použité svetlo s intenzitou $100 \text{ mW/cm}^2 = 1 \text{ sun}$. Vždy pred začiatkom merania bola intenzita svetla skontrolovaná pomocou Si fotodiódy. Zapínanie a vypínanie osvetlenia fotoelektrochemickej cely počas meraní bolo regulované clonou riadenou počítačom cez relé.

Po kontrole intenzity svetla zo solárneho simulátora bola zostavená PEC cela s trojelektrodovým usporiadaním, tak ako to ukazuje Obrázok 6.10. Na začiatku bola cela naplnená zásobným roztokom 1 M NaOH elektrolytu. Pripravená vzorka IT filmu na FTO substráte bola zapojená ako pracovná elektróda – fotoanóda, pomocnou elektródou (protielektrodou) bol Pt drôt a ako referenčná elektróda bola použitá Ag/AgCl elektróda. Následne bolo skontrolované zapojenie elektród, bol zapnutý solárny simulátor a v programe Gamry Instruments Network (v6.24) bol zvolený daný typ merania. Všetky merania boli vykonané potenciostatom Gamry Instruments PCI4G300-52048.

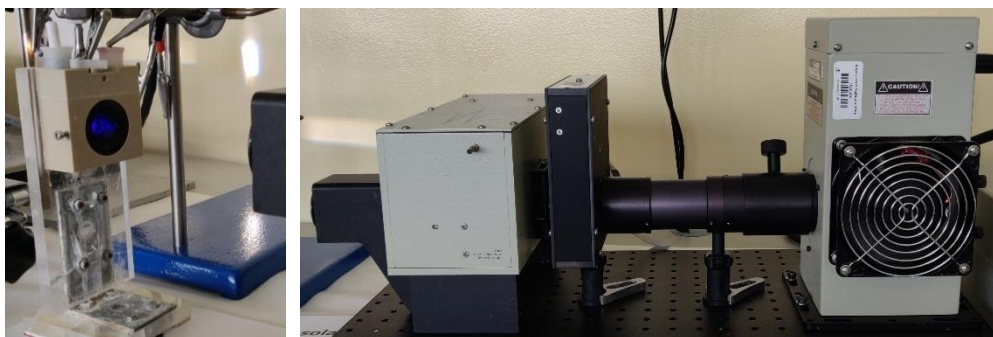


Obrázok 6.10: PEC „cappuccino“ cela. **a)** fotografia PEC „cappuccino“ cely s trojelektrodovým usporiadaním, v ktorej prebieha meranie, vľavo je do 1 M NaOH elektrolytu ponorená referenčná Ag/AgCl elektróda, vpravo sa nachádza platinový drôt, ktorý slúži ako pomocná elektróda (protielektróda) a v strede je umiestnená meraná vzorka tenkého filmu Fe₂TiO₅ na skle s vodivou vrstvou FTO. **b)** schematické zobrazenie PEC „cappuccino“ cely spredu a zozadu [93].

Meranie lineárnej voltametrie prebehlo v rozsahu potenciálov -0,2-0,7 V so skenovacou rýchlosťou (*scan rate*) 20 mV/s v prerušovanom móde, počas ktorého bol solárny simulátor zapínaný a vypínaný v 5 s intervaloch – vznikol tak prerušovaný záznam. Z každej série vzoriek bola vybraná jedna, na ktorej každé z týchto 3 typov meraní prebehlo najmenej 3 krát.

Potom nasledovalo meranie chronoampérometrie. Na meranú vzorku bolo vložené napätie 0,5 V voči Ag/AgCl elektróde a solárny simulátor bol zapínaný a vypínaný v 30 sekundových intervaloch (striedal sa *light* a *dark* mód). Toto meranie trvalo 5 minút (300 s) a pre každú vzorku prebehlo jeden krát.

Po spracovaní dát získaných pomocou týchto dvoch techník v programoch Gamry EChem, Microsoft Excel a OriginPro 8.5 bola vzorka s najvyššou fotoaktivitou zmeraná IPCE účinnosť. Pri meraní účinnosti IPCE bola meraná vzorka osvetlená monochromatickým žiarením z regulovateľného zdroja svetla Oriol Cornerstone 130 s 1/8 monochromátorom, ktorý je na obrázku 6.12.



Obrázok 6.12: Pri meraní účinnosti IPCE bol použitý regulovateľný zdroj svetla Oriol Cornerstone 130 s 1/8 monochromátorom.

Pomocou programu MonoUtility bol zvolený interval vlnových dĺžok dopadajúceho elektromagnetického žiarenia 280-800 nm, pričom každých 10 s sa vlnová dĺžka dopadajúceho svetla zväčšila o 10 nm. Pri analýze dát bola z každého 10s intervalu vybraná jedna priemerná hodnota, z ktorej sa vypočítala IPCE účinnosť podľa 1.16. Tieto body nakoniec vytvorili graf závislosti IPCE účinnosti od vlnovej dĺžky použitého žiarenia.

7 VÝSLEDKY A DISKUSIA

V tejto časti sú uvedené výsledky fyzikálnej charakterizácie pripravených tenkých filmov Fe_2TiO_5 spolu s dátami z fotoelektrochemických meraní a vyhodnotením vplyvu podmienok prípravy a teploty žihania na ich fotoelektrochemickú aktivitu. Nakoniec bola vzorka, ktorá vykazovala najlepšiu fotoaktivitu, zmeraná IPCE účinnosť.

7.1 VPLYV DOBY DEPOZÍCIE NA VLASTNOSTI TENKÉHO FILMU Fe_2TiO_5

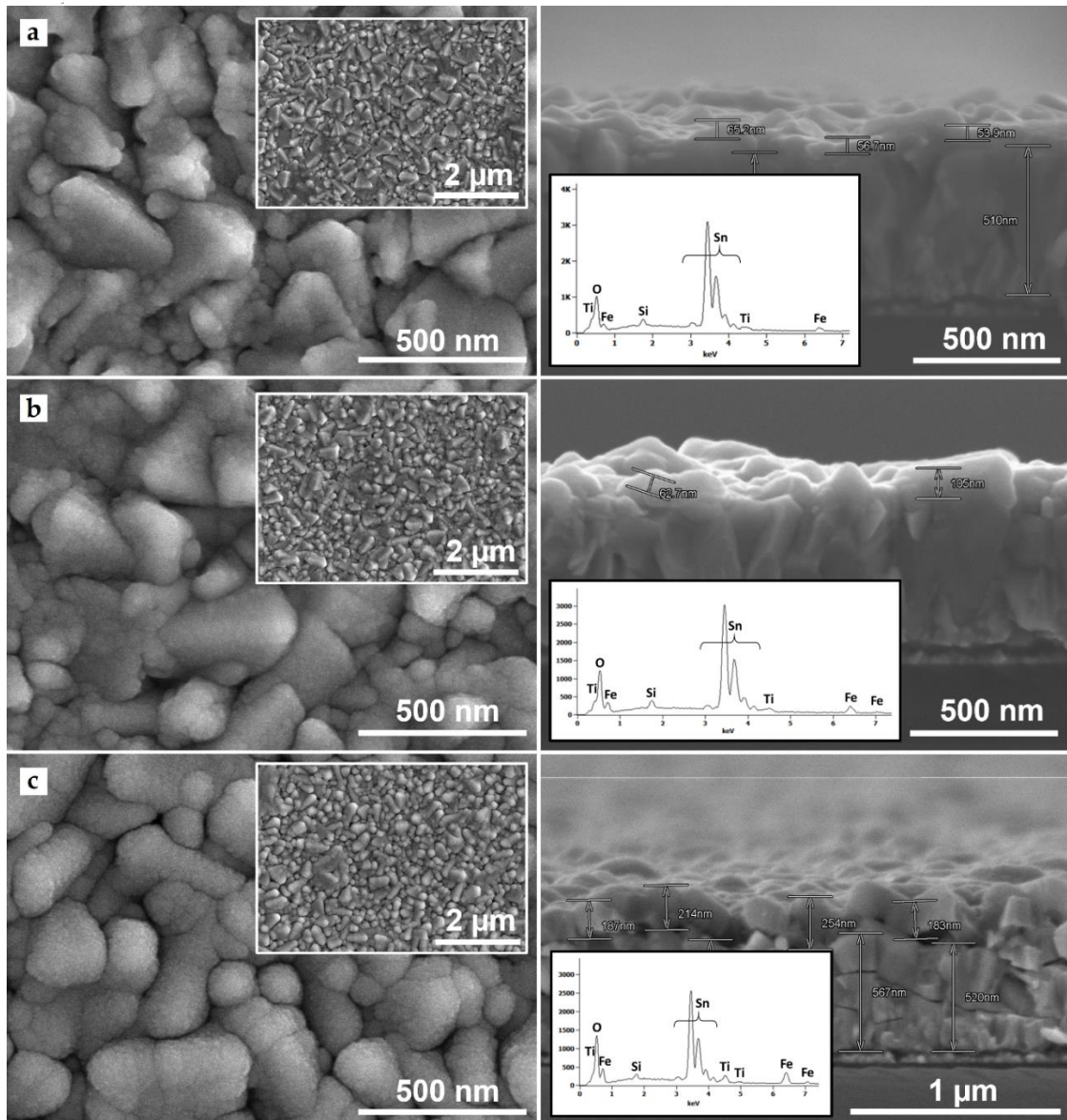
Hlavným skúmaným parametrom bola doba depozície tenkého filmu, teda ako dlho mohli na sklenený substrát s FTO vrstvou vo vákuovej komore magnetronu po generovaní plazmatického výboja a odklopení chrániča držiaka so substrátom dopadať fragmenty z kovového terča (objemový Fe_2TiO_5) vyrazené kationmi pracovného plynu (Ar). Podmienky prípravy vzoriek IT-1, IT-2 a IT-3 sú uvedené v Tabuľka 2.

Tabuľka 2: Podmienky prípravy vzoriek IT-1, IT-2 a IT-3.

	Doba depozície [min]	Výkon zdroja [W]	Tlak pracovného plynu (Ar) [Pa]
IT-1	30	100	0,7
IT-2	60	100	0,7
IT-3	120	100	0,7

Z každej série bola vybraná jedna vzorka, ktorá bola odoslaná na vyhotovenie snímok v skenovacom elektrónovom mikroskope. Z nich boli vybrané snímky s 20 000- a 80 000-násobným zväčšením pre pohľad zvrchu a so zväčšením 50 000x (resp. 35 000x) pre pohľad z boku na prelomenú vzorku, ktoré

sú na obrázku 7.1. Sú na nich viditeľné homogénne tenké filmy Fe_2TiO_5 s približne konštantnou hrúbkou, ktorá je uvedená v Tabuľke 3.



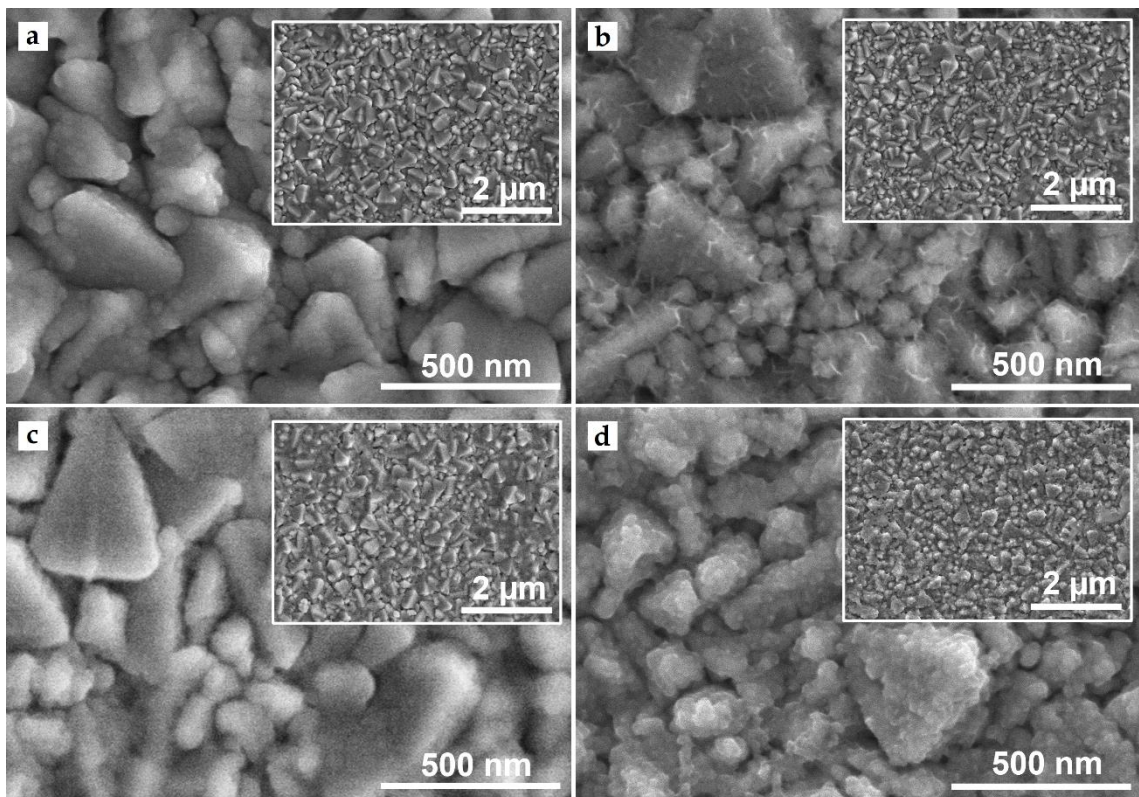
Obrázok 7.1: Povrch a prierez pripravených vzoriek spolu s ich EDS spektrami. **a)** IT-1; **b)** IT-2; **c)** IT-3. S rastúcou dobou depozície sa zväčšovala hrúbka pripravenej tenkej vrstvy Fe_2TiO_5 .

Tabuľka 3: Hrúbka vzoriek IT-1, IT-2 a IT-3 s rôznou dobou depozície.

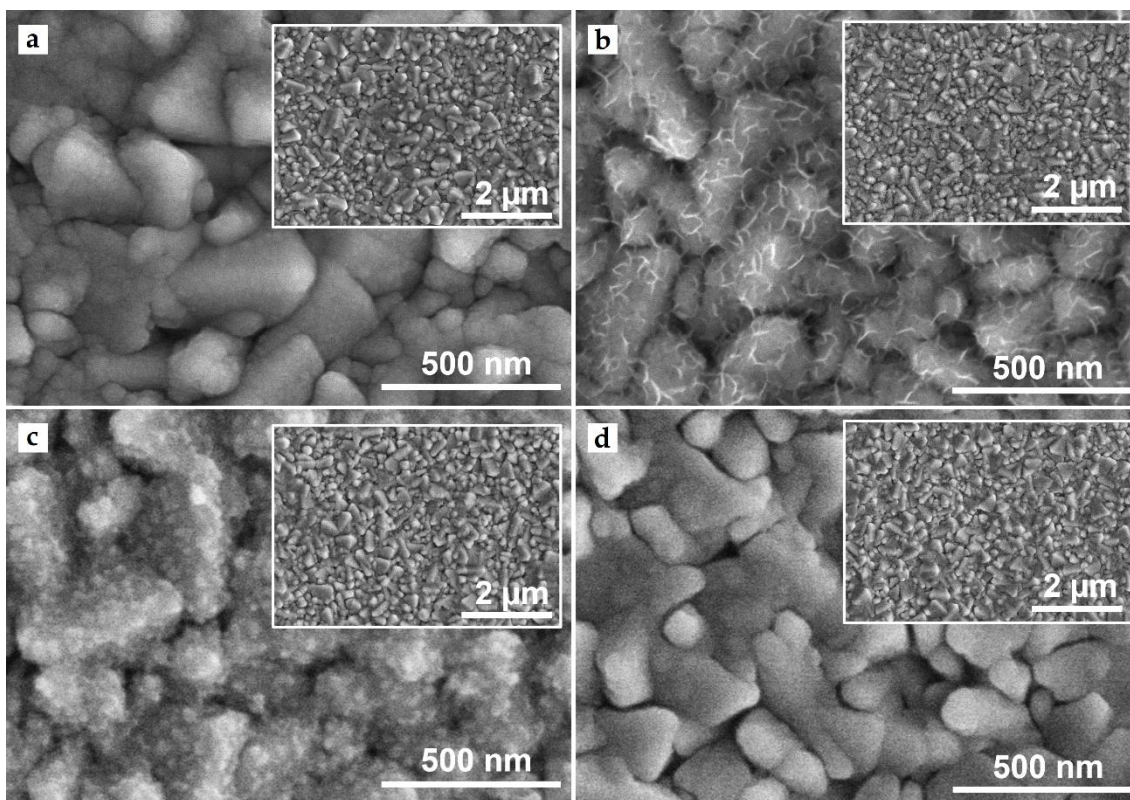
	Doba depozície [min]	Hrúbka vrstvy [nm]
IT-1	30	60
IT-2	60	100
IT-3	120	210

Pomocou EDS spektrometra bola urobená kvalitatívna prvková analýza, ktorá potvrdila prítomnosť železa, titánu a kyslíka, ktorých signál pochádzal z tenkého filmu Fe_2TiO_5 . Okrem nich boli prítomné aj signály pre cín (z vodivej vrstvy fluórom dopovaného SnO_2) a kremík (zo skleneného substrátu).

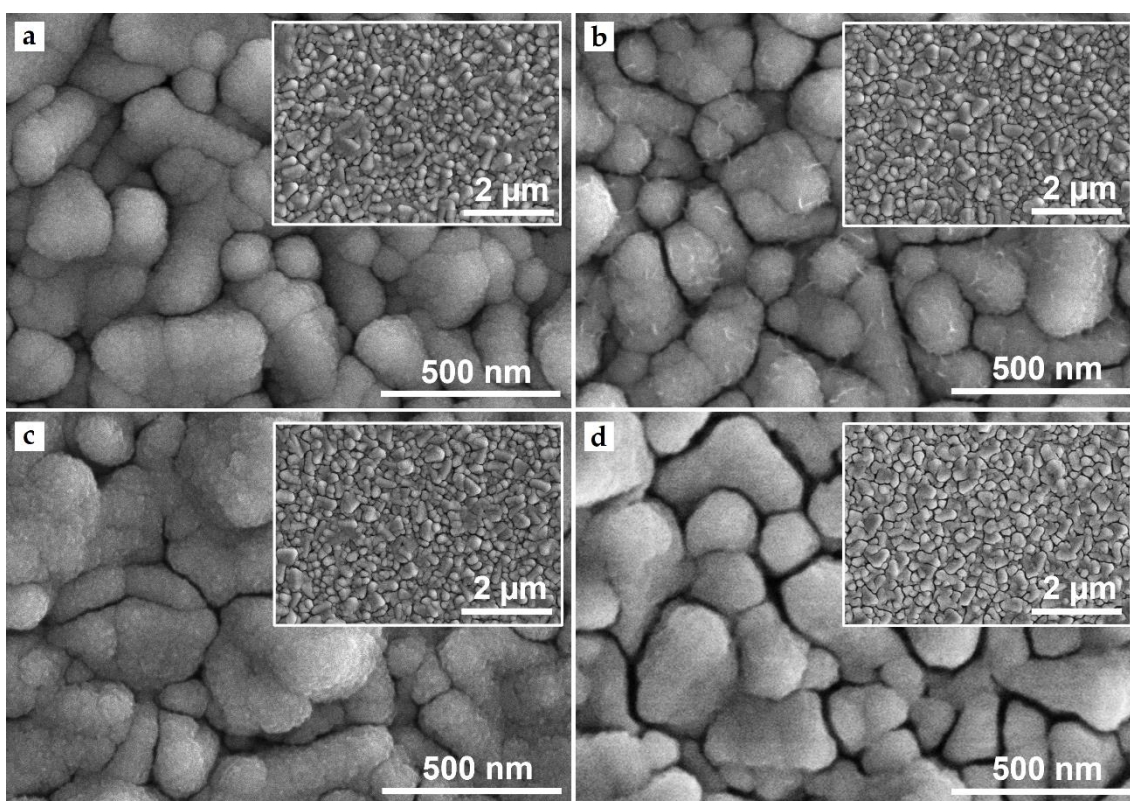
Zmeny v morfológii vzoriek IT-1, IT-2 a IT-3 po žíhaní pri rôznych teplotách sa dajú pozorovať na Obrázkoch 7.2, 7.3 a 7.4. Je na nich možné vidieť, že pri zvyšovaní teploty žíhania dochádzalo k efektu tepelného spekania (sintrovania) nanokryštálov Fe_2TiO_5 . Ďalej sa na povrchu vzoriek žíhaných pri teplote $500\text{ }^\circ\text{C}$ (Obrázky 7.2 b, 7.3 b a 7.4 b) prejavil rast tzv. nanoplátok (ang. *nanoflakes*), pri vzorke IT-2 boli najpočetnejšie. Pri ďalšom zvyšovaní teploty žíhania vzoriek však už pozorované neboli. Pri najhrubšej vzorke IT-3 (Obrázok 7.4) boli s rastúcou teplotou žíhania pozorované zväčšujúce sa nanotrhliny s veľkosťou približne 20 nm pre vzorku IT-3 žíhanú pri $700\text{ }^\circ\text{C}$ (Obrázok 7.4 d). Tie pravdepodobne vznikli pri chladnutí vzorky.



Obrázok 7.2: SEM snímky vzorky IT-1. **a)** pred žíhaním; **b)** po $500\text{ }^\circ\text{C}$; **c)** po $600\text{ }^\circ\text{C}$; **d)** po $700\text{ }^\circ\text{C}$.



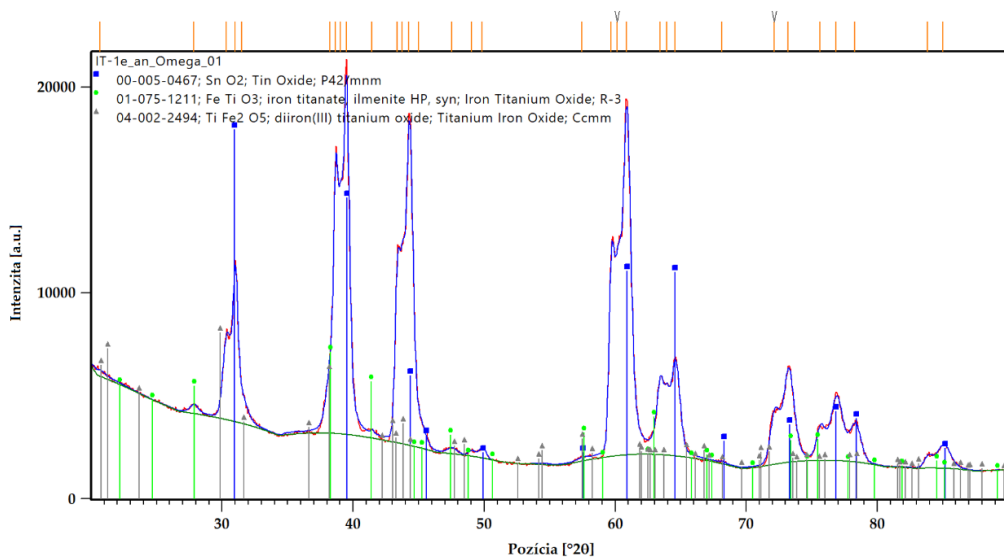
Obrázok 7.3: SEM snímky vzorky IT-2. **a)** pred žiňaním; **b)** po 500 °C; **c)** po 600 °C; **d)** po 700 °C.



Obrázok 7.4: SEM snímky vzorky IT-3. **a)** pred žiňaním; **b)** po 500 °C; **c)** po 600 °C; **d)** po 700 °C.

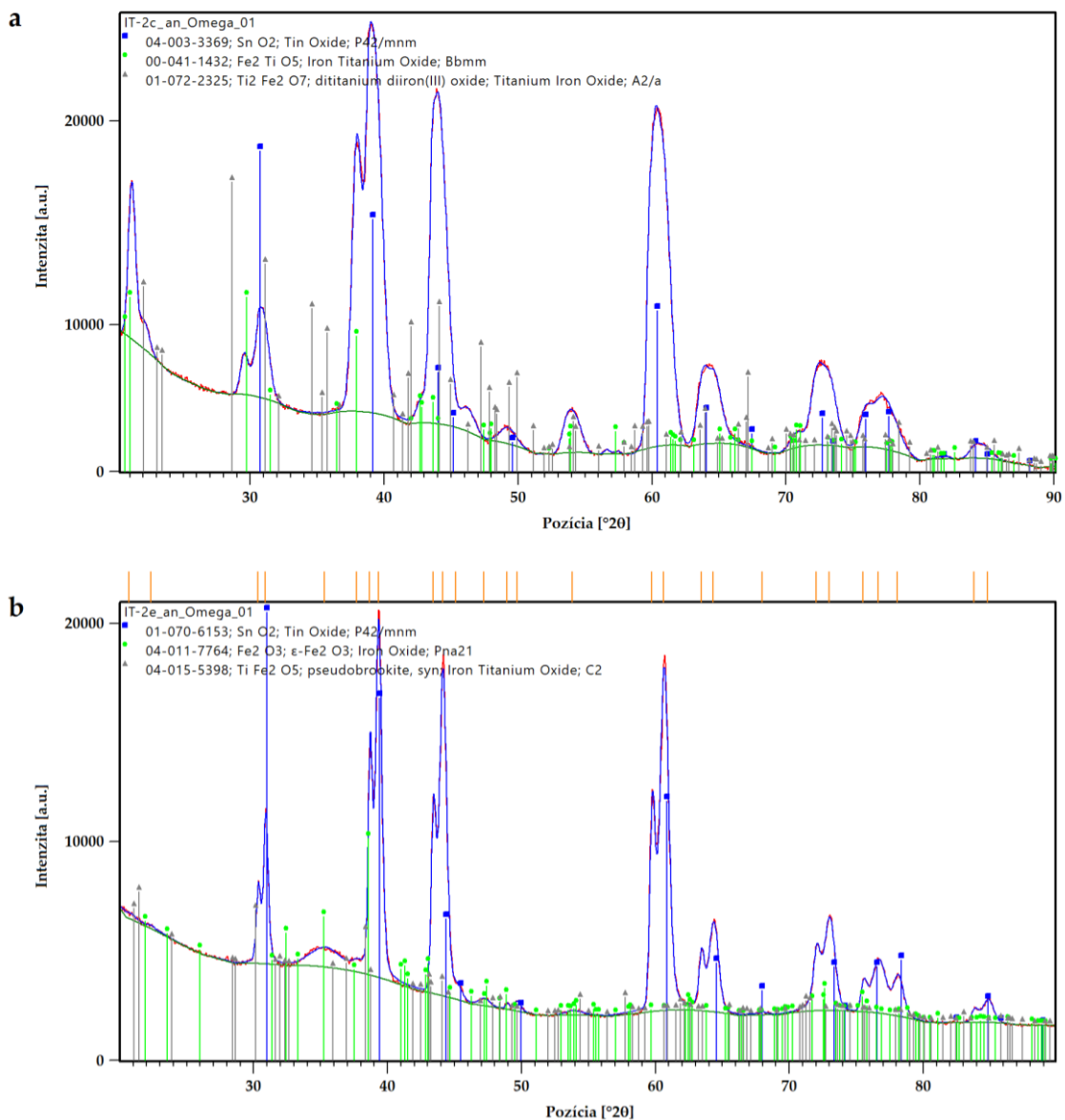
Záznamy z RTG difrakcie pripravených vzoriek pri vybraných teplotách žihania sú uvedené na obrázkoch 7.5, 7.6 a 7.7. Pri meraní závislosti intenzity signálu od pozície detektora (tzv. difraktogramov) bola použitá metóda *grazing irradiance* XRD (GIXRD), vhodná pre štúdium štruktúry tenkých filmov. XRD záznamy boli merané pri 4 rôznych uhloch – 0,1°, 0,5°, 1° a 3°. Pri analýze získaných difraktogramov sa však ukázalo, že pri geometriách väčších ako 0,1°, výrazné píky SnO₂, ktorý tvoril vodivú vrstvu na sklenenom substráte, na ktorý boli vzorky Fe₂TiO₅ nadeponované, prekryli všetky ostatné signály. Preto sú uvedené len XRD difraktogramy namerané pri geometrii 0,1°, pri ktorej sa dali okrem SnO₂, pozorovať aj ďalšie píky pre Fe₂TiO₅. Kryštalickú štruktúru nanoplátok, ktorá bola pozorovaná na SEM snímkach všetkých troch vzoriek žihanych pri 500 °C sa kvôli ich malej veľkosti nepodarilo identifikovať.

Na obrázku 7.5 sa nachádza XRD záznam vzorky IT-1 žihanej pri 700 °C. Viditeľné sú ostré píky SnO₂, ktoré sa zhodujú so záznamom 00-005-0467 z PDF-4+ databázy. Pri väčšine z nich sa nachádzajú o niečo nižšie a oproti záznamu 04-002-2494 mierne posunuté píky Fe₂TiO₅ pri pozíciách ~29,9°, ~38,2°, ~43,1°, ~71,7°, ~75,6° a 76°. Tento posun nastal pravdepodobne kvôli dopovaniu iónmi cínu, ktoré sa pri tejto teplote žihania mohli uvoľniť z vodivej vrstvy SnO₂ dopovanej fluórom a zabudovať sa do štruktúry Fe₂TiO₅.



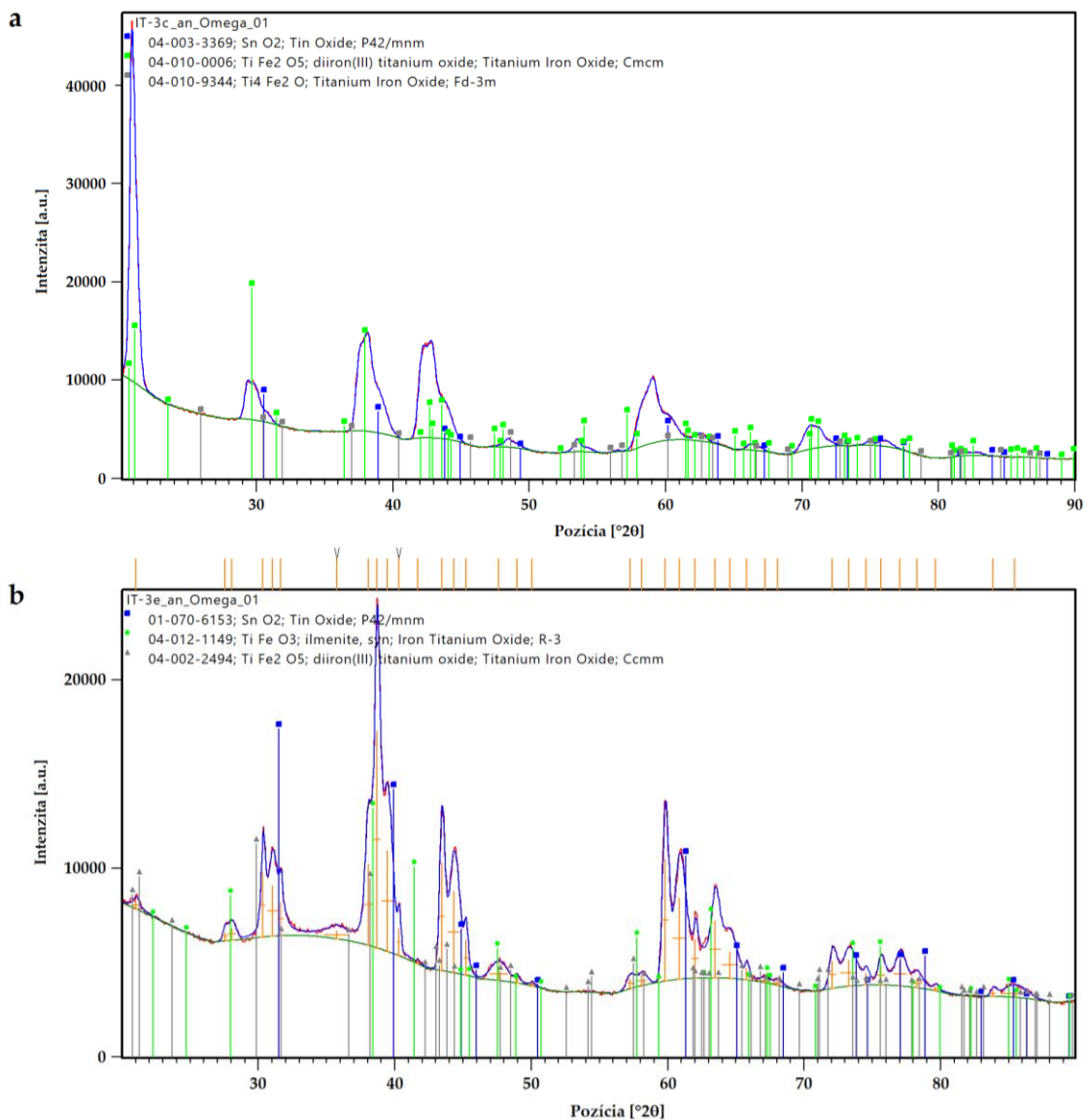
Obrázok 7.5: XRD difraktogram vzorky IT-1 žihanej pri 700 °C.

Obrázku 7.6 zobrazuje XRD difraktogramy vzorky IT-2 žihanej pri 500 °C a 700 °C. Zo šírky a tvaru píkov (úzke a vysoké) sa dá povedať, že žihanie pri vyššej teplote malo za následok lepšiu kryštalickosť. Naproti tomu píky v zázname na Obrázku 7.6 a sú širšie a v pozíciách, kde sú na Obrázku 7.6 b dva, resp. tri píky, sa nachádza iba jeden široký pík. To naznačuje, že teplota žihania 500 °C nemusela byť dostatočná na to, aby došlo k odstráneniu všetkých pnutí vo vzorke a jej kryštalizácii.



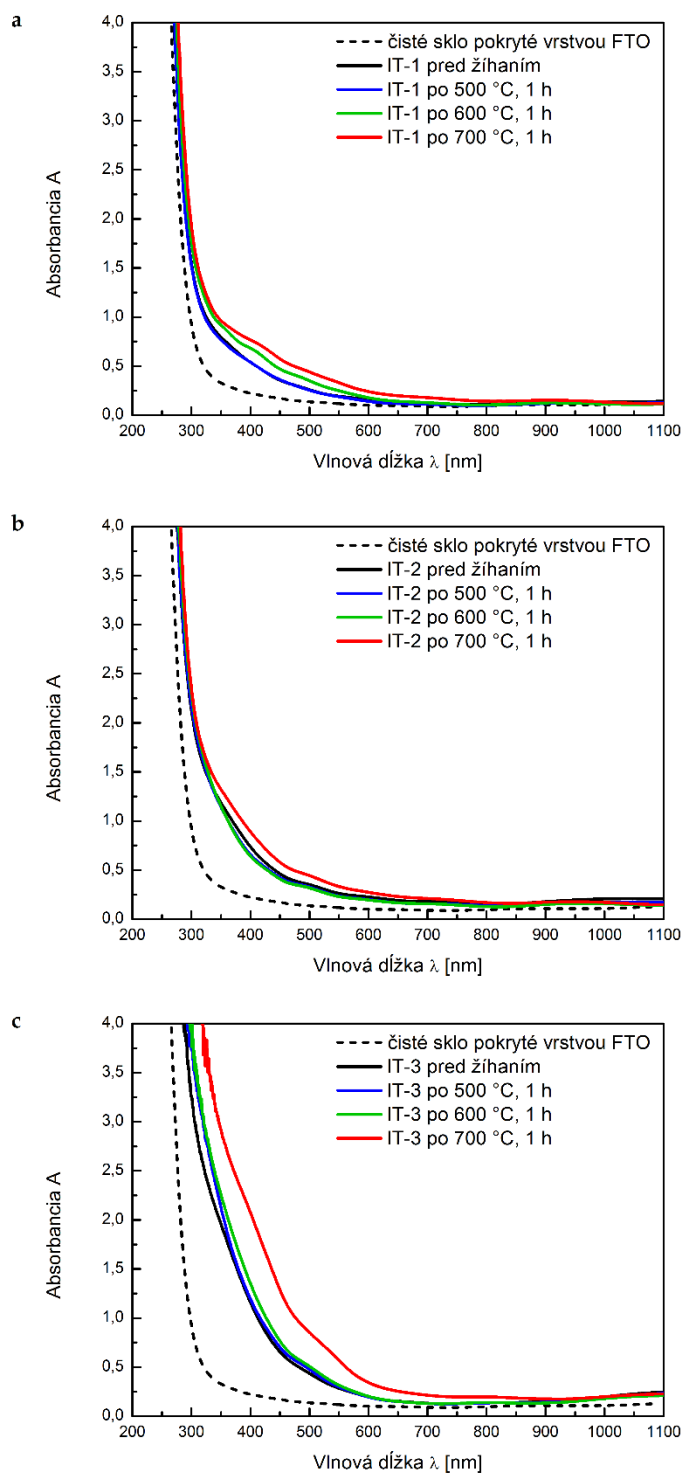
Obrázok 7.6: XRD difraktogramy vzorky IT-2. **a)** žihaná pri 500 °C, **b)** žihaná pri 700 °C.

Na Obrázku 7.7 sa na XRD záznamoch vzorky IT-3 žihanej pri 500 °C a 700°C dajú pozorovať výrazné rozdiely oproti predošlým vzorkám. Ide predovšetkým o nízku intenzita píkov SnO₂, zatiaľ čo píky Fe₂TiO₅ sa stali výraznejšími. Môže za to pravdepodobne fakt, že táto vzorka bola zo všetkých najhrubšia (približná hrúbka 210 nm, vid' Tabuľka 3). Pri tejto hrúbke vzorky a veľmi malému uhlu dopadu (0,1°) röntgenové žiarenie nepreniklo hlbšie do vzorky a zachytilo signál najmä z tenkého filmu Fe₂TiO₅.



Obrázok 7.7: XRD difraktogramy vzorky IT-3. **a)** žihaná pri 500 °C, **b)** žihaná pri 700 °C.

Poslednou metódou použitou pri charakterizácii pripravených tenkých filmov Fe_2TiO_5 bola UV-VIS spektroskopia. Výsledky meraní UV-VIS absorpčných spektier vzoriek IT-1, IT-2 a IT-3 žíhaných pri rôznych teplotách sú zhrnuté na Obrázku 7.8.

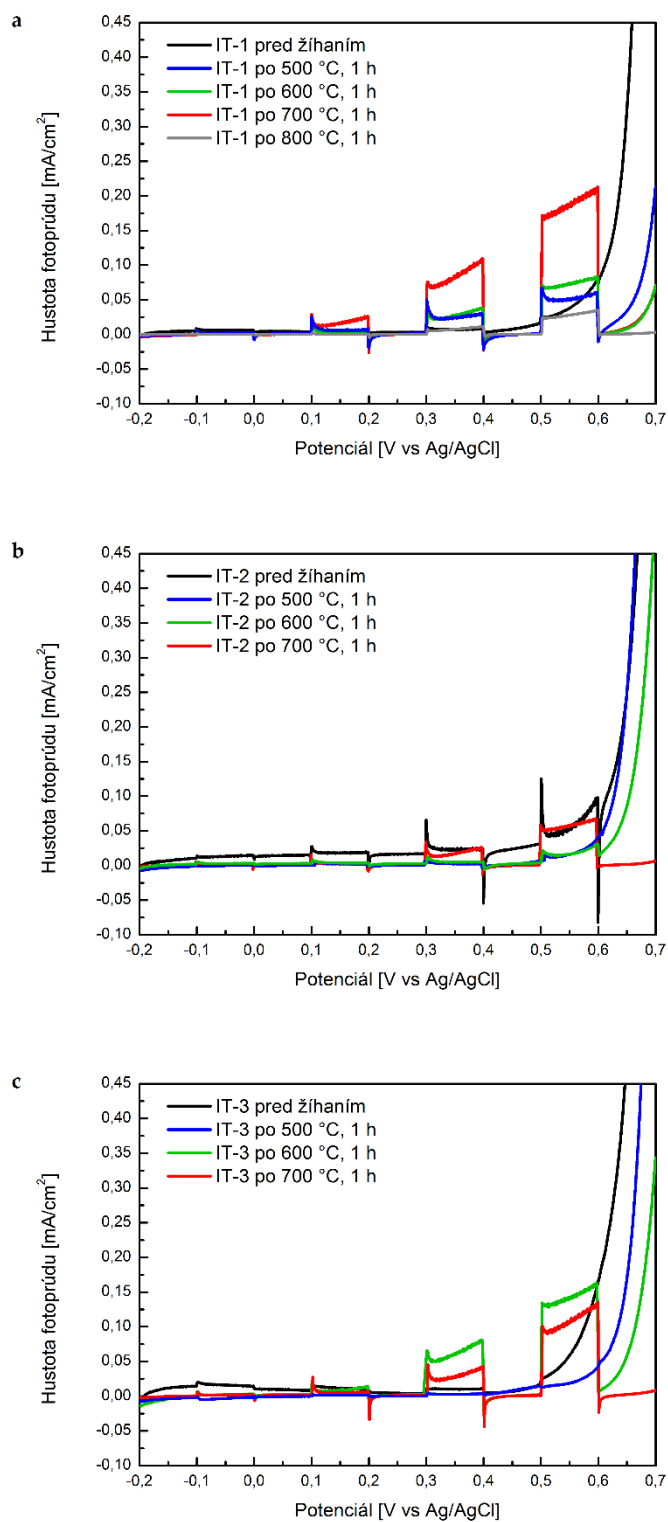


Obrázok 7.8: UV-VIS absorpčné spektrá tenkých filmov Fe_2TiO_5 . **a)** IT-1, **b)** IT-2, **c)** IT-3.

Ukázalo sa, že všetky vzorky vykazovali porovnateľné optické vlastnosti bez ohľadu na ich hrúbku. Pre vzorky, ktoré žíhané neboli a pre tie žíhané pri 500 °C a 600 °C, bola absorpčná hrana stanovená pri 380 nm a vo viditeľnej oblasti spektra v intervale 380-500 nm prejavili výraznú absorpciu. Pri vzorkách žíhaných pri 700 °C dochádzalo k miernemu posunu absorpčnej hrany a celkovej absorpcie vo viditeľnej oblasti. Tento jav bol pravdepodobne dôsledkom dopovania tenkých vrstiev Fe₂TiO₅ cínom. Najvýraznejšie sa tento jav prejavil pri najhrubšej vzorke IT-3 (210 nm).

Ďalej bude pozornosť venovaná výsledkom meraniu fotoaktivity pripravených tenkých filmov. Na Obrázku 7.9 sú zhrnuté výsledky z lineárnej voltametrie vzoriek IT-1, IT-2 a IT-3 žíhaných pri rôznych teplotách (pred žíhaním a po žíhaní pri teplotách 500 °C, 600 °C, 700 °C a 800 °C) namerané pri prerušovanom osvetlení vzoriek. Lineárne voltamogramy popisujú závislosť prúdovej hustoty (tzv. fotoprúdu) na vloženom potenciáli v intervale -0,2 V-0,7 V voči Ag/AgCl elektróde v 1 M NaOH elektrolyte.

Z nameraných dát sa dá vyvodiť niekoľko záverov. Tým prvým je, že všetky študované vzorky (bez ohľadu na ich hrúbku), ktoré neboli po plazmatickej depozícii v magnetrone žíhané (v grafoch sú označené ako vzorky pred žíhaním) vykazovali minimálnu fotoaktivitu – hodnota pozorovaného fotoprúdu bola takmer nulová. Za tento jav môže nízka kryštalickosť vzoriek a tiež prítomnosť veľkej koncentrácie defektov, akými sú kyslíkové vakencie a povrchové stavy. Prítomnosť týchto typov defektov je pri vzorkách pripravených pomocou rádiovýkvenčného magnetronového naprašovania pomerne častá. Prítomnosť týchto defektov vedie k rýchlej rekombinácii fotogenerovaných nosičov náboja (páry elektrón-diera). Následná oxidácia vzoriek pri ich žíhaní na vzduchu tieto defekty minimalizovala, čo sa prejavilo nárastom pozorovanej prúdovej hustoty pri žíhaných vzorkách.

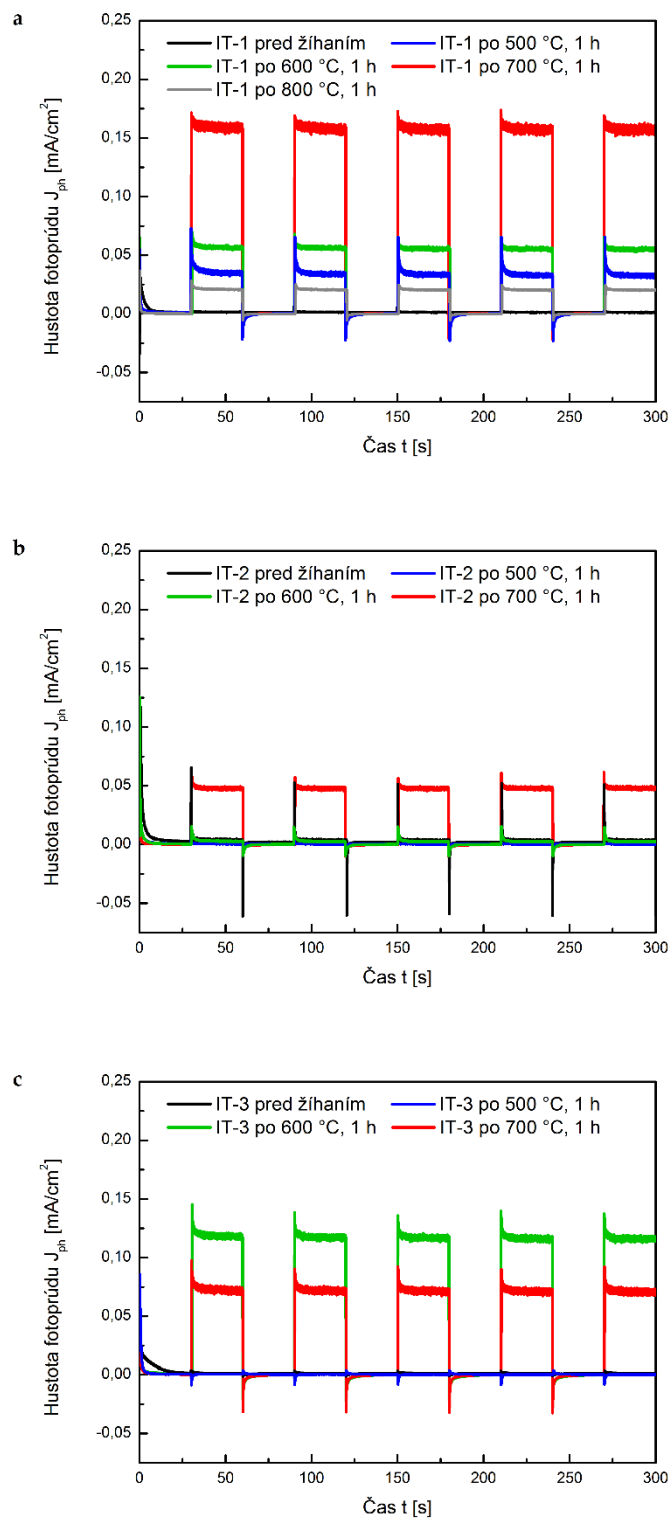


Obrázok 7.9: Grafy závislosti hustoty fotoprúdu od vloženého potenciálu pripravených tenkých filmy z Fe₂TiO₅. **a)** IT-1, **b)** IT-2, **c)** IT-3.

Po druhé, maximálna hustota fotoprúdu bola nameraná pri najtenšej vzorke IT-1, s hrúbkou približne 60 nm, ktorá bola žíhaná pri 700 °C. Tu dochádza prejavu dvoch rôznych efektov. Fe_2TiO_5 vykazuje pomerne krátku difúznú dĺžku fotogenerovaných nosičov náboja, a teda ich rýchlu rekombináciu pri difúzii z materiálu na povrch fotoanódy, kde prebiehajú redoxné reakcie. Tento jav sa dá eliminovať nanoštruktúrovaním fotoelektrody alebo prípravou vrstiev s malou hrúbkou. V tomto prípade sa najtenšia vrstva z pohľadu fotoaktivity ukázala ako najúčinnějšía. Tým druhým efektom bola dopáčia Fe_2TiO_5 iónmi cínu, prítomnými vo vodivej vrstve FTO, ktorou bol pokrytý sklenený substrát. Pri teplotách nad 600 °C, došlo k uvoľňovaniu iónov cínu z vrstvy FTO a ich zabudovaniu do kryštálovej mriežky Fe_2TiO_5 . V Fe_2TiO_5 sa tak zvýšila koncentrácia donorov elektrónov a narástla aj jeho celková elektrická vodivosť. Tieto javy v konečnom dôsledku viedli k nárastu fotoaktivity vzorky.

Tretím záverom je, že zvýšenie teploty žíhania na 800 °C nevedlo k ďalšiemu zvýšeniu fotoaktivity vzorky IT-1. Práve naopak, pri tejto teplote došlo k poklesu jej fotoaktivity z dôvodu čiastočnej degradácie FTO vrstvy a sintrácii Fe_2TiO_5 .

Na obrázku 7.10 sú výsledky z chronoampérometrického merania vzoriek IT-1, IT-2 a IT-3 žíhaných pri rôznych teplotách (pred žíhaním, pri 500 °C, 600 °C, 700 °C a pre vzorku IT-1 aj pri 800 °C). Tieto merania prebehli pri prerušovanom osvetľovaní vzorky. Ich cieľom bolo sledovať zmeny v hustote fotoprúdu pri konštantnom potenciáli 0,5 V voči Ag/AgCl elektróde počas doby 5 minút v elektrolyte 1 M NaOH. Keďže hodnota hustoty fotoprúdu počas osvetlenia vzoriek zostala takmer konštantná, z nameraných dát sa dá usúdiť, že všetky merané vzorky vykazujú dostatočnú stabilitu a odolnosť voči agresívnemu prostrediu NaOH.



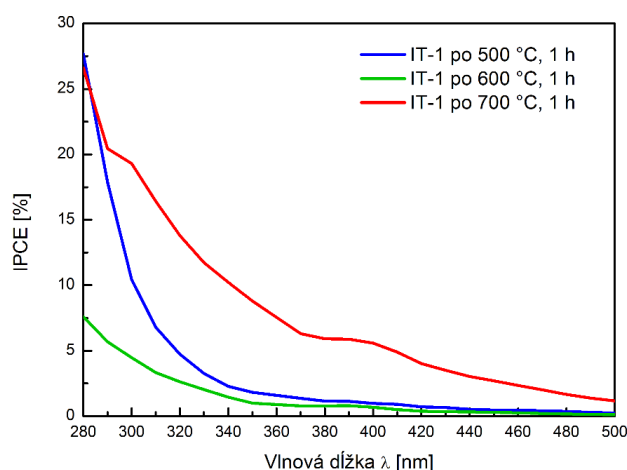
Obrázok 7.10: Grafy závislosti hustoty fotoprúdu od času pri konštantnom potenciáli 0,5 V pre fotoanódy z Fe_2TiO_5 . **a)** IT-1, **b)** IT-2, **c)** IT-3.

Na obrázku sa tiež dajú pozorovať rôzne veľké píky v záporných hodnotách hustoty fotoprúdu, ktoré sa vyskytli v momente, kedy bolo osvetlenie vzorky vypnuté. Toto správanie sa dá prisúdiť rekombinácii fotogenerovaných nosičov náboja (elektrónov a dier) na povrchu vzorky a ich rozdielnym relaxačným časom. Najviac sa tento efekt prejavil pri vzorke IT-2, ktorá nebola žíhaná, o niečo menej pri vzorkách IT-3 žíhanej pri 700 °C a IT-1 pri 500 °C. To potvrdzuje tvrdenie, že vo vzorkách pripravených magnetronovým naprašovaním sú často prítomné kyslíkové vakencie a povrchové defekty, na ktorých dochádza k rekombinácii a ich následné žíhanie tieto defekty značne eliminovalo.

7.2 MERANIE IPCE ÚČINNOSTI

Ako už bolo vyššie spomenuté, najvyššia fotoaktivita sa prejavila pri najtenšej vzorke tenkého filmu Fe_2TiO_5 označenej ako IT-1 s približnou hrúbkou 60 nm. Preto bolo na nej na záver vykonané meranie IPCE účinnosť, ktorá poskytla údaje o tom, koľko percent z fotónov dopadajúcich na fotoelektródu bolo premenených na elektróny v závislosti od vlnovej dĺžky použitého monochromatického žiarenia z intervalu 280-800 nm. Pri analýze dát z merania sa ukázalo, že v intervale vlnových dĺžok od 320 po 500 nm bola ICPE účinnosť vzorky IT-1 žihanej pri 500 °C a 600 °C takmer totožná s mierne vyššími hodnotami pre 600 °C. Nad 500 nm sa IPCE účinnosť týchto vzoriek blížila k 0 %.

V prípade vzorky IT-1 žihanej pri 700 °C bola IPCE účinnosť nameraná pri vlnovej dĺžke 380-400 nm približne štvornásobne väčšia (6 %) v porovnaní s nižšími teplotami žihania (1,5 %). Tento jav bol už skôr pripísaný efektu tepelnej difúzie iónov cínu pochádzajúcich z FTO vrstvy, na ktorú bola vzorka nadeponovaná, čo spôsobilo zvýšenie množstva donorových atómov a celkovej vodivosti tenkého filmu Fe_2TiO_5 .



Obrázok 7.11: Grafy závislosti účinnosti IPCE od vlnovej dĺžky vzorky IT-1 žihanej pri rôznych teplotách.

8 ZÁVER

Cieľom tejto diplomovej práce bola príprava fotoaktívnych tenkých filmov titanátu železitého Fe_2TiO_5 , ktoré by bolo možné použiť ako fotoanódu vo fotoelektrochemickom článku pri procese solárneho štiepenia vody. Ako metóda prípravy bolo použité rádiofrekvenčné magnetronové naprašovanie, ktoré umožňuje prípravu homogénnych filmov a bolo by ho možné použiť aj vo väčšom meradle pri prenesení tejto technológie do praxe.

Plazmatickou depozíciou vo vákuovej komore magnetronu boli na sklenenom substráte s vodivou vrstvou FTO pripravené tri série vzoriek (IT-1, IT-2 a IT3), ktoré sa od seba odlišovali v dobe depozície. Tá trvala 30, 60 alebo 120 minút, pri výkone elektrického zdroja 100 W a pri pracovnom tlaku argónu 0,7 Pa.

Pripravené filmy boli následne žíhané v peci na vzduchu pri teplotách 500 °C, 600 °C, 700 °C a 800 °C po dobu 1 hodiny. Po ich vychladnutí mohli byť ďalej študované ich morfológické, štruktúrne, optické a fotoelektrochemické vlastnosti.

Pomocou skenovacieho elektrónového mikroskopu (SEM) boli zhotovené snímky pripravených tenkých filmov pred žíhaním a po žíhaní pri vyššie uvedených teplotách. Nežíhané vzorky boli ďalej použité pri určení hrúbky tenkých filmov z ich prierezu. Bola pozorovaná lineárna závislosť hrúbky tenkých filmov Fe_2TiO_5 . Najtenší film IT-1 (30 min) mal približnú hrúbku 60 nm, zatiaľ čo najhrubšia vzorka IT-3 (120 min), bola hrubá približne 210 nm.

SEM mikroskop bol použitý aj pri kvalitatívnej prvkovej analýze pomocou energiovo-disperzenj röntgenovej spektroskopie (EDS). Na získaných EDS spektrách boli potvrdené všetky očakávané prvky – železo, titán aj kyslík. Okrem týchto prvkov boli na nich pozorované aj signály pre cín a kremík, ktoré boli prítomné v sklenenom substráte, na ktorom boli tenké filmy pripravené.

Na SEM snímkach boli tiež sledované zmeny v morfológii tenkých filmov pri rôznych teplotách žihania. Po žíhaní pri 500 °C boli na všetkých troch vzorkách pozorované nanoplátky, ktoré sa kvôli svojim malým rozmerom nepodarilo identifikovať pomocou XRD difrakcie. Pri vyšších teplotách žihanie sa nanoplátky nevytvorili, namiesto toho bolo pozorované sintrovanie kryštálov Fe₂TiO₅.

Kryštalická štruktúra tenkých filmov bola analyzovaná metódou *glancing angle* XRD pri 0,1° geometrii a Fe₂TiO₅ bol úspešne identifikovaný na základe zhody s XRD záznamom z databázy PDF-4+ pri pozíciách ~29,9°, ~38,2°, ~43,1°, ~71,7°, ~75,6° a 76°. Ďalej bolo zistené, že žihanie pri 500 °C nemuselo byť dostatočné na odstránenie všetkých defektov a pnutí vo všetkých vzorkách.

Z merania UV-VIS spektrofotometrie bola pre tenké filmy určená absorpčná hrana pri 380 nm a v oblasti 380-500 nm prejavili výraznú absorpciu. Pri vzorkách žíhaných pri 700 °C sa v týchto parametroch prejavil mierny posun k dlhším vlnovým dĺžkam kvôli uvoľneniu iónov cínu z vodivej vrstvy FTO, na ktorej boli tenké filmy pripravené, najviac pri vzorke IT-3.

Meranie fotoaktivity pripravených tenkých filmov Fe₂TiO₅ v simulovaných podmienkach slnečného ožiarenia pomocou solárneho simulátora technikami lineárnej voltametrie a chronoampérometrie ukázalo, že najvyššia fotoaktivita vzorky IT-1 bola výsledkom spojenia dvoch javov – malej hrúbky (60 nm), ktorá zabránila rýchlej rekombinácii generovaných nosičov náboja a dostatočne vysokej teploty žihania (700 °C), ktorá umožnila zabudovanie iónov cínu do kryštálov Fe₂TiO₅, čím došlo k zvýšeniu vodivosti a fotoaktivity tenkého filmu. Chronoampérometria ďalej potvrdila dostatočnú stabilitu všetkých tenkých filmov. IPCE účinnosť IT-1 vzorky vzrástla po žíhaní pri 700 °C na približne 6 %, zatiaľ čo pri nižších teplotách boli namerané hodnoty 4x nižšie (približne 1,5 %).

Ukázalo sa, že hrúbka vzorky a teplota jej žihania zohrali pri hľadaní optimálnych podmienok prípravu fotoaktívnych tenkých filmov titanátu

železitého dôležitú úlohu. Ku komerčnému využitiu Fe_2TiO_5 v zariadeniach na výrobu zeleného vodíka pomocou slnečného žiarenia však vedie ešte neľahká cesta a dlhé hodiny ďalšieho výskumu, napríklad jeho cielené dopovanie vybranými prvkami či jeho spojenie s inými materiálmi využívanými pri solárnom štiepení vody. Verím však, že som k nemu touto prácou aspoň trochu pomohol a že v dohľadnej dobe vodík plnohodnotne nahradí fosílna palivá, ktoré majú na životné prostredie tak veľa negatívnych účinkov.

9 SUMMARY

The aim of this thesis was to prepare photoactive thin films of iron titanate Fe_2TiO_5 , that could be used as photoanodes in photoelectrochemical cell in the process of solar water splitting. The RF magnetron sputtering was chosen for their preparation, as it allows to prepare the homogeneous films. This method could be also used in large scale when transferring this technology into practice.

Three sets of samples (labeled IT-1, IT-2 and IT-3) were deposited on top of a glass substrate with conductive layer made of FTO via plasma deposition in vacuum chamber of magnetron. The deposition times were 30, 60 or 120 minutes, with 100 W power of the RF electricity source and with 0.7 Pa working pressure of working argon gas.

The as-deposited films were heat treated in the furnace in air at temperatures of 500 °C, 600 °C, 700 °C and 800 °C for 1 hour. After cooling down, their morphological, structural, optical and photoelectrochemical properties could be investigated.

The images of as-deposited and heat treated thin films were obtain with scanning electron microscope (SEM). The as-deposited samples were also used to determine the films' thickness from their cross-section. The linear dependency of thickness on deposition time was clearly observed. The lowest thickness 60 nm was observed for the sample IT-1 (30 min), whereas the thickest sample IT-3 (120 min) was approximately 210 nm thick.

SEM was also used in qualitative element analysis via energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX). All of the expected elements – iron, titanium and oxygen has been confirmed. Apart from these elements, signals for tin and silicon have also been observed, which had originated from the glass substrate on top of which the thin films were prepared.

The changes in the morphology of thin films could be observed for different heat treatment temperatures. After the annealing at 500 °C, small nanoflakes could be distinguished on the surface of all of the samples. However, their presence was not confirmed after heat treatments at higher temperatures. Instead of this, we have noticed sintering of Fe₂TiO₅ crystals.

The crystalline structure of thin films was analysed with glancing angle XRD at 0.1° geometry and Fe₂TiO₅ has been successfully identified based on the match with the PDF-4+ database at positions ~29,9°, ~38,2°, ~43,1°, ~71,7°, ~75,6° a 76°. Furthermore, it was concluded, that heat treatment at 500 °C may not be sufficient enough to remove all of the defects and tension present in the samples.

The absorption wall was observed at 380 nm along with strong absorption in 380-500 nm region on the measured UV-VIS spectra. A slight shift towards the longer wavelegths was observed at 700 °C for all the measured samples, due to the tin atoms being released from the FTO layer of glass substrate, with the shift being the strongest for the sample IT-3.

The photoactivity measurement of Fe₂TiO₅ thin films via linear sweep voltammetry and chronoamperometry showed that the highest photoactivity of sample IT-1 is the result of two effects working together – the small thickness (60 nm) prevented fast recombination of photogenerated charge carriers and a high enough temperature of heat treatment (700 °C) allowed the incorporation of the tin ions into the Fe₂TiO₅ crystals, which resulted in the higher conductivity and photoactivity of the sample IT-1. Chronoamperometry measurement confirmed the sufficient stability of all samples. IPCE efficiency of the sample IT-1 rised after annealing at 700 °C to approximately 6 %, whereas the IPCE values for 500 °C and 600 °C were fourfold lower (approx. 1,5 %).

It was demonstrated that the thickness of the sample and the temperature of subsequent heat treatment had played an important role in the search of the

optimal conditions of preparation of photoactive Fe_2TiO_5 thin films. However, there is a long way and hours of additional research needed towards a commercial use of Fe_2TiO_5 in photoelectrochemical devices that could produce green hydrogen with the help of sunlight. This research could involve the study of controlled doping with chosen elements or combination of Fe_2TiO_5 with other materials used for solar water splitting. However, I believe, that I was able to help to achieve this goal with my work and that in the foreseeable future hydrogen will fully replace fossil fuels, which have so many negative effects on our environment.

10 ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY

1. Evidence | Facts. *Global Climate Change: Vital Signs of the Planet* [online]. [cit. 2021-06-26]. Dostupné z: <https://climate.nasa.gov/evidence/>.
2. OWUSU, Phebe Asantewaa, Samuel ASUMADU-SARKODIE a Shashi DUBEY. A review of renewable energy sources, sustainability issues and climate change mitigation. *Cogent Engineering* [online]. 2016, 3(1) [cit. 2021-06-26]. ISSN 2331-1916. Dostupné z: doi:10.1080/23311916.2016.1167990.
3. BROOK, Barry W., Agustin ALONSO, Daniel A. MENELEY, Jozef MISAK, Tom BLEES a Jan B. VAN ERP. Why nuclear energy is sustainable and has to be part of the energy mix. *Sustainable Materials and Technologies* [online]. 2014, 1-2, 8-16 [cit. 2021-06-26]. ISSN 22149937. Dostupné z: doi:10.1016/j.susmat.2014.11.001.
4. PAREEK, Alka, Rekha DOM, Jyoti GUPTA, Jyothi CHANDRAN, Vivek ADEPU a Pramod H. BORSE. Insights into renewable hydrogen energy: Recent advances and prospects. *Materials Science for Energy Technologies* [online]. 2020, 3, 319-327 [cit. 2021-06-26]. ISSN 25892991. Dostupné z: doi:10.1016/j.mset.2019.12.002.
5. CRABTREE, George W. a Nathan S. LEWIS. Solar energy conversion. *Physics Today* [online]. 2007, 60(3), 37-42 [cit. 2021-06-26]. ISSN 0031-9228. Dostupné z: doi:10.1063/1.2718755.
6. BREEZE, Paul. Solar Power. *Power Generation Technologies* [online]. Third. Newnes, 2019, 2019, s. 293-321 [cit. 2021-06-26]. ISBN 9780081026311. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-08-102631-1.00013-4.
7. Total energy consumption. *World Energy & Climate Statistics – Yearbook 2021* [online]. 2021 [cit. 2021-06-26]. Dostupné z: <https://yearbook.enerdata.net/total-energy/world-consumption-statistics.html>.
8. GRÄTZEL, Michael. Photoelectrochemical cells. *Nature* [online]. 2001, 414(6861), 338-344 [cit. 2021-07-03]. ISSN 0028-0836. Dostupné z: doi:10.1038/35104607.

9. BECQUEREL, Alexandre. E. Recherches sur les effets de la radiation chimique de la lumiere solaire au moyen des courants electriques. *Comptes Rendus de L'Academie des Sciences*. 1839, **9**, 145-149 [cit. 2021-07-03].
10. MOSER, James. Notiz über Verstärkung photoelektrischer Ströme durch optische Sensibilisierung. *Monatshefte für Chemie* [online]. 1887, **8**(1), 373-373 [cit. 2021-07-03]. ISSN 0026-9247. Dostupné z: doi:10.1007/BF01510059.
11. NAMBA, Sasumu. a Yasushi HISHIKI. Color sensitization of zinc oxide with cyanine dyes. *Journal of Physical Chemistry* [online] 1965, **69**(3), 774–779 [cit. 2021-07-03]. Dostupné z: http://lib3.dss.go.th/fulltext/scan_ebook/j.of_physical_1965_v69_n3.pdf.
12. HELLER, Adam. Conversion of sunlight into electrical power and photoassisted electrolysis of water in photoelectrochemical cells. *Accounts of Chemical Research* [online]. 1981, **14**(5), 154-162 [cit. 2021-07-03]. ISSN 0001-4842. Dostupné z: doi:10.1021/ar00065a004.
13. BRATTAIN, Walter H. a Charles G. B. GARRETT. Experiments on the Interface between Germanium and an Electrolyte. *Bell System Technical Journal* [online]. 1955, **34**(1), 129-176 [cit. 2021-07-03]. ISSN 00058580. Dostupné z: doi:10.1002/j.1538-7305.1955.tb03766.x.
14. GERISCHER, Heinz. Electrochemical Behavior of Semiconductors under Illumination. *Journal of The Electrochemical Society* [online]. 1966, **113**(11), 1174-1182 [cit. 2021-07-03]. ISSN 00134651. Dostupné z: doi:10.1149/1.2423779.
15. DEWALD, J. F. The Charge and Potential Distributions at the Zinc Oxide Electrode. *Bell System Technical Journal* [online]. 1960, **39**(3), 615-639 [cit. 2021-07-03]. ISSN 00058580. Dostupné z: doi:10.1002/j.1538-7305.1960.tb03935.x.
16. BODDY, P. J. a Walter H. BRATTAIN. Effect of Cupric Ion on the Electrical Properties of the Germanium-Aqueous Electrolyte Interface. *Journal of The Electrochemical Society* [online]. 1962, **109**(9), 812-818 [cit. 2021-07-03]. ISSN 00134651. Dostupné z: doi:10.1149/1.2425560.

17. TURNER, D. R. Saturation Currents at n-Type Silicon and Germanium Electrodes in Chemical Etching Solutions. *Journal of The Electrochemical Society* [online]. 1961, **108**(6), 561-563 [cit. 2021-07-03]. ISSN 00134651. Dostupné z: doi:10.1149/1.2428135.
18. BODDY, P. J. Oxygen Evolution on Semiconducting TiO₂. *Journal of The Electrochemical Society* [online]. 1968, **115**(2), 199-203 [cit. 2021-07-03]. ISSN 00134651. Dostupné z: doi:10.1149/1.2411080.
19. FUJISHIMA, Akira a Kenichi HONDA. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* [online]. 1972, **238**(5358), 37-38 [cit. 2021-07-03]. ISSN 0028-0836. Dostupné z: doi:10.1038/238037a0.
20. KALYANASUNDARAM, Kuppuswamy. Photoelectrochemical cell studies with semiconductor electrodes — A classified bibliography (1975–1983). *Solar Cells* [online]. 1985, **15**(2), 93-156 [cit. 2021-07-03]. ISSN 03796787. Dostupné z: doi:10.1016/0379-6787(85)90011-0.
21. MINGGU, Lorna J., Wan R. WAN DAUD a Mohammad B. KASSIM. An overview of photocells and photoreactors for photoelectrochemical water splitting. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 2010, **35**(11), 5233-5244 [cit. 2021-07-04]. ISSN 03603199. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijhydene.2010.02.133.
22. KMENT, Stepan, Francesca RIBONI, Sarka PAUSOVA, et al. Photoanodes based on TiO₂ and α -Fe₂O₃ for solar water splitting – superior role of 1D nanoarchitectures and of combined heterostructures. *Chemical Society Reviews* [online]. 2017, **46**(12), 3716-3769 [cit. 2021-07-04]. ISSN 0306-0012. Dostupné z: doi:10.1039/C6CS00015K.
23. WALTER, Michael G., Emily L. WARREN, James R. MCKONE, Shannon W. BOETTCHE, Qixi MI, Elizabeth A. SANTORI a Nathan S. LEWIS. Solar Water Splitting Cells. *Chemical Reviews* [online]. 2010, **110**(11), 6446-6473 [cit. 2021-07-04]. ISSN 0009-2665. Dostupné z: doi:10.1021/cr1002326.

24. ROS, Carles, Teresa ANDREU a Joan R. MORANTE. Photoelectrochemical water splitting: a road from stable metal oxides to protected thin film solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*. 2020, 8(21), 10625-10669. ISSN 2050-7488. [cit. 2021-07-04]. Dostupné z: doi:10.1039/D0TA02755C.
25. VACÍK, Jiří. *Obecná chemie*. 2. vydání. Praha: Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy, 2017, 283 s. ISBN 978-80-7444-050-2.
26. ŠELIGA, Ladislav. *Diagnostika vlastností polovodičových materiálů* [online]. Brno, 2012 [cit. 2022-05-09]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/11012/11365>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Ústav elektrotechnologie. Vedoucí práce Martin Frk.
27. KASAP, Safa O. *Optoelectronics and photonics: Principles and practices* [online]. 2nd. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, 2001 [cit. 2021-07-04]. ISBN 0-201-61087-6. Dostupné z: <https://www.pdfdrive.com/optoelectronics-photonics-principles-practices-e183553182.html>.
28. Fermi-Dirac Distribution Function - *Engineering Physics Class*. [online]. [cit 2021-07-04]. Dostupné z: <https://sites.google.com/site/puenggphysics/home/unit-5/fermi-dirac-function>.
29. SCHMICKLER, Wolfgang a Elizabeth SANTOS. The semiconductor-electrolyte interface. SCHMICKLER, Wolfgang a Elizabeth SANTOS. *Interfacial Electrochemistry* [online]. 2nd. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010, 2010-5-26, s. 117-131 [cit. 2021-07-05]. ISBN 978-3-642-04936-1. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-642-04937-8_11.
30. ZHANG, Zhen a John T. YATES. Band Bending in Semiconductors: Chemical and Physical Consequences at Surfaces and Interfaces. *Chemical Reviews* [online]. 2012, 112(10), 5520-5551 [cit. 2021-07-05]. ISSN 0009-2665. Dostupné z: doi:10.1021/cr3000626.
31. LÜTH, Hans. Space-Charge Layers at Semiconductor Interfaces. LÜTH, Hans. *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films* [online]. 6th. Cham: Springer

- International Publishing, 2015, 2015, s. 337-391 [cit. 2021-07-05]. Graduate Texts in Physics. ISBN 978-3-319-10755-4. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-319-10756-1_7.
32. SHI, Xinjian, Lili CAI, Ming MA, Xiaolin ZHENG a Jong Hyeok PARK. General Characterization Methods for Photoelectrochemical Cells for Solar Water Splitting. *ChemSusChem* [online]. 2015, 8(19), 3192-3203 [cit. 2021-07-07]. ISSN 18645631. Dostupné z: doi:10.1002/cssc.201500075.
33. GELDERMAN, Karinne, L. LEE a Scott W. DONNE. Flat-Band Potential of a Semiconductor: Using the Mott-Schottky Equation. *Journal of Chemical Education* [online]. 2007, 84(4), 685-688 [cit. 2021-07-07]. ISSN 0021-9584. Dostupné z: doi:10.1021/ed084p685.
34. GRIMES, Craig A., Oomman K. VARGHESE a Sudhir RANJAN, ed. *Light, Water, Hydrogen* [online]. 1. Boston, MA: Springer US, 2008 [cit. 2021-07-07]. ISBN 978-0-387-33198-0. Dostupné z: doi:10.1007/978-0-387-68238-9.
35. ZHANG, Kan, Ming MA, Ping LI, Dong Hwan WANG a Jong Hyeok PARK. Water Splitting Progress in Tandem Devices: Moving Photolysis beyond Electrolysis. *Advanced Energy Materials* [online]. 2016, 6(15), 16 s. [cit. 2021-07-10]. ISSN 16146832. Dostupné z: doi:10.1002/aenm.201600602.
36. KOCHA, Shyam S., Don MONTGOMERY, Mark W. PETERSON a John A. TURNER. Photoelectrochemical decomposition of water utilizing monolithic tandem cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* [online]. 52(3-4), 389-397 [cit. 2021-07-10]. ISSN 09270248. Dostupné z: doi:10.1016/S0927-0248(97)00245-6.
37. CHEN, Zhebo, Thomas F. JARAMILLO, Todd G. DEUTSCH, et al. Accelerating materials development for photoelectrochemical hydrogen production: Standards for methods, definitions, and reporting protocols. *Journal of Materials Research* [online]. 2010, 25(1), 3-16 [cit. 2022-07-14]. ISSN 0884-2914. Dostupné z: doi:10.1557/JMR.2010.0020.
38. SIVULA, Kevin. Nanostructured α -Fe₂O₃ Photoanodes. VAN DE KROL, Roel a Michael GRÄTZEL, ed. *Photoelectrochemical Hydrogen Production* [online]. Boston,

- MA: Springer US, 2012, 2012-9-22, s. 121-156 [cit. 2022-03-09]. *Electronic Materials: Science & Technology*. ISBN 978-1-4614-1379-0. Dostupné z: doi:10.1007/978-1-4614-1380-6_4
39. TAMIRAT, Andebet G., John RICK, Amare A. DUBALE, Wei-Nien SU a Bing-Joe HWANG. Using hematite for photoelectrochemical water splitting: a review of current progress and challenges. *Nanoscale Horizons* [online]. 2016, **1**(4), 243-267 [cit. 2022-03-09]. ISSN 2055-6756. Dostupné z: doi:10.1039/C5NH00098J
40. MEISSNER, D., R. MEMMING, B. KASTENING a D. BAHNEMANN. Fundamental problems of water splitting at cadmium sulfide. *Chemical Physics Letters* [online]. 1986, **127**(5), 419-423 [cit. 2022-03-09]. ISSN 00092614. Dostupné z: doi:10.1016/0009-2614(86)80583-8
41. HU, Shu, Chun-Yung CHI, Katherine T. FOUNTAINE, Maoqing YAO, Harry A. ATWATER, Daniel P. DAPKUS, Nathan S. LEWIS a Chongwu ZHOU. Optical, electrical, and solar energy-conversion properties of gallium arsenide nanowire-array photoanodes. *Energy & Environmental Science* [online]. 2013, **6**(6), 1879-1890 [cit. 2022-03-11]. ISSN 1754-5692. Dostupné z: doi:10.1039/c3ee40243f
42. TAMIRAT, Andebet G., John RICK, Amare A. DUBALE, Wei-Nien SU a Bing-Joe HWANG. Using hematite for photoelectrochemical water splitting: a review of current progress and challenges. *Nanoscale Horizons* [online]. 2016, **1**(4), 243-267 [cit. 2022-03-12]. ISSN 2055-6756. Dostupné z: doi:10.1039/C5NH00098J
43. SCARPELLI, Francesca, Teresa F. MASTROPIETRO, Teresa POERIO a Nicolas GODBERT. Mesoporous TiO₂ Thin Films: State of the Art. YANG, Dongfang, ed. *Titanium Dioxide - Material for a Sustainable Environment* [online]. InTech, 2018, 2018-06-27, s. 57-80 [cit. 2022-03-15]. ISBN 978-1-78923-326-1. Dostupné z: doi:10.5772/intechopen.74244
44. EL GORESY, Ahmed, Leonid DUBROVINSKY, Philippe GILLET, Güther GRAUP a Ming CHEN. Akaogiite: An ultra-dense polymorph of TiO₂ with the baddeleyite-type structure, in shocked garnet gneiss from the Ries Crater,

- Germany. *American Mineralogist* [online]. 2010, **95**(5-6), 892-895 [cit. 2022-03-15]. ISSN 0003-004X. Dostupné z: doi:10.2138/am.2010.3425
45. GUPTA, Shipra Mital a Manoj TRIPATHI. A review of TiO₂ nanoparticles. *Chinese Science Bulletin* [online]. 2011, **56**(16), 1639-1657 [cit. 2022-03-15]. ISSN 1001-6538. Dostupné z: doi:10.1007/s11434-011-4476-1
46. CHEN, Dongjie, Yanling CHENG, Nan ZHOU, et al. Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO₂-based photocatalysts: A review. *Journal of Cleaner Production* [online]. 2020, **268**, 14 [cit. 2022-03-15]. ISSN 09596526. Dostupné z: doi:10.1016/j.jclepro.2020.121725
47. LUTTRELL, Tim, Sandamali HALPEGAMAGE, Junguang TAO, Alan KRAMER, Eli SUTTER a Matthias BATZILL. Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO₂ films. *Scientific Reports* [online]. 2015, **4**(1), 8 [cit. 2022-03-16]. ISSN 2045-2322. Dostupné z: doi:10.1038/srep04043
48. VERMA, Rajni, Jitendra GANGWAR a Avanish K. SRIVASTAVA. Multiphase TiO₂ nanostructures: a review of efficient synthesis, growth mechanism, probing capabilities, and applications in bio-safety and health. *RSC Advances* [online]. 2017, **7**(70), 44199-44224 [cit. 2022-03-18]. ISSN 2046-2069. Dostupné z: doi:10.1039/C7RA06925A
49. GUPTA, Tanya, SAMRITI, Junghyun CHO a Jai PRAKASH. Hydrothermal synthesis of TiO₂ nanorods: formation chemistry, growth mechanism, and tailoring of surface properties for photocatalytic activities. *Materials Today Chemistry* [online]. 2021, **20**, 40 [cit. 2022-03-18]. ISSN 24685194. Dostupné z: doi:10.1016/j.mtchem.2021.100428
50. LIANG, Yu, Sijia SUN, Tongrong DENG, Hao DING, Wanting CHEN a Ying CHEN. The Preparation of TiO₂ Film by the Sol-Gel Method and Evaluation of Its Self-Cleaning Property. *Materials* [online]. 2018, **11**(3), 12 [cit. 2022-03-18]. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma11030450

51. ENDRÓDI, Balázs, Egon KECSENOVITY, Krishnan RAJESHWAR a Csaba JANÁKY. One-Step Electrodeposition of Nanocrystalline TiO₂ Films with Enhanced Photoelectrochemical Performance and Charge Storage. *ACS Applied Energy Materials* [online]. 2018, **1**(2), 851-858 [cit. 2022-03-18]. ISSN 2574-0962. Dostupné z: doi:10.1021/acsaem.7b00289
52. ALOTAIBI, Abdullah M., Sanjayan SATHASIVAM, Benjamin A. D. WILLIAMSON, Andreas KAFIZAS, Carlos SOTELO-VAZQUEZ, Alaric TAYLOR, David O. SCANLON a Ivan P. PARKIN. Chemical Vapor Deposition of Photocatalytically Active Pure Brookite TiO₂ Thin Films. *Chemistry of Materials* [online]. 2018, **30**(4), 1353-1361 [cit. 2022-03-18]. ISSN 0897-4756. Dostupné z: doi:10.1021/acs.chemmater.7b04944
53. GIOLLI, Carlo, Francesca BORGIOLI, Alberto CREDI, et al. Characterization of TiO₂ coatings prepared by a modified electric arc-physical vapour deposition system. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2007, **202**(1), 13-22 [cit. 2022-03-18]. ISSN 02578972. Dostupné z: doi:10.1016/j.surfcoat.2007.04.043
54. ABOU-HELAL, M.O a W.T SEEBER. Preparation of TiO₂ thin films by spray pyrolysis to be used as a photocatalyst. *Applied Surface Science* [online]. 2002, **195**(1-4), 53-62 [cit. 2022-05-09]. ISSN 01694332. Dostupné z: doi:10.1016/S0169-4332(02)00533-0
55. NEZAR, Sawsen, Nadia SAOULA, Samira SALI, Mohammed FAIZ, Mogtaba MEKKI, Nadia Aïcha LAOUFI a Nouar TABET. Properties of TiO₂ thin films deposited by rf reactive magnetron sputtering on biased substrates. *Applied Surface Science* [online]. 2017, **395**(8), 172-179 [cit. 2022-03-18]. ISSN 01694332. Dostupné z: doi:10.1016/j.apsusc.2016.08.125
56. ZALESKA, Adriana. Doped-TiO₂: A Review. *Recent Patents on Engineering* [online]. 2008, **2**(3), 157-164 [cit. 2022-03-20]. ISSN 18722121. Dostupné z: doi:10.2174/187221208786306289

57. ANDRONIC, Luminita a Alexandru ENESCA. Black TiO₂ Synthesis by Chemical Reduction Methods for Photocatalysis Applications. *Frontiers in Chemistry* [online]. 2020, **8**, 8 [cit. 2022-03-20]. ISSN 2296-2646. Dostupné z: doi:10.3389/fchem.2020.565489
58. MOHAMED, Hanan H., Nuhad A. ALOMAIR, Sultan AKHTAR a Tamer E. YOUSSEF. Eco-friendly synthesized α -Fe₂O₃/TiO₂ heterojunction with enhanced visible light photocatalytic activity. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* [online]. 2019, **382**, 12 [cit. 2022-03-20]. ISSN 10106030. Dostupné z: doi:10.1016/j.jphotochem.2019.111951
59. OHSAKI, Yoshinori, Naruhiko MASAKI, Takayuki KITAMURA, Yuji WADA, Takumi OKAMOTO, Toru SEKINO, Kohichi NIIHARA a Shozo YANAGIDA. Dye-sensitized TiO₂ nanotube solar cells: fabrication and electronic characterization. *Physical Chemistry Chemical Physics* [online]. 2005, **7**(24), 7 [cit. 2022-03-20]. ISSN 1463-9076. Dostupné z: doi:10.1039/b511016e
60. SIVULA, Kevin. Nanostructured α -Fe₂O₃ Photoanodes. VAN DE KROL, Roel a Michael GRÄTZEL, ed. *Photoelectrochemical Hydrogen Production* [online]. Boston, MA: Springer US, 2012, 2012-9-22, s. 121-156 [cit. 2022-03-22]. Electronic Materials: Science & Technology. ISBN 978-1-4614-1379-0. Dostupné z: doi:10.1007/978-1-4614-1380-6_4
61. BRAUN, H. a K. J. GALLAGHER. β -Fe₂O₃, a New Structural Form of Iron (III) Oxide. *Nature Physical Science* [online]. 1972, **240**(97), 13-14 [cit. 2022-03-22]. ISSN 0300-8746. Dostupné z: doi:10.1038/physci240013a0
62. LÓPEZ-SÁNCHEZ, J., G. MCINTOSH, M. L. OSETE, A. DEL CAMPO, J. J. VILLALAÍN, L. PÉREZ, M. KOVACHEVA a O. RODRÍGUEZ DE LA FUENTE. Epsilon iron oxide: Origin of the high coercivity stable low Curie temperature magnetic phase found in heated archeological materials. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* [online]. 2017, **18**(7), 2646-2656 [cit. 2022-03-22]. ISSN 15252027. Dostupné z: doi:10.1002/2017GC006929

63. TUČEK, Jiří, Libor MACHALA, Shigeaki ONO, et al. Zeta-Fe₂O₃ – A new stable polymorph in iron(III) oxide family. *Scientific Reports* [online]. 2015, **5**(1), 11 [cit. 2022-03-22]. ISSN 2045-2322. Dostupné z: doi:10.1038/srep15091
64. FANG, Xiao-Liang, Cheng CHEN, Ming-Shang JIN, Qin KUANG, Zhao-Xiong XIE, Su-Yuan XIE, Rong-Bin HUANG a Lan-Sun ZHENG. Single-crystal-like hematite colloidal nanocrystal clusters: synthesis and applications in gas sensors, photocatalysis and water treatment. *Journal of Materials Chemistry* [online]. 2009, **19**(34), 7 [cit. 2022-03-24]. ISSN 0959-9428. Dostupné z: doi:10.1039/b905034e
65. CUONG, Nguyen Duc, Tran Thai HOA, Dinh Quang KHIEU, Nguyen Duc HOA a Nguyen VAN HIEU. Gas sensor based on nanoporous hematite nanoparticles: Effect of synthesis pathways on morphology and gas sensing properties. *Current Applied Physics* [online]. 2012, **12**(5), 1355-1360 [cit. 2022-03-24]. ISSN 15671739. Dostupné z: doi:10.1016/j.cap.2012.03.026
66. HAVLÁKOVÁ, Jana. Experimentální ukazatele umožňující rozlišení mezi jednotlivými polymorfy oxidu železitého. [online]. Olomouc, 2015 [cit. 2022-03-24]. Dostupné z: https://theses.cz/id/fuw81s/Havlakova_Jana_Ukazatele_rozliseni_mezi_polymorfy_oxidu_z.pdf. Bakalářská práce. Univerzita Palackého v Olomouci. Přírodovědecká fakulta. Katedra experimentální fyziky. Vedoucí práce Jiří Tuček.
67. LI, Zimin, Corinne CHANÉAC, Gilles BERGER, Sophie DELAUNAY, Anaïs GRAFF a Grégory LEFÈVRE. Mechanism and kinetics of magnetite oxidation under hydrothermal conditions. *RSC Advances* [online]. 2019, **9**(58), 33633-33642 [cit. 2022-03-24]. ISSN 2046-2069. Dostupné z: doi:10.1039/C9RA03234G
68. SMYTH, J. R., S. D. JACOBSEN a R. M. HAZEN. Comparative Crystal Chemistry of Dense Oxide Minerals. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* [online]. 2000, **41**(1), 157-186 [cit. 2022-03-28]. ISSN 1529-6466. Dostupné z: doi:10.2138/rmg.2000.41.6

69. NGO, Hai Dang, Thien Duc NGO, Akemi TAMANAI, et al. Structure and optical properties of sputter deposited pseudobrookite Fe_2TiO_5 thin films. *CrystEngComm* [online]. 2019, **21**(1), 34-40 [cit. 2022-03-28]. ISSN 1466-8033. Dostupné z: doi:10.1039/C8CE01475B
70. WANG, Meng, Xiaofeng WU, Keke HUANG, et al. Enhanced solar water-splitting activity of novel nanostructured Fe_2TiO_5 photoanode by electrospray and surface F-modification. *Nanoscale* [online]. 2018, **10**(14), 6678-6683 [cit. 2022-03-28]. ISSN 2040-3364. Dostupné z: doi:10.1039/C8NR01331D
71. THAMBILYAGODAGE, Charitha, Shanitha MIRIHANA, Ramanee WIJESEKERA, Dinu Sri MADUSANKA, Murthi KANDANAPITIYE a Martin BAKKER. Fabrication of $\text{Fe}_2\text{TiO}_5/\text{TiO}_2$ binary nanocomposite from natural ilmenite and their photocatalytic activity under solar energy. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry* [online]. 2021, **4**(11), 11 [cit. 2022-03-30]. ISSN 26660865. Dostupné z: doi:10.1016/j.crgsc.2021.100156
72. MIN, Kyung-Mi, Kyung-Soo PARK, Ah-Hyeon LIM, Jae-Chan KIM a Dong-Wan KIM. Synthesis of pseudobrookite-type Fe_2TiO_5 nanoparticles and their Li-ion electroactivity. *Ceramics International* [online]. 2012, **38**(7), 6009-6013 [cit. 2022-03-30]. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2012.03.044
73. YU, R., Z. LI, D. WANG, X. LAI, C. XING, M. YANG a X. XING. $\text{Fe}_2\text{TiO}_5/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanocomposite hollow spheres with enhanced gas-sensing properties. *Scripta Materialia* [online]. 2010, **63**(2), 155-158 [cit. 2022-03-30]. ISSN 13596462. Dostupné z: doi:10.1016/j.scriptamat.2010.03.043
74. BASSI, Prince Saurabh, Sing Yang CHIAM, GURUDAYAL, James BARBER a Lydia Helena WONG. Hydrothermal Grown Nanoporous Iron Based Titanate, Fe_2TiO_5 for Light Driven Water Splitting. *ACS Applied Materials & Interfaces* [online]. 2014, **6**(24), 22490-22495 [cit. 2022-05-08]. ISSN 1944-8244. Dostupné z: doi:10.1021/am5065574

75. CHEN, Kai, Thang Duy DAO, Thien Duc NGO, et al. Enhanced photocurrent generation from indium–tin-oxide/Fe₂TiO₅ hybrid nanocone arrays. *Nano Energy* [online]. 2020, **76**, 9 [cit. 2022-05-08]. ISSN 22112855. Dostupné z: doi:10.1016/j.nanoen.2020.104965
76. SHINDE, Satish Laxman, Hai Dang NGO, Thien Duc NGO, Satoshi ISHII a Tadaaki NAGAO. Solar-active titanium-based oxide photocatalysts loaded on TiN array absorbers for enhanced broadband photocurrent generation. *Journal of Applied Physics* [online]. 2021, **129**(2), 11 [cit. 2022-05-08]. ISSN 0021-8979. Dostupné z: doi:10.1063/5.0031400
77. ŠAFÁŘOVÁ, Klára. Skenovací (rastrovací) elektronová mikroskopie. PP prezentácia. Olomouc. 2009. [online] [cit. 2022-05-08]. Dostupné z: http://nanosystemy.upol.cz/download/2009/12-ws/safarova_sem.pdf. Centrum pro výzkum nanomateriálů.
78. KRUMEICH, Frank. Properties of Electrons, their Interactions with Matter and Applications in Electron Microscopy. [online]. [cit. 2022-05-08]. Zurich, Switzerland. Dostupné z: <https://www.microscopy.ethz.ch/downloads/Interactions.pdf>.
79. UNRUH, Daniel. K. a Tori. Z. FORBES, “X-ray Diffraction Techniques,” in *Analytical Geomicrobiology, A Handbook of Instrumental Techniques*, Cambridge University Press, 2019, pp. 215–237, [cit. 2022-05-08]. ISBN: 9781107070332, doi: 10.1017/9781107707399.009.
80. EPP, J. X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization. *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods* [online]. Elsevier, 2016, 2016, s. 81-124 [cit. 2022-05-08]. ISBN 9780081000403. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-08-100040-3.00004-3
81. MOHSIN, Raza. Oxygen vacancy stabilized zirconia (OVSZ); synthesis and properties. 2017, 175 [online] [cit. 2022-05-08]. Dostupné z: 10.13140/RG.2.2.30274.58566. Mons, Belgium.

82. Spectroscopy: Interaction of light and matter. [online] [cit. 2022-05-08]. Dostupné z: <https://www.khanacademy.org/science/chemistry/electronic-structure-of-atoms/bohr-model-hydrogen/a/spectroscopy-interaction-of-light-and-matter>
83. Edinburgh instruments. The Lambert-Beer Law – Blog. [online] [cit. 2022-05-08]. Dostupné z: <https://www.edinst.com/blog/the-beer-lambert-law/>
84. KELLY, P.J a R.D ARNELL. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. *Vacuum* [online]. 2000, **56**(3), 159-172 [cit. 2022-05-08]. ISSN 0042207X. Dostupné z: doi:10.1016/S0042-207X(99)00189-X
85. HISHIMONE, Philipus N., Hiroki NAGAI a Mitsunobu SATO. Methods of Fabricating Thin Films for Energy Materials and Devices. SATO, Mitsunobu, Li LU a Hiroki NAGAI, ed. *Lithium-ion Batteries - Thin Film for Energy Materials and Devices* [online]. IntechOpen, 2020, 2020-7-8, s. 22 [cit. 2022-05-08]. ISBN 978-1-78985-463-3. Dostupné z: doi:10.5772/intechopen.85912
86. BONTEMPELLI, G. a R. TONIOLO. MEASUREMENT METHODS I Electrochemical: Linear Sweep and Cyclic Voltammetry. *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* [online]. 1. Elsevier, 2009, 2009, s. 643-654 [cit. 2022-04-08]. ISBN 9780444527455. Dostupné z: doi:10.1016/B978-044452745-5.00069-1
87. SCHOLZ, Fritz. Voltammetric techniques of analysis: the essentials. *ChemTexts* [online]. 2015, **1**(4), 24 [cit. 2022-04-08]. ISSN 2199-3793. Dostupné z: doi:10.1007/s40828-015-0016-y
88. MORTIMER, Roger J. Spectroelectrochemistry, Methods and Instrumentation. *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry* [online]. Elsevier, 2017, 2017, s. 172-177 [cit. 2022-04-09]. ISBN 9780128032244. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-803224-4.00289-2
89. TRZCIŃSKI, Konrad, Mariusz SZKODA, Mirosław SAWCZAK, Jakub KARCZEWSKI a Anna LISOWSKA-OLEKSIK. Visible light activity of pulsed layer deposited BiVO₄/MnO₂ films decorated with gold nanoparticles: The evidence for hydroxyl radicals formation. *Applied Surface Science* [online].

- 2016, **385**(1), 199-208 [cit. 2022-04-09]. ISSN 01694332. Dostupné z: doi:10.1016/j.apsusc.2016.05.115
90. SU6600 Analytical VP FE-SEM by Hitachi High Technologies America, Inc. [cit. 2022-04-13]. Dostupné z: <https://www.selectscience.net/products/su6600-analytical-vp-fe-sem/?prodID=171551#tab-2>
91. Thermo Scientific™ Scios™ 2 DualBeam™ for Materials. [cit. 2022-04-13] Dostupné z: <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/SCIOS2>
92. X-ray Diffractometer, Malvern Panalytical Empyrean (XRD). [cit. 2022-04-13] Dostupné z: <https://www.dksh.com/global-en/products/ins/malvernpanalytical-empyrean>
93. MALVIYA, Kirtiman Deo, Hen DOTAN, Ki Ro YOON, Il-Doo KIM a Avner ROTHSCHILD. Rigorous substrate cleaning process for reproducible thin film hematite (α -Fe₂O₃) photoanodes. *Journal of Materials Research* [online]. 2016, **31**(11), 1565-1573 [cit. 2022-04-18]. ISSN 0884-2914. Dostupné z: doi:10.1557/jmr.2015.300