

Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích

Pedagogická fakulta – Katedra aplikované fyziky a techniky

Optimalizace depozičních parametrů za účelem vytvoření fotokatalytických
titanoxidových vrstev metodou PECVD

Diplomová práce

Vedoucí práce: Špatenka Petr, prof. RNDr. CSc.

Autor: Michal Pekárek

Anotace

Cílem této diplomové práce je depozice titan oxidových vrstev metodou PECVD za pomoci vlastního PECVD reaktoru, sestaveného v budově Katedry aplikované fyziky a techniky. Dalším cílem je optimalizace parametrů depozice za cílem vytvoření fotokatalytických TiO_x vrstev a srovnání těchto vrstev s dostupným výrobkem Degussa P25. Naměřené výsledky jsou v této práci prezentovány, diskutovány a odpovídají na otázku, zdali je možné metodou PECVD dosáhnout alespoň srovnatelných výsledků, jakých je dosaženo při tvorbě fotokatalytických vrstev pomocí výrobku Degussa P25.

Abstract

This thesis presents Photocatalytic TiO_x layers created by own PECVD reactor assembled in the building of Department of Applied Physics and Technics. Parameters of depositions were optimized as well as the PECVD reactor itself. Final layers are compared to layers made by Degussa P25. As a result based on the included measurements, this thesis tries to answer the question whether PECVD is the suitable method for depositions of photocatalytic layers.

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

Dále prohlašuji, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb. v platném znění souhlasím se zveřejněním své diplomové práce, a to v nezkrácené podobě, elektronickou cestou ve veřejně přístupné části databáze STAG provozované Jihočeskou univerzitou v Českých Budějovicích na jejích internetových stránkách, a to se zachováním mého autorského práva k odevzdanému textu této kvalifikační práce.

Souhlasím dále s tím, aby toutéž elektronickou cestou byly v souladu s uvedeným ustanovením zákona č. 111/1998 Sb. zveřejněny posudky školitele a oponentů práce i záznam o průběhu a výsledku obhajoby kvalifikační práce. Rovněž souhlasím s porovnáním textu mé kvalifikační práce s databází kvalifikačních prací Theses.cz provozovanou Národním registrem vysokoškolských kvalifikačních prací a systémem na odhalování plagiátů.

.....

.....

Poděkování

Touto formou bych rád poděkoval svému konzultantovi Mgr. Zdeňku Michalčíkovi a vedoucímu práce prof. Petru Špatenkovi, RNDr. CSc. za nezdolnou trpělivost a cenné rady.

Obsah

1	Úvod.....	6
2	Teoretická část.....	8
2.1	Oxid titaničitý.....	8
2.1.1	Výroba.....	8
2.1.2	Vlastnosti oxidu titaničitého.....	9
2.2	Fotokatalýza.....	11
2.2.1	Katalýza.....	11
2.2.2	Fotolýza.....	12
2.2.3	Princip fotokatalýzy.....	12
2.2.4	Faktory ovlivňující kinetiku fotokatalytických reakcí.....	14
2.2.5	Potenciální a současné využití fotokatalyzátorů.....	16
2.3	Nízkotlaké depoziční metody.....	17
2.3.1	PVD.....	17
2.3.2	CVD.....	19
2.3.3	PECVD.....	20
2.3.4	Výhody a nevýhody PVD, CVD a PECVD.....	22
3	Experimentální část.....	23
3.1	PECVD aparatura.....	23
3.1.1	Odčerpávací systém.....	23
3.1.2	Systém zajišťující přívod par prekurzoru.....	25
3.1.3	Systém zajišťující nízkotlaký výboj.....	26
3.1.4	Systém zajišťující přívod reakčního plynu.....	27
3.1.5	Reakční komora.....	27
3.2	Postup depozice.....	28
3.3	Diagnostika naměřených vzorků.....	30
3.3.1	Měření povrchového napětí kapkovou metodou.....	30
3.3.2	Měření fotokatalytické aktivity povrchu.....	32
3.4	Výsledky měření.....	34
3.4.1	Měření kontaktního úhlu.....	35
3.4.2	Měření fotoindukované hydrofility.....	35
3.4.3	Srovnání trysky a sprchy.....	37
3.4.4	Výsledky měření fotokatalytické aktivity.....	38
4	Diskuze.....	39
5	Závěr.....	41
6	Literatura.....	42

1 Úvod

V posledních několika desetiletích se vědecký výzkum ohledně materiálů a jejich výjimečných vlastností zintenzivnil. Ukazuje se, že mnoho kýžených vlastností výrobku nezávisí ani tak na materiálu samotném, jako spíše na kvalitách jeho povrchu. Mnoho výzkumných pracovišť se tedy zaměřuje na povrchy materiálů, jejich vlastnosti a postupy jejich úprav. Jako velice výhodné se ukázalo nanést tenkou povrchovou vrstvu na určitý materiál požadovaných vlastností, což umožňuje využít synergie vlastností jak materiálu samotného, tak i nanesené vrstvy. Pro nanášení je využíváno několik postupů, přičemž každý z nich má rozdílná specifika, uplatnění a výhody, ať už technologické či ekonomické.

Jednou z mnoha metod vytváření vrstev na povrchu tělesa je PECVD (plasma-enhanced chemical vapor deposition), to je překládáno do češtiny jako plazmatem podporované chemické napařování. Tato metoda byla vyvinuta v 60. letech 20. století pro výrobu polovodičů, především pro depozici nitridu křemíku. Použití PECVD vychází ze starší metody CVD (chemical vapor deposition) - chemické depozice z plynné fáze. Díky zavedení plazmatu je zvýšena energie plynné atmosféry v aparatuře a je možné korigovat teplotu depozice a nanášet vrstvy i na teplotně citlivější substráty. Dalšími používanými metodami nanášení jsou SOL-GEL a PVD (physical vapor deposition). [1]

Jedním z nejvhodnějších materiálů pro povrchové úpravy se ukázal být TiO_2 , a to pro svoje tribologické a optické vlastnosti a také pro biologickou kompatibilitu. Dlouhá léta byl a je používán jako složka bílých barev v průmyslu. Biologická kompatibilita tohoto materiálu se v medicíně využívá dodnes, například při potahování kloubních náhrad, či při výrobě zubních implantátů. [2]

Několik let intenzivního výzkumu v oblasti povrchových úprav TiO_x vrstev přineslo dosažení povrchů s vysokou superhydrofobitou, či superhydrofilitou. Vrstvy oxidů titanu jsou však známé díky fotoaktivitě, schopnosti generovat pár elektron-díra při dopadu fotonů určité energie (nejčastěji při ozařování UV-A). [1]

Fotokatalytický jev TiO_2 byl objeven japonským vědcem Akirou Fujishimou v roce 1967, když byl doktorandem pod vedením Ken'ichi Hondy a pozoroval rozklad vody na elektrodě z tohoto materiálu. V roce 1972 pak své závěry publikovali a Fujishima získal svůj Ph. D. titul. Nyní je již emeritním profesorem a jeho objev, který pojmenoval Fujishimův-Hondův efekt je aplikován v mnoha podobách. [2]

Princip fotokatalytického jevu je následující. Následkem absorpce energie dopadajících fotonů fotoaktivní materiálem dochází ke generování elektron-děrového páru. Jak záporně nabitý elektron, tak kladně nabitá díra po difúzi k povrchu participující na povrchových reakcích s látkou, jež je v kontaktu s fotokatalytickou vrstvou.

Jednou z teorií, jež vysvětluje možný rozklad dané látky, jež je v kontaktu s oxidem titanu, je založena na předpokladu, že excitony reagují s okolním kyslíkem (je-li přítomen) a s vodou (vzdušnou vlhkostí, je-li přítomna, popřípadě látkou obsahující vodu, je-li přítomna), za vzniku hydroxylových radikálů ($\bullet\text{OH}$) a superoxidových aniontů ($\bullet\text{O}_2^-$), které způsobí rozklad přítomných organických i anorganických látek na povrchu fotoaktivního materiálu. Oblasti využití fotokatalytického jevu by se daly rozdělit do čtyř skupin [1]:

- čištění média nad povrchem fotoaktivní látky (vody, vzduchu)
- povrchy se sterilizačními vlastnostmi (antibakteriální povrchy)
- samočistící povrchy
- rozklad vody na kyslík a vodík

Fotokatalytická vrstva dosud využívá pro generaci elektron-děrového páru převážně UV-A části spektra, a tak jedním z cílů dalšího výzkumu spojeného s oxidem titaničitým je nalezení způsobů, jak využít viditelné části spektra a umělého osvětlení za účelem fotogenerace elektron-děrového páru.

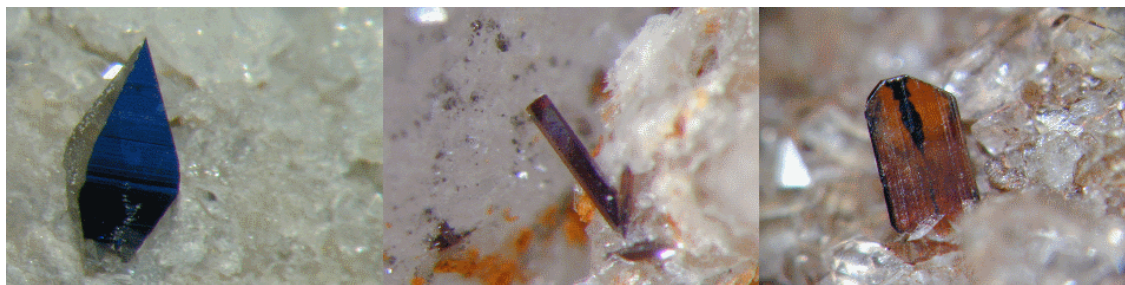
Prvotním cílem této diplomové práce je nalezení nejvhodnějších depozičních parametrů PECVD systému z hlediska fotokatalytické aktivity. Dále bude zkoumán vliv vybraných depozičních parametrů (fotokatalytická aktivita, sterilizační účinky) na účinnost TiO_x vrstev. [2]

2 Teoretická část

Teoretická část je rozdělena na tři podkapitoly: Obecné vlastnosti oxidu titaničitého, fotokatalýza a nízkotlaké depoziční procesy. První část se bude věnovat oxidu titaničitému, jeho krystalografickým modifikacím, vlastnostem a využitím. Druhá část rozebírá principy fotokatalýzy a její současné a potenciální aplikace. Třetí část představuje principy a srovnání některých nízkotlakých depozic.

2.1 Oxid titaničitý

Titan oxid je polymorfní látkou a v přírodě se nalézá ve třech krystalografických modifikacích. Nejčastější výskyt má rutil a méně pak anatas a brookit (viz obr. 1), které se liší jak vzhledem tak fyzikálními a chemickými vlastnostmi. Složení je ve všech modifikacích stejné a to 59,94 % titanu a 40,06 % kyslíku. [3]



Obr. 1 Modrý anatas (vlevo), hnědavý rutil (střed) a brookit (vpravo) [4]

2.1.1 Výroba

Průmyslově je TiO_2 získáván přímo z rutilu, který bývá obsažen v píscích náplavů nebo v magmatické hornině. Mezi časté izomorfní příměsi rutilu patří Nb, Fe a Ta. O něco nákladněji je pak získán z přírodního nerostu ilmenitu (FeTiO_3), který obsahuje 52,7 % TiO_2 . Tento nerost byl kdysi paradoxně používán jako černý pigment. Dalším zdrojem může být leukoxen, na nějž se ilmenit rozpadá. To jest směs minerálů Fe a Ti. Brookit a anatas jsou v přírodě k nalezení vzácně a to sice v alpských žilách nebo v metamorfovaných horninách.

Každým rokem je vyrobeno kolem 4 000 000 tun oxidu titaničitého a jak samotný výrobek, tak ani odpad, který při výrobě vzniká, není nijak škodlivý. Při výrobě jsou však užívány látky, které toxické jsou. Takovými látkami jsou chloridy kovů či čistý chlór při chloridové metodě výroby a zelená skalice a sulfáty při sulfátové metodě [5].

2.1.2 Vlastnosti oxidu titaničitého

Titan dioxid je rozpustný v silných kyselinách a zásadách. Mechanické a elektrické vlastnosti TiO_2 zobrazuje tabuľka 1, vlastnosti modifikáci titan oxidu ilustruje tabuľka 2 [3].

fyzikální a mechanické vlastnosti přírodního oxidu titaničitého	
hustota	$4 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
pórovitost	0%
stlačiteľnosť	140 MPa
lomová houževnatost	680 MPa
modul pevnosti v ohybu	$3,2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{-1/2}$
modul pružnosti	230 GPa
rezistivita (25 °C)	$1012 \Omega\cdot\text{cm}$
rezistivita (700 °C)	$2,5\cdot 10^4 \Omega\cdot\text{cm}$
relativní permitivita (1 MHz)	85
tepelná roztažnosť (RT-1000 °C)	$9\cdot 10^{-6}$
tepelná vodivost	$11,7 \text{ W}\cdot\text{mK}^{-1}$

Tabuľka 1 Fyzikální a mechanické vlastnosti TiO_2 [6]

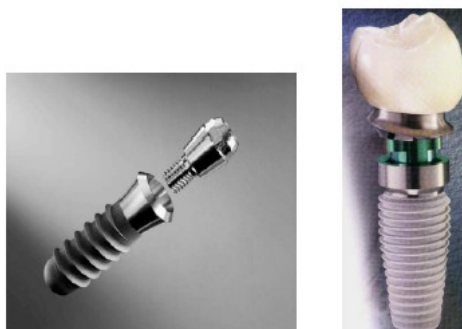
	anatas	rutil	brookit
tvrdost	5,5–6	6–6,5	5,5–6
hustota	$3,9 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$4,2\text{--}4,3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$4,1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
štěpnost	dokonalá	dokonalá	nedokonalá
barva	modrá, žlutá, červená, hnědá až černá	žlutá, červená až černá	žlutohnědá, červená až černá
soustava	čtverečná	čtverečná	kosočtverečná

Tabuľka 2 Rozdílné vlastnosti tří krystalografických modifikací TiO_2 [3]

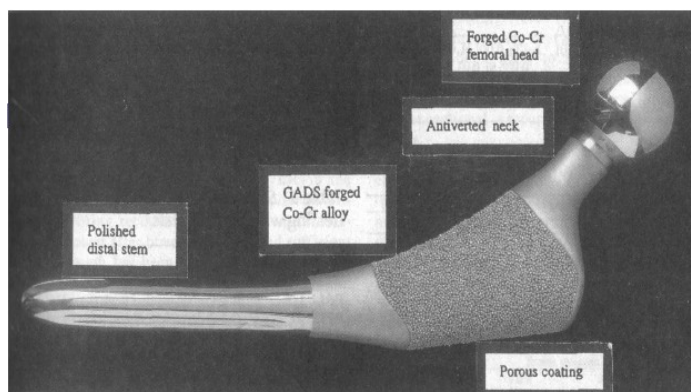
Vzhľadom k vysokému indexu lomu, jehož hodnoty jsou 2,48–2,56 pro anatas a brookit a 2,61–2,91 pro rutil, je často titan oxid užíván pro antireflexní vrstvy, kde je užit v kombinaci s SiO_2 . Má vysokou odrazivost a odráží celé spektrum viditelného světla, což mu umožňuje být nepoužívanějším bílým barvivem (titanová běloba). Pohlcuje UV záření.

Dále je titan oxid užíván jako polovodič se šířkou zakázaného pásu 3,2 eV a jako detektor kyslíku v atmosféře, jelikož se jeho vodivost slabé vrstvy mění s obsahem kyslíku v okolí. Jeho relativní permitivita záleží na technologickém zpracování vrstvy, a tak se pohybuje od několika desítek do několika stovek [7].

V lékařství je využíván titan oxid v protetice při výrobě kloubních náhrad, kde se ukazuje, že titan oxidová vrstva nejen že nedegraduje časem a nehrozí obranné aktivity ze strany imunitního systému, ale napomáhá tkáním pevně se uchytit k nebiotickému materiálu nebo naopak vytvořit povrch, ke kterému živá tkáň nepřilne. Tímto lze dosáhnout lepších výsledků u kloubních a zubních náhrad. Ukázky těchto náhrad ilustrují obrázky 2 a 3. Vrstva TiO_2 modifikuje povrch za účelem upravení jeho drsnosti, potažmo síly potřebné na uvolnění spoje mezi biotickým a abiotickým materiálem [8].



Obr. 2 Zubní náhrada na titanovém šroubu



Obr. 3 Kloubní náhrada

Titan oxid je plně biokompatibilní a lze jej najít na povrchu mnoha protetických náhrad. Zubní náhrady jsou často vyráběny z titanu a povrchová úprava z oxidu titanu a to i kvůli zbarvení.

Pro svou chemickou netečnost a zdravotní nezávadnost je používán v potravinářství a kosmetice např. v opalovacích krémech, kde má důležitou roli jako složka pohlcující UV záření. Při použití v opalovacích krémech jsou přidány další látky pohlcující radikály vznikající při fotokatalytické reakci, aby nepůsobili karcinogenně na kůži. Při použití v potravinářství se označuje jako E171 a patří do skupiny barviv (E100 – E180). V České republice je povolen jako přísada do všech potravin kromě dětské výživy [9].

2.2 Fotokatalýza

Fotokatalýzu rozdělujeme na dva druhy, a to na homogenní, kdy katalyzátor je ve stejné fázi jako reagující látka, a heterogenní, kdy je katalyzátor ve fázi odlišné. Heterogenní fotokatalýza bývá často uskutečněna pevným katalyzátorem a plynnou či kapalnou reakční směsí. V této práci bude pojednáno o fotokatalýze heterogenní, jelikož katalyzátorem bude pevný oxid titanu (tenká vrstva) reakční směs bude kapalná. K osvětlení pojmu fotokatalýza je třeba nejprve zmínit katalýzu a fotolýzu.

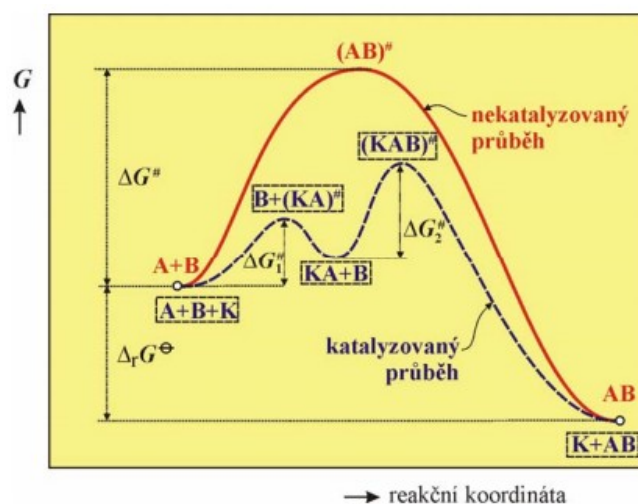
2.2.1 Katalýza

Katalýza je proces, v němž je rychlost chemické reakce ovlivňována prostřednictvím látky označované jako katalyzátor. Katalyzátor neovlivňuje rovnováhu reakce. Katalyzátor se může účastnit vícenásobných chemických transformací, ačkoli v praxi je katalýza sekundární proces. Narozdíl od jiných chemikálií, katalyzátor vystupuje z reakce nezměněné podobě a nespotřebovává se v průběhu reakce.

V živých systémech vystupují jako katalyzátory enzymy. V autě se užívá komponent jménem katalyzátor, který přeměňuje škodlivé výfukové plyny na méně škodlivé, aniž by sám degradoval. Používají se částice platiny, rhodia a paladia nanosené na velké ploše. [10]

Katalyzátor je látka, která vede reakci jinou (obvykle energeticky méně náročnou) cestou, která zajistí rychlejší či snazší průběh. Neposune přitom však hranici chemické rovnováhy, takže zpětná reakce může proběhnout stejně rychle či snadno. Z energetického hlediska může katalyzátor jedno velké kvantum energie potřebné k proběhnutí reakce rozdělit na více menších kvant, které dokážeme snadněji dodat. Katalyzátor může umožnit vznik vedlejších látek, které jsou účastníky v řetězci, který končí požadovanou látkou. [11]

Jak lze vidět na obrázku 4, látky A a B reagují za vzniku látky AB. Potřebná energie je přibližně dvojnásobná, není-li použit katalyzátor K. V průběhu reakce může dočasně vzniknout látka KB popř. KA, ale nakonec zůstane katalyzátor ve stejném stavu a množství jako před reakcí, jakoby se reakce vůbec nezúčastnil.



Obr. 4 Katalytická reakce $A+B = AB$ [11]

Při reakci může být přítomno více katalyzátorů. Pokud je děj silnější, či rychlejší nežli je žádoucí, je použita látka, která jej zpomalí či utlumí. Potom může tento katalyzátor být nazýván inhibítoem. Například pro kov je přirozené, že koroduje. Jako obrana proti korozi je použit inhibitor koroze. Tento inhibitor se používá například do vody v topení, či do nemrznoucí směsi v automobilech.

2.2.2 Fotolýza

Fotolýza je přirozený proces probíhající v přírodě. Jedná se o rozklad látek na radikály pomocí slunečního záření. Tímto způsobem vzniká pár elektron-díra. Při fotosyntéze probíhá fotolýza vody, kdy je z molekuly vody získán atom vodíku a elektron, které se používají dále v procesu a jako odpadní látka kyslík. Pokud je k rozložení vody při fotolýze používána nějaká látka, která zvyšuje účinnost tohoto děje, je nazývána fotokatalyzátor a děj poté fotokatalýza.

2.2.3 Princip fotokatalýzy

Aby došlo k přeskoku elektronu z valenčního do vodivostního pásu, musí fotokatalytický materiál absorbovat energii vyšší, než je jeho hodnota zakázaného pásu. V našem případě (TiO_2) je tato energie rovna 3,2 eV, což odpovídá záření s maximální vlnovou délkou 400 nm. Tato absorpce může nastat jak na povrchu, tak v objemu materiálu.

2.2.4 Faktory ovlivňující kinetiku fotokatalytických reakcí

Kinetiku fotokatalytické reakce ovlivňují následující veličiny:

- koncentrace reagující látky
- vlnová délka dopadajícího záření
- množství fotokatalyzátoru
- teplota a tok záření

Obecně se rychlost fotokatalytické reakce řídí tzv. Langmuir-Hishelwoodovým mechanismem, který bere v potaz heterogenní charakter systému. Následující vzorce vystihují rychlost reakce pro soustavu tvořenou polovodičem a tekutinou [1].

Rychlost reakce r je definována ve vztahu (2) jako záporná změna molární koncentrace C roztoku látky za dobu t [1].

$$r = - \frac{dC}{dt} \quad (2)$$

Tato rychlost chemické reakce je taktéž úměrná povrchu adsorbované sloučeniny na povrchu pevného katalyzátoru. Vlastnosti rozhraní katalyzátoru a adsorbované sloučeniny vystihuje rychlostní konstanta k a adsorpční konstanta K , průběh r lze vidět na obrázku 6c a jejich závislost ve vztahu (3) [1].

$$r = k \cdot \frac{K \cdot C}{1 + K \cdot C} \quad (3)$$

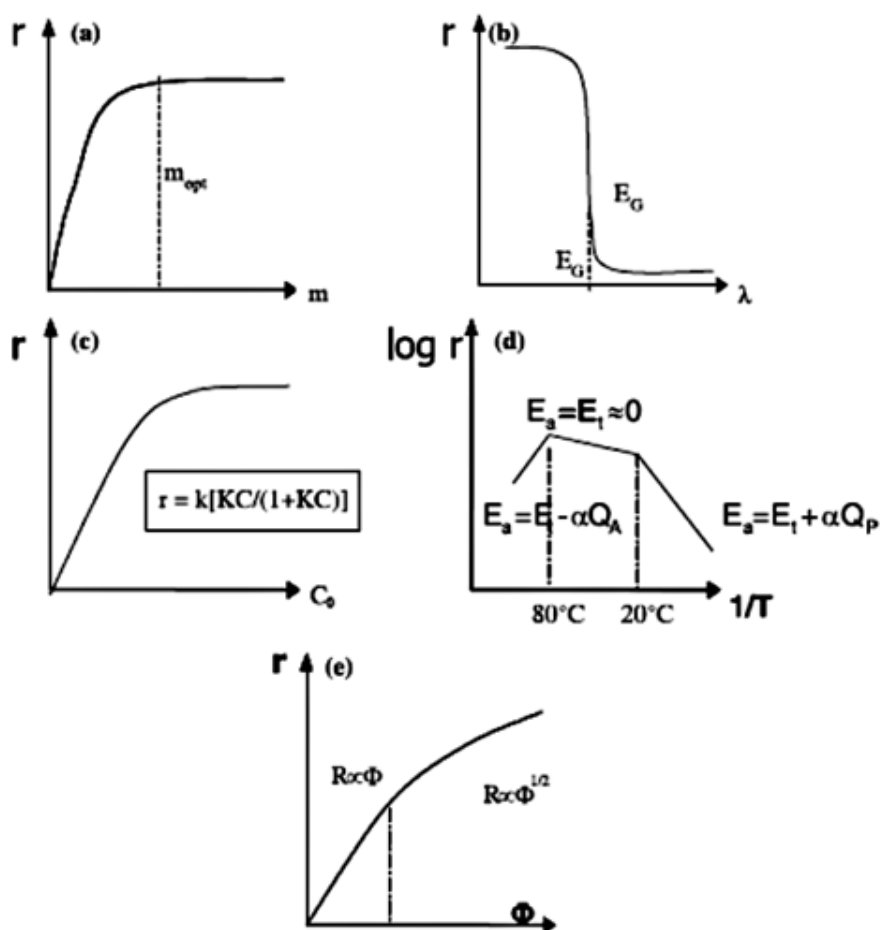
Reakční rychlost je ovlivněna i množstvím fotokatalyzátoru. V průběhu měření na zařízeních zkonstruovaných za účelem určování fotokatalytické aktivity bylo zjištěno, že počáteční reakční rychlost je přímo úměrná množství fotokatalytického materiálu. Existuje však i hodnota, kterou nazýváme limitní množství fotokatalyzátoru, při níž přestává rychlost růst a při dalším zvyšování množství katalyzátoru zůstává konstantní (viz obrázek 6a). Toto limitní množství je menší pro katalyzátor, který je špatně prostupný pro záření. Naopak, je-li katalyzátor pro záření snadno prostupný, nabývá toto limitní množství vyšší hodnoty. [1]

Vlnová délka záření indikuje, jaká energie v podobě fotonů bude dopadat na povrch tuhého tělesa. Reakce vůbec neproběhne, pakliže bude hodnota vlnové délky záření příliš vysoká. Energie dopadajícího záření musí mít alespoň takovou velikost, jakou má šířka zakázaného pásu užitého katalyzátoru. Na obrázku 6b lze vidět závislost rychlosti fotokatalytické reakce na vlnové délce dopadajícího záření [1].

Teplota je další možností, jak aktivovat přeskok elektronu z valenčního do vodivostního pásu. Většina fotokatalytických reakcí však probíhá za pokojových teplot, kdy teplota není hlavním činitelem, avšak s rychlostní konstantou k souvisí podle vzorce (4).

$$k = k_0 \frac{E}{R \cdot T} \quad (4)$$

Vliv teploty na fotokatalytickou reakci popisuje obrázek 6d. Zářivý tok ovlivňuje všechny typy fotokatalytických reakcí přímo úměrně až do dosažení určité hodnoty, při níž závislost rychlosti reakce je ve vztahu k zářivému toku Φ jako $\Phi^{1/2}$, jak to ilustruje obrázek 6e [1].



Obr. 6 Parametry ovlivňující rychlost fotokatalytické reakce [1]

2.2.5 Potenciální a současné využití fotokatalyzátorů

V současné době jsou na trhu k dostání několik komerčních fotokatalyzátorů ve formě prášku. Jejich účinnost při odbourávání polutantů je různá a závisí z velké části na druhu polutantu. Jako příklad dostupných výrobků jsou to: Degussa P25, Hombikat UV100, PC500 a TTP. Složení a technologie přípravy těchto výrobků jsou různé a například Degussa P25 je kombinací anatasu a rutilu. Uvádí se, že využívá kombinaci anatasu a rutilu, malých velikostí krystalů a přenosu elektronů na rozhraní těchto krystalografických forem. Narozdíl od produktu Degussa P25 je Hombikat UV100 tvořen výhradně anatasem a vysoké fotoaktivity dosahuje morfologií svých částic. U brookitu nebyly fotoaktivní účinky nalezeny vůbec a jeho použití v průmyslových výrobcích tohoto typu není známo [13–15].

V mnoha případech je výhodnější namísto přímé depozice na povrch objektu deponovat vrstvu na malé částice a vytvořit tak práškový materiál. Výroba takového prášku je sice zdlouhavá, ale v důsledku výhodnější kvůli jeho univerzálnímu použití jako přísada do nátěrových hmot. Daný nátěr zajistí požadovanou fotokatalytickou účinnost, aniž by bylo nutné nanášet funkční vrstvu přímo, což by mnohé substráty nesnesly. Také je snazší nanést vrstvu na prášek, nežli na samotný objekt, který bývá prostorově členitý či jednoduše příliš veliký.

Další vlastností, kterou může titanoxidová vrstva nabídnout je hydrofilie. Smáčivý úhel se totiž silně redukuje při vystavení vhodně nanesené vrstvy UV-A záření (fotoindukovaná hydrofilie) a voda vytváří na povrchu souvislou vrstvu, což je žádaný efekt, jelikož takto namočené sklo je průhledné bez většího optického zkreslení. Na takto ošetřeném skle nezůstávají kapky, které po vyschnutí zanechávají nečistoty. Přesto se nečistoty na povrch dostanou, ale poté jsou fotokatalyticky rozkládány. Aplikacemi jsou například samočistící a nemlžící se zrcadla, brýle či helmová hledí.

Opačný (hydrofobní) efekt je také hojně využíván. Hydrofobní povrchy nachází své uplatnění na nepromokavých textiliích, kde se smáčivý úhel navýší natolik, že kapky snadno stékají z povrchu pryč. Fasády domů pokryté nátěrem s hydrofobními vlastnostmi by měly zajistit menší přilnavost nečistot. Již využívanou aplikací fotokatalytické vrstvy je povrch světel v tunelech, kde je vysoké riziko zašpinění krytů a tudíž nutnost jejich častého mytí či výměny. Při použití krytů světel s fotokatalytickou vrstvou jsou nečistoty postupně odbourávány a nutná údržba nemusí být prováděna tak často jako s běžnými kryty. Odbourávání organických nežádoucích látek se užívá i pro antibakteriální povrchy na dlaždice, či přímo na přístroje na operačních sálech [2].

2.3 Nízkotlaké depoziční metody

Tato kapitola bude věnována nízkotlakým plazmovým metodám. Hlavní pozornost bude přikládána PECVD, jelikož je to metoda, která bude užívána v experimentální části. Tato metoda vychází z metody CVD. Uvedena bude i metoda PVD a to hlavně pro srovnání výhod a nevýhod.

Nízkotlaké depoziční metody jsou jedny z metod, při kterých je modifikován povrch nanášením vrstvy s kýženými vlastnostmi při tlaku nižším, než atmosférickém. Výhody nízkotlakého depozičního procesu jsou tyto:

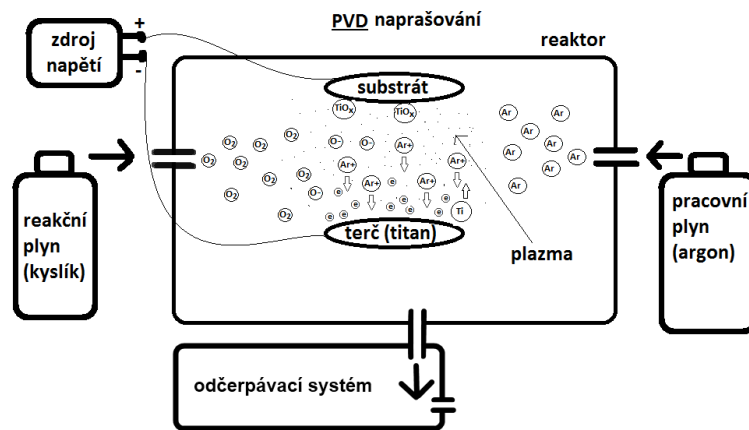
- méně interakcí mezi částicemi v aparatuře
- odstranění částic vzduchu či možných kontaminantů narušujících chemickou čistotu vrstvy
- řízené vstřikování plynů
- nižší energetická náročnost na iniciaci výboje v porovnání s výbojem atmosférickým

2.3.1 PVD

PVD (Physical vapor deposition) je hojně užívaná metoda úpravy povrchů. V češtině je překládána metoda PVD (Physical Vapor Deposition) jako nanášení odpařením z pevné fáze. Kvality, které může povrch ošetřený metodou PVD nabídnout oproti neošetřenému povrchu jsou například:

- vyšší životnost
- vyšší tvrdost
- odolnost proti vysokým teplotám
- odolnost proti korozi
- nízký koeficient tření

Kombinace rotačních, difúzních a turbomolekulárních vývěv slouží k vytvoření nízkého tlaku, přibližně v řádu jednotek Pa. Systém hmotnostních průtokoměrů přivádí do komory pracovní, potažmo reaktivní plyny. Jako pracovní plyn je z ekonomických důvodů používán nejčastěji argon. Jako reakční plyny jsou používány plyny v podobě kyslíku, dusíku či metanu (záleží na tom, jaký film daného složení chceme vytvořit). Napěťové zdroje zajišťují přítomnost výboje a ionizaci pracovního plynu. Aparaturu ilustruje obr. 7.



Obr. 7 PVD aparatura

S ohledem na požadované vlastnosti výboje je využíváno následujících zdrojů: [16, 17]

- stejnosměrný DC (např. obloukový, korónový výboj)
- pulzní stejnosměrný (např. jiskrový výboj)
- střídavý
- nízkofrekvenční
- vysokofrekvenční
- mikrovlnný (často 2,45GHz)
- RF (často 13,56MHz nebo 27,12MHz)

Nízkotlaký výboje je zažehnut uvnitř reaktoru, který je vyčerpán odčerpávacím systémem na hodnotu nízkého vakua. Do reaktoru s vakuem je přiveden pracovní plyn (převážně argon) a reaktivní plyn, je-li pro danou depozici nutný. V reaktoru jsou umístěny dvě elektrody. Na katodě je umístěn nejčastěji disk materiálu, který chceme nanést na substrát. Tuto elektrodu nazýváme terč. Na anodě se nachází samotný substrát. Pracovní plyn se sestává z neutrálních částic, které jsou díky výboji excitovány a následně ionizovány. Takto ionizované částice jsou ovlivněny elektrickým polem mezi elektrodami. Kladně nabitě částice argonu získávají v elektrickém poli kinetickou energii, kterou při dopadu předají terči.

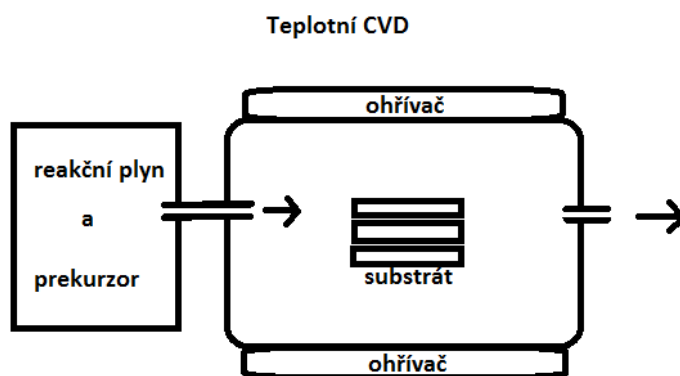
Při depozici jsou klíčovými parametry výběr pracovního plynu, hodnota pracovního tlaku, teplota a parametry elektrického výboje. Metoda PVD se používá v několika modifikacích.

Elektroda generující magnetické pole, zabráňující částicím rekombinovat na stěně aparatury se nazývá magnetron a depoziční metoda pak magnetronové naprašování. Nabité částice rekombinují rychle na stěně aparatury a neúčastní se požadované interakce (částice-terč), ale v případě přítomnosti magnetronu, který vytváří příznivé magnetické pole, zabráňuje nabitým částicím dosáhnout stěn. Magnetron tím zvyšuje dobu, po kterou jsou nabité částice schopné interakce. Toto zvyšuje efektivitu procesu oproti systému bez magnetického pole.

Při interakci mezi iontem pracovního plynu a terčem dochází k přeměně kinetické energie dopadajícího iontu na teplo, na změnu ve struktuře terče a v ideálním případě na překonání vazebné energie částic terče a na jejich kinetickou energii. Při dopadu iontu na terč se může iont pouze odrazit a rekombinovat se sekundárními elektrony, jichž je v okolí terče díky srážkám velké množství nebo iont zůstane implantován v terči a způsobit strukturální změny terče. Vyražená částice poté putuje reaktorem, kde se může vázat na částice reaktivního plynu a dopadnout na povrch substrátu. Zde tvoří požadovanou vrstvu.

2.3.2 CVD

CVD sice není metodou využívající plazmový výboj, ale je to základ, ze kterého vychází metoda PECVD, která již plazmový výboj využívá a která je pro nás stěžejní metodou. Obecný náčrt schématu aparatury viz obr. 8.



Obr. 8 CVD aparatura

Chemická depoziční z plynné fáze se liší od PVD tím, že film je vytvářen chemickými reakcemi z plynných komponent uvolněných prekurzorem. Součástí prekurzoru bývají těkavé látky. Prekurzorů bývá v mnoha případech více nežli jeden a teplota při procesu depoziční se blíží až k 1000 °C.

Film vytvořený touto metodou se vyznačuje vysokou odolností proti opotřebení stejně jako při užití metody PVD. Bohužel není vhodná pro použití na tvarově náročnější nástroje a na výrobky, u kterých jsou přísná kritéria na rozměry.

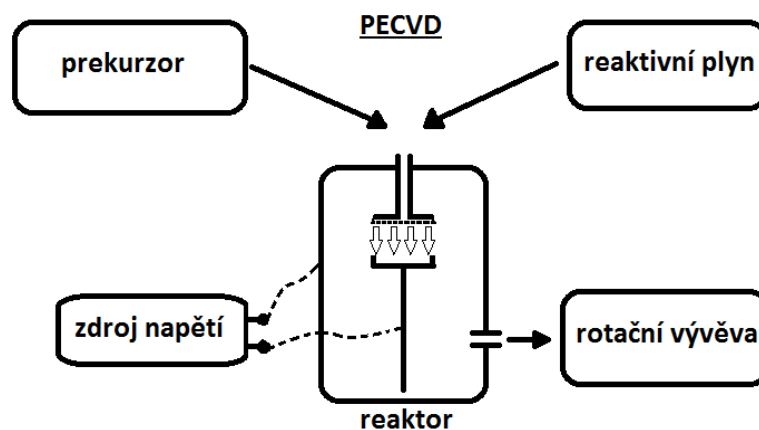
Depozice probíhá v reakční komoře, do které se přivádí směs inertních reaktivních plynů ve správném poměru. Plyny se dostanou k substrátu a reaktanty se adsorbují na povrch. Tyto adsorbenty procházejí reakcemi do té doby, než vytvoří film. Vedlejší produkty jsou odvedeny proudem plynu pryč z reaktoru. Mezi nejčastější reakce na povrchu substrátu patří redukce, disproportionace, oxidace, hydrolýza, nitridace, pyrolýza apod. CVD má své počátky v 60. letech minulého století a nyní máme k dispozici i různé modifikace:

- HFCVD – Hot Filament CVD využívá wolframové vlákno žhavené až na teplotu 2400 °C. Užívá se k vytvoření odolných tzv. diamantu podobných uhlíkových povlaků DLC (diamond like carbon).
- LICVD – Laser Inducted CVD využívá buďto pyrolytickou nebo fotolytickou reakci. Kombinace laser-plyn-substrát ji však limituje. Nutná je transparentnost plynů pro laserový paprsek. Výhodou je pak nižší pracovní teplota.

2.3.3 PECVD

Plasma enhanced chemical vapor deposition známé také jako PACVD (Plasma assisted CVD) je překládané do češtiny jako plazmatem podporované chemické nanášení z plynné fáze.

Model aparatury zobrazuje obr. 9. Tato metoda využívá jak chemické tak i fyzikální úpravy materiálu. Její výhodou oproti CVD je nízká depoziční teplota. Prekurzor je přiváděn do komory v plynné fázi a účastní se chemických reakcí za působení plazmatu. V závislosti na daných parametrech depozice se vytvoří vrstva na substrátu uloženém na elektrodě. Vše probíhá v nízkotlakém vakuu.



Obr. 9 PECVD aparatura

Při chemických reakcích v reaktoru vznikají stejně jako při CVD vedlejší produkty. Přestože systém vakuových vývěv stále odčerpává plynné produkty, depoziční systém nedosahuje takové chemické čistoty jako při PVD deposici.

V reaktoru je odčerpávacím systémem vyčerpáno médium až na jednotky pascalů. Prekurzor je uložen ve výparníku, který je zahříván samostatným zdrojem na požadovanou teplotu odpařování. Prekurzor může být uskladněn v pevné či kapalné fázi, ale do aparatury je přiváděn ve fázi plynné.

Páry prekurzoru a reakčního plynu jsou přivedeny do reaktoru. Působením plazmového výboje elektrony reaktantů excitují a deexcitují v prostoru reaktoru a oslabují tak meziatomové vazby. Neutrální částice mohou ionizovat. Následkem je disociace některých molekul např. dvouatomové molekuly kyslíku či dusíku. Plazmový výboj je zdrojem energie pro molekuly plynu a ty disociují. Směs nově vzniklých iontů, částic plynů a elektronů jsou v kontaktu se substrátem. Na substrát působí plazmový výboj také a aktivizuje jeho povrch. Na povrchu substrátu probíhá proces rekombinace. Jaké chemické reakce v reaktoru probíhají, není možné přesně určit, jelikož jejich průběh je ovlivněn mnoha faktory. Z analýzy vzniklého filmu ovšem zpětně odhadneme, jak mohly vzniknout dané stochiometrické entity. Celý proces probíhá při konstantním tlaku několika desítek pascalů.

2.3.4 Výhody a nevýhody PVD, CVD a PECVD

Metoda PVD je z uvedených tří metod nejčistší, a to jak čistotou pracovního procesu (potažmo vrstvy), tak z hlediska ekologické bezpečnosti. V aparatuře se nachází pouze pracovní plyn a látka v pevné fázi, která je nanášena fyzikálními principy. Depozice probíhá za nízkých teplot a je nevhodná pro nanášení do dutin a na členité povrchy.

Metoda CVD vytváří vrstvy na principu chemické reakce. Snadno lze volit stechiometrické vlastnosti vrstvy. Je vhodná pro povlakování dutin a členitých povrchů. Vytváří silné vrstvy a zaobluje hrany substrátu. Takto vytvořená vrstva vykazuje silnou přílnavost a odolnost. Nevýhodou metody CVD je nutnost vysoké teploty při depozici, dlouhý depoziční čas a tudíž vysoká energetická náročnost. Vrstva vykazuje vnitřní pnutí a pro depozici jsou užity ekologicky nebezpečné látky.

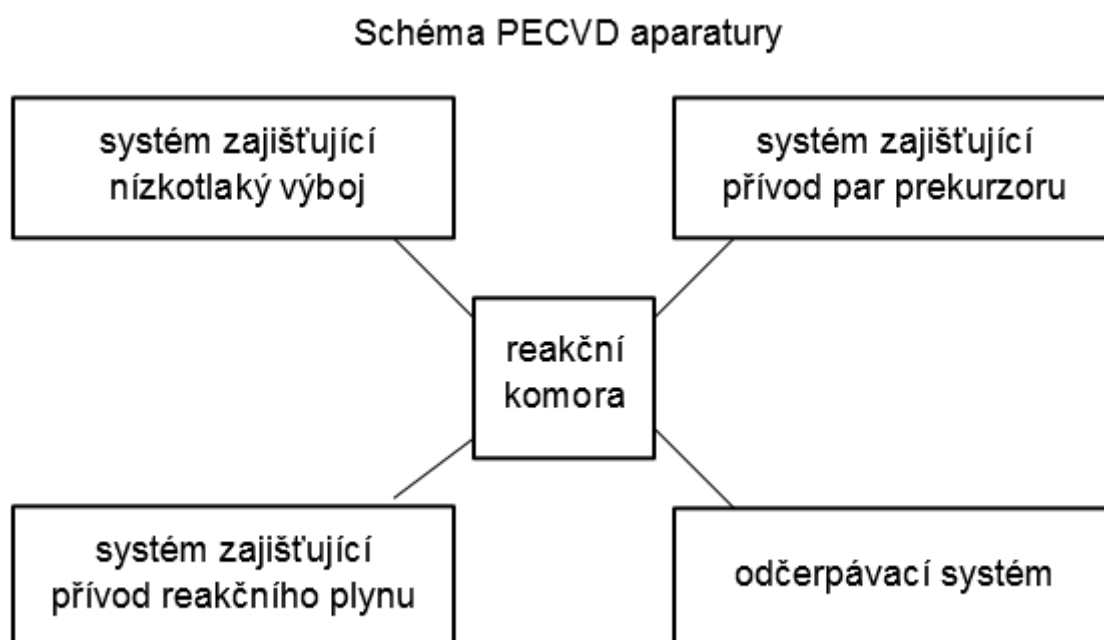
Metoda PECVD využívá fyzikální i chemické principy. Nanášení probíhá chemicky z plynné fáze a ionizace plynu probíhá v plazmovém výboji. Ve srovnání s CVD a PVD je teplota PECVD značně nižší a substrátem tak může být i teplotně citlivější materiál. Vrstva však nedosahuje takové čistoty a řízení depozice je obtížnější [18].

3 Experimentální část

V této kapitole je podrobně popsána PECVD aparatura se všemi komponenty užitými k depozici, metody depozice vrstev oxidů titanu a metody diagnostiky určování fotokatalytické aktivity deponovaných vrstev.

3.1 PECVD aparatura

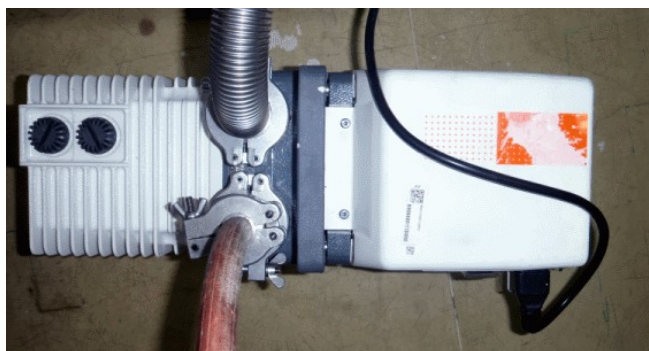
V této kapitole bude podrobně popsána aparatura užitá k deponování TiO_x vrstev a postup jejich depozice. Aparatura bude prezentována i pomocí fotografií jednotlivých komponentů, jejichž podrobný popis bude náplní následujících podkapitol. Ilustrační schéma aparatury je prezentováno na obr. 10.



Obr. 10 Schéma PECVD aparatury

3.1.1 Odčerpávací systém

Rotační vývěva zajišťuje odčerpání reaktoru o atmosférickém tlaku na hodnoty tlaku nízkého vakua (desítky Pascal) a k odčerpávání plynů z reakční komory v průběhu depozice. Alcatel Adixen 2005SD (viz obr. 11) je rotační vývěva se schopností odčerpat $5,4 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ (nominální hodnota udávaná výrobcem). Je mazaná minerálním olejem dodávaným výrobcem. Udávaný minimální dosažitelný tlak je 1 Pa.



Obr. 11 Rotační vývĕva 2005SD

Tlak v reakční komoře je analyzován pomocí měřiče adixen AP 2004 (Pirani Gauges). Naměřenou informaci zpracovává řídicí jednotka Adixen ACM 2000 (viz obr. 12) a prezentuje ji buďto v podobě aktuální hodnoty tlaku, či v podobě grafu zobrazujícího vývoj tlaku v závislosti na čase. Měřič dokáže odečíst dle výrobce hodnoty v rozmezí ($5 \cdot 10^{-4}$ –1000) mbar tj. ($0,05$ – 10^5) Pa a odečítá hodnoty s chybou maximálně 2 %. Výsledná naměřená hodnota závisí na druhu měřeného plynu.



Obr. 12 Řídicí jednotka Adixen ACM 2000

3.1.2 Systém zajišťující přívod par prekursoru

Systém zajišťující přívod par prekursoru titan-IV-iso-propoxidu do reakční komory se skládá ze samotného výparníku, spojovacího materiálu v podobě nerez ocelových trubiček o vnitřním průměru 2 mm a vnějším průměrem 5 mm (propojující výparník a reaktor) a topným pásem zajišťující ohřev trubek na teplotu cca 70 °C. Ohřev trubek je nutný z toho důvodu, aby nedocházelo při proudění par prekursoru spojovacím materiálem k jejich kondenzaci na stěnách nerez ocelových trubek. Výparník je ocelová nádobka válcovitého tvaru. Podstava výparníku má vnitřní průměr 6 cm a jeho výška je 9 cm. Nádobka je připojena k řídicí jednotce, která výparník napájí elektřinou a zároveň odečítá údaje o teplotě uvnitř výparníku. Zapojený výparník může díky tomu udržovat konstantní teplotu prekursoru. Výparník slouží jako zásobník prekursoru pro depozici. Prekursor je uvnitř uskladněn v kapalně fázi a do reaktorové komory je odváděn ve fázi plynné.

Autotransformátor (RA1F250.100 DIAMETRAL) používáme k napájení topného pásu. Z transformátoru lze získat výstupní střídavé napětí v rozmezí (5–230) V. Proud, který může být odebírán na výstupu je maximálně 10 A. Jeho výstup není galvanicky oddělen od napájecí sítě. Přístroj je vybaven vlastním jističem.

Topný pás, který je omotán okolo nerez ocelových trubiček spojující výparník s komorou, se připojuje do zásuvky na přední straně transformátoru. Pás je se svojí délkou 1m a šířkou 2,5 cm schopen ideálně pokrýt plochu 250 cm². Potrubí mezi výparníkem a reakční komorou má délku 35 cm a plochu 220 cm². Tyto tři díly, které tvoří společně s trubkami soustavu přivádějící prekursor do reakční komory, zobrazuje obr. 13.



Obr. 13 Výparník, topný pás, Autotransformátor

3.1.3 Systém zajišťující nízkotlaký výboj

Stejnoseměrný zdroj od firmy RADAN (viz obr. 14) je schopný dodávat napětí o maximální výši 1 kV. Napájen je ze sítě běžným napětím 230 V o frekvenci 50 Hz. Výstupní hodnoty napětí a proudu lze vyčíst z integrovaného ampérmetru a voltmetru. Maximální výstupní napětí lze zaaretovat ve třech polohách s hodnotami 300 V, 600 V a 1 kV. Dále lze plynule zvyšovat či snižovat napětí v rozmezí 0 V až maximum dané zaaretovanou hodnotou.



Obr. 14 Zdroj stejnosměrného napětí a proudu

Modulátor od firmy RADAN je užíván k modulaci napětí řídicího výboj. Je možné volit výslednou frekvenci pulzů v rozmezí 2 Hz – 60 kHz a šířku pulzů v rozmezí (5–100) % délky amplitudy. Hodnoty je možné zaaretovat a není nutné je nastavovat zajišťovat jejich hodnoty pomocí osciloskopu znovu při každé depozici. Modulátor je zobrazen na obr. 15.



Obr. 15 Modulátor 1 kV

3.1.4 Systém zajišťující přívod reakčního plynu

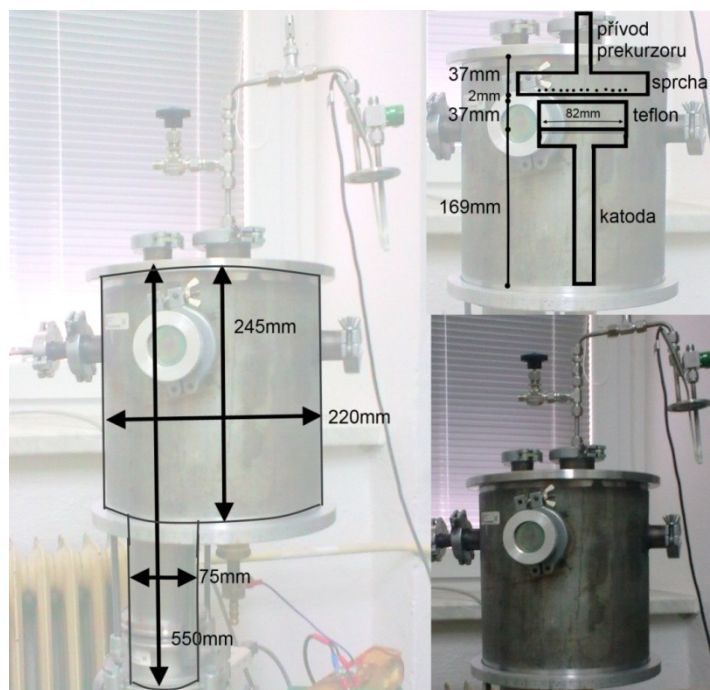
Hlavními částmi jsou průtokoměr (MKS 1179A) a řídicí jednotka (MKS 247D). K přivádění požadovaného objemu kyslíku do reakční komory používáme průtokoměr od firmy MKS Instruments. Tento přístroj může jak odečítat objem plynu, který jím prochází, tak i aktivně tento objem regulovat, pokud je ovládán řídicí jednotkou. Jako řídicí jednotku používáme model od téže firmy, a sice čtyřkanálovou napájecí a řídicí jednotku 247D *Four channel Power Supply/Readout*. Reakční doba průtokoměru je udána 200 ms a přesnost 1 % v celém nastavitelném spektru. Udávaný objem plynu, který může zařízením protékat, je 10–20000 SCCM (centimetr krychlový za minutu při 20 °C). Viz obr. 16. Do reakční komory je prekursor přiveden buďto sprchou zobrazenou na obrázku 18 nebo tryskou, což je nerezová trubice namířená kolmo k povrchu substrátu ve stejné výšce jako sprcha tj. cca 4 cm.



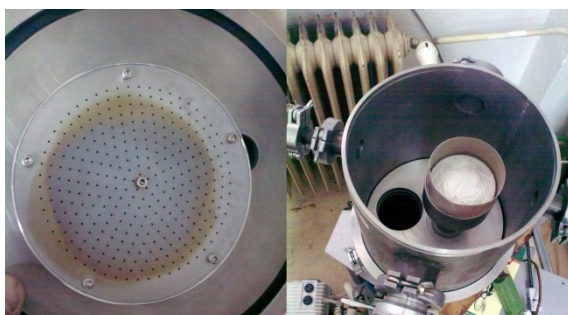
Obr. 16 Průtokoměr MKS 1179A a řídicí jednotka MKS 247D

3.1.5 Reakční komora

Ocelová reakční komora má tvar válce s tloušťkou stěny 0,2 cm, do kterého ústí zespodu válec menšího poloměru (více obr. 17). Komora má odnímatelné horní víko, ke kterému je připevněn systém přípravy prekursoru. Celkový objem reakční komory činí 10 l. Nejdůležitější část komory má objem 200 cm³ a je to prostor zdola omezený katodou, shora omezený sprchou a ze stran teflonovým papírem. V tomto prostoru vzniká plazma, ústí do něj přes sprchu páry prekursoru a na katodě se nachází substrát. Do reakční komory ústí horizontálně měřič tlaku a přívod reakčního plynu, shora systém pro přípravu prekursoru a zespodu je připojen vakuový systém. Katoda je uložena 3,9 cm pod sprchou a anodou je celý plášť reakční komory. Vnitřek reaktoru zobrazuje obr. 18.



Obr. 17 Reakční komora a její rozměry



Obr. 18 Sprcha a otevřená reakční komora s elektrodou

3.2 Postup depozice

Aparatura je před depozicí vyčištěná pomocí brusného papíru a ethanolu. Některé drobnější součásti jsou čištěny v ultrazvukové čističce s použitím ethanolu jako média

Před samotnou depozicí je nutno připravit substrát. Jako substrát je použito podložní sklíčko o rozměrech 25 mm x 75 mm. Proces čištění substrátu probíhá v několika krocích. Prvním krokem je ultrazvukové čištění za použití acetonu (rozpuštědlo organických sloučenin) a ethanolu.

Ultrazvuková čistička s možností ohřevu čistícího média na teplotu 60 °C má maximální objem čistícího média 2 dm³. Vnitřní nastavení čistícího procesu je 15 minut, po nichž je program automaticky ukončen. Na dně nádoby jsou připevněny ultrazvukové měniče Langevinova typu v počtu odpovídajícímu požadované intenzitě ultrazvukové energie (6–8 W/cm²). Čističku zobrazuje obr. 19.



Obr. 19 Ultrazvuková čistička RS 2T

Postup depozice lze rozdělit do pěti kroků:

1. **Odčerpávání systému** – Po spuštění systému odečítání tlaku a přívodu reakčního plynu (musí se 10 minut zahřívát) je spuštěn odčerpávací systém a během cca deseti minut se tlak reaktoru dostane na úroveň jednotek pascalů (p_0).
2. **Zahřívání systému** – Po zapojení napájení výparníku se výparník začne zahřívát, až se během pár minut zahřeje na požadovanou teplotu, kterou udržuje díky řídicí jednotce. Teplotní pás po zapojení napájení zahřívá přívodní ocelové potrubí. Teplotu jaké pás dosáhne, můžeme regulovat pomocí napětí, které mu dodá autoregulátor. Teplota výparníku musí být taková, aby uvolnil dostatečné množství par prekursoru. Teplota potrubí musí být vyšší, než je teplota odpařování prekursoru, abychom zabránili desublimaci jeho par a zanášení aparatury.
3. **Přívod pracovního a reaktivního plynu** – Ve chvíli, kdy je tlak i teploty na požadovaných hodnotách, je čas spustit přívod reakčního plynu, aby se tok plynu do reaktoru a z reaktoru ustálil a tlak v reaktoru tak dosáhl konstantní hodnoty (p_1). Při přívodu 4 SCCM kyslíku se hodnota p_1 pohybuje kolem 35 Pa. Dalším krokem je zavedení prekursoru do reaktoru. V ten okamžik začnou probíhat uvnitř reakční komory chemické reakce mezi prekuzorem, kyslíkem, substrátem a to ovlivňuje hodnotu tlaku v aparatuře. Tlak se po několika sekundách ustálí na hodnotě (p_2) a my z rozdílu mezi p_1 a p_2 víme jaké množství par prekursoru je přiváděno do reaktoru.
4. **Iniciace výboje** – Posledním krokem je připojení napětí na elektrody, což způsobí zažehnutí nízkotlakého plazmového výboje v prostoru nad katodou. Toto zažehnutí opět způsobí rozkolísání tlaku kvůli přítomnosti nových chemických reakcí. Tato hodnota se však během několika minut ustálí na hodnotě p_2 .

5. **Stabilizace výboje po dobu depozice** – Po celou dobu depozice je udržována hodnota tlaku na konstantní hodnotě pomocí systému přívodu prekursoru. V prvních minutách je třeba intenzivního dohledu, ale pokud se nevyskytnou problémy s prekurzorem, tlak zůstává konstantní či velmi pomalu klesá.

3.3 Diagnostika naměřených vzorků

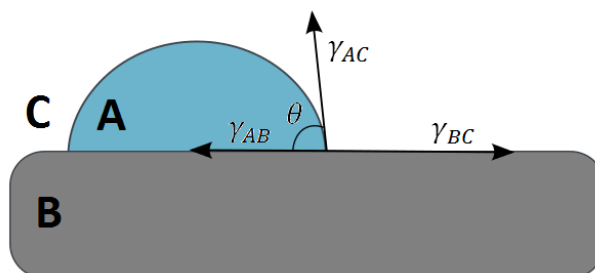
Diagnostika vzorků se sestává ze dvou metod. Kapková metoda měřící povrchové napětí pevné látky a metoda měření fotokatalytické aktivity polovodičových filmů oxidů titanu v kontaktu s kapalnou fází pomocí degradace organického barviva Acid Orange 7 dále (AO7). Metodiky byly převzaty z Technické univerzity v Liberci.

3.3.1 Měření povrchového napětí kapkovou metodou

Hodnotu povrchového napětí lze určit nejsnadněji z hodnoty kontaktního nebo také smáčivého úhlu mezi kapalinou a povrchem pevné látky. Toto měření se provádí na kapce kapaliny nanesené na povrchu pevné látky a mluvíme tedy o kapkové metodě. Aby mohlo být měření provedeno, musí být splněny některé podmínky:

- kapalina nesmí s povrchem pevné látky nijak reagovat
- povrch musí být hladký ideálně až na atomární úrovni
- teplota a tlak při měření musí být takové, aby kapka setrvala v klidu během měření

Ideální kapalinou použitelnou pro toto měření je destilovaná voda. Měření probíhá při pokojové teplotě a tlaku. Kapka tvoří část koule, při pohledu z roviny měřeného povrchu pak část kružnice a měřený povrch je její sečnou. Souvislost mezi kontaktním úhlem a mezifázovými energiemi, respektive mezifázovým napětím, popisuje obr. 20 a Youngova rovnice (5):



Obr. 20 Rovnováha tří fází

$$\gamma_{BC} - \gamma_{AB} = \gamma_{AC} \cdot \cos \theta \quad (5)$$

3.3.1.1 Postup měření

Na zkoumaný povrch nanášíme kapky mikropipetou a sejmeme jejich obraz pomocí CCD kamery umístěné v rovině zkoumaného povrchu. Z této fotografie odečítáme hodnotu kontaktního úhlu. Tento úhel může nabývat hodnot od 0° , kdy kapka povrch vůbec nesmáčí a zachovává si kulatý tvar, až po 180° , kdy se kapka zcela rozprostře po povrchu. Tyto dvě extrémní hodnoty se nazývají superhydrofobicita respektive superhydrofilita.

Při odečítání kontaktního úhlu okem je chyba v řádech desítek stupňů, ale při použití kamery a softwaru vyhodnocující tvar kapky, lze dosáhnout přesnosti až 1° . Přesnost měření klesá s velikostí kapky, kdy tíhová síla degraduje kulovitý tvar kapky s délkou měření kvůli vysychání kapky. Rychlý způsob jak odhalit změnu povrchového napětí vzorku po depozici je odstranit krycí sklíčko a použít rozprašovač s destilovanou vodou viz obr. 21. Pod krycím sklíčkem zůstalo povrchové napětí nezměněné, zatímco na zbytku podložního sklíčka je deponovaná vrstva a vyšší povrchové napětí.



Obr. 21 Dvě různá povrchová napětí na podložním sklíčku

3.3.1.2 Měření fotoindukovaného povrchového napětí

Indukované povrchové napětí je povrchové napětí, které lze naměřit po vystavení vzorku UV-A, teplotě nebo jinému faktoru měnícímu hodnotu povrchové energie. Vzorky byly ozařovány po dobu 60 min zářením o intenzitě $1,23 \text{ W}\cdot\text{cm}^2$, v našem případě se tedy jedná o indukci UV-A zářením. Po ozáření bylo povrchové napětí změřeno kapkovou metodou pomocí systému vyhodnocující povrchovou energii Advex Instruments See system.

3.3.1.3 Advex Instruments See system

See system (Surface energy evaluation system) je systém měřící kontaktní úhel pomocí CCD kamery připojené k počítači s odpovídajícím softwarem přiloženým výrobcem viz obr. 22. Systém zajišťuje, že kamera snímá vzorek z roviny povrchu a z nastavitelné vzdálenosti. Vyhodnocení fotografie vzorku závisí z velké části na lidském faktoru. Obsluha musí do fotografie zadat tři body ležící na obvodu průřezu kapky (ideálně místo kontaktu kapky s pevnou látkou), z nichž program vypočítá a zobrazí kružnici kopírující obvod průřezu kapky, viz obr. 23. Program následně odečte hodnotu kontaktního úhlu a uloží ji do paměti počítače.



Obr. 22 Advex Instruments See system



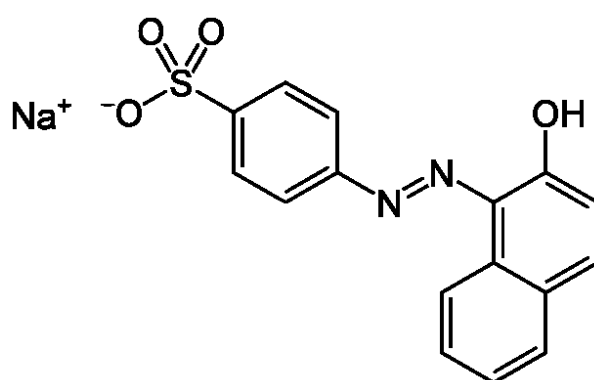
Obr. 23 Vyhodnocení kontaktního úhlu

3.3.2 Měření fotokatalytické aktivity povrchu

Zjišťování fotokatalytické aktivity povrchu spočívá v měření míry degradace AO7, jež je s tímto povrchem ve styku. Měření probíhá pomocí UV/VIS spektrografu po šestihodinovém vystavení vzorku UV-A záření.

3.3.2.1 Postup měření

Fotokatalytická aktivita je zjišťována pomocí míry degradace organického barviva AO7 v roztoku destilované vody. Do roztoku barviva o objemu 25 ml a molární koncentraci $0,02 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ umístěného v petriho misce je ponořen vzorek s vrstvou o ploše 988 mm^2 . Vzorek je ozařován UV-A světlem o intenzitě $1,23 \text{ W}\cdot\text{cm}^2$. Ozařování vzorku je prováděno po dobu šesti hodin. Po skončení ozařování je nutno z důvodu odpařování roztok doplnit destilovanou vodou na původní objem 25 ml a takto připravené vzorky nechat analyzovat UV/VIS spektrometrem při vlnové délce 485 nm. Chemický vzorec barviva AO7 ilustruje obr. 24. [1]



Obr. 24 Acid orange 7 [19]

3.3.2.2 Vyhodnocení

Při vyhodnocování výsledků se vychází z Lambert-Beerova zákona (6), který udává vztah mezi naměřenou absorbcí a roztoku a jeho koncentrací C . Ve vzorci se objevují ještě dvě konstanty a to délka optického prostředí l a molární absorpční koeficient e , které se v průběhu ozařování nemění. [1]

$$A = e \cdot l \cdot C \quad (6)$$

Nyní, když je zřejmá lineární závislost absorpance a molární koncentrace, snadno zjistíme molární koncentraci po ozařování. [1]

$$\frac{A_0}{A} = \frac{C_0}{C} \quad (7)$$

Při zjednodušení vzorce (3), který lze následně použít pouze pro molární koncentrace nižší nežli $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, získáme integrací vzorec (8). Ze vzorce (8) získáme hodnotu rychlostní konstanty K_r , kterou použijeme ve vzorci (9) k výpočtu normovaného rychlostního součinitele r . Tento normovaný rychlostní součinitel udává míru degradace AO7. V tomto vzorci je V objem zkoumaného roztoku, S je plocha s fotoaktivní vrstvou a P je intenzita UV-A záření.

$$r = kKC \quad \rightarrow \quad \ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = K_r \cdot t \quad (8)$$

$$r = K_r \cdot \frac{V}{S \cdot P} \quad (9)$$

3.4 Výsledky měření

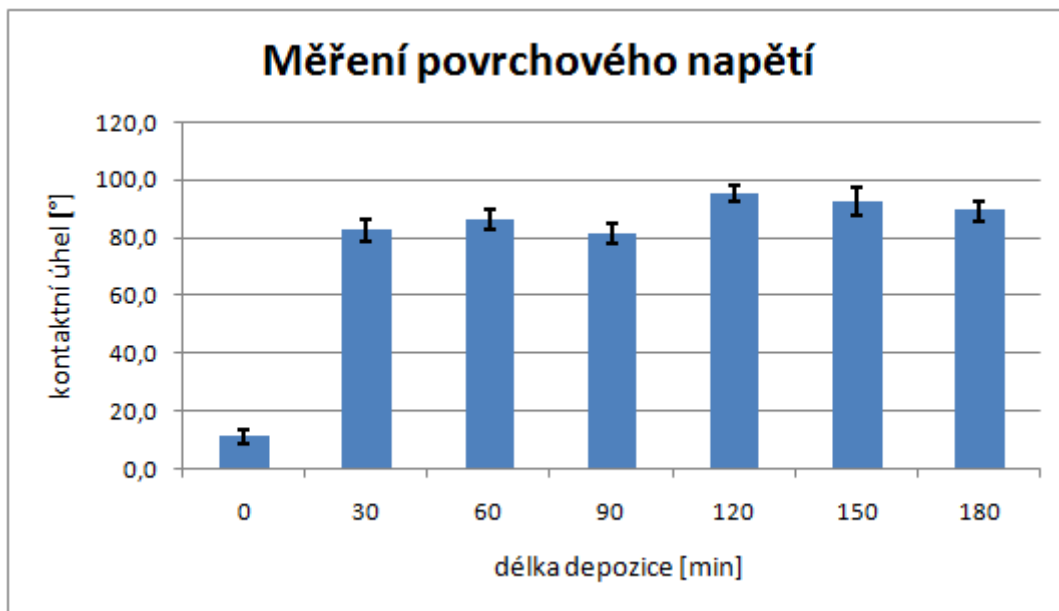
V této kapitole jsou prezentovány vzorky deponované pomocí výše popsané aparatury PECVD. Vzorky jsou označeny jako M30 — M180, což odpovídá době depozice v minutách. Tyto vzorky byly deponovány za použití sprchy. Srovnávací vzorek bez povrchové úpravy je M0. Dva další vzorky byly dodatečně deponovány pomocí trysky a ty jsou označeny M1 a M2 viz tab. 3. Tyto dva vzorky byly začleněny proto, aby bylo možné srovnat vliv užití trysky a sprchy na deponovanou vrstvu (graf 3). U všech vzorků byl měřený kontaktní úhel a fotoindukovaná hydrofilita. U vzorků označených M30 – M180 byla měřena i fotokatalytická aktivita degradací organického barviva AO7. V tabulce 3 je kontaktní úhel označen jako θ a fotoindukovaný kontaktní úhel jako θ_{ind} . Směrodatná kvadratická odchylka je označena jako *smodch* a reakční rychlostní koeficient jako r .

vzorek	t [min]	θ [°]	smodch	θ_{ind} [°]	smodch	r	
M30	30	82,5	2,5	79,4	4,5	1,8E-08	sprcha
M60	60	86,2	3,5	80,9	2,9	9,4E-09	
M90	90	81,4	3,6	74,6	3,9	1,1E-08	
M120	120	95,3	3,5	89,5	3,9	9,4E-09	
M150	150	92,4	2,6	83,6	2,5	1,3E-09	
M180	180	89,3	4,7	85,6	3,5	1,3E-09	
M1	30	93,6	2,9	79,7	6,3		tryska
M2	60	81,5	7,2	78,6	4,5		
M0	0	11,3	3,46	9,1	2,56		

Tabulka 3 Přehled výsledků měření

3.4.1 Měření kontaktního úhlu

Naměřené hodnoty kontaktního úhlu poukazují na značné zvýšení povrchového napětí ošetřeného skla oproti neošetřenému. Do grafu 1 je zahrnuto i neošetřené sklo kvůli srovnání.

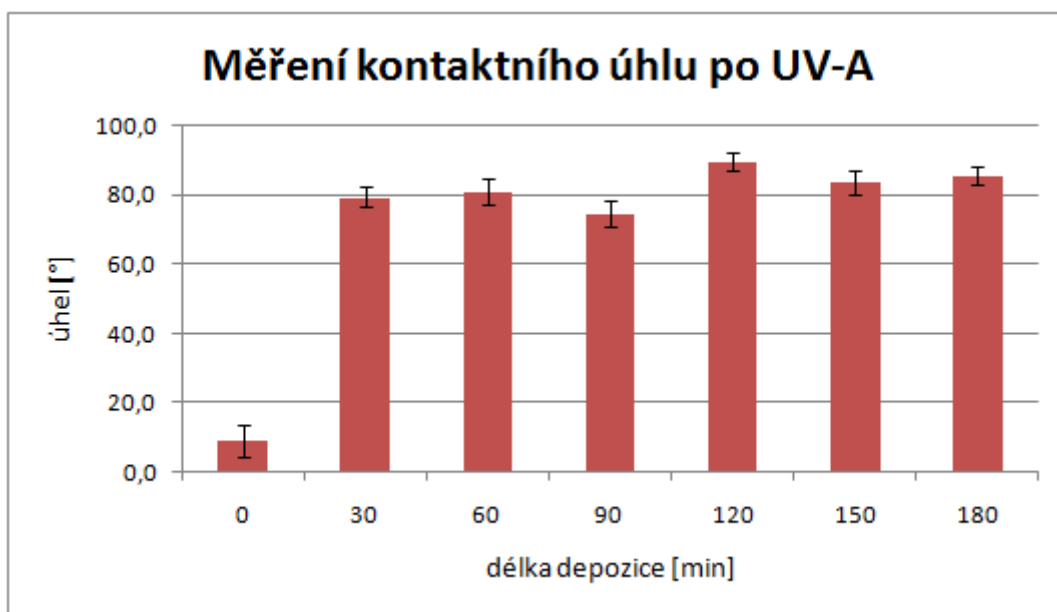


Graf 1 Závislost kontaktního úhlu na délce depozice

Graf 1 ilustruje závislost kontaktního úhlu na délce depozice. Nárůst kontaktního úhlu deponovaných vzorků oproti čistému vzorkovému sklu (délka depozice = 0) je patrné u všech vzorků s nenulovou délkou depozice. Tento nárůst se u všech vzorků pohybuje mezi 70° a 80°. Z grafu 1 nelze vyčíst, že závislost změny kontaktního úhlu na délce depozice, protože již ve třicáté minutě dosáhl kontaktní úhel hodnoty 82,5° a s prodlužující se délkou depozice stoupá velice sporadicky. Jak lze vidět z grafu 1, hodnoty kontaktního úhlu se u všech šesti vzorků s různou délkou depozice pohybují mezi 81° a 96°. Hodnota kontaktního úhlu nedeponovaného skla je velmi nízká, což je způsobeno výběrem skla, na které deponujeme. Je jím standardní podložní sklíčko.

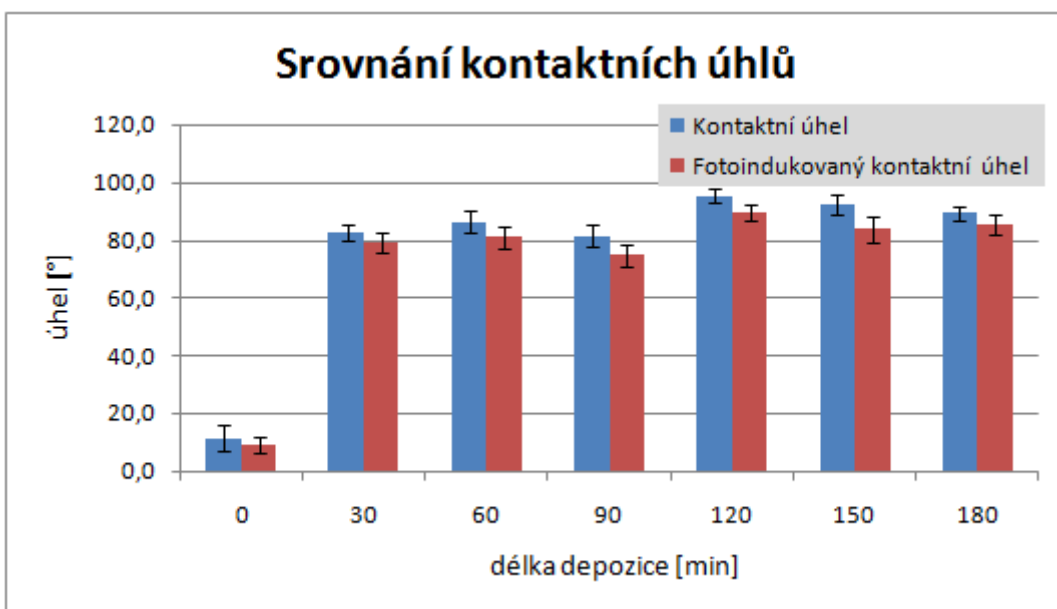
3.4.2 Měření fotoindukované hydrofility

V grafu 2 je prezentováno šest vzorků s různou délkou depozice a čisté sklo, které byly po dobu jedné hodiny vystaveny UV-A záření a následně byla změřena hodnota kontaktního úhlu každého vzorku.



Graf 2 Závislost fotoindukované hydrofility na délce depozice

Jak lze vidět v grafu 2, hodnota naměřeného fotoindukovaného kontaktního úhlu u vzorků s nenulovou délkou depozice se pohybuje mezi 74° až 90°. Měření ukázalo, že hodinové vystavení vzorků UV-A záření způsobilo pokles kontaktního úhlu u každého vzorku o několik stupňů, viz graf 3. Vzhledem k tomu, že hodnoty všech kontaktních úhlů na grafu 2 jsou menší než 90°, dají se všechny vzorky označit za slabě hydrofilní.

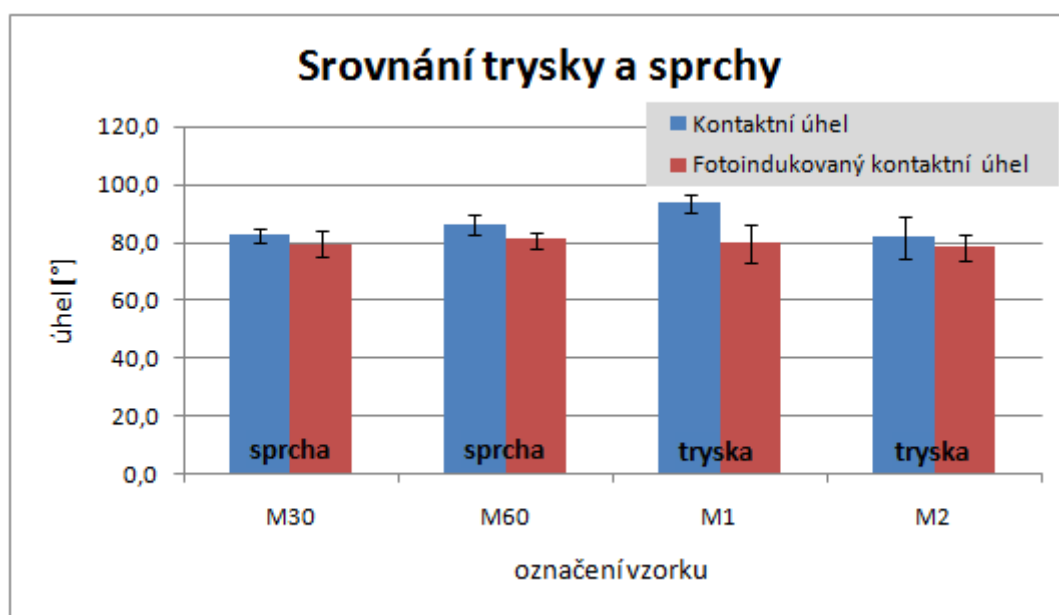


Graf 3 Srovnání kontaktního úhlu a fotoindukovaného kontaktního úhlu

Pokud srovnáme kontaktní úhel každého vzorku před a po ozáření (graf 3), lze říci, že rozdíl je u každého vzorku téměř totožný. U každého vzorku se jeho kontaktní úhel po ozáření snížil o několik stupňů a to včetně vzorku M0. Na základě naměřených dat, si troufám říci, že nárůst hydrofility je prokázán, ačkoli není úměrný hodnotě smáčivého úhlu každého vzorku. Tudíž může jít o rozklad nečistot na povrchu vzorků samotným působením UV, či o jinou příčinu nesouvisející s kvalitou povrchové úpravy vzorků.

3.4.3 Srovnání trysky a sprchy

Graf 4 zobrazuje hodnoty kontaktního úhlu a fotoindukovaného kontaktního úhlu čtyř vzorků, přičemž dva vzorky byly deponovány s použitím trysky (M30 a M60) a dva byly deponovány s použitím sprchy (M1 a M3). Vždy dvojice vzorků na grafu 4 si odpovídá depozičním časem, viz tab. 3, a liší se jen použitím trysky respektive použitím sprchy.

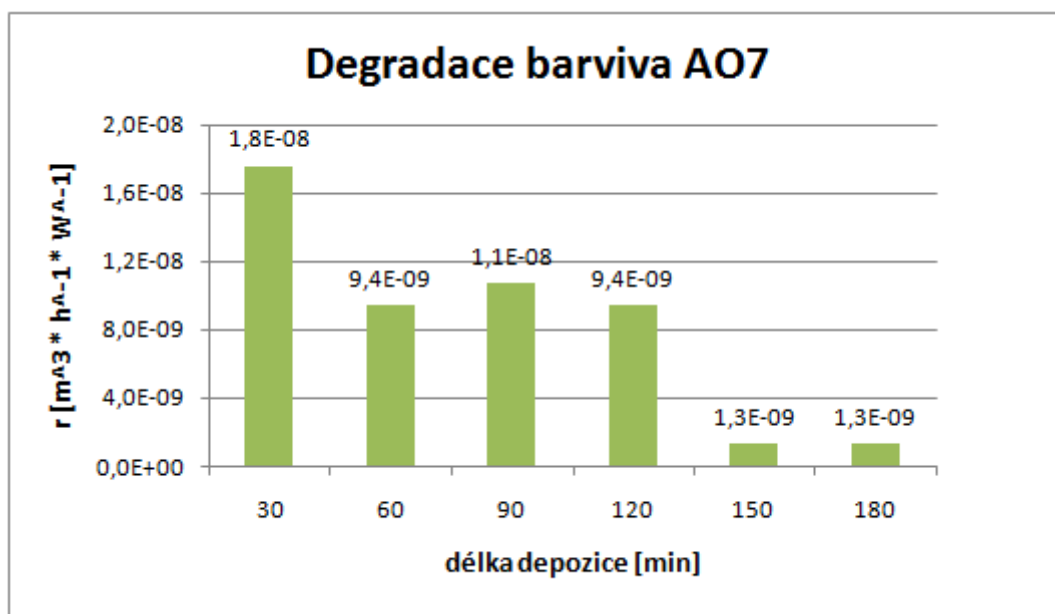


Graf 4 srovnání výsledků s použitím trysky a sprchy

Z grafu lze vyčíst, že hodnoty všech kontaktních úhlů jsou srovnatelné a hodnoty fotoindukovaných kontaktních úhlů také. Lze tedy říci, že použití sprchy či trysky vykazuje totožné výsledky v kontaktním úhlu či fotoindukovaném kontaktním úhlu vrstvy.

3.4.4 Výsledky měření fotokatalytické aktivity

Měření fotokatalytické aktivity ilustruje graf 5. Z grafu lze vyčíst hodnoty normovaného rychlostního součinitele r pro každý měřený vzorek. Vzhledem k velice nízkým hodnotám fotokatalytické aktivity měřených vzorků nebyla do grafu zahrnuta Degussa P25.



Graf 5 Srovnání fotokatalytické aktivity vzorků

Fotokatalytická účinnost vzorků uvedených v grafu 5 se pohybuje v rozmezí $1,3 \cdot 10^{-9}$ – $1,8 \cdot 10^{-8}$. Při srovnání těchto hodnot s hodnotou fotokatalytické aktivity, které dosahuje vrstva, vytvořená pomocí průmyslově vyráběného výrobku Degussa P25 ($r = 8 \cdot 10^{-5}$), dosahuje nejlepší z měřených vzorků (M30) hodnoty o tři řády menší. Hodnota fotokatalytické účinnosti výrobku Degussa P25 byla získána z měření odborného asistenta Mgr. Zdeňka Michalčíka z Jihočeské univerzity v Českých Budějovicích. Z naměřených výsledků je patrné, že fotokatalytická aktivita je velice malá a navíc se vzrůstající délkou depozice klesá.

4 Diskuze

Deponované vrstvy byly ve všech případech transparentní a okem obtížně rozpoznatelné, u některých vzorků indikovala přítomnost nehomogenní vrstvy difrakce světla u okrajů sklíčka a to hlavně při depozici tryskou. Při použití sprchy se tato nehomogenita již neobjevila a tak přítomnost vrstvy odhalil pouze test kontaktního úhlu pomocí rozprašovače.

Kontaktní úhel deponovaných vzorků byl naměřen v rozmezí $81,4^\circ$ až $95,3^\circ$, viz tab. 3 a graf 1. Nejvyšší hodnoty kontaktního úhlu dosáhl vzorek s délkou depozice 120 min a to $95,3^\circ$. Tentýž vzorek měl i nejvyšší hodnotu kontaktního úhlu po vystavení UV záření a to $89,5^\circ$, viz graf 2. Z naměřených hodnot kontaktních úhlů vyplývá, že hodnota povrchového napětí byla oproti substrátu bez depozice ve všech případech značně snížena, ale nelze říci, že by toto snížení přímo záviselo na délce depozice.

Při měření kontaktních úhlů fotoindukovaných UV zářením byly naměřeny hodnoty nižší nežli před ozářením, hodnota povrchové energie vzorku tedy vzrostla. Tento jev mohl nastat kvůli redukci Ti^{4+} na Ti^{3+} a vzniku kyslíkových vakancí a následně hydroxylových radikálů, což vede k vytvoření hydrofilního povrchu [20]. Toto by ovšem platilo, pokud by vrstva byla schopna generovat při dopadu UV elektron děrový pár, tudíž by byla i fotokatalytická. Viz graf 3. Hodnota fotoindukované hydrofility nabývá u všech vzorků obdobných hodnot v řádu stupňů. Při srovnání výsledků fotoindukované hydrofility s fotokatalytickou aktivitou vzorků, se domnívám, že fotoindukovaná hydrofilita s fotokatalytickou aktivitou nesouvisí, což by odpovídalo závěrům M. Horákové [21] a téměř konstantnímu rozdílu mezi smáčivým úhlem vzorku před a po vystavení UV záření ať šlo o M180 či M0.

Dalším možným vysvětlením změny kontaktního úhlu po ozáření UV světlem je zvýšení teploty vzorku. Měření probíhalo za pokojové teploty, ale UV lampa zvýšila teplotu vzorku o několik stupňů. Jelikož měření fotoindukovaného kontaktního úhlu probíhalo okamžitě po vyjmutí vzorku zpod UV lampy, mohl tento malý nárůst teploty znehodnotit výsledky měření, čímž je možné zdůvodnit rozdíl mezi hodnotami kontaktního úhlu a fotoindukovaného kontaktního úhlu u každého vzorku.

Fotokatalytická aktivita vzorků vyjádřená pomocí rychlostního součinitele r byla naměřena v nejlepším případě (M30) o tři řády nižší nežli u průmyslově vyráběného výrobku Degussa P25, jež je považován za standard pro srovnávání fotokatalytické aktivity [22]. Hodnota normovaného rychlostního reakčního součinitele je v případě Degussy P25 rovna $9 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{W}^{-1}$. V případě naměřených vzorků se domnívám, že hodnota fotoindukované hydrofility u žádného vzorku nesouvisí s hodnotou jeho fotokatalytické aktivity. K této domněnce jsem došel na základě faktu, že hodnoty fotokatalytické aktivity většiny naměřených vzorků jsou tak malé, že mohly být způsobeny pouze nepřesným doplněním roztoku na původní objem kvůli vysychání či jiným vlivem vnášejícím chybu do výsledku. Proto se domnívám, že z mnou naměřených výsledků nevyplývá úzká spojitost mezi fotokatalytickou aktivitou a fotoindukovanou hydrofilitou, již zmiňuje ve své práci A. Kolouch [23] a již jsem očekával, že naleznu na základě teorie.

Nízké hodnoty fotokatalytické aktivity vzorků si vysvětluji tím, že vrstva vytvořená za pokojové teploty metodou PECVD pravděpodobně nedosáhla krystalické struktury anatasu ani rutilu, které jsou získávány za vyšších teplot než $200 \text{ }^\circ\text{C}$ [23, 24] či žháním amorfni vrstvy při teplotě alespoň $250 \text{ }^\circ\text{C}$ [25]. Ačkoli aparatura neobsahovala čidlo teploty snímající teplotu uvnitř reaktoru, teplota žádné depozice by neměla přesáhnout $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Je sice doloženo vytvoření fotokatalytické vrstvy za užití TiO_2 metodou PECVD, která měla fotokatalytickou účinnost i při nižších teplotách, ale tato vrstva byla dopovaná částicemi stříbra [26]. Mé vzorky žádné stříbro neobsahují, mohou však být inkorporovány uhlíkem, kvůli jeho výskytu v prekurzoru. Nicméně vliv uhlíku na fotokatalytickou aktivitu vrstvy je dle literatury spíše negativní [27].

Použití sprchy namísto trysky mělo zlepšit homogenitu vrstvy při zachování stejné účinnosti. Kontaktní úhel vzorků deponovaných s pomocí sprchy je srovnatelný s těmi deponovanými pomocí trysky a tudíž se domnívám, že je sprcha v aparatuře přínosem z hlediska homogenity. Aby byl dokázán tento přínos, musely by vzorky být zkoumány z hlediska tloušťky vrstvy pomocí diagnostických nástrojů, jež nemám k dispozici – např. pomocí SEM (hrany vrstvy) nebo profilometrem.

Vrstvy prezentované v této práci deponované metodou PECVD jsou pravděpodobně vzhledem k teplotě a účinnosti amorfni a vzhledem k výsledkům A. Koloucha [25] nejspíše i nestechiometrické, ačkoli tyto domněnky by bylo nutno ověřit pomocí XRD či XPS technologií. Vzhledem k nízké výsledné fotoaktivitě vzorků však nebyly další kvality povrchu pomocí těchto technologií zkoumány.

5 Závěr

Za použití aparatury popsané v této práci byla provedena povrchová úprava skla metodou PECVD s cílem nanést vrstvu tvořenou TiO_2 , a prozkoumat její fotokatalytickou účinnost. Na základě získaných výsledků jsou formulovány následující závěry:

- Všechny ošetřené vzorky vykazují značné navýšení kontaktního úhlu.
- Na vzorcích nebyla naměřena fotoindukovaná hydrofilita
- Fotokatalytická aktivita deponovaných vrstev je o mnoho nižší nežli aktivita vrstvy vytvořené pomocí průmyslově vyráběného fotokatalyzátoru Degussa P25. Nejlepších výsledků fotokatalytické účinnosti dosáhla depozice o délce 30 min a to účinnosti o tři řády nižší nežli vrstva připravená za pomoci výrobku Degussa P25.
- Za daných parametrů se metoda PECVD neukázala jako vhodná pro depozice TiO_2 vrstev, u kterých jsou vyžadovány fotokatalytické účinky.

6 Literatura

- [1] HORÁKOVÁ, Marta. *Depozice speciálních funkčních vrstev a jejich testování*. Liberec: Technická univerzita v Liberci, Fakulta strojní, 2009. 38 s. ISBN 978-80-7372-471-9. Disertační práce. Liberec: Technická univerzita v Liberci.
- [2] FUJISHIMA, Akira, Toshiya WATANABE a Kazuhito HASHIMOTO. *TiO₂ fotokatalýza, základy a aplikace*. 1. vyd. Praha: Silikátový svaz, 2002, 111 s., [16] s. barev. Obr. příl. ISBN 80-903-1133-4.
- [3] VÁVRA, Václav a Zdeněk LOSOS. ÚSTAV GEOLOGICKÝCH VĚD, Přírodovědecká fakulta Masarykova univerzita. *Multimediální studijní texty z mineralogie pro bakalářské studium* [online]. 2006, 11.1.2013 [cit. 2013-04-22]. Dostupné z: <http://www.sci.muni.cz/mineralogie/index.htm>
- [4] BECHERER, Hans Joerg. Bild des Monates. *Mineralien- und Fossilienverein Sektion Basel und Nordwestschweiz* [online]. 2008. vyd. [cit. 2013-04-22]. Dostupné z: <http://www.mineralien-basel.ch/>
- [5] *Environmentální aspekty podnikání: Výroba titanové běloby v Přerově* [online]. Praha, 2005 [cit. 2013-04-22]. Dostupné z: [http://www.mzp.cz/ris/ekodisk-new.nsf/6d13b004071d0140c12569e700154acb/4e28f09bc7e7e5e9c12573fa00659537/\\$FILE/EAspekty1_05.pdf](http://www.mzp.cz/ris/ekodisk-new.nsf/6d13b004071d0140c12569e700154acb/4e28f09bc7e7e5e9c12573fa00659537/$FILE/EAspekty1_05.pdf)
- [6] Titanium Dioxide - Titania (TiO₂). *M.com The a to Z of Materials* [online]. 2002 [cit. 2013-04-22]. Dostupné z: <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=1179>
- [7] Oxygen/air fuel sensors. TOYOTA MOTOR SALES U.S.A. *Autoshop101.com* [online]. [cit. 2013-04-22]. Dostupné z: <http://www.autoshop101.com/forms/h37.pdf>
- [8] Titanium alloys in surgical implants. Wheele, K. R., a další. Phoenix: ASTM 1916 Race street, Philadelphia, 1981. 04 - 796000 - 54.

[9] Seznam barviv, konzervantů, emulgátorů a přídatných látek. *Emulgatory.cz* [online]. 2010. vyd. 2010 [cit. 2013-04-22]. Dostupné z: <http://www.emulgatory.cz/seznam-ecek>

[10] *Autolexicon.net: náskok díky znalostem* [online]. 2013 [cit. 2013-04-22]. ISSN 1804-2554. Dostupné z: <http://cs.autolexicon.net/articles/katalyzator/>

[11] BARTOVSKÁ, Lidmila. *Chemická kinetika*. 1.0. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2008, 1 CD-ROM. ISBN 978-80-7080-670-8. Dostupné z: http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-978-80-7080-670-8/pages-img/

[12] LINSEBIGLER, Amy L., Lu GUANGQUAN a John T. Jr. YATES. *Chem. Rev.: Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results*. Pittsburgh, Pennsylvania: Surface Science Center, Department of Chemistry, University of Pittsburgh, 1995. 95. Dostupné z: <http://image.sciencenet.cn/olddata/kexue.com.cn/blog/admin//images/upfiles/200710117325893655.pdf>

[13] PÍŠŤKOVÁ, Veronika. *Možnosti degradace pesticidů pomocí oxidu titaničitého*. Brno, 2010. Dostupné z: https://dspace.vutbr.cz/bitstream/handle/11012/2057/pistkovaBP_verze_tisk.pdf?sequence=1. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce prof. RNDr.

[14] Great Solutions with Small Particles. SACHTLEBEN. *Great Solutions with Small Particles* [online]. 2012 [cit. 2013-04-22]. Dostupné z: <http://www.sachtleben.de/publication.php?show=,EN,,0297,,&lang=EN>.

[15] HURUM, Deanna C., Kimberly A. GRAY, Tijana RAJH a Marion C. THURNAUER. Recombination Pathways in the Degussa P25 Formulation of TiO₂: Surface versus Lattice Mechanisms. *The Journal of Physical Chemistry B*. roč. 109, č. 2, s. 977-980. ISSN 1520-6106. DOI: 10.1021/jp045395d. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp045395d>

[16] SMOLKA, Petr. Radiofrekvenční a mikrovlnné plazma. ÚSTAV TOMÁŠE BATI VE ZLÍNĚ. *Ústav fyziky a materiálového inženýrství* [online]. Zlín, 2010 [cit. 2012-04-22]. Dostupné z: http://ufmi.ft.utb.cz/texty/plazmochemie/PCH_Harmonogram.pdf.

[17] RUSŇÁK, Karel. Plazma 4. skupenství látky. *Západočeská univerzita, Fakulta aplikovaných věd* [online]. [cit. 2012-04-22]. Dostupné z: http://www.kfy.zcu.cz/Rusnak/AFY_v2.pdf

[18] *Povrcháři* [online]. 2008 [cit. 2013-04-22]. ISSN 1802-9833. Dostupné z: http://www.povrchari.cz/kestazeni/200802_povrchari.pdf

[19] File:2-naphthol orange.svg. In: YIKRAZUUL. Wikipedia: the free encyclopedia [online]. San Francisco (CA): *Wikimedia Foundation*, 2001- [cit. 2012-09-12]. Dostupné z: http://en.wikipedia.org/wiki/File:2-naphthol_orange.svg.

[20] JIMMY, C. Yu, Yu JIAGUO, Ho WINGKEI a Zhao JINCAI. Light-induced superhydrophilicity and photocatalytic activity of mesoporous TiO₂ thin films. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2002, roč. 2002, č. 148, s. 338. Dostupné z: <http://144.206.159.178/ft/637/63949/1088706.pdf,2002>, vol. 148, s. 331–339.

[21] HORÁKOVÁ, M., A. KOLOUCH, K. MUŽÍČKOVÁ, J. GRÉGR, P. HÁJKOVÁ a P. ŠPATENKA. Charakteristika tenkých vrstev na bázi tio₂ deponovaných metodou pecvd pomocí disperzní a polární složky povrchové energie. *Nanomateriály a fotokatalýza: 1. seminář výzkumného centra NANOPIN*. Třešť u Jihlavy, 2007, 39 - 41. Dostupné z: <http://www.nanopin.cz/pdf/sbornik07.pdf>

[22] KLUSOŇ, Petr, Stanislav HEJDA, Lucie KOUDELKOVÁ, Milada HEJDOVÁ a Josef KRÝSA. Lze objektivně srovnávat aktivitu heterogenních fotokatalyzátorů v kapalně fázi?. *Chemické listy* [online]. 105. vyd., 2011 [cit. 2012-09-12]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2011_10_738-744.pdf

[23] KOLOUCH, A., M. HORÁKOVÁ, P. HÁJKOVÁ, E. HEYDUKOVÁ, P. EXNAR a ŠPATENKA. Relationship between photocatalytic activity, hydrophilicity and photoelectric properties of tio₂ thin films. Dostupné z: http://vant.kipt.kharkov.ua/ARTICLE/VANT_2006_6/article_2006_6_198.pdf

[24] KRÝSA, Josef. NANOMATERIÁLY a FOTOKATALÝZA: 1. seminář výzkumného centra NANOPIN. ISBN 978-80-7080-005-8. Dostupné z: <http://www.nanopin.cz/pdf/sbornik07.pdf>

[25] NICHTOVÁ, Lea, Radomír KUŽEL a David HEŘMAN. Rtg difrakční studium krystalizace vrstev TiO₂. In: Krystalografická společnost: Czech and Slovak Crystallographic Association CSCA [online]. 2005. vyd. [cit. 2012-09-12]. Dostupné z: <http://www.xray.cz/xray/csca/kol2005/abst/nichtova.htm>

[26] HÁJKOVÁ, P., Petr ŠPATENKA, J. KRUMEICH, P. EXNAR, A. KOLOUCH, J. MATOUŠEK a P. KOČÍ. Antibacterial effect of silver modified TiO₂/PECVD films. *The european physical journal d*. 2009, č. 54, s. 6. DOI: 10.1140/epjd/e2009-00087-7. Dostupné z: <http://www.kch.tul.cz/texty/publications/cc12.pdf>

[27] MEISSNER, Michal. Reaktivní magnetronové nanášení fotoaktivních vrstev TiO₂ a jejich vlastnosti. Plzeň, 2007. Dostupné z: http://home.zcu.cz/~crowley/BC/Bc%20-%20materialy/diplomky/Meissner_Michal_-_Reaktivni_magnetronove_nanaseni_fotoaktivnich_vrstev_TiO2_a_jejich_vlastnost.pdf. Diplomová práce. Západočeská univerzita v Plzni. Vedoucí práce Prof. Ing. Jindřich Musil, DrSc.