

**MATEMATICKO-FYZIKÁLNÍ
FAKULTA**
Univerzita Karlova

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Adéla Hanková

**Příprava nanočástic přechodných kovů
a jejich oxidů pomocí plynových
agregačních zdrojů**

Katedra makromolekulární fyziky

Vedoucí diplomové práce: doc. RNDr. Ondřej Kylián, Ph.D.

Studijní program: Fyzika kondenzovaných soustav
a materiálů

Studijní obor: Fyzika kondenzovaných soustav
a materiálů

Praha 2024

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval(a) samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů. Tato práce nebyla využita k získání jiného nebo stejného titulu.

Beru na vědomí, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorského zákona v platném znění, zejména skutečnost, že Univerzita Karlova má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle §60 odst. 1 autorského zákona.

V dne

Podpis autora

Na tomto místě bych ráda poděkovala především svému vedoucímu doc. RNDr. Ondřeji Kyliánovi, Ph.D. za trpělivost, vstřícnost a pomoc při měření i zpracování mé diplomové práce. Děkuji také RNDr. Tereze Košutové, Ph.D. a RNDr. Milanu Dopitovi, Ph.D. za provedení a vyhodnocení XRD měření, Mgr. Jaroslavu Koušalovi, Ph.D. za pomoc při elipsometrických měřeních, RNDr. Janu Prokešovi, CSc. za pomoc při měření rezistivity a prof. RNDr. Marku Procházkovi, Ph.D. za provedení SERS měření.

Název práce: Příprava nanočástic přechodných kovů a jejich oxidů pomocí plynových agregačních zdrojů

Autor: Adéla Hanková

Katedra: Katedra makromolekulární fyziky

Vedoucí diplomové práce: doc. RNDr. Ondřej Kylián, Ph.D., Katedra makromolekulární fyziky

Abstrakt: Tato práce se věnuje přípravě nanočástic vanadu, titanu a jejich oxidů. Pro přípravu nanočástic byl použit plynový agregační zdroj osazený planárním magnetronem. Kovové nanočástice vanadu a titanu nanesené na substrát byly poté zahřáty při atmosférickém tlaku, čímž se přeměnily v oxidové. Nanočástice kovové a oxidové jsou srovnávány z hlediska morfologie, chemického složení, krystalové struktury a optických vlastností. Podrobněji rozebrána je oxidace vanadových nanočástic při krátkých časech zahřívání při teplotě 450 °C. Bylo prokázáno, že pro přípravu VO₂ je ideální doba zahřívání 60 s, při delších časech vzniká již nejstabilnější oxidová fáze, tedy V₂O₅. U nanočástic VO₂ byla sledována změna elektrických a optických vlastností s teplotou (termochromní chování). U V₂O₅ a TiO₂ nanočástic byly testovány fotokatalytické účinky a jejich možné využití jako substrátu pro povrchem zesílenou Ramanovu spektroskopii (SERS). Ukázalo se, že nanočástice TiO₂ pokryté tenkou vrstvou stříbra mohou sloužit jako recyklovatelné, zesilující substráty pro SERS.

Klíčová slova: nanočástice, plynový agregační zdroj

Title: Preparation of nanoparticles of transition metals and their oxides using gas aggregation sources

Author: Adéla Hanková

Department: Department of Macromolecular Physics

Supervisor: doc. RNDr. Ondřej Kylián, Ph.D., Department of Macromolecular Physics

Abstract: This work focuses on the synthesis of nanoparticles of vanadium, titanium and their oxides. Magnetron-based gas aggregation source was used for nanoparticle preparation. Metallic nanoparticles of vanadium and titanium deposited on substrate were heated at atmospheric pressure which transformed them into oxides. Metallic and oxide nanoparticles are compared in terms of morphology, chemical composition, crystal structure and optical properties. Oxidation of vanadium nanoparticles during short heating times at the temperature of 450 °C is discussed in more detail. It was demonstrated, that ideal heating time for VO₂ preparation is 60 s, the most stable vanadium oxide phase — V₂O₅ — is formed after longer heating. The change of electrical and optical properties with temperature (thermochromic behaviour) was monitored for VO₂ nanoparticles. The V₂O₅ and TiO₂ nanoparticles were tested for their photocatalytic effect and possible use as substrates for surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS). It was shown that TiO₂ nanoparticles coated with a thin silver layer can be used as recyclable, enhancing SERS substrates.

Keywords: nanoparticles, gas aggregation source

Obsah

Úvod	2
1 Příprava nanočástic a jejich aplikace	4
1.1 Teoretický úvod	4
1.1.1 Magnetronové naprašování	4
1.1.2 Plynový agregační zdroj	6
1.1.3 Nanočástice oxidů kovů	8
1.2 Aplikace	9
1.2.1 Termochromní chování	10
1.2.2 Fotokatalýza	10
1.2.3 Povrchem zesílená Ramanova spektroskopie	11
2 Použité experimentální vybavení a metody	14
2.1 Depoziční systém	14
2.2 Analytické metody	16
2.2.1 Křemenné mikrováhy	16
2.2.2 Skenovací elektronová mikroskopie	16
2.2.3 Rentgenová difrakce	17
2.2.4 UV-Vis spektrofotometrie	18
2.2.5 Elipsometrie	18
2.2.6 Měření rezistivity	19
2.2.7 Povrchem zesílená Ramanova spektroskopie	20
3 Výsledky	21
3.1 Nanočástice vanadu	21
3.1.1 Podmínky depozice vanadových nanočástic	21
3.1.2 Příprava a studium nanočástic VO ₂	25
3.1.3 Příprava a studium nanočástic V ₂ O ₅	29
3.2 Nanočástice titanu	33
3.2.1 Podmínky depozice titanových nanočástic	33
3.2.2 Zahřívání titanových nanočástic	35
3.2.3 Fotokatalýza TiO ₂	38
3.2.4 TiO ₂ jako substrát pro SERS	39
3.2.5 TiO ₂ + Ag jako substrát pro SERS	40
Závěr	44
Seznam použité literatury	46
Seznam obrázků	53
Seznam tabulek	55
Seznam použitých zkratk	56

Úvod

Nanočástice, tedy objekty, jejichž rozměry se pohybují řádově v jednotkách až desítkách nanometrů, přitahují v posledních dekadách nemalou pozornost. Výborně se hodí, pokud potřebujeme snížit objem materiálu, ale zachovat funkci a vlastnosti, jako je tomu například v mikro- a nanoelektronice. [1] Velký poměr povrchu ku objemu nanočástic se zase uplatní například při katalýze [2] či v různých typech senzorů [3]. V mnoha případech se jejich fyzikálně-chemické vlastnosti (například optické, elektrické, magnetické) velmi výrazně liší od vlastností objemového materiálu. Z tohoto důvodu nabízí jejich studium zajímavé výsledky s ohledem na možné aplikace.

Jako příklady aplikací lze uvést uplatnění nanočástic v potravinářství při konzervaci potravin [4], v kosmetice jako jedna ze složek opalovacích krémů [5], v textilním průmyslu [6] či ve vodohospodářství při dezinfekci vody [7]. Díky antibakteriálním účinkům některých (především ušlechtilých, jako jsou Ag a Cu) kovů [8] mají potenciální využití i v medicíně. Ve stejném odvětví by se uplatnily také například jako nosiče léků či kontrastní látky nebo při biodetekci. [9]

S ohledem na široké využití nanočástic je velká pozornost věnována jejich kontrolované a efektivní přípravě. Jednu z možností, která je využita a studována v této diplomové práci, představují plynové agregační zdroje. Tyto zdroje umožňují přípravu nanočástic o vysoké chemické čistotě, a to bez použití jakýchkoliv prekurzorů, rozpouštědel či linkerů. Příprava je dobře kontrolovatelná a reprodukovatelná a nastavením depozičních podmínek lze ovlivňovat tvar a velikost nanočástic. [10] Nanést nanočástice je možné na libovolný substrát, který lze vložit do vakuové komory. S využitím plynového agregačního zdroje již byly připraveny nanočástice mnoha materiálů — kovů (např. Ag [11], Al [12], Cu [13], . . .), oxidů [14] i plazmových polymerů [15]. V neposlední řadě je možné zkombinovat několik plynových agregačních zdrojů nebo plynový agregační zdroj a magetron depozující tenké vrstvy, čímž lze připravit nanočástice s různým chemickým složením a strukturou. [16], [17], [18]

Jako materiál nanočástic byly v této práci vybrány dva přechodné kovy — vanad a titan — a jejich oxidy. Tyto dva kovy se v periodické tabulce prvků nacházejí hned vedle sebe a mají tak mnoho společných vlastností. Oxidy vanadu (VO_2 a V_2O_5) byly vybrány především kvůli jejich termochromnímu chování [19, 20], tedy změně optických vlastností s teplotou, což se dá výborně využít například v různých senzorech nebo jako povlaky chytrých oken, která umí měnit propustnost tepla v závislosti na venkovní teplotě. [21] Oxid titaničitý (TiO_2) má zase fotokatalytické účinky [22] a výzkumy (např. [23], [24]) ukázaly, že by jej mohlo být možné využít jako substrát pro analýzu metodou SERS (povrchem zesílená Ramanova spektroskopie).

Tato práce si klade následující cíle:

1. Seznámit se s problematikou přípravy kovových a oxidových nanočástic pomocí plynových agregačních zdrojů a provést rešerši literatury.
2. Seznámit se s používaným experimentálním vybavením a metodami analýzy fyzikálně-chemických vlastností nanočástic.

3. Připravit vrstvy nanočástic vanadu a titanu a provést jejich základní charakterizaci z hlediska jejich architektury, chemické struktury a fyzikálně-chemických vlastností v závislosti na depozičních podmínkách či po jejich následném žhání.
4. Prostudovat některé potenciální aplikace připravených nanočástic a vzájemně oxidy obou kovů porovnat.

1. Příprava nanočástic a jejich aplikace

1.1 Teoretický úvod

Metod pro přípravu nanomateriálů existuje celá řada. Základní dělení rozlišuje *top-down* a *bottom-up* metody. [25] Top-down přístupy spočívají v rozbití větších kusů materiálu. Patří mezi ně například litografické, termální nebo mechanické metody, jako je kulové mletí. Tyto metody nejsou zpravidla příliš komplikované, jsou však časově náročné a neumožňují precizní kontrolu procesu a přípravu velmi malých nanočástic. [26]

Bottom-up přístupy spočívají ve skládání nanomateriálů z menších komponent — atomů, molekul nebo menších klastrů. Rozlišujeme chemické a fyzikální metody. Chemické metody často využívají syntézu z kapalných fází, jako nejznámější příklad uveďme metodu sol-gel. [27] Jinou možností je např. metoda chemické depozice z plynné fáze (chemical vapour deposition — CVD), kde se využívají plynné prekurzory. [28] Tyto metody sice umožňují kontrolu velikosti, tvaru, chemického složení a struktury nanomateriálů, ale využívají potenciálně nebezpečné prekurzory a rozpouštědla, které navíc mohou výsledné materiály kontaminovat, což s sebou nese nutnost následného nákladného a pracného odstraňování kontaminantů. I proto se pozornost obrací k čistě fyzikálním metodám depozice z plynné fáze (physical vapour deposition — PVD), mezi něž patří i v této práci využívané magnetronové naprašování, popsané v sekci 1.1.1. Nanočástice pak z odprášeného materiálu vznikají v plynovém agregačním zdroji homogenní nukleací z přesycené páry [29], což je rozebráno v sekci 1.1.2. Tato práce se věnuje i nanočásticím oxidů kovů, pro jejichž přípravu jsou používány speciální metody uvedené v sekci 1.1.3.

1.1.1 Magnetronové naprašování

Naprašování (anglicky sputtering) se využívá k nanášení tenkých vrstev. [30] Jako zdroj materiálu, ze kterého tenké vrstvy připravujeme, slouží nejčastěji kovový disk označovaný jako *terč* nebo z angličtiny *target*. Atomy z terče jsou uvolňovány dopadem urychlených iontů generovaných v plazmatu pracovního plynu, kterým bývá obvykle argon. Vzniká horká pára kovového materiálu, která kondenzuje po dopadu na podložku, tzv. *substrát*. Nanesení na substrát se nazývá *depozice*.

Systém pro přípravu tenkých vrstev se skládá z jediné vakuové komory, do níž je napuštěn pracovní plyn. Uvnitř komory máme dvě elektrody. Na elektrody je přivedeno stejnosměrné napětí, které urychluje nabitě částice v plynu. Malé množství nabitých částic plyn běžně obsahuje díky přirozené radioaktivitě [31] a kosmickému záření [32]. Při určitém napětí, nazývaném *zápalné napětí*, mají nabitě částice (především elektrony) takovou energii, že dokáží ionizovat při nepružných srážkách atomy či molekuly pracovního plynu. Je zažehnut výboj a vzniká plazma. Závislost zápalného napětí na součinu tlaku p v komoře a vzdálenosti elektrod d je pro různé plyny velmi podobná. Popisuje ji *Paschenův zákon* [33]

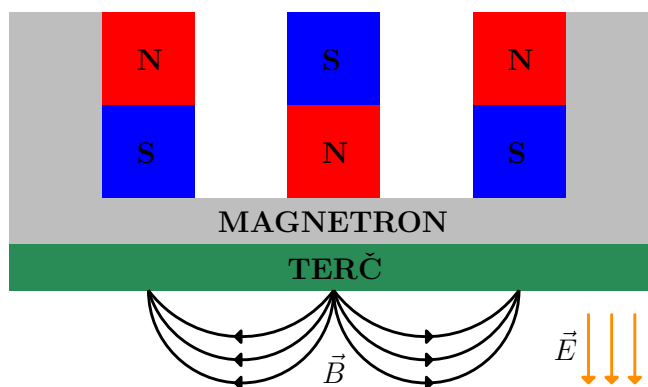
a je naznačena na obrázku 1.1. Vzdálenost elektrod se v průběhu experimentů nemění, jedná se řádově o desítky cm. Tlak lze regulovat a pro dosažení co možná nejnižšího zápalného napětí se pohybuje v jednotkách Pa.



Obrázek 1.1: Paschenův zákon — závislost zápalného napětí na součinu $p \times d$.

V plazmatu tedy máme ionizované atomy pracovního plynu, a to především kationty. Ty jsou urychlovány ke katodě, na níž je upevněn terč. Nárazem iontu mohou být z terče vyraženy atomy. Kolik atomů je vyraženo na jeden dopadající iont, popisuje tzv. *sputtering yield*. Tato veličina závisí na energii dopadajících iontů, materiálových vlastnostech terče, ale také např. na úhlu, pod kterým energetické ionty na terč dopadají. Její hodnoty se pohybují nejčastěji řádově v desetinách až jednotkách. [30]

Z terče se samozřejmě nárazem energetických iontů neuvolňují pouze neutrální atomy, ale např. také elektrony (tzv. *sekundární emise*), které nahrazují elektrony, které rekombinují v plazmatu či jsou odvedeny z plazmatu elektrickým obvodem, a tudíž zajišťují stabilní hoření plazmatu. Ke zvýšení efektivity naprašování je zásadní zvýšit ionizaci pracovního plynu v oblasti blízko odprašovaného terče. Využívá se k tomu přídatné magnetické pole [30], jehož zdrojem je tzv. *magnetron*, v našem případě magnetron planární. Díky vhodné konfiguraci elektrického a magnetického pole pak dochází k záhytu elektronů v oblasti nad terčem, čímž je možné dosáhnout zvýšené produkce iontů, které následně dopadají na odprašovaný terč. Proces označujeme jako *magnetronové naprašování*.



Obrázek 1.2: Průřez magnetronem.

Uspořádání magnetů je znázorněno na průřezu na obrázku 1.2. Magnetický obvod vytváří magnetické pole zakreslené černými křivkami. Směr elektrického pole generovaného stejnosměrným napětím mezi dvojicí elektrod je znázorněn oranžovými siločarami. Dohromady vytváří elektromagnetickou past zachycující elektrony v omezené oblasti nad terčem mající přibližně prstencový tvar. Z části terče pod tímto oblakem plazmatu se zvýšeným stupněm ionizace je materiál odprašován nejintenzivněji. Tato oblast se nazývá *erozní dráha*.

V případě potřeby nanášení vrstev oxidů kovů je možné do pracovního plynu přidat malé množství kyslíku (*reaktivní magnetronové naprašování*). Nicméně přidání kyslíku způsobuje oxidaci terče (tzv. *otravování terče*), což vede k výrazné změně koeficientu sekundární emise elektronů, obvykle k jejímu snížení. [34] To má za následek, že pro udržení určitého magnetronového proudu je nutné zvyšovat napětí mezi elektrodami. Mimoto dochází i k poklesu účinnosti odprašování a tím k poklesu depoziční rychlosti.

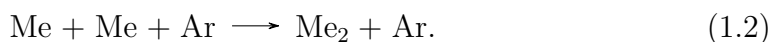
1.1.2 Plynový agregační zdroj

Magnetronovým naprašováním se obvykle připravují tenké vrstvy. Lze jej však využít i pro přípravu nanočástic. [35] Prvním krokem tvorby nanočástic z odprašených atomů je vznik zárodků. Tento proces nazýváme *nukleace*. Aby zárodky byly termodynamicky stabilní, musí platit, že změna Gibbsovy energie ΔG je záporná. [29] Klasická teorie nukleace popisuje změnu Gibbsovy energie při tvorbě zárodku jako součet dvou příspěvků — první souvisí s objemem zárodku (o poloměru R) a je tak úměrná R^3 ; druhý souvisí s tvorbou fázového rozhraní, tedy je úměrný velikosti povrchu zárodku ($\propto R^2$). V rovnováze platí, že derivace změny Gibbsovy energie podle poloměru zárodku je nulová. Z této podmínky určíme tzv. *kritický poloměr*, při kterém je zárodek stabilní a jeho růst vede k dalšímu snižování Gibbsovy energie. Kritický poloměr R^* je dán vztahem [29]:

$$R^* = \frac{2\sigma\nu}{k_B T \log S}. \quad (1.1)$$

σ představuje povrchovou energii, ν je objem atomu a S je veličina zvaná *přesycení* (anglicky supersaturation), což je poměr tlaku syté páry materiálu v plynné fázi a nad plochým povrchem stejného materiálu. Čím je vyšší přesycení, tím menší zárodky jsou stabilní. V praxi přesycení dosáhneme tak, že horkou páru odprašeného materiálu smícháme se studeným pracovním plynem.

Za vhodných podmínek nám jako stabilní zárodek poslouží dimer. Ten vzniká tzv. *trojsrážkou* [29]. V ní figurují dva atomy odprašeného kovového materiálu (Me) a třetí částice, již obvykle bývá atom pracovního plynu (Ar), jak je naznačeno následující rovnicí:

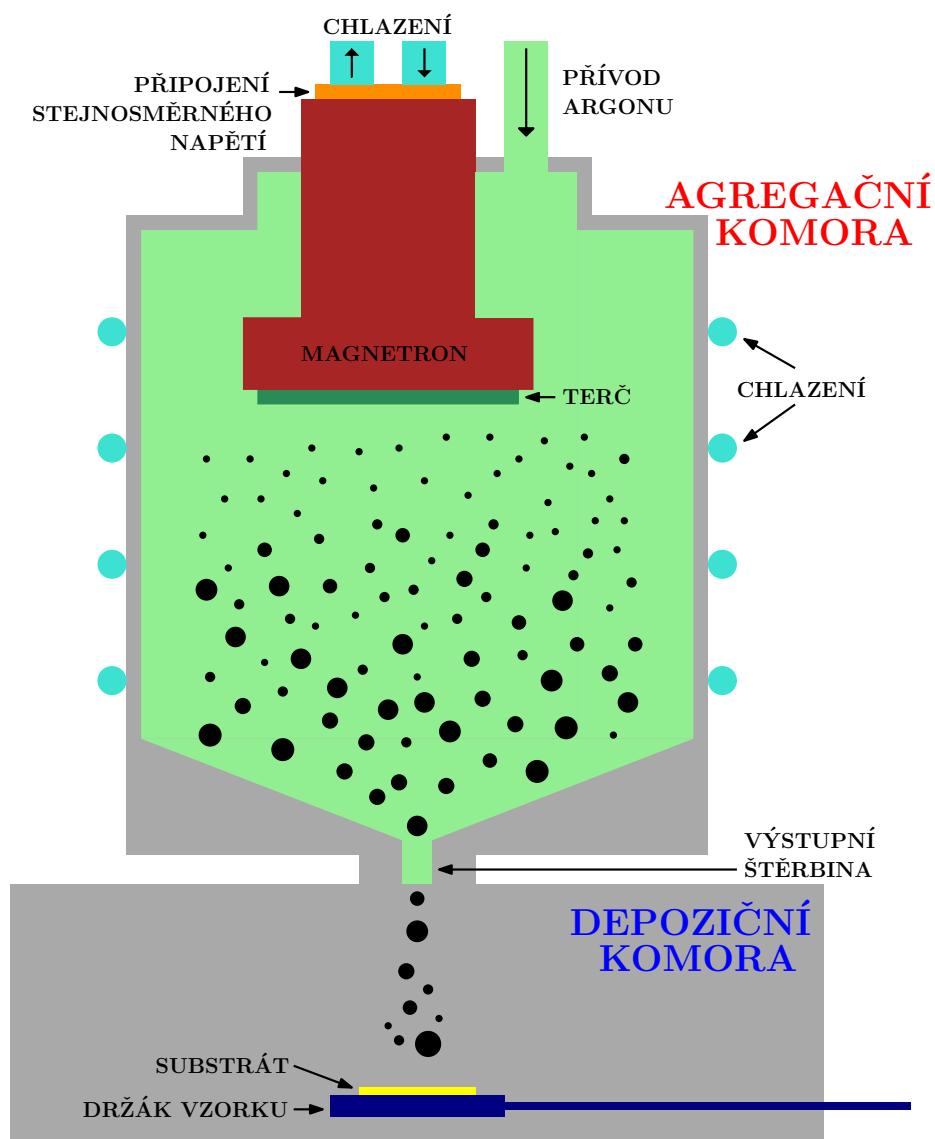


Třetí částice slouží k odnesení přebytečné energie a hybnosti, aby byly splněny zákony zachování. Z dimeru vzniká nanočástice navazováním dalších atomů.

Na rozdíl od přípravy tenkých vrstev potřebujeme pro tvorbu nanočástic dvě komory. Odprašování terče, vznik zárodků a růst nanočástic probíhá v *agregační komoře*. Zde potřebujeme relativně vysoký tlak pracovního plynu, aby byla rychlostní konstanta trosrážky 1.2 dostatečně vysoká. Depozice se odehrává v *depo-*

ziční komoře, v níž je řádově nižší tlak, což je umožněno oddělením komor úzkou štěrbinou. Rozdíl tlaků způsobuje proudění plynu a vznikajících nanočástic z agregační do depoziční komory. Nanočástice tak tvoří usměrněný a fokusovaný svazek, jehož divergence závisí na geometrickém uspořádání výstupního otvoru agregačního zdroje. V porovnání s magnetronovým naprašováním, kdy atomy dosedaly na libovolné místo v aparatuře, je tak výrazně zvýšena efektivita depozice na určité místo substrátu vystaveného svazku dopadajících nanočástic (obvykle se jedná o oblast o několika centimetrech čtverečních). Schéma aparatury pro přípravu nanočástic je znázorněno na obrázku 1.3.

Tento způsob přípravy nanočástic, který vychází z dřívějšího konceptu plynových agregačních zdrojů využívajících termální vypařování materiálu (např. [36]), byl poprvé představen v roce 1992. [35] Od té doby byly plynové agregační zdroje nanočástic založené na magnetronovém naprašování použity pro přípravu celé škály převážně kovových nanočástic (Ag [11], Cu [13], Au [37], Pt [38], Ti [39], Nb [40], Pd [41], Al [12], ...).



Obrázek 1.3: Schéma plynového agregačního zdroje.

1.1.3 Nanočástice oxidů kovů

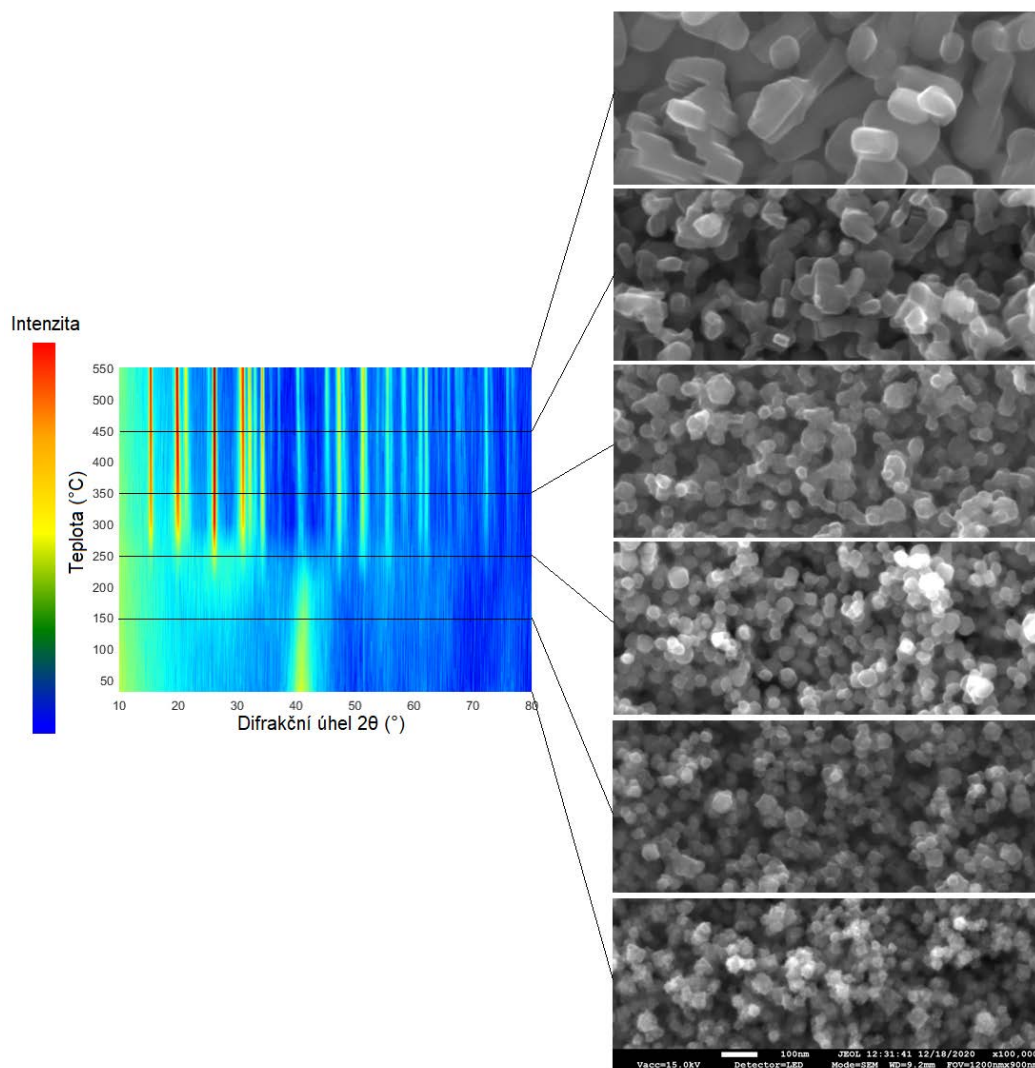
Dosud popsanou metodou lze vytvářet pouze nanočástice kovové, a to proto, že je potřeba, aby byl odprašovaný materiál vodivý. V případě oxidových nanočástic je tato možnost limitována jen na použití terčů ze speciálních materiálů, jako je například indium cín oxid. [42] Při využití oxidového terče je pro generaci plazmatu nutno použít střídavé napětí. Nesymetrické uspořádání aparatury vytváří předpětí, které umožňuje stejné bombardování argonovými ionty jako u stejnosměrného napětí. Střídavé pole však zároveň v jisté části cyklu urychluje směrem k terči elektrony, které kompenzují jeho nabíjení. [43] Obvykle se používá frekvence 13,56 MHz a metoda se označuje jako *radiofrekvenční naprašování* (RF sputtering). Depoziční rychlost však bývá poměrně nízká, má pomalý náběh a vyžaduje složitější aparaturu. Tento způsob přípravy oxidových nanočástic nebývá využíván.

Alternativou je oxidace kovových nanočástic v různých fázích přípravy. Již při depozici je možné do depoziční aparatury připustit kromě argonu i kyslík. Pokud je přidán do stejné komory, v níž se nachází magnetron, nazýváme proces *reaktivní naprašování*. [44] Nevýhodou je současná oxidace terče, což snižuje jeho vodivost a terč se nabíjí. Výhodou je, že nanočástice jsou zoxidované v celém objemu. Tento postup byl použit například pro syntézu nanočástic TiO_x , Al_xO_y [14] či nanočástic oxidu mědi [45]. Nicméně při tomto postupu přípravy oxidových nanočástic dochází jednak k výraznému poklesu depoziční rychlosti, jednak je obtížné kontrolovat strukturu výsledných nanočástic.

Připuštěním kyslíku do depoziční komory oxidujeme již zformované nanočástice *in-situ*. V tomto případě se sice nepotýkáme s oxidací terče, ale nanočástice jsou zpravidla zoxidované pouze na povrchu a uprostřed mají kovové jádro, jak bylo ukázáno v mé bakalářské práci. [46]

V neposlední řadě je možné využít *ex-situ* oxidaci již nadeponovaného vzorku na vzdušném kyslíku. Pro řádné prooxidování celé vrstvy lze proces ještě podpořit zahříváním, což je metoda, která již byla na KMF MFF využita například pro kontrolovanou přípravu nanočástic TiO_2 [47] nebo Nb_2O_5 [48], a které jsme se věnovali v této práci.

Tato práce se věnuje přípravě nanočástic oxidů vanadu a titanu. Přípravou nanočástic a tenkých vrstev oxidů vanadu se zabývala již moje bakalářská práce „Syntéza nanočástic pomocí plynových agregačních zdrojů“. [46] Kromě jiného jsme studovali oxidaci vanadových nanočástic při jejich zahřívání. Nanočástice byly zahřáty na 150, 250, 350, 450 a 550 °C po dobu 1 h a poté pozorovány ve skenovacím elektronovém mikroskopu při zvětšení 100 000x. Chemická struktura nanočástic v průběhu zahřívání byla analyzována rentgenovou difrakcí (XRD). Výsledky shrnuje obrázek 1.4. Bylo zjištěno, že nanočástice se s rostoucí teplotou ohřevu slévají ve větší krystalky. Navíc se mezi teplotami 250 a 300 °C dosud pouze povrchově zoxidovaný vanad skokově mění v oxid vanadičný (V_2O_5), což je nejstabilnější oxid vanadu. Mezi těmito dvěma stavy nebyl pozorován žádný mezistupeň.



Obrázek 1.4: Vlevo difrakční záznam vanadových nanočástic měřený v průběhu zahřívání, vpravo fotografie ze SEM pro vzorek nezahřátý a vzorky zahřáté na 150, 250, 350, 450 a 550 °C při zvětšení 100 000x. Převzato z mé bakalářské práce. [46]

1.2 Aplikace

Jak bylo uvedeno již dříve, nanočástice mají velký aplikační potenciál. To platí i o nanočásticích oxidů kovů, které nalézají uplatnění například při výrobě a uchovávání energie, (foto)katalýze, jako senzory plynů či pro biodetekci. Některé oxidy kovů dále vykazují schopnost měnit své optické vlastnosti v závislosti na vnějších podnětech. V závislosti na typu podnětů tak mluvíme o termochromním (změna vlastností s teplotou), fotochromním (změna vlastností s osvitem), elektrochromním (změna vlastností vyvolaná přiloženým napětím) či chemochromním (změna při změnách chemického okolí) chování. Tohoto jevu je možné využít v celé řadě aplikací, jako jsou například "chytrá" okna, senzory či spínací prvky. V rámci této práce byly testovány možnosti použití nanočástic oxidů vanadu a titanu jako termochromních materiálů, jako platform pro fotokatalýzu či pro biodetekci. V následujících podsekcích budou tyto aplikace stručně představeny.

1.2.1 Termochromní chování

Termochromní chování některých materiálů znamená, že v závislosti na teplotě se mění jejich optické vlastnosti. [49] U anorganických látek se obvykle vlastnosti mění vratně a často souvisí se změnou krystalické struktury materiálu. [50] Změna nastává při teplotě, která se nazývá *teplota přechodu* (transition temperature). Ač je tato teplota specifická pro každý termochromní materiál, lze ji měnit přidáním příměsí. U látek v pevném skupenství se také typicky objevuje hystereze, tedy teplota přechodu je při ochlazování nižší než při zahřívání. [51] Jako možné aplikace se přirozeně nabízí elektricky či opticky spínací zařízení aktivovaná teplotou, tedy například různé druhy senzorů. [52]

Pravděpodobně nejznámějšími termochromními oxidy kovů jsou oxidy vanadu. Oxid vanadičitý (VO_2) má jako objemový materiál teplotu přechodu asi 68°C . Při této teplotě se mění jeho krystalová struktura z monoklinické na tetragonální. Navíc přechází z polovodivé fáze do vodivé, takže vykazuje znatelný skok v rezistivitě. [53] Z hlediska aplikací je však nejdiskutovanější změna v propustnosti infračerveného záření. Pod teplotou přechodu je VO_2 vysoce propustný, nad ní však velkou část absorbuje či reflektuje. [54] Některé výzkumy také ukázaly, že teplotu přechodu VO_2 lze snižovat přidáním wolframové příměsí, a to i o desítky $^\circ\text{C}$. [55]

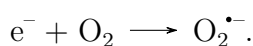
Termochromní je i oxid vanadičný (V_2O_5). V případě tohoto oxidu je při 257°C [52] dobře viditelná výrazná změna barvy. Jasně žlutý materiál se při zvyšování teploty mění v sytě oranžový. [56] Stejně jako oxid vanadičitý se i V_2O_5 s teplotou mění z polovodiče na vodič.

1.2.2 Fotokatalýza

Fotokatalytické vlastnosti spočívají v rozkladu organických molekul na jeho povrchu na menší molekuly. Oxidy kovů jsou převážně polovodivé materiály s poměrně širokým zakázaným pásem (např. energie zakázaného pásu TiO_2 je $3,2\text{eV}$ [57]). Proto je k aktivaci jejich katalytických vlastností potřeba ultrafialové (ultraviolet — UV) záření, které má dostatečně vysokou energii. Elektrony získají při ozáření energii k přeskoku do vodivostního pásu a ve valenčním pásu po nich zůstávají díry. [22] Díry (h^+) mohou reagovat s vzdušnou vlhkostí (H_2O) nebo hydroxidovými anionty (OH^-) naadsorbovanými na povrchu oxidů kovu za vzniku hydroxidových radikálů:



Elektrony (e^-) ve vodivostním pásu mohou zase reagovat se vzdušným kyslíkem naadsorbovaným na povrchu oxidu kovu za vzniku kyslíkových radikálů:



Tyto vysoce reaktivní radikály rozkládají organické molekuly za vzniku menších volatilních molekul, které v plynné formě odcházejí do atmosféry. Mezi tyto molekuly patří například CO_2 nebo $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$. [58]

Z výše uvedeného je zřejmé, že pro efektivní fotokatalýzu je důležité dostatečné množství párů elektron-díra. Ty však mohou rekombinovat dříve než zinteragují s kyslíkem či molekulou vody přítomnými na povrchu oxidu. Jednou z možností, jak tento nežádoucí jev potlačit, je výrazným způsobem zmenšit rozměr

oxidových struktur. Není proto překvapivé, že v poslední době je v oblasti fotokatalýzy značná pozornost věnována zejména fotoaktivním materiálům ve formě nanočástic či jiných nanostruktur. Mezi různými typy fotokatalyzátorů je pravděpodobně nejvíce prostudován oxid titaničitý (TiO_2). Tento cenově dostupný oxid, který se může vyskytovat ve třech různých krystalických formách (anatas, rutil a brookit), je chemicky a fotolyticky stabilní a korozi odolný materiál, který vykazuje nízkou toxicitu. Nevýhodou TiO_2 je však relativně velký zakázaný pás, což má za následek, že pro fotokatalýzu je využitelné jen záření v UV oblasti. Z tohoto důvodu se hledají postupy, jak snížit velikost zakázaného pásu, či další alternativní materiály.

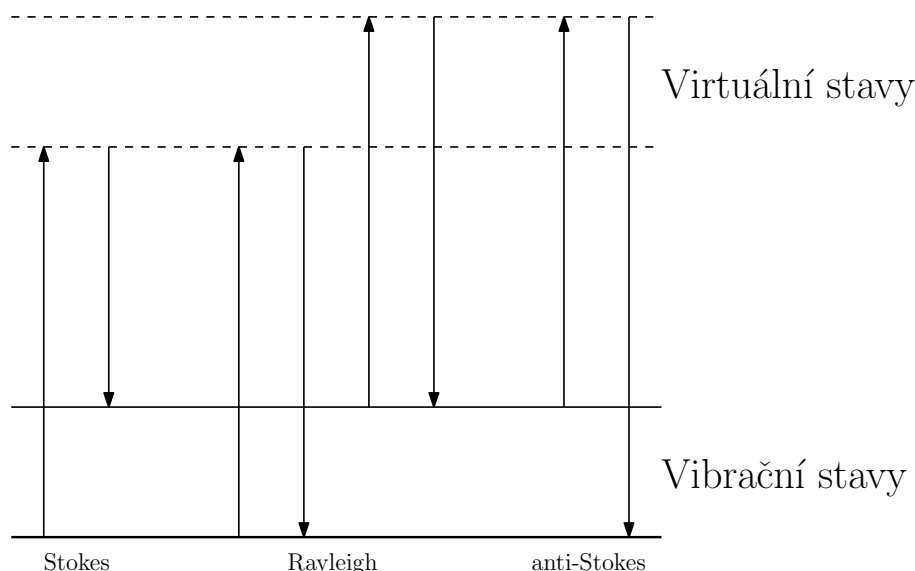
1.2.3 Povrchem zesílená Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie je nedestruktivní metoda využívaná především k detekci a identifikaci organických molekul. Energie vibrací molekul, tedy periodických změn vazebných délek a úhlů, je kvantovaná a charakteristická pro každou molekulu. Ramanova spektroskopie zaznamenává symetrické valenční vibrace (změny vazebných délek), protože ty způsobují velké změny polarizovatelnosti.

Pokud ozáříme vzorek monochromatickým zářením, můžeme pozorovat dva druhy rozptylů:

1. *Rayleighův rozptyl* je pružný a také častější. Frekvence rozptýleného záření je stejná jako frekvence dopadajícího (ν_0). [59]
2. *Ramanův rozptyl* je nepružný. Nastat mohou opět dvě možnosti:
 - Molekula v základním stavu přijme energii, je vybuzena do stavu virtuálního a poté padá do stavu excitovaného, který má energii vyšší než stav základní. Vyžářený foton pak má frekvenci $\nu_0 - \nu_M$, která je menší než frekvence dopadajícího fotonu. [59] Tento typ rozptylu nazýváme *Stokesův*. [60]
 - Pokud je naopak již před ozářením molekula v excitovaném stavu, může se opět přes virtuální stav dostat zpět do stavu základního. Vyžářený foton má frekvenci $\nu_0 + \nu_M$, tedy větší než foton dopadající. [59] Tento typ rozptylu nazýváme *anti-Stokesův*. [60]

Nutno podotknout, že virtuální stavy nejsou skutečnými stavy molekuly a jejich energie souvisí s energií dopadajícího záření. Schéma přechodů v molekulách při interakci s fotony je zakresleno v obrázku 1.5.



Obrázek 1.5: Schéma přechodů molekuly mezi energetickými stavy při interakci s monochromatickým zářením.

Potřebnou informaci nám dává rozdíl energetických hladin molekuly a tím i rozdíl frekvencí dopadajícího a rozptýleného záření. Rayleighovsky rozptýlené fotony tedy nepotřebujeme. Stejně tak se v Ramanově spektroskopii obvykle nevyužívají anti-Stokesovy přechody. Dávají stejné rozdíly frekvencí jako Stokesovy (okolo Rayleighova jsou symetricky rozloženy), ale jejich signál je slabší. [60] Detekované fotony jsou zaznamenávány do spektra podle vlnočtu, což je převrácená hodnota jejich vlnové délky a uvádí se v cm^{-1} . Tato veličina bývá ve spektrech nazývána *Ramanův posun* (Raman shift).

Hlavní nevýhodou Ramanovy spektroskopie je velmi nízký signál a tím i nízký detekční limit. [59] Řádové zesílení signálu nabízí povrchem zesílená Ramanova spektroskopie (anglicky surface enhanced Raman spectroscopy — SERS). Metoda spočívá v tom, že se analyzovaný vzorek nanese na drsný (nanostrukturovaný) kovový povrch.

Pokud na kov dopadá záření, elektronový plyn v něm začne kolektivně oscilovat. Tyto oscilace nazýváme *plazmony*. [60] Pokud by kovový povrch byl hladký, osciloval by elektronový plyn jen ve směru rovnoběžném s povrchem, což vede pouze k absorpci dopadajícího záření. Zdrsněný povrch umožňuje oscilace ve směru kolmém k povrchu, což způsobuje rozptyl. Při Ramanově spektroskopii se obvykle využívá monochromatické záření ve viditelné oblasti. Elektronový plyn vzácných kovů, jako jsou zlato nebo stříbro, osciluje s frekvencí srovnatelnou s frekvencí viditelného světla. Tato shoda vyvolává excitaci plazmonů, která výrazně zvyšuje lokální elektrické pole působící na molekuly naadsorbované na kovovém povrchu. Molekuly jsou obklopeny elektrony s velkou volností pohybu, což vede ke zvýšení polarizovatelnosti elektronů v molekulách. Tento princip nazýváme *elektromagnetické zesílení* (electromagnetic enhancement). [60]

Existuje však i jiný typ zesílení — *chemické zesílení* (chemical enhancement), které je spojeno s přenosem náboje. Ten se realizuje v případě, že analyzované molekuly tvoří s materiálem povrchu chemickou vazbu. Při vytvoření vazby vznikají nové elektronové stavy. Obvykle se tento typ zesílení objevuje u polovodičů

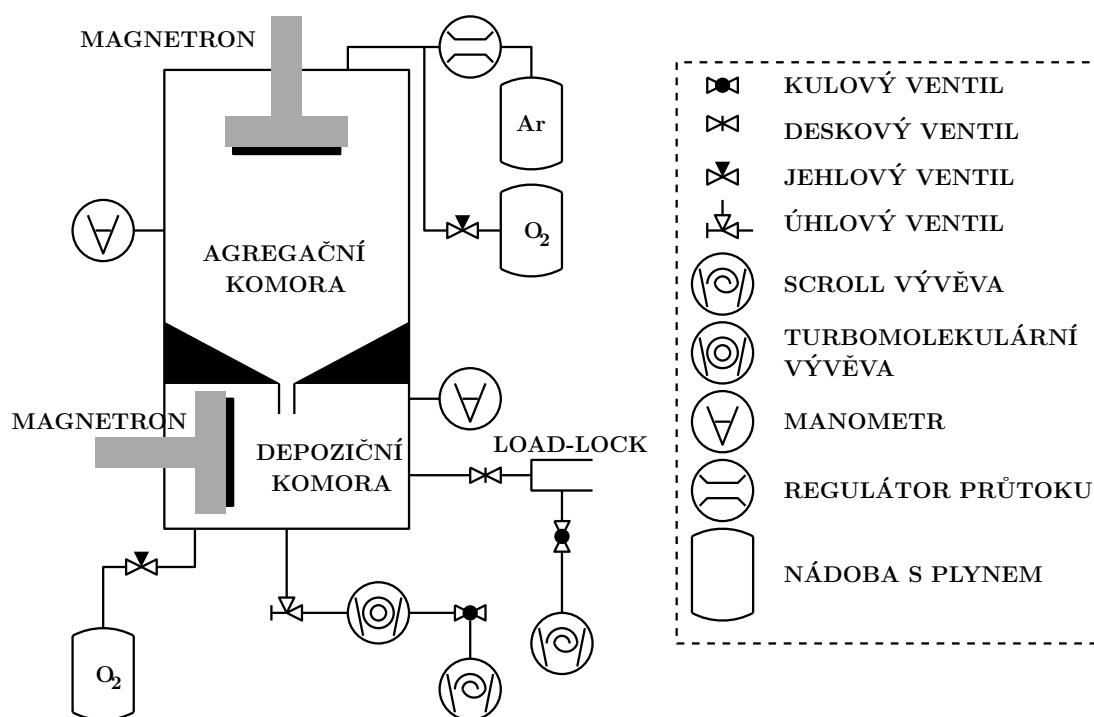
jako je například TiO_2 , ZnO , ZnS nebo CdTe . [61, 24, 23] Mezi polovodičem a organickými molekulami se přenáší elektrony (tzv. *photon-induced charge transfer*) a opět se zvyšuje polarizovatelnost. [60] V poslední době byly publikovány i první studie, které prokázaly SERS efekt nanočástic V_2O_5 . [62, 63]

2. Použité experimentální vybavení a metody

2.1 Depoziční systém

Naprašování tenkých Ag vrstev se odehrávalo v depoziční komoře, v níž byl umístěn planární, vodou chlazený magnetron. K terči byl připevněn stříbrný terč o průměru 3" a tloušťce 0,125" od společnosti Kurt J. Lesker (čistota: 99,99%). Magnetron byl napájen zdrojem stejnosměrného napětí Prevac M600DC-PS vybaveným automatickým zhášením oblouků.

Pro přípravu nanočástic byl na depoziční komoru nainstalován vodou chlazený plynový agregační zdroj o vnitřním průměru 100 mm a celkové délce 200 mm. Od depoziční komory jej oddělovala fokusační štěrba o délce 20 mm a vnitřním průměru 3,5 mm. V plynovém agregačním zdroji byl umístěn další planární, vodou chlazený magnetron, na nějž byl připevněn vanadový, nebo titanový terč (průměr 3", tloušťka 0,125", Kurt J. Lesker, čistota V 99,9 %, Ti 99,5 %). Tento magnetron byl napájen zdrojem stejnosměrného napětí Advanced Energy MDX 500. Tzv. *fokusační délka* (vzdálenost magnetronu od fokusační štěrby) byla 120 mm.



Obrázek 2.1: Vakuové schéma aparatury pro přípravu nanočástic.

Tenké vrstvy i nanočástice byly připravovány ve vysokém vakuu. Vakuové schéma aparatury je zobrazeno na obrázku 2.1. Depoziční komora byla čerpána scroll vývěvou XDS 10 (Edwards), a to z atmosférického tlaku do jednotek Pa. Dosažení tlaku řádově desetin Pa umožňovalo přidání turbomolekulární vývěvy Pfeiffer TMH 261 P. Mezi vývěvami se nacházel kulový ventil a od depoziční komory je odděloval manuální úhlový ventil, kterým se dala nastavit rychlost

čerpání a tím i tlak v depoziční komoře. Tlak v depoziční komoře byl měřen manometrem Pfeiffer Vacuum CCR 365 s rozsahem do 13,3 Pa. Tlak v plynovém agregačním zdroji byl měřen kapacitním manometrem MKS Baratron s rozsahem do 133 Pa.

Aby se při vkládání a vyndávání vzorku nemusela vždy zavzdušňovat celá aparatura, byla depoziční komora opatřena menší komůrkou, tzv. *load-lock*. Load-lock byl čerpán menší scroll vývěvou XDS5 Edwards, od níž byl oddělen kulovým ventilem. Od depoziční komory byl oddělen deskovým ventilem.

Do depoziční komory při přípravě tenkých vrstev a do plynového agregačního zdroje při přípravě nanočástic byl přiveden argon (čistota 99,996 %). Jeho průtok do aparatury byl nastaven regulátorem průtoku MKS s rozsahem 20 sccm. Scm je zkratka anglického *standard cubic centimeters per minute* a měří průtok v cm^3/min za normálních podmínek. Navíc se do aparatury dal přidat kyslík (čistota 99,5 %), jehož množství bylo nastavováno jehlovým ventilem.

Depoziční komora byla vybavena oknem o průměru 100 mm. Ve stěnách obou komor se navíc nacházelo několik diagnostických portů. Fotografie aparatury je na obrázku 2.2.



Obrázek 2.2: Fotografie aparatury pro přípravu nanočástic.

2.2 Analytické metody

2.2.1 Křemenné mikrováhy

Ke sledování stability depozice byly využity křemenné mikrováhy (quartz crystal microbalance — QCM). Mikrováhy jsou tvořeny křemenným diskem, k němuž jsou v obou stran připojeny elektrody. Křemen je piezoelektrický materiál, takže přivedení elektrického napětí na něm způsobuje mechanickou odezvu. Střídavé napětí tak vytváří vibrace krystalu, jejichž frekvenci měříme. [64] Snížení frekvence oscilací značí nanesení filmu hmotnosti m_f podle vztahu:

$$\Delta f = -f_0^2 m_f / K, \quad (2.1)$$

kde f_0 je rezonanční frekvence samotného krystalu a K je konstanta. [65] Pokud známe hustotu nanesené vrstvy a plochu krystalu, můžeme z hmotnosti filmu vypočítat i jeho tloušťku.

V našich měřeních byly mikrováhy využívány především ke sledování stability, nárůstu či poklesu depoziční rychlosti v čase a v závislosti na podmínkách depozice. Použit byl křemenný krystal pokrytý zlatem od společnosti Krystaly, a.s. s rezonanční frekvencí 5 MHz.

2.2.2 Skenovací elektronová mikroskopie

Při analýze našich vzorků byla nejvyužívanější metodou skenovací elektronová mikroskopie (scanning electron microscopy — SEM). K zobrazování povrchů vzorků zde slouží pohyblivý, fokusovaný svazek elektronů, které nazýváme *primárními elektrony*. Fokusaci i pohyb svazku zajišťuje elektronová optika. Aby elektrony před dopadem na vzorek neinteragovaly s jinými atomy, je třeba zdroj elektronů, optiku i komoru se vzorkem držet ve vakuu. Kromě kompatibility s vakuem od vzorků požadujeme, aby byly vodivé. Nevodivé vzorky se dopadajícími elektrony nabíjí. To vytváří záporný potenciál, který ovlivňuje dráhu dalších elektronů a zkresluje tak výsledný obraz.

Ze skenovacího elektronového mikroskopu se využívají zejména následující 3 typy signálů:

- *Sekundární elektrony* jsou elektrony vyražené dopadajícím svazkem z obalů atomů na povrchu vzorku. Oproti primárním elektronům mají ty sekundární velmi nízkou energii. Jejich střední volná dráha uvnitř vzorku je velmi malá a detekujeme je tak jen z tenké povrchové vrstvy vzorku. [66] Tento signál se používá právě k určení morfologie. Čím větší je úhel mezi dopadajícím svazkem a zkoumanou ploškou vzorku, tím větší množství sekundárních elektronů detekujeme. Šikmé povrchy se tak jeví světlejší než plochy kolmé ke směru pohybu primárních elektronů.
- *Zpětně odražené elektrony* jsou primární elektrony odražené od vzorku. Mají téměř stejnou energii jako elektrony z dopadajícího svazku. Zpětně odražené elektrony nám umožňují pozorovat materiálový kontrast, protože těžší prvky rozptylují elektrony více. Těžší prvky tak budou na výsledném obrázku vypadat světlejší. Zpětně odražené elektrony se také dají využít k zobrazování krystalografické orientace zrn. Orientační kontrast vzniká v dů-

sledku toho, že elektrony dopadající rovnoběžně se systémem krystalografických rovin mohou pronikat hlouběji do vzorku. Pokud elektrony dopadají na krystalografické roviny pod větším úhlem, odrážejí se s větší intenzitou a zrna tak jsou zobrazena jako světlejší. [67]

- Nárazem primárního elektronu může dojít k vyražení elektronu z vnitřní slupky atomu. Vzniká díra, která je poté zaplněna elektronem z některé z vyšších energetických hladin. Při tomto přechodu je emitováno *charakteristické rentgenové záření*. Energie záření je rovna rozdílu energií hladin, mezi kterými elektron přskočil, a protože jsou tyto hodnoty charakteristické pro každý prvek, dá se tímto způsobem provést kvalitativní analýza vzorku. Z poměru intenzit signálu na jednotlivých energiích lze také zjistit, v jakém poměru jsou které prvky ve vzorku obsaženy. Tato metoda analýzy bývá označována jako EDS nebo EDX podle anglického energy dispersive X-ray spectroscopy. [68]

Pro analýzu vzorků byl využit mikroskop JSM-7900F (JEOL), který umožňuje měřit při zvětšení až 1 000 000x. Rozsah nastavitelného napětí mikroskopu je 0,01–30 kV. Mikroskop je též vybaven EDX detektorem JED-2300 (JEOL). Při našich měřeních bylo využíváno zvětšení 20 000x–200 000x a napětí 15–20 kV.

2.2.3 Rentgenová difrakce

Rentgenová difrakce (X-ray diffraction — XRD) se používá ke studiu krystalové struktury materiálů. Využíváme monochromatické rentgenové záření, jehož vlnová délka je srovnatelná se vzdáleností atomů v látce. Pro získání signálu v metodě XRD potřebujeme, aby byl vzorek krystalický, tedy aby se v něm vyskytovaly roviny atomů, které jsou od sebe vzdálené s konstantní *mezirovinnou vzdáleností* d . Záření dopadající pod úhlem θ se rozptyluje na jednotlivých atomových rovinách a následně spolu interferují. Abychom pozorovali signál, musí být splněna podmínka konstruktivní interference, která požaduje, aby dráhový rozdíl interferujících paprsků byl roven celočíselnému násobku vlnové délky λ . Celkově nám to dává *Braggovu difrakční podmínku* [69]:

$$2d \sin\theta = n\lambda. \quad (2.2)$$

V závislosti na rozptylovém úhlu θ dostaneme v difraktogramu sadu píků, které odpovídají různým krystalografickým rovinám. Výsledný záznam je pak srovnán s daty v krystalografických databázích. Tato nedestruktivní metoda umožňuje určit chemické složení materiálu, polohy atomů a vazebné délky a úhly. Změnu krystalové struktury lze měřit i při současném zahřívání.

Měření bylo provedeno na difraktometru Rigaku SmartLab s rotující Cu anodou o výkonu 9 kW.¹

¹Měření XRD a zpracování výsledků byla provedena RNDr. Terezou Košutovou, Ph.D. a RNDr. Milanem Dopitou, Ph.D. na Katedře fyziky kondenzovaných látek MFF UK.

2.2.4 UV-Vis spektrofotometrie

UV-Vis spektrofotometrie měří, jakou část záření propustí, nebo naopak pohltí vzorek v závislosti na vlnové délce procházejícího záření, a to ve viditelné a části ultrafialové oblasti. Veličina, která popisuje, jaká část záření prošla, se nazývá *transmittance* T a je definována jako poměr intenzity prošlého záření I a intenzity dopadajícího záření I_0 :

$$T = I/I_0. \quad (2.3)$$

Část záření, které vzorek pohltí, popisuje absorbance A , která je definována jako záporně vzatý logaritmus transmittance:

$$A = -\log(T) = -\log(I/I_0). \quad (2.4)$$

Vztah mezi absorbancí a tloušťkou vrstvy d , kterou záření prochází, se nazývá Lambert-Beerův zákon [70] (parametr α označujeme jako *absorpční koeficient*):

$$A = \alpha d. \quad (2.5)$$

Z UV-Vis spektra se dá u polovodičů pomocí tzv. *Taucova grafu* určit šířku optického zakázaného pásu. Šířka zakázaného pásu je energie potřebná k excitaci elektronu z valenčního pásu do vodivostního pásu. Metoda určení vychází z předpokladu, že absorpční koeficient α lze vyjádřit následovně [71]:

$$(\alpha h\nu)^{1/\gamma} = B(h\nu - E_g). \quad (2.6)$$

h je Planckova konstanta, ν frekvence fotonu, E_g šířka zakázaného pásu a B konstanta. Faktor γ je pro přímý elektronový přechod roven $\frac{1}{2}$ a pro nepřímý 2.

Šířku optického zakázaného pásu určíme tak, že nejprve vyneseme graf závislosti $(\alpha h\nu)^{1/\gamma}$ na energii, přičemž α se z absorbance určí podle Lambert-Beerova zákona. Poté se oblast prudkého lineárního nárůstu $(\alpha h\nu)^{1/\gamma}$ fituje lineární funkcí a její průsečík s osou x dává šířku zakázaného pásu.

UV-Vis spektrofotometrie byla využita k analýze optických vlastností a měření byla provedena spektrofotometrem Hitachi U-2900. Rozsah vlnových délek u tohoto spektrofotometru je 190–1100 nm, ale v našich měřeních byl využit pouze rozsah 325–1100 nm. Jako substrát bylo u analyzovaných vzorků použito sklo. Druhý kus skla byl do spektrofotometru vložen jako referenční.

2.2.5 Elipsometrie

Elipsometrie měří optické vlastnosti tenkých vrstev. Na vzorek dopadá lineárně polarizované světlo a je studována změna jeho polarizace při odrazu od vzorku, která je obecně eliptická. Změna polarizace je charakterizována 2 parametry — poměrem amplitud ψ a změnou fáze Δ . Světlo dopadající na vzorek i to odražené rozdělíme na dvě složky — složka s kmitá kolmo k rovině dopadu a složka p kmitá paralelně. Poměr amplitud kolmé složky odraženého a dopadajícího světla označíme r_s . Stejný poměr amplitud, ovšem paralelní složky, označíme r_p . Měřená veličina je komplexní poměr odrazivosti ρ_r , a je dána vztahem [72]

$$\rho_r = \frac{r_p}{r_s} = \tan(\psi) \exp(i\Delta). \quad (2.7)$$

Měření samotné nám nedá přímo žádnou fyzikální veličinu popisující vlastnosti studovaného vzorku. K získání optických parametrů (komplexní index lomu, extinkční koeficient atd.) či dalších vlastností vzorku, jako jsou např. tloušťka jednotlivých vrstev nebo drsnost, je třeba nejprve vytvořit numerický model, který na základě odhadnutých parametrů vzorku (materiály, tloušťka atd.) předpoví výsledek měření. [73] S naměřenými daty se poté model srovnává a podle potřeby upravuje, dokud si dostatečně dobře neodpovídají. Elipsometrie je metoda rychlá a nedestruktivní. Měření lze provádět i v závislosti na čase či jiných vnějších parametrech (např. teplota). Navíc se na rozdíl od ostatních optických metod dá používat při denním světle, které je nepolarizované, takže nezakresluje výsledky.

V této práci byla elipsometrie použita ke studiu optických vlastností nanočásticových vrstev v závislosti na teplotě. Jako substrát byl použit křemík, protože má vysokou odrazivost. K měření teploty sloužil platinový odporový teploměr PT1000. Využit byl elipsometr M-2000DI (J. A. Woollam Co., Inc.) pracující v rozsahu 192–1690 nm. ²

2.2.6 Měření rezistivity

Rezistivita je materiálový parametr, jejíž určení u tenkých, homogenních, planoparalelních vzorků se provádí van der Pauwovou metodou. Jedná se o čtyřbodovou metodu, kde se pro přívod proudu a pro měření napětí používají 2 oddělené dvojice kontaktů. Výsledky nám potom nezakresluje kontaktní odpor v místě dotyku kontaktu a vzorku a odpor šíření. Van der Pauwova metoda umožňuje umístit kontakty po obvodu vzorku libovolného tvaru, aniž bychom museli znát jejich přesnou pozici či vzdálenosti. Body na obvodu vzorku označme postupně A, B, C, D. Na tato místa můžeme připojit jak proudový kontakt, tak kontakt pro měření napětí. Připojíme-li proudové kontakty na místa A a B a napěťové kontakty na místa C a D, dostaneme veličiny I_{AB} a U_{CD} . Poměr napětí ku proudu je odpor R_{ABCD} . Připojíme-li proudové kontakty na místa B a C a napěťové kontakty na místa D a A, dostaneme veličiny I_{BC} a U_{DA} . Jejich poměr je odpor R_{BCDA} . Pro určení rezistivity ρ potřebujeme znát ještě tloušťku vzorku t . Pak platí [74]:

$$\rho = \frac{\pi t}{\ln(2)} \left(\frac{R_{ABCD} + R_{BCDA}}{2} \right) f \left(\frac{R_{ABCD}}{R_{BCDA}} \right). \quad (2.8)$$

f je opravná funkce, která je pro symetrické vzorky, kde $\frac{R_{ABCD}}{R_{BCDA}} \approx 1$, přibližně rovná jedné.

V této práci nás zajímala změna vodivosti s teplotou. Měření bylo provedeno v kryostatu Janis Research VPF-475, který byl využit jako pec v rozsahu teplot 32–97 °C. Kontrolu teploty zprostředkoval regulátor teploty LakeShore 330, teplota byla měřena termočlánkem. Dále byl využit zdroj proudu Keithley 6220, nanovoltmetr Keithley 2128A a spínací systém Keithley 7002 s multiplexními kartami Keithley 7011-S Quad 1x10. ³

²Měření a vyhodnocení dat bylo provedeno ve spolupráci s Mgr. Jaroslavem Kousalem, Ph.D. na Katedře makromolekulární fyziky MFF UK.

³Měření a vyhodnocení dat bylo provedeno ve spolupráci s RNDr. Janem Prokešem, CSc. na Katedře makromolekulární fyziky MFF UK.

2.2.7 Povrchem zesílená Ramanova spektroskopie

Experimenty byly provedeny na konfokálním Ramanově mikrospektrometru LabRam HR800 (Horiba Jobin-Yvon) využívajícím helium-neonový laser s vlnovou délkou 632,8 nm a výkonem 0,02 mW. Systém je vybaven difrakční mřížkou se 300 štěrbinami/mm a kapalným dusíkem chlazeným CCD detektorem.⁴

⁴Měření a vyhodnocení dat bylo provedeno prof. RNDr. Markem Procházkou, Ph.D. na Fyzikálním ústavu MFF UK.

3. Výsledky

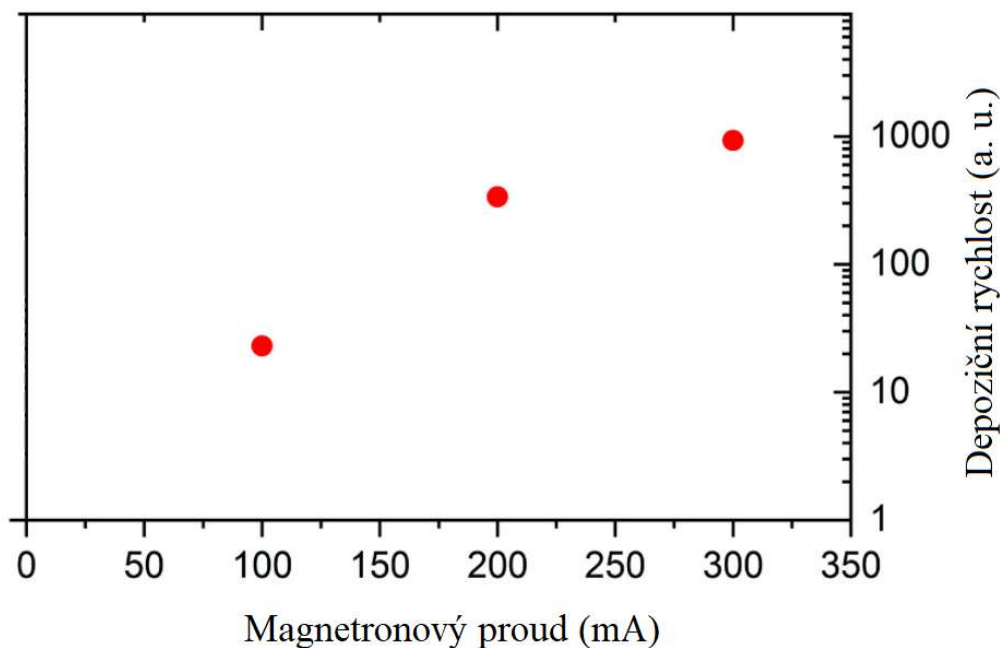
V této kapitole budou představeny nejdůležitější výsledky dosažené v průběhu předkládané diplomové práce. V sekci 3.1 bude věnována pozornost přípravě, charakterizaci a využití nanočástic vanadu a jeho oxidů. Sekce 3.2 se bude zabývat titanem a TiO_2 .

3.1 Nanočástice vanadu

V první části diplomové práce jsme se věnovali přípravě nanočástic vanadu a jeho oxidů. Tato část práce navazuje na moji bakalářskou práci „Syntéza nanočástic pomocí plynových agregačních zdrojů“. [46] Rozšíření dosavadních výsledků se týká možnosti ovlivnění tvaru a velikosti nanočástic změnou depozičních podmínek a přípravy oxidových nanočásticových vrstev vhodných pro různé aplikace.

3.1.1 Podmínky depozice vanadových nanočástic

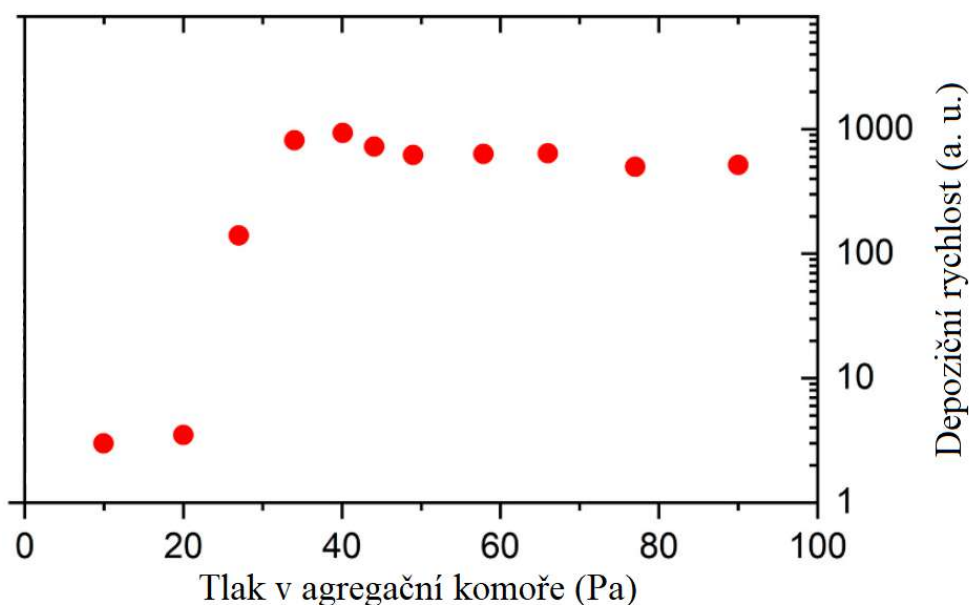
Podmínky depozice silně ovlivňují depoziční rychlost, ale, jak bude ukázáno v této podsekcí, i tvar a velikost nanočástic. Měření depoziční rychlosti se provádí pomocí křemenných mikrovah. Nanočástice z této podsekcce byly analyzovány pomocí SEM, takže byly všechny naneseny na dopovaný křemíkový substrát. Zafixujeme-li tlak v agregační komoře na 40 Pa, pozorujeme nárůst depoziční rychlosti s rostoucím magnetronovým proudem (obrázek 3.1).



Obrázek 3.1: Závislost depoziční rychlosti na magnetronovém proudu při tlaku v agregační komoře 40 Pa.

S vyšším proudem je z terče odprašováno větší množství atomů vanadu, které následně formují nanočástice. Ačkoliv vyšší magnetronový proud znamená vyšší depoziční rychlost, a budeme jej tedy chtít maximalizovat, musíme být se zvyšováním proudu opatrní. Bombardováním terče argonovými ionty se velká část jejich energie přenáší do terče, který se tak zahřívá. Při příliš vysoké energii iontů, která je ovlivňována právě velikostí magnetronového proudu, nestačí připojené vodní chlazení teplo odvádět a terč se může začít tavit. Mimoto při vyšších magnetronových proudech dochází k výrazně vyššímu ohřevu vznikajících nanočástic, což ve svém důsledku limituje jejich tvorbu a následný růst. Abychom nezničili terč, proud byl nastaven maximálně na 300 mA.

Druhým parametrem, který můžeme snadno měnit, je tlak v agregační komoře. Zafixujeme magnetronový proud na 300 mA a sledujeme závislost depoziční rychlosti na tlaku v agregační komoře. Obrázek 3.2 ukazuje, že závislost depoziční rychlosti na tlaku není monotónní a maxima nabývá při tlaku 40 Pa. Kvantitativně obdobná závislost depoziční rychlosti nanočástic na tlaku v agregační komoře byla pozorována i pro další typy kovových nanočástic (např. Pt [38], Cu [75]).



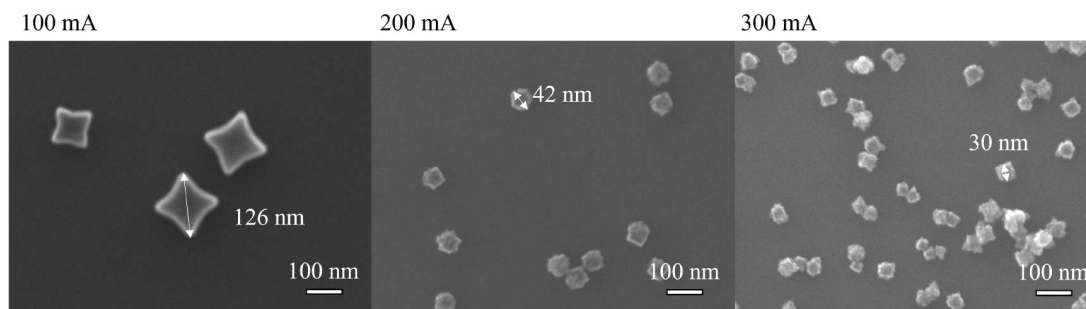
Obrázek 3.2: Závislost depoziční rychlosti na tlaku v agregační komoře při magnetronovém proudu 300 mA.

Závislost depoziční rychlosti na agregačním tlaku je možné vysvětlit následujícím způsobem. Při nízkých tlacích je rychlostní konstanta trojsrážky 1.2 příliš nízká a vzniká málo stabilních zárodků, z nichž pak rostou nanočástice. Atomy, které se nespojí do větších agregátů, jsou příliš malé na to, aby je plyn proudící z agregační do depoziční komory strhával s sebou. Nepřispívají tak k depozici na substrát (popř. na křemenné mikrováhy) a jsou nanoseny na stěny vakuové komory. Se zvyšujícím se tlakem pozorujeme nejprve prudký nárůst depoziční rychlosti, jak se s rostoucím množstvím argonových atomů v agregační komoře zvyšuje pravděpodobnost trojsrážky. Při tlacích vyšších, než odpovídá maximu,

depoziční rychlost mírně poklesne. Tento pokles je možné vysvětlit různými jevy. V první řadě dochází se zvyšujícím se tlakem ke zmenšení střední volné dráhy iontů, která se stává kratší než je katodový sheat. V důsledku toho tak ionty při nárazu do terče mají nižší energii než při nižších tlacích. To následně vede k nižší efektivitě odprašování materiálu terče, a tedy i ke snížení množství materiálu dostupného pro tvorbu nanočástic. [39] Druhým možným jevem, který přispívá k poklesu depoziční rychlosti měřené krystalovými mikrovahami, je v našem případě mírný nárůst tlaku v depoziční komoře kvůli limitované čerpací rychlosti použité turbomolekulární vývěvy. To způsobuje zvýšenou divergenci svazku nanočástic a zvětšení depoziční stopy, a tudíž pokles počtu nanočástic deponovaných na jednotku plochy.

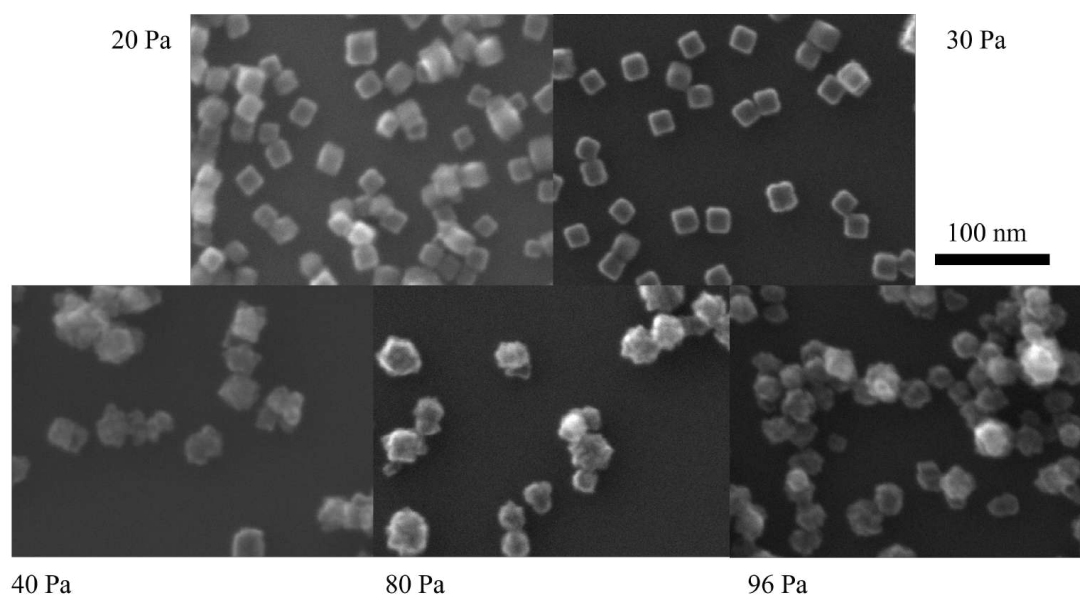
Kromě depoziční rychlosti se se změnou depozičních podmínek mění také tvar a velikost nanočástic. Zatímco při vyšších proudech a tlacích jsou nanočástice přibližně kulové a jejich povrch je velmi nepravidelný, při nižších proudech a tlacích tvoří krychličky s hladkým povrchem. Na obrázku 3.3 je vidět srovnání velikosti a tvaru nanočástic při stejném tlaku v agregační komoře 40 Pa, ale 3 různých magnetronových proudech — 100, 200 a 300 mA. Fotografie nanočástic pochází ze skenovacího elektronového mikroskopu. Kvůli velmi rozdílné depoziční rychlosti (viz obrázek 3.2) byl u každého proudu zvolen jiný depoziční čas, aby byl rozdíl ve tvaru a velikosti dobře pozorovatelný. Pro 100 mA byla doba depozice 15 min, pro 200 mA stačilo 30 s a pro 300 mA byl depoziční čas zkrácen na pouhých 15 s.

Rozdíl ve tvaru nanočástic souvisí s odlišným růstem nanočástic, který je řízen povrchovou difúzí atomů dopadajících na zárodek nanočástic. V případě malého magnetronového proudu na rostoucí nanočástici dopadá malé množství atomů. Ty následně mohou po povrchu nanočástice difundovat, přičemž rychlost difúze je výrazně odlišná na různých krystalografických rovinách. Jak bylo ukázáno ve studii [76], vzhledem k nižší povrchové migraci a difúzní bariéře na {110} povrchu dochází na tomto povrchu k rychlému růstu nanoostrůvků ve všech směrech (tzv. *Volmer-Weber růstový režim*). Naproti tomu na povrchu {100} je kvůli vysoké difúzní bariéře pohyb atomů limitován ve vertikálním směru. To vede k postupnému zplošťování ostrůvků a převážně k 2D růstu (tzv. *Franck-van der Merwe růstový režim*). Tento rozdíl má za následek, že původně kvazisférické nanočástice postupně získávají kubický tvar. Naproti tomu zvýšení magnetronového proudu vede k výrazně zvýšenému toku atomů na rostoucí nanočástice a tím i k potlačení role difúze. Z tohoto důvodu je při vyšších magnetronových proudech dominantní Franck-van der Merwe růstový režim a nanočástice si uchovávají tvar blízký původnímu kvazisférickému. Mimoto vede rostoucí magnetronový proud ke zvýšení energetického toku na rostoucí nanočástice [77], což jim usnadňuje zaujmout termodynamicky výhodnější sférický tvar.



Obrázek 3.3: Fotografie nanočástic ze SEM při různých magnetronových proudech a tlaku 40 Pa.

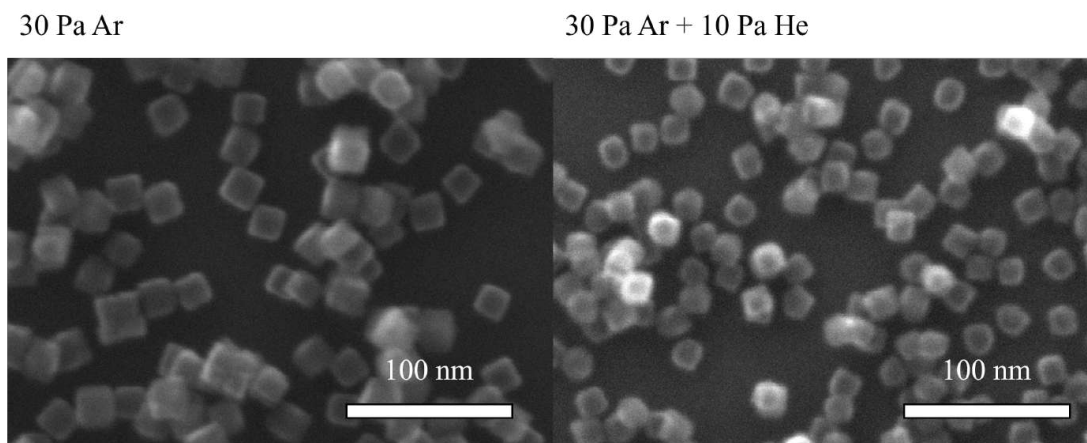
Na obrázku 3.4 je vidět srovnání nanočástic pod skenovacím elektronovým mikroskopem při fixovaném magnetronovém proudu 300 mA a 5 různých tlacích v agregační komoře — 20, 30, 40, 80 a 96 Pa. Změna tvaru z krychliček na nepravidelné kuličky nastává někde mezi tlaky 30 a 40 Pa, přičemž se dá předpokládat, že tento přechod je obdobně jako v případě magnetronového proudu spojen se zvýšeným proudem atomů na rostoucí nanočástice. I v tomto případě bylo nutné depoziční čas upravit. Pro 20 Pa byla depoziční doba 10 min, pro 30 Pa 30 s, pro 40 Pa opět 15 s, pro 80 Pa 1 min a pro 96 Pa 2 min.



Obrázek 3.4: Fotografie nanočástic ze SEM při různých tlacích v agregační komoře a magnetronovém proudu 300 mA.

Přestože změna magnetronového proudu ovlivňuje velikost nanočástic, tato změna jde ruku v ruce i se změnou jejich tvaru. Jak ukázaly naše experimenty, ovlivnění velikosti při zachování tvaru umožňuje přidání helia do pracovního plynu. Lehké atomy helia v průběhu trojsrážky odnáší přebytečnou energii efektivněji než těžší atomy argonu. [78] Tím se zvyšuje rychlost nukleace a při stejném množství odprášeného materiálu se tvoří větší množství nanočástic o menším poloměru. Tvar je však ovlivněn pouze tlakem argonu. Srovnání tvaru a velikosti nanočástic při 30 Pa čistého argonu a při 30 Pa argonu a 10 Pa helia je na ob-

rázku 3.5. Nutno ještě podotknout, že helium sice pomáhá upravit tvar nanočástic, ale výrazně snižuje depoziční rychlost, protože odprašování lehkým heliem je daleko méně efektivní než těžším argonem. Proto byl vzorek bez helia připravován 30 s, zatímco s heliem bylo potřeba 30 min.



Obrázek 3.5: Fotografie ze SEM — nanočástice deponované v čistém argonu 30 Pa a nanočástice deponované ve směsi 30 Pa argonu a 10 Pa helia.

Pro ostatní experimenty byly použity podmínky, při kterých je depoziční rychlost maximální. Shrnuty jsou v tabulce 3.1. Data z této podsekcce sloužila sloužila jako podklad článku „Tailoring the shape of vanadium nanoparticles produced by gas aggregation source“. [10]

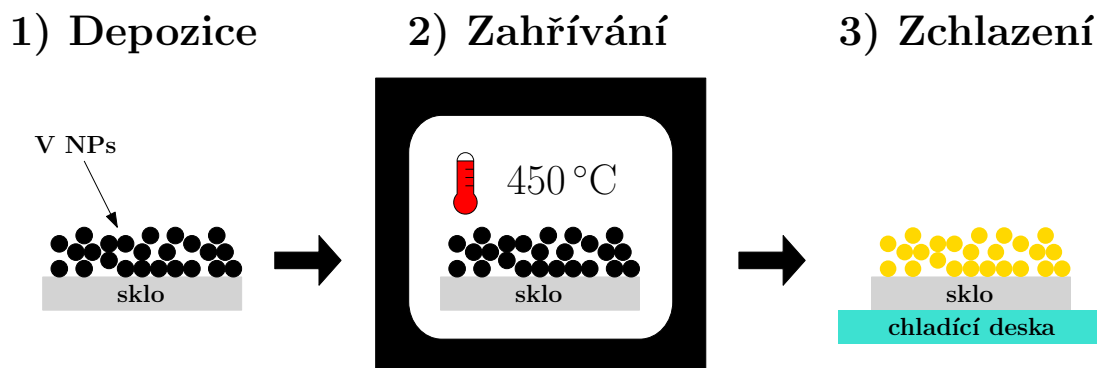
Parametr	Hodnota
Pracovní plyn	argon
Tlak v agregační komoře	40 Pa
Tlak v depoziční komoře	< 0,3 Pa
Proud	300 mA
Napětí	220–250 V

Tabulka 3.1: Podmínky pro depozici vanadových nanočástic.

3.1.2 Příprava a studium nanočástic VO₂

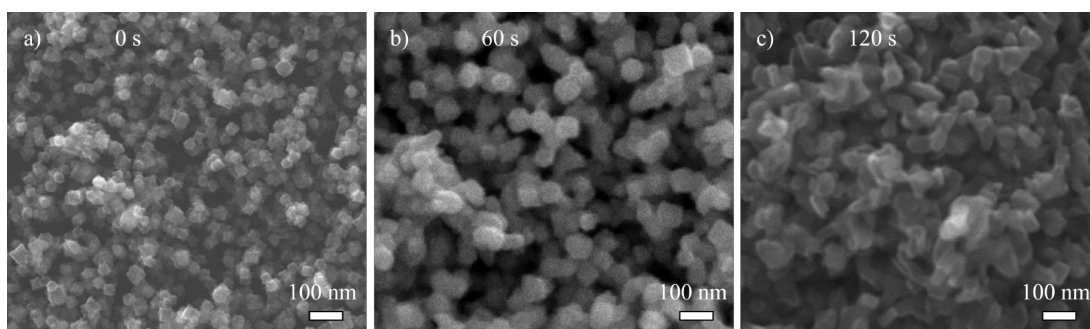
Oxidy kovů jsme připravovali tepelnou oxidací za atmosférického tlaku. V bakalářské práci se nám podařilo ex-situ oxidací připravit pouze V₂O₅. Zahřívání jsme totiž vzorek vždy na dlouhou dobu, alespoň 30 min. Nyní jsme se zaměřili i na velmi krátké časy zahřívání vanadových nanočástic (na 450 °C) a následné rychlé zchlazení. Tento postup byl inspirován prací [79], ve které bylo prokázáno, že je vhodný pro přípravu tenkých termochromních vrstev VO₂. Depozice trvala 2 min a jako substrát bylo zvoleno sklo (pro měření rezistivity a analýzu XRD), popř. křemík (SEM a elipsometrie). Schéma oxidace je na obrázku 3.6 (používáme zde zkratku NPs, což pochází z anglického nanoparticles a znamená nanočástice). Nanočástice byly nejprve na definovaný čas vloženy do pece předehřáté na 450 °C. Po uplynutí zvolené doby žhánání byly nanočástice vyjmuty z pece a umístěny na

studený kovový podklad, což vedlo k jejich rychlému ochlazení na pokojovou teplotu a tím zastavení další oxidace.



Obrázek 3.6: Schéma přípravy nanočástic VO₂.

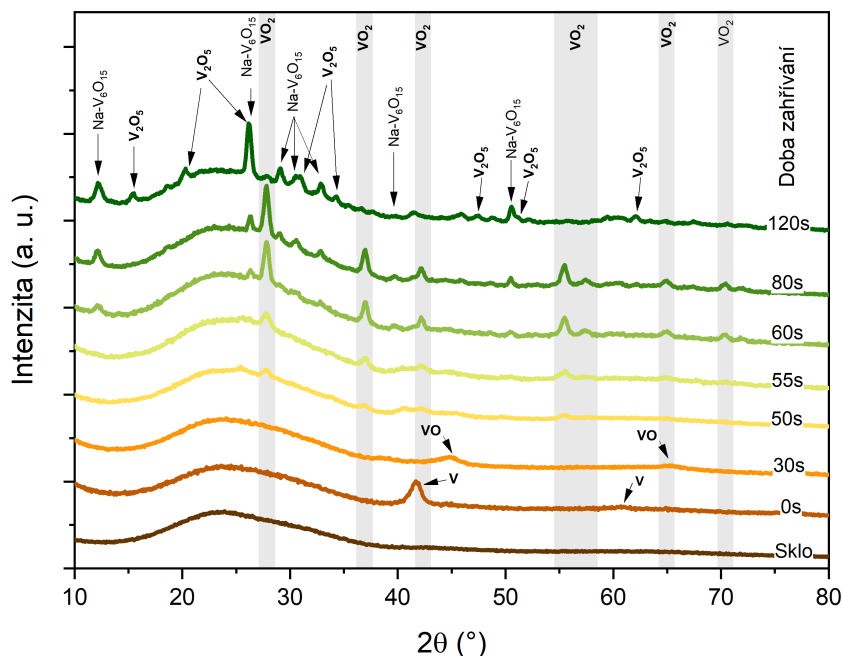
Testovány byly různé časy zahřívání až do 120 s. Jak se při zahřívání měnila morfologie nanočástic, jsme analyzovali skenovacím elektronovým mikroskopem. Původně téměř kulové vanadové nanočástice o průměru asi 40 nm se s prodlužující dobou v peci slévaly ve větší útvary nepravidelného tvaru. Fotografie ze SEM po 3 dobách oxidace (0 s, 60 s a 120 s) jsou vidět na obrázku 3.7.



Obrázek 3.7: Fotografie ze SEM — vanadové nanočástice a) nezahřáté, b) zahříváné 60 s, c) zahříváné 120 s.

Pozorována byla také změna krystalové struktury. Na obrázku 3.8 jsou zachycené difraktogramy různě dlouho zahříváných vanadových nanočástic. Pro úplnost je zahrnut i difraktogram skla, které sloužilo jako substrát. Od něj pochází velmi široký pík mezi 15° a 40°. Je vidět, že bez zahřátí jsou jedinými dalšími píky reflexe od kovového vanadu. S rostoucí dobou se postupně objeví píky VO, VO₂ a V₂O₅. Šedě jsou vyznačeny oblasti píků VO₂. Za povšimnutí také stojí, že čím déle byly nanočástice zahřívány, tím užší píky se v difraktogramech vyskytují. To je způsobeno zvětšováním krystalitů v nanočásticích. Mezi vyznačenými píky byly také detekované reflexe od Na–V₆O₁₅. Sodík pochází ze sodnovápenatého skla, které slouží jako substrát, a v průběhu zahřívání difunduje na povrch. Na základě těchto výsledků je možné konstatovat, že při pevně dané teplotě žíhání je možné kontrolou doby žíhání získat buď pouze VO₂ nanočástice (čas žíhání 60 s),

nebo čistě V_2O_5 nanočástice (delší žíhací časy). Tento výsledek, který kvalitativně odpovídá experimentům prováděným s naprašovanými tenkými vrstvami vanadu [79], otevírá možnost ke kontrole oxidového stavu výsledných nanočástic a tím i k dosažení jejich různých funkčních vlastností.

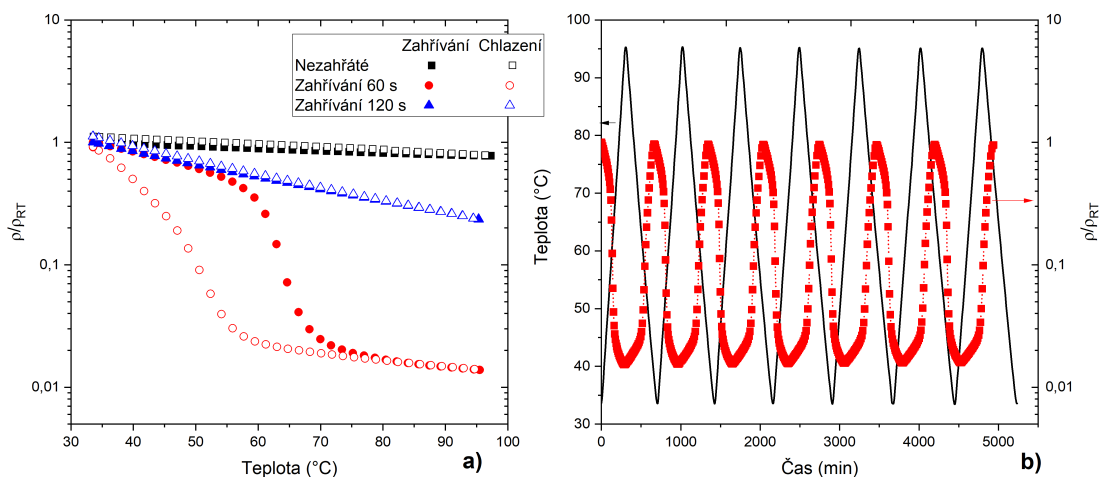


Obrázek 3.8: Difraktogramy vanadových nanočástic po různých dobách ohřevu.

V dalším kroku bylo testováno, jak se mění rezistivita nanočástic s teplotou po různých dobách zahřívání. Obrázek 3.9 a) ukazuje měření pro nezahřáté nanočástice a nanočástice zahřáté na 60 s a na 120 s. Vyneseno je poměr rezistivity ρ měřené při dané teplotě T a rezistivity za pokojové teploty ρ_{RT} .

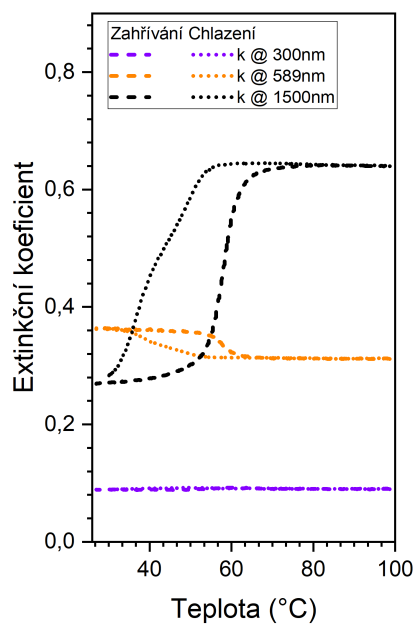
Rezistivita nezahřátých nanočástic s teplotou mírně klesá. Důvodem je mírná oxidace nanočástic vzdušným kyslíkem i bez zahřátí, proto nevykazují běžné kovové chování. Nanočástice zahříváné po dobu 120 s vykazují typické chování polovodičů, tedy že jejich rezistivita s teplotou klesá, a to bez jakékoliv hystereze. Souhlasí to s pozorováním z XRD, že při této době zahřívání jsou nanočástice zoxidovány do nejvyššího a zároveň nejstabilnějšího oxidačního stavu a tvoří se V_2O_5 . U něj se sice přechod polovodič-vodič dá očekávat také, ale v teplotách přesahujících $250\text{ }^\circ\text{C}$ [52], tedy výrazně vyšších, než které jsme uvažovali v tomto experimentu.

U nanočástic zahřátých na 60 s byla v uvažovaném intervalu teplot pozorována výrazná změna rezistivity, a to téměř o 2 řády. Prudký pokles rezistivity nastal při zvyšování teploty mezi 60 a $70\text{ }^\circ\text{C}$. Při ochlazování byl naopak pozorován nárůst na původní hodnotu, ale byl pozvolnější a nastal v rozmezí 60 až $40\text{ }^\circ\text{C}$. Hystereze je způsobena lokálním Jouleovským zahříváním ve stavu s nízkou rezistivitou [80] a přítomností krystalitů s různou velikostí. Obrázek 3.9 b) ukazuje změny rezistivity nanočástic zahříváných 60 s v cyklech zahřívání-chlazení. Ani po několika cyklech nebyla pozorována změna chování, což ukazuje na vysokou stabilitu VO_2 nanočástic.



Obrázek 3.9: a) Změna rezistivity s teplotou nezahřátých V NPs a NPs zahříváných po dobu 60 a 120 s, b) změna rezistivity NPs zahřátých na 60 s v cyklech zahřívání-chlazení.

Posledním experimentem provedeným tentokrát již jen s VO_2 nanočásticemi (zahřívání 60 s) bylo měření jejich optických vlastností pomocí elipsometrie. Změřená závislost extinkčního koeficientu na teplotě je znázorněna na obrázku 3.10 pro 3 vybrané vlnové délky. Opět je při zahřívání pozorovatelný skok v intervalu teplot 50 až 70 °C, při ochlazování pak pozvolnější návrat při teplotách o něco nižších. Nejvýraznější změna v optických vlastnostech nastává u větších vlnových délek, které se nachází již v infračervené části spektra. Tento výsledek spolu se změnou rezistivity potvrzuje, že kontrolovaným žíháním je možné připravit termochromní nanočástice VO_2 .

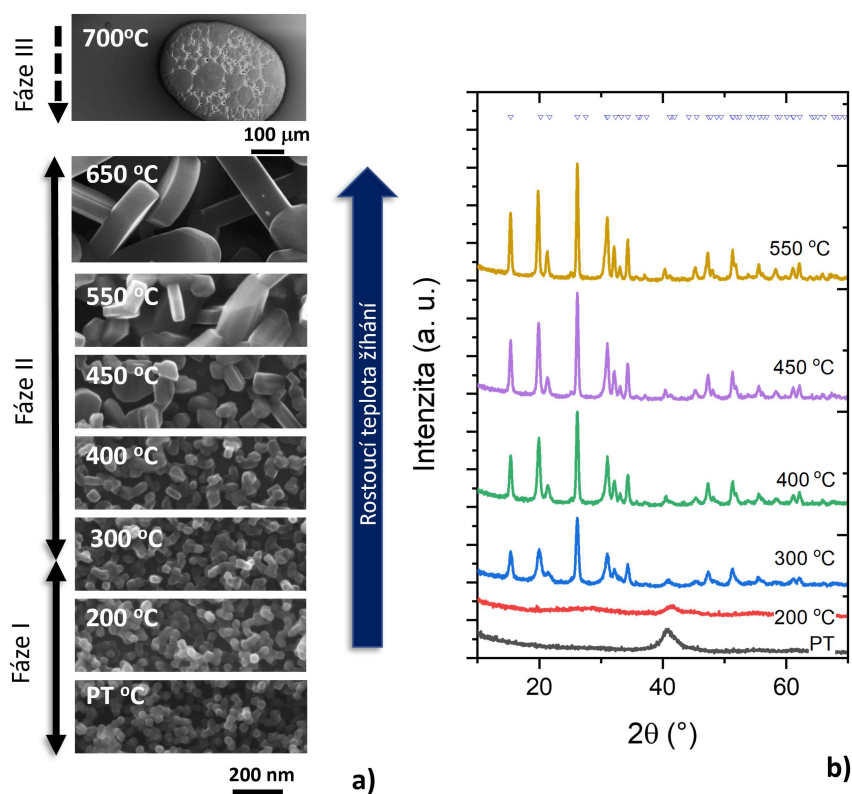


Obrázek 3.10: Změna extinkčního koeficientu s teplotou u nanočástic zahřátých na 60 s.

3.1.3 Příprava a studium nanočástic V_2O_5

Jak bylo zmíněno již výše a v soulasu s výsledky mé bakalářské práce, delší časy ohřevu vedou ke vzniku fáze V_2O_5 . Pro detailnější studium morfogeneze vanadových nanočástic během jejich žhání byly připraveny vrstvy V nanočástic, které byly následně vystaveny teplotám do $700\text{ }^\circ\text{C}$. Jak je vidět na obrázku 3.11 a), během ohřevu jsou patrné tři teplotní oblasti. V první z nich, která je ohraničená teplotou kolem $300\text{ }^\circ\text{C}$, nedochází během ohřevu k výraznější změně morfologie nanočásticových vrstev. Jedinou viditelnou změnou je postupná koalescence jednotlivých nanočástic, při které je však zachován vysoce porézní charakter žháných vrstev. Ve druhé oblasti, která zahrnuje teploty do $700\text{ }^\circ\text{C}$ dochází s rostoucí teplotou k velmi rychlému vzniku útvarů ve tvaru „tyček“, jejichž velikost rapidně roste s teplotou a pro nejvyšší teploty dosahuje i několika set nanometrů. Jakmile je překročena teplota $700\text{ }^\circ\text{C}$, tedy teplota vyšší než teplota tání V_2O_5 , dochází ke kolapsu celé nanočásticové vrstvy a na povrchu po zchladnutí na pokojovou teplotu vznikají útvary mikronové velikosti.

Změny ve velikosti nanočástic a morfologii nanočásticové vrstvy jsou doprovázeny i změnou jejich chemické struktury, kdy dochází k oxidaci vanadových nanočástic. Z tohoto úhlu pohledu je důležitá teplota kolem $300\text{ }^\circ\text{C}$, při které dochází ke vzniku orthorhombické fáze V_2O_5 (viz obrázek 3.11 b)). Tato teplota přibližně odpovídá hranici, při jejímž překročení začaly být pozorovány změny morfologie žháných nanočástic. Fitováním XRD difraktogramů bylo dále zjištěno, že jednotlivé V_2O_5 krystality rostou s rostoucí teplotou a jejich velikost dosahuje při vyšších teplotách několika desítek nanometrů.

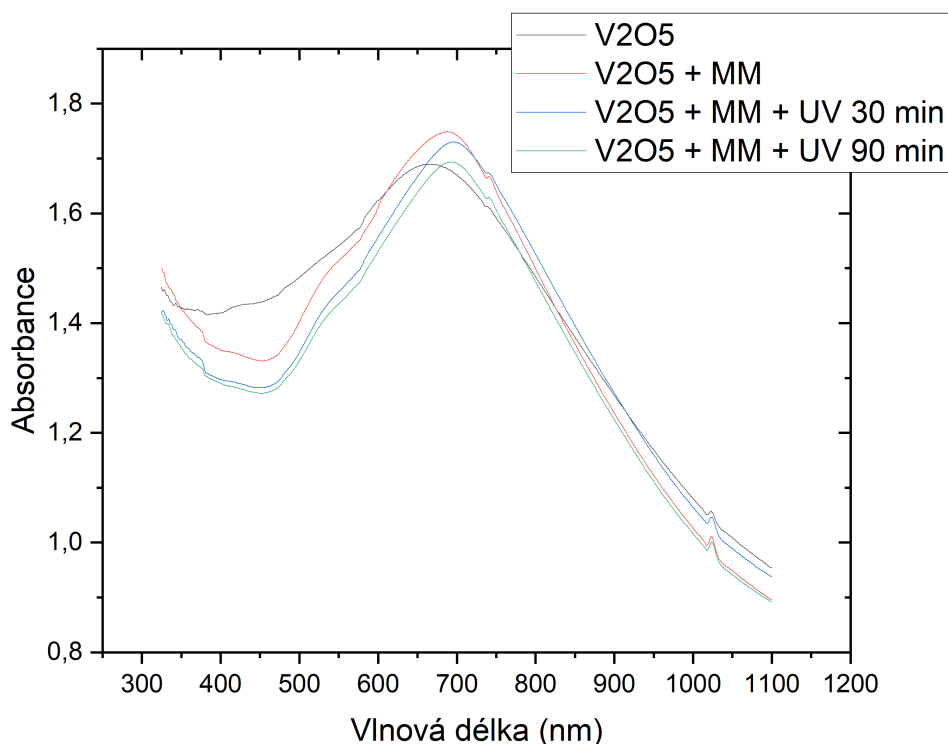


Obrázek 3.11: a) SEM snímky a b) difraktogramy vanadových nanočástic zahříváných na různé teploty.

Fotokatalýza V_2O_5

První studovanou aplikací v rámci této diplomové práce bylo použití V_2O_5 nanočásticových vrstev pro fotokatalýzu, a to konkrétně pro fotodegradaci organických polutantů s cílem otestovat, zda je V_2O_5 fotokatalytický stejně jako TiO_2 . Jako organická molekula na povrchu, kterou chceme působením UV záření rozložit, byla použita methylenová modř (MM). Methylenová modř je výrazně modře zabarvená, má tedy pozorovatelnou odezvu ve viditelné oblasti spektra. Její přítomnost byla proto ověřována optickou metodou — UV-Vis spektrofotometrií. Nanočástice byly nanесeny na sklo a zahřáty na teplotu $450\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 30 min. Bylo tedy využito podmínek žhánání, které zaručily vznik V_2O_5 fáze a zachování vysoké porozity výsledných vrstev.

Nejprve byla změřena závislost absorpance na vlnové délce u samotného V_2O_5 . Z té byla následně pomocí Taucova grafu určena velikost optického zakázaného pásu. Její hodnota byla asi 2,5 eV, což odpovídá vlnové délce cca 500 nm, a tudíž pro generaci párů elektron díra může docházet již při osvětlení denním světlem. Následně byla na povrch nanесena kapka MM o koncentraci $3 \times 10^{-3}\text{ M}$ a po zaschnutí byla změřena stejná závislost. Další měření byla provedena po osvětlení UV lampou (Hg výbojka, 11 W), a to po dobu 30 min a poté dalších 60 min. Naměřené závislosti jsou shrnuty v grafu na obrázku 3.12.



Obrázek 3.12: Závislost absorpance na vlnové délce pro otestování fotokatalytických účinků V_2O_5 .

Z grafu je zřejmé, že tvar absorpční křivky se s přidáním methylenové modři změnil, a to tak, že došlo k posunu maxima absorpce směrem k vyšším vlnovým

délkám, což odpovídá přítomnosti MM, která má sama o sobě maximum absorpce kolem 650 nm. Po osvětlení UV zářením však zůstává tvar absorpční křivky stejný. Mírné kolísání intenzity absorpce je pravděpodobně způsobeno lehce odlišným umístěním vzorku do držáku spektrofotometru, což způsobilo, že světlo ve 3. a 4. měření procházelo tenčí vrstvou V_2O_5 a MM. Zachování tvaru po ozáření UV lampou ukazuje, že V_2O_5 tyto fotokatalytické vlastnosti nemá, respektive nejsou dostatečné pro degradaci MM. Tento výsledek je v rozporu s dříve publikovanými výsledky, kdy byla reportována fotodegradace MM vyvolaná přítomností V_2O_5 nanočástic. [81, 82] Nicméně na tomto místě je nutné zdůraznit, že v předchozích pracích byly V_2O_5 nanočástice přítomny ve výrazně vyšším množství přímo ve vodném roztoku MM. Přítomnost vody tak umožnila po osvětlení efektivní vznik radikálů, které postupně degradovaly MM. V našem případě byly experimenty prováděny s MM v suchém stavu, a tudíž byl pro tvorbu radikálů dostupný jen vzdušný kyslík a vodní pára.

V_2O_5 jako substrát pro SERS

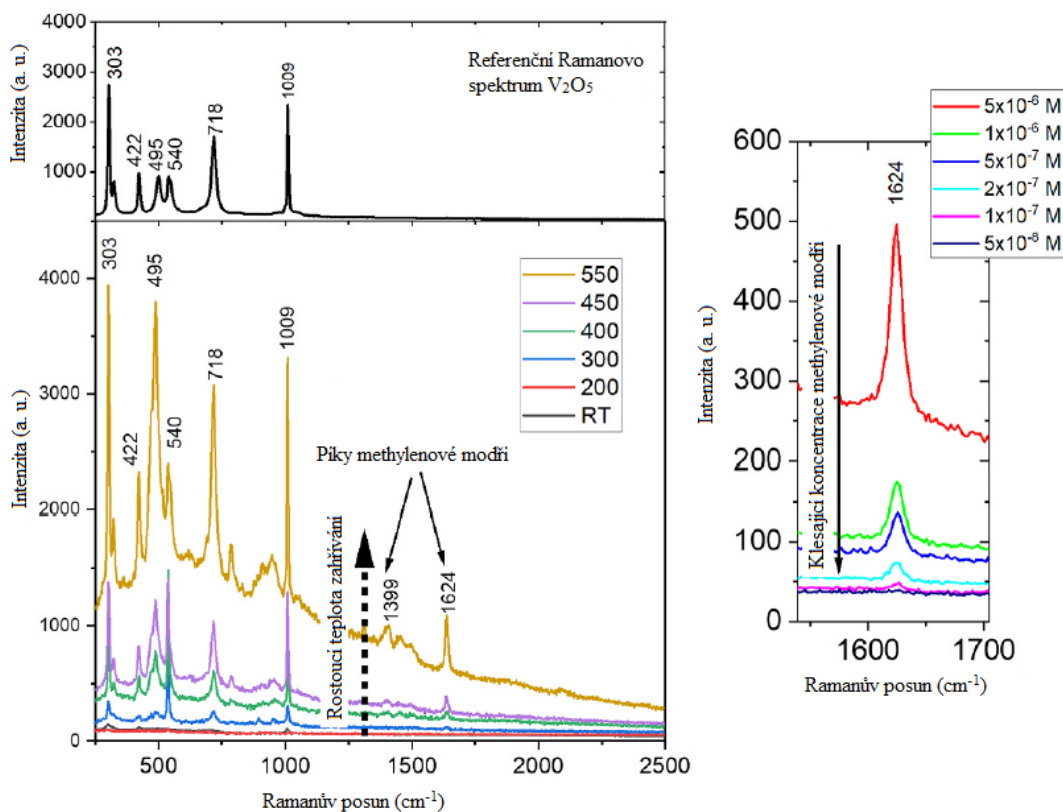
V této části práce jsme zkoumali, zda může být V_2O_5 , podobně jako jiné polovodivé materiály, zesilujícím substrátem pro SERS. Depoziční čas byl 2 min. Následně byly nanočástice zahřívány na různou teplotu, a to vždy na 30 min.

Protože pro detekci biomolekul byla použita Ramanova spektroskopie, která může detekovat i píky příslušející V_2O_5 — natahování (*stretching*) vanadylových vazeb ($\sim 1009\text{ cm}^{-1}$), natahování (*stretching*) vazebných módů dvakrát- (V_2-O) a třikrát koordinovaného kyslíku (V_3-O) (okolo 700 cm^{-1} a 540 cm^{-1}), symetrické natahování (*symmetric stretching*) vazeb $V-O-V$ (495 cm^{-1}) a ohýbání (*bending*) vazeb $V=O$ (okolo 300 cm^{-1} a 420 cm^{-1} [83]) — bylo možné u použitých vzorků sledovat přímo i jejich oxidaci a přechod do V_2O_5 fáze. Jak je vidět na obrázku 3.13 vlevo, píky V_2O_5 se objevují až při zahřátí na teploty $\geq 300\text{ }^\circ\text{C}$ a jejich intenzita roste s teplotou ohřevu. Přítomnost píků V_2O_5 v Ramanově spektru pro teploty nad $300\text{ }^\circ\text{C}$ odpovídá již dříve uvedeným výsledkům XRD (viz obr. 3.11).

Obrázek dále zachycuje Ramanova spektra vanadových nanočástic nezahřátých a zahřátých na teploty 200, 300, 400, 450 a $550\text{ }^\circ\text{C}$, na jejichž povrch byla nanasena methylenová modř o koncentraci 10^{-6} M . Pro srovnání je přidáno také Ramanovo spektrum samotného V_2O_5 (zahřívání na $550\text{ }^\circ\text{C}$).

S rostoucí teplotou zahřívání rostou jak intenzity píků V_2O_5 , tak methylenové modři. Nanočástice vanadu zesílení Ramanova signálu neposkytují. Jakmile transformujeme nanočástice na V_2O_5 , začnou se objevovat i píky typické pro methylenovou modř — na 1399 cm^{-1} a 1624 cm^{-1} .

Studován byl také detekční limit V_2O_5 nanočástic (zahřátí na $450\text{ }^\circ\text{C}$). Použity byly roztoky methylenové modři o koncentracích $5 \times 10^{-8}\text{ M}$ až $5 \times 10^{-6}\text{ M}$. Sledována byla intenzita nejvýraznějšího píku methylenové modři (1624 cm^{-1}). Výsledky jsou uvedeny na obrázku 3.13 vpravo. Signál methylenové modři byl detekován i při nejnižší koncentraci.



Obrázek 3.13: Vlevo Ramanova spektra methylenové modří na vanadových nanočásticích zahříváných na různou teplotu, pro srovnání spektrum nanočástic V₂O₅ bez methylenové modří. Vpravo závislost intenzity píku methylenové modří (1624 cm⁻¹) na koncentraci.

Závěrem této podsekce je třeba říct, že ačkoli zesílení V₂O₅ nanočástic nedosahuje takových hodnot, jako je tomu např. u stříbra, může se pyšnit řadou jiných výhod. V₂O₅ je nejstabilnější oxid vanadu. Zároveň se jedná o nejvyšší oxidační stupeň vanadu, takže je v porovnání se stříbrem velmi stabilní a neoxiduje. Poskytuje homogenní signál z celé plochy substrátu a jedná se o materiál výrazně levnější, než plazmonické kovy používané běžně pro SERS detekci (Ag, Au). Data z této podsekce se stala podkladem k článku „V₂O₅ nanoparticle films as a platform for plasmon-free surface-enhanced Raman spectroscopy“. [84]

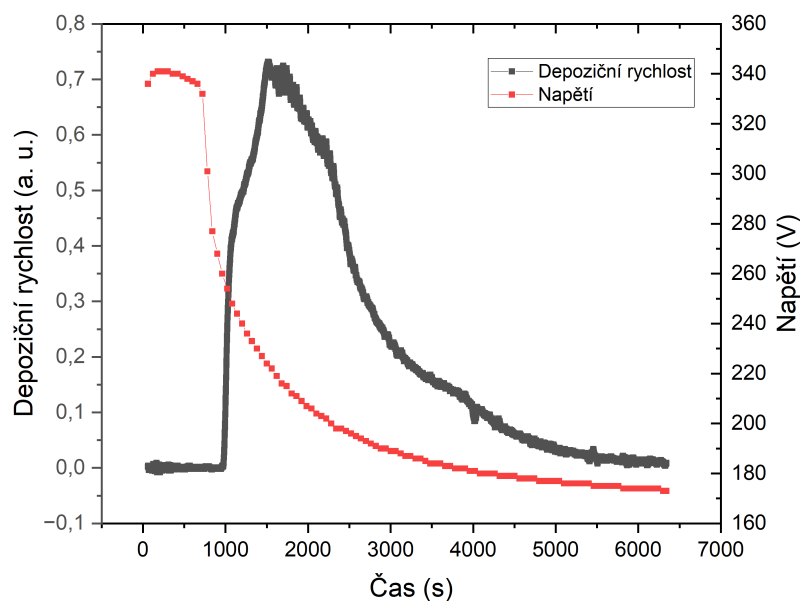
3.2 Nanočástice titanu

Druhá část práce byla věnována nanočásticím titanu a oxidu titaničitého (TiO_2). Vanad a titan se nachází v periodické tabulce prvků hned vedle sebe, mají tedy mnoho společných vlastností. Studovali jsme proto nejen samotnou možnost přípravy nanočástic Ti a TiO_2 , ale i některé aplikace již dříve testované na nanočásticích V_2O_5 .

3.2.1 Podmínky depozice titanových nanočástic

Přípravou titanových nanočástic se již na KMF zabýval ve svých experimentech Martin Drábik a kol. [39, 47] Také používal planární magnetron a plynový agregační zdroj, ale jeho systém byl od našeho trochu odlišný — např. terč měl průměr 2", zatímco náš má 3". Nanočásticemi titanu jsme se proto nezabývali tak dopodrobna jako nanočásticemi vanadu a zaměřili jsme se pouze na dosažení stabilní depozice v našem konkrétním systému.

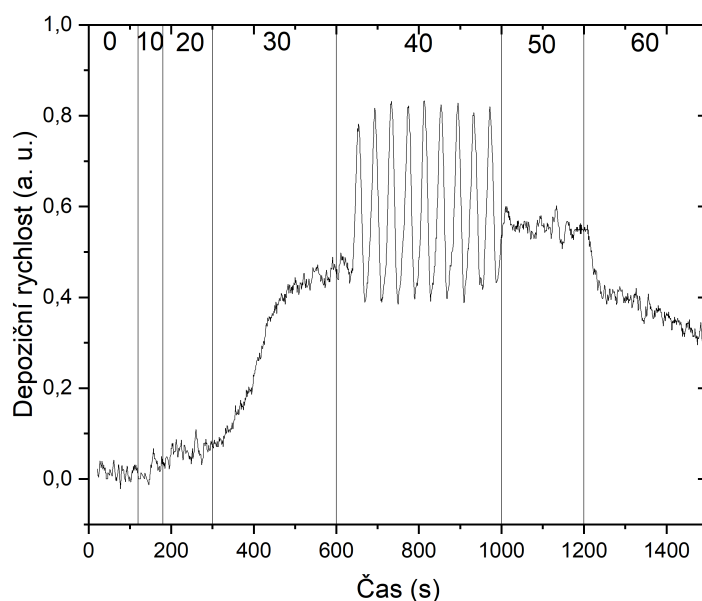
Pokud vložíme do aparatury terč, který se nějakou dobu nacházel na vzdušném kyslíku, a zažehneme výboj, pozorujeme nejprve prudký nárůst depoziční rychlosti z nulové hodnoty. Tento jev je pozorovatelný téměř u všech kovů a odpovídá odprašování zoxidované vrstvy materiálu na povrchu terče. Oxidy jsou totiž nevodivé, a proto se ze začátku terč nabíjí a brání dalším iontům argonu dopadat na jeho povrch. Postupné odprašování oxidu vede ke zvýšení vodivosti, která vede při konstantním magnetronovém proudu k poklesu napětí a zvýšení depoziční rychlosti (viz obrázek 3.14). Po odprašení veškerého oxidu z povrchu bychom očekávali, že se depoziční rychlost maximalizuje a stabilizuje. U titanu tomu tak však není. Po dosažení maxima začíná depoziční rychlost s dalším čištěním terče a poklesem napětí opět klesat, jak je vidět na obrázku 3.14.



Obrázek 3.14: Závislost depoziční rychlosti a napětí na magnetronu na čase při čištění titanového terče.

Důvod pro pokles depoziční rychlosti je odstranění kyslíku z aparatury. Kyslík ve spojení s titanem totiž umožňuje vytvořit stabilnější zárodky než titan samotný. Malé množství kyslíku v agregační komoře výrazně usnadňuje vznik nových zárodků, na které se mohou navázat další atomy při tvorbě nanočástice. Jak bylo ukázáno v práci [85], efektivnější tvorba zárodků (dimerů) nanočástic je dána odlišnou vazebnou energií Ti–Ti (1,219 eV) a Ti–O (6,908 eV). Vyšší vazebná energie Ti–O tak vede k tvorbě vysoce stabilních dimerů, což podporuje následný růst nanočástic. Atomy, které se na částici nenavážou, jsou příliš malé na to, aby je proudící plyn strhával s sebou do depoziční komory, a zachytí se na stěnách agregační komory. Takže i když se odpráší stejné množství materiálu, velká část na substrát vůbec nedopadne.

Za účelem dosažení stabilní depoziční rychlosti bylo do agregační komory pomocí jehlového ventilu připouštěno malé množství kyslíku. Průtok kyslíku je udáván v jednotkách na stupnici jehlového ventilu (zde se jedná o technický parametr, který je zde používán s ohledem na fakt, že množství dodávaného kyslíku nevedlo k detekovatelnému růstu tlaku v agregační komoře ani k přítomnosti spektrálních čar kyslíku v emisním spektru výboje, což znemožnilo jinou kvantifikaci množství kyslíku v agregační komoře). Vzhledem k citlivosti použité měřky tlaku (0,1 Pa) a tlaku v agregační komoře (40 Pa) je možné pouze konstatovat, že množství kyslíku ve výboji bylo nižší než 0,25 %. Závislost depoziční rychlosti na čase se skokovým zvyšováním průtoku kyslíku do aparatury je na obrázku 3.15.



Obrázek 3.15: Závislost depoziční rychlosti na čase při zvyšování průtoku kyslíku do agregační komory. Čísla v horní části obrázku odpovídají údajům na stupnici jehlového ventilu.

Při malých průtocích kyslíku vidíme vždy nejprve zvyšování depoziční rychlosti a poté její postupnou saturaci. Ve chvíli, kdy se začala depoziční rychlost ustalovat, jsme vždy zvýšili průtok kyslíku. Nejvyšší depoziční rychlost byla naměřena při 40 jednotkách na jehlovém ventilu, což byl také průtok kyslíku vy-

užívaný při dalších experimentech. Při vyšších průtocích depoziční rychlost se zvýšením množství kyslíku v agregační komoře naopak klesala. Důvod tohoto trendu je oxidace terče připouštěným kyslíkem. Při dostatečně vysokém množství kyslíku v agregační komoře je oxidace rychlejší než odprašování zoxidované vrstvy a terč se opět začíná nabíjet.

Při 40 jednotkách průtoku jehlovým ventilem byly dále pozorovány výrazné oscilace depoziční rychlosti. Obdobné oscilace byly pozorovány již Artemem Sheleminem a kol. při depozici stříbra [86] či v experimentech zaměřených na přípravu nanočástic plazmových polymerů [87]. Nanočástice rostou v oblasti plazmatu, kde se také nabíjí. Působí pak na ně různé druhy sil (elektromagnetická, gravitační, síla proudu neutrálního plynu atd.), které různě závisí na poloměru nanočástic. Tyto síly jsou schopné zachytit nanočástice v oblasti vymezené plazmovým kruhem. I v této oblasti ale nanočástice rostou a ve chvíli, kdy dosáhnou kritické velikosti, převáží síly táhnoucí je směrem do depoziční komory a nanočástice se ze své pasti uvolní. Pozorujeme tak určité cykly, kdy v době zachycení a růstu nanočástic měříme malou depoziční rychlost, zatímco v době, kdy se nanočástice uvolní, měříme depoziční rychlost velkou. Nicméně k podrobnějšímu studiu vzniku samovolných oscilací depoziční rychlosti a jejich absence pro vyšší a nižší množství přidávaného kyslíku by bylo potřebné detailnější studium parametrů plazmatu (např. studium časového průběhu koncentrace nabitých nanočástic, potenciálu plazmatu, množství a velikosti nanočástic zachycených a rostoucích v agregační zóně), což výrazně přesahuje zaměření této práce.

Pro další experimenty jsme používali při přípravě nanočástic titanu směs argonu a malého množství kyslíku. Protože z kovových nanočástic stejně následným zahříváním připravujeme oxidové, příměs v podobě kyslíkových atomů nám nevadí. Podmínky depozice titanových nanočástic shrnuje tabulka 3.2.

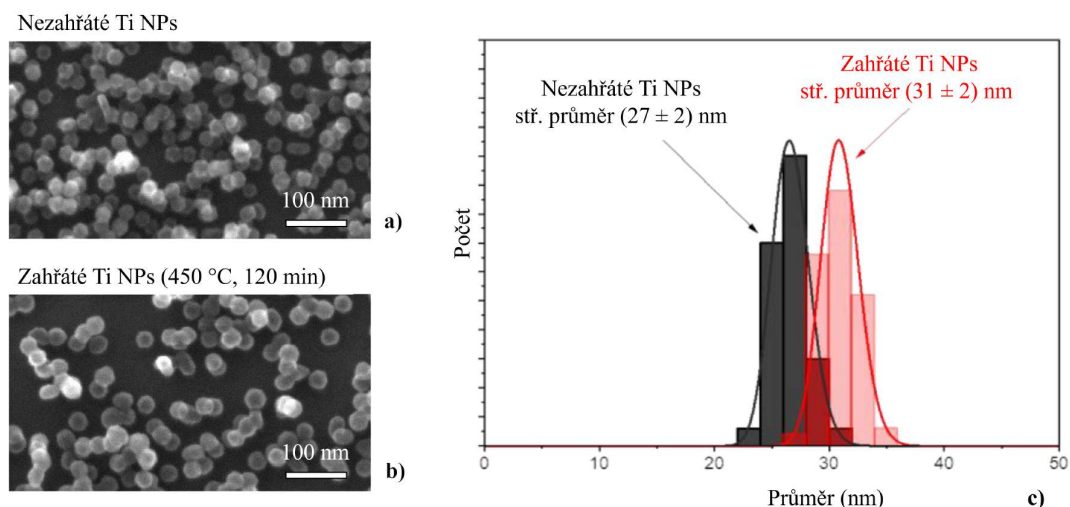
Parametr	Hodnota
Pracovní plyn	argon + kyslík
Tlak v agregační komoře	40 Pa
Tlak v depoziční komoře	< 0,3 Pa
Množství kyslíku	40 jednotek
Proud	400 mA
Napětí	180–210 V

Tabulka 3.2: Podmínky pro depozici titanových nanočástic.

3.2.2 Zahřívání titanových nanočástic

Abychom z titanových nanočástic získali nanočástice oxidu titaničitého, byla, stejně jako v případě V nanočásticových vrstev, využita ex-situ oxidace za zvýšené teploty. Nanočástice byly zahřívány v peci na 450 °C po dobu 120 min. Tyto podmínky žíhání byly zvoleny s ohledem na předchozí výsledky, které prokázaly vznik TiO₂ fáze při teplotě 420 °C i s ohledem na teplotu nejčastěji používanou v předchozí sekci pro přípravu V₂O₅ nanočástic. Jako substrát sloužil dopovaný křemík (analýza v SEM a XRD), nebo různé druhy skla (UV-Vis spektrofotometrie).

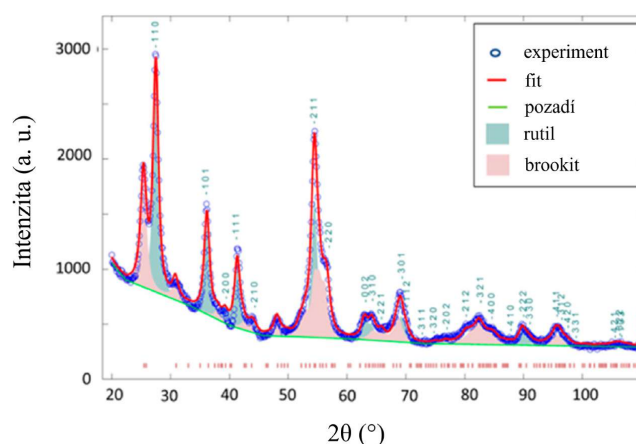
Snímky ze SEM (obrázek 3.16) ukazují porovnání nanočástic nezahřátých (depoziční doba 5 min) a zahřátých (depoziční doba 3 min).



Obrázek 3.16: Porovnání a) nezahřátých Ti NPs a b) zahřátých Ti NPs na snímcích ze SEM. c) Histogram velikostí obou typů nanočástic.

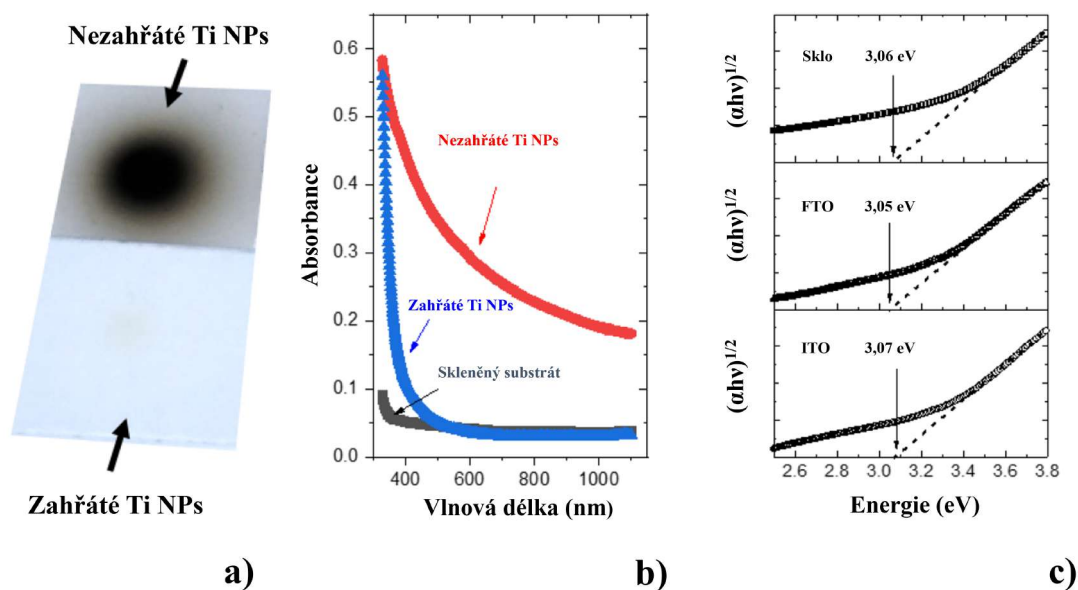
Na snímcích je vidět, že nezahřáté nanočástice mají kulovitý tvar. Po zahřátí se jejich tvar příliš nemění, pouze nanočástice, které byly velmi blízko sebe, se vlivem zahřívání někdy spojují do krátkých řetězků po 2 či po 3. Velikost se po zahřátí mění jen málo. Nezahřáté nanočástice mají střední průměr (27 ± 2) nm, po zahřátí se zvyšuje na (31 ± 2) nm. Pozorovaný slabý nárůst velikosti nanočástic můžeme přisoudit zabudování kyslíkových atomů do struktury Ti nanočástic během jejich oxidace. Oproti vanadu, kdy se zahříváním struktura změnila úplně, částice se slily do větších krystalů a naprosto změnilly tvar, je oxidace u titanu pod mikroskopem vcelku nevýrazná.

Krystalická struktura zoxidovaných nanočástic byla studována pomocí rentgenové difrakce. Naměřená data jsou uvedena na obrázku 3.17. V difraktogramu můžeme najít píky rutilu a brookitu, dvou fází TiO_2 , a to v poměru asi 1:2.



Obrázek 3.17: Difraktogram titanových nanočástic zahřátých na 450 °C na 120 min.

Přestože pod mikroskopem změna způsobená zahříváním nanočástic téměř není patrná, prostým okem je pozorovatelná dobře. Tepelnou oxidací původně matně šedá vrstva zprůhlední, jak je vidět na obrázku 3.18 a). Kvantifikace tohoto jevu byla provedena UV-Vis spektrofotometrií (obrázek 3.18 b)). Pro tato měření byly nanočástice deponovány 3 min a tloušťka nanosené vrstvy byla asi 400 nm. Pro srovnání bylo přidáno spektrum nepodeponovaného skleněného substrátu. Před zahřátím nanočástice pohlcují světlo v celé viditelné oblasti a s klesající vlnovou délkou absorpce roste. Zahřáté nanočástice jsou vysoce propustné, až okolo 500 nm pozorujeme prudký nárůst absorpce, což je průběh absorpce typický pro oxidy kovů, spojený s přítomností optického zakázaného pásu.



Obrázek 3.18: a) Fotografie nezahřátých a zahřátých Ti nanočástic, b) UV-Vis spektrum nezahřátých a zahřátých Ti NPs a pro srovnání samotného skleněného substrátu, c) Taucův graf zahřátých Ti NPs deponovaných na klasické sklo, sklo pokryté FTO a sklo pokryté ITO.

Na obrázku 3.18 c) je zobrazen Taucův graf zahřátých Ti nanočástic. Optický zakázaný pás našich TiO_2 nanočástic má šířku 3,05–3,07 eV. Z analýzy rentgenovou difrakcí víme, že v měřených vzorcích máme zastoupené 2 fáze TiO_2 , a to rutil a brookit. Vypočtený optický zakázaný pás tomu odpovídá, protože se nalézá mezi publikovanými hodnotami rutilu (3,0 eV) a brookitu (3,11 eV). [88] Anatas má optický zakázaný pás o něco vyšší (3,19 eV).

Optický zakázaný pás TiO_2 nanočástic byl vypočten pro 3 různé substráty — klasické sklo, sklo pokryté fluorem dopovaným oxidem titanu (FTO) a sklo pokryté indiem dopovaným oxidem titanu (ITO). Bylo zjištěno, že jeho hodnota se s výměnou substrátu nemění. Můžeme tedy říct, že depozice Ti nanočástic i jejich následná oxidace vyvolaná zvýšenou teplotou je na substrátu nezávislá, což umožňuje tímto způsobem připravovat TiO_2 nanočásticové vrstvy na celé řadě povrchů, které odolávají použité teplotě žíhání.

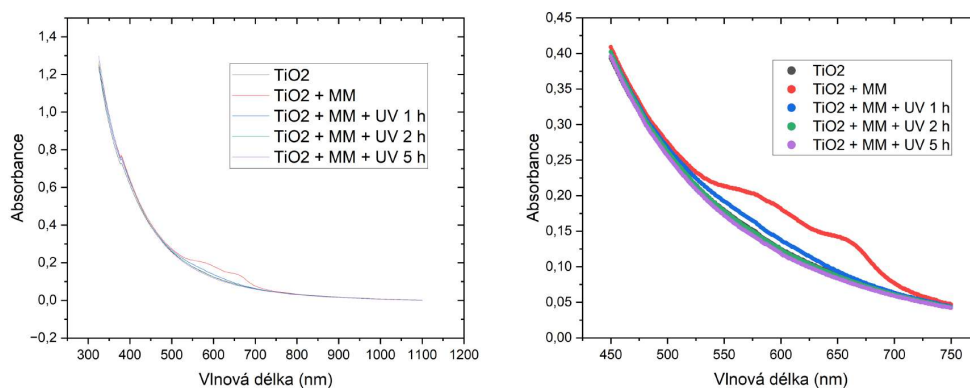
Experimenty potvrdily, že zahříváním titanových nanočástic na 450 °C po dobu 120 min je prooxidována celá vrstva a vzniká oxid titaničitý (TiO_2). Stejně

podmínky tepelné oxidace za atmosférického tlaku proto byly použity i v dalších experimentech. Data z této podsekcce posloužila jako podklad k článku „Nanostructured Semi-Transparent TiO₂ Nanoparticle Coatings Produced by Magnetron-Based Gas Aggregation Source“. [89]

3.2.3 Fotokatalýza TiO₂

TiO₂ je obecně známý pro své fotokatalytické účinky, proto jsme tuto vlastnost testovali i pro naše nanočástice. Jako organická látka, kterou se snažíme rozložit, byla použita methylenová modř. Měření jsme prováděli UV-Vis spektrofometrií a substrátem bylo sklo.

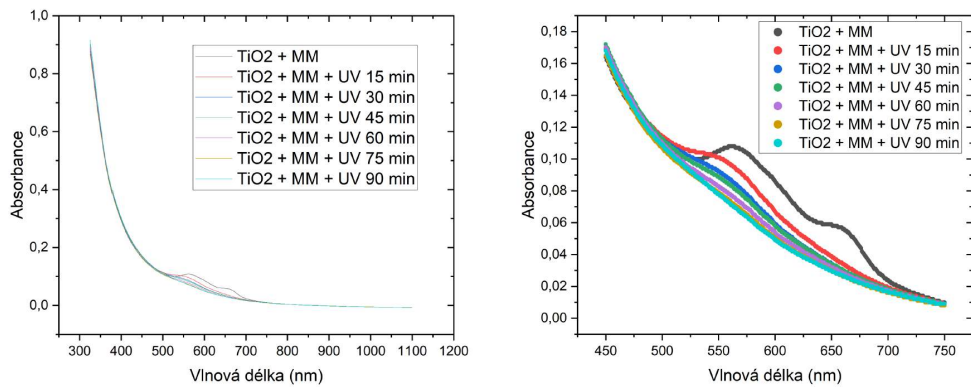
Stejně jako u V₂O₅ bylo nejprve změřeno spektrum samotného TiO₂. Následně proběhlo měření po přidání roztoku methylenové modři o koncentraci 3×10^{-3} M. Poté byl vzorek umístěn na 1 h pod UV lampu a znovu byla změřena absorpční křivka. Další měření proběhlo po další 1 h osvitů a poté po dalších 3 h. Pokles absorpce je v grafu na obrázku 3.19. Změna se odehrává především v intervalu 450–750 nm, proto je součástí obrázku i detail této oblasti.



Obrázek 3.19: Vlevo celá závislost absorbance na vlnové délce pro testování fotokatalytických účinků TiO₂ nanočástic pro dlouhé časy osvitů, vpravo detail oblasti 450–750 nm.

Z obrázku je zřejmé, že největší pokles signálu se odehrává v první hodině osvitů UV lampou, proto byla provedena měření na dalším vzorku, kde jsme proměřovali spektrum po každých 15 min osvitů. Výsledek je na obrázku 3.20.

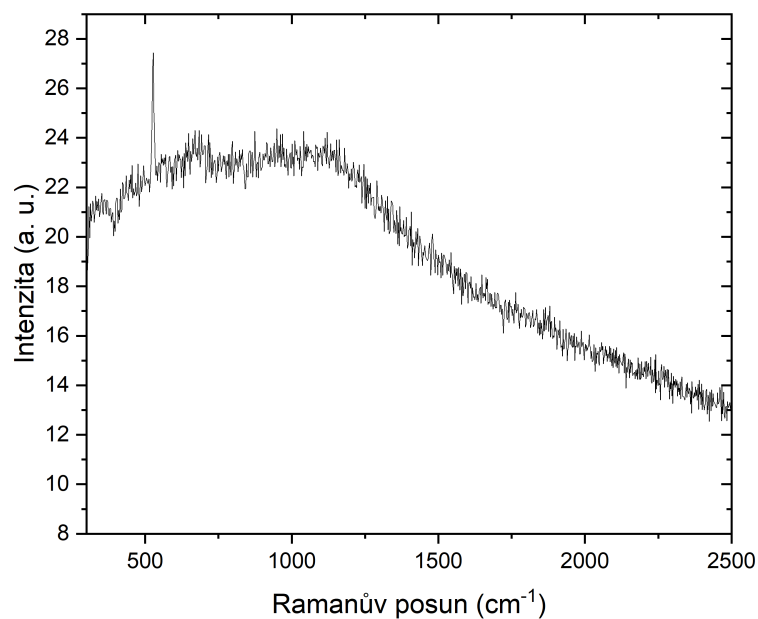
Tato měření potvrzují, že nanosením Ti nanočástic a následnou tepelnou oxidací vzniká TiO₂ s fotokatalytickými účinky, který organické molekuly na svém povrchu mění při osvitů UV lampou v menší plynné molekuly. K úplnému odstranění methylenové modři o dané koncentraci stačí osvit po dobu asi 90 min. Obdobně jako v případě V₂O₅ je nutné zdůraznit, že na rozdíl od běžně publikovaných výsledků týkajících se fotodegradace organických polutantů TiO₂ nanočásticemi, námi provedené experimenty byly prováděny s MM v suchém stavu, a tedy bez přítomnosti vody.



Obrázek 3.20: Vlevo celá závislost absorbance na vlnové délce pro testování fotokatalytických účinků TiO_2 nanočástic pro krátké časy osvitů, vpravo detail oblasti 450–750 nm.

3.2.4 TiO_2 jako substrát pro SERS

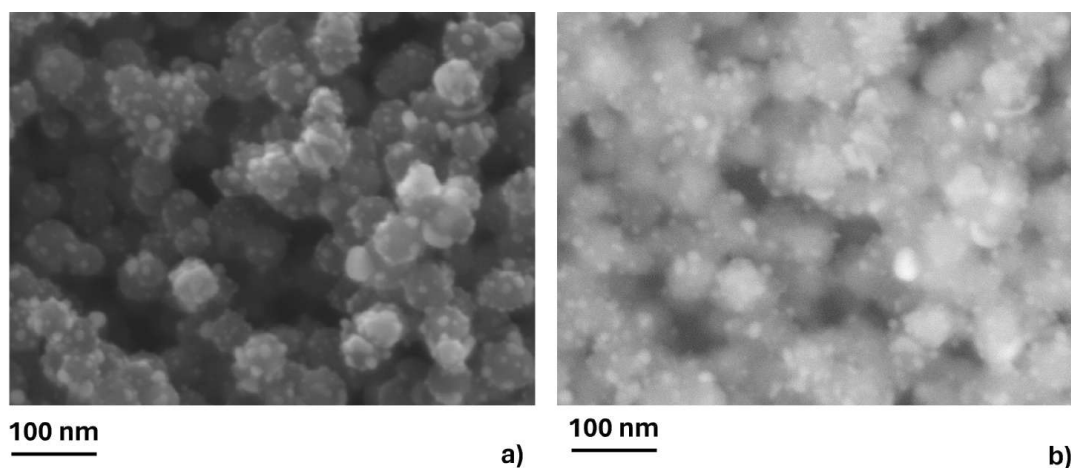
V následné sadě experimentů s TiO_2 nanočásticemi jsme testovali, zda je lze využít jako zesilující substrát pro SERS. Studovali jsme signál od methylenové modři o koncentraci 10^{-6} M. Výsledné spektrum methylenové modři na TiO_2 nanočásticích je uvedeno na obrázku 3.21. Vidíme, že získaný signál je extrémně nízký a neobsahuje žádné píky odpovídající MM. Naopak můžeme vidět pík příslušný TiO_2 . Naše TiO_2 nanočástice jsou proto pro SERS nepoužitelné, alespoň pro detekci MM při daných koncentracích.



Obrázek 3.21: Ramanovo spektrum methylenové modři na TiO_2 NPs.

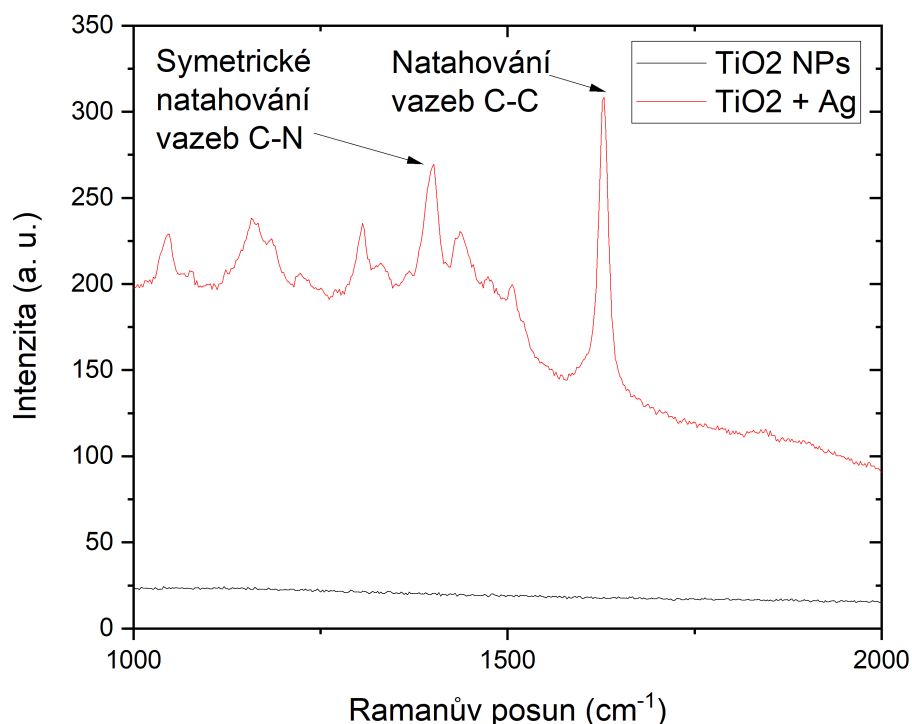
3.2.5 TiO₂ + Ag jako substrát pro SERS

Ve výše uvedených experimentech se ukázalo, že TiO₂ není vhodný substrát pro SERS, protože neposkytuje téměř žádné zesílení Ramanova signálu, a tudíž, na rozdíl od nanočástic V₂O₅, námi připravované TiO₂ nanočástice nejsou vhodné pro SERS detekci. Ve srovnání s V₂O₅ nanočásticemi však TiO₂ nanočástice vykazují silný fotokatalytický účinek, který umožňuje efektivní fotodegradaci organických molekul. V rámci této práce jsme se tedy pokusili využít fotokatalytické účinky TiO₂ pro přípravu recyklovatelného SERS-aktivního substrátu. Pro zajištění SERS aktivity byly vrstvy TiO₂ nanočástic, připravené pomocí plynového agregačního zdroje a následně žíhané na 450 °C, pokryty nespojitou tenkou vrstvou stříbra, tedy materiálu, který díky svým plazmonickým vlastnostem je pravděpodobně nejčastěji používaným materiálem pro SERS. Ag nano-ostrůvky byly na TiO₂ nanočástice nanášeny magnetronovým naprašováním v argonové atmosféře za tlaku 3 Pa a při magnetronovém proudu 300 mA. Depoziční doba byla 1 min. Snímek takto připravovaných heterogenních vrstev TiO₂/Ag je na obrázku 3.22. Zatímco sekundární elektrony poskytují informaci o morfologii povrchu, obrázek získaný v módu zpětně odražených elektronů poskytuje informaci o materiálovém kontrastu, přičemž Ag má na tomto obrázku světlejší barvu.



Obrázek 3.22: SEM obrázky TiO₂ nanočástic dekorovaných stříbrnými ostrůvkami v módu a) sekundárních elektronů a b) zpětněodražených elektronů.

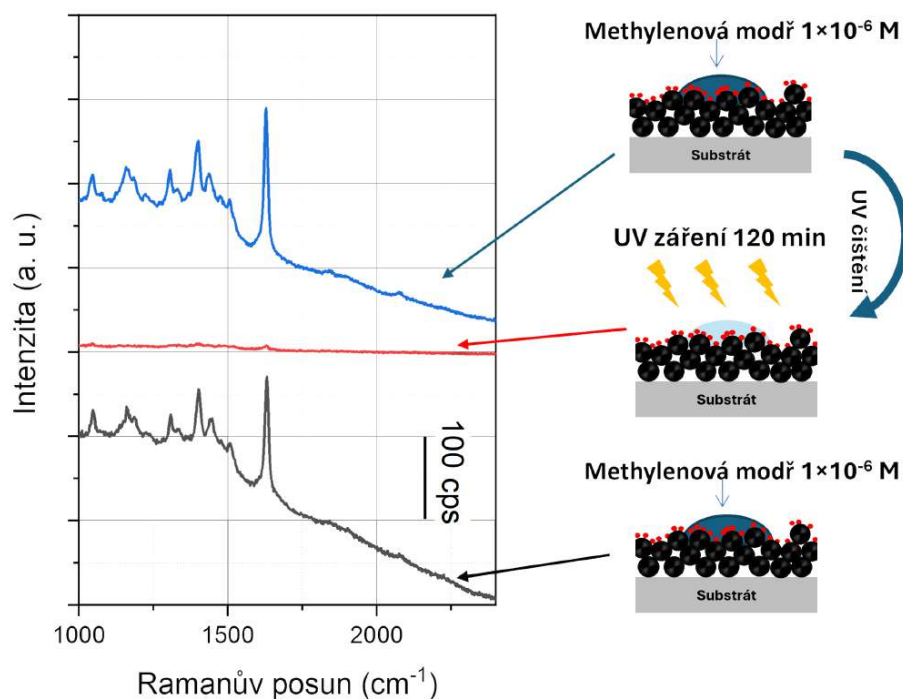
Na takto připravené multivrstvě bylo provedeno měření Ramanova spektra s methylenovou modří o koncentraci 10⁻⁶ M. Spektrum je uvedeno na obrázku 3.23. Pro srovnání je uveden i signál naměřený na samotných titanových nanočásticích.



Obrázek 3.23: Srovnání Ramanových spekter methylenové modři na TiO₂ NPs a na TiO₂ NPs poprášených Ag.

Pozorujeme výrazné zvětšení signálu a především rozeznáváme píky charakteristické pro methylenovou modř. Dva nejvýznamnější jsou v grafu přiřazeny — pík na 1624 cm⁻¹ odpovídá natahování (*stretching*) vazeb C–C, které jsou součástí benzenových jader; pík na 1399 cm⁻¹ odpovídá symetrickému natahování (*symmetric stretching*) vazeb C–N.

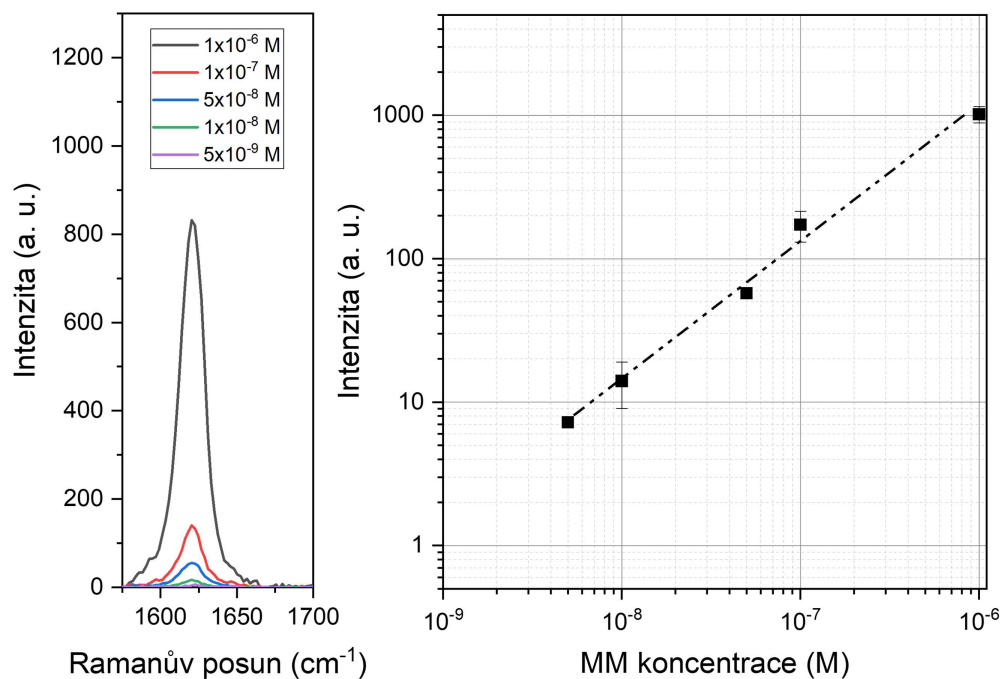
Pro ověření možnosti recyklovat připravené vrstvy pomocí UV-záření, tedy využít fotokatalytický efekt TiO₂ nanočástic, byl proveden následující experiment. Na multivrstvu byla nejprve kápnuta methylenová modř a po jejím zaschnutí bylo změřeno její Ramanovo spektrum. Poté byl substrát se zaschlou methylenovou modří vložen na 120 min pod UV lampu (SankyoDenki, G15T8, Hg, 253,7 nm, 15 W) a znovu bylo změřeno spektrum, aby se zjistilo, zda na povrchu nezůstala žádná kontaminace (zde v podobě zbytkové MM). Následně se opět na multivrstvu nakápla methylenová modř a opakovalo se první měření. Výsledná spektra uvádí obrázek 3.24.



Obrázek 3.24: Testování recyklovatelnosti TiO₂ + Ag substrátů pro SERS.

Potvrzuje se, že osvit UV zářením po dobu 120 min skutečně methylenovou modř rozloží a její signál, který byl detekován před osvitom UV lampou, zmizí. Po přidání další kapky je signál opět stejný jako při prvním měření. SERS substráty z TiO₂ nanočástic pokrytých stříbrem tedy poskytují dobrý signál a jsou po ozáření UV lampou znovu použitelné.

Posledním krokem při studiu TiO₂/Ag SERS-aktivní vrstvy bylo stanovení detekčního limitu pro methylenovou modř. Jak je vidět na obrázku 3.25, intenzita Ramanova píku příslušného symetrickému natahování vazeb C–C postupně klesá s klesající koncentrací MM v použitém roztoku. Nicméně s použitím námi vyvinutého povlaku je možné detekovat i MM o koncentraci 5×10^{-9} M.



Obrázek 3.25: Vlevo Ramanův signál methylenové modři o různé koncentraci, vpravo závislost intenzity píku MM (1624 cm^{-1}) na koncentraci.

Data shrnutá v této podsekcí sloužila jako podklad pro článek „TiO₂/Ag nanostructured coatings as recyclable platforms for surface-enhanced Raman scattering detection“. [90]

Závěr

Tato diplomová práce byla zameřena na studium přípravy dvou typů oxidových nanočástic, konkrétně nanočástic oxidů vanadu a titanu, pomocí plynových agregačních zdrojů nanočástic založených na magnetronovém naprašování. Tyto dva typy nanočástic byly vybrány zejména s ohledem na jejich unikátní vlastnosti a vysoký aplikační potenciál.

Při přípravě nanočástic vanadu byly nejprve hledány optimální podmínky depozice zajišťující jejich efektivní a stabilní přípravu. Měřením depoziční rychlosti bylo zjištěno, že výše uvedené podmínky splňuje tlak v agregační komoře 40 Pa a magnetronový proud 300 mA.

Dále byl studován vliv depozičních podmínek na tvar a velikost nanočástic pomocí SEM. Při velmi nízkém magnetronovém proudu a tlaku 40 Pa jsou nanočástice 3–4x větší než při vyšších proudech a mají krychlový tvar. Nanočástice připravované při stejném tlaku, ale vyšších proudech mají naopak tvar blízký kulovému. Při zvyšování tlaku (a fixovaném proudu) se velikost nanočástic téměř nemění. Mezi 30 a 40 Pa však nastává změna tvaru z krychlového (nízké tlaky) na nepravidelně kulový (vysoké tlaky). Přidání helia do pracovního plynu zefektivňuje nukleaci, takže se tvoří více částic s menším průměrem. Tvar produkovaných nanočástic v tomto případě závisí pouze na tlaku argonu.

Nanočástice vanadu byly dále zahřívány na různé teploty. Pomocí skenovacího elektronového mikroskopu bylo zjištěno, že nanočástice vanadu se při zahřívání na vyšší teploty slévají ve větší útvary. Rentgenová difrakce zjistila, že na době zahřívání také závisí, jaký oxid vanadu se vytvoří z původně kovových nanočástic. Při 30 s ohřevu na 450 °C vzniknul VO, při 60 s dominoval VO₂ a při dobách ohřevu delších než 120 s už byla nanočásticová vrstva zoxidovaná do nejstabilnějšího oxidačního stavu — V₂O₅.

Dále jsme testovali změny rezistivity a optických vlastností V nanočástic zíhaných na 450 °C při změnách teploty, s cílem ověřit jejich termochromní chování a schopnost vratného přechodu z nevodivého do vodivého stavu. Měření rezistivity ukázalo, že nanočástice zahříváné 120 s vykazují typické chování polovodičů, tedy pokles rezistivity s teplotou bez hystereze. Nanočástice zahříváné 60 s naopak vykazovaly velký skok v rezistivitě okolo 60 °C a výraznou hysterezi. Cyklickým opakováním zahřívání-chlazení byla prokázána stabilita přepínání rezistivity VO₂ nanočástic. Velké skoky s hysterezním chováním byly také pozorovány v závislosti extinkčního koeficientu VO₂ nanočástic na teplotě. Nejvýraznější byly změny optických vlastností v infračervené oblasti.

Zahříváním nanočástic vanadu na 450 °C po dobu 30 min byly připravovány nanočástice V₂O₅. Na methylenové modři byly testovány fotokatalytické účinky těchto nanočástic. Ukázalo se, že methylenovou modř v suchém stavu nanočástice V₂O₅ nerozkládají.

Ukázalo se však, že nanočástice V₂O₅ se dají použít jako zesilující substrát pro SERS. Při zahřátí vanadových nanočástic na 300 °C a více se vytvoří fáze V₂O₅, jejíž krystality s rostoucí teplotou rostou. S tím roste také měřený signál methylenové modři, jejíž detekční limit byl stanoven na 5×10^{-8} M.

Druhá část práce se věnovala titanu. Depozice v argonové atmosféře se ukázala být nestabilní. Do agregační komory bylo proto přidáváno malé množství kyslíku, které zefektivnilo nukleaci a stabilizovalo depoziční rychlost.

Dále byly nanočástice titanu zahřívány na 450 °C po dobu 120 min. Stejně jako u vanadu byla nanočásticová vrstva po této době úplně zoxidovaná na TiO₂, což bylo potvrzeno rentgenovou difrakcí. Vrstva se skládá ze 2 fází TiO₂ — rutilu a brookitu. Výrazná změna se odehrála v optických vlastnostech — nanočástice zprůhledněly a vytvořil se optický zakázaný pás. Jeho šířka byla přibližně 3,06 eV, což je hodnota, která se nachází mezi publikovanými hodnotami rutilu a brookitu. Ve skenovacím elektronovém mikroskopu na rozdíl od vanadu nebyla oxidace Ti nanočástic téměř patrná. Nanočástice si zachovaly svůj kulový tvar, pouze se trochu zvětšil jejich průměr a v místech dotyku se spojily.

Takto připravené nanočástice TiO₂ byly testovány z hlediska fotokatalytických vlastností. Experimenty s methylenovou modří ukázaly, že osvitem UV zářením na 2 h jsou veškeré organické látky z povrchu odstraněny.

Dále bylo testováno použití TiO₂ jako substrát pro SERS, ale signál methylenové modří byl extrémně nízký a neobsahoval žádné výrazné píky. Když se však na nanočástice TiO₂ nanasla ještě nespojitá vrstva stříbra, obdrželi jsme výrazný signál pro methylenovou modř typický. Navíc se ukázalo, že spojení fotokatalytických vlastností a zvýšení signálu SERS se dá využít k přípravě recyklovatelných substrátů pro SERS, které pro opětovné použití stačí ozářit UV lampou na 120 min.

Seznam použité literatury

- [1] M. Homberger and U. Simon. On the application potential of gold nanoparticles in nanoelectronics and biomedicine. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 368(1915):1405–1453, 2010.
- [2] D. Astruc. Introduction: nanoparticles in catalysis, 2020.
- [3] X. Luo, A. Morrin, A. J. Killard, and M. R. Smyth. Application of nanoparticles in electrochemical sensors and biosensors. *Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis*, 18(4):319–326, 2006.
- [4] M. Carbone, D. T. Donia, G. Sabbatella, and R. Antiochia. Silver nanoparticles in polymeric matrices for fresh food packaging. *Journal of King Saud University-Science*, 28(4):273–279, 2016.
- [5] T. G. Smijs and S. Pavel. Titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles in sunscreens: focus on their safety and effectiveness. *Nanotechnology, science and applications*, pages 95–112, 2011.
- [6] R. Mishra, J. Militky, V. Baheti, J. Huang, B. Kale, M. Venkataraman, V. Bele, V. Arumugam, G. Zhu, and Y. Wang. The production, characterization and applications of nanoparticles in the textile industry. *Textile Progress*, 46(2):133–226, 2014.
- [7] D. K. Tiwari, J. Behari, and P. Sen. Application of nanoparticles in waste water treatment 1. 2008.
- [8] M. Moritz and M. Geszke-Moritz. The newest achievements in synthesis, immobilization and practical applications of antibacterial nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, 228:596–613, 2013.
- [9] O. V. Salata. Applications of nanoparticles in biology and medicine. *Journal of nanobiotechnology*, 2(1):1–6, 2004.
- [10] A. Kuzminova, A. Hanková, N. Khomiakova, M. Cieslar, and O. Kylián. Tailoring the shape of vanadium nanoparticles produced by gas aggregation source. *Vacuum*, 206:111545, 2022.
- [11] A. Kuzminova, J. Beranová, O. Polonskyi, A. Shelemin, O. Kylián, A. Choukourov, D. Slavínská, and H. Biederman. Antibacterial nanocomposite coatings produced by means of gas aggregation source of silver nanoparticles. *Surface and Coatings Technology*, 294:225–230, 2016.
- [12] O. Polonskyi, O. Kylián, M. Drábik, J. Kousal, P. Solař, A. Artemenko, J. Čechvala, A. Choukourov, D. Slavínská, and H. Biederman. Deposition of Al nanoparticles and their nanocomposites using a gas aggregation cluster source. *Journal of materials science*, 49:3352–3360, 2014.

- [13] P. Solař, K. Škorvánková, A. Kuzminova, J. Kousal, and O. Kylián. Measurement of velocities of copper nanoparticles exiting a gas aggregation source. *Vacuum*, 202:111114, 2022.
- [14] A. Shelemin, O. Kylián, J. Hanuš, A. Choukourov, I. Melnichuk, A. Serov, D. Slavínská, and H. Biederman. Preparation of metal oxide nanoparticles by gas aggregation cluster source. *Vacuum*, 120:162–169, 2015.
- [15] P. Solař, K. Škorvánková, A. Kuzminova, and O. Kylián. Challenges in the deposition of plasma polymer nanoparticles using gas aggregation source: Rebounding upon impact and how to land them on a substrate. *Plasma Processes and Polymers*, 20(10):e2300070, 2023.
- [16] J. Hanuš, M. Vaidulych, O. Kylián, A. Choukourov, J. Kousal, I. Khalakhan, M. Cieslar, P. Solař, and H. Biederman. Fabrication of Ni@Ti core-shell nanoparticles by modified gas aggregation source. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 50(47):475307, 2017.
- [17] P. Solař, O. Polonskyi, A. Olbricht, A. Hinz, A. Shelemin, O. Kylián, A. Choukourov, F. Faupel, and H. Biederman. Single-step generation of metal-plasma polymer multicore@shell nanoparticles from the gas phase. *Scientific reports*, 7(1):8514, 2017.
- [18] V. Singh, C. Cassidy, P. Grammatikopoulos, F. Djurabekova, K. Nordlund, and M. Sowwan. Heterogeneous gas-phase synthesis and molecular dynamics modeling of Janus and core-satellite Si-Ag nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry C*, 118(25):13869–13875, 2014.
- [19] M. E. A. Warwick and R. Binions. Advances in thermochromic vanadium dioxide films. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(10):3275–3292, 2014.
- [20] S. Kumar, A. Qadir, F. Maury, and N. Bahlawane. Visible thermochromism in vanadium pentoxide coatings. *ACS applied materials & interfaces*, 9(25):21447–21456, 2017.
- [21] T. Chang, X. Cao, S. Bao, S. Ji, H. Luo, and P. Jin. Review on thermochromic vanadium dioxide based smart coatings: from lab to commercial application. *Advances in Manufacturing*, 6:1–19, 2018.
- [22] K. Mori, H. Yamashita, and M. Anpo. Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on various titanium oxide photocatalysts. *Rsc Advances*, 2(8):3165–3172, 2012.
- [23] L. Yang, M. Gong, X. Jiang, D. Yin, X. Qin, B. Zhao, and W. Ruan. Investigation on SERS of different phase structure TiO₂ nanoparticles. *Journal of Raman Spectroscopy*, 46(3):287–292, 2015.
- [24] A. Musumeci, D. Gosztola, T. Schiller, N. M. Dimitrijevic, V. Mujica, D. Martin, and T. Rajh. SERS of semiconducting nanoparticles (TiO₂ hybrid composites). *Journal of the American Chemical Society*, 131(17):6040–6041, 2009.

- [25] V. M. Arole and S. V. Munde. Fabrication of nanomaterials by top-down and bottom-up approaches-an overview. *J. Mater. Sci*, 1:89–93, 2014.
- [26] P. G. Jamkhande, N. W. Ghule, A. H. Bamer, and M. G. Kalaskar. Metal nanoparticles synthesis: An overview on methods of preparation, advantages and disadvantages, and applications. *Journal of drug delivery science and technology*, 53:101174, 2019.
- [27] D. Bokov, A. Turki Jalil, S. Chupradit, W. Suksatan, M. Javed Ansari, I. H. Shewael, G. H. Valiev, and E. Kianfar. Nanomaterial by sol-gel method: synthesis and application. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2021:1–21, 2021.
- [28] N. Rajput. Methods of preparation of nanoparticles-a review. *International Journal of Advances in Engineering & Technology*, 7(6):1806, 2015.
- [29] P. Mélinon. Principles of gas phase aggregation. In Y. Huttel, editor, *Gas-Phase Synthesis of Nanoparticles*, chapter 2, pages 23–38. John Wiley & Sons, 2017.
- [30] Donald M Mattox. *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing*. William Andrew, 2010.
- [31] S. A. Pulinets. Natural radioactivity, earthquakes, and the ionosphere. *Eos, Transactions American Geophysical Union*, 88(20):217–218, 2007.
- [32] A. H. Compton. A geographic study of cosmic rays. *Physical Review*, 43(6):387, 1933.
- [33] A. Von Keudell and V. Schulz-Von Der Gathen. Foundations of low-temperature plasma physics—an introduction. *Plasma Sources Science and Technology*, 26(11):113001, 2017.
- [34] D. Depla, S. Mahieu, et al. *Reactive sputter deposition*, volume 109. Springer, 2008.
- [35] H. Haberland, M. Karrais, M. Mall, and Y. Thurner. Thin films from energetic cluster impact: A feasibility study. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 10(5):3266–3271, 1992.
- [36] K. Sattler, J. Mühlbach, and E. Recknagel. Generation of metal clusters containing from 2 to 500 atoms. *Physical Review Letters*, 45(10):821, 1980.
- [37] O. Polonskyi, A. M. Ahadi, T. Peter, K.i Fujioka, J. W. Abraham, E. Vasilauskaite, A. Hinz, T. Strunskus, S. Wolf, M. Bonitz, et al. Plasma based formation and deposition of metal and metal oxide nanoparticles using a gas aggregation source. *European Physical Journal D*, 72:1–13, 2018.
- [38] O. Kylián, J. Prokeš, O. Polonskyi, J. Čechvala, J. Kousal, J. Pešička, J. Hanuš, and H. Biederman. Deposition and characterization of pt nanocluster films by means of gas aggregation cluster source. *Thin Solid Films*, 571:13–17, 2014.

- [39] M. Drábik, A. Choukourov, A. Artemenko, J. Kousal, O. Polonskyi, P. Solař, O. Kylián, J. Matoušek, J. Pešička, I. Matolínová, et al. Morphology of titanium nanocluster films prepared by gas aggregation cluster source. *Plasma Processes and Polymers*, 8(7):640–650, 2011.
- [40] P. Pleskunov, T. Košutová, M. Protsak, M. Tosca, K. Biliak, D. Nikitin, Z. Krtouš, J. Hanuš, J. Houška, M. Cieslar, et al. A multi-timescale model predicts the spherical-to-cubic morphology crossover of magnetron-sputtered niobium nanoparticles. *Applied Surface Science*, 639:158235, 2023.
- [41] C. Liu, L. Zhang, S. Zhang, F. Liu, G. Wang, and M. Han. Influence of discharge power on the size of the Pd cluster generated with a magnetron plasma gas aggregation cluster source. *Vacuum*, 179:109486, 2020.
- [42] A. Shelemin, Z. Krtous, B. Baloukas, O. Zabeida, J. Klemberg-Sapieha, and L. Martinu. Fabrication of plasmonic indium tin oxide nanoparticles by means of a gas aggregation cluster source. *ACS omega*, 8(6):6052–6058, 2023.
- [43] H. Biederman and Y. Osada. *Plasma polymerization processes*. Elsevier Science, 1992.
- [44] Sören Berg and Tomas Nyberg. Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes. *Thin solid films*, 476(2):215–230, 2005.
- [45] L. Martínez-Orellana, K. Lauwaet, G. Santoro, J. M. Sobrado, R. J. Peláez, V. J. Herrero, I. Tanarro, G. J. Ellis, J. Cernicharo, C. Joblin, et al. Precisely controlled fabrication, manipulation and in-situ analysis of Cu based nanoparticles. 2018.
- [46] A. Hanková. Syntéza nanočástic pomocí plynových agregačních zdrojů. 2021.
- [47] M. Drábik, A. Choukourov, A. Artemenko, O. Polonskyi, O. Kylián, J. Kousal, L. Nichtová, V. Cimrová, D. Slavínská, and H. Biederman. Structure and composition of titanium nanocluster films prepared by a gas aggregation cluster source. *Journal of Physical Chemistry C*, 115(43):20937–20944, 2011.
- [48] T. Košutová, L. Horák, P. Pleskunov, J. Hanuš, D. Nikitin, P. Kúš, M. Cieslar, I. Gordeev, S. Burazer, A. Choukourov, et al. Thermally-driven morphogenesis of niobium nanoparticles as witnessed by in-situ X-ray scattering. *Materials Chemistry and Physics*, 277:125466, 2022.
- [49] M. Vik, A. P. Periyasamy, and M. Viková. *Chromic materials: fundamentals, measurements, and applications*. CRC Press, 2018.
- [50] J. H. Day. Thermo-chromism. *Chemical Reviews*, 63(1):65–80, 1963.
- [51] J. H. Day. Thermo-chromism of inorganic compounds. *Chemical Reviews*, 68(6):649–657, 1968.
- [52] E. E. Chain. Optical properties of vanadium dioxide and vanadium pentoxide thin films. *Applied optics*, 30(19):2782–2787, 1991.

- [53] M. E. A. Warwick and R. Binions. Advances in thermochromic vanadium dioxide films. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(10):3275–3292, 2014.
- [54] S. Chen, H. Ma, X. Yi, H. Wang, X. Tao, M. Chen, X. Li, and C. Ke. Optical switch based on vanadium dioxide thin films. *Infrared physics & technology*, 45(4):239–242, 2004.
- [55] A. Romanyuk, R. Steiner, L. Marot, and P. Oelhafen. Temperature-induced metal–semiconductor transition in W-doped VO₂ films studied by photoelectron spectroscopy. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91(19):1831–1835, 2007.
- [56] S. Kumar, A. Qadir, F. Maury, and N. Bahlawane. Visible thermochromism in vanadium pentoxide coatings. *ACS applied materials & interfaces*, 9(25):21447–21456, 2017.
- [57] C. Dette, M. A. Pérez-Osorio, C. S. Kley, P. Punke, C. E. Patrick, P. Jacobson, F. Giustino, S. J. Jung, and K. Kern. TiO₂ anatase with a bandgap in the visible region. *Nano letters*, 14(11):6533–6538, 2014.
- [58] H. Yang, B. Yang, W. Chen, and J. Yang. Preparation and photocatalytic activities of TiO₂-based composite catalysts. *Catalysts*, 12(10):1263, 2022.
- [59] A. Kudelski. Analytical applications of raman spectroscopy. *Talanta*, 76(1):1–8, 2008.
- [60] E. Smith and G. Dent. *Modern Raman spectroscopy: a practical approach*. John Wiley & Sons, 2019.
- [61] B. Yang, S. Jin, S. Guo, Y. Park, L. Chen, B. Zhao, and Y. M. Jung. Recent development of SERS technology: Semiconductor-based study. *Acs Omega*, 4(23):20101–20108, 2019.
- [62] J. Pan, M. Li, Y. Y. Luo, H. Wu, L. Zhong, Q. Wang, and G. H. Li. Synthesis and SERS activity of V₂O₅ nanoparticles. *Applied Surface Science*, 333:34–38, 2015.
- [63] W. Ji, L. Li, J. Guan, M. Mu, W. Song, L. Sun, B. Zhao, and Y. Ozaki. Hollow multi-shelled V₂O₅ microstructures integrating multiple synergistic resonances for enhanced semiconductor SERS. *Advanced Optical Materials*, 9(24):2101866, 2021.
- [64] C. K. O’sullivan and G. G. Guilbault. Commercial quartz crystal microbalances—theory and applications. *Biosensors and bioelectronics*, 14(8–9):663–670, 1999.
- [65] V. M. Mecea. Is quartz crystal microbalance really a mass sensor? *Sensors and Actuators A: Physical*, 128(2):270–277, 2006.
- [66] K. D. Vernon-Parry. Scanning electron microscopy: an introduction. *III-Vs review*, 13(4):40–44, 2000.

- [67] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. M. Ritchie, J. H. J. Scott, and D. C. Joy. *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Springer, 2017.
- [68] D. Shindo and T. Oikawa. *Analytical electron microscopy for materials science*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [69] S. Daniš. *Atomová fyzika a elektronová struktura látek*. MatfyzPress, nakladatelství Matematicko-fyzikální fakulty Univerzity Karlovy, 2019.
- [70] E. Libowitzky and G. R. Rossman. Principles of quantitative absorbance measurements in anisotropic crystals. *Physics and Chemistry of Minerals*, 23(6):319–327, 1996.
- [71] P. Makuła, M. Pacia, and W. Macyk. How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on UV–Vis spectra, 2018.
- [72] H. Tompkins and E. A. Irene. *Handbook of ellipsometry*. William Andrew, 2005.
- [73] G. E. Jellison Jr. Data analysis for spectroscopic ellipsometry. *Thin Solid Films*, 234(1-2):416–422, 1993.
- [74] A. A. Ramadan, R. D. Gould, and A. Ashour. On the Van der Pauw method of resistivity measurements. *Thin solid films*, 239(2):272–275, 1994.
- [75] M. Vaidulych, J. Hanuš, J. Kousal, S. Kadlec, A. Marek, I. Khalakhan, A. Shelemin, P. Solař, A. Choukourov, O. Kylián, et al. Effect of magnetic field on the formation of Cu nanoparticles during magnetron sputtering in the gas aggregation cluster source. *Plasma Processes and Polymers*, 16(11):1900133, 2019.
- [76] J. Zhao, E. Baibuz, J. Vernieres, P. Grammatikopoulos, V. Jansson, M. Nagel, S. Steinhauer, M. Sowwan, A. Kuronen, K. Nordlund, et al. Formation mechanism of Fe nanocubes by magnetron sputtering inert gas condensation. *ACS nano*, 10(4):4684–4694, 2016.
- [77] S. Gauter, F. Haase, P. Solař, O. Kylián, P. Kúš, A. Choukourov, H. Biederman, and H. Kersten. Calorimetric investigations in a gas aggregation source. *Journal of Applied Physics*, 124(7), 2018.
- [78] S. Pratontep, S. J. Carroll, C. Xirouchaki, M. Streun, and R. E. Palmer. Size-selected cluster beam source based on radio frequency magnetron plasma sputtering and gas condensation. *Review of Scientific Instruments*, 76(4), 2005.
- [79] X. Xu, A. Yin, X. Du, J. Wang, J. Liu, X. He, X. Liu, and Y. Huan. A novel sputtering oxidation coupling (SOC) method to fabricate VO₂ thin film. *Applied surface science*, 256(9):2750–2753, 2010.

- [80] O. Murtagh, B. Walls, and I. V. Shvets. Controlling the resistive switching hysteresis in VO₂ thin films via application of pulsed voltage. *Applied Physics Letters*, 117(6), 2020.
- [81] D. Bhardwaj, S. Sangwan, S. A. Shivashankar, and A. M. Umarji. Microwave-assisted synthesis of reduced graphene oxide/V₂O₅ nano-composite as an efficient photocatalyst for dye degradation. *Bulletin of Materials Science*, 45(3):135, 2022.
- [82] M. Shanmugam, A. Alsalme, A. Alghamdi, and R. Jayavel. Enhanced photocatalytic performance of the graphene-V₂O₅ nanocomposite in the degradation of methylene blue dye under direct sunlight. *ACS applied materials & interfaces*, 7(27):14905–14911, 2015.
- [83] P. Shvets, O. Dikaya, K. Maksimova, and A. Goikhman. A review of Raman spectroscopy of vanadium oxides. *Journal of Raman spectroscopy*, 50(8):1226–1244, 2019.
- [84] E. Kočišová, A. Kuzminova, A. Kuižová, A. Hanková, T. Košutová, M. Procházka, and O. Kylián. V₂O₅ nanoparticle films as a platform for plasmon-free surface-enhanced Raman spectroscopy. *Ceramics International*, 2023.
- [85] T. Peter, O. Polonskyi, B. Gojdka, A. M. Ahadi, T. Strunskus, V. Zaporozhchenko, H. Biederman, and F. Faupel. Influence of reactive gas admixture on transition metal cluster nucleation in a gas aggregation cluster source. *Journal of Applied Physics*, 112(11), 2012.
- [86] A. Shelemin, P. Pleskunov, J. Kousal, J. Drewes, J. Hanuš, S. Ali-Ogly, D. Nikitin, P. Solař, J. Kratochvíl, M. Vaidulych, et al. Nucleation and growth of magnetron-sputtered Ag nanoparticles as witnessed by time-resolved small angle X-ray scattering. *Particle & Particle Systems Characterization*, 37(2):1900436, 2020.
- [87] O. Kylián, R. Štefaníková, A. Kuzminova, J. Hanuš, P. Solař, P. Kúš, M. Cieslar, and H. Biederman. In-flight plasma modification of nanoparticles produced by means of gas aggregation sources as an effective route for the synthesis of core-satellite Ag/plasma polymer nanoparticles. *Plasma Physics and Controlled Fusion*, 62(1):014005, 2019.
- [88] J. G. Li, T. Ishigaki, and X. Sun. Anatase, brookite, and rutile nanocrystals via redox reactions under mild hydrothermal conditions: phase-selective synthesis and physicochemical properties. *Journal of Physical Chemistry C*, 111(13):4969–4976, 2007.
- [89] A. Hanková, A. Kuzminova, and O. Kylián. Nanostructured semi-transparent TiO₂ nanoparticle coatings produced by magnetron-based gas aggregation source. *Coatings*, 13(1):51, 2023.
- [90] A. Hanková, A. Kuzminova, J. Hanuš, P. Sezemský, R. Šimerová, V. Straňák, K. Grochowska, K. Kouao, D. S. and Siuzdak, M. Procházka, et al. TiO₂/Ag nanostructured coatings as recyclable platforms for surface-enhanced Raman scattering detection. *Surfaces and Interfaces*, 35:102441, 2022.

Seznam obrázků

1.1	Paschenův zákon — závislost zápalného napětí na součinu $p \times d$	5
1.2	Průřez magnetronem.	5
1.3	Schéma plynového agregačního zdroje.	7
1.4	Vlevo difrakční záznam vanadových nanočástic měřený v průběhu zahřívání, vpravo fotografie ze SEM pro vzorek nezahřátý a vzorky zahřáté na 150, 250, 350, 450 a 550 °C při zvětšení 100 000x. Převzato z mé bakalářské práce. [46]	9
1.5	Schéma přechodů molekuly mezi energetickými stavy při interakci s monochromatickým zářením.	12
2.1	Vakuové schéma aparatury pro přípravu nanočástic.	14
2.2	Fotografie aparatury pro přípravu nanočástic.	15
3.1	Závislost depoziční rychlosti na magnetronovém proudu při tlaku v agregační komoře 40 Pa.	21
3.2	Závislost depoziční rychlosti na tlaku v agregační komoře při magnetronovém proudu 300 mA.	22
3.3	Fotografie nanočástic ze SEM při různých magnetronových proudech a tlaku 40 Pa.	24
3.4	Fotografie nanočástic ze SEM při různých tlacích v agregační komoře a magnetronovém proudu 300 mA.	24
3.5	Fotografie ze SEM — nanočástice deponované v čistém argonu 30 Pa a nanočástice deponované ve směsi 30 Pa argonu a 10 Pa helia.	25
3.6	Schéma přípravy nanočástic VO ₂	26
3.7	Fotografie ze SEM — vanadové nanočástice a) nezahřáté, b) zahříváné 60 s, c) zahříváné 120 s.	26
3.8	Difraktogramy vanadových nanočástic po různých dobách ohřevu.	27
3.9	a) Změna rezistivity s teplotou nezahřátých V NPs a NPs zahříváných po dobu 60 a 120 s, b) změna rezistivity NPs zahřátých na 60 s v cyklech zahřívání-chlazení.	28
3.10	Změna extinkčního koeficientu s teplotou u nanočástic zahřátých na 60 s.	28
3.11	a) SEM snímky a b) difraktogramy vanadových nanočástic zahříváných na různé teploty.	29
3.12	Závislost absorbance na vlnové délce pro otestování fotokatalytických účinků V ₂ O ₅	30
3.13	Vlevo Ramanova spektra methylenové modři na vanadových nanočásticích zahříváných na různou teplotu, pro srovnání spektrum nanočástic V ₂ O ₅ bez methylenové modři. Vpravo závislost intenzity píku methylenové modři (1624 cm ⁻¹) na koncentraci.	32
3.14	Závislost depoziční rychlosti a napětí na magnetronu na čase při čištění titanového terče.	33
3.15	Závislost depoziční rychlosti na čase při zvyšování průtoku kyslíku do agregační komory. Čísla v horní části obrázku odpovídají údajům na stupnici jehlového ventilu.	34

3.16	Porovnání a) nezahřátých Ti NPs a b) zahřátých Ti NPs na snímcích ze SEM. c) Histogram velikostí obou typů nanočástic.	36
3.17	Difraktogram titanových nanočástic zahřátých na 450 °C na 120 min.	36
3.18	a) Fotografie nezahřátých a zahřátých Ti nanočástic, b) UV-Vis spektrum nezahřátých a zahřátých Ti NPs a pro srovnání samotného skleněného substrátu, c) Taucův graf zahřátých Ti NPs deponovaných na klasické sklo, sklo pokryté FTO a sklo pokryté ITO.	37
3.19	Vlevo celá závislost absorpance na vlnové délce pro testování fotokatalytických účinků TiO ₂ nanočástic pro dlouhé časy osvitů, vpravo detail oblasti 450–750 nm.	38
3.20	Vlevo celá závislost absorpance na vlnové délce pro testování fotokatalytických účinků TiO ₂ nanočástic pro krátké časy osvitů, vpravo detail oblasti 450–750 nm.	39
3.21	Ramanovo spektrum methylenové modři na TiO ₂ NPs.	39
3.22	SEM obrázky TiO ₂ nanočástic dekorovaných stříbrnými ostrůvky v módu a) sekundárních elektronů a b) zpětněodražených elektronů.	40
3.23	Srovnání Ramanových spekter methylenové modři na TiO ₂ NPs a na TiO ₂ NPs poprášených Ag.	41
3.24	Testování recyklovatelnosti TiO ₂ + Ag substrátů pro SERS.	42
3.25	Vlevo Ramanův signál methylenové modři o různé koncentraci, vpravo závislost intenzity píku MM (1624 cm ⁻¹) na koncentraci.	43

Seznam tabulek

3.1	Podmínky pro depozici vanadových nanočástic.	25
3.2	Podmínky pro depozici titanových nanočástic.	35

Seznam použitých zkratek

- a. u. — arbitrární jednotka
- CVD — chemická depozice z plynné fáze
- DC — stejnosměrný proud
- EDS — energiově disperzní spektroskopie
- GAS — plynový agregační zdroj
- KMF — Katedra makromolekulární fyziky
- MM — methylenová modř
- NPs — nanočástice
- PVD — fyzikální depozice z plynné fáze
- QCM — křemenné mikrováhy
- RF — radiofrekvenční
- sccm — cm^3/min za normálních podmínek
- SEM — skenovací elektronová mikroskopie
- SERS — povrchem zesílená Ramanova spektroskopie
- UV — ultrafialové
- UV-Vis — oblast ultrafialového až viditelného světla
- XRD — rentgenová difrakce