

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

Fakulta strojní



DISERTAČNÍ PRÁCE

2007

Ing. Pavlína Hájková

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
FAKULTA STROJNÍ

Katedra materiálu



FOTOKATALYTICKÉ ÚČINKY TiO_2 VRSTEV
PŘIPRAVOVANÝCH PLAZMOCHEMICKOU DEPOZICÍ
Z PLYNNÉ FÁZE (PECVD)

disertační práce

Liberec 2007

Ing. Pavlína Hájková

FAKULTA STROJNÍ

OBOR 3911V011

MATERIÁLOVÉ INŽENÝRSTVÍ

**FOTOKATALYTICKÉ ÚČINKY TiO_2 VRSTEV
PŘIPRAVOVANÝCH PLAZMOCHEMICKOU DEPOZICÍ
Z PLYNNÉ FÁZE (PECVD)**

ŘEŠITEL: Ing. Pavlína Hájková

ŠKOLITEL: Prof. RNDr. Petr Špatenka, CSc.

Rozsah práce

Počet stran: 107

Počet obrázků: 64

Počet tabulek: 6

UNIVERZITNÍ KNIHOVNA
TECHNICKÉ UNIVERZITY V LIBERCI



3146089460

Anotace

Cílem disertační práce bylo studium vlivu depozičních podmínek při nízkotlaké plazmochemické metodě depozice z plynné fáze (PECVD) na fotokatalytické vlastnosti TiO_2 vrstev. V rámci práce byla deponována řada TiO_2 vrstev metodou PECVD se systematickou změnou depozičních parametrů (předpětí na substrátu, teplota substrátu, výkon, tlak, změna pracovní atmosféry). Byly studovány a provedeny testy fotokatalytické aktivity těchto vrstev pomocí rozkladu organického barviva Acid orange 7, steroidního hormonu hydrokortizonu a mikrobiologických substancí. Sterilizační účinek TiO_2 vrstev byl testován na bakteriích *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* a virech HSV-1. Dále bylo zjišťováno chemické složení (RBS), krystalografická struktura (XRD), morfologie povrchu (AFM) a poloha transmisního spektra zkoumaných vrstev. Nakonec byly učiněny závěry ohledně souvislostí mezi depozičními parametry, charakteristikou vrstev a fotokatalytickými vlastnostmi.

Klíčová slova: TiO_2 , PECVD, tenké vrstvy, fotokatalytické vlastnosti, Acid orange 7, hydrokortizon, *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, virus HSV-1.

Annotation

The aim of the dissertation thesis is research of influence of deposition parameters on photocatalytic properties of TiO_2 thin films deposited by Plasma Enhanced Chemical Vapor deposition (PECVD). Thin TiO_2 films were deposited by PECVD method with systematic changes of deposition parameters (substrate bias, substrate temperature, power, pressure, change of working gas). Photocatalytic activity of deposited TiO_2 films was tested using decomposition of organic dye Acid Orange 7, steroid hormone hydrocortisone and microbial substances. Antimicrobial and virocidal activity of TiO_2 films was tested using bacterial cultures *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* and viral cultures HSV-1.

Additional studies concerning properties of deposited films (chemical structure (RBS), crystallography (XRD), surface morphology (AFM) and transmission spectroscopy) were performed. Relations between parameters of deposition, properties of deposited films and photocatalytic activity were discussed.

Key words: TiO_2 , PECVD, thin films, photocatalytic properties, Acid orange 7, hydrocortisone, *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, virus HSV-1.

Seznam zkratek

AFM	atomová mikroskopie
AO7	$C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$ (4-((2-hydroxy-1-naftyl)azo) benzensulfonan sodný); Acid orange 7
Å	Ångström, angstrom, jednotka délky rovna $1 \cdot 10^{-10}m$
BTD	Barrier atmospheric torch discharge; doutnavý výboj v atmosférickém tlaku
CVD	Chemical Vapour Deposition; chemická depozice z plynné fáze
DBD	Dielectric Barrier Discharge; systém pro atmosférický bariérový výboj s elektrodami oddělenými dielektrikem
DC	stejnoseměrný proud
Degussa P25	komerční práškový fotokatalytický titanoxidový materiál (složení - 80% anatasu a 20% rutilu)
ERDA	analýza pružně odražených iontů
<i>E. coli</i>	bakterie <i>Escherichia coli</i>
G+	Grampozitivní bakterie
G-	Gramnegativní bakterie
MW	Mikrovlnný
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition; plazmochemická depozice z plynné fáze
PVD	Physical Vapour Deposition; fyzikální depozice z plynné fáze
RBS	Rutherfordova spektroskopie
RF	Radiofrekvenční
RTG	Rentgenové záření (cca 0,001-10) nm
<i>S. aureus</i>	bakterie <i>Staphylococcus aureus</i>
TTIP	$(Ti[OCH(CH_3)_2]_4)$; prekurzor Titanium (IV) iso-propoxide; titanizopropoxid
UV	ultrafialové záření (10-400nm)
UV-A	ultrafialové záření typu A (320-400) nm
UV/VIS	Ultraviolet-visible spectroscopy; ultraviolet-visible spectrophotometry; spektrofotometrie s využitím UV a VIS záření (190-920) nm
VIS	viditelné záření; viditelná oblast spektra (400 – 780) nm
XRD	Rentgenová difraktografie

C_3H_6	propen
HOC_3H_7	isopropanol
$HO_2\bullet$	hydroperoxidové radikály
H_2O_2	peroxid vodíku
$\bullet OH$	hydroxylové radikály
$\bullet O_2^-$	superoxidové anionty
1O_2	singletový kyslíku
SiO_2	oxid křemičitý
TiO_2	oxid titaničitý, titanoxid
TiC_x	karbid titanu
TiN_x	nitrid titanu
TiO_x	oxid titanu
$TiSi_x$	silicid titanu
c	rychlost světla [$m \cdot s^{-1}$]
E_t	prahová energie fotonu [J]
h	Planckova konstanta [$J \cdot s^{-1}$]
k_{CT}	četnost vzniku párů elektron - díra
k_R	četnost rekombinací elektron - díra
ϕ	kvantový výtěžek
λ	vlnová délka [m], [nm]
ν	frekvence fotonu [s^{-1}]
ν_t	prahová frekvence fotonu [s^{-1}]

1	Úvod	10
2	Teoretická část	12
2.1	Fotokatalýza	12
2.1.1	Fotokatalýza na povrchu polovodičových látek	12
2.1.1.1	Základní podmínka fotokatalýzy	13
2.1.1.2	Děje při heterogenní fotokatalýze	13
2.1.1.3	Efektivita fotokatalýzy	14
2.1.1.4	Ovlivnění efektivitivy fotokatalýzy	15
2.1.1.5	Polovodičové fotokatalyzátory	17
2.1.2	Oxid titaničitý TiO_2	18
2.1.2.1	Krystalografie TiO_2	19
2.1.3	TiO_2 fotokatalýza	22
2.1.3.1	Chemické děje na povrchu TiO_2	24
2.1.3.2	Fotokatalytický rozklad mikroorganismů	26
2.1.3.3	Využití fotokatalytických TiO_2	28
2.2	Vytváření tenkých vrstev oxidů titanu	30
2.2.1	Elektrolytické nanášení	30
2.2.2	Nátěry	31
2.2.3	Metoda sol-gel	31
2.2.4	Chemická metoda CVD	31
2.2.5	Fyzikální metoda PVD	33
2.2.6	Fyzikálně chemická metoda PECVD	34
2.3	Plazmové výboje pro depozice tenkých vrstev	35
2.3.1.1	Radio-frekvenční výboj – RF	36
3	Cíle disertační práce	38
4	Použité experimentální metody	38
4.1	Depozice TiO_2 vrstev	39
4.1.1	Nízkotlaká metoda PECVD	39
4.1.1.1	Metodika PECVD depozice	41
4.1.2	Metoda PVD	42
4.1.3	Metoda PECVD atmosférického bariérového doutnavého výboje	42
4.2	Metody hodnocení TiO_2 vrstev	43
4.2.1	Testy fotokatalytických vlastností	43
4.2.1.1	Rozklad modelové organické látky	43
4.2.1.2	Rozklad steroidního hormonu hydrokortizonu	46
4.2.1.3	Antibakteriální testy TiO_2	47
4.2.1.4	Antivirové testy TiO_2	48
4.2.2	Metody studia dalších vlastností vrstev	49
4.2.2.1	Rutherfordova spektroskopie (RBS)	49
4.2.2.2	Analýza pružně odražených iontů (ERDA)	50
4.2.2.3	Mikroskopie atomárních sil (AFM)	50
4.2.2.4	Optická profilometrie	51
4.2.2.5	Rentgenová difrakční analýza (XRD)	52
4.2.2.6	UV/VIS spektrofotometrie	53
5	Experiment, výsledky a diskuze	56
5.1	Závislost fotokatalytické aktivity TiO_2 vrstev na depozičních parametrech	56
5.1.1	Depoziční podmínky	57
5.1.2	Fotokatalytická aktivita	59
5.1.3	Shrnutí výsledků	61
5.2	Depozice metodou PECVD z TiCl_4	61

5.3	Časový průběh fotokatalytického rozkladu AO7	63
5.4	Rozklad steroidního hormonu hydrokortizonu	65
5.5	Mikrobiologické testy TiO ₂ vrstev	66
5.5.1	Bakteriologické testy	68
5.5.1.1	Kvantifikace bakterií po interakci s TiO ₂ vrstvami	71
5.5.2	Virologické testy	74
5.6	Diagnostika vrstev	75
5.6.1	Chemické složení vrstev	75
5.6.2	Morfologie povrchu vrstev a RTG analýza	80
5.6.3	Transmitance vrstev	84
5.6.3.1	Stárnutí vrstev	87
6	Závěrečná diskuze dosažených výsledků a poznatků	88
7	Závěr	91
8	Použitá literatura	93
9	Publikační činnost autorky	102
9.1	Publikace v impaktovaných časopisech	102
9.2	Ostatní publikace	102
10	Granty	106
11	Prezentace výsledků na konferencích	107

1 Úvod

Titanoxidovým (TiO_2) vrstvám se v posledních letech věnuje velká pozornost nejenom pro jejich mechanickou a chemickou odolnost, ale také pro jejich unikátní fotokatalytické vlastnosti, které lze potenciálně využít pro zlepšení životního prostředí.

Novou éru výzkumu fotokatalytických vlastností TiO_2 zahájil objev fotokatalytického rozkladu vody na elektrodách z oxidu titaničitého pány Fujishimou a Hondou v roce 1972. Od té doby je porozumění základních procesů při fotokatalýze a zvýšení fotokatalytické efektivity TiO_2 předmětem zájmu mnoha výzkumných center a laboratoří na celém světě. Systematické sledování fotokatalýzy za účelem zlepšení životního prostředí však začalo až v devadesátých letech XX. století. Od té doby vzniká stále více odborných publikací týkajících se fotokatalýzy jako synergického efektu působení světelného záření a vybraného polovodiče. Dosud je však v oblasti fotokatalytických materiálů více otázek než odpovědí. [1]

Během fotokatalytické reakce působí oxid titaničitý jako katalyzátor rozkladu organických látek za působení ultrafialového (UV-A) záření. Při ní TiO_2 absorbuje UV záření a dochází k vygenerování párů „elektron-díra“, které reagují se všudypřítomným kyslíkem a vodou, za vzniku hydroxylových radikálů ($\cdot\text{OH}$) a superoxidových aniontů ($\cdot\text{O}_2^-$). Tyto látky následně způsobují rozklad organických látek a mikroorganismů [2-7].

Fotokatalýza tak ve spojení s vysokou chemickou odolností a absencí toxicity TiO_2 vrstev zajišťuje vyhledávané vlastnosti pro komerční použití v oblasti samočisticích, antibakteriálních (baktericidních), antivirových a protiplísňových (fungicidních) materiálů.

Baktericidní efekt fotokatalýzy TiO_2 byl doposud testován především na suspenzi z práškového TiO_2 (např. Degussa P25, Aldrich...) a na vrstvách TiO_2 nanášených metodou sol-gel [8,9,10]. Pozitivní výsledky ničení bakterií byly zřejmé jak u běžných fotosenzitivních bakterií (např. *Escherichia coli*) [2,4,11,12,13], tak u bakterií vysoce rezistentních na UV záření – např. *Enterobacter cloacae*, které jsou navíc i velmi rezistentní k antibiotikům [2]. Bylo prokázáno, že fotokatalýza účinně hubí i viry či plísně [2]. Prášková suspenze TiO_2 však způsobuje mnoho problémů především se separací práškového katalyzátoru ze suspenze po reakci [14,15,16]. Pro praktické aplikace je proto vhodnější použití fotoaktivních TiO_2 vrstev nežli práškové formy TiO_2 .

Dle doposud získaných poznatků by fotokatalýza TiO_2/UV mohla být také účinná na rozklad steroidních hormonů jako možných kontaminantů životního prostředí. [17, 18, 19].

Komplexní výzkum dané problematiky by umožnil úspěšné komerční využití v širokém spektru aplikací, např. v medicíně (antibakteriální povlaky nástrojů ...), při úpravě

pitné vody (fotokatalýza představuje možné řešení úpravy vody v tropech), či k využití v procesu filtrace vzduchu (při výrobě léků, elektronických součástek, v nemocnicích, čekárnách, ordinacích, školách, knihovnách, domácnostech...).

Pro praktické použití, jak již bylo uvedeno dříve, je nutný vývoj TiO_2 vrstev s co nejlepšími fotokatalytickými i mechanickými vlastnostmi. Pro depozici těchto vrstev jsou nejčastěji používány metody sol-gel, chemická depozice z plynné fáze (chemical vapour deposition (CVD)), plazmochemická depozice z plynné fáze (plasma enhanced chemical vapour deposition (PECVD)) a fyzikální metody depozice (physical vapour deposition (PVD)) s využitím magnetronového naprašování. Výsledné vlastnosti vrstev jsou silně závislé na použitých depozičních podmínkách. Je známo, že dobré fotokatalytické vlastnosti vykazují vrstvy s krystalickou strukturou TiO_2 ve formě anatasu (tj. modifikace TiO_2) [20,21]. Ten však za běžných podmínek vzniká až při teplotách vyšších než $500\text{ }^\circ\text{C}$. V porovnání s metodou sol-gel a CVD zajišťují metody PECVD a PVD nízkoteplotní depozici krystalických TiO_2 vrstev, což umožňuje potenciální použití širokého spektra substrátů. Nevýhodou metody PVD je vysoká směrovost a z toho vyplývající problematické vytvoření homogenní vrstvy na složitějších tvarových místech [22]. Tento problém odpadá při metodě PECVD plazmochemické depozice z plynné fáze, neboť se jedná o difúzní proces. Deponování TiO_2 vrstev metodou PECVD je však poměrně velmi komplikovaný proces s dosud nedostatečným pochopením všech dějů, které se při depozici uplatňují.

Cílem této práce je vývoj fotokatalytických TiO_2 vrstev metodou PECVD a hodnocení jejich fotokatalytické aktivity na rozklad organických látek a mikroorganismů.

Disertační práce je rozdělena do třech základních celků – Teoretická část, Použité experimentální metody a Výsledky experimentů a diskuze.

2 Teoretická část

2.1 Fotokatalýza

Pojem fotokatalýza vychází z názvu pro chemickou katalýzu, přičemž předpona foto vyjadřuje předpoklad současného působení záření.

Chemickou katalýzou se nazývá změna rychlosti chemické reakce způsobená látkami, které se reakcí chemicky nezmění. Katalyzátor se během reakce nespotřebovává, účastní se tvorby nestálých meziproduktů, které se dále rozpadají za vzniku produktu a katalyzátoru. Rozlišujeme katalýzu homogenní, kdy katalyzátor i reagující látka jsou v téže fázi, a heterogenní neboli kontaktní, kdy katalyzátor je zpravidla tuhá látka a vlastní reakční směs je plynná nebo kapalná. Fotolýza je rozklad látky vyvolaný světelným zářením.

Fotokatalýzou se tudíž nazývá proces urychlení některých chemických reakcí působením vhodného katalyzátoru a záření. Základním principem fotokatalýzy je vytvoření oddělených elektrických center v katalyzátoru účinkem světla a využití těchto center pro následné chemické reakce. Na záporném centru dochází k redukci, na kladném centru dochází k vysoce účinné oxidaci. Hlavní a nejpravděpodobnější reakcí je ale opětné sloučení obou center a degradace světelné energie na teplo.

Jednou z nejdůležitějších fotokatalytických reakcí pro život na Zemi je fotosyntéza. Jedná se o biochemický proces, při kterém se mění přijatá energie světelného záření na energii chemických vazeb. Tento proces je však velmi složitý, několikastupňový a některé otázky týkající se průběhu reakcí nejsou dosud dostatečně objasněny [23].

Ve své práci se nadále budu věnovat pouze heterogenní fotokatalýze na polovodičových materiálech, neboť ta byla základem mého výzkumu.

2.1.1 Fotokatalýza na povrchu polovodičových látek

Zakázaný pás mezi valenčním a vodivostním elektronovým energetickým pásem v polovodičových materiálech umožňuje při dodání určitého množství energie přechod elektronu z valenčního do vodivostního pásu a vytvoření tak oddělených elektrických center v těchto pásech. Energie dopadajícího záření musí být minimálně rovna rozdílu energií vodivostního a valenčního pásu polovodiče. Nosiče náboje poté mohou migrovat na povrch částice fotokatalyzátoru, kde reagují s látkami přítomnými v systému (naadsorbovanými na částici fotokatalyzátoru) [24]. Nejčastěji používaným polovodičem je oxid titaničitý v krystalické modifikaci anatasu. Rozdíl energií vodivostního a valenčního pásu monokrystalu

anatasu je roven 3,2 eV, proto je k excitaci elektronů nutné záření o vlnové délce menší než 388nm (UV záření).

2.1.1.1 Základní podmínka fotokatalýzy

Proces fotokatalýzy je inicializovaný absorpcí fotonů polovodičem. Pohlčení energie fotonu má za následek přechod elektronu ze základního do vyššího - excitovaného elektronového stavu. Pravděpodobnost přechodu elektronu do excitovaného stavu popisuje kvantová mechanika. Takový přechod se uskuteční pouze v případě, bude-li mít foton energii E (vztah 1) rovnou rozdílu energií mezi počáteční a koncovou hladinou energie elektronu [25].

$$E = h \cdot \nu \quad (1)$$

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (2)$$

kde h je Planckova konstanta [$\text{J} \cdot \text{s}^{-1}$]

ν je frekvence fotonu [s^{-1}]

c je rychlost světla [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$]

λ je vlnová délka [m]

2.1.1.2 Děje při heterogenní fotokatalýze

O heterogenní fotokatalýzu se jedná, jak již bylo napsáno, když katalyzátor a reagující látka nejsou v téže fázi. V případě fotokatalýzy na polovodičích je tudíž katalyzátorem pevná látka a vlastní reakční směs je v plynné nebo kapalně fázi.

Při heterogenní fotokatalýze dochází k absorpci záření vhodné vlnové délky v částici polovodiče - fotokatalyzátoru a následné excitaci elektronu e^- z valenčního do vodivostního pásu. Ve valenčním pásu zůstává kladný nosič náboje - díra h^+ a ve vodivostním pásu přebytečný elektron. Po krátké době však většinou dochází k zpětné rekombinaci elektronu a díry za současného uvolnění energie odpovídající tomuto přechodu. Po dobu existence je však pár elektron – díra velmi reaktivní a nachází-li se na povrchu, může pak reagovat spolu s molekulami, které jsou v kontaktu s tímto povrchem polovodiče [25-29].

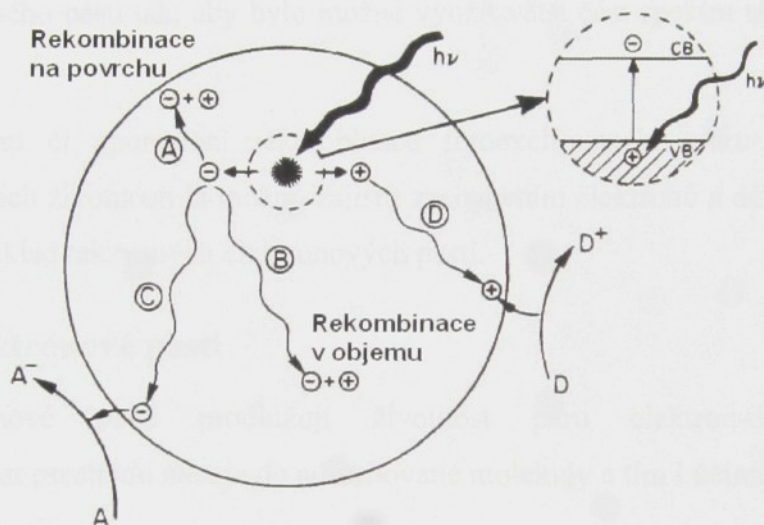
Na Obr. 1 jsou schematicky znázorněny děje doprovázející proces heterogenní fotokatalýzy:

- 1) absorpce světelné energie ($h \cdot \nu$) odpovídající velikosti zakázaného energetického pásu
- 2) excitace elektronu z valenčního do vodivostního energetického pásu – vznik páru elektron – díra

3) deexcitace:

- a) rekombinací elektronu a díry na povrchu částic polovodiče (Obr. 1 cesta A)
- b) rekombinací elektronu a díry v objemu částic polovodiče (Obr. 1 cesta B)
- c) přechod elektrického náboje do adsorbované látky (Obr. 1 cesta B, C)

Fotoindukovaný elektron přecházející z povrchu polovodiče do adsorbované organické nebo anorganické látky ad c) způsobuje redukci akceptorů (často kyslík) (Obr. 1cesta C). Díry pak mohou migrovat k povrchu, kde se rekombinují s donorovou látkou a tuto látku oxidují (často H_2O) (Obr. 1cesta D). Rekombinace elektronu a díry na povrchu i v objemu částic polovodiče ad a) b) je exotermní reakcí, která snižuje efektivitu procesu.



Obr. 1: Heterogenní fotokatalýza [28]

2.1.1.3 Efektivita fotokatalýzy

Efektivita fotokatalytického procesu se hodnotí pomocí kvantového výtěžku.

Kvantový výtěžek ϕ je dán tímto vztahem:

$$\phi \approx \frac{k_{CT}}{k_{CT} + k_R} \quad (3)$$

Kde vyjadřuje: k_{CT} - četnost vzniku párů elektron - díra

k_R - četnost rekombinací elektron - díra (objemových i povrchových)

V ideálním fotokatalytickém procesu nedochází k vzájemné rekombinaci elektronů a děr na povrchu ani v objemu a hodnota kvantového výtěžku je rovna jedné. V reálných

systémech se však rekombinace elektronů a děr uskutečňují a koncentrace elektronů a děr na povrchu si není rovna [30].

2.1.1.4 Ovlivnění efektivity fotokatalýzy

Z výše uvedeného je zřejmé, že jedním z rozhodujících faktorů efektivity fotokatalýzy na povrchu polovodiče je rekombinace elektronů a děr. Pro zvýšení efektivity fotokatalýzy je tudíž nutno zajistit dva základní požadavky:

1) Prodloužení životnosti párů elektron – díra

2) Zajištění migrace párů elektron – díra z objemu materiálu k jeho povrchu

Dále je z hlediska využitelnosti sluneční energie pro fotokatalýzu potřeba změnit energii zakázaného pásu tak, aby bylo možné využít větší část spektra slunečního záření. [28, 31-33].

Zamezení či zpomalení rekombinace fotoexcitovaného páru elektron-díra a tím prodloužení jejich životnosti je možno zajistit zachycením elektronů a děr na povrchu. K tomu lze využít například takzvaných elektronových pastí.

2.1.1.4.1 Elektronové pasti

Elektronové pasti prodlužují životnost páru elektron-díra, čímž zvyšují pravděpodobnost přechodu náboje do adsorbované molekuly a tím i účinnost fotokatalýzy

Jako elektronové pasti mohou sloužit například strukturní vady materiálu, malé množství příměsových prvků tzv. dopantů, modifikace povrchu kovovými nanočásticemi (působících jako Schottkyho bariéra), či kvantový efekt velikosti částic.

Jednou z možností potlačení rekombinace páru elektron-díra (na cca ns) je zachycení elektronů na strukturních vadách na povrchu i v objemu [28-30, 34-37]. Ty jsou zaneseny do polykrystalického materiálu již v průběhu jeho výroby (případně i dalším zpracováním, např. tepelným žíháním) a jejich charakter a množství jsou dány metodikou přípravy fotokatalyzátoru. Díky velkému výskytu povrchových vad mají energetické stavy elektronů na povrchu rozdílnou energii pásů nežli v objemu polovodiče. Energetické úrovně těchto stavů spadají pod horní okraj zakázaného pásu. Tyto elektronové stavy slouží jako pasti pro nosiče nábojů a pomáhají tak potlačit rekombinaci elektronů a děr. Nosiče náboje zachycené v takových místech jsou lokalizovány ke konkrétnímu místu na povrchu i v objemu. Obsazenost objemových a povrchových pastí je závislé na energetickém rozdílu mezi úrovní pasti a dolní hranou vodivostního pásu a na poklesu entropie po přeskočení elektronu do pasti.

Schottkyho bariéra vzniká při kontaktu mezi polovodičem a další fází (kapalnou, plynnou nebo kovem). Obecně zahrnuje přerozdělení elektrických nábojů a vznik dvouvrstev. Přenos nosičů náboje mezi polovodičem a kontaktní fází, nebo zachycení nosičů nábojů na povrchových vadách na rozhraní, způsobuje prostorový náboj vrstvy. Pro interakci polovodiče typu n (TiO_2) a roztoku jsou na povrchových vadách zachyceny elektrony. Povrch se tak stává záporně nabitý. Pro zachování celkové neutrality vznikne uvnitř vrstvy převaha kladného náboje. To způsobí posun oblasti energií valenčního a vodivostního pásu [28].

Kvantový efekt velikosti částic je pozorován pro velikost částic srovnatelných s velikostí de Broglieho vln nosičů náboje v polovodiči (tzn. velikost Q částic cca 10-100 Å) [25, 28]. Každá taková částice působí jako potenciálová jáma pro elektrony, které jsou v ní zachycené. Čím menší je velikost částice, tím vyšší je prahová energie fotonu, který může být absorbován. To znamená, že mohou absorbovat světlo vlnových délek menších než je určitá prahová hodnota λ_t , pro níž platí:

$$\lambda_t = \frac{c}{\nu_t} = \frac{h \cdot c}{E_t} \quad (4)$$

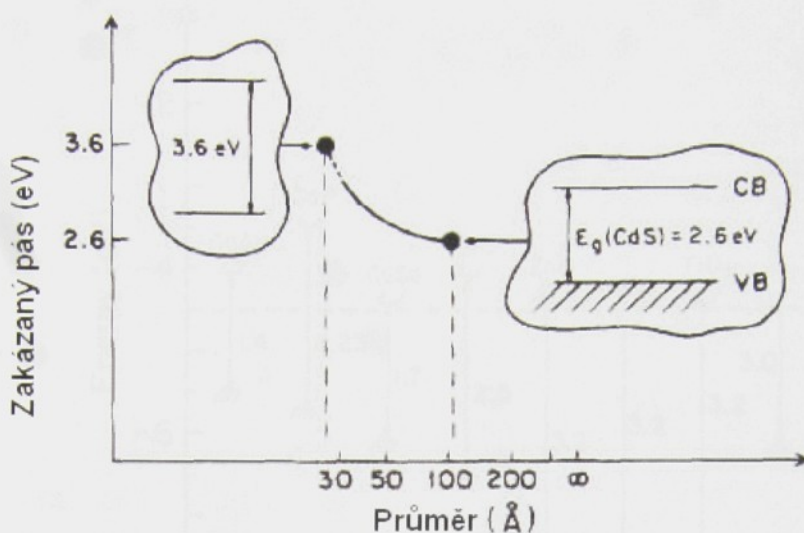
Kde c je rychlost světla [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$]

ν_t je prahová frekvence fotonu [s^{-1}]

h je Planckova konstanta [$\text{J} \cdot \text{s}$]

E_t je prahová energie fotonu [J]

Zvětší-li se tudíž částice stejného polovodiče (v rámci velikosti Q částic), zmenší se velikost zakázaného pásu, bude nižší energie potřebná k excitaci elektronu a absorbance vzorku bude posunuta k vyšším vlnovým délkám. Obr. 2 znázorňuje efektivní zvětšení zakázaného pásu pro CdS při snížení velikosti částic ze 100 na 30 Å [28]. Toto je pozorováno i změnou barvy vzorku k modrému odstínu. Očekává se, že tento anomální jev povede v budoucnu ke vzniku nových materiálů požadovaných vlastností [25].

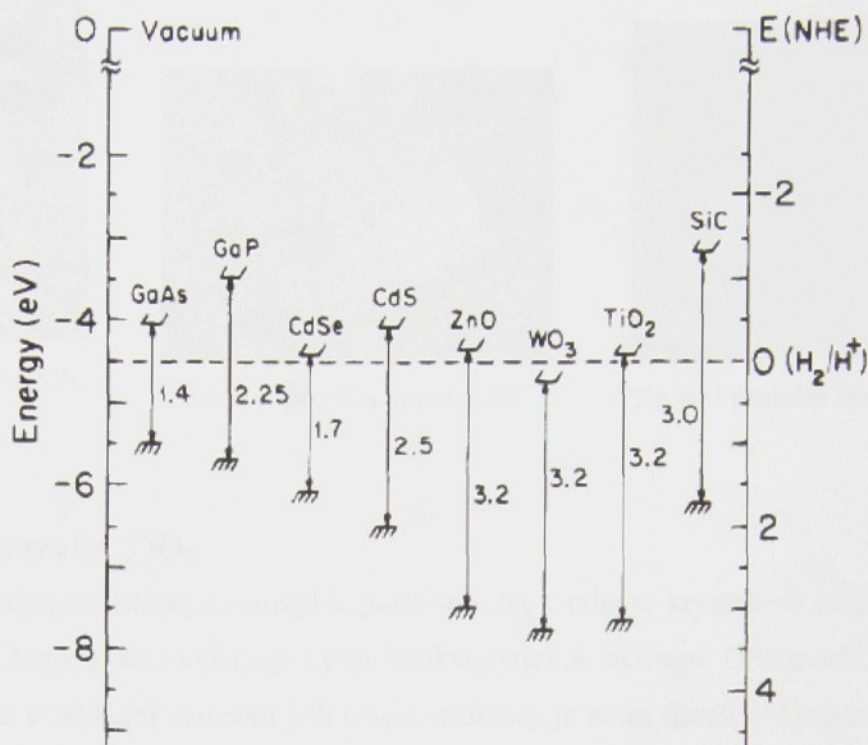


Obr. 2: Kvantový efekt velikosti částic na zakázaný pás polovodiče [28]

2.1.1.5 Polovodičové fotokatalyzátory

Schopnost polovodiče „darovat“ fotoindukovaný elektron adsorbované látce je závislá na poloze hran energie valenčního a vodivostního pásu polovodiče a redoxním potenciálu adsorbantu. Úroveň potenciálu akceptorů elektronů musí ležet z termodynamického hlediska pod potenciálem vodivostního pásu polovodiče (musí být kladnější). Aby mohl donor darovat elektron prázdné díře, musí ležet úroveň jeho potenciálu nad potenciálem valenčního pásu polovodiče (musí být zápornější). Z tohoto hlediska se jeví jako jeden z nejvýhodnějších fotokatalyzátorů oxid titaničitý TiO_2 [28].

Na Obr. 3 jsou znázorněny polohy hran elektronových energetických pásů vybraných polovodičů v porovnání k úrovni termodynamické energie vakua a k normální vodíkové elektrodě ve vodném elektrolytu při hodnotě $\text{pH}=1$.



Obr. 3: Polohy elektronových energetických pásů pro různé polovodiče ve vodném elektrolytu při pH=1 [28]

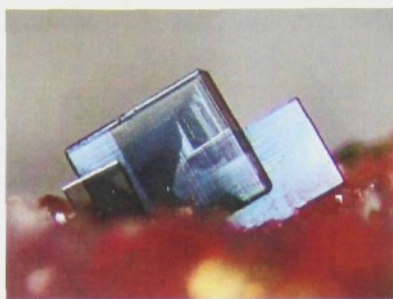
2.1.2 Oxid titaničitý TiO₂

Titan je sedmým nejrozšířenějším kovem v zemské kůře. V malém množství je obsažen ve většině minerálů a mezi jeho nejvýznamnější rudy patří ilmenit - (FeTiO₃ oxid železnato-titaničitý) a rutil (TiO₂ - oxid titaničitý). Titan je zastoupen i na měsíčním povrchu – horniny, které získala mise Apollo 17 obsahují přibližně 12 % TiO₂.

Prakticky nejvýznamnější sloučeninou titanu je oxid titaničitý (TiO₂). Jedná se o velmi stabilní sloučeninu s teplotou tání 1870 °C, která se v přírodě nachází ve třech krystalických modifikacích, kterým odpovídají 3 různé minerály – **rutil** (tetragonální mřížka; $a=b=4,584\text{Å}$, $c=2,953\text{Å}$), **anatás** (tetragonální mřížka; $a=b=3,782\text{Å}$, $c=9,502$), **brookit** (romboedrická mřížka; $a=5,436\text{Å}$, $b=9,166\text{Å}$, $c=5,135\text{Å}$) (Obr. 4). Synteticky jsou vyráběny další modifikace - Bronze TiO₂(B), Columbite TiO₂(II), Baddeleyite TiO₂(III), Hollandite TiO₂(H) a Ramsdellite TiO₂(R) [38-40].



Obr. 4 Přírodní podoba rutilu[41]



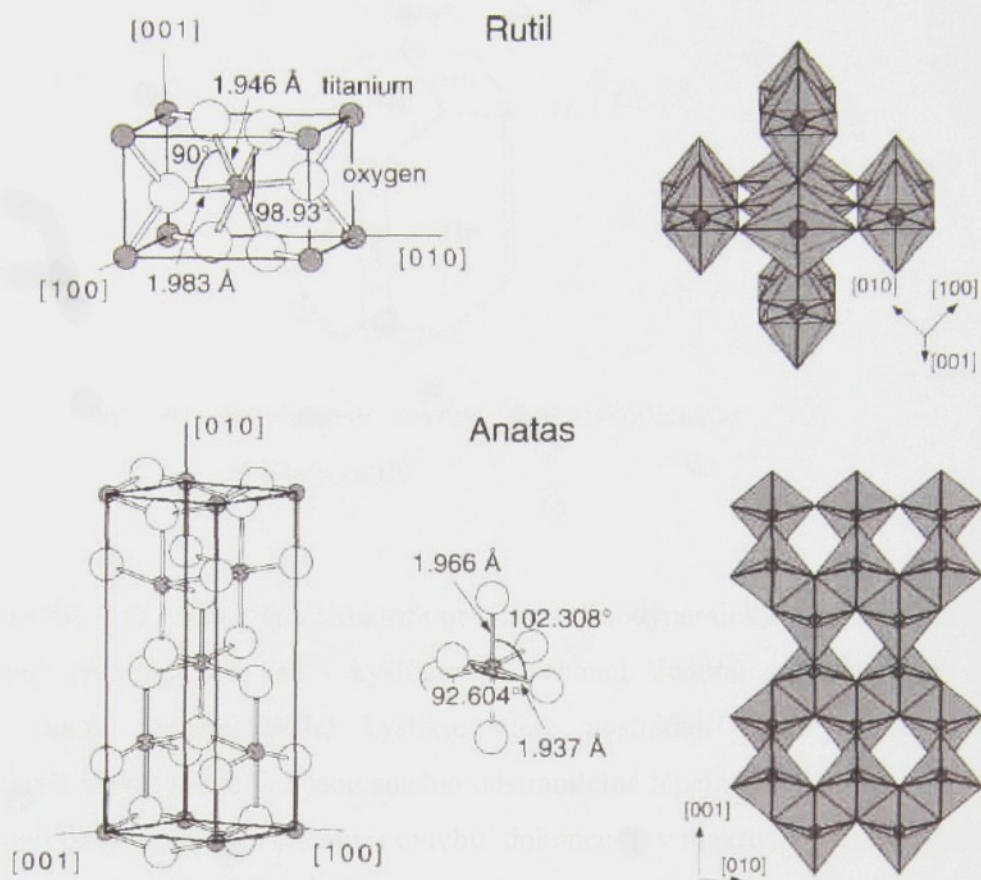
Přírodní podoba anatasu [42]



Přírodní podoba brookitu [44]

2.1.2.1 Krystalografie TiO_2

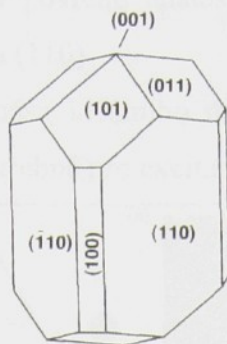
Pro fotokatalytické účinky se obvykle používají dvě základní krystalové struktury TiO_2 – rutil a anatas, přičemž anatas vykazuje vyšší fotokatalytickou aktivitu. Obě modifikace mají tetragonální mřížku a základní stavební jednotkou struktury je atom titanu obklopený 6 atomy kyslíku tvořící více či méně zkroucené oktaedry. Tyto dvě krystalové struktury se od sebe liší určitou mírou zkroucení každého osmistěnu a jejich vzájemným uspořádáním. Obr. 5 znázorňuje elementární buňku rutilu a anatasu. Každý Ti^{4+} iont je obklopen O^{2-} ionty. Vzdálenosti Ti-Ti anatasu jsou oproti rutilu větší (3,79 a 3,04 proti 3,57 a 2,96 v rutilu), zatímco vzdálenosti Ti-O jsou v anatasu menší (1,934 a 1,980 proti 1,949 a 1,980 v rutilu). V rutilové struktuře je každý z oktaedrů obklopen 10 sousedními oktaedry, avšak v anatasu pouze 8. Tento rozdíl ve struktuře způsobuje rozdílnou hustotu anatasu (3830 kg/m³) a rutilu (4240 Kg/m³) a jejich rozdílnou elektronovou pásovou strukturou. Index lomu je pro rutil 2,9467 a pro anatas 2,5688 [40].



Obr. 5: Krystalová struktura rutilu a anatasu [40]

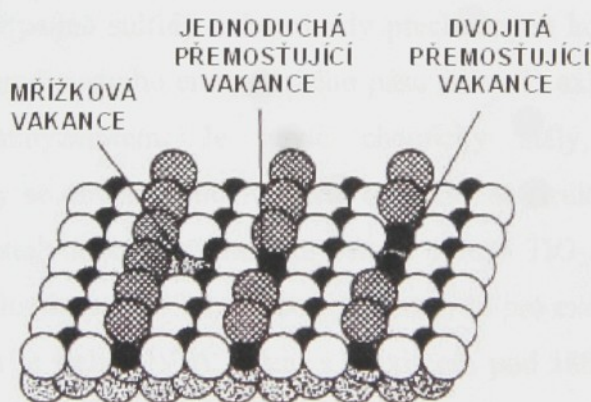
Monokrystal rutilu

V odborných publikacích je v souvislosti s fotokatalytickou aktivitou TiO_2 nejčastěji studován povrch termodynamicky nejstálější roviny monokrystalu rutilu s orientací (110) (Obr. 6) [28, 40]. Studium této struktury ukázalo, že skladba elektronových energetických pásů téměř ideálního TiO_2 povrchu je v podstatě stejná jako v celém objemu rutilu. Velikost zakázaného pásu ideálního monokrystalu rutilu jsou 3eV, což odpovídá vlnové délce světla 414 nm potřebné pro excitaci elektronu.



Obr. 6: Krystalové roviny makroskopického krystalu rutilu

Na Obr. 7 je znázorněná struktura povrchu termodynamicky nejstabilnější roviny (110) s třemi typy povrchových vad - kyslíkových vakancí. Jednou z příčin jejich vzniku jsou takzvané atomy přemostujícího kyslíku, které postrádají jednu vazbu k atomu Ti v nejvrchnější vrstvě povrchu a jsou snadno odstranitelné tepelným žháním. Výsledné bodové defekty ovlivňují celkovou chemii povrchu dokonce i v makroskopickém měřítku a mají pozitivní vliv na jeho fotokatalytickou aktivitu [40].



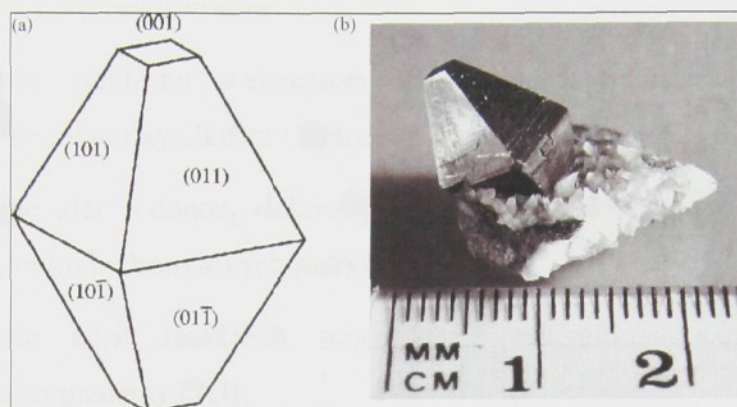
Obr. 7: Defektní místa na TiO_2 (110) povrchu (atom kyslíku - bílý, atom titanu černý, atom přemostujícího kyslíku – šedý) [28]

Monokrystal anatasu

Struktura anatasu vykazuje nejčastěji přednostní orientaci krystalové roviny (101) (Obr. 8). Zřídka se vyskytuje i anatas s přednostní orientací (001), který je však velmi nestabilní. Anatas (001) byl prokázán ve vzorcích lehce kontaminovaných uhlíkem [44].

Předpokládá se, že na povrchu anatasu (101) vznikají bodové defekty podobným způsobem jako v případě rutilu (110).

Velikost zakázaného pásu ideálního monokrystalu anatasu je 3,2 eV, což odpovídá vlnové délce světla 388 nm potřebné pro excitaci elektronu.



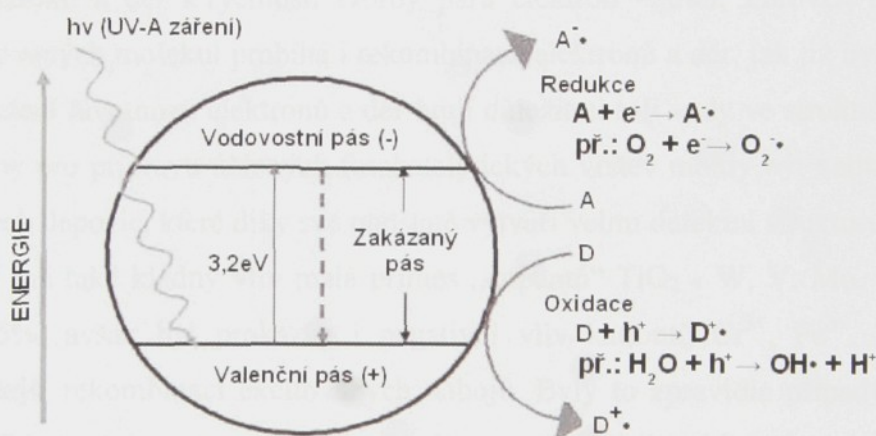
Obr. 8: Krystalové roviny makroskopického krystalu anatasu [39]

2.1.3 TiO_2 fotokatalýza

Ačkoliv byly jako potenciální fotokatalyzátory zkoušeny i jiné látky s obsazenou valenční sférou a volnou vodivostní sférou pro vstup elektronů, které mají vlastnosti polovodičů (oxidy, případně sulfidy nebo nitridy přechodných kovů), je pro svou výhodnou polohu valenčního a vodivostního energetického pásu (Obr. 3) **oxid titaničitý TiO_2** technicky nejvýznamnějším katalyzátorem. Je navíc chemicky stálý, levný a netoxický. Pro fotokatalytické účinky se obvykle používá oxid titaničitý se strukturou anatasu, neboť anatas vykazuje vyšší fotokatalytickou aktivitu než ostatní formy TiO_2 . Velikost zakázaného pásu ideálního monokrystalu anatasu je 3,2 eV, což znamená, že pro excitaci elektronů z valenčního do vodivostního pásu je třeba UV-A záření s maximem pod 388 nm. Proto zatím nelze pro TiO_2 fotokatalýzu účinně využít sluneční energii. Rychlost zpětného sloučení excitačních nábojů je u něj relativně rychlá. Proto se dnešní výzkum soustředí především na studium uspořádání krystalické a povrchové struktury TiO_2 katalyzátoru tak, aby se zvýšila jeho schopnost absorbovat světlo o vyšších vlnových délkách a aby se prodloužila životnost vzniklých párů elektron-díra. Doprovodnou vlastností fotokatalytické aktivity TiO_2 vrstev je jeho schopnost hydrofilizovat svůj povrch účinkem světla [45].

Na Obr. 9 je zobrazen princip TiO_2 fotokatalýzy. Předpokládá se, že probíhá v těchto základních krocích:

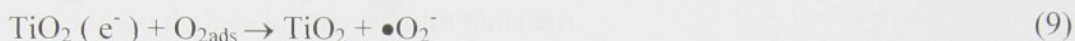
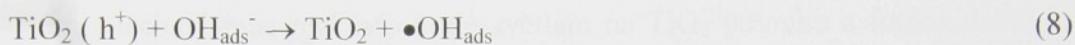
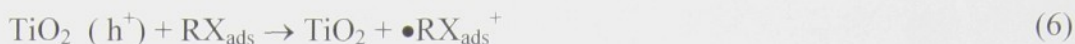
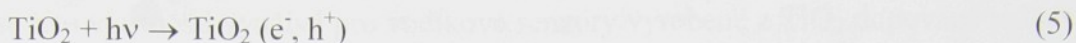
1. Absorpce UV-A záření s vlnovou délkou menší než 388nm
2. Excitace elektronů z valenčního do vodivostního elektronového energetického pásu přes zakázaný pás 3,2 eV
3. vznik párů elektron-díra
4. reakce elektronů s akceptory elektronů a redukce této látky (především s molekulami kyslíku za vzniku superoxidových aniontů ($\text{O}_2^{\cdot-}$))
5. reakce „děr“ s donory elektronů a oxidace této látky (především s molekulami vody za vzniku hydroxylových radikálů ($\text{OH}^\cdot$))
6. reakce silně reakčních produktů – radikálů – s organickými látkami a mikroorganismy [2,3].
7. rozklad organických látek a mikroorganismů



Obr. 9: Princip TiO_2 fotokatalýzy [28]

O všech detailních reakcích probíhajících na povrchu TiO_2 katalyzátoru se dodnes vedou spory. Hlavní podstatou však zůstávají adsorbované molekuly vody a kyslíku. Jsou-li adsorbované molekuly vody zoxidovány děrami, vytváří se hydroxylové radikály ($\text{OH}^\cdot$). Tyto radikály pak mohou reagovat s organickými sloučeninami, vytvářejíce zpočátku volné radikály (nestabilní molekuly, které mají jeden nespárovaný elektron). Přítomný molekulární kyslík má také nespárované elektrony, a proto ochotně reaguje s těmito volnými radikály. Vytváří organické peroxidové radikály, které k tomu, že obsahují nespárovaný elektron, obsahují nyní také dva kyslíky, a mohou se tudíž účastnit řetězových reakcí a rozkládat organické materiály.

Předpokládá se, že při TiO_2 fotokatalýze probíhají tyto základní reakce redukce a oxidace adsorbantů [40]:



Předpokládá se, že úplná oxidace organických látek vede na oxid uhličitý, vodu a anorganické soli. Mechanismus těchto reakcí však dodnes není zcela objasněn. [46,47].

Účinnost fotokatalytického rozkladu si lze jednoduše představit jako poměr rychlosti rekombinace elektronů a děr k rychlosti tvorby párů elektron – díra. Zároveň s přenosem náboje do adsorbovaných molekul probíhá i rekombinace elektronů a děr, jak již bylo popsáno dříve. Na prodloužení životnosti elektronů a děr hrají důležitou roli vady ve struktuře povrchu materiálu. Proto by pro přípravu účinných fotokatalytických vrstev mohly být velmi efektivní metody plasmových depozic, které díky své podstatě vytváří velmi defektní strukturu TiO_2 . Pro zvýšení účinnosti má také kladný vliv malá příměs „dopantů“ TiO_2 - W, V, Mo, Sn, Cr, Fe v množství 1 - 5%, avšak byl prokázán i negativní vliv kationtů Cr^{3+} , Fe^{3+} , Na^+ , které přispívaly k rychlejší rekombinaci excitovaných nábojů. Byly to zpravidla případy infiltrace těchto iontů z podkladových vrstev nosiče katalyzátoru z alkalického skla nebo nerezové oceli [46,47].

V literatuře se uvádí [45], že vyšší citlivosti katalyzátoru ke slunečnímu záření (tzn. posun absorpance TiO_2 do viditelného světla) je možné dosáhnout náhradou několika atomů kyslíku v krystalové stavbě TiO_2 dusíkem.

2.1.3.1 Chemické děje na povrchu TiO_2

Adsorpce atomů a molekul na povrchu TiO_2 a jejich disociace nebo reakce s dalšími molekulami jsou v poslední době intenzivně studovány. Jedná se o velmi složitý a dosud ne zcela objasněný proces. Při chemisorpci hraje velkou roli vliv defektních míst na povrchu, především kyslíkových vakancí (Obr. 7), působících jako elektronové donory. Tyto vady významně ovlivňují fotokatalytickou účinnost TiO_2 , jak již bylo popsáno dříve.

Adsorpce vodíku

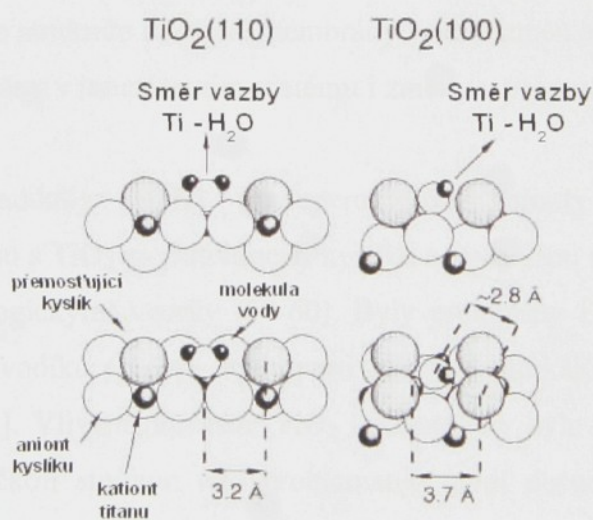
Hlavními adsorpčními místy na povrchu TiO_2 pro vodík jsou kyslíkové vakance. V praxi se této vlastnosti využívá pro vodíkové senzory vyrobené z TiO_2 dopované palladiem [28].

Adsorpce H_2O

Detailní mechanismus rozkladu vody světlem na TiO_2 povrchu a fotooxidační, nebo redukční reakce jsou dodnes kontroverzním tématem.

Henrych a kolektiv objevil, že po adsorpci vody na mírně defektním povrchu TiO_2 vznikají při teplotě 300K hydroxylové skupiny.

Schematický model interakce vody na (110) a (100) povrchu rutilu TiO_2 dle Hendersona [48] je na Obr. 10. Molekula vody „sedí“ na povrchu TiO_2 tak, že vazby O-H „trčí“ ven. Na TiO_2 (110) je vzdálenost mezi molekulou vody a vedlejším atomem přemostujícím kyslíku 3,2 Å, což mezi nimi znemožňuje vznik vodíkového můstku. Na TiO_2 (100) je vzdálenost O-O mezi molekulou adsorbované vody a atomy přemostujícím kyslíku menší povolující vznik vodíkových můstků a disociaci. [49-53].



Obr. 10: Model interakce molekuly vody s TiO_2 povrchem (110) a (100) [40]

Disociace vody na kyslíkových vakancích má dle Wang [54,55] ještě další, makroskopický efekt schopnosti smáčivosti povrchu vodou. TiO_2 povrchy jsou olejofilní a hydrofobní. Jakmile se však vzorek TiO_2 vystaví UV záření, kontaktní úhel vodní kapky klesá téměř k nule. Tento jev je přisuzován povrchovým vakancím, ve kterých se voda disociuje a vytvoří se tak mikroskopické hydrofilní domény [54,55].

Adsorpce kyslíku

Při adsorpci kyslíku na TiO_2 (110) hraje důležitou roli přemístění náboje z povrchového místa TiO_2 do adsorbované molekuly kyslíku. Jak uvádí Göppel [56], během chemisorbce kyslíku dochází ke vzniku formace $\bullet\text{O}_2^-$. Kyslíková adsorpce nastává na defektních místech povrchu (na kyslíkových vakancích). Bylo zjištěno, že na stechiometricky čistém TiO_2 (110) povrchu se při teplotě 100K kyslík neadsorbuje.

2.1.3.2 Fotokatalytický rozklad mikroorganismů

Podstatou fotokatalytického rozkladu mikroorganismů (bakterií, virů, plísní...) jsou hydroxylové radikály ($\bullet\text{OH}$) a superoxidové anionty ($\bullet\text{O}_2^-$), které následně způsobují jejich rozklad [2,3]. Předpokládá se, že mechanismus rozkladu bakterií probíhá pomocí peroxidace fosfolipidových komponentů lipidových membrán, způsobující poruchu buněčných membrán, následovanou ztrátou základních buněčných funkcí. To ve výsledném efektu způsobuje destrukci a následně i zánik celé buňky.[2-7].

Ve většině případů fotokatalytického působení se jedná o synergický efekt působení UV-A záření a fotokatalytického působení TiO_2 , neboť jednotlivé bakterie jsou více či méně citlivé i na samotné UV záření. Vystavení bakterie UV záření může způsobit u citlivých bakterií vážné změny ve struktuře buněčné membrány včetně změn aktivity vázaných enzymů, metabolické změny, změny v transportním systému i změny v propustnosti membrán vedoucí k buněčné smrti.

Hydroxylové radikály ($\bullet\text{OH}$) a superoxidové anionty ($\bullet\text{O}_2^-$) vznikající ve fotokatalytickém procesu s TiO_2 za přítomnosti kyslíku a vody jsou obecně známy jako látky vysoce reaktivní s biologickými vzorky [57-60]. Byly prokázány i další formy reaktivních látek včetně peroxidu vodíku (H_2O_2), hydroperoxidových radikálů ($\text{HO}_2\bullet$) a singletového kyslíku ($^1\text{O}_2$) [57,60,61]. Vlivem působení TiO_2 fotokatalýzy bylo také popsáno poškození chromozomů DNA. Ačkoli studium této problematiky není dosud ukončeno a podrobný mechanismus procesu je stále neznámý [13], je evidentní, že ve výsledném efektu dochází k deaktivaci buňky.

V nejstarších publikacích byla baktericidní aktivita TiO_2 přisuzovaná zamezení dýchání buňky ve spojení se snížením množství Koenzymu A. [62] Později byly fotokatalytické změny spojovány s působením reaktivních forem kyslíku, způsobujících významné změny v buněčných membránách, vedoucí k destrukci buněčné stěny a tím i k buněčné smrti. Kikuchi et al.[60] naznačuje, že nejenom hydroxylové radikály, ale i společný účinek peroxidu vodíku spolu se superoxidovými radikály, jsou odpovědné za ničící efekt na bakterie.

Poslední studie se shodují, že mechanismus rozkladu bakterií probíhá pomocí peroxidace fosfolipidových komponentů lipidových membrán, způsobující poruchu buněčných membrán následovanou ztrátou základních funkcí jako např. respirační aktivity vedoucí k zániku buněk. Nejpersvědčivější důkaz o destrukci buněčné membrány v procesu fotokatalýzy přednesl Sunada a kolektiv [63], který prokázal současně probíhající destrukci endotoxinů produkovaných bakterií *E.coli*.

Hlavní výhoda fotokatalýzy je spatřována v tom, že by mohla být účinně použita především pro destrukci bakterií vysoce odolných vůči ostatním vlivům.

2.1.3.2.1 Bakterie

Bakterie jsou jednoznačně nejrozšířenější skupinou organismů na světě. Je možno je nalézt v půdě, vodě, ovzduší i jakožto symbionty uvnitř a na povrchu mnohobuněčných organismů. Vyskytují se mezi nimi druhy, které se specializují na osidlování prostředí, kde by ostatní organismy mohly přežívat jen stěží (vroucí voda v sopečných jezerech, nejvyšší vrstvy atmosféry). Některé druhy jsou dle výzkumů s to přežít i ve vesmíru – ve vakuu a při teplotě $-270\text{ }^{\circ}\text{C}$. [64,65]

Bakterie jsou jednobuněčné organizmy s prokaryotním typem buňky, jejichž povrch je kryt buněčnou stěnou s peptidoglykanovou kostrou. Jejich buňky jsou charakteristické nukleotidem - jadernou oblastí, která je jen u velmi málo druhů oddělena od cytoplazmy membránou.

Struktura buněčné stěny je významný taxonomický znak u bakterií, podle něhož se rozdělují na tzv. G+ (Grampozitivní) a G- (Gramnegativní) bakterie. U G+ bakterií je peptidoglykanová kostra vícevrstevná, přičemž na její zevní stranu jsou navázány molekuly teikoové kyseliny (ribitolteikoová, glycerolteikoová). Buněčná stěna G- bakterií je tenčí, neobsahuje teikoové kyseliny, avšak přiléhá k ní ještě vnější membrána s bohatě zastoupenými lipoproteiny a především lipopolysacharidy, které se podílejí na antigenních vlastnostech bakteriálního povrchu. Morfologicky tvoří buňky bakterií několik základních typů: koky (monokoky, diplokoky, tetrakoky, sarciny, streptokoky, stafylokoky), tyčky a zakřivené bakterie (vibria, spirily, spirochety) [67].

Na Obr. 11 je zástupce G- bakterií typu tyček - *Escherichia coli*, které se běžně vyskytují například ve střevní mikroflóře člověka.



Obr. 11: Bakterie *Escherichia coli* (SEM) [66]

2.1.3.2.2 Viry

Virus je struktura nacházející se na hranici mezi živým a neživým organismem, či spíše jen komplikovanější makromolekula. Nejprimitivnější viry obsahují pouze svoji genetickou informaci ve formě DNA nebo RNA, které jsou uloženy v kapsidě, a několik málo proteinů tvořících virový obal. Viry jsou schopny reprodukce, vytvářejí vlastní proteiny a replikují vlastní DNA nebo RNA. Nic z toho však nedokážou bez hostitelské buňky, neboť nemají žádný vlastní metabolismus, žádný zdroj energie. Buňka slouží jen jako biologická továrna a sklad náhradních dílů potřebných pro vznik nových virů. Po splnění této role dochází k destrukci této buňky a nové viry se šíří dál i mimo napadený organismus[67].

2.1.3.3 Využití fotokatalytických TiO_2

Fotokatalytické postupy se zdají být perspektivní jako ekologicky příznivé řešení pro čištění vody a vzduchu, kontaminovaných toxickými znečišťujícími látkami, dlouhodobě zatěžujícími životní prostředí. Při potenciálním využití slunečního záření pracují i bez nároku na energii z fosilních zdrojů. Lákavou perspektivou je řešení recyklace odpadních vod, řešení kvality superčistých i pitných vod v nemocničním použití, čištění vzduchu v pracovních prostorech, jakož i možnost vytvoření antibakteriálních a antivirových povrchů na chirurgických nástrojích, stěnách v nemocničních operačních sálech a sanitárních místnostech, protiplísňových úpravách materiálu, samočisticích povrchů na výškových budovách, nemlžících se povlaků na automobilová skla. Uplatnění fotokatalytických TiO_2 je také nadějně v solárních člancích a v biosenzorech [33].

Pro využití TiO_2 v těchto uplatněních je však nutné pochopení všech procesů spojených s fotokatalýzou a zvládnutí technologií výroby materiálů s požadovanými vlastnostmi.

Nejvíce rozšířeným komerčním produktem fotoaktivního TiO_2 je práškový materiál s fotokatalytickým účinkem – většinou se jedná o směs rutilu a anatasu (např. Degussa P25 je složena z 80 % anatasu a 20 % rutilu). Zde však vzniká další problém - jak následně odstranit prášek. Pro úspěšné zavedení TiO_2 do praktických aplikací je proto nutné zvládnutí technologie depozic tenkých fotokatalyticky aktivních TiO_2 vrstev s výbornými tribologickými vlastnostmi na rozličné substráty jak z hlediska materiálu, tak i tvaru.

Současné problémy, které je nutné řešit, lze shrnout do těchto základních směrů:

- Základní výzkum fotokatalyzátoru s vysokou účinností při působení sluneční energie
- Vývoj technologie zajišťující depozici tenkých vrstev s vysokou adhezí na tvarově složený substrát.
- Podrobný výzkum všech reakcí uplatňujících se v konkrétních situacích s cílem vyloučení rizika vedlejšího škodlivého účinku
- Vývoj aplikačních technologií

Největší praktické využití TiO_2 však stále nachází jeho amorfni prášková forma bez fotokatalytických účinků, nazývaná titanová běloba, která je široce používána jako velmi kvalitní bílý pigment.

2.2 Vytváření tenkých vrstev oxidů titanu

Vzhledem k tomu, že fotokatalýza probíhá na povrchu TiO_2 , hlavní zájem pozornosti se upíná k tenkým vrstvám TiO_2 . Použití práškové formy TiO_2 je méně vhodné, neboť otevírá další problémy s jeho následnou separací.

Základní snahou je vytvořit tenkou nanokrystalickou TiO_2 vrstvu s vysokou adhezí k povrchu substrátu, který musí být odolný vůči fotokatalytickému napadení.

Pro přípravu tenkých vrstev se používá velké množství metod, které lze rozdělit do dvou základních skupin:

- **„Mokré“ metody depozice:**

- Elektrolytické nanášení
- Nátěry a nástřiky
- Sol-gel

- **„Suché“ metody depozice:**

- CVD - Chemická depozice z plynné fáze (Chemical Vapour Deposition)
- PVD - Fyzikální metoda depozice z plynné fáze (Physical Vapour Deposition)
- PECVD - Plasmochemická depozice z plynné fáze (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition)

Jednotlivé metody mají ještě řadu modifikací, které umožňují připravovat vrstvy požadovaných vlastností na různé typy substrátů jak z hlediska materiálu, tak tvaru.

Mokré metody nebyly předmětem mého výzkumu, proto se jim i v teoretické části budu věnovat jen okrajově:

2.2.1 Elektrolytické nanášení

Mezi nejstarší technologie vytváření tenkých vrstev patří elektrolytické nanášení, nátěry a nástřiky.

Elektrolytické depoziční procesy jsou založeny na vylučování povlaků z elektrolytu působením elektrického pole mezi dvěma elektrodami. Jestliže jsou elektrody připojeny ke zdroji stejnosměrného napětí (DC), kladně nabití ionty se v elektrolytu pohybují směrem ke katodě a negativně nabití ionty obráceně. Tento pohyb iontů elektrolytem vytváří elektrický proud. Elektrolýza převádí elektrickou energii na chemickou energii, která je v elektrolytických reakcích spojena se změnou oxidačního stavu v části obvodu (v elektrolytu, na anodách nebo na rozhraní) [68].

2.2.2 Nátěry

Fotokatalytické vrstvy jsou často nanášeny z výchozích disperzí práškového TiO_2 s pojivem například tiskařskými metodami. Mají výhodu dobré reprodukovatelnosti, zpravidla ale zatím vyžadují další úpravu nanesené vrstvy [23].

2.2.3 Metoda sol-gel

Pod pojmem „metoda sol-gel“ rozumíme skupinu postupů přípravy oxidických a dalších keramických materiálů, jejichž společnými znaky jsou homogenizace výchozích složek ve formě roztoku, jejich převod na sol a následně na gel při zachování jejich homogenity [69-71]. Tato typicky chemická metoda umožňuje jednoduchým postupem bez nutnosti velmi nákladných vakuových zařízení připravovat širokou škálu tenkých vrstev velmi rozdílného chemického složení včetně materiálů, které jinými metodami připravit nelze [81, 72].

Pro nanášení solu na substráty se používá řada technik, jejichž výběr je dán hlavně velikostí a tvarem substrátu a technologickými požadavky. Pro výzkum i praxi se používají hlavně techniky vytahování (dip-coating) a odstředování (spin-coating) [72].

Metoda sol – gel zajišťuje vysokou homogenitu připravených materiálů s dosažením vysoké čistoty a přesného složení. Nevýhodou této technologie je však poměrně vysoká teplota konečného zpracování - např. pro tenké vrstvy TiO_2 cca 400 °C, pro tenké vrstvy SiO_2 cca 600 °C - a tím i omezený výběr vhodných substrátů.

2.2.4 Chemická metoda CVD

Technologie CVD (Chemical Vapour Deposition) patří mezi nejstarší a nejlépe propracovanou „suchou“ depozici z plynné fáze. Je založena na principu vytváření povlaku na substrátu reakcí chemických sloučenin přiváděných k jeho povrchu v plynném stavu při teplotě cca 1000°C [73]. Princip depozičního zařízení vhodného pro vytváření tenkých vrstev metodou CVD je schematicky znázorněn na Obr. 12. Řízení přívodu plynů umožňuje vytvářet gradientní vrstvy různého složení, jako silicid titanu TiSi_x , nitrid titanu TiN_x , karbid titanu TiC_x , oxid titanu TiO_x apod. na tomtéž zařízení [22].

Jednou z největších předností této metody je difúzní charakter depozice umožňující povlakování tvarově složitých substrátů zařízení .

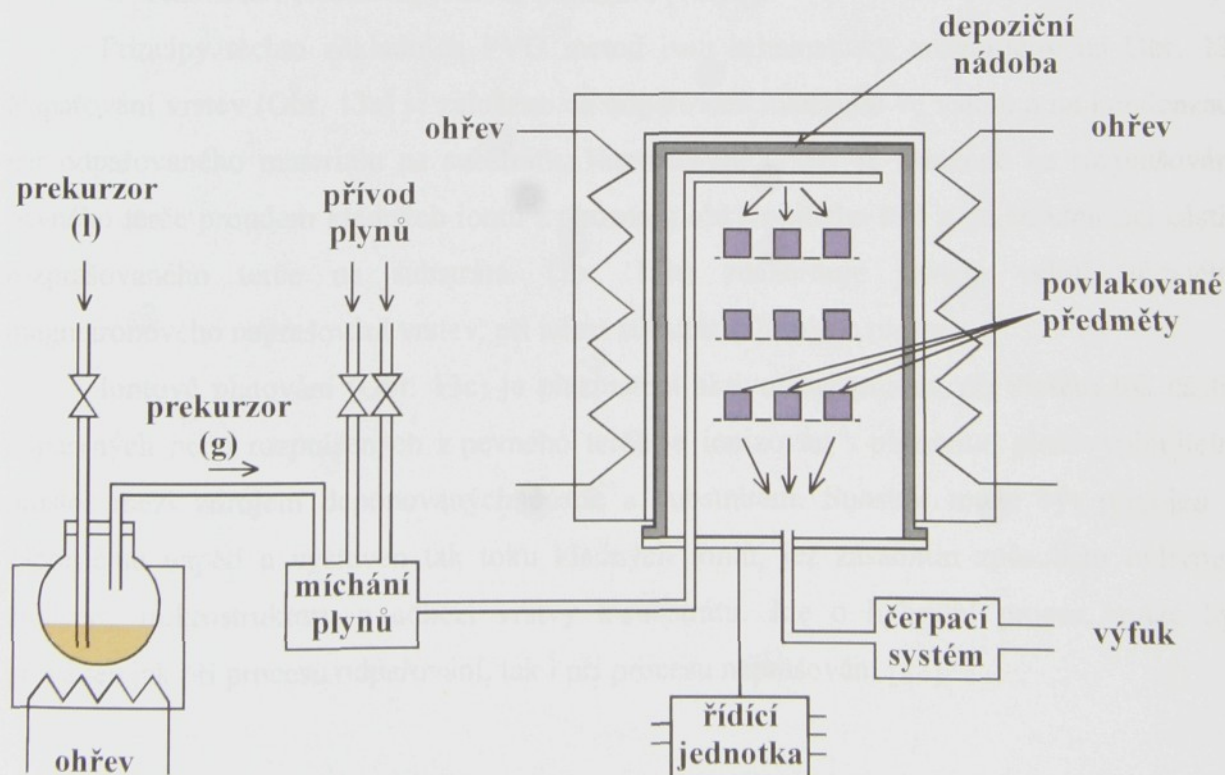
Díky široké škále výchozích látek v podobě at' již organických nebo anorganických sloučenin lze v současné době připravit materiály prakticky všech prvků. Metody CVD, které

využívají organokovové komplexy jako výchozí látky, označujeme jako MOCVD (Metal Organic Chemical Vapour Deposition).

Třebaže technologie CVD přípravy tenkých vrstev je dnes dobře propracována, její použití je značně omezeno vysokou teplotou depozičního procesu. V řadě případů nelze metodu CVD použít, protože depoziční teplota musí být nízká, aby nedošlo k tepelné degradaci základního materiálu. Kromě toho má CVD technologie řadu závažnějších nedostatků, jako je:

1. vysoká energetická náročnost - plyne z vysoké depoziční teploty cca 1000°C ,
2. dlouhý pracovní cyklus cca 8 až 10 hodin - dlouhé nabíhání na pracovní teplotu a dlouhé chladnutí po skončení depozice,
3. ekologické problémy - pracuje s chemikáliemi, jejichž zplodiny je třeba likvidovat, aby neunikaly do ovzduší [74].

Výše uvedené skutečnosti jsou hlavními důvody, proč se hledají a zkoumají i jiné způsoby přípravy tenkých vrstev. Pro depozici kvalitních vrstev při teplotách 500°C a nižších jsou velmi perspektivní fyzikální metody PVD a plazmochemické metody PECVD založené na procesech probíhajících v plazmatu za sníženého tlaku [75-77].



Obr. 12: Schematické zobrazení zařízení pro chemickou depozici tenkých vrstev, (l) tekutá fáze prekurzoru, (g) plynná fáze prekurzoru [78].

2.2.5 Fyzikální metoda PVD

Do této skupiny zařazujeme dvě hlavní metody vytváření povlaků z plynné fáze kovů a sloučenin, a to buď napařování nebo katodové naprašování (především s použitím magnetronů.) U obou metod jsou ještě různé kombinace a varianty s využitím různých zdrojů tepla ionizace nebo urychlování reakčních látek pro tvorbu chemických sloučenin [73].

Výhodou technologie PVD je možnost použití široké škály materiálů substrátů (ocel, hliník a jeho slitiny, plasty a textilie...), neboť díky nízké depoziční teplotě nedochází k tepelné degradaci substrátu během depozice vrstvy [22].

Nevýhodou této metody je značná směrovost a tudíž problémová depozice na tvarově komplikované substráty, která se v praxi musí řešit například otáčením substrátu. Další nevýhodou je požadavek vysokého vakua (méně než 10^0 Pa [22].).

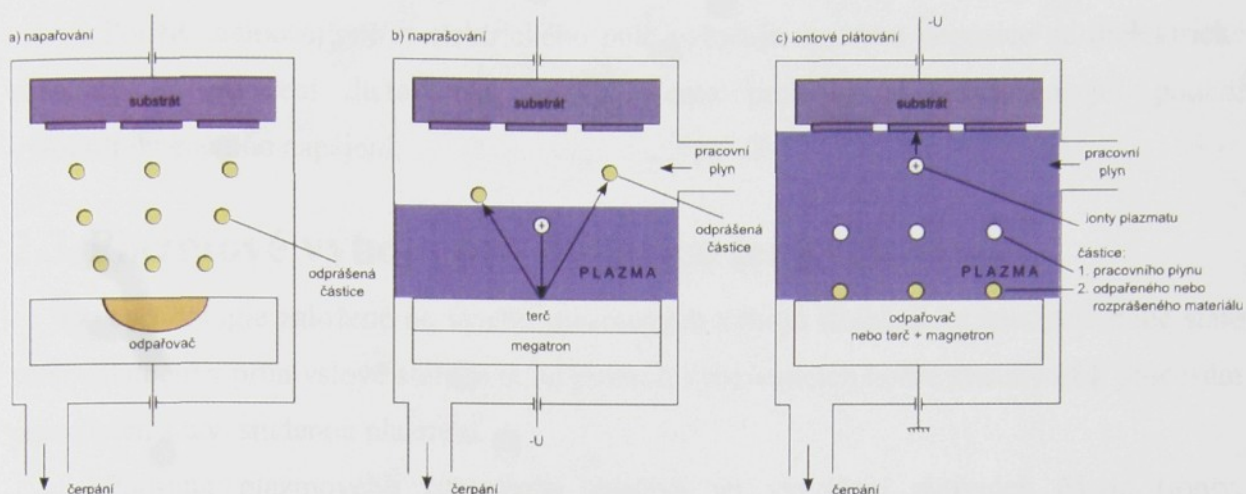
Metody PVD jsou v současnosti běžně používány v průmyslu především pro povlakování řezných nástrojů.

Základní PVD procesy používané pro vytváření tenkých vrstev lze rozdělit na:

1. reaktivní/nereaktivní napařování,
2. reaktivní/nereaktivní naprašování,
3. reaktivní/nereaktivní iontové plátování [79,80].

Principy těchto základních PVD metod jsou schematicky znázorněny na Obr. 13. Napařování vrstev (Obr. 13a) je založeno na odpařování materiálu ve vakuu a na kondenzaci par odpařovaného materiálu na substrátu. Naprašování vrstev je založeno na rozprašování pevného terče proudem kladných iontů z plazmatu obklopujícího terč a na kondenzaci částic rozprašovaného terče na substrátu. Obr. 13b) znázorňuje princip velmi účinného magnetronového naprašování vrstev, při němž substrát leží mimo plazma.

Iontové plátování (Obr. 13c) je plazmatem aktivovaný proces, při kterém tok částic odpařených nebo rozprášených z pevného terče je ionizován v plazmatu, plně vyplňujícím prostor mezi zdrojem deponovaných částic a substrátem. Substrát může být připojen k zápornému napětí a vystaven tak toku kladných iontů, jež zásadním způsobem ovlivňují nukleaci, mikrostrukturu a adhezi vrstvy k substrátu. Jde o hybridní proces, může být prováděn jak při procesu odpařování, tak i při procesu naprašování [22].



Obr. 13: Principy činnosti základních PVD metod [22]

a) napařování

b) naprašování

c) iontové plátování

2.2.6 Fyzikálně chemická metoda PECVD

Rozvoj plazmochemických metod vytváření tenkých vrstev byl stimulován především snahou snížit teplotu procesu při vytváření vrstev klasickou metodou CVD. Takovou možnost poskytují fyzikálně chemické metody, kdy chemické reakce probíhají v ionizovaném prostředí, tj. v plazmatu. Proto se tyto metody, využívající k vytvoření vrstev plazmatu, obvykle nazývají metody PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) [22].

Tyto metody jsou založeny na rozkladu definované směsi par prekursoru a plynnů pomocí plazmového výboje a na následné reakci vzniklých radikálů a dalších částic na povrchu povlakovaného substrátu za vzniku požadované tenké vrstvy. V plazmovém výboji dochází k molekulární excitaci jednotlivých komponent pracovní směsi, která indukuje syntézu vrstev bez nutnosti ohřevu povlakovaného substrátu na vysokou teplotu přesahující 650°C [22,81-84].

Pro vytváření vrstev lze použít nejrůznější plyny anorganické, organické i metalorganické.

Pro generování plazmy se používá elektrické pole a to buď stejnosměrné, nebo vysokofrekvenční či mikrovlnné. Vazba vysokofrekvenčního výkonu do plazmatu může být kapacitní, nebo induktivní. Pro povlakování rovinných substrátů je výhodnější depoziční nádoba s rovinnými paralelními elektrodami, pro povlakování válcových a tvarových předmětů je naopak výhodnější uspořádání s koncentrickými válcovými elektrodami [22].

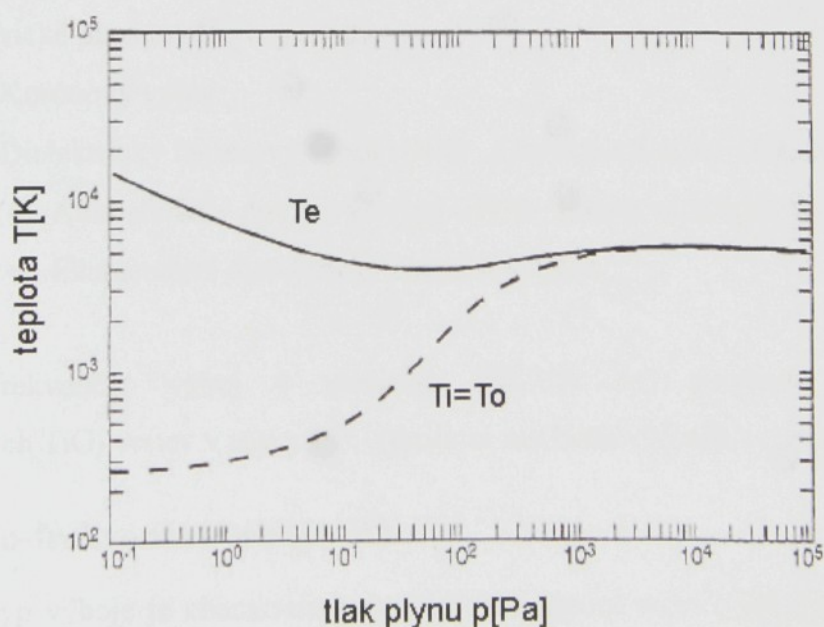
Použití stejnosměrného elektrického pole vylučuje možnost depozice na dielektrické substráty a vytváření dielektrické vrstvy. Tento problém je odstraněn při použití vysokofrekvenčního napájení.

2.3 Plazmové výboje pro depozice tenkých vrstev

Technologie založené na využití plazmových výbojů nacházejí v současné době stále větší uplatnění v průmyslové sféře, a to od procesů využívajících horké plazmy až k procesům pracujících s tzv. studenou plazmou.

Podstata plazmového zpracování spočívá ve vytváření aktivních částic (ionty, excitované atomy, atd.) průchodem plynu plazmovým výbojem. Tyto částice mohou například vytvářet vrstvy, vyvolávat chemické reakce nebo se jich aktivně účastnit. Pomocí plazmových výbojů lze také zbavovat povrch různých nečistot jako jsou tuky, mastné kyseliny, prach nebo i bakterie [85-88].

Pro možnost použití tepelně méně odolných substrátů je nutné zajistit nízkou teplotu výboje. Na ní má rozhodující vliv termodynamická nerovnováha. Tento pojem označuje stav, kdy teplota iontů a neutrálních částic je velmi nízká při porovnání s teplotou elektronů. Tato podmínka je dobře splněna pro nízké tlaky a mizí se stoupajícím tlakem, viz Obr. 14 [88-90].



Obr. 14: Závislost teploty elektronů T_e , iontů T_i a neutrálních částic T_o na tlaku [88].

Lehké částice jako jsou elektrony získají v elektrickém poli mnohem větší energii než těžké částice jako jsou ionty. Neutrální částice zůstanou elektrickým polem neovlivněny.

Největší množství energie získají těžké částice srážkami s elektrony, přičemž jeden elektron pro ztrátu své energie musí uskutečnit několik srážek. Při nízkém tlaku je počet srážek poměrně malý, a proto i výsledná teplota je poměrně nízká. Při stoupajícím tlaku se zvyšuje i počet srážek a úměrně tomu se zvyšuje i výsledná teplota.

Existuje několik základních způsobů jak udržet počet srážek na nízké úrovni a tím i termodynamickou nerovnováhu. První možností je nízký tlak. Další možností je lokalizace výboje do malého prostoru. V takovém případě počet srážek elektronů s těžkými částicemi zůstane relativně nízký dokonce i při atmosférickém tlaku. Toto je případ korónového výboje. Poslední možností je omezení trvání výboje na dobu kratší než je doba potřebná k jeho stabilizaci. Na tomto způsobu jsou založeny DBD výboje [88].

Pro depozice tenkých vrstev při relativně nízkých teplotách umožňujících použití široké škály substrátů se tedy používají jak nízkotlaké, tak atmosférické plazmové výboje.

Mezi nízkotlaké plazmové výboje patří:

- Stejnosměrný výboj – DC
- Radiofrekvenční výboj – RF
- Mikrovlnný výboj – MW
-

a mezi atmosférické plazmové výboje patří:

- Korónový výboj
- Dielektrický bariérový výboj (DBD - Dielectric Barrier Discharge)
 - ◆ Atmosférický doutnavý výboj (BTD - Barrier atmospheric torch discharge)
 - ◆ Filamentární dielektrický bariérový výboj

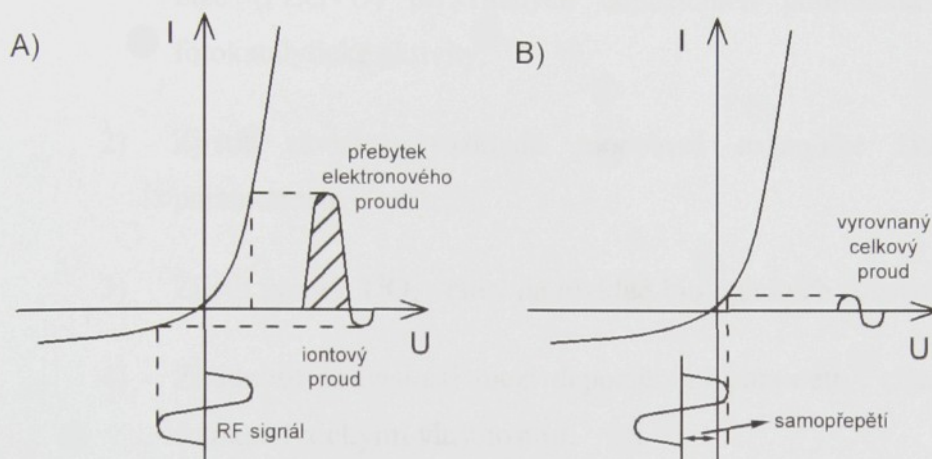
Radio-frekvenční výboj s metodou PECVD byl používán pro depozice fotokatalytických TiO_2 vrstev v této práci, a proto se mu budu věnovat i v teoretické části.

2.3.1.1 Radio-frekvenční výboj – RF

Tento typ výboje je charakterizován budicí frekvencí mezi iontovou a elektronovou plazmovou frekvencí, což odpovídá řádově rozmezí 100 kHz až 30 MHz [91].

Jedná se o frekvence, kdy dané částice (ionty, elektrony) již nestíhají reagovat na změny polarity elektrického pole a stávají se téměř nepohyblivými [92]. Vzhledem k imobilitě těžkých částic, zde nedochází k téměř žádnému bombardování elektrod ionty. Pokud ovšem mají elektrody rozdílnou velikost povrchu a alespoň jedna z nich je připojena k RF

generátoru přes sériový kondenzátor, vytvoří se zde pulzující záporné předpětí, tzv. self-bias. Toto předpětí je způsobeno větší pohyblivostí elektronů v porovnání s ionty. Po zapnutí VF pole dojde v první půli cyklu k velkému toku elektronů na elektrodu na rozdíl od malého toku iontů v druhé půli cyklu. Elektroda se stane zápornější a dojde ke zmenšení toku elektronů v následujícím cyklu. Předpětí se ustálí na hodnotě, kdy se vyrovnají toky elektronů a iontů, schematicky je to znázorněno na obr. 18. Tato hodnota je velmi blízká amplitudě připojeného napětí [91].



Obr. 15: Vytvoření záporného předpětí na elektrodě kapacitně spojené s RF generátorem [91].

Jak již bylo zmíněno, velikost záporného předpětí je závislá na poměru velikostí elektrod. Pokud by aktivní plochy elektrod byly shodné, nedošlo by k vytvoření předpětí. Označíme-li rozdíl potenciálů mezi elektrodou a plazmovým potenciálem (sheath) U_A , respektive U_B a velikost aktivních ploch elektrod S_A a S_B , tak při uvažování homogenní plazmy a bezkolizního přesně definovaného sheathu, lze vztah mezi aktivní plochou elektrod a potenciálem sheathů popsat následující rovnicí [93].

$$\frac{U_A}{U_B} = \left(\frac{S_B}{S_A} \right)^4 \quad (11)$$

Z rovnice (11) je jasné vidět, že velikost předpětí silně závisí na poměru velikostí aktivních ploch. Vhodnou volbou velikostí elektrod lze tedy nastavit předpětí na požadovanou hodnotu.

Nejčastěji používanou frekvencí je 13,56 MHz. Největší předností těchto výbojů je, že jejich existence není závislá na vodivosti naprašovaného materiálu nebo vytvářené vrstvy [94].

3 Cíle disertační práce

Tato práce je zaměřena na vývoj a testování fotokatalyticky aktivních TiO_2 vrstev. Ze studií odborné literatury zaměřené na problematiku titanoxidů a jejich fotokatalytických vlastností byly stanoveny hlavní cíle práce:

- 1) Provést depozice TiO_2 vrstev metodou plazmochemické depozice z plynné fáze (PECVD) při různých depozičních podmínkách za účelem jejich fotokatalytické aktivity.
- 2) Zjistit závislost rozkladu modelové organické látky na depozičních parametrech.
- 3) Zjistit účinek TiO_2 vrstev na rozklad biologických substancí.
- 4) Zhodnotit souvislosti mezi depozičními parametry, charakteristikou vrstev a fotokatalytickými vlastnostmi.

4 Použité experimentální metody

Praktická část mé doktorské práce se sestávala z depozice TiO_2 vrstev nízkotlakou metodou PECVD a v několika případech i metodou CVD z důvodu posouzení vlivu plazmy při depozicích.

Jako základní metoda pro určení fotokatalytické aktivity byla použita metoda rozkladu organického barviva. Dále byl testován fotokatalytický rozklad složitější organické látky – hydrokortizonu a bakterií *Escherichia coli* a *Staphylococcus aureus*.

Skenování morfologie povrchu bylo prováděno pomocí AFM mikroskopu (FRT GmbH) v laboratoři povrchových technologií na naší katedře. Součástí tohoto mikroskopu je i optický profilometr s CWL senzorem MicroProf, jímž byla hodnocena tloušťka vrstvy pomocí schodu vzniklého při maskování substrátu během depozice. Byly sledovány posuny transmisních spekter v závislosti na depozičních podmínkách. Tyto práce byly prováděny na Technické Univerzitě v Liberci a byly převážně samostatnou prací autora (rozklad bakterií probíhal za odborné asistence dr. Horské z katedry chemie TUL).

Na odloučených pracovištích u vybraných vrstev byly provedeny další testy charakterizující tyto vrstvy: fotokatalytický rozklad modelových virů (MUDr. Horský - nemocnice Liberec), stanovení chemického složení vrstev pomocí Rutheford Backscattering Spectrometrie (RBS) (dr. Macková - Ústav jaderné fyziky AV ČR – Praha Řež) a určení

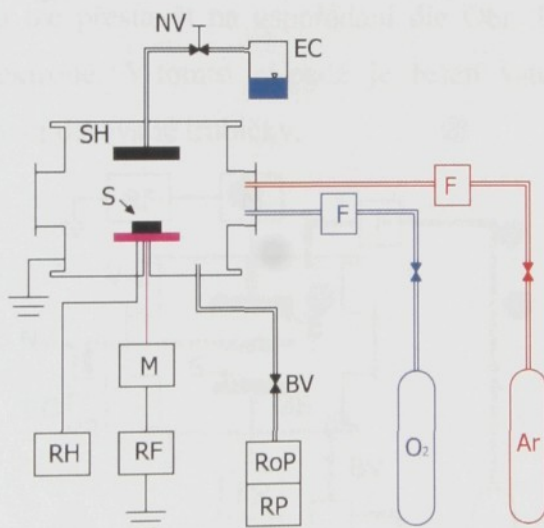
strukturní analýzy pomocí RTG difraktografie (RNDr. Šíchová CSc. - Fyzikální ústav AV ČR).

V experimentální části jsou pro porovnání též používány TiO_2 vrstvy deponované metodou PVD magnetronového naprašování a metodou PECVD - RF atmosférického bariérového doutnavého výboje (dr. Hubička - Fyzikální ústav AV ČR) a vrstva vzniklá sedimentací komerčního práškového TiO_2 materiálu Degussy P25 (Ing. Zlámal - VŠCHT Praha). U všech zapůjčených vrstev se jednalo o vzorky deponované za účelem co nejvyšší fotokatalytické účinnosti.

4.1 Depozice TiO_2 vrstev

4.1.1 Nízkotlaká metoda PECVD

Depozice většiny testovaných tenkých vrstev TiO_2 byla prováděna metodou PECVD v nízkotlakém kapacitně vázaném RF planárním reaktoru. Jedná se o aparaturu sestavenou v laboratořích povrchových technologií katedry materiálu na Technické univerzitě v Liberci (Obr. 16, Obr. 17).



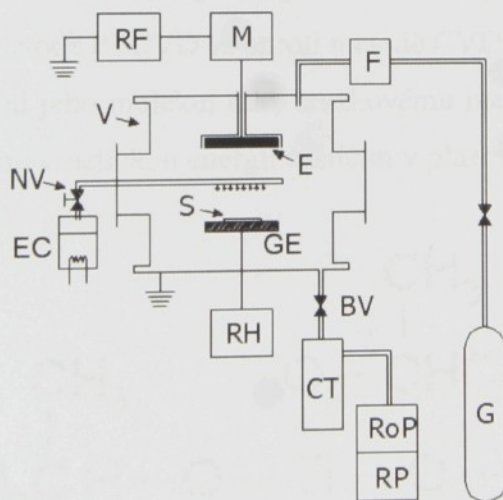
Obr. 16: Schéma nízkotlaké RF-PECVD aparatury - substrát na RF elektrodě (kde značí: S - substrát, SH - sprchová uzemněná elektroda, M - matching unit (přizpůsobovací impedanční jednotka), RF - vysokofrekvenční generátor, RH - odporový ohřev, RoP - rotační olejová vývěva, RP - Rootsova vývěva, NV – jehlový ventil, EC – výparník, BV – motýlkový ventil, F – hmotový průtokoměr)

Depoziční aparatura se skládá z kovové uzemněné válcové nádoby s rozměry 200x220 mm a objemem zhruba 7 litrů, vysokofrekvenční elektrody, čerpacího zařízení, plynového hospodářství a přídavných měřicích zařízení. Čerpací zařízení je tvořeno rotační

olejovou vývěvou (Leybold-Heraus) a suchou Rootsovou vývěvou (Alcatel) s mezním dosaženým tlakem 1 Pa. Ochrana pump proti produktům chemických reakcí je zajištěna vymrazovacím zařízením s tekutým dusíkem umístěným před vstupem do pump. Mezi vývěvami a depoziční komorou je umístěn motýlkový ventil (VAT Ltd.), sloužící k nastavování tlaku pomocí regulace sací rychlosti. Tlak je měřen vakuometrem typu pirani. Vysokofrekvenční elektroda je napájena z RF generátoru vysokého napětí (ENI ACG-3B) s frekvencí 13,56 MHz a maximálním výkonem 300 W. Přenos RF napětí je zajištěn vyrovnávací impedanční jednotkou (MFJ-949). Průtok plynu je řízen kontrolní jednotkou MKS.

Na Obr. 16 je znázorněno uspořádání aparatury s umístěním substrátu na spodní napájené elektrodě. Páry prekursoru jsou přiváděny do pracovní komory přes horní uzemněnou sprchovou elektrodu. Vstup je spojen měděným vedením s výparníkem obsahujícím tekutý prekursor. Dosažení a udržení požadované teploty je prováděno kapalinovým oběhovým ohříváčem s nosným médiem ethylenglycolem. Aby se zabránilo kondenzaci par na povrchu měděného vedení, je toto vybaveno externím odporovým ohřevem. Regulace průtoku par prekursoru je zajištěna jehlovým ventilem. RF elektroda může být odporově ohřívána až na 500 °C. Dále je připojeno zařízení měřící indukované předpětí.

Tuto aparaturu lze přestavět na uspořádání dle Obr. 17, kdy substrát je umístěn na spodní uzemněné elektrodě. V tomto případě je řešen vstup prekursoru do pracovního prostoru reaktoru pomocí děrované trubičky.



Obr. 17: Schéma nízkotlaké RF-PECVD aparatury – substrát na uzemněné elektrodě (kde značí: S - substrát, GE - uzemněná elektroda, RH - odporový ohřev, E – napájená elektroda, M - matching unit (přizpůsobovací impedanční jednotka), RF - vysokofrekvenční generátor, V – reakční komora, RoP - rotační olejová vývěva, RP - Rootsova vývěva, CT - vymrazovací zařízení, NV – jehlový ventil, EC – výparník, BV – motýlkový ventil, F – hmotový průtokoměr)

4.1.1.1 Metodika PECVD depozice

Série PECVD depozic byly prováděny se systematickou změnou depozičních podmínek ve třech základních liniích:

1. Substrát na napájené elektrodě - velké předpětí na substrátu (-470V)
2. Substrát na napájené elektrodě - malé předpětí na substrátu (-50V)
3. Substrát na uzemněné elektrodě - plovoucí potenciál na substrátu

Jako substrát bylo použito sklo a křemíkový wafer.

Pracovním plynem pro depozici TiO_2 vrstev byla ve většině případů použita směs par prekurzoru Titanium (IV) iso-propoxide TTIP ($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$) a kyslíku. Strukturní vzorec TTIP je na Obr. 18. Teplota předehřevu výparníku TTIP byla 60°C . V několika případech byl použit jako prekurzor i chlorid titaničitý TiCl_4 s předehřevem výparníku na 30°C .

Pro srovnání byla použita také metoda CVD založená pouze na tepelném rozkladu prekurzoru. Ta byla prováděna ve stejné aparatuře jako metoda PECVD, s vysokým předehřevem substrátu bez použití výboje.

Podle Kyoung-Ho Ahn [95] probíhá tepelný rozklad TTIP dle rovnic 12 a 13.

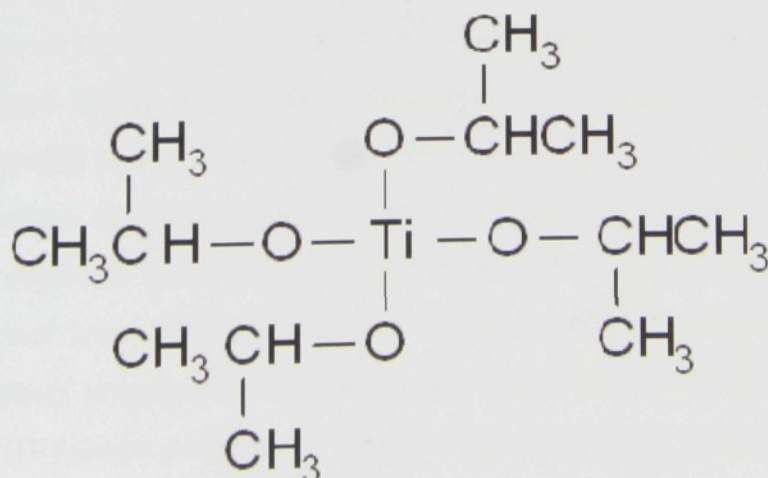
Při teplotě nižší než 400°C se TTIP rozkládá na TiO_2 , propen a isopropanol:



Při teplotě vyšší než 400°C se TTIP rozkládá na TiO_2 , propen a vodní páru:



Při depoziční metodě PECVD se oproti metodě CVD uplatňuje nejen tepelná disociace prekurzoru, ale i rozpad jeho molekul díky srážkovému mechanismu v plazmatu, při kterém elektrony předávají svou kinetickou energii částicím v plazmatu.



Obr. 18: Strukturní vzorec TTIP

4.1.2 Metoda PVD

Depozice vrstev TiO_2 metodou PVD - pulzním DC naprašováním byla prováděna na Fyzikálním Ústavu AVČR (dr. Hubička). Tato metoda PVD s nízkotlakou DC pulzní plazmovou tryskou s dutou katodou [96] je jednou z mnoha možných modifikací metody PVD. Princip spočívá v tom, že stejnosměrné pulzní napájení je připojeno na titanovou válcovou trysku pracující jako dutá katoda. Uvnitř trysky je zapálen výboj a vzniklý iontový bombard způsobuje intenzivní odprašování materiálu trysky. Argon proudící tryskou strhává odprašené částice z trysky ven do prostoru reaktoru a vytváří plazmový plamen směrem k substrátu. Kyslík jako reaktivní plyn je přiveden pomocí dalšího vedení nad povrch substrátu, kde se vytváří reaktivní kyslíkové radikály. Celý reaktor je evakuován pomocí turbomolekulární vývěvy. Teplota substrátu během depozice byla 450°C . Touto metodou se dosahuje vysoké depoziční rychlosti.

4.1.3 Metoda PECVD atmosférického bariérového doutnavého výboje

Depozice TiO_2 vrstev metodou plazmové trysky pracující s vysokofrekvenčním bariérovým výbojem při atmosférickém tlaku [97] byly prováděny také na Fyzikálním Ústavu AVČR (dr. Hubička). Hlavní výhodou této metody je absence vakuové techniky. Zařízení se skládá z trubičky z křemenného skla vložené v ocelové trubičce sloužící jako napájená vysokofrekvenční elektroda. Pro napájení se používá vysokofrekvenční generátor s maximálním výstupním výkonem 600W a s frekvencí 13,56MHz. Vysokofrekvenční signál je frekvenčně modulován s frekvencí 120Hz. Pro pulzy se využívá maximální výkon, ve zbylých 90% periody je generátor vypnutý. Tryskou prochází helium s průtokem 900sccm, které je ionizováno u výstupu z trysky těsně u napájené elektrody. Vzdálenost mezi výstupem trysky a substrátem (délka plazmového plamene) je v popisovaných experimentech vždy 5mm. Toto je největší vzdálenost pro kterou se podařilo udržet stabilní výboj nezbytný pro dlouhodobější provoz. Páry prekurzoru jsou přiváděny přímo do napájené trysky. Pokrývání větší plochy je zajištěno pomocí pohyblivého hliníkového stolku, který umožňuje pohyb v osách x-y pomocí krokových motorů. Celý systém pracuje při atmosférickém tlaku a je pouze zakryt pomocí polyakrylátového boxu. Jako prekurzor pro depozice TiO_2 vrstev byl použit Titanium (IV) iso-propoxide TTIP, který byl odpařován ve výparníku při teplotě 65°C .

4.2 Metody hodnocení TiO₂ vrstev

4.2.1 Testy fotokatalytických vlastností

Dle našich znalostí a na základě rešerše není doposud sjednocená metodika testování fotokatalytických vlastností materiálů, co se týče hodnocení rozkladu organických látek na TiO₂ vrstvách i hodnocení antibakteriálních a antivirových vlastností těchto vrstev. Vzniká tak, bohužel, do jisté míry dezorientace v posuzování fotokatalytické účinnosti jednotlivých materiálů z různých laboratoří. V této práci byla snaha o použití metod co nejlépe charakterizujících fotokatalytické vlastnosti TiO₂ vrstev vycházejících ze zkušeností a návrhů předních odborníků zahrnutých například v programu COST Action 540 „PHONASUM“ Photocatalytic Technologies and Novel Nanosurfaces Materiále [64,65].

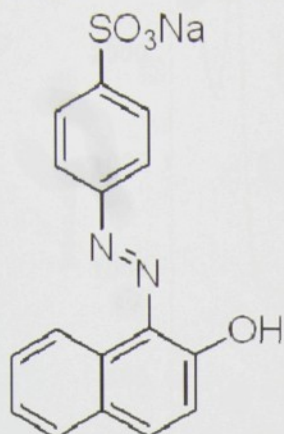
4.2.1.1 Rozklad modelové organické látky

Metodika testů fotokatalytického rozkladu organických látek byla vyvinuta v Ústavu fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR ve spolupráci s VŠCHT Praha. Je založena na výběru vhodné modelové látky, která musí splňovat tyto základní požadavky:

- Absorpční pás modelové látky ve viditelné oblasti by měl mít přiměřený molární absorpční koeficient (10^4 - 10^5 mol⁻¹dm³cm⁻¹)
- Modelová látka by měla mít zanedbatelnou absorpci v UV oblasti (320-390 nm), aby nepodléhala přímé fotolýze
- Meziprodukty fotokatalytické degradace by neměly absorbovat světlo v UV oblasti a dále v oblasti, kde absorbuje samotný fotokatalyzátor
- Meziprodukty fotokatalytické degradace by neměly absorbovat ve viditelné oblasti světla, kde absorbuje výchozí modelová látka. Pak může být koncentrace v průběhu degradace přesně stanovována metodou absorpční spektroskopie
- Měla by být nízká adsorpce modelové látky. To znamená, že fotokatalytická degradace nebude zahajována přímým přenosem náboje z polovodičové částice, ale iniciována atakem primárně fotogenerovaného hydroxylového radikálu. Takovýto mechanismus je typický pro velkou většinu organických škodlivin, a proto lze výsledek testu fotokatalytické aktivity pokládat za dostatečně reprezentativní.

Všem těmto požadavkům vyhovuje organické barvivo **Acid orange 7 (AO7)** C₁₆H₁₁N₂NaO₄S (4-((2-hydroxy-1-naftyl)azo) benzensulfonan sodný), a proto bylo vybráno jako modelová organická látka pro fotokatalytický rozklad na TiO₂ vrstvách. Strukturní

vzorec AO7 je na Obr. 19. Počáteční koncentrace AO7 byla zvolena 0,035 mmol/l. Absorpční maximum této látky je při 485 nm. Kinetika fotokatalytické degradace barviva byla sledována metodou absorpční spektrofotometrie na UV/VIS 916 GBC.



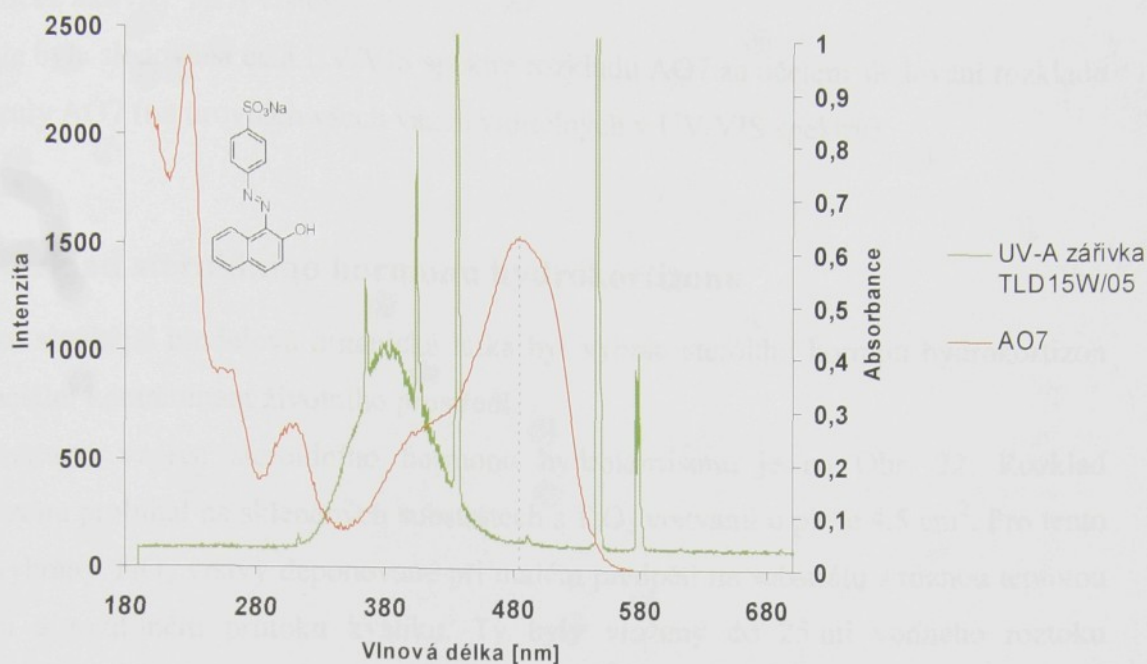
Obr. 19: Strukturní vzorec Acid orange 7

4.2.1.1 Metodika rozkladu AO7 fotokatalytickými TiO₂ vrstvami

Skleněný substrát s testovanou vrstvou byl vložen do 25 ml AO7 umístěn na elektromagnetickou míchačku a ozářen UV-A zářivkou (Philips TLD 15W/05 s maximální intenzitou při 365 nm). Zdroj UV byl umístěn 100 mm nad vzorkem a pracovní teplota byla 32 °C (Obr. 20). Optické emisní spektrum použité zářivky a absorpční spektrum AO7 je na Obr. 21.



Obr. 20: Zařízení pro testování fotokatalytického rozkladu organických látek



Obr. 21: Optické emisní spektrum použité zářivky Philips TLD 15W/05 a absorpční spektrum modelové organické látky AO7 s absorpčním maximem při 485 nm.

Kinetika fotokatalytického rozkladu byla hodnocena ze změny koncentrace AO7 jako funkce doby osvitu. Koncentrace AO7 byla stanovena z absorbance na spektrofotometru UV/VIS (916 GBC) při 485 nm. Při hodnocení fotokatalytické aktivity vycházíme z předpokladu, že reakce je zpočátku z hlediska kinetiky reakcí 1. řádu, tzn. monomolekulární reakce, zanedbává se tvorba a rozklad meziproductů.

Reakční koeficient K_R [h^{-1}] této reakce vyjadřuje rovnice 14:

$$K_R = \ln\left(\frac{c_0}{c}\right) \cdot \frac{1}{t} \quad (14),$$

kde c [$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$] je koncentrace látky

c_0 [$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$] je počáteční koncentrace látky

t [h] je doba ozáření UV-A.

Výsledný **rychlostní součinitel**, r [$\text{dm}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{W}^{-1}$] je vypočten z reakčního koeficientu, který je normalizován na objem měřeného vodného roztoku Acid orange 7 V [dm^3], geometrickou ozařovanou plochu vzorku S [m^2] a intenzitu dopadajícího záření P [$\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$]:

$$r = K_R \cdot \frac{V}{S \cdot P} \quad (15).$$

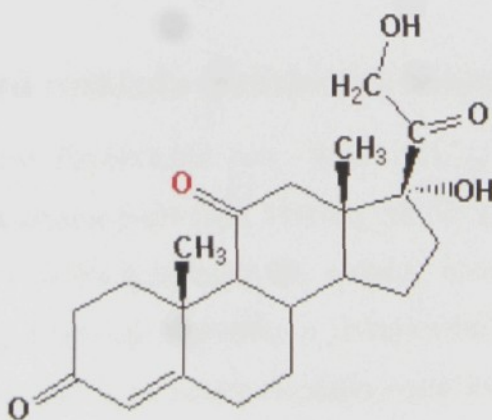
Tento rychlostní součinitel r slouží v našich testech k základnímu hodnocení fotokatalytické aktivity TiO_2 vrstev.

Dále byla sledována celá UV/VIS spektra rozkladu AO7 za účelem sledování rozkladu celé molekuly AO7 (na úrovních všech vazeb viditelných v UV/VIS spektru).

4.2.1.2 Rozklad steroidního hormonu hydrokortizonu

Jako složitější modelová organická látka byl vybrán steroidní hormon hydrokortizon jako potenciální kontaminant životního prostředí.

Strukturní vzorec steroidního hormonu hydrokortizonu je na Obr. 22. Rozklad hydrokortizonu probíhal na skleněných substrátech s TiO_2 vrstvami o ploše $4,5 \text{ cm}^2$. Pro tento test byly vybrány TiO_2 vrstvy deponované při malém předpětí na substrátu s různou teplotou přehřevu a rozdílném průtoku kyslíku. Ty byly vloženy do 25 ml vodného roztoku hydrokortizonu o koncentraci $12,5 \text{ mg/l}$ a ozářeny UV-A zářivkou jako v případě testů s AO7 (Obr. 20). Pro stanovení samotného účinku UV-A záření na rozklad hydrokortizonu byl ozařován za stejných podmínek také samotný roztok bez vzorku. Hodnotícím hlediskem byl procentuelní pokles koncentrace hormonu hydrokortizonu ve vodě, který byl způsoben pouze samotným účinkem fotokatalytické vrstvy TiO_2 za definovanou dobu 20 hodin. Koncentrace steroidního hormonu byla měřena na spektrofotometru UV/VIS (916 GBC).



Obr. 22: Strukturní vzorec hydrokortizonu

4.2.1.3 Antibakteriální testy TiO₂

Pro testování antibakteriálních účinků vrstev a povrchů byl použit tzv. kapkový test - „drop test“ [67,98]. Jeho přesný postup pro testování fotokatalytických TiO₂ povrchů však nebyl dosud v žádné nám dostupné literatuře definován.

Princip tohoto testu je založen na nanesení definovaných kapek suspenze čisté kultury bakterií ve fyziologickém solném roztoku s určitou počáteční koncentrací na povrch testované vrstvy a na povrch tzv. slepého vzorku bez úpravy (při testech fotokatalytické účinnosti vrstev se slepý vzorek používá pro určení samostatného účinku UV-A záření na bakterie). V případě fotokatalytických vrstev TiO₂ se vzorky s kapkami bakteriální suspenze vkládají do reakčního boxu a ozařují UV-A zářivkou. Po určitých časových intervalech se buněčné suspenze ze vzorků přeočkují na bakteriální půdu a nechají inkubovat v termostatu. Druhý den se hodnotí vyočkované bakteriální kolonie na bakteriální půdě.

Bakterie *Escherichia coli* i *Staphylococcus aureus* patří k méně senzitivním na UV-A záření [1], a proto byly vybrány pro dezinfekční testy našich vrstev. Bakterie *Escherichia coli* představují zástupce Gramnegativních (G-) bakterií a *Staphylococcus aureus* Grampozitivních (G+) bakterií. Tyto dva základní typy bakterií se liší strukturou buněčné stěny, jak bylo uvedeno v části 2.1.3.2.1.

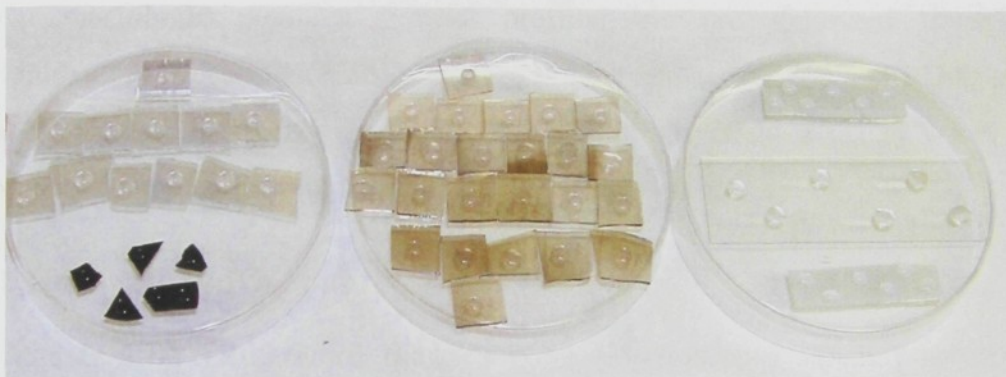
Z morfologického hlediska jsou bakterie *Escherichia coli* zástupcem bakterií tvaru tyčinek a bakterie *Staphylococcus aureus* tvaru koků.

4.2.1.3.1 Metodika testů rozkladu modelových bakterií

Čisté kultury bakterií *Escherichia coli* - kmen K12 a *Staphylococcus aureus* byly pěstovány 20 hodin na bakteriální půdě typu Mekong při 30 °C. Následně byla připravena z těchto bakterií suspenze v 0.7% fyziologickém solném roztoku s počáteční koncentrací 10⁸ CFU (Colony Forming Unit)/ml. Substráty s jednotlivými vrstvami byly rozděleny na několik částí a na každou část byla nanесena definovaná kapka (10μl) suspenze daných bakterií viz Obr. 23. Pro určení samostatného účinku UV-A záření na bakterie byla suspenze bakterií nanесena a testována i na čistém skle bez TiO₂ vrstvy. Všechny vzorky byly vloženy do reakčního boxu a ozařeny UV-A zářivkou za stejných podmínek jako v případě experimentu rozkladu organické látky AO7. Během experimentu byla doplňována na vzorky redestilovaná voda, aby nedošlo k vyschnutí suspenze během ozařování.

Jednotlivé dílčí vzorky byly ve stanovených intervalech vyndávány z boxu a

- V I. fázi: byla bezprostředně poté buněčná suspenze ze vzorků vyočkovávána na bakteriální půdu krevní agar. Agarová plata byla inkubována 18 hodin v termostatu při teplotě 30 °C. Vyočkované bakteriální kolonie na krevním agaru byly semikvantitativně hodnoceny.
- Ve II. fázi: byla bezprostředně poté buněčná suspenze ze vzorků vhodně naředěna fyziologickým roztokem (v rozsahu 10^{-6} až 10^0 dle výsledků z I. fáze) a 10 μ l této suspenze vyočkováváno na bakteriální půdu krevní agar. Agarová plata byla inkubována 18 hodin v termostatu při teplotě 30 °C. Vyočkované bakteriální kolonie na krevním agaru byly spočítány, přepočteny na skutečnou hodnotu dle daného ředění a zaneseny do grafu.



Obr. 23: Bakteriologické testy

Pro simulaci reálných podmínek v místnosti byly provedeny také pokusy s použitím běžné kancelářské zářivky Philips MASTER TL-D 15W/840.

4.2.1.4 Antivirové testy TiO₂

Pro testování antivirových vlastností TiO₂ vrstev bylo použito modelových virů HSV-1 (Herpes Simplex Virus).

Postup lze shrnout do několika základních bodů:

- příprava roztoku čisté kultury virů HSV-1 ve fyziologickém solném roztoku s koncentrací $10^9 - 10^{10}$ virů / ml
- nanesení definované kapky virové suspenze na testované povrchy a na slepé vzorky bez účinné vrstvy (jeden pro kontrolu ve tmě a druhý pro stanovení samotného efektu UV-A)

- ozáření vzorků s testovanými vrstvami i slepého vzorku s virovou suspenzí UV-A zářením – 6 hodin (za podobných podmínek jako v případě experimentů rozkladu organických látek a antibakteriálních testů)
- sejmutí virových kultur z testovaných vrstev i slepých vzorků (ozářeného i neozařeného) a jejich implantace na monovrstvu nosných LAP buněk
- inkubace této suspenze ve standardní CO₂ atmosféře – 14 hodin při 35°C
- smíchání s monoklonální protilátkou, obarvení toluidinovou modří
- detekce replikace virů průkazem exprese virového glykoproteinu gC (hodnocení fotomikroskopem Olympus B64)

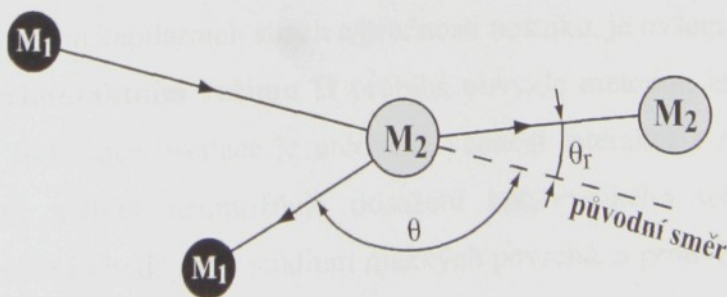
4.2.2 Metody studia dalších vlastností vrstev

Pro analýzu vrstev byly použity tyto metody: atomová mikroskopie (AFM) pro zobrazení morfologie povrchu, optická profilometrie pro stanovení tloušťky vrstev, Rutherfordova spektroskopie (RBS) a analýza pružně odražených iontů (ERDA) pro analýzu chemického složení, Rentgenová difraktoografie (XRD) pro určení struktury vrstev a UV/VIS spektrofotometrie pro stanovení transmisní hrany TiO₂ vrstev.

4.2.2.1 Rutherfordova spektroskopie (RBS)

Metoda RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy) slouží k určování složení tenkých vrstev a jejich hloubkového profilu prakticky všech prvků. Tato metoda je založena na zpětném rozptylu dopadajících iontů, nejčastěji se používají ionty helia (Obr. 24).

Velikost energie zpětně odražených iontů, které detekujeme pod určitým úhlem, je určena ztrátou energie při srážce s jádrem atomu vzorku a ztrátou energie způsobenou průchodem částice ve vzorku [99].



Obr. 24: Iont s hmotou M_1 je urychlován energií E_0 a je vystřelen k jádru atomu o hmotě M_2 . Iont se pružně odrazí od povrchu jádra. Odražené ionty jsou snímány detektorem [99].

4.2.2.2 Analýza pružně odražených iontů (ERDA)

Modifikací metody RBS je metoda ERDA (Elastic Recoil Detection Analyses). Jedná se o metodu založenou na stejných fyzikálních principech pružného rozptylu, jako RBS [100].

Metoda ERDA je založena na detekci atomů vyražených dopadajícími ionty. Při vhodně zvolené geometrii lze detekovat vyražené částice a měřením spektra jejich energie a četnosti lze stanovit hloubkový profil detekovaného prvku. Standardní metoda ERDA s využitím svazku He^+ iontů je využívána ke studiu hloubkových profilů lehkých prvků jako je vodík nebo deuterium. Při využití urychlení těžších iontů je možné detekovat další lehčí prvky jako je uhlík, dusík, kyslík atd. Tato metoda umožňuje získat kvantitativní analýzu obsahu vodíku ve vzorku, což je obtížné získat nějakou jinou konvenční metodou [99].

4.2.2.3 Mikroskopie atomárních sil (AFM)

Mikroskopie atomárních sil (Atomic Force Microscope – AFM) byla použita pro zobrazení morfologie povrchu TiO_2 vrstev (AFM přístroj fy. FRT GmbH).

Metoda AFM využívá odpudivých či přitažlivých meziatomárních sil, které působí mezi atomy hrotu a vzorku. [101].

Z oblastí vyznačených na Obr. 25 se odvozují základní režimy (módy) AFM měření:

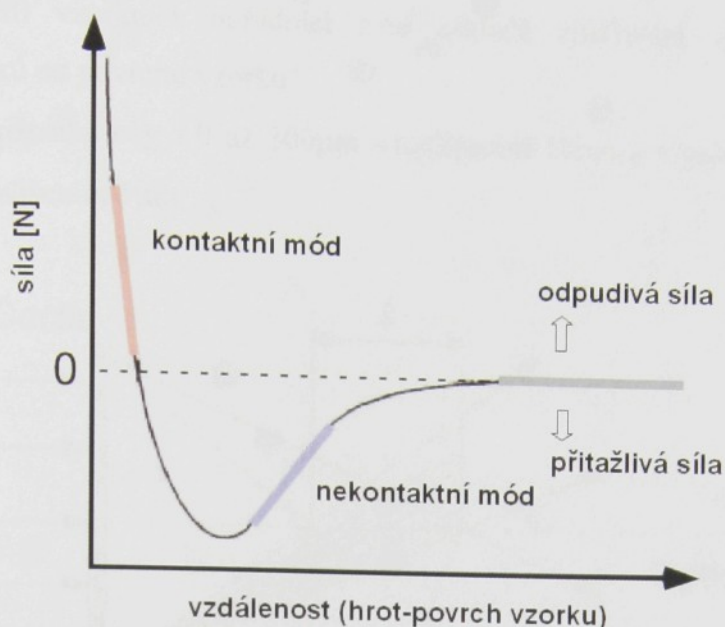
- I. **kontaktní mód**, ve kterém na hrot působí odpudivé síly
- II. **nekontaktní mód**, kdy jsou detekovány přitažlivé síly

V prvním případě může dále měření probíhat dvěma základními způsoby:

Ia. s konstantní výškou, při níž je udržována určená hodnota výšky z_0 a měří se ohnutí nosníku

Ib. s konstantní silou, kdy se udržuje konstantní ohnutí nosníku a posunuje se vzorkem (či hrotem) ve směru osy z . Tato modifikace je častěji používána, protože se vyvarujeme závislosti prohnutí na kapilárních silách a pružnosti nosníku, je ovšem pomalejší.

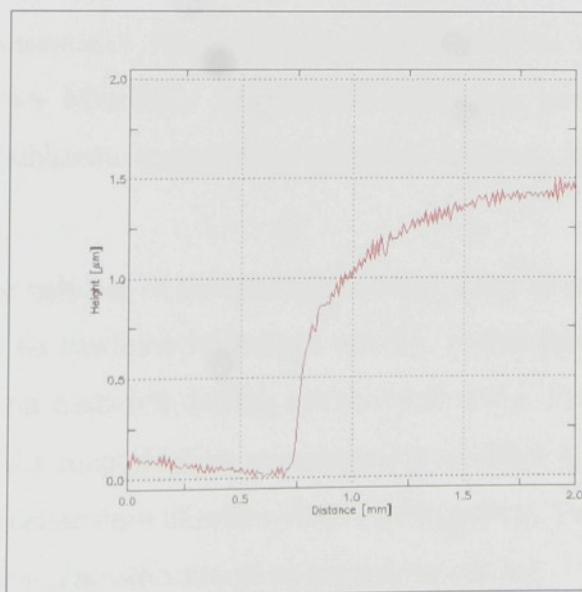
Měření v **nekontaktním režimu II** probíhá obvykle metodou kmitajícího hrotu. Ze změn amplitudy a frekvence oscilace je určována velikost interakce s měřeným povrchem. Bezkontaktní režim měření neumožňuje dosažení tak vysokého rozlišení, jako režim kontaktní. Je však velmi vhodný pro studium měkkých povrchů, a proto je často aplikován ke studiu povrchu tenkých organických filmů a biologických preparátů [102,103].



Obr. 25: Závislost meziatomových sil na vzdálenosti hrotu od povrchu vzorku [102].

4.2.2.4 Optická profilometrie

Tloušťka vrstev byla měřena na základě přechodu vzniklého maskováním substrátu krycím sklíčkem (Obr. 26) pomocí optického CWL senzoru (je integrován spolu s AFM v jednom přístroji, FRT GmbH).

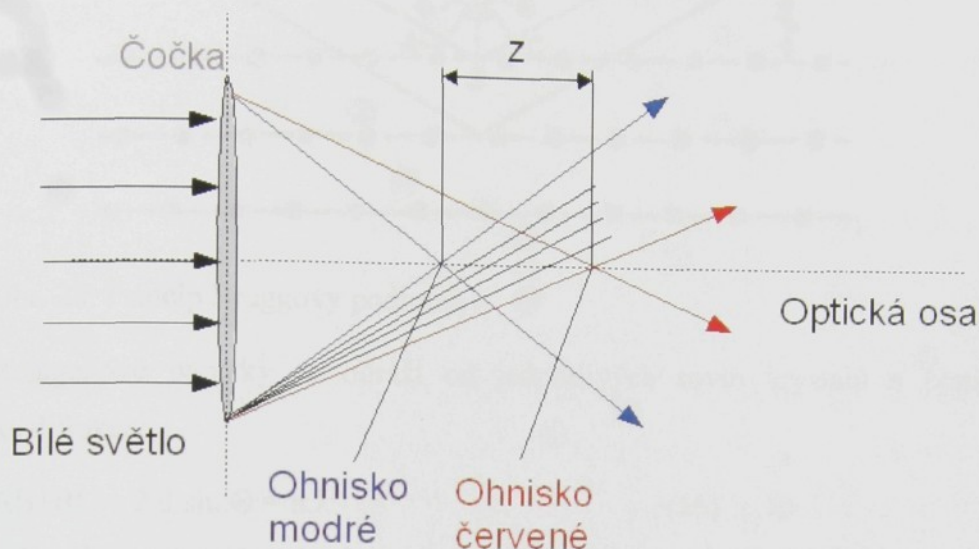


Obr. 26: Měření tloušťky vrstvy na základě přechodu vzniklého maskováním substrátu

Tento optický senzor funguje na principu optické aberace čočky a je znázorněna na obrázku Obr. 27. Díky chromatické vadě čočky dojde po průchodu „bílého“ světla k lomu paprsků s různými vlnovými délkami do různých ohniskových vzdáleností. Senzor

vyhodnocuje profil vzorku v souřadnici z na základě zjišťování vlnové délky zpětně odražených paprsků od povrchu vzorku.

Pracuje v rozsahu osy z 0 až 300 μm s rozlišením 10 nm a v osách x, y v rozsahu až 100 x 100 μm s rozlišením 1 μm .



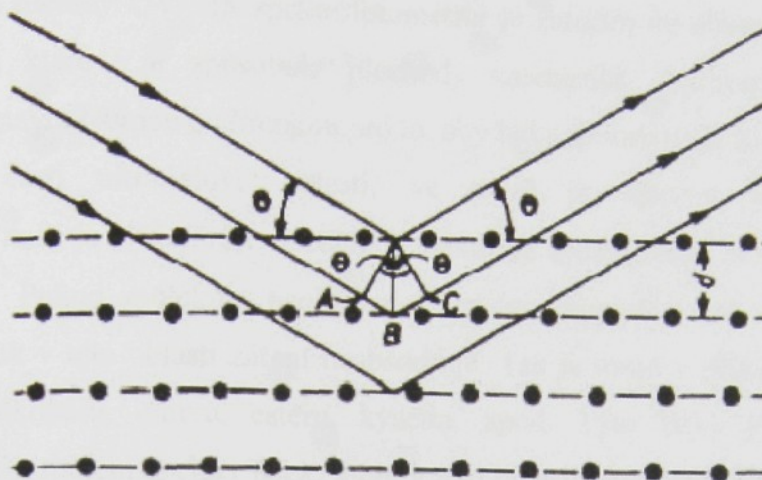
Obr. 27: Princip optického profilometru.

4.2.2.5 Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Pro stanovení krystalografické struktury vrstev byla použita metoda Rentgenové difrakční analýzy. Pro orientační charakteristiku krystalografické struktury TiO_2 vrstev byl používán rentgen (Rigaku Miniflex). Pro detailní posouzení struktury byly pak vybrané vzorky zaslány na malouhlovou rentgenovou difrakční analýzu, která je velmi vhodná pro měření tenkých vrstev.

Princip metody je založen na rentgenovém záření, které se při dopadu na látku z malé části odráží a rozptyluje na částicích krystalové mřížky, z větší části však vstupuje do látky, kde se rozptyl opakuje na částicích dalších mřížkových rovin. Při určitém úhlu dopadu se interferencí zesilují paprsky rozptýlené na rovnoběžných rovinách krystalové mřížky, šíří-li se s rozdílem drah rovných celistvému násobku vlnové délky záření. Tento jev se řídí Braggovou podmínkou pro reflexy rentgenového záření na krystalové mřížce.

Princip Braggovy podmínky difrakce je patrný z obrázku Obr. 28:



Obr. 28: Princip Braggovy podmínky

Rentgenové paprsky se odráží od jednotlivých rovin krystalů a platí Braggova podmínka difrakce:

$$AB+BC = 2 \cdot d \cdot \sin \Theta = n \cdot \lambda \quad (16)$$

kde n je malé celé číslo, λ je vlnová délka RTG záření, Θ je úhel mezi dopadajícím zářením a rovinou krystalu a d je vzdálenost krystalografických rovin rovnoběžných s reflektující plochou krystalu.

Ze změřeného úhlu lze tudíž vypočítat vzdálenost mřížkových rovin krystalu dosazením vlnové délky prošlého rentgenového záření do Braggovi rovnice. Z hodnoty mřížkových vzdáleností se vypočítá délka hran základní buňky, tj. mřížová konstanta, která charakterizuje krystalovou soustavu [104,105].

4.2.2.6 UV/VIS spektrofotometrie

Metoda UV/VIS spektrofotometrie byla využívána pro měření transmitance vrstev za účelem stanovení transmisní hrany vrstev (spektrofotometr UV/VIS 916 GBC). Poloha transmisních spekter TiO_2 vrstev je velmi důležitá z hlediska využití co největší části slunečního spektra při jejich praktickém využití.

Metoda UV/VIS spektrofotometrie byla také využívána pro měření koncentrace organických látek AO7 a hydrokortizonu z důvodu vyhodnocení fotokatalytického účinku TiO_2 vrstev. Většina organických látek totiž absorbuje v oblasti ultrafialového (UV) záření a některé i ve viditelné oblasti spektra (VIS), proto se pro stanovení jejich koncentrace velmi často využívá právě metody UV/VIS spektrofotometrie, v případě měření absorpance nazývané absorpční spektrofotometrie.

Princip metody UV/VIS spektrofotometrie je založen na absorpci UV a VIS záření danou látkou, které v ní způsobuje přechody valenčních elektronů ze základního do excitovaného stavu. Nutnou podmínkou pro to, aby látka absorbovala záření ve viditelné nebo dlouhovlnné části ultrafialové oblasti, ve které se spektra běžně měří (zhruba $\lambda = 200 \div 800$ nm), je přítomnost valenčních elektronů o dostatečně nízké excitační energii v její molekule. Pokud molekula neobsahuje funkční skupinu s takovými elektrony (tzv. chromofor), pak v této oblasti záření neabsorbuje. Tak je tomu v případě vody, nasycených uhlovodíků, alkoholu, etheru, esteru, kyselin, apod. Tyto látky jsou proto vhodnými rozpouštědly pro měření spekter látek, které v této oblasti absorbují. Silná absorpce v oblasti nad 220 nm svědčí většinou o přítomnosti látek s konjugovanými dvojnými vazbami nebo s aromatickými skupinami, jejichž elektrony mají poměrně nízkou hodnotu excitační energie.

UV/VIS spektrofotometrie se tedy zabývá kvantitativním hodnocením změny intenzity záření po průchodu analytickým prostředím. Při průchodu elektromagnetického záření z oblasti ultrafialové (190 - 400 nm) nebo viditelné části spektra (400 - 800 nm) měřeným prostředím dochází k absorpci záření. Stupeň absorpce se stanoví z měření toku záření ϕ . Poměr mezi toky ϕ a ϕ_0 se nazývá transmitance T :

$$T = \frac{\phi}{\phi_0} \quad (17)$$

Kde: ϕ_0 je zářivý tok vstupující do měřeného prostředí

ϕ je zářivý tok z měřeného prostředí vystupující

Měření transmitance bylo využíváno při zjišťování transmisních spekter TiO_2 vrstev. Z těchto spekter byla zjišťována tzv. transmisní hrana (mezní vlnová délka určená z průsečíku tečny k náběžné hraně transmisního spektra a osy x), při které začne docházet k excitaci valenčních elektronů do vodivostního pásu. Hodnota této vlnové délky nám charakterizuje velikost energie zakázaného pásu zkoumané vrstvy, kterou lze vypočítat dle vztahů (1) (2).

Pro zjišťování koncentrace zkoumaných látek, jak bylo využíváno v případě měření fotokatalytického rozkladu AO7 a hydrokortizonu, se využívá tzv. Lambert-Beerův zákon vyjadřující kvantitativní vztah mezi koncentrací pohlcující látky a měřitelným zářivým tokem při dané vlnové délce:

$$A = -\log T = a \cdot c \cdot l \quad (20)$$

Kde: A je absorbance látky

a je lineární molární absorpční koeficient pro danou vlnovou délku

c je koncentrace roztoku (v mol/l)

l je délka prostředí, tj. měrné kyvety (v cm).

Linearita Lambert-Beerova zákona (tj. závislost A na c) se musí vždy v daném rozsahu koncentrací experimentálně ověřit pomocí kalibrace standardním roztokem.

Závislost propustnosti nebo absorbance na vlnové délce záření představuje absorpční spektrum vzorku. Při měření celého absorpčního spektra používají spektrofotometry mřížkový monochromátor, který dovoluje kontinuálně měnit vlnovou délku měření v širokém intervalu. Spektrofotometry se sestávají ze tří základních částí: a) zdroje zářivé energie (obvyklé dva - halogenová žárovka pro UV a deuteriová výbojka pro VIS oblast), b) filtru nebo mřížky pro izolaci úzkého pásma zářivé energie (monochromátor), c) detektoru měřícího zářivou energii propuštěnou vzorkem (fotonky, fotonásobiče, diodová pole). Mezi filtr, resp. mřížku a detektor, se vkládá kyveta s roztokem měřeného vzorku [100,106].

5 Experiment, výsledky a diskuze

5.1 Závislost fotokatalytické aktivity TiO_2 vrstev na depozičních parametrech

PECVD depozice je velice komplikovaný proces, ve kterém nelze oddělit vlivy jednotlivých parametrů na výsledné vlastnosti. Chemické děje probíhající při procesu depozice i výsledné vlastnosti TiO_2 vrstev jsou závislé na depozičních parametrech jako např. tlak; teplota umístění a předpětí substrátu; výkon, způsob buzení výboje (RF, MW), přehřev prekursoru, průtok prekursoru, průtok dalších plynů, umístění vstupu prekursoru, materiál substrátu...

Všechny depozice byly vedeny s cílem vytvořit TiO_2 vrstvu s co nejlepšími fotokatalytickými vlastnostmi. Ty byly standardně posuzovány dle vztahu (15) metodou rozkladu modelové organické látky AO7. TiO_2 depozice byly vedeny v několika základních liniích – s vysokým předpětím na substrátu (-470V), s nízkým předpětím na substrátu (-50V) a bez předpětí na substrátu (resp. s plovoucím potenciálem). Dále byly deponovány vzorky bez použití plazmy simulující metodu CVD.

Podmínky jednotlivých experimentů jsou uvedeny v tabulkách 1-3. Závislost fotokatalytické aktivity vrstev na teplotě přehřevu substrátu a dalších depozičních parametrech je znázorněna v grafu na Obr. 29.

5.1.1 Depoziční podmínky

Tab. 1: Depoziční parametry pro depozice PECVD s **předpětím na substrátu** (doba depozice byla ve všech případech 2h, substrát na RF elektrodě, prekurzor - TTIP)

Výkon [W]	Předpětí [V]	Teplota [°C]	Tlak [Pa]	Průtok O ₂ [secm]	Tloušťka [μm]	Depoziční rychlost [μm/h]	Rychlostní součinitel [dm ³ h ⁻¹ W ⁻¹]
100	-470	50	6	15	1,5	0,75	5,3E-7
		150	6	15	2,1	1,05	7,5E-7
		200	6	15	1,5	0,75	3E-7
		260	6	15	1,6	0,8	6,8E-7
		300	6	15	2,5	1,25	3,2E-6
10	-50	50	8	25	1	0,5	1E-6
		105	8	25	1	0,5	1E-6
		130	8	25	0,6	0,3	1,5E-6
		155	8	25	0,6	0,3	1E-6
		180	8	25	0,4	0,2	1,54E-6
		205	8	25	0,4	0,2	1E-6
		230	8	25	0,3	0,15	1,24E-6
		255	8	25	0,7	0,35	5,59E-6
		280	8	25	0,6	0,3	1,43E-5
		300	8	25	0,3	0,15	1,93E-5
10	-50	255	8	25	0,7	0,35	5,59E-6
		255	20	60	0,6	0,3	2,7E-6
		255	8,5	60	0,5	0,25	1,08E-5
		255	12	100	0,6	0,3	1,79E-5
		255	10	120	0,7	0,35	1,8E-5
		255	15	150	0,6	0,3	1,3E-5
		255	19	200	0,6	0,3	3,38E-6

Tab. 2: Depoziční parametry pro depozice PECVD **bez předpětí na substrátu** ; resp. s plovoucím potenciálem(doba depozice byla ve všech případech 6h, substrát na uzemněné elektrodě, prekurzor - TTIP)

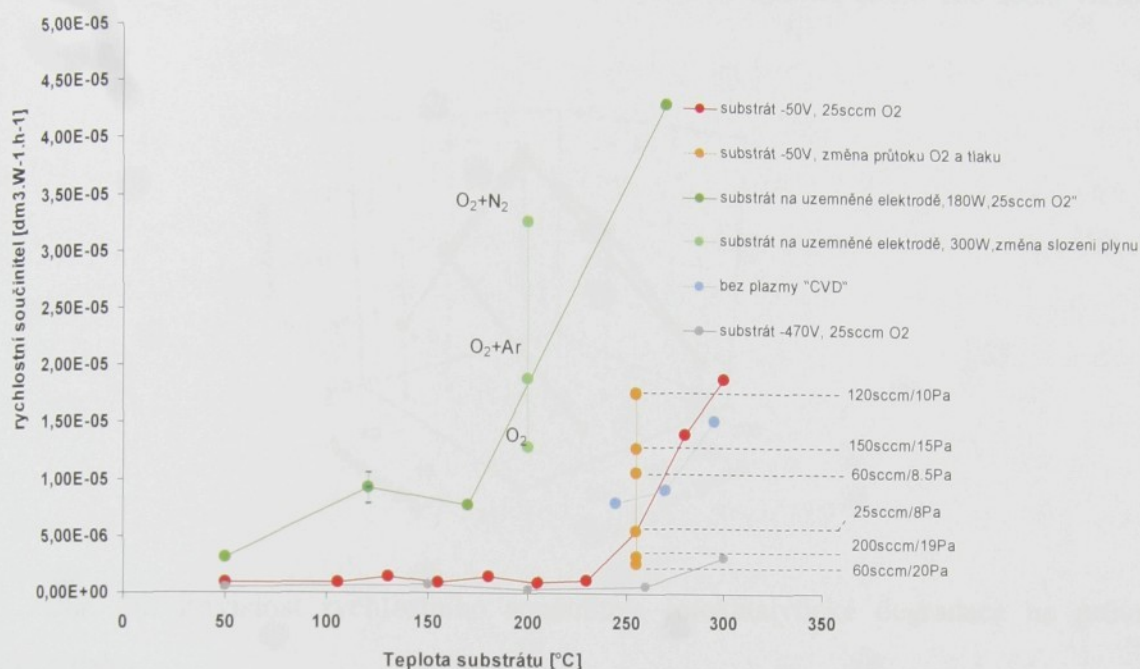
Výkon [W]	Předpětí [V]	Teplota [°C]	Tlak [Pa]	Průtok [sccm]			Tloušťka [μm]	Depoziční rychlost [μm/h]	Rychlostní součinitel r [dm ³ h ⁻¹ W ⁻¹]
				O ₂	N ₂	Ar			
180	Plovoucí potenciál	50	8	30			4	0,67	3,12E-6
		120	8	30			3,2	0,53	9,26E-6
		170	8	30			3,8	0,63	7,8E-6
		270	8	30			2,2	0,37	4,37E-5
300	Plovoucí potenciál	200	25	20		10	0,3	0,05	1,9E-5
		200	25	20	10		1	0,17	3,3E-5
		200	25	30			2,5	0,42	1,3E-5

Tab.3: Depoziční parametry pro **termickou depozici bez plazmy**; doba depozice byla vždy 2 hodiny.

Teplota [°C]	Tlak [Pa]	Průtok O ₂ [sccm]	Tloušťka [μm]	Depoziční rychlost [μm/h]	Rychlostní součinitel r [dm ³ h ⁻¹ W ⁻¹]
295	8	25	1,6	0,8	1,55E-5
270	8	25	2	1	9,31E-6
245	8	25	1,9	0,95	8,13E-6
200	8	25	stíratelná		

5.1.2 Fotokatalytická aktivita

Závislost fotocatalytické aktivity vrstev (výpočet dle vztahu 15) na teplotě předehřevu substrátu a dalších depozičních parametrech je znázorněna v grafu na Obr. 29.

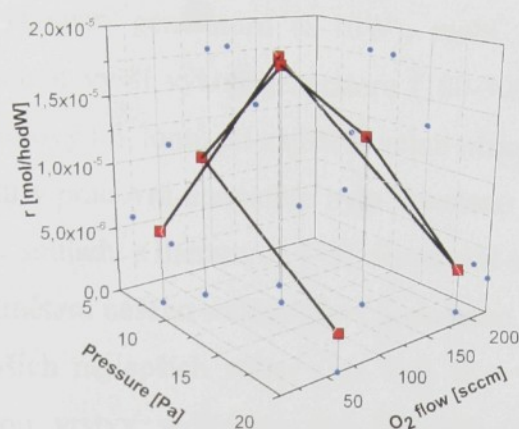


Obr. 29: Fotokatalytická aktivita TiO_2 vrstev hodnocená metodou rozkladu AO7.

Při vysokém předpětí (-470V) na substrátu zajištěném vysokým výkonem RF generátoru (100W) vzorky vykazovaly velmi malou fotoaktivitu pravděpodobně díky vysokoenergetickému iontovému bombardu, který zaváděl příliš velké množství poruch do struktury a zabraňoval tak růstu krystalické fáze TiO_2 . Výraznějšího zvýšení fotoaktivity bylo dosaženo až při zvýšení teploty depozice na 280°C , viz Obr. 29

Snížením předpětí na substrátu z -470V na -50V snížením výkonu RF generátoru ze 100W na 10W bylo dosaženo dalšího zvýšení fotocatalytické aktivity. Toto předpětí způsobovalo iontový bombard substrátu nízkoenergetickými ionty, který nebránil krystalickému růstu. Z grafu na Obr. 29 je zřejmé, že fotocatalytická aktivita je nízká a velmi podobná pro všechny vrstvy deponované při teplotě nižší než 230°C . Po zvýšení depoziční teploty nad tuto hodnotu dochází k rapidnímu zvýšení fotocatalytické aktivity vzorků. Při depoziční teplotě 255°C je rychlostní součinitel fotocatalytického rozkladu AO7 přibližně 6krát vyšší než při teplotě 230°C . To má úzkou souvislost s výslednou strukturou vrstev (viz dále Obr. 59 a Obr. 60).

Snaha o další zvýšení fotokatalytické aktivity vrstev vedla ke zvyšování průtoku kyslíku při stálé teplotě předehřevu substrátu 255 °C. Z důvodu malého sacího výkonu pump nebylo však možné udržet při všech experimentech stejný tlak. Tím se zároveň prokázal i vliv procesního tlaku na fotokatalytickou aktivitu vrstev viz Obr. 29 a Obr. 30. Nejlepší fotokatalytické aktivity vrstev bylo dosahováno při průtoku kyslíku okolo 100 sccm viz. Obr. 30.



Obr. 30: Závislost rychlostního součinitele fotokatalytické degradace na průtoku kyslíku a tlaku

S ohledem na podstatné zvýšení fotokatalytické aktivity vrstev při snížení předpětí z -470 V na -50 V byla navržena a provedena změna uspořádání aparatury (dle obr.18) tak, že substrát ležící na uzemněné elektrodě byl bez předpětí (resp. s malým plovoucím potenciálem). Při tomto uspořádání bylo dosaženo nejvyšší rychlosti fotokatalytického rozkladu AO7 u vzorků deponovaných při teplotě 280 °C, avšak výrazná fotokatalytická aktivita byla sledována i u vrstev připravených při teplotě 120 °C, viz Obr. 29.

Vzhledem k velmi dobrým výsledkům fotokatalytické aktivity vrstev v tomto uspořádání byly za účelem dalšího zlepšení provedeny následující úpravy depozičních podmínek: zvýšení výkonu RF generátoru na 300W a změna složení pracovního plynu viz tab. 2. Zvýšení výkonu RF generátoru nepřineslo výrazný vliv na zvýšení fotokatalytické aktivity, avšak změna pracovního plynu, především přidavek dusíku do pracovního plynu, měla výrazný vliv na zvýšení fotokatalytické aktivity vrstev, jak je v souladu s literaturou [40] viz Obr. 29.

Pro porovnání bylo provedeno několik depozic TiO₂ bez působení plazmy, což mělo simulovat CVD metodu. Ačkoliv vrstvy vykazovaly poměrně dobrou fotokatalytickou aktivitu (Obr. 29), měly mléčný vzhled a při teplotě substrátu nižší nežli 250 °C velmi špatnou adhezi (vrstvy bylo možné setřít rukou).

5.1.3 Shrnutí výsledků

Nejlepších výsledků depozice fotoaktivních TiO₂ vrstev bylo dosaženo při umístění substrátu na uzemněné elektrodě a při vyšších teplotách jeho přehřevu. V tomto uspořádání docházelo k růstu vrstvy díky toku nízkoenergetických iontů, což umožňovalo růst velmi členitý, při vyšších teplotách krystalické TiO₂ vrstvy (viz dále Obr. 55, Obr. 56, Obr. 59 a Obr. 60). Oproti depozicím se substrátem na napájené elektrodě s malým předpětím (-50V) zajištěným nízkým výkonem generátoru (8-10W), mohl být při umístění substrátu na uzemněné elektrodě použit vyšší výkon generátoru (180-300W), způsobující vyšší ionizaci plazmy a tím i vyšší celkový tok iontů při zajištění velmi nízké energie dopadajících iontů.

Použitím dusíku v pracovní atmosféře bylo dosaženo dalšího zvýšení fotokatalytické aktivity vrstev, jak je v souladu s literaturou [45]. Dopování vrstev malým množstvím dusíku a dalších prvků je předmětem našeho současného i budoucího výzkumu.

Fotoaktivita našich nejlepších vrstev (viz Tab. 2, $r = 4,37E^{-5} \text{ dm}^3\text{h}^{-1}\text{W}^{-1}$) vrstev je porovnatelná s aktivitou vrstvy sedimentované Degussy ($r = 4,8E^{-5} \text{ dm}^3\text{h}^{-1}\text{W}^{-1}$). Oproti PECVD vrstvám však sedimentovaná Degussa měla velmi malou adhezi, neboť ji bylo možné setřít prstem.

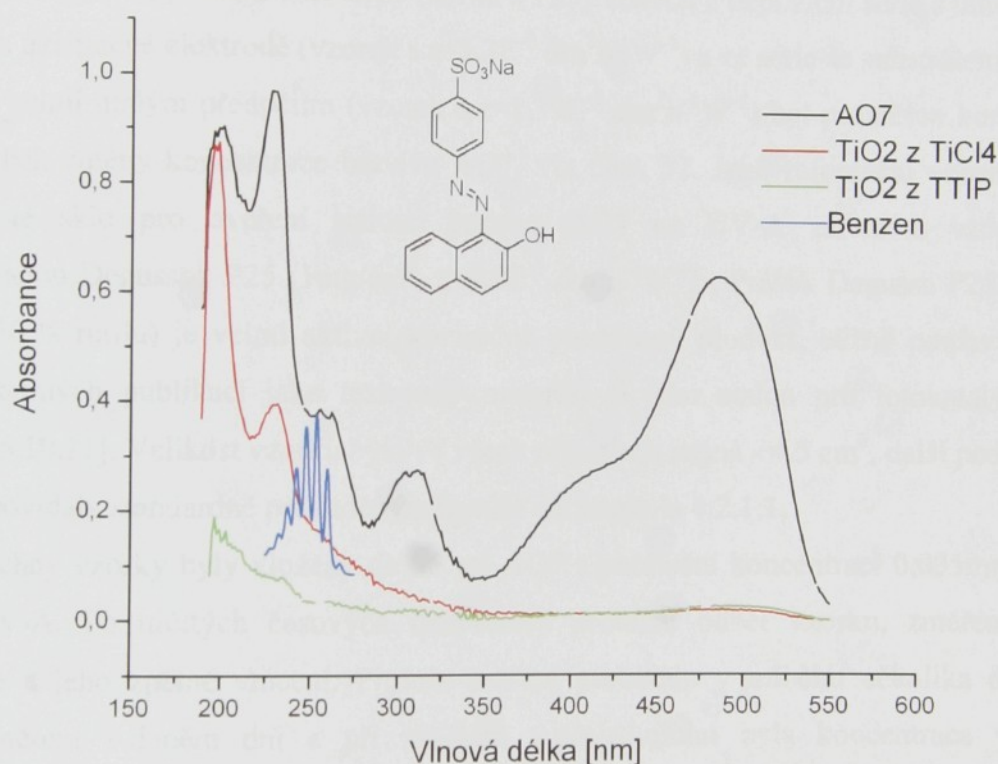
5.2 Depozice metodou PECVD z TiCl₄

Pro porovnání bylo provedeno i několik depozic s použitím prekursoru TiCl₄ s teplotou substrátu 255 °C a depozičních podmínkách viz Tab. 4.

Tab. 4: Depoziční parametry pro depozice PECVD s **předpětím na substrátu** (doba depozice byla ve všech případech 2h, substrát na RF elektrodě, prekursor - TiCl₄)

Výkon [W]	Předpětí [V]	Teplota [°C]	Tlak [Pa]	Průtok O ₂ [sccm]	Depoziční doba [h]	Tloušťka [μm]	Depoziční rychlost [μm/h]	Rychlostní součinitel r [dm ³ h ⁻¹ W ⁻¹]
30	-50	30	13	35	2	13	6,5	5E-5
		30	15	35	0,5	4	8	3E-5
		30	18	35	0,3	3	9	2,2E-5

Při standardním stanovení fotokatalytické aktivity těchto vrstev z absorpčního maxima byly hodnoty srovnatelné s našimi nejlepšími vzorky deponovanými z TTIP. Z důvodu potenciálního zabudování chloru do vrstev při použití TiCl_4 prekursoru, jak je uvedeno v literatuře [107], a jeho možné účasti na rozkladu AO7 díky jeho vysokým oxidačním schopnostem byla proměřena celá spektra absorbancí roztoku AO7 (Obr. 31). Pro test byly použity roztoky AO7 po 25 hodinách UV-A ozáření se vzorkem s vrstvou z TiCl_4 a se vzorkem s vrstvou z TTIP, vykazující srovnatelnou hodnotou normovaného rychlostního součinitele rozkladu AO7 (dle vztahu 18). Jako kontrolní vzorek byla použita výchozí AO7 s koncentrací 0,035 mmol/l. Pro ilustraci je v grafu modře zaznačena oblast absorbance benzenových jader.



Obr. 31: UV/VIS spektrum rozkladu AO7 s TiO_2 vrstvami vykazujícími stejnou hodnotu normovaného rychlostního součinitele.

Z grafu je zřejmé, že vrstva vzniklá z TiCl_4 prekursoru rozkládá AO7 na úrovni absorbance na 485 nm, tj. na úrovni dvojné vazby, stejně rychle jako vrstva z TTIP. Rozklad dalších organických zbytků (benzenových jader) však probíhal u vrstvy z TiCl_4 mnohem pomaleji (červená čára vůči zelené v oblasti 250 nm na Obr. 31).

Kontrolní měření aktivity vrstev z TiCl_4 ve tmě vykazalo součinitel rozkladu AO7 pouze o řád nižší nežli při použití UV-A, přičemž vrstvy z TTIP nevykazují ve tmě žádnou aktivitu vůči organickým látkám.

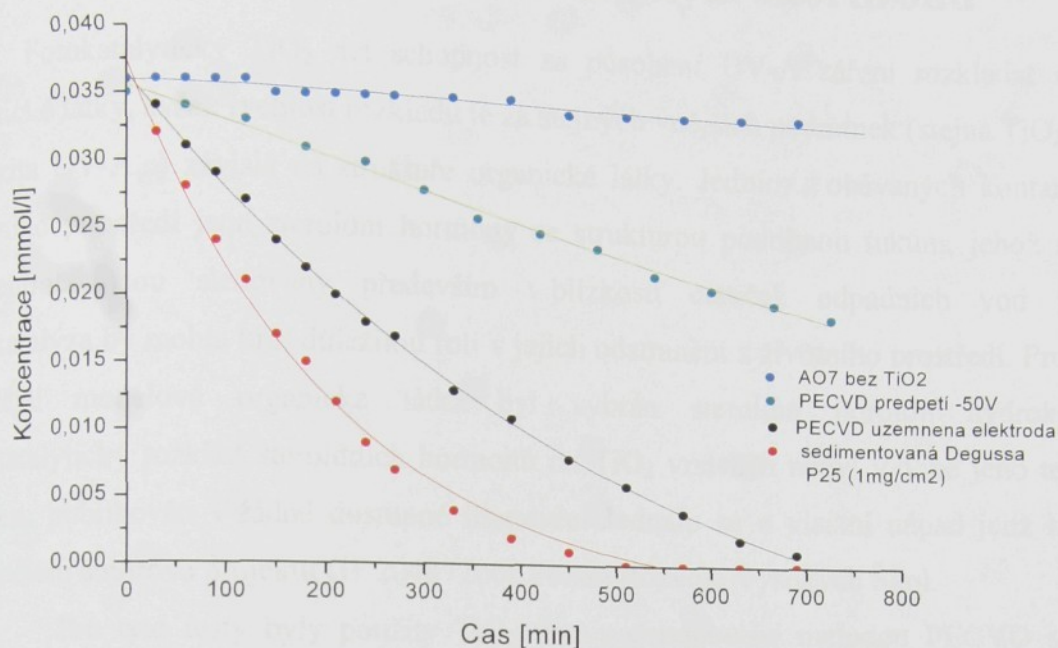
Z toho lze usuzovat na zabudovaný chlor, který se spolupodílel na rozkladu AO7. Příspěvek fotokatalytického účinku TiO_2 vrstev z TiCl_4 je tudíž podstatně nižší než se zdá být z modelového měření vycházejícího pouze ze změny koncentrace při absorpci 485 nm a výpočtu dle vztahu 18. Z tohoto důvodu i z důvodu velké těkavosti a zdravotní závadnosti par TiCl_4 při depozici jsme od experimentů s TiCl_4 prekurzorem odstoupili.

5.3 Časový průběh fotokatalytického rozkladu AO7

U fotokatalyticky velmi aktivních vzorků s TiO_2 vrstvou z depoziční série s umístěním substrátu na uzemněné elektrodě (vzorek s $r=3,3\text{E}^{-5} \text{ dm}^3\text{h}^{-1}\text{W}^{-1}$) a ze série se substrátem na RF elektrodě s velmi malým předpětím (vzorek s $r=1,79\text{E}^{-5} \text{ dm}^3\text{h}^{-1}\text{W}^{-1}$) byl proměřen kompletní časový průběh změny koncentrace barviva AO7, viz Obr. 32. Jako referenční vzorek bylo použito čisté sklo pro ověření stálosti barviva AO7 na UV-A záření a vzorek se sedimentovanou Degussou P25 ($1\text{mg}/\text{cm}^2$, $r=4,8\text{E}^{-5} \text{ dm}^3\text{h}^{-1}\text{W}^{-1}$). Prášek Degussa P25 (80 % anatasu a 20 % rutilu) je velmi aktivní komerčně prodáváný produkt, běžně používaný ve většině odborných publikací jako testovaný materiál či jako etalon pro fotokatalytickou aktivitu [2-5,10,11]. Velikost vzorků byla ve všech případech stejná - $4,5 \text{ cm}^2$, další podmínky pokusu odpovídaly standardně prováděným testům viz kapitola 4.2.1.1.

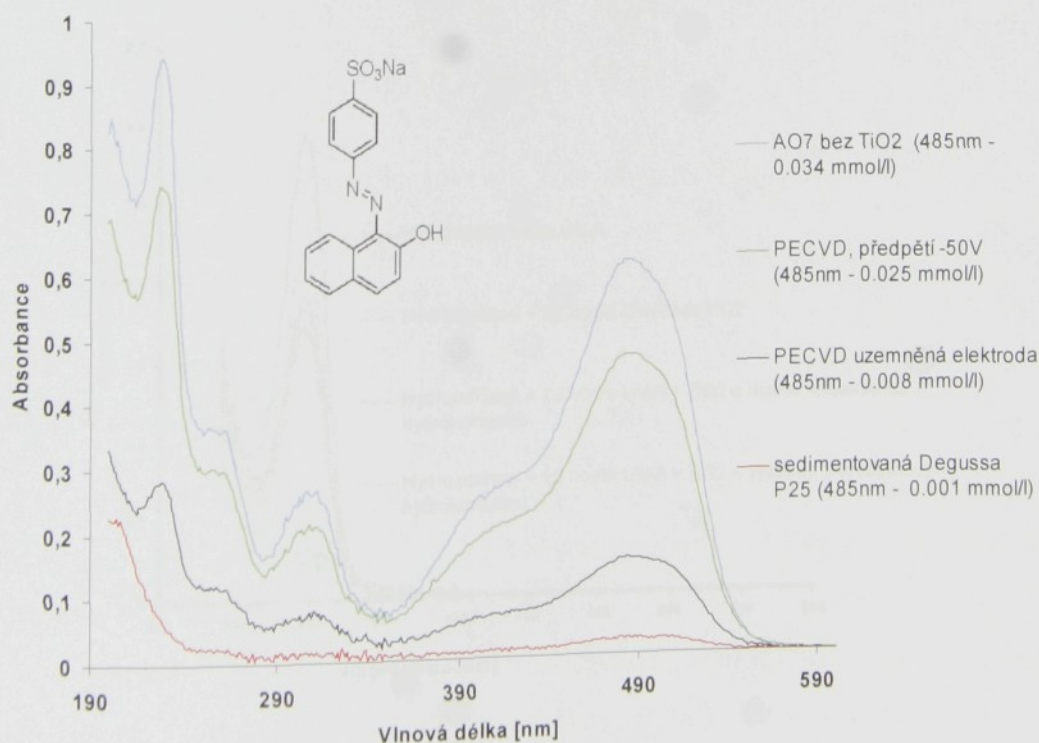
Všechny vzorky byly vloženy do 25 ml AO7 s počáteční koncentrací $0,035\text{mmol}/\text{l}$ a ozářeny UV-A. Po určitých časových intervalech probíhal odběr vzorku, změření jeho koncentrace a jeho zpětné vrácení. Protože měření probíhalo v průběhu několika dní, po ukončení měření v daném dni a při zahájení v následujícím byla koncentrace vzorků přeměřena. Měřením bylo ověřeno, že do druhého dne nedošlo k žádné změně koncentrace - vrstvy byly fotokatalyticky aktivní pouze v době, kdy byly vystaveny UV-A záření, neobjevila se zde žádná setrvačnost. Teplota pod stínítkem v průběhu měření byla průměrně 32°C . Experiment také prokázal, že změna koncentrace vlivem přelévání je malá, nedošlo k větší změně než o $0,001 \text{ mmol}$.

Výsledné křivky závislosti rozkladu AO7 na čase ozáření jednotlivých vzorků UV-A zářením mají exponenciální charakter viz graf na Obr. 32. Z tohoto grafu je také zřejmé, že k rozkladu AO7 dochází pouze působením fotochemické aktivity TiO_2 vrstev. Potvrdilo se, že AO7 je stálá vůči UV-A záření.



Obr. 32: Časová závislost rozkladu AO7

V průběhu tohoto testu, po 7,5 hodinách ozáření vodných roztoků AO7 s TiO₂ vrstvami i referenčním vzorkem, byla proměřena i celá UV/VIS spektra roztoků viz Obr. 33 z kterého je zřejmé, že vrstvy způsobovaly rozklad molekul AO7 na úrovni všech vazeb odpovídajících energiím vlnových délek daného přístroje (tzn. rozpad dvojné vazby i benzenových jader).



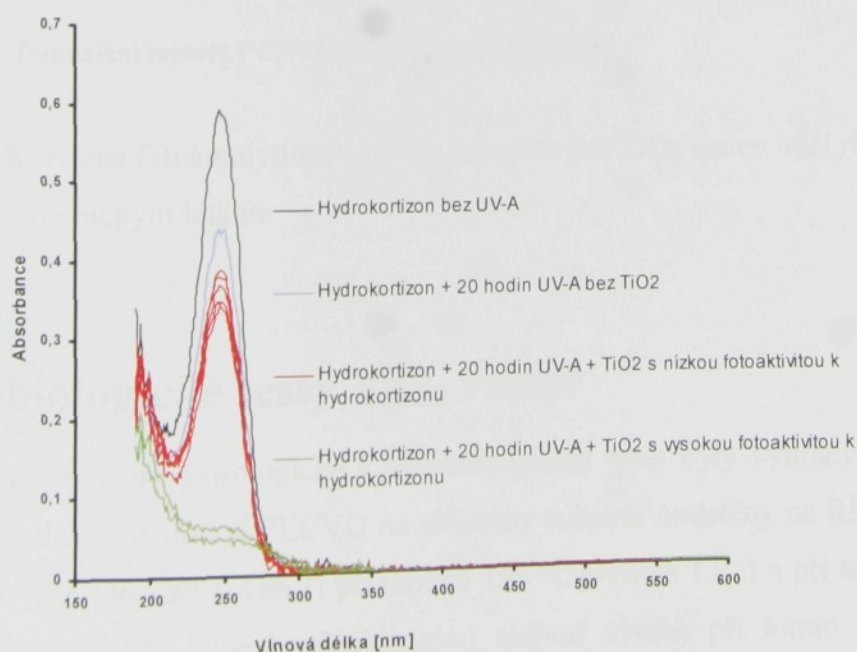
Obr. 33: UV/VIS spektra AO7 po 7,5 h reakci s TiO₂ vrstvami a UV-A zářením

5.4 Rozklad steroidního hormonu hydrokortizonu

Fotokatalytický TiO_2 má schopnost za působení UV-A záření rozkládat všechny organické látky, avšak rychlost rozkladu je za stejných vnějších podmínek (stejná TiO_2 vrstva, intenzita UV-A...) závislá na struktuře organické látky. Jedním z obávaných kontaminantů životního prostředí jsou steroidní hormony se strukturou podobnou tukům, jehož zvýšené koncentrace jsou sledovány především v blízkosti čističek odpadních vod [18,19]. Fotokatalýza by mohla hrát důležitou roli v jejich odstranění z životního prostředí. Proto jako složitější modelová organická látka byl vybrán steroidní hormon hydrokortizon. Fotokatalytický rozklad steroidních hormonů na TiO_2 vrstvách nebyl v době jeho testování autorem publikován v žádné dostupné literatuře. Jednalo se o vlastní nápad jenž byl také předmětem autorova projektu G1 2048 /2006 Fondu Rozvoje Vysokých Škol.

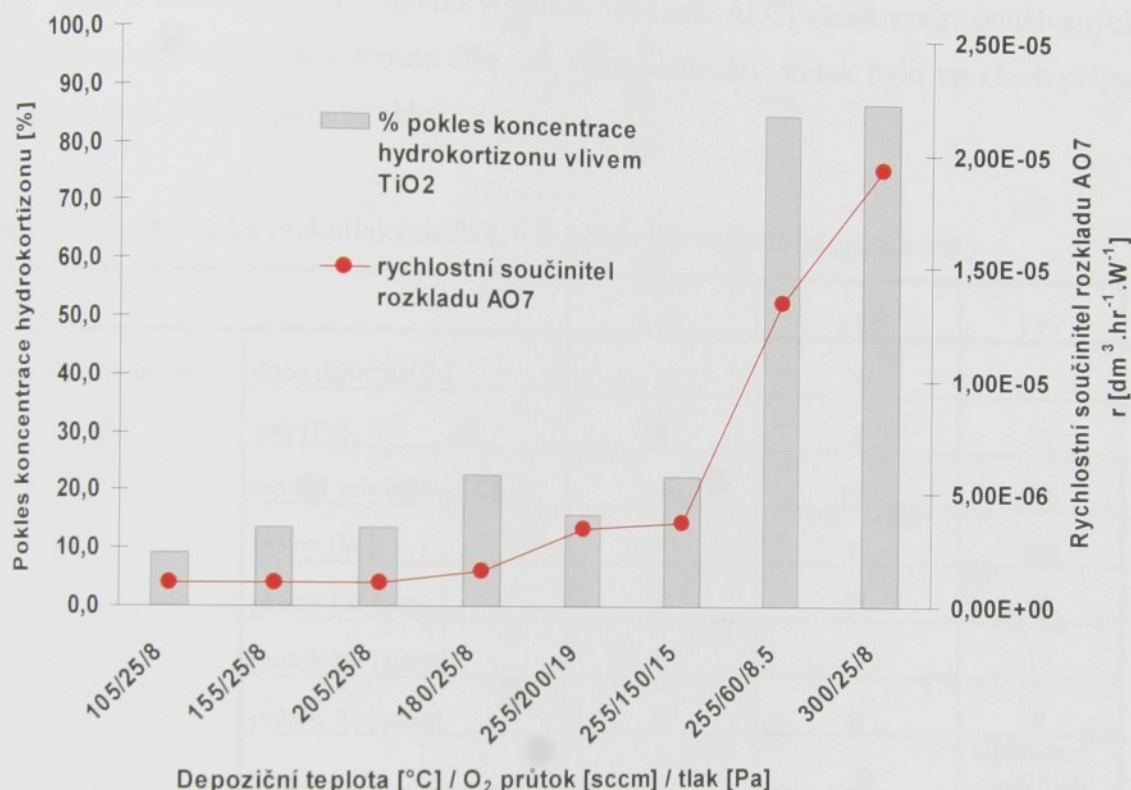
Pro tyto testy byly použity TiO_2 vrstvy deponované metodou PECVD s malým předpětím na substrátu -50V, různými teplotami substrátu a různými průtoky kyslíku (viz. tab.1).

Na obrázku Obr. 34 jsou znázorněna UV/VIS spektra vodných roztoků hydrokortizonu po 20ti hodinách UV-A ozáření se vzorky s testovanými vrstvami TiO_2 a s referenčním vzorkem bez vrstvy. Vzorky deponované za teplot 255 a 300°C, tlaku cca 8 Pa a s průtokem kyslíku 60 a 25 scem vykazovaly velmi dobrou fotokatalytickou aktivitu jak ke steroidnímu hormonu hydrokortizonu tak k organické látce AO7 (viz. Obr. 34 a Obr. 35).



Obr. 34: UV/VIS spektra roztoků hydrokortizonu po 20ti hodinách ozáření UV-A s TiO_2

Procentuelní pokles koncentrace hormonu ve vodě byl stanoven z procentuelní změny absorpčního maxima při vlnové délce 245nm u roztoků s TiO_2 vzorky vztažené k roztoku bez TiO_2 vzorku vystavenému samotnému účinku záření UV-A, tzn. byl posuzován pouze pokles způsobený samotným účinkem fotokatalytické vrstvy. Tento pokles je zaznamenán v grafu na Obr. 35. Dále jsou do grafu zaneseny pro jednotlivé vrstvy hodnoty rychlostních součinitelů rozkladu AO7. Z výsledků vyplývá, že TiO_2 vrstvy velmi aktivní vůči jednodušší organické sloučenině vykazují vysokou aktivitu i vůči složitější organické látce.



Obr. 35: Korelace fotokatalytické aktivity jednotlivých TiO_2 vrstev vůči různým organickým látkám

5.5 Mikrobiologické testy TiO_2 vrstev

Pro mikrobiologické (virologické i bakteriologické) testy byly vybrány vrstvy TiO_2 deponované nízkotlakou metodou PECVD na skleněný substrát umístěný na RF elektrodě s předpětím -50V (viz. Obr. 29 a Tab.2) při teplotě $155\text{ }^\circ\text{C}$ (vzorek LP2) a při teplotě $280\text{ }^\circ\text{C}$ (vzorek LP1). Vzorek LP1 charakterizuje velmi aktivní vzorek při tomto uspořádání s přibližně čtrnáctkrát vyšší rychlostí fotokatalytického rozkladu AO7 než vzorek LP2. Dále byly pro porovnání zvoleny TiO_2 vrstvy z jiných laboratoří deponované metodou PECVD -

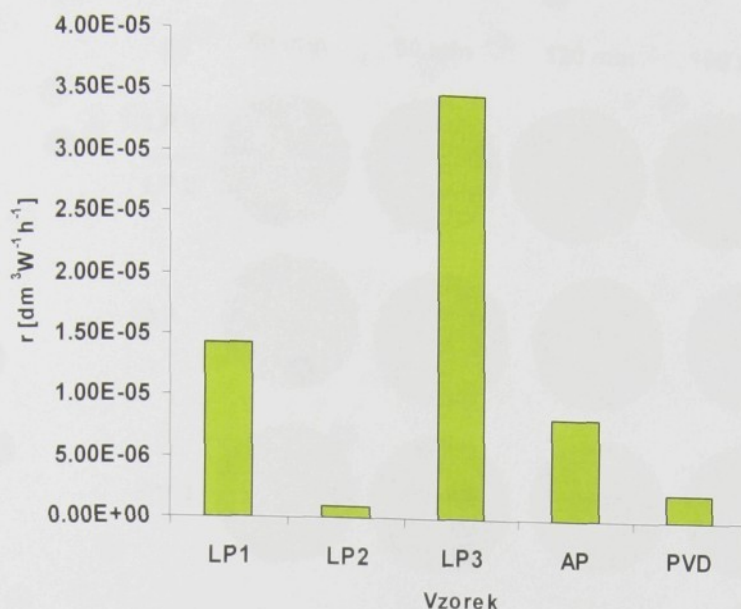
atmosférického bariérového doutnavého výboje (označení vzorku AP) viz kapitola 4.1.3 a vrstvy deponované metodou PVD (označení vzorku PVD) viz kapitola 4.1.2.

Pro druhou fázi - kvantifikačních bakteriologických testů - byly opět použity vzorky LP1 a LP2 a dále vzorek LP3. Ten byl deponován taktéž v naší laboratoři metodou PECVD z TTIP na skleněný substrát umístěný na uzemněné elektrodě se směsí pracovního plynu kyslíku a dusíku při teplotě 200 °C (viz Tab 2). Kompletní charakteristika vzorků LP1, LP2 a LP3 je v tabulce 5.

Graf fotoaktivit (stanovených z rychlosti rozkladu AO7) všech vrstev používaných pro mikrobiologické testy je uveden na Obr. 36. Jako kontrolní vzorek bylo ve všech případech používáno čisté mikroskopické sklo.

Tab. 5: Charakteristika nízkotlakých PECVD vrstev pro mikrobiologické testy

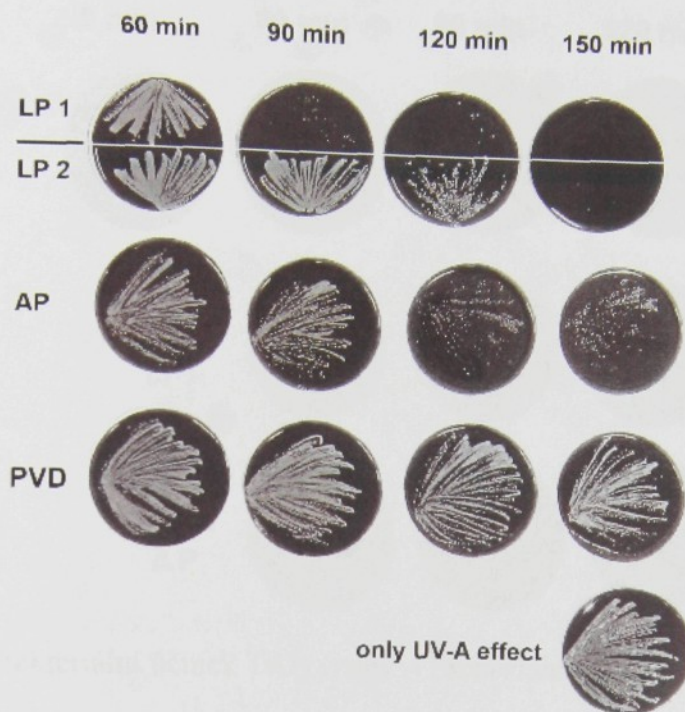
vzorek		LP1	LP2	LP3
depoziční podmínky	doba depozice [h]	2	2	6
	tlak [Pa]	8	8	22
	teplota substrátu [°C]	280	155	200
	výkon [W]	10	10	300
	průtok O2 [sccm]	25	25	20
	průtok N2 [sccm]	0	0	10
	průtok Ar [sccm]	0	0	0
	předpětí [V]	-50	-50	plovoucí potenciál
	umístění substrátu	RF elektroda	RF elektroda	uzemněná el.
	r - rychlostní součinitel [dm ³ W ⁻¹ h ⁻¹]	1,43E-5	1,00E-06	3,50E-05
tloušťka [um]		0,6	0,6	1
Chemické složení				
RBS	Ti/O	0,45	0,37	0,42
	Ti/C	1,9	1,64	3,83



Obr. 36: Graf fotoaktivit TiO_2 vrstev pro mikrobiologické testy

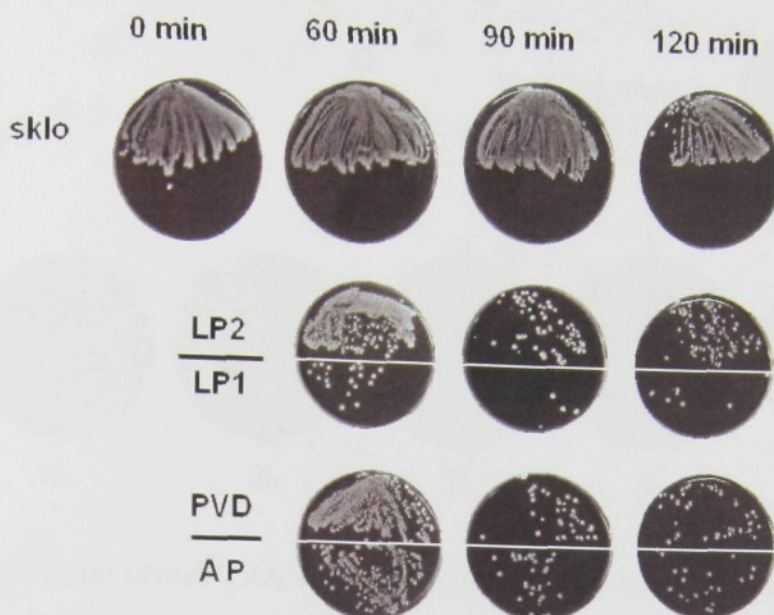
5.5.1 Bakteriologické testy

Na obrázku Obr. 37 je vidět růst bakteriálních kolonií *Staphylococcus aureus* (Grampozitivní bakterie) na krevním agaru ze suspenze sejmuté z ozářených vzorků dle fáze I odstavce 4.2.1.3.1. Po 1 h ozáření UV-A byl u všech vzorků sledován růst bakterií bez viditelného omezení. Po 1,5 h ozáření UV-A byla u vzorku LP1 sledována znatelná inhibice růstu bakterií, u ostatních vzorků byl sledován jen nepatrně omezený růst bakteriálních kolonií. Po 2h ozáření UV-A vykazovaly omezený růst bakteriálních kolonií i další dva vzorky deponované metodou PECVD při nízkém i atmosférickém tlaku (LP2 a AP), u vzorku LP1 byl růst bakteriálních kolonií silně omezen. Po 2,5 hodinách UV-A byl prokázán u obou vzorků nízkotlaké depozice PECVD –LP1 a LP2 100% baktericidní efekt, vzorek AP vykázal silně omezený růst bakteriálních kolonií, avšak TiO_2 vrstva deponovaná metodou PVD vykazovala jen málo výrazný omezený růst bakteriálních kolonií. Referenční vzorek vykazoval růst bakteriálních kolonií bez omezení i po 2,5 hodinách ozáření UV-A.



Obr. 37: Antibakteriální účinek TiO_2 vrstev – *Staphylococcus aureus* (Grampozitivní bakterie)

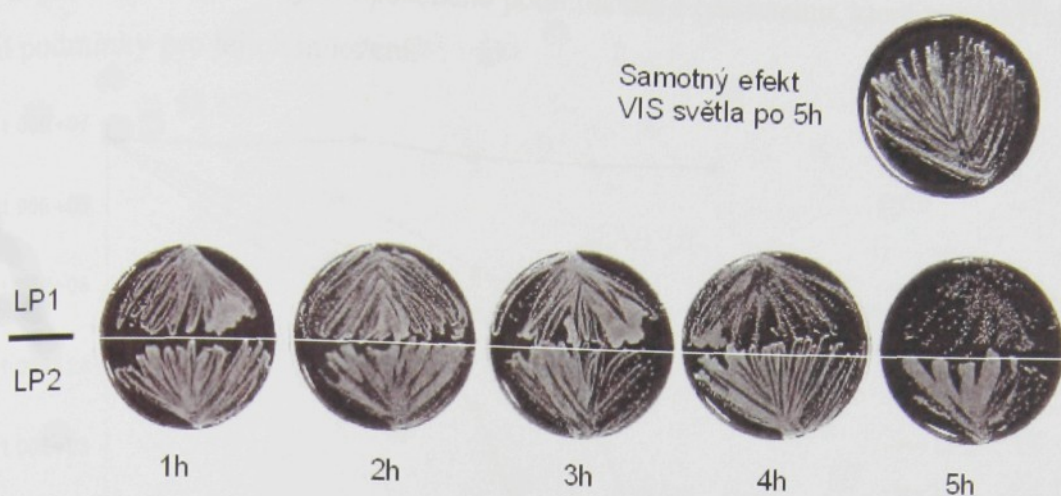
Růst bakteriálních kolonií *Escherichia coli* (Gramnegativní bakterie) na krevním agaru ze suspenze sejmuté z ozářených vzorků je vidět na Obr. 38. TiO_2 vrstva LP1 vykazovala již po 1.hodině velmi znatelnou inhibici růstu bakterií. Po 1,5 i 2 hodinách byl u všech vrstev TiO_2 sledován silně omezený růst bakteriálních kolonií, avšak vrstva LP1 vykazovala opět nejvýraznější antibakteriální efekt. Použité samotné UV-A nemělo výraznější inhibiční účinky na růst bakterií.



Obr. 38: Antibakteriální účinek TiO_2 vrstev – *Escherichia coli* (Gramnegativní bakterie)

Na oba typy bakterií byla neaktivnější vždy stejná TiO_2 vrstva LP1, jež vykazovala z testovaných vzorků i nejvyšší fotoaktivitu vůči rozkladu AO7. To potvrzuje korelaci mezi fotokatalytickou aktivitou vrstev vůči jednoduchým organickým látkám a mikroorganismům a tudíž i vhodnost používání metody rozkladu jednoduchého organického barviva AO7 k základní charakterizaci fotokatalytické účinnosti vrstev. Předpokládá se, že mechanismus rozkladu v obou případech, jak molekuly jednoduché organické látky, tak bakterie, probíhá přes reakci organické látky s hydroxylovými radikály a peroxidovými anionty produkovanými na titanoxidové povrchu [28]. Na druhé straně však velmi nízká antibakteriální aktivita vzorku PVD s relativně vyšší rychlostí rozkladu AO7 signalizuje další přídatný mechanismus ovlivňující antibakteriální a chemickou aktivitu fotokatalytických povrchů.

Pro simulaci běžných podmínek v místnosti byly provedeny bakteriologické testy s bakteriemi *Staphylococcus aureus* s použitím kancelářské zářivky TLD 15W/840 (Obr. 39). Tyto testy byly opět prováděny na vzorcích LP1 a LP2 jako v předchozích případech. Po 5ti hodinách osvitu běžnou zářivkou byla u vzorku LP1 sledována znatelná inhibice růstu bakterií oproti vzorku LP2 a referenčnímu vzorku bez TiO_2 , které vykazovaly růst bakteriálních kolonií bez omezení. V tomto testu se opět potvrdila vyšší účinnost TiO_2 vrstvy LP1.



Obr. 39: Antibakteriální účinek TiO_2 vrstev – *Staphylococcus aureus* při simulaci běžných podmínek s použitím kancelářské zářivky TLD 15W/840

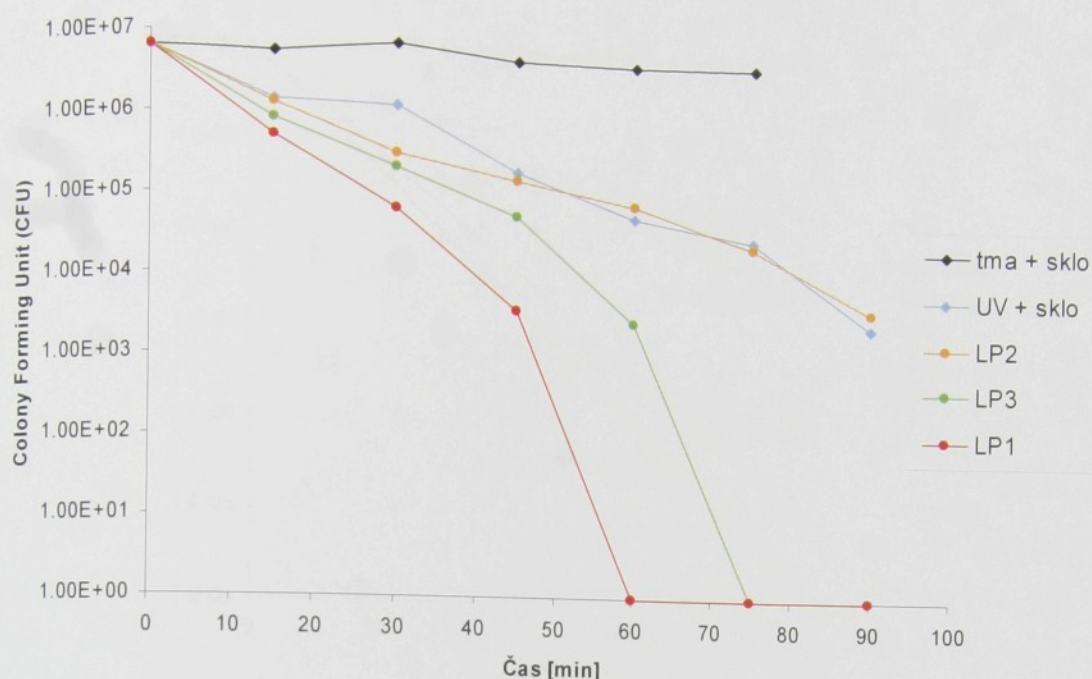
5.5.1.1 Kvantifikace bakterií po interakci s TiO_2 vrstvami

Jak bylo uvedeno v kapitole 4.2.1.3.1, ve II. fázi byla po reakci buněčná suspenze ze vzorků po určitých časových intervalech ozáření UV-A vhodně naředěna a přeočkovávána na bakteriální půdu krevní agar. Po inkubaci v termostatu byly vyočkované bakteriální kolonie na krevním agaru spočítány, přepočteny na skutečnou hodnotu dle příslušného ředění a zaneseny do grafu. V tomto testu byly používány TiO_2 vrstvy LP1, LP2, LP3 a kontrolní vzorek bakterií na skle pod UV-A a ve tmě. Fotokatalytická aktivita testovaných vrstev hodnocená metodou rozkladu AO7 je na Obr. 36.

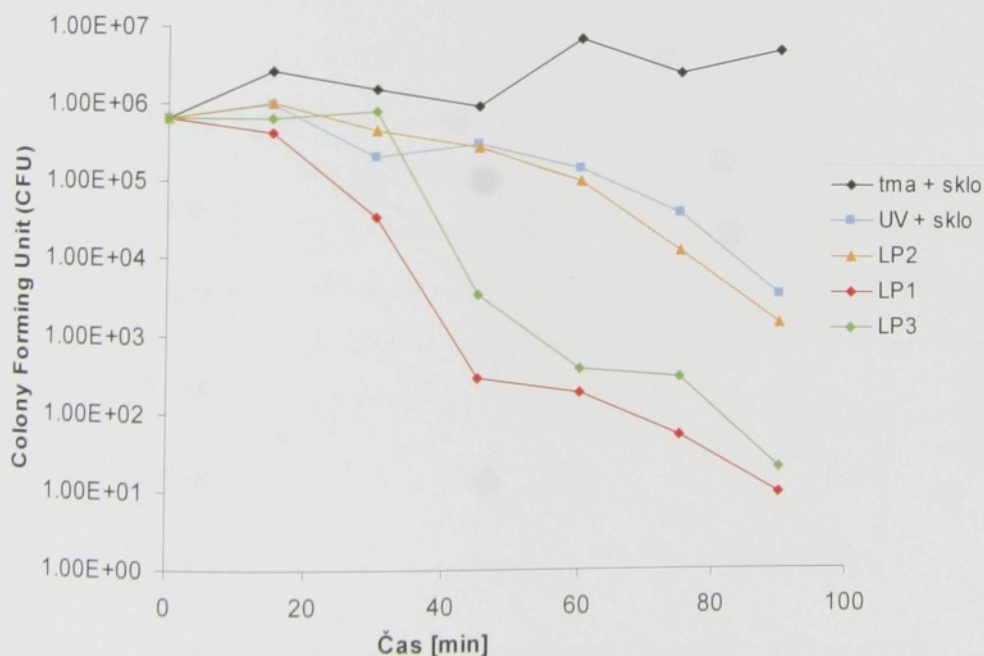
V grafech na Obr. 40 a Obr. 41 je znázorněna v lineární stupnici změna počtu bakterií na testovaných vrstvách a referenčních vzorcích v závislosti na době ozáření UV-A. Grafy na Obr. 42 a Obr. 43 jsou v semilogaritmických souřadnicích vyjadřující změnu počtu bakterií v závislosti na době ozáření UV-A normovanou na počet bakterií na skle ve tmě.

Z grafů na Obr. 40 až Obr. 43 je zřejmý silný antibakteriální účinek vrstev LP1 a LP3 oproti vrstvě LP2, vůči oběma typům testovaných bakterií. To opět koreluje s jejich vysokou fotokatalytickou aktivitou hodnocenou metodou rozkladu modelové organické látky AO7. Z grafů je zřejmý i samotný účinek UV-A záření na oba typy bakterií a prakticky nulový účinek vrstvy LP2, která vykazovala i velmi malou fotoaktivitu vůči rozkladu AO7. Počet bakterií zanechaných ve tmě na čistém skle se oproti teorii geometrického množení pouze

mírně zvyšoval. To bylo zřejmě způsobeno podmínkami experimentu, které neposkytují úplně ideální podmínky pro jejich množení.



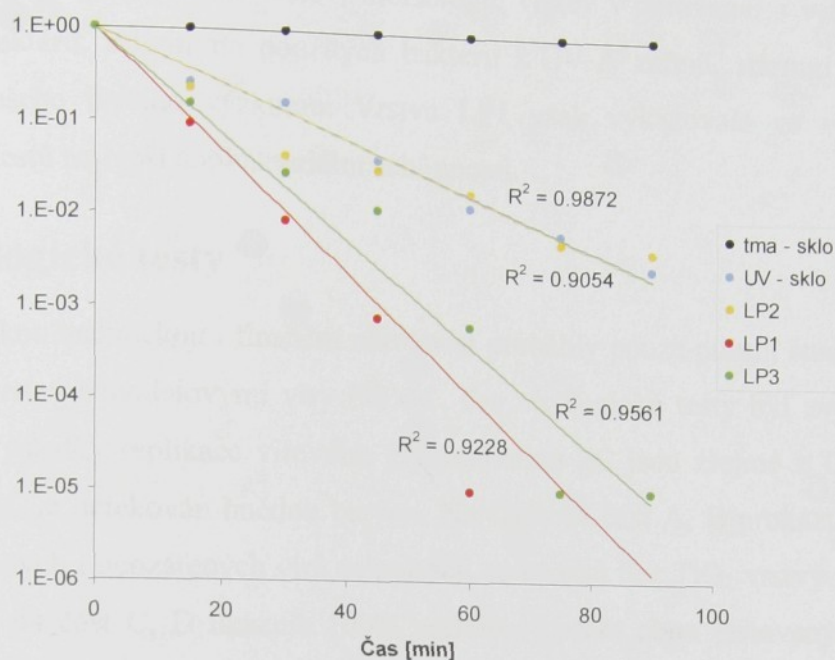
Obr. 40: Graf antibakteriálního účinku TiO_2 vrstev – *Staphylococcus aureus*



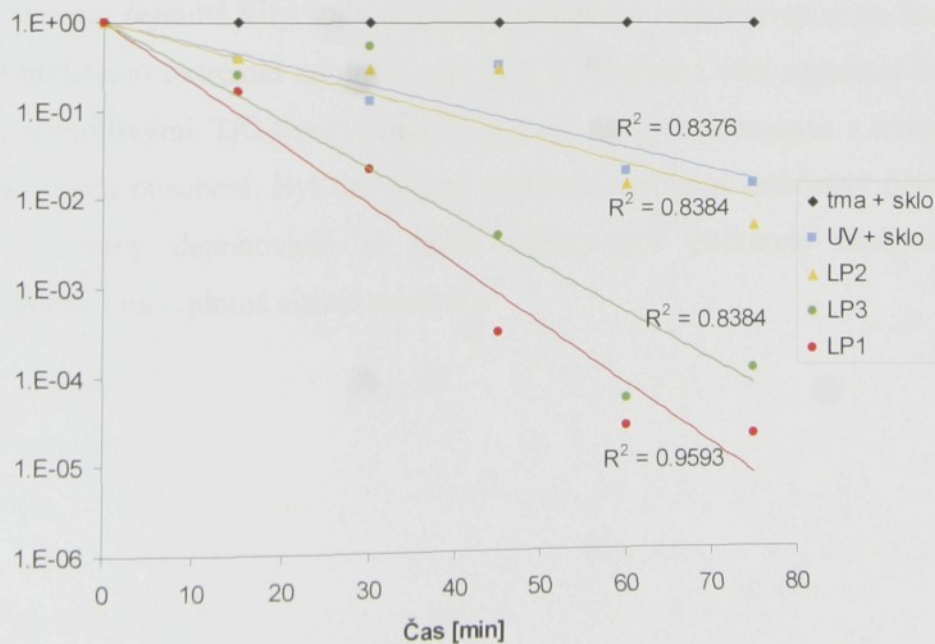
Obr. 41: Graf antibakteriálního účinku TiO_2 vrstev – *Escherichia coli*

Z Obr. 42 a Obr. 43 je zřejmý exponenciální charakter úbytku životaschopných bakterií po interakci s TiO_2 vrstvami a UV-A zářením vztáhnutých k počtu bakterií množících se bez vystavení těmto účinkům. Tento pokles je způsoben na základě synergického efektu

ničícího účinku fotokatalýzy a UV-A záření. Proces inhibice bakterií je však velmi složitou záležitostí, kterou nelze jednoduše a jednoznačně popsat.



Obr. 42: Úbytek životaschopných bakterií *Staphylococcus aureus* působením fotokatalytického povrchu TiO_2 a UV-A zářením (vztaženo k počtu bakterií ponechaných ve tmě na čistém skle.)

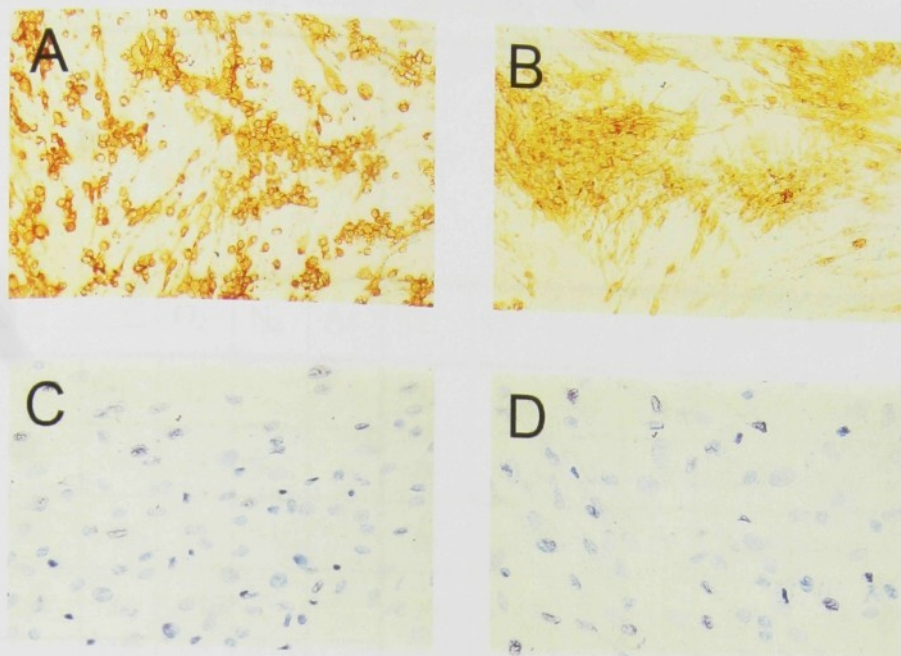


Obr. 43: Úbytek životaschopných bakterií *Escherichia coli* působením fotokatalytického povrchu TiO_2 a UV-A zářením (vztaženo k počtu bakterií ponechaných ve tmě na čistém skle.)

Je známo, že u biologických substancí je problém s reprodukovatelností. U bakteriálních testů fotokatalytických vrstev může navíc působit na výsledky i mnoho dalších vlivů, jako například hydrofilita vrstev, morfologie vrstev v porovnání s velikostí a tvarem testovaných bakterií, senzitivita použitých bakterií k UV-A záření, stárnutí vrstev...což je předmětem našeho dalšího výzkumu. Vrstva LP1 však vykazovala ve všech případech sterilizačních testů nejlepší antibakteriální schopnosti.

5.5.2 Virologické testy

Pro velkou technickou i finanční náročnost proběhly pouze pilotní studie antivirového účinku TiO_2 vrstev s modelovými viry HSV-1. Pro virologické testy byl zvolen čas UV-A ozáření 6 h. Výsledky replikace virového glykoproteinu gC jsou zřejmé z Obr. 44. Virový glykoprotein gC je detekován hnědou barvou. Na Obr. 44 část A, B prokazuje hnědá barva replikaci ozářených i neozářených virů sejmutých ze vzorků bez TiO_2 vrstvy v nosných LAP buňkách. Obr. 44 část C, D ukazuje 100% antivirový efekt obou testovaných TiO_2 vrstev (LP1 a LP2). Po 6 h expozice virové suspenze UV světlem na skle s TiO_2 vrstvou došlo k úplné ztrátě schopnosti viru se replikovat v LAP buňkách. Absence hnědé barvy na snímcích prokazuje naprostou negativitu exprese gC virového glykoproteinu. Pro kontrolu odolnosti virů vůči extrémním podmínkám byla virová suspenze na dalším čistém skle ponechána 6 h pod UV zářičem bez doplňování redestilované vody. Ačkoliv došlo k úplnému vyschnutí suspenze, sejmuté viry stále neztratily schopnost replifikovat se na hostitelských buňkách. To prokázalo extrémní odolnost virů vůči UV záření i vůči absolutní dehydrataci. Rozdíl mezi jednotlivými TiO_2 vrstvami LP1 a LP2 nebyl zaznamenán z důvodu použití dlouhého času jejich působení. Byl tím ovšem prokázán absolutní antivirový účinek i méně fotokatalytické vrstvy deponované za nízké teploty což potvrzuje možnost depozic antivirových vrstev i na teplotně citlivé substráty.



Obr. 44: Antivirový účinek TiO_2 vrstev. Část A, B - hnědá barva prokazuje replikaci ozářených i neozařených virů sejmutých ze vzorků bez TiO_2 vrstvy v nosných LAP buňkách. Část C, D absence hnědé barvy ukazuje 100% antivirový efekt obou testovaných TiO_2 vrstev (LP1 a LP2).

5.6 Diagnostika vrstev

Za účelem pochopení vzájemných vztahů mezi depozičními podmínkami a fotokatalytickými vlastnostmi TiO_2 vrstev byly prováděny další testy vrstev.

5.6.1 Chemické složení vrstev

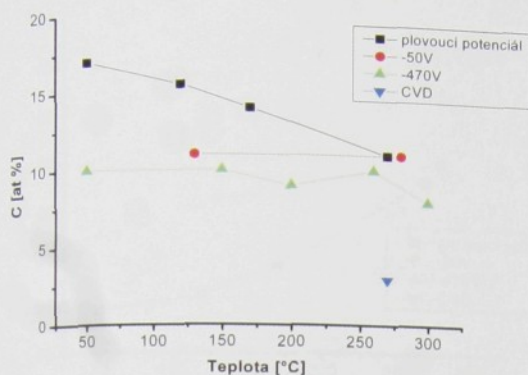
Vybrané vzorky s TiO_2 vrstvami byly podrobeny analýzám chemického složení pomocí Ruthford Backscattering Spektrometrie (RBS). Naměřené hodnoty pro jednotlivé vrstvy jsou uvedeny v tabulce 6.

Analýzy vykazaly, že všechny vrstvy deponované plazmochemickou metodou jsou výrazně kontaminovány uhlíkem a vodíkem. Bylo prokázáno, že změnou depozičních parametrů lze měnit obsah těchto prvků v poměrně širokém rozsahu.

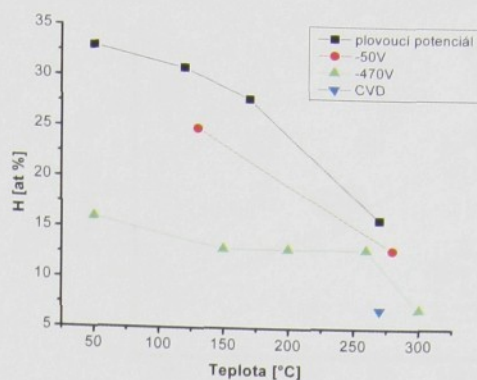
Závislost chemického složení vybraných vrstev na depozičních parametrech - umístění substrátu, jeho předpětí a teploty je uvedena v grafech na Obr. 45 až Obr. 49. Uvedené vrstvy byly deponovány s podobnou pracovní atmosférou směsí par TTIP a O_2 .

Tab. 6.: Chemické složení TiO₂ vrstev v závislosti na depozičních podmínkách

Předpětí [V]	Teplota [°C]	Tlak [Pa]	Průtok [sccm]			Chemické složení [at %]						Rychlostní součinitel r [dm ³ h ⁻¹ W ⁻¹]
			O ₂	N ₂	Ar	Ti	O	C	H	Ti/O	Ti/C	
-470	50	6	15			24	60	10	16	0,4	2,4	5,3E-7
	150	6	15			26	61	10	13	0,43	2,6	7,5E-7
	200	6	15			26	61	9	13	0,43	2,89	3E-7
	260	6	15			29	58	10	13	0,5	2,9	6,8E-7
	300	6	15			29	63	8	7	0,46	3,63	3,2E-6
-50	130	8	25			17	46	11	25	0,37	1,55	1,5E-6
	255	8	25			22	56	6	16	0,39	3,67	5,59E-6
	280	8	25			23	50	11	13	0,46	2,09	1,43E-5
-50	255	8	25			22	56	6	16	0,39	3,67	5,59E-6
	255	8,5	60			20	52	11	17	0,38	1,82	1,08E-5
	255	20	60			15	38	15	32	0,39	1	2,7E-6
	255	12	100			22	48	10	20	0,46	2,2	1,79E-5
	255	19	200			21	46	10	23	0,46	2,1	3,38E-6
Plovoucí potenciál	50	8	30			13,5	34,5	17	33	0,39	0,79	3,12E-6
	120	8	30			13	28	12	46	0,46	1,08	9,26E-6
	170	8	30			18	39	14	28	0,46	1,29	7,8E-6
	270	8	30			22	43	10	24	0,51	2,2	4,37E-5
	200	25	20		10	19	50	10	21	0,38	1,9	1,9E-5
	200	25	20	10		23	55	6	16	0,42	3,83	3,3E-5
	200	25	30			28	52	9	11	0,54	3,11	1,3E-5
CVD	270	8	25			30	59	3	7	0,51	10	9,31E-6



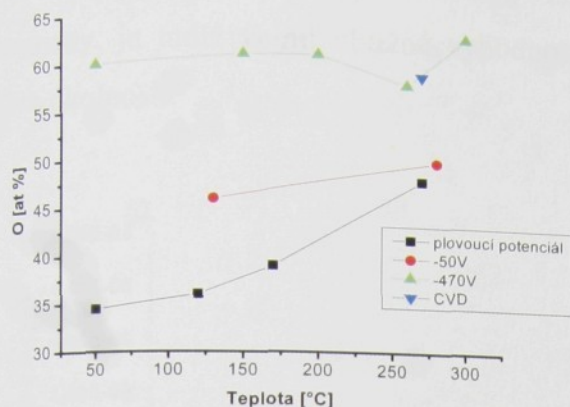
Obr. 45: Množství uhlíku v závislosti na teplotě substrátu



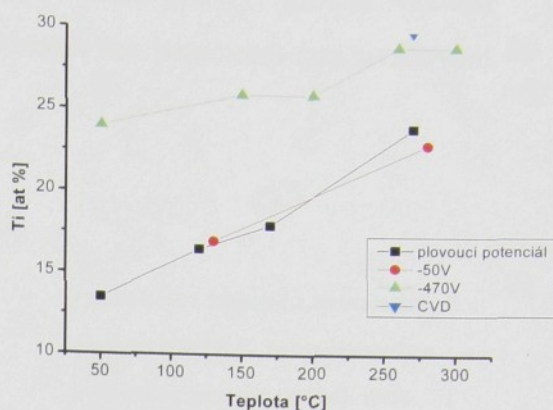
Obr. 46: Množství vodíku v závislosti na teplotě substrátu

Nízký obsah uhlíku a vodíku u depozice bez plazmy (CVD) je způsoben pravděpodobně tím, že reakce v depoziční komoře při této metodě probíhají především dle teorie tepelného rozkladu metalorganického prekursoru TTIP (viz. kapitola 4.1.1.1 rovnice 12, 13 a Obr. 18). Jediný výsledný produkt v pevné fázi vycházející z těchto rovnic je TiO_2 , ostatní produkty - propen (C_3H_6) isopropanol (HOC_3H_7) i vodní pára (H_2O) jsou ve fázi plynné ve které opouštějí reakční prostor. Na rozdíl od toho, u plazmových depozic z metalorganického prekursoru TTIP, díky přítomnosti reaktivních plynných polymerních zbytků v důsledku srážek, dochází na substrátu k plazmové polymerizaci a tím i k zabudování uhlíku a vodíku do vrstev. Tomu odpovídá i vyšší procento zabudovaného C a H u depozic s nižší teplotou substrátu. Při vyšším předehřevu substrátu se i při plazmové depozici začne na reakcích v reakční komoře více spoluúčastnit tepelný rozklad prekursoru TTIP a výsledné množství zabudovaného C a H je pak nižší, což je v dobrém souladu s výsledky uvedenými v grafech na Obr. 45 a Obr. 46. Vrstvy deponované při velkém předpětí -470V měly díky iontovému bombardu vysokoenergetickými ionty menší množství zabudovaného C a H, čemuž odpovídá i největší množství těchto prvků při metodě s umístěním na uzemněné elektrodě.

V souladu s klesajícím obsahem C a H s rostoucí teplotou předehřevu plazmaticky deponovaných vrstev zároveň stoupá množství kyslíku a titanu ve vrstvách viz Obr. 47 a Obr. 48.

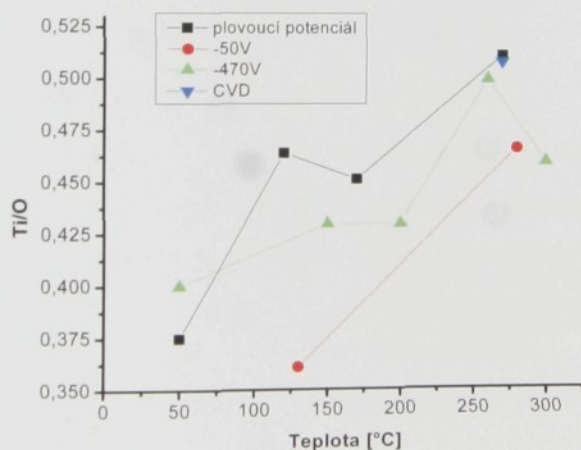


Obr. 47: Množství kyslíku v závislosti na teplotě substrátu



Obr. 48: Množství titanu v závislosti na teplotě substrátu

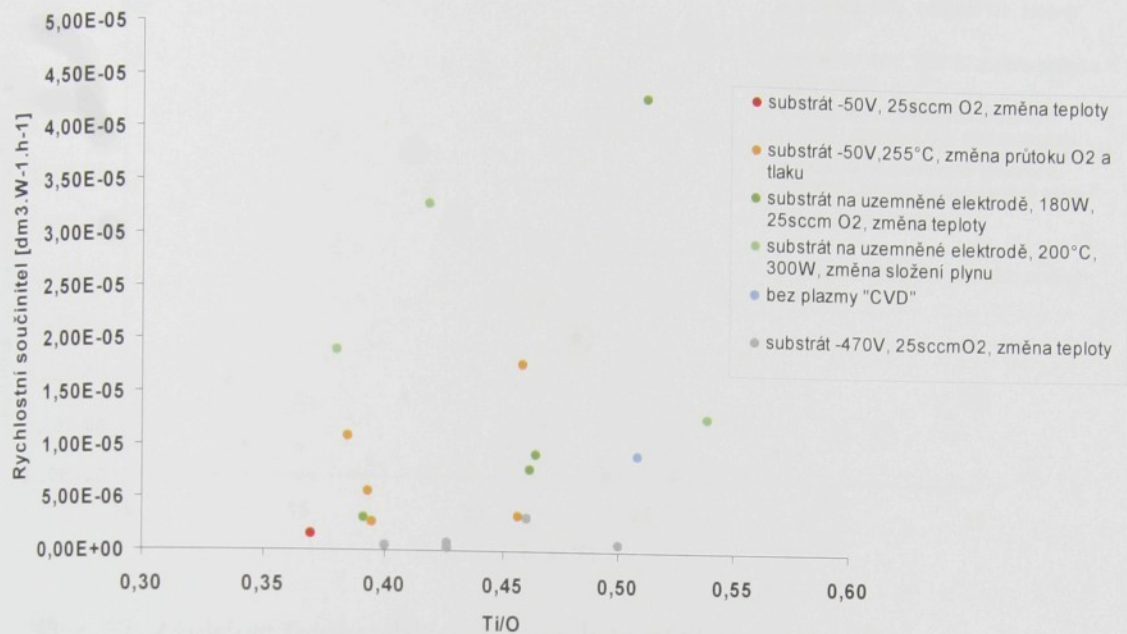
Zajímavým výsledkem se zdá být poměr titanu ke kyslíku (Obr. 49). Ačkoliv vrstvy deponované na uzemněné elektrodě obsahují více zabudovaného uhlíku a vodíku, poměr Ti/O (především při vyšší teplotě předehřevu substrátu) se při tomto uspořádání více blíží ke stechiometrickému poměru čistého anatasu.



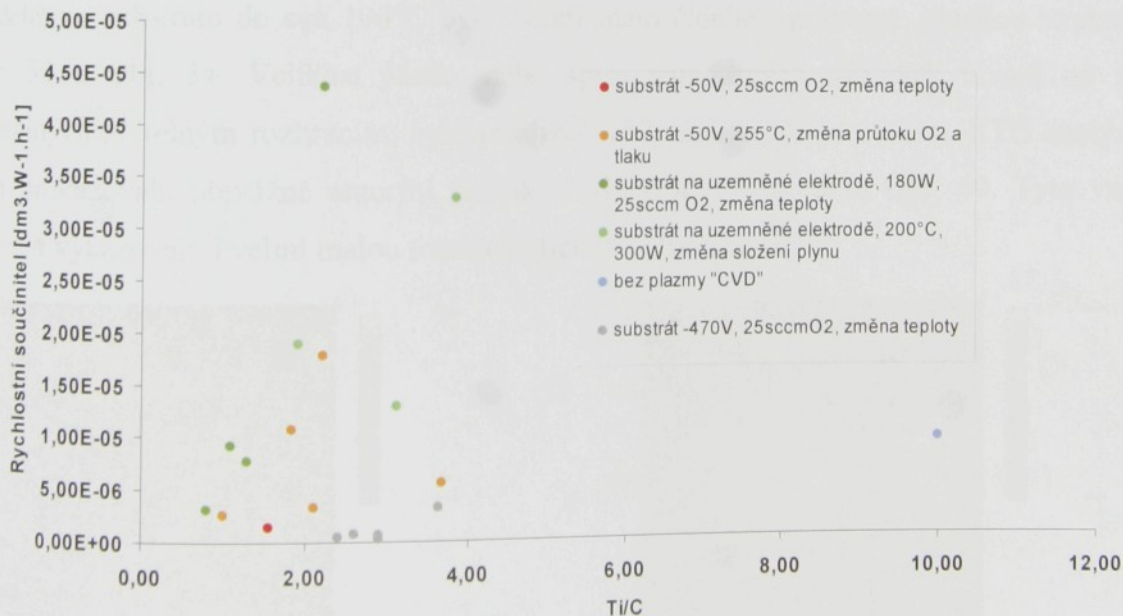
Obr. 49: Poměr Ti/O v závislosti na teplotě substrátu

Vliv chemického složení vrstev na jejich fotokatalytickou aktivitu však nelze jednoznačně vyhodnotit, jak je zřejmé z Obr. 50 a Obr. 51. Chemické složení ve skutečnosti nevypovídá nic o vazbách jednotlivých prvků, ani o krystalografii. Dvě vrstvy se stejným chemickým složením mohou mít tudíž naprosto rozdílné fotokatalytické vlastnosti například v případě, kdy jedna bude krystalická a druhá amorfní.

Vysoká fotokatalytická aktivita vrstev je výsledkem souhry mnoha faktorů dohromady, je tudíž velmi obtížné vyhodnotit vliv jednotlivých parametrů bez uvažování dalších okolností.

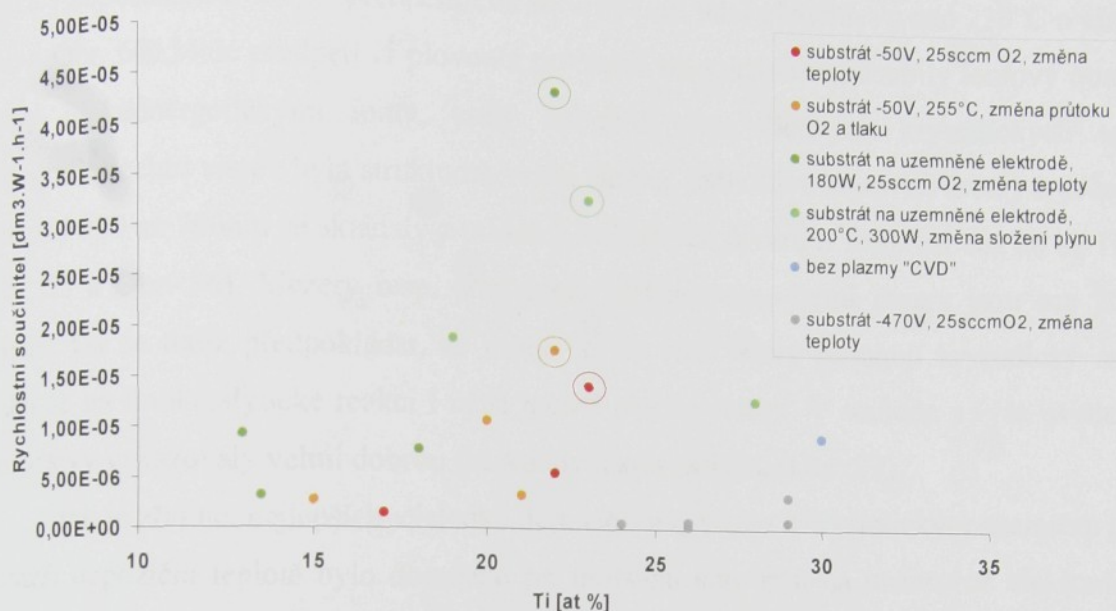


Obr. 50: Závislost fotokatalytického rozkladu AO7 na poměru Ti/O



Obr. 51: Závislost fotokatalytického rozkladu AO7 na poměru Ti/C

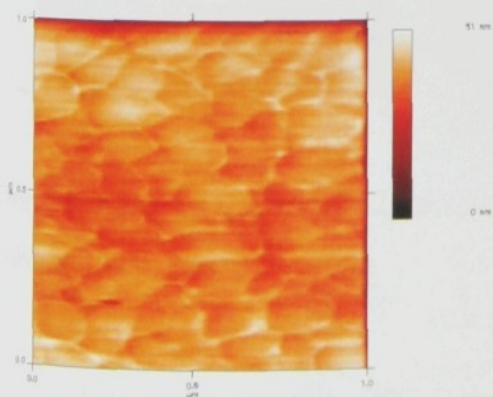
Pouze z grafu závislosti fotokatalytické aktivity na obsahu titanu ve vrstvách (Obr. 52), lze vyvodit, že při jednotlivých metodách měly vrstvy maximální fotokatalytickou aktivitu vždy při obsahu titanu 22-23 atomových procent.



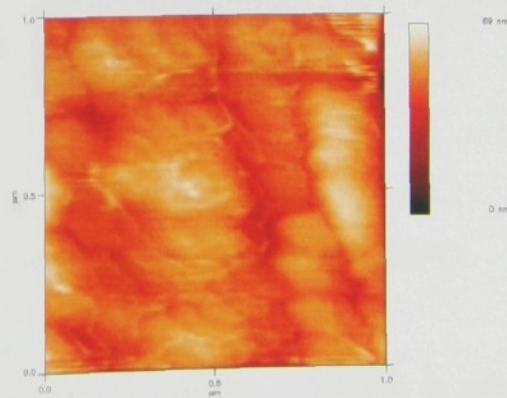
Obr. 52: Závislost fotokatalytického rozkladu AO7 na obsahu Ti

5.6.2 Morfologie povrchu vrstev a RTG analýza

Všechny TiO_2 vrstvy deponované nízkotlakou metodou PECVD z TTIP za teplot předehřevu substrátu do cca 100°C byly velmi málo členité s poměrně hladkou strukturou Obr. 53 a Obr. 54. Velikost částic, nebo spíše jednotlivých oválných útvarů od sebe oddělených zřetelným rozhraním, byla přibližně 150 až 200 nm na 100nm. RTG analýza u nich prokazovala převážně amorfni charakter viz Obr. 59 b), d) a Obr. 60. Tyto vrstvy zároveň vykazovaly i velmi malou fotokatalytickou aktivitu.



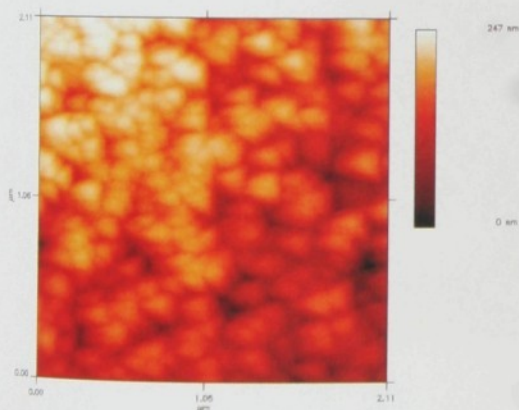
Obr. 53: AFM TiO_2 vrstvy $1 \times 1 \mu\text{m}$, substrát -50V, 50°C .



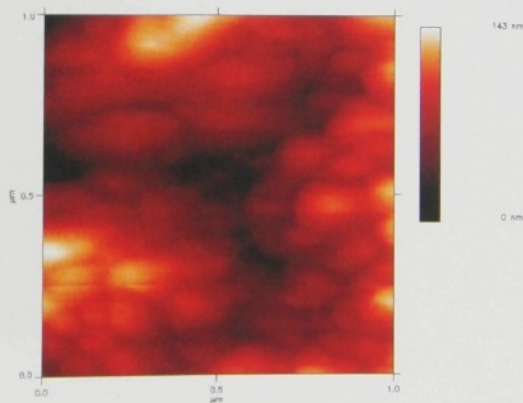
Obr. 54: AFM TiO_2 vrstvy $1 \times 1 \mu\text{m}$, substrát –uzemněná elektroda, 50°C .

Při teplotách předehřevu vyšších než 120°C vykazovaly některé PECVD vrstvy již anatasovou strukturu. Dobře vyvinutá anatasová struktura byla nalezena u vrstvy deponované s umístěním substrátu na uzemněné elektrodě již při předehřevu substrátu na 120°C (Obr. 59e) a v uspořádání s malým předpětím na substrátu při jeho předehřevu nad 230°C a viz Obr. 59c) a Obr. 60. Malé předpětí či plovoucí potenciál na substrátu způsobily iontový bombard vrstvy nízkoeenergetickými ionty, který nebránil růstu členitých krystalických vrstev. Topografie těchto vrstev byla strukturně velmi složitá, jednotlivé kupovité útvary o průměrné velikosti 300 až 700nm se skládaly z menších kulovitých útvarů o velikosti cca 20 až 100nm (Obr. 55 a Obr. 56). Mezery resp. póry mezi většími kupovitými útvary jsou cca 200 až 300nm. Dá se tudíž předpokládat, že mimo to, že tyto vrstvy obsahují krystalický anatas, podílí se na fotokatalytické reakci i větší měrná plocha vrstvy. V souladu s výše uvedeným, tyto vrstvy vykazovaly velmi dobrou fotokatalytickou aktivitu (Obr. 29).

Jak je zřejmé, nejlepších výsledků depozic TiO_2 vrstev s krystalickým anatasem při co nejnižší depoziční teplotě bylo dosaženo při umístění substrátu na uzemněné elektrodě. To mohlo být, mimo jiné, způsobeno i z důvodu prodloužení depoziční doby na 6h (oproti 2h u ostatních uspořádání), které mohlo napomáhat lepšímu vyvinutí krystalů anatasu. K prodloužení depoziční doby bylo nutné přistoupit pro velmi malou depoziční rychlost při tomto uspořádání.



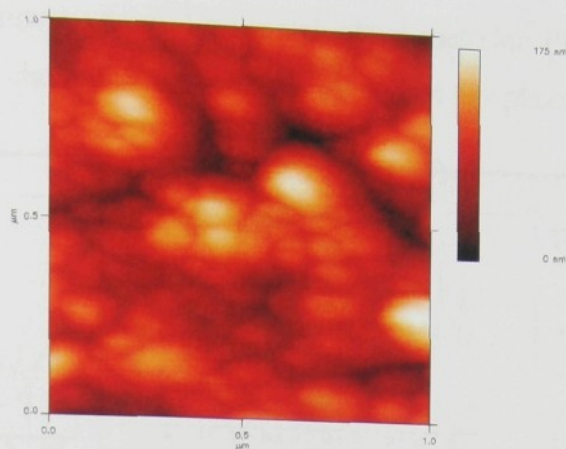
Obr. 55: AFM TiO_2 vrstvy $2 \times 2 \mu\text{m}$,
substrát -50V, 280°C .



Obr. 56: AFM TiO_2 vrstvy $1 \times 1 \mu\text{m}$,
substrát –uzemněná elektroda, 200°C .

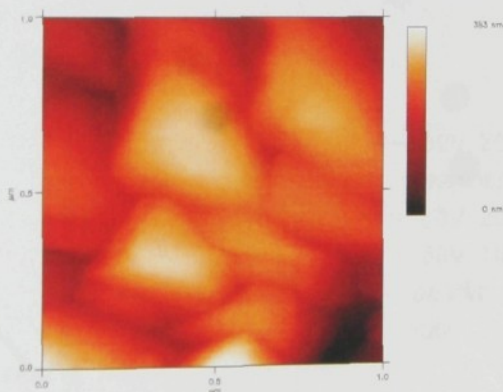
Ačkoliv vrstvy TiO_2 deponované metodou PECVD s velkým předpětím na substrátu byly také poměrně členité viz Obr. 57, vykazovaly díky iontovému bombardu vysokoenergetickými ionty a velmi nerovnovážným podmínkám vždy amorfnní strukturu

nezávisle na teplotě přehřevu substrátu. Tyto vrstvy měly i nejvyšší fotokatalytickou aktivitu (Obr. 29).



Obr. 57: AFM TiO_2 vrstvy $1 \times 1 \mu\text{m}$,
substrát -470V, 300°C

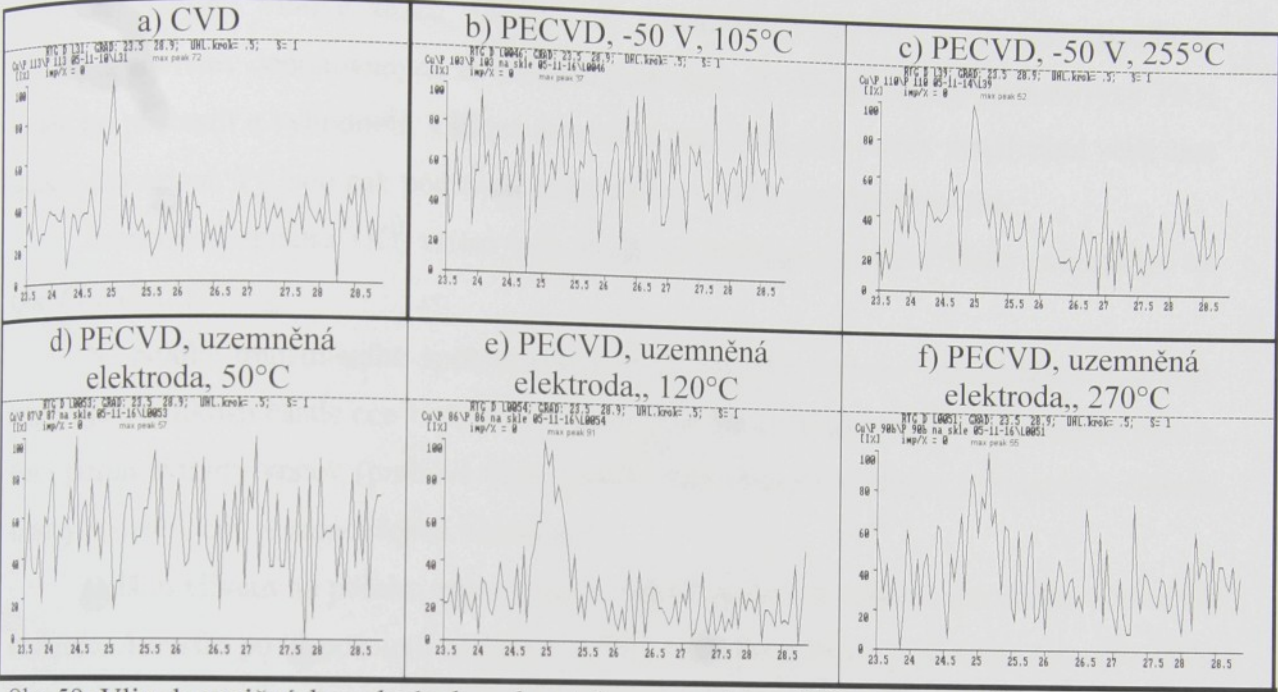
Vrstvy deponované termickou metodou CVD vykazovaly díky vysoké teplotě přehřevu substrátu ($^\circ\text{C}$) a podstatně rovnovážnějším podmínkám růstu TiO_2 vrstvy (nežli u plazmatické metody) velmi dobře vyvinutou sloupcovou strukturu s velkými krystalickými zrní trojúhelníkového tvaru o velikosti až 300 na 150 nm (Obr. 58). RTG analýza u těchto vrstev jednoznačně prokázala krystalický anatas (Obr. 59a).



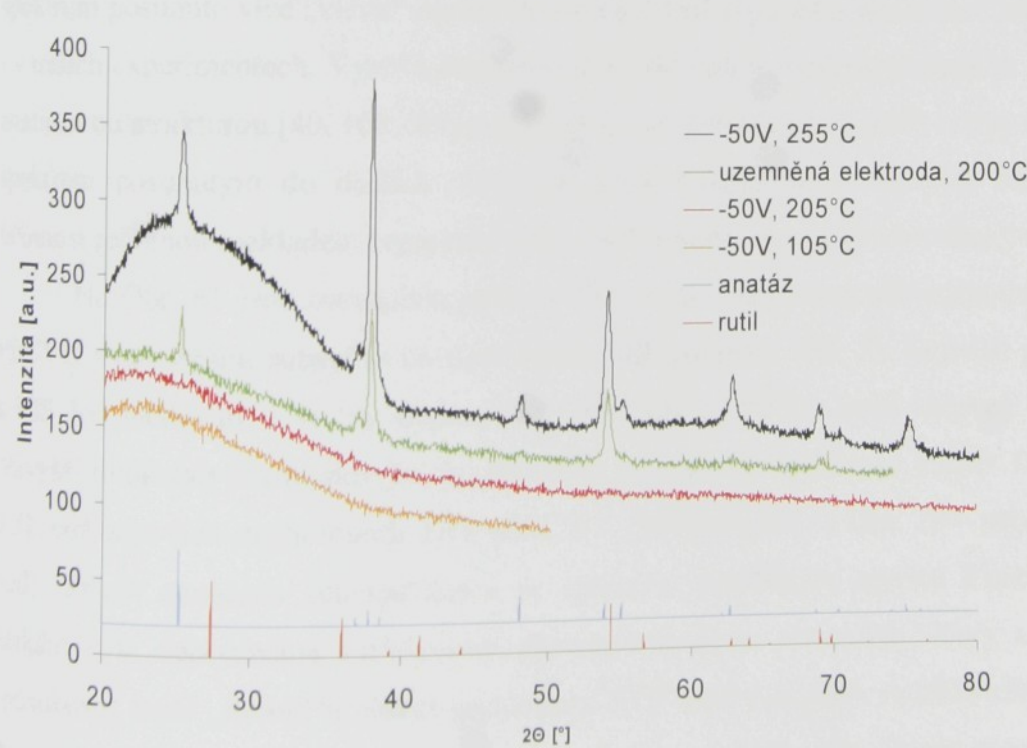
Obr. 58: AFM TiO_2 vrstvy $1 \times 1 \mu\text{m}$,
termická depozice CVD, 245°C

I přes dobře vyvinutý anatas měly tyto CVD vrstvy nižší fotokatalytickou aktivitu nežli vrstvy deponované metodou PECVD se substrátem na uzemněné elektrodě. Rozdíl mezi chováním tepelně a plazmaticky nanášenými vrstevami je pravděpodobně způsoben výraznou rozdílností těchto depozičních metod. Tepelně aktivovaná depozice je relativně jednodušší proces, probíhající podstatně více dle rovnovážných podmínek, ve srovnání s plazmově

aktivovanou metodou. Při použití plazmatu vzniká vrstva za nerovnovážných podmínek s velkým množstvím vad, které mohou následně působit jako pasti pro nosiče náboje a zvyšovat tak fotokatalytickou účinnost vrstev. Vrstva vytvořená metodou PECVD je značně složitější z hlediska strukturního i chemického než vrstva vytvořená bez plazmatu.



Obr. 59: Vliv depozičních podmínek na krystalovou strukturu TiO_2 vrstev. Orientační měření na RTG přístroji Rigaku Miniflex.



Obr. 60: RTG spektrum vybraných TiO_2 vrstev deponovaných metodou PECVD

5.6.3 Transmittance vrstev

U vybraných vrstev TiO_2 byly měřeny transmisní spektra na UV/VIS fotospektrometru. Z nich lze usuzovat spolu s hodnotami chemického složení a rentgenovými spektry na míru přiblížení k anatasové struktuře (zakázaný pás anatasu má hodnotu 3,2 eV což odpovídá prahové vlnové délce 388nm). Z transmisních spekter je zřejmá rozdílnost transmittancí vrstev deponovaných za různých podmínek. Z oblasti aktivity jednotlivých TiO_2 vrstev lze posoudit a vyhodnotit vhodné depoziční podmínky pro vrstvy využívající větší část slunečního záření. Ty jsou pak podstatně vhodnější pro další praktické využití.

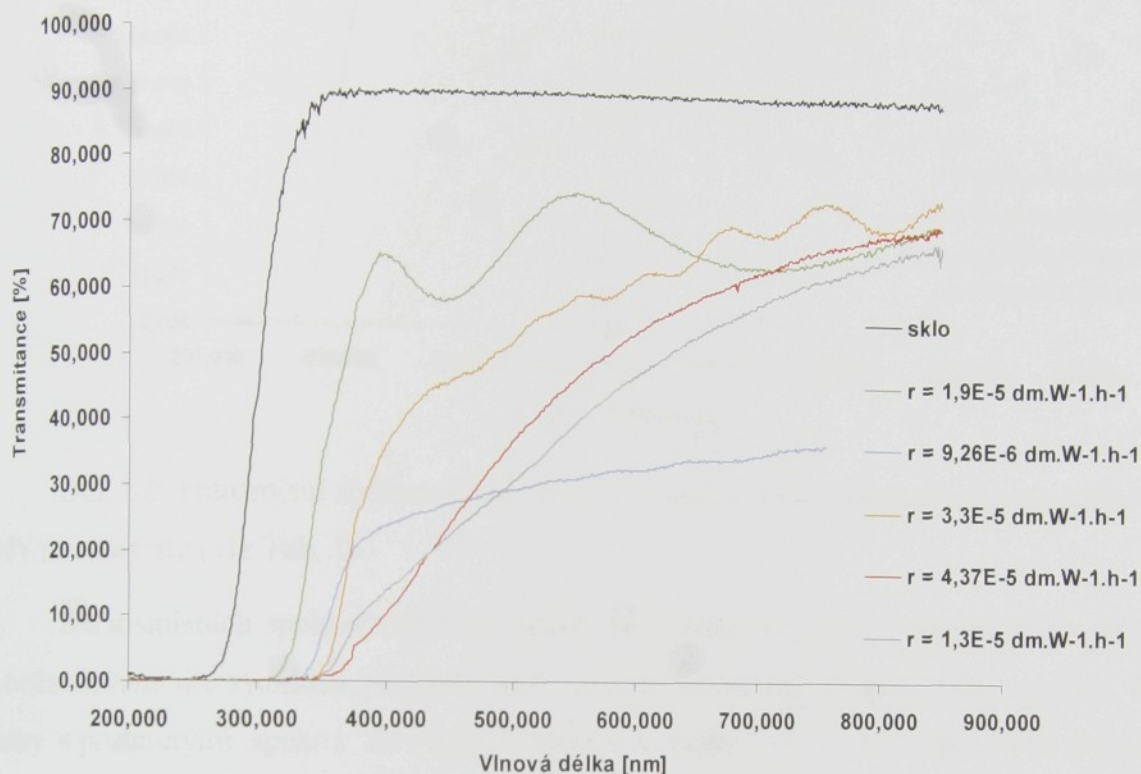
Transmisní spektra TiO_2 vrstev jsou pro jednotlivé depoziční podmínky znázorněny na Obr. 61 a Obr. 62.

Na polohu transmisního spektra vrstev může mít vliv kvantový efekt částic, který se projevuje u velikosti částic cca 1 až 10 nm, způsobující zvětšování energie zakázaného pásu a tím i posun aktivity vrstev (prahové vlnové délky kdy vrstva absorbuje) k hodnotám nižších vlnových délek, což je samozřejmě nežádoucí.

Dalším vlivem na polohu transmisních spekter může být velikost amorfního podílu ve struktuře. Amorfní podíl posouvá spektra k nižším vlnovým délkám [108,109]. Amorfní TiO_2 vrstvy budou tudíž absorbovat záření o nižší vlnové délce nežli krystalické. Hranice zrn jsou ve své podstatě také amorfního charakteru a tudíž i jemně krystalické vrstvy by měly mít spektrum posunuto více „vlevo“ oproti vrstvám s dobře vyvinutým anatasem, jak se prokázalo i v našich experimentech. Vysoká fotokatalytická aktivita je spojena především s krystalickou anatasovou strukturou [40, 108,109] což koreluje se skutečností, že TiO_2 vrstvy s transmisním spektrem posunutým do delších vlnových délek vykazovaly i nejvyšší fotokatalytickou účinnost měřenou rozkladem organické látky AO7 a dobře vyvinutý krystalický anatas.

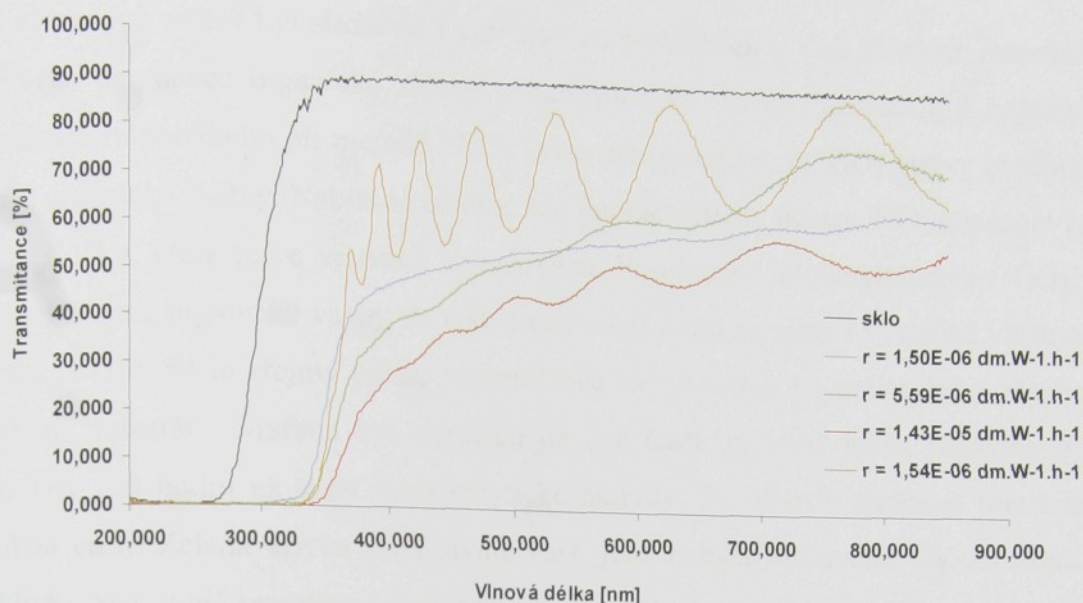
Na Obr. 61 jsou transmisní spektra TiO_2 vrstev deponovaných nízkotlakou metodou PECVD s umístěním substrátu na uzemněné elektrodě (viz. Tab. 2). Největší posun spektra k VIS byl sledován u vrstvy deponované při teplotě 255°C, která zároveň vykazovala i nejvyšší fotokatalytickou aktivitu, krystalickou anatasovou strukturu a poměr Ti/O byl roven 0,51, což odpovídá stechiometrii TiO_2 (Obr. 61 - červená křivka a Obr. 29 – nejvýše položený bod). Vrstva označena zelenou čarou se spektrem položeným nejvíce k nižším vlnovým délkám byla deponována s přidavkem argonu v pracovní atmosféře. Ionty argonu mohly způsobovat lepší „rozbití“ molekul prekursoru TTIP než v případě s reaktivním kyslíkem či dusíkem a tudíž i jiné složení výsledné vrstvy. To je v souladu s tím, že tato vrstva vykazovala ze všech uvedených v grafu nejnižší poměr Ti/O = 0,38. Z hlediska morfologie povrchu byly všechny vrstvy velmi členité s podobnou topografií s většími shluky (cca 300-700nm)

složenými z menších částic (cca desítky až 100nm), které byly zřejmě dále složeny z ještě menších krystalků.



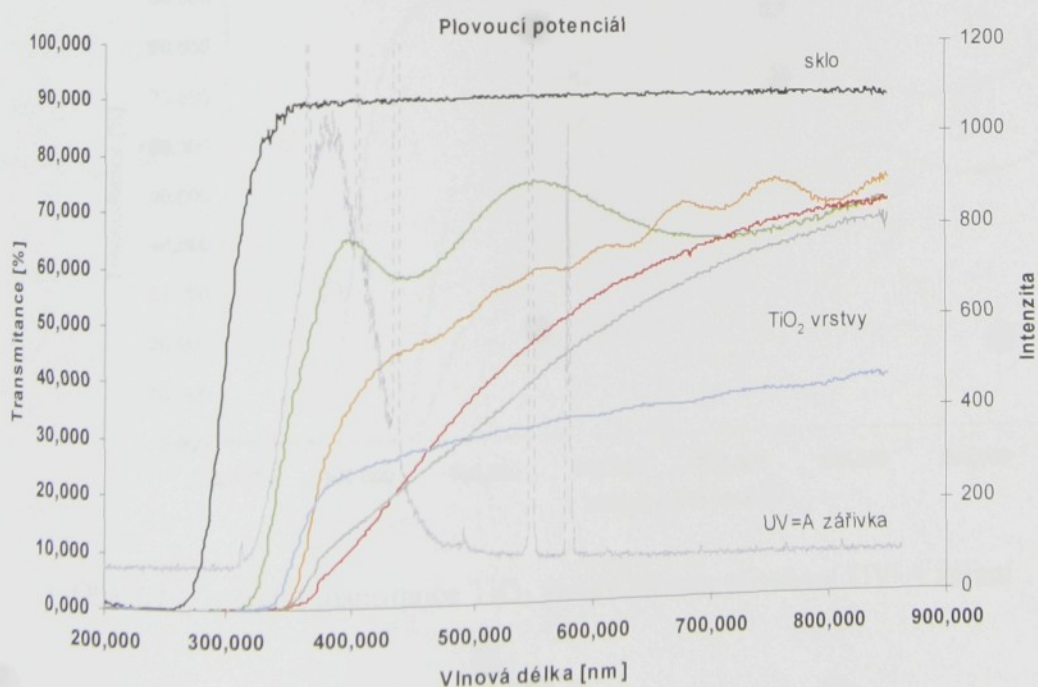
Obr. 61: Transmisní spektra TiO_2 vrstev deponovaných na uzemněné elektrodě (viz Tab. 2)

Na Obr. 62 jsou vybraná transmisní spektra TiO_2 vrstev deponovaných nízkotlakou metodou PECVD s umístěním substrátu na RF elektrodě s malým předpětím (viz Tab. 1). TiO_2 vrstva absorbující záření nejdelších vlnových délek (červená křivka v grafu na Obr. 62) vykazovala z těchto vrstev opět nejvyšší hodnotu fotokatalytické aktivity rozkladu AO7. Tato vrstva (označení LP1) byla používána i k bakteriologickým testům a měla z testovaných vrstev nejlepší sterilizační účinky.



Obr. 62: Transmisní spektra vybraných TiO_2 vrstev deponovaných s malým předpětím -50V na substrátu (viz Tab. 1)

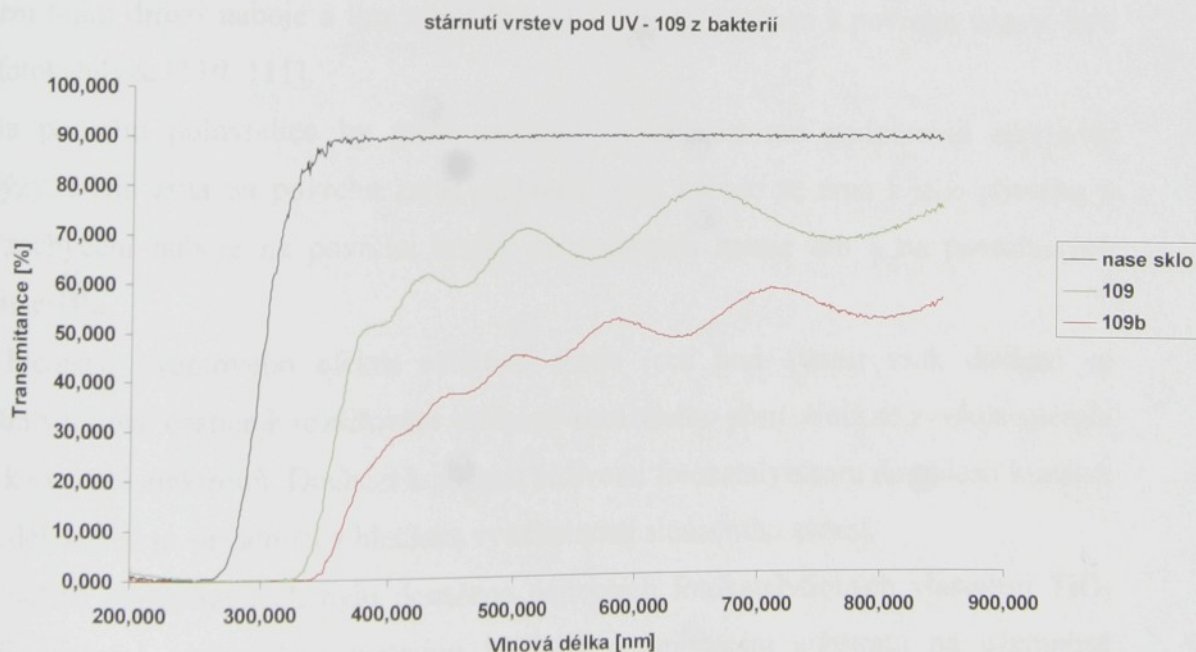
Z transmisních spekter vrstev je zřejmé, že hodnoty rychlostí fotokatalytické aktivity vyhodnocované dle rychlosti rozkladu AO7 zahrnují komplexní chování vrstev, neboť TiO_2 vrstvy s posunutými spektry do vyšších vlnových délek využijí zároveň i větší procento energie ze zářivky, což se může spolupodílet i na jejich vyšší fotokatalytické účinnosti viz Obr. 63.



Obr. 63: Využití energie z použitého zdroje záření jednotlivými vrstvami.

5.6.3.1 Stárnutí vrstev

U vybraných vrstev byl sledován i vliv stárnutí působením UV-A zářením, respektive fotokatalytické degradace organické složky zabudované ve vrstvě. Vzhledem k organické povaze prekurzoru použitého při metodě PECVD lze předpokládat, že TiO_2 vrstvy obsahují i určitou část organické složky. Nabízí se otázka, zda fotokatalytický účinek TiO_2 nepůsobí i na organickou složku, která je ve vrstvách zabudovaná. Působením fotokatalytického TiO_2 za UV-A záření zřejmě organické vazby ve vrstvě degradují a tím se mění i výsledné vlastnosti TiO_2 vrstev. Z Obr. 64 je zřejmý posun transmitance stejné vrstvy po určité době působení UV-A záření. Substrát s vrstvou byl rozdělen na dvě části, přičemž jedna polovina byla používána cca 120 hodin na testy fotokatalytické aktivity. Po té byla změřena transmisní spektra obou částí. Zelená křivka představuje část, jenž nebyla vystavena UV-A záření a červená křivka část, u níž pravděpodobně došlo vlivem UV-A záření k rozkladu organických vazeb, a tím i změně vlastností. Prahová hodnota vlnové délky, již byla vrstva schopna absorbovat, se po „fotokatalytickém vystárnutí“ posunula z 326 nm na 347 nm. TiO_2 vrstva tudíž po „fotokatalytickém vystárnutí“ vykazovala lepší vlastnosti nežli ihned po depozici. Jev fotokatalytického stárnutí TiO_2 vrstev se zabudovanou organickou složkou je předmětem našeho dalšího výzkumu.



Obr. 64: Změna transmitance TiO_2 vrstev vlivem působení UV-A záření

6 Závěrečná diskuze dosažených výsledků a poznatků

Vyhodnocení vlivů na fotokatalytickou účinnost TiO_2 vrstev je velmi složitá záležitost složená z jejich komplexního působení. Zvolená depoziční metoda a její podmínky (tlak, výkon, složení pracovního plynu, přehřev, předpětí a umístění substrátu...) ovlivňují výsledné vlastnosti vrstev jako její chemické složení, morfologii, specifický povrch, krystalografickou strukturu, vazebnou strukturu, velikost krystalů a částic, energii povrchu...na jejichž vzájemné kombinaci jsou závislé další vlastnosti vrstev, jako poloha transmisního spektra a energie zakázaného pásu, smáčivost a fotokatalytická aktivita.

Základem pro vznik fotoaktivní vrstvy je zajistit depozici TiO_2 vrstvy s krystalickým anatasem tak, aby byl zajištěn co největší počet excitací elektronů při dodání co možná nejnižší energie. Současně s tím je nutné, aby byl zajištěn co nejnižší počet zpětných rekombinací elektronů a děr, co největší difúzní tok náboje z objemu k povrchu a velký specifický povrch.

Zvýšení životnosti párů elektron díra je možné zajistit pomocí jemnozrnné struktury, kdy hranice zrn působí jako vady materiálu na kterých jsou náboje zachytávány. Menšími zrny je také zajištěna kratší cesta náboje skrz zrno k jeho hranicím. V objemu materiálu však hranice zrn brání difúzi náboje a tím zpomalují jeho migraci směrem k povrchu vrstvy, kde probíhá fotokatalýza [110, 111].

Na povrchu polovodiče by měla snižující se velikost zrn podporovat efektivitu fotokatalýzy. Malá zrna na povrchu zajišťují kratší cestu náboje ze zrna k jeho povrchu a zároveň zachycení náboje na povrchu vrstvy na defektech hranic zrn a na povrchových vadách materiálu.

Z hlediska kvantového efektu velikosti částic (cca pod 10nm) však dochází se snižováním velikosti částice k rozšiřování velikosti zakázaného pásu, čímž se zvyšuje energie potřebná k excitaci elektronů. Dochází k posunu citlivosti fotokatalyzátoru do oblasti kratších vlnových délek, což je nežádoucí z hlediska využitelnosti slunečního záření.

V našich experimentech bylo dosaženo nejlepších fotokatalytických vlastností TiO_2 vrstev při depozici nízkotlakou metodou PECVD s umístěním substrátu na uzemněné elektrodě a vysokým výkonem RF generátoru. Tím byl zajištěn intenzivní tok nízkoenergetických iontů, které neomezovaly růst krystalického anatasu. Vynikající fotokatalytické vlastnosti těchto vrstev byly způsobené pravděpodobně souhrou více výsledných faktorů - především členitého povrchu a jemnozrnné krystalické struktury. Toto

uspořádání umožňovalo získat krystalický anatas již při relativně nízkých teplotách okolo 120 °C.

Fotokatalytická aktivita vrstev deponovaných s umístěním substrátu na napájené RF elektrodě byla závislá na velikosti předpětí. Vysoké předpětí způsobovalo tok vysokoenergetických iontů, které narušovaly růst krystalických vrstev, a tím nepříznivě ovlivňovaly jejich aktivitu.

Fyzikálně chemický charakter metody PECVD pravděpodobně zajišťuje dostatek strukturních vad TiO_2 vrstev, které prodlužují životnost párů elektron díra. Tomu odpovídala vyšší aktivita vrstev deponovaných při stejné teplotě metodou PECVD oproti CVD. Bylo prokázáno, že metoda PECVD umožňuje vytvářet fotokatalytické TiO_2 vrstvy s porovnatelnou aktivitou s vrstvou sedimentované prášková Degussy P-25, která je běžně používána jako srovnávací etalon pro fotokatalytickou aktivitu, avšak s podstatně vyšší adhezí.

Mikrobiologické testy v porovnání s referenčními vzorky prokázaly jednoznačný antibakteriální i antivirový účinek TiO_2 vrstev. To je v souladu s výsledky podobných experimentů popsanych v Ref. [2], které jsou založeny na testování práškového TiO_2 - komerční název Degusa P-25. Nejlepších sterilizačních účinků dosahovaly vrstvy deponované nízkotlakou metodou PECVD, jež zároveň vykazovaly i velmi vysokou aktivitu při rozkladu AO7. Vrstvy s vyšší rychlostí rozkladu modelové organické látky vykazovaly i vyšší antibakteriální účinek, avšak oproti očekávání byl baktericidní efekt sledován i u vzorku s řádově nižší rychlostí rozkladu AO7. Dezinfekční efekt je pravděpodobně způsoben vysokou reaktivností oxidových a hydroxylových radikálů, produkovaných vrstvou $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$ zapříčiňujících peroxidaci fosfolipidových složek buněčných membrán [1].

Nad očekávání vykazovala vrstva s vyšší rychlostí rozkladu AO7 baktericidní účinek i při použití ozáření v oblasti viditelného světla běžnou kancelářskou zářivkou.

V porovnání účinnosti fotokatalytického účinku TiO_2 vrstev na jednotlivé typy bakterií může hrát výraznou roli stavba buněčné stěny G+ aG- bakterií. V našich testech se prokázaly jako mírně citlivější k fotokatalytickým vrstvám Grampozitivní bakterie *Staphylococcus aureus*. Vyšší odolnost G- bakterií mohla být způsobena tím, že ačkoliv mají tenčí peptidoglykanovou buněčnou stěnou než G+ bakterie, obsahují navíc ještě vnější membránu, která může zvyšovat odolnost vůči vnějším vlivům. Zdali je však rychlost záhuby bakterií ovlivněna více stavbou buněčné stěny či konkrétním druhem a tvarem bakterie je nutno ověřit na dalších druzích bakterií typů G+ a G-, což bude i předmětem našeho dalšího výzkumu.

Tak jako bakterie, také viry HSV-1 byly stoprocentně zničeny na obou testovaných vzorcích s vrstvou TiO_2 . Na viry na referenčním vzorku bez vrstvy nemělo UV-A záření žádný vliv. Experimenty nezvratně prokázaly interakci virů s fotokatalytickým TiO_2 povrchem, způsobující tak významné změny ve virové struktuře vedoucí k úplné ztrátě schopnosti virů se replikovat v hostitelských buňkách.

Našimi testy bylo také prokázáno, že fotokatalytické TiO_2 vrstvy mohou hrát důležitou roli v odbourávání steroidních hormonů jako kontaminantů životního prostředí. Fotokatalytická aktivita vrstev TiO_2 hodnocena rychlostí rozkladu organického barviva AO7 byla v dobré shodě s procentuelním poklesem koncentrace hydrokortizonu. Na rychlosti odbourávání testovaných látek se projevily rozdíly ve struktuře testovaných látek, avšak velmi aktivní vrstvy z hlediska rozkladu modelové organické látky AO7 byly také aktivnější při rozkladu modelového steroidního hormonu hydrokortizonu. To odpovídalo našim předpokladům.

Dosavadními experimenty se potvrdilo, že metoda měření a výpočtu rychlosti fotokatalytického rozkladu organické látky AO7 je velmi vhodná pro prvotní charakterizaci fotokatalytických vlastností tenkých vrstev. Hlavními přednostmi této metody je její jednoduchost, dostatečná přesnost a vzájemná srovnatelnost výsledků pro hodnocení fotochemické aktivity vrstev při poměrně nízké náročnosti na přístrojové vybavení a obsluhu.

Morfologie povrchu a chemické složení ve skutečnosti nevypovídá nic o krystalografii vrstev a vazebné struktuře. Proto lze z morfologie povrchu posuzovat pouze jeho topografii a velikost strukturních částic. Dvě vrstvy se stejnou morfologií mohou vykazovat naprosto rozdílnou fotoaktivitu, pokud bude jedna vrstva amorfni a druhé krystalická. Při všech PECVD depozicích bylo dosahováno při teplotách vyšších než 100°C velmi členitého povrchu.

Z hlediska chemického složení byly fotoaktivnější vrstvy blíží se stechiometrickému poměru Ti/O anatasu s obsahem titanu 22 až 23 atomových procent. Jednoznačný vliv chemického složení však nelze vyhodnotit bez znalostí vazebné struktury a krystalografie vrstev. Vzhledem k organické povaze prekursoru lze totiž předpokládat, že ve vrstvě je přítomen určitý podíl organické složky.

Velmi zajímavé jsou výsledky měření transmisních spekter TiO_2 vrstev, které jsou stejně jako fotokatalytické vlastnosti vrstev závislé na komplexním účinku krystalografie vrstev, jejich chemickém složení, vazebné struktuře, strukturních vadách... Transmisní spektra TiO_2 vrstev vykazujících vysokou fotokatalytickou aktivitu byla položena do oblastí s vyššími vlnovými délkami. Tyto vrstvy tak využívají i větší část spektra použitého záření.

7 Závěr

- V rámci předložené práce byla nadeponována řada (cca 50) TiO_2 vrstev nízkotlakou plazmochemickou metodou PECVD se systematickou změnou depozičních parametrů (předpětí na substrátu, teplota substrátu, výkon, tlak, změna pracovní atmosféry) s cílem vzniku vrstev s co nejlepšími fotokatalytickými vlastnostmi.
- Fotokatalytická aktivita TiO_2 vrstev byla standardně hodnocena pomocí rozkladu organické látky Acid orange 7. Bylo zjištěno, že nejlepších výsledků depozic fotokatalyticky aktivních TiO_2 vrstev bylo dosahováno při umístěním substrátu na uzemněné elektrodě s vysokým výkonem RF generátoru. Což ukazuje na výhodnost intenzivního toku nízkoeenergetických iontů.
- Fotokatalyticky neaktivnější PECVD TiO_2 vrstvy měly porovnatelnou aktivitu ($r = 4,37\text{E}^{-5} \text{ dm}^3\text{h}^{-1}\text{W}^{-1}$) se sedimentovanou práškovou Degussou P25 ($r = 4,8\text{E}^{-5} \text{ dm}^3\text{h}^{-1}\text{W}^{-1}$), používanou jako velmi aktivní komerční materiál.
- Byly navrženy a provedeny experimenty fotokatalytické aktivity TiO_2 vrstev hodnotící rozklad hydrokortizonu a mikrobiologických substancí na jejich povrchu.
- Experimenty prokázaly korelaci mezi rychlostí rozkladu jednodušších i složitějších organických látek a biologických substancí na jednotlivých TiO_2 vrstvách s rozdílnou fotoaktivitou. Tím byla potvrzena vhodnost metody měření a výpočtu rychlosti fotokatalytického rozkladu modelové organické látky AO7 pro prvotní charakterizaci fotokatalytických vlastností tenkých vrstev.
- Byl potvrzen sterilizační účinek TiO_2 vrstev na Grampozitivních bakteriích *Staphylococcus aureus*, Gramnegativních bakteriích *Escherichia coli* a virech HSV-1. Jako citlivější k fotokatalytickým vrstvám se projevíly Grampozitivní bakterie *Staphylococcus aureus*. Vyšší odolnost G- bakterií mohla být způsobena tím, že oproti G+ bakteriím obsahují navíc vnější membránu, která může zvyšovat odolnost vůči vnějším vlivům.
- Byla potvrzena úzká souvislost mezi fotokatalytickou aktivitou TiO_2 vrstev a strukturou s krystalickým anatasem. Při experimentech nízkotlakou metodou PECVD bylo dosaženo struktury vrstvy s krystalickým anatasem již při 120 °C, jak potvrdily testy XRD.

- Analýza složení TiO_2 vrstev prokázala u fotokatalyticky neaktivnější vrstvy téměř stechiometrický poměr Ti/O (0,51). U fotokatalyticky aktivnějších vrstev byl prokázán obsah titanu 22-23 atomových procent.
- Všechny PECVD depozice při teplotách vyšších než 100°C zajišťovaly vznik velmi členitého povrchu.

8 Použitá literatura

(Uvedeno dle ČSN ISO 690 a ČSN ISO 690-2 (01 0197) [112,113])

- [1] Fujishima, A., Hasimoto, K., Watanabe, T., *TiO₂ fotokatalýza, základy a aplikace*. Silikátový svaz, 2002, ISBN 80-903113-3-4.
- [2] Ibáñez, J.A., Litter, M.I., Pizarro, R.A., Photocatalytic bactericidal effect of TiO₂ on *Enterobacter cloacae* Comparative study with other Gram (–) bacteria, *J. Photochem. Photobiol. A*, 2003, vol.157, s. 81-85.
- [3] Maness, P.C., et al., Bactericidal Activity of Photocatalytic TiO₂ Reaction: toward an Understanding of Its Killing Mechanism, *Appl. Environ. Microbiol.*, 1999, vol. 65, s.4094.
- [4] Dunlop, P.S.M., et al., The photocatalytic removal of bacterial pollutants from drinking water, *J. Photochem. Photobiol. A*, 2002, vol. 148, s. 355–363.
- [5] Blake, D.M., et al., Application of the Photocatalytic Chemistry of Titanium Dioxide to Disinfection and the Killing of Cancer Cells Sep. Purif. Meth., 1999, vol.28, s.1050.
- [6] Mills, A., LeHunte, S., An overview of semiconductor photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. A*, 1997, vol.108, s.1–35.
- [7] Wei, C., et al., Bactericidal Activity of TiO₂ Photocatalyst in Aqueous Media: Toward a Solar-Assisted Water Disinfection System, *Environ. Sci. Technol.*, 1994, vol.28, s.934.
- [8] Huang, Z., et al., Bactericidal mode of titanium dioxide photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. A*, 2000, vol.130, s.163–170.
- [9] Halmann, M.M., *Photodegradation of Water Pollutants*. CRC Press, Boca Raton, 5 Dec 1995, ISBN-10: 0849324599.
- [10] Matsunaga, T., et al., Continuous-sterilization system that uses photosemiconductor powders, *Appl. Environ. Microbiol.*, 1988, vol.54, s.1330.
- [11] Zhang, P., Scrudato, R. J., Germano, G., Solarcatalytic inactivation of *Escherichia coli* in aqueous solutions using TiO₂ as catalyst, *Chemosphere*, 1994, vol. 28, No. 3, s.607-611.

- [12] Seven, O., et al., Solar photocatalytic disinfection of a group of bacteria and fungi aqueous suspensions with TiO₂, ZnO and Sahara desert dust, *J. Photochem. Photobiol. A*, 2004, vol.165, s.103–107.
- [13] Belháčová, L., et al., Inactivation of microorganisms in a flow-through photoreactor with an immobilized TiO₂ layer, *Chem. Technol. Biotechnol.*, 1999, vol. 74, s.149.
- [14] Hoffmann, M.R., et al., Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, *Chem. Rev.*, 1995, vol.95, s.69.
- [15] Calza, P., Minero, C., Pelizzetti, E., Photocatalytically Assisted Hydrolysis of Chlorinated Methanes under Anaerobic Conditions, *Environ. Sci. Technol.*, 1997, vol.31, s.2198.
- [16] Junga, S.Ch., et al., Effect of TiO₂ thin film thickness and specific surface area by low-pressure metal–organic chemical vapor deposition on photocatalytic activities, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2005, vol.55, s.253–257.
- [17] Ohko Y et al., 17^β-Estradiol Degradation by TiO₂ Photocatalysis as a Means of Reducing Estrogenic Activity, *Environ Sci Technol.*, October 2002; vol.36, no.19, s.4175-81.
- [18] Johnson, A.C., et al., Comparing steroid estrogen, and nonylphenol content across a range of European sewage plants with different treatment and management practices, *Water Research*, 2005, vol.39, s.47.
- [19] Nesatyy, V.J., et al., Effect of Cadmium on the Interaction of 17^β-Estradiol with the Rainbow Trout Estrogen, *Environ. Sci. Technol.*, 2006, vol.40, s.1358.
- [20] Yang, T.S., Shiu, Ch.B., Wong, M.S., Structure and hydrophilicity of titanium oxide films prepared by electron beam evaporation, *Surface Science*, 2004, vol.548, s 75–82.
- [21] Lee, Y. Ch., et al., Photocatalysis and hydrophilicity of doped TiO₂ thin films, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, vol.267, s.127–131.
- [22] Musil, J., Vyskočil, J., *Tenké vrstvy nitridu titanu*, 1989, Academia Praha, ISBN 80-200-0183-2.
- [23] [online] URL <<http://www.cschi.cz/EJIPAC.doc>>[citováno 2007-06-07]

- [24] [online] URL < http://www.vscht.cz/kat/download/lab06_fotoaktivita.doc>[citováno 2007-06-10]
- [25] Halliday D., Resnick R., Walker J.: *Fyzika*, 2003 , VUTIUM, ISBN 80-214-1868-0
- [26] Skoog, D. A. *Principles of Instrumental Analysis*; Saunders College Pub., New York, 1971, p 228.
- [27] Peters, K., *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 1987, vol.38, s.253.
- [28] Amy L. Linsebigler, Guangquan Lu, and John T. Yates, Jr.*, Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results, *Chem. Rev.* 1995, vol. 95, 735-758.
- [29] Nosaka, Y., Fox, M. A., *J. Phys. Chem.* 1988, vol.92, s.1893.
- [30] Gerischer, H., *Photocatalytic Treatment of Water and Air*. Ollis, D. F., Al-Ekabi, H., Eds., Elsevier: Amsterdam, 1993
- [31] Gorzovska- Sobas, A., at el., Visible photocurrent response of TiO₂ anode, *Surface Science*, 2006, vol.600, s.3964-3970.
- [32] Erkan, A., Bakir, U., Karakas, G., Photocatalytic microbial inactivation over Pd doped SnO₂ and TiO₂ thin films, *J. Photochem. Photobiol. D.*, 2006, vol.184, s. 313-321.
- [33] Yao, Q. , at el., Nd-Doped TiO₂ Nanorods: Preparation and Application in Dye Sensitized Solar Cells, *Chem. Asian J.*, 2006, vol.1, s.737-741.
- [34] Baka, T., at el., Charge transport in polycrystalline titanium dioxide, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2003, vol.64, s.1089–1095.
- [35] Bak, T., at el., Defect chemistry and semiconducting properties of titanium dioxide: I. Intrinsic electronic equilibrium, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2003, vol.64, s. 1043–1056.
- [36] Bak, T., at el., Defect chemistry and semiconducting properties of titanium dioxide: II. Defect diagrams, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2003, vol.64, s.1057–1067.
- [37] Bak, T., at el., Defect chemistry and semiconducting properties of titanium dioxide: III. Mobility of electronic charge carriers, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2003, vol.64, s.1069–1087.
- [38] [online] URL <[http://cs.wikipedia.org/wiki/Titan_\(prvek\)](http://cs.wikipedia.org/wiki/Titan_(prvek))>[citováno 2007-05-07]

- [39] [online] URL <http://en.wikipedia.org/wiki/Titanium_dioxide>[citováno 2007-05-07]
- [40] Diebold, U., The surface science of titanium dioxide, *Surface Science Reports*, 2003, vol.48, s.53-229.
- [41] [online] URL <<http://www.mineralienatlas.de/showpict.php?pict=Rutil-02-kapuldz.jpg>>[citováno 2007-06-09]
- [42] [online] URL <<http://www.mineralienatlas.de/showpict.php?pict=Anatas-005.jpg>> [citováno 2007-06-09]
- [43] [online] URL <http://www.mineralienatlas.de/showpict.php?pict=1165073113.Brookit_SW.jpg> [citováno 2007-06-09]
- [44] Herman, G.S., et al., X-ray Photoelectron Diffraction Study of an Anatase Thin Film: TiO₂(001), *Surf. Sci.*, 2000, vol.447, s.201.
- [45] [online] URL <<http://www.cschi.cz/EJIPAC.doc>> [citováno 2007-06-02]
- [46] Herrmann, J. M., Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications, *Topics Catal.*, 2005, vol.34, s. 49-65.
- [47] Karkmaz, M., et al., Photocatalytic degradation of the alimentary azo dye amaranth: Mineralization of the azo group to nitrogen, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, vol.51, s.183-194.
- [48] Henderson , M.A., The Interaction of Water with Solid Surfaces: Fundamental Aspects Revisited, *Surf. Sci. Rep.*, 2002, vol.46.
- [49] Henderson, M.A., Structural Sensitivity in the Dissociation of Water on TiO₂ Single Crystal Surfaces, *Langmuir*, 1996, vol.12, s.5093.
- [50] Lu, G.; Linsebigler, A.; Yates, J. T., Jr, The adsorption and photodesorption of oxygen on the TiO₂(110) surface., *J. Phys. Chem.* 1995, 102, s. 4657.
- [51] Gonzalez-Elipé, A, Munuera, G., Soria, J., Photoad-. sorption and photodesorption of oxygen on highly. hydroxylated titanium dioxide surfaces, *J. Chem. Soc. Faraday*, 1979, vol.75, s.749.
- [52] Anpo, M., Shima, T., Kubokawa, Y. , Photocatalytic hydrogenation of CH₃CCH with H₂O on small-parrticle TiO₂: size quantization effects and reaction, *J. Phys. Chem.*, 1987, vol.91, s.4305.

- [53] Jaeger, C. D.; Bard, A. J., Spin trapping and electron spin resonance detection of radical intermediates in the photodecomposition of water at titanium dioxide particulate systems, *J. Phys. Chem.*, 1979, vol.83, s.3146.
- [54] Wang, R. et al., Light-induced amphiphilic surfaces, *Nature*, 1997, vol.388, s.431.
- [55] Wang, R. et al., Studies of Surface Wettability Conversion on TiO₂ Single-Crystal Surfaces, *J. phys. Chem. B*, 1999, vol.103, s.2188.
- [56] Gopel, W.; Rocker, G.; Feierabend, R., Intrinsic defects of TiO₂(110): Interaction with chemisorbed O₂, H₂, CO, and CO₂, *Phys. Rev. B*, 1983, vol. 28, s.3427.
- [57] Jacoby, W. A., et al., Mineralization of Bacterial Cell Mass on a Photocatalytic Surface in Air., *Environ. Sci. and Technol.*, 1998, vol. 32, No. 17, s.2650.
- [58] Ireland, J.C., et al., Inactivation of Escherichia coli by titanium dioxide photocatalytic oxidation, *Appl. Environ. Microbiol.* 59 (1993) 1668.
- [59] Pham, H.N., Mc Dowell, T., Wilkins, E., Photocatalytically-mediated disinfection of water using TiO₂ as a catalyst and spore-forming *Bacillus pumilus* as a model, *J. Environ. Sci. Health* 1995, vol.3, s. 627.
- [60] Kikuchi, Y., et al., Photocatalytic bactericidal effect of TiO₂ thin films, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1997, vol.106, s.51.
- [61] Yamamoto, Y., et al., Singlet oxygen from irradiated titanium dioxide and zinc oxide, *Methods in Enzymology*, 2000, vol. 319, s. 29.
- [62] Matsunaga, T., et al., Photochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders, 1985, vol.29, s.211.
- [63] Sunada, K., et al., Bactericidal and detoxification effects of TiO₂ thin film photocatalysts, *Environ. Sci. Technol.*, 1998, vol.32, s.726.
- [64] [online] URL <<http://www.cost540.com/content/cost1.html>> [citováno 2007-04-03]
- [65] [online] URL <http://www.cost540.com/files/report_prague.pdf> [citováno 2007-04-19]
- [66] [online] URL <<http://cs.wikipedia.org/wiki/Bakterie>> [citováno 2007-05-21]
- [67] Jan Ipser: *Úvod do studia biologie*. Univerzita Jana Evangelisty Purkyně v Ústí nad Labem – učební text, 2005, dostupné z [online] URL

<http://biology.ujep.cz/vyuka/file.php/1/opory/Uvod_do_studia_biologie.pdf>
[citováno 2006-11-21]

- [68] Zhitomirsky, I., Electrolytic $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2$ deposits, *J. Mater. Sci.*, 1999, vol. 34, no. 10.
- [69] Jesenák K., *Sól-gélové metódy*. UK Bratislava 2005. ISBN 80-223-2071-4
- [70] Plško A., Exnar P., Použitie metódy sól-gél pre prípravu špeciálných materiálov, najmä skiel. *Silikáty*, , 1989, vol.33, s. 69.
- [71] Brinker C.J., Scherer G.W., *Sol-Gel Science*. Academic Press, San Diego 1990. ISBN 0-12-134970-5.
- [72] Exnar, P., *Metoda sol gel*, vdavatel TUL, 2006, Liberec, ISBN 80-7372-063-9.
- [73] Sedláček, V., *Povrchy a povlaky kovů*, 1992, ISBN 80-01-00799-5
- [74] Choy, K. L., Chemical Vapour Deposition of Coatings, *Progress in Materials Science* 2003, vol.48, s.57–170.
- [75] Kumagai, A., et al, High-Quality SiO_2 Film Deposition Using Active Reaction by Oxygen Radical, *Vacuum*, 2002, vol.66, s.317–322.
- [76] Kim, M. T., Deposition Kinetics of Silicon Dioxide from Tetraethylorthosilicate, *Thin Solid Films*, 2000, vol.360, s.60-68.
- [77] Vancoppenolle, V., et al, Oxygen Active Species in an Ar- O_2 Magnetron Discharge for Titanium Oxide Deposition, *Applied Surface Science*, 2003, vol.205, s.249–255.
- [78] Vacková, T., *Depozice tenkých vrstev TiO_x metodou PECVD*, Liberec 2004, Diplomová práce TU v Liberci, vedoucí diplomové práce Prof. RNDr. Petr Špatenka, CSc.
- [79] Rossi R.C., *Handbook of Thin Film Deposition Processes and Techniques*, K.K. Schuergraf, Ed., Noyes Publns., Park Ridge, N.J., 1988, p. 80, ISBN: 0-8155-1153-1.
- [80] Glocker, D., *Handbook of Thin Film Process Technology*. Coordinating Editor: L Vescan, Bristol (UK): Institute of Physics, 1995, B, s.12. ISBN: 0750303115.
- [81] Choy, K. L., Chemical Vapour Deposition of Coatings, *Progress in Materials Science* 2003, vol.48, s.57–170.
- [82] J. S. Montgomery, et al, Ultraclean semiconductor processing technology and surface chemical cleaning and pasivation, *Mater Sci. Soc.*, 1995, s. 279.

- [83] Goossens, O., et al, Application of atmospheric pressure dielectric barrier discharges in deposition, cleaning and activation, *Surface and Coatings Technology*, 2001, s.142-144, s.474-481.
- [84] Moyetic, M., Discharge Cleaning With Hydrogen Plasma, *Vacuum*, 2001, vol.61, s.367-371.
- [85] Kracík, J., Slavík, J., Tobíáš, J., *Elektrické výboje*, vydání první, Státní nakladatelství technické literatury Praha, 1964, ISBN 301-05-32.
- [86] Vossen, J.L., Kern, W., *Thin film processes*, Academic Press, 1978, ISBN-10: 0127282505.
- [87] Suchentrunk, R., et al, Industrial Application for Plasma Process – Examples and Trends, *Surface and Coatings Technology*, 1997, vol.97, s.1-9.
- [88] Pochner, K., Neff, W., Lebert, R., Atmospheric Pressure Gas Discharges for Surface Treatment, *Surface and Coating Technology*, 1995, s 74-75, s.394-398.
- [89] A.P.Napartovich, Overview of Atmospheric Pressure Discharges Producing Nonthermal Plasma, *J. Plasmas and Polymers*, 2001 vol.6, s.1-14, ISSN 1084-0184 (Print) 1572-8978 (Online).
- [90] Wagner H. E., et al., The Barrier Discharge: Basic Properties and Application to Surface Treatment, *Vacuum*, 2003, vol.71, s.417-436.
- [91] Biederman, H., Osada, Y., *Plasma Polymerization Processes*, chapter 2. Fundamentals of Plasma Physic, Elsevier 1992, ISBN 0444887245.
- [92] V. Stach, *Úvod do problematiky fyziky plazmatu*, vydání 1., Pedagogická fakulta České Budějovice, 1987.
- [93] Koenig, H. R., Maisel, L. I, *IBM J. Res. Dev.*, 1970, vol.14 , s.168.
- [94] Kolouch, A., *Aplikace plazmových výbojů pro úpravy a zušlechťování povrchů*, Liberec 2004, Disertační práce, TU v Liberci, vedoucí diplomové práce Prof. RNDr. Petr Špatenka, CSc.
- [95] Ahn , K.H., Park , Y.B., Parka D.W., Kinetic and mechanistic study on the chemical vapor deposition of titanium dioxide thin films by in situ FTIR using TTIP, *Surface and Coatings Technology*, 2003, vol.171, s.198–204.

- [96] Virostko, P., et al., Measurement of plasma parameters in low temperature high density hollow cathode plasma jet working in magnetic field, *Plasma Physics*, 2006, vol.46, s.455-460.
- [97] Hubička, Z., et al., Barrier-torch discharge plasma source for surface treatment technology at atmospheric pressure, *Plasma Sources Science & Technology*, 2002, vol.1, s.195.
- [98] Bergam, M., *Testing method for determination of anti-bacterial activities of different coatings*, University of Nova Gorica, Laboratory for Environmental Research, Přednáška na Mezinárodní konferenci – COST, Praha Řež, květen 2007
- [99] *Skupina jaderných analytických metod*, Informační bulletin, Ústav jaderné fyziky AV ČR, 2006
- [100] [online] URL <http://portal.lf1.cuni.cz/formular/upload/internet/soubor_138.pdf> [citováno 2007-07-22]
- [101] [online] URL <<http://atmilab.upol.cz/mss/mss17.html>> [citováno 2007-04-03]
- [102] Kalvoda, L., Parshin, A.S., *Fyzika povrchů*, skripta ČVUT, [online] URL <<http://kipl.fjfi.cvut.cz/cz/FYPO/FYPO.pdf>> [citováno 2007-06-15]
- [103] [online] URL <<http://kipl.fjfi.cvut.cz/cz/FYPO/FYPO.pdf>> [citováno 2007-08-03]
- [104] Militký J., Vaníček J., *Vlastnosti vláken*, TF, TU Liberec, [online] URL <<http://www.ft.vslib.cz/depart/ktm/files/20060106/VlastnostiVlaken-prednaska2.pdf>> [citováno 2006-01-06]
- [105] [online] URL <http://home.zf.jcu.cz/public/departments/kpu/vyuka/pu/skripta_geologie/web_cviceni/ls/cvic-06_ls.pdf> [citováno 2007-07-18]
- [106] [online] URL <<http://www1.lf1.cuni.cz/~kocna/biochem/text11.htm>> [citováno 2007-06-02]
- [107] Scymanovski H., et al., Plasma enhanced CVD deposition of titanium oxide for biomedical application, *Surface and coating technology*, 2005, vol.200, s.1036-1040.
- [108] Musil, J., Ondok, V., Effect of hydrogen on sputtering discharge and properties of TiO₂ films, [CD-ROM], *ICPIG 2007 Proceedings*, 28th ICPIG, July 15-20, 2007, Prague, Czech Republic, July 2007, s. 675-678, ISBN 978-80-87026-01-4.

- [109] Šícha, J., Musil, J., Decomposition of organic dyes with sputtered TiO₂ photocatalytic films, [CD-ROM], *ICPIG 2007 Proceedings*, 28th ICPIG, July 15-20, 2007, Prague, Czech Republic, July 2007, s. 671-674, ISBN 978-80-87026-01-4.
- [110] T. Bak et al., Defect chemistry and semiconducting properties of titanium dioxide: I. Intrinsic electronic equilibrium, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2003, vol.64, s.1043–1056.
- [111] T. Bak et al., Charge transport in polycrystalline titanium dioxide, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2003, vol.64, s.1089–1095.
- [112] ČSN ISO 690 (01 0197). Praha: Český normalizační institut, c1996, 32s.
- [113] Boldiš, P. Bibliografické citace dokumentu podle ČSN ISO 690 a ČSN,ISO 690-2: Část 1 – Citace: metodika a obecná pravidla. Verze 3.3.,c 1999–2004, poslední aktualizace 11.11. 2004. URL: <<http://www.boldis.cz/citace/citace1.ps>>. <<http://www.boldis.cz/citace/citace1.pdf>>.

9 Publikační činnost autorky

9.1 Publikace v impaktovaných časopisech

- [1] Hájková, P., Špatenka, P., Horský, J., Horská, I., Kolouch, A., Photocatalytic Effect of TiO₂ Films on Viruses and Bacteria. *Plasma Process. Polym.* **2007**, 4, S397–S401, ISSN 1612-8850.
- [2] Hájková, P., Špatenka, P., Horský, J., Horská, I., Kolouch, A., Antiviral and antibacterial effect of photocatalytic TiO₂ films. *Tissue Engineering*, 13 (4): 908-908 APR 2007, ISSN 1076-3279.
- [3] Hájková, P., Louda, P., Špatenka, P., Kolouch, A., Bláhová, O., Buršíková, V., Comparison of evaluating methods of thin films nanohardness. *Czech. J. Phys.*, 56 (2006), Suppl. B1162-B1168, ISSN 0011-4626.
- [4] Kolouch, A., Hájková, P., Macková, A., Horáková, M., Houdková, J., Špatenka, P., Hucek, S., Photocatalytic TiO₂ thin Film Prepared by PE CVD at low Temperature. *Plasma Process. Polym.* **2007**, 4, S350–S355, ISSN 1612-8850.
- [5] Kolouch, A., Hájková, P., Špatenka, P., Heyduková, E., Exnar, P., Photoconductivity of TiO₂ flms deposited by PECVD. *Czech. J. Phys.*, 56 (2006), Suppl. B1237- B1243, ISSN 0011-4626.

9.2 Ostatní publikace

- [6] Hájková, P., Špatenka, P., Hubička, Z., Kolouch, A., Horský, J., Horská, I., Photocatalytic Decomposition of Organic Matter on Titanium Dioxide Film Prepared by PECVD, Society of Vacuum Coaters 505/856-7188, *50th Annual Technical Conference Proceedings*, 2007, ISSN 0737-5921.
- [7] Hájková, P., Špatenka, P., Kolouch, A., Kočí, P., Müllerová, J., Píchal, J., Photocatalytic decomposition of steroid hormone as environmental contaminant, [CD-ROM], *ICPIG 2007 Proceedings*, 28th ICPIG, July 15-20, 2007, Prague, Czech Republic, July 2007, s. 1375 - 1377, ISBN 978-80-87026-01-4.

- [8] Hájková, P., Špatenka, P., Horský, J., Horská, I., Müllerová, J., Kolouch, A., Antibakteriální a antivirové účinky TiO₂ vrstev. V *Nanomateriály a Fotokatalýza – sborník*, květen 2007, ISBN 978-80-7080-005-8.
- [9] Hájková, P., Špatenka, P., Kolouch, A., Kočí, P., Müllerová, J., Decomposition of steroid hormone by PECVD photocatalytic TiO₂ film, Book of abstracts, *International Student Conference of Department of Material Science*, October 2007, s. 30, ISBN 7372-80-7372-255-5.
- [10] Hájková, P., Špatenka, P., Kolouch, A., Kočí, P., Müllerová, J., Decomposition of steroid hormone by PECVD photocatalytic TiO₂ film, [CD-ROM] – full texts, *International Student Conference of Department of Material Science*, October 2007, ISBN 978-80-7372-256-2.
- [11] Hájková, P., Špatenka, P., Kolouch, A., Horská, I., Müllerová, J., Kočí, P., Šída, D., Photocatalytic decomposition of organic matter and mikrobe, In *International Conference Vacuum and Plasma Surface Engineering*, Book of abstracts, Liberec – Hejnice 2007, s. 25, ISBN 978-80-7372-266-1.
- [12] Hajkova, P., Spatenka, P., Horsky, J., Horska, I., Kolouch, A., Photocatalytic effect of TiO₂ films on viruses and bacteria. In *10. International Conference on Plasma Surface Engineering - Abstracts*, Garmish-Partenkirchen: EFDS, Germany, September 2006, s. 347.
- [13] Hájková, P., Špatenka, P., Horský, J., Horská, I., Kolouch, A., Antiviral and antibacterial effect of photocatalytic TiO₂ films, In *BioStar 2006. 2nd International Congress on Regenerative Biology & 2nd International Congress on Bio-Nano-Interface – Book of abstract*, Stuttgart, Germany, October 2006, s. 145.
- [14] Hájková, P., Kolouch, A., Macková, A., Horáková, M., Houdková, J., Špatenka, P., Horská, I., Hucek, S., Photocatalytic efficiency of titanium oxide films deposited by PECVD technique. In *International Conference Vacuum and Plasma Surface Engineering - Book of abstract*, Liberec : Technical University of Liberec, 2006, s. 22, ISBN 80-7372-129-5.
- [15] Hájková, P., Bláhová, O., Buršíková, V., Špatenka, P., Louda, P., Kolouch, A., Comparison of Evaluating Methods of Thin Films Nanohardness. *Programme & Abstract Book of the 22nd Symposium on Plasma Physics and Technology*. Prague, Czech Republic, 26.-29. June 2006. s.79 (2006) ISBN 80-01-03506-9.

- [16] Hájková, P., Kolouch, A., Špatenka, P., Tenké vrstvy oxidu titanu. In *2. mezinárodní odborný seminář Progresivní a netradiční technologie povrchových úprav*. Praha : Česká společnost pro povrchové úpravy, 2005, s. 86 -87 . ISBN 80-239-6135-7.
- [17] Kolouch A., Hájková P., Horáková M., Špatenka P., Macková A., Příprava vrstev oxidu titanu metodou PECVD. V *Nanomateriály a Fotokatalýza – sborník*, květen 2007, ISBN 978-80-7080-005-8.
- [18] Horáková, M., Kolouch, A., Mužíčková, K., Grégr, J., Hájková, P., Špatenka, P., Charakteristika tenkých vrstev na bázi TiO₂ deponovaných metodou PECVD pomocí disperzní a polární složky povrchové energie. V *Nanomateriály a Fotokatalýza – sborník*, květen 2007, ISBN 978-80-7080-005-8.
- [19] Horáková, M., Kolouch, A., Mužíčková, K., Grégr, J., Hájková, P., Hedánek, O., Špatenka, P., Píchal, J., TiO₂ thin films characterization by the polar and dispersion components of the surface free energy, *ICPIG 2007 Proceedings*, 724-726, July 2007, ISBN 978-80-87026-01-4.
- [20] Špatenka, P., Kolouch, A., Hladík, J., Hájková, P., Cerman, J., Sedláková, L., Horáková, M., Vacková, T., Plasma chemistry group at TU in Liberec In *International Conference Vacuum and Plasma Surface Engineering - Book of abstract*, Liberec: Technická univerzita v Liberci, October 2006, s. 60, ISBN 80-7372-129-5.
- [21] Kolouch, A., Hájková, P., Heyduková, E., Exnar, P., Špatenka, P., Photoconductivity of TiO₂ Flms Deposited by PECVD. *Programme & Abstract Book of the 22nd Symposium on Plasma Physics and Technology*. Prague, Czech Republic, 26.-29. June 2006. s.84 (2006) ISBN 80-01-03506-9.
- [22] Kolouch, A., Millerová, J., Macková, A., Hájková, P., Špatenka, P., Horáková, M., Cerman, J., Study of photocatalytic efficiency of titanium oxide coatings deposited by PECVD technique In *10. International Conference on Plasma Surface Engineering - Abstracts*, Garmish-Partenkirchen: EFDS, Germany, September 2006, s. 334.
- [23] Kolouch, A., Horáková, M., Hájková, P., Heyduková, E., Exnar, P., Špatenka, P., Relationship between photocatalytic activity, hydrophilicity and photoelectric properties of TiO₂ thin films. *Problems of Atomic Science and Technology - Series: Plasma Physics*, November 2006, s 198-200, ISSN 1562-6016.
- [24] Kolouch, A., Hájková, P., Horáková, M., Špatenka, P., Hucek, S., Zemek, J., Photoconductivity of TiO₂ films deposited by PECVD, In *11-th International*

Conference and School on Plasma Physics and Controlled Fusion, September 11-16, 2006, Alushta (Crimea), Ukraine, s. 159.

- [25] Sedláková, L., Horáková, M., Hájková, P., Kolouch, A., Karásek, J., Špatenka, P., Photocatalytic properties of titanium oxide-based films deposited by PECVD. In *Abstract Book of International Conference 4-th Nanodiamond and Related materials jointly with 6-th Diamond and Related Films*. Lodz : Technical University of Lodz, 2005. Poster 46, s.140, ISBN 83-917309-5-6.
- [26] Horáková, M., Kolouch, A. Mužíčková, K., Grégr, J., Hájková, P., Hedánek, O., Špatenka, P., Charakterization of the TiO_2 thin films by the polar and dispersion components of the surface free energy, Book of abstrakts, *International Student Conference of Department of Material Science*, October 2007, s. 33, ISBN 7372-80-7372-255-5.
- [27] Horáková, M., Kolouch, A. Mužíčková, K., Grégr, J., Hájková, P., Hedánek, O., Špatenka, P., Charakterization of the TiO_2 thin films by the polar and dispersion components of the surface free energy, [CD-ROM] – full texts, *International Student Conference of Department of Material Science*, October 2007, ISBN 978-80-7372-256-2.
- [28] Horáková, M., Kolouch, A. Mužíčková, K., Grégr, J., Hájková, P., Hedánek, O., Špatenka, P., Surface free energy of the TiO_2 thin films deposited by PECVD, In *International Conference Vacuum and Plasma Surface Engineering*, Book of abstrakts, Liberec – Hejnice 2007, s. 29, ISBN 978-80-7372-266-1.

10 Granty

Pro rok 2006 byl přiznán projekt **G1 2048 /2006** Fondu Rozvoje Vysokých Škol:

Studium vlivu vlastností TiO_2 vrstev na fotokatalytický rozklad mikroorganismů a steroidních hormonů

Řešitel: Ing. Pavlína Hájková

Spoluřešitel: Prof. RNDr. Petr Špatenka, CSc.

Úspěšně obhájen dne 8.2.2007

11 Prezentace výsledků na konferencích

- [1] Hájková, P., Špatenka, P., Kolouch, A., Kočí, P., Müllerová, J., Decomposition of steroid hormone by PECVD photocatalytic TiO₂ film, International Student Conference of Department of Materiál Science, Liberec, 9th October 2007 – přednáška.
- [2] Hájková, P., Špatenka, P., Kolouch, A., Kočí, P., Müllerová, J., Píchal, J., Photocatalytic decomposition of steroid hormone as environmental contaminant, *International Conference on Phenomena in Ionized Gases*, (ICPIG), July 15-20, 2007, Prague, Czech Republic, poster.
- [3] Hájková, P., Špatenka, P., Horský, J., Horská, I., Müllerová, J., Kolouch, A., Antibakteriální a antivirové účinky TiO₂ vrstev, *1. seminář výzkumného centra NANOPIN*, 9.-11.5.2007, poster.
- [4] Hajkova, P., Spatenka, P., Horsky, J., Horska, I., Kolouch, A., Photocatalytic effect of TiO₂ films on viruses and bacteria. *Tenth International Conference on Plasma Surface Engineering*, PSE 2006, September 10.-15. 2006, Garmisch-Partenkirchen, Germany – poster.
- [5] Hájková, P., Špatenka, P., Horský, J., Horská, I., Kolouch, A., Antiviral and antibacterial effect of photocatalytic TiO₂ films. BioStar 2006. *2nd International Congress on Regenerative Biology & 2nd International Congress on Bio-Nano-Interface*, October 9 – 11, 2006, Stuttgart, Germany – poster.
- [6] Hájková, P., Kolouch, A., Macková, A., Horáková, M., Houdková, J., Špatenka, P., Horská, I., Hucek, S., Photocatalytic efficiency of titanium oxide films deposited by PECVD technique. *Vacuum and plasma surface engineering, International conference*, 26th - 27th October 2006, Hejnice – Liberec, Czech Republic – poster.
- [7] Hájková, P., Bláhová, O., Buršíková, V., Špatenka, P., Louda, P., Kolouch, A., Comparison of Evaluating Methods of Thin Films Nanohardness, *22nd Symposium on Plasma Physics and Technology*. Prague, Czech Republic, 26.-29.June 2006, poster.