



**MATEMATICKO-FYZIKÁLNÍ  
FAKULTA**  
Univerzita Karlova

## **DIPLOMOVÁ PRÁCE**

Hana Libenská

### **Modifikace nanočástic za letu pomocí chemicky aktivního plazmatu**

Katedra makromolekulární fyziky

Mgr. Jan Hanuš Ph.D.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Fyzika kondenzovaných soustav a materiálů

Praha 2019

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracovala samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů.

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

## Poděkování

Na tomto místě bych chtěla poděkovat mému vedoucímu Mgr. Janu Hanušovi Ph.D. za vedení práce a udílené rady během jejího zpracování. Také bych ráda poděkovala Mgr. Tereze Kretkové za pomoc s charakterizací připravených nanočástic a RNDr. Pavlu Solařovi Ph.D. za poskytnutí používaného softwaru.

Název práce: Modifikace nanočástic za letu pomocí chemicky aktivního plazmatu

Autor: Hana Libenská

Katedra: Katedra makromolekulární fyziky

Vedoucí diplomové práce: Mgr. Jan Hanuš Ph.D., Katedra makromolekulární fyziky

Abstrakt:

Tato diplomová práce je zaměřena na přípravu železných nanočástic v plynovém agregačním zdroji s planárním magnetronem a jejich modifikaci za letu pomocí chemicky aktivního plazmatu. Modifikace nanočástic je prováděna za využití radiofrekvenčního výboje poté, co nanočástice vyletí z plynového agregačního zdroje. Příprava nanočástic probíhá v argonové atmosféře, do které je připouštěno nepatrné množství *n*-hexanu za účelem zvýšení depoziční rychlosti a časové stability procesu. Následná modifikace nanočástic probíhá pomocí výboje buď v čistém argonu, nebo ve směsích Ar s *n*-hexanem, ethylendiaminem, vodíkem a dusíkem. Charakterizace nanočástic byla prováděna pomocí rentgenové fotoelektronové spektroskopie, skenovací a transmisní elektronové mikroskopie, rentgenové difrakce a dalších metod. Cílem práce bylo studovat vliv přídatného plazmatu na železné nanočástice, zejména pak na oxidaci nanočástic. Z tohoto důvodu byla věnována zvláštní pozornost měření chemického složení nanočástic bezprostředně po jejich depozici bez přerušení vakua a po 16 hodinách, kdy byly nanočástice umístěny na vzduchu. Bylo zjištěno, že připouštěný *n*-hexan do agregační komory je zabudováván do vznikající struktury nanočástic. Nanočástice opracované přídatným výbojem obsahujícím *n*-hexan, ethylendiamin, vodík i dusík na vzduchu oxidovaly. Nepodařilo se tedy připravit protektivní slupku. Nanočástice modifikované přídatným argonovým výbojem měly krystalovou strukturu Fe<sub>3</sub>C a na vzduchu vykazovaly nižší oxidaci.

Klíčová slova: Nanočástice, Plynový agregační zdroj (GAS), RF modifikace

Title: In-flight modification of nanoparticles by chemically active plasma

Author: Hana Libenská

Department: Department of Macromolecular Physics

Supervisor: Mgr. Jan Hanuš Ph.D., Department of Macromolecular Physics

Abstract:

This diploma thesis is focused on a fabrication of the iron nanoparticles using the gas aggregation source with a planar magnetron and their in flight modification by chemically active plasma. The modification of the nanoparticles is based on a radiofrequency glow discharge, that takes place right after the nanoparticles flew out of the gas aggregation source. Nanoparticles are prepared in an argon atmosphere in which a small amount of the *n*-hexane has been admixed. This *n*-hexane impurity caused an increase in a deposition rate and higher time stability. The modification takes place in a glow discharge containing a pure argon, or in the mixtures of argon with *n*-hexane, ethylenediamine, hydrogen or nitrogen. Prepared nanoparticles were characterized using the X-ray photoelectron spectroscopy, scanning and transmission electron microscopy, X-ray diffraction and other techniques. The main aim of this work was to study the influence of the additional discharge on the iron nanoparticles. The chemical composition of the nanoparticles was measured immediately after their deposition without breaking the vacuum and after air exposition to study their oxidation on the air. It has been found, that *n*-hexane admixed in the aggregation chamber was absorbed in growing structure of the nanoparticles. Nanoparticles modified by the additional plasma containing *n*-hexane, ethylenediamine, hydrogen and nitrogen were easily oxidized by exposition on the air. The protective shell hasn't been formed. Oxidation of the nanoparticles, treated by the auxiliary argon plasma, was reduced. These nanoparticles were crystalline with the structure of Fe<sub>3</sub>C.

Keywords: Nanoparticles, Gas Aggregation Source (GAS), RF discharge modification

## Obsah

1. Úvod.....	2
2. Teorie.....	4
2.1. Nízkoteplotní plazma.....	4
2.2. Doutnavý výboj.....	5
2.3. Magnetronové naprašování.....	8
2.4. Příprava nanočástic pomocí plynového agregačního zdroje (GAS).....	11
2.5. Plazmová polymerace.....	15
2.6. Modifikace nanočástic.....	18
2.7. Metody charakteristiky plazmatu.....	19
2.7.1. Optická emisní spektroskopie (OES).....	19
2.7.2. Kvadrupólová hmotnostní spektrometrie.....	20
2.8. Metody charakterizace tenkých vrstev a nanočástic.....	22
2.8.1. Spektroskopická elipsometrie.....	22
2.8.2. Měření depoziční rychlosti.....	23
2.8.3. Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS).....	25
2.8.4. Elektronová mikroskopie.....	27
2.8.5. Rentgenová difrakce (XRD).....	29
2.8.6. Maloúhlový rentgenový rozptyl (SAXS).....	29
3. Uspořádání experimentu.....	30
4. Dosažené výsledky a diskuse.....	35
4.1. Depozice tenké polymerní vrstvy.....	35
4.2. Depozice nanočástic z Fe terče.....	40
4.3. Modifikace nanočástic RF výbojem v Ar.....	53
4.4. Modifikace nanočástic RF výbojem v Ar s připouštěním monomeru.....	73
4.5. Modifikace nanočástic RF výbojem v H <sub>2</sub> .....	79
4.6. Modifikace nanočástic RF výbojem v N <sub>2</sub> .....	81
Závěr.....	83
Seznam použité literatury.....	84
Seznam použitých zkratk.....	91

# 1. Úvod

Nanočástice se v posledních desetiletích dostaly do popředí zájmu z důvodu jejich rozdílného chování oproti objemovému materiálu. Toto chování je způsobeno vysokým podílem povrchových atomů nanočástice. Pro nanočástice zůstávají shodné základní hodnoty materiálových konstant, ale přednostně se uplatňuje chování povrchových atomů. Mezi vlastnosti, které jsou snadno ovlivněny použitím nanočástic patří chemická reaktivita, povrchová drsnost, smáčivost a optické vlastnosti připraveného materiálu.

Nanočástice nacházejí uplatnění jako nosiče léčiv v medicíně, katalyzátory, plniva a při nanosení na povrch mohou mít baktericidní účinky, nebo naopak zvyšovat přilnavost a schopnost růstu buněk. Další využití nanočástice získávají v povrchově zesílené Ramanově spektroskopii (SERS) [1]. V těchto aplikacích se využívá variability velikostí a složení nanočástic stejně jako jejich chemické reaktivity. Kovové nanočástice mohou být tvořeny čistými prvky, slitinami nebo mohou mít heterogenní strukturu.

Nanočástice lze připravovat pomocí chemických, fyzikálních a mechanických metod. Mechanicky se nanočástice vyrábějí nejčastěji kryogenním mletím. Takto získané nanočástice mají širokou distribuci velikostí, převážně submikronových, a nemají dobře definovaný tvar [2]. Chemicky připravované nanočástice mohou mít lépe definovaný tvar a užší distribuci velikostí částic. Nevýhodou chemické výroby nanočástic je přítomnost stabilizátorů, které zabraňují aglomeraci nanočástic, a rozpouštědel, ve kterých jsou částice připravovány a které bývají často škodlivé pro životní prostředí. Oproti tomu fyzikální vakuové metody přípravy nanočástic umožňují kontrolovaný růst a přípravu chemicky čistých částic. Zároveň lze vakuovými metodami připravit nanočástice chemicky nemísitelných látek, komplikovanější systémy pak dovolují přípravu kompozitních nanočástic. Velkou výhodou vakuové přípravy nanočástic je možnost jejich depozice na rozličné substráty, zatímco v případě chemických procesů dochází k tvorbě nanočástic v roztoku, což znesnadňuje jejich následnou depozici ve formě tenkých vrstev. Naopak vakuové metody přípravy nanočástic jsou povětšinou nevhodné pro přípravu nanočástic v roztocích.

Železné nanočástice byly historicky připravovány všemi třemi výše popsanými metodami. Mezi nejčastěji užívané metody patří dekompozice pentakarbonylu železa a redukce železných solí a oxidů [3]. Z důvodu využití železných částic v záznamových zařízeních pro jejich magnetické vlastnosti, byla věnována velká pozornost přípravě těchto nanočástic a zkoumání jejich magnetických vlastností v závislosti na metodě přípravy, použitém rozpouštědle, velikosti a tvaru [4], [5], [6], [7].

Železo je biogenní prvek a proto má velký potenciál pro využití v lékařských aplikacích, jako nosič léčiv, kontrastní látka pro magnetickou rezonanci, nebo díky magnetickým vlastnostem jako médium pro hypertermii [8]. Zároveň je železo povrchově vysoce reaktivní a během expozice na vzduchu velmi rychle oxiduje, proto jsou čisté železné nanočástice pro organismus až toxické a je nutné připravit protektivní slupku [9]. Teorii výroby nanočástic, u kterých je potlačena oxidace, je věnována kapitola 2.6 Modifikace nanočástic.

## 2. Teorie

### 2.1. Nízkoteplotní plazma

Plazma je čtvrté skupenství hmoty, které tvoří většinu vesmíru. Plazma se nachází přirozeně ve hvězdách, nebo blescích, jiný druh přírodního plazmatu je polární záře. Uměle vyrobené plazma nalezneme ve světelných výbojkách ve formě doutnavého výboje, nebo v laboratořích v podobě bariérového výboje a plazmových trysek.

Plazma je definováno jako kvazineutrální ionizovaný plyn vykazující kolektivní chování částic. Plazma lze charakterizovat stupněm ionizace  $\alpha$

$$\alpha = \frac{N_i}{N_i + N_n} \quad (1),$$

kde  $N_i$  je počet iontů a  $N_n$  je počet neutrálních atomů přítomných v oblasti plazmového výboje. Plazma tak může být plně i částečně ionizované.

Plazma může být dále děleno na rovnovážné a nerovnovážné, kdy v rovnovážném plazmatu mají všechny nabitě částice stejnou teplotu. V nerovnovážném plazmatu mají elektrony podstatně vyšší pohyblivost a tedy i teplotu než ostatní částice v plazmatu, které mají energii a tedy teplotu odpovídající přibližně pokojové teplotě, proto je takové plazma nazýváno nízkoteplotním.

V plazmatu je definován charakteristický rozměr  $\lambda_D$ , Debyeova stínící délka.

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 T}{2 n e^2}} \quad (2),$$

kde  $\epsilon_0$  je permitivita vakua,  $T$  teplota (v eV),  $n$  počet elektronů = počet iontů a  $e$  náboj elektronu. Aby plazma existovalo, je nutné aby mělo rozměr větší než

$\lambda_D$  a zároveň aby se ve sféře definované poloměrem Debyeovy stínící délky vyskytoval dostatek elektronů tak, aby došlo k odstínění náboje. [10]

Pro plazma dále definujeme plazmovou frekvenci  $\omega_{pe}$ , která popisuje oscilace pohyblivých elektronů okolo přibližně statických iontů při porušení kvazineutality například vychýlením náboje.

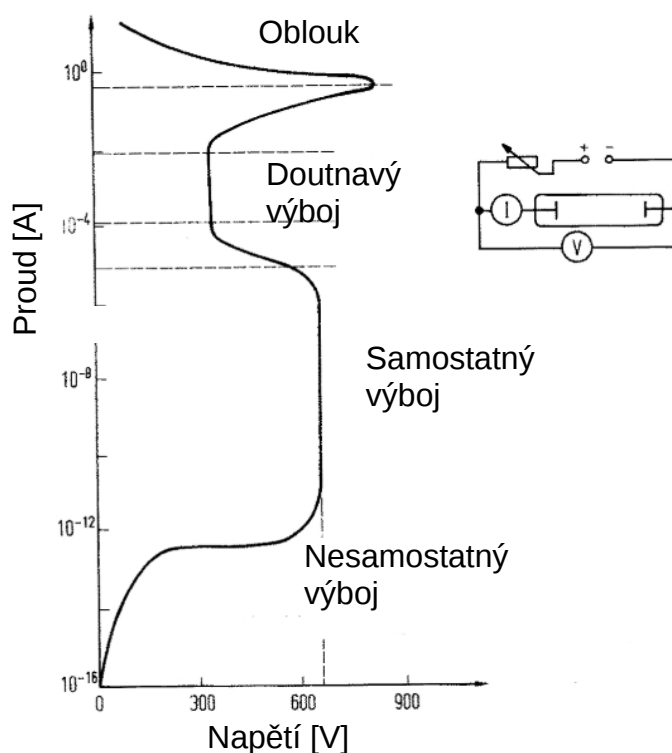
$$\omega_{pe} = \sqrt{\frac{e^2 n_e}{\epsilon_0 m_e}} \quad (3),$$

kde  $m_e$  je hmotnost elektronu.

Plazmová frekvence zároveň udává, jaké nejrychlejší děje můžeme v plazmatu pozorovat. Plazmové frekvence laboratorního plazmatu jsou přibližně 300 MHz, při koncentraci elektronů  $n_e$  řádově  $10^{15} \text{ m}^{-3}$ .

## 2.2. Doutnavý výboj

Ke generování plazmatu může sloužit nízkotlaký doutnavý výboj. Pro zapálení doutnavého výboje je nejběžněji využívána vakuovaná skleněná trubice s vnitřními plošnými elektrodami. Je-li na elektrody přivedeno stejnosměrné napětí, dochází v trubici k zažehnutí výboje. Volt-ampérová charakteristika takového výboje je vynesena na Obr. 1 [11].



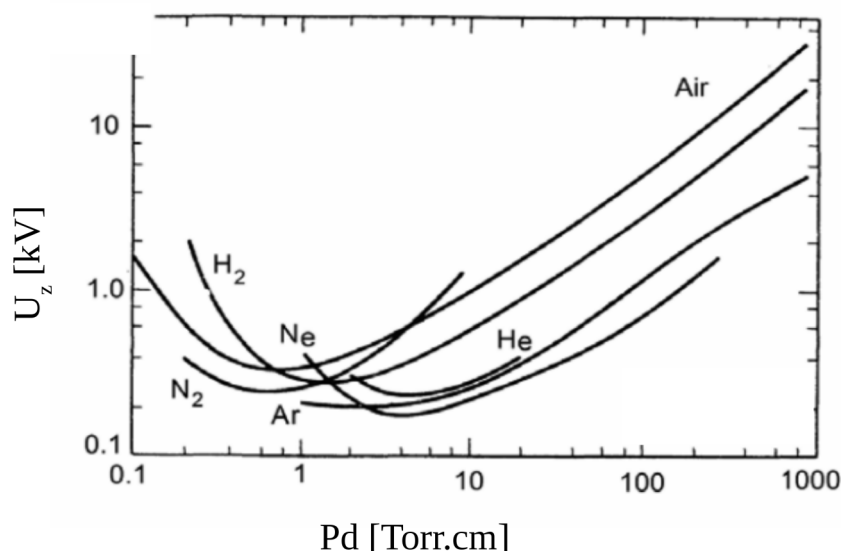
Obr. 1: Závislost proudu na napětí během stejnosměrného výboje

V oblasti nízkých napětí probíhá v trubici nesamostatný výboj, za podmínky vnější ionizace přítomného plynu. Zvyšováním napětí dochází k efektivnějšímu transportu vzniklých nosičů náboje na elektrody, až dochází k saturaci, kdy jsou veškeré nosiče náboje odvedeny na elektrody. Dalším zvyšováním napětí dochází k urychlování elektronů, které získávají dostatečnou energii ke srážkové ionizaci okolních molekul. Tím dochází k ionizaci plynu a zapálení samostatného výboje. Napětí, při kterém začíná docházet k ionizaci plynu srážkami s urychlenými elektrony, říkáme zápalné a je dáno Paschenovým zákonem. Paschenův zákon vyjadřuje závislost mezi zápalným napětím  $V_z$ , tlakem plynu  $p$  a vzdáleností elektrod  $d$ .

$$V_z = \frac{B(p \cdot d)}{C + \ln(p \cdot d)} \quad (4),$$

kde  $B$  a  $C$  jsou konstanty pro daný plyn.

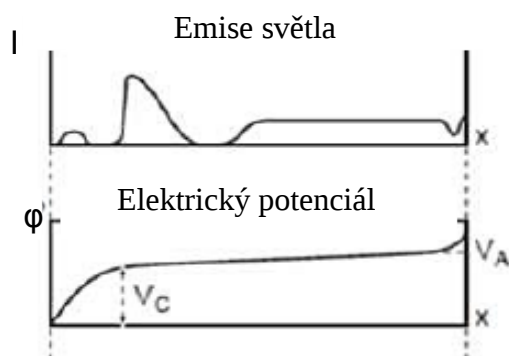
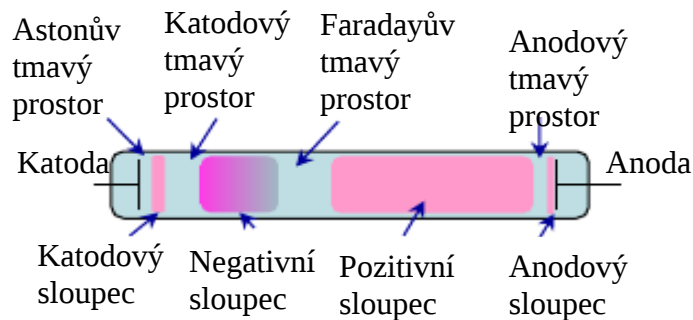
Paschenův zákon pro nejčastěji používané plyny je znázorněn na Obr. 2 [12]. Průběh Paschenova zákona je dán pohyblivostí elektronů, kdy při příliš nízkém tlaku a blízkých elektrodách nedochází k ionizaci a elektron dopadá na katodu. V opačném případě dochází k rekombinaci nabitých částic v objemu, nebo na stěnách, popřípadě je pro vzdálené elektrody elektrické pole příliš slabé.



Obr. 2: Paschenův zákon pro vybrané plyny

Za nízkého tlaku je tak zapálen doutnavý výboj. Doutnavý výboj je charakteristický nízkými protékajícími proudy ( $10^{-6} - 10^{-1}$  A) a vyšším napětím ( $10^2 - 10^3$  V). Další zvyšování přivedeného napětí na elektrody vede k prudkému nárůstu proudu a následnému přechodu do obloukového výboje, kdy obvodem protéká vysoký proud a klesá hodnota napětí. Obloukový výboj je charakteristický vysokou teplotou, za které dochází k termoemisi elektronů. Obloukový výboj je využíván například při obloukovém sváření.

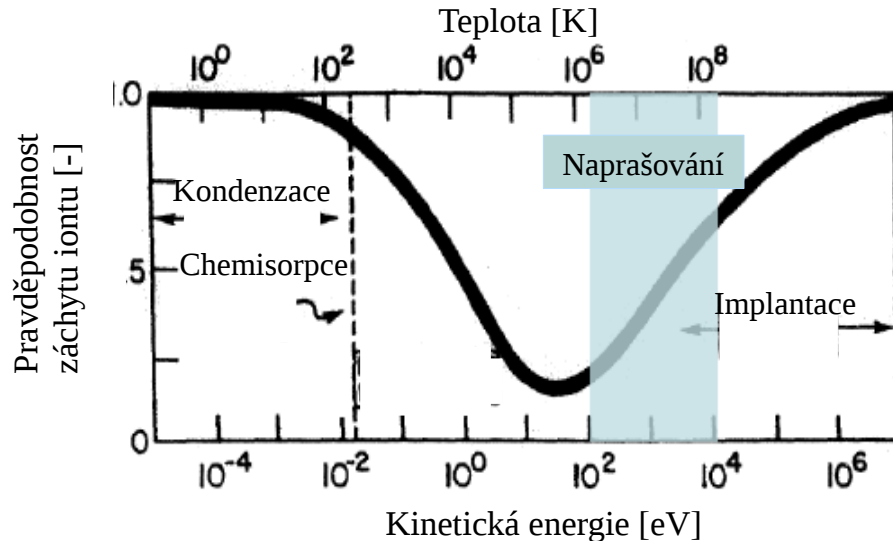
Schéma zažehnutého doutnavého výboje je znázorněno na Obr. 3. V oblasti katody dochází k urychlení kladných iontů. Dopadem iontů na katodu dochází k sekundární emisi elektronů. V katodové oblasti se nalézá nejvyšší potenciálový spád, ten je způsoben emisí elektronů, které jsou postupně urychlovány a ionizují okolní plyn. Tím vzniká nejprve Astonův tmavý prostor a prvními excitacemi katodový sloupec. Energie elektronů dále roste a klesá účinný průřez. Tím vzniká katodový tmavý prostor. Zde dochází k ionizaci atomů a tím vzniku dalších pomalých elektronů. V oblasti negativního sloupce je vysoký elektronový tok a dochází k maximu excitace a vzniku negativního sloupce. Tím elektrony ztrácejí energii a vzniká Faradayův temný prostor. V oblasti pozitivního sloupce dochází k ustálení elektrického pole. Elektrony mají převážně nízké energie (1-2 eV), elektrony s vyšší energií excitují plyn, který slabě svítí. Pozitivní sloupec odpovídá definici nerovnovážného slabě ionizovaného plazmatu. U anody se nalézá anodová oblast, která odpuzuje kladné ionty a urychluje elektrony. Pod schématem doutnavého výboje na Obr. 3 je znázorněn průběh emise světla a průběh potenciálu v doutnavém výboji. Zde je patrný výrazný katodový spád. Ustálená hodnota potenciálu ( $V_c$ ) přibližně odpovídá potenciálu plazmatu. Nárůst, popřípadě pokles potenciálu na anodě je dán přivedeným napětím.



Obr. 3: Schéma doutnavého výboje a jemu odpovídající emise světla  $I$  a elektrický potenciál  $\varphi$ ,  $x$  je vzdálenost elektrod,  $V_A$  přivedené napětí a  $V_C$  je přibližně potenciál plazmatu.

## 2.3. Magnetronové naprašování

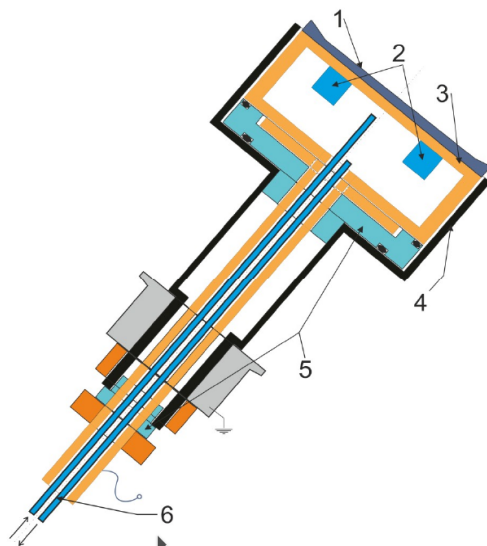
Při dopadu urychlených iontů na katodu může dojít nejen k emisi elektronů, ale při dostatečné energii dopadajících iontů může být emitován i materiál katody. Dochází k takzvanému odprašování katody. Tento jev lze využít pro depozici tenkých vrstev formou tzv. naprašování. Jedná se o proces, během kterého pomocí iontového bombardování pevného terče dochází k vyrážení iontů a neutrálních atomů z povrchu katody. Účinnost odprašování definujeme poměrem odprašených atomů a dopadajících iontů. Účinnost je ovlivněna energií dopadajících iontů, materiálem terče a úhlem pod kterým ionty dopadají na povrch terče. V Obr. 4 [13] je vyneseno průběh pravděpodobnosti záchytu iontu na terči s odpovídajícími mechanismy vzájemné interakce. Mají-li ionty příliš nízkou energii, dochází k jejich kondenzaci na materiálu terče, s rostoucí energií dochází k odrazu dopadajících iontů a s dalším růstem energie ionty vyráží materiál terče. Další nárůst energie způsobí zabudovávání iontů do materiálu terče, takzvanou implantaci.



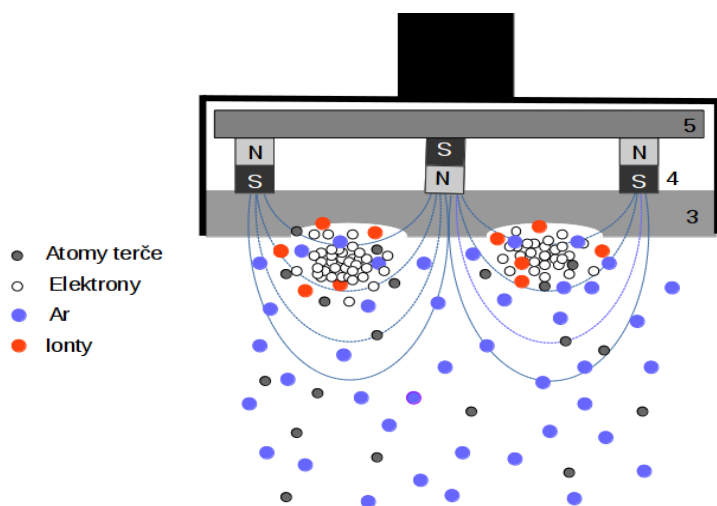
Obr. 4: Pravděpodobnost záchytu iontu v materiálu v závislosti na dodané energii

Dostatečně energetické ionty pro rozprašování terče můžeme připravit pomocí iontového děla, nebo v doutnavém výboji.

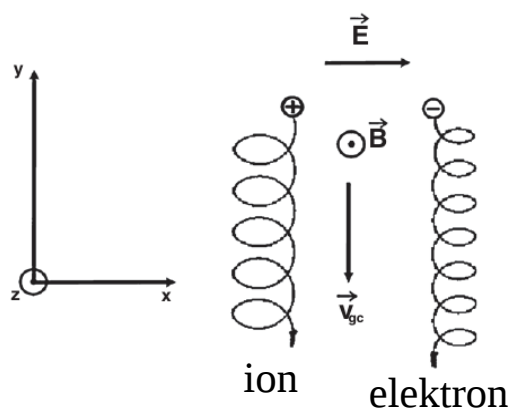
Pro zvýšení depoziční rychlosti rozprašování pomocí plazmového výboje využíváme magnetrony. Magnetron je speciálně upravená elektroda s magnetickým obvodem. Schéma magnetronu je znázorněno na Obr. 5 [14]. Měděná hlava magnetronu slouží jako katoda na které je umístěn rozprašovaný terč. Pod terčem je umístěn magnetický obvod. Ten vytváří nad rozprašovaným terčem elektronovou past. Funkce elektronové pasti nad magnetronem je znázorněna na Obr. 6 [15]. Elektrony jsou v uzavřené smyčce zachyceny pomocí  $E \times B$  driftu.  $E \times B$  drift pozorujeme v oblasti, kde jsou elektrické a magnetické pole vzájemně kolmé. V takovém případě dochází k obloukovému pohybu elektronů a iontů, viz Obr. 7. Ionty jsou mnohem těžší než elektrony, proto se pohybují po dráze s větším poloměrem křivosti, z elektronové pasti unikají a jsou urychlovány katodovým spádem na katodu, kde rozprašují materiál terče. V oblasti elektronové pasti dochází ke zvýšené ionizaci srážkami neutrálních atomů plynu se zachycenými elektrony. V této oblasti hoří výboj nejintenzivněji a zároveň je materiál terče nejintenzivněji rozprašován. Vzniklá stopa v rozprašovaném terči je nazývána erozní drahou.



Obr. 5: Schéma planárního magnetronu: 1) terč, 2) magnety, 3) měděná hlava magnetronu (elektroda), 4) stínění, 5) PTFE izolátory, 6) vodní chlazení



Obr. 6: Schéma fungování magnetronu s elektronovou pastí nad erozní drahou. Modře atomy inertního plynu, červeně ionty, bíle zachycené elektrony a šedě odprášené atomy terče.



Obr. 7: Znárodnění ExB driftu ve zkříženém elektrickém a magnetickém poli

Celé tělo magnetronu je chlazeno vodním chlazením, aby nedocházelo k ohřevu magnetronu. Zahřívání terče je způsobeno dopadajícími ionty, jejichž kinetická energie se srážkami s terčem mění na tepelnou. Případný ohřev vnáší do procesu přípravy nanočástic nestabilitu, způsobené rozdílnou výstupní prací vyraženého materiálu, zároveň může docházet k tavení terče. Po překročení Curieovy teploty magnetického obvodu dochází k jeho poškození a magnetron přestává plnit svou funkci.

Magnetronové naprašování lze využít pro širokou škálu materiálů, protože v porovnání s napařováním nejsou kladeny nároky na teplotu tání materiálu. Rozprašování terče stejnosměrným výbojem je možné pouze pro vodivé materiály. Naprašovat dielektrické materiály je možné pomocí střídavého výboje, kdy dochází k periodickému nabíjení a vybíjení terče. Zároveň jak bude popsáno v části 2.5, se na povrchu elektrody vytvoří záporné stejnosměrné předpětí, které zajistí dostatečnou energii dopadajících iontů z plazmatu tak, aby mohlo dojít k odprašování terče. Pomocí magnetronu je obtížné naprašovat magnetické materiály, protože magnetické pole nad terčem může být odstíněno, magnetické siločáry nevystupují nad povrch terče, a tedy zde nedochází k tvorbě elektronových pastí. Z tohoto důvodu je třeba volit dostatečně tenký terč, aby tak došlo k jeho magnetickému přesycení a část magnetického pole vystupovala nad povrch terče. Ukazuje se, že pro efektivní záchyt elektronů je třeba, aby hodnota kolmé složky magnetického pole byla vyšší než 25 mT.

## **2.4. Příprava nanočástic pomocí plynového agregačního zdroje (GAS)**

V plynovém agregačním zdroji (GAS – Gas Aggregation Source) dochází ke vzniku nanočástic z plynné fáze. Nanočástice definujeme jako 3D objekty o rozměrech menších než 100 nm. Podle způsobu přípravy materiálu v plynné fázi rozlišujeme různé typy GAS.

Již ve 30. letech 20. století byly vyvinuty první klastrové zdroje založené na principu vypařování materiálu pro tvorbu nanočástic [16], [17]. Nákres termálního GAS je znázorněn na Obr. 8 [18], kde dochází k odpařování materiálu do chlazené

komory, ve které dochází ke kondenzaci a vznikající částice jsou proudem plynu unášeny do další části aparatury.



Obr. 8: Schéma termálního GAS

Další možnosti zisku materiálu v plynné fázi jsou například pulzní obloukové výboje, laserová ablace a použití magnetronu. V dnešní době je plynový agregační zdroj založený na magnetronovém odprašování jedním z nejrozšířenějších typů, protože část produkovaných nanočástic je nabitá a tedy jimi lze manipulovat pomocí přiloženého napětí – urychlovat, hmotnostně filtrovat, oddělit depozici záporně a kladně nabitých nanočástic apod. [19].

Nejjednodušší popis růstu nanočástice je realizován představou trojsrážky dvou atomů materiálu vznikajícího klastru a atomu inertního plynu. Během trojsrážky dochází ke vzniku dimeru, kdy atom inertního plynu odnáší přebytečnou energii. Tento dimer slouží jako kondenzační jádro a následnými srážkami s atomy materiálu dochází k dalšímu růstu nanočástice. Rostoucí nanočástice musí být zároveň chlazena srážkami s inertním pracovním plynem tak, aby nedošlo k vypaření vznikající nanočástice v důsledku uvolnění kondenzačního tepla.

Vznik klastrů je popisován několika teoriemi. Klasická nukleační teorie vychází z kapkového modelu, kdy je zárodek částice popisován jako kulatá kapka. Tato kapka vzniká v nerovnovážném stavu a je popisována termodynamickými rovnicemi. Změna povrchové energie má dvě složky, povrchovou

$$\Delta G_{povrch} = 4 \pi R^2 \Delta g_{povrch} \quad (5),$$

kde  $R$  je poloměr kapky a  $g_{povrch}$  volná energie na jednotku plochy, a objemovou

$$\Delta G_{objem} = \frac{-4}{3} \pi R^3 \Delta g_{objem} \quad (6),$$

kde  $g_{objem}$  je volná energie na jednotku objemu. Z podmínek rovnováhy, kdy

$$\Delta G = \Delta G_{povrch} + \Delta G_{objem} = 0 \quad (7)$$

dostáváme podmínku pro kritický poloměr zárodku nanočástice  $R_{krit.}$

$$R_{krit.} = \frac{2v\sigma}{k_B T \log S} \quad (8).$$

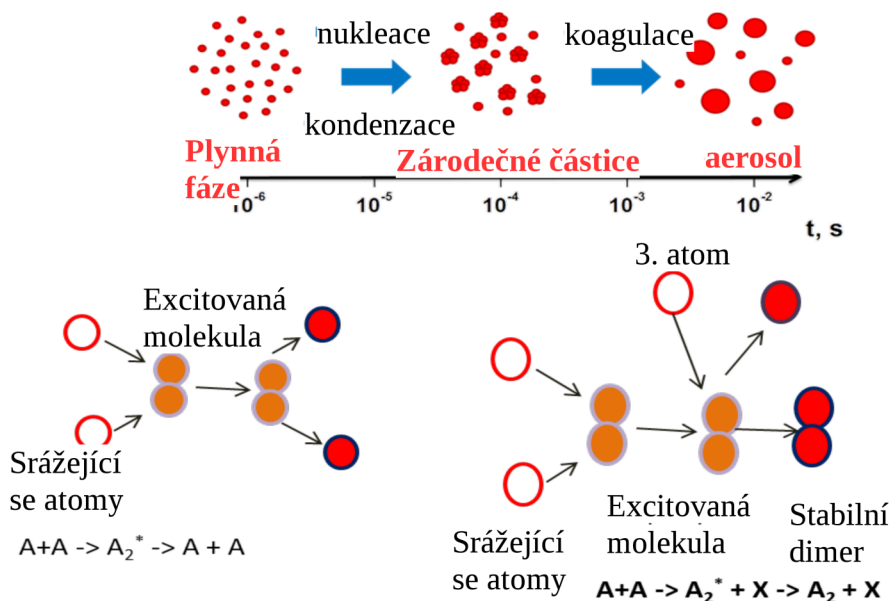
Kritický poloměr je určen objemem atomu  $v$ , povrchovým napětím  $\sigma$ , teplotou  $T$  a hodnotou super-saturace  $S$  (přesycení), která je stanovena poměrem tlaku par v plynné fázi a nasyceným tlakem par nad volným povrchem,  $k_B$  je Boltzmannova konstanta.

Klasická nukleační teorie odvozuje aparátem termodynamiky kontinua nejmenší stabilní rozměr klastru. Tento přístup je pro malé velikosti částic limitován, vlastnosti vznikajících klastrů jsou předpokládány shodné s vlastnostmi objemového materiálu. Obdobné výsledky stabilních poloměrů nanočástic jsou výstupem Kinetické nukleační teorie. Tato teorie je založena na předpokladu dosažení ustáleného stavu, kdy je stejná pravděpodobnost připojení atomu k zárodku jako jeho odpaření. To lze vyjádřit vztahem (9). [20]



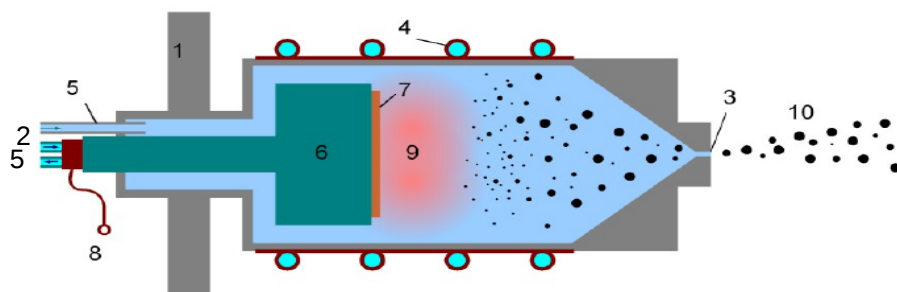
Tyto teorie dobře popisují vznik slabě vázaných klastrů. Pro popis kovových, kovalentních a iontových vazeb jsou kritické poloměry příliš malé a již nelze použít klasický popis a makroskopicky definované veličiny. Růst klastrů vázaných silnějšími vazbami popisují teorie založené na statistické termodynamice [21].

Jak již bylo řečené, zárodky kovových nanočástic vznikají kondenzací na nukleačních jádrech, vzniklé nanoklastry jsou již stabilní a dochází k jejich koagulaci. Tím vznikají částice s poloměrem větším než kritickým. Vznik zárodečného kondenzačního jádra je vyneseno na Obr. 9 dole. Vazebná energie kovového nukleačního jádra i nanoklastrů je v porovnání s kinetickou energií atomu kovu malá a při srážkách dochází k odpaření nanoklastru [22]. Z tohoto důvodu je doporučováno pro růst kovových klastrů připouštět do agregační komory řízené množství molekul s vyšší vazebnou energií, které se chovají jako zárodky pro růst klastru. Mezi doporučované molekuly patří vodní páry, nebo uhlovodíkové molekuly [20], [23].



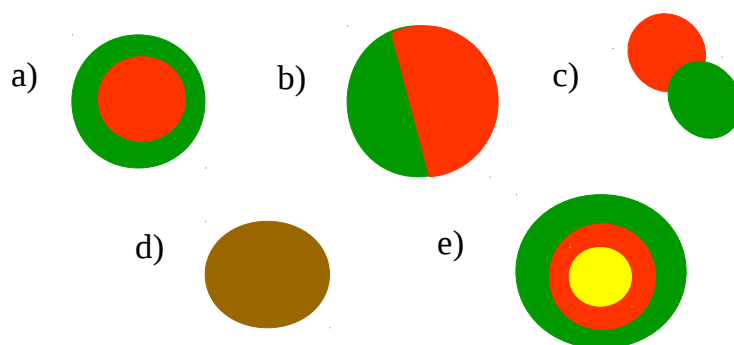
Obr. 9: Schéma počátků růstu nanočástic. Trojsrážkou vzniká stabilní dimer

Na katedře makromolekulární fyziky jsou k tvorbě nanočástic úspěšně používány plynové agregační zdroje s planárním magnetronem vlastní konstrukce. Magnetron do plynového agregačního zdroje poprvé umístila skupina profesora Haberlanda v roce 1990 [24]. Na Obr. 10 je znázorněno schéma používaného GAS s planárním magnetronem (6). Do komory je okolo magnetronu napouštěn pracovní plyn (2), nejčastěji Ar o průtocích několik jednotek až desítek SCCM. Nanočástice jsou pracovním plynem unášeny z vodou chlazené (4) agregační komory zakončené kónusem s výstupní štěrbinou (3). V prostoru výstupní štěrbiny vzrůstá koncentrace nanočástic a může dojít k jejich koagulaci. Výstupní štěrbinu pomáhá fokusovat svazek vyletujících částic a zároveň definuje rozdíl tlaků mezi GAS a výstupní komorou.



Obr. 10: Schéma plynového agregačního zdroje: 1) stěna komory, 2) vstup pracovního plynu, 3) výstupní štěrbinu, 4) vodní chlazení stěn GAS, 5) chlazení magnetronu, 6) magnetron, 7) terč, 8) přívod napětí, 9) generované plasma, 10) svazek částic.

Jak již bylo zmíněno v úvodní kapitole, pomocí GAS můžeme připravovat heterogenní nanočástice. Jeden z přístupů přípravy heterogenních nanočástic umožňuje depozice z kompozitního terče, nebo z několika nezávislých terčů uvnitř agregační komory.[25] Další metodou přípravy heterogenních nanočástic je depozice na již zformované nanočástice po opuštění GAS. Heterogenní částice rozlišujeme podle způsobu separace materiálů [26]. Ilustraci základních struktur uvádíme na Obr. 11. V naší skupině již byly nanášením materiálu po opuštění agregační komory úspěšně připraveny nanočástice Ni@Ti a Cu@CH [27], [28] .

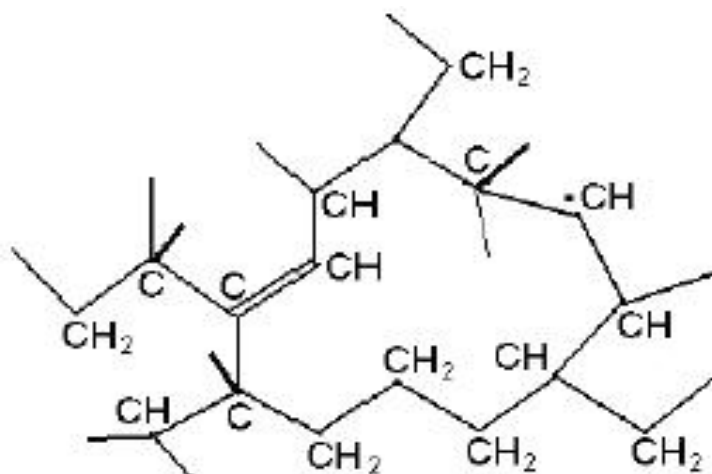


Obr. 11: Heterogenní nanočástice: a) core@shell struktura, b) Janusova c) činková struktura, d) slitinové nanočástice a e) core@shell@shell nanočástice

## 2.5. Plazmová polymerace

První záznamy o plazmových polymerech jsou z konce 18. století, kdy byl zveřejněn článek o zformování plazmového polymeru z olejových par vystavených atmosferickému výboji [29]. V 18. století byly plazmové polymery připravovány jako nežádoucí vedlejší produkt v nízkotlakých výbojích, kde docházelo k zesíťování uvolňovaných olejových par z rotačních olejových vývěv. Rozvoj plazmových polymerů byl zaznamenán od 50. let 20. století [30]. Plazmové polymery se dostaly do popředí zájmu díky jejich vysokému aplikačnímu potenciálu v oblasti polovodičového průmyslu, medicíně a optice [11, 31–36]. Další využití bylo nalezeno pro přípravu super-hydrofobních a antibakteriálních povrchů [37], [38].

Plazmové polymery se liší od konvenčních polymerů nepravidelnou strukturou, vysokým stupněm zesíťování a množstvím zabudovaných radikálů. Konvenční polymery mají definovanou pravidelnou strukturu. Příklad struktury plazmového polymeru je uveden na Obr. 12 [39].



Obr. 12: Ilustrační struktura plazmového CH polymeru

Plazmové polymery vznikají průchodem par prekurzoru (organického monomeru) plazmatem. Depoziční rychlost vznikající struktury, její složení a vlastnosti jsou závislé především na použitém prekurzoru, příkonu přivedeném do plazmatu a koncentrací připouštěného monomeru. Další parametry ovlivňující růst polymerní vrstvy jsou frekvence a pulzní režim excitačního napětí, průtok monomeru, tlak ale také typ použitého substrátu a jeho teplota.

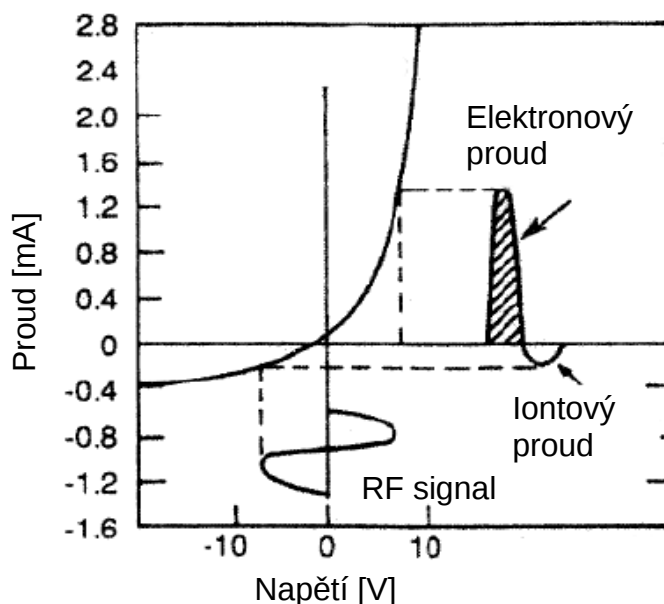
Základní charakteristiku plazmové polymerace udává Yasudův parametr. Pomocí toho je popisován jednotkový tok energie na monomer, který stanovíme poměrem výkonu  $W$  a průtoku monomeru  $F$  o molekulové hmotnosti  $M$ .

$$Y = \frac{W}{F \cdot M} \quad (10).$$

Nejpravděpodobnější průběh plazmové polymerace popisujeme srážkami vysokoenergetických elektronů s molekulami prekurzoru. Tyto srážky produkují fragmenty původních molekul. Mezi vznikající fragmenty patří mimo jiné volné radikály. Vznikající fragmenty podléhají řetězovým reakcím s molekulami prekurzoru a radikály. Tímto způsobem lze připravit vrstvu plazmového polymeru v podstatě z jakéhokoliv plynného prekurzoru.

Potřebné plazma je možné generovat přivedením stejnosměrného napětí na elektrody a zapálit výše popsaný doutnavý výboj. Další často využívané možnosti jsou použití mikrovlnného plazmatu [40] a nebo RF (radiofrekvenčního) výboje .

Radiofrekvenční výboj umožňuje využití externích elektrod a použití nevodivých materiálů. Této vlastnosti je s výhodou využíváno, kdy během plazmové polymerace může docházet k podeponování stěn aparatury, popřípadě elektrod rostoucí vrstvou. Z volt-ampérové charakteristiky RF výboje vynesené na Obr. 13 [11], je zřejmá nesymetrie protékajícího elektronového a iontového proudu v napěťově buzeném výboji. Rozdíl mezi elektronovým a iontovým proudem je způsoben nízkou pohyblivostí těžkých iontů ve srovnání s elektrony. Po přidání kondenzátoru do obvodu dojde k jeho nabití a elektronový a iontový proud se vyrovnají. Zároveň je na elektrodě měřitelné záporné předpětí. Hodnota předpětí je řízena stupněm ionizace a elektronovou teplotou generovaného plazmatu.



Obr. 13: Závislost proudu na napětí pro radiofrekvenční výboj

## 2.6. Modifikace nanočástic

Při chemickém procesu výroby jsou nanočástice vytvářeny v roztocích různých rozpouštědel, kde částice reagují s prostředím. Vakuové metody naopak dovolují připravit částice z čistého kovu bez přítomnosti stabilizátorů a rozpouštědel. V případě vakuové přípravy nanočástic v atmosféře inertního plynu a jejich následné depozici na substrát nebo do matrice, lze snadno připravit nanočástice, které nejsou vystaveny účinkům okolní atmosféry. Lze tak připravit například i železné nanočástice, které z důvodu vysoké reaktivity železa při kontaktu s kyslíkem rychle oxidují. Reaktivitu nanočástic je možné ovlivnit modifikací povrchové struktury. Jednou z hojně používaných metod je řízená oxidace nanočástice, kdy je k částici připouštěno malé množství kyslíku a částice zoxiduje pouze na povrchu a vytvoří tak core@shell strukturu, kde je kovové jádro částice obklopené slupkou oxidů. Oxidová struktura na povrchu částice brání další oxidaci [41]. Jinou možností je nanést na částici protektivní slupku z jiného materiálu, která zabrání následné oxidaci. Příkladem takovéto core@shell struktury mohou být částice pokovené tenkou vrstvou zlata, platiny, nebo stříbra [42–45]. Z důvodu potenciálu využití železných nanočástic v biomedicínských aplikacích je v této práci věnována zvýšená pozornost možnosti přípravy biokompatibilní ochranné slupky. Ta může být buď na bázi plazmových polymerů nebo karbidů a nitridů železa, které mají lepší magnetické vlastnosti než železné oxidy [46–48]. Za tímto účelem byly Fe nanočástice vyrobené v GAS modifikovány přídatným RF plazmatem a to buď v samotném Ar, nebo ve směsi Ar s H<sub>2</sub> za účelem redukce oxidů železa, či N<sub>2</sub> pro výrobu nitridové slupky, nebo ve směsi Ar s organickým prekurzorem (*n*-hexan, ethylendiamin) pro depozici plazmově polymerní slupky.

## 2.7. Metody charakteristiky plazmatu

### 2.7.1. Optická emisní spektroskopie (OES)

V plazmatu vlivem pohybu rychlých elektronů dochází k excitaci některých atomů či molekul. Ty pak během deexcitace vyzařují záření, jehož energie  $h\nu$  je úměrná rozdílu energetických  $E_n, E_m$  hladin atomu či molekuly.



$$h\nu = E_n - E_m \quad (12)$$

Vlnová délka tohoto záření je tedy charakteristická pro jednotlivé atomy a molekuly. V tabulkách lze nalézt vlnové délky záření příslušející jednotlivým energetickým přechodům spolu s relativní intenzitou čáry a přiřazením mezi kterými elektronovými hladinami k přechodu došlo [49]. Obvykle lze dobře identifikovat jen neutrální a jedenkrát ionizované atomy. Pro molekuly je pozorována pásová struktura rotačně-vibračního spektra, u kterého je uváděna pozice hrany.

Z intenzity spektrálních čar jsme schopni stanovit koncentraci daných excitovaných částic pomocí vztahu

$$I_{nm} = A_{nm} \cdot h\nu_{nm} \cdot [X_n^*] \quad (13),$$

kde  $I_{nm}$  je intenzita spektrální čáry,  $A_{nm}$  je aktivita,  $h\nu_{nm}$  je vyzářená energie a  $[X_n^*]$  je koncentrace excitovaných částic.

Měření bylo prováděno vláknovým spektrofotometrem *AvantesAvaspec 3648* a dvoukanálovým vláknovým spektrofotometrem *AvantesAvaspec 3648-2-USB 2*. Spektrofotometry byly připojeny k počítači přes USB a ovládány pomocí programu *Avasoft*. Měření probíhalo nezávisle pro 3 oblasti vlnových délek 240 - 411 nm, 386 - 633 nm a 647 - 850 nm. Integrační čas a počet průměrů měření byl nastaven pro každou měřenou oblast vlnových délek samostatně s ohledem na intenzitu záření daného výboje.

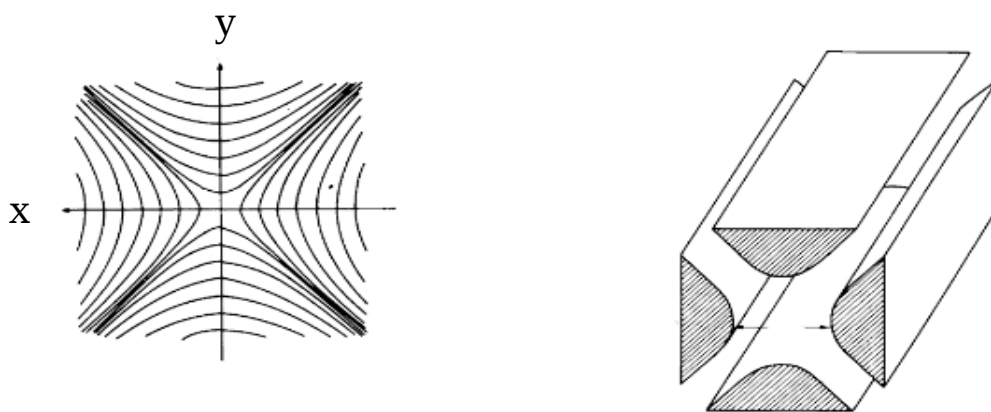
## 2.7.2. Kvadrupólová hmotnostní spektrometrie

Chemické složení pracovního plynu lze stanovit kvadrupólovou hmotnostní spektrometrií plynu. Analyzovaný plyn je přes štěrbinu připouštěn do čerpané komory spektrometru, kde je následně ionizován. Ionizace probíhá nejčastěji pomocí srážek analyzovaných molekul a atomů s elektrony o definované energii. Ionizovaný plyn je v kvadrupólovém analyzátoru filtrován podle poměru hmotnosti a náboje tak, že v daném okamžiku dopadají na detektor jen atomy či molekuly (jejich fragmenty) s daným poměrem  $m/z$ . Takto rozdělené ionty jsou detekovány a vynášíme hmotnostní spektra.

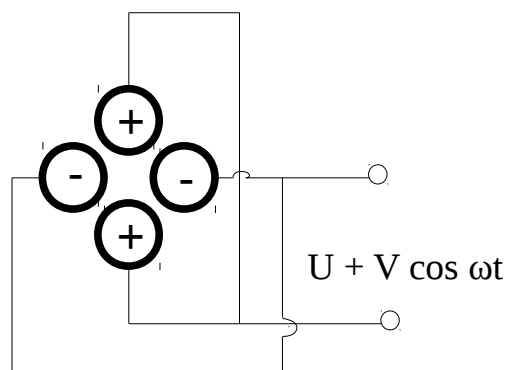
Filtrace ionizovaných atomů a fragmentů molekul probíhá v kvadrupólovém hmotnostním filtru. Ten se skládá ze čtyř elektrod jak je znázorněno na Obr. 14 [50]. Nabité částice vletují do oblasti elektrod na které je přivedeno napětí. Přivedené napětí  $U$  má dvě složky, konstantní  $U_0$  a střídavou.

$$U = U_0 + V \cos \omega t \quad (14),$$

kde  $V \cos \omega t$  je vysokofrekvenční střídavá složka napětí. Schéma zapojení elektrod je na Obr. 15. Vlivem zakřivení dráhy nabitě částice v elektrickém poli proletí oblastí elektrod pouze částice o vybraném  $m/z$ . Dochází-li ke změně  $U_0$  a  $V$  tak, že jejich poměr zůstává konstantní, filtrem postupně procházejí částice o různém  $m/z$ .



Obr. 14: Ekvipotenciální linie pro kvadrupólový analyzátor a odpovídající struktura elektrod, generující takový potenciál



Obr. 15: Schéma zapojení elektrod kvadrupólového hmotnostního filtru

Nevýhodou hmotnostní spektrometrie je, že jednotlivým poměrům hmotnosti a náboje lze přiřadit více iontů v závislosti na atomové hmotnosti a stupni ionizace. Nelze tak provést jednoznačné přiřazení píků ve spektru. Navíc se jedná pouze o kvalitativní metodu, protože množství detekovaných fragmentů závisí na citlivosti detektoru pro dané  $m/z$  a na způsobu ionizace původně neutrálních atomů a molekul. Během ionizace v závislosti na energii ionizujících elektronů tudíž dochází i ke štěpení molekul. Naopak lze touto metodou detekovat většinu atomů a molekul, na rozdíl od OES, kde je detekce dané látky podmíněna zářivým přechodem.

Měření chemického složení plynu bylo prováděno přístrojem *HAL IV RC RGA 301* (Residual Gas Analyzer) od firmy Hiden Analytical. Rozmezí skenovaných hodnot  $m/z$  1 - 160 amu popřípadě 4 - 160 amu a krok měření 0,1 amu. Fokusační napětí bylo 90 V, emisní proud 50  $\mu\text{A}$  a ionizující napětí 70 V.

## 2.8. Metody charakterizace tenkých vrstev a nanočástic

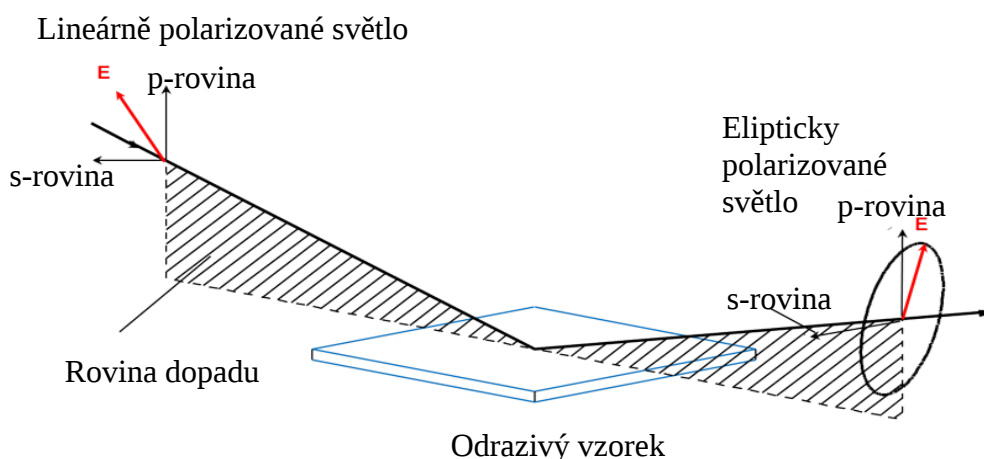
### 2.8.1. Spektroskopická elipsometrie

Spektroskopická elipsometrie je optická metoda, která na základě změny polarizace světla při odrazu umožňuje stanovit tloušťku, index lomu, extinkční koeficient a případně i další parametry zkoumané vrstvy, jako např. drsnost, homogenitu, anizotropii, krystalinitu a mnohé další. [51]

Ve spektroskopické elipsometrii je měřena změna polarizace světla po odrazu od zkoumaného rozhraní. Schéma měření je znázorněno na Obr. 16 [52]. Měření změny polarizace je prováděno nepřímo přes měření poměru amplitud příčné a podélně polarizované vlny  $\tan \psi$  a měřením fázového rozdílu  $\Delta$  polarizovaných vln, kterým odpovídá vztah

$$\frac{\tilde{R}_p}{\tilde{R}_s} = \tan(\psi) e^{i\Delta} \quad (15),$$

kde  $\tilde{R}_{p,s}$  je Fresnelův koeficient odrazu podélně resp. příčně polarizované vlny.



Obr. 16: Schéma měření elipsometru

Měřením změny polarizace pro část světelného spektra a pro několik úhlů dopadu je získán velký objem měřených dat. Pro měřené vrstvy je následně sestaven model, pro který je hledána shoda s naměřenými daty. Převaha měřených dat nad parametry fitu umožňuje pokročilé fitování, pro které jsou předpokládány některé

vlastnosti vzorku. Mezi předpokládané vlastnosti vzorku může patřit materiál podložky, většinou Si s vrstvou přirozeného oxidu. Substrát je uvažován opticky polonekonečný, aby nedocházelo k odrazu od zadní stěny substrátu a míchání signálu ze vzorku a od substrátu. Další omezení fitu udává oblast hodnot indexu lomu připravené vrstvy. Výše zmíněné předpoklady fitování zjednodušují a zpřesňují.

Pro jednodušší modely, například stanovení tloušťky vrstvy, předpokládáme některé vlastnosti vzorku. Mezi předpokládané vlastnosti patří tloušťka vrstvy 10 nm - 10  $\mu\text{m}$  z důvodu ztráty intenzity signálu. Dále jsou očekávány dostatečně ploché, hladké a homogenní vzorky v průřezu svazku. Pokročilé měření nehomogenit, drsnosti a krystalinity umožňují fokusační nástavce, kterými dochází ke skenování profilu vzorku pod konstantním úhlem dopadu.

Měření tloušťky tenkých vrstev plazmových polymerů deponovaných na jednostranně leštěný křemík bylo prováděno na spektroskopickém elipsometru *ESM 300* (*J. A. Woollam Co., Inc.*). Spektrometr byl připojen k počítači, ovládání elipsometru bylo zajištěno programem *Complete EASE*. Odraz byl měřen pod úhly 55, 65 a 75° v rozsahu vlnových délek 192-1687 nm. Fitovací parametry byly nastaveny: Si s přirozenou vrstvou oxidu o tloušťce 1,5 nm. Pro stanovení tloušťky polymerní vrstvy byl zvolen Cauchyho model [53].

## 2.8.2. Měření depoziční rychlosti

Mezi základní charakteristiky depozice jakéhokoliv materiálu patří depoziční rychlost. Ta lze stanovit ex-situ, kdy je změřena tloušťka vzorku po depozici. Touto metodou byla stanovena depoziční rychlost plazmového polymeru v přídavném plazmatu, kdy tloušťka vrstvy deponované po definovaný čas na jednostranně leštěný křemík byla stanovena pomocí spektroskopické elipsometrie.

Pro in-situ monitoring průběhu depozice, zejména nanočásticových vrstev, je vhodnější metoda měření depoziční rychlosti pomocí krystalových mikrováček (QCM – Quartz Crystal Microbalances).

QCM fungují na principu změny frekvence tenkého křemenného piezokrystalu, který je seříznut ve směru AT řezu a který je oboustranně pokrytý elektrodami viz Obr. 17 [15].

Připojením elektrod na oscilační obvod mění krystal periodicky svou tloušťku a stává se rezonátorem. Základní rezonanční frekvence QCM  $f$  o tloušťce  $t$  je dána vztahem (16).

$$f = \frac{N}{t} \quad (16),$$

kde  $N$  je frekvenční konstanta, pro AT řez 1670 kHz·mm.

Během depozice na krystal dopadá materiál a roste hmotnost deponovaného materiálu na krystalu plochy  $S$  o  $dm$ . Je-li hustota deponovaného materiálu  $\rho_m$ , dochází ke změně tloušťky rezonátoru o  $dt$

$$dt = \frac{dm}{\rho_m S} \quad (17).$$

Z výše uvedených vztahů lze odvodit vztah mezi množstvím deponovaného materiálu a změnou rezonanční frekvence

$$df = \frac{-f^2}{N \rho_m S} dm \quad (18).$$

Tedy měřená změna rezonanční frekvence je v prvním přiblížení přímo úměrná depoziční rychlosti. Tento vztah platí pouze pokud zanedbáme elastické síly deponovaného materiálu a pokud předpokládáme obdobné mechanické vlastnosti deponovaného materiálu jako krystalu. Nanočástice mají odlišné elastické vlastnosti a hustotu oproti křemennému krystalu. QCM tak měří změnu rezonanční frekvence způsobenou dopadajícími částicemi na plochu krystalu, tedy relativní depoziční rychlost.

Pro měření depoziční rychlosti používáme křemenné mikrovážky o průměru 12,7 mm a rezonanční frekvenci 5 MHz. Oscilační obvod byl připojen přes frekvenční čítač k počítači, kde byla zaznamenávána změna oscilační frekvence programem *QCM\_Reader\_1-2-38*.

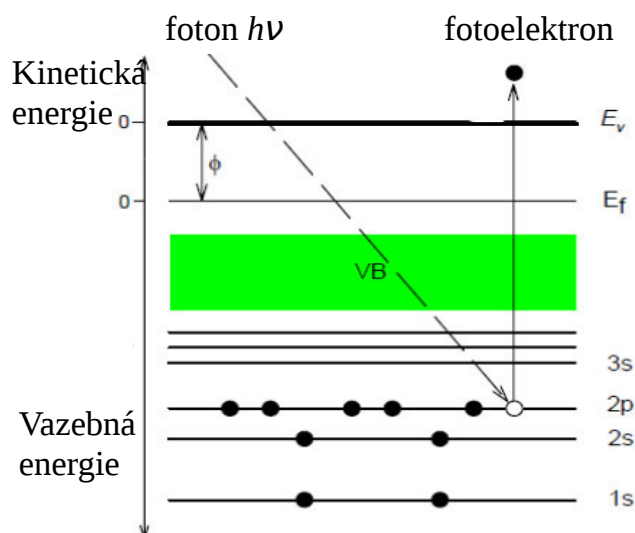


Obr. 17: Fotografie QCM s nadeponovanými elektrodami

## 2.8.3. Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS)

Pro stanovení chemického složení připravených vzorků byla využita metoda rentgenové fotoelektronové spektroskopie (XPS – X-ray photoelectron spectroscopy).

V XPS je vzorek ozařován měkkým monochromatickým rentgenovým zářením o frekvenci  $\nu$ . Nejčastěji se využívá  $K_{\alpha}$  čára Al nebo Mg. Dopadající fotony předávají svou energii,  $h\nu$ , elektronům, ty jsou emitovány a v závislosti na energii vazby a hloubce daného atomu v materiálu opouštějí materiál (Obr. 18). K emisi elektronů dochází pouze z hloubky několika nanometrů, hlouběji vyražené elektrony jsou absorbovány ve vzorku.



Obr. 18: Schéma energetických hladin a princip funkce XPS

Emitované elektrony jsou elektronovou optikou fokusovány do elektronového analyzátoru. V analyzátoru jsou následně energeticky rozděleny a je detekován počet elektronů dopadajících do detektoru za jednotku času o dané kinetické energii,  $E_k$ .

Předpokládáme-li nulové ztráty kinetické energie elektronů, lze ze znalosti výstupní práce analyzátoru  $\Phi$ , kinetické energie emitovaných elektronů  $E_k$  a energie budícího záření  $h\nu$  vypočíst vazebnou energii elektronu  $E_B$

$$E_B = h\nu - \Phi - E_k \quad (19).$$

Měření XPS spekter umožňuje kvantitativní i kvalitativní chemickou analýzu. Během měření může docházet k nabíjení vzorku, kdy elektrony v měřené oblasti ubývají a tím se mění elektrický potenciál vzorku. To se projevuje posuvem energetického spektra k vyšším vazebným energiím. Nabíjení vzorku je možné omezit přidáním zdroje nízkoenergetických elektronů do blízkosti vzorku. Nejčastěji pouze měřené spektrum kalibrujeme na nabíjení, které je pro dané spektrum (sérii spekter vysokého rozlišení měřených po sobě) přibližně konstantní. Pro kalibraci je vybírán dobře definovaný pík, ve většině vzorků je přítomna uhlíková kontaminace a je možné kalibrovat na C 1 s pík, jehož vazebná energie je 284,8 eV.

Z pozice jednotlivých píků lze stanovit přítomné chemické prvky. Vazebná energie emitovaných elektronů je charakteristická každému prvku a jednotlivým energetickým hladinám. Dalším rozbohem přehledového spektra je možné stanovit množství detekovaných prvků. Složení je stanoveno přenásobením plochy konkrétních píků příslušnými relativními citlivostními faktory. Následným normováním na celkové složení všech prvků je vypočteno relativní zastoupení daného prvku v měřené části vzorku. Jednotlivé relativní citlivostní faktory konkrétních excitovaných stavů jsou uváděny v tabulkách, např. [54], přesnější hodnoty citlivostních faktorů pro konkrétní detektor udává výrobce.

Jemná struktura je měřena ve spektrech vysokého rozlišení. Tato spektra jsou měřena s menším krokem analyzátoru, výsledné spektrum je průměrem opakovaného měření. Ve spektrech vysokého rozlišení pozorujeme energetické posuvy v řádu jednotek eV, které jsou způsobeny reakcí vnitřních orbitalů na chemické vazby. Detailní analýza spekter vysokého rozlišení umožňuje stanovit zastoupení a typ chemických vazeb daného prvku.

Obvyklá praxe je nejprve změřit přehledové spektrum, ze kterého jsou stanoveny přítomné prvky a nabíjení, následně již nastavíme přesné oblasti opakovaného měření pro získání spekter vysokého rozlišení.

Pomocí XPS, můžeme vyhodnocovat fotoelektronové spektrum, nebo spektrum Augerových elektronů (AES – Auger Electron Spectroscopy). Augerovy elektrony jsou emitovány pokud v atomu dochází k zaplnění vzniklé díry elektronem z vyšší hladiny daného atomu a přebytečná energie uvolní další elektron. XPS a AES

rozlišíme, pokud vzorek přeměříme zářením o jiné energii. V takovém případě Augerovy píky ve spektru kinetické energie zůstávají neměnné, zatímco fotoelektronové píky změnily svou pozici, po přepnutí do zobrazení spektra vazebných energií je situace opačná a nehybné jsou XPS píky. Další píky pozorované ve spektrech mohou být způsobeny nemonochromaticností použitého záření, tyto píky nevyhodnocujeme.

XPS analýza probíhala na spektrometru od firmy *Specs* vybaveného rentgenkou *XR-50* a hemisférickým elektronovým analyzátozem *Phoibos 100*. Pro měření byla použita  $K_{\alpha}$  čára hliníku o energii  $h\nu = 1686,6 \text{ eV}$ . Přehledová spektra byla měřena v rozsahu 1100 - 0 eV s krokem 0,5 eV a průletovou energií elektronů 40 eV, spektra vysokého rozlišení pak byla měřena s krokem 0,05 eV a průletovou energií elektronů 15 eV. Vyhodnocení přehledových spekter i spekter vysokého rozlišení bylo prováděno pomocí programu *Casa XPS*. Fitování nekovových spekter vysokého rozlišení bylo nastaveno na Gauss-Lorentzovu křivku 50/50. Kovová spektra byla fitována asymetrickým píkem.

## 2.8.4. Elektronová mikroskopie

V elektronové mikroskopii se k zobrazování používají vysoko-energetické elektrony, které interagují se vzorkem. Jsou rozlišovány 2 typy elektronových mikroskopů. Skenovací elektronový mikroskop (SEM) a transmisní elektronový mikroskop (TEM).

V SEM je povrch vzorku skenován vysoce fokusovaným elektronovým svazkem, v závislosti na použitém detektoru jsou analyzovány sekundární elektrony (SE), nebo zpětně odražené elektrony (BSE).

Skenovací elektronový mikroskop se skládá ze zdroje elektronů, kterým může být wolframové vlákno, nebo autoemisní dělo. Generovaný svazek elektronů prochází skrze elektronovou optiku a dopadá na vzorek. Dopadající svazek má typicky energii 15 - 30 keV.

Ve skenovací elektronové mikroskopii jsou standardně měřeny vodivé vzorky, které jsou skrze podložní stůl uzemněny, aby nedocházelo k nabíjení vzorku a ztrátě signálu. Následně skenujeme povrch vzorku. V závislosti na použitém

detektoru můžeme měřit morfologii, chemické složení, nebo doménovou strukturu vzorku.

Podobně jako u XPS záleží detekovaný signál na hloubce vniku elektronů do vzorku, přesněji na interakčním objemu, který je pro různé signály různý. Sekundární elektrony vyletují pouze z tenké vrchní vrstvy vzorku. Oproti primárnímu svazku mají menší energii a nesou informaci převážně o topologii vzorku. Oproti tomu zpětně odražené elektrony mají energii téměř shodnou s primárním svazkem. Pomocí zpětně odražených elektronů lze získat materiálový kontrast, kdy se elektrony od oblastí s vyšším atomovým číslem lépe odrážejí, obraz je světlejší. Chemické složení je detekováno pomocí EDS (energy dispersive X-ray spectroscopy) detektoru, který analyzuje charakteristické rentgenové záření vznikající ve vzorku po interakci s primárními elektrony. Na základě intenzity jednotlivých píků ve spektru lze provést kvantitativní analýzu vzorku. Postupným skenováním EDS lze měřit chemické mapy povrchu.

V transmisní elektronové mikroskopii jsou zkoumány vzorky prosvětlitelné vysokoenergetickým elektronovým svazkem o energii přibližně 200 keV.

V závislosti na zkoumaném svazku v obrazové rovině mikroskopu je rozlišeno použití transmisního mikroskopu ve funkci difraktografu, kterým je pozorována difrakce na krystalu, popřípadě lze skenovat difrakční záznamy a získávat orientační mapu vzorku. Nebo během pozorování odcloněného a prošlého svazku je TEM používán ve funkci mikroskopu. V takovémto případě je pro zobrazování používána sloupcová aproximace, kdy je vzorek zobrazován na plochu a každému zobrazenému bodu přisuzujeme sloupec, ve kterém se nalézá zobrazovaný atom.

Pro zobrazování atomové struktury se využívá metoda HRTEM (high resolution transmission electron microscopy), kdy skrze clonu prochází difraktované a přímý svazek. Tím vznikají interferenční obrazy, které se liší v závislosti na poloze obrazové roviny. Ze série takto získaných obrazů pak lze zpětně pomocí simulací získat polohy jednotlivých atomů v měřeném krystalu.

Skenováním elektronovým svazkem po vzorku za přítomnosti vhodných detektorů je možné získávat obdobné analýzy jako SEM, například studium chemického složení vzorku pomocí EDS.

Snímky SEM byly pořízeny na mikroskopech *Tescan Mira III* a *Zeiss Auriga Compact*, TEM měření bylo prováděno na mikroskopu *JEOL 2000FX* a *JEOL 2200FS*.

Námi připravované nanočástice pro měření SEM deponujeme na jednostranně leštěný křemík. Pro charakterizaci využívající možnosti TEM jsou vzorky připraveny ve formě submonovrstvy na kovové mřížky určené pro transmisní mikroskopii překryté porézní uhlíkovou strukturou, tzv. krajkovým uhlíkem.

### **2.8.5. Rentgenová difrakce (XRD)**

Pomocí rentgenové difrakce (x-ray diffraction) lze stanovit atomovou strukturu krystalických látek. Z poloh píků v difrakčním záznamu lze pomocí databází, např. Hanawaltova seznamu, určit krystalovou strukturu. Vzorky krystalických nanočástic principiálně odpovídají práškovým polykrystalickým vzorkům. Upřesňování struktury bylo měřeno Rietveldovou metodou, naměřený záznam byl fitován vypočítanou modelovou strukturou. Fity byly provedeny pomocí programu *MStruct* [55], pro vzorky byly určeny mřížové parametry a velikosti koherentně difraktujících oblastí.

Vzorky pro rentgenovou difrakci připravujeme na monokrystalický křemíkový substrát, natočením vzorku se vyhneme difrakcím od substrátu. Měření proběhlo na difraktomeru *Rigaku SmartLab 9 kW* vybaveném rotační anodou, v geometrii paralelního svazku. [56]

### **2.8.6. Maloúhlový rentgenový rozptyl (SAXS)**

Metodou maloúhlového rentgenového rozptylu (small angle X-ray scattering) můžeme stanovit distribuci velikostí částic a jejich tvar. Intenzita rozptýleného záření je detekována v závislosti na rozptylovém úhlu, potažmo rozptylovém vektoru. Z tvaru naměřené závislosti můžeme určit i vnitřní strukturu nanočástic. Například pro core@shell částice je možné stanovit tloušťku slupky pokud je dostatečný kontrast v elektronové hustotě jádra a slupky. Měření proběhlo na přístroji *Xeuss 2.0 SAXS/WAXS System* v transmisním módu za použití molybdenového zdroje. Modelace struktur a fitování parametrů bylo provedeno v programu *IGOR PRO*. [57] [58]

### 3. Uspořádání experimentu

Nanočástice jsme připravovali v plynovém agregačním zdroji rozprašováním železného terče (čistota 98,6 %) na planárním magnetronu. Průměr terče je 81 mm a tloušťka terče je 0,8 mm. Tloušťku feromagnetického terče volíme dostatečně malou, aby byla intenzita magnetického pole nad magnetronem dostatečná pro magnetronové naprašování, tedy aby zůstala zachována elektronová past nad magnetronem. V našem případě bylo maximum kolmé složky intenzity magnetického pole nad nepoužitým terčem 30 mT

Jako agregační komora sloužila nerezová vodou chlazená komora o vnitřním průměru 102 mm (ISO-K 100 standard) délky 22 cm. Komora byla zakončena výstupním kónusem se štěrbínou. Standardně používaná výstupní štěrbina o průměru 2 mm byla v tomto případě nahrazena fokusační štěrbínou o průměru 4 mm a délce 25 mm.

Depoziční podmínky v GAS byly zvoleny na základě předchozích zkušeností následující, průtok Ar 5 nebo 10 SCCM a tomu odpovídající tlaky 33 Pa resp. 53 Pa. Přívod Ar byl regulován pomocí průtokoměru *MF-1 (MKS)* a tlak byl měřen pomocí kapacitního vakuoměru *Baratron (MKS)*.

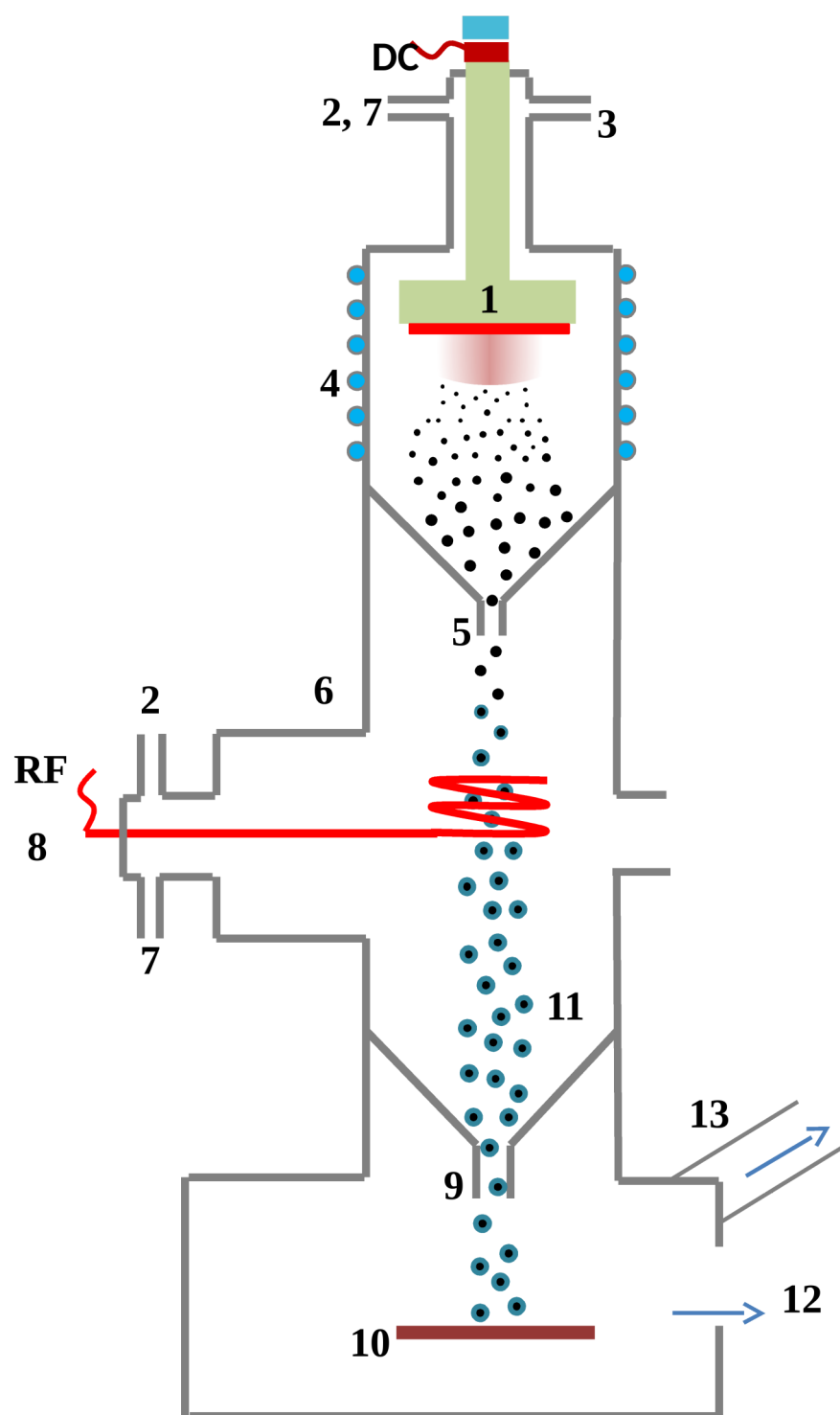
Stejnoseměrný magnetronový výboj byl provozován v režimu konstantního proudu. Magnetron byl napájen DC zdrojem *DC01-BP (Kurt J. Lesker)*. Pro zvýšení depoziční rychlosti a stability procesu bylo do pracovního plynu Ar připouštěno stopové množství (<0,5%) *n*-hexanu. Vliv *n*-hexanu na tvorbu nanočástic bude více rozebrán v kapitole 4.2.

Připravené nanočástice vyletovaly z agregační komory skrze fokusační štěrbínu (na Obr. 19 označená číslem 5) do další vakuové komory, kde probíhalo jejich opracování přídatným plazmatem za letu. Přídatné plazma bylo generováno měděnou cívkou o 3 závitěch připojenou na zdroj vysokofrekvenčního napětí 13,56 MHz *Cesar 300 (Advanced Energy)*. Cívka byla navinutá z Cu trubičky o průměru 6 mm a průměr závitů byl 70 mm. Orientace cívky byla zvolena taková, aby svazek nanočástic prolétal v ose cívky. Na cívku byl přiváděn příkon 0 - 80 W. Mezi cívku a napěťový zdroj byla zapojena ladící jednotka *MFJ*. Jak je patrné z Obr. 19 a Obr. 20 připouštění přídatných plynů bylo realizováno do oblasti RF elektrody,

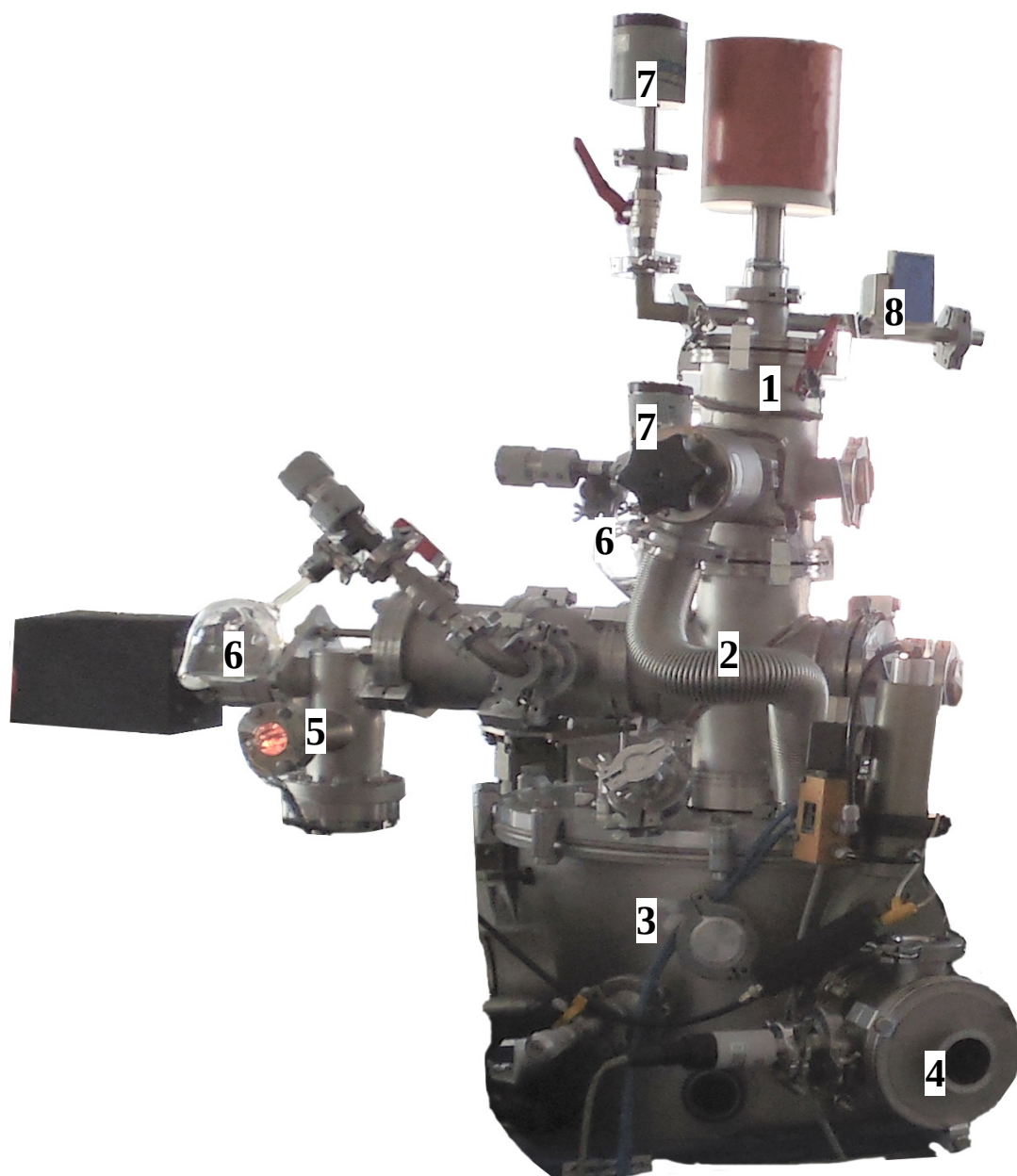
kde byl zároveň měřen tlak a prováděna charakterizace přídavného plazmatu pomocí optické emisní spektroskopie a kvadrupólové hmotnostní spektrometrie. Na Obr. 20 je snímek aparatury s připojeným RGA hmotnostním spektrometrem (5) a baňkou s prekurzorem (6) připojenými na komoru s RF elektrodou (2). Tlak v této druhé komoře byl o řád nižší než v agregační komoře, typicky se pohyboval v rozmezí 3 - 10 Pa.

Po průletu přídavným výbojem procházely nanočástice druhou výstupní štěrbinou o průměru 9,5 mm a délce 25 mm do depoziční komory a dopadaly na substrát.

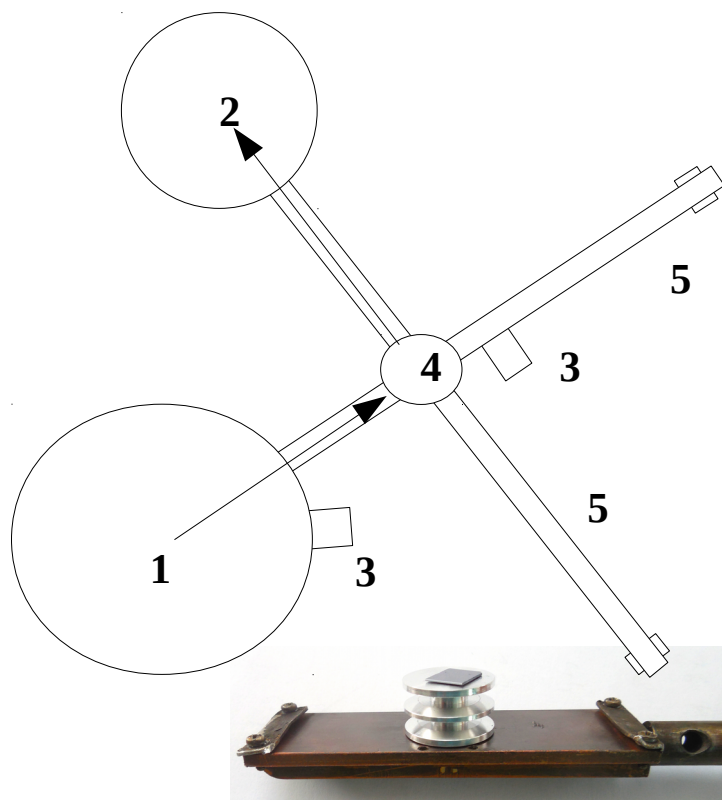
Jak již bylo zmíněno v části o charakterizaci nanočástic, depoziční komora byla připojena tzv. load-lock systémem, který umožňoval přenos vzorků do XPS komory. Toto uspořádání umožňovalo měření vzorků v XPS bez přerušení vakua a tedy bez oxidace na vzduchu. Pro předání vzorku bez přerušení vakua bylo nutné vzorky připravit na speciálním držáku umožňujícím manipulaci a předávání vzorku pod vakuem. Fotografie držáku a schéma přenosu do XPS jsou znázorněny na Obr. 21.



Obr. 19: Depoziční uspořádání: 1) DC magnetron s Fe terčem 2) vakuoměr 3) Ar vstup 4) GAS s vodním chlazením 5) 1. výstupní štěrbinou 6) komora s přidavným plazmatem 7) vstup n-hexanu 8) RF elektroda 9) výstupní konus s 2. štěrbinou 10) substrát 11) Fe@FeO<sub>x</sub> nanočástice 12) Load lock 13) přenos pod vakuem do XPS



Obr. 20: Fotografie aparatury: 1) GAS, 2) komora s RF elektrodou, 3) depoziční komora, 4) load lock pro vkládání vzorku, 5) RGA hmotnostní spektrometr, 6) baňky s monomerem, 7) baratrony, 8) flow kontroler pro napouštění Ar



Obr. 21: Schéma přenosu pod vakuem s fotografií vzorku na přípravku pro přenos pod vakuem, který se z depoziční komory přebírá pomocí vidliček do transportních trubek. 1) depoziční komora, 2) XPS, 3) load-lock, 4) předávací komora, 5) transportní trubky

## 4. Dosažené výsledky a diskuse

### 4.1. Depozice tenké polymerní vrstvy

Před přípravou modifikovaných železných nanočástic byla testována možnost přípravy tenké vrstvy plazmového polymeru v námi používaném systému. Cílem bylo zjistit, zda lze v daném uspořádání dosáhnout dostatečné depoziční rychlosti plazmového polymeru tak, aby během průletu částice přídatným plazmatem došlo k jejímu pokrytí polymerní vrstvou. Z tohoto důvodu byla RF elektroda (Cu cívka) otočena o 90° a místo kontrolního okénka, skrze které probíhalo měření OES, nainstalován load-lock předčerpávaný rotační olejovou vývěvou. V tomto uspořádání bylo možné vkládat vzorek i s držákem přímo do středu elektrody, tedy do míst kde předpokládáme průlet nanočástic v klasickém uspořádání, které je zobrazeno na Obr. 19.

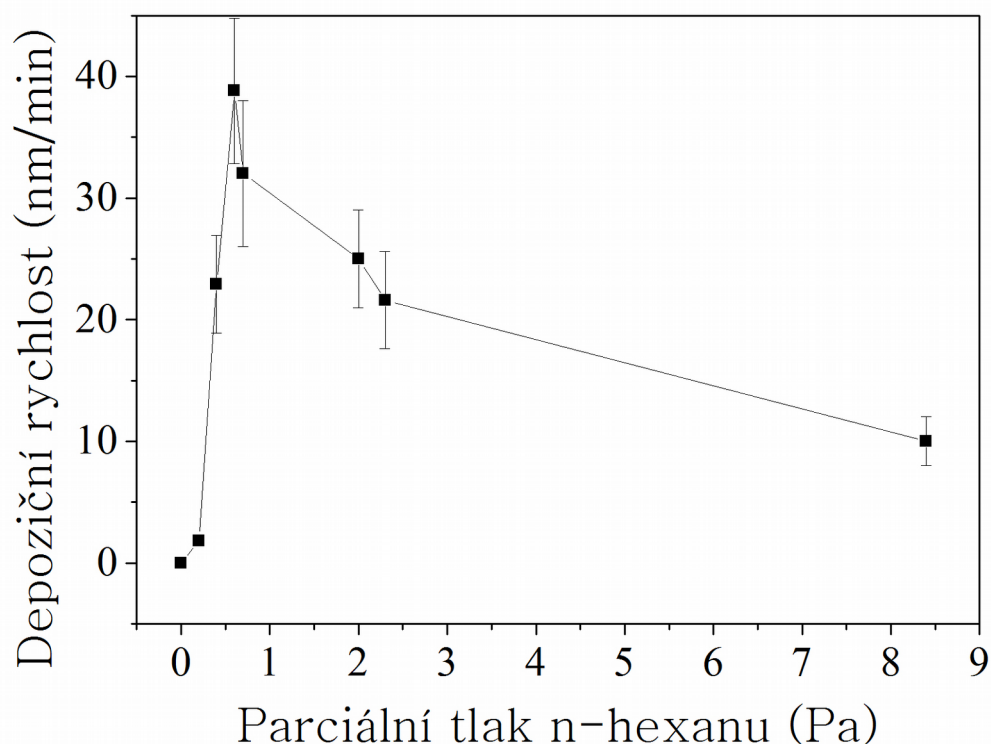
Pro přípravu tenkých vrstev jsme použili tekuté monomery *n*-hexanu (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>) a ethylendiaminu (EDA) (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), které byly v plynném stavu připouštěny přes nastavitelný jehlový ventil do komory s RF elektrodou. Nejprve jsme pro oba monomery zkoumali závislost depoziční rychlosti polymerní vrstvy na parciálním tlaku monomeru při konstantním průtoku Ar a při konstantním příkonu přivedeném na RF elektrodu. Poté jsme zkoumali závislost rychlosti růstu vrstvy na příkonu dodaném na RF elektrodu. Následně jsme opět otočili elektrodu svisle, tak aby nedocházelo k depozici nanočástic na elektrodu, ale nanočástice prolétaly středem elektrody. Další depozice a charakterizace jsme prováděli v uspořádání popsaném v kapitole 3.

Depoziční rychlost jsme stanovili nepřímou metodou. Na jednostranně leštěný křemík jsme v modifikační komoře deponovali plazmově-polymerní vrstvu po definovanou dobu 5 minut. Tloušťku deponované vrstvy jsme následně měřili pomocí elipsometru.

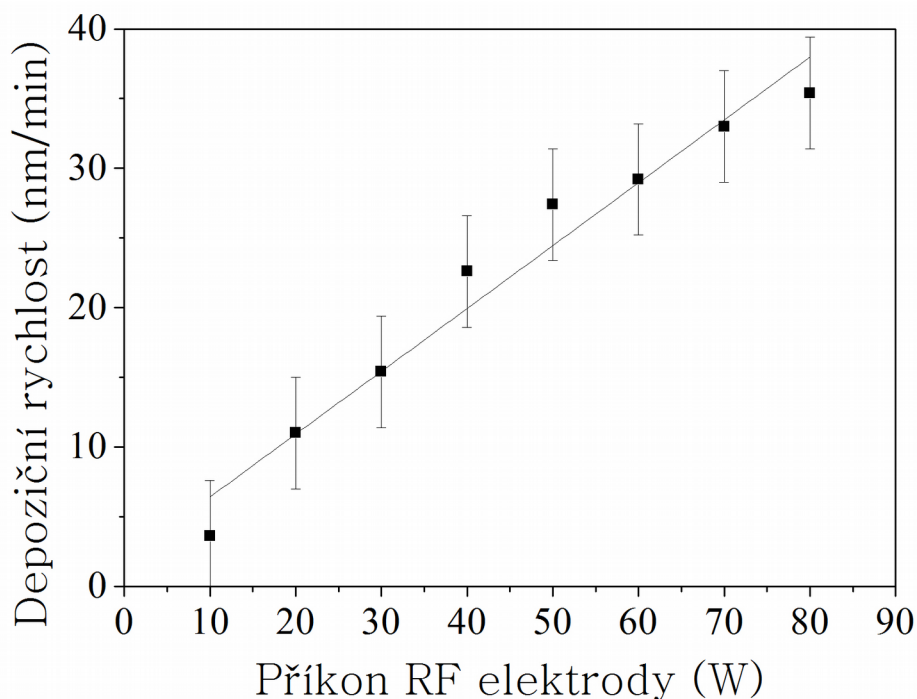
Závislost depoziční rychlosti plazmově-polymerní vrstvy *n*-hexanu na množství připouštěného prekurzoru je znázorněna na Obr. 22. Při konstantním RF příkonu 80 W jsme stanovili nejvyšší depoziční rychlost pro parciální tlak 0,7 Pa při celkovém tlaku 4 Pa (průtoku Ar 5 SCCM, parciální tlak Ar 3,3 Pa) v komoře s RF

elektrodou. Závislost depoziční rychlosti na příkonu jsme měřili při použití depozičních podmínek odpovídajících naměřenému maximu pro parciální tlak. Depoziční rychlost s příkonem roste v měřeném rozmezí příkonů přibližně lineárně (Obr. 23).

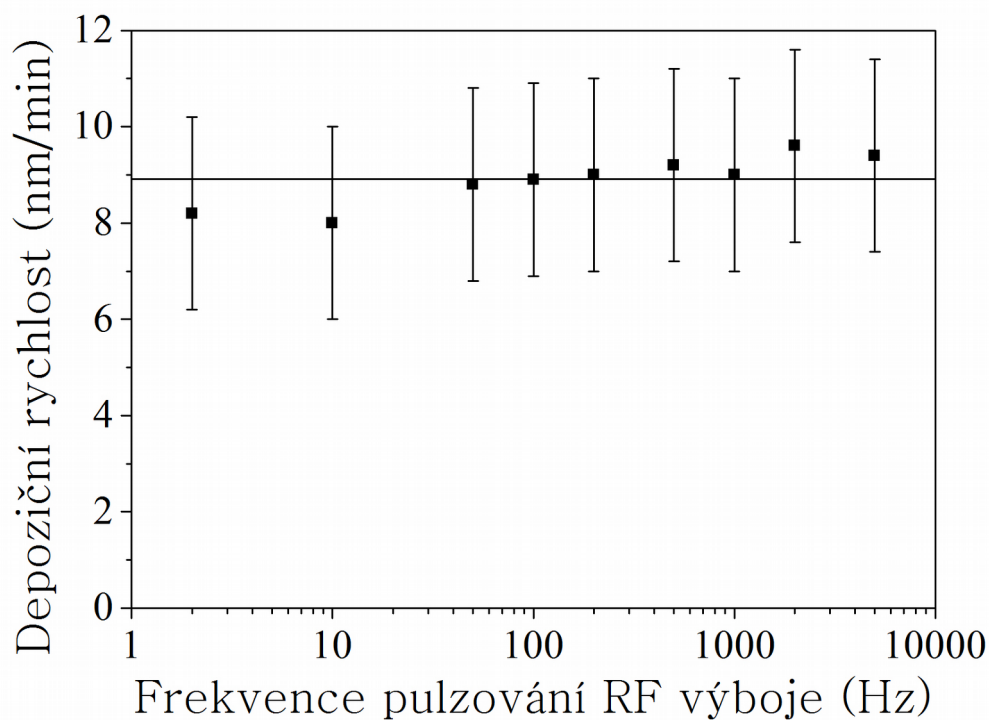
Pro charakterizaci a optimalizaci depozice jsme měřili závislost depoziční rychlosti v pulzním režimu. Depoziční rychlost nanočástic, resp. jejich průchod přídatným výbojem je závislý na parametrech pulzování jak je ukázáno v 4.3. Během depozice polymerní vrstvy byla proměřena závislost depoziční rychlosti na frekvenci pulzování. Potvrdil se tak předpoklad, že v daném rozmezí frekvencí k depozici polymerní vrstvy dochází pouze při zapnutém výboji a depoziční rychlost je tedy na frekvenci téměř nezávislá (Obr. 24).



Obr. 22: Závislost depoziční rychlosti plazmově-polymerní vrstvy n-hexanu na parciálním tlaku hexanu v depoziční komoře. Depoziční podmínky byly nastaveny na průtok Ar 5 SCCM (3,3 Pa), příkon na RF elektrodě 80W, frekvence pulzování výboje 100 Hz a střída 75 %.

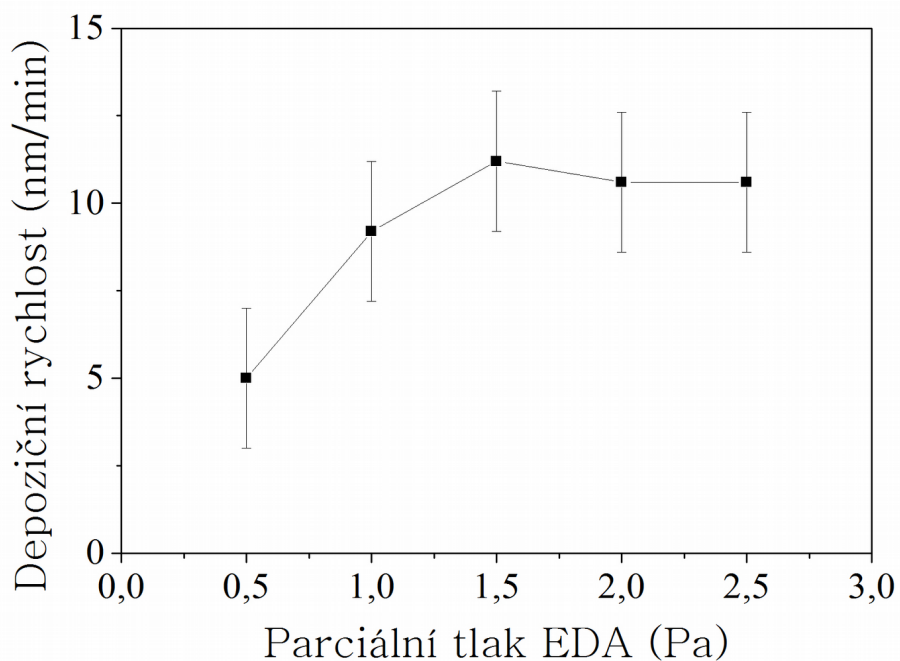


Obr. 23: Závislost depoziční rychlosti plazmově-polymerní vrstvy *n*-hexanu na příkonu na RF elektrodě. Depoziční podmínky: parciální tlak *n*-hexanu 0,7 Pa, 3,3 Pa Ar (5 SCCM), frekvence pulzování výboje 100 Hz a střída 75 %.

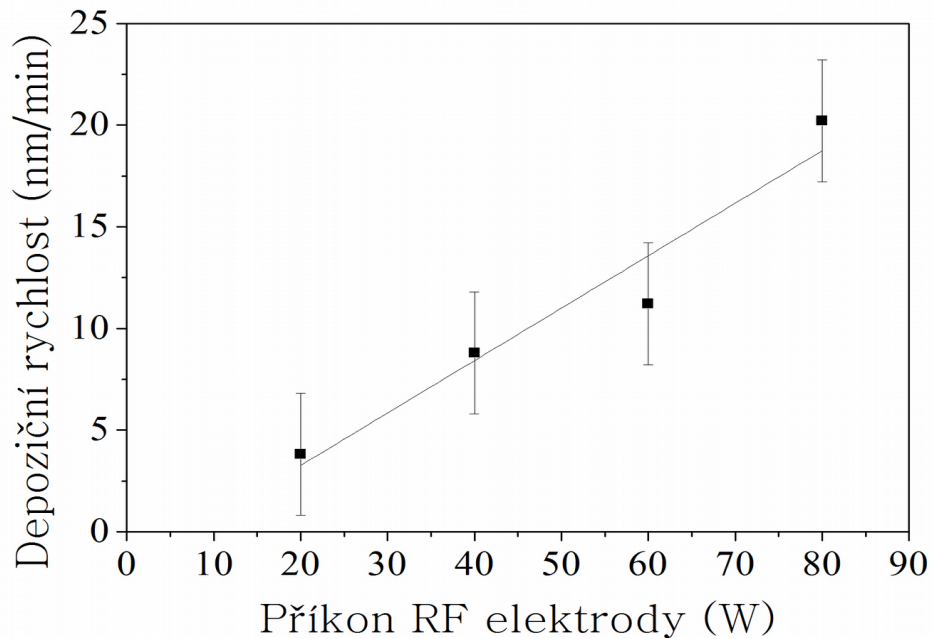


Obr. 24: Závislost depoziční rychlosti *n*-hexanu na frekvenci zapínání RF výboje. Depoziční podmínky: parciální tlak *n*-hexanu 2,2 Pa, průtok Ar 1 SCCM příkon na RF elektrodu 60 W, střída 50 %

Závislost depoziční rychlosti na parciálním tlaku a příkonu byla stanovena také pro případ plazmové polymerace EDA. Závislost na parciálním tlaku vykazuje nasycenou charakteristiku od parciálního tlaku EDA 1,5 Pa při průtoku Ar 5 SCCM (celkový tlak 4,7 Pa) viz Obr. 25. Závislost na příkonu je pro tento parciální tlak opět přímo úměrná příkonu (Obr. 26).



Obr. 25: Závislost depoziční rychlosti plazmově-polymerní vrstvy EDA na parciálním tlaku v depoziční komoře. Depoziční podmínky byly nastaveny na průtok Ar 5 SCCM (3,3 Pa), příkon na RF elektrodě 60W, frekvence pulzování výboje 100 Hz a střída 75 %.



Obr. 26: Závislost depoziční rychlosti plazmově-polymerní vrstvy EDA na příkonu na RF elektrodě. Depoziční podmínky: parciální tlak EDA 1,5 Pa, 3,3 Pa Ar (5 SCCM), frekvence pulzování výboje 100 Hz a střída 75 %.

Z naměřených depozičních rychlostí lze odhadnout, jestli vůbec může být na proletující nanočástici vytvořena polymerní slupka. Pro tento odhad potřebujeme stanovit přibližnou rychlost pohybu nanočástic a tedy jejich dobu pobytu v depoziční oblasti. Budeme vycházet z předpokladu, že k depozici dochází v celé modifikační komoře a že rychlost Fe nanočástice je rovna driftové rychlosti pracovního plynu. Driftovou rychlost pracovního plynu spočteme ze známého poloměru komory  $r$  (cm), pracovního tlaku  $P$  (Pa) a průtoku plynu  $f$  (SCCM)

$$U = \frac{f \cdot 10^5}{\pi r^2 \cdot P \cdot 60} \quad (20).$$

Pro průměr komory 100 mm, průtok Ar 5 SCCM a tlak 4 Pa vychází driftová rychlost Ar a tím i odhadovaná rychlost pohybu nanočástic 26,5 cm/s. Při délce komory 20 cm pak vychází doba pobytu nanočástice přibližně 0,8 s. Z tohoto výpočtu je patrné, že i pro případ *n*-hexanu bude plazmově polymerní slupka velmi tenká, pokud se vůbec vytvoří. V reálném případě totiž plazmová polymerace probíhá pouze v oblasti elektrody, která je podstatně kratší, a zároveň rychlost nanočástice bude vzhledem k uspořádání o něco vyšší než driftová rychlost plynu. Více úvah na toto téma je uvedeno v [59].

## 4.2. Depozice nanočástic z Fe terče

V další části práce jsme se věnovali přípravě a charakterizaci samotných Fe nanočástic. Množství a velikost deponovaných nanočástic závisí na deponovaném materiálu, magnetickém obvodu v magnetronu, proudu magnetronem, tlaku v GAS a průtoku plynu. Průtok plynu a proud magnetronem můžeme snadno regulovat nastavením připouštění plynu a nastavením zdroje. Tlak v agregační komoře je ovlivněn velikostí výstupní štěrbinou a množstvím napouštěného plynu.

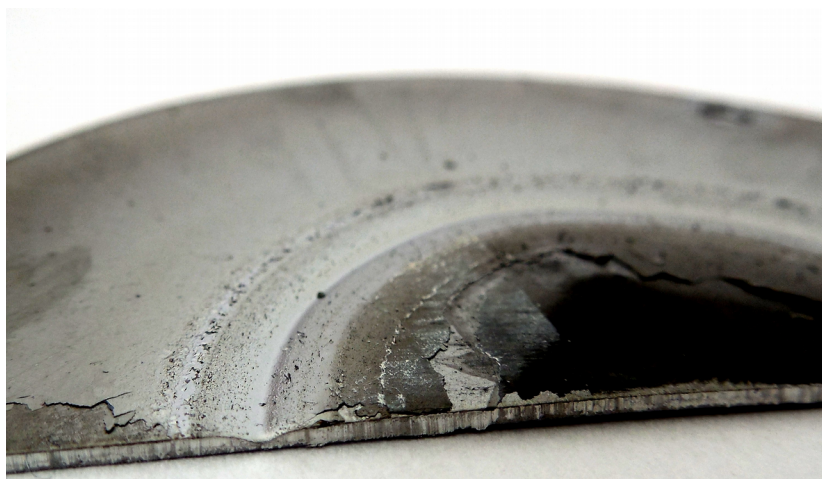
Během depozice jsme pozorovali dva rozdílné stabilní depoziční módy. V prvním módu docházelo k rozprašování neopotřebovaného Fe terče, kdy bylo potřeba připouštět stopové množství *n*-hexanu do agregační komory, aby docházelo k depozici s nezanedbatelnou depoziční rychlostí.

Druhý depoziční mód byl charakteristický pulzující depoziční rychlostí detekovanou pomocí QCM. Změna charakteru depozice byla způsobena změnou magnetického pole vlivem prohloubení erozní dráhy ve feromagnetickém terči. V důsledku úzké, zařízle erozní dráhy navíc docházelo ke změně charakteru odprašování z terče, tak jak je popsáno v pracích skupiny profesora Hipplera [60], [61]. Snímek řezu takto modifikovaným terčem uvádíme na Obr. 27.

Depozici námi charakterizovaných nanočástic jsme prováděli v prvním režimu, kdy byl proces přípravy nanočástic kontrolovatelný a opakovatelný. V okamžiku, kdy jsme zjistili, že depozice přechází do druhého módu, jsme vždy vyměnili železný terč na magnetronu za nový.

Kontrolu depozice jsme prováděli pomocí QCM, který byl umístěn v depoziční komoře v ose svazku (Obr. 19) zhruba 50 cm pod druhou výstupní štěrbinou.

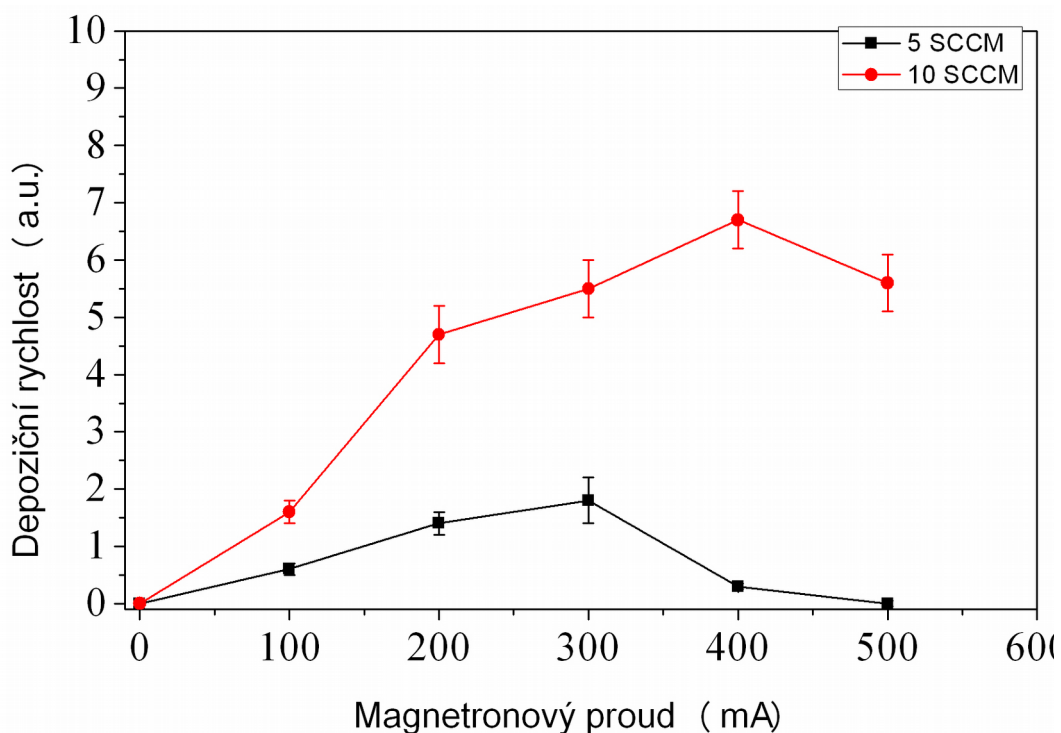
Pro charakterizaci depozice nanočástic ze železného terče jsme, jak již bylo uvedeno, zvolili průtok plynu 5 SCCM a 10 SCCM s odpovídajícími tlaky 33 Pa a 53 Pa v agregační komoře. Za těchto průtoků plynu byl tlak v modifikační komoře 3,3 Pa resp. 5,8 Pa a odpovídající rychlosti letících nanočástic spočtené dle vztahu (20) byly 26,5 a 28,2 cm/s.



*Obr. 27: Řez použitým terčem s výraznou erozní dráhou. Uprostřed terče pozorujeme černý částicový redepozit, v okolí erozní dráhy je redepozit v podobě mechanicky odlupované tenké vrstvy.*

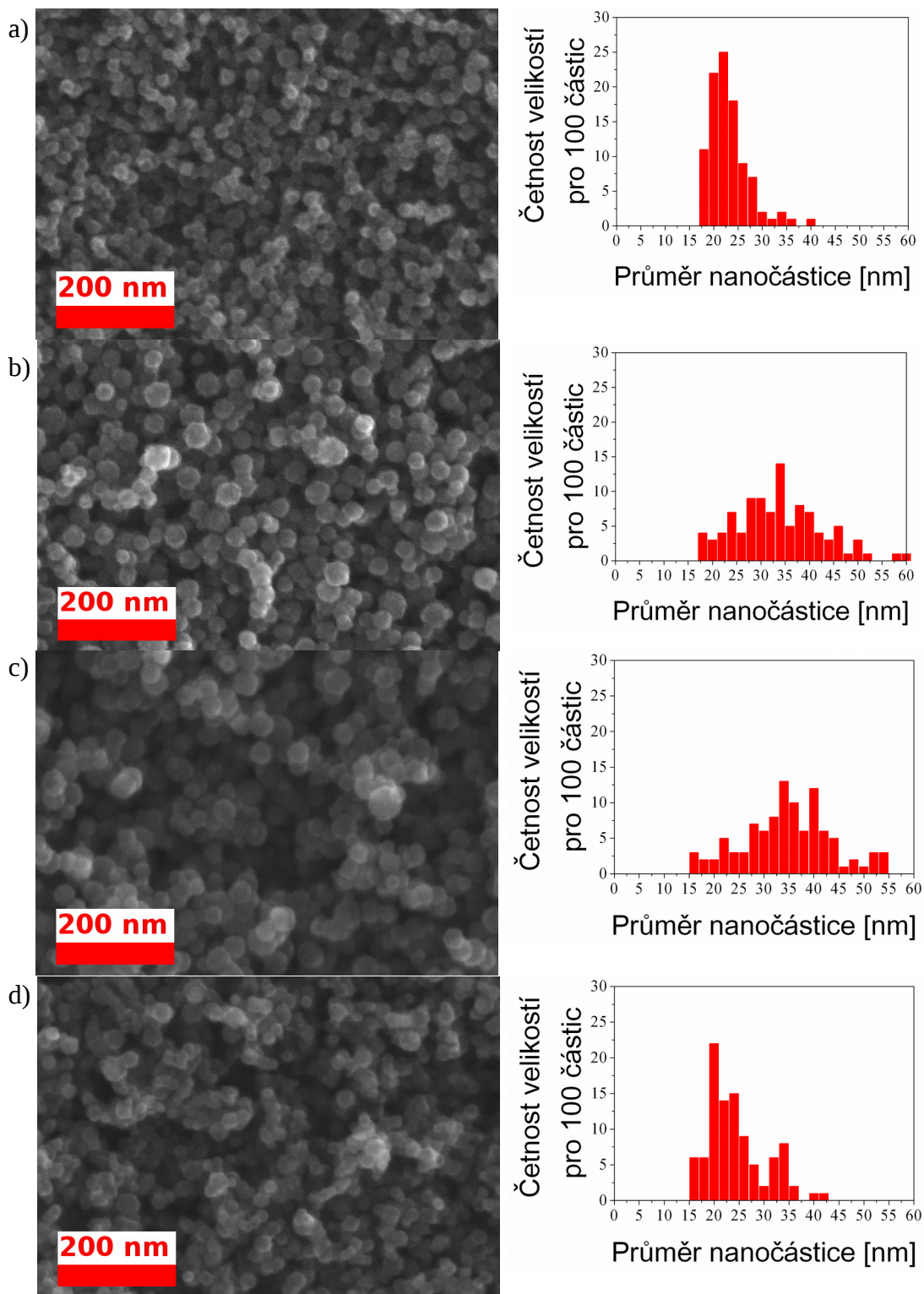
Pro oba průtoky plynu jsme připravili sérii vzorků s proudem přivedeným na magnetron 100, 200, 300 a 400 mA. Pro průtok 10 SCCM jsme navíc připravili vzorek s proudem 500 mA. Připravené vzorky jsme charakterizovali ihned po depozici pomocí XPS bez přerušení vakua. Poté jsme vzorky exponovali na vzduchu a přeměřili oxidaci pomocí XPS. Následně jsme pořídili snímky připravených částic skenovacím elektronovým mikroskopem.

Během přípravy nanočástic jsme stanovili závislost depoziční rychlosti na protékajícím proudu magnetronem (Obr. 28). Relativní depoziční rychlost nanočástic pro oba průtoky Ar prochází maximem. Pro průtok 5 SCCM je maximum depoziční rychlosti pro proudy 200 - 300 mA, pro vyšší proudy dochází k prudkému poklesu depozice až další částice nedetekujeme. Pro proud 10 SCCM je průběh depoziční rychlosti obdobný, maximum depoziční rychlosti detekujeme při proudu magnetronem 400 mA. Během dalších experimentů jsme modifikovaly nanočástice připravené při průtoku Ar 5 SCCM a proudu 200 mA a při průtoku Ar 10 SCCM a proudu 400 mA.

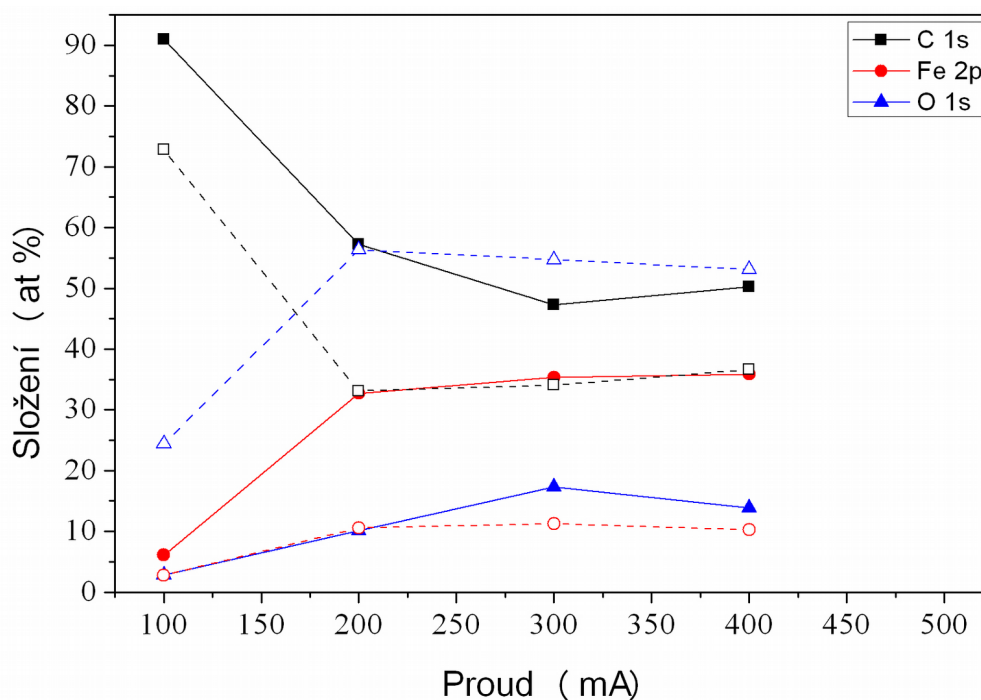


Obr. 28: Závislost depoziční rychlosti na proudu protékajícím magnetronem. Depoziční rychlost byla měřena pomocí QCM. Černě závislost pro průtok Ar 5 SCCM a červeně pro 10 SCCM.

SEM snímky nanočástic připravených při 33 Pa a 5 SCCM jsou společně s distribucí velikostí nanočástic stanovenou s využitím programu *Solaris Particles* [62] uvedeny na obrázku Obr. 29. Na snímcích nanočástic pozorujeme rozdílné velikosti nanočástic v závislosti na proudu magnetronem. Nanočástice připravené při 100 mA mají střední velikost 23 nm a užší distribuci velikostí oproti nanočásticím připraveným za vyššího proudu 200 mA a 300 mA, které mají střední velikost přibližně 35 nm. Při zvýšení proudu na 400 mA klesá velikost nanočástic na 22 nm. Další zvyšování proudu magnetronem nevede k depozici.

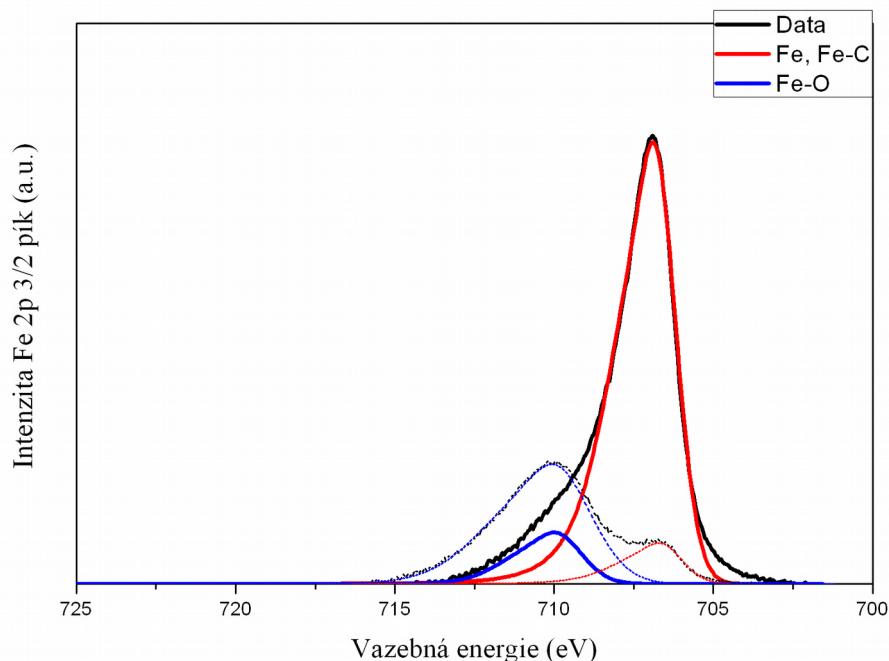


Obr. 29: SEM snímky nanočástic deponovaných z železného terče při průtoku Ar 5 SCCM a k nim příslušející distribuce velikostí nanočástic. Proud magnetronem a) 100 mA, b) 200 mA, c) 300 mA a d) 400 mA



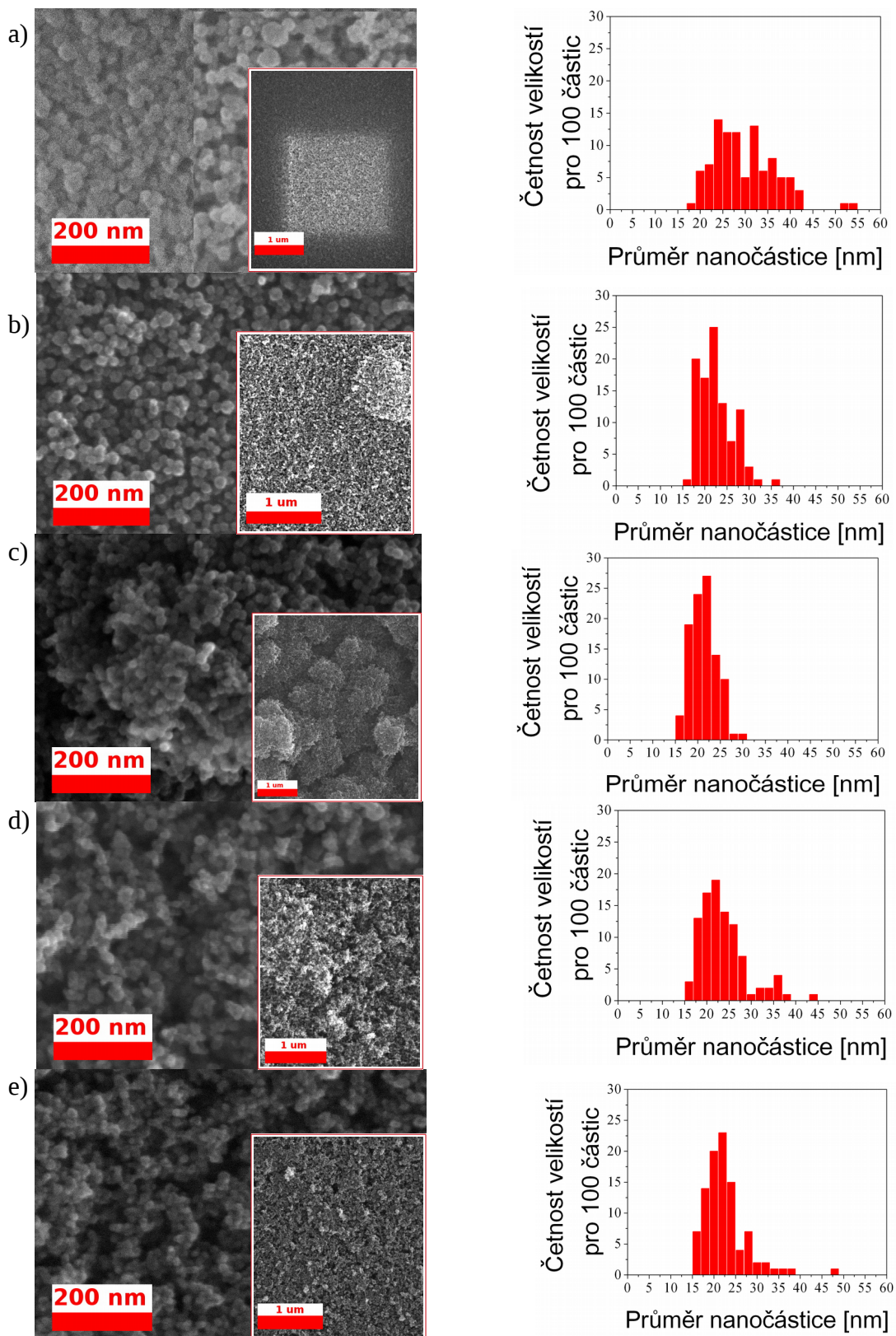
Obr. 30: XPS stanovená závislost chemického složení povrchu nanočástic na proudu protékajícím magnetronem při průtoku Ar 5 SCCM. Plnou čarou jsou data měřená bez přerušování vakua, čárkovaně vzorky vystavené atmosféře po dobu 16 hodin. Černě relativní obsah uhlíku, červeně železa a modře kyslíku.

Prvkové složení připravených nanočástic měřené ihned po depozici a po 16 hodinách na atmosféře je uvedeno na Obr. 30. Ze složení je patrné, že vzorek připravený za podmínek 100 mA, čemuž odpovídá příkon 28 W, obsahuje nejvíce uhlíku a minimum železa. Tento vzorek se během měření nabíjel, což také ukazuje na polymerní strukturu vzorku. Polymer zabudováváný do částic je v tomto případě důsledkem připouštění plynného *n*-hexanu do agregační komory, který připouštíme záměrně jako kondenzační zárodky kovových nanočástic. Složení nanočástic, měřeno bez přerušování vakua, se v rámci chyby měření pro proudy od 200 mA již příliš nemění. Množství obsaženého uhlíku je velmi podobné, protože, jak je uvedeno dále v části zabývající se hmotnostní spektroskopií, došlo k zabudování veškerého připouštěného monomeru do struktury nanočástic. Pro všechny připravené nanočástice v tomto experimentu pozorujeme výrazný nárůst podílu kyslíku v povrchové vrstvě po expozici na vzduchu. Oxidace probíhala pro všechny vzorky této série v rámci chyby měření shodně. Pro ilustraci uvádíme spektra vysokého rozlišení Fe 2p 3/2 píku na Obr. 31 pro vzorek měřený bez přerušování vakua a po oxidaci na vzduchu. Pozorovaná změna v chemickém složení je způsobena zabudováváním kyslíku do struktury, tedy oxidací.

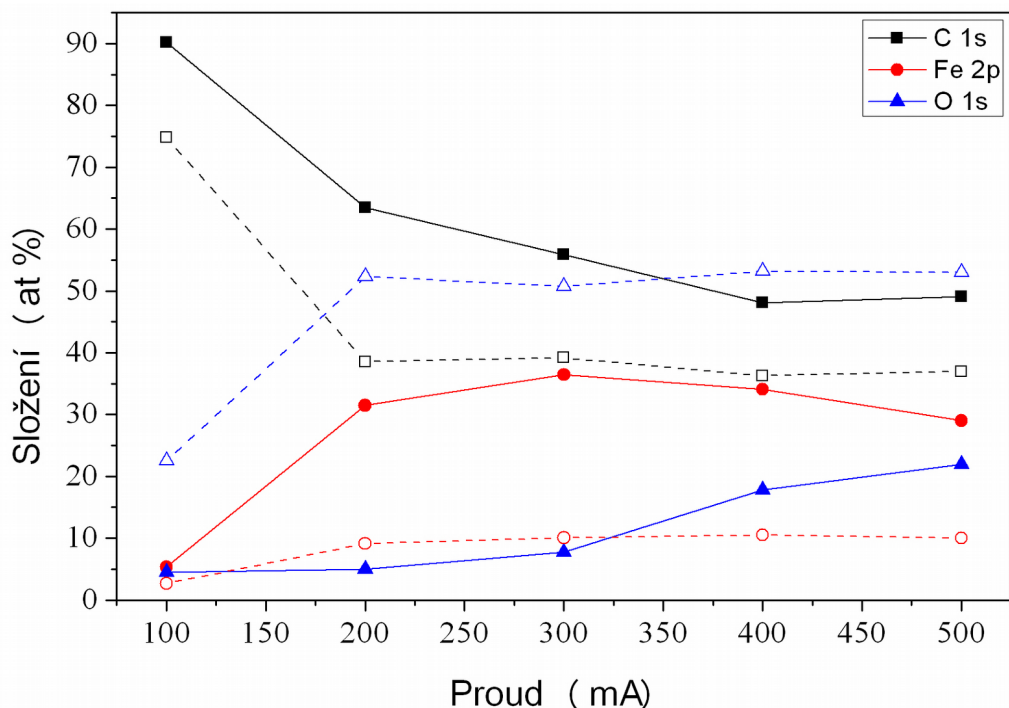


Obr. 31: XPS spektrum vysokého rozlišení Fe 2p 3/2 píku pro vzorek připravený při průtoku Ar 5 SCCM a proudu magnetronem 200 mA. Tlustě in-situ, tenčí přerušovaně ex-situ měření. Černě měřené spektrum, červeně fit Fe-Fe a Fe-C vazeb, modře Fe-O vazby.

SEM snímky nanočásticových vrstev připravených za tlaku 53 Pa (10 SCCM) jsou uvedeny společně s distribucemi velikostí na Obr. 32. Porovnáním SEM snímků vidíme rozdílné chování částic deponovaných za nižšího průtoku Ar 5 SCCM, kdy deponujeme přibližně hladké povrchy. Částice postupně dosedají na podložku a výsledná drsnost je způsobená náhodným dosedáním částic. Nanočástice deponované za vyššího průtoku plynu 10 SCCM již tvoří větší aglomeráty. Malé množství aglomerátů pozorujeme při proudu 200 mA, jejich velké množství je patrné na Obr. 32 c), tedy na vzorku připraveném při 300 mA. Na Obr. 32 a) jsou zachyceny nanočástice deponované magnetronem s protékajícím proudem 100 mA. Tento vzorek se během měření nabíjel. Při opakovaném skenování již nabíjení nebylo tak výrazné a částicová struktura byla výraznější. Předpokládáme, že při prvních snímcích měl vzorek strukturu polymerních nanočástic obsahujících železo. S opakovaným skenováním docházelo ke zvýšení vodivosti vzorku. Změnu struktury vzorku pozorujeme na Obr. 32 a) vpravo dole, kde je snímek pořízený během prvního skenování po oddálení již několikrát skenované oblasti. Na převážně polymerní charakter nanočásticové vrstvy ukazují také data z měření XPS uvedená v Obr. 33.



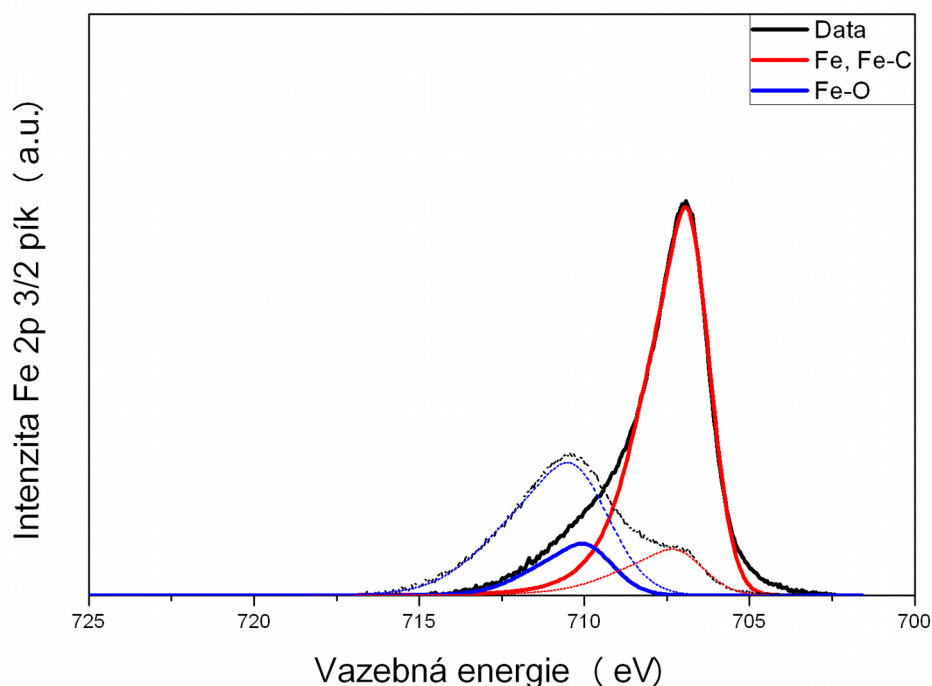
Obr. 32: SEM snímky nanočástic deponovaných z železného terče při průtoku Ar 10 SCCM a k nim příslušné distribuce velikostí nanočástic. Proud magnetronem a) 100 mA, b) 200 mA, c) 300 mA, d) 400 mA a e) 500 mA. V pravých rozích jsou zmenšené snímky pro zobrazení větších struktur, ve kterých je červené měřítko 1 μm.



Obr. 33: XPS stanovená závislost chemického složení povrchu nanočástic na proudu protékajícím magnetronem při průtoku Ar 10 SCCM. Plnou čarou jsou data měřená bez přerušování vakua, čárkovaně vzorky vystavené atmosféře po dobu 16 hodin. Černě relativní obsah uhlíku, červeně železa a modře kyslíku.

Závislost chemického složení nanočástic na magnetronovém proudu je při průtoku Ar 10 SCCM podobná jako pro 5 SCCM. Pro nízké proudy pozorujeme vysoký podíl uhlíku a malý obsah železa. Opět je to dáno zabudováním připouštěného *n*-hexanu do rostoucích nanočástic, kdy s rostoucím magnetronovým proudem roste relativní množství Fe atomů vůči množství připouštěného monomeru. Zároveň pozorujeme s rostoucím proudem vyšší obsah kyslíku v částicích bezprostředně po depozici ve vakuu, což je ozřejmeno měřením plynových hmotnostních spekter, které uvádíme dále v této kapitole.

Shodně s předchozím případem dochází k saturaci množství kyslíku zabudovaného do nanočásticové vrstvy po oxidaci na vzduchu během 16 hodin. Stanovený poměr Fe/O přibližně odpovídá složení  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Průběh oxidace demonstrujeme na spektru vysokého rozlišení Fe 2p 3/2 píku, měřeném in-situ bez přerušování vakua a ex-situ po stárnutí na vzduchu. (Obr. 34). Uvedené spektrum je měřeno na vzorku připraveném za průtoku Ar 10 SCCM a proudu 400 mA. Průběh oxidace pro ostatní vzorky z této série byl v rámci chyby měření shodný.



Obr. 34: XPS spektrum vysokého rozlišení Fe 2p 3/2 píku pro vzorek připravený při průtoku Ar 10 SCCM a proudu magnetronem 400 mA. Tlustě in-situ měření, tenče přerušovaně ex-situ. Černě měřené spektrum, červeně fit Fe-Fe a Fe-C vazeb, modře Fe-O vazby.

Pro lepší pochopení rozdílů připravovaných nanočástic jsme stanovili složení pracovního plynu v modifikační komoře. Měření jsme prováděli pomocí hmotnostního kvadrupólového analyzátoru, který jsme připojili na komoru, kde probíhala modifikace nanočástic RF výbojem (Obr. 19 a Obr. 20) Popis funkce a zapojení RGA je uveden v 2.7.2. Pro lepší přehlednost jsou měřená hmotnostní spektra vynášena v semilogaritmické škále.

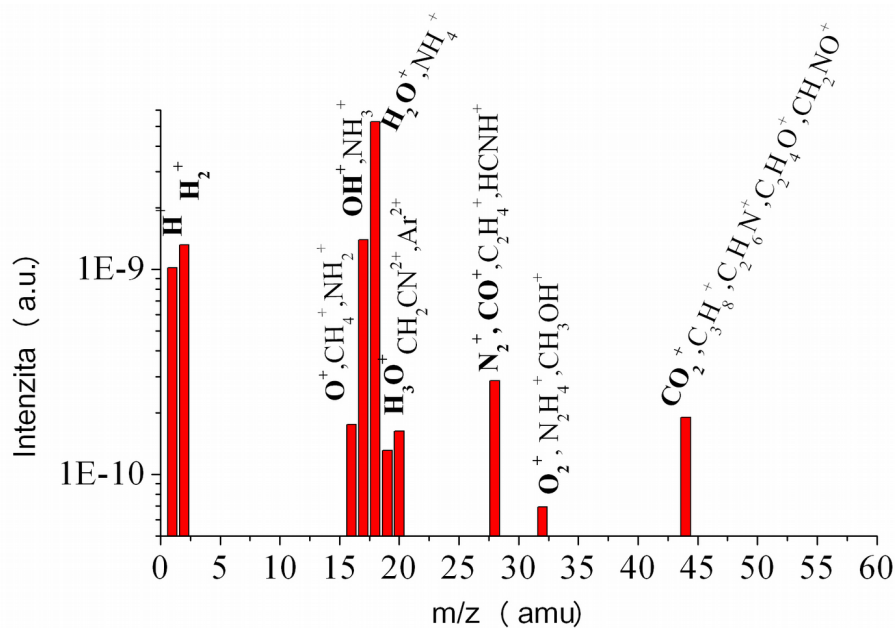
Prvním měřením jsme stanovili znečištění vyčerpané komory, kdy jsme měřili zbytkovou atmosféru a desorpci ze stěn komory. Během zpracování spekter jsme stanovili hranici citlivosti analyzátoru na  $6 \times 10^{-11}$  torr. Následně jsme naměřeným poměrům m/z přiřadili nejpravděpodobněji detekované ionizované atomy a molekuly popřípadě části molekul.

Ionty přiřazené jednotlivým poměrům m/z zbytkové atmosféry jsou zapsány ve spektru (Obr. 35), tento způsob přiřazování detekovaných iontů poměrům m/z je pro složitější spektra nepřehledný. Z tohoto důvodu uvádíme *tabulku 1*, ve které jsou

jednotlivým  $m/z$  přiřazeny ionty, které lze očekávat během měření, kdy je do aparatury připouštěn Ar a uhlovodíkové prekurzory. Ve spektru vyčerpané aparatury jsme určili přítomnost převážně  $H_2O$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$  a jejich fragmentů. To odpovídá předpokladu o přítomnosti zbytku vzduchu a desorpci vodních par ze stěn.

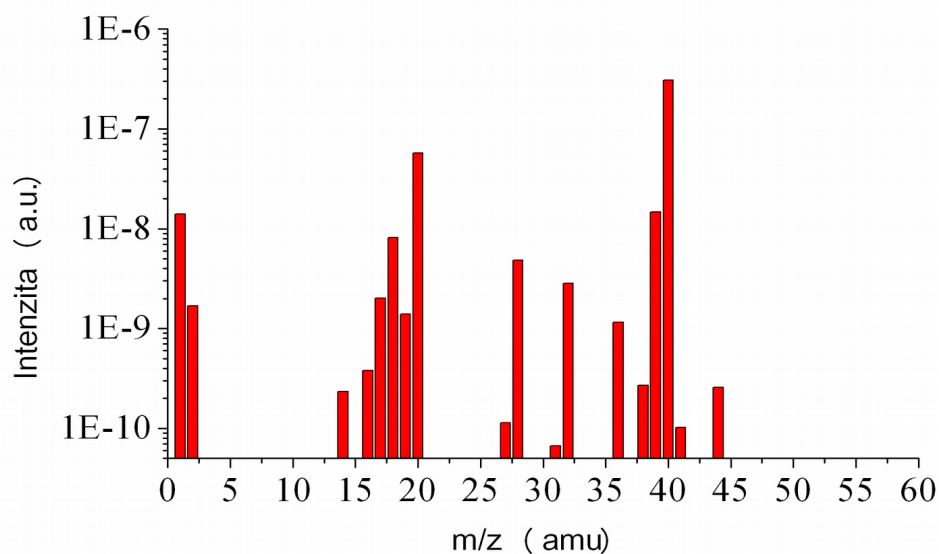
$m/z$	ionty	$m/z$	ionty
1	$H^+$ , $H_2^{2+}$	41	$C_3H_5^+$ , $CH_3CN^+$
2	$H_2^+$	42	$C_2H_4N^+$ , $C_3H_6^+$ , $C_2H_2O^+$ , $CON^+$
12	$C^+$	43	$C_3H_7^+$ , $C_2H_5N^+$ , $C_2H_3O^+$ , $CONH^+$
13	$CH^+$	44	$C_3H_8^+$ , $C_2H_6N^+$ , $C_2H_4O^+$ , $CH_2NO^+$ , $CO_2^+$
14	$CH_2^+$ , $N^+$ , $N_2^{2+}$ , $CO^{2+}$	45	$C_2H_7N^+$ , $C_2H_5O^+$ , $CHO_2^+$
15	$CH_3^+$	46	$NO_2^+$ , $C_2H_6O^+$
16	$CH_4^+$ , $NH_2^+$ , $O^+$	47	$C_2H_5OH_2^+$ , $CH(OH)_2^+$
17	$OH^+$ , $NH_3^+$	48	
18	$H_2O^+$ , $NH_4^+$	49	
19	$H_3O^+$	50	$C_4H_2^+$
20	$Ar^{2+}$ , $CH_2CN^{2+}$	51	$C_4H_3^+$
21	$C_2H_2O^{2+}$	52	$C_4H_4^+$
22	$CO_2^{2+}$	53	$C_4H_5^+$
23		54	$C_4H_6^+$ , $C_3H_4N^+$
24	$C_2^+$	55	$C_4H_7^+$ , $C_3H_3O^+$
25	$C_2H^+$	56	$C_4H_8^+$ , $C_3H_6N^+$ , $C_2H_2NO^+$
26	$C_2H_2^+$ , $CN^+$	57	$C_4H_9^+$ , $C_3H_7N^+$ , $C_3H_5O^+$
27	$HCN^+$ , $C_2H_3^+$	58	$C_3H_8N^+$ , $C_3H_6O^+$
28	$C_2H_4^+$ , $CO^+$ , $N_2^+$ , $HCNH^+$	59	$C_3H_7O^+$ , $C_2H_5NO^+$ , $C_2H_3O_2^+$
29	$C_2H_5^+$ , $CHO^+$	60	$C_2H_4O_2^+$ , $CH_2NO_2^+$ , $C_2H_6NO^+$
30	$C_2H_6^+$ , $CH_2O^+$ , $NO^+$ , $N_2H_2^+$ , $CH_2NH_2^+$	61	$C_2H_5O_2^+$
31	$CH_3O^+$ , $CH_3NH_2^+$	62	$C_2H_6O_2^+$
32	$O_2^+$ , $CH_3OH^+$ , $N_2H_4^+$	63	$C_5H_3^+$ , $CH_3O_3^+$
33	$CH_5O^+$	64	$C_5H_4^+$
34		65	$C_5H_5^+$
35		66	$C_5H_6^+$
36	$C_3^+$ , $36Ar^+$	67	$C_5H_7^+$ , $C_4H_3O^+$
37	$C_3H^+$	68	$C_5H_8^+$ , $C_4H_4O^+$ , $C_3H_6CN^+$
38	$C_3H_2^+$	69	$C_5H_9^+$ , $C_4H_5O^+$ , $C_3HO_2^+$
39	$C_3H_3^+$	70	$C_5H_{10}^+$ , $C_4H_8N^+$ , $C_4H_6O^+$
40	$C_3H_4^+$ , $CH_2CN^+$ , $Ar^+$		

Tabulka 1: Vybrané ionty, jejichž přítomnost lze uvažovat v aparatuře. Předpokládáme detekci vodních par a zbytků vzduchu. Další ionty předpokládáme z připouštěných plynů ( $Ar$ ,  $H_2$ ,  $N_2$ , uhlovodíkový prekurzor).



Obr. 35: Hmotnostní spektrum zbytkové atmosféry měřené v evakuované aparatuře. Nad jednotlivými detekovanými  $m/z$  jsou označeny ionty o daném  $m/z$ . Tučně jsou označeny nejpravděpodobnější přítomné ionty.

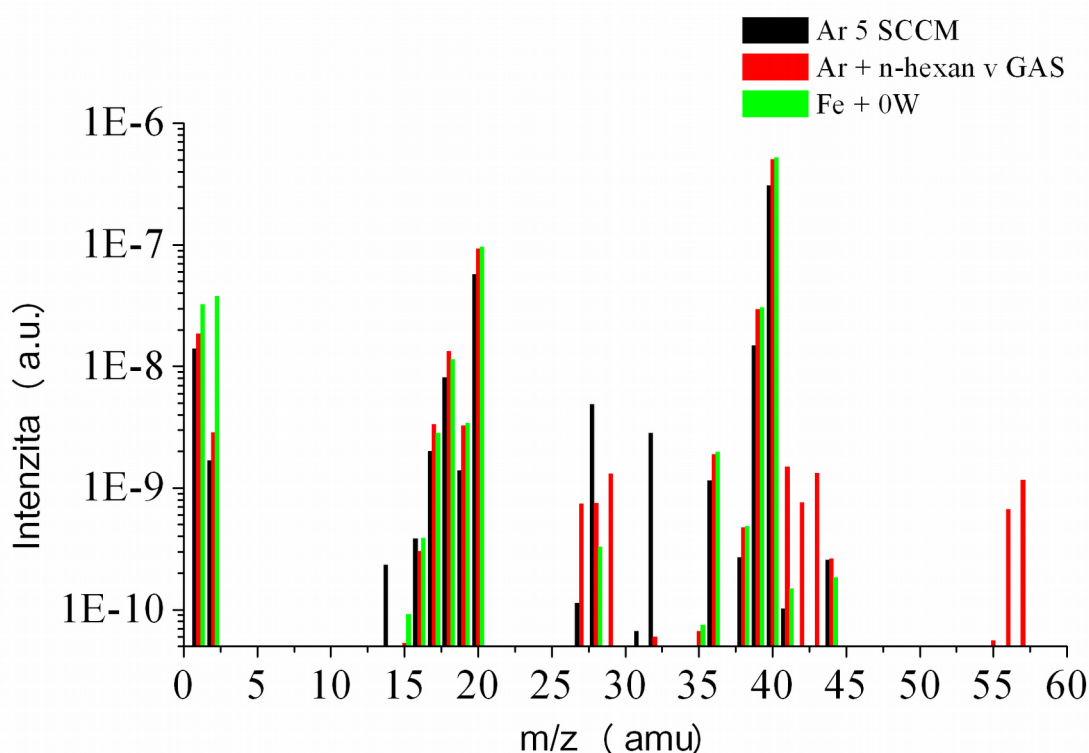
Měřením spektra během připoštění nosného plynu Ar (99,996 %), jsme zjistili nárůst množství detekovaných iontů na  $m/z$  20 amu a přitom jsou navíc detekovány  $m/z$  36, 38, 39, 40 a 41 amu, které přiřazujeme iontům Ar. (Obr. 36). V hmotnostním spektru Ar je zároveň poměrně vysoké zastoupení detekovaných iontů, které odpovídají detekci molekul vzduchu ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$  a  $\text{N}_2$ ). Z toho lze usuzovat, že kyslík detekovaný v nanočásticích in-situ XPS se do aparatury dostává v důsledku znečištění argonu.



Obr. 36: Hmotnostní spektrum připoštěného Ar

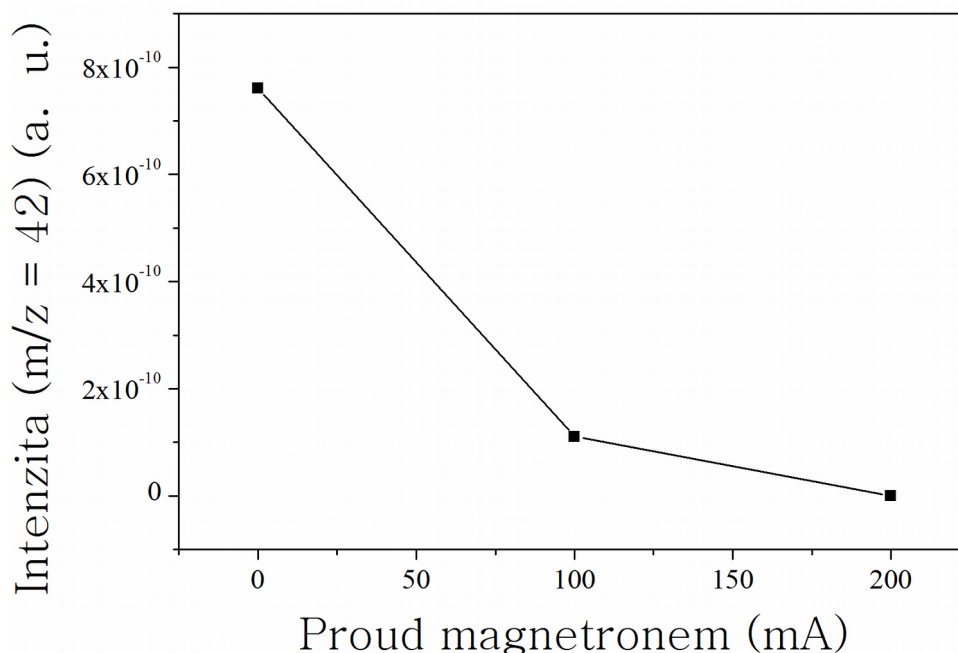
Na Obr. 37 jsou postupně spektra pouze připouštěného Ar (5 SCCM), Ar s připouštěním stopového množství *n*-hexanu do GAS a spektrum Ar s připouštěným stopovým množstvím *n*-hexanu během výboje v GAS a tedy při depozici Fe nanočástic. Během výboje byl na magnetron přiváděn proud 200 mA. Železo není detekováno během žádného měření. To je ve shodě s předpokladem, že je železo zachyceno v nanočásticovém zdroji, ze kterého vyletuje pouze ve formě nanočástic. Ty jsou dostatečně stabilní a v komoře s RF elektrodou nesublímují, ani nejsou rozptylovány, tak aby se dostaly do analyzátoru a docházelo k detekci Fe.

Ze spekter je viditelný vývoj, kdy do Ar spektra shodného s Obr. 36 přibýly hmotnosti odpovídající fragmentům  $C_6H_{14}$ , ty ve spektru pozorujeme jako samostatné sloupce o *m/z* 42, 43, 44 a 56, 57 amu. Tyto fragmenty po zapálení výboje v GAS nedetekujeme, protože po zapálení výboje došlo k zabudování *n*-hexanu do rostoucích Fe nanočástic a tedy odprášené železo *n*-hexan kompletně vygetrovalo.



Obr. 37: Hmotnostní spektrum třech po sobě jdoucích měření, kdy byl do aparatury napouštěn pouze Ar o průtoku 5 SCCM (černě), následně jsme připouštěli stopové množství *n*-hexanu do GAS (červeně), které je nutné pro depozici Fe nanočástic. Zelené spektrum odpovídá složení plynu v modifikační komoře během depozice Fe nanočástic (5 SCCM Ar, *n*-hexane <0,5 % v GAS, 200 mA).

Naměřená spektra jsou v Obr. 37, kde je uvedeno spektrum s detekovanými fragmenty *n*-hexanu bez přítomnosti výboje a s kompletně zabudovaným *n*-hexanem ve vznikající struktuře nanočástic, kdy uhlovodíkové fragmenty nedetekujeme. Měřením hmotnostního spektra při magnetronovém výboji o protékajícím proudu 100 mA jsme v modifikační komoře detekovali malé množství uhlovodíkových fragmentů. Tento výsledek odpovídá tomu, že všechny monomer nebyl zabudován do nanočástic, protože množství odprášeného železa nebylo dostatečné. Tím lze vysvětlit převážně polymerní charakter nanočástic připravených za nejnižších magnetronových proudů, jak bylo zjištěno pomocí XPS. Porovnání množství uhlovodíkových fragmentů pro  $m/z = 42$  v závislosti na proudu protékajícím magnetronem při průtoku Ar 5 SCCM je vyneseno na Obr. 38.



Obr. 38: Závislost množství detekovaného  $C_3H_6^+$  v modifikační komoře na proudu protékajícím magnetronem při průtoku Ar 5 SCCM

### 4.3. Modifikace nanočástic RF výbojem v Ar

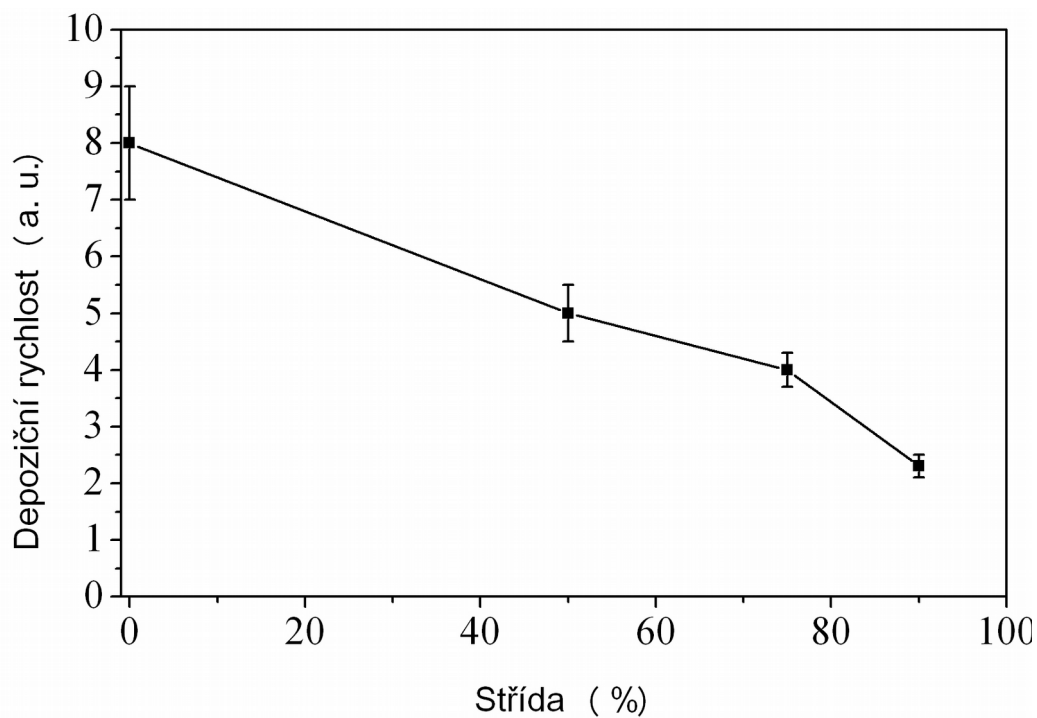
Po vzniku v GAS byly nanočástice unášeny pracovním plynem Ar do modifikační komory s měděnou, třízávitovou cívkou, která umožňovala zapálení radiofrekvenčního výboje. Nejprve bylo nutné naladit vhodné depoziční podmínky tak, aby nanočástice procházely generovaným výbojem a docházelo k jejich depozici v depoziční komoře, která byla od modifikační komory oddělena štěrbinou.

Pro depozici nanočástic jsme nastavili podmínky v GAS na průtok Ar 5 SCCM a proud protékající magnetronem 200 mA. Takto připravované nanočástice bez přídavného výboje jsou popsány v předchozí kapitole. Pro využití radiofrekvenčně buzeného výboje jsme zkoumali depoziční rychlosti nanočástic v závislosti na parametrech přídavného výboje.

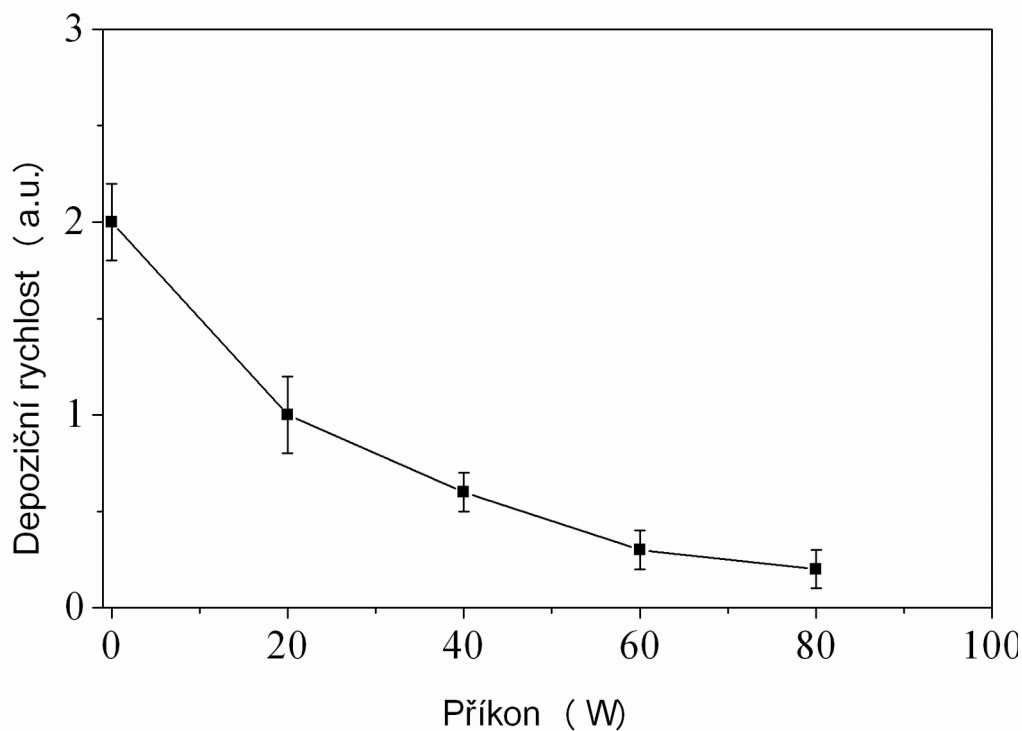
Nejprve byla stanovena závislost depoziční rychlosti měřená QCM na střídě pulzního RF výboje (Obr. 39) o frekvenci 100 Hz a příkonu do plazmatu 60 W. Tato závislost je klesající, kdy bez výboje měříme nejvyšší depoziční rychlost nanočástic a s rostoucí střídou klesá depoziční rychlost. Při předpokladu využití přídavného výboje pro depozici plazmově-polymerní slupky je vhodné nastavit střídu na pokud možno co nejvyšší hodnotu. Námi dále používaná střída byla 75 %, která vede při frekvenci pulzování 100 Hz jen k cca 25% poklesu depoziční rychlosti plazmového polymeru, zatímco depoziční rychlost nanočástic za těchto podmínek klesne o 50 %.

Závislost depoziční rychlosti nanočástic na příkonu byla stanovena pro pulzní RF výboj o frekvenci 100 Hz a střídě 75 %. Nejprve deponujeme nanočástice bez výboje, postupným zvyšováním příkonu přivedeného na elektrodu pozorujeme pokles depoziční rychlosti (Obr. 40).

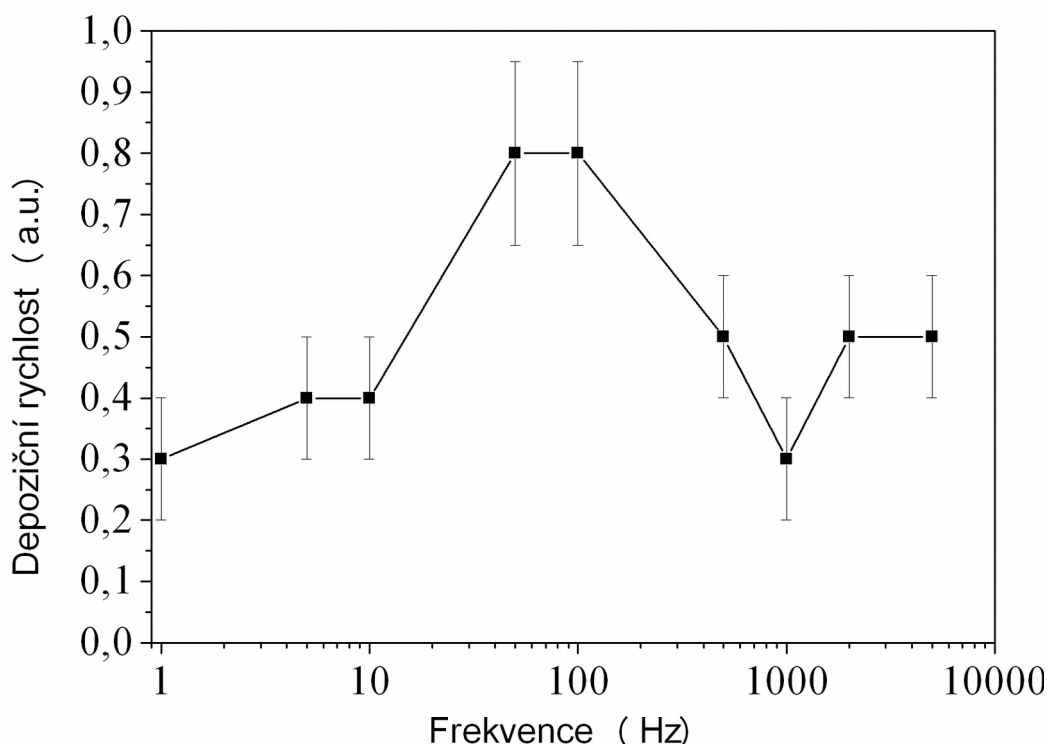
Závislost depoziční rychlosti nanočástic na frekvenci pulzů RF výboje je měřena při přivedeném příkonu 60 W a střídě 75 % (Obr. 41). Tato závislost procházela maximem pro frekvence 50 - 100 Hz. Z důvodu téměř nezávislosti depoziční rychlosti plazmově-polymerní vrstvy na frekvenci pulzování RF výboje jsme pro další depozice zvolili frekvenci 100 Hz.



Obr. 39: Závislost relativní depoziční rychlosti nanočástic na střídě pulzního RF výboje v Ar o frekvenci pulzování 100 Hz a příkonu 60 W



Obr. 40: Závislost depoziční rychlosti nanočástic na příkonu pulzního RF výboje v Ar o frekvenci pulzování 100 Hz a střídě 75 %

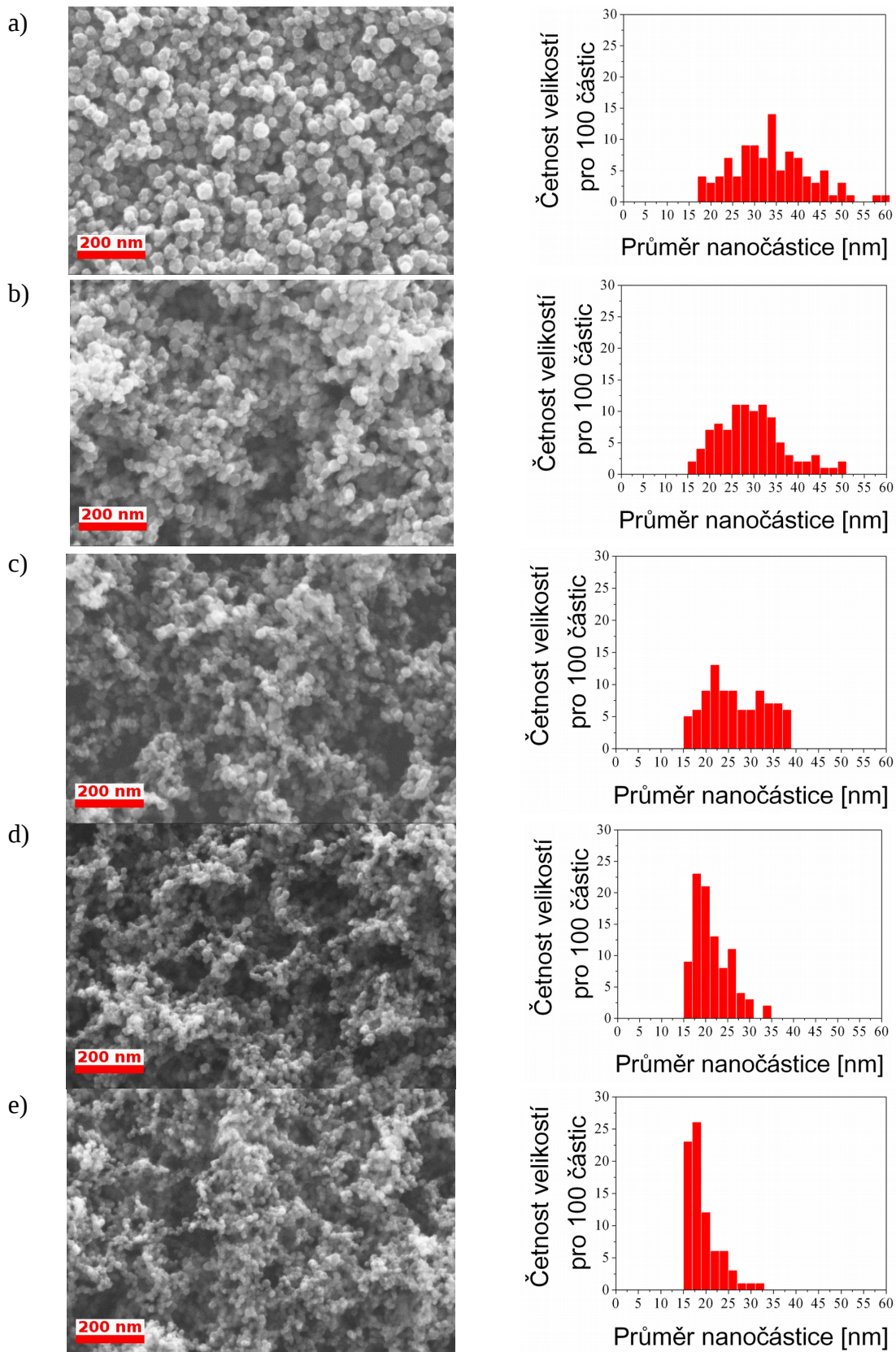


Obr. 41: Závislost depoziční rychlosti Fe nanočástic na frekvenci pulzního RF výboje v Ar o příkonu 60 W a střídě 75 %

Dále jsme zkoumali vlastnosti připravených nanočástic v závislosti na dodaném příkonu do přídavného výboje. Argonovým pulzním RF výbojem jsme modifikovali dvě série nanočástic. První sada nanočástic byla připravena za podmínek v GAS: tlak 33 Pa Ar (5 SCCM), proud magnetronem 200 mA, odpovídající napětí na magnetronu 360 - 350 V v závislosti na opotřebení terče klesalo. Tlak v modifikační komoře byl 3,3 Pa.

Připravené vzorky jsme zobrazili pomocí SEM. Získané snímky spolu s příslušnou distribucí velikostí nanočástic stanovenou z těchto snímků uvádíme na Obr. 42. Z distribucí velikostí nanočástic pozorujeme závislost velikosti deponovaných nanočástic na příkonu v přídavném výboji. Částice, které neprocházely žádným výbojem mají střední velikost nanočástice přibližně 35 nm a širokou distribuci velikostí, s rostoucím příkonem klesá střední velikost nanočástic a zároveň se jejich distribuce zužuje. Vrstvy nanočástic prolétlých plazmatem byly charakterizovány také pomocí SAXS, výsledky jsou uvedeny v tabulce 2. SAXS měření potvrdilo zmenšující se velikost nanočástic v závislosti na výkonu ve výboji, kterým prolétly. Rozdíly v absolutních hodnotách jsou způsobeny středováním

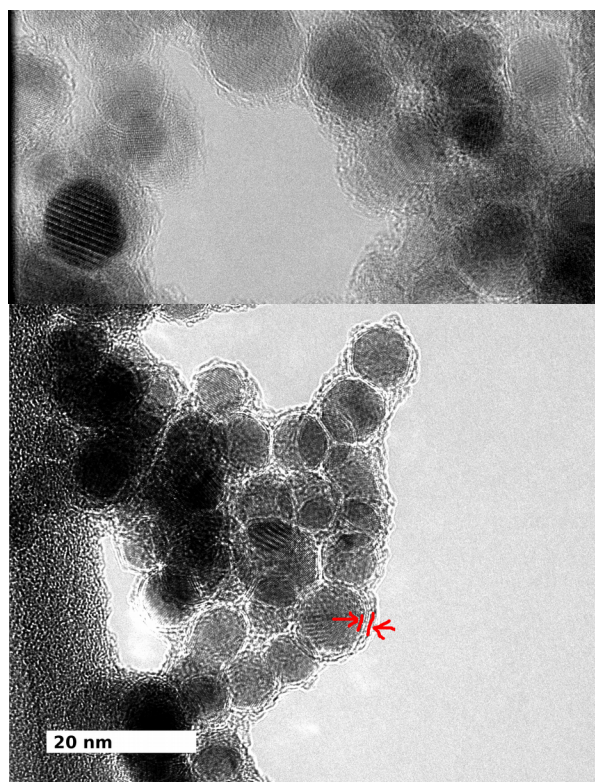
měřených hodnot metodou SAXS. Vybrané nanočástice jsme charakterizovali pomocí TEM. Na TEM snímcích nanočástic modifikovaných v přídatném plazmatu o příkonu 80 W jsme pozorovali tenkou slupku okolo nanočástice. Její tloušťka byla přibližně 1 nm. Složení modifikované slupky předpokládáme oxidové, čemuž odpovídají data z XPS níže. Zároveň na některých nanočásticích pozorujeme krystalickou strukturu, kdy na snímcích pozorujeme interferenci na krystalových rovinách (Obr. 43). Krystalová struktura připravených nanočástic byla charakterizována metodou XRD. V difrakčním záznamu (Obr. 44 bez výboje) nepozorujeme výraznou difrakci. Tedy vzorek nemodifikovaných Fe nanočástic byl amorfní. Vzorky deponované během pulzního RF výboje již mají krystalovou strukturu s píkem krystalického Fe, pro vyšší příkony je dobře patrná cementitová struktura nanočástic, difrakční záznam odpovídá difrakci  $\text{Fe}_3\text{C}$ . Lze tedy předpokládat, že průchodem nanočástice přes intenzivní přídatné plazma dojde k částečné změně její vnitřní struktury a z původně amorfní částice silně kontaminované uhlíkem se může stát nanočástice karbidu železa  $\text{Fe}_3\text{C}$ .



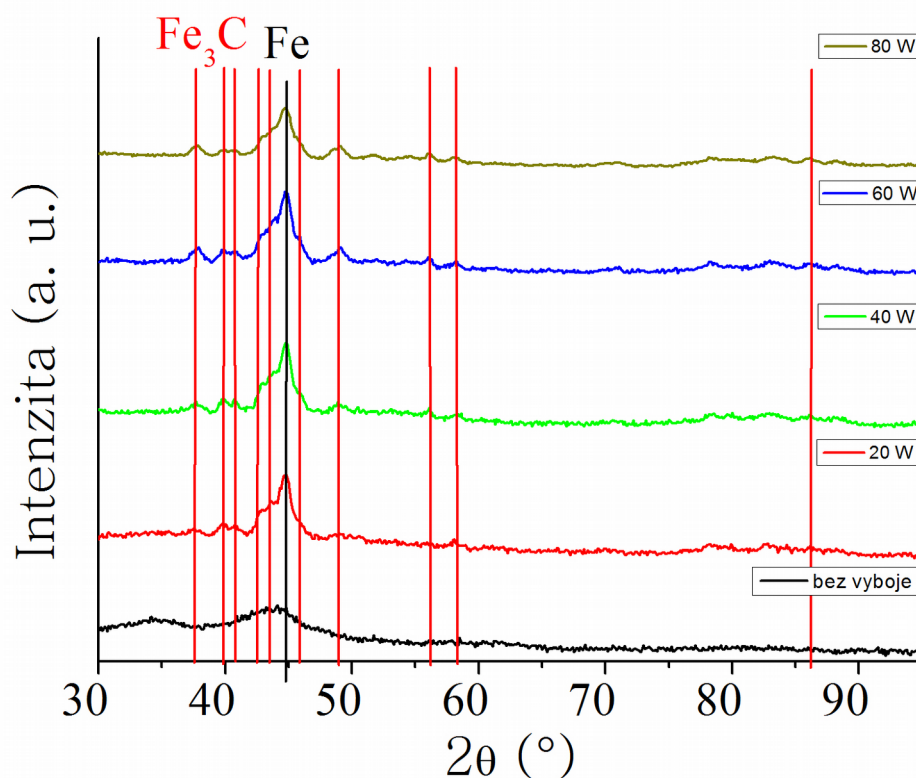
Obr. 42: Nanočástice připravené v GAS (Ar 5 SCCM, 200 mA). Částice po opuštění GAS prolétaly pulzním RF výbojem v Ar (100 Hz, 75 %) a) bez výboje, b) 20 W, c) 40 W, d) 60 W a e) 80 W

Příkon přivedený do přídavného výboje	Sřední hodnota průměru nanočástice
20 W	44 nm
40 W	36 nm
60 W	33 nm
80 W	30 nm

*Tabulka 2: Střední velikosti nanočástic stanovené měřením SAXS v závislosti na příkonu přivedeném do pulzního RF výboje v Ar. Nanočástice byly připraveny za podmínek v GAS 33 Pa (5 SCCM) Ar, proud magnetronem 200 mA.*



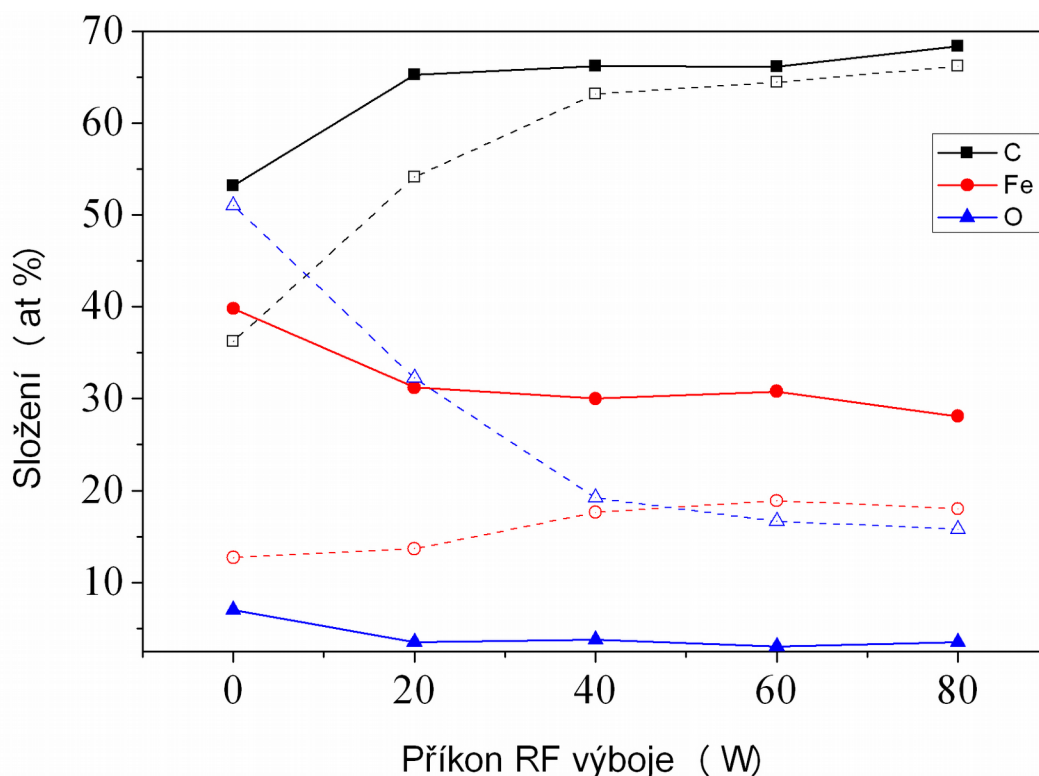
*Obr. 43: TEM snímek nanočástic u kterých pozorujeme core@shell strukturu a krystalovou strukturu. Nanočástice byly připraveny za podmínek 5 SCCM Ar, 200 mA. Přídavný výboj 100 Hz, 75 %, 80 W*



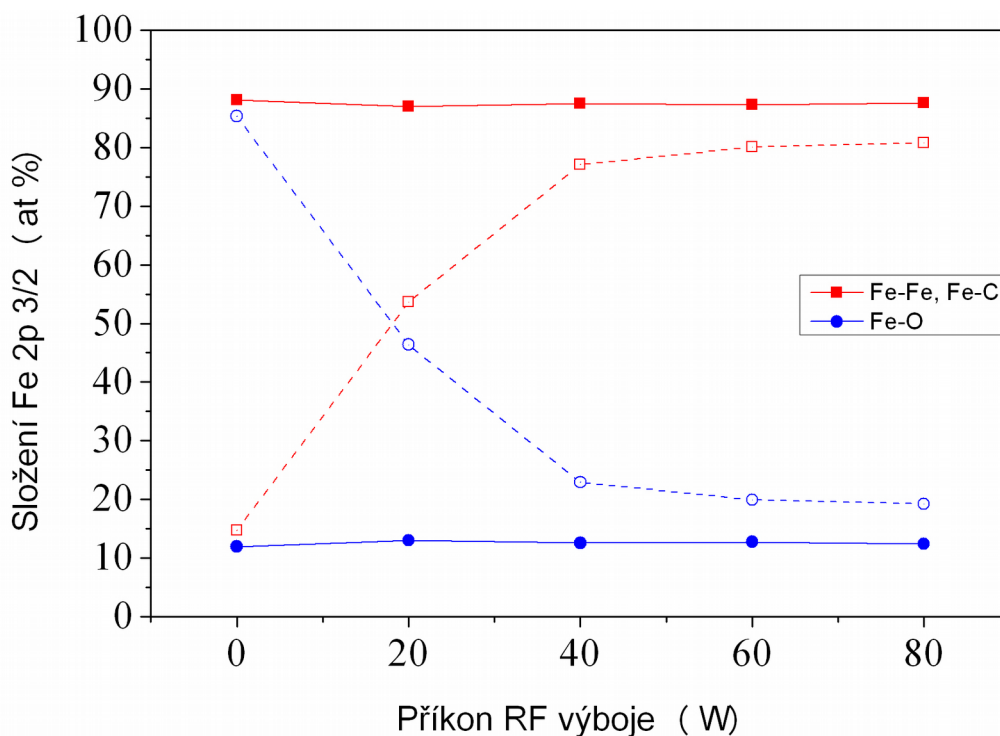
Obr. 44: Rentgenový difrakční záznam vzorků modifikovaných pulzním RF výbojem v Ar (100 Hz, 75 %) připravených při průtoku Ar 5 SCCM a proudu magnetronem 200 mA. Černě jsou amorfní vzorky bez následné modifikace, červeně modifikace 20 W, zeleně 40 W, modře 60 W a hnědě 80 W. Svislé čáry vyznačují nejvýraznější difrakční maxima, černě maximum krystalického železa, červeně difrakční píky příslušející cementitu Fe<sub>3</sub>C.

Stejně jako vzorky samotných Fe nanočástic i vzorky z této série byly nejprve měřeny bez přerušení vakua v XPS poté po 16 hodinách stárnutí na vzduchu opět přeměřeny. Z těchto měření jsme stanovili chemické složení deponovaných nanočástic (Obr. 45). Z chemického složení je patrné, že zatímco in-situ měřené složení se prakticky nemění v závislosti na příkonu Ar plazmatu, měření ex-situ ukázalo pokles v množství zabudovaného kyslíku do nanočástic modifikovaných Ar výbojem o příkonu vyšším než 40 W. Abychom stanovili vazebné stavy železa, měřili jsme spektra vysokého rozlišení Fe 2p píku. Pro další zpracování jsme používali pík spinového stavu 3/2. Ve spektrech vysokého rozlišení Fe 2p 3/2 píku jsme zpravidla fitovali dva dobře odlišitelné vazebné stavy. První o vazebné energii 707 eV odpovídá vazebnému stavu kovového železa (706,9 eV) a vazbám železa s uhlíkem (707,3 eV) [63], [64] druhý o energii 710 eV odpovídá vazbám železa s kyslíkem (FeO 709,6 eV a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 710,8 eV). Pokles oxidace nanočástic

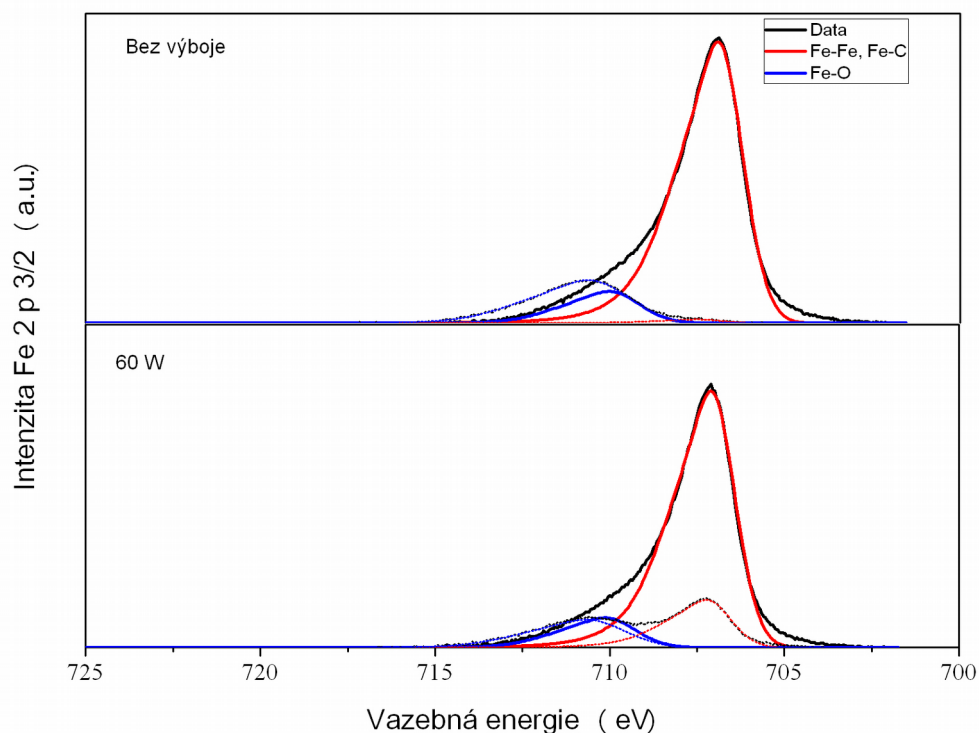
modifikovaných Ar výbojem jsme pozorovali i na vývoji Fe 2p spektra vysokého rozlišení (Obr. 46). Složení Fe 2p píku měřené in-situ je nezávislé na modifikačním výboji, naopak průběh stárnutí se pro různé modifikační výboje liší. Stárnutí vzorků jsme studovali pomocí XPS po 16 hodinách, 48 dnech a po 180 dnech. Pro ilustraci uvádíme spektrum vysokého rozlišení železného píku neopracovaných nanočástic a nanočástic prošlých výbojem o příkonu 60 W (Obr. 47) měřené in-situ a následně po půl roce. Na Obr. 48 je vynesena relativní plocha komponenty odpovídající Fe-Fe a Fe-C vazbám. Z této závislosti je zřejmé, že nanočástice rychle oxidují během několika prvních hodin na vzduchu. K další oxidaci dochází pozvolna. Nanočástice prošlé přídatným výbojem o příkonu nad 40 W již stárnou velmi podobně a i po půl roce je vidět, že množství  $\text{FeO}_x$  vazeb na povrchu nanočástice nepřesahuje 50 %. Zde je důležité si uvědomit dvě věci. Jednak povrchovou citlivost XPS. Pro anorganické látky pochází většina signálu z několika málo nm na povrchu, což znamená, že případná oxidová slupka je velmi tenká (do 4 nm). Druhá věc je, že jak jsme již zmínili, XRD měření ukázalo, že modifikované nanočástice obsahují nezanedbatelné množství  $\text{Fe}_3\text{C}$ . Naším spektrometrem nejsme schopni z Fe 2p píku rozlišit mezi kovovým železem a karbidy železa, avšak karbid je patrný v C 1s píku u modifikovaných nanočástic. Z toho se domníváme, že nanočástice jsou směsí karbidu a kovového železa. Vzhledem k tomu, že  $\text{Fe}_3\text{C}$  je za pokojové teploty na vzduchu stabilní [47], lze tímto vysvětlit, proč u těchto nanočástic nedochází k další oxidaci.



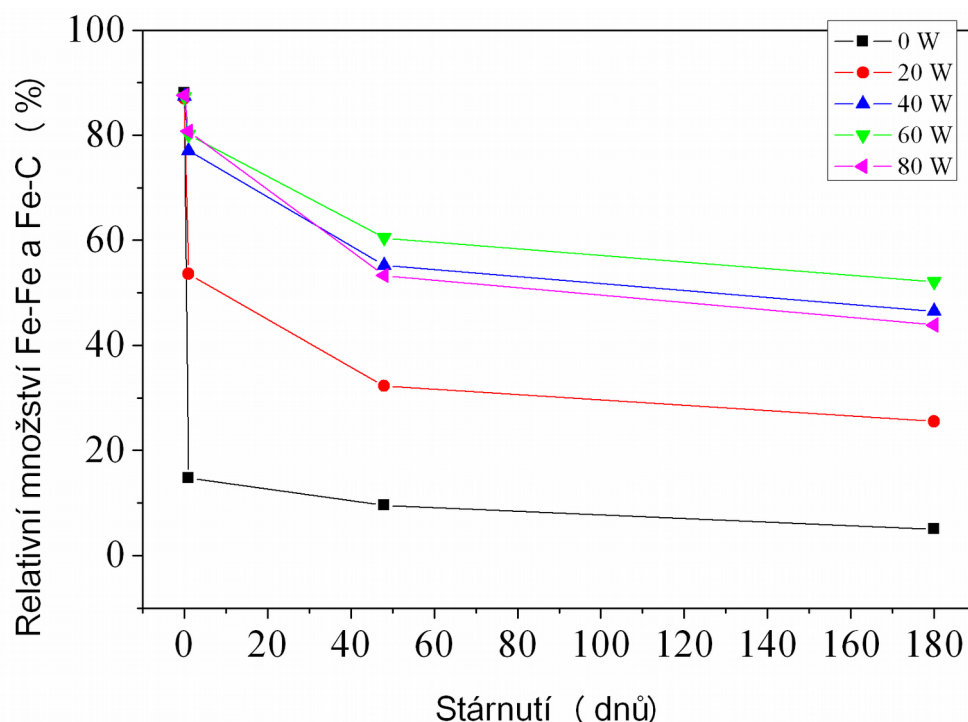
Obr. 45: Chemické složení nanočástic (5 SCCM Ar, 200 mA) v závislosti na příkonu přivedeném do argonového pulzního RF výboje (100 Hz, 75 %). Plně vzorky měřené in - situ, čárkovaně po oxidaci během 16 hodin. Černě množství detekovaného uhlíku, červeně železa a modře kyslíku.



Obr. 46: Závislost složení Fe 2p 3/2 píku na příkonu. Plně vzorky měřené in-situ, čárkovaně po oxidaci na vzduchu. Červeně vazebný stav Fe odpovídající kovovému železu a karbidům, modře vazby železa s kyslíkem.



Obr. 47: Porovnání Fe 2p 3/2 píku pro nanočástice připravené v GAS (5 SCCM Ar, 200 mA). Nahoře nemoifikované nanočástice dole modifikace RF výbojem o příkonu 60 W. Tlustě spektra měřená in-situ, tenče přerušované ex-situ po 2 měsících. Černě měřená data, červeně vazby Fe-Fe a Fe-C, modře vazby Fe-O.



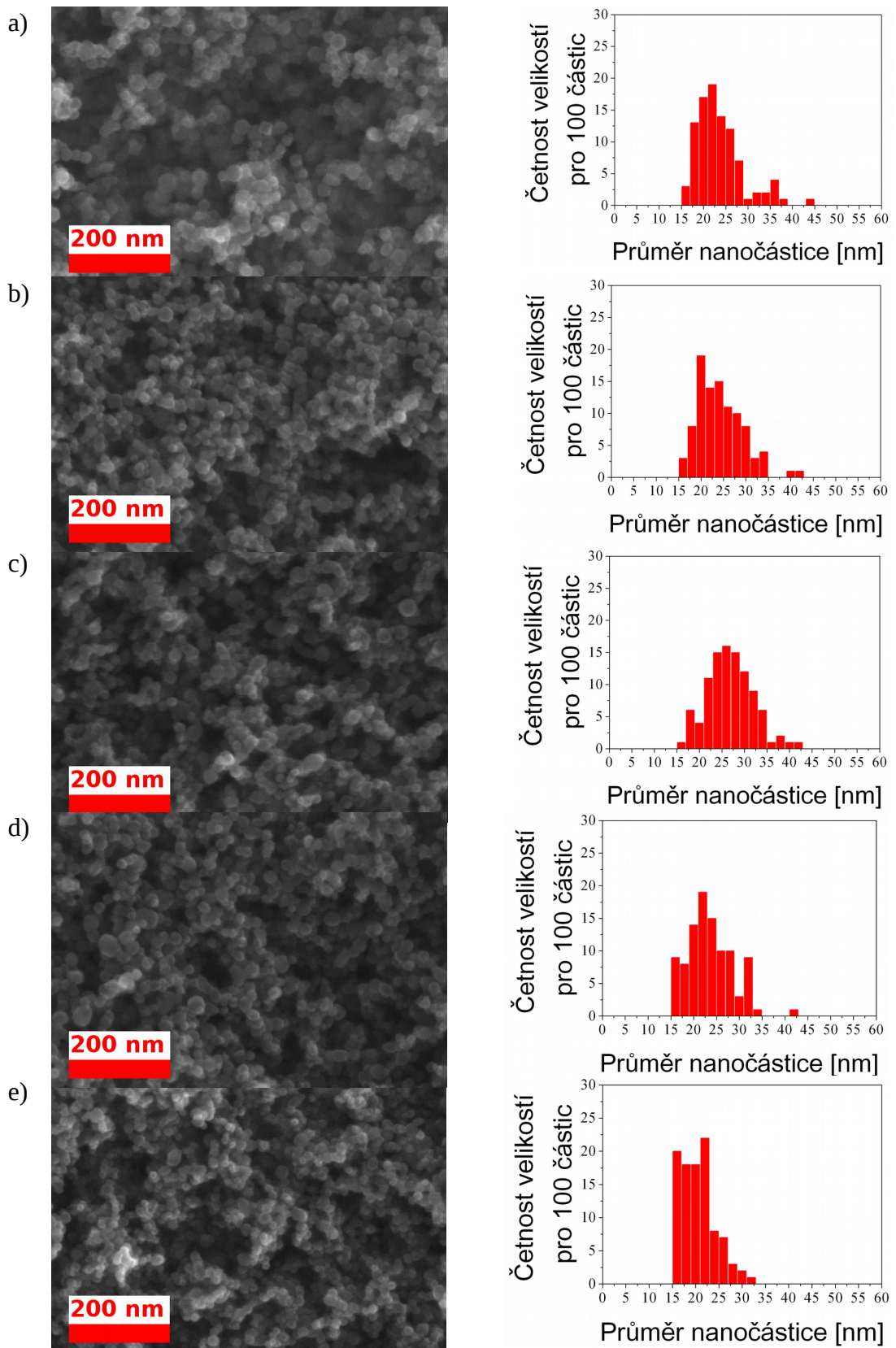
Obr. 48: Průběh oxidace Fe znázorněný úbytkem vazeb Fe-Fe a Fe-C. Pro nanočástice připravené v GAS (5 SCCM, 200 mA). Černě nemoifikované, červeně příkon do pulzního RF výboje (100 Hz, 75 %) 20 W, modře 40 W, zeleně 60 W a růžově 80 W.

Druhou sérii vzorků modifikovaných přídavným argonovým výbojem jsme připravili při průtoku pracovního plynu Ar 10 SCCM a proudu magnetronem 400 mA, tomu odpovídalo napětí na magnetronu 350 - 320 V. Tlak v GAS byl 53 Pa a v modifikační komoře 5,8 Pa. Nanočástice jsme charakterizovali stejným postupem jako předchozí sérii.

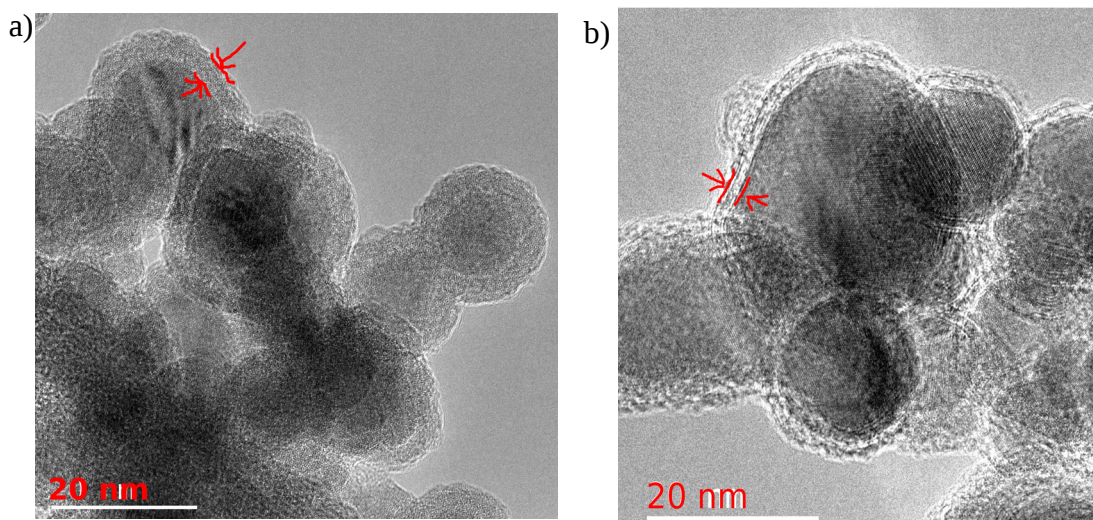
Snímky SEM s příslušnými distribucemi velikostí nanočástic jsou uvedeny na Obr. 49. Podobně jako v předchozím případě jsme na TEM snímcích nanočástic pozorovali core-shell strukturu a krystalickou strukturu. Na Obr. 50 a) je snímek neopracovaných nanočástic s oxidovou 4 nm vrstvou. Nanočástice procházející výbojem o příkonu 80 W mají modifikovanou slupku o přibližné tloušťce 2 nm, která je pravděpodobně taktéž oxidová.

V *tabulce 3* jsou uvedeny fitované velikosti nanočástic získané z měření SAXS. Ze SEM i SAXS měření je patrné, že v tomto případě přídavný výboj neměl výraznější vliv na velikost nanočástic. To lze vysvětlit tím, že díky většímu výkonu na magnetronu v GAS byly nanočástice formovány za vyšší energie, respektive teploty a tak vliv přídavného plazmatu a zejména pak jím způsobený ohřev nanočástic hraje v tomto případě výrazně menší roli, než u předchozí série.

Měření XRD jsme úspěšně stanovili krystalovou strukturu všech připravených vzorků této série (Obr. 51). V nemodifikovaných nanočásticích pozorujeme difrakci krystalického železa a nevýrazný pík odpovídající nejspíše oxidu železa  $Fe_3O_4$ . Nanočástice modifikované argonovým plazmatem mají krystalovou strukturu cementitu  $Fe_3C$ . Dobrá shoda difrakčního záznamu nanočástic modifikovaných výbojem o příkonu 60 W a teoretického difrakčního záznamu  $Fe_3C$  je vynesena na Obr. 52.



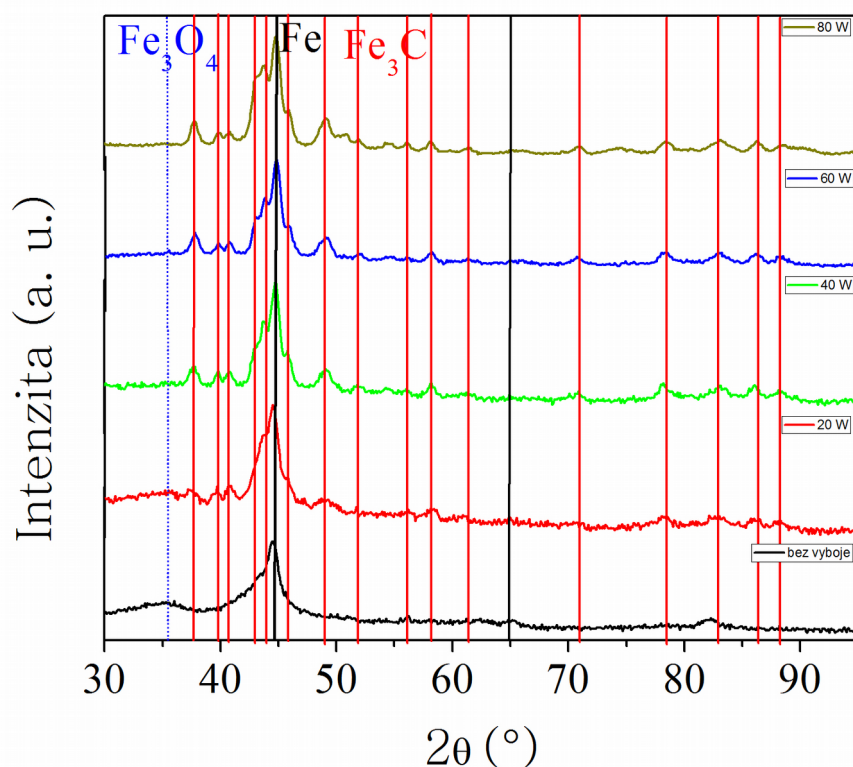
Obr. 49: Nanočástice připravené v GAS (Ar 10 SCCM, 400 mA). Částice po opuštění GAS prolétaly pulzním RF výbojem v Ar (100 Hz, 75 %). a) bez výboje, b) 20 W, c) 40 W, d) 60 W a e) 80 W



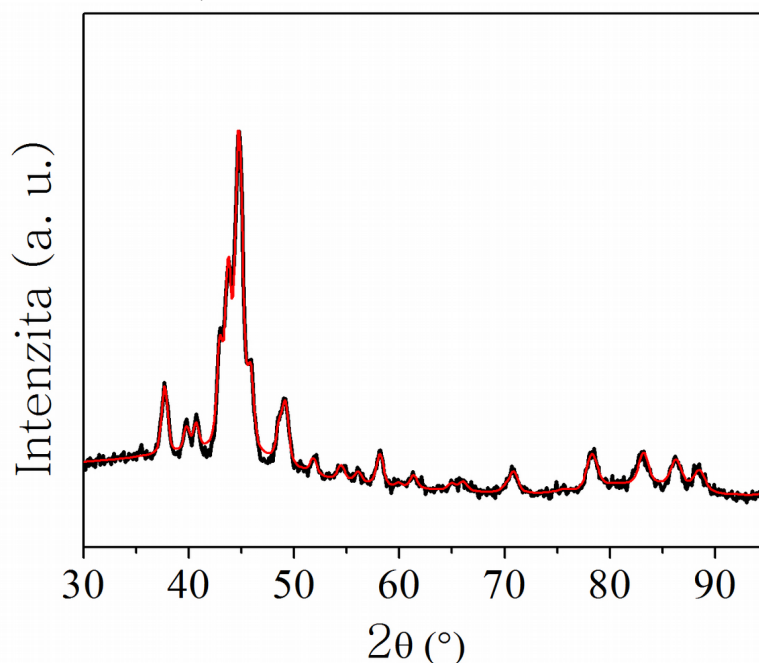
Obr. 50: TEM snímky nanočástic připravených v GAS (Ar 10 SCCM, 400 mA) a) bez přídavného výboje, b) procházejícím argonovým přídavným výbojem o příkonu 80 W

Příkon přivedený do přídavného výboje	Střední hodnota průměru nanočástice
-	46 nm
20 W	30 nm
40 W	32 nm
60 W	33 nm
80 W	32 nm

Tabulka 3. Střední velikosti nanočástic stanovené měřením SAXS v závislosti na příkonu přivedeném do pulzního RF výboje v Ar. Nanočástice byly připraveny za podmínek v GAS 33 Pa (10 SCCM) Ar, proud magnetronem 400 mA.

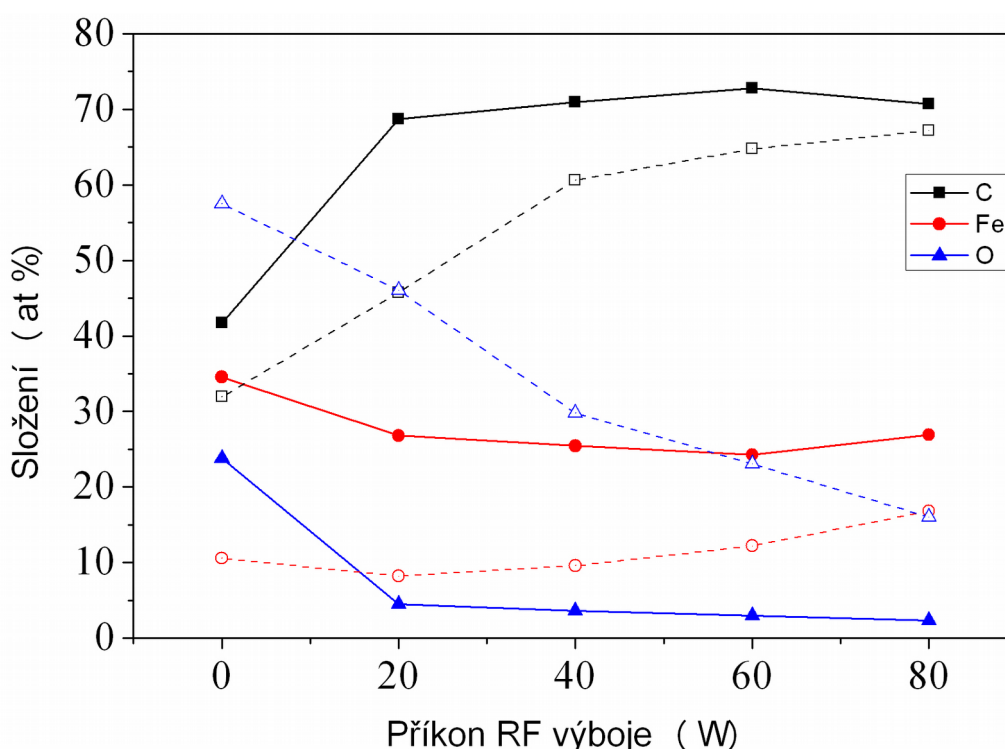


Obr. 51: Rentgenový difrakční záznam nanočástic připravených při průtoku Ar 10 SCCM, proudu magnetronem 400 mA, které byly modifikovány pulzním RF výbojem v Ar (100 Hz, 75 %). Černě nemodifikované nanočástice, červeně 20 W, zeleně 40 W, modře 60 W a hnědě 80 W. Svislé čáry označují difrakční maxima, černě kovové železo, červeně cementit Fe<sub>3</sub>C a modře oxid Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

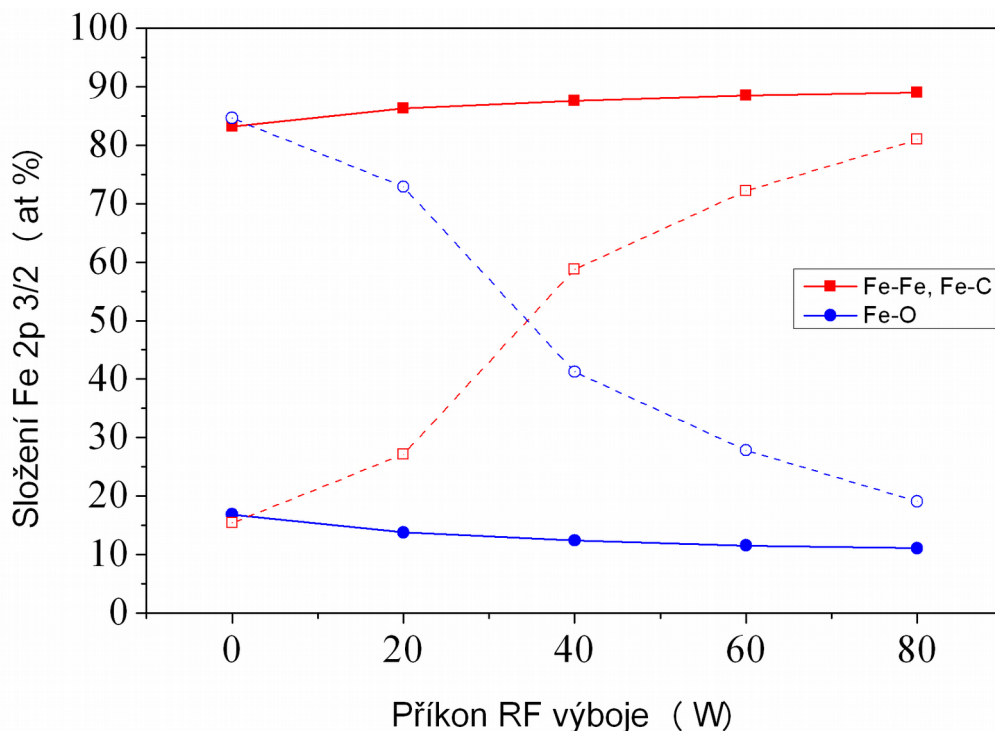


Obr. 52: Difrakční záznam nanočástic připravených v GAS (10 SCCM, 400 mA) prošlých pulzním RF výbojem (60 W), černě. Červeně teoretický difrakční záznam Fe<sub>3</sub>C.

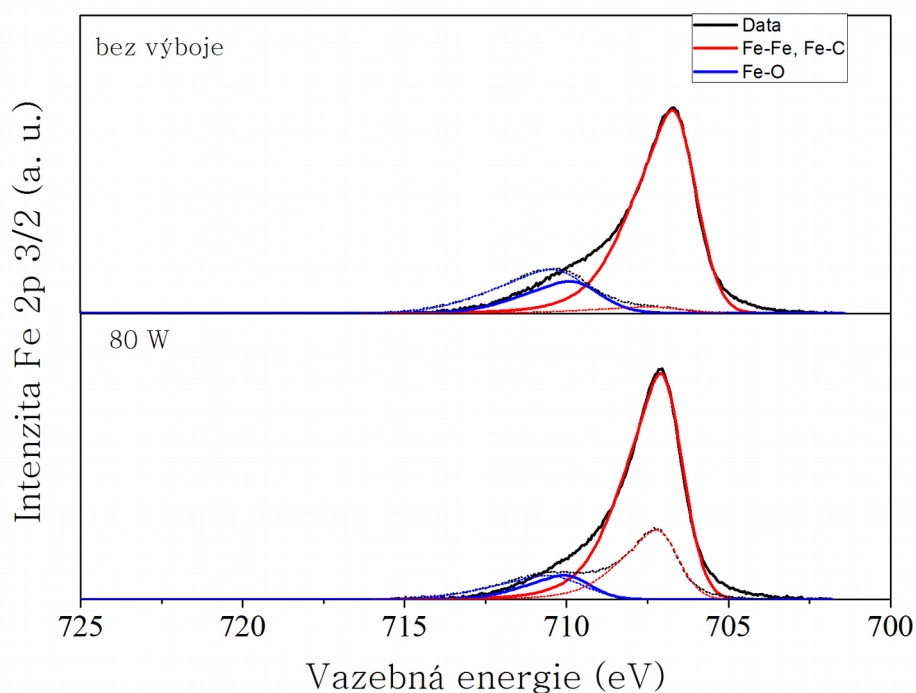
Chemické složení nanočástic jsme měřili pomocí XPS. Nejprve jsme stanovili chemické složení připravených nanočástic in-situ a po 16 hodinové oxidaci na vzduchu v závislosti na příkonu dodaném do plazmatu (Obr. 53). Pro nemodifikované nanočástice pozorujeme vyšší množství zabudovaného kyslíku již in-situ. Po oxidaci nanočástic jsme v Fe 2p spektru pozorovali přibližně lineární nárůst zastoupení komponenty příslušející kovovému Fe a Fe-C vazbám v nanočásticích v závislosti na příkonu v přídavném plazmatu (Obr. 54). Pro porovnání uvádíme na Chyba: zdroj odkazu nenalezen spektrum vysokého rozlišení Fe 2p 3/2 píku pro nanočástice nemodifikované argonovým výbojem (měřené in-situ a po 2 měsících) a pro nanočástice modifikované výbojem o příkonu 80 W (taktéž in-situ a po 2 měsících). Stárnutí této série nanočástic jsme zkoumali v průběhu 2 měsíců, průběh stárnutí nanočástic je demonstrován na Obr. 56. Opět pozorujeme téměř shodné množství Fe-Fe a Fe-C vazeb měřené in situ. Množství takto vázaného železa s časem klesá. Stejně jako u předchozí série, částice modifikované výbojem s vyšším příkonem oxidují méně.



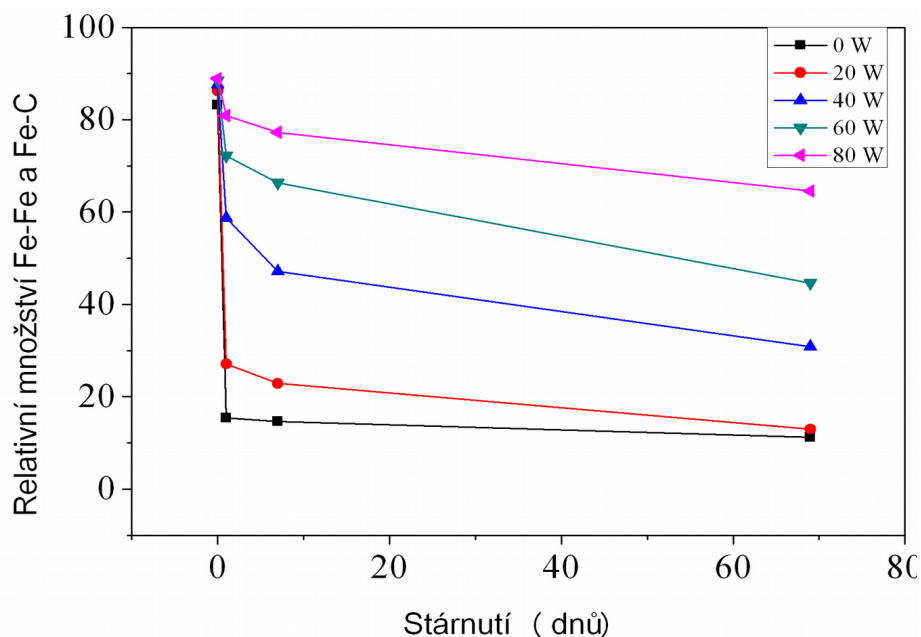
Obr. 53: Závislost chemického složení nanočástic (10 SCCM Ar, 400 mA) na příkonu přivedeném do argonového pulzního RF výboje (100 Hz, 75 %). Plně složení měřené bez přerušení vakua, čárkovaně po 16 hodinách na vzduchu. Černě obsah uhlíku, červeně železa a modře kyslíku.



Obr. 54: Závislost složení Fe 2p 3/2 píku nanočástic (10 SCCM Ar, 400 mA) na dodaném příkonu do argonového výboje (100 Hz, 75 %). Plně měření in-situ, čárkovaně po 16 hodinách na vzduchu. Červeně vazby kovového železa a karbidů, modře vazby železa s kyslíkem.

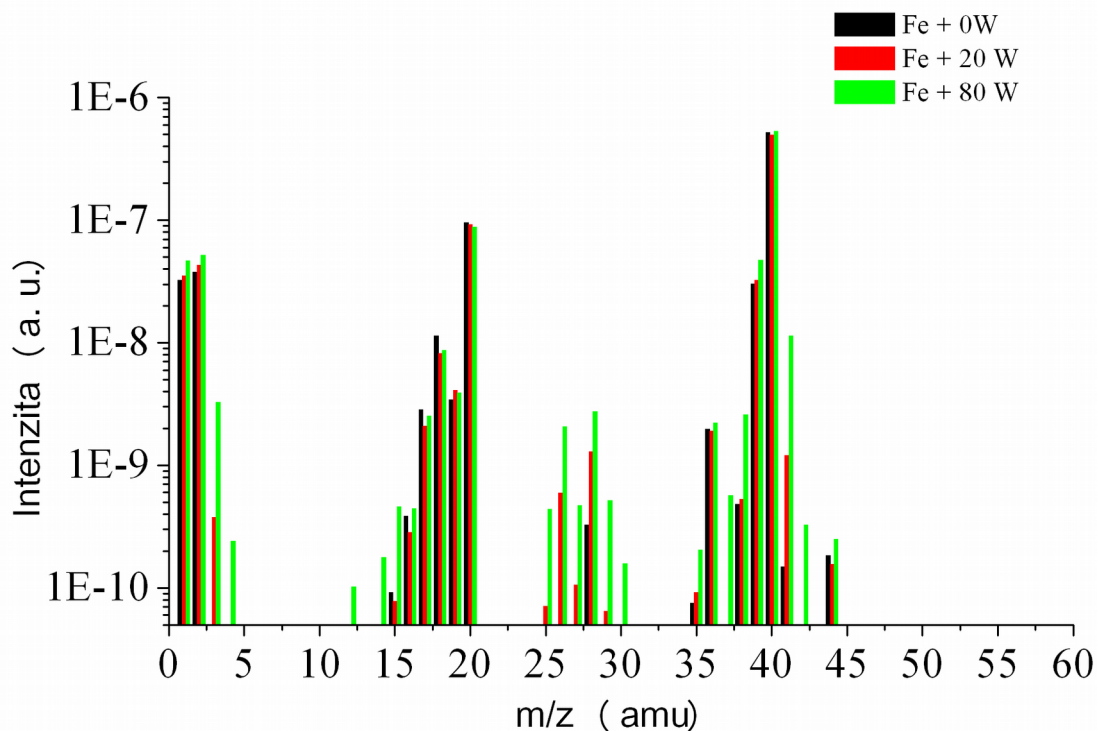


Obr. 55: Porovnání Fe 2p 3/2 píku pro nanočástice připravené v GAS (10 SCCM Ar, 400 mA). Nahoře nemodifikované nanočástice dole modifikace RF výbojem o příkonu 80 W. Tlustě spektra měřená in-situ, tenče přerušovaně ex-situ po 2 měsících. Černě měřená data, červeně vazby Fe-Fe a Fe-C, modře vazby Fe-O.

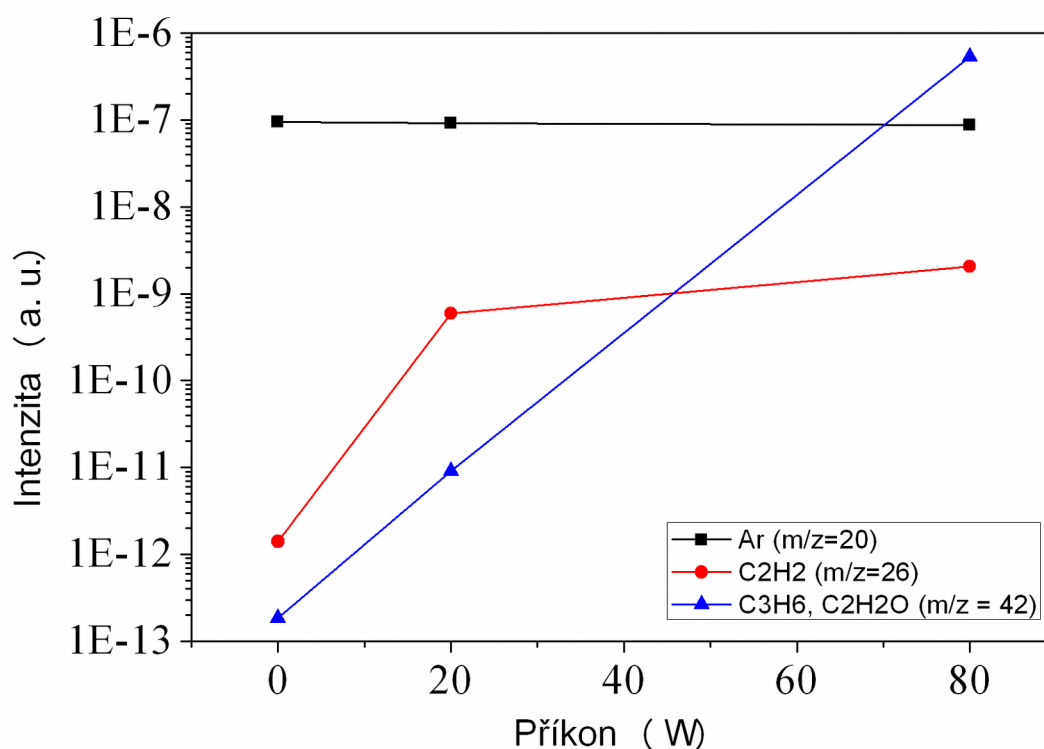


Obr. 56: Průběh oxidace Fe znázorněný úbytkem vazeb Fe-Fe a Fe-C. Pro nanočástice připravené v GAS (10 SCCM, 400 mA). Černě nemoifikované, červeně příkon do pulzního RF výboje (100 Hz, 75 %) 20 W, modře 40 W, zeleně 60 W a růžově 80 W.

Během plazmového výboje v Ar jsme měřili složení plynu v modifikační komoře pomocí RGA. Z předchozích měření uvedených v kapitole 4.2 jsme předpokládali složení analyzovaného plynu přibližně shodné se složením detekovaným během depozice Fe nanočástic. Tento předpoklad se nepotvrdil, se zvyšujícím se příkonem přivedeným na RF elektrodu bylo detekováno vyšší množství fragmentů příslušející organickým uhlovodíkům (Obr. 57). Na Obr. 58 je vynesena závislost relativního množství fragmentů  $C_2H_2^+$  a  $C_3H_6^+$  na příkonu dodávaném do plazmatu, zároveň je v Obr. 58 vyneseno relativní množství detekovaného  $Ar^{2+}$ , které zůstávalo v rámci chyby měření konstantní. Nárůst množství uhlovodíkových fragmentů v modifikační komoře je způsoben radiofrekvenčním rozprašováním organického depozitu na elektrodě a stěnách aparatury. Tento depozit vznikl při depozici tenkých plazmově-polymerních vrstev, které jsme připravovali mimo jiné z důvodu charakterizace depoziční rychlosti těchto vrstev. Tím lze vysvětlit, proč v XPS měřeních vidíme nárůst množství uhlíku v případě nanočástic prošlých výbojem. Na druhou stranu množství uhlíku je téměř nezávislé na příkonu do přídatného plazmatu a tedy tímto způsobem nelze vysvětlit rozdíly v oxidaci nanočástic v závislosti na příkonu do plazmatu. Domníváme se tedy, že hlavní vliv na stárnutí mělo formování krystalického cementitu  $Fe_3C$ .



Obr. 57: Hmotnostní spektrum měřené během depozice Fe nanočástic. Černě spektrum bez pulzního RF výboje, červeně výboj o příkonu 20 W a zeleně o příkonu 80 W v Ar (5 SCCM) 100 Hz, střída 75 %



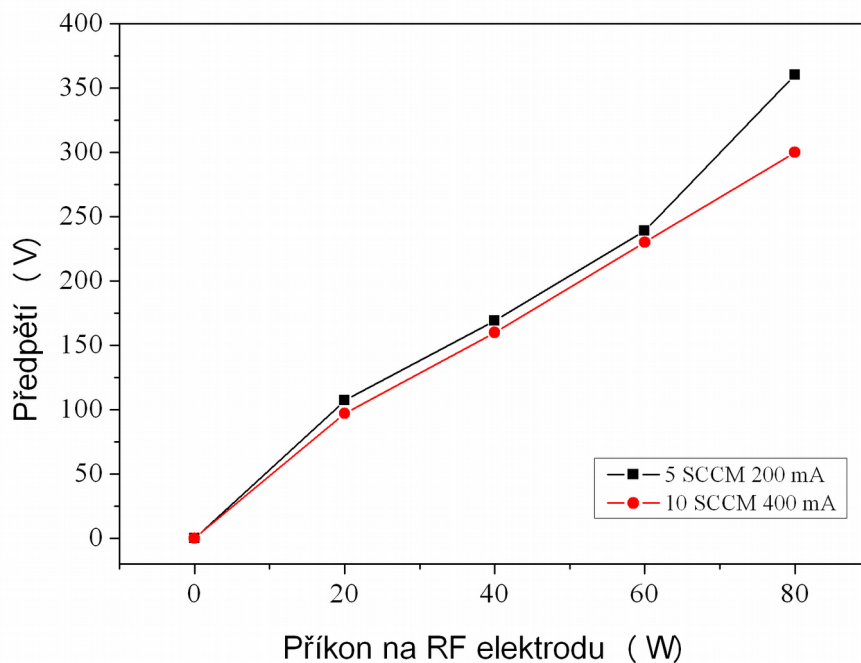
Obr. 58: Závislost intenzity detekce  $\text{Ar}^{2+}$  černě,  $\text{C}_2\text{H}_2^+$  červeně a  $\text{C}_3\text{H}_6^+$  modře na příkonu přivedeném na RF elektrodu. Frekvence pulzního RF výboje v Ar 100 Hz, střída 75 %

Další charakterizaci přítomného plynu během pulzního RF výboje jsme provedli pomocí OES. Jak již bylo uvedeno v 2.7.1 optickou emisní spektroskopií detekujeme pouze zářivé přechody excitovaných atomů a molekul. Během analýzy spekter jsme se zaměřili na identifikaci nejvýraznějších detekovaných píků a zároveň jsme vyhledávali přítomnost zářivých přechodů některých atomů a molekul.

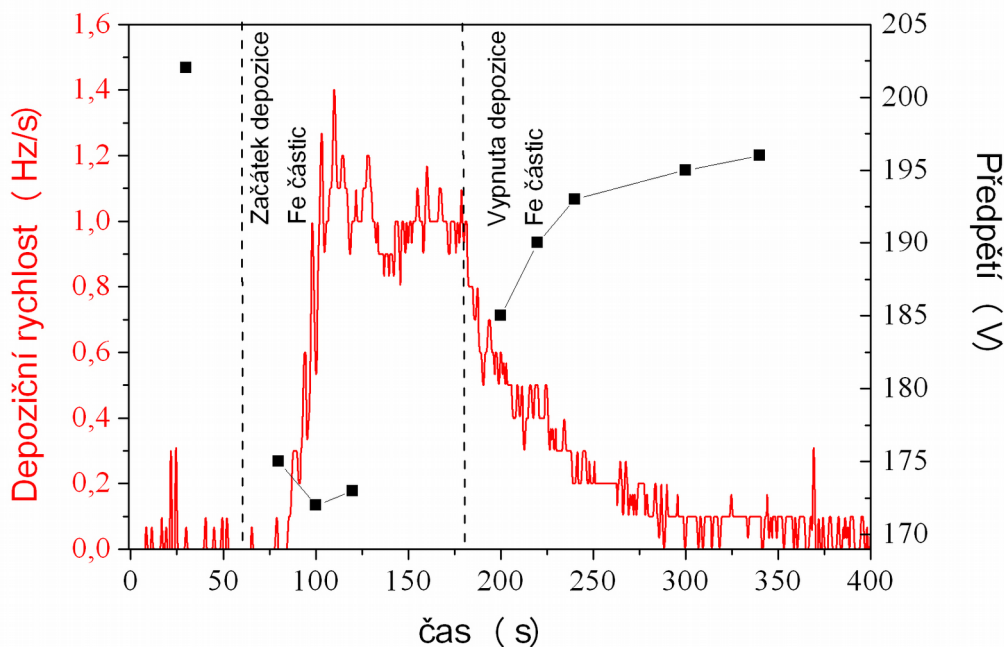
Intenzita emisního záření výboje dle předpokladu rostla s dodávaným příkonem. Zároveň ve spektrech Ar byly zaznamenány emisní čáry odpovídající dusíku. Ve spektru Ar výboje jsme nepozorovali pásovou strukturu žádných molekul, ani výraznější emisní čáry jakýchkoli jiných prvků mimo výše zmíněného dusíku. To odpovídá výsledkům z měření hmotnostní spektroskopie, kde jsme zjistili kontaminaci Ar vzduchem. Kyslíkové čáry jsme ve spektru nedetekovali, neboť lze předpokládat, že při rozprašování Fe dojde k reakci kyslíku se železem a v přídatném plazmatu se již volný kyslík nevyskytuje.

Měření záporného stejnosměrného předpětí na RF elektrodě ukázalo lineární závislost na příkonu přivedeném na elektrodu (Obr. 59). Během měření předpětí na cívce byla pozorována závislost předpětí na průchodu nanočástic. Zároveň byla pozorována korelace mezi poklesem depoziční rychlosti měřené pomocí QCM a nárůstem předpětí na RF elektrodě. Korelace depoziční rychlosti a měřeného předpětí na RF elektrodě je znázorněna na Obr. 60. Nejprve bylo změřeno předpětí v RF výboji o příkonu 40 W bez přítomnosti nanočástic. Poté byl zapálen DC výboj v GAS (po 60 s) a došlo k prudkému poklesu hodnoty napětí a po určité prodlevě i k detekci depozice nanočástic pomocí QCM. Hodnota předpětí se spolu s depoziční rychlostí po čase ustálila. Závislost změny napětí ve výboji v závislosti na přítomnosti či nepřítomnosti nanočástic byla již pozorována v jedné z našich prací v případě stejnosměrného výboje [65]. Z časové prodlevy mezi změnou předpětí a počátkem depozice lze usuzovat, že v RF výboji dochází k záchytu nanočástic. Ty jsou ve výboji po nějakou dobu drženy a poté kontinuálně vyletují. Potvrzením záchytu nanočástic v plazmatu je chování systému po vypnutí výboje v agregační komoře a tedy ukončení produkce nanočástic. V přídatném plazmatu dochází k pozvolnému nárůstu předpětí na původní hodnotu, zatímco depoziční rychlost nanočástic pozvolna klesá, neboť postupně vyletují zachycené nanočástice. Zajímavé je, že depozice nanočástic ustává až po dvou minutách od vypnutí výboje v GAS.

Z tohoto chování je tak patrné, že nanočástice jsou v plazmatu déle, než by odpovídalo průletu driftovou rychlostí plynu a tedy vliv přídavného plazmatu na nanočástici může být skutečně značný.



Obr. 59: Závislost předpětí měřeného na RF elektrodě na přiváděném příkonu do výboje. Černě pro průtok Ar 5 SCCM a magnetronový proud 200 mA, červeně pro průtok Ar 10 SCCM a magnetronový proud 400 mA.



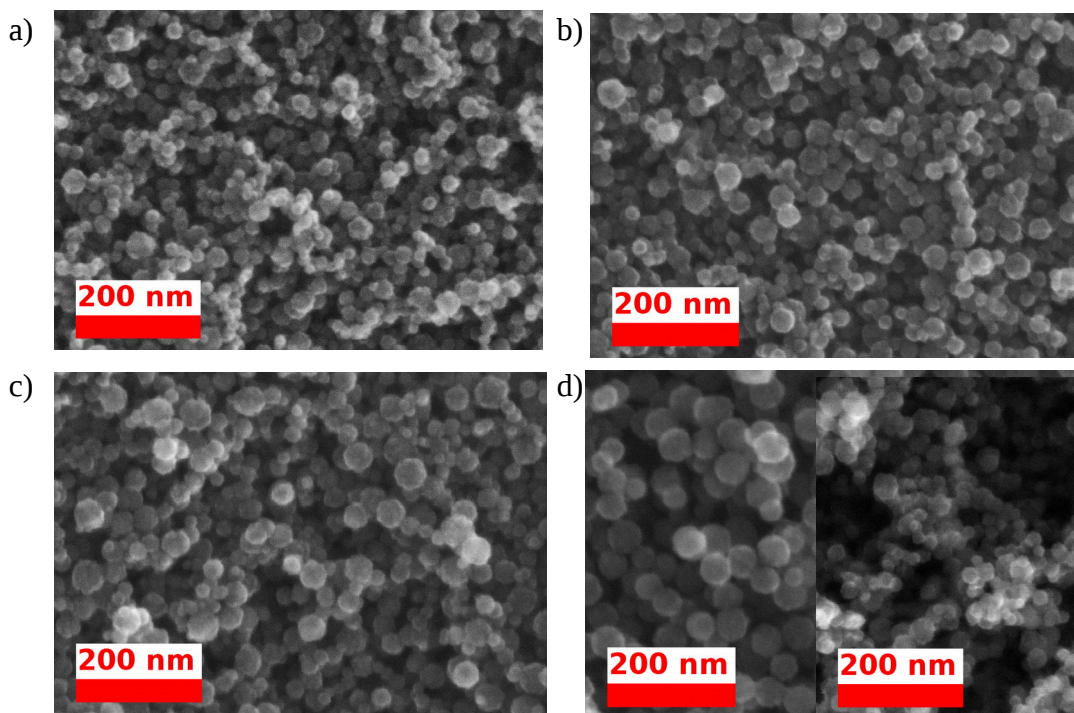
Obr. 60: Závislost depoziční rychlosti nanočástic během RF výboje (100 Hz, 75 %, 40 W) na čase (červeně) a korelovaná závislost předpětí na RF elektrodě (černě). V čase 60 s byl zapnut výboj v GAS a začala depozice nanočástic, v čase 180 s byl výboj v GAS vypnut.

## 4.4. Modifikace nanočástic RF výbojem v Ar s připouštěním monomeru

Pro snížení oxidace Fe nanočástic jsme se snažili nadeponovat na letící nanočástice plazmově-polymerní slupku. Z tohoto důvodu byl do modifikační komory, kudy prolétávaly Fe nanočástice po agregaci v GAS, připouštěn *n*-hexan nebo EDA a po zapálení RF výboje zde docházelo k plazmové polymeraci jak bylo popsáno v kapitole 4.1.

Pro modifikaci jsme zvolili nanočástice připravované za průtoku Ar 5 SCCM, kterému odpovídal tlak v modifikační komoře 3,3 Pa. Podle vztahu (20) těmto podmínkám odpovídá driftová rychlost plynu 26,5 cm/s. Proud přivedený na magnetron jsme zvolili 200 mA. Připravené nanočástice vletovaly do modifikační komory s parciálním tlakem par monomeru 2 Pa. Pomocí XPS jsme zkoumali závislost oxidace takto připravených nanočástic na příkonu přivedeném na RF elektrodu a zároveň jsme zjišťovali přítomnost polymerní slupky na nanočástici.

Struktura nanočástic modifikovaných ve výboji obsahujícím *n*-hexan je znázorněna na SEM snímcích (Obr. 61). Ze snímků se zdá, že velikost částic s rostoucím příkonem roste, tak jak lze předpokládat, že se bude zvyšovat rychlost plazmové polymerace. Tedy naroste polymerní slupka. Avšak na Obr. 61 d) vidíme strukturu dvou různých vzorků připravených za identických podmínek (průtok Ar 5 SCCM, proud magnetronem 200 mA, 2 Pa *n*-hexanu, pulzní RF výboj 80 W, 100 Hz, 75 %) během jednoho experimentu v odstavu několika hodin. Z toho je patrné, že změna velikosti nanočástic může být do určité míry náhodná. Jedním z důvodů nestability procesu je, že díky připouštění *n*-hexanu do modifikační komory zpětnou difuzí roste i množství *n*-hexanu v agregační komoře a to ovlivňuje růst samotných železných nanočástic. Přesnější informaci o přítomnosti či nepřítomnosti polymerní slupky na nanočástici tak lze získat měřením XPS spekter, kde by v případě tvorby polymerní slupky mělo růst množství detekovaného uhlíku na povrchu nanočástice.



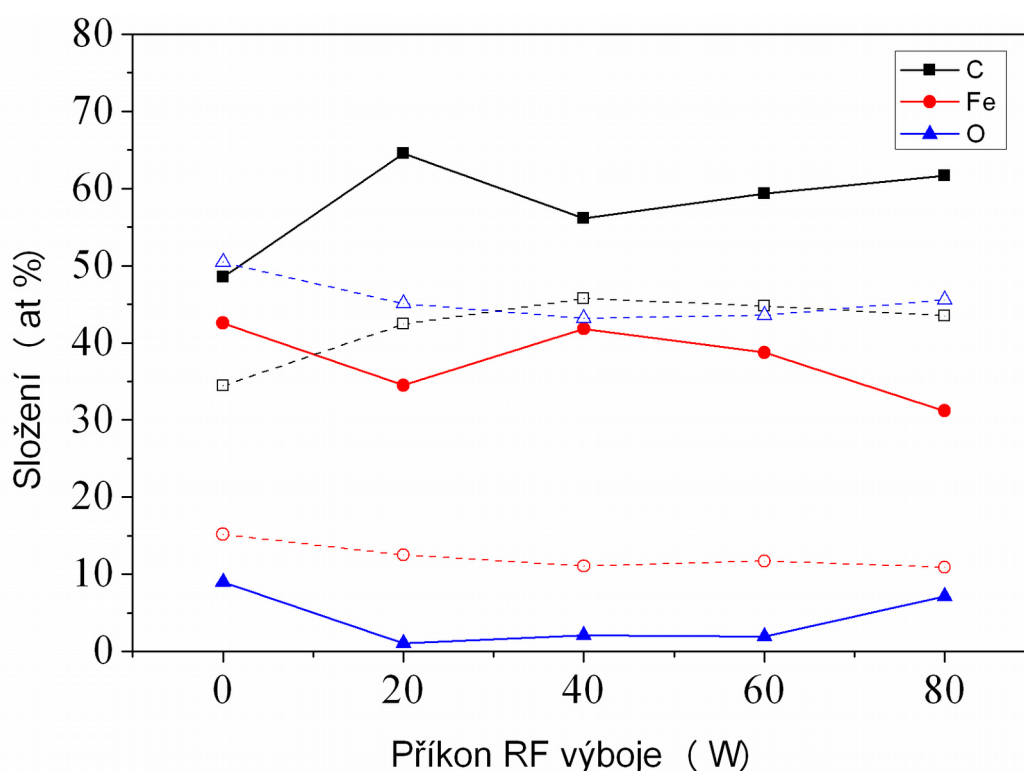
Obr. 61: SEM snímky nanočástic připravených za podmínek: průtok Ar 5 SCCM, proud magnetronem 200mA, parciální tlak *n*-hexanu v modifikační komoře 2 Pa. Příkon do přidavného plazmatu a) 20 W, b) 40 W, c) 60 W a d) 80 W snímek dvou různých vzorků připravených za shodných depozičních podmínek

Modifikované nanočástice v hexanovém výboji jsme tedy charakterizovali in-situ a ex-situ XPS (Obr. 62). Složení nanočásticové vrstvy v rámci chyby měření nevykazuje závislost na příkonu. Po 16 hodinách je v nanočásticích přibližně 45 % kyslíku. Množství zabudovaného uhlíku je srovnatelné s množstvím uhlíku v neopracovaných nanočásticích. Z toho lze vyvodit, že v tomto případě nedošlo k tvorbě polymerní slupky a pozorované změny ve velikostech nanočástic jsou skutečně způsobené změnou podmínek v GAS v důsledku přítomnosti většího množství *n*-hexanu.

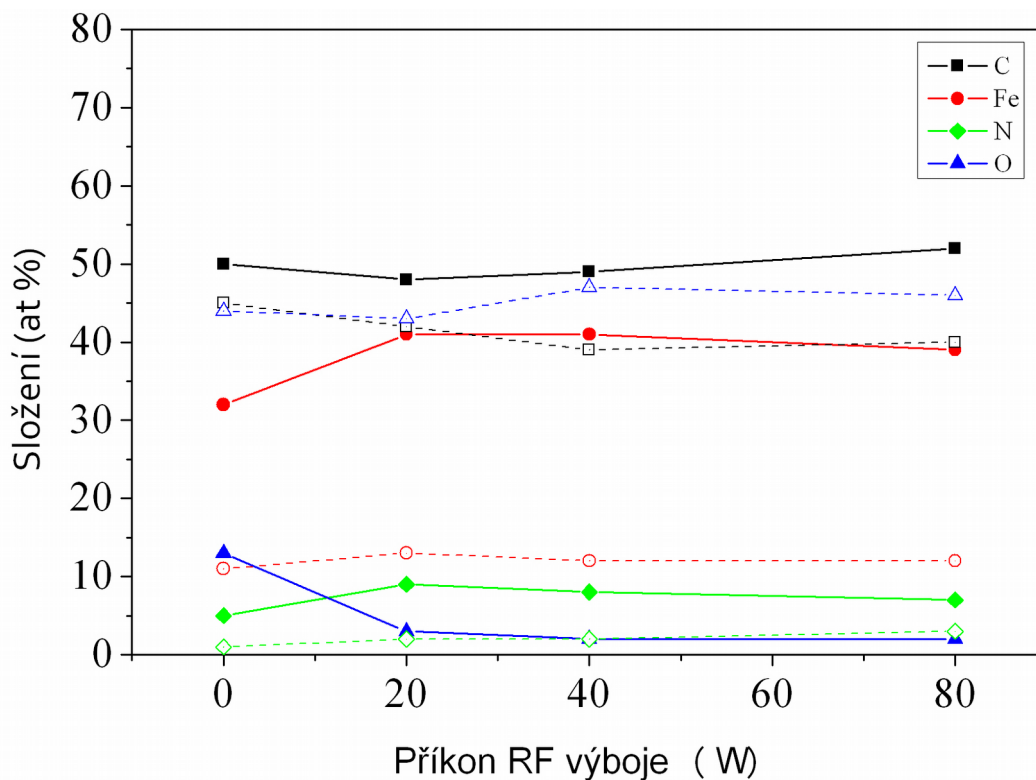
Dále bylo zkoumáno chemické složení nanočástic prošlých výbojem, do kterého byly připouštěny 2 Pa EDA (Obr. 63). V nanočásticích ihned po depozici detekujeme malé množství dusíku, který je obsažen v EDA, po 16 hodinách na vzduchu již dusík nedetekujeme a částice jsou zoxidované. Oxidaci pozorujeme na HR XPS spektrech (HR - high resolution, spektra vysokého rozlišení) Fe 2p píku (Obr. 64, Obr. 65). Spektrum vysokého rozlišení C 1s píku nanočástic připravených bez připouštění monomeru a bez výboje je téměř totožné se spektry měřenými na

nanočásticích, které byly modifikovány výbojem s napouštěním monomeru (Obr. 66). Z těchto důvodů usuzujeme, že se nám nepodařilo připravit protektivní polymerní slupku.

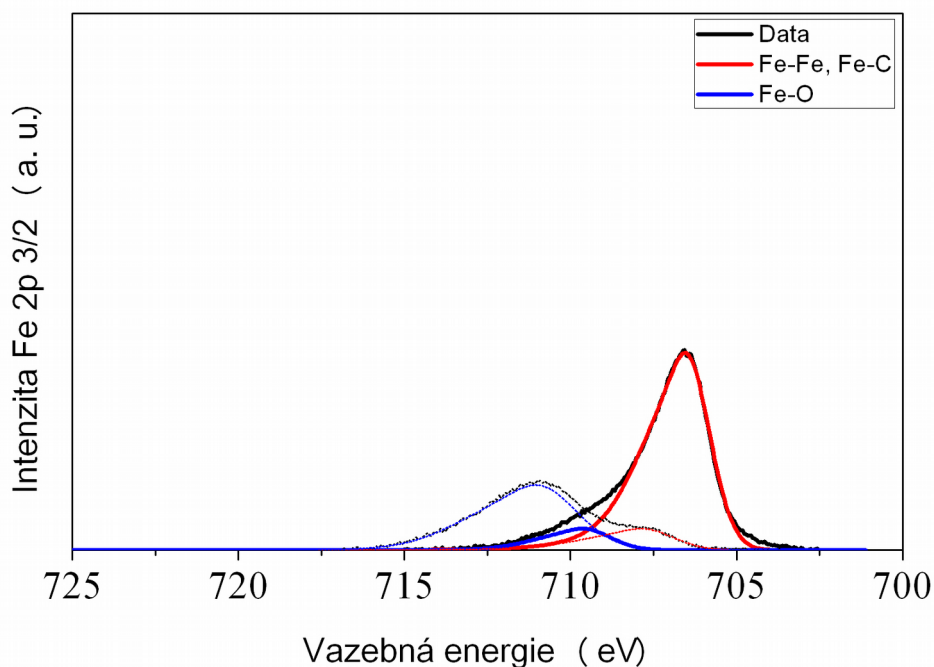
Nepřítomnost polymerní slupky mohou vysvětlovat dva různé jevy. První důvod je příliš krátký pobyt nanočástic v zóně aktivního plazmatu, kde dochází k plazmové polymeraci. Jak bylo spočteno dříve, předpokládaný pobyt nanočástice v modifikační komoře je kratší než sekunda. Tedy v případě *n*-hexanu při depoziční rychlosti 35 nm/min by byla tloušťka nadeponované vrstvy přibližně 0,5 nm, u EDA lze předpokládat tloušťku méně než 0,2 nm. Proti depozici tenké uhlovodíkové vrstvy navíc mohou působit katalytické vlastnosti samotného Fe. Které jsou využívány ve Fischer-Tropschově syntéze [66].



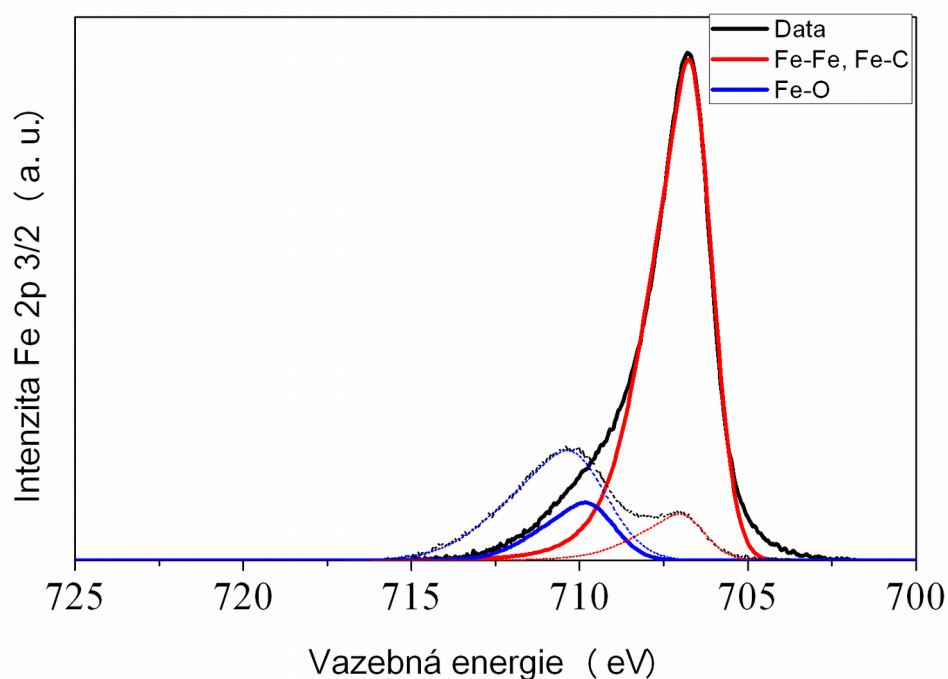
Obr. 62: Chemické složení nanočástic připravených v hexanovém výboji v závislosti na příkonu přivedeném na RF elektrodu. Plně složení stanovené in-situ, čárkovaně po pobytu na vzduchu 16 hodin. Černě obsah uhlíku, červeně železa a modře kyslíku.



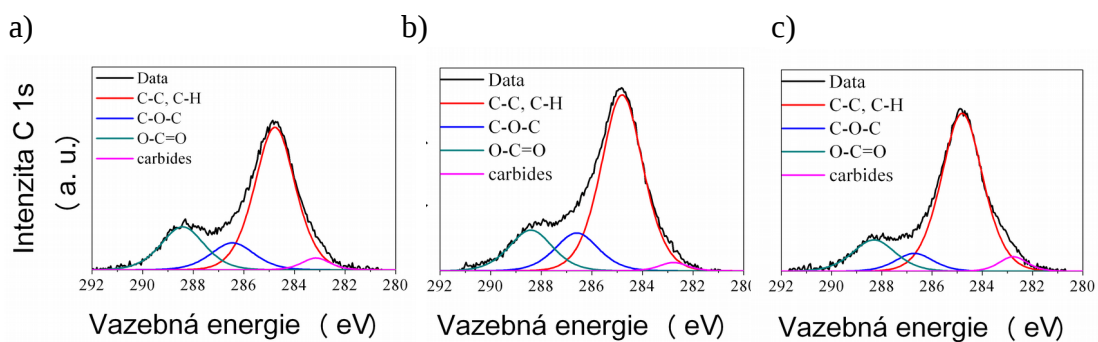
Obr. 63: Chemické složení nanočástic připravených ve výboji s připouštěným EDA v závislosti na příkonu přivedeném na RF elektrodu. Plně složení stanovené in-situ, čárkovaně po pobytu na vzduchu 16 hodin. Černě obsah uhlíku, červeně železa, modře kyslíku a zeleně dusíku.



Obr. 64: HR XPS spektrum Fe 2p pro nanočástice modifikované v hexanovém výboji o příkonu 80 W (100 Hz, 75 %). Silně měření in-situ přerušované slabě ex-situ. Černě naměřená data, červeně fit Fe - Fe a Fe-C vazeb, modře fit Fe-O vazeb.

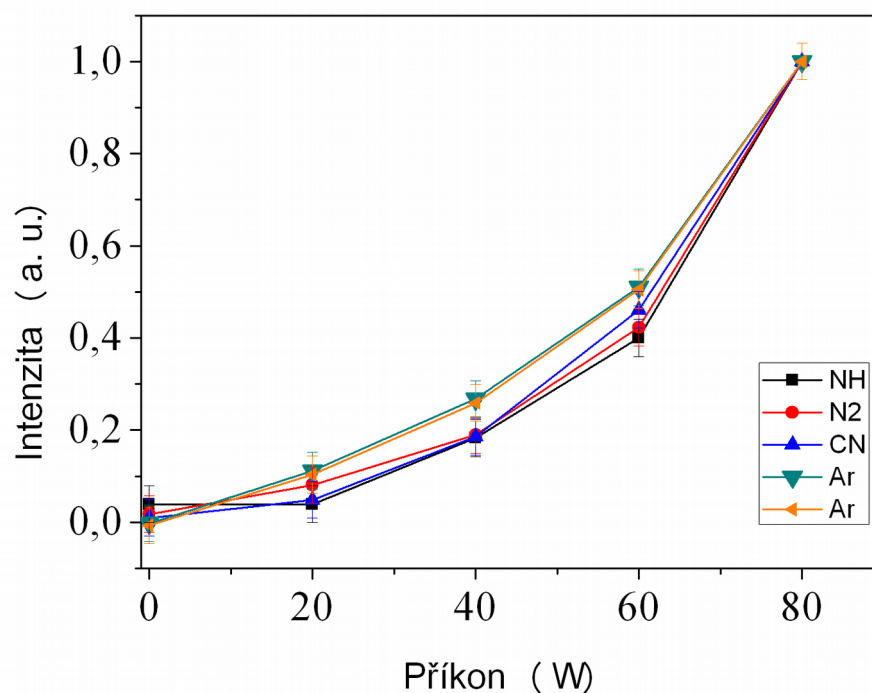


Obr. 65: HR XPS spektrum Fe 2p pro nanočástice modifikované v EDA výboji o příkonu 80 W (100 Hz, 75 %). Silně měření in-situ přerušovaně slabě ex-situ. Černě naměřená data, červeně fit Fe - Fe a Fe-C vazeb, modře fit Fe-O vazeb.



Obr. 66: HR XPS spektra C 1s píku pro nanočástice připravené při průtoku Ar 5 SCCM a proudu na magnetronu 200 mA. a) bez modifikace, b) modifikace 80 W v hexanovém výboji, c) modifikace 80 W v EDA výboji

Charakterizaci výboje jsme provedli pomocí OES. Monomery zhášely emisní čáry argonového spektra. Proto bylo možné provést měření s delším časem sběru dat a lépe detekovat slabě emitující atomy a molekuly. V emisních spektrech jsme detekovali emisní čáry Ar, H, N<sub>2</sub> a CH. Intenzita emisních čar rostla s rostoucím příkonem přivedeným na RF elektrodu (Obr. 67).

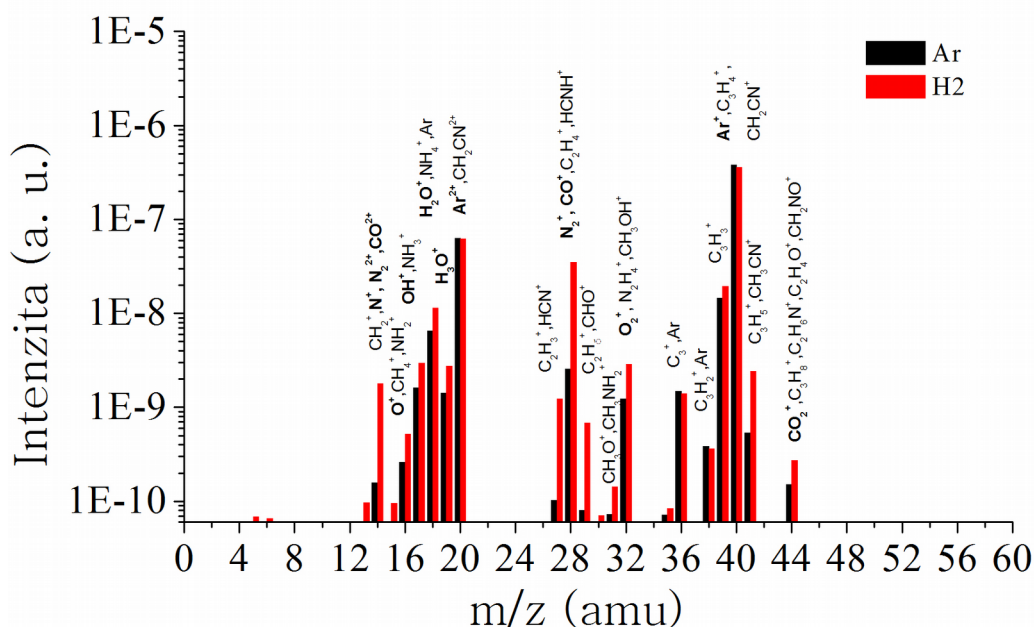


Obr. 67: Závislost normované intenzity emisních čar na příkonu přivedeném na RF elektrodu

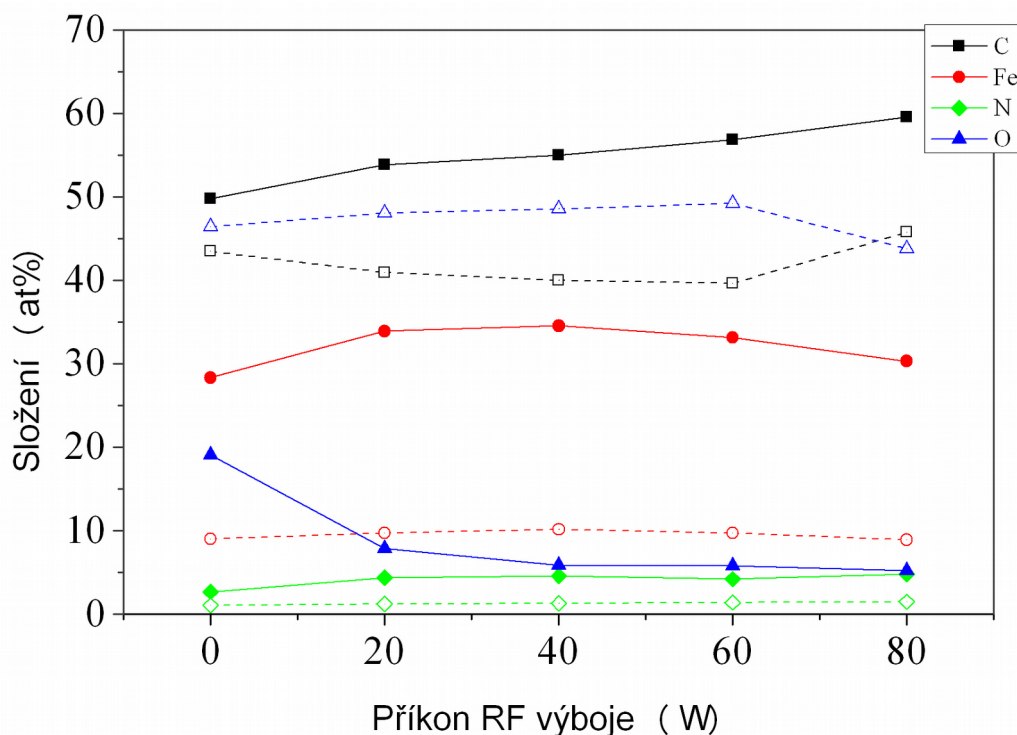
## 4.5. Modifikace nanočástic RF výbojem v H<sub>2</sub>

Modifikací nanočástic ve vodíkovém výboji jsme chtěli dosáhnout redukce zbytkového kyslíku v systému a připravit tak Fe nanočástice s minimálním možným množstvím oxidu.

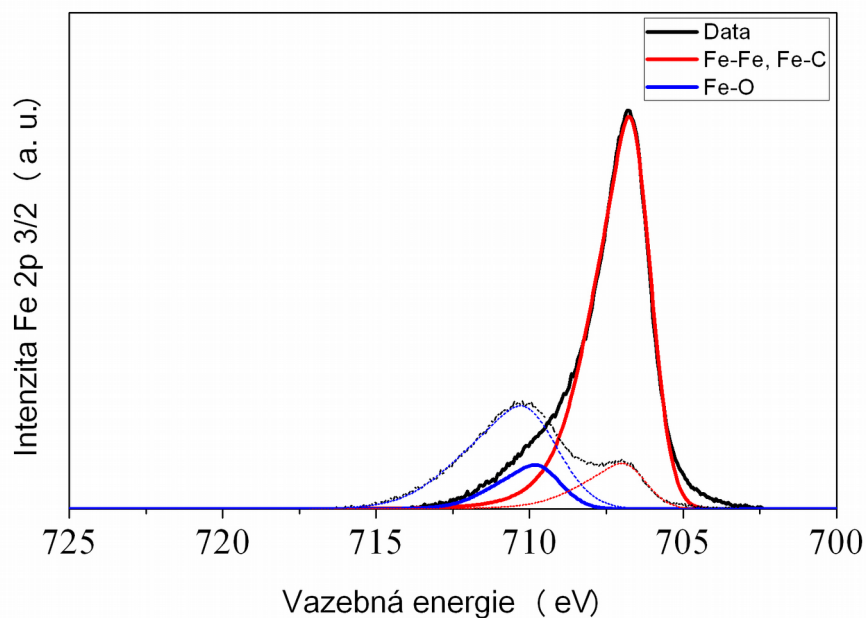
Vodík byl do systému připouštěn z vyvíječe vodíku *HG Hydrogen generator 2200B* od společnosti *Claind*. V modifikační komoře jsme pomocí RGA provedli charakterizaci plazmatu. Touto metodou jsme detekovali velké množství připouštěných vodních par a vzduchu (Obr. 68). Kontaminace přítomná ve výboji reagovala s letícími nanočásticemi a docházelo tak k částečné oxidaci nanočástic již v modifikační komoře. To bylo potvrzeno měřením XPS, které ukázalo vyšší přítomnost kyslíku v nanočásticích měřených bez přerušení vakua (Obr. 69) oproti částicím neopracovaným přídatným plazmatem. Výraznou oxidaci jsme pozorovali i během prvních 16 hodin (Obr. 70). Z důvodu těchto neregulovatelných nečistot jsme od dalších experimentů s H<sub>2</sub> upustili.



Obr. 68: Hmotnostní spektrum měřené během připouštění H<sub>2</sub> do Ar. Z důvodu cíleného připouštění H<sub>2</sub> do aparatury byl signál pro m/z = 1 a 2 amu saturovaný, proto probíhalo v tomto případě měření až od m/z = 4 amu.



Obr. 69: Chemické složení nanočástic připravených ve výboji s připouštěným  $H_2$  v závislosti na příkonu přivedeném na RF elektrodu. Plně složení stanovené in-situ, čárkovaně po pobytu na vzduchu 16 hodin. Černě obsah uhlíku, červeně železa, modře kyslíku a zeleně dusíku.



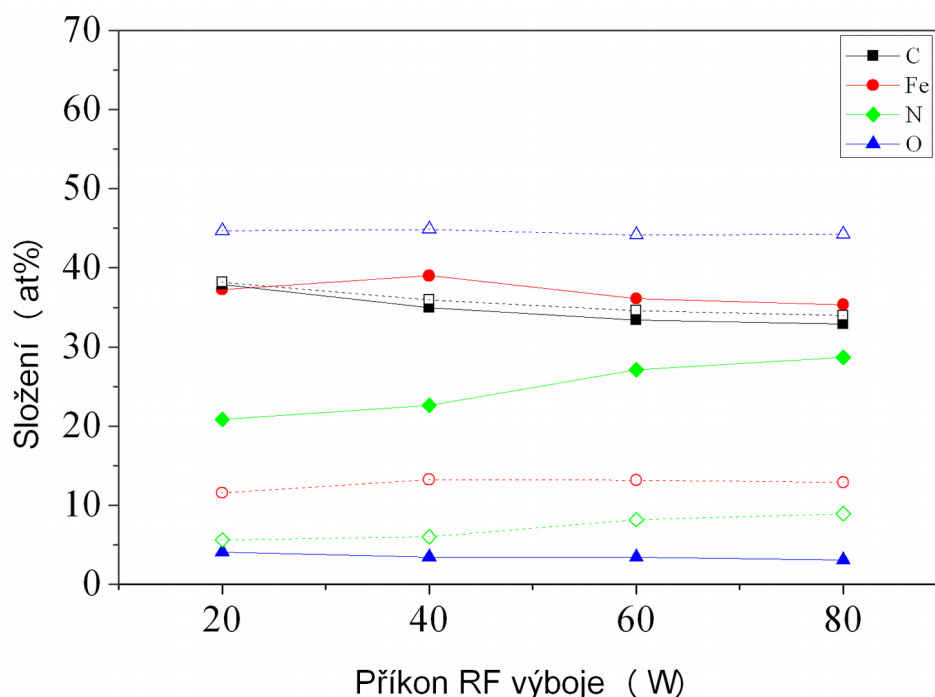
Obr. 70: Fe nanočástice modifikované ve vodíkovém výboji o příkonu 80 W (100 Hz, 75 %). Silně měření in-situ přerušovaně slabě ex-situ. Černě naměřená data, červeně fit Fe - Fe a Fe-C vazeb, modře fit Fe-O vazeb.

## 4.6. Modifikace nanočástic RF výbojem v N<sub>2</sub>

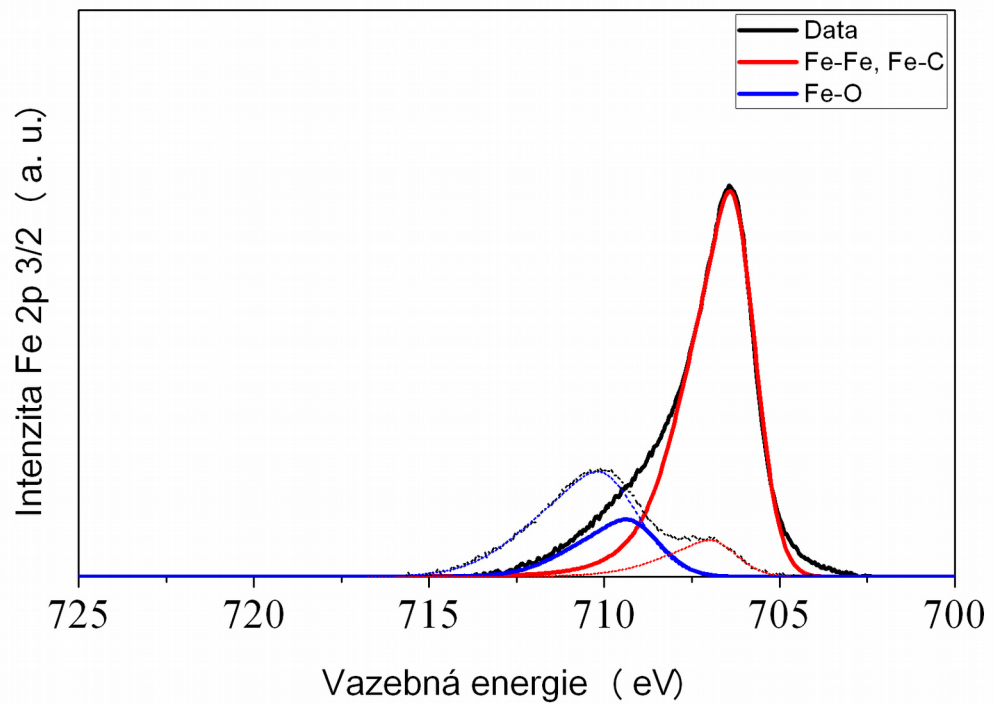
Nitridy železa se vyznačují vyšší chemickou stabilitou nežli samotné železo a zároveň mají lepší magnetické vlastnosti než oxidy železa [67]. Nitridy železa jsou biokompatibilní a je možné je používat například jako výztuhy cév [68].

Pro nitridaci železných nanočástic jsme do modifikační komory připouštěli 2 Pa N<sub>2</sub> (99,99 %). Následně jsme částice připravené v GAS, za průtoku Ar 5 SCCM a proudu magnetronem 200 mA, nechali procházet výbojem a studovali závislost chemického složení nanočástic na příkonu dodávaném do modifikačního výboje.

Chemické složení jsme stanovili pomocí XPS in-situ a po 16 hodinách na vzduchu (Obr. 71). S rostoucím příkonem rostl obsah in-situ detekovaného dusíku a klesalo množství detekovaného uhlíku. Měření ex-situ jsme zjistili, že se obsah uhlíku neměnil, došlo k výraznému nárůstu množství kyslíku a oxidaci železa (Obr. 72). Dusíku po oxidaci výrazně ubylo, přestože byl stále detekovaný. Vzhledem k tomu, že ani v tomto případě nebylo dosaženo kýžené stability nanočástic na vzduchu, s dalšími experimenty jsme nepokračovali.



Obr. 71: Chemické složení nanočástic připravených ve výboji s připouštěným N<sub>2</sub> v závislosti na příkonu přivedeném na RF elektrodu. Plně složení stanovené in-situ, čárkovaně po pobytu na vzduchu 16 hodin. Černě obsah uhlíku, červeně železa, modře kyslíku a zeleně dusíku.



Obr. 72: Fe nanočástice modifikované v dusíkovém výboji o příkonu 80 W (100 Hz, 75 %). Silně měření in-situ přerušovaně slabě ex-situ. Černě naměřená data, červeně fit Fe - Fe a Fe-C vazeb, modře fit Fe-O vazeb.

## Závěr

V této práci byly studovány možnosti depozice železných nanočástic a jejich modifikace pulzním radiofrekvenčním výbojem. Během charakterizace nanočástic byl kladen důraz na studium změn chemického složení nanočástic, které bylo studováno pomocí XPS. Další charakterizace nanočástic byla provedena pomocí SEM a TEM, SAXS a XRD.

Bylo zjištěno, že stopové množství *n*-hexanu připouštěné do agregační komory za účelem zvýšení stability depozičního procesu a zvýšení depoziční rychlosti oproti depozici nanočástic v čistém Ar, se zabudovávalo do vznikající struktury nanočástic.

Nanočástice byly modifikovány za letu přídatným pulzním radiofrekvenčním výbojem o frekvenci pulzování 100 Hz, střídě 75 % a příkonech přivedených na elektrodu 20, 40, 60 a 80 W. Nanočástice, které prošly přídatným výbojem s obsahem *n*-hexanu, ethylendiaminu, vodíku a dusíku po vystavení atmosféře oxidovaly.

Oxidace nanočástic modifikovaných v přídatném argonovém výboji byla výrazně snížena. Bylo zjištěno, že nanočástice s největší odolností vůči oxidaci měly strukturu cementitu Fe<sub>3</sub>C. Velikost nanočástic mírně klesala s rostoucím dodávaným příkonem a zároveň se zvyšovala jejich krystalinita.

## Seznam použité literatury

- [1] LANE, Lucas A., Ximei QIAN a Shuming NIE. SERS Nanoparticles in Medicine: From Label-Free Detection to Spectroscopic Tagging. *Chemical Reviews* [online]. 2015, **115**(19), 10489–10529. ISSN 0009-2665. Dostupné z: doi:10.1021/acs.chemrev.5b00265
- [2] GERMANN, Jan Jonathan Josef. *Preparation of nanostructured iron by mechanical milling under cryogenic conditions*. B.m., 2012. Escola Técnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona.
- [3] HUBER, Dale L. Synthesis, Properties, and Applications of Iron Nanoparticles. *Small* [online]. 2005, **1**(5), 482–501. Dostupné z: doi:10.1002/smll.200500006
- [4] WILSON, J. L., P. PODDAR, N. A. FREY, H. SRIKANTH, K. MOHOMED, J. P. HARMON, S. KOTHA a J. WACHSMUTH. Synthesis and magnetic properties of polymer nanocomposites with embedded iron nanoparticles. *Journal of Applied Physics* [online]. 2004, **95**(3), 1439–1443. ISSN 0021-8979. Dostupné z: doi:10.1063/1.1637705
- [5] SRIKANTH, H., R. HAJNDL, C. CHIRINOS, J. SANDERS, A. SAMPATH a T. S. SUDARSHAN. Magnetic studies of polymer-coated Fe nanoparticles synthesized by microwave plasma polymerization. *Applied Physics Letters* [online]. 2001, **79**(21), 3503–3505. ISSN 00036951. Dostupné z: doi:10.1063/1.1419237
- [6] CARVELL, J., E. AYIETA, A. GAVRIN, Ruihua CHENG, V. R. SHAH a P. SOKOL. Magnetic properties of iron nanoparticle. *Journal of Applied Physics* [online]. 2010, **107**(10). ISSN 00218979. Dostupné z: doi:10.1063/1.3428415
- [7] CARPENTER, Everett E. Iron nanoparticles as potential magnetic carriers. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* [online]. 2001, **225**(1–2), 17–20. ISSN 03048853. Dostupné z: doi:10.1016/S0304-8853(00)01222-1
- [8] HADJIPANAYIS, Costas G., Michael J. BONDER, Srinivasan BALAKRISHNAN, Xiaoxia WANG, Hui MAO a George C. HADJIPANAYIS. Metallic Iron Nanoparticles for MRI Contrast Enhancement and Local Hyperthermia. *Small* [online]. 2008, **4**(11), 1925–1929. Dostupné z: doi:10.1002/smll.200800261
- [9] LEE, Changha, Jee Yeon KIM, Won Il LEE, Kara L. NELSON, Jeong YOON a David L. SEDLAK. Bactericidal Effect of Zero-Valent Iron Nanoparticles on *Escherichia coli*. *Environmental Science and Technology* [online]. 2008,

- 42(13), 4927–4933. Dostupné z: doi:10.1021/es800408u
- [10] FITZPATRICK, Richard. *Plasma Physics: An Introduction*. B.m.: CRC Press, 2014. ISBN 978146694265.
- [11] BIEDERMAN, H a Y OSADA. *Plasma Chemistry of Polymers* [online]. B.m.: Springer, Berlin, Heidelberg, 1989. ISBN 978-3-540-52159-4. Dostupné z: doi:10.1007/3-540-52159-3\_6
- [12] RAIZER, Yuri P. *Gas Discharge Physics*. B.m.: Springer-Verlang Berlin Heidelberg, 1991. ISBN 978-3-642-64760-4.
- [13] KASI, S. R., H. KANG, C. S. SASS a J. W. RABALAIS. Inelastic processes in low-energy ion-surface collisions. *Surface Science Reports* [online]. 1989, **10**(1–2), 1–104. ISSN 01675729. Dostupné z: doi:10.1016/0167-5729(89)90005-8
- [14] POLONSKYI, Oleksandr. *Preparation of Nanocomposites of Metal Oxides in Plasma Polymer and Study of Their Properties*. B.m., 2012. Univerzita Karlova.
- [15] LIBENSKÁ, H. *Bakalářská práce*. B.m., 2017. Univerzita Karlova.
- [16] PFUND, A H. Bismuth black and its applications. *Review of Scientific Instruments* [online]. 1930, **1**(7), 397–399. Dostupné z: doi:10.1063/1.1748708
- [17] SATTLER, K., J. MÜHLBACH a E. RECKNAGEL. Generation of Metal Clusters Containing from 2 to 500 Atoms. *Physical Review Letters*. 2554, **45**(10), 821–824.
- [18] BINNS, C. Chapter 3 Production of Nanoparticles on Supports Using Gas-Phase Deposition and MBE. In: John A BLACKMAN, ed. *Metallic Nanoparticles* [online]. B.m.: Elsevier, 2008, Handbook of Metal Physics, s. 49–71. ISSN 1570-002X. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/S1570-002X(08)00203-6
- [19] KOUSAL, Jaroslav, Oleksandr POLONSKYI, Ondřej KYLIÁN, Andrei CHOUKOUROV, Anna ARTEMENKO, Josef PEŠIČKA, Danka SLAVÍNSKÁ a Hynek BIEDERMAN. Characterization of nanoparticle flow produced by gas aggregation source. *Vacuum* [online]. 2013, **96**, 32–38. ISSN 0042207X. Dostupné z: doi:10.1016/j.vacuum.2013.02.015
- [20] HUTTEL, YVES. *Gas-Phase Synthesis of Nanoparticles Edited by Yves Huttel*. 2017. ISBN 9783527340606.
- [21] WEISSKOPF, V. Statistics and nuclear reactions. *Physical Review* [online].

1937, **52**(4), 295–303. ISSN 0031899X. Dostupné  
z: doi:10.1103/PhysRev.52.295

- [22] SMIRNOV, BORIS M. *Cluster Processes in Gases and Plasmas*. 2010. ISBN 9783527409433.
- [23] PETER, Tilo, Oleksandr POLONSKYI, Björn GOJDKA, Amir Mohammad AHADI, Thomas STRUNSKUS a Amir Mohammad AHADI. Influence of reactive gas admixture on transition metal cluster nucleation in a gas aggregation cluster source Influence of reactive gas admixture on transition metal cluster nucleation in a gas aggregation cluster source [online]. 2012, **114321**, 1–7. Dostupné z: doi:10.1063/1.4768528
- [24] HABERLAND, H, M KARRAIS a M MALL. A new type of cluster and cluster ion source. *Atoms, Molecules and Clusters* [online]. 1991, **415**(1), 413–415. ISSN 01787683. Dostupné z: doi:10.1007/BF01544025
- [25] LLAMOSA, D., M. RUANO, L. MARTÍNEZ, A. MAYORAL, E. ROMAN, M. GARCÍA-HERNÁNDEZ a Y. HUTTEL. The ultimate step towards a tailored engineering of core@shell and core@shell@shell nanoparticles. *Nanoscale* [online]. 2014, **6**(22), 13483–13486. ISSN 20403372. Dostupné z: doi:10.1039/c4nr02913e
- [26] FERRANDO, Riccardo, Julius JELLINEK a Roy L. JOHNSTON. Nanoalloys: From Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles. *Chemical Reviews* [online]. 2008, **108**(3), 845–910. ISSN 0009-2665. Dostupné z: doi:10.1021/cr040090g
- [27] HANUŠ, J, M VAIDULYCH, O KYLIÁN, A CHOUKOUROV, J KOUSAL, I KHALAKHAN, M CIESLAR, P SOLAVR a H BIEDERMAN. Fabrication of Ni@Ti core-shell nanoparticles by modified gas aggregation source. *Journal of Physics D: Applied Physics* [online]. 2017, **50**(47), 475307. Dostupné z: doi:10.1088/1361-6463/aa8f25
- [28] KYLIÁN, Ondřej, Anna KUZMINOVA, Mykhailo VAYDULYCH, Miroslav CIESLAR, Ivan KHALAKHAN, Jan HANUŠ, Andrei CHOUKOUROV, Danka SLAVÍNSKÁ a Hynek BIEDERMAN. Core@shell Cu/hydrocarbon plasma polymer nanoparticles prepared by gas aggregation cluster source followed by in-flight plasma polymer coating. *Plasma Processes and Polymers* [online]. 2018, **15**(1), 1–7. ISSN 16128869. Dostupné z: doi:10.1002/ppap.201700109
- [29] BONDT, DEIMANN, Paets van TROSTWIJK a LAUWENBURG. *Annaler Chemistry*. 1796, **2**(58).

- [30] SCHULLER, H. a Z. REINEBECK. *Z. Naturforsch.* 1951, **6a**(271).
- [31] VOSSSEN, John L. a Werner KERN. *Thin Film Processes*. 1978.
- [32] SHEN, Mitchel a Alexis T. BELL. Topics in Current Chemistry. *American Chemical Society*. 1979, 33.
- [33] SCHÜGERL, K. S. Vepřek und M. Venugopalan (Eds.): Plasma Chemistry III, “Topics in Current Chemistry”, Vol. 94, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1980. Preis: DM 72,-. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* [online]. 1981, **85**(9), 718. Dostupné z: doi:10.1002/bbpc.19810850923
- [34] GAZICKI, Maciej a H. YASUDA. Electrical properties of plasma-polymerized thin organic films. *Plasma Chemistry and Plasma Processing* [online]. 1983, **3**(3), 279–327. ISSN 02724324. Dostupné z: doi:10.1007/BF00564629
- [35] YASUDA, H. *Plasma Polymerization*. B.m.: Academic Press INC., 1985. ISBN 0-12-768760-2.
- [36] INAGAKI, Norikiro. *Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization*. B.m.: CRC Press, 1996. ISBN 1-56676-337-1.
- [37] DRÁBIK, Martin, Oleksandr POLONSKYI, Ondřej KYLIÁN, Juraj ČECHVALA, Anna ARTEMENKO, Ivan GORDEEV, Andrei CHOUKOUROV, Danka SLAVÍNSKÁ, Iva MATOLÍNOVÁ a Hynek BIEDERMAN. Super-Hydrophobic Coatings Prepared by RF Magnetron Sputtering of PTFE. *Plasma Processes and Polymers* [online]. 2010, **7**(7), 544–551. Dostupné z: doi:10.1002/ppap.200900164
- [38] YANG, Wen Jing, Tao CAI, Koon-Gee NEOH, En-Tang KANG, Gary H DICKINSON, Serena Lay-Ming TEO a Daniel RITTSCHOFF. Biomimetic Anchors for Antifouling and Antibacterial Polymer Brushes on Stainless Steel. *Langmuir* [online]. 2011, **27**(11), 7065–7076. Dostupné z: doi:10.1021/la200620s
- [39] BIEDERMAN, Hynek. *Plasma Polymer Films*. B.m.: Imperial College Press, 2004. ISBN 1-866094-467-1.
- [40] WERTHEIMER, M. R., J. E. KLEMBERG-SAPIEHA a H. P. SCHREIBER. Advances in basic and applied aspects of microwave plasma polymerization. *Thin Solid Films* [online]. 1984, **115**(2), 109–124. ISSN 0040-6090. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/0040-6090(84)90512-1
- [41] SIGNORINI, Luca, Luca PASQUINI, Lorenzo SAVINI, Roberta CARBONI, Federico BOSCHERINI, Ennio BONETTI, Angelo GIGLIA, Maddalena

- PEDIO, Nicola MAHNE a Stefano NANNARONE. Size-dependent oxidation in iron/iron oxide core-shell nanoparticles. *Phys. Rev. B* [online]. 2003, **68**(19), 195423. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevB.68.195423
- [42] ZHANG, Jin, Michael POST, Teodor VERES, Zygmunt J. JAKUBEK, Jingwen GUAN, Dashan WANG, Francois NORMANDIN, Yves DESLANDES a Benoit SIMARD. Laser-Assisted Synthesis of Superparamagnetic Fe@Au Core–Shell Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B* [online]. 2006, **110**(14), 7122–7128. Dostupné z: doi:10.1021/jp0560967
- [43] BAN, Zhihui, Yuri A BARNAKOV, Feng LI, Vladimir O GOLUB a Charles J O’CONNOR. The synthesis of core–shell iron@gold nanoparticles and their characterization. *J. Mater. Chem.* [online]. 2005, **15**(43), 4660–4662. Dostupné z: doi:10.1039/B504304B
- [44] ZHANG, Xin-Bo, Jun-Min YAN, Song HAN, Hiroshi SHIOYAMA a Qiang XU. Magnetically Recyclable Fe@Pt Core–Shell Nanoparticles and Their Use as Electrocatalysts for Ammonia Borane Oxidation: The Role of Crystallinity of the Core. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 2009, **131**(8), 2778–2779. Dostupné z: doi:10.1021/ja808830a
- [45] LU, Liying, Wentao ZHANG, Dong WANG, Xiaoguang XU, Jun MIAO a Yong JIANG. Fe@Ag core–shell nanoparticles with both sensitive plasmonic properties and tunable magnetism. *Materials Letters* [online]. 2010, **64**(15), 1732–1734. ISSN 0167-577X. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.04.025
- [46] GIORDANO, Cristina, Alexander KRAUPNER, Stuart C. WIMBUSH a Markus ANTONIETTI. Iron carbide: An ancient advanced material. *Small* [online]. 2010, **6**(17), 1859–1862. ISSN 16136810. Dostupné z: doi:10.1002/smll.201000437
- [47] YE, Zhantong, Peng ZHANG, Xiang LEI, Xiaobai WANG, Nan ZHAO a Hua YANG. Iron Carbides and Nitrides: Ancient Materials with Novel Prospects. *Chemistry - A European Journal* [online]. 2018, **24**(36), 8922–8940. ISSN 15213765. Dostupné z: doi:10.1002/chem.201706028
- [48] WOO, Kyoungja, Jangwon HONG, Sungmoon CHOI, Hae-Weon LEE, Jae-Pyoung AHN, Chul Sung KIM a Sang Won LEE. Easy Synthesis and Magnetic Properties of Iron Oxide Nanoparticles. *Chemistry of Materials* [online]. 2004, **16**(14), 2814–2818. Dostupné z: doi:10.1021/cm049552x
- [49] KRAMIDA, A., Zu. RALCHENKO, J. READER a NIST ASD TEAM. NIST Atomic Spectra Database Lines Data. *NIST Atomic Spectra Database (ver.*

- 5.6.1) [online]. 2018 [vid. 2019-04-30]. Dostupné z: doi:10.18434/T4W30F
- [50] DAWSON, Peter H., ed. *Quadrupole Mass Spectrometry and Its Applications*. B.m.: Elsevier Scientific Publishing Company, 1976. ISBN 0-444-41345-6.
- [51] TOMPKINS, Harland G. a James N. HILFIKER. *Spectroscopic Ellipsometry: Practical Application to Thin Film Characterization (Materials Characterization and Analysis Collection)*. B.m.: Momentum Press, 2015. ISBN 1606507273.
- [52] J. A. Woolam, *Spectroscopic Ellipsometry* [online]. [vid. 2019-03-26]. Dostupné z: <https://www.jawoollam.com/resources/ellipsometry-tutorial/what-is-ellipsometry>
- [53] HILFIKER, James, R A SYNOWICKI, Corey BUNGAY a Ronald CARPIO. Spectroscopic ellipsometry for polymer thin films. *Solid State Technology*. 1998, **41**, 101–110.
- [54] MOULDER, John F, William F STICKLE, Peter E SOBOL a Kenneth D BOMBEN. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. B.m.: Perkin-Elmer Corporation, 1992.
- [55] MATĚJ, Z., R. KUŽEL a L. NICHTOVÁ. XRD total pattern fitting applied to study of microstructure of TiO<sub>2</sub> films. *Powder Diffraction* [online]. 2010, **25**(2), 125–131 [vid. 2019-05-05]. ISSN 0885-7156. Dostupné z: doi:10.1154/1.3392371
- [56] SNYDER, Robert L., Jaroslav FIALA a Hans J. BUNGE. *Defect and Microstructure Analysis by Diffraction*. B.m.: Oxford science publications, 2000. ISBN 9780198501893.
- [57] ILAVSKY, J a Peter R. JEMIAN. Irena: Tool Suite for Modeling and Analysis of Small Angle Scattering. *Journal of Applied Crystallography - J APPL CRYST* [online]. 2009, **42**, 347–353. Dostupné z: doi:10.1107/S0021889809002222
- [58] BOLDON, Lauren, Fallon LALIBERTE a Li LIU. Review of the fundamental theories behind small angle X-ray scattering, molecular dynamics simulations, and relevant integrated application. *Nano Reviews* [online]. 2015, **6**(1), 25661. Dostupné z: doi:10.3402/nano.v6.25661
- [59] HANUŠ, J., M. VAIDULYCH, O. KYLIÁN, A. CHOUKOUROV, J. KOUSAL, I. KHALAKHAN, M. CIESLAR, P. SOLAŘ a H. BIEDERMAN. Fabrication of Ni@Ti core-shell nanoparticles by modified gas aggregation source. *Journal of Physics D: Applied Physics* [online]. 2017, **50**(47). ISSN 13616463. Dostupné z: doi:10.1088/1361-6463/aa8f25

- [60] RAI, A., A. MUTZKE, G. BANDELOW, R. SCHNEIDER, M. GANEVA, A. V. PIPA a R. HIPPLER. Operational limit of a planar DC magnetron cluster source due to target erosion. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* [online]. 2013, **316**, 6–12. ISSN 0168583X. Dostupné z: doi:10.1016/j.nimb.2013.08.027
- [61] GANEVA, Marina, Andrei PIPA a Rainer HIPPLER. *The influence of target erosion on the mass spectra of clusters formed in the planar DC magnetron sputtering source* [online]. 2012. Dostupné z: doi:10.1016/j.surfcoat.2012.10.012
- [62] SOLAŘ, Pavel. *Solaris Particles*. 2012
- [63] FURLAN, Andrej, Ulf JANSSON, Jun LU, Lars HULTMAN a Martin MAGNUSON. Structure and bonding in amorphous iron carbide thin films. *Journal of Physics Condensed Matter* [online]. 2015, **27**(4). ISSN 1361648X. Dostupné z: doi:10.1088/0953-8984/27/4/045002
- [64] *XPS Interpretation of Iron* [online]. [vid. 2019-05-02]. Dostupné z: <https://xpssimplified.com/elements/iron.php>
- [65] KRETKOVÁ, Tereza, Jan HANUŠ, Pavel SOLAŘ a Milan DOPITA. In-flight modification of Ni nanoparticles by tubular magnetron sputtering. 2019.
- [66] VAN DER LAAN, Gerard P. a A. A.C.M. BEENACKERS. Kinetics and Selectivity of the Fischer-Tropsch Synthesis: A Literature Review. *Catalysis Reviews - Science and Engineering* [online]. 1999, **41**(3–4), 255–318. ISSN 01614940. Dostupné z: doi:10.1081/CR-100101170
- [67] HOUARI, Abdeslam, Samir F MATAR a Michel NAKHL. Structural stability and magnetism of FeN from first principles [online]. 2009, (September). Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevB.75.064420
- [68] LIN, Wenjiao, Li QIN, Haiping QI, Deyuan ZHANG, Gui ZHANG, Runlin GAO, Hong QIU, Ying XIA, Ping CAO, Xiang WANG a Wei ZHENG. Long-term in vivo corrosion behavior, biocompatibility and bioresorption mechanism of a bioresorbable nitrided iron scaffold. *Acta Biomaterialia* [online]. 2017, **54**, 454–468. ISSN 1742-7061. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.actbio.2017.03.020>

## Seznam použitých zkratek

GAS – Gas Aggregation Source, Plynový agregační zdroj

SCCM – Standard Cubic Centimeter per Minute, jednotka průtoku plynu

EDA – ethylendiamin,  $C_2H_4(NH_2)_2$

OES – Optická Emisní Spektroskopie

RGA – Residual Gas Analyzer, typ hmotnostního spektrometru

RF výboj – Radiofrekvenční výboj o frekvenci 13,56 MHz

QCM – Quartz Crystal Microbalances, křemenné mikrováčky pro měření depoziční rychlosti in-situ

XPS – X-ray Photoelectron Spectroscopy, fotoelektronová spektroskopie pro stanovení chemického složení vzorků

AES – Auger Electron Spectroscopy, spektroskopie Augerových elektronů

HRXPS – spektra vysokého rozlišení XPS

SEM – Skenovací Elektronový Mikroskop

TEM – Transmisní Elektronový Mikroskop

SE – sekundární elektrony

BSE – Back Scattered Electron, zpětně odražené elektrony

HRTEM – High Resolution TEM, Transmisní mikroskop v módu vysokého rozlišení

EDS – Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, detektor rozptýleného rentgenova záření pro stanovení chemického složení v elektronovém mikroskopu

XRD – X-ray Diffraction, difrakce rentgenova záření

SAXS – Small Angle X-ray Scattering, Maloúhlový rozptyl