

Jihočeská univerzita  
v Českých Budějovicích

Přírodovědecká fakulta

## **Vliv teploty na plazmonické vlastnosti nanočástic**

*Bakalářská práce*

**Jan Vobruba**

Školitel: RNDr. Jiří Kratochvíl, Ph. D

České Budějovice 2020

### **Bibliografické údaje**

Vobruba J.(2020): Vliv teploty na plazmonické vlastnosti nanočástic (Influence of temperature on plasmonic properties of nanoparticles. Bc. Thesis, in Czech) – 48 p., Faculty of Science, The University of South Bohemia, České Budějovice, Czech Republic

## **Abstrakt**

Tenké vrstvy na bázi nanočástic nacházejí využití v celé řadě aplikací, vycházejících z unikátních vlastností těchto nano-objektů. Pokud je kovová nanočástice osvětlena správnou vlnovou délkou světla, lze v nanočástici vybudit kolektivní oscilace elektronů, což vede k enormnímu zesílení elektrické intenzity v blízkosti nanočástice, ale také k výrazné optické absorpci na dané vlnové délce. Tento jev lokalizované povrchové plazmonové rezonance (LSPR) silně závisí na materiálu, tvaru a množství nanočástic, ale také na optických vlastnostech okolního prostředí. Nanočásticové povrchy tak mohou být použity pro přípravu LSPR senzorů, či substrátů pro povrchově zesílenou Ramanovu spektroskopii.

V této práci byly stříbrné nanočásticové vrstvy připravovány pomocí magnetronového naprašování, kdy bylo na skleněný substrát deponováno velmi malé množství materiálu, což vyústilo k tvorbě nanostrůvků. Byl studován vliv depozičních podmínek na optické vlastnosti výsledných vrstev. V práci je ukázáno, že pomocí ladění depozičního času a teploty zahřívání lze měnit jak hloubku LSPR píku, tak jeho polohu.

Klíčová slova: plazma, tenká vrstva, nanočástice, LSPR

## **Abstract**

Nanoparticle-based thin films find the utilization in a wide range of applications, based on the unique properties of these nano-objects. If the metal nanoparticle is illuminated by the light with the correct wavelength, collective oscillations of electrons can be excited in the nanoparticle, which leads either to an enormous increase of electrical intensity near the nanoparticle and to significant optical absorption at a given wavelength. This phenomenon of localized surface plasmon resonance (LSPR) strongly depends on the material, shape, and amount of nanoparticles, but also on the optical properties of the surrounding environment. Nanoparticle surfaces can thus be used for the preparation of LSPR sensors or substrates for surface-enhanced Raman spectroscopy.

In this work, silver nanoparticle films were prepared by magnetron sputtering, where a very small amount of material was deposited on the glass substrate, which resulted in the formation of nano-islands. The influence of deposition conditions on the optical properties of the resulting layers was studied. It is shown that both the depth of the LSPR peak and its position can be changed by variation of the deposition time and the heating temperature.

**Keywords:** plasma, thin layer, nanoparticles, LSPR

## **Prohlášení**

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

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

V Českých Budějovicích 22.05.2020

Jan Vobruba

## **Poděkování**

Rád bych poděkoval vedoucímu mé práce, RNDr. Jiřímu Kratochvílovi, Ph. D., za trpělivost a poskytnuté konzultace. Zároveň bych chtěl poděkovat panu doc. RNDr. Vítězslavu Straňákovi, Ph. D. za možnost vypracovat tuto práci v Laboratoři fyziky plazmatu.

<b>1</b>	<b>Úvod.....</b>	<b>8</b>
1.1	Růst tenkých vrstev za pomoci plazmatu .....	9
1.2	Vliv depozičních parametrů na růst vrstvy .....	11
1.3	Modely růstu tenké vrstvy .....	12
1.4	Nanomateriály.....	13
1.5	Vlastnosti nanočástic .....	13
1.6	Lokalizovaná povrchová plazmonová rezonance .....	15
1.7	Nanokompozity.....	15
1.8	Metody získávání vakua .....	16
<b>2</b>	<b>Metody charakterizace .....</b>	<b>17</b>
2.1	Mikroskopie .....	17
2.2	Spektroskopická elipsometrie .....	17
2.3	UV-VIS Spektroskopie .....	18
<b>3</b>	<b>Cíl práce .....</b>	<b>18</b>
<b>4</b>	<b>Experimentální sestava, depoziční podmínky .....</b>	<b>19</b>
<b>5</b>	<b>Výsledky .....</b>	<b>22</b>
5.1	Vliv doby depozice na polohu a hloubku LSPR píku.....	22
5.2	Ex-situ zahřívání .....	24
5.3	In-situ zahřívání .....	36
5.3.1	Výběr doby předehřívání a chlazení vzorků.....	37
5.3.2	Závislost na době depozice při zahřívání .....	40
5.4	Časová stabilita vzorků a reprodukovatelnost experimentu .....	42
<b>6</b>	<b>Diskuze .....</b>	<b>44</b>
<b>7</b>	<b>Závěr.....</b>	<b>45</b>
<b>8</b>	<b>Seznam literatury .....</b>	<b>46</b>
<b>9</b>	<b>Seznam obrázků .....</b>	<b>48</b>
<b>10</b>	<b>Seznam tabulek.....</b>	<b>48</b>

# 1 Úvod

Využívání tenkých vrstev je známo již od dob starého Egypta (přibližně před 5000 lety), tyto vrstvy byly tvořeny většinou zlatem. Zejména kvůli měkkosti tohoto materiálu se však využívalo jen k ozdobným účelům [1].

V současné době využíváme tenké vrstvy v mnoha odvětvích. Jedna z možností aplikace tenkých vrstev je tvorba elektronických součástek, a to zejména polovodičových zařízení a mikroelektronických integrovaných obvodů [2].

Vzhledem k rozšíření tenkých vrstev je dobré zmínit i využití, které mají v tvorbě elektronických displejů (např. displeje z tekutých krystalů, elektroluminiscenční displeje, plazmové a fluorescenční displeje, elektrochromní displeje) [2, 3].

Další možností využití jsou optické vrstvy, nacházející nejčastější využití jako antireflexivní vrstvy, interferenční vrstvy na solárních panelech nebo v laserové optice. Laserová optika vyžaduje kovové odrazivé vrstvy, které vydrží záření o vysoké intenzitě bez degradace [2, 3].

Zajímavou možností využití tenkých vrstev jsou magnetické vrstvy, které se využívají pro skladování dat. Ty nabízejí v porovnání s klasickými optickými úložišti dat řadu výhod, například mají zpravidla větší kapacitu, ke čtení dat nepotřebují laser a data se na ně zapisují a čtou rychleji [2].

Z hlediska analýzy biomolekul jsou ceněny zejména kovové vrstvy (stříbrné nebo zlaté). Tyto vrstvy lze aplikovat jako substráty pro SERS (povrchem zesílený Ramanův rozptyl, z anglického Surface-Enhanced Raman Scattering) [4].

V neposlední řadě mají velkou roli tvrdé vrstvy. Ty našly bohaté využití při úpravě kovových nástrojů nebo součástí strojů. Pro jejich tvorbu se nejčastěji používají karbidy, silicidy, nitridy nebo boridy. Velkému zájmu se těší uhlíkové vrstvy, podobné svou strukturou diamantu, a to zejména díky tomu, že tyto materiály dobře odvádí teplo, elektricky izolují, jsou vysoce tvrdé a mají vysokou odolnost vůči vysokým teplotám a zářením o vysoké energii [2].

Všechny tyto vrstvy lze tvořit několika různými způsoby. V této práci se budeme zabývat jen některými z nich. Jmenovitě to budou metody chemické: Chemická depozice z plynné fáze (Chemical vapour deposition – CVD), plasma enhanced CVD (PECVD); nebo fyzikální metody: Fyzikální depozice z pevné fáze (Physical vapour deposition – PVD) [2, 3].



## 1.1 Růst tenkých vrstev za pomoci plazmatu

V PECVD, PVD procesech je využíváno nízkoteplotní nerovnovážné plazma, kdy elektrony mají kinetickou energii mnohem větší než ionty [5].

Iontové pokovování (v angličtině občas nazývané ion-assisted deposition – IAD, nebo ion vapour deposition – IVD) využívá nepřetržitého nebo periodického bombardování nanášené vrstvy pomocí iontů a díky tomu lze kontrolovat vlastnosti vzniklé vrstvy. Nanášený materiál může být vypařován teplem, naprašováním, obloukovým výbojem. Iontové pokovování lze provádět v prostředí obsahujícím plazma. V takovém případě jsou ionty získávány přímo z plazmatu. Další možností je iontové pokovování provádět ve vakuu, kde jsou ionty získávány z iontového děla [2, 3].

CVD je depoziční proces atomů nebo molekul vysokoteplotní redukcí nebo rozkladem prekurzoru chemických par obsahujícím nanášený materiál (prekurzor je sloučenina, která se účastní chemické reakce, při které vzniká jiná sloučenina [6]). Redukce je dosahováno vodíkem při zvýšené teplotě. Rozkladu dosahujeme pomocí tepelné aktivace. Nanášený materiál může reagovat s ostatními prvky v systému, a tím dát vzniknout různým sloučeninám (např. nitridy nebo oxidy). Celý proces je doprovázen nestálými vedlejšími produkty celé reakce a nevyužitými prekurzory [2, 3].

V procesu CVD lze také uplatnit plazma, tím dochází k “aktivaci” a částečnému rozkladu prekurzoru, čímž lze dosáhnout nižších teplot pro depozici než při samotném CVD. Tento proces se nazývá plasma enhanced CVD (PECVD). V tomto případě je obvykle vytvářeno plazma o rádiové frekvenci (3 kHz – 300 GHz). Plazmatické CVD procesy lze využít k depozici polymerových vrstev. Při nanášení polymerových vrstev je prekurzorová pára monomer, který v plazmatu a na povrchu substrátu zesílí a vytvoří tenkou vrstvu [2, 3].

PVD jsou procesy, ve kterých je materiál z pevného nebo kapalného zdroje přenesen v prostředí o nízkém tlaku na substrát ve formě atomů nebo molekul, kde následně z kondenzuje. PVD procesy jsou většinou využívány k nanášení vrstev o tloušťce zlomku nanometru až několika mikrometrů. Typická rychlost depozice pro PVD procesy využívající nízkoteplotního plazmatu je 1-10 nm za sekundu. PVD procesy lze využít také k depozici prvků, slitin a sloučenin za pomoci reaktivních depozičních procesů. V těchto procesech jsou sloučeniny tvořeny reakcí deponovaných materiálů s okolním plynem (např. dusík) nebo doprovodnými deponovanými materiály (např. uhlík) [2, 3].

Hlavními kategoriemi PVD procesů jsou vakuové depozice, iontové pokovování (ion plating), napařovací depozice (sputter deposition), obloukové depozice z plynné fáze (arc vapour deposition) [2].

Vakuová napařování je PVD proces, ve kterém vypařované materiály dosáhnou substrátu s minimálními nebo žádnými srážkami s molekulami plynu v prostoru mezi zdrojem a substrátem. Typický tlak, při kterém provádíme napařování, se pohybuje v rozmezí  $10^{-9} Pa$  až  $10^{-3} Pa$ , v závislosti na úrovni znečištění, kterou může depoziční systém tolerovat. Tepelné vypařování je uskutečněno za pomoci zahřívání wolframové cívkou, nebo zahříváním samotného zdrojového materiálu elektronovým paprskem o vysoké energii. Tento druh depozice je využíván k vytváření optických interferenčních vrstev, zrcadlových vrstev, elektricky vodivých vrstev nebo ochranných vrstev proti korozi [2, 3].

Využívání elektrického oblouku je princip obloukové depozice z plynné fáze. Tento elektrický oblouk musí mít vysoký proud a nízké napětí k vypařování katody (katodický oblouk) nebo anody (anodický oblouk) a nanesení vypařeného materiálu na substrát. Využívá se pro nanášení tvrdých vrstev nebo ozdobných vrstev. Ionty, které při tomto způsobu depozice vznikají, mají uplatnění v procesu iontového pokovování [2, 3].

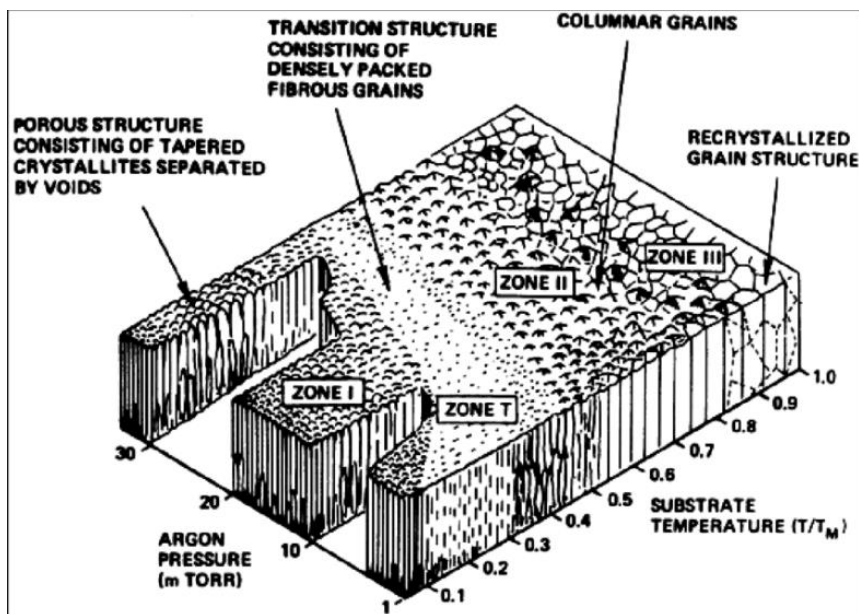
Dalším depozičním procesem je napařování, při kterém jsou deponované částice odpařovány z povrchu zdroje pomocí fyzikálních procesů. Tento postup napařování je netepelný proces, při kterém jsou atomy vyloučeny díky hybnosti dodané bombardováním jinými částicemi. Tyto částice jsou obvykle urychlené ionty z plazmatu. Tento druh depozice lze provádět za nízkého tlaku ( $<1 Pa$ ), v takovém případě dochází mezi napařovanými částicemi a částicemi plynu mezi zdrojem a substrátem k relativně malému množství srážek. Další možností je provádět tento druh depozice v prostředí za vyššího tlaku ( $>1 Pa$ ). V tomto případě napařované částice ztrácejí energii srážkami s pracovním plynem před dosažením substrátu. Plazma použité v tomto procesu se může nacházet v blízkosti napařovacího terče, nebo může zaplňovat oblast mezi zdrojem a substrátem. Při této depozici lze jako zdroj využít různé prvky, sloučeniny nebo slitiny. Napařovací terče představují dlouhodobé a směrové zdroje materiálu. Tento způsob depozice se využívá k tvorbě magnetických vrstev, tvrdých vrstev, k pokovování polovodičových materiálů nebo k tvorbě odrazných povrchů CD [2, 3].

Magnetronové napařování může být dvou základních druhů dle použitého zdroje: DC, nebo RF (radiofrekvence) [4]. Pro DC diodové napařování má katoda roli terčíku. Substrát bývá umístěn na anodě. Problém této metody je, že elektrony, které jsou generovány u katody, jsou od ní odpuzeny směrem ke stěnám komory. Proto je výhodné použít konfigurace magnetronu, kdy magnetické pole, které spolu se zkříženým elektrickým polem utvoří

elektromagnetickou past na elektrony. Elektrony zachycené v takto vzniklé pasti obíhají po uzavřených drahách nad povrchem terčíku [5]. Tyto elektrony ionizují pracovní plyn a vzniklé ionty můžeme použít pro naprašování. Hlavní nevýhodou DC naprašování je, že ho můžeme efektivně použít pouze pro naprašování kovových materiálů. Při využívání RF naprašování obvykle pracujeme s frekvencí 13,56 MHz, kdy je možno i na dielektrickém terči generovat záporné předpětí [4, 5].

## 1.2 Vliv depozičních parametrů na růst vrstvy

Pro popis vlastností tenkých vrstev je potřeba znát nejen podmínky, za kterých daná vrstva vznikala, ale umět popsat i její strukturu. Popisem tenkých vrstev se zabývají strukturní diagramy. V našem případě se budeme zabývat Thorntonovým diagramem, který popisuje vrstvu v závislosti na teplotě a tlaku plynu (v tomto případě argonového plynu) v procesu. Diagram je upřesněním strukturního diagramu navrženým Movchanem a Demschichinem [6]. Jímí zavedený diagram obsahoval tři zóny, které se lišily strukturou i fyzikálními vlastnostmi. Tyto vlastnosti byly popsány jako funkce  $T/T_m$ , kde  $T$  je teplota substrátu a  $T_m$  je teplota tání objemu materiálu použitého k odpařování. Thornton tento model rozšířil na nanášení tenkých vrstev naprašováním a zároveň popsal závislost tenké vrstvy na tlaku argonového plynu v procesu. Zároveň zavedl i přechodovou zónu  $T$ . První zóna (zóna 1 na obr. 1.) se skládá z úzkých krystalů s klenutými vrcholky, tyto krystaly jsou od sebe odděleny zřetelnými hranicemi a mezerami, díky tomu má výsledná vrstva pórovitou strukturu. Tato zóna se objevuje v případě, kdy dochází k malé povrchové difúzi adatomů (adatom je atom nacházející se na povrchu krystalu [8]). Z obr. 1. můžeme vidět, že vznik těchto struktur je zároveň podporován zvýšeným tlakem plynu v procesu [6]. Přechodová oblast  $T$  na obr. 1. je složena z hustých řad vláknitých struktur. Oblast 2 na obr. 1. vznikla v důsledku zvýšené povrchové difúze adatomu při vyšší teplotě substrátu. Oblast 3 na obr. 1. je tvořena rovnoosými krystaly vzniklými rekrystalizací [9].

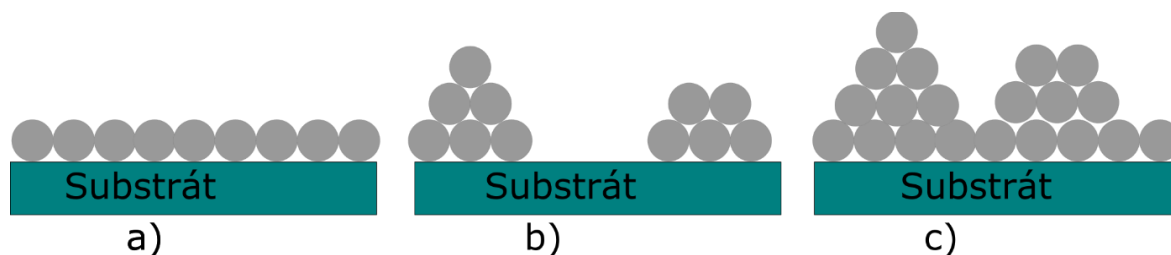


Obrázek 1 Thortonův diagram [7]

### 1.3 Modely růstu tenké vrstvy

Tenké vrstvy mohou v závislosti růst v několika režimech (viz. obrázek 2). Buď na substrátu vzniká souvislá vrstva (Frank-van der Merweho model), nanostrůvky (Volmer-Weberův model) nebo vznikne vrstva kombinací těchto dvou možností (Stranski-Krastanowův model). Podoba vzniklé vrstvy závisí na materiálu substrátu a deponovaném materiálu [10].

Pro stejný materiál substrátu i deponované vrstvy dochází k růstu vrstvy pomocí Frank-van der Merweho modelu, tato kombinace materiálů je totiž stabilní vůči vytváření zkosených útvarů a tudíž vrstva roste ve 2D. Pro kombinaci různého substrátu a deponovaného prvku dojde k růstu 2D vrstvy v případě, že substrát má vyšší povrchovou energii než deponovaný materiál [10].



Obrázek 2 Různé modely růstu tenké vrstvy; a) Frank-van der Merweho model, b) Volmer-Weberův model, c) Stranski-Krastanowův model

K růstu podle Volmer-Weberova modelu dojde, pokud deponujeme materiál, který má odlišné složení než substrát. Zároveň musí platit, že povrchová energie deponované látky je v porovnání s povrchovou energií substrátu mnohonásobně větší a že energie rozhraní substrát-deponát je také velká [10].

Stranski-Krastanowův model lze z energetického hlediska vysvětlit obtížněji. Ze začátku depozice totiž může platit předpoklad, že složení substrátu a deponované vrstvy je odlišné a tudíž mohou na 2D vrstvě růst 3D nanostrůvky. Pokud však vrstva dosáhne určité tloušťky tak tento předpoklad již nedává smysl, protože nově vznikající nanostrůvky jsou již od substrátu izolovány dost silnou vrstvou a tudíž celý systém přechází na případ, kdy je deponováno na substrát o stejném složení, jako má deponovaný materiál [10].

## 1.4 Nanomateriály

Nanostruktury můžeme rozdělit podle jejich dimenze na 0-D (nanočástice), 1-D (nanotyče, nanodráty), 2-D (tenké vrstvy) nebo 3-D (struktury core-shell, nanotrubičky) [10, 11]. V Tabulce 1. lze vidět typické rozměry nejčastějších nanostruktur a materiálů ve kterých se tyto struktury objevují

Jako zdroje pro tvorbu nanočástic lze využít plynně agregační nanočásticové zdroje. Princip těchto zdrojů můžeme shrnout následovně. Nejdříve potřebujeme získat materiál pro tvorbu nanočástic v plynném stavu. K tomu nám může sloužit laser, zahřívání, magnetron apod. Takto působilíme na pevný nebo kapalný terč, ze kterého odpaříme/odprašíme námi požadované částice. Následně dochází k nukleaci pomocí trojsřázek atomů deponovaného materiálu s pracovním plynem, kdy jsou vytvořeny zárodky budoucích nanočástic. V dalším kroku dochází ke kondenzaci, díky které získáme nanočástice, které můžeme nanášet na substrát [11].

## 1.5 Vlastnosti nanočástic

V této části se budeme věnovat vlastnostem nanočástic. Nanočástice mají několik významných vlastností, a to zejména elektrické, optické, magnetické, mechanické a tepelné [12].

Elektrické a optické vlastnosti jsou na sobě z velké části závislé. Dobrým příkladem je lokalizovaná povrchová plazmonová rezonance (LSPR – localized surface plasmon resonance). K tomuto jevu dojde pokud je nanočástice ozářena správnou vlnovou délkou světla, v takovém případě je možno uvnitř nanočástice vybudit kolektivní oscilace elektronů

doprovázené obrovským zesílením elektro-magnetického pole a ke zvýšené optické absorpci na dané vlnové délce [13]. Detailněji se tomuto jevu budeme věnovat později.

Nanomateriál	Rozměr	Materiál
Shluky nanočástic, Nanokrystalové kvantové tečky	Poloměr, 1 – 10 <i>nm</i>	Izolátory, polovodiče, kovy, magnetické materiály
Ostatní nanočástice	Poloměr, 1 – 100 <i>nm</i>	Keramické oxidy
Nanobiomateriály, fotosyntetická reakční centra	Poloměr, 5 – 10 <i>nm</i>	Membránové proteiny
Nanodráty	Průměr, 1 – 100 <i>nm</i>	Kovy, polovodiče, oxidy, sulfidy, nitridy
Nanotrubice	Průměr, 1 – 100 <i>nm</i>	Uhlík, vrstvené chalkogenidy,
Nanobiotrubice	Průměr, 5 <i>nm</i>	DNA
2D uspořádání nanočástic	Povrch, několik $nm^2 - \mu m^2$	Polovodiče, kovy, magnetické materiály
Povrchy a tenké vrstvy	Tloušťka, 1 – 100 <i>nm</i>	Izolátory, polovodiče, kovy, DNA

Tabulka 1 Nejčastější nanostruktury a jejich rozměry

Je důležité zmínit, že optické vlastnosti jsou významně ovlivněny samotnou velikostí částic. Co se elektrických vlastností nanočástic týká, tak nanočástice mají bohaté využití v řadě elektrických zařízení, například feromagnetické vlastnosti jsou ovlivněny velikostí částic. Částice menší než 1  $\mu m$  mají jedinou magnetickou doménu (oblast elementárních magnetických dipólových momentů, které jsou uspořádány jednotným způsobem [14]). V případě že takové částice dosahují ještě menších velikostí, začnou se u nich projevovat superparamagnetické vlastnosti, kdy se vlivem teploty magnetizace náhodně převrací. V přítomnosti vnějšího magnetického pole se však jednotlivé dipóly zorientují a ve směru tohoto pole a celková magnetizace bude nenulová. Zároveň však bude mnohonásobně větší než u běžných paramagnetik [14, 15].

Vliv teploty na materiál se s jeho klesající velikostí významně mění. Týká se to zejména teploty tání daného materiálu, která klesá s rozměrem částic/nanočástic. Tato vlastnost je způsobena snazší pohyblivostí atomů v nanočásticích [15, 16].

## 1.6 Lokalizovaná povrchová plazmonová rezonance

K tomuto jevu dochází v případě, že velikost nanočástice z vhodného kovu je menší, než je vlnová délka záření dopadajícího na jeho povrch [17]. V takovém případě dochází k tomu, že elektrické pole dopadajícího záření vyvolá elektrostatickou indukci. Volné elektrony se posunou vzhledem ke krystalické mřížce nanočástice. Tím dojde k vytvoření záporného náboje na straně zaplněné elektrony a kladného náboje na straně, kde elektrony chybí. Takto vzniklý dipól vytváří uvnitř nanočástice elektrické pole intenzity opačné k intenzitě dopadajícího záření. Vzniklá Coulombovská síla se snaží navrátit elektron do původní polohy, v důsledku čehož dochází k oscilaci elektronů o určité frekvenci. Samotná frekvence oscilace je ovlivněna jak vnějším prostředím, tak i počtem volných elektronů. Dále je potřeba zdůraznit, že LSPR je závislá na velikosti částice, jejím tvaru a permitivitě prostředí.

Právě těchto vlastností se často využívá pro detekci biomolekul. Velice často k tomu slouží nanočástice zlata, kdy změna permitivity prostředí vyvolá změnu frekvence oscilace elektronů, a tím i změnu barvy nanočástic [18]. Využití detekce biomolekul pro vyhodnocení parametrů biomolekulárních interakcí lze popsat tak, že ligand nebo vazebný protein je znehybněn na nanočástici. Tenká vrstva tvořená těmito nanočásticemi nám vytváří čip, který slouží jako senzor. Následně je do okolního prostředí (pufu) protékajícího kolem nanočástice přidán vazebný partner, ten se začne vázat na ligand, či vazebný protein a změní tak permitivitu, respektive index lomu v blízkosti nanočástice. V celém procesu využíváme změnu indexu lomu, který nám ovlivňuje polohu LSPR píku. Zároveň je nutno dodat, že měření je také citlivé na tloušťku senzorové vrstvy [19, 20].

## 1.7 Nanokompozity

Nanokompozity jsou struktury tvořené dvěma nebo více složkami které mají rozdílné vlastnosti, ale společně mohou tyto struktury mít vlastnosti nové. Zároveň musí platit, že alespoň jedna složka má nejméně jeden rozměr řádově v nanometrech [21].

## 1.8 Metody získávání vakua

Pro přípravu tenkých vrstev potřebujeme ve spoustě případů vysoké vakuum. K jeho získávání nám slouží vakuové pumpy (vývěvy), těch známe několik druhů. Můžeme například zmínit rotační olejovou vývěvu, difuzní vývěvu. Dále spirálovou (scroll) vývěvu a turbomolekulární vývěvu [22].

Rotační olejová vývěva má tu hlavní nevýhodu, že se olejové páry dostávají do depozičního systému. Konstrukce pumpy se skládá z cylindrického těla (rotoru) a excentrického rotoru. Rotor obsahuje dvě lopatky, které se pohybují každá na opačné straně stěny. Lopatky jsou obvykle spojené pružinou, která je tlačí na stěnu rotoru. Jak se rotor otáčí, tak je plyn nasáván do pumpy, kde je následně izolován, stlačen a poté vypuštěn ventilem. V tomto případě je olej používán jako těsnicí kapalina [22].

Difuzní vývěva je složena z cylindrického obalu, který je zvenčí chlazen vodou. Na spodní části pumpy je umístěna ohřívaná nádrž s kapalinou (obvykle olejem). Zahříváním této nádrže dochází k varu oleje. Tyto výpary stoupají trubicí do horních částí vývěvy. Nakonec dosáhnou místa, kde jsou tyto páry donuceny vystoupit z trubice a změnit směr začnou klesat zpět do nádrže. Plyn, který vstupuje difuzí do horní části vývěvy, je strháván urychlenými olejovými parami a kondenzuje na chladné stěně. V dolní části je poté odveden do primární vývěvy (např. rotační olejové) [22].

Spirálová vývěva patří mezi tzv. suché vakuové pumpy. Tím je myšleno to, že nepoužívá žádnou těsnicí kapalinu. Tato pumpa je tvořena dvěma vzájemně propojenými spirálami. Každá spirála se skládá ze stěny umístěné kolmo na rovnou kruhovou desku. Tato deska je pevně umístěna a tím tvoří spodní část. V horní části je však na výstředníku upevněna ještě jedna deska. V důsledku toho vykonává spirála specifický pohyb, který připomíná stáčení svítka papíru. Tímto pohybem je zachytáván plyn, který je poté stlačen a vyveden na upevněný konec spirály kde je vypuštěn [22].

Poslední námi uvedený typ vývěvy je turbomolekulární vývěva. Tato vývěva je konstrukčně podobná turbínám. Na hřídeli je staticky upevněná série disků. Mezi nimi se nacházejí další, rychle se otáčející disky. Každý disk je opatřen zkosenými lopatkami. Takže pokud plyn narazí na tyto rychle se otáčející disky s lopatkami, tak dojde k jeho nasměrování na statický disk pod ním. Tímto způsobem je plyn dopraven na další rotor a takto je postupně vyveden ven [22].



## 2 Metody charakterizace

Pro charakterizaci nanomateriálů můžeme použít mnoho postupů. Ty nejčastěji využívané jsou například elektronová mikroskopie, mikroskopie atomárních sil, UV-VIS spektroskopie nebo spektroskopická elipsometrie.

### 2.1 Mikroskopie

V následujících odstavcích se podíváme na STM (scanning tunneling microscopy), AFM (mikroskopie atomárních sil) nebo SEM (skenovací elektronová mikroskopie).

Principem AFM je, že vzorek zkoumáme pomocí hrotu, který přejíždí po jeho povrchu. Následně vyhodnocujeme silové působení mezi hrotem a povrchem. Tento druh mikroskopie využívá toho, že silové působení mezi atomy je na krátké vzdálenosti odpudivé a na větší vzdálenosti přitažlivé. Díky tomu můžeme určit vzdálenost mezi atomy a hrotem. Takto můžeme postupně získat obraz celého vzorku. Konstrukčně se AFM mikroskopy skládají z ostrého hrotu připevněného k mikroskopické stupnici, laseru, detektoru pozice, piezoelektrického tubicového skenu a ovládací elektrotechniky [23].

STM využívá měření změn elektrického proudu mezi ostrým kovovým hrotem a měřeným vzorkem. Samotný hrot se vzorku nedotýká, využívá se totiž kvantového tunelování elektronů. Na hrot působíme napětím tak, že při extrémně malých vzdálenostech dojde k výměně elektronů mezi hrotem a vzorkem (nebo obráceně). Proud, který tím vzniká, je malý (řádově pikoampéry, nebo nanoampéry). Tato metoda je vysoce citlivá na vzdálenost mezi hrotem a vzorkem [23].

Metoda SEM je založena na vysílání svazku elektronů, který dopadá na vzorek a uvolňuje sekundární elektrony, jejichž vlastnosti závisí na tvaru povrchu, jeho chemickém složení a vlastnostech. Tím získáme informace o vzhledu povrchu [23].

### 2.2 Spektroskopická elipsometrie

Tato technika, na rozdíl od mnoha ostatních, nevyužívá pouze intenzity paprsku odraženého od vzorku, ale zároveň používá k získávání informací polarizované světlo. Princip je takový, že s- a p- polarizované paprsky světla jsou vyslány na měřený vzorek. Po odražení paprsku dochází v závislosti na tloušťce měřené vrstvy, indexu lomu a dalších optických konstant ke změně polarizačního stavu světelného paprsku. Díky tomu jsme schopni získat informace o měřeném vzorku [24]. Při práci s vrstvami, které vytváří drsný povrch, je potřeba zavést tzv. aproximaci efektivního media. Máme tím na mysli model materiálu na základě

složek, ze kterých se vrstva skládá. Nejčastěji využívaný je v takovém případě Bruggemanův model [24, 25].

## 2.3 UV-VIS Spektroskopie

Optická spektroskopie je založena na měření světla prošlého vzorkem a vztahu

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu \quad (1),$$

kde

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

Díky těmto vztahům jsme schopni přiřadit záření, které měřeným vzorkem projde nebo je naopak pohlceno, přiřadit energii. Měření v rozsahu UV-VIS absorpční spektroskopie má velký význam, protože absorpční píky zde odpovídají elektronové konfiguraci měřených atomů a molekul. Zároveň ve viditelném spektru se působení elektromagnetického záření se vzorkem projevuje rozdílnými barvami [26]. V souvislosti s UV-VIS spektroskopií je dobré také zmínit Beer-Lambertův zákon. Tento zákon dává do souvislosti pokles záření při průchodu vzorkem a optické vlastnosti tohoto vzorku. Zavádíme tedy pojem transmitance, ta je určena takto:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (3),$$

Kde  $I_0$  je intenzita monochromatického světla vstupujícího do vzorku, a  $I$  je intenzita světla prošlého vzorkem. V souvislosti s transmitancí používáme také absorbanci. Vztah absorbance a transmitance je vyjádřen následujícím vztahem

$$A = \log \frac{I_0}{I} = -\log T \quad (4).$$

## 3 Cíl práce

Cílem práce bylo zkoumání vlivu teploty na plazmonické vlastnosti nanočástic. S tím, aby bylo možno následně získaných poznatků využít k ladění polohy absorpčního LSPR píku (tzn. abychom dokázali vytvořit vrstvu, která bude absorbovat při přesně definované vlnové délce) a optimálního poměru hloubky naměřeného absorpčního LSPR píku ku jeho FWHM.

## 4 Experimentální sestava, depoziční podmínky

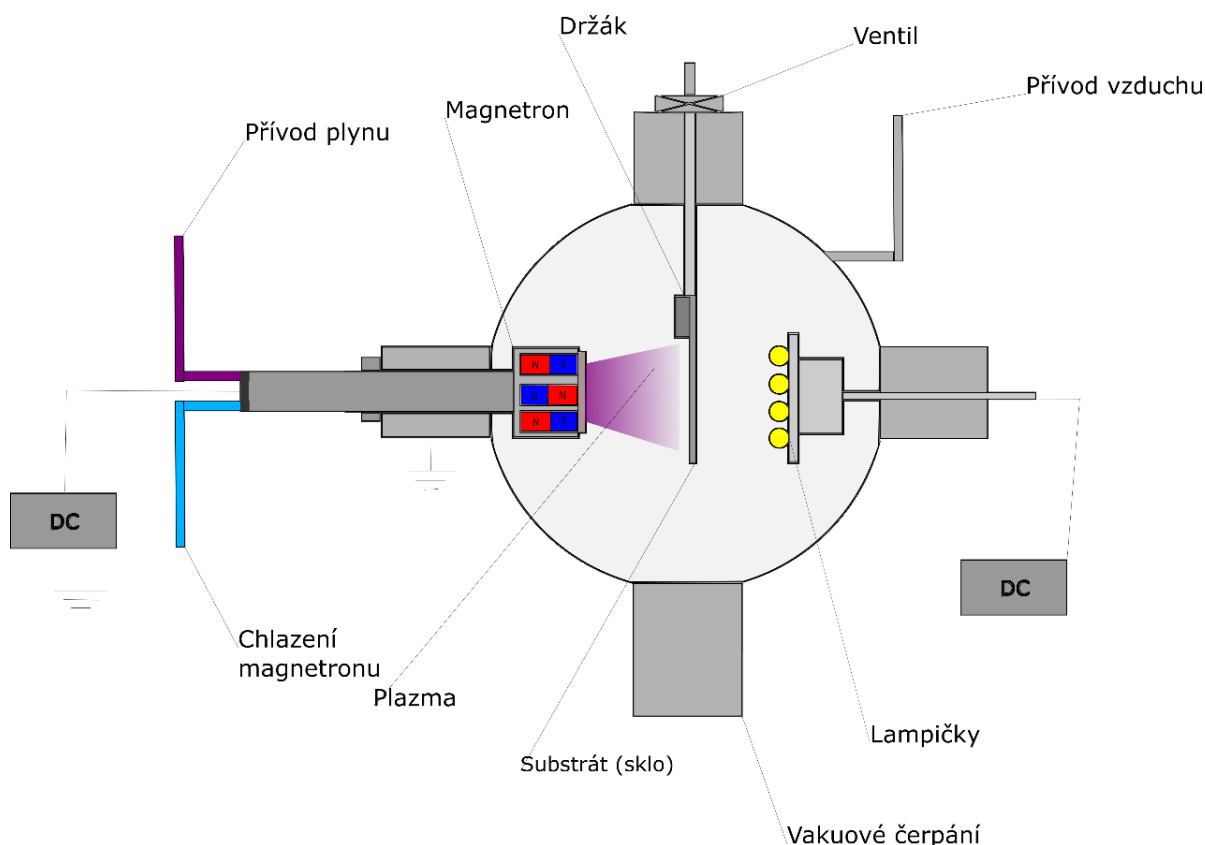
Depozice vzorků byly provedeny ve vakuové komoře, jejíž schéma je zakreslené na obrázku 3. Podmínky depozice, které nebyly v průběhu experimentu měněny, jsou shrnuty v tabulce 2. Zároveň byly stanoveny volné parametry, které byly laděny tak, aby byly získány co nejlepší optické vlastnosti získaných vrstev. Tyto parametry jsou shrnuty v tabulce 3. K depozici byl použit dvou palcový magnetron Lesker Torus. Proud procházející magnetronem byl nastaven na 0,025 A. Vzdálenost magnetronu od vzorku byla změřena na 9 cm. Vzdálenost lampiček od vzorku, které sloužily k jeho zahřívání, byla 2 cm. Poslední neměnný parametr v průběhu experimentu byl substrát, pro ten byla použita laboratorní podložní sklička. Ta byla před nanesením vrstvy vyčištěna. Nejprve byla očištěna acetonem a následně v nádobce plněné isopropanolem umístěna do ultrazvukové lázně, která byla nastavena a zapnuta na dobu 10 minut.

Volné parametry	Počáteční hodnota	Fixní parametry	Hodnoty
Depoziční čas	4 s	El. Proud	0,025 A
Výkon zdroje pro zahřívání	0 W	Tlak	1 Pa
Čas zahřívání	0 min	Proud plynu	20 sccm
Čas chlazení po depozici	0 min		

Tabulka 2 Volné a fixní parametry depozice

Poté následovalo ultrazvukové čištění v destilované vodě, opět po dobu 10 min. K následnému osušení podložních skliček byl použit proud vzduchu. K získání vakua v depoziční komoře byla použita spirálová vývěva a turbomolekulární vývěva, jejichž princip byl již popsán v kapitole 1.8.

Samotný postup měření byl opakován pro každý vzorek, upravovány byly pouze jednotlivé volné parametry. Při provádění experimentu bylo tedy postupováno následovně. Očištěné podložní skličko bylo vloženo do držáku v přechodové komoře kde bylo opatrně, tak aby nedošlo k jeho prasknutí, upevněno pomocí šroubků. Po upevnění sklička a uzavření přechodové komory byl odčerpán vzduch. Díky tomu bylo možné otevřít přepážku, která oddělovala přechodovou komoru od depoziční komory a zasunout dovnitř podložní skličko. Depozice proběhla za přítomnosti argonu. V dalším kroku byly upravovány volné parametry depozice. Pro zahřívání vzorků byly použity lampičky, jejichž výkon byl nastaven na 100 W (podle měření tomuto výkonu odpovídá teplota 249,7 °C).



Obrázek 3 Depoziční komora

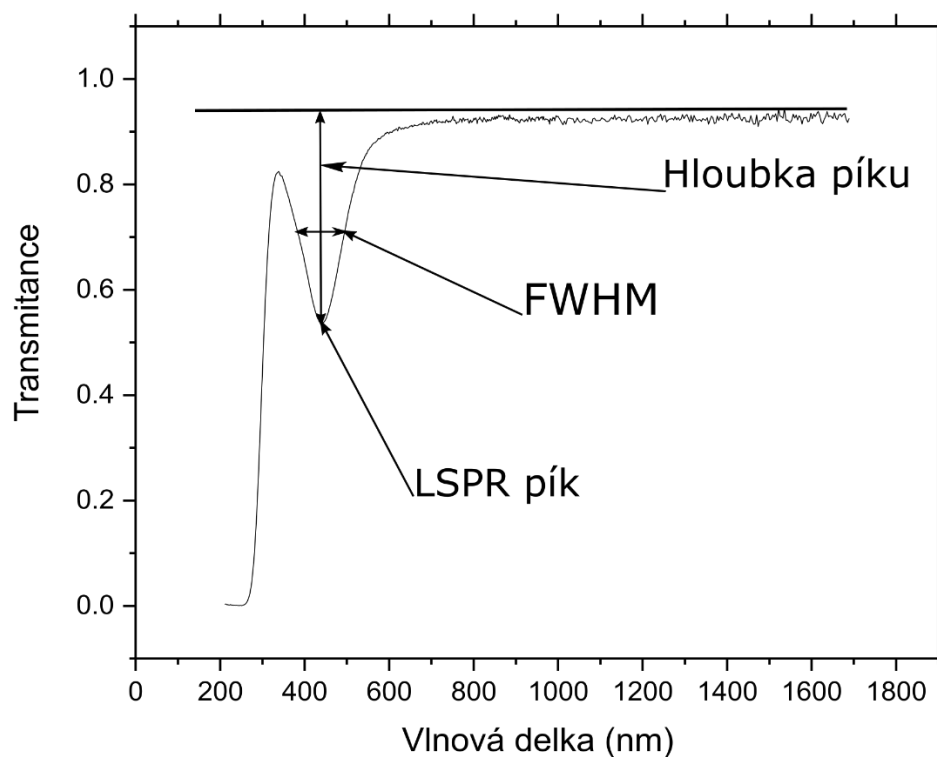
Vzorky byly zahřívány vždy předem stanovený čas před depozicí. Po depozici byly vytaženy do přechodové komory, kde byly ponechány vychladnout, a to z toho důvodu, aby se předešlo oxidaci vrstvy. Po vychladnutí bylo zkontrolováno, že je uzavřena přepážka oddělující přechodovou komoru od depoziční komory. Následně byl do přechodové komory vpuštěn vzduch a opatrně vyjmut vzorek. Ten byl posléze na elipsometru v modu UV-VIS proměřen, světelný paprsek z elipsometru vždy dopadal kolmo, na stranu s nanesenou vrstvou. Naměřená data byla následně zpracována do grafů.

Pro měření vzorků zahříváných vně depoziční komory, byl vzorek vždy zahříván po dobu deseti minut na elektrické plotýnce při přesně nastavené teplotě. Po uplynutí této doby byl zahřátý vzorek přenesen na kovovou desku, kde byl ponechán vychladnout po dobu dalších 10 minut. Následně byla tato vrstva proměřena na elipsometru v modu UV-VIS. Po změření vrstvy, byl vzorek znovu položen na elektrickou plotýnku a zahřát na vyšší teplotu. Celý postup byl takto opakován až do teploty 500 °C.

Ze získaných grafů bylo určováno FWHM, hloubka a poloha LSPR píku (viz. Obrázek 4). Kde FWHM bylo vypočteno jako šířka absorpčního píku v polovině jeho hloubky vůči maximu transmitance čistého skla. Ze zjištěných výsledků bylo následně vypočteno  $\Omega$ ,

tedy poměr hloubky píku ku FWHM. Takto získané hodnoty byly následně zaneseny do samostatných grafů.

$$\Omega = \frac{h}{FWHM} \quad (5).$$

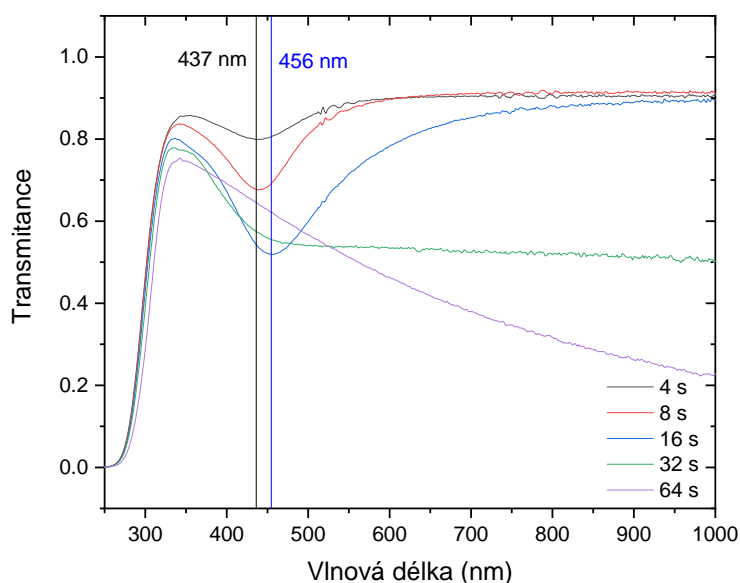


Obrázek 4 Zjišťované parametry ze získaných výsledků

## 5 Výsledky

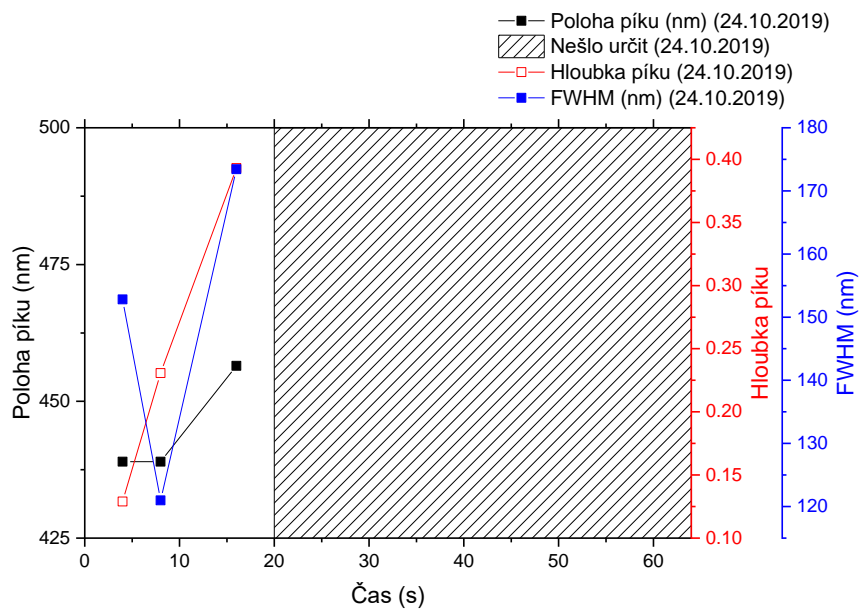
### 5.1 Vliv doby depozice na polohu a hloubku LSPR píku

Jako první bylo provedeno měření, kdy jsme měnili depoziční čas (4 s, 8 s, 16 s, 32 s a 64 s), který přímo souvisí s množstvím deponovaného materiálu. Výsledky tohoto měření jsou zobrazeny v grafu 1. V grafu 2 jsou zaneseny určené hodnoty FWHM, hloubky a polohy píku. Vyšrafovaná oblast grafu zachycuje tu část časové řady, pro kterou nebylo možno určit hledané veličiny. Z grafu 1 je vidět, že s rostoucí dobou depozice se zvětšuje hloubka vzniklého píku. Se zvyšující se dobou depozice dochází k posunu LSPR píku k delším vlnovým délkám od 437 nm do 456 nm. S delší dobou depozice se také zvyšuje hloubka vzniklého píku, až při době depozice 32 s a 64 s pík zmizí a není díky tomu možné určit jeho polohu ani hloubku. Na grafu 2 jsou tyto zjištěné změny polohy a hloubky zaneseny. Stejně tak byly do grafu 2 zobrazeny určené hodnoty FWHM.

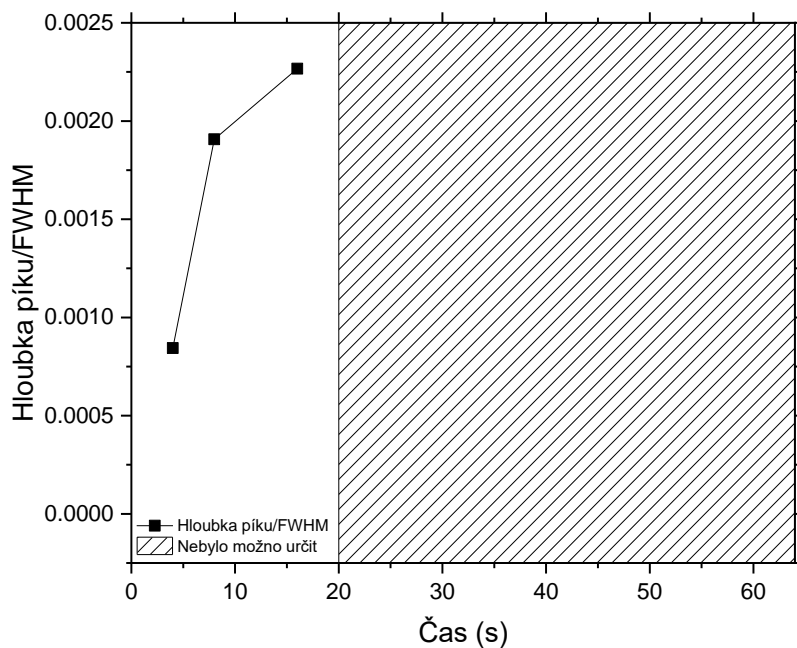


*Graf 1 Závislost na době depozice. Se zvyšujícím se depozičním časem dochází k posunu píku anomální optické absorpce k vyšším vlnovým délkám od 437 nm do 456 nm.*

Z naměřených dat jsme určili poměr hloubky píku/FWHM, viz graf 3. Pro čas 4 s byl výsledek roven 0,00084. U času 8 s hodnota vzrostla na 0,00191. Pro 16 s byla velikost poměru nejvyšší, hodnota činila 0,00227. Pro vzorky s delší dobou depozice nebylo možné tento poměr určit. Z tohoto důvodu jsme vybrali dobu depozice 16 sekund jako nejvhodnější pro mnoho dalších experimentů.



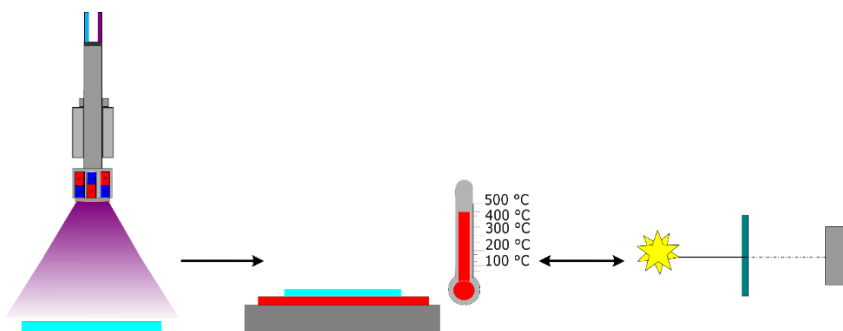
Graf 2 Zjišťované parametry ze získaných výsledků pro doby depozice 4 s, 8 s, 16 s. V případě 32 s, 64 s LSPR pik nebyl naměřen.



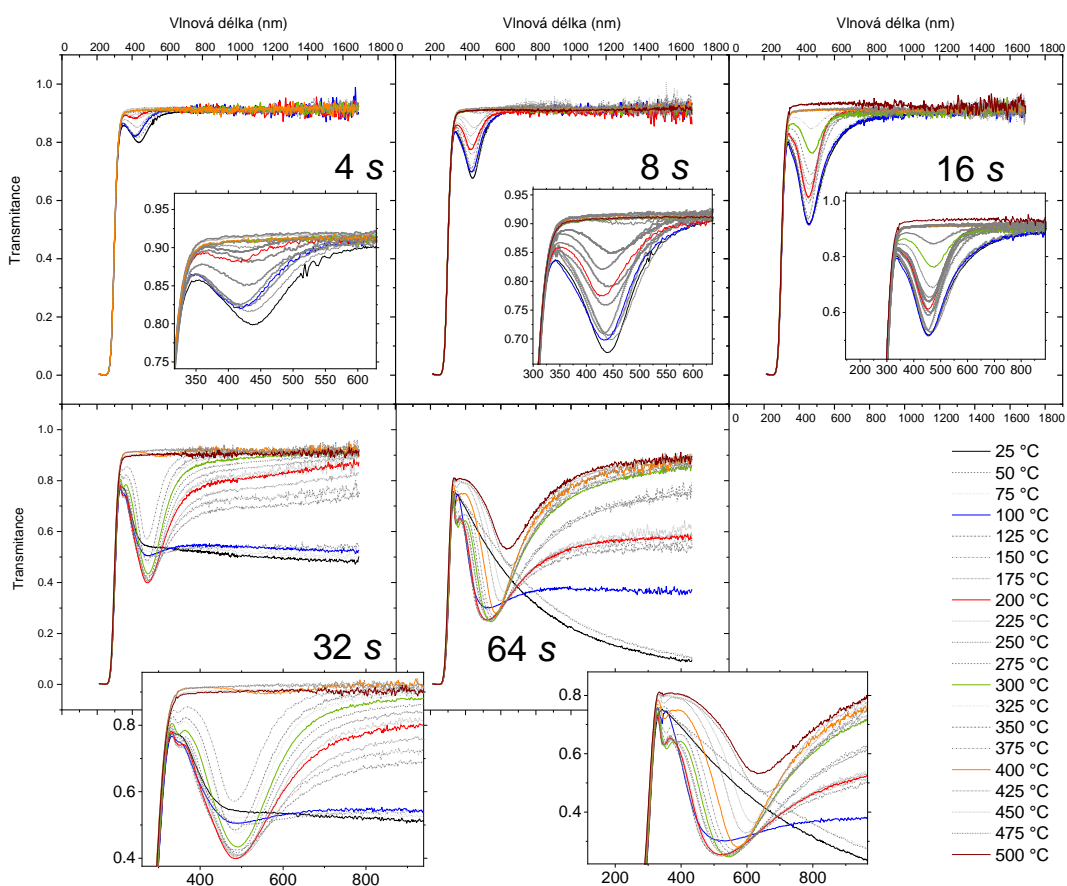
Graf 3 Poměr hloubky píku ku FWHM pro vzorky s dobou depozice 4 s, 8 s, 16 s, 32 s, 64 s

## 5.2 Ex-situ zahřívání

Nejdříve byly provedeny experimenty, kdy byly nadeponované vzorky zahřáté na atmosféře na postupně zahřívány, kdy bylo po každém zvýšení teploty měřeno UV-VIS spektrum, viz obrázek 5.



Obrázek 5 Ilustrační znázornění ex-situ zahřívání

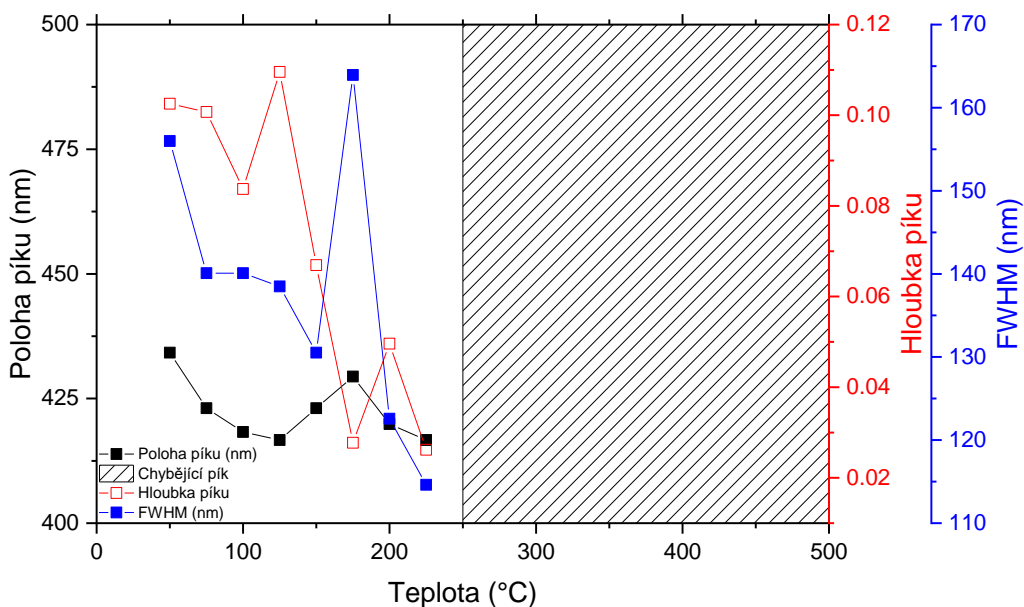


Graf 4 Porovnání vývoje vzorků s dobou depozice 4 s, 8 s, 16 s, 32 s a 64 s při zahřívání na plotýnce po depozici



Na grafu 4 jsou zachyceny grafy porovnávající vývoj vrstev při postupném zahřívání na plotýnce. Vrstvy byly nejdříve nadeponovány v depoziční komoře. Doby depozice byly pro jednotlivé vrstvy 4 s, 8 s, 16 s, 32 s a 64 s. Depozice byla provedena bez zahřívání lampičkami v depoziční komoře. Po depozici byly vzorky změřeny pomocí UV-VIS spektrofotometrie. Následně byl každý vzorek zahříván z pokojových 25 °C, začínaje zahřátím na 50 °C. Zahřívání bylo prováděno na elektrické plotýnce s nastavitelnou teplotou. Ke kontrole dosažené teploty byl také použit termočlánek. Doba zahřívání byla 10 min, poté byl vzorek sundán z plotýnky na kovovou desku, na které byl nechán vychladnout. Doba chlazení byla pokaždé 10 min. Po uplynutí těchto deseti minut byl vzorek znovu proměřen z hlediska optických vlastností. Tento postup byl následně opakován, vždy se zahřátím na teplotu od 25 °C vyšší, než byla předchozí. Takto bylo postupováno pro každý vzorek, dokud nebylo dosaženo teploty 500 °C.

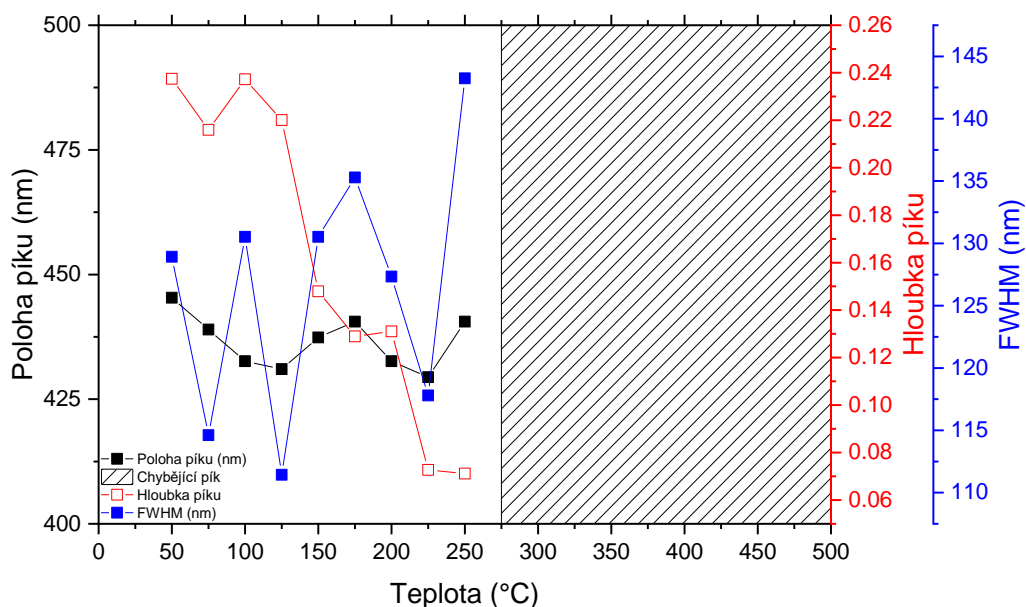
Pro vrstvu s dobou depozice 4 s jsou zjištěné hodnoty zaznamenány na grafu 5. Při zahřátí na teplotu 50 °C byla určena poloha píku na 434 nm. Pro tuto teplotu byla hloubka tohoto píku stanovena rovné 0,10. FWHM pro tuto teplotu bylo vypočteno na 156 nm. Při zahřátí na 75 °C se poloha píku posunula do 423 nm. Hloubka píku se snížila na 0,10071. FWHM po zahřátí na 75 °C kleslo na hodnotu 140 nm.



Graf 5 Zjišťované parametry ze získaných výsledků pro dobu depozice 4 s, postupně zahřívány vzorek na plotýnce

Při dalším zahřátí na teplotu 100 °C byla poloha píku určena na 418 nm. Hloubka píku pro tuto teplotu byla následně určena na 0,08. FWHM se zvýšilo na hodnotu 140 nm. Pro následné zahřátí na teplotu 125 °C se poloha píku posunula do nižší hodnoty rovné 415 nm. Hloubka pro tento pík byla rovna 0,11. Následně určené FWHM pro tuto teplotu vyšlo rovno 138 nm. Při teplotě 150 °C se poloha absorpčního píku změnila na 423 nm. Hloubka tohoto píku byla určena na 0,07 a FWHM na 131 nm. Pro následné zvýšení teploty při zahřívání na 175 °C pík posunul do 429 nm. Hloubka píku při této teplotě byla rovna 0,03. FWHM bylo stanoveno na 164 nm. Pro následující teplotu 200 °C byl pík na poloze 420 nm. Hloubka píku pro tuto teplotu byla 0,05. FWHM při této teplotě bylo rovno 123 nm. Při teplotě 225 °C se absorpční pík nacházel v poloze 417 nm. Hloubka píku při teplotě 225 °C byla stanovena na hodnotu 0,03. Velikost FWHM při této teplotě byla 115 nm. Pro teploty 250 °C a výš nebylo možné tyto hodnoty z naměřených grafů získat.

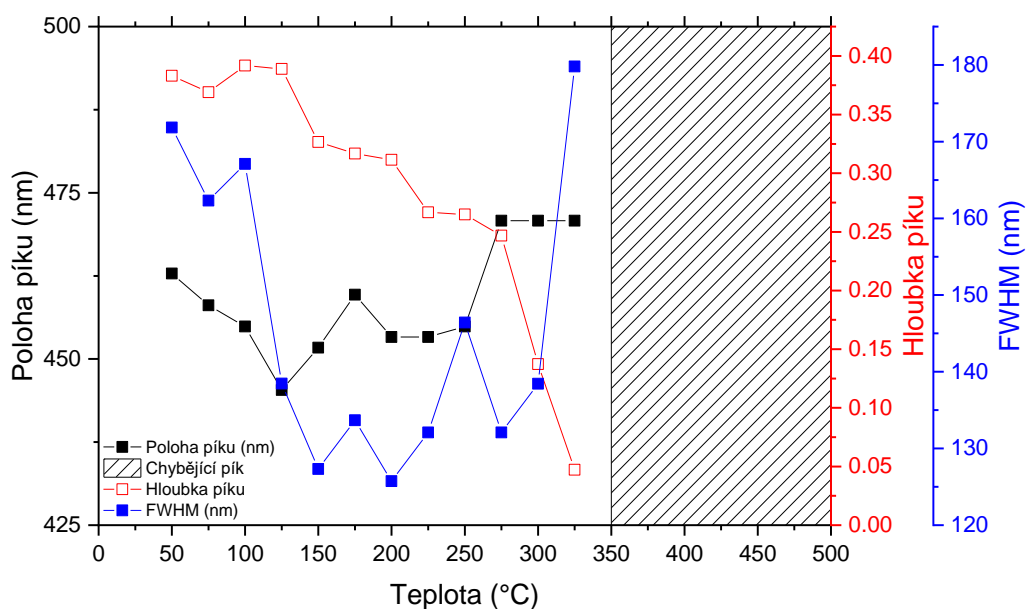
Pro vrstvu s dobou depozice 8 s jsou zjištěné hodnoty zachyceny na grafu 6. Poloha absorpčního píku pro tuto vrstvu při zahřátí na 50 °C byla 445 nm. Hloubka tohoto píku byla rovna 0,24 a FWHM pro tuto teplotu bylo určeno na 129 nm. Při zahřátí na teplotu 75 °C se poloha píku posunula do 439 nm. Hloubka píku po zahřátí na tuto teplotu byla 0,22. Následně určené FWHM pro tuto teplotu bylo rovno 115 nm.



Graf 6 Zjišťované parametry ze získaných výsledků pro dobu depozice 8 s, postupně zahřívání vzorek na plotýnce

Pro teplotu 100 °C byla určena poloha píku na 433 nm. Hloubka píku s touto polohou byla rovna 0,23722. FWHM tohoto absorpčního píku bylo určeno na 131 nm. Při zahřátí na 125 °C se poloha píku posunula do 431 nm, jeho hloubka byla následně rovna 0,22. FWHM při této teplotě bylo rovno 111 nm. Při dalším zahřátí na teplotu 150 °C byla poloha píku určena na 437 nm. Hloubka tohoto píku byla určena na 0,15. FWHM bylo rovno 131 nm. Tento vzorek byl následně na plotýnce zahřát na teplotu 175 °C. Hodnota hloubky píku po zahřátí na tuto teplotu byla rovna 441 nm. Hloubka absorpčního píku s touto polohou byla stanovena jako 0,13. FWHM tohoto vzorku vyšlo rovné 135 nm. Při následném zahřátí na teplotu 200 °C se absorpční pík posunul na hodnotu 433 nm. Hloubka tohoto absorpčního píku byla rovna 0,13 a FWHM pro tento pík vyšlo rovné 127 nm. Pro teplotu 225 °C byla poloha změřeného píku rovna 429 nm. Hloubka pro tento pík byla určena na 0,07. FWHM pro měření vzorku zahřátým na teplotu 225 °C vyšlo jako 118 nm. Následně byl vzorek zahřát na teplotu 250 °C, poloha píku při této teplotě byla rovna 441 nm. Hloubka tohoto píku byla rovna hodnotě 0,07. FWHM pro tuto teplotu vyšlo jako 143 nm. Hodnoty pro teploty 275 °C a vyš nebylo možné určit.

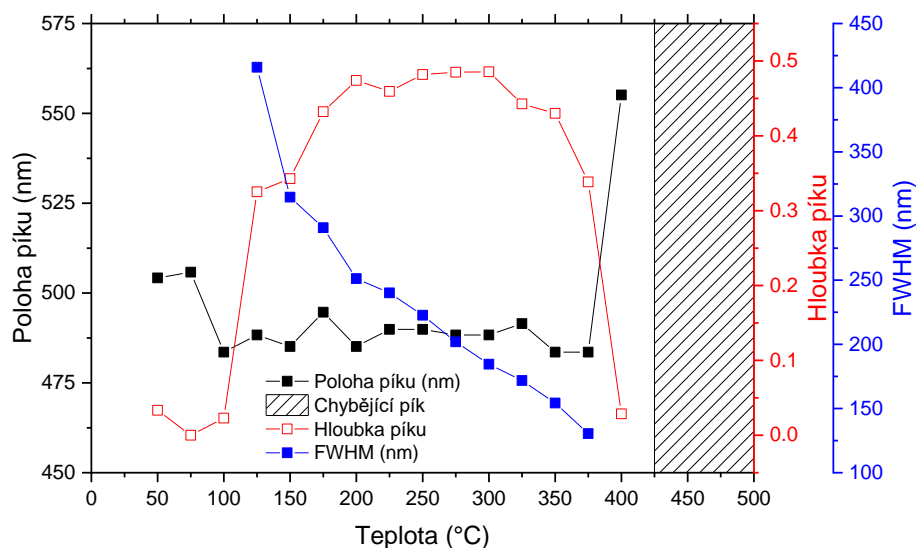
Výsledky získaných hodnot pro vrstvu s dobou deposice 16 s, jsou zachyceny na grafu 7. První hodnoty jsou pro teplotu 50 °C, poloha píku při této teplotě byla 463 nm.



Graf 7 Zjišťované parametry ze získaných výsledků pro dobu deposice 16 s, postupně zahřívány vzorek na plotýnce

Jeho hloubka je rovna 0,38 FWHM pro tuto teplotu bylo stanoveno na 172 nm. Při měření pro 75 °C vyšla poloha píku jako 458 nm a jeho hloubka 0,37. FWHM při této teplotě bylo rovno 162 nm. Při zahřátí vzorku na teplotu 100 °C byla poloha píku posunuta na 455 nm. Hloubka tohoto píku vyšla rovna 0,39 a FWHM rovno 167 nm. Pro 125 °C se pík nacházel v 445 nm a jeho hloubka po zahřátí na tuto teplotu byla 0,39. FWHM pro tuto teplotu vycházelo jako 138 nm. Při zvýšení teploty na 150 °C byl pík v 452 nm. Hloubka píku byla následně rovna 0,33 a FWHM 127 nm. Pro teplotu 175 °C se absorpční pík nachází v 460 nm. Hloubka tohoto píku byla stanovena na 0,32 a FWHM pro vzorek proměřený po zahřátí na teplotu 175 °C bylo rovno 134 nm. Při teplotě 200 °C byla poloha píku zjištěna z naměřených hodnot jako 453 nm. Hloubka pro absorpční pík s touto polohou byla určena na 0,31. FWHM tohoto píku bylo rovno hodnotě 125 nm. Pro teplotu 225 °C byla poloha píku nalezena v 453 nm. Hloubka tohoto píku byla rovna 0,27 a FWHM pro toto měření vyšlo 132 nm. Pro vzorek zahřátý na teplotu 250 °C byla poloha píku určena na 455 nm. Pík z tohoto měření měl hloubku 0,26 a FWHM bylo rovno 146 nm. Hodnota polohy píku pro vzorek zahřátý na teplotu 275 °C byla rovna 471 nm. Hloubka tohoto píku byla 0,25 a FWHM pro toto měření bylo vypočteno jako 132 nm. Vzorek byl následně zahřát na teplotu 300 °C, poloha píku po tomto zahřátí zůstala stejná jako v případě vzorku zahřátého na teplotu 275 °C, tedy 471 nm. Hloubka tohoto píku byla rovna hodnotě 0,14 a FWHM 138 nm. Poloha píku pro vzorek zahřátý na teplotu 325 °C byla na stejném místě jako pro teploty 275 °C a 300 °C, tedy opět rovna 471 nm. Hloubka tohoto píku byla rovna 0,05. FWHM tohoto vzorku bylo rovno 180 nm. Pro teplotu 350 °C a výš nebylo možno určit tyto hodnoty, protože získané grafy neobsahovaly absorpční pík.

Zjištěné hodnoty pro vzorek s dobou deposice 32 s jsou zachyceny na grafu 8. Fotografie vrstvy po skončení zahřívání na teplotě 500 °C je vidět na obrázku 3. Poloha píku při teplotě 50 °C byla rovna 504 nm a hloubka tohoto píku vyšla jako 0,03. FWHM pro teplotu 50 °C nebylo možno zjistit. Po zahřátí vzorku na teplotu 75 °C byla poloha píku posunuta do 506 nm. Hloubka tohoto píku byla 0,00008.

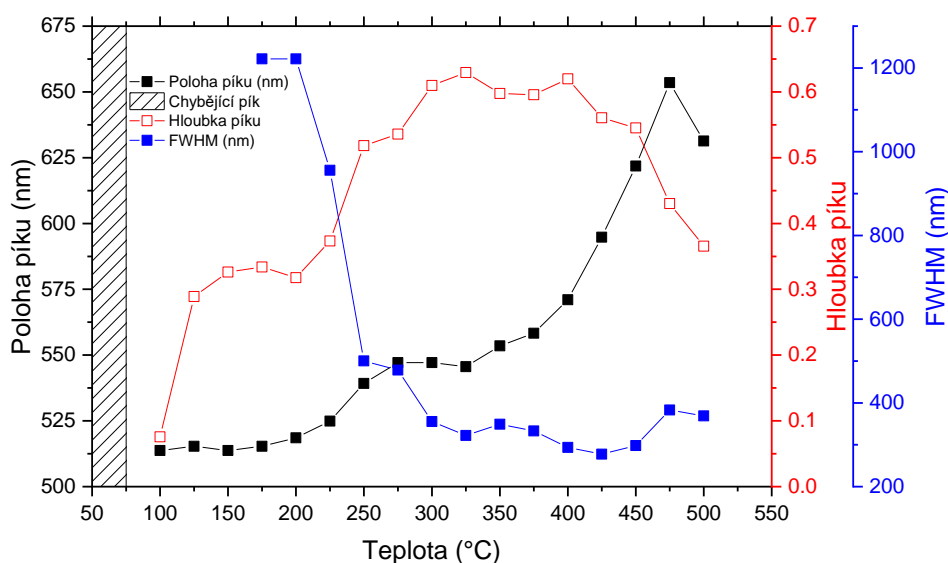


Graf 8 Zjišťované parametry ze získaných výsledků pro dobu depozice 32 s, postupně zahříváný vzorek na plotýnce

FWHM pro tento vzorek opět nebylo možné zjistit. Poloha píku po zahřátí na teplotu 100 °C byla 484 nm a hloubka 0,02. FWHM pro teplotu 100 °C nebylo možné určit. Při 125 °C byla poloha píku rovna hodnotě 488 nm. Hloubka absorpčního píku pro tuto teplotu byla rovna 0,33 a FWHM pro tento vzorek vyšlo jako 416 nm. Pro následující teplotu 150 °C byla poloha píku stanovena na 485 nm. Hloubka tohoto píku byla rovna 0,34. Pro FWHM byla určena hodnota 315 nm. U vzorku zahřátého na teplotu 175 °C byla poloha píku určena na 495 nm, hloubka píku u tohoto vzorku byla rovna 0,43. FWHM pro tento vzorek bylo rovno 291 nm. Při zahřátí vzorku na teplotu 200 °C byla poloha píku posunuta na hodnotu 485 nm. Zjištěná hloubka pro tento pik byla 0,47. FWHM pro tento vzorek bylo rovno 251 nm. Poloha píku pro teplotu 225 °C byla rovna 490 nm. Hloubka tohoto píku byla rovna 0,46 a FWHM pro tento vzorek bylo rovno 240 nm. Při zahřátí vzorku na teplotu 250 °C se poloha píku posunula na hodnotu 490 nm. Hloubka tohoto píku byla 0,48. FWHM pro tento vzorek bylo rovno hodnotě 223 nm. Pro teplotu 275 °C byla poloha píku určena jako 488 nm. Hloubka tohoto píku vyšla jako 0,48 a FWHM pro toto měření bylo rovno 202 nm. Poloha píku po zahřátí vzorku na teplotu 300 °C byla rovna 488 nm, hloubka píku absorpčního píku určená z tohoto měření vyšla jako 0,49. FWHM pro tuto teplotu bylo rovno 185 nm. U vzorku zahřátého na teplotu 325 °C byla poloha píku posunuta do 491 nm, hloubka píku klesla na hodnotu 0,44. FWHM tohoto vzorku bylo určeno jako 172 nm. Po zahřátí vzorku na teplotu 350 °C byla poloha píku v 484 nm. Hloubka píku pro tuto teplotu byla určena jako 0,43. FWHM vyšlo

rovno 154 nm. Pro vzorek zahřátý na teplotu 375 °C zůstala poloha píku stejná jako při teplotě 350 °C, tedy 484 nm. Hloubka tohoto píku byla rovna 0,34 a FWHM 130 nm. Při teplotě zahřátí 400 °C byla poloha píku 555 nm. Hloubka absorpčního píku při této teplotě byla rovna 0,03. FWHM pro tento pík nebylo možné určit. Pro teploty od 425 °C do 500 °C nebylo možné určit polohu píku, jeho hloubku, ani FWHM.

Hodnoty určené pro vrstvu s dobou depozice 64 s jsou zachyceny na grafu 9. Fotografie vrstvy po skončení zahřívání na teplotě 500 °C je vidět na obrázku 3. Pro teploty 50 °C a 75 °C nebylo možné určit polohu píku, jeho hloubku ani FWHM. Pro teplotu 100 °C byla poloha absorpčního píku rovna 514 nm. Hloubka tohoto píku byla rovna hodnotě 0,08. FWHM nebylo možno určit. Po zahřátí vzorku na teplotu 125 °C byla poloha píku posunuta na 515 nm. A jeho hloubka vyšla jako 0,29. FWHM nebylo opět možno určit. Poloha píku po zahřátí na teplotu 150 °C klesla na hodnotu 514 nm. Hloubka tohoto píku byla rovna 0,33. FWHM nebylo možné určit. Poloha píku při zahřátí na teplotu 175 °C byla určena na 515 nm. Hloubka píku pro tento vzorek byla 0,33a pro FWHM bylo zjištěno, že je rovno 1221 nm. Pro teplotu 200 °C byla poloha píku změněna na 519 nm. Hloubka tohoto absorpčního píku byla rovna 0,32 a FWHM 1222 nm. Při zvednutí teploty na hodnotu 225 °C byla poloha píku posunuta na novou hodnotu 525 nm. Hloubka tohoto píku byla rovna 0,37. FWHM bylo následně určeno na hodnotu 956 nm. Pro teplotu 250 °C se absorpční pík nacházel na hodnotě 539 nm. Hloubka tohoto píku byla rovna 0,52 a FWHM bylo rovno hodnotě 500 nm.



Graf 9 Zjišťované parametry ze získaných výsledků pro dobu depozice 64 s, postupně zahříváný vzorek na plotýnce

Poloha píku pro teplotu zahřívání 275 °C byla rovna 547 nm. Hloubka tohoto píku byla 0,54 a FWHM 478 nm. Po zahřátí vzorku na teplotu 300 °C byla poloha píku stejná jako při teplotě 275 °C, tedy 547 nm. Hloubka pro tento pík byla 0,61 a FWHM 355 nm. Při zahřátí na 325 °C se pík klesl na 546 nm. Jeho hloubka byla rovna 0,63. FWHM pro tento vzorek bylo 322 nm. Pro teplotu 350 °C byla poloha absorpčního píku určena na 554 nm. Hloubka tohoto píku byla 0,60 a FWHM 349 nm. Při teplotě 375 °C je poloha píku rovna 558 nm. Hloubka tohoto píku byla 0,60. Následně určené FWHM vyšlo rovno 333 nm. Pro 400 °C se pík nacházel v 571 nm. Hloubka tohoto absorpčního píku byla rovna 0,62. FWHM pro vzorek zahřátý na tuto teplotu bylo rovno 294 nm. Při zahřátí vzorku na teplotu 425 °C se poloha píku posunula na 595 nm. Hloubka určená pro tento pík byla 0,56. FWHM pro tento pík bylo rovno 278 nm. Poloha píku po zahřátí vzorku na teplotu 450 °C byla 622 nm. Hloubka píku pro vzorek zahřátý na tuto teplotu byla 0,55. FWHM bylo rovno 298 nm. Při zahřátí na teplotu 475 °C byla určena poloha píku na hodnotu 654 nm. Hloubka tohoto píku byla rovna 0,43 a FWHM 383 nm. Pro poslední teplotu 500 °C byla poloha absorpčního píku rovna 631 nm. Hloubka tohoto píku byla 0,37 a FWHM 369 nm.



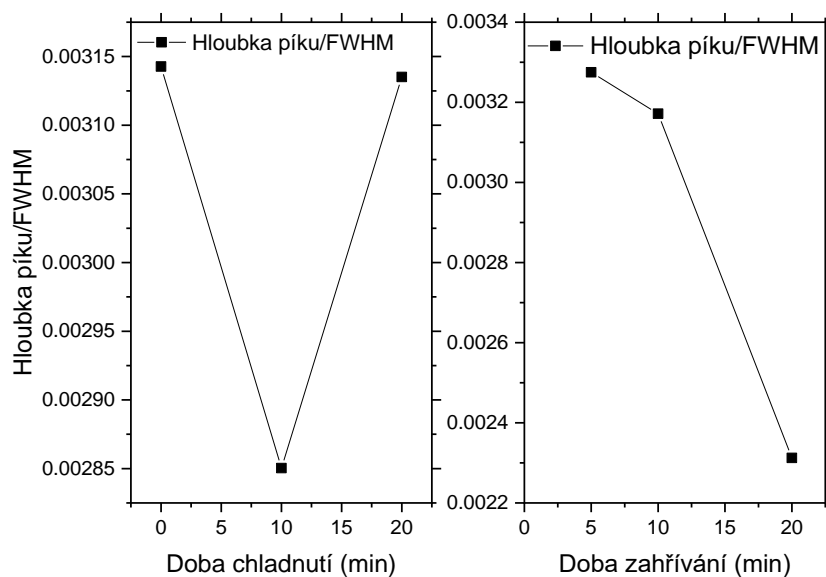
Obrázek 6 Vrstvy (doba depozice 32 s vlevo, 64 s vpravo) po skončení zahřívání na teplotě 500 °C

Na grafu 10 jsou zachyceny vývoje poměrů hloubky píku ku FWHM pro různé doby chlazení po depozici a zahřívání při depozici. Pro dobu chlazení 0 min, tedy vzorek vytažený z přetlakové komory okamžitě po depozici, vyšel hledaný poměr roven 0,00314. Po zvednutí doby chlazení na 10 min byla hodnota poměru hloubky píku ku FWHM 0,00285. Při nejvyšší testované době, tj. 20 min, byla hodnota poměru rovna 0,00314.

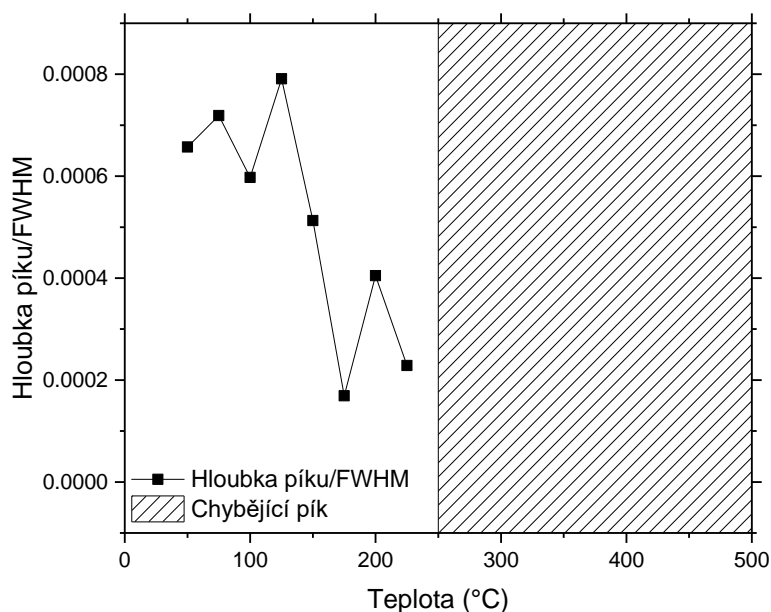
Vývoj poměru hloubky píku ku FWHM pro různé doby zahřívání při depozici je taktéž zaznamenán na grafu 10. Pro čas zahřívání 5 min byla určena hodnota daného poměru jako 0,00327. Při době zahřívání 10 min se tato hodnota zmenšila na 0,00317. Nejmenší byla zjištěná velikost poměru hloubky píku ku FWHM při době zahřívání 20 min, tato hodnota byla 0,00231.

Poměry hloubky píku ku FWHM pro vzorek s dobou depozice 4 s, který byl následně zahříván na plotýnce jsou zaznamenány na grafu 11. Výsledek pro teplotu zahřívání 50 °C byl

roven hodnotě 0,00066. Pro teplotu 75 °C se výsledný poměr zvedl na 0,00072. Při zahřátí na teplotu 100 °C byla výsledná hodnota poměru snížena na 0,00059.



Graf 10 Poměr hloubky píku ku FWHM pro vzorky s dobou depozice 16 s, vlevo poměry pro různé doby chlazení; vpravo poměry pro různé doby zahřívání

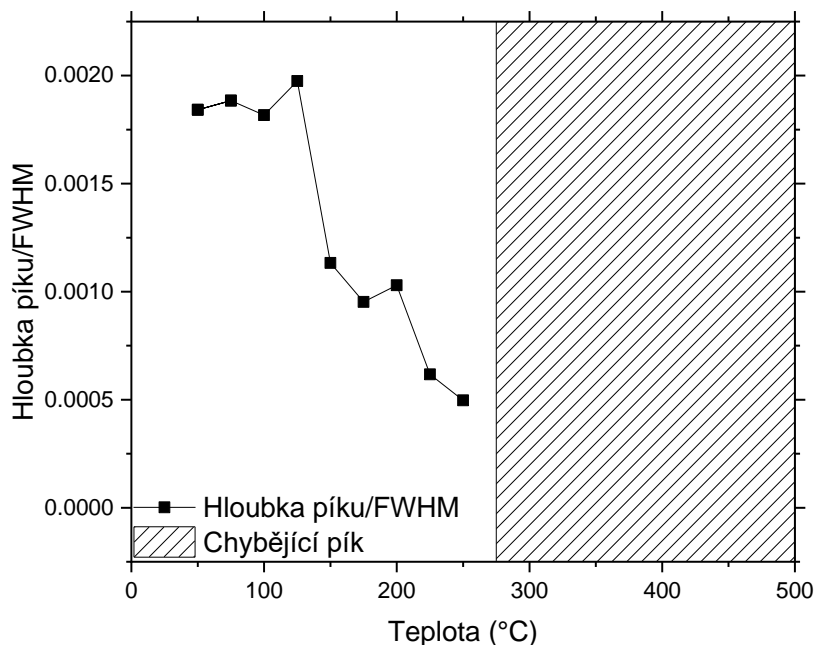


Graf 11 Poměr hloubky píku ku FWHM pro dobu depozice 4 s, postupně zahřívány vzorek na plotýnce



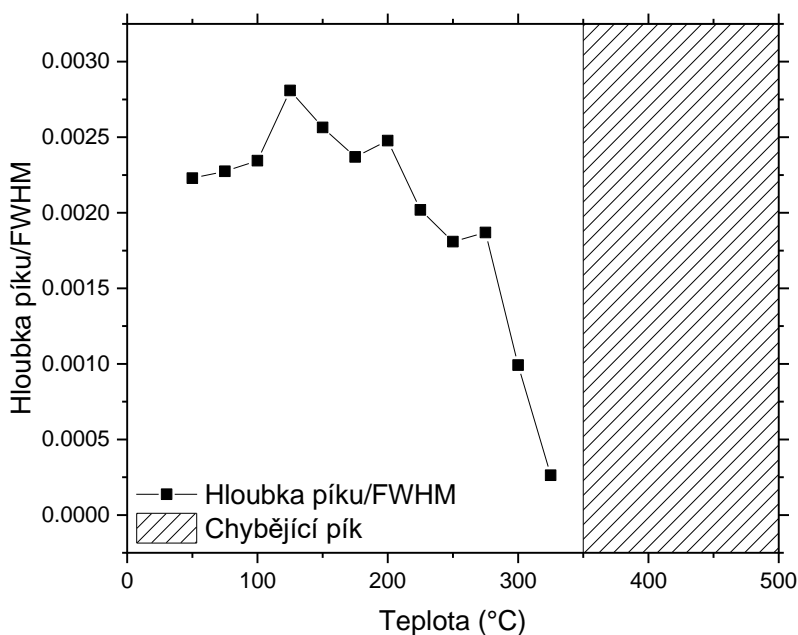
U teploty 125 °C došlo k nárůstu poměru hloubky píku ku FWHM na nejvyšší hodnotu tohoto měření a to 0,00079. Pro teplotu 150 °C došlo k poklesu výsledného poměru na hodnotu 0,00051. Pro teplotu 175 °C tento pokles pokračoval na 0,00017. Při zvednutí teploty zahřívání na 200 °C došlo rovněž k vzrůstu poměru hloubky píku ku FWHM na 0,00040. Pro následující teplotu 225 °C však zjišťovaný poměr opět klesl, tentokrát na hodnotu 0,00023. Pro teploty od 250 °C do 500 °C nebylo možné tento poměr vypočítat.

Pro vrstvu s dobou depozice 8 s, která byla následně zahřívána na elektrické plotýnce jsou poměry zjištěných hloubek píku ku FWHM zachyceny na grafu 12. Při zahřátí na teplotu 50 °C byl vypočtený poměr rovný 0,00184. Pro teplotu 75 °C byla tato hodnota vyšší o 0,00004 (poměr tedy byl 0,00188). Při zvýšení teploty zahřívání na 100 °C klesl výsledný poměr na 0,00182. U 125 °C vyšel poměr roven 0,00197, což je také nejvyšší dosažená hodnota pro tento vzorek. Při zahřátí vrstvy na 150 °C klesl poměr na 0,00113. Pokles následoval i při zahřátí na teplotu 175 °C, kde byla vypočtena velikost poměru na 0,00095. Pro 200 °C došlo k nárůstu na hodnotu 0,00103. Po zahřátí na 225 °C následoval další pokles, tentokrát na hodnotu 0,00062. Nejnižší hodnotu bylo možné vypočítat pro teplotu 250 °C, ta byla rovna 0,00049. Pro teploty nad 250 °C nebylo možné poměry hloubky píku ku FWHM určit.



*Graf 12 Poměr hloubky píku ku FWHM pro dobu depozice 8 s, postupně zahříváný vzorek na plotýnce*

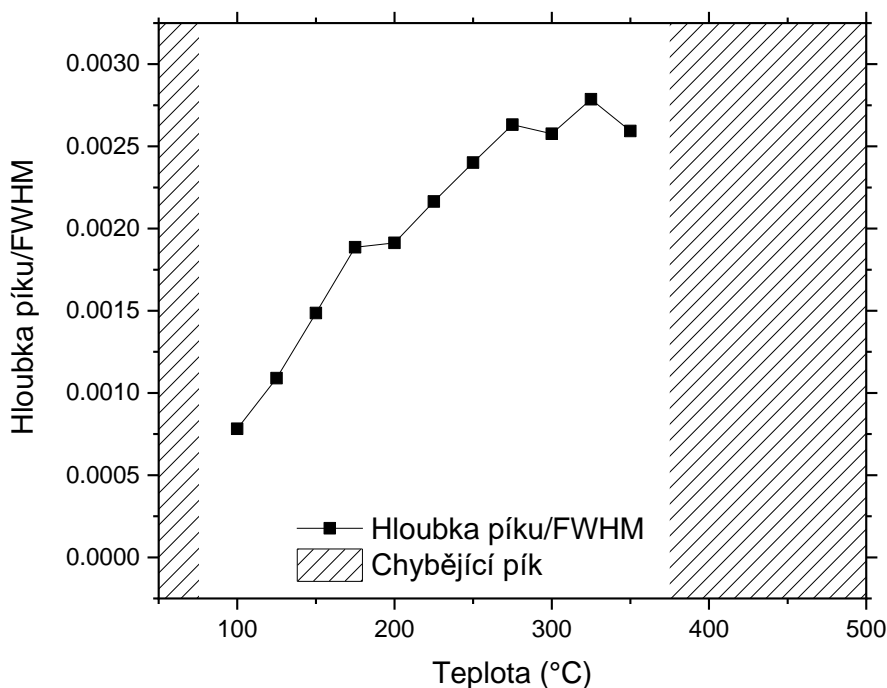
Vypočtené poměry pro vzorek s dobou depozice 16 s jsou zobrazeny na grafu 13. U prvního zahřátí na teplotu 50 °C byla hodnota poměru hloubky píku ku FWHM vypočtena na 0,00223. Při zahřátí na 75 °C došlo k mírnému nárůstu na hodnotu 0,00227. Nárůst hodnot pokračoval i po zahřátí na 100 °C, kde vypočtená hodnota činila 0,00235. Při 125 °C dosáhl zjišťovaný poměr nejvyšší hodnoty u tohoto vzorku, tato hodnota vyšla rovna 0,00281. U dalšího zvýšení teploty na 150 °C následoval pokles poměru hloubky píku ku FWHM na hodnotu 0,00256. K poklesu došlo také při zahřátí na teplotu 175 °C, tentokrát na 0,00237. U teploty 200 °C byl vypočítaný poměr zvýšen na 0,00248. U zahřátí na 225 °C následoval pokles poměru hloubky píku ku FWHM na 0,00202. Pro 250 °C pokles pokračoval na hodnotu 0,00181. Po zvednutí teploty zahřívání na 275 °C následoval mírný nárůst poměru na 0,00187. Při zahřátí na 300 °C došlo k poklesu výsledného poměru na 0,00099. Nejnížší hodnoty bylo dosaženo při zahřátí na teplotu 325 °C, poměr byl roven 0,00026. Pro 350 °C a vyšší teploty nebylo možné vypočíst hodnoty poměru hloubky píku ku FWHM.



*Graf 13 Poměr hloubky píku ku FWHM pro dobu depozice 16 s, postupně zahříváný vzorek na plotýnce*

U vrstvy s dobou depozice 32 s (graf 14) nebylo možné vypočíst poměry hloubky píku ku FWHM pro teploty 50 °C a 75 °C. Hodnota pro teplotu 100 °C byla vypočtena na 0,00078. Se zahřátím na 125 °C byl poměr zvýšen na hodnotu 0,00109. Tento nárůst pokračoval i při zahřátí na 150 °C, hodnota pro tuto teplotu byla 0,00149. Pro 175 °C byl poměr zvýšen na

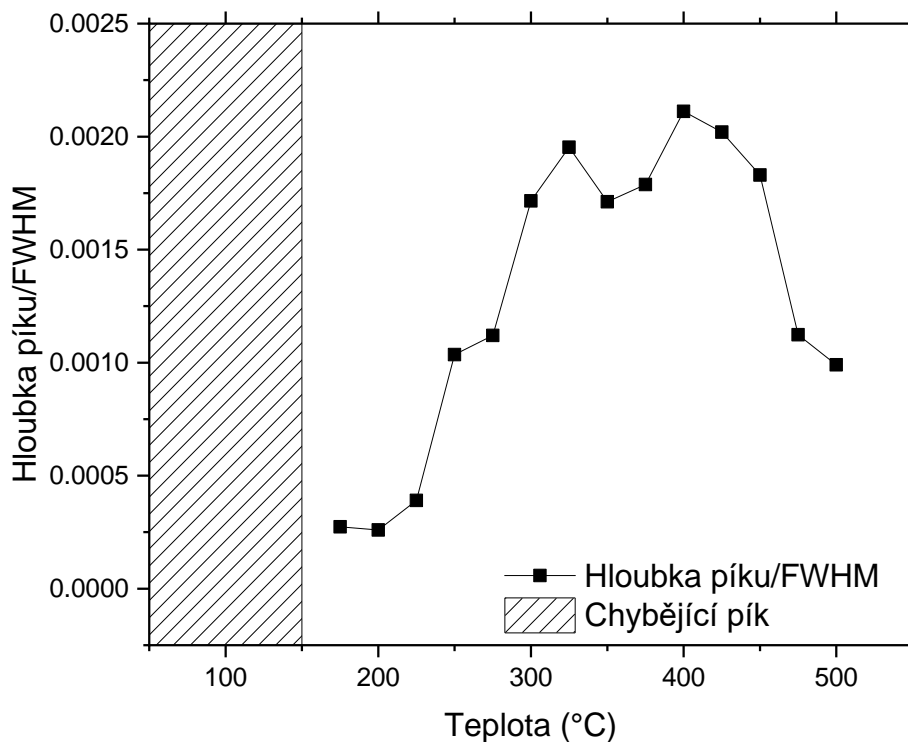
0,00189. U zahřátí na 200 °C byla hodnota zvýšena na 0,00191. Tento růst pokračoval i s dalším zahřátím na teplotu 225 °C, vypočtený poměr byl 0,00216. Pro teplotu 250 °C došlo k dalšímu růstu, tentokrát na hodnotu 0,0024. Při zahřátí na 275 °C dosáhl poměr hodnoty 0,00263. U 300 °C došlo k poklesu poměru hloubky píku ku FWHM na 0,00258. Tento pokles byl následován vzrůstem na hodnotu 0,00279 po zahřátí vzorku na teplotu 325 °C, tato hodnota je nejvyšší vypočtená hodnota pro tento vzorek. Při 350 °C byla hodnota poměru vypočtena na 0,00259. Pro vyšší teploty nebylo možné poměr vypočítat.



*Graf 14 Poměr hloubky píku ku FWHM pro dobu depozice 32 s, postupně zahříváný vzorek na plotýnce*

U vrstvy nanesené s dobou depozice 64 s (graf 15), která byla poté zahřívána na elektrické plotýnce nebylo možné vypočítat poměry hloubky píku ku FWHM pro teploty pod 175 °C, poměr vypočtený pro tuto teplotu byl roven 0,00027. Při teplotě 200 °C došlo k poklesu na hodnotu 0,00026. Při dalším zahřátí na teplotu 225 °C byl poměr roven 0,00039. Pro teplotu 250 °C následoval růst velikosti poměru, jeho hodnota při této teplotě byla 0,00104. K dalšímu nárůstu došlo při teplotě zahřívání 275 °C, tentokrát na hodnotu 0,00112. Nárůst pokračoval i při teplotě 300 °C, hodnota činila 0,00172. U 325 °C byl poměr hloubky píku ku FWHM roven 0,00195. Při zahřátí vzorku na teplotu 350 °C klesla hodnota poměru na 0,00171. Pro 375 °C došlo opět k růstu, tentokrát na 0,00179. Při 400 °C byla vypočtena nejvyšší dosažený

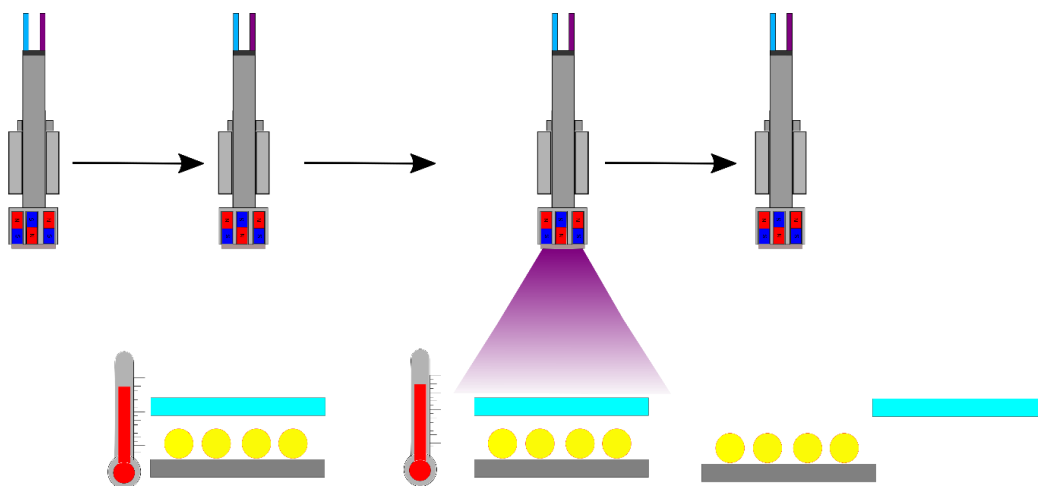
poměr u tohoto vzorku a to 0,00211, poté začalo docházet k postupnému klesání hodnot. Pro 425 °C byla vypočtena hodnota 0,00202. Pro 450 °C vypočtený poměr klesl na 0,00183. U 475 °C vyšla hodnota 0,00112. Pro nejvyšší teplotu zahřívání 500 °C byla hodnota vypočteného poměru rovna 0,00099.



*Graf 15 Poměr hloubky píku ku FWHM pro dobu depozice 64 s, postupně zahříváný vzorek na plotýnce*

### 5.3 In-situ zahřívání

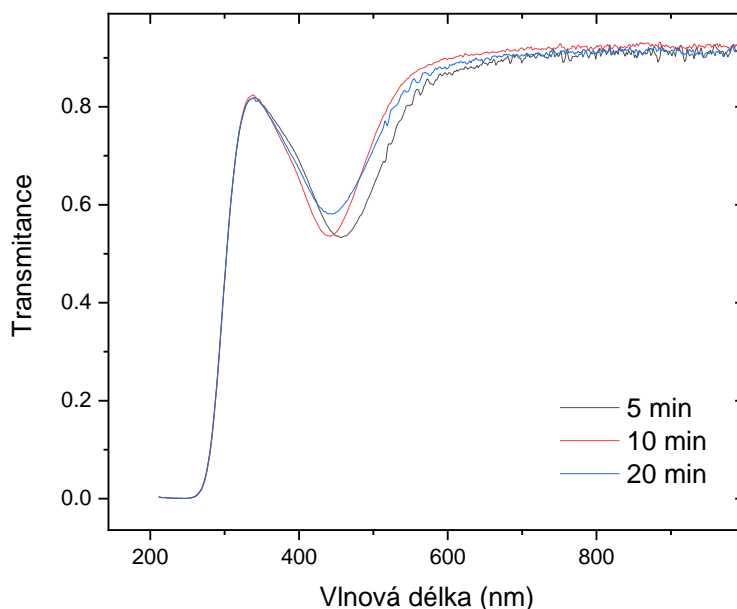
Abychom nemuseli uvažovat vliv okolní atmosféry při zahřívání vzorků, byly provedeny experimenty, kdy byl substrát zahříván přímo při depozici, viz obrázek 7. V prvním kroku, byl do komory vložen vzorek, v druhém kroku byl substrát předehřát na stabilní teplotu, ve třetím kroku byla nadeponovaná tenká vrstva a v posledním čtvrtém kroku byl vzorek přesunut do přechodové komory, kde byl ponechán vychladnout, než byl vyndán na atmosféru.



Obrázek 7 Ilustrační znázornění in-situ zahřívání

### 5.3.1 Výběr doby předehřívání a chlazení vzorků

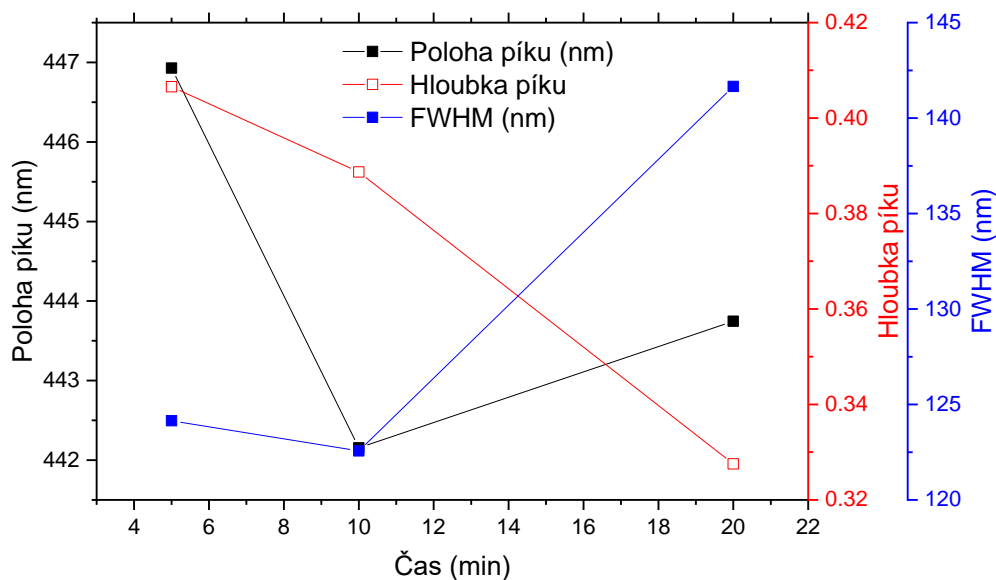
Cílem dalšího experimentu bylo ověřit, po jakou dobu musí být vzorek zahříván před depozicí, abychom dostali reprodukovatelných výsledků. Na grafech 16 a 17 jsou zachyceny výsledky z měření vzorků s různou dobou předehřívání před depozicí, kdy vlastní doba depozice byla 16 s.



Graf 16 Porovnání různých dob předehřívání, doba depozice 16 s

Tyto doby byly stanoveny na 5 min, 10 min, 20 min. Z grafů jde vidět, že s rostoucí dobou předehřívání klesá hloubka absorpčního píku. Při době předehřívání 5 min je hloubka

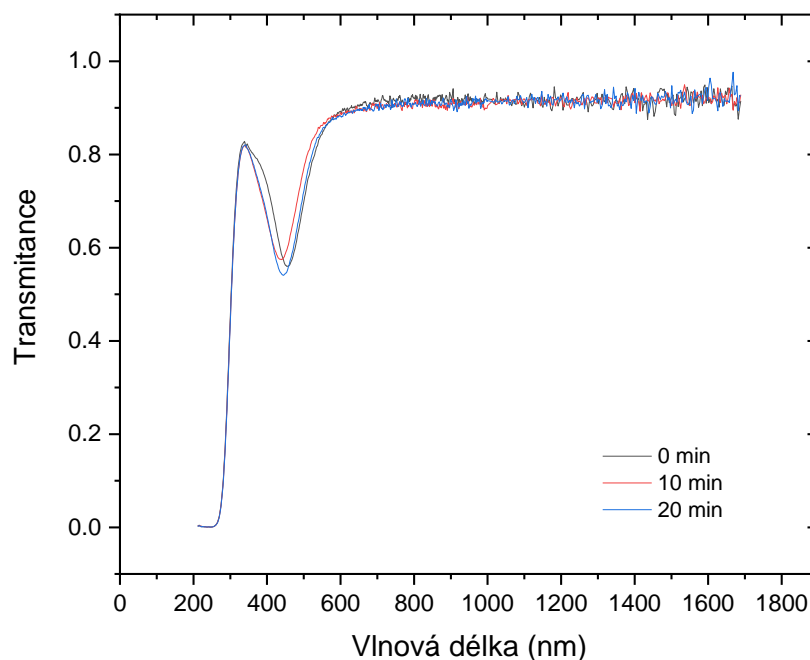
absorpčního píku 0,41. Pro dobu předehřívání 10 min tato hodnota klesla na 0,39. Až nakonec dosáhla minima při době předehřívání 20 min, hodnota pro tento čas je rovna 0,33. Tento pokles hloubky absorpčního píku je zachycen v grafu 17. Poloha píku klesla pro dobu předehřívání 10 min z hodnoty 447 nm na hodnotu 442 nm. Pro 20 min poloha píku vzrostla jen minimálně na 444 nm. Tento průběh je opět zachycen na grafu 17. Určené FWHM pro dobu předehřívání 5 min je 124 nm. Pro 10 min FWHM kleslo na 123 nm. Hodnota FWHM vzrostla na 142 nm. Vzorky byly po předehřívání v depoziční komoře nechány vychladnout v přechodové komoře před vytažením na vzduch. Vzhledem k tomu, že se poloha píku po 10 minutách již výrazně nemění byla zvolena pro další experimenty tato doba zahřívání před depozicí.



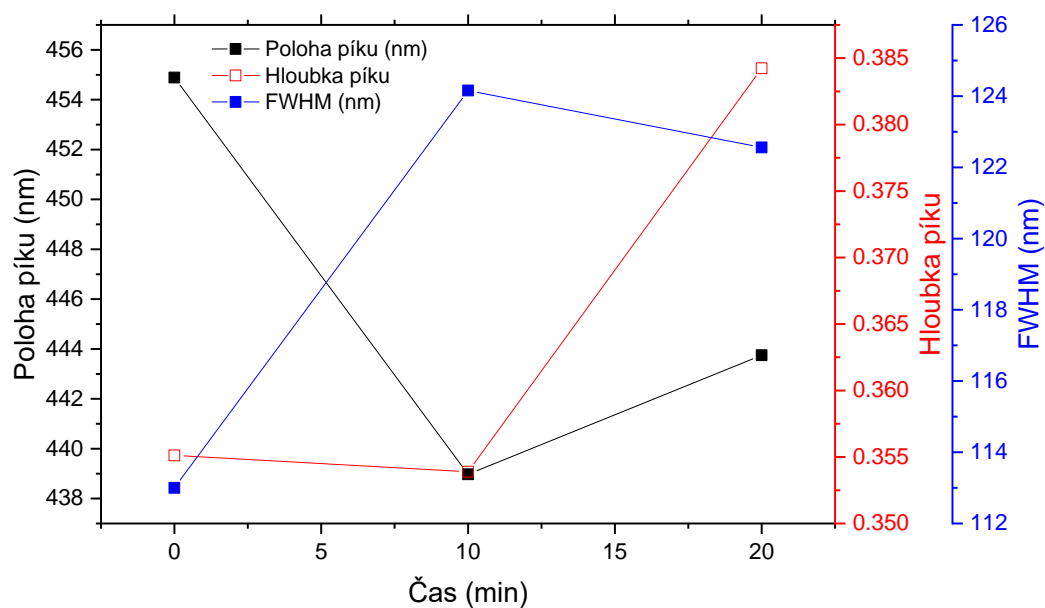
Graf 17 Zjišťované parametry ze získaných výsledků pro porovnání různých dob předehřívání

Mimo doby zahřívání před depozicí jsme se zabírali také dobou chlazení po depozici ve vakuu. Výsledky pro různé doby chlazení jsou vidět na grafech 18 a 19. Poloha píku pro vzorek vytažený okamžitě (0 min) je 455 nm. Pro vzorek ponechaný vychladnout po dobu 10 min poloha absorpčního píku klesla na hodnotu 439 nm. Pro dobu chlazení 20 min vzrostla vlnová délka polohy absorpčního píku na 444 nm. Hloubka píku pro vzorek vytažený z přechodové komory okamžitě je 0,36. Pro nadeponovanou vrstvu, která chladla 10 min se hloubka lehce snížila na hodnotu 0,35. Pro nejdéle chlazený vzorek (20 min) se hloubka absorpčního píku zvýšila na 0,38. Určené FWHM je největší pro vzorek s dobou chlazení 10 min, hodnota pro tento čas je 124 nm. Nejnížší je naopak pro vzorek vytažený z přechodové

komory okamžitě, a to 113 nm. Pro dobu 20 min je FWHM rovno 123 nm. I když jsou hodnoty optických vlastností velmi podobné pro různé doby chlazení, vybrali jsme dobu 20 minut, jelikož vzorek po 10 minutách byl na omak velmi horký.



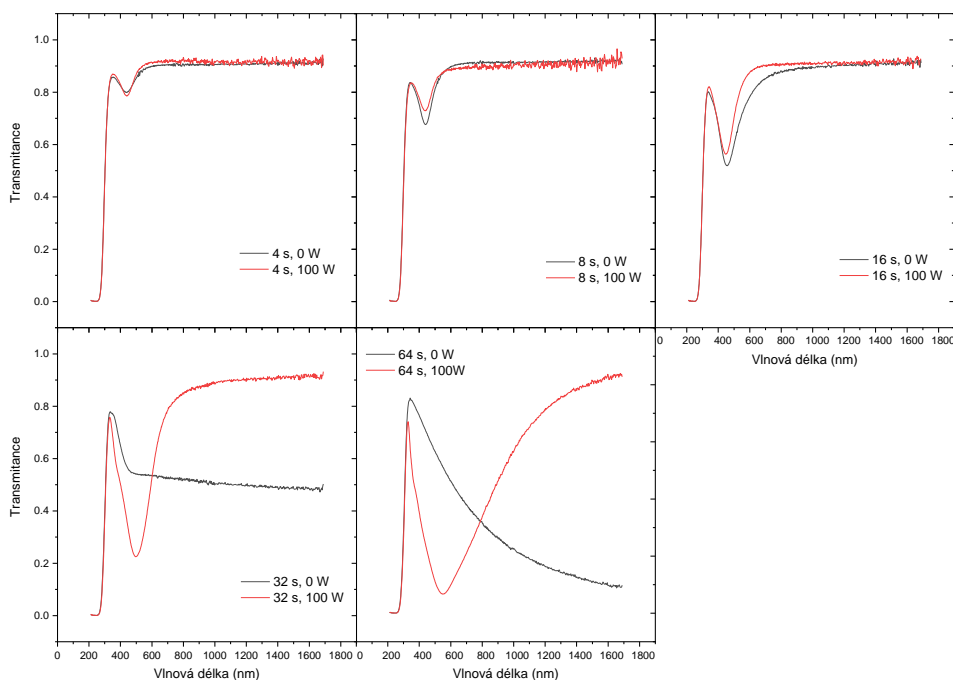
Graf 18 Porovnání různých dob chlazení, doba depozice 16 s, při zahřívání o výkonu 100 W



Graf 19 Zjišťované parametry ze získaných výsledků pro porovnání různých dob chlazení

### 5.3.2 Závislost na době depozice při zahřívání

Po vybrání doby předehřívání 10 min a doby chlazení 20 min bylo provedeno měření pro porovnání vzorků s dobou depozice 4 s, 8 s, 16 s, 32 s, 64 s bez předehřívání se vzorky se stejnými dobami depozice, ale předehřívány. Výsledky tohoto experimentu jsou shrnuty v grafech 20 a 21. Pro předehříváný vzorek s dobou depozice 4 s je poloha píku 441 nm, pro stejnou dobu depozice, ale bez předehřívání je tato hodnota rovna 439 nm. Hloubka píku se zahříváním je 0,16 pro vzorek bez předehřívání je hloubka rovna 0,13. FWHM pro předehříváný vzorek bylo určeno na 115 nm. Pro nepředehříváný vzorek je FWHM 153 nm. Pro dobu depozice 8 s a se předehříváním se pík nachází na stejné vlnové délce jako pro vzorek s dobou depozice 4 s, stejná je i hodnota pro vzorek nepředehříváný.

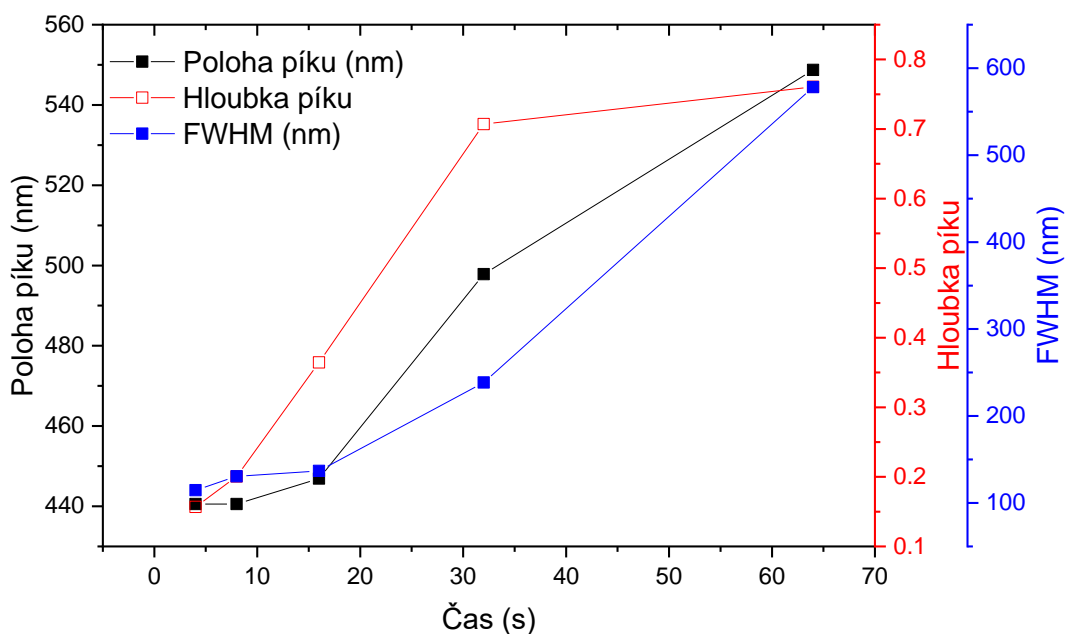


Graf 20 Provnání výsledků pro vzorky zahřívané při depozici se vzorky nezahřívány

Hloubka píku předehříváného vzorku byla stanovena na 0,20. Hloubka je tedy o 0,03 menší než pro vzorek bez předehřívání, kde byla hloubka stanovena na 0,23. Rozdíl v FWHM je 10 nm. Kde FWHM pro vzorek s předehříváním bylo 131 nm a pro vzorek bez předehřívání 121 nm. Poloha píku pro dobu depozice 16 s s předehříváním je rovna 447 nm. Bez

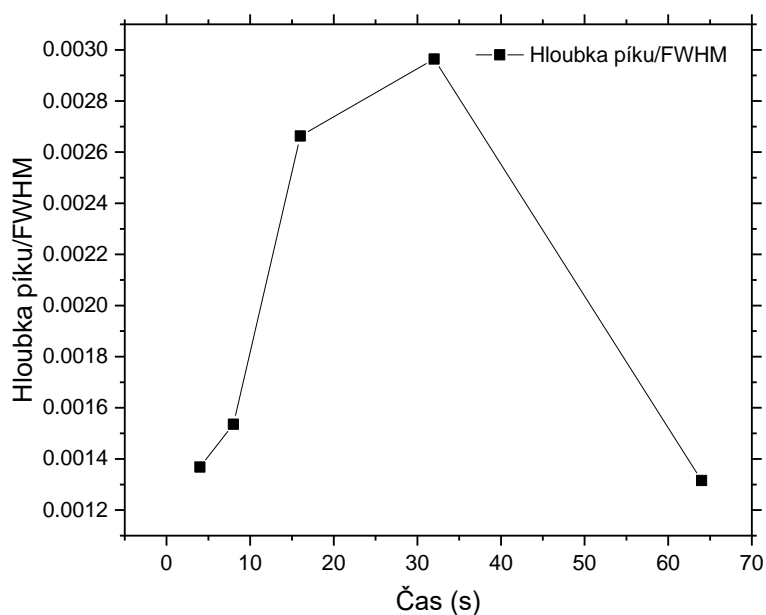


předehřívání je poloha píku 457 nm. S předehříváním se tedy hloubka zmenšila o 10 nm. Hloubka píku pro nepředehřívání vzorek s dobou depozice 16 s byla určena na 0,36. Rozdíl s nepředehříváním vzorkem, u kterého byla hloubka stanovena na 0,39 je roven 0,03. FWHM pro zahřívání vzorek se zmenšilo o 37 nm. Hodnota pro předehřívání vzorek byla rovna 137 nm, pro vzorek bez předehřívání 173 nm. Výsledky pro nepředehřívání vzorek s dobou depozice 32 s nebylo možné z důvodu chybějícího píku na grafu určit. Po zahřátí vzorku při depozici se však absorpční pík objevil. Poloha tohoto nově vzniklého píku byla 498 nm. Jeho hloubka byla určena na 0,71 a FWHM bylo rovno 239 nm. Stejně tak byl chybějící pík pro vzorek bez předehřátí s dobou depozice 64 s. Poloha píku vzniklého po předehřátí byla 549 nm. Hloubka tohoto píku byla 0,76. FWHM bylo určeno na 578 nm.



Graf 21 Zjišťované parametry ze získaných výsledků pro doby depozice 4 s, 8 s, 16 s, 32 s, 64 s

Vypočtené poměry hloubky píku ku FWHM pro vrstvy s dobou depozice 4 s, 8 s, 16 s, 32 s a 64 s jsou zachyceny na grafu 22. Vzorky byly při depozici zahřívány lampičkami s výkonem nastaveným na 100 W po dobu 10 min. Doba chlazení po vytažení vzorků z depoziční komory byla 20 min. Pro 4 s vyšel tento poměr roven 0,00137. Pro vzorek s dobou depozice 8 s vyšel poměr hloubky píku ku FWHM roven 0,00154. U času 16 s byl tento poměr zvýšen na hodnotu 0,00266. U 32 s byla hodnota poměru nejvyšší a to 0,00296. Pro dobu depozice 64 s poměr hloubky píku a FWHM klesl na nejnižší hodnotu 0,00132.

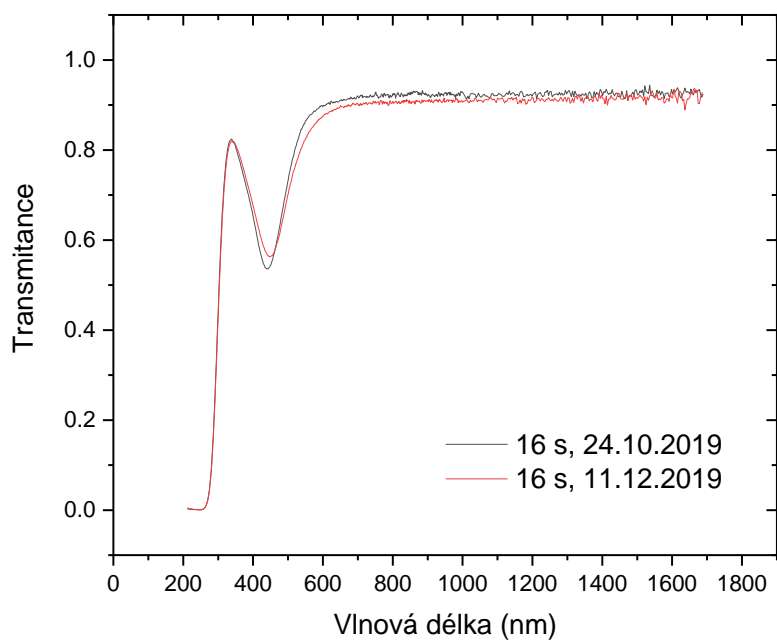


*Graf 22 Poměr hloubky píku ku FWHM pro vzorky s dobou depozice 4 s, 8 s, 16 s, 32 s, 64 s, dobou zahřívání před depozicí 10 min a dobou chlazení 20 min*

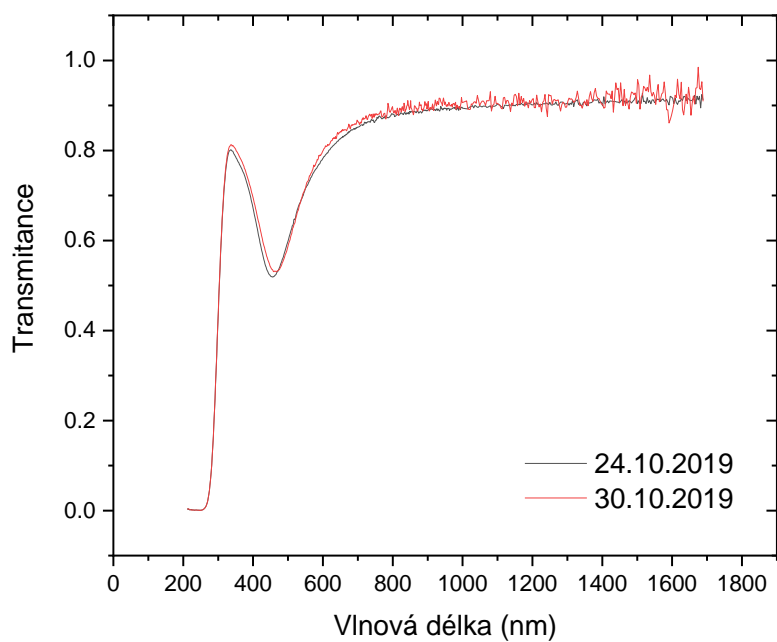
#### **5.4 Časová stabilita vzorků a reprodukovatelnost experimentu**

Na grafu 23 lze vidět porovnání vrstev deponovaných za stejně nastavených depozičních podmínek (doba depozice 16 s, doba zahřívání 10 min, doba chlazení 20 min, výkon lampiček 100 W), ale deponovaných v různé dny. První vrstva byla nanesena 24.10. 2019, druhá byla nadeponována 11.12.2019. Pro vzorek z 24.10. 2019 se absorpční pík nachází v 447 nm. U měření na vzorku z 11.12. 2019 se poloha píku posunula na 450 nm. Hloubka píku z 24.10. 2019 je 0,36. U vzorku z 11.12. 2019 je hloubka absorpčního píku rovna 0,37. FWHM pro vrstvu z 24.10. 2019 je 137 nm.

Na grafu 24 je zaznamenáno porovnání výsledků měření pro tutéž vrstvu poprvé měřenou v den depozice (tj. 24.10. 2019) a znovu proměřenou 30.10. 2019. Pro měření z 24.10. 2019 vyšla poloha píku 457 nm. Jeho hloubka byla stanovena na 0,39. FWHM bylo následně stanoveno na 173 nm. Pro měření z 30.10. 2019 vyšla poloha absorpčního píku rovna 460 nm. Hloubka tohoto píku je 0,38 a FWHM bylo určeno na 167 nm.



Graf 23 Porovnání vrstvy deponované 24.10. 2019 a 11.12. 2019



Graf 24 Porovnání stejné vrstvy s dobou depozice 16 s, měřené 24.10. 2019 a 30.10. 2019

## 6 Diskuze

K vyhodnocení vlivu teploty na absorpční vlastnosti nanočástic a jejich růst bylo využito tenkých vrstev nanesených při různých dobách depozice a teplotách. Vzorky nanesené při pokojové teplotě byly po změření UV-VIS spektrofotometrie zahřívány vně depoziční komory na elektrické plotýnce. Porovnáním výsledků zjištěných hodnot z grafu 2 s hodnotami z grafu 21 lze vidět, že pro časy 4 s, 8 s a 16 s nedošlo při zahřívání během depozice k velkým rozdílům ve srovnání se vzorky nezahřívány. Pro doby depozice 32 s a 64 s však byl u vrstev zahříváných během depozice následně změřen absorpční pík, který se u vrstev nezahříváných nevyskytoval. Nezahříváné vrstvy vytvořily na substrátu odrazivý povrch. Při zahřívání během depozice však vzniklá vrstva odrazivá nebyla. Tento rozdíl je možné vysvětlit zformováním nanostrůvků za vyšší teploty. Na růstu nanostrůvků se totiž přímo podílí povrchová energie, která závisí na teplotě [10]. Poloha píku pro vrstvy zahříváné během depozice se pohybovala od 440 nm do 548 nm při nejvyšší době zahřívání, tyto vlnové délky odpovídají na spektru barvám fialové a zelené. Různé doby zahřívání během depozice neměly na vlastnosti vzniklé vrstvy příliš rozdílný vliv, jak jde vidět z grafů 16 a 17 tak jediný parametr který se více měnil byla hloubka absorpčního píku. Jeho poloha se příliš neměnila (pohybovala se v rozmezí 442 nm až 446 nm). Pro různé doby chlazení po depozici, FWHM nejvyšší pro vzorek vytažený z přetlakové komory a vystaven působení atmosférického kyslíku ve vzduchu okamžitě pro tuto vrstvu je však ze všech tří časů nejnižší. V tomto případě je nejpravděpodobnější, že došlo k oxidaci vrstvy, jelikož vzorek byl při depozici zahřát na téměř 250 °C, a k oxidaci stříbra dochází při teplotách nad 100 °C [27]. Také se podařilo zjistit, že nanosená vrstva si i po delší době na vzduchu zachovává svoje optické vlastnosti, a že lze opakovat depozici se stejně nastavenými podmínkami a získat tím vrstvu se stejnými optickými vlastnostmi.

Co se týká vrstev zahříváných na elektrické plotýnce, tak největší výzvu během měření představovalo zkoumání optických vlastností při postupném zahřívání. Jak jde vidět na obrázku 3, tak vytvořené vrstvy neměnili své vlastnosti vlivem teploty rovnoměrně. Během měření těchto vrstev byla také vyvíjena snaha o měření vzorku ve stejném místě. To však nebylo možno provádět s jistotou, jelikož bod měření na vzorku nebyl označen, aby nedošlo k znehodnocení získaných vzorků. Proto je možné, že měření pro různé teploty bylo provedeno v místech s mírně různými parametry vrstvy, což mohlo ovlivnit přesnost získaných výsledků. U vrstvy s dobou depozice 4 s došlo během zahřívání k prasknutí skla, na kterém byla vrstva nanosená, k prasknutí došlo po zahřátí na teplotu 400 °C. Pro vrstvy nanesené s dobami

depozice 4 s, 8 s a 16 s docházelo se zahříváním k postupnému snižování hloubky píku, až absorpční pík postupně úplně zmizel. U vrstev s dobami depozice 32 s a 64 s byla situace opačná, před začátkem zahřívání se u vrstev nevyskytoval žádný absorpční pík. Po zahřátí se však postupně začal pík objevovat. Toto chování je možné si vysvětlit tím, že při zahřívání došlo k roztátí vrstvy již propojených nanoostrůvků a vzniku definovaných izolovaných nanoostrůvků, jedná se o takzvaný „dewetting“. To bylo možné díky tomu, že nanočástice mají výrazně nižší teplotu tání v porovnání se stejným materiálem o větším objemu [16].

Ze zjištěných hodnot hloubky píku a FWHM byl nakonec spočten jejich vzájemný poměr. Tyto výsledky byly nakonec zaneseny do grafů. V této práci se podařilo ladit polohu LSPR píku od 417 nm do 654 nm, při zachování dobrého poměru hloubka/FWHM. Ukázalo se, že v případě zahřívání in-situ bylo dosaženo dobrých hodnot hloubka/FWHM při daleko nižší teplotě, než v případě zahřívání ex-situ. Například u vzorku 32 s bylo dosaženo hodnoty  $\sim 0.003$  při teplotě 249,7 °C, v případě ex-situ měření tomu tak bylo až při teplotě překračujících 300°C. Z tohoto hlediska je in-situ zahřívání výhodnější.

Tyto data podněcují další studii, kdy by bylo výhodné využít AFM pro zkoumání topografie a velikosti vzniklých nanoostrůvků.

## 7 Závěr

Ze získaných výsledků bylo zjištěno, že absorpční pík vytvořených vrstev se zahříváním při depozici se v porovnání s výsledky nezahříváných vrstev posouvá do vyšších vlnových délek. Největšího rozdílu je dosaženo u vrstev s dobami depozice 32 s a 64 s, u těch se podařilo zahříváním při depozici vytvořit absorpční píky, které se u těchto vrstev jinak neobjevily. Při zahřívání vrstev na elektrické plotýnce po depozici docházelo nejdříve ke změně morfologie vrstev a při vyšších teplotách k postupnému odpařování vrstev a tím k vymizení absorpčního píku.

Správnou kombinací volných parametrů (čas depozice, výkon zdroje pro zahřívání, čas zahřívání a čas chlazení), společně se zahříváním po depozici je možné upravovat polohu absorpčního píku i jeho hloubku a šířku.

Mezi další možnosti, které by potenciálně mohly v budoucnu sloužit k úpravě optických vlastností vytvářených vrstev jsou různé materiály substrátu.

## 8 Seznam literatury

- [1] Joseph E Greene , Tracing the 5000-year recorded history of inorganic thin films from similar to 3000 BC to the early 1900s AD, 2014, APPLIED PHYSICS REVIEWS, (1), 4, 041302
- [2] SESHAN, Krishna, ed. HANDBOOK OF THIN-FILM DEPOSITION PROCESSES AND TECHNIQUES: Principles, Methods, Equipment and Applications. 2. United States of America: Noyes Publications / William Andrew Publishing, 2002. ISBN 0-8155-1442-5.
- [3] MURTY, B.S. *Textbook of Nanoscience and Nanotechnology*. India: Universities Press, 2013. ISBN 978-3-642-28030-6.
- [4] ALFONSO, Edgar a G. I. CUBILLOS. Thin Film Growth Through Sputtering Technique and Its Applications. *Research Gate*. 2012, , 37. DOI: 10.5772/35844.
- [5] HUTTEL, Yves, ed. Gas-Phase Synthesis of Nanoparticles. 1. USA: Wiley, 2017. ISBN 978-3-527-34060-6.
- [6] B.A. Movchan, A.V. Demchishin, *Fizika Metallov i Metallovedenie (Physics of Metals and Metallography)* 28 (1969) 653.
- [7] BIEDERMAN, Hynek a Yoshihito OSADA. Plasma Polymerization Processes. New York, USA: Elsevier Science Publishers B.V., 1992. ISBN 0444887245.
- [8] RICHTER, Wolfgang, Marian A. HERMAN a Helmut SITTE. Epitaxy: Physical principles and technical implementation. 1. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2004. ISBN 978-3-642-08737-0.
- [9] C. G. Granqvist and E. Avendaño "Electrochromic device technology based on nanoporous nanocrystalline thin films on PET foil", Proc. SPIE 6800, Device and Process Technologies for Microelectronics, MEMS, Photonics, and Nanotechnology IV, 680002 (11 January 2008)
- [10] DUBROVSKII, Vladimir G. Nucleation Theory and Growth of Nanostructures. 1. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2014. ISBN 978-3-642-39659-5.
- [11] KHAN, Ibrahim, Khalid SAEED a Idrees KHAN. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arabian Journal of Chemistry*. Elsevier B.V., 2017, , 24.
- [12] GUOZHONG, Cao. NANOSTRUCTURES & NANOMATERIALS: Synthesis, Properties & Applications. London, UK: Imperial College Press, 2004. ISBN 1-86094-4159.
- [13] S.S.R. KUMAR, Challa, ed. UV-VIS and Photoluminescence Spectroscopy for Nanomaterials characterization. 1. London: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013. ISBN 978-3-642-27593-7.

- [14] SEDLÁK, Bedřich a Ivan ŠTOLL. *Elektrina a magnetismus*. Vyd. 3., V nakl. Karolinum 2. Praha: Karolinum, 2012. ISBN 978-80-246-2198-2.
- [15] GOGOTSI, Yury, ed. *Nanomaterials handbook*. USA: Taylor & Francis Group, 2006. ISBN 0-8493-2308-8.
- [16] ALIOFKHAZRAEI, Mahmood, ed. *Handbook of nanoparticles*. 1. Switzerland: Springer International Publishing, 2016. ISBN 978-3-319-15337-7.
- [17] HOLZINGER, Michael, Alan LE GOFF a Serge COSNIER. *Nanomaterials for biosensing applications: a review*. *Frontiers in chemistry*. 2014, 63.(2.), 10. DOI: 10.3389.
- [18] ENGLEBIENNE, Patrick, Anne VAN HOONACKER a Michael VERHAS. *Surface Plasmon Resonance: Principles, Methods and Applications in Biomedical Sciences*. *Spectroscopy*. 2003, 17, 20. DOI: 10.1155/2003/372913.
- [19] NAITO, Makio, Toyokazu YOKOYAMA, Kouhei HOSOKAWA a Kiyoshi NOGI, ed. *Nanoparticle technology handbook*. 3. Amsterdam: Elsevier Science Publishers B.V., 2018. ISBN 978-0-444-64110-6.
- [20] RASOOLY, Avraham a Ben PRICKRIL, ed. *Biosensors and Biodetection: Methods and Protocols Volume 1: Optical-Based Detectors*. 2. New York, USA: Humana Press, 2017. ISBN 978-1-4939-6846-6.
- [21] HUSSAIN DIN, Sajad. *Applications of nanocomposites, a review*. US: EnPress Publisher, LLC., 2018, , 21. DOI: 10.24294/can.v0i0.875.
- [22] SUURMEIJER, Bert, Theo MULDER a Jan VERHOEVEN. *Vacuum Science and Technology*. 1. The Netherlands: High Tech Institute, 2016. ISBN 978-90-9029137-6.
- [23] ZHONG ZHANG, Jin. *OPTICAL PROPERTIES AND SPECTROSCOPY OF NANOMATERIALS*. 1. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte., 2009. ISBN 13 978-981-283-664-9.
- [24] FUJIWARA, Hiroyuki. *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications*. 1. West Sussex, England: John Wiley, 2007. ISBN 978-0-470-01608-4.
- [25] G. TOMPKINS, Harland a James H. NILFIKER. *SPECTROSCOPIC ELLIPSOMETRY: Practical Application to Thin Film Characterization*. 1. New York: Momentum Press, 2016. ISBN 978-1-60650-727-8.
- [26] PERKAMPUS, Heinz-Helmut. *UV-VIS Spectroscopy and Its Applications*. 1. Beerfelden: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1992. ISBN 978-3-642-77479-9.
- [27] Oxidation of Silver by Atomic Oxygen. *Oxidation of Metals*. 2004, 35(1/2), 10.

## 9 Seznam obrázků

<i>Obrázek 1 Thortonův diagram [7]</i> .....	12
<i>Obrázek 2 Různé modely růstu tenké vrstvy; a) Frank-van der Merweho model, b) Volmer-Weberův model, c) Stranski-Krastanowův model</i> .....	12
<i>Obrázek 3 Depoziční komora</i> .....	20
<i>Obrázek 4 Zjišťované parametry ze získaných výsledků</i> .....	21
<i>Obrázek 5 Ilustrační znázornění ex-situ zahřívání</i> .....	24
<i>Obrázek 6 Vrstvy (doba depozice 32 s vlevo, 64 s vpravo) po skončení zahřívání na teplotě 500 °C</i> .....	31
<i>Obrázek 7 Ilustrační znázornění in-situ zahřívání</i> .....	37

## 10 Seznam tabulek

<i>Tabulka 1 Nejčastější nanostruktury a jejich rozměry</i> .....	14
<i>Tabulka 2 Volné a fixní parametry depozice</i> .....	19