



**MATEMATICKO-FYZIKÁLNÍ
FAKULTA**
Univerzita Karlova

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Tereza Kretková

Modifikace nanočástic pomocí tubulárního naprašovacího systému

Katedra makromolekulární fyziky

Vedoucí diplomové práce: Mgr. Jan Hanuš, Ph.D.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Fyzika kondenzovaných soustav a materiálů

Praha 2018

Děkuji především vedoucímu práce Mgr. Janu Hanušovi, Ph.D. za trpělivost a všechny připomínky. Dále bych chtěla poděkovat kolektivu KMF za příjemné pracovní prostředí.

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 Praze dne 4. 5. 2018

podpis

Název práce: Modifikace nanočástic pomocí tubulárního naprašovacího systému

Autor: Tereza Kretková

Katedra: Katedra makromolekulární fyziky

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

Abstrakt:

Tato práce se zabývá možností přípravy heterogenních nanočástic, tedy nanočástic složených z více materiálů. Zvolený postup spočívá v modifikaci proletujících primárních nanočástic, vyrobených v plynovém agregačním zdroji, pomocí tubulárního naprašovacího systému. V tubulárním systému je umístěn měděný terč a pomocí magnetronového naprašování je na primární nanočástice nanášena měď. Hlavní výhodou tohoto způsobu výroby heterogenních nanočástic je nezávislost přípravy primárních nanočástic a jejich následné modifikace. V rámci práce byla provedena optimalizace přípravy nanočástic pomocí plynového agregačního zdroje vzhledem k následujícímu procesu modifikace. Dále byly charakterizovány podmínky v tubulárním naprašovacím systému. Ukázalo se, že proces probíhající v tubulárním systému je velmi komplexní a citlivý na změny provozních parametrů. Byla zjištěna silná interakce proletujících nanočástic s výbojem v tubulárním systému, která měla za následek záchyt nanočástic v plazmatu a pulzování depoziční rychlosti nanočástic. Výsledkem práce je úspěšná modifikace niklových a stříbrných nanočástic, vznik heterogenních nanočástic Ni/Cu a Ag/Cu lišících se složením, tvarem a velikostí v závislosti na podmínkách v tubulárním systému. V případě Ag/Cu se povedlo připravit aplikačně zajímavé tzv. Janusovy nanočástice.

Klíčová slova: nanočástice, plynový agregační zdroj, heterogenní nanočástice

Title: Modification of nanoparticles by means of tubular sputtering system

Author: Tereza Kretková

Department: Department of Macromolecular Physics

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

Abstract:

The aim of this work is to prepare heterogeneous nanoparticles which means nanoparticles composed of more than one material. Our approach lies in in-flight modification of primary nanoparticles in the tubular sputtering system. Our tubular system contains copper target and we deposit copper onto the flying primary nanoparticles by magnetron sputtering. The main advantage of this approach is independence of fabrication of primary nanoparticles and their subsequent modification. At first we optimized fabrication of nanoparticles by the gas aggregation source on behalf of the next modification. We also characterized conditions in the tubular sputtering system. We found process in the tubular system to be very complex and sensitive to the changes of the operational parameters. There is a strong interaction between flying nanoparticles and the discharge in the tubular system. Due to this interaction the nanoparticles are trapped in the plasma and the deposition rate is pulsing. The result of this work is modification of nickel and silver nanoparticles, preparation of heterogeneous nanoparticles Ni/Cu and Ag/Cu. These heterogeneous nanoparticles vary in composition, shape and size according to the conditions in the tubular system. We also successfully prepared Janus nanoparticles which are interesting for their large application potential.

Keywords: nanoparticles, gas aggregation source, heterogeneous nanoparticles

Obsah

Úvod.....	3
1. Metody modifikace nanočástic	5
1. 1. Nízkoteplotní plazma	5
1. 2. Stejnoseměrný výboj.....	6
1. 3. Magnetronové naprašování	8
1. 4. Příprava nanočástic	12
1. 4. 1. Plynový agregační zdroj.....	12
1. 5. Heterogenní nanočástice	15
1. 6. Cíle práce	20
2. Popis aparatury a diagnostických technik	21
2. 1. Aparatura pro přípravu a modifikaci nanočástic	21
2. 2. Charakterizace výboje.....	23
2. 2. 1. Optická emisní spektroskopie	23
2. 2. 2. Měření termokamerou.....	23
2. 2. 3. Měření termočlánkem	24
2. 3. Analýza nanočástic.....	24
2. 3. 1. Rentgenová fotoelektronová spektroskopie	24
2. 3. 2. UV – Vis spektroskopie	25
2. 3. 3. Skenovací elektronová mikroskopie	25
2. 3. 4. Transmisní elektronová mikroskopie.....	26
2. 3. 5. Rentgenová difrakce.....	27
2. 3. 6. Mikroskopie atomárních sil.....	27
2. 3. 7. Krystalový měřič tloušťky	28
3. Výsledky	30
3. 1. Produkce nanočástic pomocí GAS.....	30
3. 1. 1. Fe nanočástice	30
3. 1. 2. Ni nanočástice	31
3. 1. 3. Ag nanočástice	33
3. 2. Tubulární systém.....	35
3. 3. Příprava heterogenních nanočástic.....	43
3. 3. 1. Ni/Cu nanočástice	44

3. 3. 2. Ag/Cu nanočástice	55
Závěr	70
Seznam použitých zkratk.....	79

Úvod

Nanočásticemi jsou obecně označovány částice o velikosti mezi 1 – 100 nm. Částice o takových rozměrech obsahují 10 - 10⁶ atomů. Díky velkému poměru svého povrchu k objemu se vyznačují pozoruhodnými vlastnostmi odlišnými od objemového materiálu. Příkladem mohou být jejich katalytické vlastnosti [1], magnetické [2][3] a elektrické vlastnosti [4] nebo optické vlastnosti [5][6].

S nanočásticemi se setkáváme dennodenně, mnohdy aniž bychom si to uvědomovali. Jako příklad lze uvést saze, prášek, který se skládá z nanočástic o velikosti obvykle 20 - 50 nm a kterého se na světě vyrobí přes 12 milionů tun ročně, převážně jako plniva pro výrobu pneumatik [7]. Dalším příkladem mohou být nanočástice oxidu křemičitého, které se používají v potravinářském průmyslu jako aditivum proti spékání a jsou známy také pod označením E551 [8]. Nanočástice najdeme také v kosmetických přípravcích, například v opalovacích krémech, kde se nacházejí nanočástice oxidu zinku a titanu pro svou schopnost odrážet UV záření [9]. Optických vlastností nanočástic za účelem dekorace a výroby barevného skla se využívalo již ve starověku, a dnes jsou nanočástice běžnou součástí automobilových laků jak z praktických tak estetických důvodů [10][11]. Další možnosti využití nanočástic jsou v biologii a medicíně jako kontrastní látky [12] či pro lokální aplikaci léčiv [3][2], jako senzory plynů [4][13], katalyzátory [14] a mnoho dalších.

Není proto divu, že se nanočástice posledních několik dekad drží v popředí vědeckého zájmu. Dnes je již možné připravovat nanočástice metodou bottom-up, tedy skládat je od základů namísto zmenšování objemového materiálu. Tím pádem je možné vytvořit přímo požadovanou strukturu nanočástic. Již umíme připravit nanočástice kovů [15][16], oxidů kovů [17], ale také polymerní nanočástice [18][19].

Přípravu nanočástic můžeme rozdělit do tří kategorií (i) chemickou syntézou (tzv. mokrá metoda), (ii) přípravou z pevné fáze a (iii) kondenzací z plynné fáze [20]. Každý z těchto způsobů má své výhody i nevýhody související především s následným využitím nanočástic. Při kondenzaci z plynné fáze jsou výhodami především čistota procesu, neboť nanočástice mohou být připravovány ve vysokém, až ultra vysokém vakuu, dále je možné měnit složení nanočástic přidáním příměsí do pracovního plynu a neposlední výhodou je také možnost depozice nanočástic na

široké spektrum povrchů, neboť k formování nanočástic dochází před jejich dopadem na substrát [21].

V posledním desetiletí se také daří připravovat nanočástice složené z více materiálů. To otevírá mnoho aplikačně zajímavých možností díky kombinaci vlastností jednotlivých složek výsledné nanočástice. Zároveň ale také vyvstává mnoho otázek souvisejících s procesem přípravy takovýchto nanočástic. Způsobů přípravy již bylo vyvinuto několik, fyzikálních i chemických. Fyzikální postupy většinou zahrnují tvorbu nanočástic za současné přítomnosti více materiálů, z kterých má být výsledná nanočástice složena.

V této práci byla testována možnost modifikace již hotových nanočástic, respektive možnost deponovat na hotové nanočástice druhý materiál pomocí procesu nezávislého na přípravě nanočástic. Po teoretickém úvodu do problematiky a popisu metod pro diagnostiku procesu a charakterizaci připravených vzorků následuje výsledková část. V průběhu experimentů došlo k výměně materiálu pro přípravu primárních nanočástic. Nejprve jsme testovali přípravu magnetických Fe nanočástic, ale ukázalo se, že v našem systému není možné najít stabilní depoziční podmínky pro jejich přípravu. Dalšími testovanými materiály byly nikl a stříbro, v těchto případech byly nanočástice dále modifikovány pomocí tubulárního magnetronu, ve kterém se nacházel měděný terč. Pro zvolené materiály jsme se zabývali optimalizací podmínek přípravy nanočástic pomocí plynového agregačního zdroje. Dále jsme studovali samotný tubulární systém a provedli jeho základní charakterizaci. Následně proběhla příprava nanočástic za současného chodu obou systémů a bylo pozorováno několik zajímavých jevů, pulsování napětí na tubulárním magnetronu a nalezení „optimálních“ depozičních podmínek. Dosažené výsledky jsou popsány a diskutovány. V závěru práce se nachází celkové zhodnocení výsledků.

1. Metody modifikace nanočástic

Pro pochopení problematiky, kterou se práce zabývá, je důležité definovat pojmy jako je nízkoteplotní plazma, stejnosměrný výboj a magnetronové naprašování.

1. 1. Nízkoteplotní plazma

Pod pojmem plazma chápeme kvazineutrální ionizovaný soubor částic vykazující kolektivní chování. Plazma je čtvrtým skupenstvím hmoty a odhaduje se, že tvoří více než 99 % viditelného vesmíru [22].

Pro popis plazmatu zavádíme několik parametrů. První udává charakteristický rozměr plazmatu, vzdálenost, na kterou plazma odstíní jednotlivé nabitě částice. Tento parametr se nazývá Debyeova stínící délka a platí pro něj [23]:

$$\lambda_D = \left(\frac{\epsilon_0 T_e}{e n_e} \right)^{1/2}$$

Zde T_e je teplota elektronů, n_e je hustota elektronů ve výboji, ϵ_0 je permitivita vakua a e náboj elektronu. Z definice tohoto parametru vyplývají podmínky pro existenci plazmatu a tedy:

- rozměr plazmatu, potažmo našeho systému, musí být větší než Debyeova délka,
- v Debyeově sféře, tedy sféře o poloměru rovném Debyeově délce, musí být dostatek elektronů, aby mohlo dojít k odstínění náboje.

Dalším parametrem, který popisuje plazma, je plazmová frekvence. Tato veličina charakterizuje reakci na změnu rozložení náboje v plazmatu, tedy porušení kvazineutrálnosti, například působením elektromagnetického pole. Toto pole vychýlí elektrony z rovnovážných poloh a těžší ionty toto vychýlení pomaleji následují. Elektrony už se ovšem vracejí do rovnovážných poloh a dochází k oscilacím okolo iontů, které se oproti elektronům dají považovat za nehybné. Pro elektronovou plazmovou frekvenci, potažmo plazmovou frekvenci, neboť iontová plazmová frekvence je vůči elektronové zanedbatelná, platí vztah:

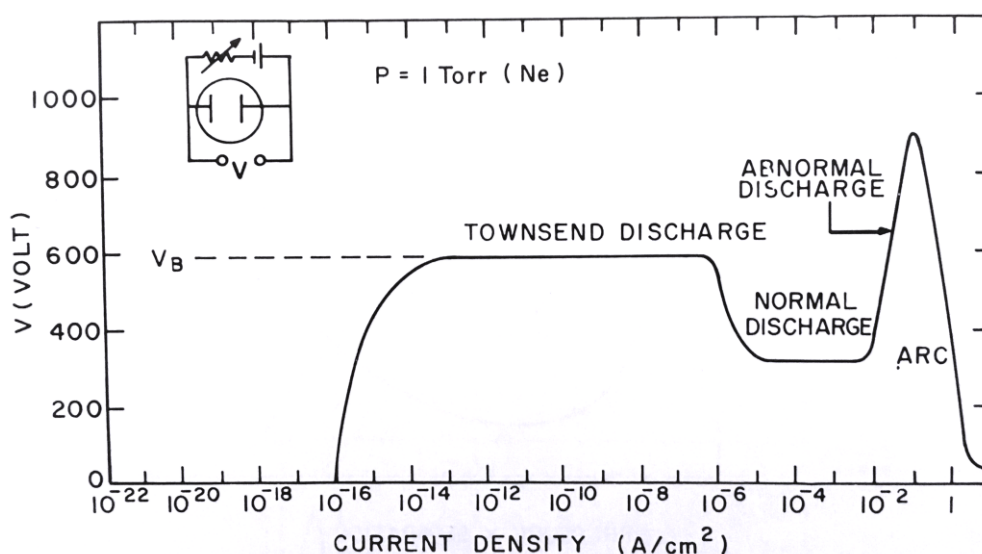
$$\omega_p = \left(\frac{e^2 n_e}{\epsilon_0 m_e} \right)^{1/2}$$

Kde m_e označuje hmotnost elektronu. Z definice tohoto parametru popisujícího plazma vyplývá, že procesy probíhající v plazmatu musejí být vždy pomalejší než plazmová frekvence, aby elektrony mohly zareagovat na změnu. Poslední podmínkou pro existenci plazmatu je porušení kvazineutrality na okrajích plazmatu. Pokud by nebyla splněna tato podmínka, docházelo by k úbytku nabitých částic z plazmatu difuzí.

Plazma můžeme dělit na rovnovážné a nerovnovážné. V rovnovážném plazmatu mají všechny částice stejnou teplotu, v nerovnovážném plazmatu je výrazně nižší teplota iontů, atomů a molekul oproti elektronům, proto také takové plazma nazýváme nízkoteplotním. V této práci se dále budeme zabývat výhradně využitím nízkoteplotního plazmatu.

1. 2. Stejnosměrný výboj

Plazma můžeme generovat zažehnutím doutnavého výboje za nízkého tlaku. Průběh voltampérové charakteristiky při generaci výboje je znázorněn na obrázku 1, zde pro neon za tlaku 1 Torr, tedy zhruba 133 Pa. Pokud na elektrody začneme přidávat napětí, nejprve protéká jen velmi nízký proud daný přirozenou přítomností malého množství nabitých částic v plynu v důsledku ionizace plynu kosmickým zářením a přírodní radioaktivitou. Tento proud je téměř konstantní, neboť všechny nabitě částice se pohybují a jejich množství se nemění. Tento výboj je tzv. nesamostatný, pro jeho udržení musíme stále dodávat nabitě částice. Výrazné změny dosáhneme zvýšením napětí na hodnotu průrazného napětí. Při tomto napětí mají již nabitě částice dostatečnou energii, aby mohly ionizovat neutrální částice plynu a také dopadem na elektrody emitovat takzvané sekundární elektrony. Vznikne tzv. elektronová lavina. Tato část výboje se nazývá Townsendův výboj.



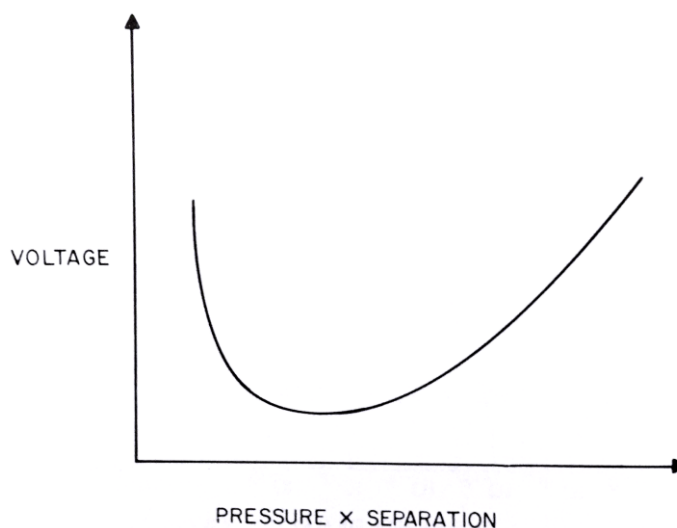
Obrázek 1- Voltampérová charakteristika doutnavého výboje [24].

Ve chvíli kdy je počet elektronů, které jsou generovány dopadem iontu na katodu, stejný jako počet elektronů vytvářených elektrickým polem, je výboj samostatný. V tu chvíli dojde ke snížení napětí a zvýšení proudu, plyn začne svítit, neboť pro plyny dochází k deexcitaci atomů a molekul ve viditelném a UV oboru vlnových délek. Toto je oblast normálního, neboli také doutnavého výboje. Plazma generované pomocí tohoto výboje je všude kromě blízkého okolí elektrod neutrální.

Při dalším zvětšování napětí dochází k bombardování větší plochy anody, až ionty dopadají na celý její povrch. V tuto chvíli dojde k zvyšování napětí i proudu a nacházíme se v oblasti abnormálního výboje. V další fázi již dochází k termoemisi elektronů z katody a zažehnutí obloukového výboje.

Hodnota průrazného napětí závisí na tlaku plynu a vzdálenosti elektrod. Tuto závislost popisuje Paschenův zákon, graficky znázorněný na obrázku 2. Fyzikální důvody jsou následující, když je tlak příliš velký, elektrony při daném napětí a vzdálenosti elektrod utrpí příliš mnoho srážek, mezi kterými nezískají energii nutnou k ionizaci atomů a molekul. Pokud je při stejném tlaku a napětí vzdálenost mezi elektrodami příliš velká, není pole mezi nimi dostatečně silné, aby elektronům dodalo energii potřebnou pro ionizaci. Naopak pokud je tlak příliš nízký či vzdálenost mezi elektrodami příliš malá jsou elektrony ztraceny na zdech aparatury dříve, než získají energii nutnou k ionizaci. V těchto případech je pro zapálení výboje

nutné zvýšit napětí a proto pozorujeme na obr. 2 minimum odpovídající optimálním podmínkám. Křivky se liší pro různé plyny, ovšem tvar zůstává stejný.



Obrázek 2 – Paschenův zákon – závislost průrazného napětí na součinu tlaku plynu a vzdálenosti elektrod [24].

1. 3. Magnetronové naprašování

Naprašování je termín, který popisuje uvolňování převážně neutrálních atomů z povrchu elektrody v důsledku dopadu energetických iontů. Na elektrodě může být umístěn tzv. terč z materiálu, který chceme odprašovat. Na terč je přivedeno záporné napětí a v plynu okolo terče je zažehnut doutnavý výboj. Po zapálení výboje kladné ionty plynu narážejí do terče a uvolňují – odprašují materiál terče. Účinnost odprašování je charakterizována počtem uvolněných atomů na jeden dopadlý iont. Tento parametr závisí na materiálu terče, velikosti napětí na terči, úhlu dopadu iontů a plynu, v kterém hoří výboj. Až 95 % energie dopadajících iontů se spotřebuje na ohřev terče a proto je zásadní terč chladit.

Pro dosažení podmínek nutných pro rozprašování se musíme pohybovat v úzkém oboru tlaků, zhruba 1-10 Pa [24]. Pro příliš nízký tlak je střední volná dráha elektronů velká a ionty jsou produkovány daleko od terče a je větší šance, že dojde k jejich ztrátě na stěnách aparatury. Zároveň ionty dopadají na katodu s vysokou energií a tím se snižuje pravděpodobnost sekundární emise elektronů. Naopak za vysokých tlaků již těžko dochází k transportu odprašených atomů směrem na podložku, neboť dochází k jejich elastickým srážkám s pracovním plynem.

K výraznému zvýšení efektivity odprašování dojde ve chvíli, kdy omezíme pohyb elektronů na oblast blízko povrchu terče. Toto omezení zvýší účinnost ionizace atomů plynu v okolí terče a také nám dovolí operovat v širším oboru tlaků. Toho je možné dosáhnout pomocí magnetického pole.

Při pohybu nabitě částice v elektromagnetickém poli na ni začne působit Lorentzova síla, pohybová rovnice popisující tuto situaci ovšem nemá obecné řešení a tak je nutné řešit speciální případy:

- (i) $E = E_0, B = 0$: V takovém případě dochází k urychlení kladně nabitě částice ve směru elektrického pole a záporně nabitých částic opačně.
- (ii) $B = B_0, E = 0$: Pokud na nabitě částice působí magnetické pole, dochází k změně směru pohybu, a to tak, že částice se pohybují kolem siločar po kružnicích daných tzv. gyračním poloměrem:

$$r_c = \frac{v_{\perp} m}{q B_0} \quad (1)$$

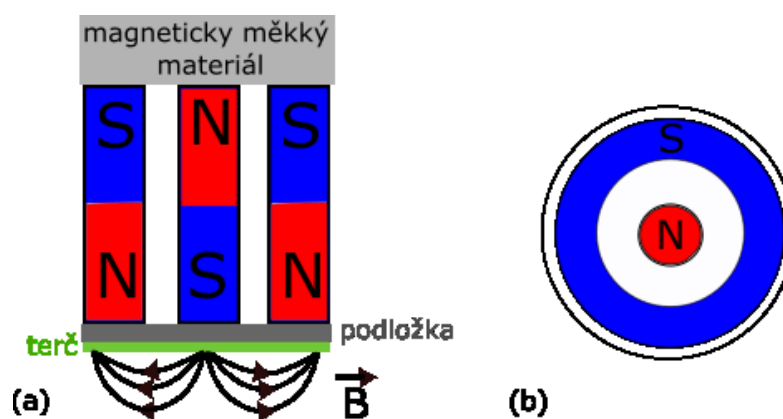
V tomto vztahu v_{\perp} označuje složku rychlosti kolmou na B_0 , m je hmotnost a q náboj částice. Záporné částice se pohybují proti směru hodinových ručiček, pokud siločáry směřují k pozorovateli. Ze vztahu vyplývá, že čím nižší má částice hmotnost, tím větší vliv na ni magnetické pole má – obíhá po kružnicích o menším poloměru. Je tedy zřejmé, že elektrony jsou drženy blíže siločar.

- (iii) $B = B_0, E = E_0, B \perp E$: Ve chvíli kdy na částice působí jak uniformní magnetické, tak elektrické pole a tato pole jsou navzájem kolmá, dochází k tzv. $E \times B$ driftu. Částice se pohybují podle směru elektrického pole a jsou urychlovány, ovšem když roste jejich rychlost, pak ze vztahu (1) vidíme, že jsou také více stáčeny magnetickým polem. Výsledná dráha částic je cykloidou ve směru kolmém jak na magnetické tak na elektrické pole. V našem případě elektrické pole míří kolmo na povrch terče a magnetický obvod umístíme tak, že nad povrch terče vystupují siločáry, jak je vyobrazeno na obr. 3. Magnetické pole tak tvoří jakési tunely, v kterých se elektrony pohybují po cykloidě. Z předchozího popisu vyplývá, že všechny elektrony budou hnány elektromagnetickým polem jedním směrem. Tento problém se řeší použitím kruhových magnetických obvodů v případě planárních magnetronů či využitím tubulárních magnetronů.

- (iv) $\nabla B \parallel B$: Poslední efekt, který využíváme, je případ nehomogenního magnetického pole. V místě, kde jsou siločáry husté, tedy magnetické pole silnější, dochází k odrazu nabitě částice. Magnetický moment je definován jako:

$$\mu_M = \frac{m_e v_{\perp}^2}{B}$$

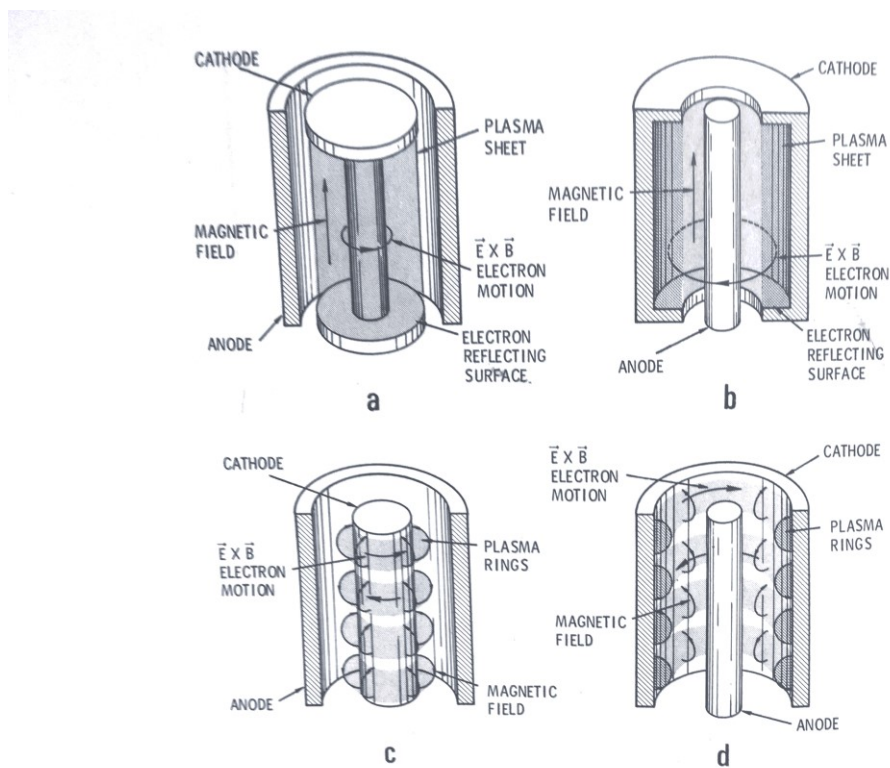
Tato veličina zůstává konstantní, neboť se jedná o adiabatický invariant. Jak se částice dostává do pole o větší magnetické indukci, zvyšuje se také složka rychlosti kolmá k magnetickému poli. Protože magnetické pole nekoná práci, musí zůstat konstantní celková kinetická energie částice. Pokud se tedy zvětšuje složka rychlosti kolmá k magnetickému poli, musí se složka rovnoběžná s magnetickým polem snižovat, až dosáhne nulové hodnoty. V tu chvíli mluvíme o odrazu částice. Tento jev se nazývá magnetickým zrcadlem. Magnetické pole je v našem případě nejsilnější v místě, kde siločáry vstupují do katody a magnetické pole tady brání úniku elektronů ve směru ke katodě.



Obrázek 3 - Schéma magnetického obvodu a magnetického pole na planárním terči pohled z boku (a) a shora (b).

Jak již bylo zmíněno, magnetronové naprašování může probíhat obecněji ve dvou různých konfiguracích: planární a tubulární (cylindrické). Schéma planárního magnetronu je vyobrazeno na obr. 3. Pro tubulární magnetrony existuje mnoho různých konfigurací lišících se umístěním katody a směrem magnetického pole. Základní typy jsou znázorněny na obrázku 4. Tubulární magnetron byl využit již v roce 1921 [25], následně bylo této konfigurace využito pro nanášení tenkých vrstev na substráty různých tvarů [26][27][28][29]. Ovšem až v nedávné době byl poprvé

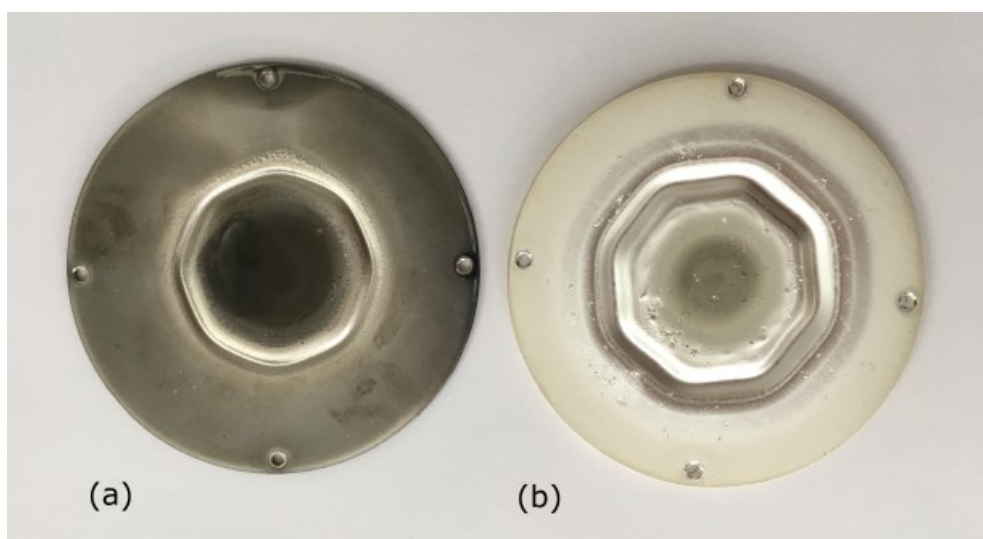
použit i jako zdroj nanočástic v konfiguraci podobné obrázku 4a. V tomto uspořádání je výhodou vznik nanočástic v ose klastrového zdroje a tedy následně snazší manipulace s nanočásticemi [30]. Hlavní nevýhodou tohoto přístupu je, že není možné zajistit chlazení terče. Musí proto být používány jen omezené proudy aby nedošlo k tavbě terče. Byla zkoumána i možnost přípravy heterogenních nanočástic tímto způsobem, terč byl složen z dvou a více zapletených drátků z různých kovů [31]. Také opačný systém byl využit pro přípravu nanočástic, zde se konfigurace podobá schématu na obrázku 4d, ovšem bez magnetů a prostřední anody [32]. V dalším případě byla anoda přítomná jen jako nástavec a bylo aplikováno i magnetické pole, podobně jako na obrázku 4b [33].



Obrázek 4 - Tubulární (cylindrické) magnetrony [24].

Nevýhodou magnetronového naprašování je vznik tzv. erozní dráhy, tedy prohlubně tam, kde se materiál terče odprašuje nejúčinněji, viz obr. 5. Jedná se o místo, kde jsou siločáry paralelní s povrchem terče. Nad novým terčem je magnetické pole slabší a tak je erozní dráha širší, s odprašováním a tedy ztenčováním terče se síla magnetického pole zvětšuje, zmenšuje se gyrační poloměr a erozní dráha se zužuje – profil erozní dráhy je ve tvaru písmene V [34]. Vznik erozní dráhy má za

následek malé využití materiálu terče v porovnání s nemagnetronovým naprašováním.



Obrázek 5- Erozní dráha na terčích používaných při magnetronovém naprašování (a) niklový terč, (b) stříbrný terč.

1. 4. Příprava nanočástic

Jak již bylo zmíněno v úvodu jednou z možností přípravy nanočástic fyzikální cestou je kondenzace z plynné fáze. Tato metoda byla zvolena i v našem případě a proto následuje její detailní popis.

1. 4. 1. Plynový agregační zdroj

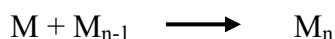
Kondenzace par vedoucí k tvorbě nanočástic využívají takzvané plynové agregační zdroje (gas aggregation source – GAS). Tyto zdroje se dále liší způsobem tvorby par materiálu pro tvorbu nanočástic. Mezi tyto způsoby patří obloukový výboj, laserové vypařování, ohřev Jouleovým teplem a také odprašování.

Již roku 1930 byl představen způsob, který využíval odpařování materiálu zvýšením teploty a následnou agregaci k přípravě tenkých vrstev nanočástic [35]. V další práci byly molekuly a atomy vypařeny do agregační cely chlazené tekutým dusíkem. Do cely byl připouštěn inertní plyn a jeho proud, daný diferenciálním čerpáním aparatury, unášel částice do komory s nižším tlakem, kde byly klastry detekovány [16].

Ukázalo se, že inertní plyn má dvojitý účinek. Ochladzuje atomy, molekuly a klastry a unáší klastry pryč z agregační oblasti. Tohoto se využívá i ve všech dalších plynových agregačních zdrojích. Pro zformování klastrů je nutné, aby z atomů nejprve vznikly dimery. K vytvoření dimeru je nutná trojsrážka, neboť musejí být dodrženy zákony zachování energie a hybnosti, atomy pracovního plynu, nejčastěji argonu, odnášejí přebytečnou energii. Obvykle se tedy jedná o reakci typu:



Následně částice rostou jak dalším navazováním atomů k povrchu, tedy koagulací, tak neelastickými srážkami mezi dvěma částicemi, které jsou obvykle následovány koalescencí. Víceatomární zárodečné klastry už mají dostatek vnitřních stupňů volnosti a tak není potřeba trojsrážka. Obecně lze tyto reakce zapsat jako:



Pro popis složitějšího procesu vzniku klastrů existuje několik teorií. Klasická teorie nukleace popisuje nukleaci zárodků pomocí kapkového modelu, tedy zformování první nevratné rovnovážné fáze na tak dlouho, dokud je systém v dočasném termodynamicky nerovnovážném stavu. Změna Gibbsovy volné energie je dána dvěma členy:

$$\Delta G = 4\pi R^2 \Delta g_{\text{povrch}} - \frac{4}{3} \pi R^3 \Delta g_{\text{objem}}$$

První člen popisující změnu povrchové energie roste s velikostí klastru, s druhou mocninou poloměru kapky R , a působí tedy proti tvorbě zárodků, neboť popisuje povrch, který je nutný vytvořit, zde Δg_{povrch} je volná energie na jednotku povrchu. Druhý člen souvisí s objemem kapky (Δg_{objem} je volná energie na jednotku objemu), závisí na třetí mocnině poloměru a je záporný, energie se tedy získává při vzniku zárodků. V rovnováze, tedy když nedochází ke změně Gibbsovy energie v závislosti na poloměru kapky, dostáváme vztah pro kritický poloměr zárodku:

$$R_{\text{krit}} = \frac{2v\sigma}{k_B T \log S}$$

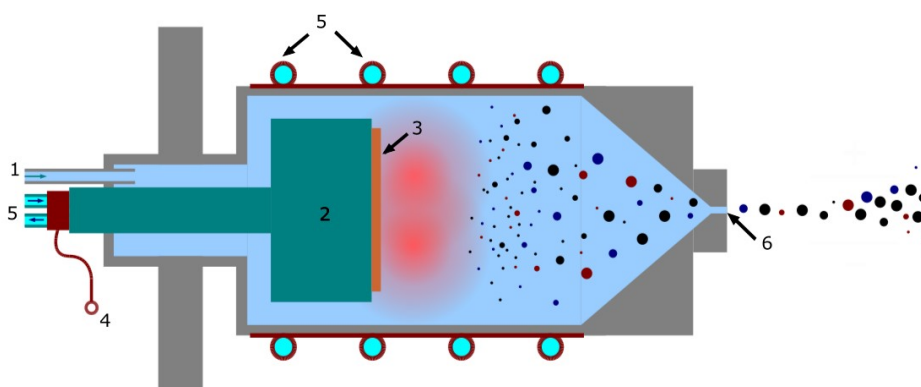
V tomto vztahu v symbolizuje atomový objem, σ povrchové napětí, k_B Boltzmannovu konstantu, T teplotu a S přesycení. Jinak řečeno, pokud zárodek dosáhne tohoto poloměru, dál již spontánně roste. Tato teorie ztroskotává ve chvíli, kdy se bavíme o velmi malých klastrech, neboť teorie uvažuje stejné vlastnosti těchto klastrů, jako má objemový materiál. Ukazuje se, že kapkový model by měl obsahovat další členy,

jako jsou kvantové korekce, oprava hodnoty povrchového napětí pro zakřivené povrchy a další. Alternativní teorií je kinetická nukleační teorie, která řeší problém definice rovnovážného stavu, ale také selhává pro malé velikosti klastrů. Obě tyto klasické teorie dobře popisují vznik molekulárních klastrů, které jsou vázány slabými silami (např. Van der Waalsovou silou). Ovšem pro kovové, kovalentní nebo iontové vazby jsou kritické poloměry ve většině experimentů příliš malé pro klasický popis s makroskopickými veličinami. Existují proto složitější teorie, založené na statistické termodynamice, jako např. Weisskopfův model [36]. Po prvním nukleačním kroku dochází ke kondenzaci, která vede k utvoření nanoklastrů, které jsou již stabilní. Následná koagulace popisuje vznik agregátů z klastrů, které mají poloměr větší než je kritický poloměr. Ke koagulaci dochází při dostatečně velké hustotě klastrů [31].

První plynový agregační zdroj kombinovaný s naprašováním byl představen v roce 1991 Haberlandovou skupinou [37]. Atomy a molekuly odprašené za tlaku 10 – 100 Pa byly v tomto případě ochlazovány srážkami s atomy argonu.

Výhodou oproti vypařování je možnost vytvořit i páry materiálu s vysokou teplotou tání. Naprašování kombinované s plynovým agregačním zdrojem je dnes jedním z nejvyužívanějších způsobů vakuové přípravy nanočástic a jejich vrstev a to i v průmyslu.

Schéma GAS je vyobrazeno na obr. 6. Přívod pracovního plynu (1) se nachází za planárním magnetronem (2), na kterém je umístěn terč (3). Magnetron je připojen ke zdroji stejnosměrného napětí (4). Vodou je chlazen jak vnitřek magnetronu, tak stěny komory (5). Plynový agregační zdroj je ukončen kónusem se štěrbinou (6). V této části dochází ke zhuštění proudu částic a koagulaci. Hotové klastry vylétují štěrbinou do další části aparatury. Námi používaný GAS se od komerčně dostupných, např. Mantis Deposition Ltd., liší hlavně nepřítomností kvadrupólového hmotnostního filtru a diferenciálního čerpání. Kvadrupólový hmotnostní filtr funguje jen za vysokého vakua a proto je nutná přítomnost přídatného diferenciálního čerpání. Tyto doplňky mají za následek významné snížení depoziční rychlosti. Zatímco s komerčními depozičními přístroji je doba depozice monovrstvy nejméně v řádu minut, pomocí námi využívané depoziční aparatury může být monovrstva nanosená i za několik sekund.



Obrázek 6 - Schéma plynového klastrovacího zdroje: (1) přívod pracovního plynu, (2) magnetron, (3) terč, (4) zdroj stejnosměrného napětí, (5) chlazení, (6) výstupní štěrbinina.

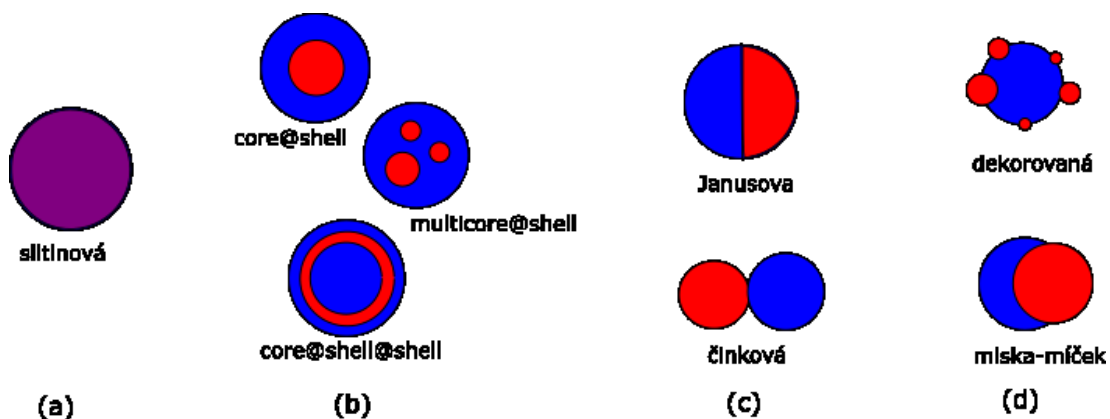
1. 5. Heterogenní nanočástice

Jak již bylo řečeno, nanočástice mají různé aplikačně zajímavé vlastnosti. Lákavé je některé z těchto vlastností zkombinovat. Jednou z možností je vytvořit kompozitní materiál, umístit nanočástice do matrice, tvořené například polymerem. V tu chvíli dojde k synergii vlastností jednotlivých složek [38]. Je možné zvýšit optickou absorpci [39], nebo třeba vytvořit antibakteriální povrch [40].

Další možností je přímo vytvořit nanočástice z několika materiálů, tedy tzv. heterogenní nanočástice. Ukazuje se, že tyto heterogenní nanočástice navíc získávají i některé nové vlastnosti.

Takto je možné získat kombinaci magneto-optických vlastností nanočástic Fe/Au [4], zlepšit elektrokatalytické vlastnosti Pd/Pt nanočástic [41] nebo vyladit optickou absorpci Si@Au pro medicínské aplikace [42]. Navíc stále probíhá studium interakcí mezi komponentami, trvá snaha o porozumění fyzikálním mechanismům, které ovlivňují vznik a vlastnosti heterogenních nanočástic.

Heterogenní nanočástice, tedy nanočástice skládající se z více různých materiálů, mohou zaujímat různé konfigurace, viz obr. 7. První z nich je slitina, tedy směs materiálů. Zajímavé je, že na nanoúrovni může dojít k mísení materiálů, které se v běžných objemech nemísí, např. Au/Rh, Au/Ir [43], Cu/Ag [44] nebo Mo/Cu [45].



Obrázek 7 - Typy heterogenních nanočástic (a) slitina, (b) nanočástice typu core@shell, (c) nanočástice Janusovy a činkové (d) příklady dalších typů nanočástic.

To, jakou z výše uvedených konfigurací nanočástice tvořená z nemísitelných materiálů zaujme, není dáno jen energií výsledného stavu, ale také kinetikou procesu přípravy nanočástic. Záleží na teplotě tání materiálů, poměru množství materiálů, velikosti atomů, kohezní energii a mnoha dalších faktorech. Při přípravě nanočástic z jednoho terče se v plazmatu zároveň vyskytují atomy obou materiálů, dochází ke vzniku kapalné slitiny a při tuhnutí může dojít k segregaci materiálů a dosažení energeticky nejvýhodnější konfigurace [46]. Při přípravě nanočástic z nezávislých terčů dojde k vytvoření nanoklastrů z jednotlivých materiálů a až následně k jejich koalescenci. Obecně platí, že materiály s nižší povrchovou energií mají tendenci pohybovat se k povrchu tvořené nanočástice. Koalescencí za teplot pod teplotami tání je možné získat metastabilní struktury nanočástic [47]. Ve skutečnosti ovšem nestačí brát v úvahu jen povrchovou energii a energii rozhraní, neboť tyto jsou anizotropní a závisí na orientaci mřížky. Rovnovážený tvar nanočástic často není sférický ale polyhedrální. Další komplikací, kterou je nutné vzít v potaz především pro malé nanočástice, jsou jejich hrany a hroty, kde je povrchová energie opět jiná než na krystalových rovinách. V neposlední řadě hraje roli napětí dané rozdílnými velikostmi atomů jednotlivých materiálů [48].

Ukazuje se, že ani struktura hotových nanočástic umístěných na substrát nemusí být stabilní. Po delší době vystavení nanočástic atmosféře, byla pozorována oxidace[49], ale i výraznější změny ve struktuře nanočástic [50][51].

Nejvíce studovanou variantou jsou tzv. core@shell nanočástice, kde jádro je tvořeno jedním materiálem a jeho obal je z jiného materiálu, viz obrázek 7(b). Pro strukturu binární kovové nanočástice jsou rozhodující především kohezní energie (pro atomy z různých skupin tvoří jádro kov s vyšší kohezní energií) a velikost

atomů, resp. Wigner-Seitzův poloměr (pro atomy ze stejné skupiny tvoří jádro kov s menším atomem). Teoreticky je tedy možné určit, jaká konfigurace bude pro dané materiály termodynamicky výhodná [52]. Tyto nanočástice jsou obzvláště zajímavé díky možnosti ochránit jádro slupkou před okolními vlivy, učinit nanočástici biokompatibilní nebo využít synergického efektu či nových vlastností daných vazbami mezi jádrem a slupkou [53]. Obdobami core@shell nanočástic jsou multicore@shell nanočástice, které obsahují v obalu více jader, nebo core@shell@shell nanočástice, kde je původní nanočástice obalená ještě jednou slupkou a mnoho dalších. Příprava těchto nanočástic je možná rozprašováním kompozitního terče. Dalším způsobem je umístit několik magnetronů do jedné agregační komory, magnetrony mohou být navíc vůči sobě posunuté. Materiál z terče, který má před sebou nejdlejší agregační dráhu, pak tvoří zárodky pro heterogenní nukleaci dalších materiálů a stává se jádrem výsledné nanočástice [54].

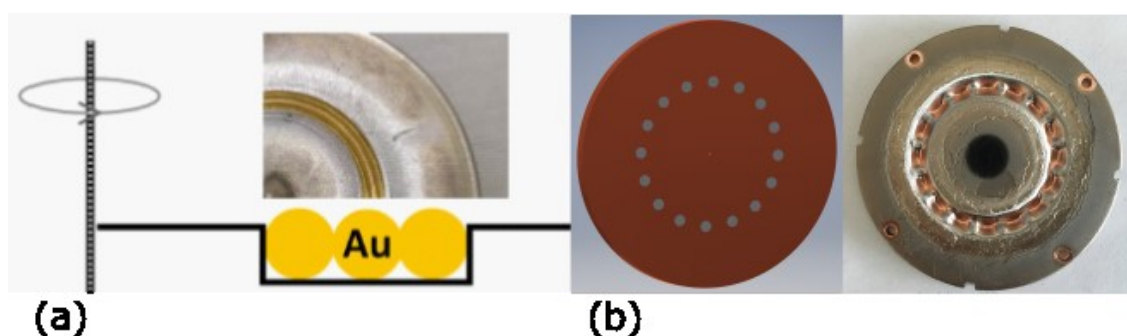
Další skupinou heterogenních nanočástic jsou nanočástice vyobrazené na obrázku 7(c). Zde je zřejmé, že se skládají z původních nanočástic, které jsou mezi sebou propojené buď více – pak se jedná o Janusovy nanočástice [55], či méně tzv. činkové nanočástice [56]. Janusovy nanočástice jsou pojmenovány po Římském bohu začátků, konců a duality, který byl vyobrazován se dvěma obličejí [57]. Potenciálně je možné využít tyto nanočástice jako indikátory lokálních reologických vlastností okolního prostředí nebo například jako pevné surfaktanty (povrchově aktivní látky) pro stabilizaci emulzí a pěn v případě adheze k rozhraní voda-olej [58].

Další pozorované nanočástice jsou pak již kombinací dříve zmíněných skupin, viz obrázek 7(d). Jedná se o dekorované (satelitní), míček-miska nanočástice a další.

Pro přípravu heterogenních nanočástic již bylo vyvinuto mnoho způsobů, které se odvíjejí od možností tvorby nanočástic. Pro způsoby přípravy, které mají jako základ plynový agregační zdroj, je buď možné připravovat nanočástice v jednom agregačním zdroji nebo nanočástice modifikovat po vytvoření. První možnost je odprašování materiálu z několika terčů zároveň. Konfigurace se dvěma i třemi [59] terči již byly úspěšně vyzkoušeny. Parametry, kterými je možné docílit požadované složení a velikost nanočástic, jsou průtok nosného plynu a příkony dodávané jednotlivým magnetronům. Některé aparatury umožňují i posouvat jednotlivé magnetrony vůči sobě a tím měnit agregační dráhu nanočástic [21], jak již

bylo zmíněno u nanočástic typu core@shell. Tyto klastrové zdroje jsou již komerčně dostupné od společností Oxford Applied Research Ltd. a Mantis deposition Ltd.

Druhou možností je využít jen jeden terč, který se složí z více materiálů. Může být použit terč slitinový [60]. Možností je sestavit terč z několika částí různých materiálů [61], nebo do terče z jednoho materiálu umístit drátek [62], viz obr. 8(a), či například zabudovat do terče pelety z jiného materiálu [4][63], viz obr. 8(b). Výsledná struktura nanočástice a její složení jsou pak dány složením terče a podmínkami uvnitř agregační komory. Zásadní problém tohoto přístupu je rozdílná účinnost rozprašování jednotlivých komponent terče. Přesto už i tento přístup byl úspěšný [64].

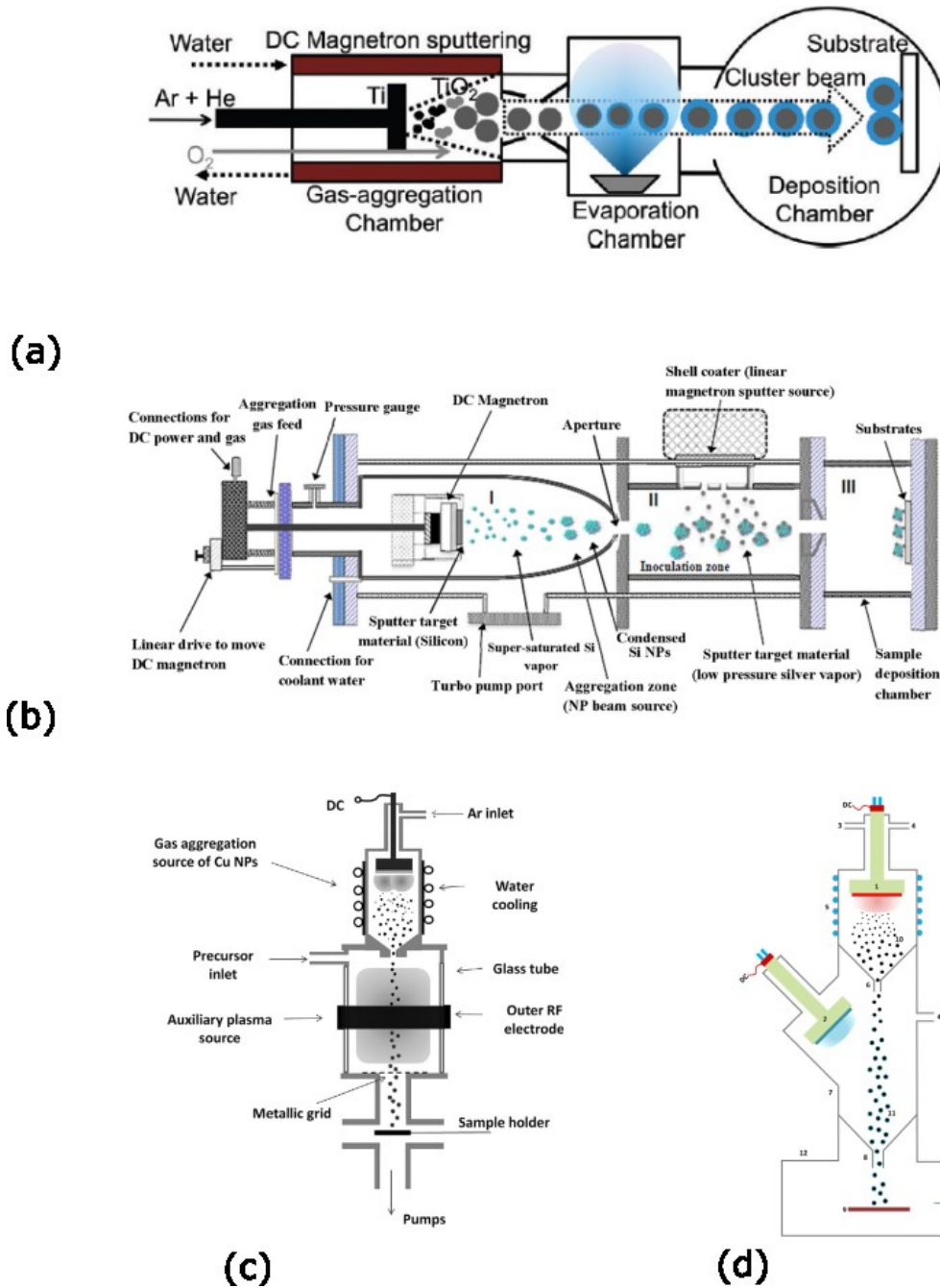


Obrázek 8- Kompozitní terče pro přípravu heterogenních nanočástic (a) terč se zabudovaným zlatým drátkem[62], (b) terč se zabudovaným peletami [63].

Poslední možností je připravit homogenní nanočástice a ty následně za letu modifikovat. Jedním ze způsobů je obalit proletující nanočástice například polymerem. Tento postup byl poprvé aplikován na částice TiO_2 , které byly za letu obaleny vypařovaným parafínem [65], viz schéma na obrázku 9(a). Modifikace také může proběhnout pomocí druhého magnetronu umístěného v oddělené depoziční komoře. První tuto metodu použil Cassidy a kol. [66], v jehož případě byl i druhý magnetron planární a byl umístěn paralelně ke směru letu již vytvořených křemíkových nanočástic v oddělené depoziční komoře, viz obrázek 9(b). Křemíkové nanočástice vytvořené v prvním klastrovacím zdroji byly potaženy nanočásticemi stříbra při průletu druhou depoziční aparaturou a výsledkem byly křemíkové nanočástice dekorované stříbrnými nanoklastry.

Na KMF již úspěšně proběhla modifikace hotových nanočástic dvěma způsoby. V jednom případě byly hotové proletující Cu nanočástice obalovány polymerem pomocí plazmové polymerace [67] a v druhém byl použit druhý planární

magnetron pro nanosení obalové vrstvy Ti na Ni jádra [68]. Schéma těchto aparatur jsou na obrázcích 9(c), resp. 9(d).



Obrázek 9 - Schémata použitých aparatur pro přípravu heterogenních nanočástic za použití plynového agregačního zdroje (a) aparatura Balasubramaniana a kol. [65] (b) aparatura Cassidyho a kol. [66] (c) aparatura Kyliána a kol. [67] (d) aparatura Hanuše a kol. [68].

1. 6. Cíle práce

Tato diplomová práce si klade následující cíle:

1. Seznámit se s problematikou přípravy nanočástic pomocí plynového agregačního zdroje.
2. Seznámit se s používaným experimentálním vybavením.
3. Modifikovat nanočástice připravené v agregačním zdroji s planárním magnetronem pomocí tubulárního naprašovacího systému a provést jejich základní charakterizaci.
4. Otestovat možnost přípravy nanočástic pomocí tubulárního naprašovacího systému.

2. Popis aparatury a diagnostických technik

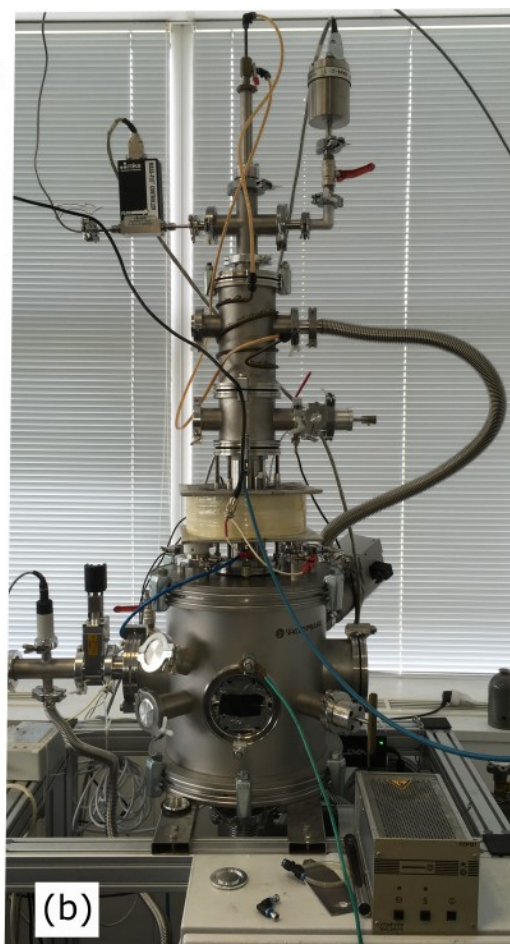
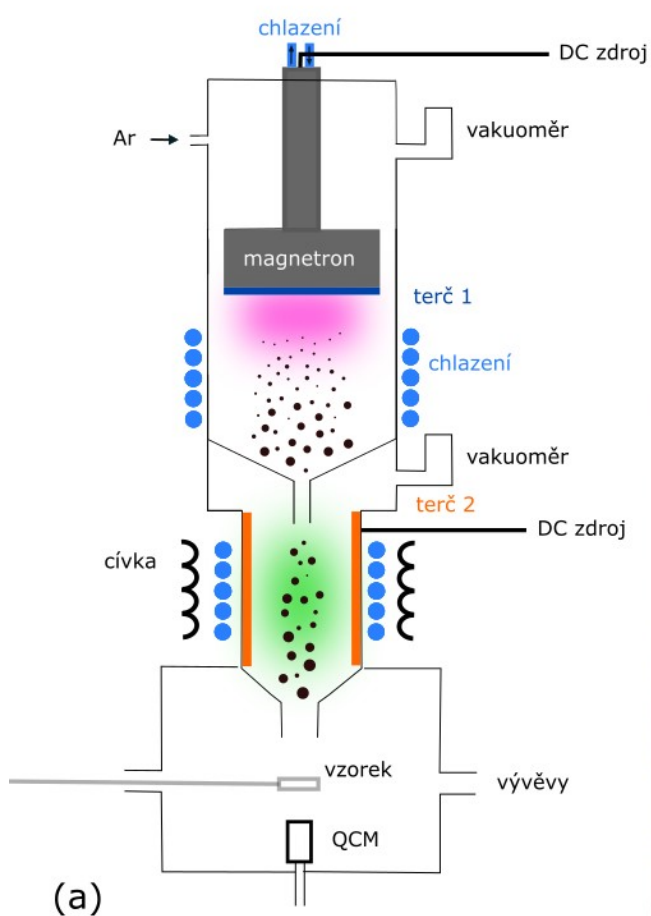
2. 1. Aparatura pro přípravu a modifikaci nanočástic

Schéma použité aparatury je znázorněno na obr. 10(a), na obrázku 10(b) se nachází fotografie.

V horní části aparatury se nachází přívod nosného plynu, argonu. Plyn proudí přes regulátor průtoku MKS, kterým je možné průtok nastavit na požadovanou hodnotu. Průtok plynu je udáván v jednotkách sccm, tedy cm^3/min za standardní teploty a tlaku. Dále se zde nachází kapacitní vakuoměr (MKS Baratron). Pod těmito měřáky se nachází GAS, který je detailněji vyobrazen na obr. 6, v části 1. 4. 1. GAS se skládá z planárního magnetronu o průměru 81 mm, vodou chlazené agregační komůrky o vnitřním průměru 100 mm a výstupního kónusu zakončeného štěrbinou. Magnetron byl napájen stejnosměrným zdrojem Pinnacle 3000 od Advanced Energy. Ve stěně agregační komůrky je umístěno okénko, kterým je možné pozorovat výboj. Výstupní štěrbina má v našem případě průměr 4 mm pro experimenty s Ni nanočásticemi, resp. 3 mm pro Ag nanočástice a v obou případech shodnou délku 20 mm. Systém umožňuje nastavení agregační délky, v tomto případě byla pro všechny experimenty zvolena shodně 12 cm. Celá sestava GAS je připojena na tubulární systém. Tubulární systém je opět chlazen vodou a je připojen ke zdroji stejnosměrného napětí, v tomto případě MDX 500 od Advanced Energy. Uvnitř je umístěn měděný terč o vnějším průměru 50 mm a tloušťce 2,5 mm, délka terče je 165 mm. Okolo tubulárního systému je umístěna cívka o vnitřním průměru 140 mm a výšce 100 mm, která umožňuje generovat magnetické pole uvnitř systému v rozmezí 0 - 36,5 mT. Také uvnitř tohoto systému je měřen tlak pomocí vakuoměru Pfeiffer RPT 100. Tubulární systém je zakončen výstupní štěrbinou tentokrát o průměru 7 mm a délce 60 mm. Skrz tuto štěrbinou jsou nanočástice vyfukovány do depoziční komory. Různé průměry štěrbin byly použity k nastavení vhodného tlaku v aparatuře nezávisle na průtoku pracovního plynu.

Do depoziční komory je pomocí tzv. load locku umístěn substrát, na který jsou deponovány nanočástice. V našem případě jsou jako substráty většinou používány křemíkové destičky o rozměrech zhruba $1 \times 1 \text{ cm}^2$, pro optická měření využíváme skleněných podložních sklíček, nebo speciálních křemenných skel.

Pro transmisní elektronovou mikroskopii (TEM) jsou nanočástice deponovány na speciální síťky. Naproti výstupní šterbině je umístěn krystalový měřič tloušťek (QCM), před kterým je umístěna otočná clona pro odstínění svazku nanočástic. Celá aparatura je čerpána pomocí turbomolekulární vývěvy, která je předčerpávána scroll vývěvou.



Obrázek 10 – Používaná aparatura (a) schéma, (b) fotografie.

2. 2. Charakterizace výboje

2. 2. 1. Optická emisní spektroskopie

V plazmatu probíhají procesy, při kterých dochází k emisi fotonů. To má za následek, že plazma svítí a vyzářené fotony mohou být detekovány a zároveň změřena jejich vlnová délka, resp. energie. Na tomto principu pracuje optická emisní spektroskopie (OES). Ze změřených energií můžeme určit jaké excitované atomy a molekuly se v plazmatu nacházejí, neboť energie přechodů mezi elektronovými hladinami jsou typické pro daný atom či molekulu. Tato metoda je velice rychlá a neovlivňuje plazma, ovšem dává nám informace jen o atomech a molekulách, které se v plazmatu nacházejí v excitovaném stavu, jak vyplývá z principu metody.

Zařízení se skládá z optického vlákna a spektrometru, v našem případě byl použit spektrometr AvaSpec (Avantes). Spektrum bylo měřeno dvěma spektrometry s rozsahy 390 – 630 nm a 650 – 850 nm, aby se v intervalech nacházeli intenzivní a nepřekrývající se čáry argonu a mědi. Integrační čas byl vždy nastavován tak, aby nedošlo k saturaci nejsilnější čáry ve spektru. Před samotným měřením bylo vždy změřeno pozadí naměřené bez výboje, které bylo následně automaticky odečítáno od naměřených spekter

2. 2. 2. Měření termokamerou

Všechny formy hmoty při teplotách vyšších než je absolutní nula vyzařují tepelné záření. Intenzitu záření popisuje Stefan-Boltzmannův zákon. Tento zákon říká, že intenzita záření roste se čtvrtou mocninou teploty tělesa. Toho využívá termokamera, která měří integrální intenzitu v určité části infračerveného spektra. Pomocí termokamery je možné rychle a snadno změřit přibližnou teplotu i těžko dostupné plochy. Pokud měříme jiné než absolutně černé těleso, je třeba znát také jeho emisivitu, tedy poměr mezi intenzitou záření měřeného povrchu a absolutně černého tělesa. Dalším faktorem, který vnáší do měření nepřesnost je schopnost vzorku odrážet tepelný paprsek, kamera není schopná rozlišit či se jedná o vlastní teplo vyzařované tělesem či jen o okolní teplo odražené měřeným objektem. Pro kalibraci kamery je nutné také zadat aktuální relativní vlhkost vzduchu a teplotu okolního vzduchu. Z těchto důvodů je nutné považovat měření jen za přibližné. Výstupem získaným pomocí termokamery je infračervený snímek měřené oblasti. K měření byla použita termokamera SEEK thermal s rozsahem -40°C až 330°C .

2. 2. 3. Měření termočlánkem

Výraznou nevýhodou metody je v našem případě skutečnost, že dochází k ovlivnění plazmatu, protože termočlánek je nutné umístit přímo na místo měření. V plazmatu tedy figuruje jako nová anoda a tím dochází ke změnám v měřeném výboji. Zároveň nám měření zkresluje na termočlánek dopadající elektronový proud.

2. 3. Analýza nanočástic

2. 3. 1. Rentgenová fotoelektronová spektroskopie

K analýze chemického složení povrchů používáme rentgenovou fotoelektronovou spektroskopii (X-ray photoelectron spectroscopy - XPS). Jedná se o metodu povrchovou, informaci dostáváme z hloubky maximálně 10 nm. Pomocí rentgenového zdroje je vzorek ozařován monoenergetickými rentgenovými paprsky. Díky fotoelektrickému jevu vyraží tyto paprsky ze vzorku elektrony a ty jsou následně detekovány a analyzovány. Detekujeme jejich množství a kinetickou energii E_k . Ze znalosti energie rentgenového fotonu E_{foton} , kterým je vzorek ozařován a výstupní práce detektoru φ můžeme určit vazebnou energii elektronu E_{vaz} , protože za předpokladu, že vyražený elektron neutrpí cestou žádné další energetické ztráty, platí:

$$E_{vaz} = E_{foton} - (E_k + \varphi)$$

Tato energie je charakteristická pro elektrony z vnitřních slupek jednotlivých atomů. Energie detekovaných elektronů tedy vypovídá o chemickém složení vzorku. Jedná se navíc o kvantitativní metodu, poměry ploch píků od jednotlivých prvků po započtení korekčního faktoru odpovídají zastoupení daného prvku na povrchu analyzovaného vzorku. Na základě malých energetických posunů je navíc možné určit i vazebný stav, v jakém se daný prvek nachází.

Používali jsme zařízení sestavené z rentgenky XR50 s duální anodou od firmy Specs. K měření byla využita Al K α čára o energii 1486,61 eV. Elektrony byly analyzovány pomocí hemisférického analyzátoru SpecsPhoibos 100 s pětikanálovým detektorem. Pro každý vzorek bylo změřeno přehledové spektrum, tedy 1 sken v rozmezí 0 – 1100 eV, s krokem 0,5 eV a energií prošlých elektronů (pass energy) 40 eV. Následně byla měřena spektra vysokého rozlišení pro jednotlivé píky, tedy 10 skenů s krokem 0,05 eV a pass energy 15 eV. Na zpracování byl použit

software CasaXPS. Nevýhodou této metody je nutnost pracovat ve vakuu a tedy časově náročnější měření a to, že neumožňuje měřit složení v celém objemu nanočástic.

2. 3. 2. *UV – Vis spektroskopie*

Pomocí UV-Vis spektroskopie je možné měřit optickou propustnost nebo absorpci vzorků v rozsahu vlnových délek viditelného a ultrafialového záření. V tomto oboru dochází ke změnám elektronového stavu molekul, tedy obsazení orbitalů. Pro vyvolání těchto změn je potřeba dodat přesné množství energie. Spektroskopie tedy spočívá v měření spektra po průchodu paprsku vzorkem a jeho porovnáním se spektrem referenčního paprsku, v jehož cestě není umístěn vzorek.

Pro kvantitativní analýzu založenou na měření absorbance vzorků je základem Lambert-Beerův zákon, který říká, že absorbance je úměrná počtu absorbujících molekul a také, že procento absorbovaného záření nezávisí na intenzitě záření.

Vzorky je třeba připravit na křemenné sklo, neboť to má minimální absorpci i u nižších vlnových délek. V našem případě provádíme měření spektrometrem Hitachi U-2910. Spektrometr umožňuje měřit v rozsahu 192 – 1100 nm a měříme transmitanci, tedy poměr intenzity prošlého světla určité vlnové délky ku intenzitě původního paprsku.

2. 3. 3. *Skenovací elektronová mikroskopie*

Skenovací elektronový mikroskop (SEM) využívá k zobrazení vzorku urychlené elektrony. Urychlovací napětí je 0,2 - 40 kV. Elektronovým svazkem elektromagnetické čočky skenují povrch vzorku a detektory umístěnými nad vzorkem jsou sbírány elektrony. Detektor zpětně odražených elektronů je nedaleko osy mikroskopu a obraz poskládaný ze signálů v jednotlivých bodech skenování nám dává i informaci o materiálovém kontrastu, těžší atomy rozptylují více elektronů, lehčí méně. Další elektrony, které detekujeme pomocí detektoru dále od vzorku, jsou sekundární elektrony, tedy elektrony vyražené z atomů vzorku. Jejich energie je daleko nižší než energie primárních elektronů a proto se ze vzorku dostanou jen elektrony vyražené z povrchové vrstvy vzorku. Obraz daný signálem těchto elektronů vypovídá více o morfologii povrchu.

Dalším obvyklým přídatným vybavením mikroskopu je detektor fotonů pro analýzu prvkového složení vzorku. Elektrony z dopadajícího svazku dodají energii elektronům v elektronových obalech atomů vzorku a ty přeskocí na vyšší energetickou hladinu. Přeskok zpět doprovází vyzáření fotonu o energii charakteristické pro daný přechod. Díky detektoru, který rozliší energie přiletujících fotonů, můžeme určit z jakých atomů se vzorek skládá. Odtud také název pro metodu – energiově rozlišená rentgenová (Energy-dispersive X-ray – EDX) spektroskopie. Informace o složení pochází z hloubky zhruba 1 μm , pro nás to znamená informaci o složení nanočástic v objemu. Měření probíhalo na mikroskopu Tescan Mira III.

2. 3. 4. *Transmisní elektronová mikroskopie*

Studium heterogenních nanočástic výrazně komplikuje nesnadná analýza jejich struktury. Pro určení složení jednotlivých nanočástic již nemá dostatečné rozlišení elektronový mikroskop skenovací, je nutné použít transmisní. Zásadní rozdíl je v urychlovacím napětí elektronů, pro transmisní elektronový mikroskop (TEM) se jedná o 200 – 300 kV. S větší energií elektronů se snižuje jejich vlnová délka a roste rozlišení mikroskopu. Pro přípravu vzorků v našem případě využíváme zlaté sítě s uhlíkovou krajkou (lacey carbon), případně děrovanou uhlíkovou blánou (holey carbon), na které nadeponujeme méně než monovrstvu nanočástic.

TEM může pracovat v několika módech. Vzorek můžeme pozorovat buď ve světlém nebo tmavém poli. Záleží na tom, zda si pro zobrazení vybereme svazek elektronů prošlý nebo difraktovaný. Pro dosažení atomárního rozlišení je nutné využít interferenční kontrast, který vzniká interferencí primárního a difraktovaných svazků na atomových rovinách, tomuto zobrazení se říká transmisní elektronová mikroskopie vysokého rozlišení (high resolution TEM – HRTEM). Ve chvíli kdy svazkem skenujeme vzorek, podobně jako při použití skenovacího elektronového mikroskopu, mluvíme o skenovací transmisní elektronové mikroskopii (STEM).

Pomocí TEM lze také určovat chemické složení vzorku. Stejně jako v případě SEM se využívá EDX detektoru, nástroj který má TEM navíc, je vysokoúhlový prstencový detektor umístěný pod vzorkem. Při skenovacím módu mikroskopu můžeme zároveň získávat obraz se Z–kontrastem, který vzniká po zpracování signálu z prstencového detektoru, na který dopadají nepružně rozptýlené elektrony. Tomuto zobrazení se říká vysokoúhlové prstencové tmavé pole (HAADF).

Měření pomocí TEM je velmi časově náročné kvůli tepelným pohybům a nutnému seřízení mikroskopu před měřením. V našem případě byl používán elektronový mikroskop Jeol 2200FS vybavený detektorem Centurio Large Angle SDD-EDX.

2. 3. 5. Rentgenová difrakce

O krystalové struktuře vzorků se můžeme dozvědět pomocí rentgenové difrakce, (X-ray diffraction – XRD). Tato metoda je založena na elastickém rozptylu fotonů na elektronech a následné interferenci elektrony vyzářených elektromagnetických vln. Vlny interferují konstruktivně pokud je splněn Braggův zákon:

$$2d \sin\theta = n \lambda$$

V této rovnici d značí vzdálenost difrakčních rovin, θ úhel dopadu, n je celé číslo a λ vlnová délka použitého záření. Ze znalosti vlnové délky můžeme pro různé úhly dopadu určit mezirovinné vzdálenosti krystalových rovin ve vzorku. Měření výrazně komplikuje fakt, že naše vzorky jsou polykrystalické až amorfni a obsahují několik fází najednou.

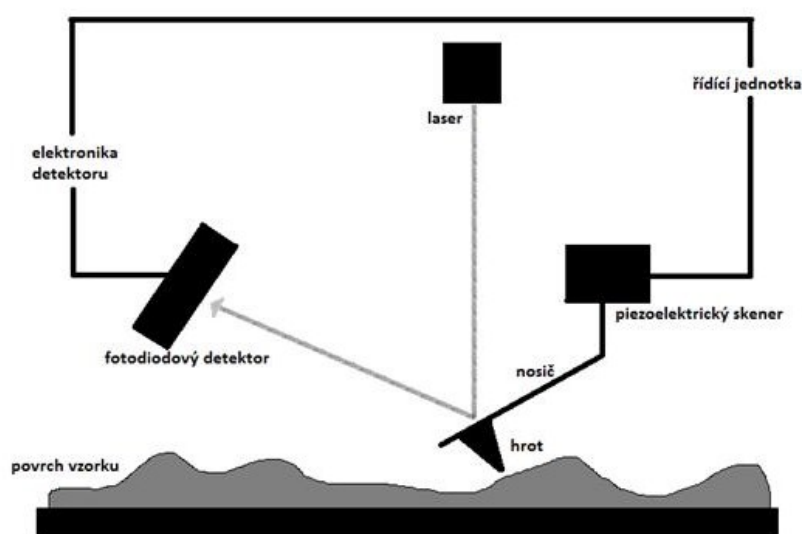
Naše vzorky byly měřeny na aparatuře Rigaku SmartLab. K měření byla použita Cu rentgenka s rotující anodou a 2D detektor Hypix 3000.

2. 3. 6. Mikroskopie atomárních sil

Pomocí mikroskopie atomárních sil (atomic force microscopy – AFM) je možné studovat morfologii vzorku. Nad povrchem vzorku se pomocí piezoelektrického polohovacího zařízení posouvá pružné raménko, tzv. cantilever, na kterém je umístěn velmi ostrý hrot. Přesná poloha a také ohnutí cantileveru jsou snímány laserem, viz schéma na obrázku 11. Na hrot působí meziatomární síly a z informací získaných o jeho pohybu je následně sestavován třírozměrný obraz povrchu. Mikroskop může pracovat ve dvou módech. Jedná se o mód kontaktní a semikontaktní, v prvním případě je hrot v přímém kontaktu se vzorkem, v druhém osciluje v konstantní vzdálenosti nad vzorkem. My jsme pracovali ve druhém zmíněném módu. Jeho výhodou je, že získáváme maximum informací a oproti kontaktnímu módu je nižší pravděpodobnost, že dojde k poškození hrotu. Hrot je rozvibrován s frekvencí blízké jeho vlastní a my měříme změnu amplitudy a fáze

kmitů v důsledku interakce s povrchem vzorku. Takto po řádkách skenujeme vybranou část vzorku.

V našem případě bylo mikroskopie atomárních sil využito k měření tloušťky nadeponovaných vrstev potažmo k určení depoziční rychlosti tubulárního systému. Na podložním sklíčku jsme vytvořili masku z acetátu celulózy a následně jsme na takto upravený substrát nadeponovali zkoumanou vrstvu. Po odstranění masky jsme pomocí AFM změřili výšku vytvořeného schodu, tedy tloušťku vrstvy Cu. Měření probíhalo na mikroskopu NTEGRA od firmy NT-MDT pomocí sond Multi75A1-G od výrobce BudgetSensors s poloměrem hrotu menším než 10 nm, cantileverem s rezonanční frekvencí 75 kHz a tuhostí 3 N/m.



Obrázek 11- Schéma mikroskopu atomárních sil.

2. 3. 7. Krystalový měřič tloušťky

Pro měření depoziční rychlosti se využívá metoda kmitajícího křemenného krystalu (quartz crystal microbalance – QCM). Destička z AT řezu krystalu křemene opatřená na protilehlých stranách elektrodami je zapojena do oscilačního obvodu. Pro frekvenci vlastních kmitů destičky, při tloušťce krystalu t platí:

$$f = \frac{v_p}{2t}$$

zde v_p značí rychlost příčných elastických vln. Při depoziaci vzroste tloušťka krystalu a tím pádem podle plochy krystalu a hustoty nadeponovaného materiálu i hmotnost krystalu. Dojde ke změně vlastní frekvence kmitů krystalu, kterou detekujeme pomocí oscilačního obvodu. Předpokladem pro přesné měření je podobnost

mechanických vlastností deponovaného materiálu a krystalu, pro měření depoziční rychlosti polymerních látek a zejména pak nanočásticových vrstev je tedy měření jen velmi přibližné, v případě depozice kovů je ale velmi přesné. Měřením ovšem získáváme informaci o hmotnosti materiálu nadeponovaného na plochu krystalu, což ztěžuje interpretaci zejména při sledování depoziční rychlosti nanočástic.

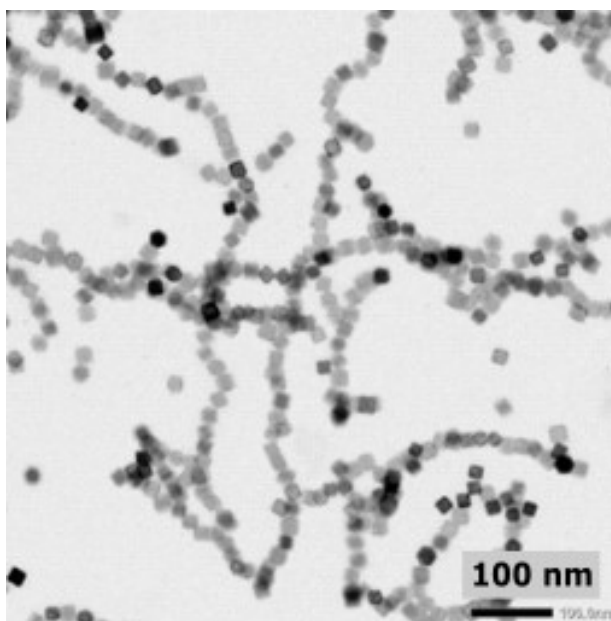
3. Výsledky

3. 1. Produkce nanočástic pomocí GAS

3. 1. 1. Fe nanočástice

Prvním testovaným materiálem pro přípravu nanočástic bylo železo. Důvodem jsou aplikačně zajímavé magnetické vlastnosti železných nanočástic [4]. Při optimalizaci depozičních podmínek se ukázalo, že v našem systému nejsme schopni nastavit stabilní depoziční podmínky. Tvorba nanočástic byla silně závislá na přítomnosti stopového množství nečistot v systému. Vzhledem k záměru s hotovými nanočásticemi dále pracovat jsme od tohoto materiálu i přes jeho aplikační potenciál upustili.

Připravené nanočástice jsou zachyceny pomocí TEM na obr. 12. Jedná se o nanokrychličky, jejichž tvorba je již v literatuře popsána [69]. Na obrázku 12 je také zachycena tvorba řetízků skládajících se z jednotlivých nanočástic, ta je dána pravděpodobně jejich magnetickými vlastnostmi.



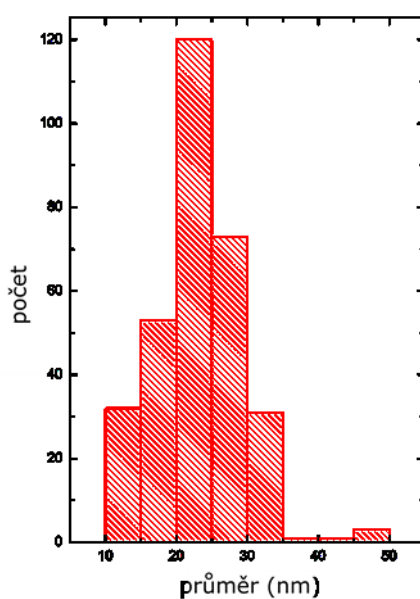
Obrázek 12 - TEM snímek řetízků Fe nanočástic.

3. 1. 2. Ni nanočástice

Niklové nanočástice vykazují podobně jako železné nanočástice magnetické vlastnosti [70] a proto byl nikl dalším zvoleným materiálem. Provedli jsme optimalizaci podmínek pro přípravu Ni nanočástic. SEM měření ukázalo, že tvar a velikost nanočástic jsou ve zkoumaném rozsahu téměř nezávislé na průtoku pracovního plynu a tedy na tlaku v agregaci komoře. Taktéž vliv magnetronového proudu v rozmezí 250-400 mA měl na výslednou velikost nanočástic jen zanedbatelný vliv. Vzhledem k tomu, že jsme již při magnetronovém proudu 250 mA, což je minimum, které lze s použitým DC zdrojem nastavit, dosáhli dostatečné depoziční rychlosti nanočástic, rozhodli jsme se s ohledem na životnost Ni terče deponovat za následujících podmínek:

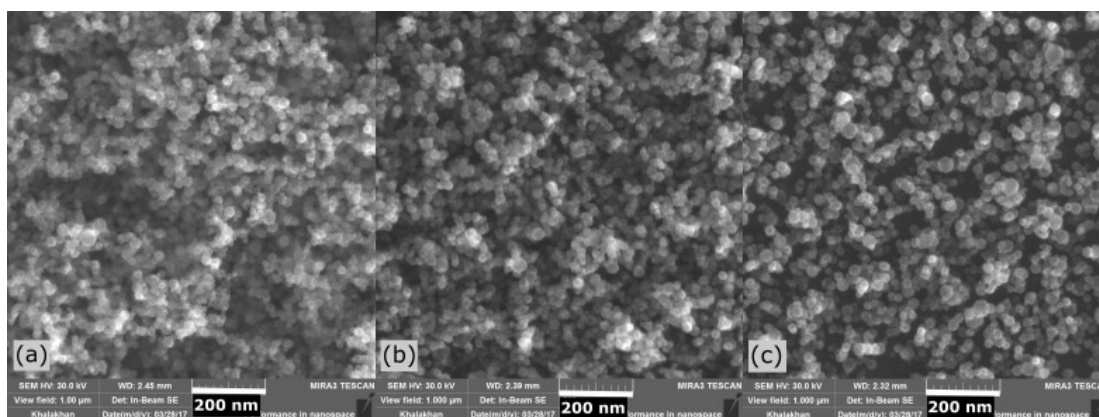
- magnetronový proud 250 mA,
- průtok Ar 5 sccm,
- štěrba v GAS \varnothing 4 mm
- tlak v GAS 37 Pa,
- tlak v tubulárním systému 13 Pa.

Nanočástice připravené za těchto podmínek mají sférický tvar a střední průměr 23 nm. Distribuce velikostí nanočástic byla určena pomocí softwaru Solarius particles ze snímků ze SEM, viz graf 1.

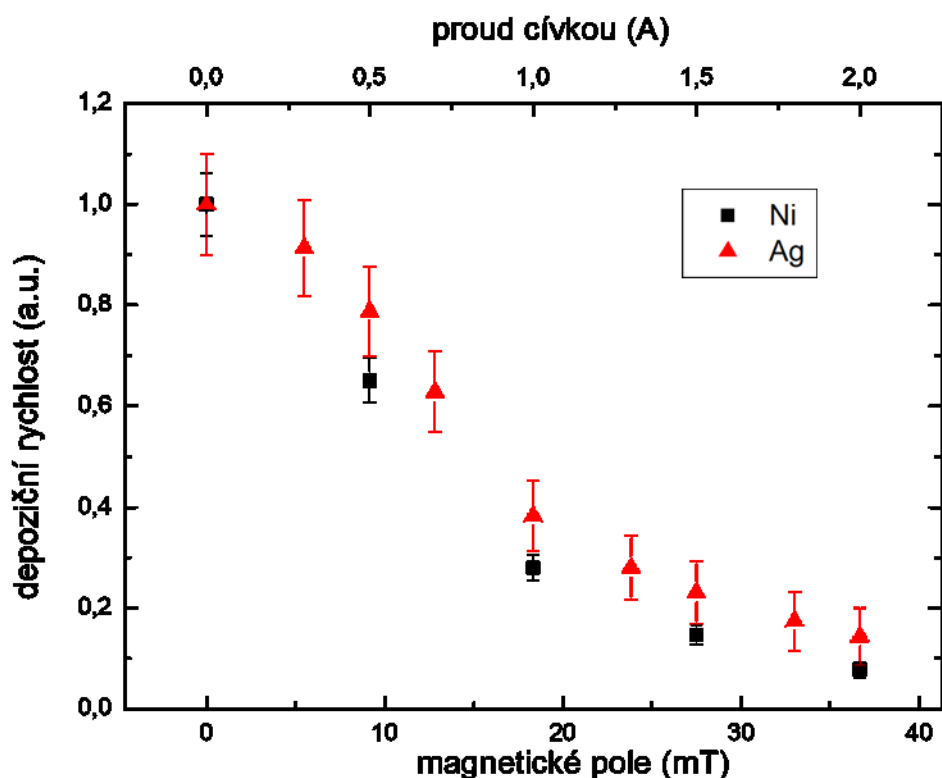


Graf 1- Distribuce velikostí Ni nanočástic určena ze SEM snímků pomocí softwaru Solarius particles.

Jako první jsme zkoumali vliv magnetického pole na proletující nanočástice. Část nanočástic vylétujících z GAS je nabitých záporně, část kladně a některé vylétující nanočástice jsou neutrální [71][72]. Magnetické pole má vliv na dráhu nabitých částic. Naměřená závislost depoziční rychlosti na magnetickém poli v tubulárním systému je vynesena v grafu 2. Magnetické pole měníme nastavením proudu cívkou, která je umístěna okolo tubulárního systému, viz schéma aparatury, obr. 10. Proudu cívkou odpovídá horní x-ová osa grafu 2. Pokles depoziční rychlosti je dán odklonem nabitých nanočástic v magnetickém poli od osy tubulárního systému a jejich následným záchytem na stěnách aparatury. Lze tedy předpokládat, že při silnějším magnetickém poli prolétnou jen neutrální nanočástice. Detailní popis a rozbor působících sil na nanočástice je ovšem nad rámec této diplomové práce. Z obrázků SEM plyne, že při separaci neutrálních nanočástic nedochází k výrazné změně tvaru ani velikosti deponovaných nanočástic, viz obr. 13. Je nutné podotknout, že ve chvíli spuštění tubulárního systému a zažehnutí plazmatu v něm se situace opět změní.



Obrázek 13 - SEM snímky Ni nanočástic připravených (a) bez magnetického pole v tubulárním systému, po průletu magnetickým polem v tubulárním systému o velikosti (b) 18,3 mT (c) 27,5 mT.



Graf 2 - Závislost depoziční rychlosti Ni a Ag nanočástic připravených v GAS na velikosti magnetického pole v tubulárním systému, daného proudem procházejícím cívkou.

3. 1. 3. Ag nanočástice

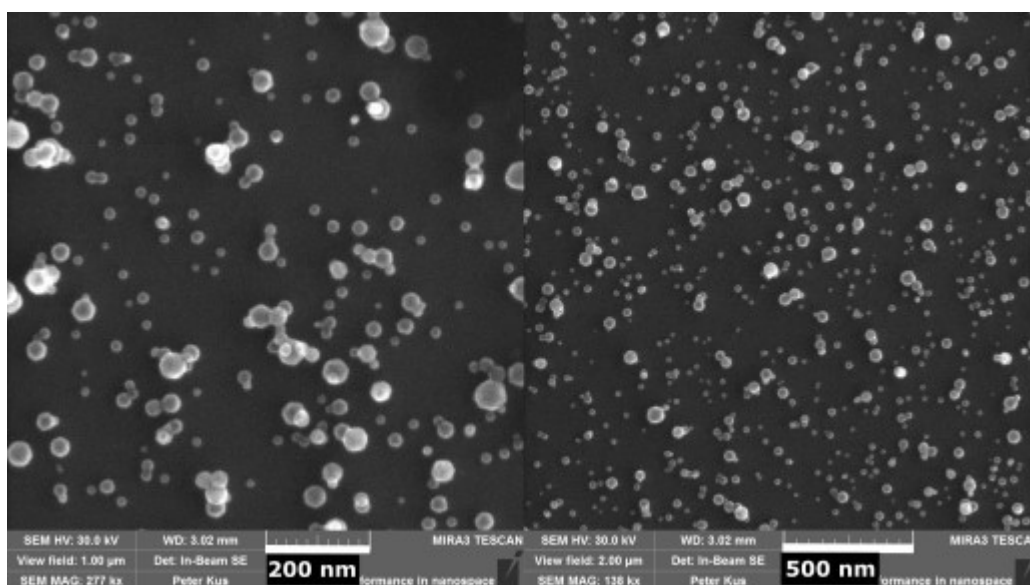
Tento materiál byl zvolen pro svou známou nemísitelnost s mědí a zároveň pro dobře popsany postup přípravy Ag nanočástic a dostatek dostupné literatury pro kombinaci materiálů Ag/Cu. Dalším důvodem je velký rozdíl mřížkových konstant obou materiálů a výrazně odlišná atomová hmotnostní čísla, což jsou faktory usnadňující materiálovou analýzu vzorků.

Podobně jako v případě Ni nanočástic proběhla optimalizace depozičního procesu nanočástic. Optimální depoziční podmínky za použití stříbrného terče byly stanoveny:

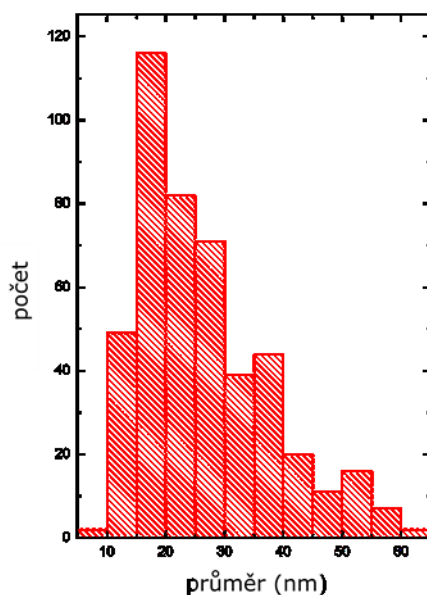
- magnetronový proud 300 mA,
- průtok Ar 4 sccm,
- štěrbina v GAS \varnothing 3 mm
- tlak v GAS 48 Pa,
- tlak v tubulárním systému 12 Pa.

Nanočástice připravené za těchto podmínek jsou zachyceny na SEM snímcích na obr. 14. Průměrná velikost nanočástic je 26 nm, ovšem jak je patrné i ze SEM snímků, polydisperzita nanočástic je větší než tomu bylo u Ni nanočástic. Distribuce velikostí nanočástic byla opět určena pomocí softwaru Solarius particles a je vynesena v grafu 3.

Vliv magnetického pole na proletující Ag nanočástice, potažmo na depoziční rychlost je znázorněn v grafu 2, společně s nanočásticemi Ni.



Obrázek 14 - Ag nanočástice připravené za optimálních podmínek, SEM snímky pro dvě různá zvětšení.



Graf 3 - Distribuce velikostí Ag nanočástic určena ze SEM snímků pomocí softwaru Solarius particles.

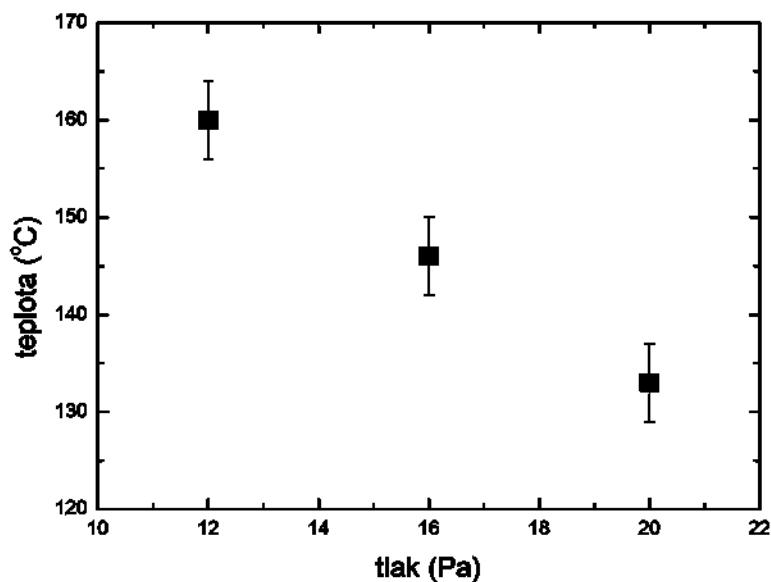
3. 2. Tubulární systém

V tubulárním systému byl při všech experimentech umístěn měděný terč. Měď má velkou rozprašovací účinnost a není problém z tohoto materiálu vyrobit terč ve tvaru trubky. Vzhledem k tomu, že při použití tubulárního systému bylo často využíváno i magnetické pole generované externí cívkou, jedná se v tu chvíli vlastně o tubulární magnetron popsany v části 1. 3. Proto budeme dále používat i pojem tubulární magnetron, a to i v případě, že během experimentu bude magnetické pole vypnuté.

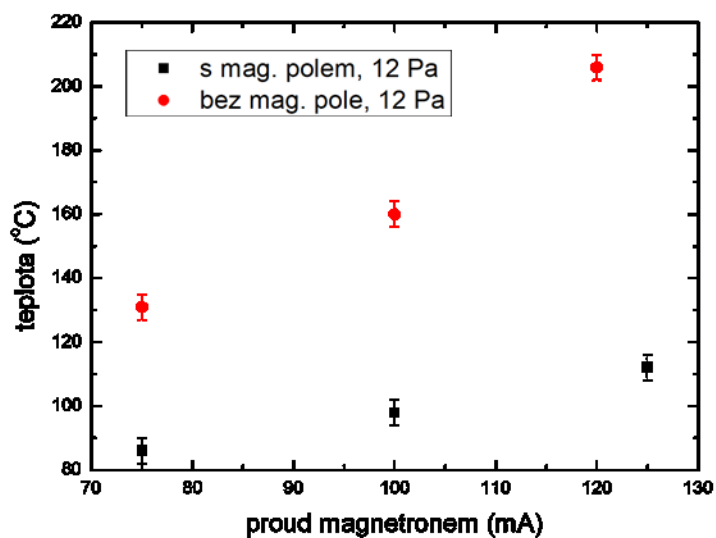
Důležitým parametrem charakterizujícím tubulární magnetron je teplota v něm. Pomocí termokamery jsme změřili teplotu stěn aparatury a nechlazeného testovacího vzorku umístěného do aparatury pro různé proudy procházející tubulárním magnetronem. Nejvyšší naměřená teplota byla 43°C a to po ustálení systému za proudy protékajícího tubulárním magnetronem 800 mA. Při běžně používaných prouděch tubulárním magnetronem do 200 mA teploty nepřesáhly 36°C.

Teplota plynu v aparatuře byla určena pomocí termočlánku umístěného zhruba doprostřed tubulárního systému. Byla měřena teplota ustáleného stavu

systemu. Závislost teploty na tlaku v aparatuře je vynesena v grafu 4. Pro vyšší tlak, tedy větší průtok pracovního plynu Ar, teplota klesá, neboť je termočlánek efektivněji chlazen. Dále byly naměřeny závislosti teploty na proudu dodávaného tubulárnímu magnetronu při konstantním tlaku 12 Pa. Tyto závislosti byly naměřeny pro podmínky bez přítomnosti magnetického pole a s magnetickým polem, při kterém byla pozorována anomální hodnota depoziční rychlosti, tedy za tzv. „optimálních“ depozičních podmínek, viz sekce 3. 3. 2. Výsledky měření jsou vyneseny v grafu 5. Pro zvětšující se dodávaný proud roste napětí na magnetronu a roste také teplota plynu v něm. Při zapnutí magnetického pole dojde k poklesu napětí na terči a z grafu 5 plyne, že také teplota plynu uvnitř systému poklesne.



Graf 4 - Závislost teploty plynu v tubulárním systému, měřené termočlánekem, pro různé hodnoty tlaků, daných průtokem pracovního plynu.

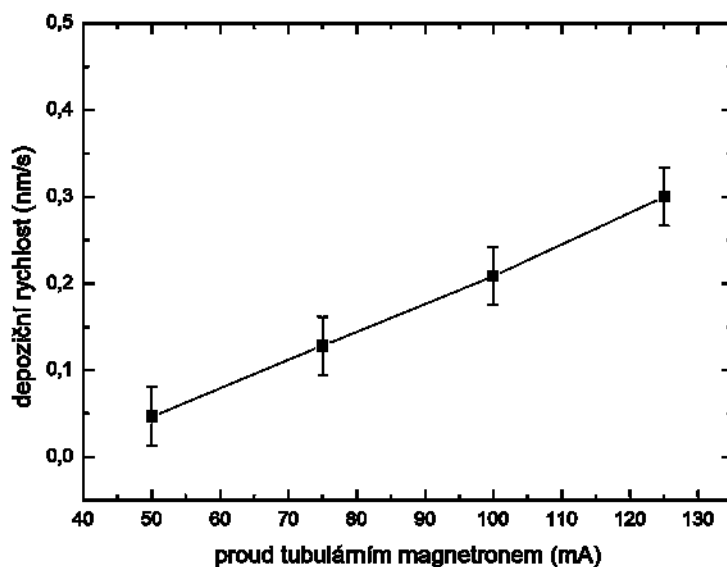


Graf 5 - Závislost teploty plynu v tubulárním systému měřené termočlánkem na proudu dodávaného tubulárnímu magnetronu, pro případ bez zapnutého magnetického pole (černé čtverečky), a s magnetickým polem (červená kolečka).

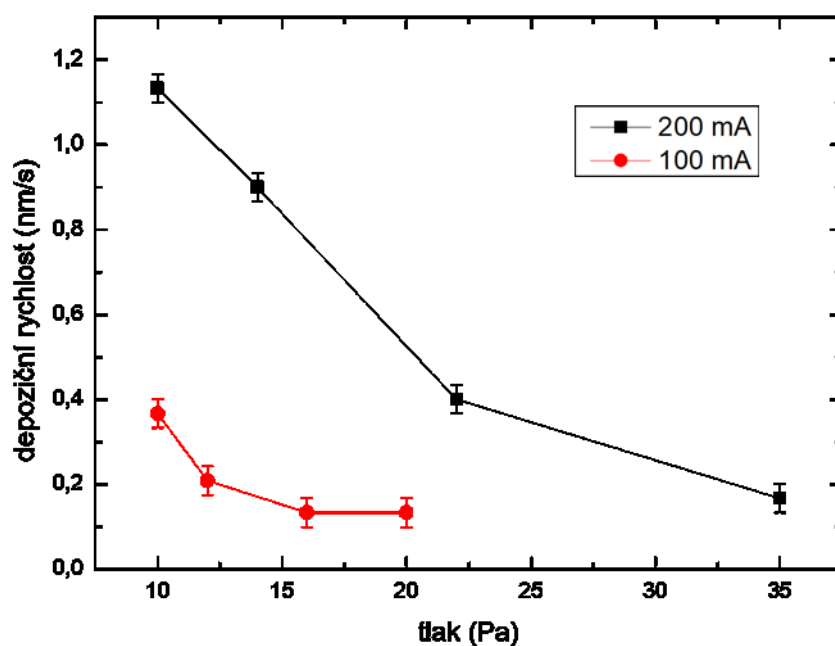
Výsledky měření získané termokamerou a termočlánkem se shodují, závislosti vykazují stejné tendence. Zároveň obě metody měření teploty ukázaly, že teplota v aparatuře nepřesahuje teplotu tání nanočástic, která je pro naši velikost nanočástic již blízko bulkové hodnotě [47].

Dále nás zajímala depoziční rychlost mědi v tubulárním systému, jelikož naší snahou je ji maximalizovat, aby došlo k účinné modifikaci proletujících nanočástic. Měření bylo provedeno pomocí depoziční na substrát umístěný přes uzemněný load lock do středu tubulárního systému. Deponováno bylo na sklíčko s maskou vytvořenou pomocí blanky z acetátu celulózy. Tloušťka vrstvy byla po odstranění masky charakterizována pomocí AFM. Z depozičního času a tloušťky vrstvy byla následně doložena depoziční rychlost. Měření proběhlo pro různé kombinace depozičních parametrů. Depoziční rychlost v závislosti na proudu tubulárním magnetronem ve zkoumaném rozsahu proudů lineárně roste, jak vyplývá z grafu 6. Závislost depoziční rychlosti na tlaku v tubulárním systému je vynesena v grafu 7. V našem rozmezí tlaků dochází pro zvyšující se tlak v aparatuře k poklesu depoziční rychlosti, což platí pro oba zkoumané případy, tedy pro proud tubulárním magnetronem 100 mA i 200 mA. Proto při depoziční na proletující nanočástice volíme nejnižší možný tlak při kterém ještě bez problémů hoří výboj v tubulárním magnetronu. Zároveň chceme, aby doba pobytu nanočástice v tubulárním

magnetronu byla co nejvyšší. Vzhledem k tomu, že předpokládáme, že rychlost pohybu nanočástic v tubulárním magnetronu je blízká driftové rychlosti pracovního plynu, je vhodné volit i co nejmenší možný průtok plynu. Na druhou stranu je průtok plynu klíčový pro tvorbu samotných nanočástic a byl již optimalizován při studiu přípravy nanočástic. Detailněji je vliv průtoku a tlaku plynu rozebrán v části 3. 3.

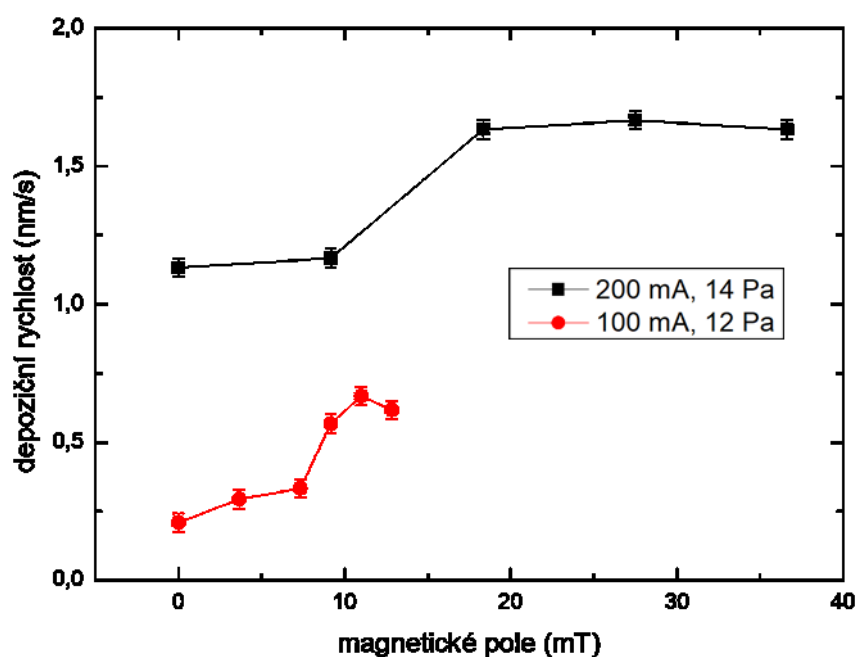


Graf 6 - Depoziční rychlost v závislosti na proudu v tubulárním magnetronu, při tlaku 12 Pa.



Graf 7 - Depoziční rychlost v závislosti na tlaku v systému pro proud tubulárním magnetronem 200 mA a 100 mA.

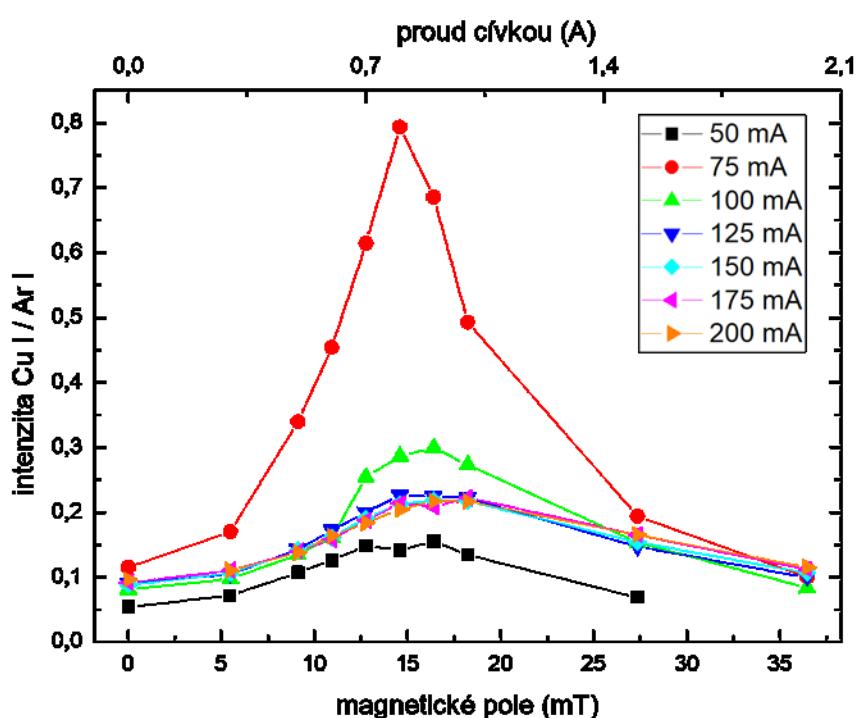
Dosavadní měření probíhala bez přítomnosti magnetického pole. Následně jsme proměřili vliv magnetického pole na depoziční rychlost. Tato závislost se nachází v grafu 8. Opět jsou vyneseny závislosti pro proudy 200 a 100 mA procházejících tubulárním magnetronem, tentokrát pro tlaky 14, resp. 12 Pa. Pro zvyšující se magnetické pole depoziční rychlost roste, dochází k větší ionizaci plynu v blízkosti terče díky záchytu elektronů magnetickým polem. Ukazuje se ovšem, že pro vyšší hodnoty magnetického pole nastává opět pokles depoziční rychlosti, patrně je to pro 100 mA. Pro 200 mA by pokles mohl nastat pro vyšší magnetická pole, kterých ovšem u naší aparatury není možné dosáhnout.



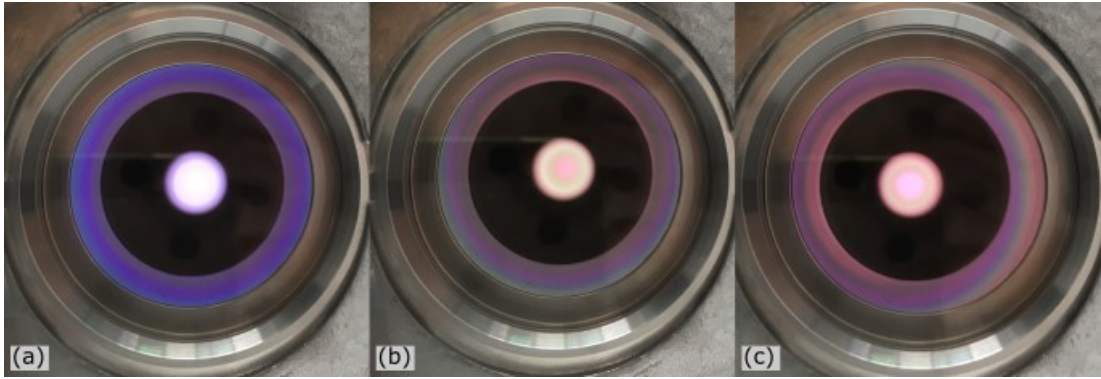
Graf 8 - Depoziční rychlost při 100 mA, resp. 200 mA procházejících tubulárním systémem v závislosti na velikosti magnetického pole.

Pokusili jsme se dále provést základní charakterizaci plazmatu v tubulárním systému, která by nám mohla povědět více o procesech, které v něm probíhají. Vizuálním pozorováním a pomocí optické emisní spektroskopie jsme zjistili, že v plazmatu dochází při zvyšování magnetického pole k přechodu mezi dvěma módy, viz graf 9 a obrázek 15. Jeden je charakterizován plazmatem hořícím především v blízkosti katody, a druhý plazmatem hořícím především ve středu systému. Tento jev již byl v tubulárním magnetronu pozorován [73]. V našem případě pravděpodobně nejprve, se zvětšujícím se magnetickým polem, dochází k záchytu elektronů poblíž stěn, a tudíž se zvětšuje účinnost rozprašování mědi, zároveň ovšem ubývá elektronů v objemu a klesá koncentrace excitovaných atomů argonu. To je v grafu 9 patrné z nárůstu relativní intenzity poměru Cu/Ar, kde v poměru jsou integrální intenzity emisních čar excitované mědi a argonu. Pro měď byla zvolena emisní čára ve spektru odpovídající 251,82 nm a pro argon 763,51 nm. Tento nárůst podílu excitované mědi v plazmatu se zároveň projevuje rostoucí depoziční rychlostí mědi, jak je vidět v grafu 8. Následně se systém překmitne do druhého módu. Při konstantním proudu s rostoucím magnetickým polem klesá napětí na magnetronu,

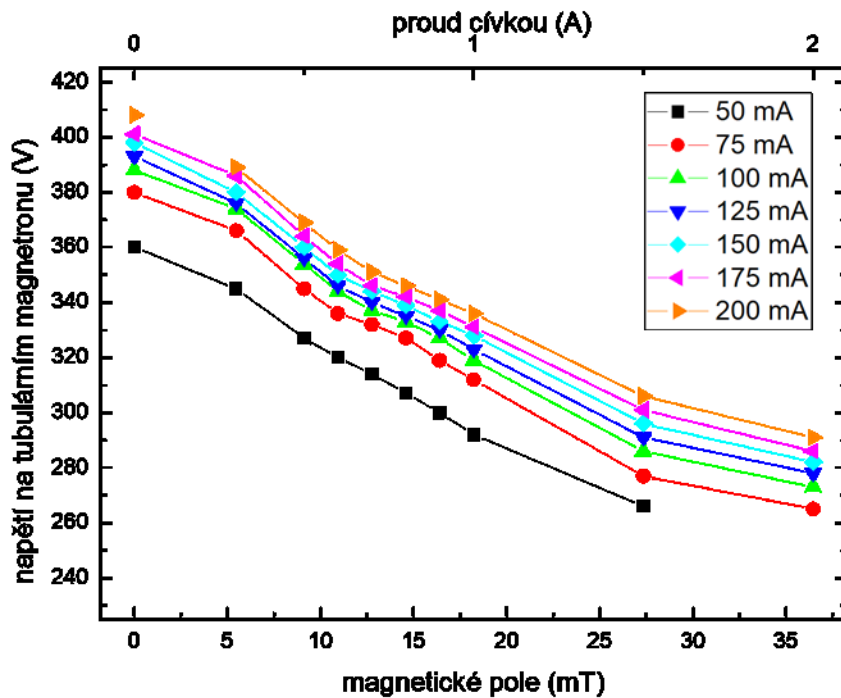
viz graf 10. Druhý mód se tedy vyznačuje tím, že pokles napětí způsobí pokles rozprašovací účinnosti, v plazmatu se nachází méně měděných atomů. Pokles napětí vypovídá o větší koncentraci elektronů v plazmatu a tak s rostoucím magnetickým pole stále častěji dochází k excitaci atomů argonu a intenzita argonové čáry v optickém emisním spektru roste, resp. klesá poměr intenzit čar Cu/Ar v grafu 9. Tuto teorii potvrzují fotografie plazmatu na obr. 15. V případě bez magnetického pole plazma svítí velmi intenzivně zejména v ose magnetronu, v blízkosti přechodu do druhého módu se objevuje jasně zelená barva a plazma svítí především u stěn a po překmitu se opět rozjasňuje především střed magnetronu a to opět růžově.



Graf 9 - Graf závislosti poměru integrálních intenzit optických emisních čar excitované Cu (251,82 nm) a Ar (763,51 nm) v závislosti na magnetickém poli pro různé proudy procházející tubulárním magnetronem.



Obrázek 15 - Pohled shora do tubulárního magnetronu pro proud 100 mA při magnetickém poli (a) 0 mT, (b) 16,6 mT, (c) 18,2 mT.



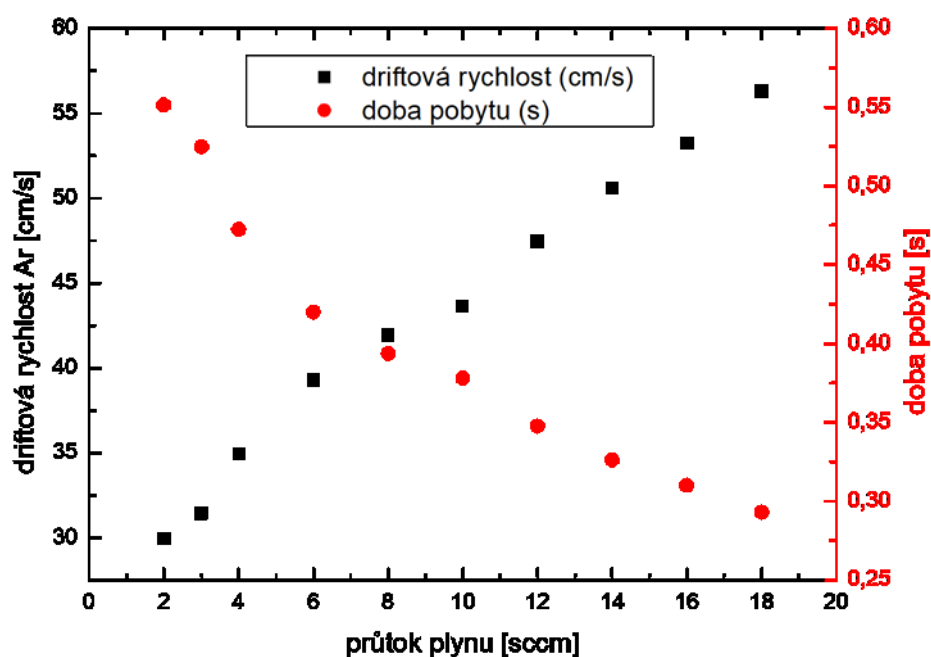
Graf 10 - Závislost napětí na tubulárním magnetronu na magnetickém poli pro různé proudy magnetronem.

Byla testována také možnost přípravy nanočástic pomocí samotného tubulárního systému, ukázalo se, že pro naše uspořádání a možný rozsah parametrů není možné depozice dosáhnout.

3. 3. Příprava heterogenních nanočástic

Pro modifikaci proletujících nanočástic je důležitým parametrem doba pobytu nanočástice v tubulárním systému, kde může dojít k modifikaci. Za předpokladu, že se částice v tubulárním systému pohybuje rychlostí obdobnou s driftovou rychlostí plynu jsme pro tlak 12 Pa, obdobně jako v [68], provedli výpočet závislosti doby letu nanočástice tubulárním systémem na průtoku pracovního plynu. Vypočtená závislost spolu s driftovou rychlostí pracovního plynu je vynesena v grafu 11. Z tohoto grafu vyplývá, že je nutné pracovat za co nejmenšího průtoku pracovního plynu, aby primární nanočástice strávily v tubulárním systému co nejdelší dobu. Jak již bylo zmíněno, z požadavků na maximalizaci depoziční rychlosti pak vyplývá, že i tlak by měl být co nejnižší. Na druhou stranu je pro zapálení výboje v tubulárním magnetronu potřeba tlak alespoň 10 Pa a průtok pracovního plynu je dán potřebou stabilní produkce primárních nanočástic, jak bylo popsáno v částech 3.1.2 a 3.1.3. Vzhledem k výše uvedenému, byla zvolena výstupní štěrbina tubulárního systému o průměru 6 mm pro modifikaci Ni nanočástic a 7 mm pro modifikaci Ag nanočástic. Při délce štěrbin 60 mm bylo v obou případech dosaženo tlaku v tubulárním magnetronu přibližně 12 Pa.

První odhad struktury heterogenních nanočástic získáváme z XPS a EDX měření. Jak bylo popsáno v části 2. 3., pomocí XPS získáváme povrchovou informaci (z hloubky několika nanometrů), zatímco EDX obsahuje informaci zhruba z mikrometrové hloubky. Přesnou strukturu jednotlivých nanočástic získáme pomocí TEM měření.

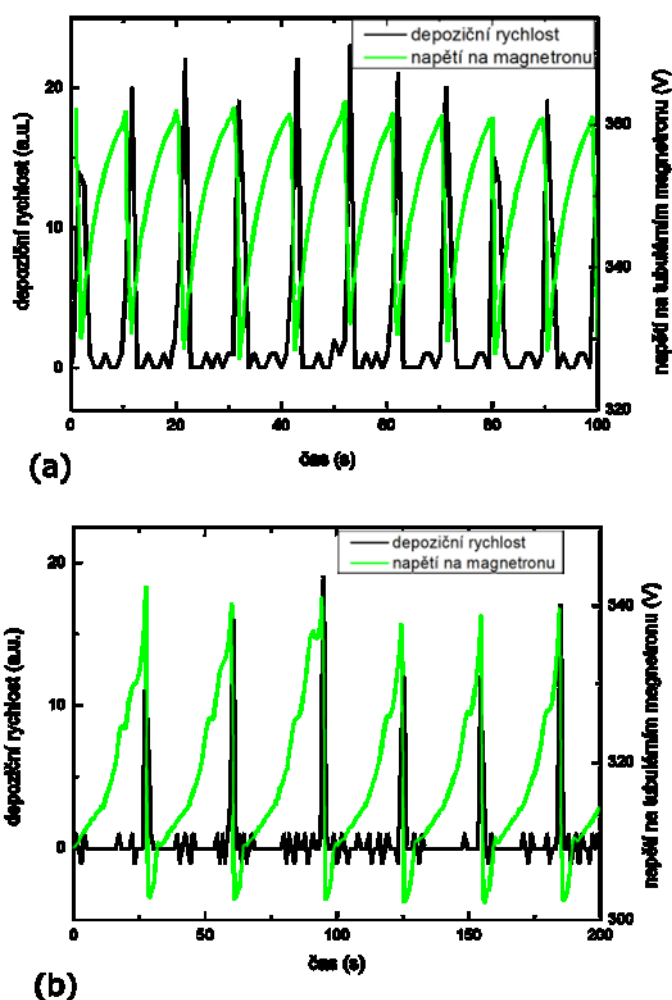


Graf 11 - Závislost driftové rychlosti Ar a doby pobytu nanočástic v tubulárním systému na průtoku Ar při tlaku 12 Pa.

3. 3. 1. Ni/Cu nanočástice

Primární niklové nanočástice byly v následujících experimentech připravovány za optimálních podmínek popsanych v části 3. 1. 2. a byl studován vliv provozních parametrů tubulárního magnetronu na depoziční rychlost, složení a strukturu nanočástic. Bylo zjištěno, že bez přítomnosti magnetického pole v rozmezí proudů do 150 mA dochází s rostoucím proudem v tubulárním magnetronu k poklesu depoziční rychlosti nanočástic. XPS analýza zároveň ukázala, že tyto nanočástice obsahují jen nepatrné množství mědi. Při proudech nad 180 mA klesla depoziční rychlost téměř na nulu, skoro žádné Ni nanočástice nedokázaly proletět výbojem v tubulárním magnetronu. Nejzajímavější se ukázala oblast proudů mezi 150-180 mA. Zde bylo pozorováno, že depoziční rychlost není konstantní. Dochází k současnému samovolnému pulzování depoziční rychlosti a napětí na tubulárním systému. Pokud bylo zapnuto i magnetické pole, došlo pro proudy do 150 mA k mírnému nárůstu obsahu Cu na proletujících nanočásticích, nad 180 mA opět nebyla pozorována téměř žádná depozice. V oblasti mezi 150-180 mA i nadále docházelo k pulzování depoziční rychlosti a napětí, avšak byl pozorován výrazný nárůst periody pulzů.

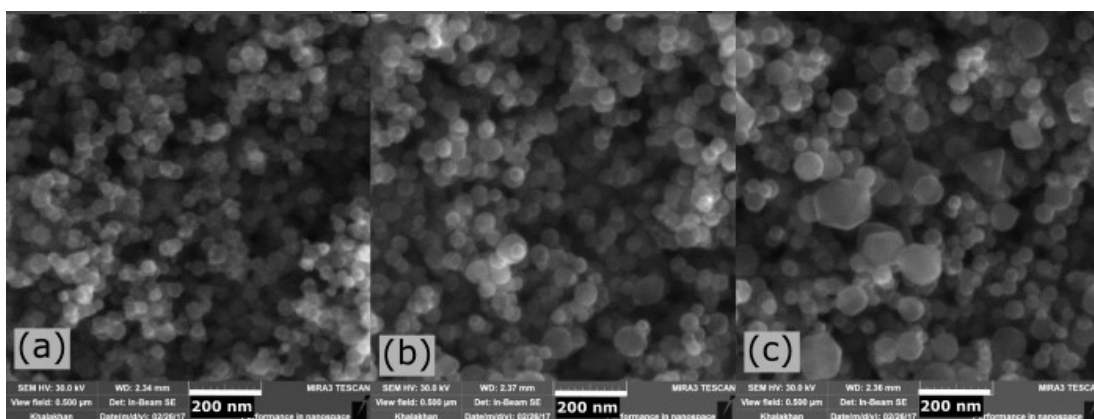
Závislosti depoziční rychlosti a napětí na tubulárním magnetronu na čase jsou vyneseny v grafu 12. Nutno podotknout, že v oblasti růstu napětí není depoziční rychlost nulová, byť se tak může jevit v porovnání s depoziční rychlostí v závěru pulzu, jedná se v průměru o 0,2 a.u. SEM snímky vzorků připravených při 170 mA v těchto dvou pulzních režimech (za přítomnosti magnetického pole a bez něj) ukázaly, že nanočástice se zásadně liší tvarem i velikostí, viz obrázek 16. Pro srovnání jsou na obr. 16(a) i samotné Ni nanočástice. Na připravených vzorcích byla také provedena XPS a EDX analýza, výsledky jsou uvedeny v tabulce 1. Vzorky připravené při zapnutém magnetickém poli obsahují více mědi. Z rozdílu složení



Graf 12 - Depoziční rychlost a napětí na tubulárním magnetronu v závislosti na čase pro optimální depoziční podmínky Ni nanočástic a proud tubulárním magnetronem 170 mA (a) bez magnetického pole, (b) pro magnetické pole 9 mT.

stanoveného XPS a EDX je patrné, že se v obou případech nachází více mědi na povrchu než v objemu nanočástic.

Pravděpodobným vysvětlením je, že dochází k záchytu nanočástic v tubulárním systému a zároveň je na ně deponována měď. Částice držené uvnitř systému jsou záporně nabíjeny elektrony z plazmatu, tím dochází k nárůstu napětí až po jakousi hraniční hodnotu, kdy jsou nanočástice utrženy a naráz vyletí ze systému. Za přítomnosti magnetického pole mají pulzy zhruba 2,5krát delší periodu. Během delší doby pobytu v tubulárním magnetronu je na ně nadeponováno větší množství mědi a nanočástice dorostou do větších rozměrů, což je dobře vidět v tabulce 1 na obr. 16. Podobný vliv nanočástic na parametry plazmatu, tedy nárůst napětí za přítomnosti nanočástic, byl již na KMF pozorován při charakterizaci plazmatu uvnitř plynového agregačního zdroje [74].



Obrázek 16 - SEM snímky (a) samotných Ni nanočástic, (b) Ni nanočástic modifikovaných tubulárním systémem při proudu 170 mA (c) Ni nanočástic modifikovaných tubulárním systémem při 170 mA a magnetickém poli 9 mT.

	XPS	EDX
Ni + Cu 170 mA	0,56	0,23
Ni + Cu 170 mA, mag. pole 9 mT	1,39	0,62

Tabulka 1 - Výsledky SEM a EDX měření, poměr Cu/Ni pro vzorky připravené při 170 mA bez a s magnetickým polem o velikosti 9 mT.

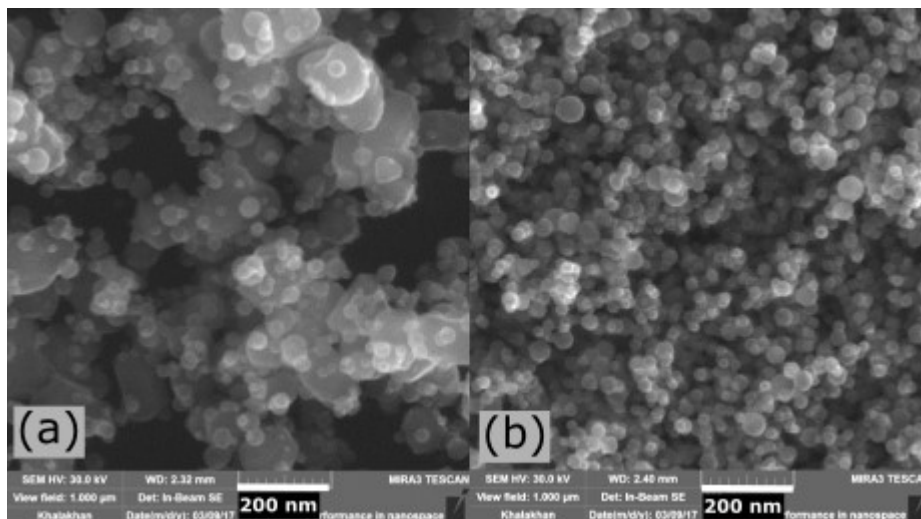
Při měřeních se projevuje nevýhoda určování depoziční rychlosti pomocí QCM. Z naměřené hodnoty depoziční rychlosti není možné ihned zjistit, zda se jedná o větší množství nanočástic, nebo o méně nanočástic narostlých do větší velikosti, protože QCM měří jen hmotnost částic, které dopadnou na krystal za jednotku času.

Nevýhodou takovéto pulzní depozice je, že částice do tubulárního magnetronu přilétávají kontinuálně a jsou zde tedy drženy po různě dlouhou dobu, v závislosti na tom, kdy do systému vletí vzhledem k periodě pulzu. S rostoucí periodou pulzu se tedy nutně musí zvětšovat polydisperzita nanočástic, což je taktéž patrné na obrázku 16.

Abychom zjistili, co vlastně obsahuje shluk nanočástic uvolněný najednou při poklesu napětí, provedli jsme následující experiment. Místo proudu tubulárním magnetronem 170 mA, kdy dochází k samovolnému pulzování, jsme přivedli na magnetron 200 mA, tedy proud, při kterém proletí již jen nepatrné množství nanočástic zatímco většina jich je zachycena v magnetronovém výboji. V okamžiku, kdy byl proud tubulárním magnetronem manuálně snížen na 170 mA, došlo k uvolnění zachycených částic a ty byly nadeponovány na podložku. Tímto způsobem jsme připravili následující dva vzorky. Na prvním byly zachyceny nanočástice uvolňované v pulzu depoziční rychlosti, na druhém byly deponovány nanočástice, které proletují kontinuálně. Perioda pulzů byla nastavena na 22 s (20 s proud 200 mA a 2 s proud 170 mA). SEM snímky takto připravených nanočásticových vrstev jsou uvedeny na obr. 17. Výsledky měření XPS a EDX jsou uvedeny v tabulce 2. Ukazuje se, že nanočástice uvolněné v depozičním pulzu obsahují zhruba třikrát více mědi než nanočástice vyletující kontinuálně. Zároveň na obrázku 17(a) vidíme, že zde máme velké nanočástice, o kterých předpokládáme, že jsou prakticky celé měděné. Jedná se o částice, které do tubulárního magnetronu vletěly na počátku pulzu, tedy doba jejich pobytu v oblasti depozice Cu byla až 20 s. Dále se na vzorku nacházejí i menší nanočástice. Jedná se pravděpodobně o niklové nanočástice, které do tubulárního systému vletěly až těsně před uvolněním shluku nanočástic a proto předpokládáme, že téměř nebyly pokryty mědí.

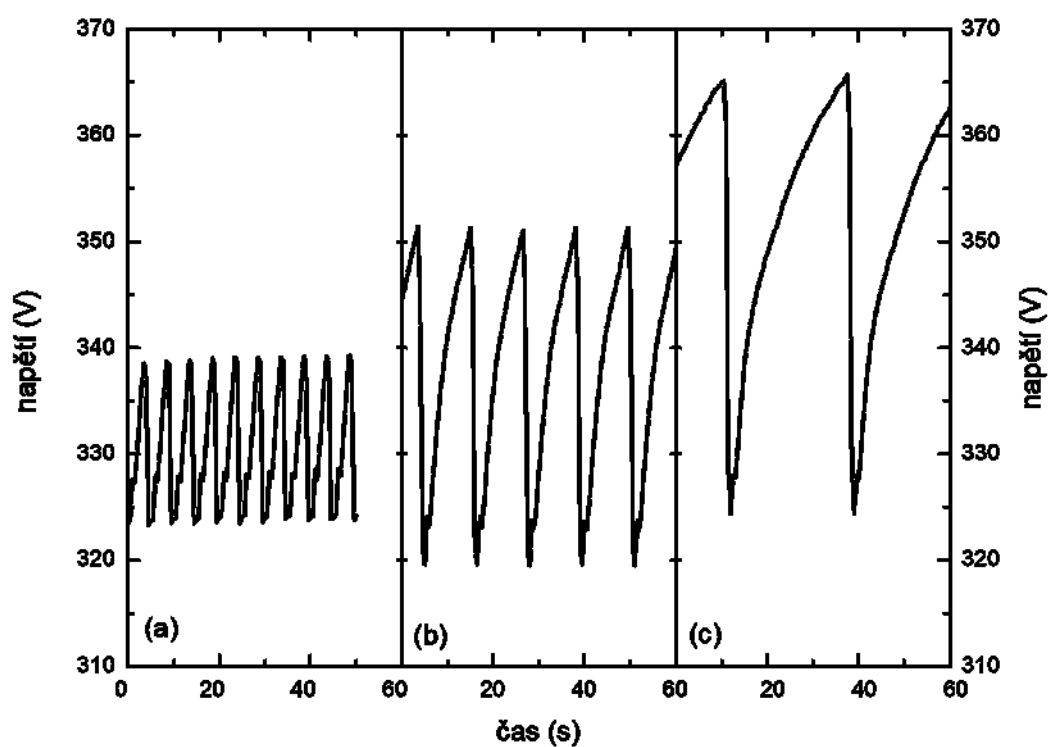
I_{Cu} [mA]	XPS	EDX
200 → 170	4,84	3,57
170	0,57	0,26

Tabulka 2 - Poměr Cu/Ni stanovený pomocí XPS a EDX pro vzorky z obr. 17.

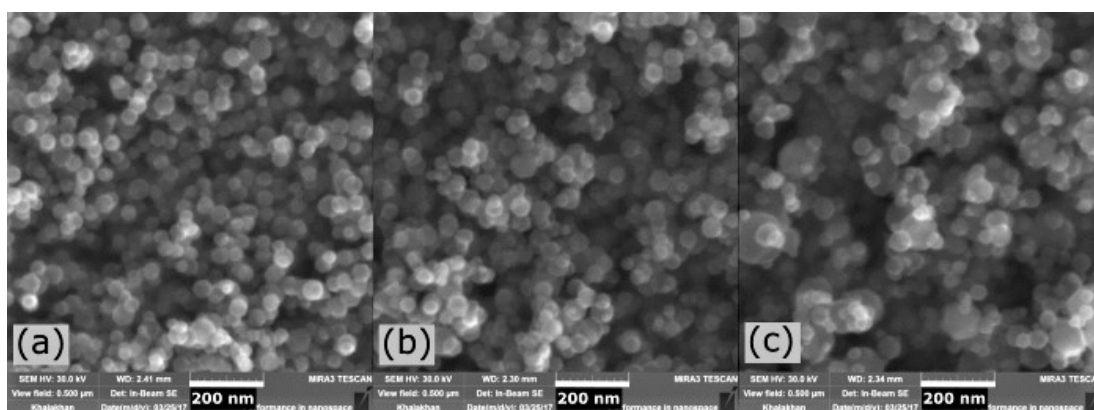


Obrázek 17 - SEM snímky nanočástic (a) uvolněných v depozičním pulzu při změně proudu v tubulárním systému z 200 na 170 mA (b) deponovaných kontinuálně mimo pulz při proudu tubulárním systémem 200 mA, magnetické pole v obou případech 9 mT.

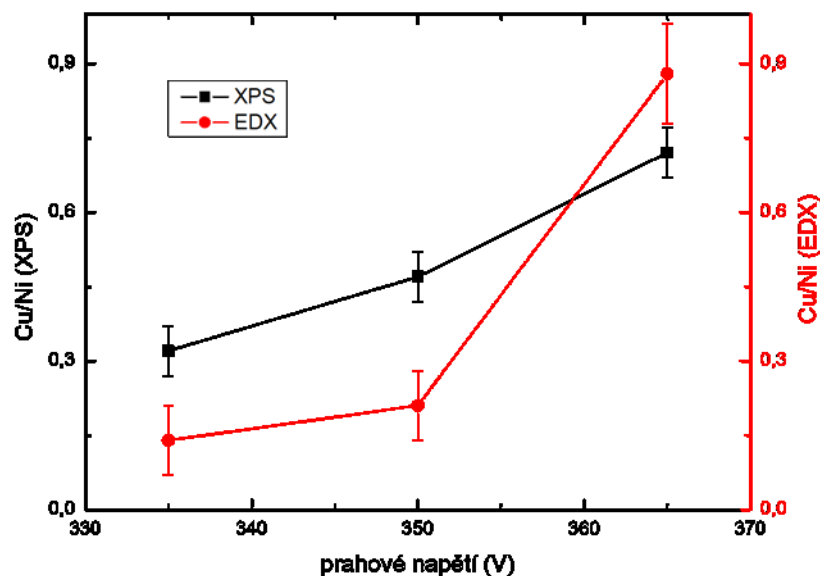
Abychom zjistili, jaký vliv má doba pobytu částic v tubulárním magnetronu na jejich tvar, velikost a chemické složení, provedli jsme sérii experimentů, kde bylo pulzování ovládáno podle předem nastavených parametrů automaticky. Další charakterizace pulzů tak již využívá automatického ovládání DC zdroje připojeného k tubulárnímu systému. Experimenty byly prováděny bez přítomnosti magnetického pole. V prvním případě byl proud na tubulárním magnetronu přepnut z 200 mA na 170 mA po dobu 1 s v okamžiku, kdy napětí dosáhlo přednastavené hodnoty. Se změnou prahového napětí dochází ke změně délky periody pulzu, pro použitá prahová napětí, 335, 350 a 365 V se jednalo přibližně o 5, 11 a 25 s. Průběhy napětí v čase pro jednotlivé vzorky jsou vyneseny v grafu 13. Dle předpokladů se ukázalo, že pro větší prahové napětí a tedy delší periodu pulzů částice dorostou větší velikosti a zároveň obsahují více mědi, viz obr. 18 a graf 14. Pro nejvyšší prahové napětí 365 V rozdíl v poměru Cu/Ni stanovený pomocí XPS a EDX naznačuje, že je dokonce více mědi v objemu nanočástic než na jejich povrchu.



Graf 13 - Grafy časových průběhů napětí pro nucené pulzování mezi proudy 200 a 170 mA. Snížení proudu probíhalo při prahovém napětí (a) 335 V, (b) 350 V, (c) 365 V.

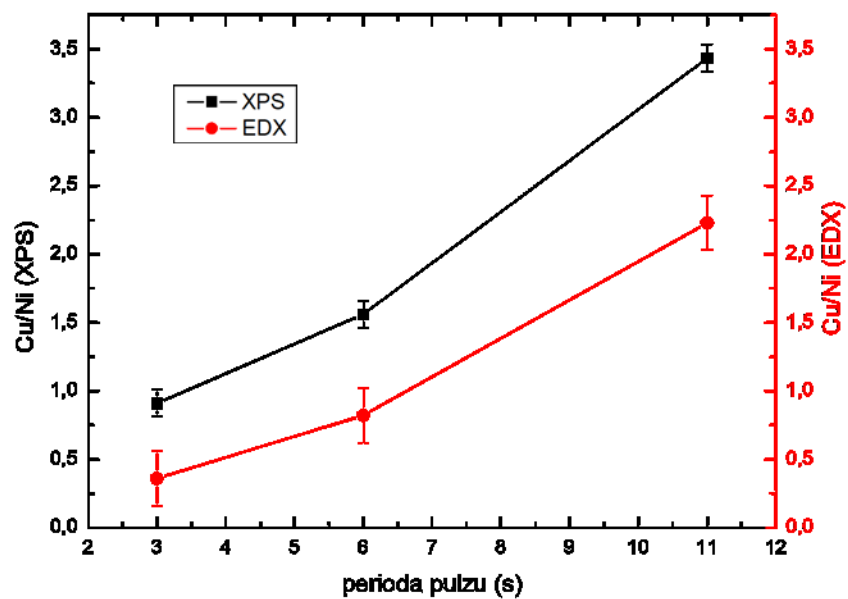


Obrázek 18 - SEM snímky nanočástic připravených při nuceném pulzování mezi 200 a 170 mA, snížení proudu při prahovém napětí (a) 335 V, (b) 350 V a (c) 365 V.

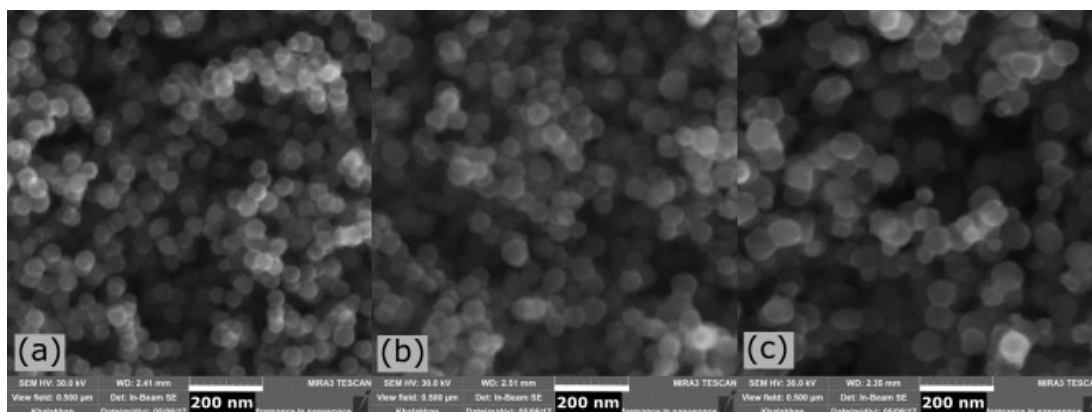


Graf 14 - Závislost poměru Cu/Ni z XPS a EDX měření na prahovém napětí pro snížení proudu v tubulárním systému z 200 na 170 mA.

Protože se v předchozím případě mění i perioda pulsů, vyvstává otázka, zda změna ve velikosti a složení nanočástic není dána právě tímto parametrem. Abychom ověřili tuto možnost, byla připravena série vzorků se stejným proudem 250 mA procházejícím tubulárním magnetronem a magnetickým polem 9 mT. Pulzování bylo řízeno snížením napětí na 50 mA po dobu 1 s. Při tomto snížení napětí došlo k uvolnění držených nanočástic. Perioda pulzů byla nastavena na 3, 6, a 11 s. Jak plyne z výše uvedeného, výboj při proudu 250 mA tubulárním magnetronem byl vždy o 1 s kratší. Graf 15 obsahuje závislosti poměru Cu/Ni na délce pulzů. Odpovídající SEM snímky nanočástic připravených pro pevné periody pulzů se nacházejí na obrázku 19. Jak je ze složení patrné, s rostoucí délkou pulzu a tedy záchytu nanočástic v tubulárním systému roste množství mědi na povrchu nanočástic a zároveň SEM snímky naznačují, že roste polydisperzita nanočástic.

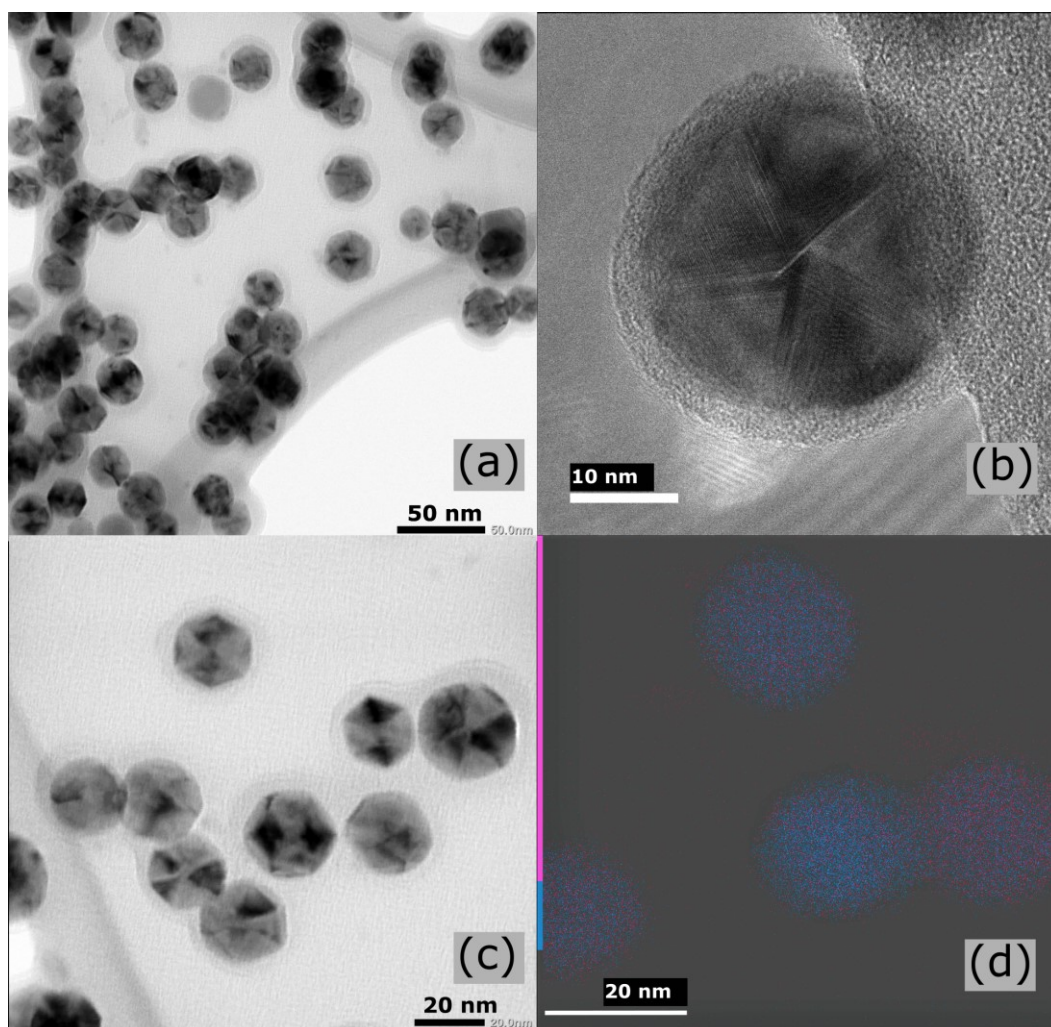


Graf 15 - Závislost poměru Cu/Ni stanoveného pomocí XPS a EDX na délce periody pulzu.



Obrázek 19 - SEM snímky pro vzorky lišící se délkou periody pulzování (a) 3 s, (b) 6 s, (c) 11 s.

Pro zjištění struktury nanočástic jsme připravili vzorky pro TEM analýzu. Jednalo se o vzorky, které se lišily délkou periody pulzu, zvolili jsme nejkratší a nejdelší již zkoumanou periodu, tedy 3 a 11 s. Z TEM snímků vidíme detailněji tvar nanočástic a zároveň získáme informaci o složení jednotlivých nanočástic.



Obrázek 20 - TEM snímky nanočástic připravených za pulsování s periodou 3s, (a) TEM snímek, (b) HRTEM snímek jedné nanočástice, (c) TEM snímek, (d) EDX analýza pomocí TEM, modře je označen nikl, červeně měď.

Z TEM snímků nanočástic připravených za pulsování s délkou pulzu 3 s není patrná separace Cu a Ni. Snímky 20(a) – (c) ukazují velikost a tvar nanočástic, na snímku 20(b) je HRTEM snímek samostatné částice, na které je dobře patrná vnitřní struktura. Jedná se o jednotlivá zrna, ze kterých se nanočástice skládají. Hrany, které pozorujeme, jsou hranicemi zdvojitých zrn [75] běžně pozorovaných v materiálovém výzkumu. K dvojčatění dochází z důvodu přítomnosti vnitřního napětí ve struktuře a objevuje se především pro menší nanočástice [76]. Na obrázku 20(d) je prvková analýza nanočástic. Modrou barvou je znázorněna přítomnost Ni, červeně Cu. Ukazuje se, že dostáváme homogenní směs Ni/Cu, důvodem je výborná mísitelnost těchto kovů, v pevném stavu jsou jeden v druhém plně rozpustné.

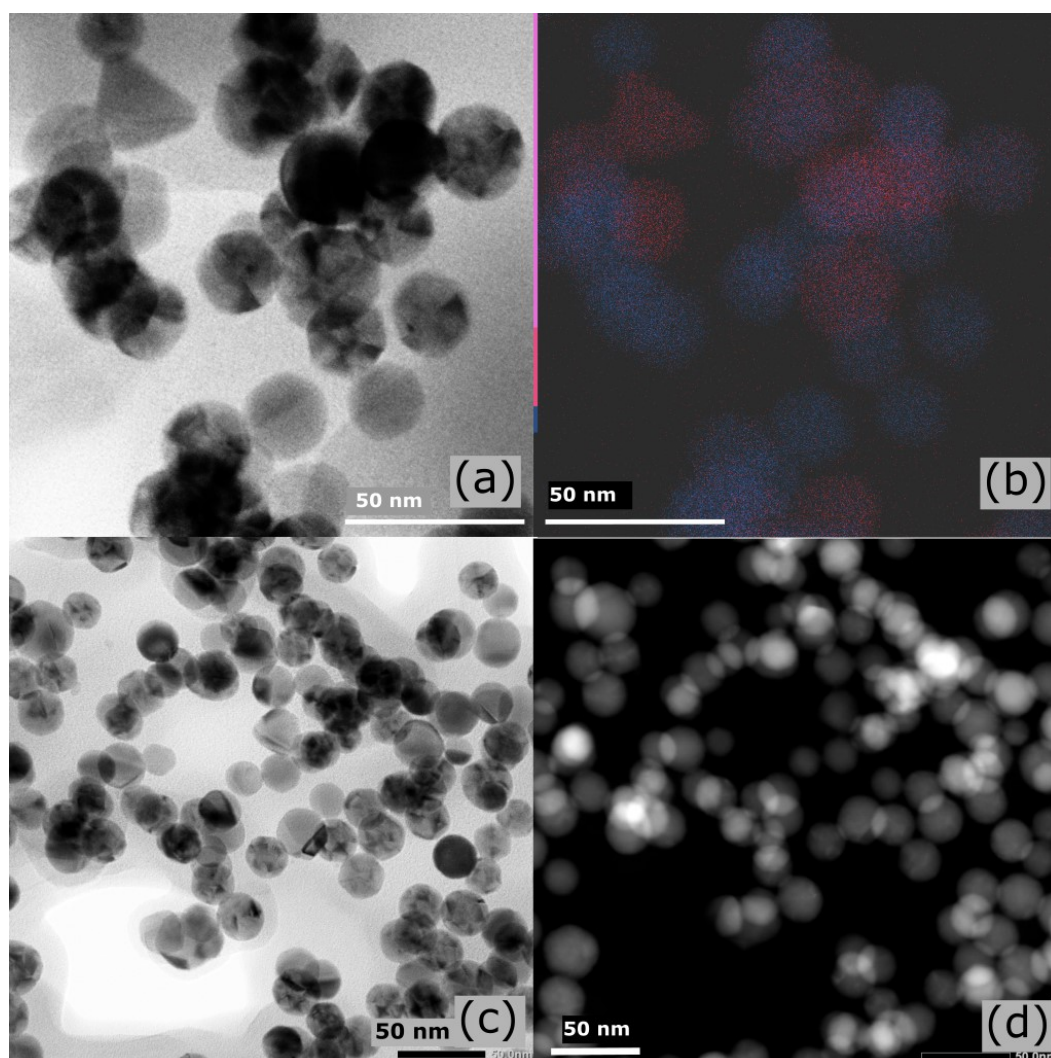
Pro druhý zkoumaný vzorek byla perioda pulzu 11 s. TEM snímky se nacházejí na obr. 21. Obrázky 21(a) a (b) jsou ze stejného místa na vzorku, pravý obrázek ukazuje prvkové složení jednotlivých nanočástic, získané pomocí EDX. Na rozdíl od vzorku připraveného s periodou pulzu 3 s je patrné, že složení nanočástic není homogenní. Objevuje se dokonce nesférická částice, která obsahuje větší množství mědi, některé nanočástice se naopak jeví jen niklové.

Spodní dva obrázky opět odpovídají stejnému místu na vzorku. Obrázek 21(c) je snímek HRTEM, prvková analýza je na obrázku 21(d). Zde vidíme jen kontrast daný počtem nepružně rozptýlených elektronů, snímek je zkonstruován ze signálu shromážděného detektorem HAADF. Obvykle je možné z tohoto snímku činit závěry díky kontrastu danému atomovým číslem. Ovšem nikl a měď se nacházejí v tabulce těsně vedle sebe, rozdíl jejich atomových čísel je jedna. Světlejší plochy tedy odpovídají místům překryvu nanočástic více než částem nanočástic bohatším na měď. Ale na obrázku se nacházejí i nanočástice, které se nepřekrývají a jsou tmavší než jiné. Ty jsou pravděpodobně tvořeny převážně mědí.

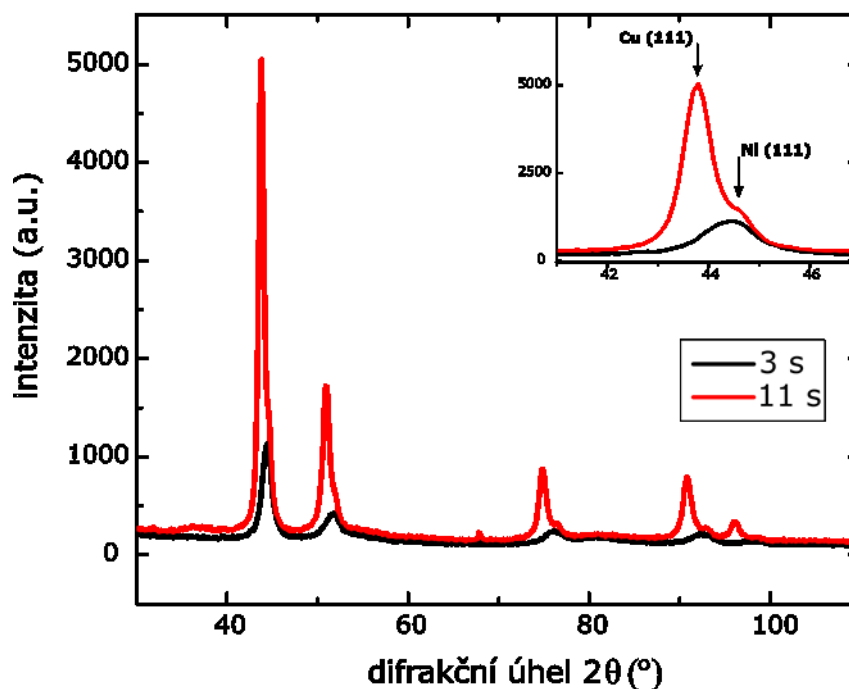
Vybrané vzorky jsme také analyzovali pomocí rentgenové difrakce, viz graf 16. Nanočástice připravené s délkou pulzu 3 s obsahují především nikl, jehož mřížový parametr byl z fitu určen na 3,54 Å a je tedy oproti tabulkové hodnotě (3,52 Å) větší. Šířka píků zároveň vypovídá o značně rozbité krystalové struktuře. Oproti tomu vzorek připravovaný s periodou pulzu 11 s obsahuje jak krystalicity mědi tak niklu, což je v souladu s výsledky získanými pomocí TEM. Zároveň platí, že měď i nikl se nachází ve více uspořádané formě než nikl v prvním analyzovaném vzorku, neboť píky jsou užší. Důvodem může být, že během záchytu Ni nanočástice

v plazmatu tubulárního systému dochází k jejímu ohřevu, čímž nanočástice získá dostatek energie k přeuspořádání své vnitřní struktury.

TEM a XRD analýza tedy ukazují, že při malém množství mědi dochází k jejímu plnému rozpuštění v niklových nanočásticích, což byla situace pro vzorek připravený s periodou pulzu 3 s. Protože má měď větší mřížový parametr, 3,61 Å dochází ke zvětšení mřížové konstanty Ni oproti bulkové hodnotě. Větší množství mědi, které je na nanočástice nadeponováno při delší periodě pulzu, se již nestačí rozpustit v niklových nanočásticích homogenně a objevují se i krystalické fáze samotné mědi.



Obrázek 21 - TEM snímky vzorku s periodou pulzu 11 s, v řádcích se nacházejí dvojice stejných míst, horní dvojice (a) TEM snímek, (b) EDX analýza (modrá barva značí nikl, červená měď), spodní dvojice (c) TEM snímek, (d) HAADF snímek.



Graf 16 - XRD spektrum pro vzorky připravené s pevně nastavenou periodou 3 a 11 s.

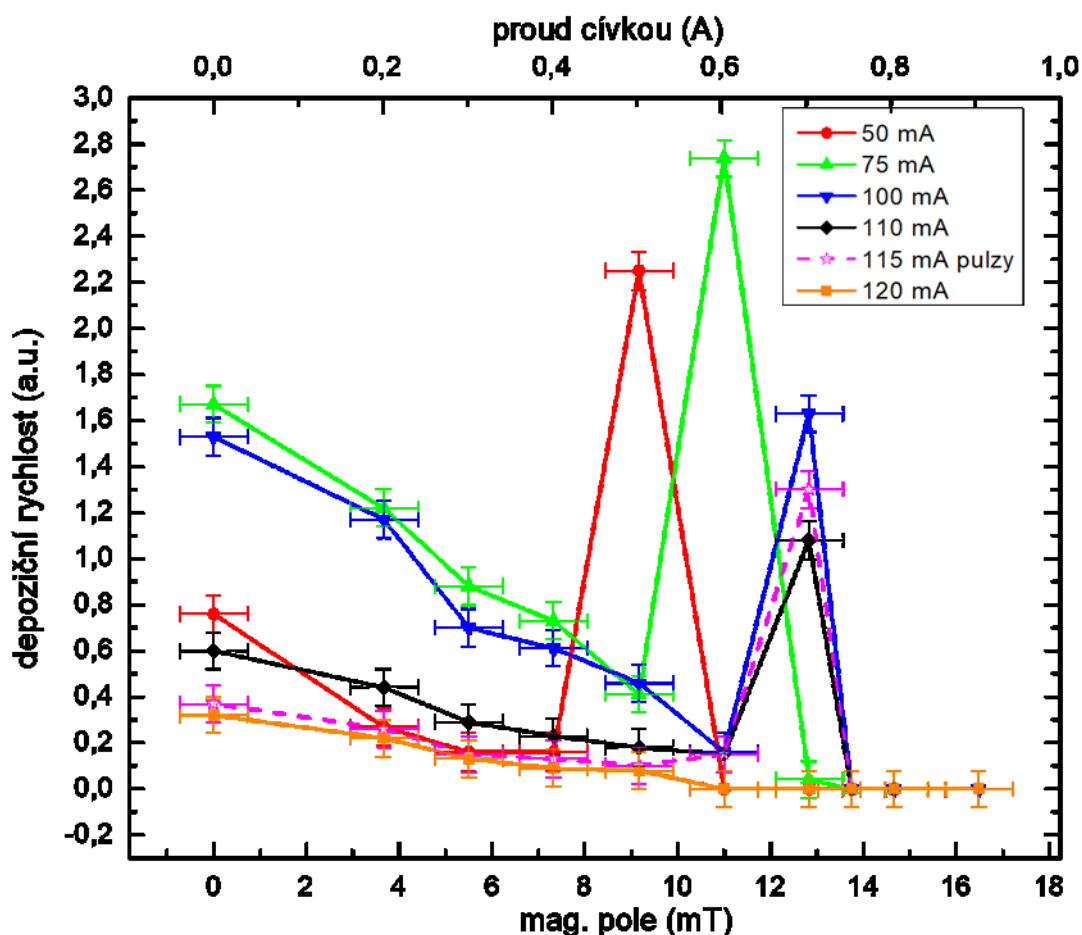
3. 3. 2. Ag/Cu nanočástice

I přes zajímavý fenomén pulzní depozice, který nám může říct více o tvorbě a chování nanočástic v tubulárním systému, jsme se rozhodli vybrat takový materiál na výrobu primárních nanočástic u kterého při následné modifikaci v tubulárním naprašovacím systému k samovolnému pulzování depoziční rychlosti docházet nebude. Díky tomu bychom měli být schopni lépe charakterizovat proces depozice mědi na již hotové nanočástice. Volba padla na stříbro, neboť se jedná spolu s mědí o nejstudovanější materiál na výrobu nanočástic na KMF. Navíc, jak již bylo zmíněno dříve, chování nanoslutin Ag/Cu je hojně popsáno v literatuře včetně teoretických modelů predikujících výslednou strukturu nanočástic [48][77].

Jak již bylo zmíněno v části 3. 1. 3. zabývající se Ag nanočásticemi, průtok pracovního plyn byl zafixován na 4 sccm a tlak v tubulárním systému byl 12 Pa.

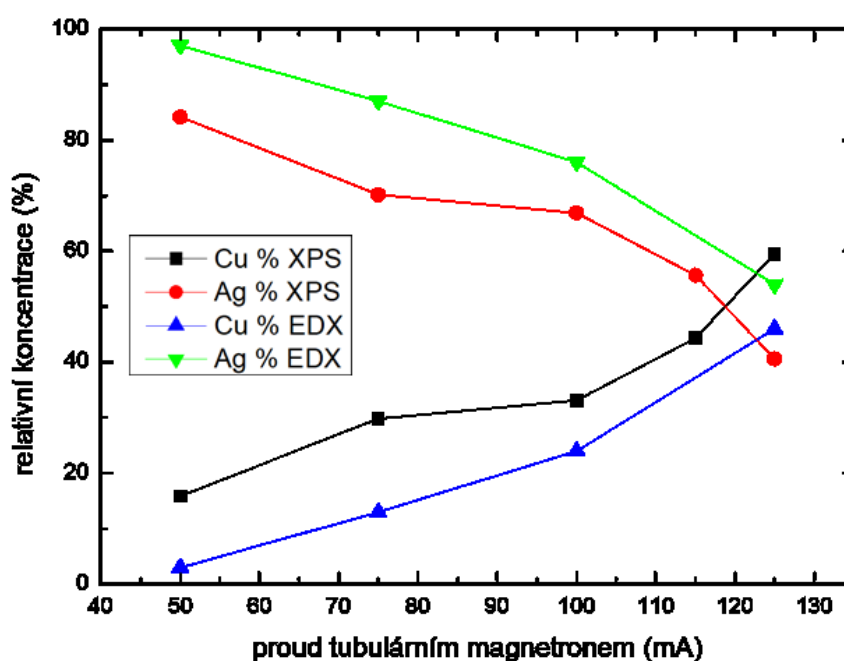
Nejprve jsme studovali vliv magnetického pole na depoziční rychlost nanočástic pro různé proudy tubulárním magnetronem (graf 17). Při měření jsme pozorovali nestandardní závislost depoziční rychlosti na magnetickém poli. Depoziční rychlost nejprve pro všechny měřené proudy tubulárním magnetronem s rostoucí intenzitou magnetického pole klesá. To je pravděpodobně způsobeno stejně jako pro samotné stříbrné nanočástice odklonem nanočástic z přímého směru.

Následně při určité „optimální“ kombinaci magnetického a elektrického pole dojde k prudkému nárůstu depoziční rychlosti až nad hodnotu, která odpovídala depozici bez magnetického pole. Tyto „optimální“ podmínky jsou jen ve velmi úzkém intervalu hodnot, a protože v našem případě nemůžeme měnit magnetické pole dostatečně jemně, odpovídá jim v grafu 17 pro každou křivku vždy jen jeden bod. Toto měření je ovšem velmi dobře reprodukovatelné. Pro vyšší proudy tubulárním systémem se situace mění. Pro 115 mA již pozorujeme za „optimálních“ podmínek pulzování depoziční rychlosti obdobně jako tomu bylo s Ni nanočásticemi. Hodnota maxima odpovídá průměrné hodnotě depoziční rychlosti přes několik pulsů, perioda pulsů byla zhruba 25 s, s nárůstem napětím o 10 V. Pro 120 mA depoziční rychlost v závislosti na magnetickém poli monotónně klesá a žádné „optimální“ podmínky s vyšší depoziční rychlostí nebyly nalezeny.



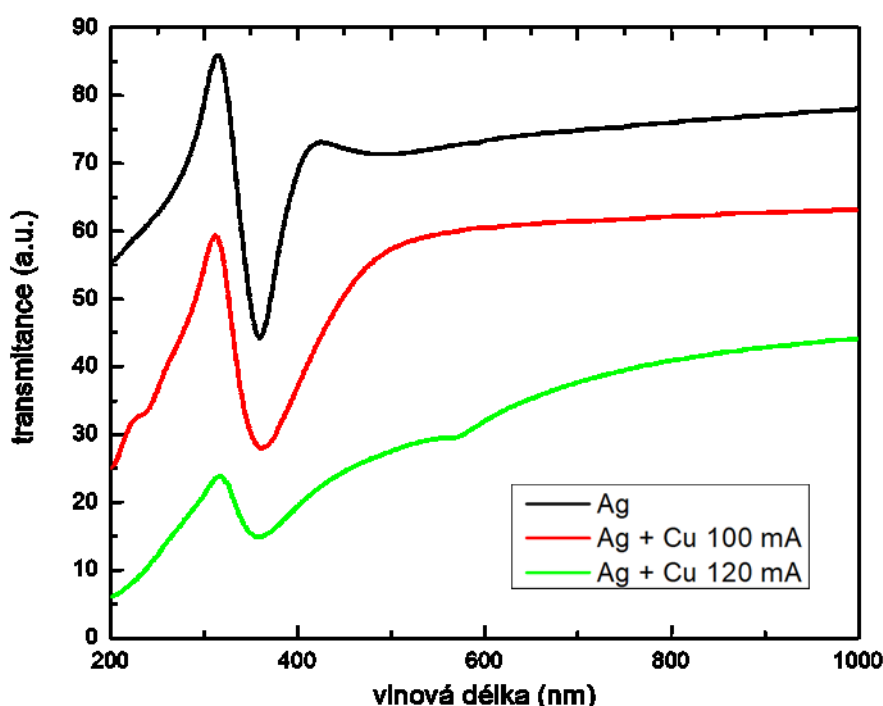
Graf 17 - Závislost depoziční rychlosti na magnetickém poli v tubulárním systému pro různé proudy tubulárním magnetronem.

Dále jsme se rozhodli zaměřit se na závislost složení Ag/Cu nanočástic v závislosti na proudu tubulárním systémem nejprve bez magnetického pole. Výsledky tohoto měření jsou uvedeny v grafu 18. Relativní koncentrace mědi roste, dle očekávání, s rostoucím proudem v tubulárním systému. Koncentrace mědi však nepřesahuje 60 % ani pro nejvyšší použité proudy tubulárním systémem. V grafu jsou vyneseny hodnoty změřené pomocí XPS i EDX, z jejich porovnání vyplývá, že měď se nachází o něco více na povrchu než v objemu částic. Tento závěr můžeme učinit díky rozdílné povrchové citlivosti použitých metod, jak již bylo popsáno v části 2. 3. Na obrázku 23 je v levém sloupci porovnání SEM snímků nanočástic připravených bez magnetického pole pro různé proudy tubulárním systémem (50 mA, 75 mA, 100 mA a 120 mA). Nanočástice jsou si tvarem i velikostí velmi podobné s výjimkou proudu 120 mA, kde je již zřejmý nárůst velikosti nanočástic.



Graf 18 - Relativní koncentrace Cu a Ag v závislosti na proudu tubulárním magnetronem bez přítomnosti magnetického pole, výsledky měření XPS a EDX.

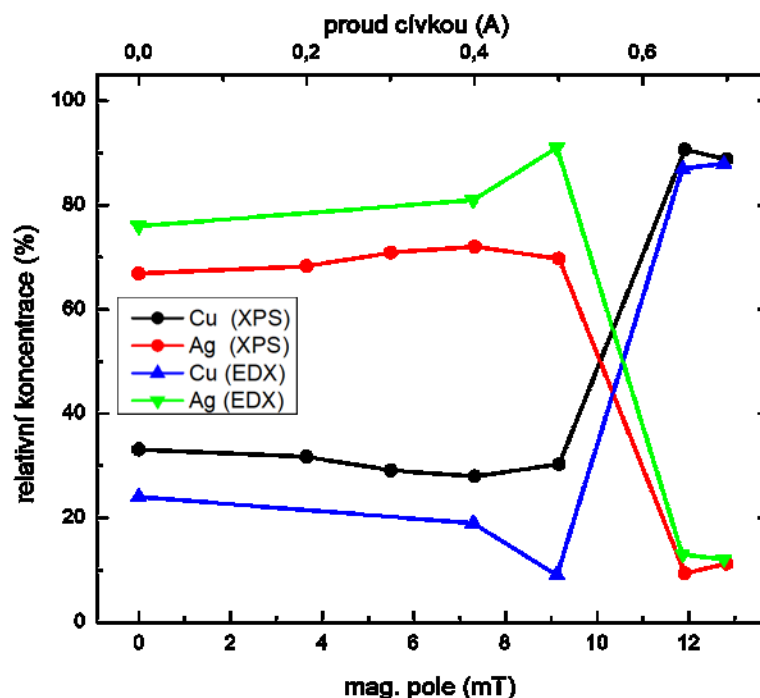
Optická propustnost pro vzorky samotných stříbrných nanočástic, stříbrných nanočástic po průletu tubulárním systémem s proudem 100 a 120 mA, vždy bez zapnutého magnetického pole, je vynesena v grafu 19. V grafu je vidět výrazné minimum propustnosti u vlnových délek kolem 365 nm, které je způsobeno plazmonovou rezonancí Ag nanočástic [15]. K plazmonové rezonanci měděných nanočástic dochází okolo 600 nm [78]. Z grafu 19 je patrné, že k poklesu optické propustnosti v této oblasti vlnových délek dochází jen u vzorku připraveného za 120 mA, což je v souladu s výsledky získanými pomocí XPS a EDX.



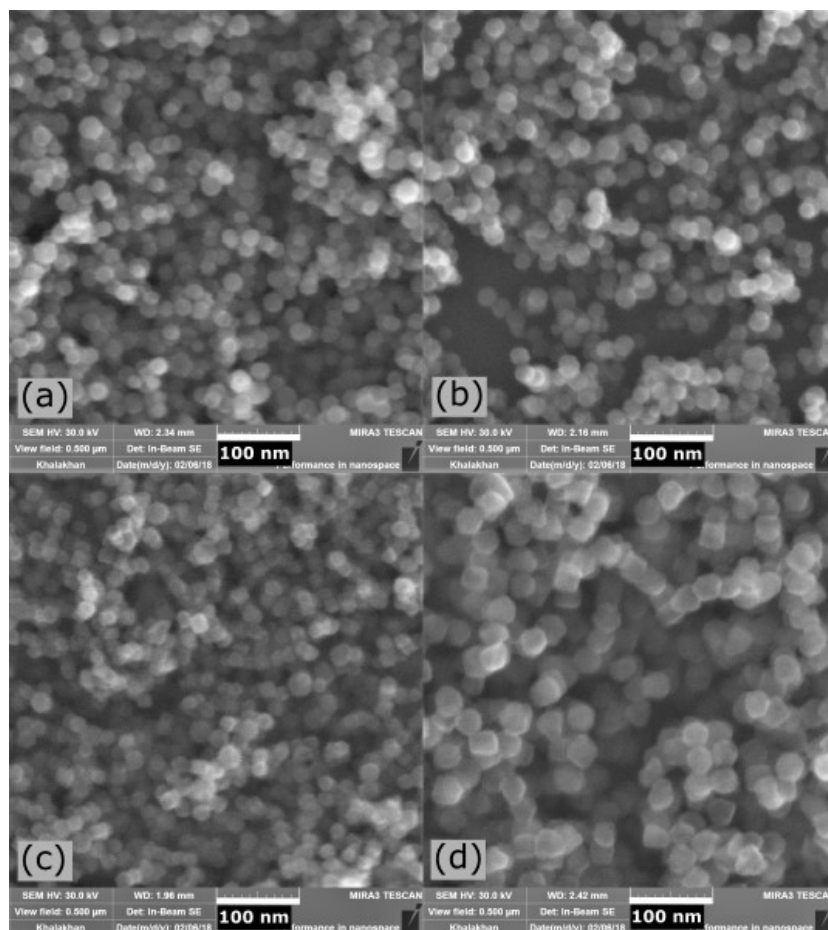
Graf 19 - UV-Vis měření optické propustnosti pro vzorky bez přítomnosti magnetického pole pro proudy v tubulárním magnetronu 100 a 120 mA.

Poté jsme zvolili konstantní hodnotu proudu tubulárním systémem, 100 mA, a proměřili závislost relativní koncentrace Cu a Ag na magnetickém poli v tubulárním systému. V grafu 20 je opět vidět rozdíl ve složení nanočástic měřeném pomocí XPS a EDX. Měď se znovu nachází o trochu více na povrchu než v objemu částic. Výjimkou je případ „optimálních“ hodnot magnetického pole, které se v grafu 20 projevují velkým nárůstem podílu mědi v nanočásticích, v tom případě se měď vyskytuje stejně v objemu i na povrchu nanočástic. Na obrázku 22 se nacházejí SEM snímky nanočástic připravených za proudu 100 mA tubulárním systémem lišící

se magnetickým polem v tubulárním systému. Obrázky 22(a) – (c) představují nanočástice připravené za podmínek, které odpovídají oblasti poklesu depoziční rychlosti v grafu 17. Nanočástice na těchto obrázcích se příliš neliší velikostí ani tvarem. Pro vzorky 22(c) a 22(d), tedy vzorek připravený při magnetickém poli 11,9 mT a vzorek připravený za „optimálních“ podmínek, tj. 100 mA a magnetické pole 12,8 mT, je již poměr obsahu mědi ku obsahu stříbra v nanočásticích daleko vyšší, viz graf 20. Nanočástice připravené při magnetickém poli v tubulárním systému 12,8 mT jsou znatelně větší a zároveň se kromě sférických nanočástic objevují i nanokrychličky.

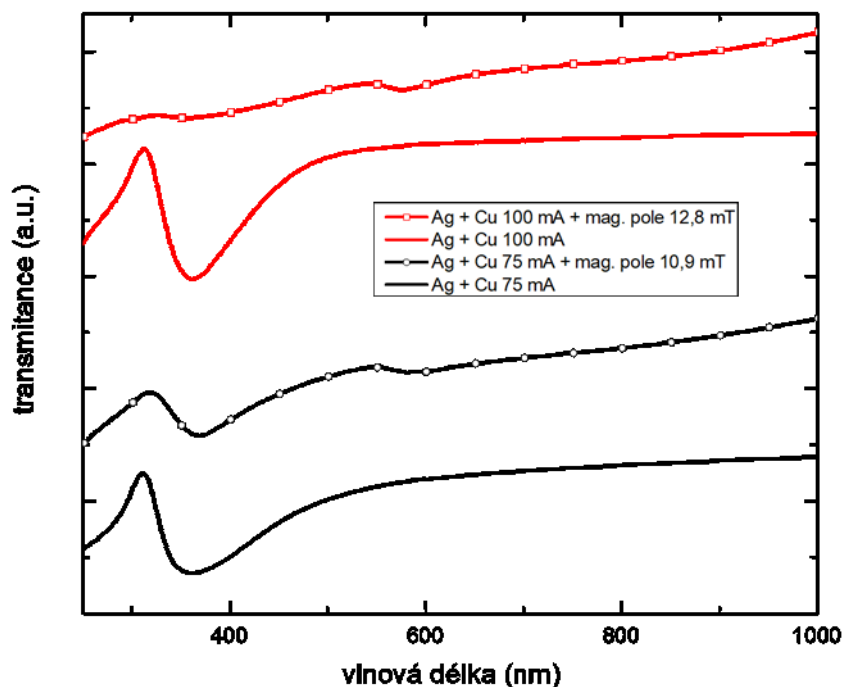


Graf 20 - Závislost relativní koncentrace Cu a Ag získané XPS a EDX měřením v závislosti na magnetickém poli v tubulárním systému pro proud tubulárním magnetronem 100 mA.



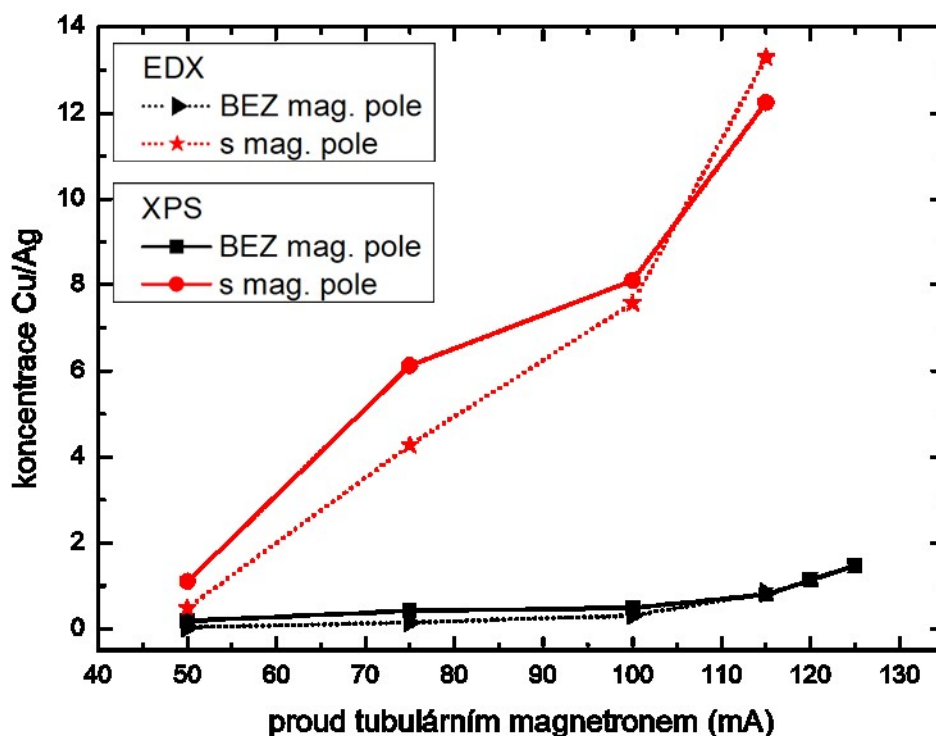
Obrázek 22 - SEM snímky nanočástic připravených za proudu tubulárním systémem 100 mA pro různá magnetická pole (a) bez magnetického pole, (b) 7,3 mT, (c) 11,9 mT, (d) 12,8 mT.

UV – Vis měření, vynesená v grafu 21, byla provedena na vzorcích připravených za 75 a 100 mA, v obou případech pro vypnuté magnetické pole a následně pro „optimální“ podmínky. Pokles propustnosti v oblasti vlnových délek kolem 600 nm je patrný pro oba vzorky připravené za oněch „optimálních“ podmínek, což je v plném souladu se závěry XPS a EDX analýzy, které prokázaly přítomnost značného množství mědi v těchto nanočásticích.



Graf 21 - Optická propustnost v závislosti na vlnové délce světla pro vzorky připravené za 100 mA (červené křivky) a 75 mA (černé křivky) bez magnetického pole (prosté křivky) a pro „optimální“ magnetické pole vedoucí k maximum depoziční rychlosti nanočástic (křivky s bílými kolečky).

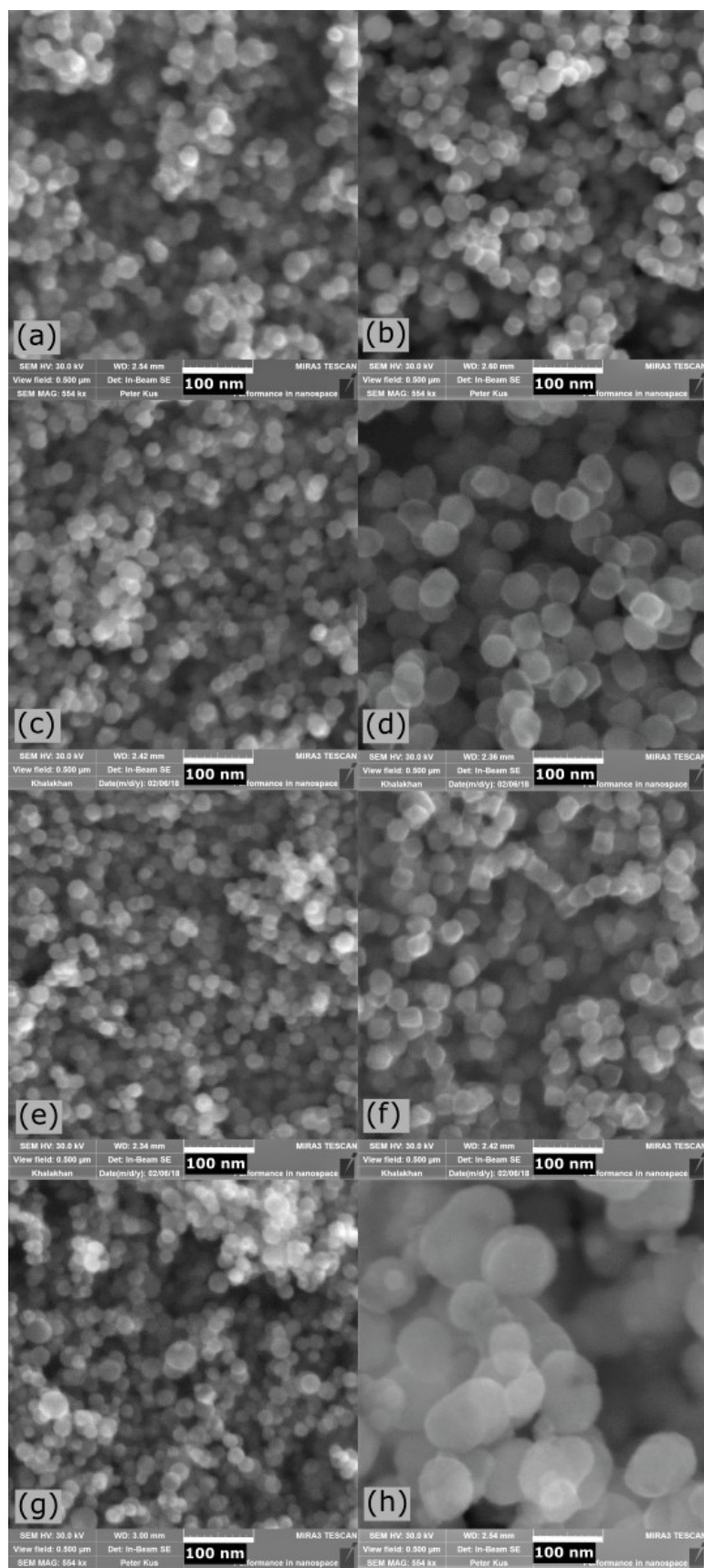
Celkový pohled na vliv „optimálního“ magnetického pole složení nanočástic dává graf 22. Je zde zobrazena závislost poměru Cu ku Ag na proudu tubulárním magnetronem. Černé křivky odpovídají grafu 18, tedy depoziční Cu na nanočástice bez magnetického pole, jen je vyneseno poměr obou kovů namísto jednotlivých koncentrací. Červené křivky odpovídají „optimálním“ hodnotám magnetického pole pro jednotlivé proudy tubulárním systémem, tedy podmínkám, kdy bylo pozorováno maximum depoziční rychlosti nanočástic, viz graf 17. Z grafu plyne, že při zapnutí magnetického pole se proces depoziční mědi na proletující nanočástice stane efektivnějším. Bez magnetického pole je nutné zvolit velké proudy procházející tubulárním systémem, abychom dosáhli alespoň poměru 3:2 Cu ku Ag. Oproti tomu s „optimální“ hodnotou magnetického pole bylo dosaženo i poměru 13:1.



Graf 22 - Závislost poměru Cu/Ag na proudu tubulárním magnetronem pro „optimální“ magnetické pole (červeně) a bez magnetického pole (černě), koncentrace získané ze SEM a XPS měření.

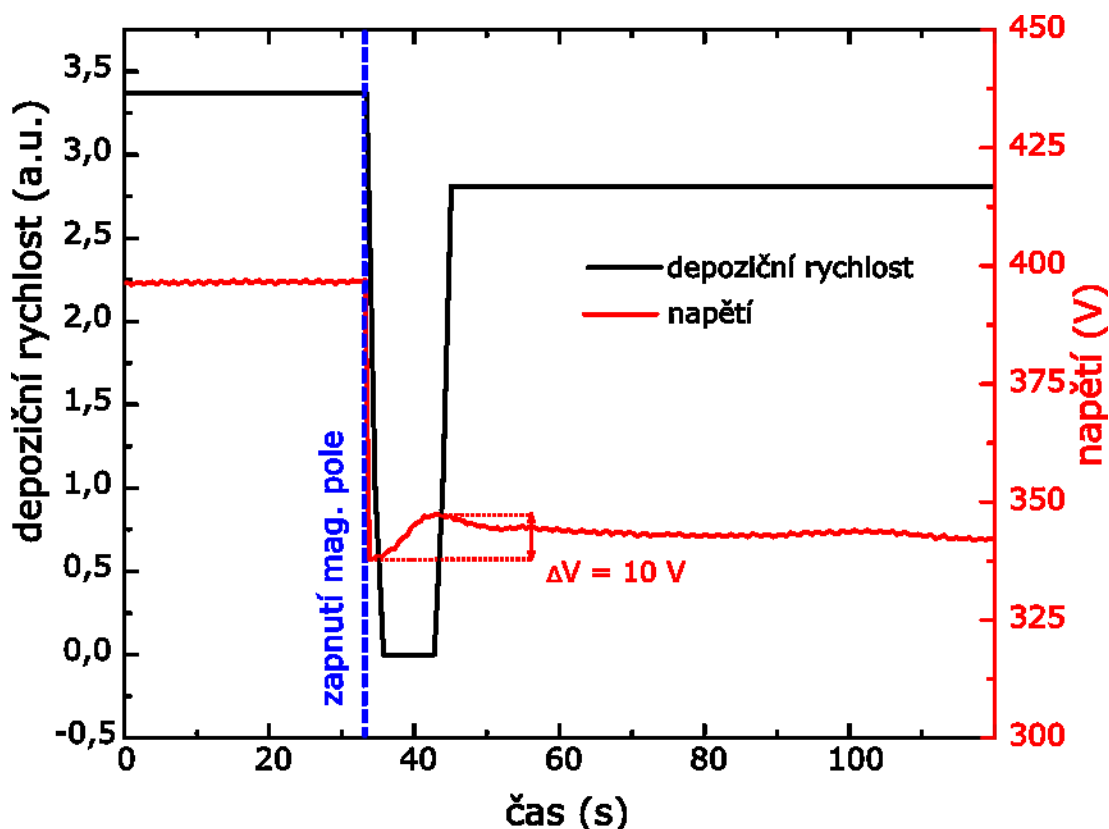
SEM snímky nanočástic připravených za „optimálních“ hodnot magnetických polí pro jednotlivé proudy tubulárním systémem se nacházejí v pravém sloupci obrázku 23. Pro případ 50 mA se nanočástice jeví bez magnetického pole i s ním stejné a podobně je tomu i s jejich složením. Z toho usuzujeme, že 50 mA je příliš malý proud na modifikaci proletujících nanočástic. Pro proudy 75 i 100 mA dochází ke zvětšení nanočástic a zároveň k výraznému zvýšení obsahu mědi. Při 100 mA je patrné, že ne všechny nanočástice mají sférický tvar, na snímcích jsou patrné i nanokrychličky. Pro celkovou depoziční rychlost platí, že při 75 mA dosahuje nejvyšší hodnoty, což je proto, že „optimální“ podmínky znamenají v tomto případě slabší magnetické pole a méně částic je ztraceno na stěnách aparatury, jak je popsáno v sekci 3.2.

Speciálním případem je vzorek připravený za pulzování při 115 mA procházejících tubulárním magnetronem a „optimálním“ magnetickým poli. SEM snímky (obr. 23(h)) ukazují, že nanočástice dorostly do enormních rozměrů.



Obrázek 23 - SEM snímky nanočástic připravených bez magnetického pole (levý sloupec) a pro „optimální“ magnetické pole vzhledem k depoziční rychlosti, viz graf 17, pro různé proudy tubulárním magnetronem (a),(b) 50 mA, (c),(d) 75 mA, (e),(f) 100 mA, (g) 120 mA a (h) 115 mA.

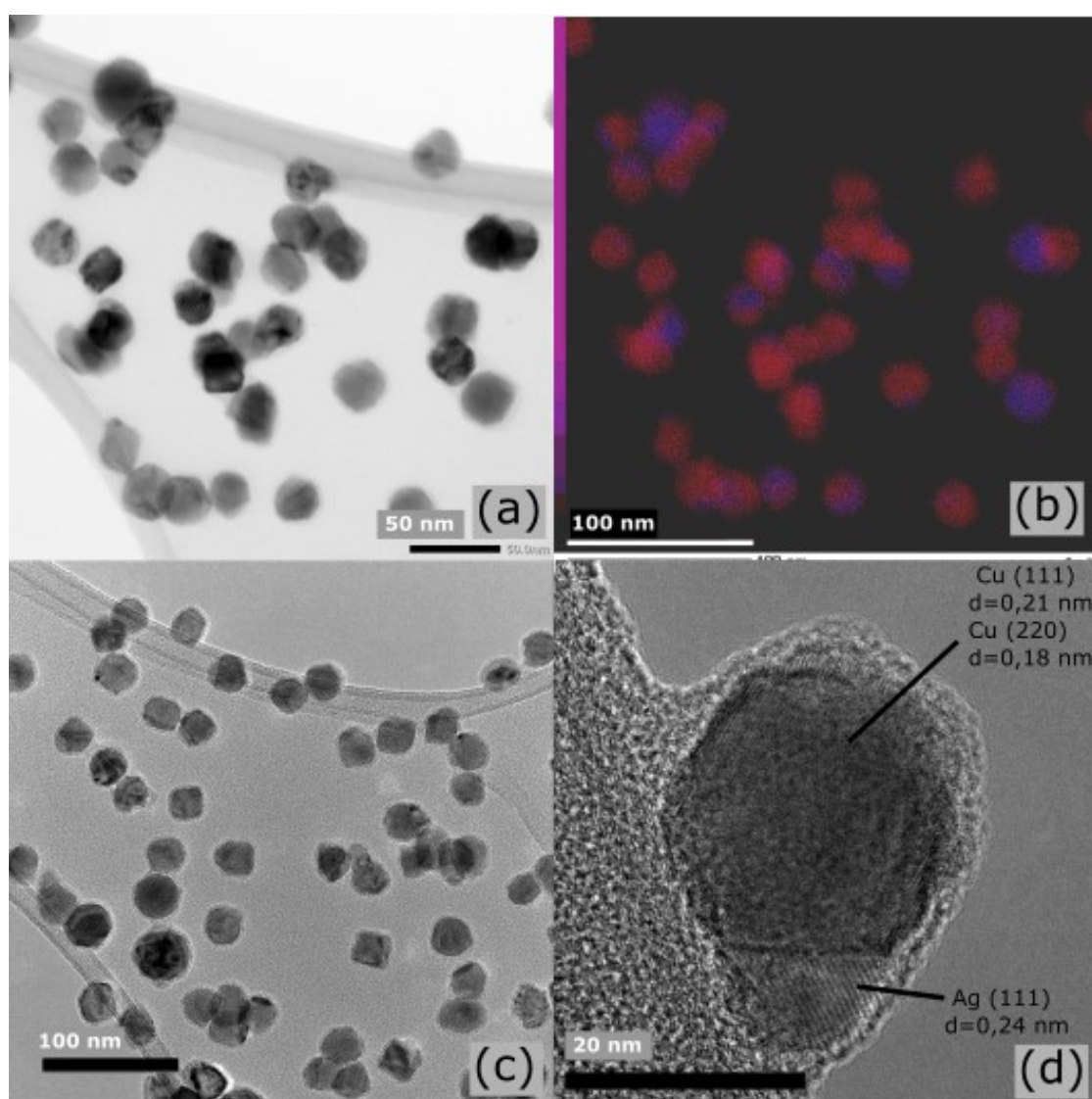
Doposud jsme ovšem nepřišli s vysvětlením, co se vlastně za oněch „optimálních“ podmínkách s částicemi v tubulárním systému děje. Jak naznačuje depozice při 115 mA, zřejmě dochází, podobně jako u niklu, k záchytu nanočástic v tubulárním magnetronu. Tento záchyt je velmi dobře zdokumentován pro depozici při 100 mA. Nejprve byla měřena depoziciční rychlost prošlých nanočástic a napětí na tubulárním systému bez magnetického pole, viz graf 24. Po zapnutí magnetického pole (v grafu označeno modrou linkou) dochází k přechodnému výpadku depoziciční rychlosti. Napětí na magnetronu nejprve poklesne a následně lehce narůstá. Po obnovení depozice je již hodnota napětí téměř konstantní, odpovídající změněnému magnetickému poli. Výpadek depoziciční rychlosti je způsoben dočasným záchytem nanočástic, což by znamenalo, že nanočástice stráví v tubulárním systému zhruba 11 s. Mírný nárůst napětí, cca 10 V, je pak dán nabíjením zachycených nanočástic v plazmatu, stejně jako to bylo popsáno v případě samovolného pulzování u Cu/Ni nanočástic.



Graf 23 - Závislost napětí a depoziciční rychlosti na čase dokumentující odmlku v depozici a tedy záchyt nanočástic v plazmatu po zapnutí cívky. Modrou svislou linkou je vyznačen okamžik zapnutí magnetického pole.

TEM analýza byla provedena jen pro nejzajímavější vybrané vzorky vzhledem k náročnosti měření. Vybrali jsme vzorky připravené za různých proudů tubulárním magnetronem při „optimálním“ magnetickém poli a vzorek připravený za 120 mA bez magnetického pole. Ve všech případech je vidět separace Ag a Cu, tedy že na rozdíl od Cu/Ni nanočástic nedošlo k vytvoření slitiny.

Na obrázku 24 jsou snímky nanočástic připravených za 75 mA a magnetického pole 10,9 mT. Obsah mědi byl v tomto případě již přes 80 % a z EDX analýzy na obrázku 24(b) je patrné, že většina nanočástic je měděných, jen s malými pozůstatky stříbra. Nemůžeme vyloučit, že měděné nanočástice mají uvnitř stříbrné jádro, okolo kterého se formovaly. Kromě sférických nanočástic vidíme opět i

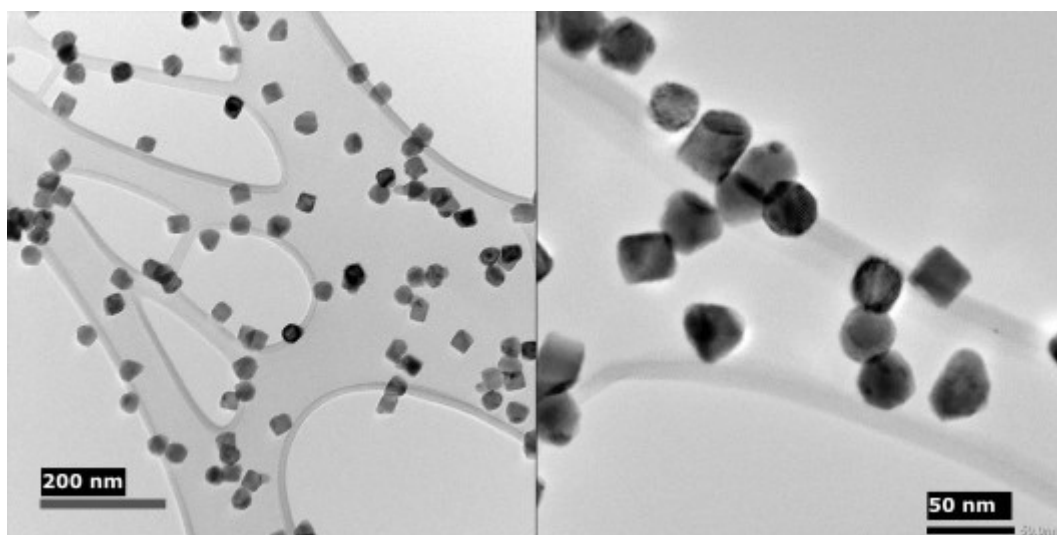


Obrázek 24 - TEM analýza nanočástic připravených za 75 mA při „optimálním“ magnetickém poli, (a) a (b) stejné místo na vzorku, (a) STEM a (b) EDX analýza, (c) a (d) snímky HRTEM.

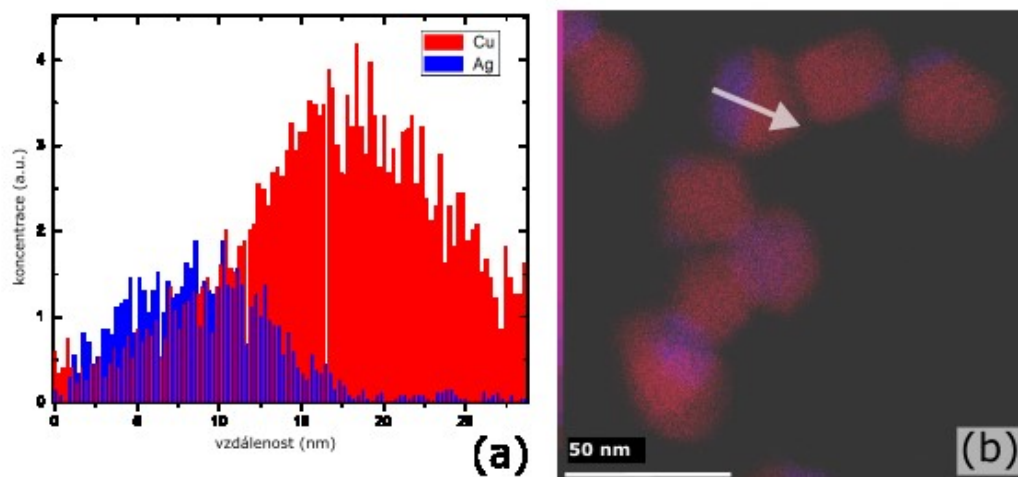
nanokrychličky. Nanočástice, které vypadají dle EDX jako směs mědi a stříbra jsou velmi pravděpodobně jen otočené vůči dopadajícímu svazku elektronů, tedy Ag a Cu části leží na sobě.

Na obr. 25 jsou nanočástice z dalšího vzorku, tentokrát při 100 mA a magnetickém poli 12,8 mT. Nanočástice vypadají obdobně jako v předchozím případě. Krychliček se vyskytuje více, neboť v případě 100 mA je do plazmatu dodáván větší příkon a nanočástice mají vyšší teplotu než při výbojovém proudu 75 mA. Zároveň na ně dopadá dostatečně málo atomů mědi a díky tomu může dojít k preferenčnímu růstu Cu na rozdílných atomových rovinách, tak, jak je to popsáno pro případ železných nanokrychliček v [69].

Ze stejného vzorku pochází i obr. 26. Zde vidíme v grafu 26(a) EDX analýzu jedné částice, ve směru šipky znázorněné na obr. 26(b). Opět je zde dobře patrná separace obou kovů.

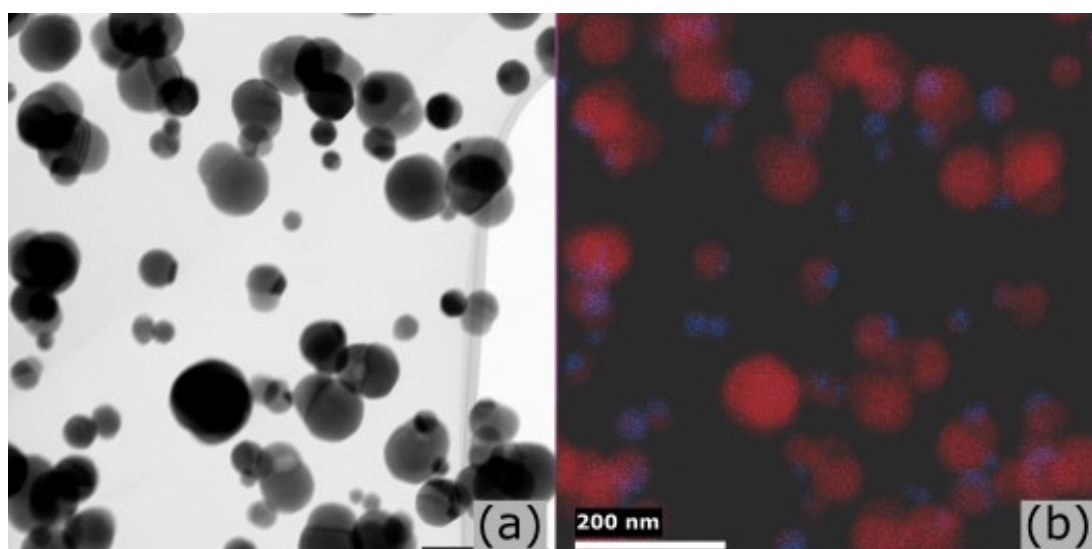


Obrázek 25 - TEM snímky nanočástic připravených za 100 mA.



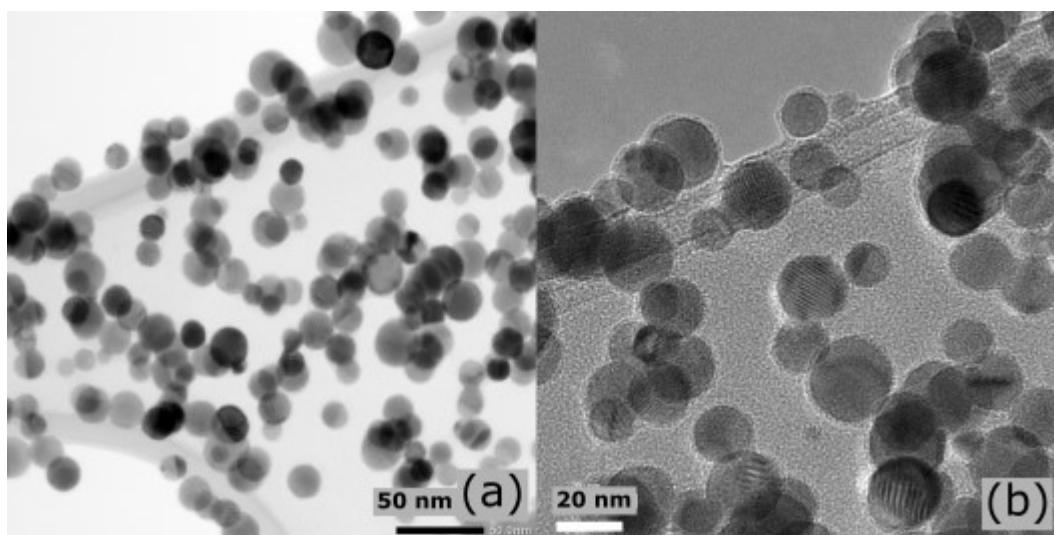
Obrázek 27 - EDX analýza Ag/Cu nanočástice pomocí STEM-EDX.

Zásadně odlišné nanočástice jsme pozorovali pro případ pulsování, za 115 mA v tubulárním magnetronu a magnetickém poli 12,8 mT. TEM snímky těchto částic jsou na obr. 27. Snímek z TEM (27(a)) ukazuje jak malé nanočástice, tak nanočástice v porovnání s předchozími přímo obrovské, jak jsme ostatně již viděli na SEM snímcích tohoto vzorku. EDX analýza případ do jisté míry objasňuje. Malé nanočástice jsou nanočásticemi stříbra, nacházejí se na vzorcích jak samostatně, tak občas přilepené k velkým Cu klastrům. Tyto nanočástice pravděpodobně vletěly do tubulárního systému těsně před koncem pulzu, tedy před uvolněním shluku nanočástic a tím pádem nestihly být obaleny mědí. Oproti tomu velké nanočástice jsou čistě měděné, opět možná se stříbrným jádrem.



Obrázek 26 - TEM snímky nanočástic připravených za 115 mA a magnetického pole 12,8 mT, stejné místo na vzorku se stejným měřítkem (a) STEM, (a) EDX.

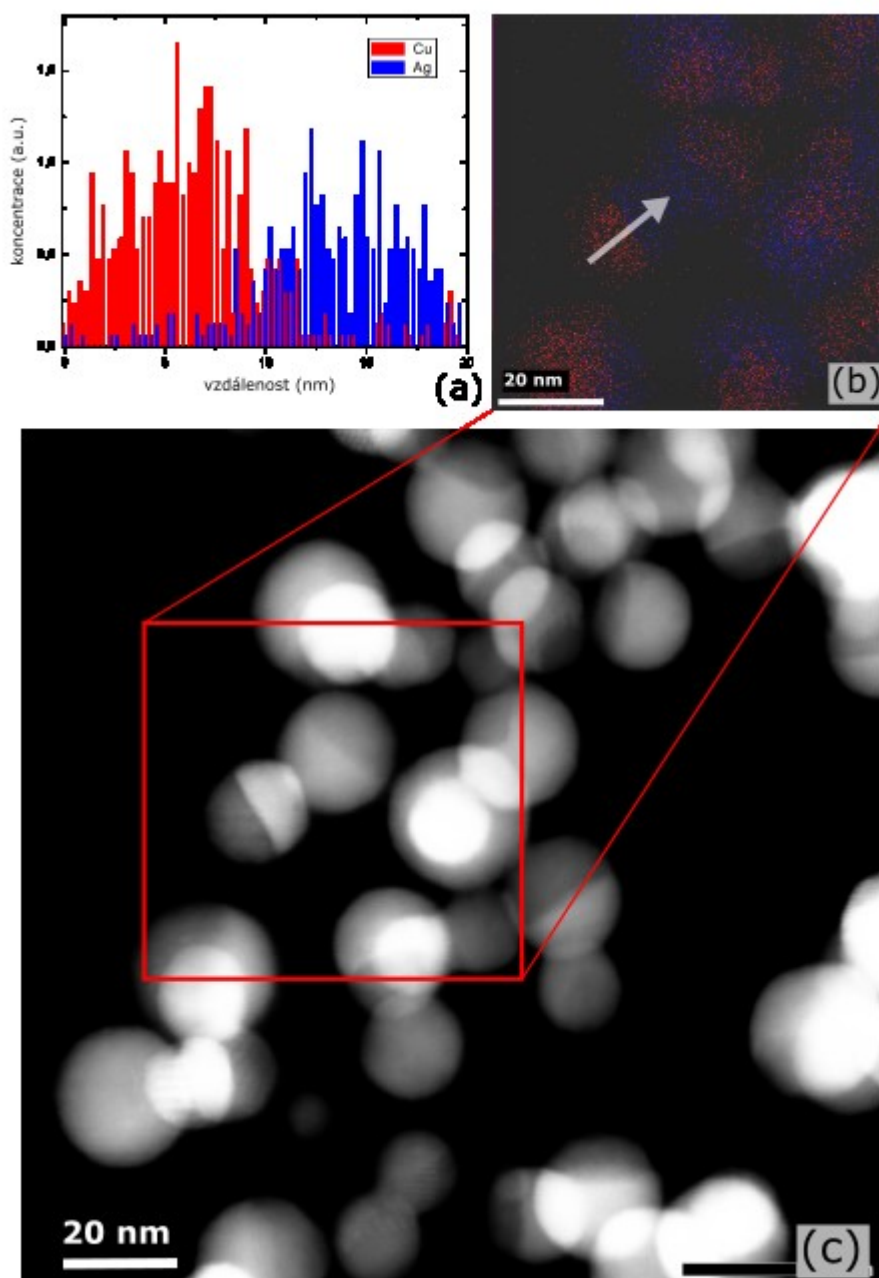
Posledním zkoumaným vzorkem byl vzorek připravený bez magnetického pole za proudu tubulárním magnetronem 120 mA. TEM snímek připravených nanočástic je na obr. 28(a). HRTEM analýza na obr. 28(b) zachycuje i jemnou strukturu nanočástic. Na místech, která se jeví na snímku vroubkovaně, dochází k difrakci zároveň na dvou mřížových rovinách s odlišnými mřížovými parametry, které se překrývají. EDX analýza je na obrázku 29(a) a (b), v grafu osa x, na které je vynesena vzdálenost, odpovídá opět místu a směru šipky z obr. 29(b). Ukazuje se, že jsme připravili různě velké sférické nanočástice, složené ze dvou polovin, jedna je stříbrná a druhá měděná, tedy takzvané Janusovy nanočástice. Obrázek 29(c) je z HAADF detektoru a jsou zde dobře patrné i další Janusovy nanočástice díky kontrastu danému atomovým číslem. Světlejší místa jsou stříbrné části nanočástic, tmavší měděné, což platí pro případy, kde nedochází k překryvu nanočástic.



Obrázek 28 - Snímky nanočástic připravených při 120 mA v tubulárním systému, (a) TEM snímek, (b) HRTEM snímek.

Ani v jednom z popsaných případů nebyl pozorován vznik core@shell struktury. To je dáno tím, že v systému Ag/Cu má měď tendenci tvořit jádro nanočástice a Ag slupku [79][80]. V případě depozice mědi na již hotové Ag nanočástice lze očekávat, že stříbro vytvoří na povrchu mědi monoatomární slupku. Přítomnost této monoatomární slupky nemůžeme v našem případě vyloučit ani potvrdit, použitý transmisní elektronový mikroskop nemá dostatečné rozlišení. Zároveň teplota nanočástic zůstává dostatečně nízká, a proto nedochází k difuzi mědi do Ag jádra. Na druhou stranu kohezní energie mědi je taková, že nedovolí vytvoření slupky na Ag jádře, ale díky mobilitě dopadajících Cu atomů dojde k tvorbě

separované Cu části přichycené na primární Ag nanočástici. Dle literatury [81] lze předpokládat, že se jedná o metastabilní strukturu a s časem bude mít stříbro tendenci vytvořit slupku na Cu jádře. Studium tohoto jevu je však již mimo rozsah této diplomové práce.



Obrázek 29 - TEM analýza složení nanočástic připravených při 120 mA v tubulárním systému bez magnetického pole. (a) průběh koncentrace Ag a Cu v místě a směru šipky z obrázku (b) EDX. (c) materiálový kontrast z HAADF detektoru, světlá místa Ag, tmavší místa Cu.

Závěr

V rámci této práce jsme se nejprve zabývali procesem přípravy samotných nanočástic pomocí plynového agregačního zdroje. Byla úspěšně provedena optimalizace procesu vzhledem k depoziční rychlosti nanočástic a stabilitě depozičního procesu pro dva různé materiály, nikl a stříbro.

Dále jsme provedli základní charakterizaci tubulárního systému s měděným terčem. Měřili jsme teplotu stěn systému i plynu v něm, ukázalo se, že tato teplota je hluboko pod teplotou tání připravovaných nanočástic. Určili jsme depoziční rychlost mědi v ose systému na uzemněný substrát pro různé depoziční parametry a těchto informací jsme dále využili při depozici na proletující nanočástice. Při vizuálním pozorování plazmatu a pomocí optické emisní spektroskopie jsme zjistili, že výboj přechází mezi dvěma módy. Ukázalo se, že na tom, v jakém módu se nacházíme, závisí úspěch přípravy modifikovaných nanočástic.

Při modifikaci niklových nanočástic jsme pozorovali pulsování napětí na tubulárním magnetronu a uvolňování nanočástic ve shlucích. Pulzování nastává jak bez magnetického pole v tubulárním systému tak s ním. Tento jev jsme se snažili dále charakterizovat a objasnit odchycením nanočástic v pulzu a mimo pulz a následně nastavením řízeného pulsování s pevně nastaveným prahovým napětím pulsu a s pevně danou periodou. Ukázalo se, že na nanočástice zachycené v plazmatu tubulárního systému se nadeponuje více mědi a tím pádem dorostou větších rozměrů. Nanočástice připravené s magnetickým polem v tubulárním systému obsahují vyšší podíl mědi, což je způsobeno prodloužením periody pulsů, které po zapnutí magnetického pole nastává. To bylo potvrzeno sérií experimentů s různě dlouhými periodami pulzů. Detailní analýzou jsme zjistili, že pro délku pulzu pouhé 3 s získáváme slitinové nanočástice, neboť malé množství mědi se rovnoměrně rozpustí v niklovém klastru. Naopak za přítomnosti většího množství mědi, pro pulz délky 11 s, se již vytvoří v nanočásticích uspořádané struktury jak mědi, tak niklu.

V případě stříbrných nanočástic se ukázalo, že i bez magnetického pole můžeme nanést na proletující nanočástice měď. Proud tubulárním magnetronem ale musí být alespoň 120 mA, aby koncentrace mědi byla přes 50 %. Za těchto podmínek připravené heterogenní nanočástice zaujímaly konfiguraci tzv. Janusových nanočástic. Zjistili jsme, že existují „optimální“ hodnoty magnetického pole, které se

liší pro různé proudy tubulárním magnetronem, při kterých dochází k výraznému nárůstu depoziční rychlosti nanočástic a zároveň k dramatickému nárůstu množství na ně nadeponované mědi. Výsledné nanočástice obsahovaly až přes 80 % Cu. Za těchto podmínek se nám podařilo zdokumentovat záchyt nanočástic v plazmatu tubulárního magnetronu. Pro proud 115 mA a magnetické pole 12,8 mT docházelo, podobně jako v případě Ni/Cu k samovolnému pulzování depoziční rychlosti nanočástic. Ukazuje se, že nanočástice Ag/Cu připravené za „optimálních“ podmínek jsou heterogenní. Jedná se o měděné nanočástice s malými separovanými stříbrnými částmi. V závislosti na konkrétních podmínkách v tubulárním naprašovacím systému pak byla pozorována rozdílná morfologie výsledných nanočástic. Pro nižší proudy byly pozorovány sférické nanočástice, pro vyšší pak i nanokrychličky.

Vzhledem k zajímavým dosaženým výsledkům je v plánu pokračovat na aparatuře s dalšími experimenty. Bude dle teoretického modelu realizováno magnetické pole pomocí permanentních magnetů tak, aby došlo k minimalizaci magnetického pole v ose tubulárního systému. Dále bude instalována clona umožňující odstínit svazek nanočástic připravených plynovým agregačním zdrojem ještě před vstupem do tubulárního systému a tím bude přesněji řízena doba pobytu nanočástic v tubulárním magnetronu. Tyto plánované experimenty jsou ovšem již mimo rozsah této diplomové práce.

Seznam použité literatury

- [1] T. Imaoka *et al.*, “Platinum clusters with precise numbers of atoms for preparative-scale catalysis,” *Nat. Commun.*, vol. 8, no. 1, pp. 1–8, 2017.
- [2] J. R. Mccarthy and R. Weissleder, “Multifunctional magnetic nanoparticles for targeted imaging and therapy,” *Clio - A J. Lit. Hist. Philos. Hist.*, vol. 60, no. 11, pp. 1241–1251, 2009.
- [3] C. Sun, J. Lee, and M. Zhang, “Magnetic nanoparticles in MR imaging and drug delivery,” *Adv. Drug Deliv. Rev.*, vol. 60, no. 11, pp. 1252–1265, 2008.
- [4] J. Vernieres *et al.*, “Gas Phase Synthesis of Multifunctional Fe-Based Nanocubes,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 27, no. 11, 2017.
- [5] P. K. Jain, K. S. Lee, I. H. El-Sayed, and M. A. El-Sayed, “Calculated absorption and scattering properties of gold nanoparticles of different size, shape, and composition: Applications in biological imaging and biomedicine,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, pp. 7238–7248, 2006.
- [6] P. Grammatikopoulos, S. Steinhauer, J. Vernieres, V. Singh, and M. Sowwan, “Nanoparticle design by gas-phase synthesis,” *Adv. Phys. X*, vol. 1, no. 1, pp. 81–100, 2016.
- [7] Research and Markets, “The Global Market for Carbon Black to 2025,” https://www.researchandmarkets.com/research/f7zk4h/the_global_market, 2017. .
- [8] F. Barahona, I. Ojea-Jimenez, O. Geiss, D. Gilliland, and J. Barrero-Moreno, “Multimethod approach for the detection and characterisation of food-grade synthetic amorphous silica nanoparticles,” *J. Chromatogr. A*, vol. 1432, pp. 92–100, 2016.
- [9] A. Popov *et al.*, “ZnO and TiO(2) particles: A study on nanosafety and photoprotection,” *Biophotonics Photonic Solut. Better Heal. Care Ii*, vol. 7715, no. April, p. 7, 2010.
- [10] M. Mohseni, B. Ramezanzadeh, H. Yari, and M. M. Gudarzi, “The Role of Nanotechnology in Automotive Industries,” *intech*, 2017.
- [11] F. J. Heiligtag and M. Niederberger, “The fascinating world of nanoparticle research,” *Mater. Today*, vol. 16, no. 7–8, pp. 262–271, 2013.
- [12] D. Yohan and B. D. Chithrani, “Applications of nanoparticles in

- nanomedicine,” *J. Biomed. Nanotechnol.*, vol. 10, no. 9, pp. 2371–2392, 2014.
- [13] M. E. Franke, T. J. Koplín, and U. Simon, “Metal and metal oxide nanoparticles in chemiresistors: Does the nanoscale matter?,” *Small*, vol. 2, no. 1, pp. 36–50, 2006.
- [14] J. Han, W. Hu, and H. Deng, “Adsorption of hydrogen on palladium nanoparticle surfaces,” *Surf. Interface Anal.*, vol. 41, no. 7, pp. 590–594, 2009.
- [15] M. Petr *et al.*, “Noble metal nanostructures for double plasmon resonance with tunable properties,” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 64, pp. 276–281, 2017.
- [16] K. Sattler, J. Mühlbach, and E. Recknagel, “Generation of metal clusters containing from 2 to 500 atoms,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 45, no. 10, pp. 821–824, 1980.
- [17] A. Shelemin *et al.*, “Preparation of metal oxide nanoparticles by gas aggregation cluster source,” *Vacuum*, vol. 120, pp. 162–169, 2015.
- [18] O. Polonskyi *et al.*, “Nylon-sputtered nanoparticles: Fabrication and basic properties,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 45, no. 49, 2012.
- [19] A. Choukourov *et al.*, “Advances and challenges in the field of plasma polymer nanoparticles,” pp. 2002–2014, 2017.
- [20] R. Ghosh Chaudhuri and S. Paria, “Core/shell nanoparticles: Classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications,” *Chem. Rev.*, vol. 112, no. 4, pp. 2373–2433, 2012.
- [21] L. Martínez, M. Díaz, E. Román, M. Ruano, D. Llamosa P., and Y. Huttel, “Generation of nanoparticles with adjustable size and controlled stoichiometry: Recent advances,” *Langmuir*, vol. 28, no. 30, pp. 11241–11249, 2012.
- [22] A. Fridman, *Plasma Chemistry*. 2008.
- [23] M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing: Second Edition*. 2005.
- [24] J. L. Vossen and W. Kern, *Thin film processes*, no. v. 1. Academic Press, 1978.
- [25] A. W. Hull, “The effect of a uniform magnetic field on the motion of electrons between coaxial cylinders,” *Phys. Rev.*, vol. 18, no. 31, 1921.
- [26] S. M. Borah, A. R. Pal, H. Bailung, and J. Chutia, “Optimization of plasma

- parameters for high rate deposition of titanium nitride films as protective coating on bell-metal by reactive sputtering in cylindrical magnetron device,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 254, pp. 5760–5765, 2008.
- [27] G. L. Harding, B. Window, D. R. Mckenzie, A. R. Collins, and C. M. Horwitz, “Cylindrical magnetron sputtering system for coating solar selective surfaces onto batches of tubes,” vol. 2105, no. 1979, pp. 4–8, 2013.
- [28] J. A. Thornton and D. W. Hoffman, “Internal stresses in titanium, nickel, molybdenum, and tantalum films deposited by cylindrical magnetron sputtering,” *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 14, no. 1, pp. 164–168, 1977.
- [29] J. A. Thornton, “Magnetron sputtering: basic physics and application to cylindrical magnetrons,” *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 15, no. 2, pp. 171–177, 1978.
- [30] A. Domingues *et al.*, “New experimental setup for metallic clusters production based on hollow cylindrical magnetron sputtering,” vol. 61804, 2014.
- [31] Y. Huttel, Ed., *Gas-Phase Synthesis of Nanoparticles*. Wiley-VCH, 2017.
- [32] K. Ishii, K. Amano, H. Hamakake, K. Ishii, K. Amano, and H. Hamakake, “Hollow cathode sputtering cluster source for low energy deposition : Deposition of Fe small clusters,” vol. 310, no. 1999, 2014.
- [33] J. B. K. Kana *et al.*, “Thermochromic VO₂ thin films synthesized by rf-inverted cylindrical magnetron sputtering,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 254, no. 13, pp. 3959–3963, 2008.
- [34] M. Ganeva, A. V. Pipa, and R. Hippler, “The influence of target erosion on the mass spectra of clusters formed in the planar DC magnetron sputtering source,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 213, pp. 41–47, 2012.
- [35] A. H. PFUND, “Bismuth black and its applications,” *Rev. Sci. Instrum.*, pp. 397–399, 1930.
- [36] V. Weisskopf, “Statistics and nuclear reactions,” *Phys. Rev.*, vol. 52, no. 4, pp. 295–303, 1937.
- [37] H. Haberland, M. Karrais, and M. Mall, “Atoms, Molecules and Clusters,” *Molecules*, vol. 415, no. 1, pp. 413–415, 1991.
- [38] J. Prakash, J. C. Pivin, and H. C. Swart, “Noble metal nanoparticles embedding into polymeric materials: From fundamentals to applications,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 226, pp. 187–202, 2015.

- [39] J.-Y. Lee and P. Peumans, “The origin of enhanced optical absorption in solar cells with metal nanoparticles embedded in the active layer,” *Opt. Express*, vol. 18, no. 10, p. 10078, 2010.
- [40] S. Lischer *et al.*, “Antibacterial burst-release from minimal Ag-containing plasma polymer coatings,” *J. R. Soc. Interface*, vol. 8, no. 60, pp. 1019–1030, 2011.
- [41] Y. W. Lee, J. Y. Lee, D. H. Kwak, E. T. Hwang, J. I. Sohn, and K. W. Park, “Pd@Pt core-shell nanostructures for improved electrocatalytic activity in methanol oxidation reaction,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 179, pp. 178–184, 2015.
- [42] D. Paithankar *et al.*, “Ultrasonic delivery of silica-gold nanoshells for photothermolysis of sebaceous glands in humans: Nanotechnology from the bench to clinic,” *J. Control. Release*, vol. 206, pp. 30–36, 2015.
- [43] Y. Shubin, P. Plyusnin, and M. Sharafutdinov, “Successful synthesis and thermal stability of immiscible metal Au – Rh , Au – Ir and Au – Ir – Rh nanoalloys,” 2017.
- [44] M. Pellarin *et al.*, “Plasmon Spectroscopy and Chemical Structure of Small Bimetallic Cu_(1-x)Ag_x Clusters,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 9, pp. 5002–5012, 2015.
- [45] G. Krishnan, M. A. Verheijen, G. H. ten Brink, G. Palasantzas, and B. J. Kooi, “Tuning structural motifs and alloying of bulk immiscible Mo–Cu bimetallic nanoparticles by gas-phase synthesis,” *Nanoscale*, vol. 5, no. 12, p. 5375, 2013.
- [46] A. Rapallo *et al.*, “Global optimization of bimetallic cluster structures. I. Size-mismatched Ag-Cu, Ag-Ni, and Au-Cu systems,” *J. Chem. Phys.*, vol. 122, no. 19, 2005.
- [47] P. Grammatikopoulos *et al.*, “Kinetic trapping through coalescence and the formation of patterned Ag–Cu nanoparticles,” *Nanoscale*, vol. 8, no. 18, pp. 9780–9790, 2016.
- [48] R. Ferrando, “Symmetry breaking and morphological instabilities in core-shell metallic nanoparticles,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 27, no. 1, 2015.
- [49] F. Yin, Z. W. Wang, and R. E. Palmer, “Ageing of mass-selected cu/au and au/cu core/shell clusters probed with atomic resolution,” *J. Exp. Nanosci.*, vol.

- 7, no. 6, pp. 703–710, 2012.
- [50] D. Belić, R. L. Chantry, Z. Y. Li, and S. A. Brown, “Ag-Au nanoclusters: Structure and phase segregation,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 99, no. 17, 2011.
- [51] A. Elsukova *et al.*, “Structure, morphology, and aging of Ag-Fe dumbbell nanoparticles,” *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.*, vol. 208, no. 10, pp. 2437–2442, 2011.
- [52] L. L. Wang and D. D. Johnson, “Predicted trends of core-shell preferences for 132 late transition-metal binary-alloy nanoparticles,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 39, pp. 14023–14029, 2009.
- [53] M. B. Gawande *et al.*, “Core–shell nanoparticles: synthesis and applications in catalysis and electrocatalysis,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, no. 21, pp. 7540–7590, 2015.
- [54] A. Manuscript, “Core @ shell , Au @ TiO x nanoparticles by gas phase synthesis,” *Nanoscale*, vol. 9, no. 19, pp. 6463–6470, 2017.
- [55] M. Lattuada and T. A. Hatton, “Synthesis, properties and applications of Janus nanoparticles,” *Nano Today*, vol. 6, no. 3, pp. 286–308, 2011.
- [56] C. Wang, N. Kohler, E. G. Walsh, and J. R. Morgan, “Au-Fe₃O₄ Dumbbell Nanoparticles as Dual-Functional Probes,” vol. 47, no. 1, pp. 173–176, 2009.
- [57] P.-G. De Gennes, “Soft Matter (Nobel Lecture),” *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 31, no. 7, pp. 842–845, 1992.
- [58] S. Jiang, Q. Chen, M. Tripathy, E. Luijten, K. S. Schweizer, and S. Granick, “Janus particle synthesis and assembly,” *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 10, pp. 1060–1071, 2010.
- [59] M. Benelmekki, J. Vernieres, J. H. Kim, R. E. Diaz, P. Grammatikopoulos, and M. Sowwan, “On the formation of ternary metallic-dielectric multicore-shell nanoparticles by inert-gas condensation method,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 151, pp. 275–281, 2015.
- [60] F. Yin, Z. W. Wang, and R. E. Palmer, “Controlled formation of mass-selected Cu-Au core-shell cluster beams,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, no. 27, pp. 10325–10327, 2011.
- [61] Y. H. Xu and J. P. Wang, “Direct gas-phase synthesis of heterostructured nanoparticles through phase separation and surface segregation,” *Adv. Mater.*, vol. 20, no. 5, pp. 994–999, 2008.

- [62] A. Vahl *et al.*, “Single target sputter deposition of alloy nanoparticles with adjustable composition via a gas aggregation cluster source,” *Nanotechnology*, vol. 28, no. 17, 2017.
- [63] P. Solař *et al.*, “Production of heterogenous copper-tungsten particles,” *Proc. Nanocon*, pp. 16–21, 2017.
- [64] A. I. Ayesh, N. Qamhie, S. T. Mahmoud, and H. Alawadhi, “Fabrication of size-selected bimetallic nanoclusters using magnetron sputtering,” *J. Mater. Res.*, vol. 27, no. 18, pp. 2441–2446, 2012.
- [65] B. Balasubramanian, K. L. Kraemer, N. A. Reding, R. Skomski, S. Ducharme, and D. J. Sellmyer, “Synthesis of monodisperse TiO₂-Paraffin core-shell nanoparticles for improved dielectric properties,” *ACS Nano*, vol. 4, no. 4, pp. 1893–1900, 2010.
- [66] C. Cassidy, V. Singh, P. Grammatikopoulos, F. Djurabekova, K. Nordlund, and M. Sowwan, “Inoculation of silicon nanoparticles with silver atoms,” *Sci. Rep.*, vol. 3, pp. 1–7, 2013.
- [67] O. Kylián *et al.*, “Core@shell Cu/hydrocarbon plasma polymer nanoparticles prepared by gas aggregation cluster source followed by in-flight plasma polymer coating,” *Plasma Process. Polym.*, vol. 15, no. 1, pp. 1–7, 2018.
- [68] J. Hanus, “Fabrication of Ni @ Ti core – shell nanoparticles by modified gas aggregation source,” 2017.
- [69] J. Zhao *et al.*, “Formation Mechanism of Fe Nanocubes by Magnetron Sputtering Inert Gas Condensation,” *ACS Nano*, vol. 10, no. 4, pp. 4684–4694, 2016.
- [70] Y. T. Jeon, J. Y. Moon, G. H. Lee, J. Park, and Y. Chang, “Comparison of the magnetic properties of metastable hexagonal close-packed Ni nanoparticles with those of the stable face-centered cubic Ni nanoparticles,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 3, pp. 1187–1191, 2006.
- [71] J. Kousal *et al.*, “Characterization of nanoparticle flow produced by gas aggregation source,” *Vacuum*, vol. 96, pp. 32–38, 2013.
- [72] B. M. Smirnov, I. Shyjumon, and R. Hippler, “Flow of nanosize cluster-containing plasma in a magnetron discharge,” *Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys.*, vol. 75, no. 6, pp. 1–9, 2007.
- [73] W. D. Gill and E. Kay, “Efficient low pressure sputtering in a large inverted

- magnetron suitable for film synthesis,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 36, no. 3, pp. 277–282, 1965.
- [74] J. Kousal *et al.*, “Monitoring of conditions inside gas aggregation cluster source during production of Ti/TiOx nanoparticles,” *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 26, no. 10, 2017.
- [75] F. Silly and M. R. Castell, “Temperature-dependent stability of supported five-fold twinned copper nanocrystals,” *ACS Nano*, vol. 3, no. 4, pp. 901–906, 2009.
- [76] A. Howie and L. D. Marks, “Elastic strains and the energy balance for multiply twinned particles,” *Philos. Mag. A*, vol. 49, no. 1, pp. 95–109, 1984.
- [77] R. Ferrando, *Structure and Properties of Nanoalloys*, vol. 10. Elsevier, 2016.
- [78] C. Wei and Q. Liu, “Shape-, size-, and density-tunable synthesis and optical properties of copper nanoparticles,” *CrystEngComm*, vol. 19, no. 24, pp. 3254–3262, 2017.
- [79] M. Tchapyguine, T. Andersson, C. Zhang, and O. Björneholm, “Core-shell structure disclosed in self-assembled Cu-Ag nanoalloy particles,” *J. Chem. Phys.*, vol. 138, no. 10, 2013.
- [80] I. Atanasov, R. Ferrando, and R. L. Johnston, “Structure and solid solution properties of Cu-Ag nanoalloys,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 26, no. 27, 2014.
- [81] H. Peng, W. Qi, S. Li, and W. Ji, “Modeling the Phase Stability of Janus , Core – Shell , and Alloyed Ag – Cu and Ag – Au Nanoparticles,” 2015.

Seznam použitých zkratek

UV	ultrafialová oblast
GAS	plynový agregační zdroj
TEM	transmisní elektronový mikroskop
QCM	krystalový měřič tloušťek
OES	optická emisní spektroskopie
XPS	rentgenová fotoelektronová spektroskopie
UV – Vis	ultrafialovo-viditelná spektroskopie
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
EDX	energievě disperzní rentgenová spektroskopie
HRTEM	transmisní elektronová mikroskopie vysokého rozlišení
STEM	skenovací transmisní elektronová mikroskopie
HAADF	prstencový detektor elektronů difraktovaných pod velkými úhly
XRD	rentgenová difrakce
AFM	mikroskopie atomárních sil
DC	stejnoseměrný proud
KMF	katedra makromolekulární fyziky