



Pedagogická
fakulta
Faculty
of Education

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

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

Diplomová práce

Vytváření tenkých vrstev pro aplikace pokročilých oxidačních procesů
s využitím kovových dopantů

Vypracoval: Bc. Jan Krajčovič
Vedoucí práce: prof. RNDr. Petr Špatenka, CSc.

České Budějovice 2014

Prohlášení

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

V Českých Budějovicích dne

.....

Poděkování

Rád bych na tomto místě poděkoval svému vedoucímu práce prof. RNDr. Petru Špatenkovi, CSc. za čas a cenné rady, které mi věnoval při osobních konzultacích. Děkuji také Ing. Martě Horákové, Ph.D. za odbornou asistenci během práce na experimentu.

Anotace

Cílem této diplomové práce bylo nanesení tenkých vrstev TiO_2 na různé typy a velikosti substrátů, přičemž některé vrstvy vytvořit s využitím dopantů železa nebo stříbra. V rámci práce byla nanesena řada vrstev TiO_2 metodou magnetronového naprašování na aparatuře Dreva ARC 400 Hard Material Coating Plant. Hlavním cílem nanášení těchto vrstev bylo, pokusit se nanést tenké vrstvy TiO_2 na substráty o větší ploše, než je při běžných laboratorních procesech běžné. Za tímto účelem byly vrstvy nanášeny na čtvercové skleněné destičky o straně 10 cm.

Pro porovnání a zkoumání dalších vlastností nanesených vrstev byly jako substráty použity také mikroskopická sklíčka a úlomky z křemíkových destiček. Na těchto substrátech byla poté testována fotokatalytická aktivita a morfologie nanesených vrstev.

Teoretická část této práce je zaměřena na používané metody nanášení tenkých vrstev TiO_2 a jejich vlastnosti.

V experimentální části je pak popsána použitá aparatura a parametry jednotlivých depozičních procesů. Dále je zde shrnutí vlastností nanesených vrstev a výsledky jednotlivých experimentů.

Abstract

The aim of this diploma thesis is deposition of TiO₂ thin films onto different types and sizes of substrates, and some of these layers doped by iron or silver. During the work a range of TiO₂ layers was created using a method of physical vapor deposition namely magnetron sputtering. For these processes was chosen the Dreva ARC 400 Hard Material Coating Plant device. The main aim of these depositions was to attempt to create TiO₂ thin films on a substrate of larger surface than its in average laboratory processes usual. For this purpose were TiO₂ layers deposited onto square glass plates of side length 10 cm.

For comparison and analysis were also as a substrate used microscope slides and fragments of silicon wafers. These substrates were used for testing of photocatalytic activity and on surface morphology (SEM).

The theoretical part of this thesis aims to a methods of deposition TiO₂ layers and their characteristics.

In the experimental part is the used coating equipment and parameters of each deposition process described. Further the characteristics and results of individual experiments are described.

Seznam zkratek

Ag	Stříbro
AO7	Acid orange 7
Ar	Argon
Au	Zlato
CO ₂	oxid uhličitý
Cu	Měď
CVD	Chemical Vapour Deposition- chemická depozice z plynné fáze
Fe	Železo
H ₂ O	Voda
N ₂	Dusík
O ₂	Kyslík
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition – plazmochemická depozice z plynné fáze
Pt	Platina
PVD	Physical Vapour Deposition – fyzikální depozice z plynné fáze
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie
Ti	Titan
TiAlN _x	Titan aluminium nitrid
TiN _x	Nitrid titanu
TiO ₂	Oxid titaničitý

Obsah

1. Úvod	9
2. Teoretická část	11
2.1. Druhy depozičních metod.....	11
2.1.1. Chemická metoda depozice.....	11
2.1.1.1. Princip	11
2.1.1.2. Výhody CVD Procesů	12
2.1.1.3. Nevýhody CVD procesů	12
2.1.2. Fyzikální metoda depozice.....	14
2.1.2.1. Princip PVD procesů	15
2.1.2.2. Výhody PVD procesů	16
2.1.2.2. Nevýhody PVD procesů	16
2.1.2.3. Vybrané fyzikální metody	17
2.1.2.3.1. Reaktivní napařování.....	17
2.1.2.3.2. Reaktivní napařování	18
2.1.2.3.3. Magnetronové napařování.....	19
2.3. Tepelná úprava vrstev - žíhání.....	22
2.4. Magnetronové napařování vrstev TiO ₂	23
2.4.1. Oxid titaničitý.....	23
2.4.1.1. Vlastnosti	24
2.4.1.2. Fotokatalýza.....	25
2.4.1.3. Vlastnosti tenkých vrstev TiO ₂	26
2.4.1.4. Využití vrstev TiO ₂	26
2.4.1.5. Dopování.....	27
3. Experimentální část.....	29
3.1. Úvodem	29
3.2. Substrát.....	29

3.3.	Aparatura.....	30
3.3.1.	Ovládání.....	32
3.4.	Nanášení vrstev	33
3.4.1.	Příprava substrátu	33
3.4.2.	Depoziční proces.....	35
3.4.2.1.	Parametry jednotlivých programů.....	36
3.4.2.2.	Žíhání	48
3.5.	Hodnocení nanesených vrstev.....	50
3.5.1.	Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)	50
3.5.2.	Test fotokatalytické aktivity.....	54
3.5.2.1.	Postup měření	55
3.5.2.1.1.	Postup přípravy vzorků:	56
3.5.2.2.	Výsledky měření	58
4.	Závěr.....	59
5.	Literatura.....	60
6.	Seznam obrázků	63
7.	Seznam tabulek	65
8.	Seznam grafů.....	65

1. Úvod

Depozice je proces nanášení tenké vrstvy materiálu na povrch dalšího materiálu (dále také substrát). Pojmem „tenká vrstva“ v souvislosti s depozičním procesem obvykle míníme vrstvu o síle v řádech mikronů až desítek nanometrů. Nanesením takto tenké vrstvy můžeme upravit povrchové vlastnosti širokého spektra substrátů.

Nanášení tenkých vrstev, respektive praktické využití již nanesených vrstev, nacházíme dnes v mnoha oblastech lidské činnosti. Konkrétně pak můžeme vyjmenovat některá odvětví, jako jsou:

Optika – využití při výrobě a úpravě optických členů (tj. vytváření reflexních, antireflexních, nebo samočisticích vrstev). Znamé využití, se kterým se setkáváme takřka denně, je také zrcadlo, jež se dnes typicky vyrábí právě tak, že se na jednu stranu skla nanese tenká vrstva kovu (např. Al), která pak vytvoří zrcadlovou plochu.

Elektrotechnika a elektronika – výroba elektronických součástek (kontakty polovodičů, vrstvy izolantů, polovodičů a vodičů, jež jsou součástí integrovaných obvodů, tvorba Schottkyho bariéry, využití také najdeme při výrobě tenkých LED, LCD i plazma displejů atd.). Tenké feromagnetické a feroelektrické vrstvy se také využívají při výrobě počítačových pamětí.

Balící technika – hliníkem potahované fólie.

Stavebnictví – infračervená skla, jež se využívají k opláštění budov.

Strojírenství – nanášení velmi tvrdých vrstev (TiN_x , $TiAlN_x$ a C-diamant) na řezné nástroje. Využívány jsou i keramické tenké vrstvy, u nichž se využívá jejich relativně vysoká tvrdost a odolnost pro ochranu materiálu proti korozi, oxidaci a opotřebením. Využití keramických vrstev může v případě řezných nástrojů znamenat až několikanásobné prodloužení životnosti [8].

Farmaceutický průmysl – potahované tablety.

Umění – v moderním umění například umělec Larry Bell experimentuje ve své tvorbě skleněných plastik, jejichž povrch tónuje pomocí napařování až čtyřiceti tenkých vrstev různých kovů, aby vytvořil dojem spontánní a improvizované kompozice, jejíž dojem podtrhují odražené, či pohlcené paprsky světla [5], [13].

Tato práce se zabývá přenesením depozičního procesu z laboratorní aparatury, jež byla využita v [19], a deponovat vrstvy TiO_2 (s případným využitím dopantů stříbra či železa) na substráty o větší ploše. Pro tyto depozice byla zvolena poloprůmyslová

aparatura DREVA ARC 400 Hard Material Coating Plant, s níž jsem se během experimentu naučil pracovat.

2. Teoretická část

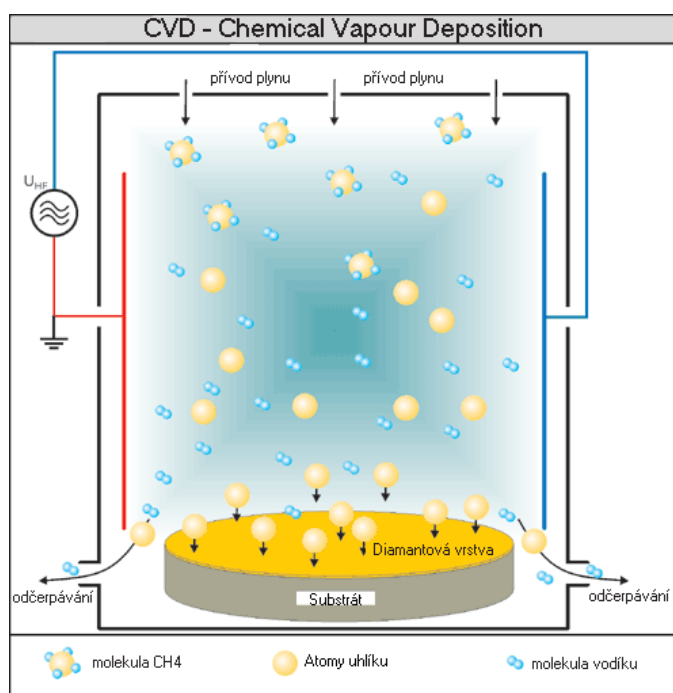
2.1. Druhy depozičních metod

Existuje mnoho různých druhů metod depozic tenkých vrstev. Nejčastěji se v praxi setkáváme s metodami, které bychom mohli, v závislosti na tom, zda je proces primárně chemický, nebo fyzikální, rozdělit do dvou základních kategorií:

2.1.1. Chemická metoda depozice

2.1.1.1. Princip

Technologie chemických metod depozice vrstev (CVD, neboli Chemical Vapour Deposition) využívají pro depozici směs chemicky reaktivních plynů (např. CH_4 , C_2H_2 , apod.) zahřátou na poměrně vysokou teplotu ($900 - 1100^\circ\text{C}$). Reakční složky jsou přiváděny v plynné fázi a vrstva vzniká na povrchu substrátu heterogenní reakcí. Tenká vrstva se na povrchu substrátu vytváří v důsledku chemických procesů probíhajících v objemu plazmatu a přímo na rozhraní mezi plazmatem a povrchem substrátu [1].



Obrázek 1 Princip CVD procesu [1]

2.1.1.2. Výhody CVD Procesů

- vysoká odolnost vůči opotřebení
- vysoká adheze vrstev
- rovnoměrná tloušťka u tvarově složitých nástrojů a součástí
- možnost povlakovat materiál i na nepřístupných místech (dutiny, drážky atp.)
- relativně nízká ekonomická náročnost pokud vyžadujeme silné vrstvy
- vysoká teplotní stabilita vytvořených vrstev
- možnost vytvářet poměrně složité vrstvy a to nejen nitridu kovů [1]

Pomocí CVD technologie jsme schopni dosáhnout pestré škály vrstev kovů, polovodičů nebo chemických sloučenin (v amorfním nebo krystalickém stavu) o vysoké čistotě a žádaných vlastnostech. Rovněž lze řídit stechiometrii v širokých mezích. Mezi výhody v neposlední řadě také patří relativně nízké finanční nároky na aparaturu a správu procesu. Tento fakt v praxi znamená, že je CVD metoda zajímavá zejména pro velkovýrobu i střední výrobu a slučitelnost s ostatními výrobními postupy [1].

2.1.1.3. Nevýhody CVD procesů

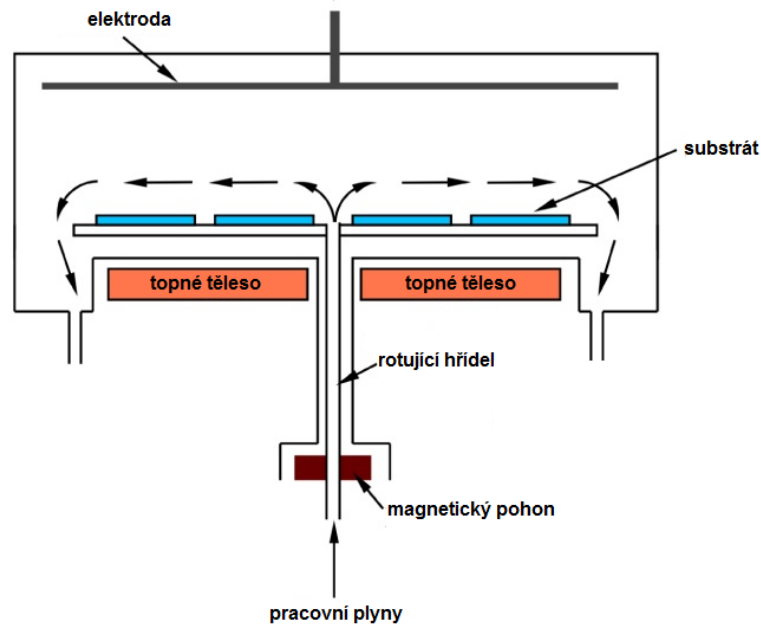
- vysoké teploty (950 – 1050°C) v průběhu depozičního procesu (v řadě případů, nelze tuto metodu použít, protože depoziční teplota musí být nižší, aby při depozici nedošlo k tepelné degradaci základního substrátu)
- hrany substrátu se povlakováním zaoblují (důsledek nanesení silné vrstvy)
- při CVD procesech se využívají toxické chloridy kovů (tj. nastává problém s řešením ekologické otázky)
- vysoká energetická náročnost, dlouhá doba pracovního cyklu (8-10 hodin)
- tahová pnutí ve vrstvě (rozdílný koeficient tepelné roztažnosti) [1]

Kromě klasické CVD metody existují i metody další, které jsou z této odvozené (respektive se jedná o úpravy CVD metody).

Plazmaticky aktivovaná CVD metoda (PECVD, neboli Plasma Enhanced CVD)

Metoda je založena na zvýšení energie plynné atmosféry v komoře pomocí její ionizace a aktivace v plazmatickém výboji. Takovéto chemicky aktivované plazma umožňuje snížit teplotu potřebnou pro vznik vrstvy na povrchu substrátu. Takže dříve

vysokoteplotní reakce mohou úspěšně probíhat i na teplotně citlivějších materiálech (substrátech) [1].



Obrázek 2 Schéma PECVD reaktoru [17]

Mikrovlnná plazmatická CVD metoda (MWPCVD - MicroWave Plasma CVD)

Tato metoda se od klasické CVD metody liší nízkými pracovními teplotami (běžně 600°C, podle některých údajů i méně, např. 480 - 560°C), přičemž nemění její princip [1].

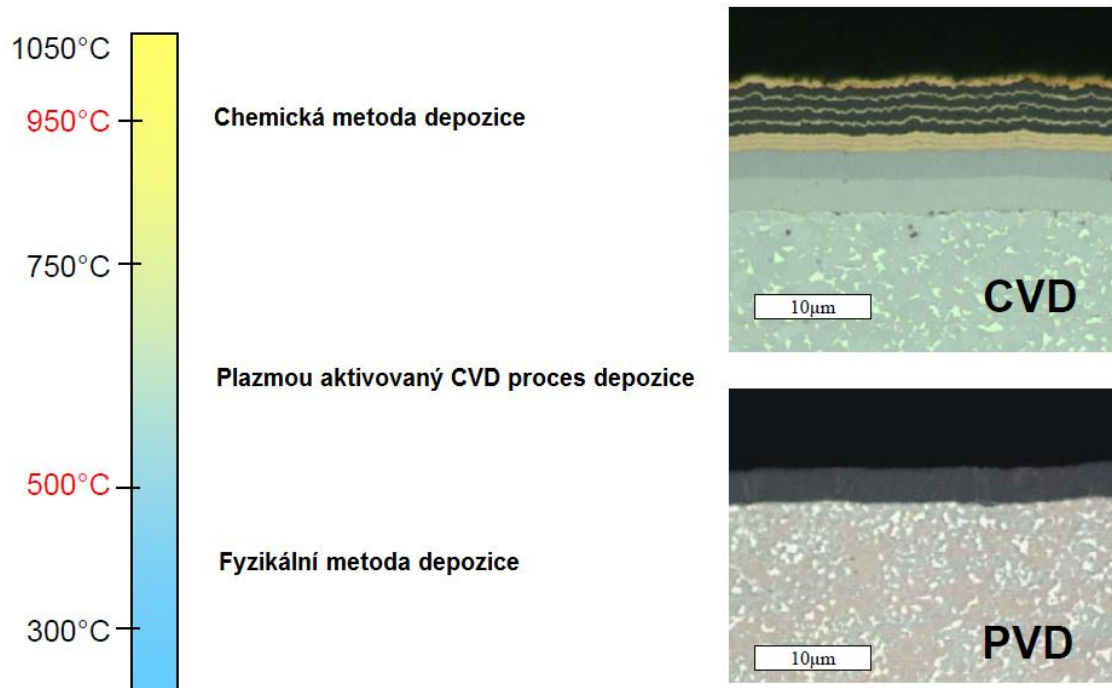
další CVD metody:

- Metoda PICVD (Plasma Impulse CVD) – deponují se substráty z plastů, jako jsou PE, PC, PP a HDPE, a též sklovité povrchy z SiO_2 a TiO_2 .
- Nízkotlaká depozice LPCVD (Low Pressure CVD)
- CVD za asistence laserového záření (Laser Assisted CVD)
- Depozice indukovaná iontovým bombardem (IBICVD)

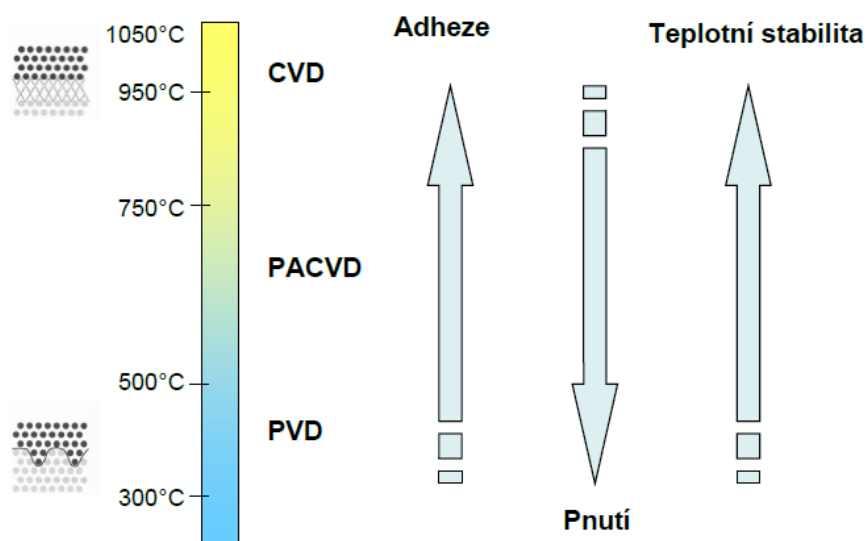
Jelikož CVD metody nejsou hlavní náplní této práce, nebudeme se jimi detailněji zabývat.

2.1.2. Fyzikální metoda depozice (PVD, neboli Physical Vapour Deposition)

Technologie fyzikálních metod depozice vrstev je založena na fyzikálních principech, tj. odpaření nebo odprášení materiálů z terče (např. Ti, Al, Si, Cr, atd.) a jeho následné nanesení na substrát [1].



Obrázek 3 Teploty v průběhu různých metod depozičních procesů [1]



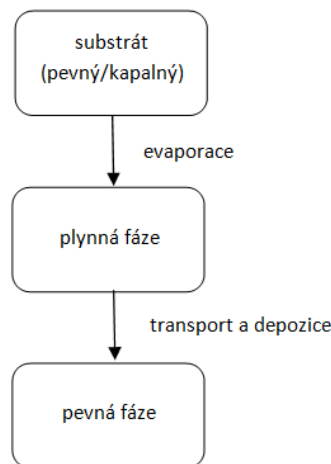
Obrázek 4 Teploty v průběhu různých metod depozičních procesů, vlastnosti vrstev [1]

2.1.2.1. Princip PVD procesů

Tenké vrstvy jsou nanášeny kondenzací par pevného materiálu ve vakuu, nebo rozprašováním materiálu ve výboji, jež probíhá za nízkých tlaků. PVD procesy probíhají za nižších teplot (150 -500°C) při vysokém vakuu [2]. Vysoká čistota procesu je dosažena tepelným odpařováním materiálu, jenž je použit k povlakování (z kovů jsou to například titan, chrom, nebo hliník), a také jeho bombardováním ionty (naprašování). Současně je vpuštěn aktivní plyn (např. dusík, nebo jiný plyn obsahující uhlík), který reaguje s kovovými parami, čímž se vytvoří chemická sloučenina. Tato sloučenina se následně deponuje na substrát v podobě tenké, vysoce přilnavé vrstvy.

Odpařovací PVD metodu můžeme popsat zásadě ve třech po sobě jdoucích krocích:

- převedení materiálu do plynné fáze
- transport par ze zdroje k substrátu
- vytváření vrstvy na povrchu substrátu [1]



Obrázek 5 Princip odpařovací PVD metody

U naprašovací metody pak můžeme proces rozdělit do následujících kroků:

- bombardování terče ionty
- vyražení atomů a molekul z terče
- přenesení a ulpění vyražených atomů a molekul na substrátu

2.1.2.2. Výhody PVD procesů

- oproti CVD metodám se jedná o ekologicky nezávadný proces (nepracuje se zde s nebezpečnými materiály a během depozice nevznikají ani neunikají jedovaté plyny či látky)
- vrstvy se vyznačují vysokou odolností a nízkým koeficientem tření
- jsme schopni vytvářet a kombinovat mnoho různých druhů vrstev
- vytváří se snadno obnovitelné vrstvy o malé tloušťce
- možnost nanést přesnou tloušťku vrstvy [1]
- oproti CVD metodám PVD procesy probíhají při nižších teplotách
- oproti CVD metodám mají nanesené vrstvy z PVD procesů menší vnitřní pnutí [2]

2.1.2.2. Nevýhody PVD procesů

U všech metod PVD patří k nevýhodám relativně složitý vakuový systém a požadavek pohybovat povlakovanými předměty (nebo samotnými terči) tak, aby bylo zaručeno rovnoměrné ukládání povlaku po celém jejich povrchu. Tento požadavek souvisí s tzv. stínovým efektem, který u dané metody způsobuje, že na plochách, které neleží ve směru pohybu odpařovaných částic, se vytváří nedokonalá vrstva povlaku, případně se povlak vůbec nevytváří [3].

Dalšími nevýhodami pak jsou:

- horší přilnavost nanášených vrstev k substrátu
- horší teplotní stabilita [2]
- vyšší pořizovací ceny aparatur

Stejně jako u CVD metod, tak i u fyzikálního procesu depozice známe různé metody nanášení tenkých vrstev.

2.1.2.3. Vybrané fyzikální metody

2.1.2.3.1. Reaktivní naprašování

Princip

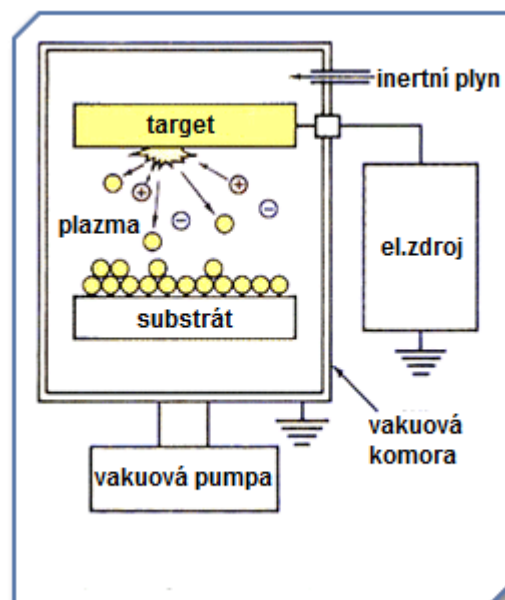
Naprašování vrstev je založeno na rozprašování materiálu katody (dále také target, nebo terč) energetickými ionty a kondenzací částic odprášeného materiálu na substrátu.

Ionty pracovního plynu jsou urychlovány elektrickým polem a dopadají na povrch naprašovaného materiálu, který je ve formě plochého nebo válcového terče.

Jejich účinkem jsou z povrchu vytrhávány atomy terče, které se často průchodem oblasti ionizovaného pracovního plynu samy ionizují a dopadají na povrch povlakovaných součástí.

Rozprašování probíhá v přítomnosti plazmatu:

- buďto inertního plynu (chemicky nereaguje s látkou povlaku (obvykle se používá Ar)) - depozice vrstev stejného složení jako má rozprašovaný terč
- nebo směsi inertního a reaktivního plynu - reaktivní depozice vrstev různých chemických sloučenin



Obrázek 6 Princip reaktivního naprašování [4]

Výhody reaktivního naprašování

- Téměř všechny termálně stabilní látky se dají naprašovat (čisté látky, směsi, slitiny - ideální pro kovy).
- Vytržené atomy, molekuly, clustery mají vyšší energii, migrují po povrchu substrátu a tím podporují jeho stupňovité pokrývání.
- Obecně vyšší rychlost depozice.
- Kvalitní vrstvy – velikost zrn, morfologie, složení [6].

Nevýhody reaktivního naprašování

- Nevhodná metoda pro organické materiály, jež mají slabé chemické vazby (řádově v elektronvoltech). Zásah iontem (energie v řádech kiloelektronvoltů) by znamenal přetrhání těchto vazeb [6].
- Požadavek na vysokou čistotu zdroje iontů [6].
- Vrstva povětšinou neroste epitaxně (i když zvýšením teploty substrátu ji teoreticky dosáhnout lze) [6].

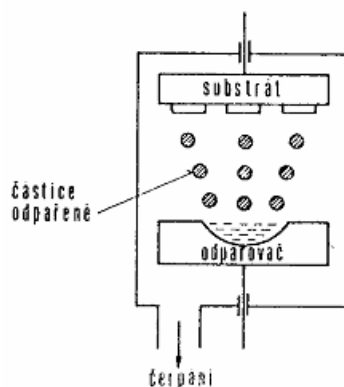
2.1.2.3.2. Reaktivní napařování

Je založeno na odpařování materiálu ve vakuu a na kondenzaci (ulpěním) jeho par na substrátu.

Odpařování terče lze provádět následujícími způsoby:

- a) elektronovým svazkem
- b) obloukovým výbojem
- c) pomocí laseru

Odpařovaný materiál se nachází v roztaveném stavu, proto musí být umístěn ve spodní části zařízení [1].



Obrázek 7 Princip reaktivního napařování [1]

Výhody reaktivního napařování:

- Využitelné, když není možné nanášet požadovanou vrstvu z důvodu částečného nebo úplného rozkladu odpařovaného materiálu [11].
- Lze využít na některé dielektrické a polovodičové aplikace.
- Například oproti napařovacím procesům není nutné použití pracovního plynu [11].

Nevýhody reaktivního napařování:

- Při napařování slitin se jednotlivé složky odpařují různými rychlostmi (nutno odpařovat z několika zdrojů).
- Náklady na aparaturu kvůli požadavku nízkého tlaku uvnitř komory během procesu.
- Používá se především napařování v kyslíkové atmosféře, je ale nutné dodržet řízený tlak O_2 v rozmezí 10^{-3} až 10 Pa [11].

2.1.2.3.3. Magnetronové napařování

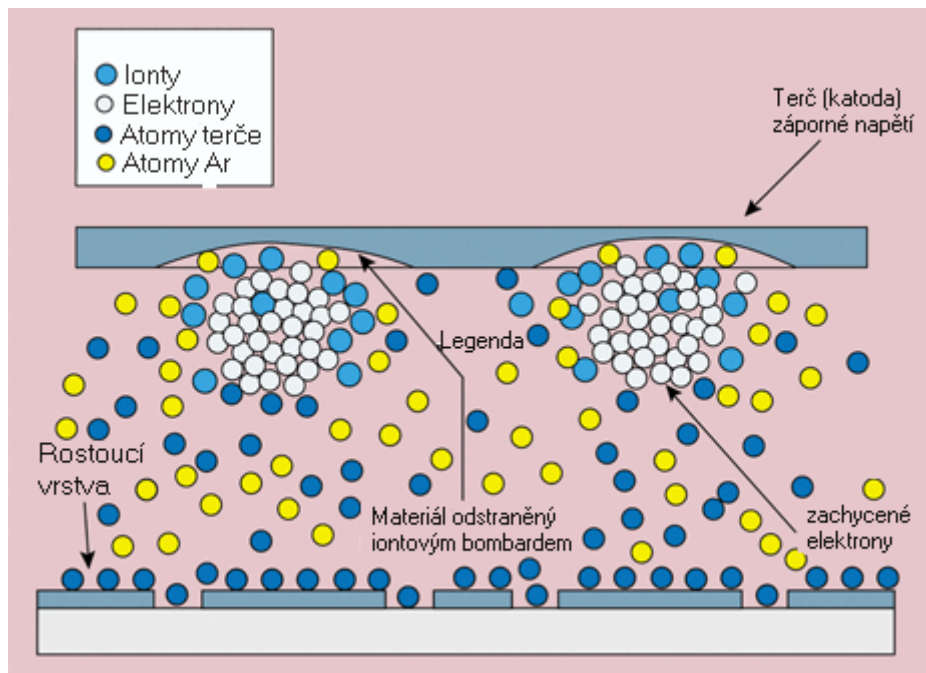
Tato PVD metoda je pro tuto práci stěžejní, jelikož praktická část (tj. nanášení tenkých vrstev) byla prováděna výhradně touto metodou. Oproti předchozím metodám se jí budeme tedy zabírat podrobněji.

Princip

Metoda magnetronového naprašování je vlastně zdokonalená technologie klasického naprašování. Je založena na rozprašování pevného terče, který je katodou, ionty pracovního plynu extrapolovanými z plazmatu doutnavého výboje, který je lokalizován pomocí magnetického pole v těsné blízkosti katody. Před terčem je vytvořeno magnetické pole definovaného tvaru elektromagnetem nebo permanentními magnety. Takové zařízení se nazývá magnetron. Elektrony, které při klasickém naprašování unikají z prostoru před terčem, se v tomto případě v důsledku Lorentzovy síly musí pohybovat po šroubovici podél siločar magnetického pole. Elektrony plazmatu se zachycují v „tunelu“ siločar magnetického pole a „driftují“ podél tunelu. Tím se výrazně prodlužuje jejich dráha v blízkosti terče, prodlužuje se i doba jejich setrvání v oblasti výboje a zvyšuje se pravděpodobnost ionizace dalších atomů pracovního plynu. To umožňuje udržet výboj při nižším tlaku (řádově desetiny pascalu) i při nižším napětí (řádově stovky voltů). Zejména nižší tlak se pozitivně projevuje ve větší čistotě vytvářených vrstev. Kladné ionty dopadají z plazmatu na terč. Částice rozprášeného terče prochází plazmatem směrem k substrátu, na kterém je záporné předpětí [1],[5].

Jestliže se spolu s pracovním plynem připouští do vakuové komory reaktivní příměs, např. kyslík, dusík apod., je možné vytvářet oxidy, nitridy atd. rozprašovaného materiálu. V tom případě jde o reaktivní magnetronové naprašování.

U nevodivých terčů na povrchu postupně vzniká elektrický náboj, který zabraňuje dalšímu bombardování. Použije-li se střídavý vysokofrekvenční signál, lze rozprašovat i tyto nevodivé materiály, např. různé keramiky. V tom případě se během jedné půlperrody rozprašuje terč a během druhé půlperrody opačná polarita vede k neutralizaci nahromaděného náboje dopadajících iontů a opět je možný proces bombardování při následné změně polarity elektrického pole [5].



Obrázek 8 Princip magnetronového naprašování [1]

Výhody magnetronového naprašování

Hlavními výhodami naprašování je jednoduchá depozice i z těžkovitelných materiálů, ve vytvářené vrstvě se zachovává složení slitinového terče ve stejném poměru jednotlivých složek a je možná homogenní depozice vrstev i na větších plochách [5].

Mezi další výhody patří:

- Lze odprašovat prvky, slitiny a chemické sloučeniny.
- Odprašovaný terč je stabilním zdrojem par a má vysokou životnost.
- V některých uspořádáních může mít terč různé tvary (např. deska, prut, válec).
- Velmi nízké zatížení tepelnou radiací.
- Terč a substrát mohou být umístěny blízko sebe.
- Depoziční komora může mít malý objem [3].

Nevýhody magnetronového naprašování

- Intenzita naprašování je ve srovnání s intenzitou tepelného odpařování nízká.
- Terče jsou často drahé, využití materiálu je nižší ve srovnání s předchozími metodami.

- Většina energie dopadající na terč se mění na teplo, které se musí odvádět.
- V některých případech je v plazmě aktivována plynová kontaminace, která znečišťuje povlak více než u napařování.
- Velké vnitřní napětí v povlaku.
- Nutnost dosažení a udržení požadovaných náročnějších depozičních podmínek [3].

Pokud hovoříme o metodách nanášení tenkých vrstev, obvykle nás ve výsledku zajímá, v podstatě téměř nezávisle na použité metodě, zejména tloušťka a kvalita výsledné vrstvy, či vrstev.

2.3. Tepelná úprava vrstev - žihání

Proces žihání můžeme chápat jako by byl rozdělen na dvě fáze. V jedné fázi dochází k rekrystalizaci původně amorfní vrstvy, čímž dochází ke zvýšení stupně uspořádání. Ve druhé fázi pak zároveň dochází k difuzi nadbytečných atomů kyslíku. Pokud probíhá proces žihání ve vakuu, difundují tyto kyslíkové atomy ven z vrstvy. Při žihání na vzduchu či v kyslíku, dochází k difundování těchto atomů do vrstvy a to až do doby, kdy se vytvoří rovnovážný stav. Rychlost tohoto procesu stoupá se vzrůstající teplotou žihání. Přebytkové atomy kyslíku pak také způsobují deformaci a roztahování krystalické mřížky. Tyto změny se projevují v elektrotechnických vlastnostech amorfní vrstvy nízkou elektrickou vodivostí (počet poruch v krystalické mřížce je srovnatelný s počtem atomů). V pásové struktuře energetických stavů elektronů se na okrajích pásů vyskytují také hladiny lokalizovaných stavů. Elektrony se v těchto stavech nemohou volně pohybovat. Jejich stav odpovídá pohybu v potenciálové jámě a elektrická vodivost je uskutečněna jen tepelně aktivovaným přeskokovým mechanismem mezi jednotlivými lokalizovanými stavy. Zvýšení teploty vede ke zkrácení relaxační doby fázového přechodu z nestabilního amorfního stavu do stabilnějšího polykrystalického stavu. Okraje pásů se poté změni, lokalizované stavy vymizí a elektrická vodivost se zvýší až o osm řádů [5].

Atomy kyslíku, které leží mezi uzlovými body krystalové mřížky, tvoří bodové poruchy, jež se také chovají jako pasti pro elektrony a tak snižují koncentraci volných elektronů. Proto difuze kyslíku z vrstvy ven během žihání ve vakuu zvyšuje elektrickou

vodivost a difuze kyslíku do vrstvy během žíhání na vzduchu ji opět snižuje přibližně o jeden řád. Tento proces je vratný, zatímco proces krystalizace je nevratný [5].

Teplotní závislosti plošného elektrického odporu vrstev vyžíhaných ve vakuu vykazují v teplotním intervalu 150 až 760 K chování podobné kovům. To znamená, že odpor s rostoucí teplotou roste, neboť převládá rozptyl na fononech. Aby bylo zabráněno difuzi kyslíku do vrstvy při vyšších teplotách, musela by se konat měření vždy ve vakuu [5].

Žíhání ovlivňuje také optické vlastnosti zejména posunem absorpční hrany polovodiče v oblasti měkkého ultrafialového záření a posunem plazmové hrany v oblasti blízkého infračerveného záření. Žíhání ve vakuu způsobuje posun absorpční hrany směrem k vyšším energiím, žíhání na vzduchu způsobuje posun zpět k nižším energiím [5].

2.4. Magnetronové naprašování vrstev TiO_2

2.4.1. Oxid titaničitý

Oxid titaničitý (chemický vzorec TiO_2) je chemicky stálá, netoxická a ve vodě nerozpustná sloučenina kyslíku a titanu. Z fyzikálního hlediska jde o polovodič n-typu [7].

V přírodě se oxid titaničitý vyskytuje ve třech formách: rutilové, anatasové a brookitové. Rutilová forma má tetragonální strukturu a je stabilní při vysokých teplotách. Anatasová forma má také tetragonální strukturu, je stabilní pouze při nižších teplotách a při vysoké teplotě přechází na rutil. Brookitová forma má ortorombickou krystalovou strukturu, je přítomna pouze v minerálech. Je možno setkat se i dalšími strukturami, ty však už musí být připravovány syntetickými cestami [16].



Obrázek 9 Rutil [19]



Obrázek 10 Anatas [19]



Obrázek 11 Brookit [19]

TiO₂ zaručuje poměrně vysokou fotokatalytickou účinnost. Bylo prokázáno, že anatáz má vyšší aktivitu v případě O₂ fotooxidace než rutil, ale nemusí tomu tak být u všech typů fotokatalytických procesů. Anatáz a rutil mají rozdílnou strukturu, a proto vykazují i rozdílné chemické vlastnosti [12]. U anatasu je energie zakázaného pásu rovna 3,2 eV (tuto energii má UV záření o vlnové délce 388 nm), u rutilu 3,0 eV (UV záření o vlnové délce 413 nm) [16].

Nejdříve se TiO₂ používal jako bílý pigment, anebo činidlo absorbující ultrafialové záření. Fotokatalytická aktivita TiO₂ byla zprvu považována za problém, který je potřeba potlačit. Až zhruba před 30 lety, kdy se začala zkoumat fotokatalýza, se změnil pohled na tuto tehdy nežádoucí vlastnost [16].

2.4.1.1. Vlastnosti

- Jméno: Oxid titaničitý
- Chemický vzorec: TiO₂
- Přírodní výskyt: hornina rutil, anatase, brookite
- Molární hmotnost: 79.87 g/mol
- Běžný vzhled: bílá pevná látka
- Hustota: 4.23 g/cm³
- Bod tání: 1870 °C
- Bod varu: 2972 °C
- Chemicky stálý, netoxický
- Rozpustnost ve vodě: není
- Bod vznícení: nehořlavý [9]

Vlastnosti materiálů na bázi TiO₂

- Vysoká odolnost vůči všem mechanismům mechanického opotřebení
- Tvrdost HV 650,
- Bezproblémové použití až do teploty 540°C,
- Specifická tepelná vodivost 7/10000K.
- Antistatický,
- Elektricky vodivý,
- Zajímavé optické vlastnosti,
- Extrémně vysoký rozptyl světla,

- Lepší index lomu světla než u diamantu ($n=2.4$),
- Zvyšuje rozpustnost látek [9].

TiO₂ se vyznačuje obecně mnohostranně využitelnými vlastnostmi jako je chemická stabilita, mechanické vlastnosti, vysoký index lomu a v neposlední řadě i fotokatalická aktivita. Díky těmto vlastnostem se aplikace tenkých vrstev TiO₂ využívají v mnoha oblastech.

Díky schopnosti vytvářet elektrický proud pomocí fotodisociace vody (*rozklad působením světla*), jsou tenké vrstvy z oxidu titaničitého využívány v takzvaných fotoelektrochemických buňkách. Ozářením UV světlem je TiO₂ schopen díky fotokatalytické aktivitě rozkládat mnoho znečišťujících látek organického původu, jež jsou rozpuštěné ve vodě, a přeměnit je tak na oxid uhličitý (CO₂) a vodu (H₂O).

Kvůli špatné schopnosti absorbovat viditelné spektrum záření, je však pro fotokatalýzu při osvětlení viditelným zářením TiO₂ velmi málo účinný. Tato nízká účinnost je způsobena poměrně širokou oblastí zakázaného energetického pásu TiO₂, u kterého je energetický rozdíl mezi valenčním a vodivostním pásem 3 - 3.2 eV. Bylo provedeno mnoho pokusů, které by zlepšily fotokatalickou aktivitu TiO₂ pod UV zářením a i pod viditelným světelným zářením. Hlavním úkolem tedy je zmenšit u TiO₂ oblast zakázaného energetického pásu tak, aby bylo absorbováno viditelné záření v rozsahu energií mezi 1.6 - 3.0 eV (ideálně 2.5 eV), což je v podstatě maximum intenzity slunečního záření [14].

2.4.1.2. Fotokatalýza

Jak již bylo zmíněno, jednou z důležitých vlastností oxidu titaničitého je fotokatalytická aktivita, jež má, po ozáření ultrafialovým zářením (za pokojové teploty), schopnost rozkládat organické struktury i mikroorganismy. Výsledkem těchto procesů jsou anorganické sloučeniny, tj. H₂O, CO₂ a minerální kyseliny [14].

Fotokatalýza funguje na principu, kdy jsou pohlcována světelná kvanta a výsledkem je generování párů kladných a záporných nábojů (elektron-díra), jež začnou po transformaci na vysoce reaktivní radikály rozkládat organické struktury a mikroorganismy. Jak je uvedeno v [12], vzniklé páry elektron-díra mohou také přímo rozkládat látky adsorbované na povrchu fotokatalyzátoru [14].

2.4.1.3. Vlastnosti tenkých vrstev TiO₂

Díky schopnosti po aktivaci světelným zářením schopen rozkládat organické molekuly, jež jsou s ním ve styku, se začal TiO₂ nanášet ve formě tenkých vrstev na materiály, které jsou vystaveny organickému znečištění, např. dlaždice, kryty lamp v dálničních tunelech, umělohmotné fólie, zrcadla, okna, atd. Bylo zjištěno, že takto upravené materiály se mnohem pomaleji špiní, a dokonce vykazují i baktericidní aktivitu [16].

TiO₂ má, kromě své fotokatalytické aktivity, po ozáření ještě jinou pozoruhodnou vlastnost a tou je superhydrofilnost. Díky superhydrofilnosti se povrch TiO₂ vrstev (zpravidla také obohacenými nějakými aditivami) vykazuje téměř nulovým kontaktním úhlem. Kontaktním úhlem nazýváme jev, kdy dochází k vzájemnému působení kapaliny s pevnou látkou. Kontaktní úhel vody obvykle bývá pro anorganické látky okolo 30°, pro plasty pak kolem 80°. Superhydrofilita samotného fotokatalyzátoru zmizí poté, co na povrch přestane dopadat záření. Pokud je však ve vrstvě přítomna látka se schopností zadržet vodu, např. oxid křemičitý, je možné superhydrofilitu udržet po dobu 1 – 2 dnů [16].

2.4.1.4. Využití vrstev TiO₂

V obecnou známost vešly tenké vrstvy TiO₂ zejména poté, kdy se rozšířila solární energetika, nicméně, jak již bylo uvedeno, škála využití je o mnoho širší.

Využití v praxi (využívá se zejména fotokatalytická aktivita TiO₂):

- samočistící materiály (TiO₂ vrstvy na dlaždicích – např. v nemocnicích, samočistící se skleněné kryty osvětlení uvnitř tunelů atd.),
- nezamlžující se materiály (zrcadla a skla, na nichž se díky superhydrofilitě namísto zkondenzování vodních kapiček vytvoří čirá jednolitá vrstva vody),
- čištění slabě znečištěné vody (fotokatalytická reakce probíhá však pouze na hladině a do hloubky několika málo centimetrů, ve větších hloubkách už UV světlo absorbuje samotná voda),
- léčba rakovinových nádorů (proběhly a probíhají výzkumy, směřující k takovému způsobu léčby, kdy by došlo k navázání barviv, která jsou selektivně vychytávána nádorovou tkání, na nosiče TiO₂. Následně by se rakovinné buňky vystavily UV záření a tak došlo k jejich usmrcení, aniž by byla poškozena okolní zdravá tkáň) [16].

2.4.1.5. Dopování

Jak už bylo zmíněno výše, TiO_2 nedokáže, až na UV záření, využít celé spektrum světla. Jelikož je však, oproti viditelné části světla, v oblasti UV spektra intenzita slunečního záření přibližně poloviční, hledají se způsoby, jak upravit vrstvy TiO_2 tak, aby dokázaly využívat i viditelné spektrum světla. Praktické využití fotokatalyzátorů na bázi TiO_2 by bylo, bez rozšíření světelné citlivosti do viditelné oblasti, velmi omezené. Existují dva způsoby, pomocí kterých je možno posunout absorpci světla do oblasti viditelného spektra. Jeden způsob je použití barevných senzitivátorů (tzv. dye sensitization), druhým způsobem je dopování titanu nebo kyslíku v krystalické mřížce rutilu či anatasu [20]. Tato práce je zaměřena směrem k druhému ze zmíněných způsobů. V této oblasti již proběhly a probíhají pokusy s obohacováním vrstev TiO_2 různými dopanty za účelem zlepšení „kvality“ vrstvy v oblasti využitelnosti viditelného spektra záření [16]. Výzkumy ukázaly, že fotokatalytickou aktivitu lze zvýšit snížením rekombinace dopováním TiO_2 vrstev ušlechtilými kovy. Například dopování kovy, konkrétně Ag, Au, Cu a Pt, bylo využito pro zlepšení fotokatalytické a fotoelektrochemické aktivity tenkých vrstev TiO_x [15].

Princip

Dopováním rozumíme děj, kdy dochází k zabudování cizího atomu nebo skupiny atomů do krystalové mřížky daného materiálu. Tyto atomy pak mění šířku zakázaného pásu a systém je schopný účinně absorbovat světelné spektrum o vyšších vlnových délkách, než které jsou typické pro čistý TiO_2 . Dopováním dochází k posunu elektronové hladiny blíže k vodivostnímu pásu polovodiče. Dopanty mohou působit také jako inhibitory, retardéry i promotory transformace krystalické struktury, jenž mění rychlost přeměny anatasu na rutil [10], [20].

Druhy dopantů

- kovy, přechodné kovy a jejich oxidy (Sn, Fe, Mn, Co, Ni, Zn, a další)
- vzácné kovy (Pd, Pt, Au, Cu, Ag)
- anionty (N, S, P, F) [20]

Při dopování fotokatalyzátoru TiO_2 oxidem křemičitým můžeme zlepšit tepelnou a mechanickou stabilitu, danou přidavkem oxidu křemičitého a zlepšit optické a katalytické vlastnosti TiO_2 . Zlepšení fotokatalytických a tepelných vlastností oxidu titaničitého pak znamená širší možnosti aplikací v oblasti heterogenní fotokatalýzy [10]. Během mého experimentu byly provedeny testy dopování některých vrstev TiO_2 železem a stříbrem. Dopování TiO_2 stříbrem může zabránit krystalizaci TiO_2 a urychlit přeměnu z anatasu na rutil [21]. Dopování TiO_2 povrchu vzácnými kovy umožňuje snížit rychlost rekombinace fotogenerovaných elektronů a děr a tím podpořit mezifázový přenos elektronů [10].

Celková indukovaná změna efektivity fotokatalytické aktivity je složena z jednotlivých transformačních procesů.

Jedná se o:

- schopnost světelné absorpce TiO_2 fotokatalyzátoru
- adsorpční kapacita molekul na povrchu katalyzátoru
- rychlost přenosu náboje na mezifázovém rozhraní
- rychlost rekombinace [12]

3. Experimentální část

3.1. Úvodem

V teoretické části této práce bylo několikrát zmíněno praktické využití oxidu titaničitého, které nacházíme v mnoha rozličných oblastech. Mezi nejčastější aplikace patří nanášení tenkých vrstev TiO_2 na povrchy různých materiálů. Dle mého názoru, bychom pak v budoucnosti mohli očekávat, že se výzkum bude i nadále zaměřovat hlavně na fotokatalytickou aktivitu tenkých vrstev TiO_2 , konkrétně pak využití této vlastnosti za účelem čištění vody a ovzduší pouze nasvícením povrchů s vrstvami TiO_2 denním světlem.

Experimentální část této práce s touto „vizí“ pak také koresponduje. Jejím účelem totiž bylo, pokusit se nanést tenké vrstvy TiO_2 (a to jak samotné, tak i s dopanty stříbra nebo železa) pomocí technologie magnetronového naprašování, zkoumat kvalitu nanesených vrstev a také zjistit jejich možnou fotokatalytickou aktivitu.

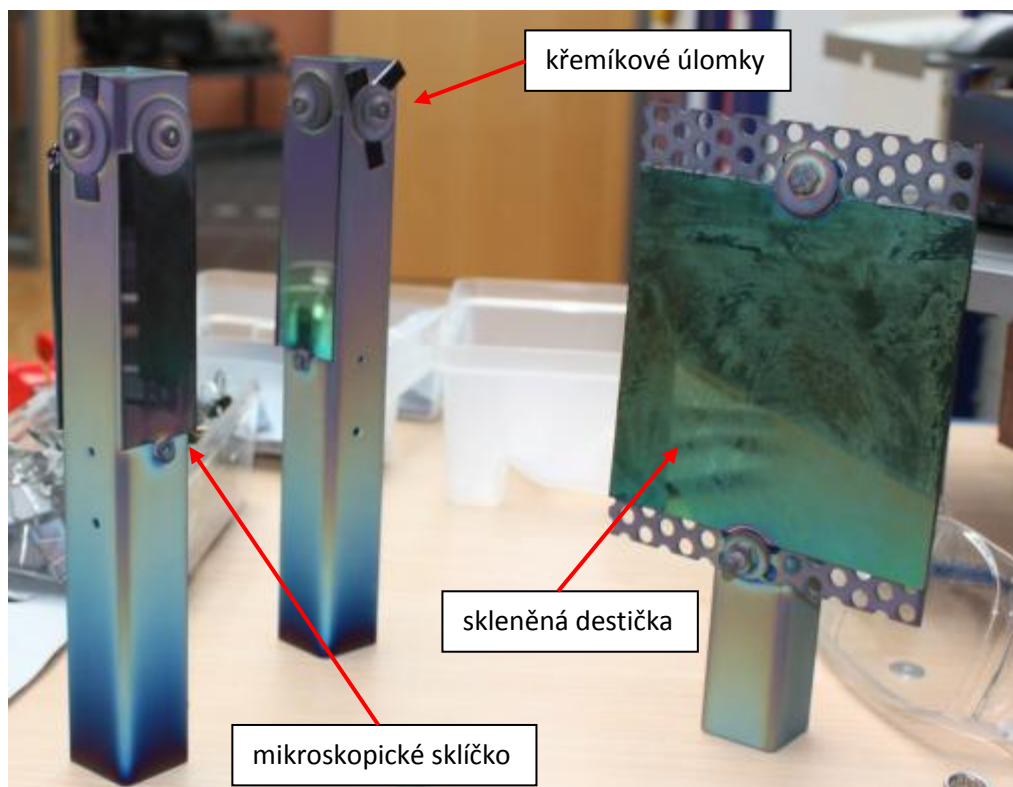
Tyto vrstvy byly nanášeny na substráty ze dvou druhů materiálu. Jednalo se o dva typy skleněných substrátů (mikroskopických sklíček a skleněných destiček čtvercového tvaru o straně 10 cm) a malých úlomků z křemíkových destiček o průměrném plošném obsahu cca 0,5 až 1 cm^2 .

Vybrané skleněné substráty, byly po nanesení vrstvy následně použity pro vyžihání.

3.2. Substrát

Druhy, rozměry a počty vzorků, určených pro experiment, byly zvoleny tak, aby bylo možné co nejlépe zkoumat a vyhodnotit nanesené vrstvy a aby i po ukončení experimentu stále zbylo dostatek materiálu pro případné další studie.

Pro každý proces byla použita jedna skleněná destička, čtyři mikroskopická sklíčka a čtyři úlomky z křemíkové destičky. Na Obrázku 12 jsou vyfocené všechny typy substrátů na držácích - krátce po dokončení depozičního procesu, tj. s již nanesenou vrstvou TiO_2 .



Obrázek 12 Typy použitých substrátů (již s vrstvou TiO₂)

Aparatura (popis v následující kapitole), na níž byly všechny depozice prováděny, umožňuje díky rozměrům depoziční komory vkládat substráty i o větších velikostech, než jaké mají mikroskopická sklíčka. Proto mohly být pro depozice použity i větší skleněné destičky. Tyto destičky byly vkládány zejména za účelem zkoumání vlastností vrstvy, nanesené na větší ploše, než se obvykle při běžných experimentech používá (tj. mikroskopická sklíčka).

3.3. Aparatura

Nanášení vrstev probíhalo na aparatuře DREVA ARC 400 Hard Material Coating Plant (Obrázek 13) na univerzitě aplikovaných věd ve městě Hof, v Německu (Hochschule Hof - University of Applied Sciences). Tato aparatura se vyznačuje poměrně rychlou dobou cyklu (během nejkratšího procesu, jež zabere 90 minut, je možno nanést vrstvu materiálu o tloušťce 2 μm) a v neposlední řadě je výhodou již zmíněná velikost depoziční komory, jež umožňuje vložit více substrátů najednou a to i o velikostech až cca 20 \times 15 cm.



Obrázek 13 aparatura DREVA ARC 400

1. Elektrický zdroj, PC s programovým vybavením, PLC
2. Naprašovací aparatura
 - tlaková nádoba s vodním chlazením
 - průměr: 400 mm
 - výška: 390 mm
 - využitelná výška pro nanášení vrstev: 200 mm
 - 3x magnetronový zdroj pro uložení terčů s individuálně ovládanými uzávěrkami

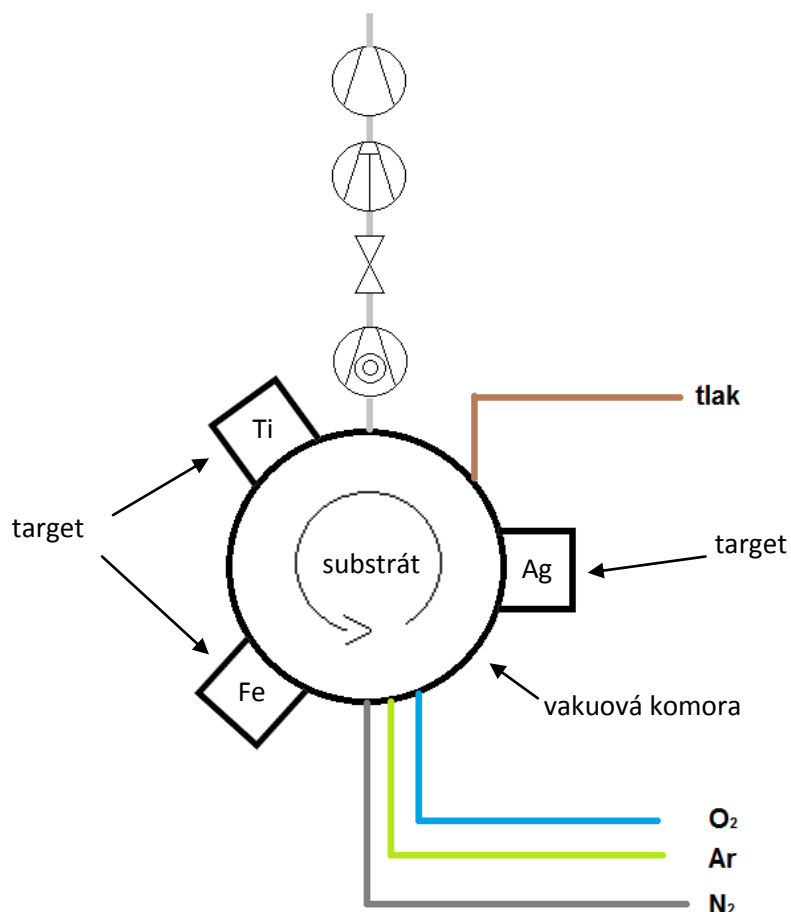
Rozložení terčů v průběhu mého experimentu:

a) zdroj s Fe terčem

b) zdroj s Ag terčem

(zdroj s Ti terčem je vyobrazen na Obrázku 14)

3. Otočný talíř s otočnými držáky substrátů (možno využít najednou až šest držáků pro jeden proces).



Obrázek 14 Schematický náčrt aparatury DREVA ARC 400

3.3.1. Ovládání

Veškeré procesy v aparatuře DREVA ARC 400 jsou ovládány pomocí grafického rozhraní na počítači, jež je součástí celého zařízení. Ručně se pak zapíná pouze elektrický zdroj a otevírají nebo zavírají ventily přívodů pracovních plynů a chladicí vody.

Depoziční procesy jsou řízeny předpřipravenými programy, které jsou nahrány v paměti počítače. Tyto programy lze podle individuálních potřeb dodatečně upravovat. Úpravu nicméně není možno provést v době, kdy už je daný program spuštěný. Existuje ovšem také možnost automatický běh programu přerušit a veškeré parametry začít nastavovat a ovládat ručně. Po ručním zásahu obsluhy do běhu procesu je možné program opět z libovolného bodu spustit.

Depoziční proces je možno spustit a ovládat aniž by byl spuštěn program, a tak vše ovládat výhradně manuálně skrze počítačové grafické rozhraní. Toto ovládání je však velmi náročné na obsluhu, jelikož je nutno sledovat a reagovat na veškeré informace z obrazovky, které obsluhu informují o všech událostech z průběhu depozičního procesu (stavy jednotlivých vstupů a výstupů, teplota, tlaky jednotlivých plynů, rychlost otáčení držáků se substráty, napětí na targetech atd.). Manuální ovládání tedy sice tato aparatura umožňuje, ovšem uskutečnit takto celý depoziční proces můžeme považovat v podstatě za nezvládnutelné.

3.4. Nanášení vrstev

Veškeré nanášení vrstev probíhalo metodou reaktivního magnetronového naprašování ve výše zmíněné aparatuře.

3.4.1. Příprava substrátu

Před každým startem procesu bylo nutné substráty, určené pro daný proces, zbavit veškerých nečistot. Tím, že z povrchu substrátů odstraníme nečistoty a nežádoucí povrchové vrstvy, zajistíme pro připravované vrstvy lepší adhezi. Dobrá adheze je v případě nanášení vrstev jeden z klíčových aspektů, který rozhoduje nejen o přilnutí, ale i o následných vlastnostech nově nanesené vrstvy na povrchu substrátu.

Veškerá ruční manipulace se substráty probíhala pouze v latexových rukavicích, případně s pomocí pinzety z nerezové oceli.

Čištění substrátů se vždy skládalo z následujících kroků:

1. Omytí ve vodě se saponátem

Omytím v saponátové vodě byly substráty zbaveny hrubějších nečistot, makroskopických částic a mastnot.

2. Vysušení povrchu

3. Vyčištění povrchu etanolem

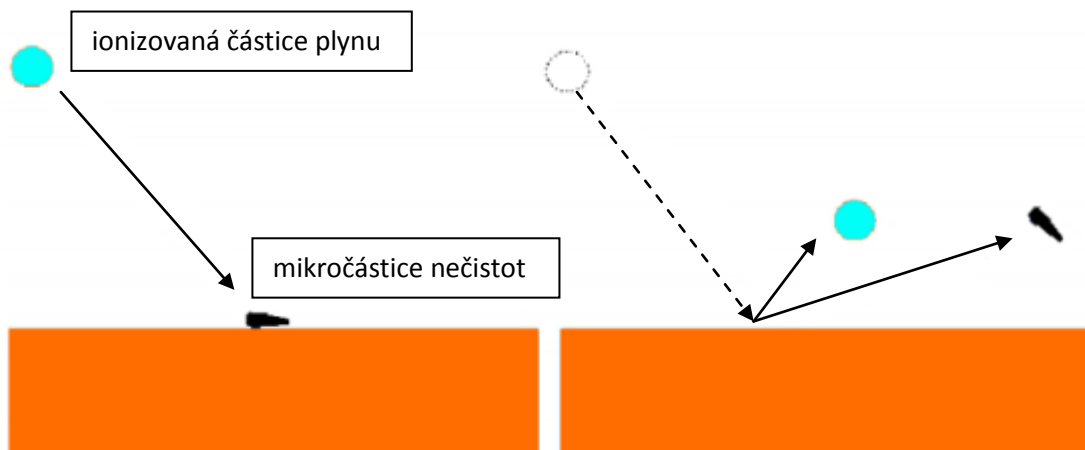
Pomocí etanolu byl povrch substrátů zbaven i případných chemických nečistot.

4. Iontové čištění

Iontové čištění je proces čištění, který byl součástí všech programů, které jsem během svých experimentů použil a proběhl tak tedy před každým jednotlivým depozičním procesem. Jak je uvedeno ve [16], na povrchu materiálu bývá obvykle

adsorbováno několik set monoatomových vrstev, z toho vrstvy nejbližší povrchu jsou většinou velice pevně vázány (4-5 eV). Odstranění takto pevně vázaných vrstev, aniž by nebyly ovlivněny celkové vlastnosti materiálu, nemůžeme provést vyhřátím substrátu na vysokou teplotu, nebo jeho chemickým očištěním. Proto je vhodné zvolit jiný způsob čištění povrchu substrátu, jež odbourá pouze vrchní monovrstvy, ale celkových vlastností materiálu se nedotkne. Tím dojde ke zlepšení adheze a navýší se i volná povrchová energie.

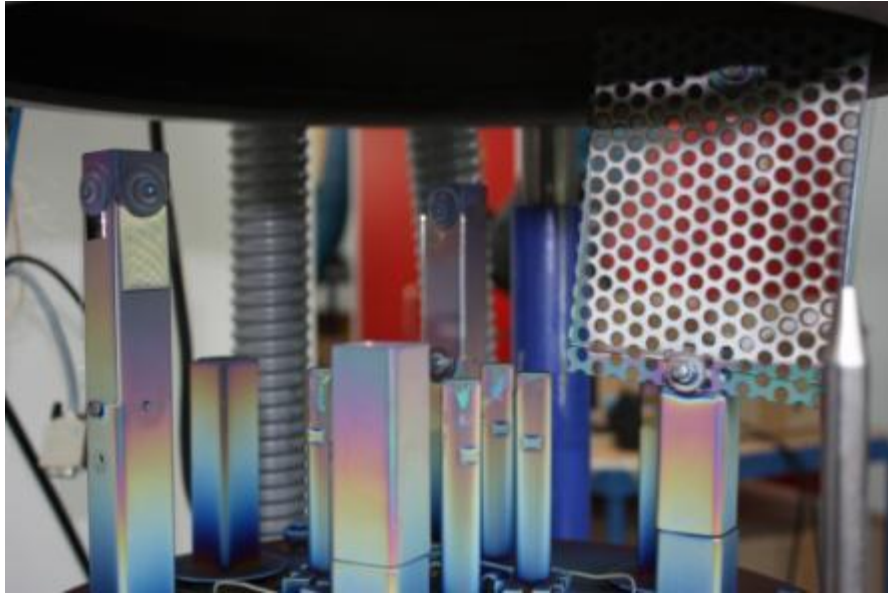
Při iontovém čištění se nejdříve ionizují atomy inertního plynu - argonu, který se vypouští do depoziční komory. Poté se na substrát přivede záporné předpětí (50 V), čímž dojde k urychlení ionizovaných atomů plynu, které následně dopadají na povrch substrátu a postupně z něj vyrážejí veškeré mikronečistoty.



Obrázek 15 Princip iontového čištění

Za další formu čištění bychom mohli považovat i samotnou teplotu, která během všech depozic vždy přesáhla alespoň 200 °C. Pokud je totiž povrch substrátu vyhřátý na teplotu vyšší než 150 °C, dochází k desorpci absorbované vody a nečistot. [16]

Po vyčištění následovalo uchycení vzorků k držákům a umístění do depoziční komory naprašovací aparatury. Vzhledem k očekávaným teplotám, které během procesů mohly pohybovat až přes 220°C, nebylo možné vzorky přichytit pružinovými sponami. Pružiny ve sponách by se vlivem teploty mohly natáhnout, čímž by došlo k uvolnění, pádu a tím i ke znehodnocení substrátu. Jednotlivé vzorky bylo tedy nutné přišroubovat k železným mřížkám. Tyto mřížky byly následně připevněny k držákům a vloženy do depoziční komory aparatury (Obrázek 16).



Obrázek 16 Přichycené substráty na držácích

3.4.2. Depoziční proces

Každý program, který byl během mých experimentů na aparatuře DREVA ARC 400 spuštěn, můžeme rozdělit do následujících čtyř základních kroků:

1. Příprava požadovaných podmínek uvnitř depoziční komory

- dosažení požadovaného pracovního tlaku 0,5 mPa
- předehřívání katody
- spuštění rotace držáků se substráty
- příprava otevření ventilů požadovaných pracovních plynů

2. Sekvence iontového čištění

- doba trvání: 5 minut
- průtok pracovního plynu (argon): 60 sccm
- předpětí na substrátu: 50 V
- proud na katodě: 100 A
- zapálení výboje

3. Nanášení vrstev

- popis parametrů individuálních depozičních procesů bude podrobně popsán v následující kapitole

4. Ukončení procesu

- uzavírání ventilů všech pracovních plynů
- zavírání uzávěrek targetů
- vypínání všech zbylých komponent (napětí, proud, rotace)
- chlazení (20 minut)
- zavzdušnění komory - dosažení okolního tlaku (pro bezpečné otevření)

Před zahájením samotných procesů a nastavování parametrů programů zprvu nebylo jisté, zda Fe target bude možno použít pro magnetronové naprašování z důvodu zmagnetování targetu a uvolňujících se částic. Tato domněnka se nakonec nepotvrdila a průběh veškerých procesů, při nichž byl Fe target používán, nebyl přímo ovlivněn používáním tohoto targetu. Problém byl způsoben obvykle pouze nastavením nesprávných parametrů, se kterými nebyl zdroj aparatury schopen pracovat. Zvláštní pozornost při použití Fe targetu tak musela být směřována zejména na manuální otevírání závěrky tohoto targetu v daný moment běhu programu.

Komplikace však neočekávaně nastaly při použití Ag targetu. Je pravděpodobné, že tyto komplikace s Ag targetem byly způsobeny jeho zoxidovaným povrchem (po vyjmutí z vakuové komory byl na povrchu převážně bílý). Zdroj pravděpodobně nebyl schopen přes tento zoxidovaný povrch udržet pracovní napětí.

3.4.2.1. Parametry jednotlivých programů

Během všech depozicí bylo použito předpětí na substrátu 50 V, rotace vzorků v komoře 12 ot/min a pracovní tlak 0,5 mPa.

Proces č. 1

Během depozice, způsobila vysoká teplota uvnitř depoziční komory roztavení okraje jednoho substrátu (mikroskopického sklíčka - viz Obrázek 17). Na pohled se zdají být nanesené vrstvy rovnoměrné. Nicméně při následném ukládání vzorků dochází místy

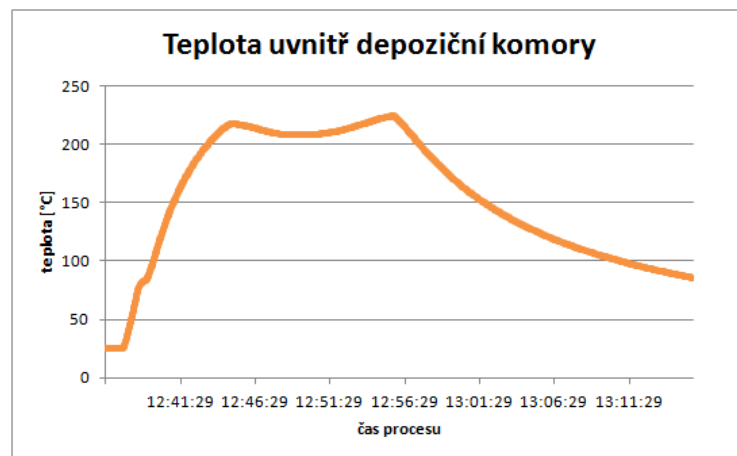
k odpadávání nanesených vrstev a zdá se tedy, že adheze povrchu nebyla ideální. Celý proces proběhl podle programu a bez komplikací.

Dva vzorky vrstev nanesených za podmínek procesu č. 1 byly později vyžihány.

Podmínky depozičního procesu jsou uvedeny v následující tabulce.

Tabulka 1 Parametry depozice procesu č. 1

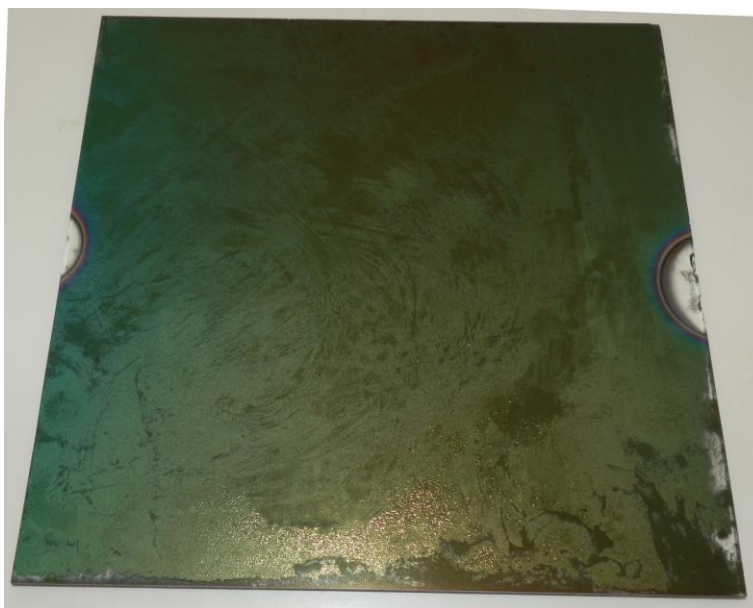
nanesená vrstva	Průtok Ar [sccm]	Průtok O ₂ [sccm]	doba otevření závěrky targetu [s]			napájení targetu [A]		
			Ti	Fe	Ag	Ti	Fe	Ag
TiO ₂	40	40	300	-	-	60	-	-



Graf 1 Teplota v průběhu depozičního procesu



Obrázek 17 Roztavený okraj mikroskopického sklíčka



Obrázek 18 Substrát (skleněná destička) s vrstvou z procesu č. 1

Proces č. 2

Během procesu došlo k chybě na zdroji se železným terčem a proces byl přerušen. Před přerušením nicméně ještě nedošlo ke vpuštění kyslíku do depoziční komory a nanesen tak byl pouze samotný titan.

Při druhém pokusu o spuštění stejného procesu došlo opět k chybě. Tentokrát nedošlo k otevření závěrky před železným terčem a nanесena tak byla pouze vrstva TiO_2 .

Výsledné vrstvy na mikroskopických sklíčkách vypadají velmi špatně nanесené a odlupují se. Na větší ploše skleněné destičky však vypadá vrstva lépe (Obrázek 19).

Podmínky depozičního procesu jsou uvedeny v následující tabulce.

Tabulka 2 Parametry depozice procesu č. 2

nanесená vrstva	Průtok Ar [sccm]	Průtok O_2 [sccm]	doba otevření závěrky targetu [s]			napájení targetu [A]		
			Ti	Fe	Ag	Ti	Fe	Ag
TiO_2	40	40	300	-	-	60	-	-



Obrázek 19 Substrát (skleněná destička) s vrstvou z procesu č. 2

Proces č. 3

Během tohoto procesu došlo k chybě a následnému zastavení programu během iontového čištění. K nanesení vrstvy tedy před touto chybou ještě nedošlo.

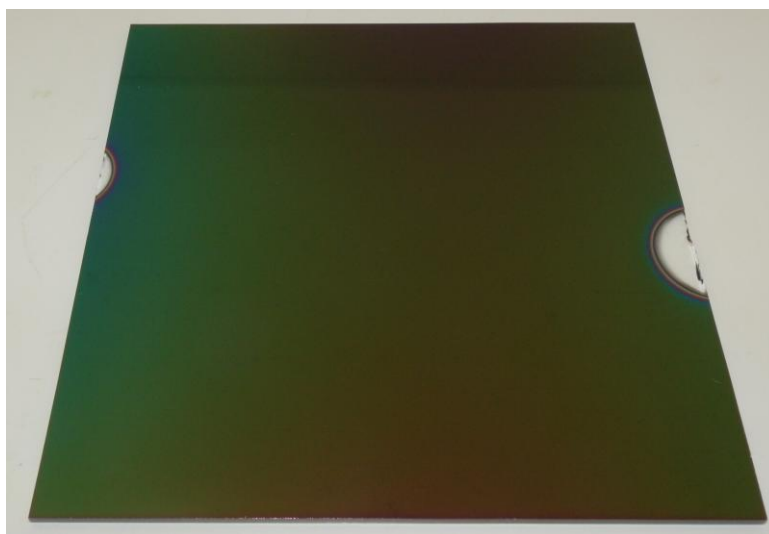
Napodruhé byl proces spuštěn od začátku a proběhl v pořádku. Výsledné vrstvy vypadají na pohled velmi pěkně (viz Obrázek 20), nicméně dle barvy lze usoudit, že vrstva titanu není všude úplně rovnoměrná (obzvláště na větších plochách skleněných destiček). Nerovnoměrnost vrstvy je pravděpodobně způsobena rotací substrátů během depozičního procesu. Když však uvážíme počet a různé velikosti substrátů v depoziční komoře, tak je rotace i přesto nejlepším způsobem, jak vrstvy nanést co nejrovnoměrněji na všechny jednotlivé povrchy substrátů najednou.

Podmínky depozičního procesu jsou uvedeny v následující tabulce.

Tabulka 3 Parametry depozice procesu č. 3

nanesená vrstva	Průtok Ar [sccm]		Průtok O ₂ [sccm]		doba otevíření závěrky targetu [s]			napájení targetu [A]		
	Ti	Fe	Ti	Fe	Ti	Fe	Ag	Ti	Fe	Ag
TiO ₂ +Fe*	40	100	40	0	300	60	-	60	0,05	-

*železo bylo nanášeno po nanesení vrstvy TiO₂, tj. na jejím povrchu



Obrázek 20 Substrát (skleněná destička) s vrstvou z procesu č. 3

Proces č. 4

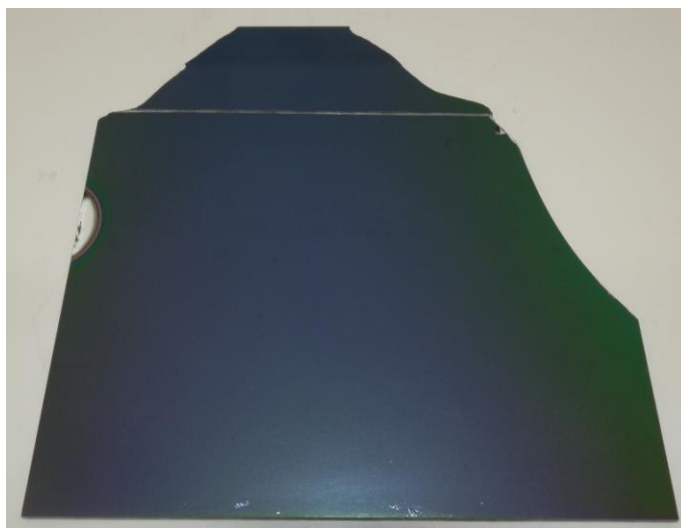
Celý proces proběhl bez jakýchkoliv komplikací, vzhled nanesených vrstev velmi pěkný.

Podmínky depozičního procesu jsou uvedeny v následující tabulce.

Tabulka 4 Parametry depozice procesu č. 4

nanesená vrstva	Průtok Ar [sccm]	Průtok O ₂ [sccm]	doba otevření závěrky targetu [s]			napájení targetu [A]		
			Ti	Fe	Ag	Ti	Fe	Ag
TiO ₂ +Fe*	40	40	300	60	-	60	0,05	-

*železo bylo nanášeno v průběhu nanášení vrstvy TiO₂



Obrázek 21 Ulomený substrát (skleněná destička) s vrstvou z procesu č. 4

Proces č. 5

Tento proces se od procesu č. 3 liší aktualizovaným programem. Byla přenastavena hodnota proudu na zdroji se železným terčem. Běh programu byl však dvakrát přerušen, protože pro elektrický zdroj aparatury nebylo možné danou hodnotu proudu udržet, aniž by nepřekročil toleranci. Překročením tolerance si elektrický zdroj okamžitě vynutí zastavení programu. Toto zastavení nelze manuálně vypnout.

Po druhém zastavení byl proud na zdroji se železným terčem přenastaven na původní hodnotu. Program ohlásil chybu, ale doběhl do konce. Na zdroji s železným terčem však nebyl žádný proud a tudíž výsledná vrstva železo neobsahuje.

Podmínky depozičního procesu jsou uvedeny v následující tabulce.

Tabulka 5 Parametry depozice procesu č. 5

nanesená vrstva	Průtok Ar [sccm]	Průtok O ₂ [sccm]	doba otevření závěrky targetu [s]			napájení targetu [A]		
			Ti	Fe	Ag	Ti	Fe	Ag
TiO ₂	40	40	300	-	-	60	-	-



Obrázek 22 Substrát (skleněná destička) s vrstvou z procesu č. 5

Proces č. 6

V programu tohoto procesu byla původně nastavena hodnota proudu na zdroji pro stříbrný terč na 30 A. Běh programu byl však přerušeno, jelikož se právě na tomto zdroji žádný proud nepodařilo změřit. Nanesena byla tedy pouze vrstva samotného titanu. Poté byl program spuštěn znovu od začátku, tentokrát doběhl bez potíží až do konce.

Finální vrstva je tedy složena ze samotné vrstvy titanu (první spuštění programu), na níž je nanesena vrstva TiO_2 . Stříbro bylo nanášeno taktéž v druhém běhu programu, ale až po nanesení vrstvy TiO_2 .

Podmínky depozičního procesu jsou uvedeny v následující tabulce.

Tabulka 6 Parametry depozice procesu č. 6

nanesená vrstva	Průtok Ar [sccm]		Průtok O_2 [sccm]		doba otevření závěrky targetu [s]			napájení targetu [A]		
	Ti	Ag	Ti	Ag	Ti	Fe	Ag	Ti	Fe	Ag
Ti+ TiO_2 +Ag*	40	60	40	0	300	-	300	60	-	30

*stříbro bylo naneseno až po nanesení vrstvy TiO_2



Obrázek 23 Substrát (skleněná destička) s vrstvou z procesu č. 6

Proces č. 7

Program byl před nanesením vrstvy stříbra pozastaven, jelikož byl problém s otevřením uzávěrky stříbrného terče. Uzávěrku se nakonec podařilo otevřít přes manuální příkaz na počítači aparatury. Kvůli přerušení programu však došlo k zastavení rotování vzorků uvnitř depoziční komory. To způsobilo, že bylo stříbro nanášeno pouze na některých substrátech a jen na některých místech (lze částečně určit pohledem).

Podmínky depozičního procesu jsou uvedeny v následující tabulce.

Tabulka 7 Parametry depozice procesu č. 7

nanesená vrstva	Průtok Ar [sccm]		Průtok O ₂ [sccm]		doba otevření závěrky targetu [s]			napájení targetu [A]		
	Ti	Ag	Ti	Ag	Ti	Fe	Ag	Ti	Fe	Ag
Ti+TiO ₂ +Ag*	40	60	40	0	300	-	300	60	-	30

*stříbro bylo nanášeno až po nanesení vrstvy TiO₂



Obrázek 24 Substrát (skleněná destička) s vrstvou z procesu č. 7

Proces č. 8

Původně bylo v tomto procesu zamýšleno udělat vrstvu TiO_2+Ag (s nanesením stříbra během nanášení vrstvy TiO_2).

První běh procesu byl kvůli neznámé chybě předčasně ukončen a ve druhém běhu nanášena pouze vrstva TiO_2 . Pokusili jsme se spustit program znovu, ale od bodu, kdy mělo dojít k nanesení vrstvy stříbra. Na Ag targetu však nebyl naměřen žádný proud a místo toho byla nanášena vrstva samotného titanu.

Další pokusy o spuštění programu byly vždy ukončeny kvůli chybě v programu.

Podmínky depozičního procesu jsou uvedeny v následující tabulce.

Tabulka 8 Parametry depozice procesu č. 8

nanesená vrstva	Průtok Ar [sccm]	Průtok O_2 [sccm]	doba otevření závěrky targetu [s]			napájení targetu [A]			
			Ti	Fe	Ag	Ti	Fe	Ag	
TiO_2+Ti	40	40	300	10	-	-	60	-	-

Proces č. 9

V tomto procesu byly použity dva substráty z předchozího procesu, na něž bylo nanášeno samotné stříbro. Jednalo se pouze o test nanášení samotného stříbra, kdy byl program manuálně pozastaven před nanesením vrstvy a tento bod byl proveden manuálně. V tabulce níže je uvedeno finální složení vrstvy.

Podmínky depozičního procesu jsou uvedeny v následující tabulce.

Tabulka 9 Parametry depozice procesu č. 9

nanesená vrstva	Průtok Ar [sccm]	Průtok O ₂ [sccm]	doba otevření závěrky targetu [s]			napájení targetu [A]		
			Ti	Fe	Ag	Ti	Fe	Ag
TiO ₂ +Ti+ Ag	80	-	-	-	300	-	-	30



Obrázek 25 Substrát (skleněná destička) s vrstvou z procesu č. 9

Proces č. 10

Původně bylo v tomto procesu zamýšleno nanést vrstvu TiO₂+Ag, kde by bylo stříbro nanášeno současně s titanem. Proces ale selhal a nanášena byla pouze samotná vrstva TiO₂. Na pohled se zdá být nanášená vrstva velmi pěkná a homogenní. Podmínky depozičního procesu jsou uvedeny v následující tabulce.

Tabulka 10 Parametry depozice procesu č. 10

nanesená vrstva	Průtok Ar [sccm]	Průtok O ₂ [sccm]	doba otevření závěrky targetu [s]			napájení targetu [A]		
			Ti	Fe	Ag	Ti	Fe	Ag
TiO ₂	40	40	300	-	-	60	-	-



Obrázek 26 Substrát (skleněná destička) s vrstvou z procesu č. 10

Proces č. 11 – rostoucí vrstva TiO_2

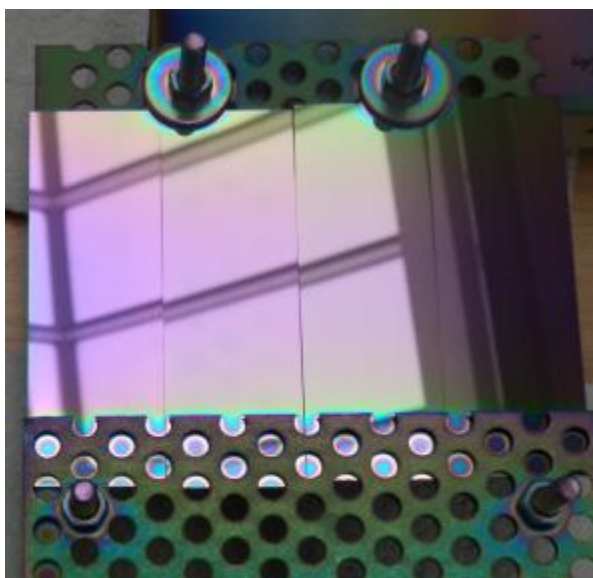
Pojmem „rostoucí vrstva“ je zde míněno opakované nanášení vrstvy stejného složení na ty samé substráty. Rostoucí vrstva byla nanášena za účelem zkoumání, zda je aparatura schopna nanášet opakovaně srovnatelné vrstvy a zda tyto vrstvy budou vůbec na substrátu, ale i samy na sobě držet.

Stejný proces byl proveden celkem čtyřikrát. Vždy byl spuštěn stejný program a nanášena pouze vrstva TiO_2 . Všechny procesy proběhly bez jakýchkoliv komplikací. Výsledné vrstvy jsou na pohled velmi pěkné, rozložení se zdá být rovnoměrné a zdá se, že vrstvy na substrátech i velmi dobře ulpěly (Obrázek 27)

Podmínky depozičního procesu jsou uvedeny v následující tabulce.

Tabulka 11 Parametry depozice procesu č. 11

nanesená vrstva	Průtok Ar [sccm]	Průtok O_2 [sccm]	doba otevření závěrky targetu [s]			napájení targetu [A]		
			Ti	Fe	Ag	Ti	Fe	Ag
TiO_2	40	40	300	-	-	60	-	-



Obrázek 27 Substrát (4x mikroskopické sklíčko) se čtyřmi vrstvami TiO_2 z procesu č. 11

Proces č. 12

V tomto procesu byla na čtyři mikroskopická sklíčka a jednu skleněnou destičku nanášena samotná vrstva TiO_2 . Jedna dvojice z výsledných vzorků byla určena pro následné žíhání, druhá dvojice byla uložena pro případné porovnání.

Mezi mé substráty byl pracovníkem Hochschule Hof vložen jeden substrát z nerezové oceli, na němž byla z druhé strany přilepena plastová fólie. Lepidlo, kterým byla fólie přilepena, se vlivem vysokých teplot během depozic odpařilo a viditelně zhoršilo výslednou kvalitu vrstev. Výsledné vzorky byly nicméně určeny pouze pro první test žíhání. Jelikož se očekávalo, že se během prvního testu žíhání vzorky zničí, nebyl tedy na kvalitu kladen důraz.

Podmínky depozičního procesu jsou uvedeny v následující tabulce.

Tabulka 12 Parametry depozice procesu č. 12

nanesená vrstva	Průtok Ar [sccm]	Průtok O_2 [sccm]	doba otevření závěrky targetu [s]			napájení targetu [A]		
			Ti	Fe	Ag	Ti	Fe	Ag
TiO_2	40	40	300	-	-	60	-	-

Proces č. 13

Celý proces proběhl bez komplikací. Jako tomu bylo u předchozího procesu. Jako substrát byla použita jedna skleněná destička a čtyři mikroskopická sklíčka.

Podmínky depozičního procesu jsou uvedeny v následující tabulce.

Tabulka 13 Parametry depozice procesu č. 13

nanesená vrstva	Průtok Ar [sccm]		Průtok O ₂ [sccm]		doba otevření závěrky targetu [s]			napájení targetu [A]		
	Ti	Fe	Ti	Fe	Ti	Fe	Ag	Ti	Fe	Ag
TiO ₂ +Fe*	40	100	40	0	300	60	-	60	0,05	-

*železo bylo nanášeno po nanášení vrstvy TiO₂, tj. na jejím povrchu

3.4.2.2. Žihání

Tabulka 14 Žihání - parametry a vybrané substráty

	použité substráty			teplota žihání [°C]	doba žihání [min]	doba chladnutí v peci [h]
	počet	typ	proces*			
1	2	mikroskopické sklíčko	1	700	60	1
	1	skleněná destička	12			
2	2	mikroskopické sklíčko	13	700	60	5
	1	skleněná destička				

* číslo procesu, ze kterého byly substráty použity

První proces žihání byl test odolnosti samotných substrátů během tepelného zpracování (popraskání, roztavení substrátů apod.). Po vyžihání byly vzorky ponechány ve vypnuté peci pouze jednu hodinu. Takto krátká doba ovšem nestačila na vychladnutí pece, což způsobilo, že po vyjmutí všechny vzorky cca po pěti minutách popraskaly.



Obrázek 28 Popraskané vyžíhané skleněné substráty

Pro druhý proces jsem se tedy rozhodl, nechat vzorky v peci vychladnout do doby, než se srovnají teploty uvnitř a vně pece. I přesto byla některá sklíčka přitavena k povrchu držáku a při chladnutí následně popraskala. I tak však zůstaly neporušené poměrně velké plochy.



Obrázek 29 Velká plocha skleněného substrátu po žhání



Obrázek 30 Mikroskopické sklíčko po žhání

3.5. Hodnocení nanesených vrstev

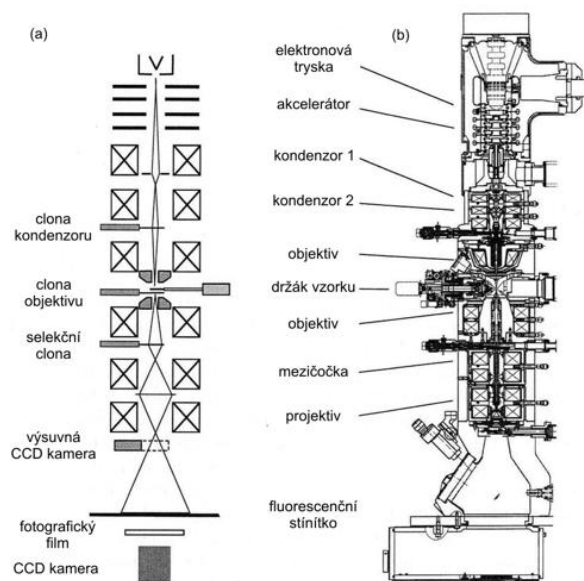
3.5.1. Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Pro zkoumání povrchu nanesených vrstev byla zvolena skenovací elektronová mikroskopie.

Tato metoda je využívána za účelem zobrazení povrchu materiálu.

Princip SEM je založen na ohybu a lomu světla elektronového paprsku v elektromagnetickém poli. Katoda emituje úzké svazky elektronů, které jsou následně urychlovány v elektronové trysce. Paprsek je elektromagnetickými čočkami zpracován tak, aby byl rovnoměrně rozmítán po povrchu pozorovaného povrchu. Hlavním nositelem informace je druhý paprsek, pohybující se synchronně po stínítku zobrazovacího zařízení. Zesílení intenzity druhého signálu je zajištěno fotonásobičem. Topografie míst, kam původně dopadly elektrony primárního signálu, je určena po zpracování detekovaného signálu. SEM vyžaduje velmi nízký tlak, který umožňuje v optické soustavě emitovaným elektronům dlouhou vlnou střední dráhu. Do soustavy je proto zapojen systém vakuových pump. [19]

Rozlišovací schopnost rastrovacích elektronových mikroskopů se v dnešní době pohybuje kolem 5-15 nm. Zkoumaný objekt pak dokáže zvětšit 20 až 100 000 krát. [19]



Obrázek 31 Schematický náčrt elektronového mikroskopu [22]

V Tabulce 15 je seznam vzorků, které byly vybrány pro skenovací elektronovou mikroskopii. Pod tabulkou jsou pak ze skenovací elektronové mikroskopie zachycené snímky hran a povrchů vybraných vzorků (Obrázek 32 - 43).

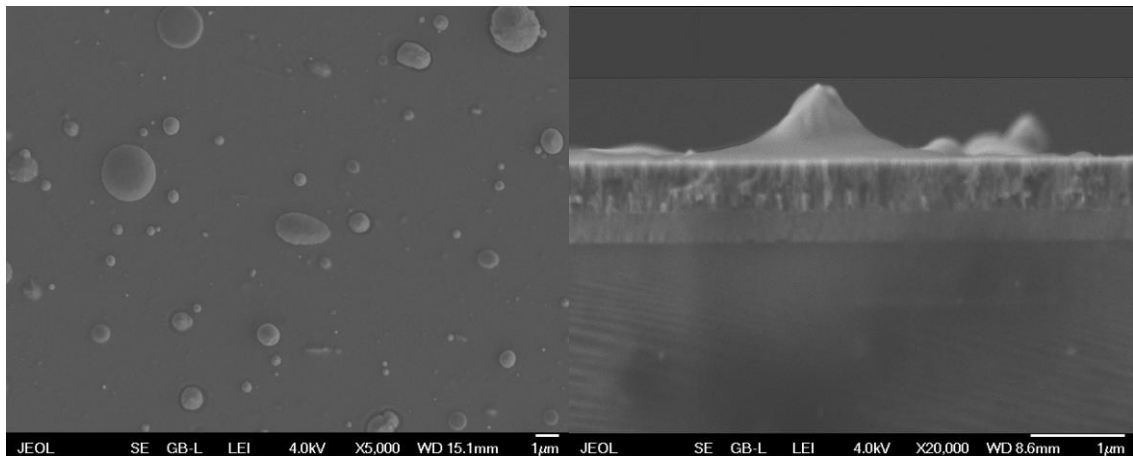
Ze snímků povrchů lze usoudit, že vrstvy byly nanášeny rovnoměrně a mají homogenní povrch bez výrazných defektů. U vzorků z procesu č. 7 původně nebylo jasné, zda a kde bylo stříbro nanášeno. Na Obrázku 37 můžeme vidět, že na povrchu substrátu byly nanášeny dvě vrstvy a tudíž námi vybraný vzorek pro SEM s největší pravděpodobností stříbro obsahoval. Pro potvrzení by bylo vhodné provést analýzu chemického složení vrstev (RBS, XPS). Podobně je tomu i u vzorku z procesu č. 9 na Obrázku 39, kde můžeme jednotlivé vrstvy také rozeznat. Ze snímků povrchů těchto dvou vzorků (Obrázek 36 a 38) lze usoudit, že vrstva stříbra je homogenní.

Velmi zajímavé je srovnání snímků vzorků z procesu č. 11, kde je na Obrázku 41 snímek pořízený na lomu substrátu a jedná se o jednu vrstvu TiO_2 a na Obrázku 43 je pak také snímek pořízený na lomu, zde ale již se čtyřmi vrstvami TiO_2 , které jsou velmi dobře rozeznatelné. Za pozornost stojí srovnání velikosti první vrstvy, která má, oproti následujícím třem vrstvám, větší tloušťku. Tloušťky zbylých tří vrstev jsou pak vzájemně srovnatelné. To může být způsobeno rozdílným podkladem, na kterém vrstva roste. První vrstva byla nanášena přímo na povrch Si substrátu, zatímco další tři vrstvy byly nanášeny na vrstvu předchozí, tudíž na povrch jiného chemického složení a vlastností. To mohlo vést k jinému uspořádání atomů na nanášeném povrchu a rozdílné rychlosti růstu vrstvy.

Tabulka 15 Seznam vzorků pro SEM

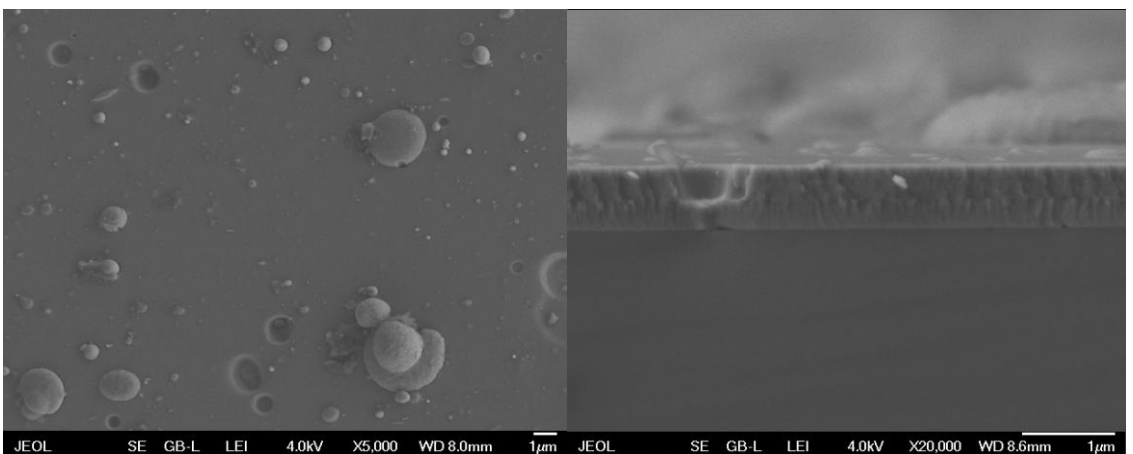
číslo vzorku*	nanesená vrstva	poznámka
1	TiO ₂	
3	TiO ₂ +Fe	
7	TiO ₂ +Ag	
9	Ti+TiO ₂ +Ag	
11	TiO ₂	s nanesenou první vrstvou
11	TiO ₂	se čtyřmi nanesenými vrstvami

*číslo procesu, ve kterém byla na daný substrát vrstva nanášena



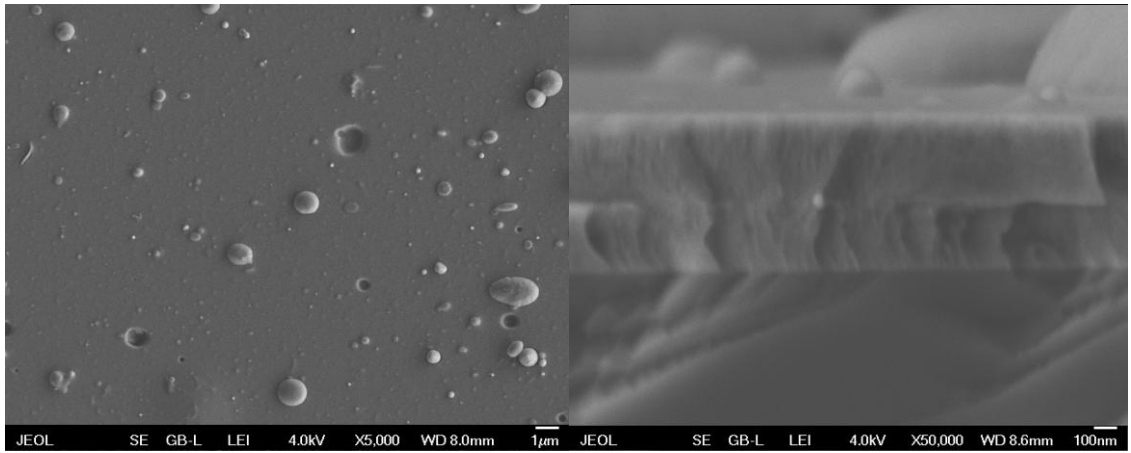
Obrázek 32 Povrch vrstvy vzorku č. 1

Obrázek 33 Profil vrstvy vzorku č. 1



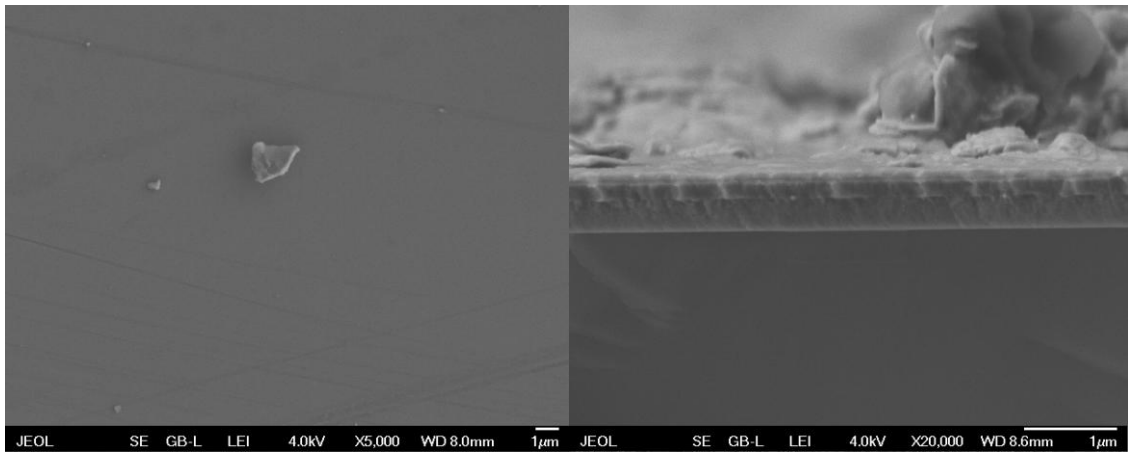
Obrázek 34 Povrch vrstvy vzorku č. 3

Obrázek 35 Profil vrstvy vzorku č. 3



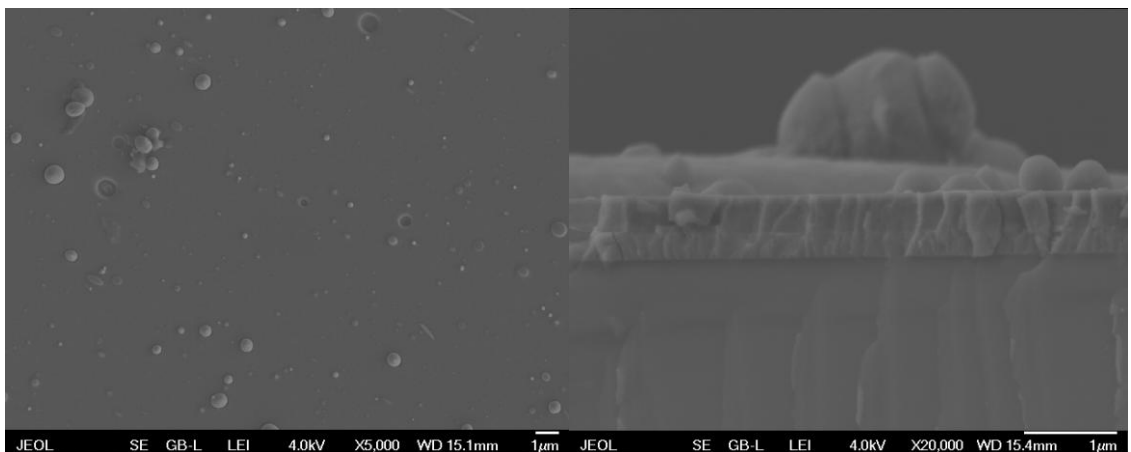
Obrázek 36 Povrch vrstvy vzorku č. 7

Obrázek 37 Profil vrstvy vzorku č. 7



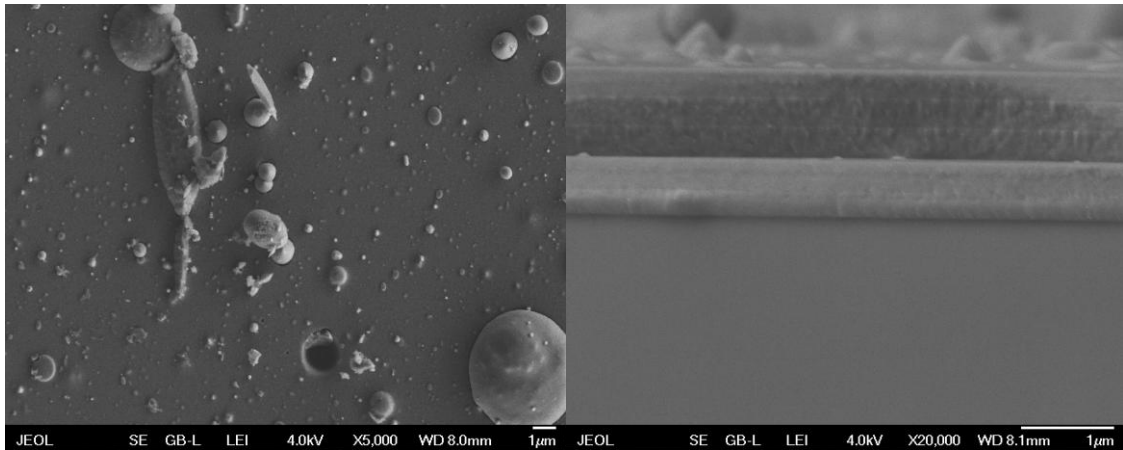
Obrázek 38 Povrch vrstvy vzorku č. 9

Obrázek 39 Profil vrstvy vzorku č. 9



Obrázek 40 Povrch vrstvy vzorku č. 11

Obrázek 41 Profil vrstvy vzorku č. 11



Obrázek 42 Povrch vrstvy vzorku č. 11 (4 vrstvy)

Obrázek 43 Profil vrstvy vzorku č. 11 (4 vrstvy)

3.5.2. Test fotokatalytické aktivity

Fotokatalytická aktivita nanosených vrstev byla testována měřením rychlosti fotokatalytického rozkladu za použití modelové látky AO7. AO7 je zkratkou pro Acid Orange 7 ($C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$), jako český ekvivalent se také někdy používá spojení „kyselá oranž“.

AO7 je anionické azobarvivo, využívané zejména v textilním průmyslu. AO7 silně absorbuje světlo v oblasti viditelného spektra a slabě v oblasti UVA ($\lambda_{max} = 485$ nm, $\lambda_{min} = 350$ nm). [18]

AO7 byla modelovou látkou zvolena, jelikož splňuje požadavky, jako jsou například:

- Absorpční pás modelové látky ve viditelném spektru by měl mít přiměřený molární absorpční koeficient (10^4 - 10^5 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹).
- Zanedbatelná absorpce v oblasti UV záření (320 – 390 nm).
- Meziprodukty tvořené při fotokatalytické degradaci by neměly absorbovat světlo v oblasti UV záření a v oblasti, kde absorbuje samotný fotokatalyzátor.
- Nízká absorpce samotné modelové látky, která zajistí, aby fotokatalytická degradace nebyla zahajována přímým přenosem náboje z polovodičové částice [12].

Ve vodném roztoku dochází pomocí AO7 k tvorbě záporných iontů. Tyto ionty nejsou negativním povrchem TiO₂ adsorbovány, čímž je zajištěno, že není vyvolána oxidační degradace AO7 a rozklad probíhá prostřednictvím hydroxylových radikálů, které vznikají fotokatalytickým působením TiO₂ na molekuly H₂O [19].

Během zjišťování fotokatalytické aktivity je třeba co nejúčinněji eliminovat faktory, které by mohly ovlivnit naměřené hodnoty. Mezi tyto faktory můžeme zařadit například odpařování samotné modelové látky, nebo její ulpívání na stěnách nádob [19].

Míra rychlosti rozkladu pomocí fotokatalýzy je určena rozkladem barviva a následným poklesem koncentrace barviva v roztoku. S klesající koncentrací barviva pak klesá i absorbance. [19]

3.5.2.1. Postup měření

Vybrané substráty byly vloženy do AO7 a ozařovány UV zářením vždy po dobu pěti hodin. Tato část probíhala v Laboratoři Katedry aplikované fyziky a techniky, Pedagogické fakulty Jihočeské univerzity v Českých Budějovicích. Výsledné měření fotokatalytického rozkladu pak bylo provedeno s pomocí doc. RNDr. Šárky Klementové, CSc. na Přírodovědecké fakultě Jihočeské univerzity. Výsledná kinetika fotokatalytického rozkladu byla vyhodnocována ze změny koncentrace modelové látky, přičemž hodnota samotné koncentrace byla zjišťována z absorpčního spektra ozařované modelové látky.

V níže vyobrazené tabulce jsou vypsané vzorky a typy na nich nanesených vrstev, jež byly vybrány pro měření fotokatalytické aktivity.

Tabulka 16 Seznam vzorků pro měření fotokatalytické aktivity

číslo vzorku*	nanesená vrstva	poznámka
1	TiO ₂	
2	TiO ₂	
3	TiO ₂ +Fe	
4	TiO ₂ +Fe	testovány dva vzorky ze stejného procesu (výjimečně vydařená vrstva a zajímavé složení)
6	Ti+ TiO ₂ +Ag	
11	TiO ₂	testován vzorek se čtyřmi vrstvami TiO ₂
13	TiO ₂ +Fe	testován vyžíhaný vzorek

*číslo procesu, ve kterém byla na daný substrát vrstva nanesená

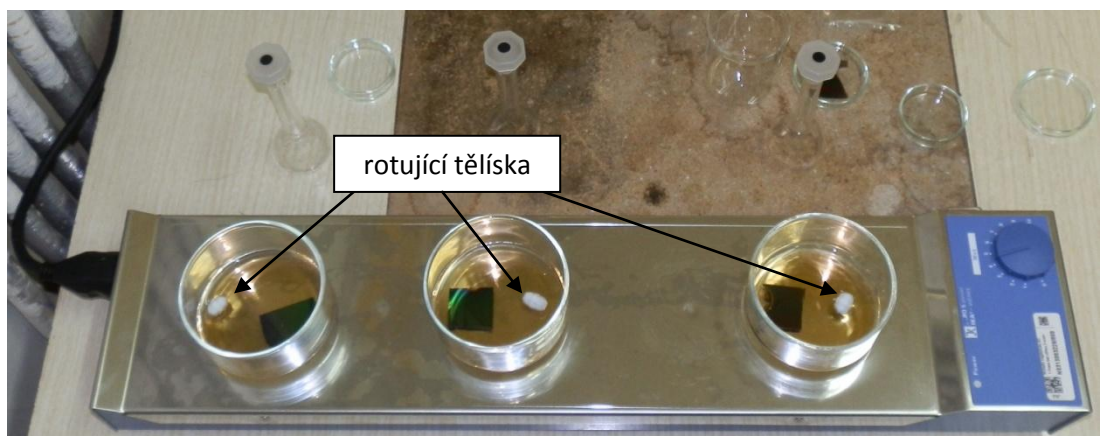
3.5.2.1.1. Postup přípravy vzorků:

- Z každého vybraného vzorku byla pomocí diamantového hrotu uříznuta část o čtvercovém tvaru o straně cca 2 cm.
- Tyto vzorky byly pak uloženy do skleněných kádinek a zality přesně odměřeným množstvím AO7 (20 ml).



Obrázek 44 Vzorky v modelové látce AO7

- Rovnoměrné rozložení koncentrace AO7 v kádince bylo zajištěno rotujícím tělískem magnetické míchačky, na které byly po dobu ozařování kádinky s vzorkem TiO_2 vrstvy a roztokem AO7 uloženy. Rotační pohyb magnetického míchadla zajišťoval neustálé proudění AO7 v kádince po celou dobu experimentu.



Obrázek 45 Rotující tělíska pro míchání AO7

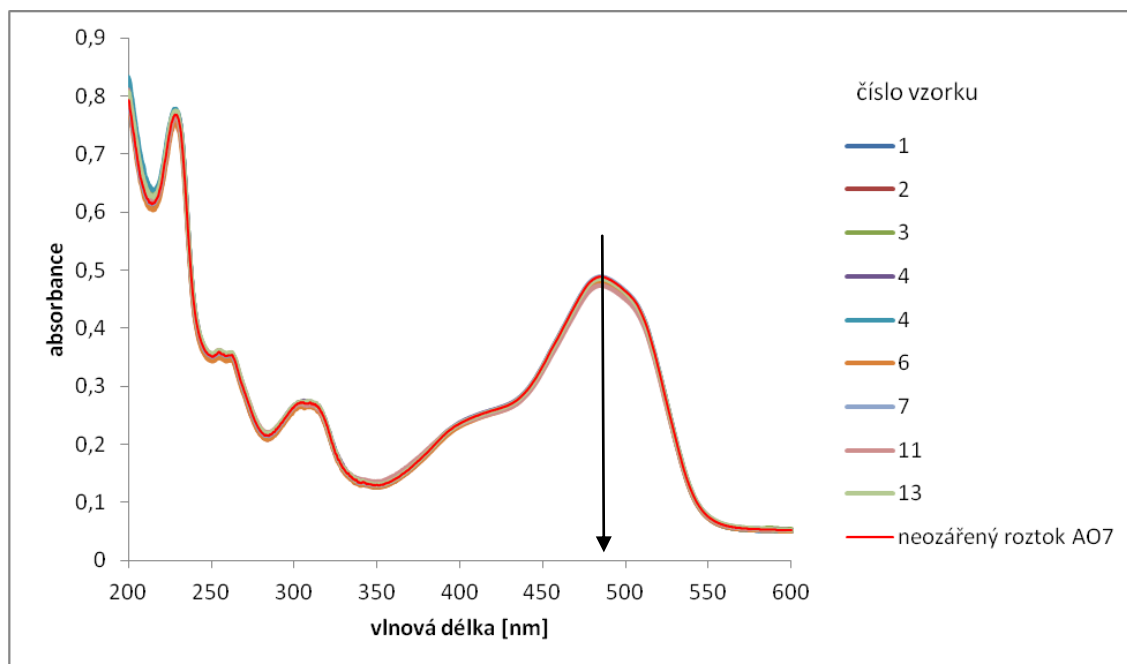
- Soustava tří kádinek (každá s jedním vzorkem) byla následně na pět hodin přikryta UV lampou.



Obrázek 46 Vzorky v AO7 překryté UV lampou

- Po uplynutí pěti hodin byly vzorky vyjmuty a AO7 byla přelita do předem označených skleněných zkumavek. Z důvodu odpařování roztoku, byl roztok po vyjmutí doplněn destilovanou vodou opět na hodnotu 20 ml.
- Poté byla na UV/VIS spektrofotometru změřena absorbance ozářených roztoků, která byla následně porovnány s absorbancí neozářeného roztoku.

3.5.2.2. Výsledky měření



Graf 2 Test fotokatalytické aktivity (sledování koncentrace AO7)

Na Grafu 2 vidíme, že k výraznému poklesu koncentrace AO7 u hodnoty 487 nm nedošlo prakticky u žádného z testovaných vzorků. Fotokatalytickou aktivitu se tedy u těchto vzorků prokázat nepodařilo. Fotokatalytická aktivita je ovšem ovlivněna mnoha faktory, jakými jsou např. přítomnost krystalického anatázu, či kombinace anatázu a rutilu, dostatečný měrný specifický povrch, morfologie, tloušťka vrstvy a podobně [12]. Tyto vlastnosti jsou ovlivňovány celou řadou depozičních parametrů (tlak, teplota, doba depozice, průtok pracovních plynů). Nalézt vhodnou kombinaci těchto parametrů a vytvořit tak fotokatalyticky aktivní vrstvu v nových podmínkách (např. jiný typ depoziční aparatury) je velmi náročné.

Aktivita byla nejvíce očekávána, na základě předchozích prací [14], na vzorcích s vrstvami TiO_2 dopovanými stříbrem. Ani tyto vrstvy však nebyly fotokatalyticky aktivní. Vybrané snímky ze SEM (Obrázek 36 a 38), kde jsou zachyceny povrchy vrstev se stříbrem, však výsledek měření podporují. Na povrchu totiž nepozorujeme žádné vytvořené ostrůvky kovu, které dle [12] mohou odkazovat na účinnost efektu Shottkyho bariéry. Vznik těchto ostrůvků je podmínkou pro vytvoření Shottkyho bariéry na mezifázovém rozhraní kov-polovodič (zde Ag-TiO_2). Vytvořením této bariéry je

podpořený mechanismus fotokatalytické aktivity. [12] Vrstva TiO_2 je stříbrem zcela pokryta a nemůžeme tedy o ostrůvcích hovořit.

4. Závěr

Celkový průběh experimentu, od seznámení se s ovládáním a funkcemi aparatury DREVA ARC 400 Hard Material Coating Plant, přes výběr vhodných programů a následného nanášení vrstev, až po vyhodnocení nanesených vrstev, mohu hodnotit převážně pozitivně. Ačkoliv zprvu obavy z komplikací, kvůli možnému zmagnetování, původně směřovaly směrem k použití železného targetu v kombinaci s depoziční metodou magnetronového naprašování, problémy během depozičních procesů nejčastěji vznikaly v důsledku programových chyb při používání targetu stříbrného. Vrstvy TiO_2 dopované železem, se z pohledu adheze a homogenity povrchu nakonec ukázaly jako ty nejlépe vytvořené. Příčiny problémů během používání stříbrného targetu nemůžeme s jistotou přesně určit. Pravděpodobně za nimi stál zoxidovaný povrch stříbrného targetu, který způsobil, že elektrický zdroj nebyl schopen na targetu udržet programem vyžadované parametry. I přesto, že vytvoření fotokatalyticky aktivních vrstev nebylo primárním cílem, mohla být právě u vrstev TiO_2 dopovaných stříbrem následná fotokatalytická aktivita očekávána. Ta však nakonec prokázána nebyla na žádném z vybraných vzorků.

I přes tyto problémy mohu, vzhledem k celkovému průběhu všech depozic a výsledným vrstvám, i nadále zůstat u pozitivního hodnocení. Podařilo se totiž nanést vrstvy o různém složení na povrchy všech typů předem určených substrátů. Navíc vrstvy, jež byly nanесeny na větší plochy skleněných substrátů, můžeme srovnávat s těmi, které byly při stejných depozicích nanесeny na mikroskopická sklíčka, potažmo křemíkové úlomky. Také se podařilo prokázat, že na aparatuře DREVA ARC 400 jsme schopni při stejných podmínkách a použití téhož programu nanést opakovaně takřka totožné vrstvy.

5. Literatura

- [1] Tenké vrstvy [online]. ZČU v Plzni, Fakulta strojní. [cit. 2013-12-20]. Dostupné na: http://www.ateam.zcu.cz/tenke_vrstvy_fel_1.pdf
- [2] EKRT, Ondřej. *Technologie a vlastnosti tenkých vrstev, tenkovrstvé senzory: Technologie CVD, PVD, PECVD, MOVPE, MBE, coating technologie (spin-, spray-, dip-)*. Dostupné na: http://fchi.vscht.cz/uploads/pedagogika/nano/predmety/senzory/05_Technologie_CVD_%20PVD_PECVD_MOVPE_MBE.pdf
- [3] MATUŠKA, Martin. *APLIKACE PVD POVLAKU PRO FRÉZOVÁNÍ*. Brno, 2010. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce prof. Ing. MIROSLAV PÍŠKA, CSc.
- [4] What is Sputtering?. THERMAL CONDUCTIVE BONDING, Inc. *Thermal Conductive Bonding, Inc.* [online]. 2007 [cit. 2014-12-12]. Dostupné z: <http://www.tcbonding.com/sputtering.html>
- [5] LIBRA, Martin. Naprašování tenkých vrstev: ITO – tenké vrstvy pro elektrotechniku. *Odborné časopisy - Naprašování tenkých vrstev* [online]. 2007 [cit. 2014-12-14]. Dostupné z: http://www.odbornecasopisy.cz/index.php?id_document=25484
- [6] Iontové, reaktivní, magnetronové naprašování, iontová implantace [online]. VŠCHT v Praze, Fakulta chemicko-inženýrská. [cit. 2013-12-30]. Dostupné na: http://fchi.vscht.cz/uploads/pedagogika/nano/predmety/senzory/04_naprasov%C3%A1n%C3%AD.pdf
- [7] PROCHÁZKA, Jan. Konec syndromu nezdravých budov. In: *Stavitel.iHNed.cz* [online]. 2010, 20.9.2010 [cit. 2014-11-19]. Dostupné z: <http://stavitel.ihned.cz/c1-46478990-konec-syndromu-nezdravych-budov>

- [8] CHOPRA, Kamal Nain. *Thin films and their applications in military and civil sectors*. New Delhi, 2010. Ministry of Defence. Vedoucí práce Anil Kumar Maini.
- [9] VOJÁČEK, Antonín. *Zajímavost - Materiál téměř na všechno = TiO₂* [online]. 2009 [cit. 2014-11-28]. Dostupné z: <http://automatizace.hw.cz/zajimavost-material-temer-na-vsechno-tio2>
- [10] YEREZHEPOVA,, Dinara, Eva ŘÍHOVÁ AMBROŽOVÁ, Josef BEZDĚKOVÁ, Jiří KRÝSA, Martin ZITA a ZLÁMAL. Využití fotokatalytických účinků TiO₂ nanovrstev k inhibici mikroorganismů. *Vodní hospodářství*. 2008.
- [11] MILICHOVSKÝ, M. *Vlastnosti kovových vrstev realizovaných vakuovým napařováním*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2011. 45 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Josef Šandera, Ph.D.
- [12] HORÁKOVÁ, Marta. *Depozice speciálních funkčních vrstev a jejich testování*. Liberec, 2009. Disertační práce. Technická univerzita v Liberci. Vedoucí práce Prof. RNDr. Petr Špatenka, CSc.
- [13] MORGAN, Robert C. Larry Bell's Architectonic Light: Early Cubes and Improvisations. 2012. Dostupné z: <http://www.eastofborneo.org/articles/larry-bells-architectonic-light-early-cubes-and-improvisations>
- [14] FAKHOURI, Houssam. *Thin film deposition of pure and doped TiO₂ by RF magnetron sputtering for visible light photocatalytic and optoelectronic applications*. Paris, 2012. Disertační práce. L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE.
- [15] HORÁKOVÁ Marta, MARTIN Nicolas, AUBRY Eric a ŠPATENKA Petr. Photocatalysis of Ag Doped TiO_x Films Prepared at Room Temperature. 2009, s. 4.

- [16] HOŠEK, Tomáš. *Využití bariérových výbojů při přípravě foto-katalytických TiO₂ vrstev*. Brno, 2008. Dostupné z: http://is.muni.cz/th/175679/prif_b/Bakalarska_prace.pdf. Bakalářská práce. Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta. Vedoucí práce Mgr. Pavel St'ahel, Ph.D.
- [17] BARRON, Andrew R. *Chemical Vapor Deposition* [online]. 2009 [cit. 2014-11-27]. Dostupné z: <http://cnx.org/content/m25495/latest>
- [18] UHROVÁ, Ivana. *Monitoring fotokatalytické aktivity redoxními barvivy*. Brno, 2013. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce doc. Ing. Michal Veselý, CSc.
- [19] ŠRAM, Vlastimil. *Funkční tenké vrstvy pro aplikace využívající pokročilé oxidační procesy*. České Budějovice, 2013. Diplomová práce. Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích. Vedoucí práce Ing. Marta Horáková, Ph.D.
- [20] KAŠPÁREK, Vít. *Syntéza a vlastnosti keramických nanočásticových materiálů na bázi aniontově dopovaných kompozitních oxidů titanu*. Brno, 2013. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce prof. RNDr. JAROSLAV CIHLÁŘ, CSc.
- [21] VYHNÁNKOVÁ, Michaela. *Testování účinnosti antibakteriálních přípravků na bázi Ag pro aplikace v polyuretanových a epoxidových systémech*. Brno, 2008. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Mgr. František Kučera, Ph.D.
- [22] KARLÍK, Miroslav. *Úvod do transmisní elektronové mikroskopie*. Praha: ČVUT Praha, 2011. ISBN 9788001047293.

6. Seznam obrázků

Obrázek 1 Princip CVD procesu.....	11
Obrázek 2 Schéma PECVD reaktoru.....	13
Obrázek 3 Teploty v průběhu různých metod depozičních procesů.....	14
Obrázek 4 Teploty v průběhu různých metod depozičních procesů, vlastnosti vrstev	14
Obrázek 5 Princip reaktivního naprašování	17
Obrázek 6 Princip reaktivního napařování.....	19
Obrázek 7 Princip magnetonového naprašování	21
Obrázek 8 Rutil.....	24
Obrázek 9 Anatas	24
Obrázek 10 Brookit	23
Obrázek 11 Typy použitých substrátů (již s vrstvou TiO ₂)	30
Obrázek 12 aparatura DREVA ARC 400.....	31
Obrázek 13 Schematický nákres aparatury DREVA ARC 400	32
Obrázek 14 Princip iontového čištění	34
Obrázek 15 Přichycené substráty na držácích.....	35
Obrázek 16 Roztavený okraj mikroskopického sklíčka.....	37
Obrázek 17 Substrát (skleněná destička) s vrstvou z procesu č. 1.....	38
Obrázek 18 Substrát (skleněná destička) s vrstvou z procesu č. 2.....	39
Obrázek 19 Substrát (skleněná destička) s vrstvou z procesu č. 3.....	40
Obrázek 20 Ulomený substrát (skleněná destička) s vrstvou z procesu č. 4	41
Obrázek 21 Substrát (skleněná destička) s vrstvou z procesu č. 5.....	42
Obrázek 22 Substrát (skleněná destička) s vrstvou z procesu č. 6.....	43
Obrázek 23 Substrát (skleněná destička) s vrstvou z procesu č. 7.....	44
Obrázek 24 Substrát (skleněná destička) s vrstvou z procesu č. 9.....	45
Obrázek 25 Substrát (skleněná destička) s vrstvou z procesu č. 10.....	46
Obrázek 26 Substrát (4x mikroskopické sklíčko) se čtyřmi vrstvami TiO ₂ z procesu č. 11.....	47

Obrázek 27 Popraskané vyžíhané skleněné substráty	49
Obrázek 28 Velká plocha skleněného substrátu po žíhání	49
Obrázek 29 Mikroskopické sklíčko po žíhání.....	50
Obrázek 30 Schematický nákres elektronového mikroskopu	51
Obrázek 31 Povrch vrstvy vzorku č. 1	53
Obrázek 32 Profil vrstvy vzorku č. 1	52
Obrázek 33 Povrch vrstvy vzorku č. 3	53
Obrázek 34 Profil vrstvy vzorku č. 3	52
Obrázek 35 Povrch vrstvy vzorku č. 7	54
Obrázek 36 Profil vrstvy vzorku č. 7	53
Obrázek 37 Povrch vrstvy vzorku č. 9	54
Obrázek 38 Profil vrstvy vzorku č. 9	53
Obrázek 39 Povrch vrstvy vzorku č. 11	54
Obrázek 40 Profil vrstvy vzorku č. 11	53
Obrázek 41 Povrch vrstvy vzorku č. 11 (4 vrstvy)	55
Obrázek 42 Profil vrstvy vzorku č. 11 (4 vrstvy)	54
Obrázek 43 Vzorky v modelové látce AO7	56
Obrázek 44 Rotující tělíska pro míchání AO7.....	56
Obrázek 45 Vzorky v AO7 překryté UV lampou	57

7. Seznam tabulek

Tabulka 1 Parametry depozice procesu č. 1	37
Tabulka 2 Parametry depozice procesu č. 2	38
Tabulka 3 Parametry depozice procesu č. 3	39
Tabulka 4 Parametry depozice procesu č. 4	40
Tabulka 5 Parametry depozice procesu č. 5	41
Tabulka 6 Parametry depozice procesu č. 6	42
Tabulka 7 Parametry depozice procesu č. 7	43
Tabulka 8 Parametry depozice procesu č. 8	44
Tabulka 9 Parametry depozice procesu č. 9	45
Tabulka 10 Parametry depozice procesu č. 10	45
Tabulka 11 Parametry depozice procesu č. 11	46
Tabulka 12 Parametry depozice procesu č. 12	47
Tabulka 13 Parametry depozice procesu č. 13	48
Tabulka 14 Žihání - parametry a vybrané substráty	48
Tabulka 15 Seznam vzorků pro SEM	52
Tabulka 16 Seznam vzorků pro měření fotokatalytické aktivity	55

8. Seznam grafů

Graf 1 Teplota v průběhu depozičního procesu.....	37
Graf 2 Test fotokatalytické aktivity (sledování koncentrace AO7).....	58