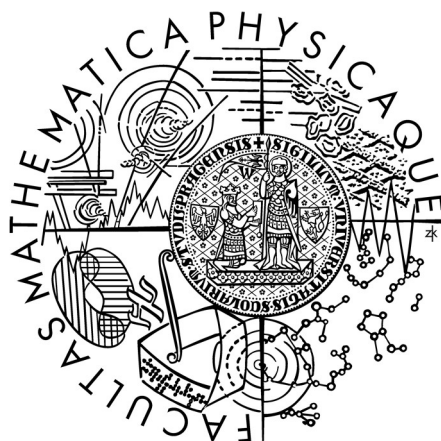


UNIVERZITA KARLOVA

Matematicko-fyzikální fakulta



**OD NANOKOMPOZITNÍCH VRSTEV
KE KOMPOZITNÍM NANOČÁSTICÍM**

Habilitační práce

Mgr. Jan Hanuš, Ph.D.

Praha, 2020

Poděkování:

Na tomto místě bych rád poděkoval lidem, kteří mě přivedli až k sepsání této práce. Jmenovitě, můj hlavní dík patří prof. Hynku Biedermanovi, který mě zasvětil do problematiky vakuové přípravy tenkých vrstev a nanokompozitů a následně mě nasměroval k problematice vakuové přípravy nanočástic. Dále bych rád poděkoval doc. Ondřeji Kyliánovi, jehož cenné rady a zkušenosti mi pomohly překonat četné obtíže v mém bádání, Pavlu Solařovi, díky jehož technickým dovednostem se povedly věci zprvu zdánlivě nemožné a samozřejmě i dalším kolegům jak na MFF UK tak bývalým kolegům z JRC Ispra. Také bych chtěl poděkovat svým studentům za inspiraci, příliv nových myšlenek a energie, která je k vědecké práci tak nezbytná. Můj velký dík patří také mé ženě Jitce za trpělivost a podporu ve chvílích, kdy se experimenty ubíraly jiným směrem, než bych si představoval.

Obsah

1. Úvod	1
2. Příprava nanočástic	2
2.1. Kondenzace na inertním plynu	3
2.2. Princip tvorby nanočástic v GAS	5
2.3. Plynový agregační zdroj nanočástic	7
2.3.1. Plynový agregační zdroj Haberlandova typu	7
2.3.2. Nanočásticový zdroj KMF	9
2.3.3. Vliv magnetické pole na tvorbu nanočástic	11
2.3.4. Vliv nečistot	13
3. Nanokompozitní vrstvy s matricí plazmového polymeru	15
3.1. Plazmový polymer	15
3.2. Nanokompozitní vrstvy – klasický přístup	17
3.3. Nanokompozitní vrstvy s využitím GAS	19
3.4. Aplikace strukturovaných a nanokompozitních vrstev	22
4. Příprava kompozitních nanočástic	27
4.1. Příprava core@shell nanočástic Ni@Ti	30
4.2. Příprava CuNi nanočástic pomocí tubulárního magnetronu	32
4.3. Příprava AgCu Janusových nanočástic	35
5. Závěr	37
6. Literatura	39
7. Seznam komentovaných publikací	51
Komentované publikace	
[HS1]	53
[HS2]	60
[HS3]	70
[HS4]	81
[HS5]	90

[HS6]	98
[HS7]	102
[HS8]	115
[HS9]	122
[HS10]	133

1. Úvod

Nanokompozitním materiálem se označuje materiál, kde dochází k separaci dvou a více různých materiálů na nanoúrovni, tj. v dimenzích, kdy je alespoň jeden rozměr menší než 100 nm. K tomuto jevu může docházet jak v rámci anorganických materiálů, tak i v případě kombinace různých organických materiálů. Hlavní pozornost bude v této práci věnována nanokompozitním materiálům s organickou maticí a anorganickými inkluzemi. V případě objemové přípravy takovýchto materiálů se jeví jako vhodný postup míchání polymerní taveniny s již hotovými anorganickými inkluzemi, práškem, případně tento prášek může přidán přímo do reakční směsi pro výrobu polymeru [1]. Pro přípravu nanokompozitních materiálů ve formě tenkých vrstev lze však s úspěchem použít i vakuové metody přípravy. Tenkými vrstvami v tomto případě máme na mysli vrstvy v rozmezí tloušťek od cca 10 nm až do několika μm .

Vakuová příprava tenkých vrstev a nanomateriálů využívající nízkotlaké nízkoteplotní plazma je hlavním tématem této práce. Nízkotlakým nízkoteplotním plazmatem rozumíme plazma za tlaku v rozmezí cca 1 Pa až 100 Pa, kde stupeň ionizace je typicky 10^{-6} , tedy na jeden iont připadá 10^6 neutrálních atomů pracovního plynu. Nerovnovážným nazýváme plazma z toho důvodu, že energie elektronů v plazmatu se pohybuje v rozmezí 1 eV – 10 eV, zatímco energie, a tedy teplota, iontů a neutrální je blízká pokojové teplotě. Pro depozici tenkých vrstev se takovéto plazma využívá při plazmové polymeraci a magnetronovém naprašování, což jsou dvě základní depoziční techniky pro tvorbu jak nanokompozitních vrstev, tak kompozitních nanočástic. Konkrétním metodám přípravy jak vrstev, tak nanočástic budou detailněji věnovány následující kapitoly.

Výsledků diskutovaných v této práci jsem dosáhl během svého působení na Katedře makromolekulární fyziky Matematicko-fyzikální fakulty Univerzity Karlovy. Kapitola 2 se zabývá přípravou nanočástic pomocí plynového agregačního zdroje, v kapitole 3 jsou rozebrány metody přípravy nanokompozitních vrstev s maticí plazmového polymeru a anorganickými inkluzemi a využití nanočástic pro tvorbu nanokompozitů. Kapitola 4 se pak zabývá metodami přípravy kompozitních nanočástic, zejména pak pomocí modifikace nanočástic při jejich průletu depozičním plazmatem.

Vzhledem k obsáhlosti studované problematiky a zejména množství nutných charakterizačních technik pro studium jak procesu přípravy, tak zkoumání výsledných vlastností studovaných materiálů je třeba zdůraznit, že můj hlavní odborný zájem spočíval v návrhu a realizaci jednotlivých experimentů a ve studiu fyzikálně-chemických vlastností připravených materiálů pomocí rentgenové fotoelektronové spektroskopie, elektronové mikroskopie, UV-Vis spektrofotometrie a dalších metod.

2. Příprava nanočástic

Nanočásticemi jsou dle doporučení IUPAC nazývány částice o rozměrech 1 nm až 100 nm [2]. Částice menší než 1 nm se pak nejčastěji nazývají klastry. V běžné praxi jsou mezi nanočástice zahrnuty i částice jako nanotrubky či nanodráty, u kterých může jeden rozměr 100 nm i poměrně výrazně přesahovat. Příprava a výzkum nanočástic zažívá v posledních několika desetiletích bouřlivý rozvoj díky unikátním vlastnostem nanočástic. Unikátní chemické vlastnosti jsou dány zejména enormním poměrem povrchu ku objemu. Elektronické, optické či magnetické vlastnosti nanočástic jsou výrazně ovlivněny nejen chemickým složením, ale také velikostí a vnitřní strukturou nanočástic. Nanočástice můžeme dle materiálu rozlišovat na kovové, keramické (oxidy kovů) a organické. V současné době existuje mnoho rozličných metod přípravy nanočástic. Základní rozdělení lze provést na metody chemické, biologické a fyzikální.

Chemické metody jsou velmi oblíbené díky často relativně snadné realizovatelnosti experimentu, dobré kontrole nad výslednými rozměry nanočástic a v mnoha případech lze dosáhnout poměrně masivní produkce nanočástic. Nevýhodou je naopak nutnost pracovat s často vysoce toxickými chemikáliemi a z toho plynoucí množství toxického odpadu. Další potenciální nevýhodou je, že takto připravené nanočástice jsou v roztoku, kde navíc ve většině případů musí být stabilizovány proti agregaci rozličnými stabilizačními činidly, a tedy výsledná čistota nanočástic nemusí být pro některé aplikace dostačující.

Fyzikální metody přípravy můžeme v principu rozdělit na tzv. top-down a bottom-up metody, tedy přístup, kdy nanočástice vznikají dělením větších celků nebo naopak syntézou ze základních stavebních jednotek, atomů či, v případě polymerních nanočástic, monomerů. Nejtypičtějším příkladem top-down metody je mletí či drcení. Nevýhodou tohoto přístupu je špatně definovaná distribuce velikostí nanočástic a jejich nepravidelný

povrch. Naopak bottom-up metody často umožňují velmi dobrou kontrolu procesu syntézy nanočástic, a to jak z hlediska jejich velikosti, tak i čistoty. Rozdělení jednotlivých metod přípravy nanočástic je přehledně shrnuto např. v souhrnné publikaci [3].

Pro přípravu nanočástic a nanočásticových vrstev o vysoké čistotě se výborně hodí vakuové metody přípravy. Jednou z možností je kondenzace kovových par na inertním plynu. V naší skupině na KMF MFF UK jsme se začali touto metodou zabývat již před více než deseti lety, kdy jsme započali studium přípravy nanočástic pomocí tzv. plynového agregačního zdroje (Gas Aggregation Source – GAS). Následující kapitola 2.1 bude věnována úvodu do problematiky plynových agregačních zdrojů nanočástic. V kapitole 2.2 bude detailněji rozebrán princip fungování plynového agregačního zdroje založeného na magnetronovém naprašování a kapitola 2.3 se bude zabývat popisem konstrukce GAS a budou uvedeny konkrétní poznatky získané během našeho výzkumu.

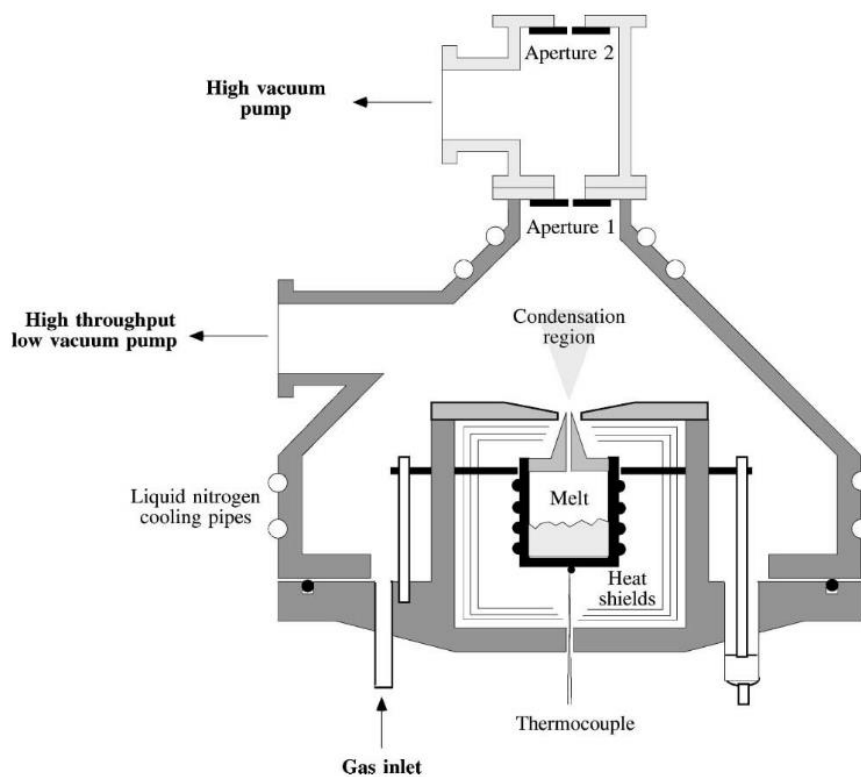
2.1 Kondenzace na inertním plynu

Jak již bylo zmíněno, pro vakuovou přípravu nanočástic bottom-up metodou, tedy že nanočástice vznikají shlukováním menších stavebních celků, lze využít kondenzaci materiálu na inertním plynu. V případě kovových nanočástic dochází k jejich tvorbě shlukováním jednotlivých atomů, v případě polymerních nanočástic jsou pak základními stavebními prvky fragmenty organických molekul. Vzhledem k tomu, že hlavním tématem této práce jsou nanokompozitní vrstvy s anorganickými inkluzemi a tvorba anorganických nanočástic, nebudeme se dále tvorbou organických nanočástic detailněji zabývat. Pro tvorbu nanočástic je tedy nutné nejprve dostat kov do plynné fáze a poté nastavit podmínky tak, aby docházelo ke kondenzaci kovových par a tím tvorbě nanočástic.

Prvotní experimenty Takagiho ze 70. let minulého století, zaměřené na průmyslovou aplikaci zdroje klastrů, využívaly odpařování kovu do vakua přes trysku, kde díky adiabatické expanzi docházelo k prudkému zchlazení kovových par a jejich kondenzaci a tím tvorbě klastrů o velikostech 10^2 - 10^3 částic. Tyto klastry byly dále ionizovány zdrojem elektronů a urychlovány tak, aby klastry dopadaly na povrch s dostatečnou energií umožňující depozici kompaktních vrstev [4]. V tomto případě se tedy nejednalo o kondenzaci na inertním plynu. Hlavním cílem nebyla příprava klastrů či

nanočástic ale zlepšení depozice tenkých vrstev s ohledem na jejich morfologii a adhezi k substrátu. I když se jedná o na první pohled experimentálně jednoduchou metodu, trpěla technologickou komplikací v podobě elektronové sprchy. Nikdy nedošla k masivnímu uplatnění, protože velkou část problémů, které měla řešit, se povedlo odstranit díky rozvoji magnetonového naprašování.

První práce zabývající se tvorbou kovových nanočástic pomocí kondenzace supersaturovaných par kovu na pracovním plynu jsou datovány do počátku 80. let, kdy bylo stále využíváno odpařování kovu, a tedy produkované nanočástice byly neutrální. Pro další manipulaci, zejména pro hmotnostní separaci, bylo i nadále zapotřebí, podobně jako v případě Takagiho experimentů, částice ionizovat. Na obrázku 1 je uvedeno základní schéma Sattlerova nanočásticového zdroje, což je první publikovaný zdroj nanočástic spadající do kategorie plynových agregačních zdrojů [5]. Další vakuové metody pro přípravu nanočástic využívající kondenzace na inertním plynu jsou shrnuty v přehledových publikacích [6,7]. Vzhledem k tématu této práce se budeme dále detailněji věnovat plynovému agregačnímu zdroji využívajícímu odpařování materiálu pomocí magnetronu.



Obrázek 1. Schéma Sattlerova plynového agregačního zdroje nanočástic využívajícího odpařování kovu. Převzato z [6].

2.2 Princip tvorby nanočástic v GAS

Mechanismus vzniku nanočástic v GAS lze popsat bez ohledu na konkrétní konstrukci plynového agregacího zdroje a můžeme jej dle [8] rozdělit na 6 základních kroků.

Krok 1: uvedení materiálu do plynného stavu

Krok 2: homogenní nukleace a tvorba zárodků nanočástic

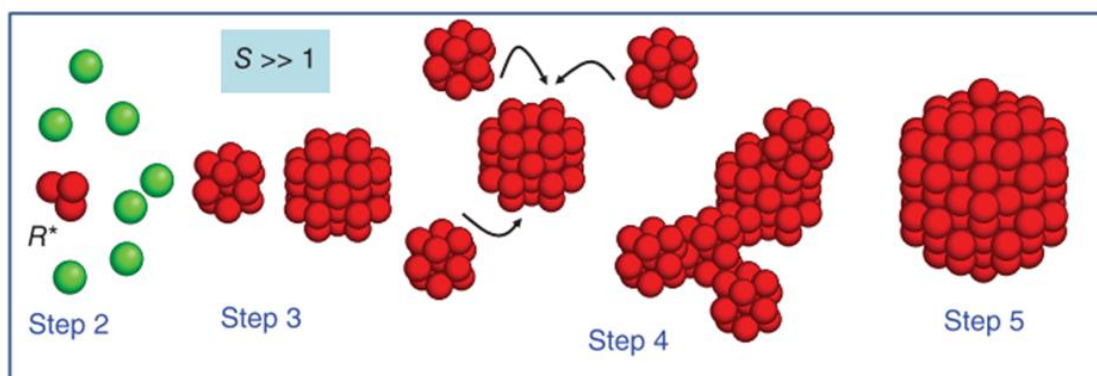
Krok 3: kondenzace a tvorba stabilních nanočástic

Krok 4: koagulace nanočástic

Krok 5: sintrování, tvorba kompaktních agregátů

Krok 6: depozice na podložku

Schematicky jsou kroky 2-5 znázorněny na obrázku 2.



Obrázek 2. Schematické znázornění tvorby nanočástic: krok 2 - homogenní nukleace a tvorba zárodků nanočástic, krok 3 - kondenzace a tvorba stabilních nanočástic, krok 4 - koagulace nanočástic a krok 5 - sintrování, tvorba kompaktních agregátů. $S \gg 1$ značí výrazné přesycení definované jako poměr tlaku par kovu vůči tlaku nad volným povrchem. Převzato z [8].

Dále v této práci předpokládáme, že pro krok 1, tedy uvedení materiálu (kovu) do plynného stavu, je využito magnetronového naprašování. Tvorba zárodků nanočástic (krok 2) je nejčastěji popisována jako trojsrážka mezi dvěma atomy kovu (M) a jedním atomem pracovního plynu, argonu. Schematicky lze tedy vznik dimeru zapsat následovně.



Ar zde slouží k odebrání přebytečné energie tak, aby se dimer hned nerozpadl. Ukazuje se, že pravděpodobnost takovéto trojsrážky je velmi malá a v reálu dojde nejprve k vytvoření nestabilního excitovaného dimeru a až poté je přebytečná energie odnesena atomem pracovního plynu.



Hippler ve své práci věnované detailnímu studiu magnetronového plazmatu při odprašování Ti ukazuje, že vznik zárodečných dimerů lze alternativně vysvětlit i tak, že nejdříve vznikne molekulární iont Ar_2^+ , následně po srážce s Ti atomem vznikne $ArTi^+$ a až poté srážkou s dalším Ti atomem dojde k tvorbě kovového dimeru [9]. Následný růst klastrů lze popsat několika modely. Všechny modely se snaží popsat rovnováhu mezi depozicí atomů kovu na rostoucí klastr a zpětným odpařováním z povrchu klastru. Cílem těchto modelů je stanovit nejmenší, kritický, rozměr klastru, kdy se již jedná, za daných podmínek, o stabilní zárodek. Dále zde budou popsány dva nejrozšířenější modely, klasická teorie nukleace a kinetická nukleační teorie.

Klasická nukleační teorie vychází z kapkového modelu předpokládajícího formování sférické kapky o poloměru R . Gibsova energie během formování kapky se skládá ze dvou členů. První člen je povrchový příspěvek druhý je příspěvek od objemu kapky.

$$\Delta G = \Delta G_{povrch} + \Delta G_{objem} = 4\pi R^2 \Delta g_{povrch} - \frac{4}{3} \pi R^3 \Delta g_{objem} \quad (4)$$

Kde g_{povrch} je volná energie na jednotku plochy a g_{objem} je volná energie na jednotku objemu. Z rovnice (4) je patrné, že povrchový člen rostoucí s kvadrátem poloměru působí proti formování kapky, zatímco objemový člen rostoucí s třetí mocninou naopak přispívá k formování stabilního zárodka. V okamžiku dosažení rovnováhy, tedy že $\frac{\delta \Delta G}{\delta R} = 0$ dostáváme vztah pro kritický poloměr zárodka R^*

$$R^* = \frac{2\sigma v}{k_B T \log S} \quad (5)$$

Kde σ je povrchové napětí, v atomární objem, k_B Boltzmanova konstanta, T teplota a S je přesycení definované jako poměr tlaku par vůči tlaku nad volným povrchem a předpokládá se $S \gg 1$. Bohužel tato teorie přestává fungovat v dimenzích potřebných pro popis vzniku zárodků klastrů, protože předpokládá objemové vlastnosti materiálu.

Kinetická nukleační teorie vychází z předpokladu, že stabilní zárodek vznikne v okamžiku, kdy pravděpodobnost dopadu atomu kovu na rostoucí zárodek je rovna pravděpodobnosti vypaření atomu z povrchu tohoto zárodku.

$$M_{N-1} + M \rightleftharpoons M_N \quad (6)$$

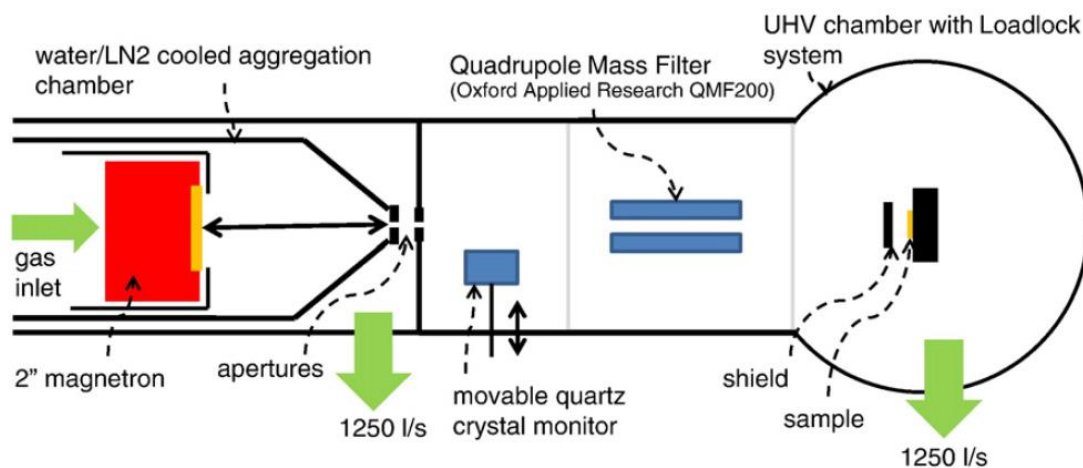
Bohužel popis reakční kinetiky využívající makroskopické veličiny opět selhává pro velmi malé zárodky typické při tvorbě kovových klastrů. Bylo tedy vytvořeno mnoho dalších sofistikovanějších modelů a přesný popis je stále předmětem probíhajícího výzkumu. Více lze na toto téma nalézt v souhrnné publikaci [8]. Ze všech teorií nicméně plyne, že vznikající zárodky nanočástic je třeba chladit srážkami s pracovním plynem a že pro stabilitu procesu je důležitá stabilita teploty.

V kroku 3 již předpokládáme existenci stabilního zárodku a nanočástice tak dále roste kondenzací atomů kovu na stabilní zárodek nanočástice. V závislosti na dalších podmínkách v GAS může či nemusí docházet ke koagulaci částic případně k sintrování takto vzniklých agregátů (krok 4 a 5). Vzniklé nanočástice jsou nakonec pracovním plynem transportovány přes výstupní štěrbinu do vysokovakuové části (krok 6), kde jsou buď přímo deponovány na podložku, nebo zde dochází k jejich filtraci dle velikostí, mohou zde být urychlovány či odchylovány elektrickým polem a podobně. Možnosti modifikace takto připravených nanočástic budou rozebrány v kapitole 4.

2.3 Plynový agregační zdroj nanočástic

2.3.1 Plynový agregační zdroj Haberlandova typu

Dnes nejrozšířenější koncept plynových agregačních zdrojů vychází z Haberlandovy práce, kdy jako zdroj materiálu bylo místo vypařování použito magnetonové naprašování [10]. Celé zařízení se v původním Haberlandově konceptu skládá ze třech hlavních částí (obrázek 3). První je samotná agregační komora, kde dochází k odprašování materiálu za zvýšeného tlaku a následně k tvorbě nanočástic, jak je popsáno v předchozí kapitole. Agregační komora je přes soustavu štěrbin zaručujících vhodný tlakový spád připojena k hmotnostnímu filtru. Nejčastěji je použit kvadrupólový filtr, který umožňuje filtrovat nabitě nanočástice dle hmotnosti, resp. velikosti. Celé zařízení je pak připojeno k poslední části, kterou je samotná vysokovakuová depoziční komora.



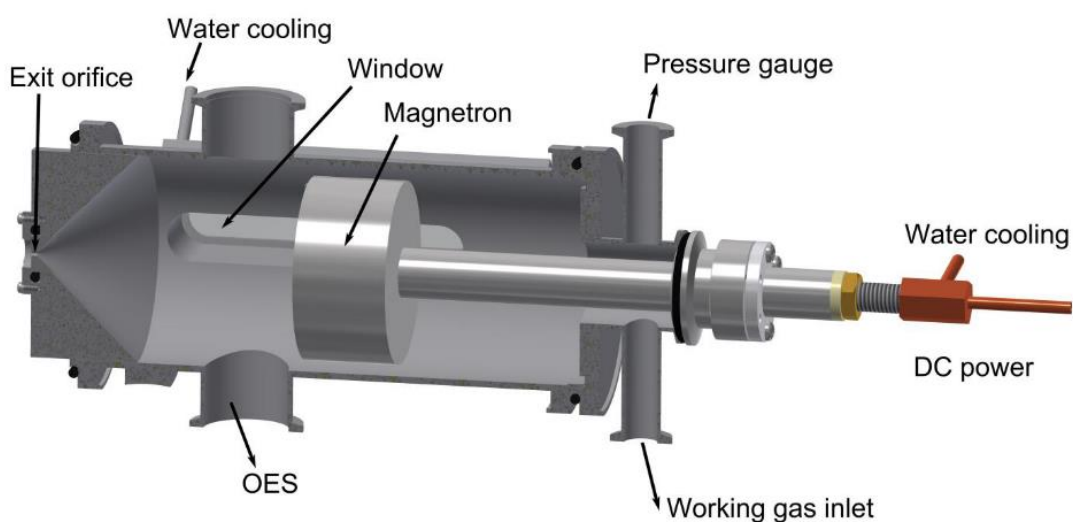
Obrázek 3. Schéma typického uspořádání plynově agregačního zdroje nanočástic Haberlandova typu, převzato z [11].

Tento koncept GAS se hodí výborně pro studium vlastností jednotlivých nanočástic, případně ke zkoumání vlastností submonovrstev nanočástic s uniformní distribucí velikostí. Ukazuje se však, že depoziční rychlost je v takovémto systému velmi malá. Přispívají k tomu tři hlavní faktory. První je spíše technologického charakteru, a to, že svazek nanočástic vyletujících z výstupní štěrbině je vždy částečně divergentní. Vzhledem k typické délce používaných kvadrupólových filtrů cca 0,5 m a rozestupu mezi tyčemi kvadrupólu v řádu několika málo centimetrů je i bez hmotností filtrace velká část nanočástic nadeponována na tyče a stěny filtru. Druhý faktor je samotná velikostní distribuce vzniklých nanočástic a to, jaký konkrétní rozměr nanočástic z této distribuce je nastavením filtru vybrán pro depoziční. Poslední důvod je, že ne všechny částice jsou nabitě. Měření a modelování nabíjení nanočástic v GAS je častým tématem prací věnujících se výzkumu nanočásticových plynově agregačních zdrojů [12–16]. Ukazuje se, že nejčastěji mírně převládá populace záporně nabitých částic, následují částice neutrální a nejméně bývá částic nabitých kladně. Absolutní hodnota náboje je pak pro kovové nanočástice jeden elektron. Konkrétní poměry však silně závisí na podmínkách v GAS a materiálu nanočástic. Nejčastěji se pro měření náboje nanočástic využívají dvě metody, které jsme aplikovali i v rámci našeho výzkumu. Buď jsou nabitě nanočástice odchylovány z přímého směru pomocí deflekčních destiček, nebo jsou zpomalovány, resp. zastaveny pomocí retardačních mřížek [12,13] a množství dopadajících nanočástic je detekováno pomocí krystalového měřiče tlouštěk. Použití deflekčních destiček, za předpokladu že náboj nanočástice je buď nulový, nebo je v absolutní hodnotě roven

elementárnímu náboji, umožňuje i analýzu populace nabitých nanočástic vzhledem k jejich velikosti.

2.3.2 Nanočásticový zdroj KMF

Studiem tvorby nanočástic pomocí Haberlandova typu plynového agregačního zdroje se zabýváme na našem pracovišti již od roku 2008. Jedním z cílů naší práce bylo nanočásticový zdroj maximálně zjednodušit a snížit náklady na výrobu i na provoz, a snížit tedy i výslednou cenu produkovaných nanočástic. V naší koncepci jsme se rozhodli vynechat hmotnostní filtr, protože jak bylo popsáno výše, už jen jeho prostá přítomnost výrazně snižuje depoziční rychlost. Druhá komplikace při použití hmotnostního filtru je ta, že rozsah běžně používaných kvadrupolových filtrů firem Mantis a Oxford Applied Research končí na průměru nanočástic cca 10 nm (v závislosti na použitém materiálu). Díky tomu byl výzkum nanočástic na systémech od obou zmíněných firem soustředěn na nanočástice do této velikosti. Další zjednodušení bylo dosaženo tím, že používáme nízký průtok pracovního plynu, nejčastěji 5-10 sccm, zatímco v komerčních zařízeních je běžný průtok plynu v řádek mnoha desítek až několika málo stovek sccm. Díky tomu mohlo být odstraněno diferenciální čerpání a druhá štěrbina, která taktéž může vést ke snižování depoziční rychlosti. Poslední zjednodušení je čistě technologického rázu. Námi vyvinutý systém není ultra vysoko vakuový (UHV) ale jen vysoko vakuový (HV). Výsledná konstrukce je uvedena na obrázku 4.



Obrázek 4. Konstrukce HV plynového agregačního zdroje vyvinutá na KMF MFF UK, převzato z [17].

Jak je z obrázku patrné, náš GAS je vybaven několika diagnostickými porty, díky kterým lze provádět jak vizuální kontrolu, tak základní plazmovou diagnostiku pomocí optické emisní spektroskopie, Langmuirových sond, UV-Vis spektrofotometrie či rentgenového záření. Podobně jako na ostatních pracovištích zabývajících se přípravou nanočástic pomocí GAS byl i u nás studován vliv procesních parametrů na tvorbu nanočástic. Konkrétně jsme se soustředili na vliv magnetronového proudu, průtoku pracovního plynu a jeho tlaku a na vliv agregační délky na množství, velikost a strukturu nanočástic. Příklad takovéto studie při přípravě Ti nanočástic lze nalézt v [18]. V našich pracích jsme se dále zabývali přípravou nanočástic z následujících kovů: Ag, Au, Cu, Ni, Al, Fe, W, Ta, Ni a další. Konkrétní výsledky z těchto studií budou představeny dále v této práci. Ve všech případech se ukázalo, že naším typem nanočásticového zdroje připravujeme nanočástice výrazně větší než pomocí komerčních GAS s velkým průtokem pracovního plynu. Typická velikost nanočástic se pohybuje v rozmezí 15-50 nm. Ve zdánlivém rozporu s literaturou jsme v žádné z našich prací nepozorovali vliv agregační délky na velikost nanočástic. Je to dáno tím, že nárůst průměru nanočástic o 1-2 nm, který je signifikantní v případě nanočástic s rozměry několika málo nm, je u nanočástic se střední velikostí 20-30 nm již nepozorovatelný. Navíc, na rozdíl od komerčních zařízení využívajících velký proud pracovního plynu, v našem případě prakticky nedochází k transportu odprášených atomů spolu s pracovním plynem, a tedy se na letící nanočástice dále od terče již nemá co deponovat. Mechanismus růstu nanočástic v GAS byl naší skupinou studován *in-situ* pomocí malouhlového rozptylu rentgenového záření (Small Angle X-ray spectroscopy - SAXS) na synchrotronu DESY v Hamburku [19,20]. Během těchto měření bylo potvrzeno, že v našem typu GAS nanočástice rostou velmi blízko u terče magnetronu a od vzdálenosti větší než cca 15 mm od terče se již velikost nanočástic prakticky nemění. V obou případech byl navíc pozorován záchyt rostoucích nanočástic v oblasti nad středem terče. Tyto nanočástice byly násobně větší než nanočástice vyletující z agregační komory. Časově rozlišená měření při tvorbě Ag nanočástic ukázala, že tyto nanočástice mohou opustit agregační komoru až po vypnutí výboje, tedy po zrušení elektromagnetické pasti, která nanočástice zachytává. Dále se ukázalo, že část těchto velkých nanočástic se redeponuje na terč magnetronu.

Tyto výsledky byly potvrzeny naší další studií zabývající se dynamikou růstu Ag nanočástic *in-situ* pomocí UV-Vis spektrofotometrie [HS1]. V tomto experimentu jsme k detekci rostoucích nanočástic využili plazmonové rezonance Ag nanočástic.

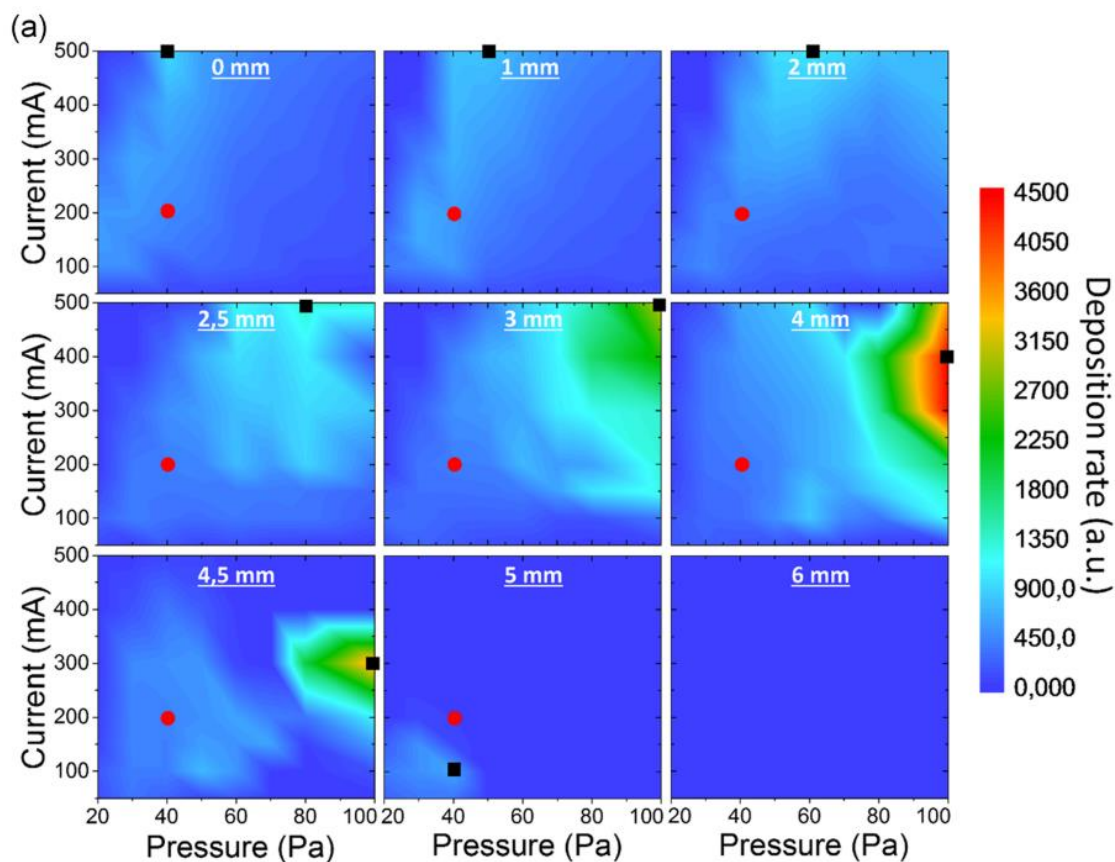
Uspořádání experimentu bylo takové, že svazek záření procházel přes diagnostické příruby kolmo na osu agregační komory, po výstupu z komory dopadal na detektor a bylo možno měnit vzdálenost terče od osy svazku. Intenzita absorpčního píku na 365 nm přímo souvisí s množstvím přítomných nanočástic. Na rozdíl od SAXS ale nelze z tohoto měření získat distribuci velikostí nanočástic. Doba měření jednoho spektra 100 ms umožnila dostatečné časové rozlišení pro studium dynamiky tvorby nanočástic.

Měření v závislosti na vzdálenosti od terče magnetronu ukázalo, že nejvíce nanočástic detekujeme v oblasti 5 mm od terče. Pro delší vzdálenosti, 10 mm – 50 mm, byla intenzita absorpčního píku výrazně nižší a se vzdáleností se téměř neměnila. Tento výsledek je v naprosté shodě s výše zmiňovaným měřením SAXS [20] a potvrzuje přítomnost záhytu nanočástic v blízkosti terče magnetronu. Dobré časové rozlišení umožnilo sledovat postup oblaku nanočástic agregační komorou po vypnutí výboje. Bylo ukázáno, že ve vzdálenosti 20 mm od terče dojde k průletu oblaku nanočástic 0,5 s po vypnutí výboje. Detailní analýza terče po depozicích potvrdila redepozici části nanočástic na terč. Vzhledem ke zjištěné velikosti redeponovaných nanočástic kolem 90 nm se jedná o nanočástice, které byly po určitou dobu drženy v elektromagnetické pasti poblíž terče. Přesný popis všech sil působících na nanočástice v plazmatu poblíž terče je velmi komplikovaný a tento fenomén je stále předmětem našeho zkoumání. Základní úvahy ohledně možných sil působících na nanočástice a rozložení potenciálu plazmatu lze nalézt v našich publikacích [20] a [HS2].

2.3.3 Vliv magnetického pole na tvorbu nanočástic

Jedním parametrem, který silně ovlivňuje tvorbu a růst nanočástic v plynovém agregačním zdroji, je magnetické pole magnetronu. Zkoumání tohoto parametru se věnuje jen velmi málo publikací, protože je poměrně náročné jej měnit. Vernieres a spol. popisují vliv prohlubující se erozní dráhy a tím rostoucího magnetického pole na tvorbu železných nanočástic [21]. Zde se však nejedná o systematické zkoumání vlivu magnetického pole, jeho změna je spíše důsledkem opotřebení terče. Podobně se vlivem formující se erozní dráhy na tvorbu nanočástic zabývala také skupina prof. Hipplera. V těchto pracích byl však vliv měnícího se magnetického pole opomenut [22,23]. Vliv magnetického pole na tvorbu erozní dráhy a řešení tohoto problému použitím magnetronu s rotujícím magnetickým obvodem, který umožňuje rovnoměrnější odprašování z celého povrchu terče (tzv. Full Face Magnetronu – FFM), studoval a navrhnul ve své práci prof. Hüttel

[24]. V našem případě jsme se rozhodli prozkoumat vliv magnetického pole na tvorbu měděných nanočástic a zejména na jejich depoziční rychlost systematicky [HS2]. Ve spolupráci s HVM Plasma s.r.o. byl vyvinut magnetron umožňující posuvem magnetického obvodu v ose magnetronu měnit magnetické pole v rozsahu od 83 mT do 35 mT (maximum složky rovnoběžné s terčem) a přitom zachovat tvar siločar a tím i průměr erozní dráhy magnetronu. Pro tato pole byla proměřena depoziční rychlost Cu nanočástic v rozmezí proudů 100 mA – 500 mA a tlaků 20 Pa až 100 Pa. Výsledky jsou shrnuty na obrázku 5.



Obrázek 5. Závislost depoziční rychlosti Cu nanočástic na magnetronovém proudu a tlaku plynu v agregační komoře pro různá magnetická pole. Pozice 0 mm – mag. indukce 83 mT, 6 mm – mag. indukce 35 mT. Převzato z [HS2].

Pro nejsilnější magnetické pole bylo dosaženo maximální depoziční rychlosti při tlaku 40 Pa a magnetonovém proudu 500 mA. Takto připravené nanočástice byly sférické s průměrem cca 26 nm. S klesajícím magnetickým polem se maximum depoziční rychlosti posouvá směrem k vyšším tlakům a začínají se objevovat i větší nanočástice.

Absolutního maxima bylo dosaženo pro magnetické pole 45 mT, tlak 100 Pa a magnetronový proud 400 mA. Naměřená depoziční rychlost byla zhruba 5x vyšší než maximum nalezené pro nejsilnější magnetické pole. Za těchto podmínek byly připraveny nanočástice s širokou distribucí velikostí, konkrétně od cca 20 nm do 150 nm.

Výrazný nárůst depoziční rychlosti a nárůst velikosti deponovaných nanočástic s největší pravděpodobností úzce souvisí s přítomností elektromagnetické pasti a záchytu nanočástic poblíž terče. Zachycené nanočástice se pohybují poblíž terče, kde mohou dále růst jednak kondenzací ale i koagulací. Se slábnoucím magnetickým polem dochází k oslabení záchytu částic a ty pak mohou vyletět ven z agregační komory, což vede k výraznému nárůstu depoziční rychlosti. Teoreticky bylo ukázáno, že vliv Lorentzovy síly na nabitě nanočástice poblíž magnetronu je dostatečný na to, aby její oslabení mohlo vést ke snížení záchytu částic. Jak již bylo zmíněno, exaktní popis záchytu kovových nanočástic v plazmatu je stále předmětem našeho výzkumu.

2.3.4 Vliv nečistot

Tvorbu nanočástic v plynovém agregačním zdroji podstatně ovlivňuje množství zbytkových příměsí a nečistot v systému. Vliv nečistot byl zejména zkoumán v případě kyslíku, který chemicky reaguje s oprašovaným materiálem, čímž může být značně ovlivněn vznik zárodků nanočástic. Místo kovového dimeru, který slouží jako kondenzační jádro pro další růst nanočástic je tento zárodek tvořen oxidem kovu. Disociační energie vazby kov-kov je typicky podstatně nižší než pro vazbu kyslík-kov. Oxidová jádra jsou tedy stabilnější a přítomnost kyslíku vede k účinnějšímu formování nanočástic v počátečním stádiu jejich růstu. Podobným způsobem se chovají i další reaktivní příměsi jako je dusík či voda. Množství reaktivních příměsí ale musí být velmi malé, aby nedocházelo k otravování terče a tím k poklesu množství odprašovaného kovu a zároveň aby se příliš neprojevovalo na výsledné čistotě produkovaných nanočástic. Bylo ukázáno, že přidáním velmi malého množství kyslíku lze výrazně zvýšit depoziční rychlost Ti nanočástic [25]. Stejně tak měla přítomnost kyslíku pozitivní vliv na tvorbu Cu a W nanočástic [11,26]. Podobných výsledků bylo dosaženo i v případě naprašování Au s příměsí H₂O [24]. V tomto případě byl růst klastrů podpořen kondenzací Au na molekulách vody nikoliv tvorbou oxidového zárodku jako v předchozích zmíněných případech.

Jednou z možností, jak podpořit tvorbu a růst nanočástic, je i přidání organické příměsi. V takovém případě se kombinuje vliv kondenzace na víceatomové molekule s případnou chemickou reakcí vedoucí k tvorbě stabilních zárodků. Jako příklad lze uvést studii zabývající se vlivem H_2 a CH_4 na tvorbu bimetalických nanočástic TiMg [27]. V našem případě jsme využili organickou příměs (n-hexan) při tvorbě nanočástic karbidu železa [HS3]. N-hexan zde sloužil nejen jako kondenzační jádro pro kondenzaci odprašovaného Fe, ale zároveň jako zdroj uhlíku pro tvorbu karbidu. Množství připouštěného n-hexanu již nešlo považovat za stopové množství a jeho přítomnost se výrazně projevila na struktuře připravených nanočástic. Nanočástice byly amorfni a jednalo se spíše o aglomerát malých Fe částic spojených do větších, přibližně 30 nm nanočástic maticí plazmového polymeru. V této práci jsme také ukázali, že průlet těchto částic přes přídatné RF argonové plazma vede k podstatným strukturálním změnám. Původně amorfni nanočástice se staly krystalickými s ortorombickou strukturou odpovídající cementitu – Fe_3C . S rostoucím příkonem v přídatném plazmatu též docházelo ke zmenšování nanočástic až na 16 nm. Cementit je dle literatury za pokojové teploty odolný vůči oxidaci [28], což se v našem případě projevilo chemickou stabilitou nanočástic. Zatímco amorfni nanočástice, které neprošly přídatným výbojem, po vytažení na vzduch dle XPS prakticky okamžitě zoxidovaly, cementitové nanočástice prošlé RF výbojem s příkonem 60 W i po půl roce vykazovaly na povrchu méně než 50 % Fe-O vazeb. Zároveň jsme v této studii zjistili, že podstatnou roli při přeměně nanočástic z amorfni na cementitové hrál záchyt proletajících nanočástic v přídatném RF plazmatu. Tento jev bude více rozebrán v kapitole 4.

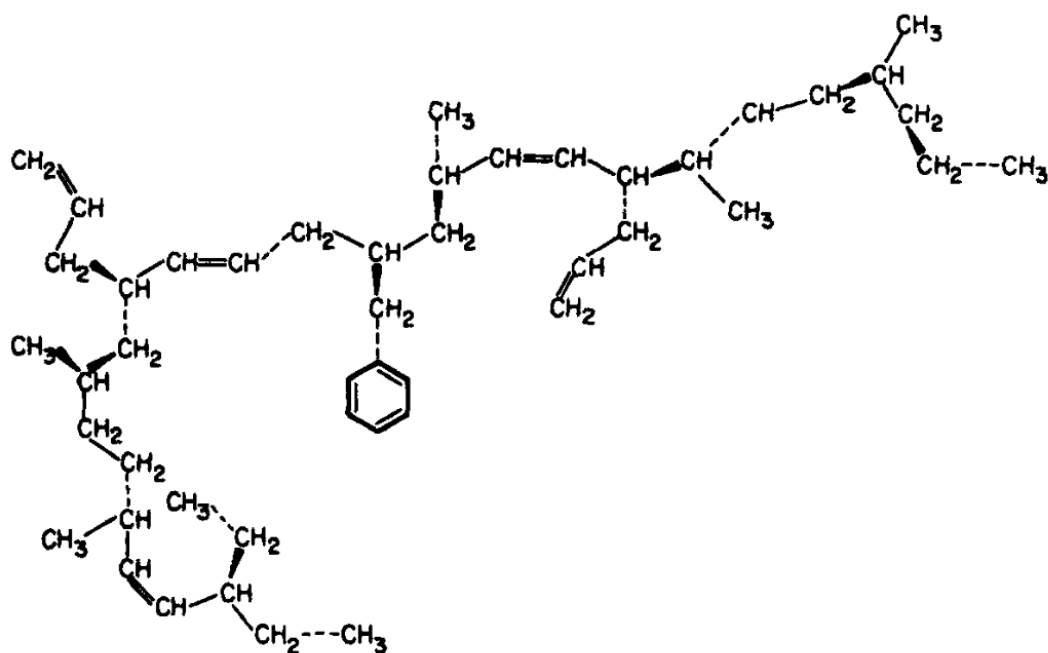
V případě vysoké koncentrace organických molekul již tyto molekuly fungují jako prekurzor pro plazmovou polymeraci a dochází tak k tvorbě plazmově polymerních nanočástic, jak bude více popsáno v kapitole 3.1. Je-li koncentrace prekurzoru (monomeru) nastavena tak, že stále ještě dochází k odprašování kovu z terče na magnetronu, pak máme v plynné fázi jak kovové atomy, tak rostoucí organické nanočástice. Výsledkem tohoto procesu mohou být nanočástice se strukturou kov/plazmový polymer. V našich pracích se nám takto povedlo připravit core@shell a multi-core@shell nanočástice, kde jádro/jádra byla tvořena kovem a slupka plazmovým polymerem [29,30].

3. Nanokompozitní vrstvy s matricí plazmového polymeru

Příprava a studium nanokompozitních vrstev s matricí plazmového polymeru a anorganickými, zejména pak kovovými inkluzemi, se datuje od 70. let 20. století. Do dnešní doby bylo vyvinuto mnoho metod přípravy těchto vrstev. V případě plazmově polymerní matrice se téměř vždy jedná o kombinaci plazmové polymerace s depozicí anorganické složky z plynné fáze. Následující kapitola 3.1 bude věnována přípravě plazmově polymerních vrstev, v další kapitole 3.2 bude popsán „klasický“ přístup k tvorbě nanokompozitních vrstev a následná kapitola 3.3 se bude zabývat přípravou nanokompozitních vrstev s využitím plynového agregačního zdroje nanočástic.

3.1 Plazmový polymer

Plazmovým polymerem se nazývá materiál vzniklý polymerací organických par po průchodu plazmatem doutnavého výboje [31]. Vznik tohoto materiálu byl pozorován již koncem 19. století při zkoumání elektrických výbojů v plynech za sníženého tlaku. V té době byla tvorba takového materiálu považována za nežádoucí a nebyla tedy věnována pozornost ani vlastnostem ani mechanismu vzniku tohoto materiálu. Systematičtější výzkum tohoto druhu materiálu započal až v 60. letech 20. století, kdy byly objeveno, že se jedná o defektů prosté tenké vrstvy s vynikající adhezí k povrchu a výbornými dielektrickými vlastnostmi. Struktura plazmového polymeru se od klasického polymeru velmi liší. Na obrázku 6 je uvedena hypotetická struktura plazmově polymerované uhlovodíkové vrstvy [32]. Jedná se o rozvětvenou zesíťovanou strukturu bez pravidelně se opakující monomerní jednotky.



Obrázek 6 Hypotetická struktura uhlovodíkového plazmového polymeru. Převzato z [32].

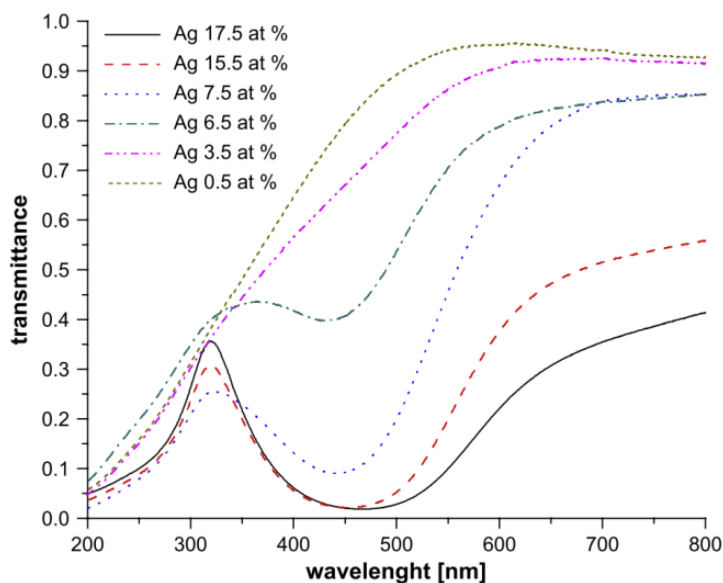
Mechanismus vzniku popisuje několik teorií, ve své podstatě se jedná o reakční schéma vycházející z radikálové polymerace, kdy jsou do úvahy brány kromě samotné polymerace i adsorpce, desorpce a ablace [33–36]. Při iniciaci dochází k tvorbě radikálu interakcí plynného monomeru s elektrony ve výboji. Stejně jako v případě standardní polymerace následuje po iniciaci propagace a terminace. Při tvorbě tenkých vrstev se předpokládá, že iniciace probíhá v plynné fázi, zatímco propagace a terminace probíhají na podložce. Za vyššího tlaku může docházet k propagaci a terminaci i v plynné fázi čímž vzniká tzv. dusty plazma, které lze využít pro tvorbu polymerních nanočástic. Ačkoliv i polymerní nanočástice jsou předmětem intenzivního výzkumu v naší skupině na KMF MFF UK, v této práci se jimi nebudeme dále zabývat. Speciálním případem plazmové polymerace je RF magnetronové naprašování polymerů. V tomto případě je materiál pro tvorbu plazmového polymeru uvolňován z povrchu terče již ve formě velmi reaktivních polymerních fragmentů, a tedy iniciace probíhá již během odprašování. Výslednou strukturu plazmového polymeru můžeme ovlivnit procesními parametry jako jsou příkon do výboje, tlak plynu či množství monomeru.

3.2 Nanokompozitní vrstvy – klasický přístup

Klasický přístup k tvorbě nanokompozitních vrstev s matricí plazmového polymeru spočívá v kombinaci plazmové polymerace se současnou depozicí anorganické komponenty z plynné fáze buď napařováním, nebo, častěji napařováním. Do této skupiny můžeme zařadit i přípravu nanokompozitních vrstev současným napařováním z více magnetronů, kde jeden z magnetronů je s polymerním terčem a tedy slouží k depozici polymerní matrice. Speciálním případem je pak depozice pomocí jednoho magnetronu s kov/polymer kompozitním terčem. Přípravě nanokompozitních vrstev těmito metodami, jejich vlastnostem a aplikacím jsou věnovány stovky článků, jako souhrn mohou posloužit souhrnné publikace [37–39]. V naší skupině byla tato metoda přípravy studována již od konce 80. let 20. století a zabýval jsem se jí i během svého doktorského studia na MFF UK [40–50]. Výhodou současné plazmové polymerace a depozice anorganické fáze napařováním či napařováním je poměrně jednoduché experimentální uspořádání. Bohužel je prakticky nemožné oba procesy oddělit a nezávisle je kontrolovat. Příkladem budiž napařování kovu a současná plazmová polymerace, kde magnetronový výboj slouží k oběma procesům. V takovém případě dochází k otravování terče v důsledku depozice organické vrstvy a pro udržení konstantních podmínek, zejména pak množství odprášeného kovu, je důležitá precizní kontrola procesu pomocí vhodné diagnostiky, např. optické emisní spektroskopie. Hlavním problémem však je, že ke vzniku kovových inkluzí dochází až difuzními procesy ve vrstvě [51]. Nelze tedy nezávisle řídit fyzikálně-chemické vlastnosti matrice a velikost a množství kovových inkluzí. Množství kovu je nejčastěji popisováno takzvaným objemovým zlomkem neboli faktorem plnění (filling faktor). S rostoucím faktorem plnění při jinak stejné matrici dochází k růstu velikosti inkluzí, nelze tak připravit nanokompozit s rozdílným faktorem plnění a stejnou velikostí inkluzí. V případě, že anorganický materiál silně chemicky reaguje s materiálem matrice, nemusí v důsledku vzniku chemických vazeb vůbec dojít k tvorbě inkluzí a výsledná vrstva má i na nanoúrovni homogenní složení [44]. V případě slabé chemické interakce mezi materiály se inkluze tvoří a jejich velikost závisí na vlastnostech matrice. Obecně lze říct, že pro daný kov je formování inkluzí tím obtížnější, čím hůře difunduje materiálem matrice. Pro stejný obsah kovu tak dostáváme zcela odlišnou nanostrukturu pro měkkou matrici plazmového polymeru a např. tvrdou vrstvu amorfního hydrogenizovaného uhlíku (a-C:H).

Jedněmi ze zkoumaných vlastností nanokompozitních vrstev kov/plazmový polymer je jejich vodivost, resp. měrný odpor a optické vlastnosti v závislosti na koeficientu plnění. Dokud nejsou kovové inkluze v přímém kontaktu, jedná se o dielektrikum, jehož vodivost je dána zejména parametry matrice. S rostoucím faktorem plnění měrný odpor mírně klesá s tím, jak se k sobě inkluze přibližují. Uplatňuje se zde tunelový jev a přeskok elektronů mezi inkluzemi. Pro velký faktor plnění se nanokompozit nachází v tzv. metalickém stavu, kdy jsou jednotlivé nanočástice ve vzájemném kontaktu, a vodivost odpovídá vodivosti granulárního kovu s dielektrickými inkluzemi. Mezi těmito dvěma krajními stavy se nachází přechodový režim. Vodivost s rostoucím faktorem plnění začíná rychle růst a v určitém okamžiku dojde k jejímu nárůstu o zhruba 8-10 řádů. V tomto bodě hovoříme o perkolačním prahu, kdy se jednotlivé inkluze dostávají do kontaktu, a vzniká první spojitá vodivá cesta. Tento jev pro většinu nanokompozitů kov/plazmový polymer nastává pro faktor plnění mezi 0,2-0,5 a čím jsou menší kovové inkluze, tím nastává perkolace pro nižší faktory plnění [52–54]. Elektrické vlastnosti nanokompozitů resp. granulárních kovů jsou studovány již od 70. let minulého století a přehledně jsou shrnuty např. v souhrnných publikacích [55,56].

Optické vlastnosti byly zkoumány zejména u nanokompozitních vrstev s obsahem kovu, který vykazuje jev anomální absorpce neboli plazmonové rezonance. Ve viditelném oboru spektra vykazují anomální absorpci Ag, Au a Cu. Pozice a přesný tvar absorpčního píku závisí na vlastnostech matrice a velikosti, tvaru a vzájemné vzdálenosti kovových inkluzí. Příklad závislosti optických vlastností nanokompozitní vrstvy Ag/C:H je uveden na obrázku 7 [47]. Intenzita maxima rostla s rostoucím množstvím Ag ve vrstvě a zároveň se toto maximum rozšiřovalo a posouvalo k vyšším vlnovým délkám. Posun absorpčního maxima ukazuje, že takto nejsme schopni připravit vrstvy o rozdílném faktoru plnění, a přitom se stejným rozměrem kovových inkluzí. Nezávislou kontrolu nad faktorem plnění a rozměrem inkluzí (nanočástic) v nanokompozitní vrstvě umožňuje metoda přípravy nanokompozitů založená na produkci nanočástic v GAS, jak bude ukázáno v následující kapitole 3.3.

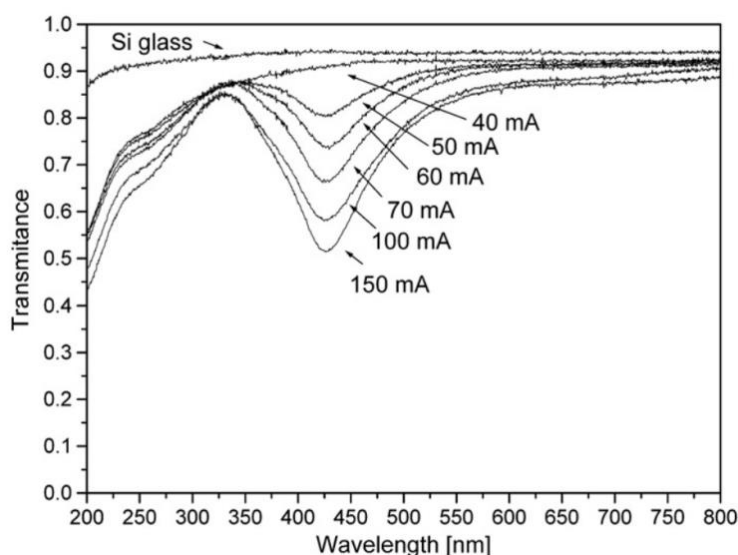


Obrázek 7. UV-Vis spektra Ag/C:H nanokompozitních vrstev v závislosti na obsahu Ag ve vrstvě. Převzato z [47].

3.3 Nanokompozitní vrstvy s využitím GAS

Jednou z možností, jak oddělit proces přípravy nanočástic (inkluzí) a depozice plazmově polymerní matrice, je využití plynového agregačního zdroje nanočástic. V takovémto případě jsou na podložku deponovány již hotové nanočástice vyletující z GAS, a proces jejich přípravy tedy není téměř ovlivněn podmínkami pro přípravu matrice. Nastavením procesních parametrů v GAS je definováno množství a velikost vyletujících nanočástic tak, jak je popsáno detailněji v kapitole 2.3. Pro přípravu plazmově polymerní matrice nám procesní parametry v GAS určují pouze průtok pracovního plynu. Parametry, které zůstávají i nadále do určité míry provázány, jsou maximální tlak v depoziční komoře, neboť ten částečně ovlivňuje rychlost a směr nanočástic vyletujících z GAS, a dále parciální tlak monomeru či jiného reaktivního plynu pro plazmovou polymeraci. Jak bylo popsáno v kapitole 2.3.4, tvorba nanočástic v GAS je silně ovlivněna přítomností reaktivních nečistot. Ukazuje se, že vliv nečistot se projeví i v případě, že je GAS připojen k depoziční komoře, kde probíhá plazmová polymerace z plynného prekurzoru, neboť i přes poměrně velký tlakový spád se difuzí část prekurzoru dostává do GAS. Tento nežádoucí jev lze do značné míry eliminovat, pokud pro plazmovou polymeraci využijeme RF magnetronového naprašování polymerů.

V naší skupině na KMF jsme se začali zabývat přípravou nanokompozitních vrstev již krátce po zavedení metody přípravy nanočástic pomocí GAS. V publikaci [12] jsme se zabývali depozicí nanokompozitních vrstev Ag/C:H pomocí současné depozice Ag nanočástic z GAS a depozice plazmově polymerní matrice pomocí magnetonového výboje ve směsi Ar/n-hexan v hlavní depoziční komoře. Množství Ag nanočástic bylo řízeno magnetonovým proudem v GAS. UV-Vis spektrofotometrie ukazuje, že absorpce roste s rostoucím magnetonovým proudem, a tedy množstvím nanočástic ve vrstvě, nicméně pozice a tvar plazmonového píku stříbra se v daném rozsahu parametrů nemění (obrázek 8). FTIR analýza ukázala, že v případě tohoto způsobu přípravy nanokompozitů nedochází k tvorbě chemických vazeb Ag-C=O, která byla pozorována při „klasickém“ způsobu přípravy [47].



Obrázek 8. UV-Vis spektra Ag/C:H nanokompozitních vrstev v závislosti magnetonovém proudu v GAS. Převzato z [12].

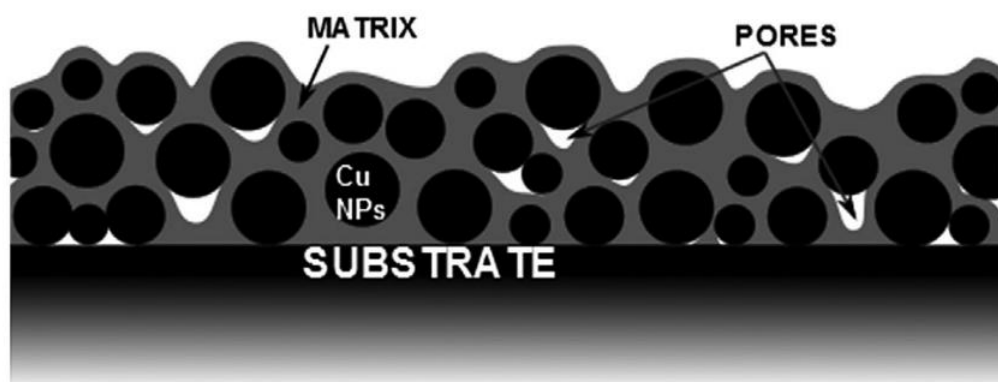
Podobným způsobem byly připraveny nanokompozitní vrstvy Al/C:H [13]. Vzhledem k tomu, že Al nanočástice vykazují anomální absorpci v blízké UV oblasti, byly zkoumány optické vlastnosti takto připravených vrstev v závislosti na množství a velikosti nanočástic a zároveň na faktoru plnění. Bylo ukázáno, že s rostoucí velikostí nanočástic dochází, v souladu s teorií, k posunu absorpčního maxima směrem k vyšším vlnovým délkám. Zajímavého výsledku bylo dosaženo při zkoumání intenzity absorpčního píku na množství nanočástic a na faktoru plnění. Pokud faktor plnění rostl při stejném množství matrice, tedy rostlo celkové množství nanočástic ve vrstvě, rostla i intenzita absorpčního píku. Pokud byl ale faktor plnění měněn tak, že bylo

nadeponováno stejné množství nanočástic, ale měnilo se množství matrice, pak se intenzita absorpčního píku neměnila. Z toho tedy vyplývá, že v případě přípravy nanokompozitních vrstev s využitím GAS lze pozici absorpčního píku a jeho intenzitu účinně řídit velikostí a celkovým množstvím nanočástic ve vrstvě.

Abychom minimalizovali kontaminace procesu přípravy nanočástic v GAS, otestovali jsme též možnost přípravy nanokompozitních vrstev pomocí sekvenční depozice nanočástic a plazmově polymerní matrice. Matrice byla v tomto případě deponována pomocí magnetronového naprašování nylonu. Tímto způsobem byly připraveny nanokompozitní vrstvy Cu/C:H:N [57].

Všechny tři výše zmíněné publikace se zabývaly přípravou nanokompozitních vrstev s měkkou maticí. V další práci jsme se rozhodli využít výhod přípravy nanokompozitů pomocí GAS pro přípravu vrstev s Cu nanočásticemi a tvrdou maticí amorfního hydrogenizovaného uhlíku Cu/a-C:H. [HS4]. V tomto případě byla podložka umístěna kolmo ke svazku nanočástic na RF elektrodě, která sloužila jako zdroj plazmatu pro plazmovou polymeraci n-hexanu. Množství Cu nanočástic bylo řízeno magnetronovým proudem, depoziční rychlost a mechanické vlastnosti matrice byly dány příkonem na RF elektrodě, který byl v tomto případě nastaven na 75 W s odpovídajícím záporným stejnosměrným předpětím 350 V. V tomto experimentálním uspořádání bylo zjištěno, že nanočástice letící z GAS se v RF plazmatu poblíž elektrody začínají silně negativně nabíjet. Vzhledem k typickým rychlostem nanočástic letících z GAS stačí náboj 2-3 elektrony, aby nanočástice již nedokázaly překonat potenciálovou bariéru na RF elektrodě. RF výboj musel být proto pulzován a depozice nanočástic probíhala jen během T_{off} . Množství Cu nanočástic ve vrstvě dle UV-Vis spektrofotometrie i XPS rostlo s rostoucím proudem na Cu magnetronu. Ukázalo se, že XPS není příliš vhodná charakterizační metoda, protože množství Cu ve vrstvě bylo silně podhodnoceno díky přílišné povrchové citlivosti metody. Pro kvantifikaci nebyl splněn základní předpoklad homogenní distribuce jednotlivých prvků ve vrstvě. Realistický obraz o složení vrstev dala analýza pomocí Rutherfordova zpětného rozptylu (RBS). Tato analýza ukázala, že skutečné množství Cu ve vrstvě je zhruba desetkrát vyšší, než ukazuje XPS. Dalším důležitým výsledkem je stanovení hustoty nadeponovaných vrstev. Z měření hustoty a-C:H vrstvy ($1,9 \text{ g/cm}^3$) a teoretického výpočtu hustoty nanokompozitu na základě jeho chemického složení vyplývá, že pro vrstvu s obsahem Cu $\sim 12 \text{ at\%}$ by měla být hustota vrstvy $3,1 \text{ g/cm}^3$, avšak experimentálně stanovená hustota pomocí RBS vyšla jen

2,3 g/cm³. Tento nesoulad byl vysvětlen porozitou vrstvy. Póry ve vrstvě vznikají v důsledku toho, že depozice samotných Cu nanočástic vede ke vzniku porézní vrstvy. Od určité depoziční rychlosti nanočástic nestihnou být před dopadem další nanočástice tyto póry, resp. mezery zaplněny matricí. Hypotetická struktura takové vrstvy je uvedena na obrázku 9. Přítomnost těchto pórů pak výrazně zhoršuje mechanickou stabilitu vrstvy.



Obrázek 9. Hypotetická struktura porézní nanokompozitní vrstvy. Převzato z [HS4].

Další možností, jak připravit nanokompozity s využitím GAS, je zabudování nanočástic do klasického polymeru. Jedna z metod je depozice nanočástic na povrch polymeru a následné zahřátí. Tím dojde k jejich zanoření do polymeru a na jeho povrchu vzniká nanokompozitní vrstva [58,59]. Jinou možností je supersonická implantace nanočástic. V tomto případě je pro produkci nanočástic využit speciální plynový agregační zdroj, ze kterého nanočástice vylétují nadzvukovou rychlostí ve formě relativně úzkého svazku. Díky jejich velké kinetické energii jsou implantovány do substrátu. Bylo ukázáno, že tímto způsobem lze efektivně vytvářet flexibilní vodivé struktury na různých materiálech jako je např. papír či elastomery, které jsou potřebné pro vývoj flexibilní elektroniky [60–66]. Přehled na téma interakce povrchů s nanočásticemi o různé kinetické energii lze nalézt ve shrnující publikaci [67].

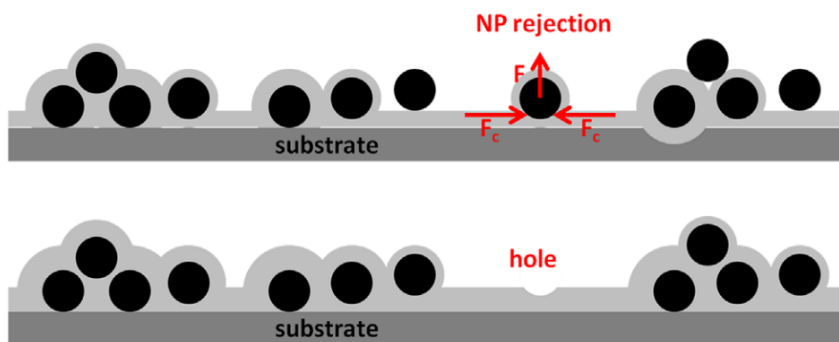
3.4 Aplikace strukturovaných a nanokompozitních vrstev

Jednou z aplikací nanočásticových vrstev je příprava antibakteriálních povrchů vhodných pro použití v lékařství. Typickým příkladem jsou nanočásticové vrstvy s Ag nebo Cu. V posledních letech je v popředí zájmu zejména Cu, neboť i přes horší

antibakteriální účinky ve srovnání se stříbrem je preferována její biokompatibilita, Cu se nachází přirozeně v lidském organismu. Příprava antibakteriálních povlaků byla a stále je intenzivně zkoumána i v rámci naší skupiny na KMF MFF UK. Při výzkumu antibakteriálních vlastností nanokompozitů s Ag byla věnována též pozornost jejich cytotoxicitě, která je jedním z klíčových faktorů pro úspěšné použití těchto vrstev v praxi [68,69]. Baktericidní účinky byly zkoumány také na vrstvách s TiO_x a Cu nanočásticemi [70].

Pro antibakteriální povlaky např. na kostní implantáty je výhodné, pokud antibakteriální efekt není v čase konstantní, ale je na počátku velmi intenzivní, kdy dojde k masivní redukci patogenních bakterií a dále je antibakteriální efekt jen velmi mírný. V publikaci [HS5] byly zkoumány antibakteriální vlastnosti Ag/a-C:H se zvýšenou povrchovou koncentrací Ag. Vrstvy byly připraveny obdobným způsobem jako v [HS4]. Z důvodu zachování co nejlepších mechanických vlastností nanokompozitních vrstev byl obsah Ag nanočástic jen velmi malý a povrchová koncentrace Ag měřená XPS nepřekročila 1 at%. Jak již bylo zmíněno v kapitole 3.3, při zabudovávání Ag nanočástic do matrice nedochází k tvorbě chemických vazeb mezi nanočásticemi a matricí, nanočástice jsou zde uchyceny převážně mechanicky. Tento jev měl negativní vliv při přípravě nanokompozitů s tvrdou matricí (komplexní modul pružnosti (120±9) GPa) kdy v důsledku kompresního napětí docházelo k vytlačení deponovaných nanočástic z vrstvy, což se projevilo přítomností prohlubní ve vrstvách, jak je schematicky znázorněno na obrázku 10. Pro zvýšení povrchové koncentrace stříbra byly vrstvy leptány různými druhy plazmatu. Nejlepší selektivita bylo dosaženo při leptání v kyslíkovém plazmatu na uzemněném držáku, po 8 min vzrostla povrchová koncentrace Ag z 0,2 at% na téměř 12 at%. Antibakteriální testy s *E.coli* ukázaly, že takovýto vzorek vykazuje srovnatelnou antibakteriální aktivitu se vzorkem, který ve svém objemu obsahuje dvojnásobné množství stříbra.

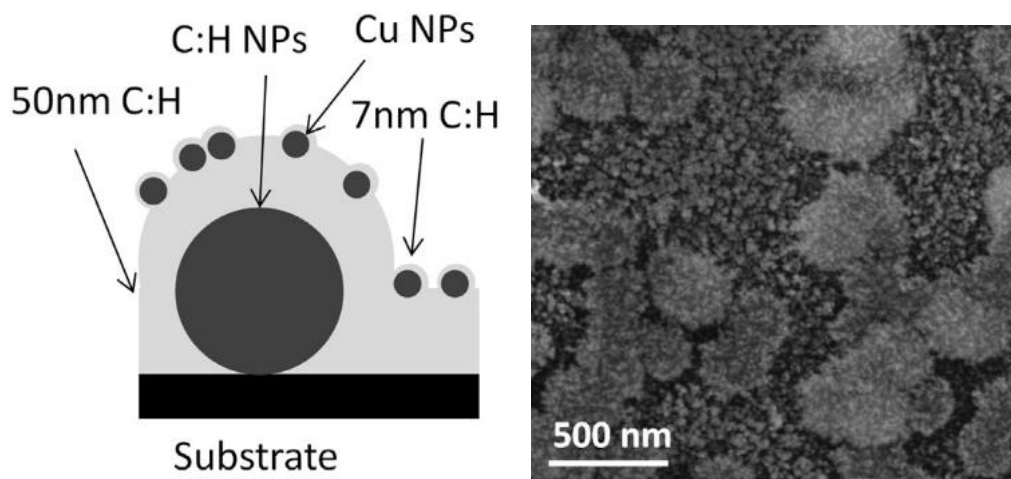
Navazující výzkum potvrdil, že takovéto vrstvy nanosené na Ti podložkách mají nejen velmi dobré antibakteriální vlastnosti, ale zároveň na nich rostou kostní buňky lépe, než na samotném titanu, což je velmi slibný výsledkem pro povlakování Ti kostních implantátů [71].



Obrázek 10. Schematická ilustrace vzniku děr vytláčením Ag nanočástice ze struktury rostoucí vrstvy v důsledku kompresního napětí ve vrstvě. Převzato z [HS 5].

Přítomnost nanočástic ve vrstvách ovlivňuje také morfologii vrstev. Jelikož můžeme téměř nezávisle měnit množství nanočástic a chemické složení matrice, lze tímto způsobem měnit drsnost vrstev a zachovat chemické složení povrchu. Takto můžeme například studovat vliv drsnosti na růst buněk [72–74] nebo měnit smáčivost povrchů. Studium smáčivosti povrchů byla v naší skupině věnována poměrně značná pozornost. S využitím nanočástic byly připravovány hydrofobní až superhydrofobní povrchy tak, že na podložku bylo nejdříve naneseno určité množství kovových či polymerních nanočástic a tato nanočásticová vrstva byla následně překryta vrstvou hydrofobního plazmového polymeru, typicky naprašovaného PTFE. [75] V tomto případě se tedy nejedná o čistě nanokompozitní vrstvu ale tzv. sendvičovou strukturu. Velmi výhodnou se ukázala strategie depozice s gradientním množstvím nanočástic a konstantní tloušťkou překryvové vrstvy plazmového polymeru. Tímto způsobem lze studovat smáčivost v širokém rozsahu drsností na jednom vzorku [76,77].

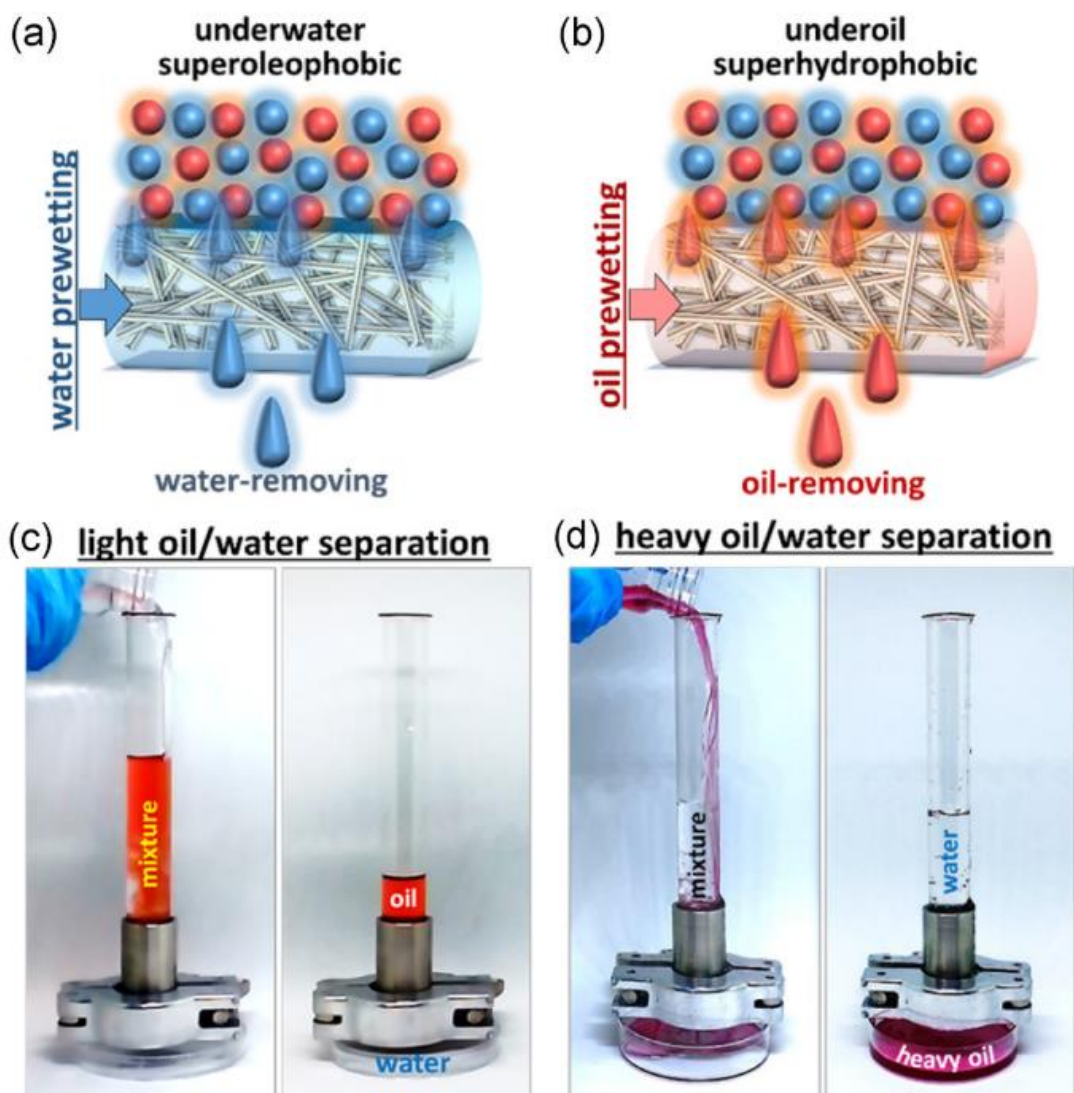
Z hlediska biomedicínských aplikací je pro přípravu superhydrofobních vrstev problematické použití látek obsahujících fluor [78]. V naší publikaci [HS6] jsme ukázali, že lze připravit superhydrofobní vrstvy bez obsahu fluoru, jen s využitím C:H plazmového polymeru. Pro dosažení superhydrofobního charakteru bylo nutno kombinovat dva rozdílné druhy nanočástic. Nejprve byla nanesena submonovrstva nanočástic plazmového polymeru o velikosti 110 nm, které byly na podložce překryty a zafixovány 50 nm vrstvou uhlovodíkového plazmového polymeru. Následně byly naneseny Cu nanočástice s velikostí 18 nm a nakonec byla nadeponována 7 nm vrstva C:H plazmového polymeru. Tím došlo k vytvoření struktury s dvojškálovou drsností (obrázek 11) na které byl naměřen statický kontaktní úhel vody vyšší než 160°.



Obrázek 11. Schematické znázornění struktury nesmáčivého povrchu s dvojškálovou drsností (vlevo) a odpovídající SEM snímek (vpravo). Převzato z [HS6].

Poslední aplikace zmíněná v této kapitole využívá jak antibakteriálních vlastností Cu nanočástic, tak strukturování povrchu těmito nanočásticemi za účelem změny smáčivosti [HS7]. V této práci byla měněna smáčivost netkaných textilií viskózy a uhlíkového papíru nanášením organokřemičité vrstvy plazmového polymeru hexamethyldisiloxanu (HMDSO) a vrstvy SiO_x připravené pomocí PECVD ze směsi HMDSO a O_2 . Charakter smáčivosti byl zesílen dodatečným strukturováním pomocí C:H a Cu nanočástic. Nanočástice byly, podobně jako v [HS6], zafixovány na vláknech textilie pomocí překryvové vrstvy identické jako byla použita pro její modifikaci. Viskóza byla po nanesení organokřemičité vrstvy spolu s C:H a Cu nanočásticemi superhydrofobní se statickým kontaktním úhlem vody 162° a zároveň oleofilní. Díky tomu selektivně absorbovala nepolární oleje ze směsi oleje a vody, aniž by docházelo k nežádoucí absorpci vody. Měření antibakteriální aktivity této textilie ukázalo, že hydrofobní překryvová vrstva zabránila uvolňování Cu iontů do kapaliny a žádný výraznější antibakteriální efekt nebyl pozorován. Pokud byly Cu nanočástice zabudovány do hydrofilní SiO_x vrstvy, došlo po 24 hodinách k poklesu počtu bakterií na polovinu ve srovnání s kontrolním vzorkem. V případě modifikace uhlíkového papíru byla snaha připravit tzv. superamfifilní membránu. Takováto membrána je superhydrofobní pokud je předem namočená do oleje a naopak superoleofobní, pokud je předem namočená do vody. Těchto vlastností bylo dosaženo již samotným nanesením SiO_x vrstvy. Přítomnost antibakteriálních Cu nanočástic na superamfifilním charakteru nic nezměnila. Tyto membrány byly otestovány pro filtraci směsí různých olejů s vodou metodou gravitační

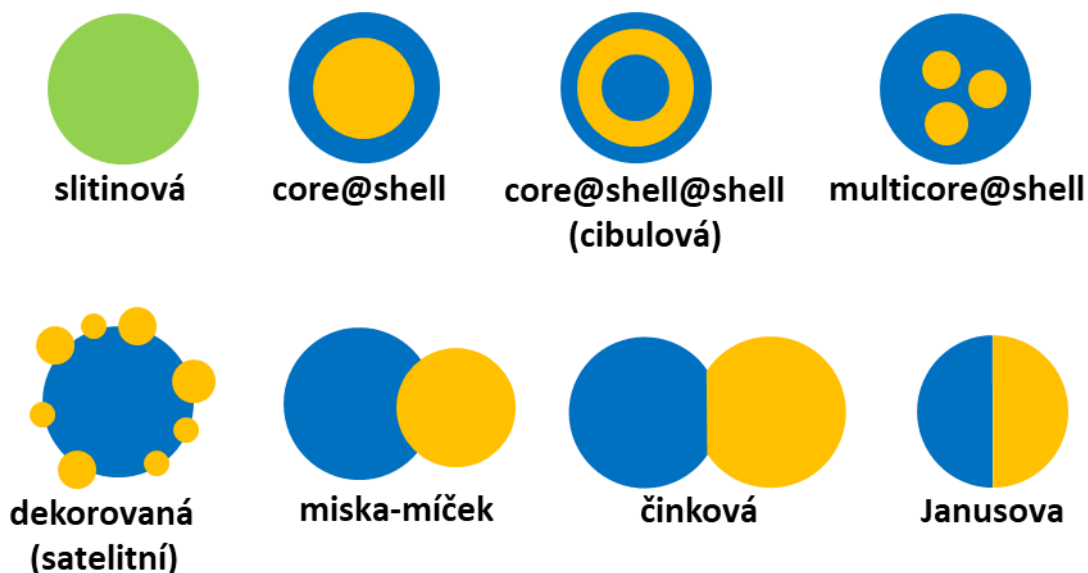
filtrace. Podle toho, jestli měl olej vyšší nebo nižší hustotu než voda, byla filtrační membrána předem namočená buď do oleje, nebo do vody. Schéma celého procesu je uvedeno na obrázku 12. Při filtraci všech testovaných směsí bylo dosaženo filtrační účinnosti vyšší než 99,9%.



Obrázek 12. Schematické zobrazení separace (a) ve vodě superoleofobní membránou, (b) v oleji superhydrofobní membránou a pod nimi odpovídající obrázky separačního procesu pro (c) filtraci olejů s hustotou nižší než voda a pro (d) filtraci olejů s hustotou vyšší než voda. Převzato z HS7.

4. Příprava kompozitních nanočástic

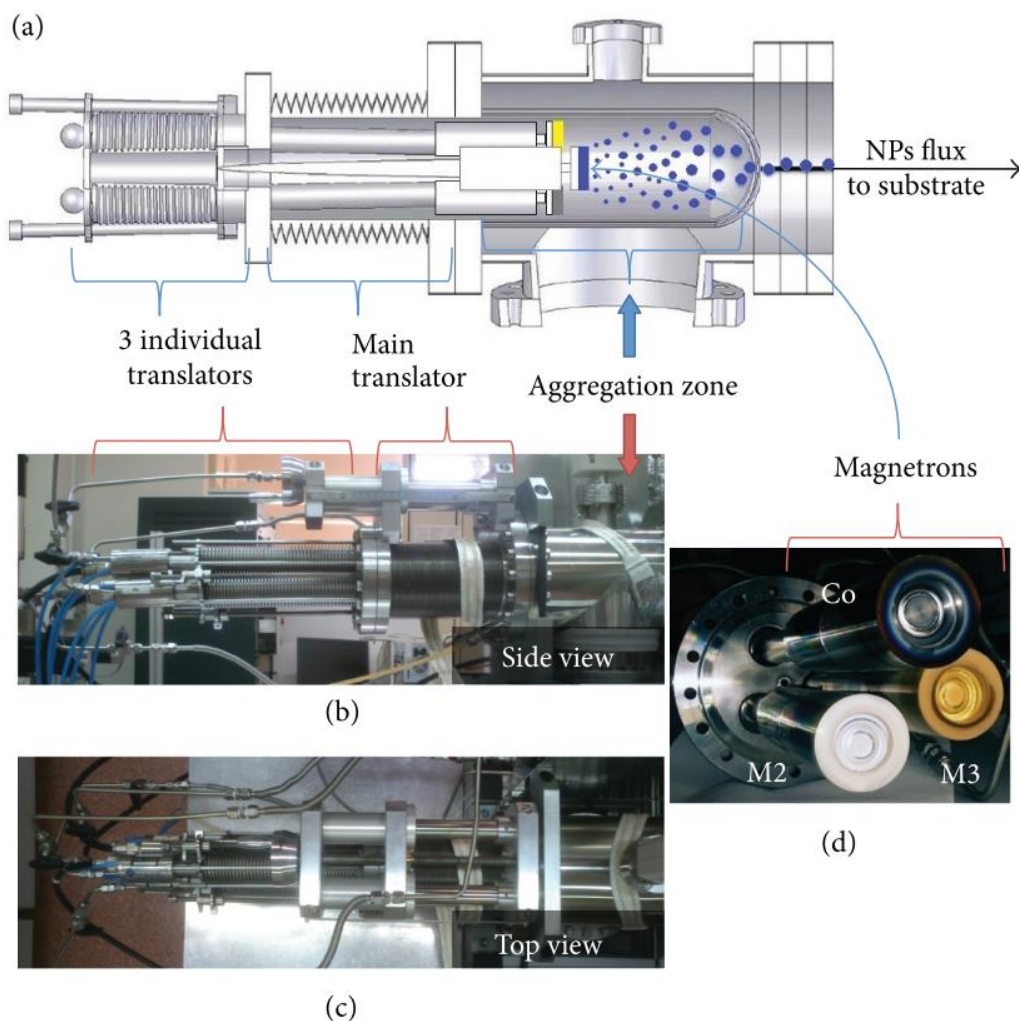
V kapitole 3.3 bylo ukázáno, jak lze s pomocí GAS připravovat nanokompozitní vrstvy pomocí sekvenční depozice nanočástic a matrice. V literatuře byl podobný systém přípravy prezentován také jako možnost, jak připravit heterogenní nanočástice Ni@NiO se strukturou jádro@slupka [79]. Dále budeme pro tuto strukturu nanočástice používat zažitý anglický výraz core@shell. Při výše popsaném způsobu přípravy je obtížné zajistit pokrytí celého jádra materiálem slupky, materiál slupky navíc bude nanesen na celé podložce. I přes jednoduchou experimentální realizaci jsou proto heterogenní nanočástice nejčastěji připravovány vakuovými metodami tak, že na podložku dopadají již hotové nanočástice s heterogenní strukturou. Heterogenní nanočástice nemusí mít jen core@shell strukturu, v literatuře lze nalézt mnoho dalších heterogenních struktur nanočástic, nejtypičtější jsou uvedeny na obrázku 13.



Obrázek 13. Příklady potenciálních struktur dvousložkových nanočástic.

Aby došlo ke vzniku heterogenní nanočástice, nesmí docházet k mísení jednotlivých složek nanočástice ani na nanoúrovni. Ukazuje se, že nelze jednoduše aplikovat poznatky platné pro objemové materiály, na nanoúrovni může dojít k mísení v objemu nemísitelných materiálů jako je Au/Rh, Au/Ir [80], Cu/Ag [81] nebo Mo/Cu [82]. Jaká bude výsledná struktura částice pak závisí na kombinaci materiálů a způsobu přípravy nanočástic. Existuje mnoho teoretických prací zabývajících se nejpravděpodobnější strukturou dvou a vícesložkových kovových nanočástic, základní souhrn je uveden v monografii [83].

Základní způsob přípravy heterogenních nanočástic pomocí GAS spočívá v tom, že dochází v jedné agregační komoře k magnetronovému odprašování současně všech složek (kovů), ze kterých se skládá výsledná nanočástice. Experimentálně nejjednodušší je použití kompozitního terče, resp. terče skládajícího se z částí z různého kovu. Výsledné složení nanočástic je dáno stechiometrií terče a toto experimentální uspořádání nenabízí přílišnou možnost stechiometrii měnit pomocí provozních parametrů v GAS. V naší skupině jsme tento přístup využili při přípravě W@Cu nanočástic [17,84]. V případě speciální konstrukce terče, kdy byl jeden z odprašovaných kovů na terči ve formě drátku v oblasti erozní dráhy, bylo ukázáno, že změnou tlaku v agregační komoře lze efektivně měnit šířku erozní dráhy a tím stechiometrii vznikajících nanočástic [85]. Vzhledem k výše popsaným omezením byla většina prací zabývajících se přípravou heterogenních nanočástic pomocí GAS provedena na zařízeních, kde v agregační komoře byly umístěny až tři magnetrony. Poměr kovů v nanočásticích může být v tomto systému relativně snadno řízen příkony do jednotlivých magnetronů. V základním uspořádání je osa magnetronů rovnoběžná s osou agregační komory a lze je vůči sobě vzájemně posouvat. Tímto způsobem lze do značné míry ovlivnit i výslednou strukturu produkovaných nanočástic. Příklad takového plynového agregačního zdroje je uveden na obrázku 14. Pomocí tohoto nanočásticového zdroje byly připravovány zejména core@shell a core@shell@shell nanočástice složené z kovů jako např. Ag@Au, Co@Au, Au@Ag, Au@Co, Co@Ag@Au [86], slitinové částice Au-Ag, Au-Ag-Pd [87], Au@TiO_x [88]. V publikaci [89] byly připraveny Cu@Ag a Janusovy Cu-Ag nanočástice a zároveň na základě molekulárně dynamických simulací byl předpovězen vznik Ag@Cu@Ag struktury. Vznik trimetalických nanočástic z Au, Pt a Pd se strukturou Au-Pt slitinového jádra a Pd slupkou byl popsán v [90]. Publikace [91] se zabývala vznikem a studiem Janusových Ag-Si a satelitních nanočástic s Ag jádrem a Si satelity. Pro teoretickou předpověď struktury vznikající nanočástice je nejčastěji využíváno molekulárně dynamických simulací případně metoda Monte Carlo. Komplexní přehled chování pro 132 různých binárních slitin byl studován v [92]. V naší skupině jsme se možností přípravy heterogenních nanočástic naprašováním ze dvou různých magnetronů v jedné agregační komoře zabývali v případě Ni@Ti nanočástic [93]. Možnosti přípravy heterogenních nanočástic kovů pomocí GAS jsou shrnuty v přehledovém článku [94] a souhrnné publikaci [8].



Obrázek 14. Schematický obrázek nanočásticového zdroje se 3 posuvnými magnetrony (a). Pohled na zařízení z boku (b), shora (c) a fotografie tří použitých jednopalcových magnetronů (d). Převzato z [95].

Jak bylo ukázáno, výše popsaný systém přípravy využívající více magnetronů umožňuje připravovat nanočástice se širokou škálou kombinací materiálů a struktur. Limitem je v tomto případě vzájemná mísitelnost použitých materiálů a rozdíl ve velikosti jejich atomů, kohezní a povrchové energie. V případě nemísitelných materiálů lze obecně říct, že materiál s menšími atomy a větší kohezní a povrchovou energií má tendenci tvořit jádro nanočástice [96]. Nezanedbatelným problémem tohoto způsobu přípravy je, že vhodné podmínky pro tvorbu nanočástic jsou pro většinu kovů velmi podobné, a tak kromě heterogenních či slitinových nanočástic jsou vícemagnetronovým GAS současně deponovány i nanočástice z jednotlivých odprašovaných kovů. Tento fakt znesnadňuje výslednou analýzu nanočásticových vrstev pomocí integrálních metod jako je XPS nebo EDX.

V rámci naší skupiny byly pomocí GAS s jedním magnetronem připraveny také heterogenní nanočástice kov/plazmový polymer. V tomto případě byl do agregační komory přiveden prekurzor pro tvorbu plazmového polymeru, obdobně jako při „klasické“ přípravě nanokompozitních vrstev popsané v kapitole 3.2. V závislosti na depozičních podmínkách byly tímto způsobem připraveny core@shell či multi-core@shell nanočástice, kde jádra (jádro) byla z Ag a slupka z plazmového polymeru [30,97,98].

Příprava vícesložkových nanočástic v jedné agregační komoře tedy umožňuje připravit širokou škálu rozličných nanočástic, nicméně provázanost jednotlivých procesních parametrů omezuje možnosti řízení výsledné struktury nanočástic. Jinou možností, jak připravit vícesložkové nanočástice, je depozice druhého materiálu na již zformovanou nanočástici za letu vně agregační komory. V tomto případě jsou parametry pro tvorbu nanočástic a depozici druhého kovu prakticky nezávislé, jedinými závislými procesními parametry jsou průtok a složení pracovního plynu. V literatuře lze najít mimo naši skupinu jen velmi málo publikací věnujících se této problematice [94,99,100]. Tématu depozice materiálu na letící nanočástice je též věnována kapitola 14 v souhrnné publikaci [8]. Jedním ze základních problémů pro pokrývání nanočástic za letu je poměr rychlosti nanočástice a možné depoziční rychlosti materiálu, který má být na nanočástici nanášen. Vzhledem k typickým rychlostem nanočástic vyletujících z GAS v řádu desítek metrů za sekundu je potřeba tyto nanočástice zpomalit. Jednou z možností je využít náboje částí letících nanočástic a zpomalit je elektrostaticky. V tom případě je ale potřeba odfiltrovat všechny neutrální částice a částice s opačným nábojem, čímž dojde k výraznému snížení depoziční rychlosti nanočástic, a to až na úroveň, která prakticky znemožňuje jakékoliv praktické využití této metody. Například v publikaci [99] odpovídala depoziční rychlost nanočástic přibližným odhadem monovrstvě za 120 min. Druhou možností je zpomalit vyletující nanočástice srážkami s molekulami pracovního plynu [100]. Tuto metodu jsme zvolili i v rámci našeho výzkumu.

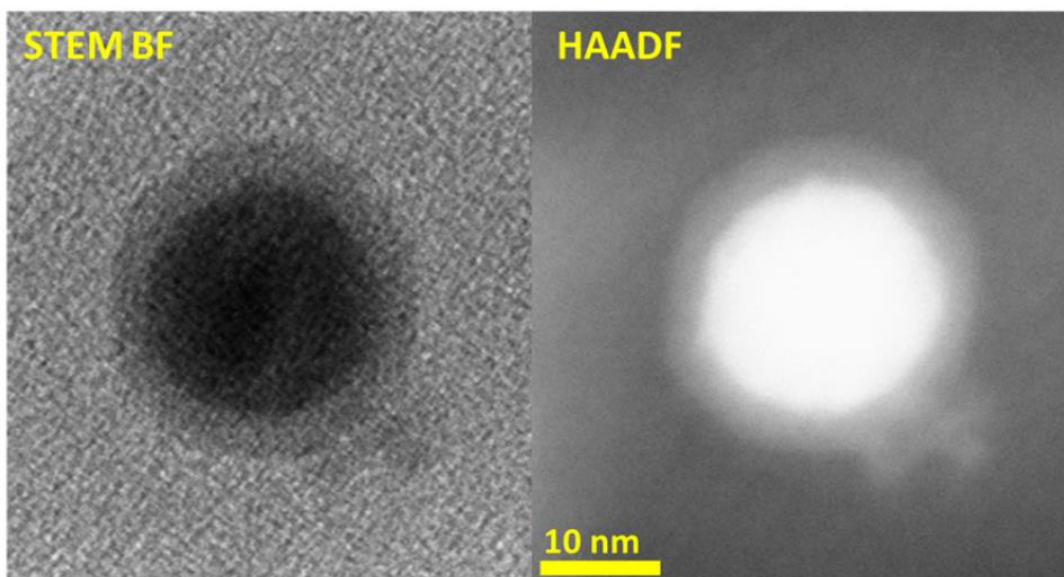
4.1 Příprava core@shell nanočástic Ni@Ti

První testovaný systémem pro přípravu heterogenních nanočástic se strukturou jádro@slupka (core@shell) využíval depozici Ti slupky na proletující Ni nanočástice (jádra) [HS8]. V této práci bylo cílem otestovat daný systém nanášení kovové slupky,

proto byly zvoleny materiály, které jsou na nanoúrovni prakticky nemísitelné a vykazují dobrý materiálový kontrast při analýze pomocí (S)TEM. Zároveň má Ti mezi kovy jeden z nejnižších koeficientů rozprašování (sputter yield), při energii Ar^+ iontů 600 eV jen 0,6. Díky tomu lze předpokládat, že v případě úspěšného nanosení slupky na letící částici tohoto lze dosáhnout i s ostatními kovy, za předpokladu, že naprašovaný kov bude na daném jádru tvořit slupku.

Ti slupka byla na Ni jádra nanášena pomocí DC magnetronového naprašování z planárního magnetronu, jehož osa svírala se svazkem nanočástic úhel 45° . Jak již bylo zmíněno, doba pobytu letící nanočástice v depoziční oblasti byla prodloužena zpomalením její rychlosti srážkami s molekulami pracovního plynu na driftovou rychlost plynu. Tím jsme byli schopni stanovit teoreticky dobu pobytu nanočástice v depoziční oblasti. S rostoucím tlakem plynu při jeho konstantním průtoku tato doba rostla, ale na druhou stranu klesala depoziční rychlost Ti. Bylo proto třeba zvolit kompromis mezi rychlostí letící nanočástice a depoziční rychlostí Ti. Na základě změřené depoziční rychlosti Ti a předpokládané rychlosti pohybu nanočástice pak bylo možno stanovit teoretický odhad pro tloušťku nadeponované slupky, přibližně 0,5 nm.

Výsledky provedených experimentů ukázaly, že připravené nanočástice mají skutečně core@shell strukturu. Prvním indikátorem byl výrazný nesoulad v chemickém složení měřeném pomocí XPS a EDX. Zatímco EDX lze v případě nanočásticových vrstev považovat za objemovou metodu, XPS díky své povrchové citlivosti v případě core@shell nanočástic značně nadhodnocuje zastoupení kovu, který je na povrchu nanočástice. Konkrétně v případě nanočástic s nejtlustší slupkou byl stanoven poměr Ti/Ni pomocí EDX $\sim 0,9$ zatímco z XPS měření vyšel téměř 11. Ze známého poměru obou prvků za předpokladu sférických Ni nanočástic (jader) o střední velikosti 19,9 nm pak byla spočtena tloušťka slupky $\sim 2,5$ nm. STEM analýza potvrdila očekávanou core@shell strukturu nanočástic a také byla potvrzena tloušťka Ti slupky v rozmezí 2-3 nm (obrázek 15).

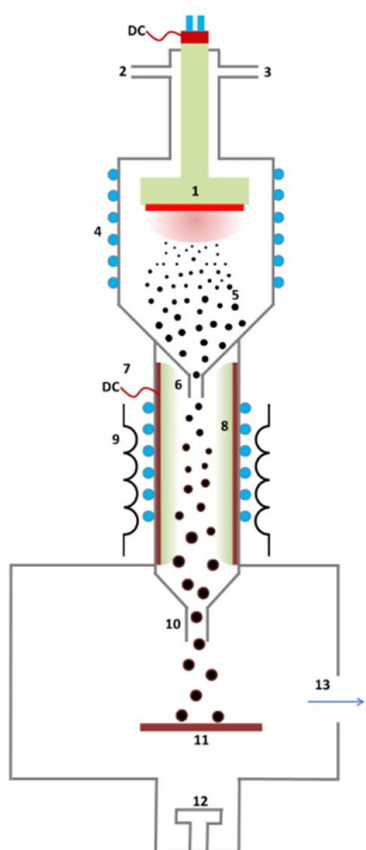


Obrázek 15. Core@shell struktura nanočástice s Ni jádrem a Ti slupkou. Převzato z [HS8].

Z viditelného nesouladu změřené tloušťky slupky $\sim 2,5$ nm s teoretickým výpočtem na základě depoziční rychlosti Ti a rychlosti letu nanočástic ($\sim 0,5$ nm) lze usuzovat, že nanočástice se pohybuje po komplikovanější trajektorii nebo dochází k jejímu záchytu v plazmatu Ti magnetronu a v depoziční zóně titanu stráví přibližně pětkrát delší čas, než by odpovídalo prostému přímočarému pohybu nanočástice s rychlostí odpovídající driftové rychlosti pracovního plynu. Problematice záchytu nanočástic v přídatném plazmatu jsme se proto více věnovali i v našich následujících publikacích.

4.2 Příprava CuNi nanočástic pomocí tubulárního magnetronu

Jedním z problémů při přípravě Ti@Ni nanočástic popsané v předchozí kapitole byla nesymetrie plazmatu podél osy svazku nanočástic. Nesymetrické plazma způsobuje vychylování svazku nanočástic letících z agregační komory z přímého směru. Proto jsme pro další experimenty navrhli systém, kde k depozici druhého materiálu docházelo v tubulárním magnetronu, který byl připojen za výstup z plynového agregačního zdroje. Navrhli jsme a zkonstruovali tubulární magnetron, kde katodou (terčem) byla měděná trubka o průměru 46 mm a délce 165 mm. Magnetické pole magnetronu bylo generováno externí cívkou, která umožňovala generovat magnetické pole v ose magnetronu až do 36 mT [HS9]. Schematicky je použité zařízení zobrazeno na obrázku 16.



1. Magnetron s Ni trečem.
2. Vstup Ar.
3. Vakuoměr.
4. Chlazená agregační komora pro produkci Ni nanočástic.
5. Ni nanočástice.
6. 1. výstupní tryska.
7. Tubulární magnetron.
8. Cu terč.
9. Externí cívka.
10. 2. tryska.
11. Držák vzorků.
12. QCM.
13. Čerpání.

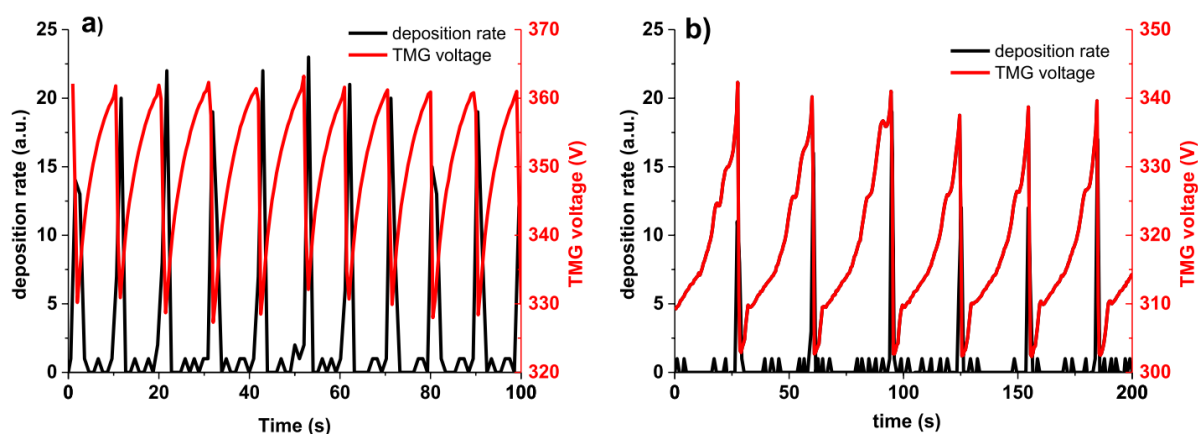
Obrázek 16. Schéma aparatury použité pro depozici mědi pomocí tubulárního magnetronu na proletující Ni nanočástice vytvořené v GAS. Převzato z [HS9].

Magnetron jsme mohli provozovat buď bez magnetického pole, pak se jednalo v podstatě o dutou katodu o velkém průměru, nebo s magnetickým polem. Nespornou výhodou takového depozičního systému pro pokrývání letících nanočástic je, že odprašený materiál, který není nadeponován na nanočástice, se neztrácí na stěnách komory, ale je redeponován na terč, odkud je znovu a znovu odprašován. Podobně jako v předchozí práci [HS8] jsme zpomalovali Ni nanočástice na driftovou rychlost pracovního plynu a taktéž jsme zvolili tlak v tubulárním magnetronu s ohledem na optimální kompromis mezi rychlostí nanočástice a depoziční rychlostí Cu.

Při studiu vlivu tubulárního magnetronu na depoziční rychlost nanočástic bylo zjištěno, že samotné magnetické pole snižovalo jejich depoziční rychlost. Je to dáno tím, že část nanočástic letících z plynového agregačního zdroje do tubulárního magnetronu je nabitá (jak již bylo diskutováno v kapitole 2.3.1) a při průletu nehomogenním magnetickým polem na koncích cívky může dojít k jejich odchýlení z přímého směru až

do té míry, že jsou deponovány na terč tubulárního magnetronu. V případě zapnutého výboje v tubulárním magnetronu depoziční rychlost poklesne ještě výrazněji. Je to dáno nabitím nanočástic, dle velikosti se nabíjejí na náboj 5-15 elektronů [15] a tedy nanočástice jednak výrazněji reagují na magnetické pole a zároveň svazek nanočástic diverguje v důsledku vzájemné coulombovské interakce.

Při zkoumání časového průběhu depoziční rychlosti nanočástic za různých proudů a magnetických polí v tubulárním magnetronu byla objevena oblast podmínek, kdy docházelo k samovolnému pulzování depoziční rychlosti nanočástic. To bylo doprovázeno i pulzováním napětí na magnetronu. Na obrázku 17 jsou znázorněny zmíněné časové průběhy pro magnetonový proud 170 mA bez magnetického pole (a) a s magnetickou indukcí v ose magnetronu 9 mT (b).



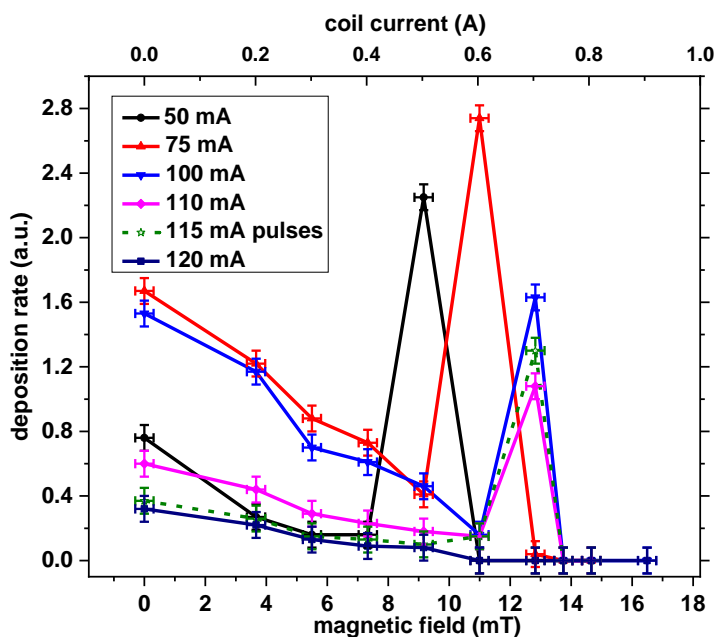
Obrázek 17. Časový průběh depoziční rychlosti CuNi nanočástic a napětí na tubulárním magnetronu pro proud 170 mA a) bez magnetického pole, b) s magnetickým polem 9 mT. Depoziční rychlost byla monitorována pomocí QCM s vzorkovací frekvencí 1 Hz a napětí bylo zaznamenáváno s frekvencí 2 Hz. Převzato z [HS9].

Analýza chemického složení připravených nanočástic ukázala, že za podmínek kontinuální depozice nanočástic obsahují nanočástice jen malé množství mědi, které bylo systematicky o něco vyšší, pokud výboj v tubulárním magnetronu hořel za přítomnosti magnetického pole. Za podmínek, kdy byla pozorována pulzní depozice nanočástic, vzrostl výrazně obsah mědi, a to až na hodnoty Cu/Ni 1,36 měřeno pomocí XPS, resp. 0,62 měřeno EDX pro periodu pulzů cca 30 s. Pulzování je způsobeno záchytem nanočástic v plazmatu tubulárního magnetronu. Nanočástice kontinuálně vletující do

tubulárního magnetronu se zde nabíjí, což vede k poklesu množství elektronů v plazmatu. Pro udržení konstantního proudu tedy musí růst napětí na magnetronu. Zároveň zachycené nanočástice rostou v důsledku depozice Cu. V určitém okamžiku je dosaženo stavu, kdy je elektromagnetická past porušena a všechny zachycené nanočástice jsou najednou uvolněny, na QCM pozorujeme depoziční pulz. Protože jednotlivé nanočástice tráví v magnetronu rozdílnou dobu v závislosti na čase do konce nejbližšího pulzu, došlo k výraznému rozšíření distribuce velikostí nanočástic, jak potvrdila analýza pomocí SEM. Strukturní analýza pomocí rentgenové difrakce (XRD) a TEM ukázala, že záchyt Ni nanočástic v plazmatu vede ke změně jejich struktury. Zatímco Ni nanočástice, které nebyly zachyceny v plazmatu tubulárního magnetronu, vykazovaly dvojčatění, u nanočástic zachycených po dobu alespoň 10 s množství těchto defektů výrazně kleslo díky ohřevu od plazmatu a kondenzačním teplem v důsledku depozice Cu. Vzhledem k dobré mísitelnosti Cu a Ni a špatnému materiálovému kontrastu nebyla prokázána přítomnost Cu slupky na Ni jádře, nicméně z XRD bylo patrné, že se alespoň u některých nanočástic vyskytuje měděná část v krystalické podobě. Na základě rozdílů ve složení měřeném pomocí XPS a EDX můžeme vyvodit, že výsledná struktura nanočástic je slitina, kde na povrchu převládá Cu a jádro je tvořeno prakticky čistým Ni.

4.3 Příprava AgCu Janusových nanočástic

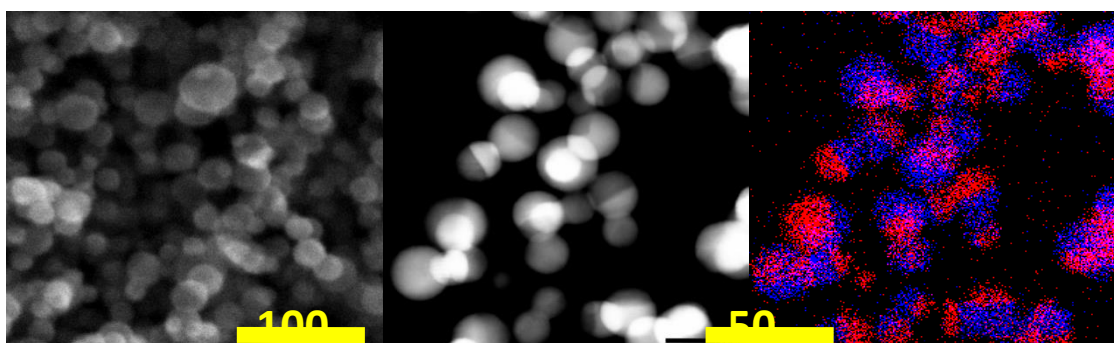
Depoziční systém popsany v předchozí kapitole jsme využili také pro depozici mědi na prolétávající stříbrné nanočástice [HS10]. Podobně jako v případě depozice na Ni nanočástice docházelo s rostoucí magnetickou indukcí k poklesu depoziční rychlosti nanočástic a to pro všechny zkoumané magnetonové proudy. Na obrázku 18 je vidět, že pro určitou kombinaci magnetického pole a magnetonového proudu dojde k prudkému nárůstu průměrné depoziční rychlosti. Pro proud 115 mA se jednalo o pulzní depozici nanočástic s periodou cca 30 s, tedy téměř identický případ, jako je popsany v předchozí kapitole. Pro nižší magnetonové proudy byla depozice nanočástic kontinuální, pro vyšší proudy se již nepodařilo v rámci rozsahu zkoumaných podmínek depoziční maximum nalézt.



Obrázek 18. Závislost průměrné depoziční rychlosti AgCu nanočástic na magnetickém poli pro různé proudy tubulárním magnetronem. Převzato z [HS10].

Pozorované maximum depoziční rychlosti bylo vysvětleno záchytem nanočástic v plazmatu tubulárního magnetronu. Zatímco v případě pulzní depozice došlo vlivem kumulace nanočástic v plazmatu magnetronu k porušení potenciálové pasti a následnému uvolnění všech zachycených nanočástic, v tomto případě zachycené nanočástice rostly v důsledku depozice Cu a v určitém okamžiku dosáhly takové velikosti, že odporová síla proudícího plynu společně s gravitační silou dokázaly nanočástice z pasti uvolnit. Nepřímým důkazem je relativně úzká distribuce velikostí nanočástic, které za těchto podmínek vylétly, neboť lze předpokládat, že vždy vylétí nanočástice se stejným průměrem. Přímý důkaz záchytu nanočástic poskytl experiment, při němž byl monitorován časový průběh depoziční rychlosti a napětí na magnetronu. Nejprve hořel výboj v tubulárním magnetronu bez magnetického pole a byly kontinuálně deponovány AgCu nanočástice. Po zapnutí magnetického pole pokleslo napětí na magnetronu a depozice nanočástic ustala. Následně došlo k mírnému zvýšení napětí v důsledku nabíjení zachycených nanočástic a po cca 12 s došlo k obnovení depozice nanočástic, které již byly výrazně větší než částice deponované bez magnetického pole. Prvková analýza složení nanočástic ukázala, že za podmínek, kdy dojde k záchytu nanočástice, výrazně vzroste zastoupení mědi, resp. vylétující částice je prakticky celá měděná a obsahuje jen relativně malé množství Ag. Relativně malý rozdíl mezi složením měřeným XPS a EDX

naznačil, že výsledné nanočástice nemají core@shell strukturu. Vzhledem k tomu, že v případě kombinace Cu a Ag je jediná možná core@shell struktura odpovídající Cu jádru a Ag slupce, nešlo to ani vzhledem k našemu depozičnímu systému příliš předpokládat. STEM měření prokázala heterogenní strukturu nanočástic, kde Cu a Ag tvořily tzv. Janusovy nanočástice. V případě že byly nastaveny parametry v tubulárním magnetronu tak, že výsledný poměr Ag/Cu v nanočástici odpovídal 1/1, měly deponované nanočástice téměř ideální strukturu Janusových nanočástic, kdy jedna polovina byla tvořena Ag a druhá Cu (obrázek 19)



Obrázek 19. SEM obrázek (vlevo), STEM-HAADF obrázek (střed) a odpovídající STEM – EDX mapa (vpravo) Janusových nanočástic AgCu s poměrem Ag/Cu \sim 1/1. červená barva na EDX mapě značí Cu a modrá Ag. Převzato z [HS10].

5. Závěr

V předložené práci jsou shrnuty a diskutovány možnosti přípravy nanočástic pomocí nízkotlakého nízkoteplotního plazmatu metodou kondenzace na pracovním plynu v plynovém agregačním zdroji nanočástic a jejich využití pro tvorbu nanokompozitních vrstev. Jsou zde také diskutovány metody přípravy heterogenních nanočástic.

Při in-situ studiu tvorby Ag nanočástic pomocí plynového agregačního zdroje zkonstruovaného na KMF byl prokázán záchyt rostoucích nanočástic v plazmatu poblíž magnetronového terče. Bylo ukázáno, že v případě Cu nanočástic tento záchyt závisí na síle magnetického pole magnetronu a jeho vhodným nastavením lze dosáhnout vysokých depozičních rychlostí. Ve studii zabývající se přípravou Fe₃C nanočástic byl popsán vliv uhlovodíkové příměsi v pracovním plynu na tvorbu nanočástic.

Při depozici nanokompozitů s tvrdou maticí amorfního hydrogenizovaného uhlíku a nanočásticemi připravenými plynovým agregačním zdrojem byly ukázány limity této metody přípravy, zejména s ohledem na možný maximální faktor plnění a mechanickou stabilitu připravovaných vrstev. Dále byl identifikován problém s nabíjením nanočástic v plazmatu, který komplikuje současnou depozici nanočástic a matrice. Praktické využití strukturovaných nanokompozitních vrstev je demonstrováno na přípravě superhydrofobních povrchů s materiálem bez obsahu fluoru a přípravě amfifilních membrán s antibakteriálními účinky pro filtraci směsí voda/olej s účinností vyšší než 99,9%.

V poslední části práce je ukázáno, že na nanočástice připravené v plynovém agregačním zdroji lze během letu na podložku nanést druhý materiál, a to jak s využitím planárního, tak tubulárního magnetronu. V obou studovaných systémech byla potvrzena důležitost zpomalení letící nanočástice srážkami s pracovním plynem. V případě depozice za letu pomocí tubulárního magnetronu byl objeven záchyt nanočástic v plazmatu magnetronu a byl popsán zásadní vliv tohoto záchytu na výslednou strukturu nanočástic. Dále bylo ukázáno, že při depozici Cu na Ag nanočástice nelze, vzhledem k povaze materiálů, připravit částice se strukturou Ag jádro@Cu slupka. Výsledné nanočástice měly strukturu tzv. Janusových nanočástic.

6. Literatura

- [1] Paolo Di Sia, Science and applications of Tailored Nanostructures, One Central Press, 2016. ISBN (eBook): 978-1-910086-19-3
- [2] M. Vert, K.H. Hellwich, P. Hodge, F. Schué, P. Kubisa, M. Rinaudo, M. Hess, Y. Doi, Terminology for biorelated polymers and applications (IUPAC Recommendations 2012), *Pure Appl. Chem.* **84** (2012) 377–410. doi:10.1351/pac-rec-10-12-04.
- [3] C. Dhand, N. Dwivedi, X.J. Loh, A.N. Jie Ying, N.K. Verma, R.W. Beuerman, R. Lakshminarayanan, S. Ramakrishna, Methods and strategies for the synthesis of diverse nanoparticles and their applications: A comprehensive overview, *RSC Adv.* **5** (2015) 105003–105037. doi:10.1039/c5ra19388e.
- [4] T. Takagi, I. Yamada, A. Sasaki, Ionized-Cluster Beam Deposition., *J Vac Sci Technol.* **12** (1975) 1128–1134. doi:10.1116/1.568474.
- [5] K. Sattler, J. Muhlbach, E. Recknagel, Generation of Metal Clusters Containing from 2 to 500 Atoms, *Phys. Rev. Lett.* **45** (1980) 821-824.
- [6] C. Binns, Nanoclusters deposited on surfaces, *Surf. Sci. Rep.* **44** (2001) 1–49. doi:10.1016/S0167-5729(01)00015-2.
- [7] V.N. Popok, O. Kylián, Gas-Phase Synthesis of Functional Nanomaterials, *Appl. Nano.* **1** (2020) 25–58. doi:10.3390/applnano1010004.
- [8] Y. Huttel, Gas-Phase Synthesis of Nanoparticles, Wiley, Weinheim, 2017.
- [9] R. Hippler, M. Cada, V. Stranak, Z. Hubicka, C.A. Helm, Pressure dependence of Ar^{+2} , ArTi^+ , and Ti^+ dimer formation in a magnetron sputtering discharge, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **50** (2017). doi:10.1088/1361-6463/aa8b9a.
- [10] H. Haberland, M. Karrais, M. Mall, A new type of cluster and cluster ion source, *Zeitschrift Fur Phys. D Atoms, Mol. Clust.* **20** (1991) 413–415. doi:10.1007/BF01544025.
- [11] A. Marek, J. Valter, S. Kadlec, J. Vyskočil, Gas aggregation nanocluster source - Reactive sputter deposition of copper and titanium nanoclusters, *Surf. Coatings Technol.* **205** (2011) 573–576. doi:10.1016/j.surfcoat.2010.12.027.

- [12] O. Polonskyi, P. Solař, O. Kylián, M. Drábik, A. Artemenko, J. Kousal, J. Hanuš, J. Pešička, I. Matolínová, E. Kolíbalová, D. Slavínská, H. Biederman, Nanocomposite metal/plasma polymer films prepared by means of gas aggregation cluster source, *Thin Solid Films*. **520** (2012) 4155–4162. doi:10.1016/j.tsf.2011.04.100.
- [13] O. Polonskyi, O. Kylián, M. Drábik, J. Kousal, P. Solař, A. Artemenko, J. Čechvala, A. Choukourov, D. Slavínská, H. Biederman, Deposition of Al nanoparticles and their nanocomposites using a gas aggregation cluster source, *J. Mater. Sci.* **49** (2014) 3352–3360. doi:10.1007/s10853-014-8042-5.
- [14] B.M. Smirnov, I. Shyjumon, R. Hippler, Flow of nanosize cluster-containing plasma in a magnetron discharge, *Phys. Rev. E* **75** (2007) 066402. doi:10.1103/PhysRevE.75.066402.
- [15] J. Blažek, J. Kousal, H. Biederman, O. Kylián, J. Hanuš, D. Slavínská, Charging of nanoparticles in stationary plasma in a gas aggregation cluster source, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **48** (2015) 415202. doi:10.1088/0022-3727/48/41/415202.
- [16] U.R. Kortshagen, R.M. Sankaran, R.N. Pereira, S.L. Girshick, J.J. Wu, E.S. Aydil, Nonthermal plasma synthesis of nanocrystals: Fundamental principles, materials, and applications, *Chem. Rev.* **116** (2016) 11061–11127. doi:10.1021/acs.chemrev.6b00039.
- [17] P. Solař, D. Nikitin, J. Hanuš, O. Kylián, M. Vaidulych, M. Cieslar, H. Valentová, H. Biederman, Production of heterogeneous copper-tungsten particles, *NANOCON 2017 - Conf. Proceedings, 9th Int. Conf. Nanomater. - Res. Appl.* 2017-Octob (2018) 16–20.
- [18] M. Drábik, A. Choukourov, A. Artemenko, J. Kousal, O. Polonskyi, P. Solař, O. Kylián, J. Matoušek, J. Pešička, I. Matolínová, D. Slavínská, H. Biederman, Morphology of Titanium Nanocluster Films Prepared by Gas Aggregation Cluster Source, *Plasma Process. Polym.* **8** (2011) 640–650. doi:10.1002/ppap.201000126.

- [19] J. Kousal, A. Shelemin, M. Schwartzkopf, O. Polonskyi, J. Hanuš, P. Solař, M. Vaidulych, D. Nikitin, P. Pleskunov, Z. Krtouš, T. Strunskus, F. Faupel, S. V. Roth, H. Biederman, A. Choukourov, Magnetron-sputtered copper nanoparticles: lost in gas aggregation and found by in situ X-ray scattering, *Nanoscale*. **10** (2018) 18275–18281. doi:10.1039/c8nr06155f.
- [20] A. Shelemin, P. Pleskunov, J. Kousal, J. Drewes, J. Hanuš, S. Ali-Ogly, D. Nikitin, P. Solař, J. Kratochvíl, M. Vaidulych, M. Schwartzkopf, O. Kylián, O. Polonskyi, T. Strunskus, F. Faupel, S. V. Roth, H. Biederman, A. Choukourov, Nucleation and Growth of Magnetron-Sputtered Ag Nanoparticles as Witnessed by Time-Resolved Small Angle X-Ray Scattering, *Part. Part. Syst. Charact.* (2019) 1900436. doi:10.1002/ppsc.201900436.
- [21] J. Vernieres, S. Steinhauer, J. Zhao, A. Chapelle, P. Menini, N. Dufour, R.E. Diaz, K. Nordlund, F. Djurabekova, P. Grammatikopoulos, M. Sowwan, Gas Phase Synthesis of Multifunctional Fe-Based Nanocubes, *Adv. Funct. Mater.* **27** (2017) 1605328. doi:10.1002/adfm.201605328.
- [22] M. Ganeva, A.V. Pipa, R. Hippler, The influence of target erosion on the mass spectra of clusters formed in the planar DC magnetron sputtering source, *Surf. Coatings Technol.* **213** (2012) 41–47. doi:10.1016/j.surfcoat.2012.10.012.
- [23] R. Hippler, A.V. Pipa, A. Rai, M. Ganeva, G. Bandelow, A. Mutzke, R. Schneider, Operational limit of a planar DC magnetron cluster source due to target erosion, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B* **316** (2013) 6–12. doi:10.1016/j.nimb.2013.08.027.
- [24] Y. Huttel, L. Martínez, A. Mayoral, I. Fernández, Gas-phase synthesis of nanoparticles: Present status and perspectives, *MRS Commun.* **8** (2018) 947–954. doi:10.1557/mrc.2018.169.
- [25] O. Polonskyi, T. Peter, A.M. Ahadi, A. Hinz, T. Strunskus, V. Zaporojtchenko, H. Biederman, F. Faupel, Huge increase in gas phase nanoparticle generation by pulsed direct current sputtering in a reactive gas admixture, *Appl. Phys. Lett.* **103** (2013) 033118. doi:10.1063/1.4816036.

- [26] J. Polášek, K. Mašek, A. Marek, J. Vyskočil, Effects of oxygen addition in reactive cluster beam deposition of tungsten by magnetron sputtering with gas aggregation, *Thin Solid Films*. **591** (2015) 194–199. doi:10.1016/j.tsf.2015.03.044.
- [27] G. Krishnan, S. De Graaf, G.H. Ten Brink, P.O.Å. Persson, B.J. Kooi, G. Palasantzas, Strategies to initiate and control the nucleation behavior of bimetallic nanoparticles, *Nanoscale*. **9** (2017) 8149–8156. doi:10.1039/c7nr00916j.
- [28] V. Amendola, P. Riello, M. Meneghetti, Magnetic nanoparticles of iron carbide, iron oxide, iron@iron oxide, and metal iron synthesized by laser ablation in organic solvents, *J. Phys. Chem. C*. **115** (2011) 5140–5146. doi:10.1021/jp109371m.
- [29] T. Košutová, L. Horák, A. Shelemin, M. Vaidulych, J. Hanuš, H. Biederman, O. Kylián, P. Solař, M. Cieslar, A. Choukourov, M. Dopita, Synthesis and microstructure investigation of heterogeneous metal-plasma polymer Ag/HMDSO nanoparticles, *Surf. Interface Anal.* (2020) 1–6. doi:10.1002/sia.6779.
- [30] P. Solař, O. Polonskyi, A. Olbricht, A. Hinz, A. Shelemin, O. Kylián, A. Choukourov, F. Faupel, H. Biederman, Single-step generation of metal-plasma polymer multicore @ shell nanoparticles from the gas phase, *Sci. Rep.* **7** (2017) 8514. doi:10.1038/s41598-017-08274-6.
- [31] H. Yasuda, Glow Discharge Polymerization, *J. Polym. Sci. Macromol. Rev.* **16** (1981) 199–293. doi:10.1002/pol.1981.230160104.
- [32] J.M. Tibbitt, M. Shen, A.T. Bell, Structural Characterization of Plasma-Polymerized Hydrocarbons, *J. Macromol. Sci. Part A - Chem.* **10** (1976) 1623–1648. doi:10.1080/00222337608060775.
- [33] H.U. Poll, M. Arzt, K.H. Wickleder, Reaction kinetics in the polymerization of thin films on the electrodes of a glow-discharge gap, *Eur. Polym. J.* **12** (1976) 505–512. doi:10.1016/0014-3057(76)90006-9.

- [34] H. Yasuda, T. Hsu, Plasma polymerization investigated by the comparison of hydrocarbons and perfluorocarbons, *Surf. Sci.* **76** (1978) 232–241. doi:10.1016/0039-6028(78)90077-8
- [35] H. Yasuda, Plasma Polymerization, Academic Press, Orlando, Florida, 1985.
- [36] H. Biederman, Y. Osada, Plasma Polymerization Processes, Elsevier, Amsterdam, 1992.
- [37] H. Biederman, Plasma Polymer Films, Imperial College Press, London, 2004.
- [38] F. Faupel, V. Zaporozhchenko, T. Strunskus, M. Elbahri, Metal-Polymer Nanocomposites for Functional Applications, *Adv. Eng. Mater.* **12** (2010) 1177–1190. doi: 10.1002/adem.201000231
- [39] M.K. Hedayati, F. Faupel, M. Elbahri, Review of plasmonic nanocomposite metamaterial absorber, *Materials.* **7** (2014) 1221–1248. doi:10.3390/ma7021221.
- [40] H. Biederman, Z. Chmel, A. Fejfar, M. Mišina, J. Pešička, Temperature induced structural rearrangements of Ag/a-C:H composite films and their dc electrical conduction, *Vacuum.* **40** (1990) 377–380. doi:10.1016/0042-207X(90)90095-G.
- [41] H. Biederman, K. Kohoutek, Z. Chmel, V. Stary, R. Howson, Hard carbon and composite metal/hard carbon films prepared by a dc unbalanced planar magnetron, *Vacuum.* **40** (1990) 251–255. doi:10.1016/0042-207X(90)90039-2.
- [42] M. Drabik, J. Kousal, Y. Pihosh, A. Choukourov, H. Biederman, D. Slavinska, A. Mackova, A. Boldyreva, J. Pesicka, Composite plasma polymer films prepared by RF magnetron sputtering of SiO₂ and polyimide, *Vacuum.* **81** (2007) 920–927. doi:10.1016/j.vacuum.2006.10.013.
- [43] H. Biederman, P. Hlídaek, J. Pešička, D. Slavínská, V. Stundžia, Deposition of composite metal/C:H films - the basic properties of Ag/C:H, *Vacuum.* **47** (1996) 1385–1389.
- [44] A. Choukourov, Y. Pihosh, V. Stelmashuk, H. Biederman, D. Slavínská, M. Kormunda, L. Zajickova, Rf sputtering of composite SiO_x/plasma polymer films and their basic properties, *Surf. Coatings Technol.* **152** (2002) 214–217.

- [45] H. Boldyryeva, P. Hlídaek, H. Biederman, D. Slavínská, A. Choukourov, Composite Ag/C:H films prepared by DC planar magnetron deposition, *Thin Solid Films*. **442** (2003) 86–92. doi:10.1016/S0040-6090(03)00950-7.
- [46] Y. Pihosh, H. Biederman, D. Slavinska, J. Kousal, A. Choukourov, M. Trchova, A. Mackova, A. Boldyryeva, Composite SiO_x/hydrocarbon plasma polymer films prepared by RF magnetron sputtering of SiO₂ and polyethylene or polypropylene, *Vacuum*. **81** (2006) 32–37. doi:10.1016/j.vacuum.2006.02.006.
- [47] J. Hanus, M. Drabik, P. Hlidek, H. Biederman, G. Radnoczi, D. Slavinska, Some remarks on Ag/C:H nanocomposite films, *Vacuum*. **83** (2008) 454–456. doi:10.1016/j.vacuum.2008.03.101.
- [48] M. Drabik, J. Hanus, J. Kousal, A. Choukourov, H. Biederman, D. Slavinska, A. Mackova, J. Pesicka, Composite TiO_x/hydrocarbon plasma polymer films prepared by magnetron sputtering of TiO₂ and poly(propylene), *Plasma Process. Polym.* **4** (2007). doi:10.1002/ppap.200700006.
- [49] P. Hlídaek, J. Hanuš, H. Biederman, D. Slavínská, J. Pešička, Composite Ag/C:H:N films prepared by planar magnetron deposition, *Thin Solid Films*. **516** (2008) 4581–4586. doi:10.1016/j.tsf.2007.05.085.
- [50] Y. Pihosh, H. Biederman, D. Slavinska, J. Kousal, A. Choukourov, M. Trchova, A. Mackova, A. Boldyryeva, Composite SiO_x/fluorocarbon plasma polymer films prepared by r.f. magnetron sputtering of SiO₂ and PTFE, *Vacuum*. **81** (2006) 38–44. doi:10.1016/j.vacuum.2006.02.007.
- [51] F. Faupel, R. Willecke, A. Thran, Diffusion of metals in polymers, *Mater. Sci. Eng.* **R22** (1998) 1–55. doi:10.1016/S0927-796X(97)00020-X.
- [52] H. Takele, S. Jebiril, T. Strunskus, V. Zaporojchenko, R. Adelung, F. Faupel, Tuning of electrical and structural properties of metal-polymer nanocomposite films prepared by co-evaporation technique, *Appl. Phys. A*. **92** (2008) 345–350. doi:10.1007/s00339-008-4524-0.
- [53] J. Perrin, B. Despax, V. Hanchett, E. Kay, Microstructure and electrical conductivity of plasma deposited gold/fluorocarbon composite films, *J. Vac. Sci. Technol. A*. **4** (1986) 46–51. doi:10.1116/1.573496.

- [54] H. Biederman, P. Hlídaek, J. Pešička, D. Slavínská, V. Stundžia, J. Zemek, R.J. Kingdon, R.P. Howson, Composite metal/C:H films prepared by unbalanced magnetron sputtering: Ni/C:H, *Vacuum*. **47** (1996) 1453–1463. doi:10.1016/S0042-207X(96)00207-2.
- [55] B. Abeles, Granular Metal Films, *Applied Solid State Science*. **6** (1976) 1-117. doi:10.1016/b978-0-12-002906-8.50007-x.
- [56] C.P. Klages, R. Memming, Microstructure and Physical Properties of Metal-Containing Hydrogenated Carbon Films, *Mater. Sci. Forum*. **52–53** (1991) 609–644. doi:10.4028/www.scientific.net/msf.52-53.609.
- [57] O. Kylián, J. Kratochvíl, J. Hanuš, O. Polonskyi, P. Solař, H. Biederman, Fabrication of Cu nanoclusters and their use for production of Cu / plasma polymer nanocomposite thin films, *Thin Solid Films*. **550** (2014) 46–52. doi:10.1016/j.tsf.2013.10.029.
- [58] M. Hanif, R.R. Juluri, M. Chirumamilla, V.N. Popok, Poly(methyl methacrylate) composites with size-selected silver nanoparticles fabricated using cluster beam technique, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **54** (2016) 1152–1159. doi:10.1002/polb.24021.
- [59] V.N. Popok, M. Hanif, F.A. Ceynowa, P. Fojan, Immersion of low-energy deposited metal clusters into poly(methyl methacrylate), *Nucl. Instr. Meth. B*. **409** (2017) 91–95. doi:10.1016/j.nimb.2017.05.009.
- [60] C. Minnai, M. Di Vece, P. Milani, Mechanical-optical-electro modulation by stretching a polymer-metal nanocomposite, *Nanotechnology*. **28** (2017). doi:10.1088/1361-6528/aa7c07.
- [61] L.G. Bettini, A. Bellacicca, P. Piseri, P. Milani, Supersonic cluster beam printing of carbon microsupercapacitors on paper, *Flex. Print. Electron*. **2** (2017) 025002. doi:10.1088/2058-8585/aa699c.
- [62] C. Ghisleri, F. Borghi, L. Ravagnan, A. Podestà, C. Melis, L. Colombo, P. Milani, Patterning of gold-polydimethylsiloxane (Au-PDMS) nanocomposites by supersonic cluster beam implantation, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **47** (2014) 015301. doi:10.1088/0022-3727/47/1/015301.

- [63] T. Santaniello, L. Migliorini, Y. Yan, C. Lenardi, P. Milani, Supersonic cluster beam fabrication of metal–ionogel nanocomposites for soft robotics, *J. Nanoparticle Res.* **20** (2018) 250. doi:10.1007/s11051-018-4352-x.
- [64] M.A.C. Potenza, C. Minnai, P. Milani, Metal-polymer nanocomposites for stretchable optics and plasmonics, *Proc. of SPIE.* **10174** (2017) 101740G. doi:10.1117/12.2246794.
- [65] F. Borghi, C. Melis, C. Ghisleri, A. Podestà, L. Ravagnan, L. Colombo, P. Milani, Stretchable nanocomposite electrodes with tunable mechanical properties by supersonic cluster beam implantation in elastomers, *Appl. Phys. Lett.* **106** (2015) 121902. doi:10.1063/1.4916350.
- [66] C. Minnai, P. Milani, Metal-polymer nanocomposite with stable plasmonic tuning under cyclic strain conditions, *Appl. Phys. Lett.* **107** (2015) 073106. doi:10.1063/1.4928725.
- [67] V.N. Popok, I. Barke, E.E.B. Campbell, K.H. Meiwes-Broer, Cluster surface interaction: From soft landing to implantation, *Surf. Sci. Rep.* **66** (2011) 347–377. doi:10.1016/j.surfrep.2011.05.002.
- [68] L. Bacakova, H. Koshelyev, L. Noskova, A. Choukourov, O. Benada, A. Mackova, V. Lisa, H. Biederman, Vascular endothelial cells in cultures on nanocomposite silver / hydrocarbon plasma polymer films with antimicrobial activity, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **10** (2008) 2082–2087.
- [69] J. Beranová, O. Polonskyi, A. Shelemin, O. Kylián, A. Choukourov, D. Slavínská, H. Biederman, Antibacterial nanocomposite coatings produced by means of gas aggregation source of silver nanoparticles, *Surf. Coatings Technol.* **294** (2015) 225–230. doi:10.1016/j.surfcoat.2016.03.097.
- [70] V.N. Popok, C.M. Jeppesen, P. Fojan, A. Kuzminova, J. Hanuš, O. Kylián, Comparative study of antibacterial properties of polystyrene films with TiO_x and Cu nanoparticles fabricated using cluster beam technique, *Beilstein J. Nanotechnol.* **9** (2018). doi:10.3762/bjnano.9.80.

- [71] M. Thukkaram, M. Vaidulych, O. Kylián, J. Hanuš, P. Rigole, S. Aliakbarshirazi, M. Asadian, A. Nikiforov, A. Van Tongel, H. Biederman, T. Coenye, G. Du Laing, R. Morent, L. De Wilde, K. Verbeken, N. De Geyter, Investigation of Ag/a-C:H Nanocomposite Coatings on Titanium for Orthopedic Applications, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **12** (2020) 23655–23666. doi:10.1021/acsami.9b23237.
- [72] P. Solař, O. Kylián, A. Marek, M. Vandrovcová, L. Bačáková, J. Hanuš, J. Vyskočil, D. Slavínská, H. Biederman, Particles induced surface nanoroughness of titanium surface and its influence on adhesion of osteoblast-like MG-63 cells, *Appl. Surf. Sci.* **324** (2015) 99-105. doi:10.1016/j.apsusc.2014.10.082.
- [73] M. Vandrovцова, J. Hanus, M. Drabik, O. Kylian, H. Biederman, V. Lisa, L. Bacakova, Effect of different surface nanoroughness of titanium dioxide films on the growth of human osteoblast-like MG63 cells., *J. Biomed. Mater. Res. A*. **100** (2012) 1016–32. doi:10.1002/jbm.a.34047.
- [74] M. Vaidulych, P. Pleskunov, J. Kratochvíl, H. Mašková, P. Kočová, D. Nikitin, J. Hanuš, O. Kylián, J. Štěrbá, H. Biederman, A. Choukourov, Convex vs concave surface nano-curvature of Ta₂O₅ thin films for tailoring the osteoblast adhesion, *Surf. Coatings Technol.* **393** (2020) 125805. doi:10.1016/j.surfcoat.2020.125805.
- [75] O. Kylián, M. Petr, A. Serov, P. Solař, O. Polonskyi, J. Hanuš, A. Choukourov, H. Biederman, Hydrophobic and super-hydrophobic coatings based on nanoparticles overcoated by fluorocarbon plasma polymer, *Vacuum*. **100** (2014) 57-60. doi:10.1016/j.vacuum.2013.07.014.
- [76] J. Kratochvíl, A. Kuzminova, P. Solař, J. Hanuš, O. Kylián, H. Biederman, Wetting and drying on gradient-nanostructured C:F surfaces synthesized using a gas aggregation source of nanoparticles combined with magnetron sputtering of polytetrafluoroethylene, *Vacuum*. **166** (2019) 50–56. doi:10.1016/j.vacuum.2019.04.050.

- [77] M. Petr, O. Kylián, J. Hanuš, A. Kuzminova, M. Vaidulych, I. Khalakhan, A. Choukourov, D. Slavínská, H. Biederman, Surfaces With Roughness Gradient and Invariant Surface Chemistry Produced by Means of Gas Aggregation Source and Magnetron Sputtering, *Plasma Process. Polym.* **13** (2016) 663-671. doi:10.1002/ppap.201500202.
- [78] K. Steenland, T. Fletcher, D.A. Savitz, Epidemiologic evidence on the health effects of perfluorooctanoic acid (PFOA), *Environ. Health Perspect.* **118** (2010) 1100–1108. doi:10.1289/ehp.0901827.
- [79] M.C. Spadaro, S. D’Addato, P. Luches, S. Valeri, V. Grillo, E. Rotunno, M.A. Roldan, S.J. Pennycook, A.M. Ferretti, E. Capetti and A. Ponti, Tunability of exchange bias in Ni@NiO core-shell nanoparticles obtained by sequential layer deposition, *Nanotechnology.* **26** (2015) 405704. doi:10.1088/0957-4484/26/40/405704.
- [80] Y. Shubin, P. Plyusnin, M. Sharafutdinov, E. Makotchenko, S. Korenev, Successful synthesis and thermal stability of immiscible metal Au-Rh, Au-Ir and Au-Ir-Rh nanoalloys, *Nanotechnology.* **28** (2017) 205302. doi:10.1088/1361-6528/aa6bc9.
- [81] M. Pellarin, I. Issa, C. Langlois, M.-A. Lebeault, J. Ramade, J. Lermé, M. Broyer, E. Cottancin, Plasmon Spectroscopy and Chemical Structure of Small Bimetallic $\text{Cu}_{(1-x)}\text{Ag}_x$ Clusters, *J. Phys. Chem. C.* **119** (2015) 5002–5012. doi:10.1021/jp511671m.
- [82] G. Krishnan, M.A. Verheijen, G.H. Ten Brink, G. Palasantzas, B.J. Kooi, Tuning structural motifs and alloying of bulk immiscible Mo-Cu bimetallic nanoparticles by gas-phase synthesis, *Nanoscale.* **5** (2013) 5375–5383. doi:10.1039/c3nr00565h.
- [83] R. Ferrando, Structure and Properties of Nanoalloys, *Frontiers of Nanoscience.* **10** (2016).
- [84] S. Gauter, F. Haase, P. Solař, O. Kylián, P. Kúš, A. Choukourov, H. Biederman, H. Kersten, Calorimetric investigations in a gas aggregation source, *J. Appl. Phys.* **124** (2018) 073301. doi:10.1063/1.5037413.

- [85] A. Vahl, J. Strobel, W. Reichstein, O. Polonskyi, T. Strunskus, L. Kienle, F. Faupel, Single target sputter deposition of alloy nanoparticles with adjustable composition via a gas aggregation cluster source, *Nanotechnology*. **28** (2017) 175703. doi:10.1088/1361-6528/aa66ef.
- [86] D. Llamasa, M. Ruano, L. Martínez, A. Mayoral, E. Roman, M. García-Hernández, Y. Huttel, The ultimate step towards a tailored engineering of core@shell and core@shell@shell nanoparticles, *Nanoscale*. **6** (2014) 13483–13486. doi:10.1039/C4NR02913E.
- [87] L. Martínez, M. Díaz, E. Román, M. Ruano, D. Llamasa P., Y. Huttel, Generation of nanoparticles with adjustable size and controlled stoichiometry: Recent advances, *Langmuir*. **28** (2012) 11241–11249. doi:10.1021/la3022134.
- [88] L. Martínez, A. Mayoral, M. Espiñeira, E. Roman, F.J. Palomares, Y. Huttel, Core@shell, Au@TiOx nanoparticles by gas phase synthesis, *Nanoscale*. **9** (2017) 6463–6470. doi:10.1039/c7nr01148b.
- [89] P. Grammatikopoulos, J. Kioseoglou, A. Galea, J. Vernieres, M. Benelmekki, R.E. Diaz, M. Sowwan, Kinetic trapping through coalescence and the formation of patterned Ag–Cu nanoparticles, *Nanoscale*. **8** (2016) 9780–9790. doi:10.1039/C5NR08256K.
- [90] J.G. Mattei, P. Grammatikopoulos, J. Zhao, V. Singh, J. Vernieres, S. Steinhauer, A. Porkovich, E. Danielson, K. Nordlund, F. Djurabekova, M. Sowwan, Gas-Phase Synthesis of Trimetallic Nanoparticles, *Chem. Mater.* **31** (2019) 2151–2163. doi:10.1021/acs.chemmater.9b00129.
- [91] V. Singh, C. Cassidy, P. Grammatikopoulos, F. Djurabekova, K. Nordlund, M. Sowwan, Heterogeneous gas-phase synthesis and molecular dynamics modeling of janus and core-satellite Si-Ag nanoparticles, *J. Phys. Chem. C*. **118** (2014) 13869–13875. doi:10.1021/jp500684y.
- [92] L.-L. Wang, D. Johnson D., Predicted Trends of Core-Shell Preferences for 132 Late Transition-Metal Binary-Alloy Nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.* **131** (2009) 14023–14029. doi:10.1021/ja903247x
- [93] P. Solař, J. Hanuš, M. Cieslar, T. Košutová, K. Škorvánková, O. Kylián, P. Kúš, H. Biederman, Composite Ni@Ti nanoparticles produced in arrow-shaped gas

- aggregation source, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **53** (2020) 195303. doi:10.1088/1361-6463/ab7353.
- [94] P. Grammatikopoulos, S. Steinhauer, J. Vernieres, V. Singh, M. Sowwan, Nanoparticle design by gas-phase synthesis, *Adv. Phys. X.* **1** (2016) 81–100. doi:10.1080/23746149.2016.1142829.
- [95] D.L. Perez, L. Martínez, Y. Huttel, Multiple Ion Cluster Source for the Generation of Magnetic Nanoparticles: Investigation of the Efficiency as a Function of the Working Parameters for the Case of Cobalt, *Dataset Pap. Sci.* **2014** (2014) 584391. doi:10.1155/2014/584391.
- [96] A. Rapallo, G. Rossi, R. Ferrando, A. Fortunelli, B.C. Curley, L.D. Lloyd, G.M. Tarbuck, R.L. Johnston, Global optimization of bimetallic cluster structures. I. Size-mismatched Ag-Cu, Ag-Ni, and Au-Cu systems, *J. Chem. Phys.* **122** (2005) 194308. doi:10.1063/1.1898223.
- [97] A. Choukourov, P. Pleskunov, D. Nikitin, V. Titov, A. Shelemin, M. Vaidulych, A. Kuzminova, P. Solar, J. Hanuš, J. Kousal, O. Kylián, D. Slavínská, H. Biederman, Advances and challenges in the field of plasma polymer nanoparticles, *Beilstein J. Nanotechnol.* **8** (2017) 2002-2014. doi:10.3762/bjnano.8.200.
- [98] T. Košutová, L. Horák, A. Shelemin, M. Vaidulych, J. Hanuš, H. Biederman, O. Kylián, P. Solař, M. Cieslar, A. Choukourov, M. Dopita, Synthesis and microstructure investigation of heterogeneous metal-plasma polymer Ag/HMDSO nanoparticles, *Surf. Interface Anal.* (2020) 1–4. doi:10.1002/sia.6779.
- [99] C. Cassidy, V. Singh, P. Grammatikopoulos, F. Djurabekova, K. Nordlund, M. Sowwan, Inoculation of silicon nanoparticles with silver atoms., *Sci. Rep.* **3** (2013) 3083. doi:10.1038/srep03083.
- [100] J. Bai, J.P. Wang, High-magnetic-moment core-shell-type FeCo-Au/Ag nanoparticles, *Appl. Phys. Lett.* **87** (2005) 1–3. doi:10.1063/1.2089171.

7. Seznam komentovaných publikací

- [HS1] D. Nikitin, J. Hanuš, S. Ali-Ogly, O. Polonskyi, J. Drewes, F. Faupel, H. Biederman, A. Choukourov, The evolution of Ag nanoparticles inside a gas aggregation cluster source, *Plasma Process. Polym.* **16** (2019) 1900079. doi:10.1002/ppap.201900079. (IF = 2,870)
- [HS2] M. Vaidulych, J. Hanuš, J. Kousal, S. Kadlec, A. Marek, I. Khalakhan, A. Shelemin, P. Solař, A. Choukourov, O. Kylián, H. Biederman, Effect of magnetic field on the formation of Cu nanoparticles during magnetron sputtering in the gas aggregation cluster source, *Plasma Process. Polym.* **16** (2019) 1900133. doi:10.1002/ppap.201900133. (IF = 2,870)
- [HS3] H. Libenská, J. Hanuš, T. Košutová, M. Dopita, O. Kylián, M. Cieslar, A. Choukourov and H. Biederman, Plasma-based synthesis of iron carbide nanoparticles, *Plasma Process. Polym.* **17** (2020) e2000105. doi:10.1002/ppap.202000105. (IF = 2,870)
- [HS4] J. Hanuš, T. Steinhartová, O. Kylián, J. Kousal, P. Malinský, A. Choukourov, A. Macková and H. Biederman, Deposition of Cu/a-C:H Nanocomposite Films, *Plasma Process. Polym.* **13** (2016) 879–887. doi: 10.1002/ppap.201500208. (IF = 2,870)
- [HS5] M. Vaidulych, J. Hanuš, T. Steinhartová, O. Kylián, A. Choukourov, J. Beranová, I. Khalakhan and H. Biederman, Deposition of Ag/a-C:H nanocomposite films with Ag surface enrichment, *Plasma Process. Polym.* **14** (2017) e1600256. doi:10.1002/ppap.201600256. (IF = 2,870)
- [HS6] M. Petr, J. Hanuš, O. Kylián, J. Kratochvíl, P. Solař, D. Slavínská and H. Biederman, Superhydrophobic fluorine-free hierarchical coatings produced by vacuum based method. *Materials Letters*, **167** (2016), 30-33. doi: 10.1016/j.matlet.2015.12.126 (IF = 3,019)

- [HS7] M. Vaidulych, A. Shelemin, J. Hanuš, I. Khalakhan, I. Krakovský, P. Kočová, H. Mašková, J. Kratochvíl, P. Pleskunov, J. Štěrbá, O. Kylián, A. Choukourov and H. Biederman, Superwetable antibacterial textiles for versatile oil/water separation, *Plasma Process. Polym.* **16** (2019) e1900003. doi: 10.1002/ppap.201900003. (IF = 2,870)
- [HS8] J. Hanuš, M. Vaidulych, O. Kylián, A. Choukourov, J. Kousal, I. Khalakhan, M. Cieslar, P. Solař and H. Biederman, Fabrication of Ni@Ti core-shell nanoparticles by modified gas aggregation source. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **50** (2017) 475307. doi: 10.1088/1361-6463/aa8f25. (IF = 3,169)
- [HS9] T. Kretková, J. Hanuš, O. Kylián, P. Solař, M. Dopita, M. Cieslar, I. Khalakhan, A. Choukourov and H. Biederman, In-flight modification of Ni nanoparticles by tubular magnetron sputtering, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **52** (2019) 205302. doi:10.1088/1361-6463/ab00d0. (IF = 3,169)
- [HS10] T. Košutová, J. Hanuš, O. Kylián, M. Cieslar, I. Khalakhan, A. Choukourov and H. Biederman, In-flight coating of Ag nanoparticles with Cu, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **54** (2021) 015302, doi: 10.1088/1361-6463/abb847. (IF = 3,169)