

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

MEZOPORÉZNÍ A MIKROSTRUKTUROVANÉ VRSTVY OXIDU
TITANIČITÉHO

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

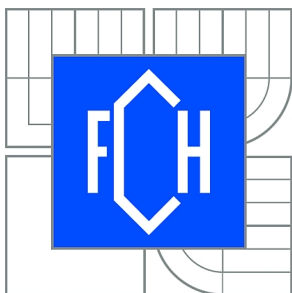
MARTINA LEPIČOVÁ

BRNO 2010



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

MEZOPORÉZNÍ A MIKROSTRUKTUROVANÉ VRSTVY OXIDU TITANIČITÉHO

MESOPOROUS AND MICROSTRUCTURED LAYERS OF TITANIUM DIOXIDE

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

MARTINA LEPIČOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. MICHAL VESELÝ, CSc.

BRNO 2010



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce:	FCH-BAK0441/2009	Akademický rok: 2009/2010
Ústav:	Ústav fyzikální a spotřební chemie	
Student(ka):	Martina Lepičová	
Studijní program:	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor:	Spotřební chemie (2806R002)	
Vedoucí práce	doc. Ing. Michal Veselý, CSc.	
Konzultanti:		

Název bakalářské práce:

Mezoporézní a mikrostrukturované vrstvy oxidu titaničitého

Zadání bakalářské práce:

1. Prostudujte metody přípravy fotokatalyticky aktivního oxidu titaničitého a způsoby jeho imobilizace v tenké vrstvě.
2. Připravte mikroporézní vrstvy oxidu titaničitého metodou materiálového tisku.
3. Charakterizujte připravené vrstvy mikroskopickými technikami.

Termín odevzdání bakalářské práce: 28.5.2010

Bakalářská práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Martina Lepičová
Student(ka)

doc. Ing. Michal Veselý, CSc.
Vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.12.2009

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce poskytuje přehled o moderních způsobech tvorby tenkých vrstev oxidu titaničitého včetně materiálového tisku a jejich principech. Je zde popsána příprava solu z tetrabutoxidu titaničitého jako prekurzoru oxidu titaničitého s diethanolaminem a polyethylenglykolem, jako strukturu řídících činidel a jeho aplikace materiálovým tiskem na skleněný substrát. Práce je dále zaměřena na charakterizaci připravených tenkých vrstev oxidu titaničitého optickou mikroskopií, pořízení fotografické dokumentace a způsobu tvorby a použití fotografické databáze mikroskopických snímků.

Klíčová slova: oxid titaničitý, materiálový tisk, optická mikroskopie, mikrofotografie

ABSTRACT

This bachelor thesis provides an overview of modern ways of titania thin layer preparation including material printing and their principles. Preparation of tetrabutoxide sol as a precursor of titanium dioxide with diethanolamine and polyethylene glycole as templating agents and its delivery to glass substrate by material printing is described. This work is focused on characterization of prepared thin layers of titanium dioxide by optical microscopy and making of microphotography database of prepared samples.

Keywords: titanium dioxide, material printing, optical microscopy, microphotography

LEPIČOVÁ, M. *Mezoporézní a mikrostrukturované vrstvy oxidu titaničitého*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2010. 33 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Michal Veselý, CSc.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje byly správně a úplně citovány. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis bakaláře

Poděkování:
Tímto bych chtěla poděkovat Doc. Ing. Michalu Veselému, CSc. a Ing. Petru Dzikovi, Ph.D. za jejich vstřícnost, připomínky a cenné rady.

OBSAH

1	ÚVOD	6
2	SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY.....	7
2.1	Fotokatalýza	7
2.1.1	Heterogenní katalýza	7
2.1.2	Princip působení fotokatalyzátoru	7
2.2	Oxid titaničitý.....	8
2.2.1	Popis fotokatalytické reakce na povrchu TiO ₂	9
2.2.2	Fotokatalyticky indukovaná superhydrofilita	10
2.3	Sol-gel metoda.....	11
2.4	Povrchová mikrostruktura	11
2.5	Způsob imobilizace tenkých vrstev na substrát.....	11
2.5.1	Spin coating	12
2.5.2	Dip coating	12
2.6	Materiálový tisk.....	13
2.6.1	Kontinuální tisk	13
2.6.2	Drop-on-demand (DOD)	14
2.6.3	Piezotisková hlava	14
2.6.4	Vlastnosti inkoustu	14
2.6.5	Materiálové tiskárny	15
2.7	Hodnocení tenkých vrstev technikami optické mikroskopie	16
2.8	Složení mikroskopu.....	17
2.8.1	Objektiv	17
2.8.2	Okulár	18
2.8.3	Tubus mikroskopu	19
2.8.4	Osvětlovací soustava	19
2.9	Mikroskopie ve světlém poli	19
2.10	Základní vlastnosti polarizovaného světla	19
2.11	Mikroskopie v polarizovaném světle	20
2.11.1	Interferenční chromatičnosti.....	20
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	22
3.1	Chemikálie, přístroje a software.....	22
3.1.1	Chemikálie.....	22
3.1.2	Přístroje	22
3.1.3	Software.....	22
3.2	Příprava vzorků	22
3.3	Imobilizace solu	22
3.4	Charakterizace tenkých vrstev	23
4	VÝSLEDKY A DISKUSE	24
4.1	Tisk vzorků.....	24
4.2	Software pro ovládání fotoaparátu	26
4.3	Úprava fotografií a tvorba databáze	26
5	ZÁVĚR.....	28
6	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	29
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZKTRATEK.....	31
8	PŘÍLOHY	32

1 ÚVOD

Fotokatalýza je založena na oxidační síle způsobené fotoindukovanými aktivními formami kyslíku generovanými na povrchu polovodičového katalyzátoru, jako je oxid titaničitý. Díky tomu má stále větší uplatnění v oblasti životního prostředí. Úspěšně je aplikována na úpravu vody a vzduchu. Dobré výsledky fotokatalýzy jsou také zaznamenány při rozkladu nečistot, bakterií a virů.

V poslední době je diskutován způsob tvorby tenkých vrstev s co nejmenšími náklady a ztrátami. K moderním aplikacím tenkých vrstev patří materiálový tisk. Použití této technologie je velmi rozsáhlé v různých vědních oborech, protože umožňuje tisk širokého spektra různých tekutin s definovanými vlastnostmi.

Použití například na výrobu organických solárních článků, tištění 3D prototypů v mikroměřítku, tisk a biologických látek (DNA, bílkoviny, atd.). V této souvislosti lze považovat tisk prekurzorů oxidu titaničitého za velmi perspektivní.

2 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

2.1 Fotokatalýza

Fotokatalýzou se označuje proces chemického rozkladu látek na povrchu polovodičů za přítomnosti fotokatalyzátoru a světelného záření. Fotokatalýza se skládá ze dvou slov:

- foto – světlo
- katalýza – proces, kdy určitá látka (katalyzátor) je nezbytná pro průběh nebo zrychlení chemické transformace

Jde o heterogenní katalýzu na povrchu tuhého fotokatalyzátoru, v našem případě oxidu titaničitého. Katalyzátor tvoří oddělenou fázi, může urychlovat fotoreakci interakcí se substrátem nebo excitovaným stavem a nebo s primárním fotoproduktem, aniž by byl katalyzátor v průběhu reakce spotřebován¹.

Fotokatalýza získala v průběhu posledních dvou desetiletí velkou pozornost. Jedná se o fotokatalytický rozklad organických sloučenin zprostředkovaný polovodičovými částicemi, které působí jako fotokatalyzátory. Zejména je používán oxid titaničitý (TiO_2), kvůli své fotokatalytické aktivitě a vysoké stabilitě. Fotokatalýza na povrchu TiO_2 rozkládá organické molekuly na CO_2 a H_2O podle reakce²:



Tento princip má velké uplatnění v oblasti životního prostředí například na čištění vody, vzduchu. Tenké vrstvy TiO_2 vykazují samočistí vlastnosti, antivirový a antibakteriální účinek.

2.1.1 Heterogenní katalýza

Heterogenní katalýza zahrnuje celou řadu reakcí: částečnou nebo celkovou oxidaci, dehydrogenaci, přenos vodíku, detoxikaci vody a odstraňování znečišťujících látek z plynu. Proto může být fotokatalýza použita na odstranění polutantů ze vzduchu a na čištění vody. Proces katalýzy může být uskutečněn v různých médiích: plynné fázi, čistých kapalných organických fázích nebo vodných roztocích. Proces je rozložen do pěti nezávislých kroků:

- 1) transfer reaktantů v tekuté fázi na plochu
- 2) adsorpce alespoň jednoho z reaktantů
- 3) reakce na adsorbované fázi
- 4) desorpce produktu
- 5) odstranění produktů z oblasti rozhraní

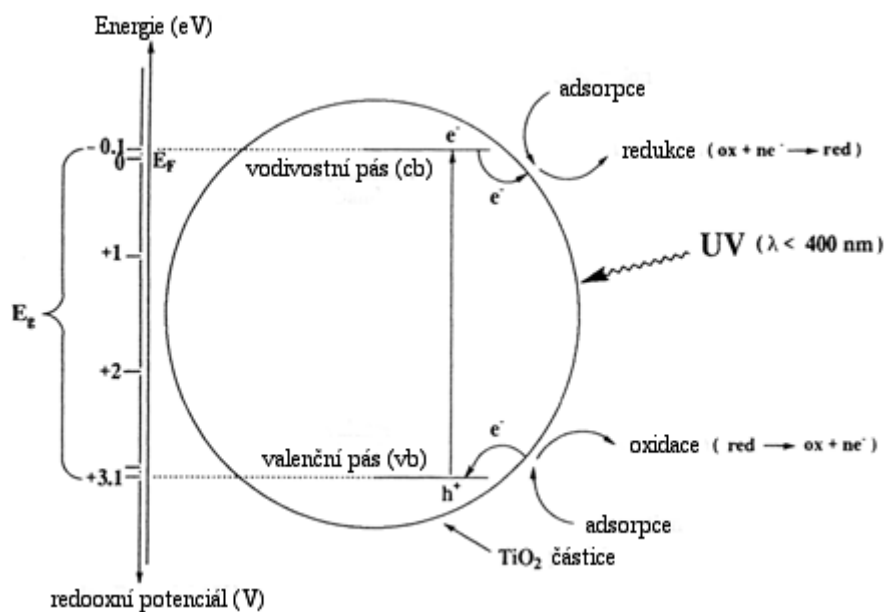
Fotokatalytická reakce začíná v adsorbované fázi (krokem č. 3). Jediný rozdíl s konvenční katalýzou je způsob aktivace katalyzátoru, ve kterém je tepelná aktivace nahrazena fototypickou aktivací³.

2.1.2 Princip působení fotokatalyzátoru

V polovodičích jsou energetické hladiny elektronů charakterizovány energetickými pásy. Nejvyšší zaplněný pás se nazývá valenční (vb) a nižší neobsazený je vodivostní pás (cb). Energetický rozdíl mezi hranami těchto pásů udává šířku zakázaného pásu (E_g). Polovodičem je látka, která má šířku zakázaného pásu menší než 3 eV a izolantem je látka, která má šířku zakázaného pásu větší než 3 eV.

Je-li polovodičovou částicí je absorbováno záření (foton) o energii větší nebo rovné šířce zakázaného pásu fotokatalyzátoru. Absorbované záření způsobí excitaci elektronu (e^-) do vodivostního pásu (Obr. 1) a ve valenčním pásu se vygeneruje díra (h^+). Není-li přítomen akceptor, je energie přeměněna rekombinací elektron-díra na energii ve formě tepla za několik nanosekund. Jestliže je přítomný vhodný akceptor (A) nebo donor (D), který by zabránil rekombinaci, může dojít k redoxní reakci.

Fotogenerovaná díra ve valenčním pásu oxiduje vodu nebo hydroxylový aniont OH^- na povrchu polovodiče za vzniku hydroxylového radikálu ($OH^{\bullet}$). Naopak elektrony ve vodivostní vazbě oxidují molekulární kyslík ($O_2^{\bullet-}$) za vzniku superoxidového radikálu⁴.



Obr. 1 Schéma znázorňující fotokatalytický proces na ozářeném polovodiči (TiO_2)³

2.2 Oxid titaničitý

Dnes dobře známý polovodič, který díky svým vlastnostem a fotokatalytické aktivitě je stále více podrobován vědeckému bádání a jeho použití je velmi rozmanité.

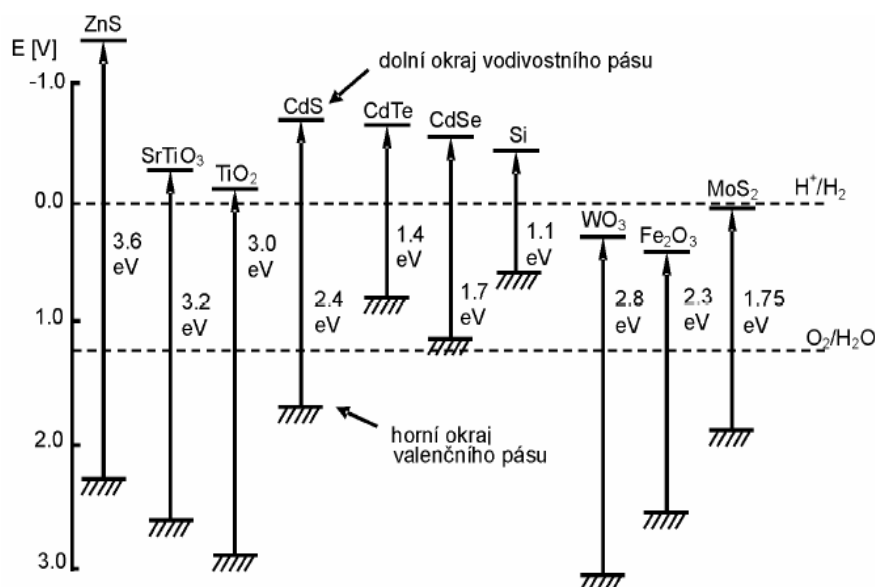
TiO_2 je levný, netoxický, chemicky i biologicky inertní a fotostabilní⁵. Díky těmto vlastnostem má široké použití v různých průmyslových odvětvích. Tento bílý transparentní prášek používaný jako pigment v papírech, barvách, zubní pastách a plastech.

Oxid titaničitý se běžně vyskytuje ve třech modifikacích:

- rutilová – je stabilní při vyšších teplotách, tetragonální krystalická struktura, šířka zakázaného pásu je 3,0 eV
- ananasová – stabilní při nižších teplotách, tetragonální krystalická struktura, šířka zakázaného pásu je 3,2 eV
- brookitová – přítomná pouze v minerálech, ortorombická krystalická struktura

Všechny tři modifikace jsou chemicky stejné. Liší se pouze uspořádáním atomů titanu a kyslíku v jejich krystalové struktuře. Rutilová a ananasová modifikace TiO_2 je z nich nejběžnější, protože ji lze snadno vyrobit. Anatasová modifikace teplem ($\sim 1100^\circ C$) přechází na rutil.

Anatasová fáze je více fotoaktivní to může spočívat právě v rozdílné struktuře a větší hodnotě energetického pásu (Obr. 2). Energie zakázaného pásu u polovodičů znamená minimální energii, kterou je třeba dodat, aby byl elektricky vodivým. Anatas má šířku zakázaného pásu 3,2 eV to odpovídá UV světlu o vlnové délce 388 nm. Pro rutil je šířka zakázaného pásu 3,0 eV což odpovídá fialovému světlu o vlnové délce 413 nm.



Obr. 2 Energetický diagram vybraných polovodičů⁵

Komerčně známý oxid titaničitý je vyroben Německou firmou Nippon Aerosil v licenční společnosti Degussa jako TiO₂ P-25. Je to bílý prášek ve směsi 70 % anatas a 30 % rutil, který je tak jemný že nelze použít jako pigment⁵.

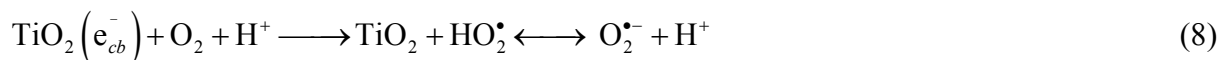
2.2.1 Popis fotokatalytické reakce na povrchu TiO₂

Reakce začíná ozářením polovodiče. Oxid titaničitý absorbuje foton o velikosti zakázaného pásu ananasy (388 nm) to vede k vytvoření díry excitaci elektronu do vodivostního pásu (cb).

Tyto díry mohou reagovat s vodou za vzniku vysoce reaktivního hydroxylového radikálu (OH[•]). Díry i vzniklé hydroxylové radikály jsou velmi silná oxidační činidla, která mohou oxidovat většinu organických materiálů. Elektrony mají vyšší redukční schopnost a proto mohou redukovat molekulární kyslík (O₂) na superoxidový radikál (O₂^{•-}). Tyto pochody mohou být vyjádřeny těmito rovnicemi:



Oxidační dráha vede v mnoha případech k dokončení mineralizace organického materiálu na CO_2 a H_2O . Obecně platí, že adsorbent představuje rozpuštěný O_2 , který je přeměněn na superoxidový radikálový anion ($\text{O}_2^{\cdot-}$) a vede k další tvorbě $\text{OH}^\bullet$ (cit. 6):

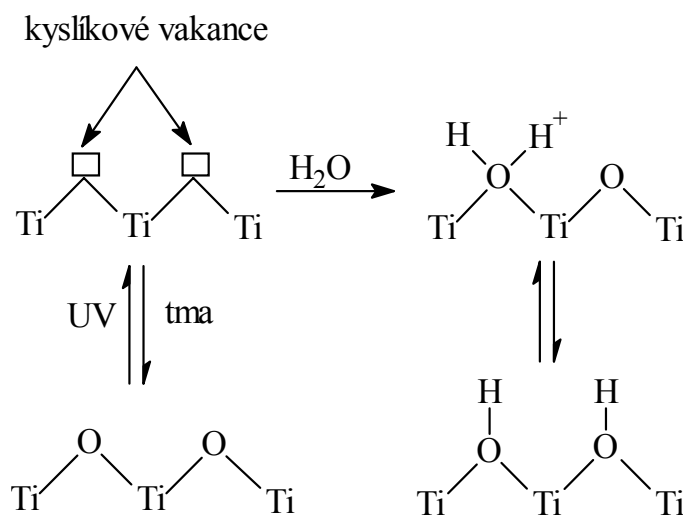


2.2.2 Fotokatalyticky indukovaná superhydrofilita

Superhydrofilnost je vysoká přilnavost k substrátu po ozáření UV. Kapka vody na skle, nebo jiném anorganickém materiálu, má úhel smáčení v rozmezí 20° až 30° . Nejsou známy žádné látky které by měly nižší úhel než 10° s výjimkou látek absorbujících vodu z povrchů, které byly aktivovány mýdlem nebo podobnými látky. Avšak tato vlastnost u těchto povrchů nevydrží dlouhodobě.

Tenký film, tvořený fotokatalyzátorem TiO_2 s vhodnými aditivami vykazuje úhel smáčení pro vodu několik desítek stupňů. Když je tento povrch vystaven UV světlu, úhel smáčení pro vodu se zmenšuje. Takto ozářený povrch způsobí, že voda se rozprostře po celé ploše substrátu a úhel smáčení je poté téměř nulový. Pak je schopnost povrchu odpuzovat vodu nulová, jedná se o superhydrofilnost povrchu.

Povrch vydrží udržet tento stav jeden až dva dny, aniž by byl vystaven UV paprskům. Po této době se kontaktní úhel začne zvyšovat a povrch se stává hydrofobním. Superhydrofilnost může být znovu obnovena dalším vystavením tohoto povrchu na UV světlo. Tento jev připisován tvorbě „kyslíkové vakance“ na povrchu TiO_2 . Atomy kyslíku jsou vytěsněny a tyto fotoindukované kyslíkové vakance, tvoří vazbu s disociovanými molekulami vody na povrchu – hydrofilní povrch (Obr. 3) ^{5,7}.



Obr. 3 Mechanismus fotoindukované hydrofilnosti⁵

2.3 Sol-gel metoda

Tato metoda je velmi důležitá pro zpracování materiálů a oblast použití této metody je široké od fotoniky po biologii. Jak název napovídá, zahrnuje vývoj anorganických sítí pomocí tvorby koloidní suspenze (solu), který přejde na gel za účelem vytvoření sítě v kapalně fázi. Konečným procesem je odstranění vody a organických zbytků kalcinací, která udává strukturu a tvar částic. Tato metoda má několik výhod: dobrá homogenita, snadná kontrola složení, zpracování při relativně nízkých teplotách a atmosférickém tlaku, velkoplošné nátěry, nízké náklady na zařízení a je efektivní při vytváření tenkých vrstev pro různé substráty⁸.

Typická sol-gel metoda se skládá z roztoku obsahující kovovou sloučeninu jako jsou alkoxidy a acetylacetáty mající funkci zdroje kyslíku, vodu jako hydrolyzující činidlo, alkohol jako rozpouštědlo a kyselinu nebo zásadu jako katalyzátor. Sloučeniny kovu podléhají hydrolyze a polykondenzaci při pokojové teplotě. Tato metoda může být shrnuta do několika kroků⁹:

- vytvoření různých stabilních roztoků z alkoxidu nebo roztoků prekurzoru (solu) kovu
- vytvoření sítě (gelu) z oxidů a alkoholů polykondenzační nebo esterifikační reakcí, která vede k velkému nárůstu viskozity roztoku
- stárnutí gelu (synerze) pokračuje polykondenzační reakce dokud se gel přemění na pevnou látku
- sušení gelu – voda a jiné těkavé látky odstraněny ze sítě gelu
- kalcinace – odstraněny organické zbytky

2.4 Povrchová mikrostruktura

Pro získání mezoporézní struktury je možné do sol-gel procesu přidat různá strukturu řídící činidla. Tím můžeme dosáhnout snadno kontrolované velikosti pórů a výsledné porozity.

Velký vliv na mikrostrukturu vrstev má molární poměr vody a roztoku prekurzoru, druh komplexotvorného činidla a rozpouštědla. Další důležitou roli hraje přidané množství strukturu řídícího činidla (PEG) a jeho molekulová hmotnost¹⁰.

Podle IUPAC je definovaná mikrostruktura s mikropóry menšími než 2 nm a mezoporézní struktura s velikostí mezopórů v rozmezí 2–50 nm¹¹.

2.5 Způsob imobilizace tenkých vrstev na substrát

Dnes máme dvě metody využívající TiO_2 pro fotokatalytické účely ve formě prášku a tenkých vrstev. Fotokatalýza, jak už bylo řečeno, pracuje na povrchu polovodiče, tudíž povrch musí být co největší. Čím větší je povrch, tím povrch vykazuje větší fotokatalytickou aktivitu. Použití takového prášku bylo například při čištění vody, ale prášek začal sedimentovat a musely být použity další separační procesy (filtrace, dekantace, odstředění), nevýhodou pro průmyslové použití.

Velký zájem v poslední době proto přitahují zmiňované tenké vrstvy. Proto, aby fotokatalytická aktivita tenkých vrstev byla srovnatelná s TiO_2 prášky, musíme vyrobit tenké filmy s co největším povrchem. Metod nanesení suspenze na substrát za účelem vytvoření tenké vrstvy existuje celá řada. Mezi tyto výrobní procesy patří dip coating, spin coating, spray coating, termální odpařování, sítotisk a v poslední době i inkoustový tisk^{4,12}.

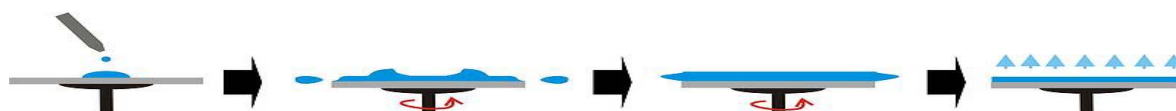
2.5.1 Spin coating

Jednou z nejvíce používaných metod přípravy tenkých vrstev z roztoku prekurzoru je metoda rotačního lití. Je to levná a rychlá metoda, která používá odstředivé síly k vytvoření filmu.

Dostatečné množství solu je umístěno do středu substrátu, který začne rotovat kolem své osy vysokou rychlostí (až 3000 ot/s). Kapalina se šíří odstředivou silou a je tvořen mokrý film. Tloušťka konečných tenkých vrstev závisí na povaze suspenze (viskozita, povrchové napětí, množství pevných částic) a na parametrech rotačního procesu (zrychlení, konečná rychlost otáčení, rychlost odpařování atd.)¹². Tento proces se dá shrnout do několika kroků:

- nanesení suspenze do středu substrátu
- zvyšování rychlosti rotace
- rotace substrátu konstantní rychlostí
- odpařování rozpouštědla

Je to jednoduchá metoda na přípravu tenkých filmů, ale má určité nevýhody. Při rotaci substrát dochází k rozetření suspenze a tím dochází ke ztrátám. Omezena je také velikost substrátu.



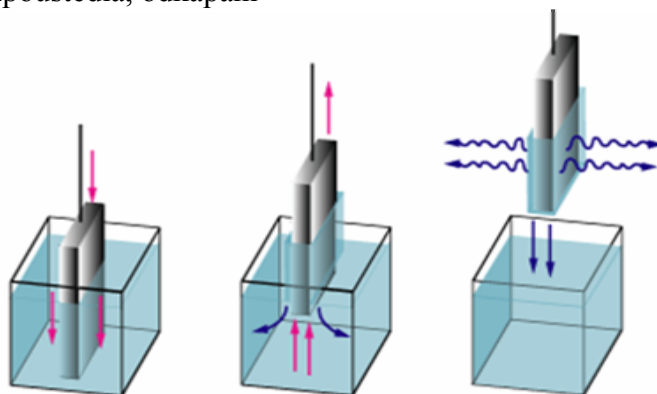
Obr. 4 Schéma znázorňující jednotlivé procesy spin coating. Zleva: nanesení substrátu, zvyšování rychlosti rotace, konstantní rychlost rotace, odpaření rozpouštědla¹³

2.5.2 Dip coating

Metoda pracující na jednoduchém principu ponoření potahovaného substrátu do roztoku prekurzoru a následné vyjmutí konstantní rychlostí. Poté následuje odpaření rozpouštědla při určité teplotě.

Tloušťka filmu je dána množstvím pevných částic v substrátu, viskozitou a koncentrací kapaliny, rychlost vytahování¹⁴. Čím větší rychlost vytahování z roztoku, tím větší tloušťka filmu. Tento proces (Obr. 5) lze shrnout do třech kroků¹⁵:

- ponoření substrátu do roztoku, depozice
- vytažení
- odpaření rozpouštědla, odkapání



Obr. 5 Dip coating jednotlivé kroky (zleva): depozice, vytažení substrátu, odpaření²⁴

Nevýhodou této metody je nanesení tenkého filmu na obě strany substrátu, což nemusí být zrovna žádoucí pro určité aplikace. Dále je to velká spotřeba roztoku prekursoru. Použití pro větší substráty by mohlo být obtížné.

2.6 Materiálový tisk

Materiálový tisk vychází z inkoustového tisku. Inkoustový tisk je z hlediska vytvoření obrazu nejjednodušší, digitální tisková technologie. Inkoust je vstřikován přímo na potiskovaný materiál (sklo, plast, kov). Je běžně používán v kancelářích, v domácnostech a dnes se již používá i na tištění tenkých vrstev¹⁶. Kontrolována je velikost kapek, respektive stopa na potiskovém materiálu. To určuje rozlišovací schopnost. Existují dva principy inkoustového tisku „drop-on-demand“ (DOD) a kontinuální tisk („Continual Stream“, CS).

Materiálový tisk se od inkoustového liší principiálně tím, že může být tištěna široká škála tekutin, které splňují požadavky dané výrobcem (viskozita, obsah pevných částic atd.). Dále se liší možností vyhřívání trysky nebo desky pod potiskovým substrátem, libovolným nastavením rychlosti jednotlivých trysek (popř. vypnutí) a tím změnit rozlišení tištěného vzoru. Je kontrolován objem kapiček a jejich umístění na substrátu s přesností mikrometrů. Pro monitorování rychlosti vystřelených kapiček nebo funkčnosti trysek, mohou být tiskárny vybaveny CCD kamerou s LED bleskem. Pohyb tiskové hlavy je v souřadnicích x , y , z .

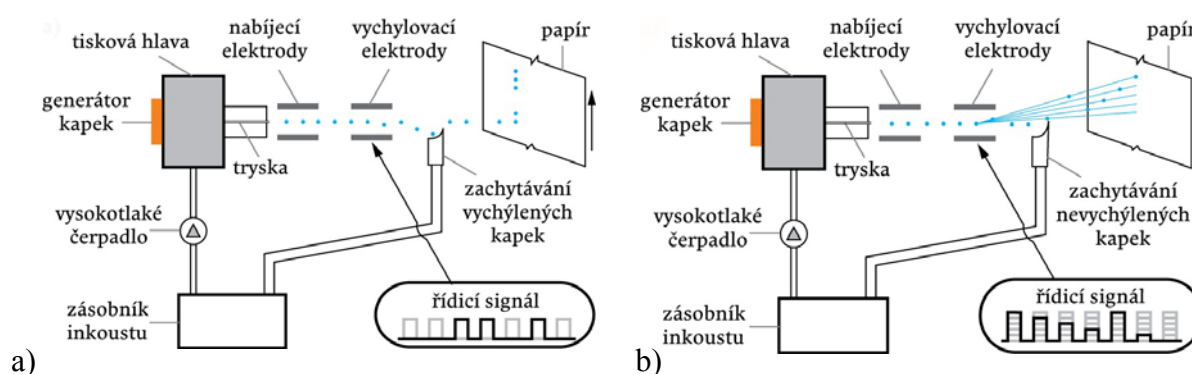
Takto mohou být tisknuty různé tenké vrstvy, ale i složité 3D struktury.

2.6.1 Kontinuální tisk

Kontinuální tisková technika generuje svislý proud kapiček daného objemu. Ze zásobníku je inkoust přiváděn do generátoru kapek, ze kterého jsou účinkem periodického působení piezoelektrického krystalu vystřikovány kapky mezi dva páry elektrod. Jednotlivé kapky mohou být následně vychýleny z přímého směru. Existují dva způsoby vychýlení kapiček, binární a vícenásobné vychylování (Obr. 6).

Binární vychýlení kapek, které mají tvořit obraz, nejsou nabíjeny a dopadají směrem na potiskovaný materiál. Nabíjené kapky jsou vychýleny z přímého směru, zachyceny sběračem a vráceny zpět do zásobníku.

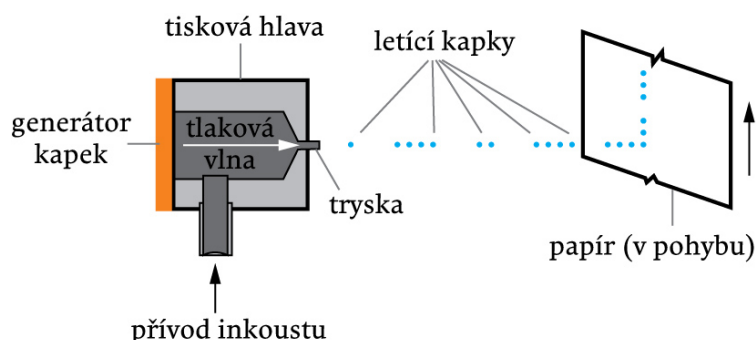
U vícenásobného vychýlení kapiček jsou více či méně nabitě ty kapky, které tvoří obraz. Takto nabitě kapky jsou vychýleny podle nabití.



Obr. 6 Schéma binárního (a) a vícenásobného (b) kontinuálního tisku¹⁷

2.6.2 Drop-on-demand (DOD)

U této technologie jsou na základě digitálních tiskových podkladů generovány elektrické impulsy způsobující vystřelení kapek. Od kontinuálního tisku se liší tím, že vystřelovány jsou pouze ty kapky, které tvoří obraz (Obr. 7). Podle způsobu generování kapek inkoustu rozlišujeme tisk termální, piezoelektrický a elektrostatický.

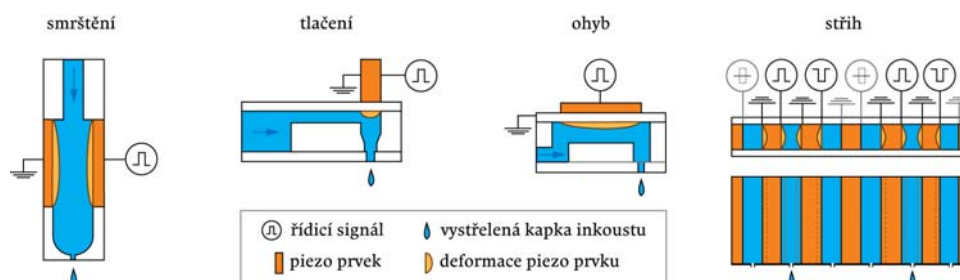


Obr. 7 Schéma inkoustového tisku technologii DOD¹⁷

2.6.3 Piezotisková hlava

Tisková hlava je klíčovým prvkem v srdci inkoustové tiskárny. Piezotisková hlava je unikátní technologie patentovaná firmou Epson. Slovo piezo je odvozeno z řeckého slova „piezein“, což znamená zmáčknout nebo stlačit.

Piezoelektrické systémy využívají k vystřikování kapek z tiskové hlavy tzv. obráceného piezoelektrického jevu. K piezoelektrickému jevu dochází u některých krystalických látek. Jeho podstatou je, že se krystal při stlačení elektricky nabije. Obrácený piezoelektrický jev spočívá ve změně rozměru či tvaru tiskové hlavy. Typy tiskových hlav se rozlišují podle způsobu deformace piezo prvků (Obr. 8): smrštění (squeeze), stlačení (push), ohyb (bend) a stříh (shear). Když je napětí převedeno na piezo materiál (např. keramika nebo křemen), způsobí změnu rozměru materiálu a tlakem vypudí kapičku inkoustu z trysky¹⁷.



Obr. 8 Typy deformace piezelektrického krystalu¹⁷

2.6.4 Vlastnosti inkoustu

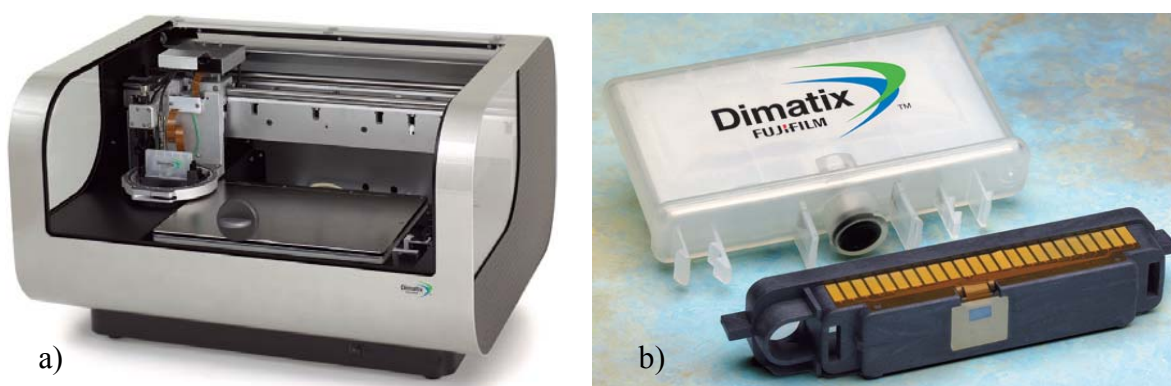
Vlastnosti inkoustu jsou jedním z nejdůležitějších parametrů pro inkoustový tisk. Záleží na obsahu pevných částic v kapalině, který by měly mít 1/100 velikosti vnitřního průměru trysky. Tyto informace udává výrobce. Částice by se neměly rychle usazovat nebo aglomerovat (shlukovat se). Proto kapalina prochází přes filtr zásobníku a větší částice jsou na něm zachycovány. Kapalina nesmí být těkává, kyselá nebo zásaditá.

2.6.5 Materiálové tiskárny

Mezi firmy vyrábějící materiálové tiskárny patří firma Dimatix, která je dceřinou společností firmy FujiFilm. Zabývá se výrobou, výzkumem, vývojem a prodejem piezoelektrických hlav do průmyslových inkoustových tiskáren.

Tyto tiskárny umožňují plošný tisk na substrát v x , y , z (maximální výška do 25 mm) souřadnicích schopné tisknout širokou škálu tekutin. Tiskárna má vyhřívanou vakuovou desku do 60 °C, kameru a čistící stanici pro tiskovou hlavu. Počítačově kontrolované variabilní rozlišení tryskání a způsob tvorby kapek pomocí integrovaného grafického rozhraní („Graphical User Interface“, GUI).

Pro substráty s tloušťkou menší než 0,5 mm je oblast tisku 210 × 315 mm a substráty s tloušťkou v rozmezí 0,5–25 mm je oblast tisku 210×260 mm. Velikost tiskového bodu je v rozmezí 5–246 μm (100–5080 dpi). Tekutiny jsou tištěny přes 16 trysek s rozstupem 246 μm¹⁸.



Obr. 9 Tiskárna Dimatix DPM-2831 (a), kartuš (b)¹⁸

Další firmou zabývající se výrobou materiálových tiskáren je Microdrop Technologies. Tisková mikrokapková hlava pracuje na principu piezoelektrického inkoustového tisku. Jak už název říká, jedná se o tisk přes jednu trysku. Autodrop systém je navržen pro kontrolu elektronicky, samostatně nebo v kombinaci pozičním s systémem. Integrovaný GUI umožňuje uživateli přístup ke všem nastavením a funkcím systému. Nastavení tisku v souřadnicích x , y , z .

Tisková disperzní hlava se skládá ze skleněné válcové kapiláry, která je obklopena piezo pohonem. Na jednom konci kapiláry je tryska o průměru v rozmezí 30–100 μm. Přivedením napětí na piezo prvek se vytvoří tlaková vlna, která se šíří přes sklo do kapaliny k trysce a tím urychluje kapalinu. Malý objem tekutiny opouští trysku, oddělí se vytvoří kapičky, které letí volně vzduchem. Objem jedné kapky se pohybuje od 30 pl do 380 pl s rychlostí cca 2 m·s⁻¹. Na obrázku je vyhřívaná tisková hlava (Obr. 10) v rozmezí od 25 °C do 100 °C, průměr trysky (30 μm, 50 μm, 100 μm), inkoustem s viskozitou od 0,4 mPas do 100 mPas a velikost kapky 90–380 pl v závislosti na použité tekutině¹⁹.



Obr. 10 Mikrodop disperzní vyhřívaná hlava série MD-K-140¹⁹

MikroFab Technologies Inc. je další firmou zabývající se materiálovým tiskem. Drop-on-demand tisk je u tiskáren Jetlab 4 umožněn přes jednu trysku na substrát o velikosti 210×260 mm s vyhřívanou vakuovou deskou. Velikost trysky od 30–80 μm s možností výběru vyhřívaných trysek do 50 °C nebo do 250 °C (tisk vosků, lepidel, polymerů, atd.)²⁰.

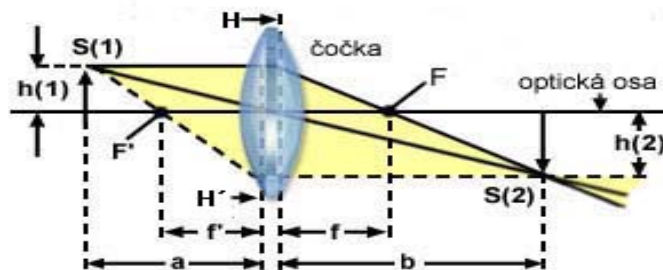
2.7 Hodnocení tenkých vrstev technikami optické mikroskopie

Optická mikroskopie je vhodná metoda pro pozorování mikrostruktury tenkých vrstev. Mikroskopy jsou nástroje navrženy pro vytvoření vizuálního nebo fotografického obrazu předmětů, které jsou příliš malé, aby je bylo možno pozorovat pouhým okem. Mikroskop musí splňovat tyto tři úkoly:

- 1) vytvořit zvětšený obraz vzorku
- 2) oddělit detaily v obrazu
- 3) poskytnout detaily viditelné pro lidské oko nebo fotoaparát

Tyto nástroje nezahrnují pouze provedení soustavy čoček (složený mikroskop) s objektivy a kondenzory, ale také velmi jednoduše navrženou čočku, která je často používána jako lupa nebo zvětšovací sklo. Středem čočky kolmo na její optickou osu probíhá hlavní rovina čočky, která odděluje předmětový a obrazový prostor.

Souměrná a tenká spojná čočka má jednu hlavní rovinu. Silná čočka nebo soustava čoček (objektiv) mají dvě hlavní roviny: jednu pro předmětový a druhou pro obrazový prostor H' , H . Podle dohody se veličiny v předmětové rovině označují s apostrofem, kladný směr paprsků je z předmětové (a) do obrazové vzdálenosti (b). Paprsky, které dopadají (z nekonečna) rovnoběžně na plochu čočky a v hlavní rovině se lámou tak, že dopadají do jednoho bodu na optické ose v obrazovém prostoru. Tomuto bodu říkáme ohnisko F vzdálené od hlavní roviny f .



Obr. 11 Zobrazení spojnou čočkou²¹

Lom paprsků je závislý na vlastnostech prostředí, kterým prochází, respektive na indexu lomu (n). Index lomu je bezrozměrná veličina daná poměrem rychlostí světla (určité vlnové délky) ve vakuu (kde je rychlost světla maximální, $c_{\text{vakuum}} = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$) a jeho rychlost v daném prostředí. V mikroskopii jsou nejdůležitější indexy lomu vzduchu, skla, případně speciálních imerzních kapalin

2.8 Složení mikroskopu

Samotný mikroskop se skládá z mechanické části (podstavec, stojan a stolek s křížovým posunem), osvětlovací části (zdroj světla, kondenzor, clona), optické části (objektivy a okuláry) a detektoru (lidské oko, fotoaparát nebo kamera).

Objektiv je složen ze soustavy čoček s velmi krátkou ohniskovou vzdáleností, která vytváří skutečný převrácený obraz objektu, který se promítne mezi ohnisko okuláru a okulár. Okulárem pak můžeme tento obraz sledovat jako pod lupou a vidíme zdánlivý zvětšený obraz.

2.8.1 Objektiv

Objektivy mohou být „suché“ pracující ve vzduchu nebo „imerzní“, kde vzduch je nahrazen imerzním olejem nebo vodou. Index lomu skla a vzduchu jsou rozdílné, menší index lomu vzduchu omezuje numerickou aperturu objektivu. Imerzní mikroskopy dosahují lepších výsledků, protože index lomu imerzního oleje nebo vody je téměř shodný s indexem lomu skla. S vývojem objektivů se snižují zobrazující vady (zbytkové vady, aberance). Potlačování zbytkových vad se říká korekce. Měřítkem pro jakost objektivů jsou:

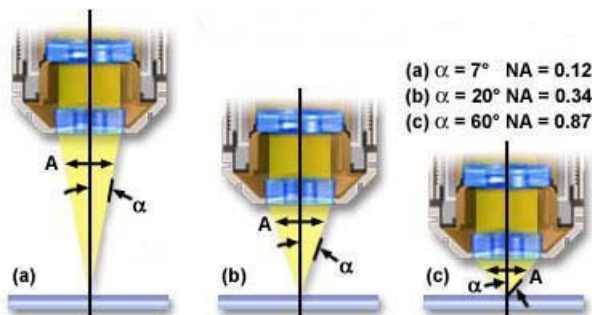
- numerická apertura
- rozlišovací schopnost
- korekce zbytkových vad
- jas a kontrast obrazu

Jas a kontrast obrazu jsou závislé na konstrukci objektivu a druhu skla. Jas obrazu závisí na průměru vstupní pupily.

Numerická apertura ($n.a.$) se skládá ze slov numerický – číselný a apertura – otvor. Je to bezrozměrné číslo, které lze vypočítat z indexu lomu prostředí n (mezi vzorkem a objektivem) a polovičním úhlem $\sin 2\alpha$ svírající paprsky vystupující z předmětu. Lze ji vypočítat podle rovnice:

$$n.a. = n \cdot \sin \alpha \quad (14)$$

Je-li mezi vzorkem a objektivem vzduch index lomu je roven 1, pak je numerická apertura rovna $\sin \alpha$. Numerická apertura je schopnost mikroskopické optiky zachycovat informace obsažené v pozorovaném objektu. Obecně platí, že objektivy se stejným zvětšením a vyšší numerickou aperturou jsou kvalitnější.



Obr. 12 Ukázka numerické apertury (*n.a.*): (a) objektiv s malým zvětšením, (b) objektiv se středním zvětšením (c) objektiv s velkým zvětšením²²

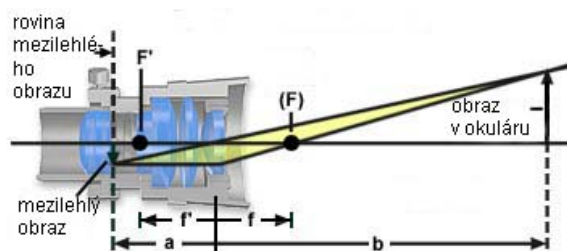
Rozlišovací schopnost (*R*) je další veličina, která udává kvalitu objektivu. Je to nejmenší vzdálenost mezi dvěma detaily (body) objektivu, při které je ještě můžeme rozlišit. Čím je vzdálenost kratší, tím je objektiv kvalitnější. Závisí na numerické apertuře a vlnové délce monochromatického záření. Vypočítá se podle vztahu:

$$R = 1,22 \cdot \left(\frac{\lambda}{n.a.} \right) \quad (15)$$

Kde λ je vlnová délka monochromatického záření, *n.a.* numerická apertura objektivu a 1,22 je optická konstanta.

2.8.2 Okulár

Okulár má funkci lupy, která promítá do oka zvětšený obraz. Paprsky se v čočce (okuláru) lámou a pokračují rovnoběžně s optickou osou. Okuláry dělíme podle optické konstrukce, zvětšení a velikosti pozorovaného obrazového pole, které je kruhové. Mají schopnost kompenzovat zbytkové vady, které nebyly potlačeny u objektivů. Takové okuláry se nazývají kompenzační. Okuláry určené pro snímání obrazu kamerou se nazývají projektivy. Projektivy jsou konstruovány tak, aby potlačily promítání do roviny čidla. Běžné okuláry mají zvětšení 10x, ale také 5x, 12,5x, 15x, 20x a jiné. Průměr zorného pole okuláru se ze zvyšujícím zvětšením se zmenšuje. Tato veličina charakterizuje okulár a nazývá se „číslo pole“ se zkratkou F.N. (z anglického názvu „Field number“). V tabulkách se F.N. uvádí bez rozměru, ale jde o průměr zorného pole okuláru v milimetrech. Většinou je zorné pole v rozmezí 15 a 25 mm.



Obr. 13 Průchod paprsků okulem²¹

2.8.3 Tubus mikroskopu

Umístěn mezi objektivem a okulem tak, aby byly dodrženy vzdálenosti potřebné pro vznik obrazu mikroskopu. Základní vlastností tubusu je tak zvaná optická délka tubusu. Je to vzdálenost od roviny zadní ohniskové vzdálenosti objektivu k přední ohniskové vzdálenosti okule. Optická délka tubusu je obtížně měřitelná, proto se zavádí mechanická délka tubusu. Je to vzdálenost mezi horním okrajem tubusu a dosedací plochou objektivu v revolverovém nosiči. Objektivy jsou délce objektivu přizpůsobeny. Hodnota mechanické délky tubusu, pro kterou je objektiv korigován, je uvedena na tělese objektivu.

U novějších mikroskopů je část tubusu pevně spojena se stativem mikroskopu. Na ní navazuje výměnná část tubusu, do které se vkládají okule. Tato část obsahuje hranol nebo zrcadlo, které dělí obraz do dvou okulárů (binokulár). Mikroskop může mít další výstup pro fotoaparát nebo CCD kameru, ty nazýváme trinokulární tubusy.

2.8.4 Osvětlovací soustava

Pro využití optických vlastností mikroskopu musíme zajistit, aby byl pozorovaný objekt dostatečně osvětlen. Záleží, zda jde o pozorování průhledných (diaskopická metoda) nebo neprůhledných (episkopická metoda) detailů. Diaskopickým mikroskopem pozorujeme vzorky v procházejícím světle. Můžeme je pozorovat v světlém nebo tmavém poli. Proto musí být paprsky zdroje světla soustředěny na pozorovaný preparát. Zdroj světla je vestaven do stativu. Nejčastěji je to halogenová žárovka. Optická soustava je vybavena zrcadlem, žárovkou, irisovou clonou, kolektorovou čočkou (případně korekčními filtry) a kondenzorem, který promítne svítící plochu světelného zdroje do vstupní pupily objektivu. Osvětlovací zdroj a kondenzor se neúčastní přímo tvorby obrazu, ale mají podstatný vliv na jeho vlastnosti (ostrost, jas, kontrast). Základní podmínka osvětlovací soustavy je mít všechny středy optických členů (i zdroje záření) pevně umístěny v optické ose mikroskopu.

2.9 Mikroskopie ve světlém poli

Metoda světlého pole je nejrozšířenějším způsobem osvětlení používané v optické mikroskopii. Kde světelné paprsky dopadají přímo nebo kolmo na pozorovaný objekt. Tento způsob osvětlení se také nazývá přímé osvětlení. Při tomto osvětlení je objekt málo výrazný a kontrastní.

2.10 Základní vlastnosti polarizovaného světla

Světlo, jako příčné elektromagnetické vlnění kmitající kolmo ke směru šíření (ve všech směrech) je nepolarizované světlo. Lineárně polarizované světlo kmitá pouze v jednom směru. Bílé světlo prochází vzorkem (anizotropní krystal), dojde k rozštěpení světla na dvě

vzájemně kolmé vlny. Vzniknou dva lineárně polarizované svazky. Řádný, který kmitá kolmo na směr hlavního řezu a mimořádný kmitající směrem k rovině hlavního řezu. Tyto svazky vedou do analyzátoru, kterým projde pouze ta vlna, která je kolmá na směr šíření a proto se dvojlomný objekt zobrazuje v tmavém poli, případně barevně při použití bílého (složeného) světla vlivem interference. Paprsky se tedy rozkládají dvakrát. Do oka se tudíž dostane pouze čtvrtina původního světelného toku. Proto je zde používán silný světelný zdroj a pracuje se ve zatemněné místnosti.

2.11 Mikroskopie v polarizovaném světle

Mikroskopie v polarizovaném světle je navržena pro pozorování a fotografování neprůhledných objektů, které jsou viditelné především vzhledem ke svému opticky anizotropnímu charakteru. Lidské oko nedokáže rozlišit polarizované od nepolarizovaného světla. V polarizačním mikroskopu vybaven dvěma polarizéry, umístěné v optické dráze světla před vzorkem a analyzátozem (druhý polarizátor), umístěný v optické dráze mezi objektivem a tubusem nebo fotografickým portem²². Oba, nebo alespoň jeden z nich lze otáčet kolem optické osy.

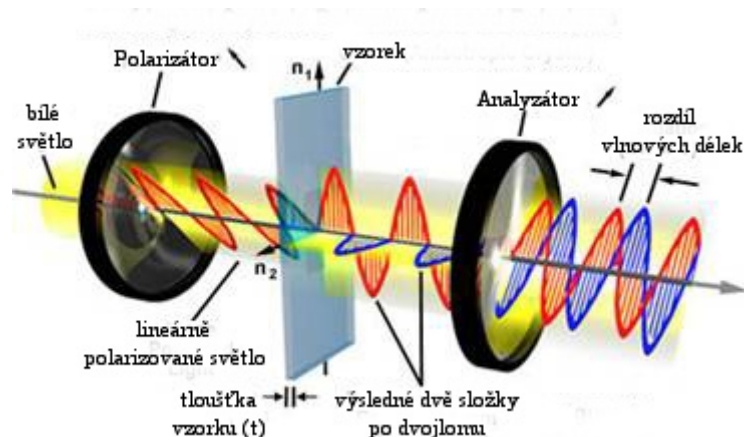
Polarizované světlo je technika k zesílení kontrastu, která zlepšuje kvalitu s dvojlomnými materiály. Polarizované světelné mikroskopy mají vysoký stupeň citlivosti a mohou být využity jak pro kvantitativní a kvalitativní studie zaměřené na širokou škálu anizotropních vzorků.

2.11.1 Interferenční chromatičnosti

Chování polarizovaného světla v soustavě, která je složena z polarizátoru a analyzátoru, mezi které vložíme dvojlomný objekt je možné popsat pro monochromatické (světlo o jedné vlnové délce) nebo bílé světlo (směs vlnových délek od 400 nm do 700 nm).

Po průchodu monochromatického světla polarizátorem vznikne lineárně polarizované monochromatické světlo. To dopadne na dvojlomný objekt a v něm se rozdělí na dva paprsky, řádný a mimořádný. Oba paprsky projdou další polarizací v krystalu a kmitají nyní ve dvou na sebe kolmých rovinách (což vede ke stejnému výsledku, jako kdyby byly kruhově polarizovány). Po průchodu analyzátozem bude mít paprsek amplitudu, závisící na rozdílu vlnových délek, na chromatičnosti obou paprsků a na tom, zda jsou průchozí směry analyzátoru a polarizátoru vzájemně rovnoběžné nebo na sebe kolmé. Kolmá vzájemná poloha je důležitá při zkoumání biologických objektů a říká se jí též „zkřížená poloha“.

Je-li rozdíl vlnových délek, který paprsek získal při průchodu dvojlomným objektem roven nule nebo celému násobku λ , kmitá světlo ve stejné rovině, jako po průchodu polarizátorem. Protože je analyzátor ve zkřížené poloze, nepropustí žádné světlo a vidíme „tmu“. Při vlnových rozdílech $\lambda/2$, $3\lambda/2$ atd. vznikne rovněž lineárně polarizované světlo, které nyní kmitá v kolmé rovině k polarizátoru, takže analyzátozem prochází bez potlačení intenzity. V této poloze se objekt jeví jako maximálně propustný. Při rozdílech mezi nulou a $\lambda/2$ vznikají různé stupně jasu. Dostáváme tedy jiné výsledky, než jaké nastanou při interferenci vzniklé následkem ohybu paprsků.

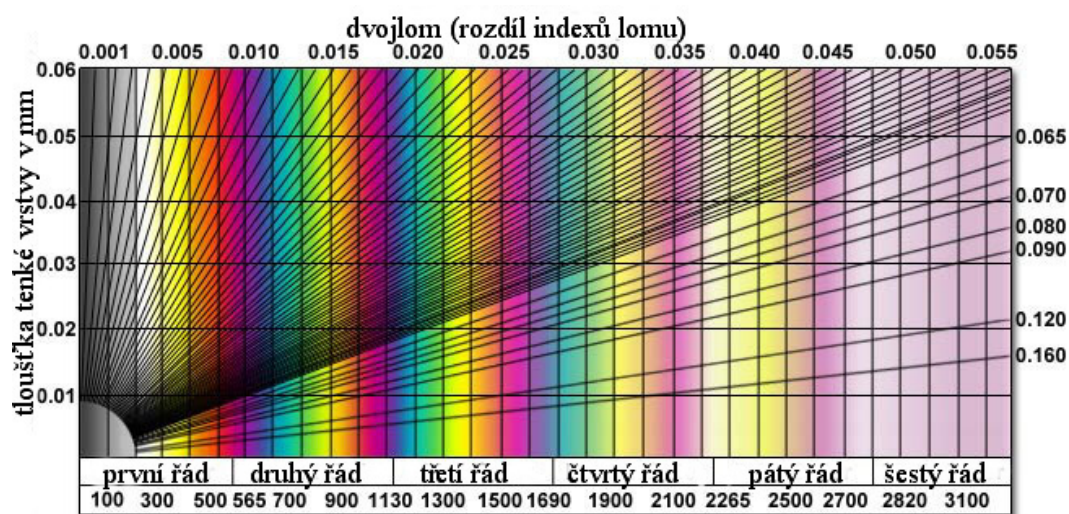


Obr. 14 Průchod bílého světla polarizátorem a analyzátozem²²

Prochází-li soustavou monochromatické světlo, pozorujeme za analyzátozem při plynulé změně rozdlu vlnových délek pravidelné střídání světlých a tmavých pruhů. Pokud prochází soustavou bílé světlo, při všech polohách dvojlomného klínu (vzorku), kdy byl při dopadu monochromatického světla výsledkem tmavý proužek, to u použití bílého lineárně polarizovaného světla nenastane. Vzniká světelný proužek se smíšenou chromatičností, ze světla všech vlnových délek, které nebyly průchodem dvojlomným klínem potlačeny. Zvětšujeme-li tloušťku klínu, jsou ve výsledném spektru potlačovány vždy dlouhovlnější oblasti světla, takže vznikají další nové chromatičnosti.

Dosáhne-li klín určité tloušťky, bude rozdl vlnových délek 800 nm, tedy dvojnásobek vlnové délky modrého světla. Od této polohy klínu se při dalším zvětšování jeho tloušťky situace opakuje, vlnové délky odpovídají dvojnásobkům délek původních chromatičností, následujících ve spektru po modré. Opakující se sekvence mají klesající intenzitu chromatičností, říkáme jim „řády“. Sled řádů chromatičností znázorňuje tabulka, kterou sestavili Michel a Lévy. Z rozdlů chromatičností lze odhadnout zpět rozdl vlnových délek.

Až k prvnímu vzniku červené mluvíme o spektru prvního řádu, při vzniku další červené druhého řádu atd.



Obr. 15 Tabulka chromatičnosti podle Michel-Levy²¹

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Chemikálie, přístroje a software

3.1.1 Chemikálie

- tetrabutoxid titaničitý, Fluka
- diethanolamin, Sigma-Aldrich
- ethanol absolutní, Penta Chrudim
- polyethylenglykol (PEG) 1500, Merck
- kyselina sírová p.a., Penta Chrudim

3.1.2 Přístroje

- mikroskop Nikon Eclipse E200
- fotoaparát Nikon D5000
- projektiv
- magnetické míchadlo
- kalcinační pec
- tiskárna Epson R220

3.1.3 Software

- Nikon Camera Control Pro 2
- Adobe Photoshop Lightroom 2
- Microsoft Word

3.2 Příprava vzorků

Jako substrát byla použita sodnovápenatá skla o rozměrech $76 \times 26 \times 1$ mm. Sklíčka byla vyvařena v 50% kyselině sírové při 130–150 °C po dobu 2 hodin. Po vyvaření byla omyta v deionizované vodě a sušena v sušárně při 70 °C. Sol byl připraven²³ podle postupu: 17 cm³ tetrabutoxidu titaničitého a 4,8 cm³ diethanolaminu bylo rozpuštěno v 67,3 cm³ ethanolu. Směs byla důkladně míchána po dobu 2 hodin při laboratorní teplotě. Po této době byla přidána směs 10 cm³ ethanolu a 0,9 cm³ vody. Přidáním 2 g/100 cm³ polyethylenglykolu (PEG) s relativní molární hmotností 1500, vznikl světle žlutý sol. Po vytištění tohoto solu byla vrstva sušena při 100 °C po dobu 60 min a kalcinována při 450 °C 1 hodinu s rychlostí ohřevu 3 °C/min

3.3 Imobilizace solu

Sol byl tištěn na inkoustové komerční tiskárně Epson R220. Podmínky tisku jsou uvedeny v tabulce (Tabulka 1). Skla byla sušena při 110 °C po dobu 30 minut v sušárně a vypalována v kalcinační peci při 450 °C po dobu 4 hodiny s nárůstem teploty rychlostí 3 °C·min⁻¹(cit.²⁴).

Tabulka 1 Podmínky imobilizace

Sol	Mód depozice	Plošné krytí	Počet vrstev
Tetrabutoxid + DEA	Rapid	70 %, 80 %, 90 % 100 %	1
	Slow	80 %	1–4

3.4 Charakterizace tenkých vrstev

Charakterizace vytištěných tenkých vrstev TiO_2 byla hodnocena vizuálně, pomocí optické mikroskopie na mikroskopu Nikon Eclipse E200 (Obr. 15). Tyto vrstvy byly vyfotografovány fotoaparátem Nikon D5000. Pro přesné určení rozměrů struktur na fotografii bylo také fotografované kalibrační sklo.



Obr. 16 Mikroskop Nikon Eclipse E200²⁵

Nikon D5000 je jednooká zrcadlovka s fotocitlivým snímačem CMOS s celkovým počtem fotocitlivých prvků 12,2 Mpx (rozlišení snímače). Umožňuje živý náhled je přes 2,7" (68 mm) LCD display umístěný na otočném kloubu, to znamená že si display můžeme jakkoliv natočit (Obr.16).



Obr. 17 Fotoaparát Nikon D5000²⁶

Kromě *jpeg* dat umožňuje ukládání obrazových dat do *raw* (nejedná se o zkratku, ale přímo anglický název *raw* – nezpracovaný, surový). Obsahuje původní, nekorigovaná data o jednotlivých pixelech sejmутého obrazu přímo ze snímače. Tato data jsou ve fotoaparátu zesílena zvolenou citlivostí ISO. U fotoaparátu Nikon D5000 je citlivost ISO nastavitelná 100 až 6 400. Čím vyšší je nastavena citlivost ISO, tím více se signál zesílí.

Na tělo fotoaparátu byl místo objektivu nasazen projektiv. Fotoaparát byl připevněn na trinokulární tubus mikroskopu a připojen k počítači USB kabelem. Na fotoaparátu byl nastaven manuální režim (M)²⁶.

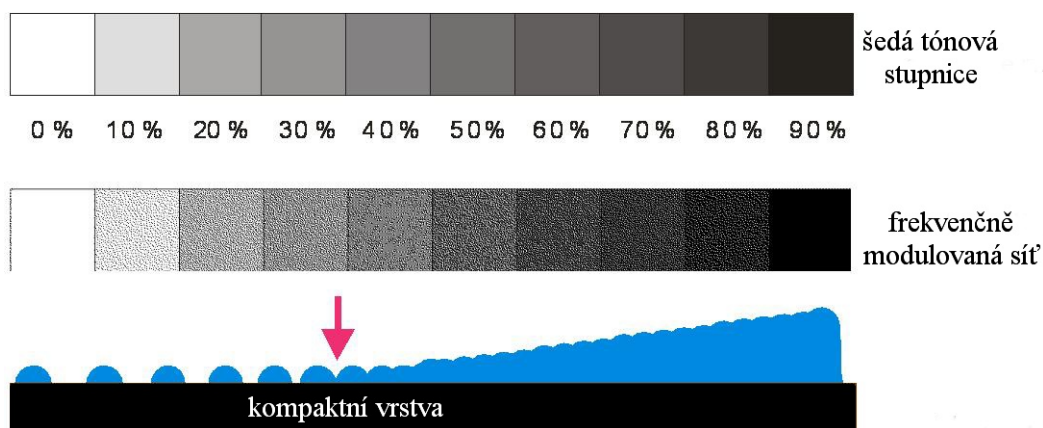
4 VÝSLEDKY A DISKUSE

4.1 Tisk vzorků

Pro naše účely byla tiskárna modifikována. Inkoustový zásobník pro černý inkoust byl naplněn injekční stříkačkou, na kterou byl připevněn 0,2 μm filtr. Ostatní tiskové zásobníky byly naplněny falešným inkoustem, aby se tisková hlava nepřehřívala při tisku. Byl nastaven pouze černobílý tisk, proto se z ostatních zásobníků netisklo. Tato tiskárna umožňuje tisk na pevný povrch (CD, DVD). Do CD nosiče byl vyříznut otvor, který odpovídal potiskovanému substrátu. Skleněné podložní sklíčko bylo vloženo do tohoto otvoru CD nosiče upevněného v držáku. Držák (Obr. 18) byl umístěn do podavače CD²⁷.

Na sodnovápenatá sklíčka byly vždy tištěny dva čtvercové obrazce velikosti 1,5×1,5 cm a jejich popis. Dosažení mezoporézní struktury oxidu titaničitého bylo způsobeno strukturou řidícím činidlem (polyethylenglykol). Naopak, mikrostrukturování povrchu bylo řízeno různým nastavením tiskových proměnných. K potištění sklíček byly zvoleny dvě rychlosti tisku, a to *rapid* (rychle) a *slow* (pomalu). Množství naneseného solu bylo ovlivněno jednak nastavením tiskárny (rozlišení, rychlost tisku), ale také obrazovými daty, které byly posílány do tiskárny (stupně šedé). Při tisku bylo zvoleno různé plošné krytí a rychlost tisku (Obr. 17).

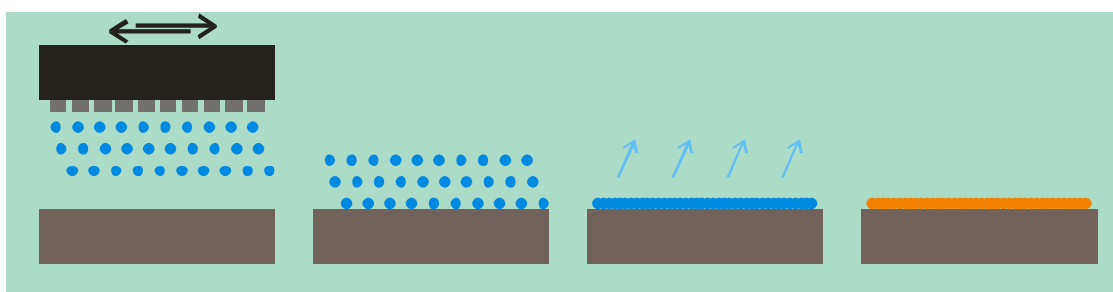
Depozice módem *rapid*, kdy se tisková hlava pohybuje podle názvu rychle nad substrátem. Tiskne se při každém průchodu tiskové hlavy nad substrátem, tedy v obou směrech. Rozlišení pro tento tisk je nastaveno na 360 dpi. K odpaření rozpouštědla a zaschnutí vrstvy dochází až po vytisknutí vrstvy (Obr. 19). Výsledkem je hladká kompaktní vrstva. Při depozici módem *slow* je nastaveno rozlišení 720 dpi. Tisk probíhá pouze v jednom směru. K odpaření rozpouštědla dochází už během tisku, když se tisková hlava vrací zpět na výchozí pozici (Obr. 20).



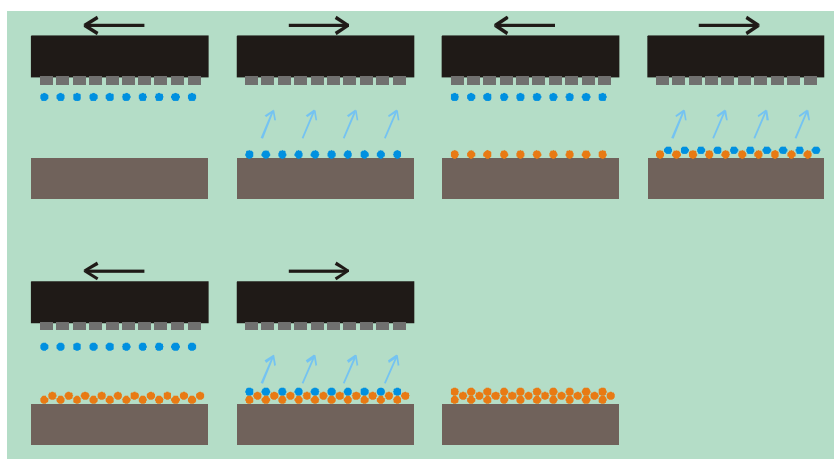
Obr. 18 Šedá tónová stupnice, její frekvenčně modulová síť a obrazu odpovídající vrstva se zvyšující se tloušťkou²⁴



Obr. 19 Tiskárna Epson R220²⁷



Obr. 20 Průběh depozice módem rapid²⁴



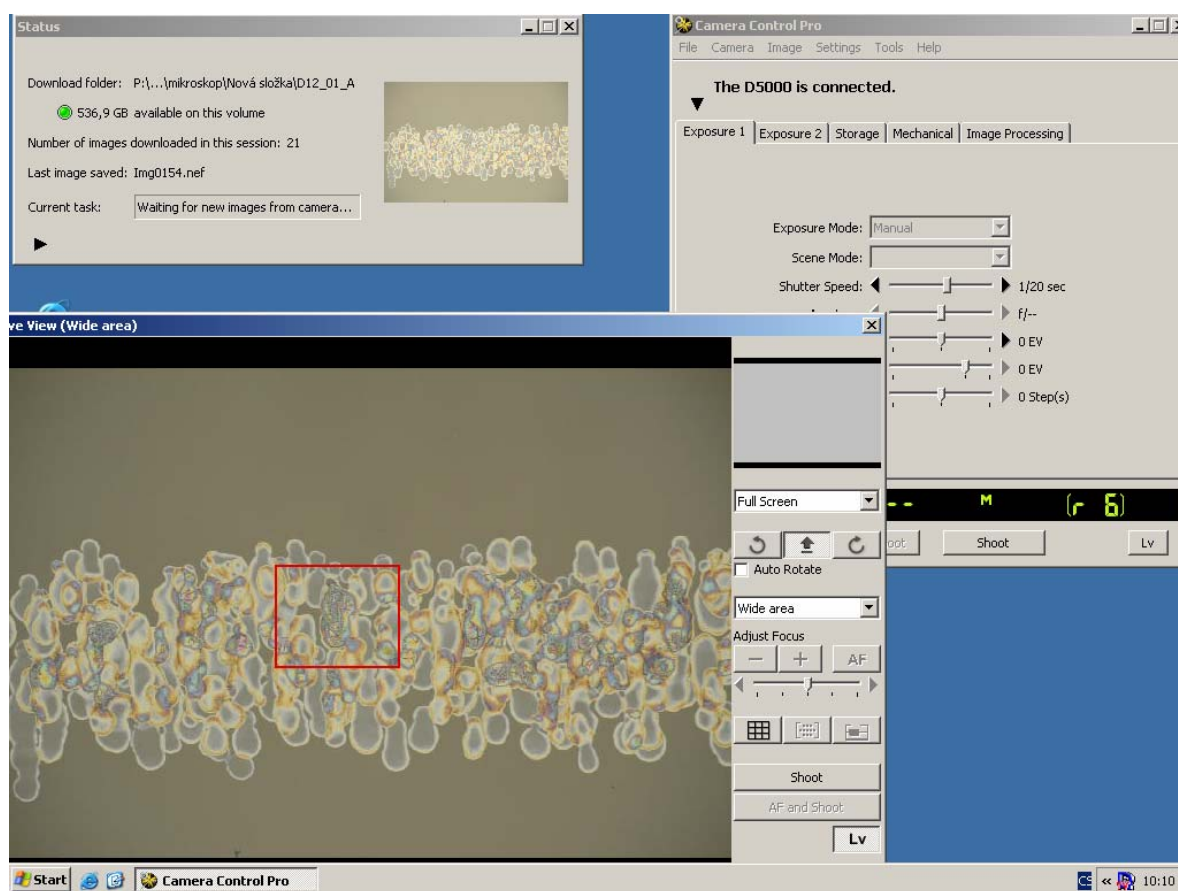
Obr. 21 Průběh depozice módem slow²⁴

Na mikrofotografií tištěné módem *slow* je možno vidět jednotlivé kompaktní kapičky a praskliny. U nanesené jedné vrstvy je prasklin méně, naopak se zvyšujícím se počtem vrstev množství prasklin narůstá. Při tisku módem *rapid*, kde je vrstva silnější, docházelo k prasklinám jen na krajích tištěných vrstev.

4.2 Software pro ovládání fotoaparátu

Program Camera Control 2 Pro slouží k dálkovému ovládání (bezdrátového nebo pomocí kabelu) fotoaparátů Nikon pomocí připojeného počítače. Poskytuje živý náhled („live view“ LV), nastavení expoziční doby, citlivosti ISO, rychlosti závěrky a clonu. Ukládat data lze ve formátech *jpeg*, *raw* a nebo obojí (*jpeg* i *raw*).

Při samotném fotografování byla nastavena citlivost ISO 400. V záložce „Tools“ byla zvolena cílová složka pro ukládání vyfotografovaných snímků a uložena klíčová slova (např. o jaké jde zvětšení, název vzorku, defekty, počet vrstev, způsob tisku, aj.), která umožní další třídění fotografií v databázi.



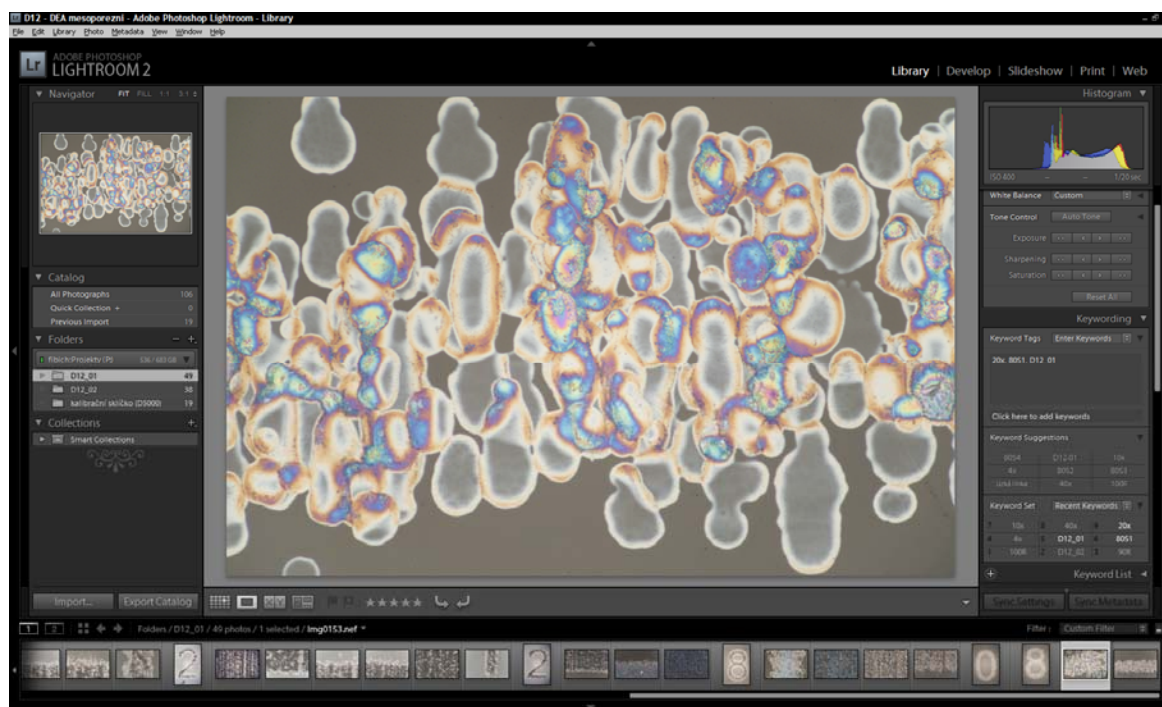
Obr. 22 Program Camera ControlPro 2

4.3 Úprava fotografií a tvorba databáze

Úprava fotografií a vytvoření databáze byla pomocí programu Adobe Photoshop Lightroom 2.6. Tento program slouží k načítání fotografií z fotoaparátů a pevných disků, konverzi fotografií z *raw* formátu (tzv. vyvolání), jejich prohlížení, katalogizaci, konverzi, a dále pro úpravy, tisk a zhotovení webových prezentací. Pracovní plocha je rozdělena do tří panelů. Vlevo a vpravo jsou panely nástrojů, uprostřed je galerie fotografií. Na spodní straně je posuvná lišta náhledů z vybrané složky. Na levé straně jsou záložky katalogu a složek. Právý panel obsahuje záložky knihovna, vyvolání, prezentace, tisk a web.

Nasnímané fotografie byly importovány do Lightroomu. Poté se všechny importované fotografie zobrazí v posuvné liště i v galerii fotografií. V záložce knihovna se nám zobrazí

klíčová slova vybrané fotografie (uložené při fotografování), které je možné také dále měnit. V knihovně se dále zobrazí veškerá metadata – čas a datum fotografování, velikost, expoziční oba, citlivost a model fotoaparátu. V záložce vyvolání (konverze z *raw* formátu), byly fotografie upraveny. Výhodou tohoto softwaru možnost ponechání původního snímku ve formátu *raw* bez nutnosti exportovat obrazy v jiném formátu pro databázovou aplikaci. V příloze jsou uvedeny vybrané mikrofotografie povrchů vzorků.



Obr. 23 Adobe Photoshop Lightroom 2

5 ZÁVĚR

- 1) Materiálovým tiskem byly připraveny tenké vrstvy TiO_2 na skleněné podložce. Vrstvy byly připraveny technikou sol-gel procesu z tetrabutoxidu titaničitého a polyethylenglykolu jako strukturu řídícího činidla.
- 2) Připravené vzorky s 1–4 tenkými vrstvami TiO_2 byly analyzovány pomocí optické mikroskopie v polarizovaném světle.
- 3) Byly pořízeno několik mikrofotografií ke každému vzorku.
- 4) Fotografie byly zpracovány a sestaveny do databáze, umožňující rychlé přiřazení snímků k příslušným vzorkům, respektive k pracovnímu postupu, kterým byl vzorek vytvořen.

6 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- 1 LAPČÍK, L., LAPČÍK, L., PEKAŘ, M., VESELÝ, M., ČEPPAN, M.: *Fyzikální chemie II Praktikum*, VUT v Brně, Fakulta chemická, 2000, ISBN 80-214-1550-9.
- 2 KAFIZAS, A., KELLICI, S., DARR, J.A., PARKIN, I.P.: Titanium dioxide and composite metal/metal oxide titania thin films on glass: A comparative study of photocatalytic activity, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2009, vol. 204, p. 183–190
- 3 HERMANN, J. M.: Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various type of aqueous pollutants, *Catalysis Today*, 1999, vol. 52, p. 115–129
- 4 CANLE, M.L., SANTABALLA, J.A., VULLIET, E., On mechanism of TiO₂-photocatalyzed degradation of aniline derivatives, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2005, vol. 175, p. 192–200
- 5 FUJISHIMA, A., HASHAMITO, K., WATANABE, T.: *TiO₂ PHOTOCATALYSIS, Fundamentals and Applications*, BKC, Inc., 1999, ISBN 4-969051-03-X.
- 6 LITER, M. I.: Heterogeneous photocatalysis. Transition metal ions in photocatalytic systems, *Applied Catalysis B: Environmental*, 1999, vol. 23, p. 89–114
- 7 KONTOS, A.I., KONTOS, A.G., TSOUKLERIS, D.S., VLACHOS, G.D., FALARAS, P.: Superhydrophilicity and photocatalytic properties of nanocrystalline titania sol–gel films, *Thin Solid Films*, 2007, vol. 515, p. 7370–7375
- 8 SHAOJING, B., CHUNXIANG, C., XIAOXIN, L., LING, B.: Preparation of nanocrystalline porous titania films on titanium substrates by sol-gel method with polyethylene glycol as a template, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2007, vol. 43, p. 151–159
- 9 WRIGHT, J.D., SOMMERDIJK, N.: *Sol-Gel Materials: Chemistry and Applications*, 2001, CRC Press, Florida, ISBN 90-5699326-7
- 10 BU, S. J., JIN, Z. G., LIU, X.X., YANG, L. R., CHENG, Z. J.: Synthesis of TiO₂ porous thin films by polyethylene glycol templating and chemistry of the process, *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, vol. 25, p. 673–679
- 11 McCUSKER, L.B., LIEBAU, F., ENGELHARDT, G.: Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts, *Pure and Applied Chemistry*, 2001, vol. 73, p. 381–394
- 12 Spin Coat Theory, [online], Columbia University, 2009, [cit.2010-05-03]. Dostupné z: <<http://www.clean.eise.columbia.edu/process/spintheory.pdf>>
- 13 Sol-Gel, Spin Coating.jpg, [online], 2009, [cit. 2010-04-15]. Dostupný z: <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:SolGel_SpinCoating.jpg>
- 14 SCHMIDT, H., MENNING, M.: *Wet Coating Technologies for Glass*, [online]. Dostupné z: <<http://www.solgel.com/articles/Nov00/coating.htm>>

- 15 ŠEPPER, L., *Příprava fotokatalyticky aktivních vrstev oxidu titaničitého*, Brno, 2008, 32 s, Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí bakalářské práce Doc. Ing. Michal Veselý, CSc.
- 16 LEE, H. K., JOYCE, M. K., FLEMING, P. D.: *Influence of Pigment Particle Size and Pigment ratio on Printability og Glosy Ink Jet Paper Coatings*, Western Michigan University, [online], [cit. 2010-05-15]. Dostupné z: <<http://www.wmich.edu/pci/faculty/Publication/fleming/GlossyPC.pdf>>
- 17 KAPLANOVÁ, M., a kol.: *Moderní Polygrafie*, Svaz polygrafických podnikatelů, 2009, ISBN 978-80-254-4230-2
- 18 FUJIFILM Dimatix, Inc., [online], 2010, [cit.2010-05-3]. Dostupné z: <<http://www.dimatix.com/index.asp>>
- 19 Microdrop Technologies GmbH, [online], [cit.2010-04-20]. Dostupné z: <<http://www.microdrop.de/>>.
- 20 MicroFab Technologies, Inc., [online], [cit.2010-05-15]. Dostupné z: <<http://www.microfab.com/>>
- 21 HRUŠKA, E.: Základní metody světelné mikroskopie, Nikon, [online], [cit. 2010-05-15]. Dostupné z: <http://www.are.cz/documents/Zakladni_metody_svetelne_mikroskopie.pdf>
- 22 DAVIDSON, M.: *Molecular Expressions: Optical Microscopy Primer*, Florida State University, [online], 1998, 2009-01-16 [cit.2010-04-16] Dostupné z: <<http://micro.magnet.fsu.edu/primer.html>>
- 23 YU, J. C., YU, J., TANG, H. Y., ZHANG, L.: Effect of surface microstructure on the photoinduced hydrophilicity of porous TiO₂ thin films, *Journal of Materials Chemistry*, 2002, vol. 12, p. 81–85
- 24 VESELÝ, M., DZIK, P., VESELÁ, M., CHOMOUCKÁ, J.: Printed layers of titanium dioxide, New trends in application of photo and electro catalysis, *2nd. Czech-Austrian workshop*, Telč, 2009, ISBN 978-80-7080-722-4
- 25 Mikroskop Nikon Eclipse E200, [online], [cit.2010-05-15]. Dostupný z: <<http://www.nikoninstruments.com>>
- 26 Fotoaparát Nikon D5000, [online], [cit.2010-05-15]. Dostupné z: <<http://www.europe-nikon.com>>
- 27 CHOMOUCKÁ, J.: *Studium samočisticích a antibakteriálních vlastností tenkých vrstev oxidu titaničitého*, Brno, 2008. 123 s. Disertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí disertační práce Doc. Ing. Michal Veselý, CSc.

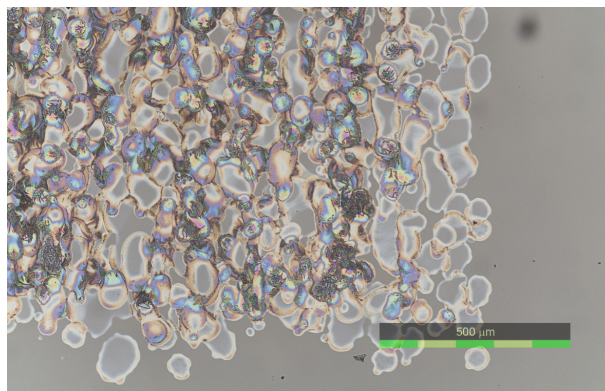
7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

A	akceptor
cb	vodivostní pás
CCD	fotocitlivý snímač (Charge-Coupled Device)
CD	kompaktní disk (Compact Disc)
CMOS	fotocitlivý snímač (Complementary Metal Oxide Semiconductor)
CS	kontinuální tisk (Continual Stream)
c_{vakuum}	rychlost světla ve vakuu
D	donor
DEA	diethanolamin
DOD	drop-on-demand tisk
DVD	digitální datový nosič (Digital Video Disc)
e^-	elektron
E_g	šířka zakázaného pásu
f	ohnisková vzdálenost
F	ohnisko
F.N.	číslo pole (Field Number)
GUI	integrované grafické rozhraní (Graphical User Interface)
h^+	díra
H	obrazový prostor
H'	předmětový prostor
ISO	International Organization for Standardization
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
jpeg	formát souboru
LED	dioda (light-emitting diode)
LV	živý náhled (Live View)
M	manuální režim
n	index lomu
$n.a.$	numerická apertura
PEG	polyethylenglykol
R	rozlišovací schopnost
raw	formát souboru
UV	ultrafialové záření
vb	valenční pás

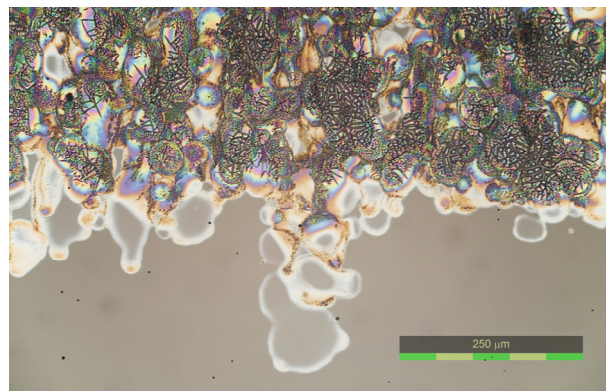
8 PŘÍLOHY

Příloha 1

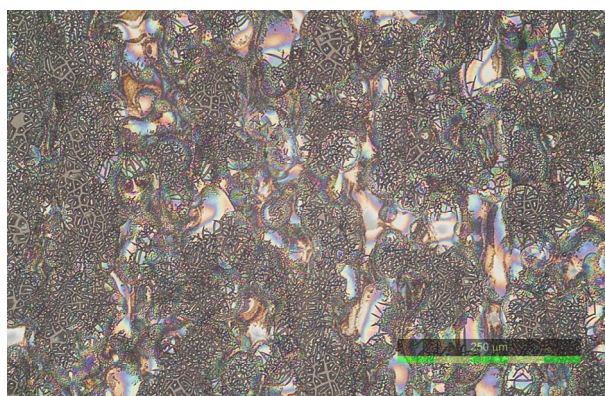
Zde jsou přiloženy vybrané mikrofotografie. Pod každým snímkem jsou klíčové slova, která charakterizují daný vzorek. Každé klíčové slovo obsahuje zvětšení objektivu (10×), plošné krytí, mód tisku a počet nanesených vrstev (např.: 80S1 – 80 % plošné krytí, S – rychlost tisku slow , počet vrstev). Zkratka D12_01 označuje typ solu, který byl použit a pořadové číslo experimentu.



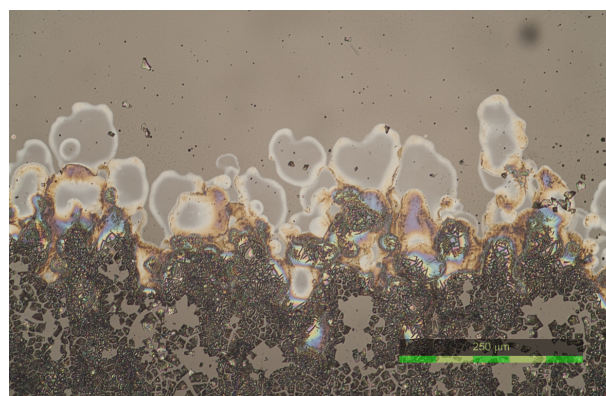
10x, 80S1, D12-01



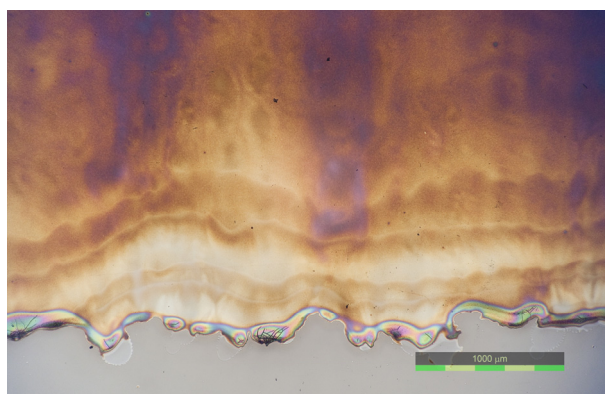
20x, 80S2, D12-01



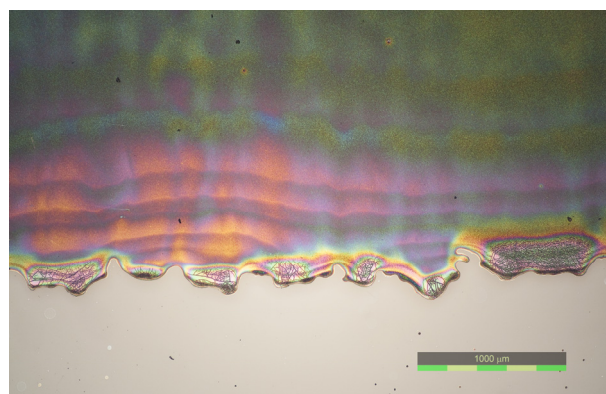
20x, 80S3, D12-01



20x, 80S4, D12_01



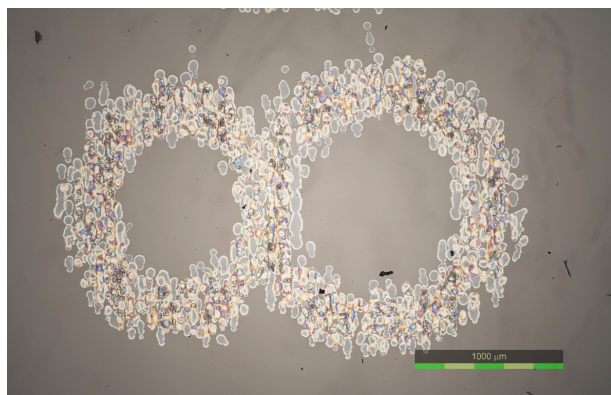
4x, 80R, D12-02



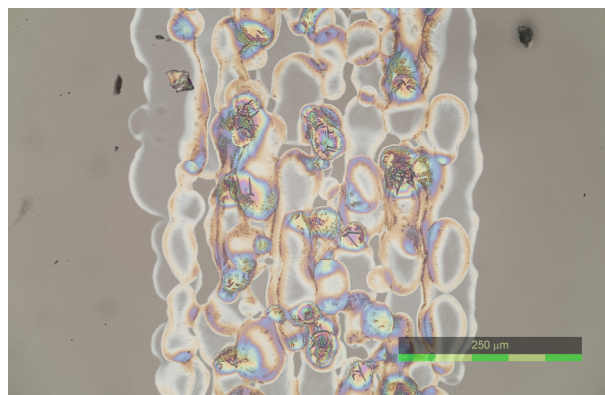
4x, 100R, D12_02

Příloha 2

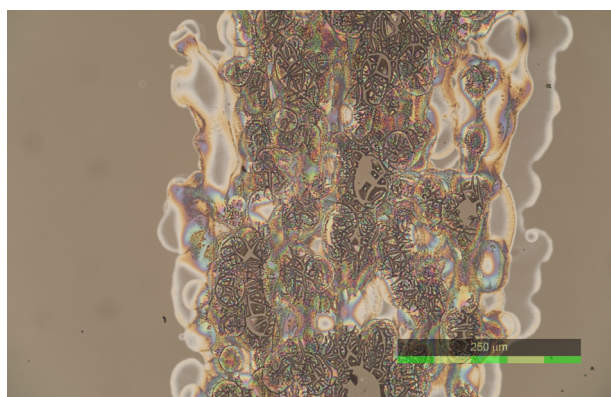
Následující vybrané mikrofotografie zobrazují různé detaily u jednotlivých vzorků.



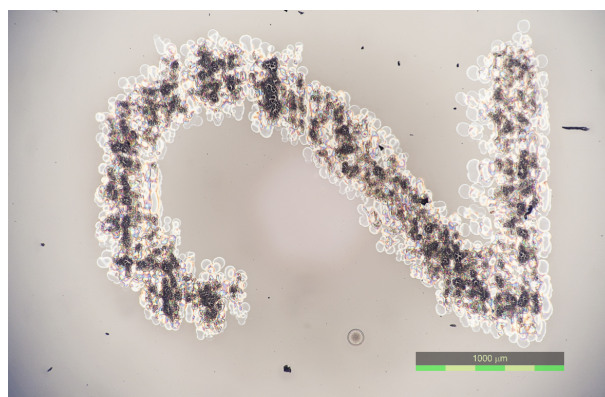
4x, 80S1, D12_01



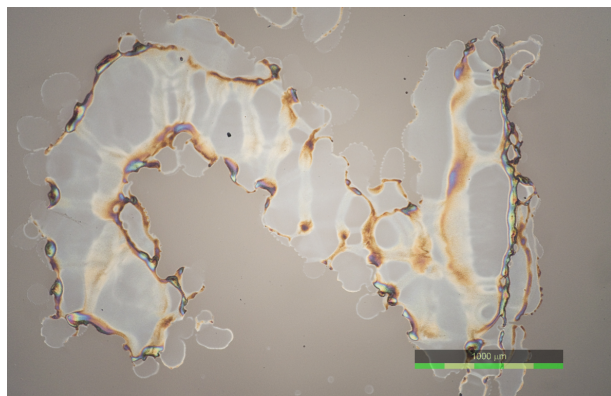
20x, 80S1, D12-01



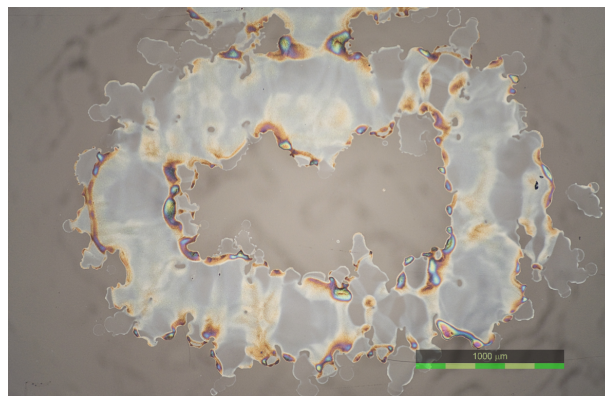
20x, 80S3, D12-01



4x, 80S4, D12_01



4x, 90R, D12_02



4x, 100R, D12_02