



**MATEMATICKO-FYZIKÁLNÍ
FAKULTA**
Univerzita Karlova

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Max Pavlovič

Příprava a studium heterogenních nanomateriálů kov/oxid kovu

Katedra makromolekulární fyziky

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

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Fyzika

Praha 2024

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

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

V dne

Podpis autora

Tímto bych především rád poděkoval vedoucímu mé práce doc. RNDr. Ondřeji Kyliánovi, Ph.D. za ochotu, pomoc a hlavně hezké chvíle při měření i zpracování této bakalářské práce. Dále děkuji Mgr. Pavlu Pleskunovi, Ph.D. za pomoc při měření XPS a prof. RNDr. Marku Procházkovi, Ph.D. za naměření SERS. Konečně děkuji svým rodičům za jejich nepřetržitou podporu v dobrých i horších dobách mých dosavadních studií.

Název práce: Příprava a studium heterogenních nanomateriálů kov/oxid kovu

Autor: Max Pavlovič

Katedra: Katedra makromolekulární fyziky

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

Abstrakt: V této práci byly připravovány a studovány heterogenní nanomateriály zlato/oxid niobu. Byly otestovány možnosti přípravy těchto materiálů s dvěma různými architekturami oxidu niobu, a to tenkými naprašovanými vrstvami a nanočásticovými vrstvami nanášenými pomocí plynového agregačního zdroje nanočástic. Pro dosažení různých oxidových stavů Nb byly vrstvy i nanočástice žíhány za různých teplot. Výsledné nanomateriály byly následně dekorovány Au nanostrukturami. Byla úspěšně prokázána možnost využití takto připravovaných nanomateriálů pro SERS detekci a fotoindukovanou degradaci organických látek. Bylo zjištěno, že nejvyšší SERS signál methylenové modři, vybrané jako modelový systém, je možné dosáhnout pro naprašované vrstvy ortorombického T-Nb₂O₅ dekorovaného Au, přičemž tento nanomateriál vykazuje i výraznou fotoaktivitu potřebnou pro degradaci methylenové modři. U nanočásticových vrstev Nb₂O₅ byla zjištěna jejich výrazně nižší SERS aktivita ve srovnání s tenkými vrstvami Nb₂O₅/Au, nicméně dosažené výsledky naznačují u těchto nanomateriálů vyšší efektivitu fotodegradace.

Klíčová slova: nanomateriály, povrchem zesílená Ramanova spektroskopie, heterogenní nanostruktury kov/oxid kovu

Title: Preparation and study of heterogeneous metal/metal oxide nanomaterials

Author: Max Pavlović

Department: Department of Macromolecular Physics

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

Abstract: In this study, heterogeneous gold/niobium oxide nanomaterials were prepared and investigated. The possibilities of preparing these materials with two different niobium oxide architectures, namely thin sputtered layers and nanoparticle layers deposited using a gas aggregation source of nanoparticles, were tested. To achieve various oxide states of Nb, the thin Nb films and Nb nanoparticles were annealed at different temperatures. The resulting materials were subsequently decorated with Au nanostructures. The possibility of using such fabricated nanomaterials for SERS detection and photoinduced degradation of organic substances was successfully demonstrated. It was found that the highest SERS signal of methylene blue, which was chosen as a model system, can be achieved for sputtered films of orthorhombic T-Nb₂O₅ decorated with Au, while this material also exhibits sufficient photoactivity required for methylene blue degradation. In the case of nanoparticle layers of Nb₂O₅/Au, significantly lower SERS activity was observed compared to thin layers of Nb₂O₅/Au. However, the results obtained indicate a higher efficiency of photodegradation for these nanomaterials.

Keywords: nanomaterials, surface-enhanced Raman spectroscopy, metal/metal oxide heterogeneous nanostructures

Obsah

Úvod	2
1 Teoretický úvod	3
1.1 Nanomateriály - klasifikace a příprava	3
1.2 Povrchem zesílená Ramanova spektroskopie (SERS)	7
2 Experimentální metody a vybavení	9
2.1 Vakuová aparatura	9
2.2 Charakterizace nanočástic	10
2.2.1 Skenovací elektronový mikroskop (SEM)	10
2.2.2 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS)	11
2.2.3 UV-Vis spektrofotometrie	12
2.2.4 Smáčivost	13
2.2.5 SERS	13
3 Výsledky	14
3.1 Tenké vrstvy Au	14
3.2 Tenké vrstvy oxidů Nb	18
3.2.1 Charakteristika po depozici	18
3.2.2 Charakteristika po zahřátí	21
3.3 Tenké vrstvy oxidů Nb/Au	25
3.4 Nanočástice oxidů Nb	30
3.5 Nanočástice oxidů Nb/Au	33
Závěr	37
Seznam použité literatury	39
Seznam obrázků	44
Seznam tabulek	46
Seznam použitých zkratk	47

Úvod

Současný rozvoj moderních špičkových technologií se do značné míry opírá o překotný pokrok nanotechnologií, v nichž představují nejrůznější typy nanomateriálů a nanostruktur základní stavební kámen. To je dáno unikátními vlastnostmi nanomateriálů, které díky svým rozměrům mají nejen vysoký poměr povrchu k objemu a srovnatelnou velikost s nejrůznějšími biologickými systémy (např. DNA, bílkoviny, enzymy), ale i dolišné fyzikální a chemické vlastnosti ve srovnání s jejich "objemějšími" protějšky. Díky tomu se staly nanomateriály nenahraditelnými v celé řadě odvětví lidské činnosti. Jako možné příklady lze uvést využití nanomateriálů při výrobě či uchovávání energie (např. fotovoltaika, baterie, palivové články), biolékeřské aplikace (např. antibakteriální/antivirální povlaky, biodetekce a zobrazování, termoterapie), popřípadě aplikace v elektronice a optoelektronice (např. memristivní materiály, optické přepínače).

Ačkoliv hlavní pozornost byla v minulosti věnována zejména jednosložkovým nanomateriálům, v současné době je zřetelný přesun pozornosti ke dvou popřípadě i více složkovým nanomateriálům. Popularita takovýchto nanomateriálů je dána jak možností kombinovat jejich jednotlivé funkční vlastnosti, tak i možností dosáhnout zvýšené funkcionality či dosažení určité funkční vlastnosti jinak nedosažitelné u jednosložkových nanomateriálů.

V rámci této práce je studována možnost přípravy heterogenních nanomateriálů zlato/oxid niobu pomocí plazmových technik kombinovaných s tepelným žíháním. Jako jedna z možných aplikací připravovaných Au/Nb₂O₅ je v rámci této práce testována možnost jejich využití pro povrchem zesílenou Ramanovu spektroskopii (angl. *Surface-enhance Raman Spectroscopy*, SERS).

Předkládaná práce je strukturovaná takto. V kapitole 1 budou postupně stručně shrnuty vlastnosti a klasifikace nanomateriálů, představeny metody jejich přípravy s důrazem na plazmové technologie a diskutována možnost využití nanomateriálů pro SERS. V kapitole 2 jsou následně popsány použité depoziční a charakterizační techniky. V kapitole 3 jsou shrnuty dosažené výsledky.

1. Teoretický úvod

1.1 Nanomateriály - klasifikace a příprava

Jako nanomateriál dle definice označujeme každý materiál, jehož alespoň jeden charakteristický rozměr je menší než 100 nm. V závislosti na tom, pro kolik charakteristických rozměrů je tato podmínka splněna, můžeme nanomateriály rozdělit do 4 kategorií: 0D nanomateriály, pro něž kterýkoli ze tří rozměrů je menší než 100 nm (např. nanočástice, kvantové tečky), 1D nanomateriály, kdy dva z charakteristických rozměrů jsou na nanometrové škále (např. nanovlákná, nanotrubky), 2D nanomateriály, kdy je pouze jeden rozměr menší než 100 nm (např. tenké vrstvy, grafén) či 3D nanomateriály, tedy komplexní trojrozměrné materiály vzniklé uspořádáním 0D, 1D či 2D nanomateriálů (viz obr. 1.1)

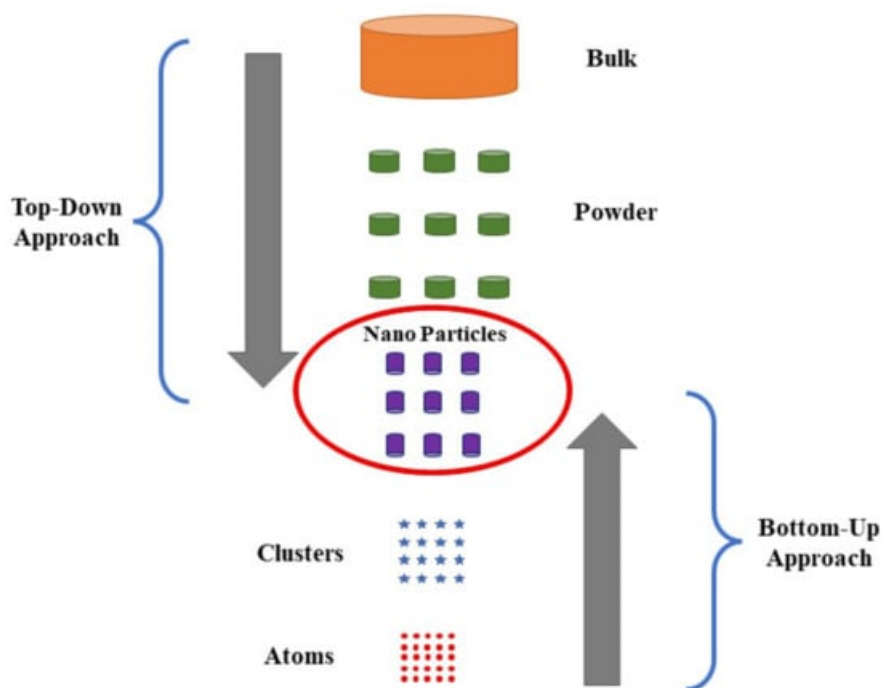


Obrázek 1.1: Klasifikace nanomateriálů. Převzato z [1].

Druhé možné dělení nanomateriálů je spojeno s jejich složením. Zde můžeme hovořit o inorganických či organických nanomateriálech. Z hlediska inorganických nanomateriálů hrají důležitou roli nanomateriály složené z kovů a jejich oxidů. Zatímco kovové nanostruktury se hojně využívají pro jejich plasmonické vlastnosti (např. Ag, Cu, Au), katalytické vlastnosti (např. Pt, Pd, Ir) či antibakteriální vlastnosti (např. Ag, Cu), polovodivé oxidy kovů nacházejí uplatnění například v oblasti detekce plynů, či fotokatalýzi.

S ohledem na široký aplikační potenciál nanomateriálů je zásadní otázkou jejich kontrolovatelná a pokud možno levná a rychlá příprava. V podstatě můžeme rozlišit dva zásadně odlišné způsoby přípravy a to tzv. "top-down" a "bottom-up" metody (viz obr. 1.2). Zatímco při technikách "top-down" se vychází z objemového materiálu, který je postupně různými technikami redukován/rozbíjen na

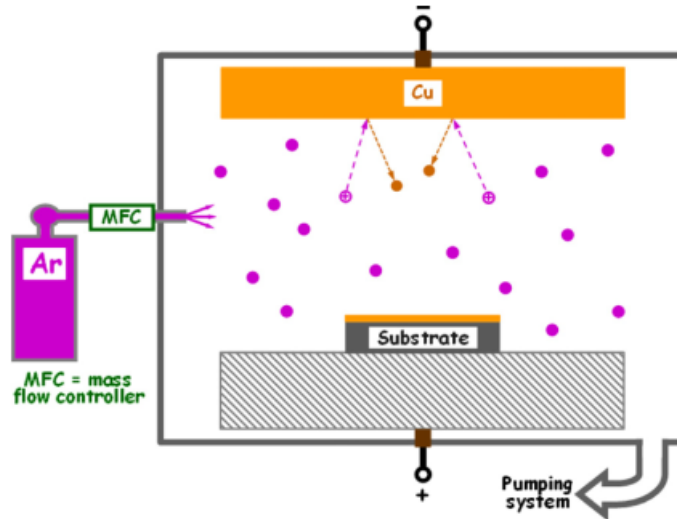
objekty s rozměry v řádu nanometrů (například kulovým mletím, pomocí litografických technik či plazmovým leptáním), u "*bottom-up*" procesů se nanomateriál postupně skládá z nejmenších dílků (atomů) do výsledné struktury (typickými zástupci těchto technik jsou různé metody založené na chemické syntéze).



Obrázek 1.2: Schematické znázornění "*top-down*" a "*bottom-up*" technik pro přípravu nanomateriálů. Převzato z [1].

Nicméně existuje i možnost spojující oba postupy, kdy jsou nejprve z objemového materiálu vytvořeny atomy, které se následně spojují a formují nanomateriál. Jednou z možností tohoto hybridního postupu jsou metody založené na magnetronovém naprašování, které jsou využívány v rámci této práce.

Naprašování (angl. *sputtering*) označuje metodu založenou na postupném uvolňování materiálu z terče, který je bombardován vysoce energetickými ionty produkovanými v nerovnovážném plazmatu. Typické uspořádání používané pro naprašování je uvedeno na obrázku 1.3 a jeho funkci je možno vysvětlit následujícím způsobem. Na elektrodu, na které je připevněn terč z požadovaného materiálu, je přivedeno záporné napětí (katoda), zatímco stěny depoziční aparatury jsou uzemněny. Při dostatečně velkém napětí a vhodném tlaku v depoziční komoře dochází k zažehnutí stejnosměrného doutnavého výboje. V tomto okamžiku elektrony urychlované v přiloženém elektrickém poli během nepružných srážek s neutrálními atomy plynu tyto atomy ionizují. Vzniklé kladné ionty jsou následně urychlovány směrem ke katodě osazené terčem, ze kterého jednak emitují nové elektrony (sekundární emise elektronů), jednak mohou vyrazit atom (popřípadě dimer) materiálu terče. Takto uvolněné atomy následně kondenzují na substrátu, kde mohou tvořit různé nanostruktury (pro krátké depoziční časy) či vedou k růstu tenké vrstvy (pro delší depoziční časy).



Obrázek 1.3: Schéma systému pro stejnosměrné naprašování. Převzato z [2].

Aby tento postup, který byl poprvé popsán již v 19. století (a je v současné době hojně využíván v různých modifikacích pro přípravu celé škály materiálů [2]), byl efektivní, musí být splněny následující podmínky. V první řadě tlak mezi elektrodami naprašovacího systému musí být výrazně nižší, než je tlak atmosférický. To je důsledkem Paschenova zákona, který spojuje zápalné napětí V_b s tlakem p a vzdáleností elektrod d [3]:

$$V_b = \frac{Bpd}{\ln(Apd) - \ln[\ln(1 + \gamma^{-1})]} \quad (1.1)$$

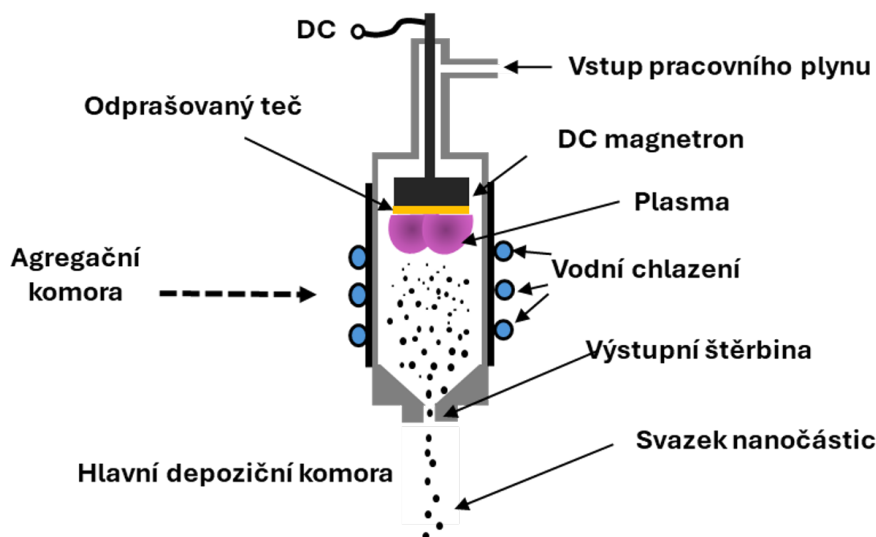
kde A a B jsou konstanty, γ je koeficient sekundární emise elektronů. Ze vztahu je patrné, že zápalné napětí je nemonotickou funkcí součinu tlaku a vzdálenosti elektrod, která vykazuje minimum pro určitou hodnotu tohoto součinu. Při vzdálenosti elektrod v řádu několika desítek centimetrů je minimální zápalné napětí pro tlaky v řádu jednotek Pascalů. Z tohoto důvodu naprašovací systémy musí být vakuové tak, aby bylo možné dosáhnout takto malých tlaků.

Druhá podmínka pro efektivní naprašování je dostatečný tok energetických iontů na odprašovaný terč. Tohoto cíle je možné dosáhnout přidáním magnetickým obvodem umístěným za odprašovaným terčem (od toho název magnetron a magnetronové naprašování). Při vhodné konfiguraci vede přidání magnetického pole k záchytu elektronů v oblasti blízko nad magnetronem, což lokálně zvyšuje ionizaci plynu a tím i množství produkovaných iontů a rychlost odprašování [2].

Magnetronové naprašování je v rámci této práce použito pro přípravu nanostrůvků Au a Nb tenkých vrstev.

I přes výhody magnetronového naprašování, kdy typicky nanostruktury vznikají až na substrátu, a to v důsledku povrchové difúze dopadajících atomů, má tato metoda i některé zásadní nevýhody. V první řadě růst nanostruktur je závislý na kombinaci substrátu (jeho složení, čistotě, přítomnosti/nepřítomnosti defektů) a materiálu, z kterého chceme nanostruktury připravit. Druhá nevýhoda je spojena s faktem, že není možné nezávisle regulovat velikost a množství vznikajících nanostruktur. Pro překonání výše zmíněných nevýhod byl v devadesátých

letech dvacátého století vyvinut alternativní postup přípravy nanomateriálů pomocí magnetronového naprašování, a to plynové agregační zdroje nanočástic [4]. V těchto systémech je magnetron umístěn do takzvané agregační komory, ve které je udržován vyšší tlak (typicky desítky až stovky Pa). Odprašovaný materiál je za vhodných podmínek efektivně chlazen na pracovním plynu, díky čemuž dochází ke stavu supersaturace a nastartování procesu spotnánní homogenní nukleace v objemu agregační komory. Takto vzniklé nanočástice jsou proudem pracovního plynu strhávány a transportovány skrze úzkou výstupní štěrbinu do hlavní depoziční komory, kde jsou následně deponovány na vložený substrát (viz obr. 1.4)



Obrázek 1.4: Schéma plynového agregačního zdroje používaného na KMF MFF UK.

Principiální výhodou plynových agregačních zdrojů nanočástic je oddělení vzniku/růstu nanočástic od substrátu. Jinými slovy nanočástice na substrát dosedají již hotové, a tudíž jejich tvorba nikterak nezávisí na typu a vlastnostech substrátu a umožňuje i nezávislou kontrolu nad velikostmi nanočástic (dány jen podmínkami uvnitř agregační komory) a jejich množstvím naneseným na substrát (dáno pouze depozičním časem).

Plynové agregační zdroje nanočástic na bázi magnetronového naprašování jsou v současné době v různých konfiguracích intenzivně používány pro přípravu celé řady nanočástic a to jak kovových [5, 6, 7, 8, 9], polymerních [10, 11, 12] či oxidových [13, 14], tak i pro přípravu vícesložkových nanočástic [15, 16, 17, 18]. V rámci této práce je plynový agregační zdroj použit pro syntézu nanočástic Nb.

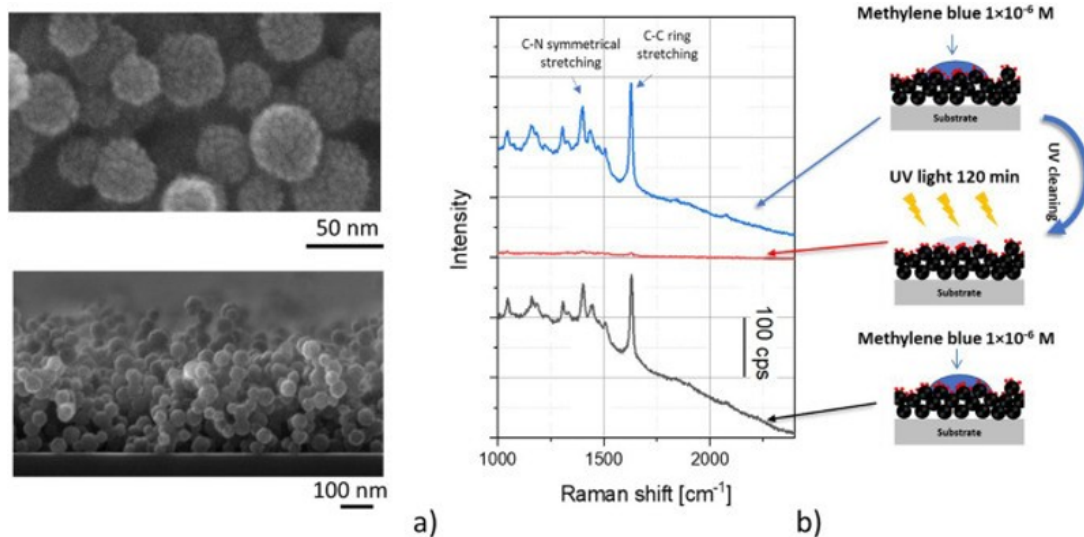
1.2 Povrchem zesílená Ramanova spektroskopie (SERS)

Povrchem zesílený Ramanův rozptyl (SERS) umožňuje ultracitlivou detekci organických molekul a systémů. Tato spektroskopická vibrační metoda, poprvé představena v sedmdesátých letech dvacátého století [19, 20], je založena na zesílení obvykle málo intenzivního nepružného Ramanova rozptylu pomocí vhodného povrchu. Tím bývají většinou plasmonické kovy (Au, Ag či Cu [21]), které za vhodných podmínek umožňují dosáhnout zvýšení signálu až o deset řádů. Toto zesílení nastává díky enormnímu nárůstu elektromagnetického pole, které se vytváří na povrchu kovových nanostruktur po interakci s fotony o vhodné energii. V současné době se však do popředí dostávají neplasmonické materiály [22, 23]. Typickým příkladem neplasmonických SERS aktivních materiálů jsou oxidy přechodových kovů (např. TiO_2 [24], NiO [25], V_2O_5 [26, 27, 28], WO_{3-x} [29], či Nb_2O_5 [30, 31]).

U neplasmonických oxidů, narozdíl od plasmonických materiálů, dochází k zesílení díky chemické interakci studované molekuly a povrchem SERS-aktivního materiálu. To s sebou nese značné výhody. V první řadě zesílení nezávisí na obvykle náhodně rozptýlených "hot-spotech", tedy místech s vysoce intenzivním elektrickým polem, jako je tomu v případě plasmonických materiálů. Díky tomu je možné dosáhnout dobré reprodukovatelnosti měření a prostorové homogenity získaných SERS spekter. Druhou výhodou, zejména ve srovnání se Ag a Cu, je obecně vyšší stabilita neplasmonických (a tedy nekovových) nanomateriálů, které nepodléhají oxidaci. Ve srovnání s vysoce inertními zlatými nanostrukturami jsou neplasmonické materiály výrazně levnější, a tedy i dostupnější. Nicméně i přes výše uvedené výhody oxidů přechodových kovů pro SERS, jejich použití je spojeno s výrazně nižším zesílením, než u jejich plasmonických protějšků.

Z výše řečeného plyne zajímavá možnost, a to kombinovat plasmonické a neplasmonické materiály. Tímto způsobem je možné očekávat dosažení vyššího SERS signálu při kombinaci elektromagnetického a chemického zesílení. Jednou z již publikovaných možností je kombinace Ag/ TiO_2 , která vedla k 50 násobnému zesílení SERS signálu ve srovnání s Ag povrchem [32], které bylo indukováno předchozím osvitem tohoto substrátu UV zářením (tzv. Photo-Induced Enhanced Raman Spectroscopy, PIERS). Druhá možnost využití oxidů kovů v kombinaci s plasmonickým kovem je založena na "samočistící" schopnosti oxidů přechodových kovů. Při osvitě oxidů kovů vhodným zářením (UV zářením) dochází k fotoindukované degradaci organických molekul. Kombinace oxidu kovu/kov tak umožňuje využít vysokého SERS zesílení spojeného s přítomností plasmonické nanostruktury s vysokou účinností fotodegradace organických molekul. Tento postup byl využit k přípravě vysoce SERS aktivních Ag/ TiO_2 nanomateriálů (viz obr. 1.5), které jsou recyklovatelné UV zářením [33, 34, 35]

I přes slibné výsledky dosažené s dvousložkovými nanomateriály kov/oxid kovu pro SERS aplikace, většina doposud zveřejněných publikací se týká kombinace plasmonických kovů s TiO_2 . V rámci této práce je testována možnost nahrazení oxidu titanu oxidem niobu.

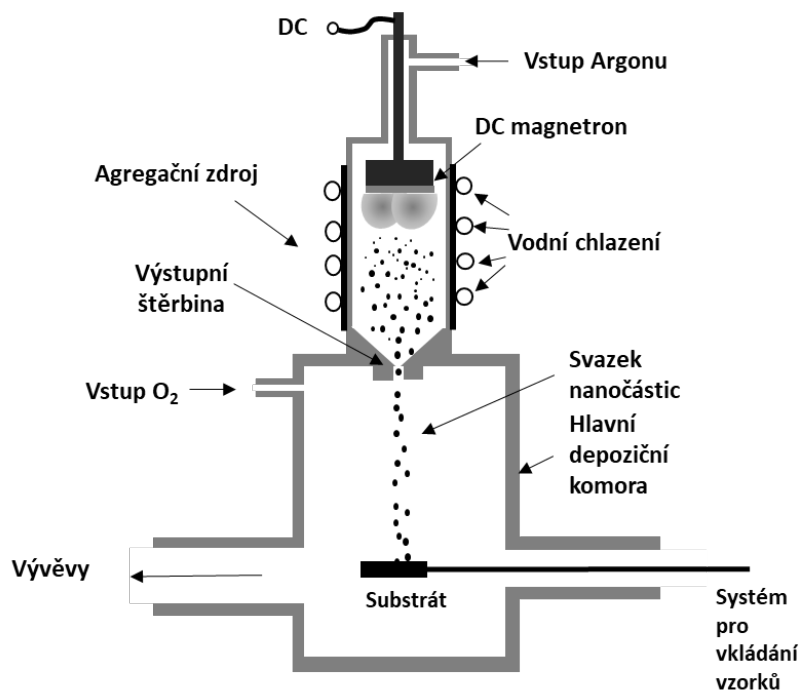


Obrázek 1.5: a) SEM obrázek vrstvy TiO_2 nanočástic dekorovaných Ag nanoostřívky. b) Ověření SERS aktivity a recyklovatelnosti Ag/ TiO_2 povrchu z obrázku a). Převzato z [35].

2. Experimentální metody a vybavení

2.1 Vakuová aparatura

V rámci této bakalářské práce byla vytvářena řada heterogenních nanostruktur kov/oxid kovu niobu a zlata. Ty byly připravovány ve vysokovakuové aparatuře čerpané scroll vývěvou XDS 10 (Edwards) a turbomolekulární vývěvou TMH 264 P (Pfeiffer). Pro přípravu tenkých vrstev Au a Nb byla depoziční komora osazena vodou chlazeným planárním magnetronem, a to buď dvoupalcovým v případě Au či třípalcovým v případě Nb. Nb nanočástice byly vytvářeny pomocí plynového agregačního zdroje, který byl nainstalován na hlavní depoziční komoru. Tento zdroj nanočástic sestával z vodou chlazené agregační komory (průměr 100 mm, délka 200 mm), která byla od hlavní depoziční komory oddělena fokusační výstupní štěrbinou (popřípadě v jednom experimentu bez fokusačního nástavce) s poloměrem 3,5 mm a délkou 20 mm. Plynový agregační zdroj byl osazen třípalcovým, planárním a vodou chlazeným magnetronem s Nb terčem. V obou případech, tedy jak během depozice tenkých vrstev, tak i Nb nanočástic, byl použit jako pracovní plyn argon, jehož proud (4 sccm) byl ovládán regulátorem hmotnostního průtoku (MKS) a magnetrony byly napájeny DC zdrojem MDX 500 (Advanced energy) v režimu konstantního proudu. Mimoto byla hlavní depoziční komora vybavena systémem pro vkládání vzorků bez nutnosti přerušit vakuum, tzv. *load-lock* systém. Schéma použité aparatury je zobrazeno na obrázku 2.1.



Obrázek 2.1: Schéma systému použitého pro přípravu nanočástic. Převzato z [36].

Depoziční podmínky se lišily v závislosti na připravovaném materiálu. Pro přípravu tenkých vrstev Nb a Au byl depoziční tlak, který byl měřen kapacitní vakuovou měrkou CCR 365 (Pfeiffer), udržován na hodnotě 3 Pa. Zároveň byl udržován konstantní magnetronový proud 50 mA při depozici Au a 300 mA při depozici Nb. Depoziční časy se pro Nb a Au lišily: tenké vrstvy Nb byly připravovány s depozičním časem 5 min, zatímco Au bylo deponováno v rozmezí 3 - 240 s. Příprava Nb nanočástic probíhala za agregačního tlaku 40 Pa, který byl měřen kapacitní vakuovou měrkou 626BX01TDE (MKS Instruments) a při konstantním magnetronovém proudu 300 mA. Depoziční čas byl 2 minuty. Pro oxidy Nb vrstev a nanočástic bylo použito tepelné žíhání. To probíhalo na atmosféře v laboratorní peci (05 - 0.1; Alexandr Martínek laboratorní pece).

2.2 Charakterizace nanočástic

Připravené nanočástice a tenké vrstvy byly studovány a analyzovány základními metodami, které měli za cíl stanovit jejich fyzikálně-chemické vlastnosti v závislosti na podmínkách přípravy. V této podkapitole jsou nastíněny základní principy použitých metod a popsány přístroje využívané v rámci této práce.

2.2.1 Skenovací elektronový mikroskop (SEM)

Narozdíl od klasického optického mikroskopu, který je limitován vlnovou délkou použitého záření, využívá skenovací elektronový mikroskop (SEM) ke studiu povrchů emisi elektronů. Díky této technologii je možné dosáhnout zvětšení až 3 000 000x [37], což ze SEM činí efektivní metodu při studování struktur organických a anorganických nanomateriálů.

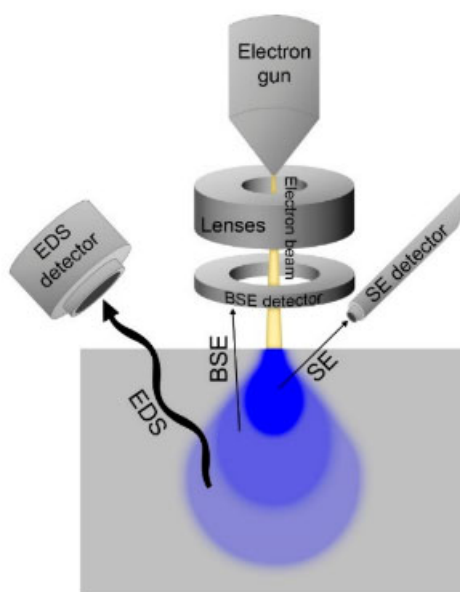
SEM je tvořen takzvaným elektronovým dělem, ze kterého vylétávají svazky elektronů, které jsou několika elektromagnetickými čočkami usměrňovány a urychlovány až na energie desítek keV [38]. Elektrony silně interagují s atomy tvořící vzorek (hloubka vniku je tudíž v řádu nm až jednotek μm), v důsledku této interakce vznikají Augerovy elektrony, sekundární elektrony (SE), zpětně odražené elektrony (BSE) či fotony (viz obr. 2.2). Elektrony jsou následně zachycovány detektory, z jejich signálu je pak možné získat informaci o morfologii studovaného vzorku.

Sekundární elektrony jsou ve vzorku emitovány z hloubek 5 - 50 nm. Dopadající elektrony ionizují atomy ve vzorku a tím uvolňují SE. Jejich energie je nízká (< 50 eV) a jsou detekovány pomocí takzvaného Everhart-Thornley detektoru [39]. SE jsou nejprve přitahovány k elektricky nabitě mřížce umístěné pod určitým úhlem od vzorku a následně urychleny až do detektoru. Jas výsledného obrazu pak závisí na počtu SE, které dorazily na detektor. Obrázek SE tak ukazuje topografii povrchu s menším povrchovým kontrastem, rozlišovací schopnost je během pozorování v řádu nm.

Zpětně odražené elektrony sestávají z vysoko energetických elektronů vylétávajících z elektronového děla, které se odrazí od atomů vzorku vlivem pružných srážek. Těžší prvky odrazí elektrony s větší intenzitou než prvky lehčí, čímž se na výsledném obrázku jeví světlejší. BSE mají sice nižší rozlišovací schopnost, nicméně je možné pomocí nich určit oblasti s rozdílnou chemickou strukturou

[40]. Detektor BSE má prstencovitý tvar a je umístěn v ose s elektronovým dělem. Vzhledem k jejich vysoké energii nejsou BSE zachycovány mřížkou Everhart-Thornleyova detektoru.

Jště z větších hloubek vzorku lze detekovat brzdné a charakteristické rentgenové záření. Elektron z dopadajícího paprsku vyrazí jiný elektron obývající vnitřní slupku atomu daného materiálu. Tím se vytvoří díra, kterou za současného emitování rentgenového záření vyplní elektron z vyšší energetické hladiny. Emitované záření je pro každý prvek specifické, pomocí charakteristických spektrálních čar tak lze určit jednotlivé prvky vyskytující se ve vzorku. Metoda využívající tento princip se nazývá Energy-Dispersive X-ray (EDX).



Obrázek 2.2: Schematické znázornění možných interakcí v SEM. Převzato z [41].

V této práci byl využit pro měření SEM obrázků metodou SE a BSE skenovací elektronový mikroskop JSM-7200F (JEOL). Ten byl vybaven i EDX detektorem JED-2300 (JEOL), jenž byl použit pro stanovení chemického složení připravovaných materiálů.

2.2.2 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS)

Pro určování chemické struktury povrchů připravovaných materiálů byla použita metoda XPS. Tato metoda je založena na principu fotoelektrického jevu, který je vyvolán osvitěním zkoumaného vzorku energetickým rentgenovým zářením. Chemická analýza je následně provedena na základě změřených kinetických energií elektronů vyletujících ze vzorku E_K , pro něž platí:

$$E_K = h\nu - \phi - E_b \quad (2.1)$$

kde ϕ označuje výstupní práci, $h\nu$ energii dopadajících fotonů a E_b vazebnou energii elektronu v atomu. Jelikož E_b je charakteristická každému prvku a elektronové hladině, je z její znalosti možné identifikovat daný prvek ve vzorku. Z

energetického posunu daného píku je možné dále stanovit i vazebný stav daného atomu. Příkladem, který je relevantní pro tuto práci, je posun vazebné energie Nb s jeho rostoucím oxidovým stavem k vyšším hodnotám (viz tabulka 2.1).

Vzorek	Vazebná energie [eV]
Nb	202,2
NbO	203,7
NbO ₂	206,2
Nb ₂ O ₅	207,4

Tabulka 2.1: Vazebné energie Nb 3d_{5/2}. Převzato z [42].

V této práci byl pro měření XPS využit spektrometr s hemisférickým analyzátozem (Phoibos, Spec) a Al rentgenovou lampou (Spec). XPS spektra byla následně zpracována pomocí programu CasaXPS.

2.2.3 UV-Vis spektrofotometrie

K měření optických vlastností připravených vzorků byla použita ultrafialovoviditelná spektroskopie (UV-Vis spektroskopie), což je jedna z běžných variant spektrofotometrie, neboli metody pro měření vlastností vzorku na základě pohlcování světla různých vlnových délek. Jak již vypovídá název, metoda ke zkoumání využívá světlo v ultrafialové až viditelné oblasti, konkrétně bylo použito světelné záření v rozsahu 200 - 1100 nm. Do komory je umístěn referenční vzorek a vzorek, který je potřeba změřit. Vzorky prochází světelné záření o zmíněných vlnových délkách a v závislosti na nich je možné naměřit transmitanci T či absorpční koeficient A daného vzorku pomocí Beerova-Lambertova zákona [43]:

$$A = -\log(I/I_0) = -\log T = \alpha d \quad (2.2)$$

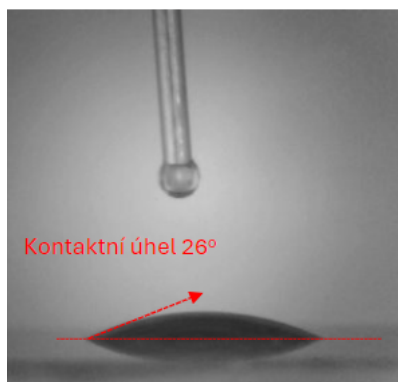
kde I_0 je intenzita dopadajícího záření, I je intenzita prošlého záření, α je absorpční koeficient a d je tloušťka vrstvy.

Analýzou naměřených dat metodou Taucova plotu byly určeny optické zakázané pásy vzorků. UV-Vis spektrometr poskytl data o závislosti absorpce A na vlnové délce λ záření. Metoda Taucova plotu využívá závislosti parametru $(\alpha h\nu)^n$ na energii fotonu podle vztahu $E = h\nu$. Hodnota exponentu n je dána typem přechodu a je rovna 1/2 pro přímý přechod a 2 pro nepřímý přechod. V grafu této závislosti je možné v oblasti zakázaného pásu sestavit tečnu, jejíž průsečík s osou x udává energii optického zakázaného pásu. Velikost zakázaného pásu klasifikuje, o jaký typ pevné látky se jedná [44, 45].

Měření byla prováděna pomocí UV-Vis spektrofotometru Hitachi U-2910.

2.2.4 Smáčivost

Smáčivost vzorků byla měřena přímočarou metodou založenou na určování kontaktního úhlu. Na vzorky byly pomocí speciální aparatury nakapány kapky ultra čisté vody (Sigma) o stejné velikosti. Obraz byl pomocí objektivu zvětšen na monitoru počítače, kde byly pomocí počítačového programu Solarius Wettability naměřeny kontaktní úhly, tedy úhly, které svírá tečna k povrchu kapky vedená v bodě styku kapky s rozhraním (viz obr. 2.3). Cílem metody bylo získat kvalitativní představu o smáčivosti povrchů připravených za různých depozičních podmínek.



Obrázek 2.3: Měření kontaktního úhlu.

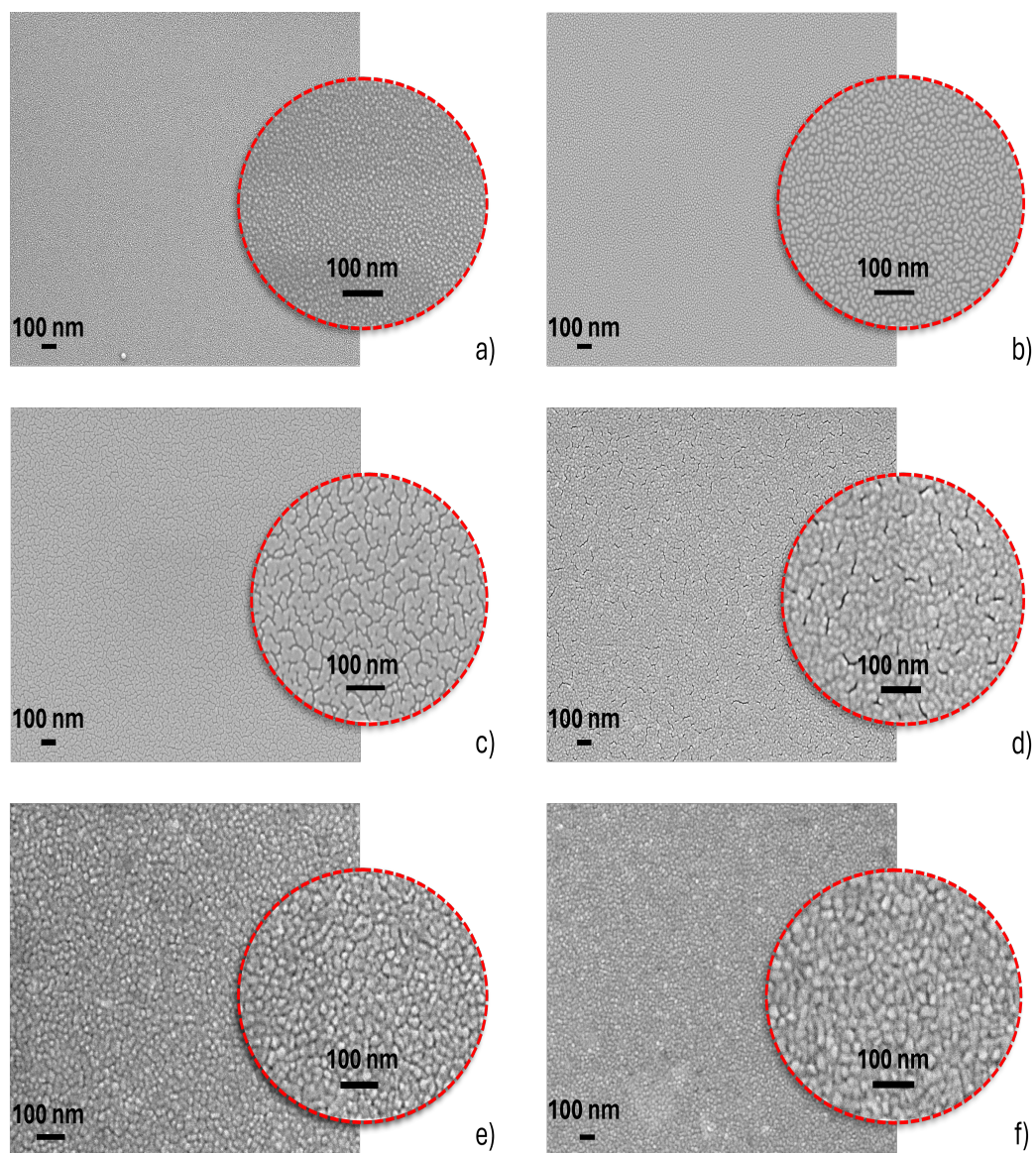
2.2.5 SERS

Pro SERS měření bylo $5 \mu\text{l}$ $1 \cdot 10^{-6}$ M roztoku methylenové modři (MM, Sigma) ve vodě napipetováno na substrát a ponecháno zaschnout při pokojové teplotě. SERS spektra byla měřena pomocí integrovaného Ramanova mikrospektrometru LabRAM HR800 (Horiba Jobin-Yvon) vybaveného spektrografem (ohnisková vzdálenost 800 mm, optická mřížka 300 vrypů/mm) a CCD detektorem chlazeným kapalným dusíkem. Jako excitační zdroj byl použit He-Ne laser o vlnové délce 632,8 nm, výkon laseru na vzorku byl 2 mW. Pro snímání spektra byl použit objektiv se zvětšením 50x s dlouhou pracovní vzdáleností, akumulací čas pro každé spektrum byl $1 \cdot 30$ s.

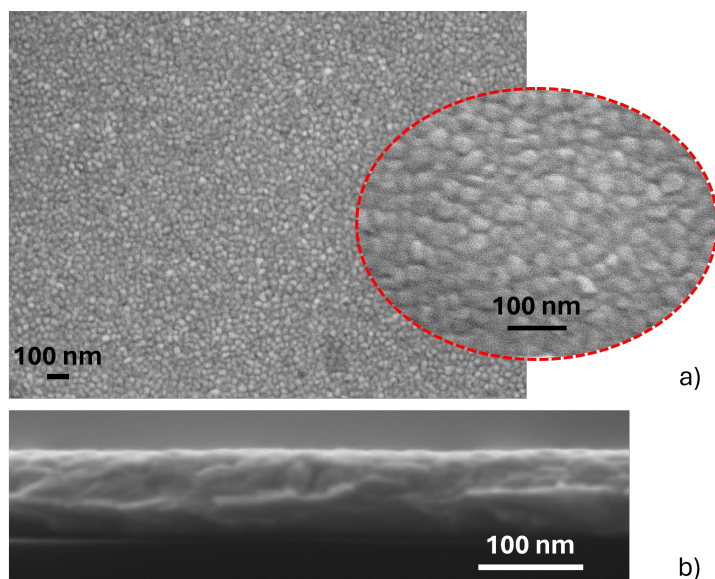
3. Výsledky

3.1 Tenké vrstvy Au

Prvním krokem v případě heterogenních vrstev oxid Nb/Au bylo charakterizovat růst vrstvy Au připravené za depozičních podmínek uvedených v kapitole 2.1. Jediný paramter, kterým bylo manipulováno, byl depoziční čas. Tenké vrstvy byly připraveny za depozičního času 3 s, 7 s, 15 s, 30 s, 60 s, 120 s a 240 s na substrát Si. Vývoj morfologie tenkých vrstev v závislosti na depozičním časem je zachycen pomocí SEM mikroskopu na obrázku 3.1. Na obrázku 3.2 je následně tenká vrstva Au deponovaná 240 s, tedy nejdelším depozičním časem použitým v rámci této práce. Je zobrazena jak svrchu, tak i z profilu.



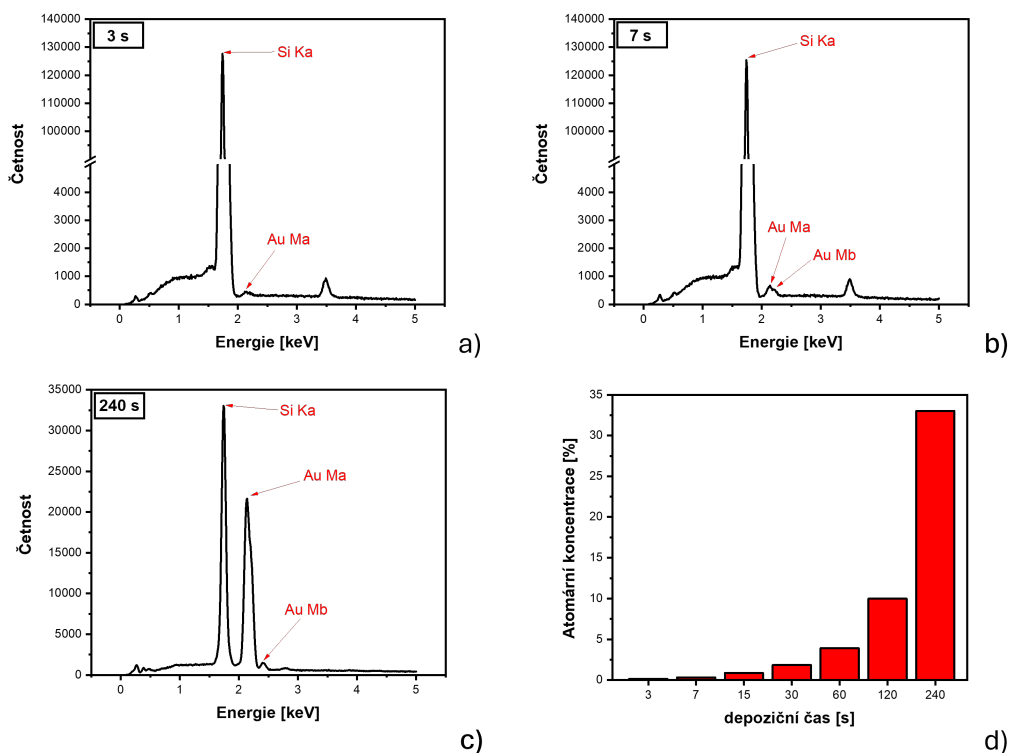
Obrázek 3.1: Tenké vrstvy Au deponované a) 3 s, b) 7 s, c) 15 s, d) 30 s, e) 60 s, f) 120 s vyfocené pomocí SEM.



Obrázek 3.2: Tenká vrstva Au deponovaná 240 s a) svrchu, b) z profilu.

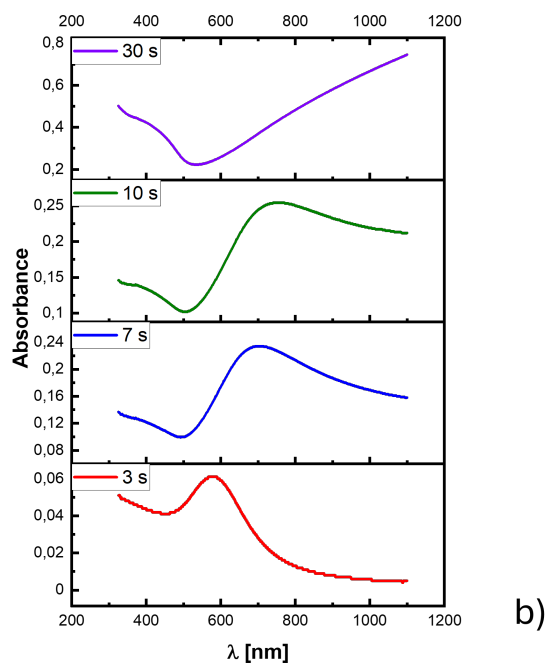
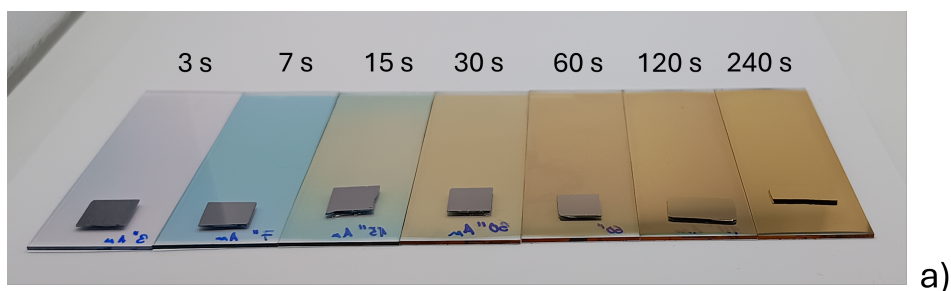
Pro nižší depoziční časy (obr. 3.1a) můžeme pozorovat formování izolovaných a náhodně rozmístěných nanoostrůvků Au. Tvorba těchto ostrůvků je důsledkem difuze atomů Au na povrchu substrátu Si. Difundující atomy mohou být buďto zachyceny na povrchu substrátu (například na nečistotách či poruchách), nebo mohou interagovat s jinými atomy, což vede k formování jádra, které následně "pohlcuje" další difundující atomy. Díky tomuto procesu dochází k formování velkého množství jednotlivých, vzájemně oddělených zlatých ostrůvků. Interakce difundujících atomů s již existujícími nanočásticemi začíná být s rostoucím časem více pravděpodobná, než interakce s jiným atomem vedoucí ke vzniku nového jádra. To vede k tomu, že pozorujeme s delším depozičním časem růst, zejména laterální, nanočástic na substrátu (obr. 3.1b) [46]. S přibývajícím depozičním časem, a tedy i s rostoucí velikostí jednotlivých Au nanostruktur, následně dochází k postupnému vzniku propojené sítě (obr. 3.1c), která pro delší depoziční doby přechází do spojitě homogenní tenké vrstvy (obr. 3.1d) [47]. Růst této vrstvy závisí na depozičních podmínkách (např. tlaku, teplotě substrátu). V našem případě dochází k růstu kvazikompaktní vrstvy se špatně patrnými hranicemi jednotlivých zrn (obr. 3.2a), což odpovídá růstové zóně 1 v Thorntonově modelu [48]. Ze SEM obrázku řezu Au vrstvy je možné dále určit její tloušťku, a tedy i efektivní depoziční rychlost Au, která byla za našich experimentálních podmínek přibližně 25 nm/min.

Na obrázku 3.3 je chemické složení nadeponovaných vzorků získané metodou EDX. Pro nižší depoziční časy je dominantní substrát Si, důvodem je informační hloubka použité metody, která dosahuje řádově až μm . Připravené tenké vrstvy jsou naproti tomu tlusté desítky nm (maximálně kolem 100 nm), většina signálu tak vychází právě od substrátu Si. Atomární koncentrace Au v substrátu Si má však s delším depozičním časem rostoucí tendenci, tato závislost je uvedena v grafu na obrázku 3.3d. Z grafu vidíme, že je růst nelineární, dochází ke stínění Si podložky vrstvou Au. Vazebné energie prvků jsou shodné pro všechny depoziční časy, naměřené vazebné energie tedy jsou Si: $E_b = 1,74$ keV, Au Ma: $E_b = 2,14$ keV a Au Mb: $E_b = 2,41$ keV.



Obrázek 3.3: EDX spektra deponovaných tenkých vrstev Au a) 3 s, b) 7 s, c) 240 s. d) Závislost atomární koncentrace Au v substrátu Si na depozičním čase.

Vzhledem k tomu, že vzorky měnily s rostoucím depozičním časem i svou barvu, byly zkoumány i jejich optické vlastnosti. Na obrázku 3.4a je vidět barevný vývoj vrstev. Po 3 s je vrstva průhledná a má modro-fialové zbarvení, po 7 s je vrstva tyrkysově-modrá a stále dobře průhledná, což platí i pro 15 s vrstvu, která je však zbarvená žluto-zeleně. Vrstvy 30 - 120 s začínají mít žluto-zlatou barvu a s rostoucím depozičním časem klesá jejich průhlednost. Konečně po 240 s má vrstva již známou zlatou barvu a velmi dobře odráží viditelné světlo. Tato závislost byla kvantifikována pomocí UV-Vis spektrofotometrie. Na obrázku 3.4b je UV-Vis spektrum pro významné depoziční časy. Absorbance s rostoucími depozičními časy roste, což odpovídá menší průhlednosti vzorků. U nižších depozičních časů pozorujeme absorpční pík odpovídající lokalizované povrchové plasmonové rezonanci (LSPR) zlatých nanostruktur, který se s rostoucími depozičními časy posouvá k vyšším hodnotám vlnových délek λ a pro časy větší než 30 s úplně vymizí.



Obrázek 3.4: a) Barevný vývoj tenkých vrstev Au deponovaných na křemíkové destičky a sklo, b) UV-Vis spektrum takto připravených vrstev.

Posledním studovaným parametrem Au vrstev byla jejich smáčivost. Pro nižší depoziční časy jsou kontaktní úhly vrstev Au menší než 90° a jedná se tedy o hydrofilní povrchy. Kontaktní úhel však pro depoziční časy vyšší než 120 s přesáhne hodnotu 90° a povrchy se stávají hydrofóbními.

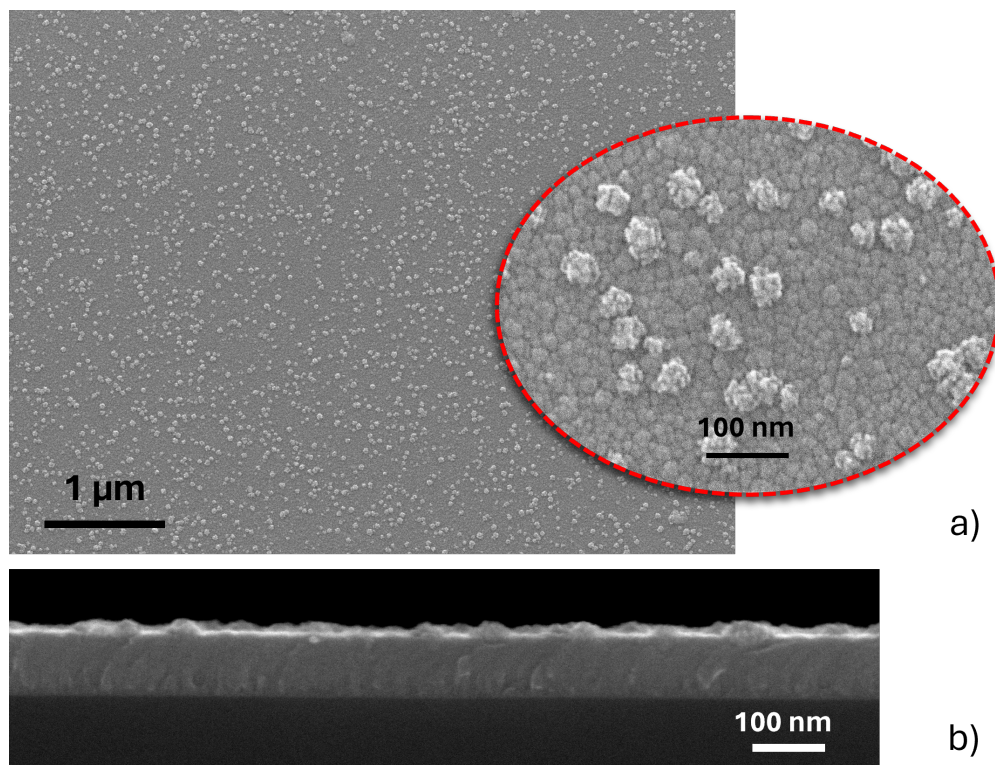
Čas depoziční [s]	Kontaktní úhel [$^\circ$]
3	78
7	83
15	82
30	87
60	88
120	97
240	90

Tabulka 3.1: Kontaktní úhly tenkých vrstev Au při různých depozičních časech.

3.2 Tenké vrstvy oxidů Nb

3.2.1 Charakteristika po depozici

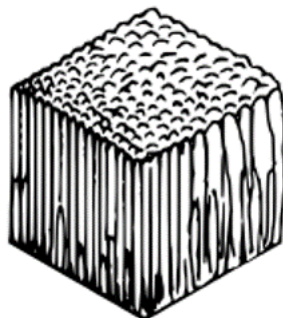
Dalším krokem bylo charakterizovat nezahřáté vrstvy oxidů Nb (dále jen tenké vrstvy Nb) připravených za podmínek uvedených v kapitole 2.1. Připravená tenká vrstva je pomocí SEM vyfocena na obrázku 3.5.



Obrázek 3.5: Tenká vrstva Nb a) svrchu, b) z profilu vyfocená po depozici.

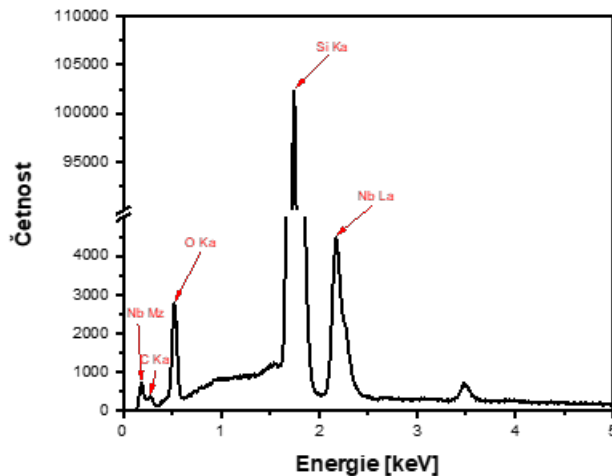
Za daných podmínek je na povrchu vidět, že na homogenní vrstvě se vytváří "nanočástice" sférického tvaru, které se velikostně velmi podobají (desítky nm). Vrstva pod těmito nanočásticemi má granulární strukturu, která se zdá být porézní. Podle [48] je důsledkem limitovaná adatomová difúze. Nanočástice jsou na tenké vrstvě homogenně rozmístěny.

Tloušťka profilu tenké vrstvy (obr. 3.5b) je asi 100 nm, což za daných parametrů depozice dává depoziční rychlost 20 nm/min. Z profilu lze vidět vláknitou strukturu, která není pravidelná. Podle [48] odpovídají depoziční podmínky 1. zóně v Thorntonově diagramu (viz obr. 3.6), což je v souladu s vláknitým popisem pozorované struktury. Vrstvy v 1. zóně mají špatnou laterální pevnost a nízkou hustotu. Vrstvy tak typicky vykazují vyšší odpor.



Obrázek 3.6: Schematické znázornění 1. zóny v Thorntonově grafu. Převzato z [48].

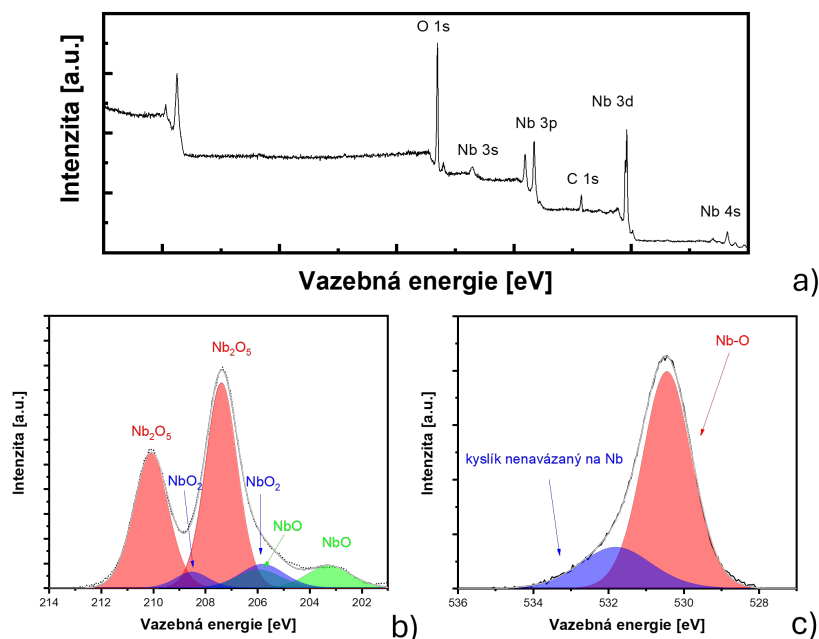
Chemické složení nadeponovaného vzorku bylo zjištěno analýzou EDX, na obrázku 3.7 je spektrum vzorku. Z grafu je patrné, že se ve vzorku vyskytují C ($E_b = 0,27$ keV), O ($E_b = 0,52$ keV), Si ($E_b = 1,74$ keV) a Nb ($E_b = 2,17$ keV), kde E_b jsou vazebné energie. Dominantní je Si substrát, na který byla vrstva naprašována. V grafu lze také pozorovat, že se v tenké vrstvě vyskytuje kyslík i před ohřevem vzorku, po vyloučení Si a C je atomární koncentrace O ve vzorku 81 %. To znamená, že Nb oxiduje již při pobytu na atmosféře. Kyslíku je dokonce víc, než v nejvyšším oxidovém stavu Nb_2O_5 . Důvodem pravděpodobně je, že kyslík není vázán pouze na niob, ale i na nečistoty vyskytující se v nadeponované vrstvě.



Obrázek 3.7: EDX analýza nadeponované tenké vrstvy Nb.

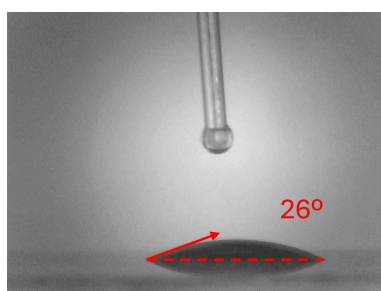
K podrobnější analýze chemického složení tenké vrstvy byla použita metoda XPS. Metoda XPS poskytuje informaci pouze o vrchních několika nanometrech vrstvy, chemické složení se může níže lišit. Přesto však XPS poskytuje zajímavé informace o změnách ve složení připravovaných vzorků. Obrázek 3.8 zobrazuje Nb 3d a O 1s XPS spektra pro nezahřátý vzorek. Všechna spektra na obr. 3.8 byla okalibrována nastavením píku uhlíkové C-C vazebné energie na hodnotu 248,8 eV [49]. Spektrum na obr. 3.8b je kvůli spin-orbitálnímu štěpení 3d orbitalů reprezentováno sérií dubletů. Kolem vazebných energií $E_b = 207,4$ eV a $E_b = 210,1$

eV pozorujeme dublet Nb_2O_5 , který je podle analýzy dominantní. Jeho koncentrace ve vzorku činí 75 %, zatímco NbO_2 činí 15 % a NbO 10 %. U vazebných energií $E_b = 202,3$ eV a $E_b = 205,0$ eV, kde by se měli vyskytovat píky kovového Nb [50], tyto píky nepozorujeme. To znamená, že povrch je již úplně zoxidovaný. Na obrázku 3.8c je vidět, že přibližně 20 % kyslíku nepochází z oxidu Nb, ale je navázáno na jiné nečistoty, což vysvětluje vyšší podíl kyslíku ve vrstvě, než by odpovídalo plně zoxidovanému Nb_2O_5 v grafu na obr. 3.7.



Obrázek 3.8: Nb 3d a O 1s XPS spektra nezahřátého vzorku.

Poslední zkoumaný parametr z hlediska charakterizace vzorku byla smáčivost, která byla měřena metodou popsanou v kapitole 2.2.4. Naměřený kontaktní úhel je 26° , z čehož lze usoudit, že je vrstva hydrofilní.

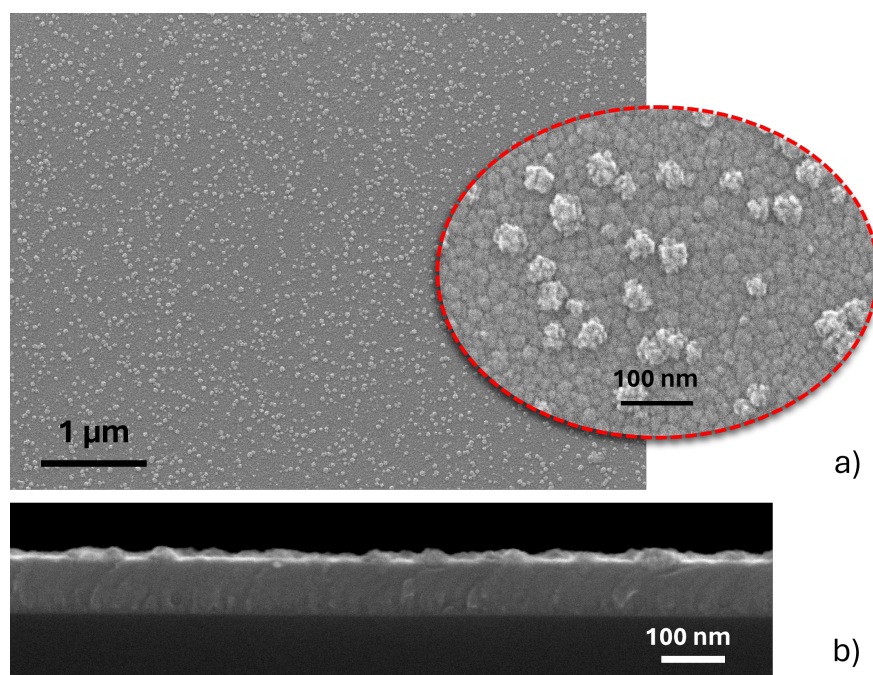


Obrázek 3.9: Kontaktní úhel kapky vody na nadeponované vrstvě Nb.

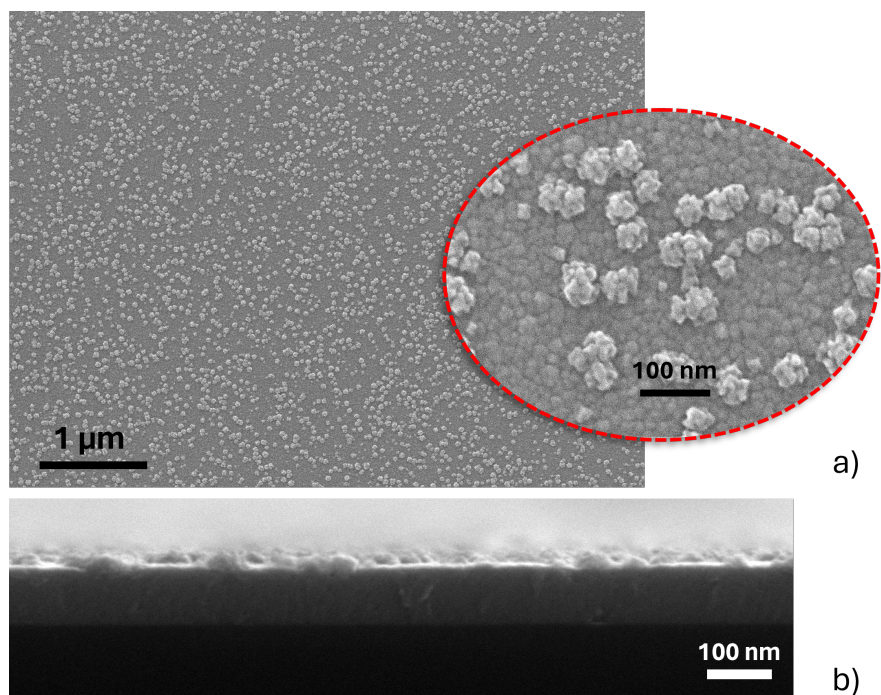
3.2.2 Charakteristika po zahřátí

Zahřátí vzorků je jedním ze způsobů, jak získat aplikačně zajímavé oxidy niobu. Na obrázcích 3.10 - 3.12 jsou uvedeny tenké vrstvy Nb postupně po zahřátí na 300 °C, 500 °C, 700 °C. Tyto teploty byly zvoleny na základě výsledků [50], kdy se ukázalo, že každá z těchto teplot vede k jiné struktuře Nb vrstev. Při teplotě žíhání 300 °C je struktura plně amorfní. Zvýšení teploty žíhání na 500 °C pak vede na krystalickou TT-Nb₂O₅ fázi. Konečně při 700 °C by měla struktura přejít do ortorombické T-Nb₂O₅ fáze.

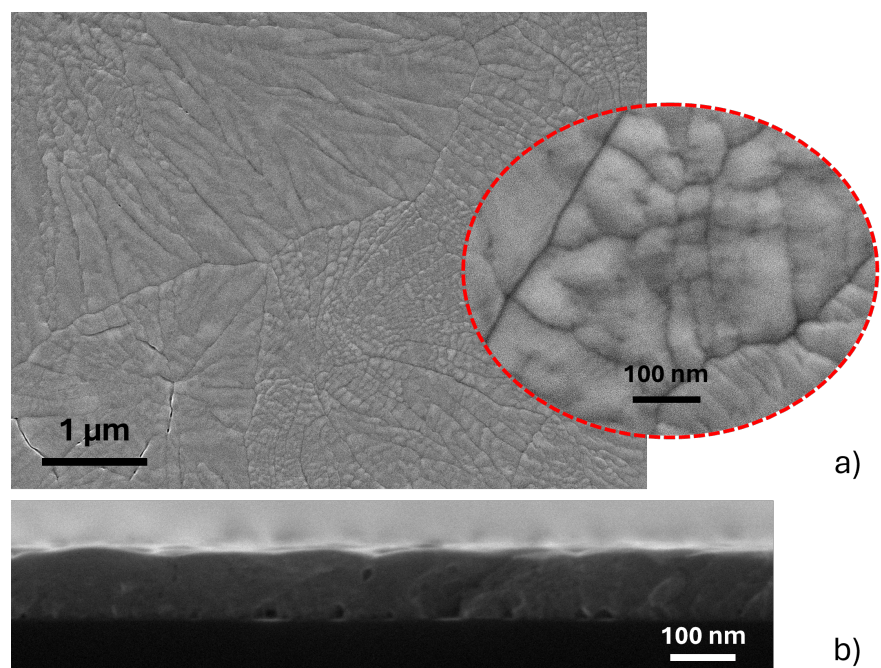
Morfologie vzorků zahřátých na 300 °C a 500 °C se od nezahřáté vrstvy prakticky neliší. Stále pozorujeme granulární strukturu, na jejímž povrchu se tvoří nanočástice o rozměrech desítek nm. Zásadní změna je však pozorována u vzorku zahřátého na 700 °C. Namísto granulární struktury pozorujeme strukturu krystalickou s velkými zrny. Ačkoliv je patrné, že se tloušťka vrstvy s ohřevem výrazně nemění (viz obr. 3.10 - 3.12c), profil vrstvy se změnil. Z původní vláknité struktury, kterou pozorujeme i u vzorků zahřátých na 300 °C a 500 °C, se stala slitá pórovitá vrstva.



Obrázek 3.10: SEM fotografie zahřátého vzorku na 300 °C a) svrchu, b) z profilu.



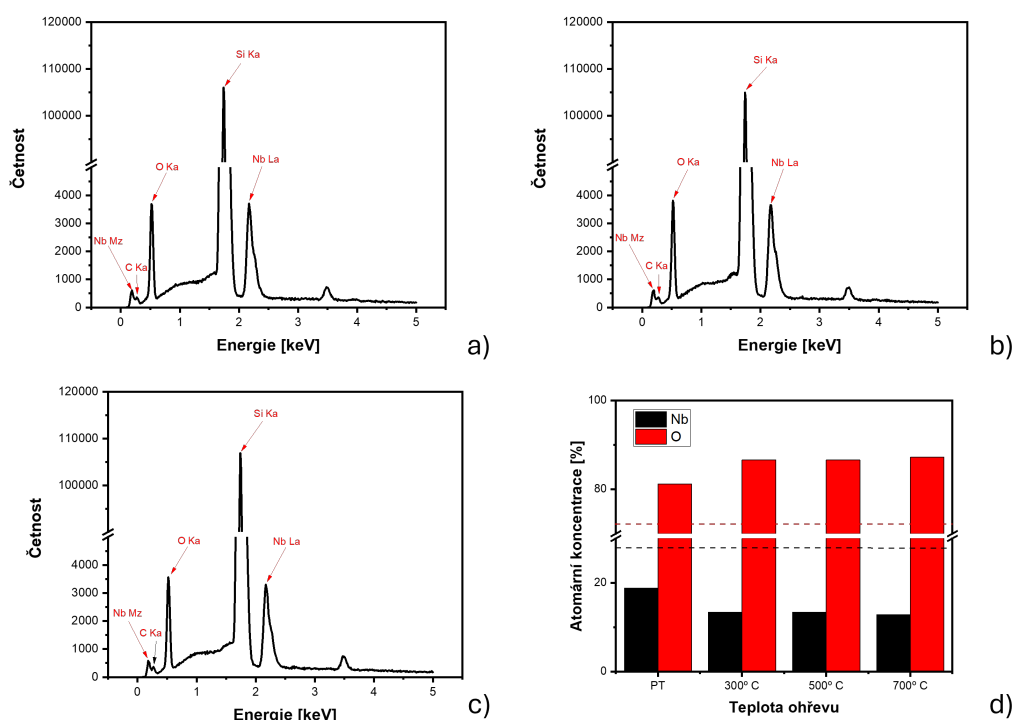
Obrázek 3.11: SEM fotografie zahřátého vzorku na 500 °C a) svrchu, b) z profilu.



Obrázek 3.12: SEM fotografie zahřátého vzorku na 700 °C a) svrchu, b) z profilu.

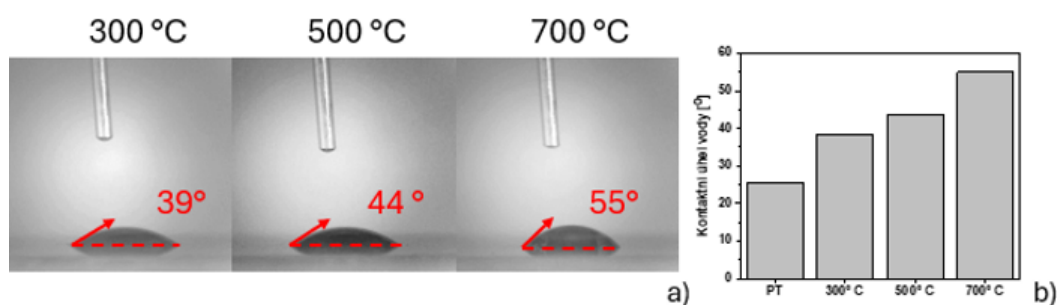
Kromě morfologických změn došlo i ke změně chemického složení, v grafu na obrázku 3.13 jsou spektra zahřátých vzorků získaná analýzou EDX postupně pro všechny teploty a graf atomární koncentrace v závislosti na teplotě ohřevu. V grafech EDX se vyskytují stejné prvky, jako u nezahřátého vzorku. Nejdominantnější pík je pro všechny teploty opět Si, tedy křemíková podložka. Ve vzorcích se dále pro všechny teploty vyskytuje Nb, C a O. Vazebné energie daných píku

jsou ve shodě s nezahřátým vzorkem pro všechny teploty. Po ohřevu evidentně vzrůstá množství kyslíku, dochází tedy k oxidaci. Zároveň je však ve vzorku velké množství kyslíku již před zahřátím, což potvrzuje (jak již bylo zmíněno v diskusi u obr. 3.7 a 3.8) oxidaci Nb při pobytu na atmosféře. Vodorovné přerušované čáry v grafu (3.13d) označují koncentrace atomů Nb a O pro nejvyšší oxidový stav Nb_2O_5 . Pravděpodobným důvodem přebytku kyslíku je kontaminace vzorku, která byla pozorována i v nezahřátém vzorku (viz obr. 3.8c).



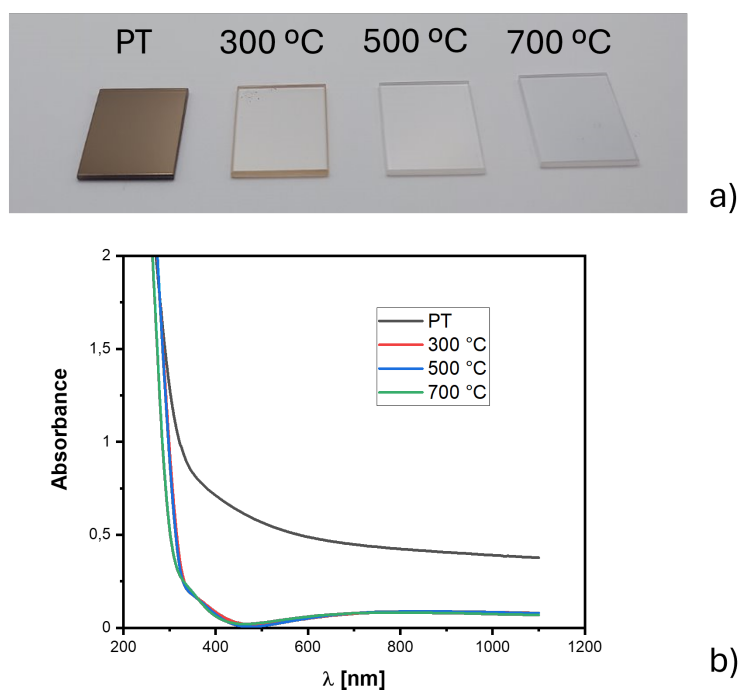
Obrázek 3.13: EDX spektra tenkých vrstev Nb zahřátých na a) 300 °C, b) 500 °C, c) 700 °C. d) Atomární koncentrace tenkých vrstev v závislosti na teplotě ohřevu.

Kontaktní úhel zahřátých vzorků se s rostoucí teplotou žíhání zvětšoval. Vývoj kontaktního úhlu je zachycen na fotografii 3.14 a je také kvantifikován v grafu, kde je pro porovnání uveden i kontaktní úhel nezahřátého vzorku (PT). Kontaktní úhel však ani pro teplotu 700 °C nepřesáhl hodnotu 90°, jedná se tedy ve všech případech o hydrofilní povrchy.



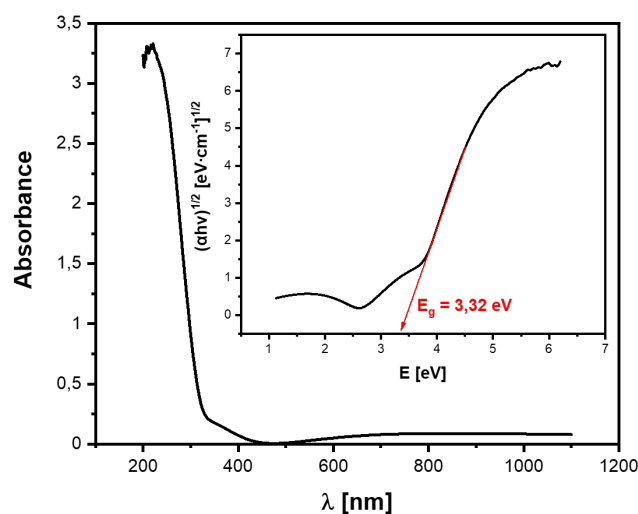
Obrázek 3.14: a) Smáčivost zahřátých tenkých vrstev Nb. b) Graf závislosti smáčivosti tenkých vrstev na teplotě žíhání.

Protože vzorky měnily po zahřátí svou barvu, byly zkoumány i jejich optické vlastnosti. Na obrázku 3.15 jsou vyfoceny tenké vrstvy Nb nadeponované na safírové destičky a zahřáté postupně od pokojové teploty (PT) po 700 °C. Vzorek má při pokojové teplotě hnědo-bronzovou barvu a dobře odráží světlo. Se zahříváním ztrácí svou barvu a stává se více průhledným. Graf na obr. 3.15b zobrazuje UV-Vis spektra v rozmezí 200 - 1100 nm pro všechny naměřené teploty. Pro nezahřátý vzorek klesá absorbance s rostoucí vlnovou délkou tak, jak je typické pro kovy. U zahřátých vzorků je však v rozmezí vlnových délek 300 - 500 nm možné pozorovat absorpční hrany, které poukazují na vznik zakázaných pásů typických pro oxidy kovů.



Obrázek 3.15: a) Fotografie nadeponovaných tenkých vrstev Nb na safírové destičky, b) UV-Vis spektra takto připravených vrstev.

Energie zakázaných pásů byla určena pomocí metody Taucova plotu popsané v kapitole 2.2.3. Na obrázku 3.16 je uveden jako příklad graf určující zakázaný pás pro teplotu žíhání 500 °C. V tabulce 3.2 jsou pak uvedeny zakázané pásy pro všechny teploty žíhání. Naměřené zakázané pásy mají se stoupající teplotou žíhání rostoucí tendenci, pohybují se v rozmezí 3,26 - 3,45 eV, podle [51] se tak jedná o nepřímý přechod.



Obrázek 3.16: Určení zakázaného pásu metodou Taucova plotu pro vzorek zahřátý na 500 °C.

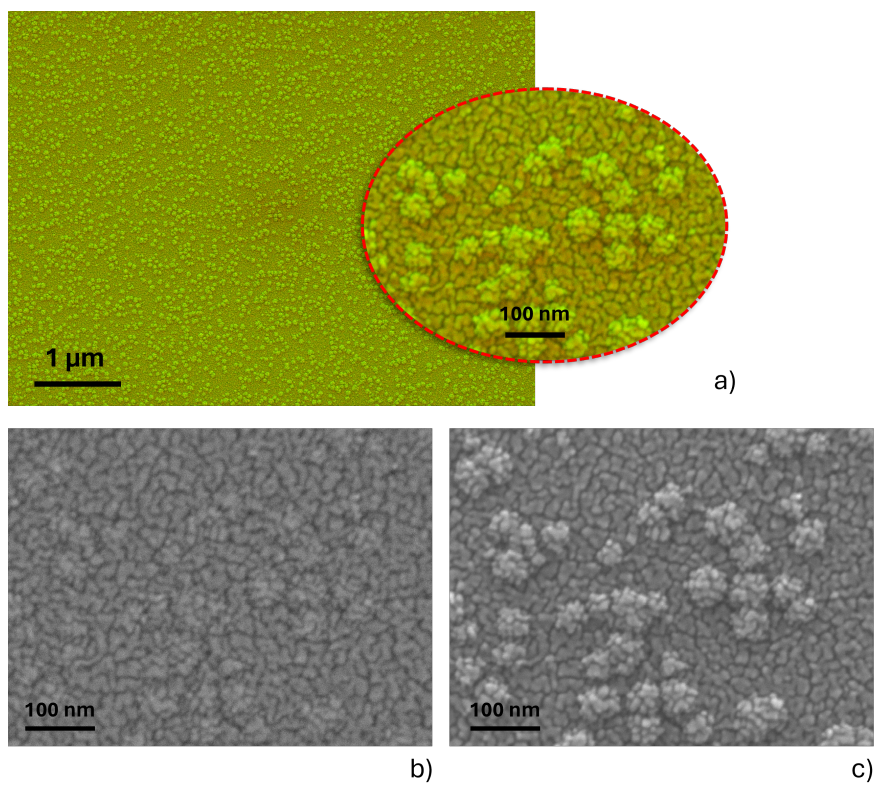
Teplota žíhání [°C]	Zakázaný pás [eV]
300	3,26
500	3,32
700	3,45

Tabulka 3.2: Optické zakázané pásy Nb tenkých vrstev v závislosti na teplotě žíhání.

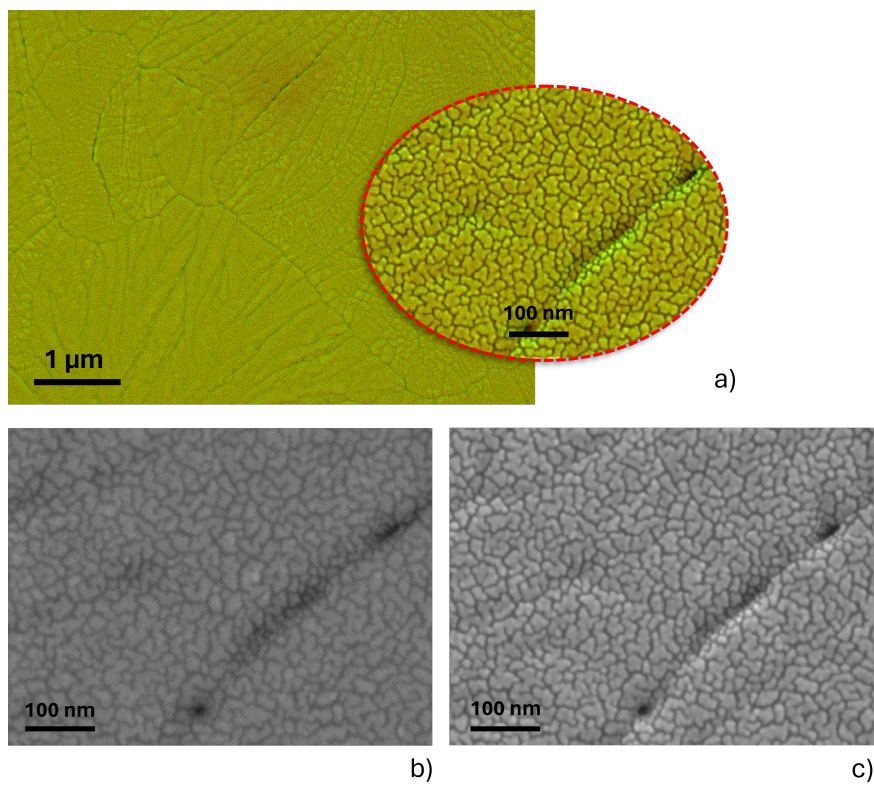
3.3 Tenké vrstvy oxidů Nb/Au

V poslední fázi byly na tenké vrstvy Nb, které byly připraveny za podmínek uvedených v kapitole 2.1 a následně žíhány na teploty 300 °C, 500 °C a 700 °C, naprášeny tenké vrstvy Au po dobu 10 s. Tato depoziční doba byla vybrána na základě kapitoly 3.1, kdy pro tento čas byly pozorovány nespojitě Au nanostrůvky vykazující LSPR pík.

Na obrázku 3.17 je fotografie SEM nezahřátých vrstev složená do kompositního snímku z metody BSE a SE. Metoda SE poskytuje dobrý náhled na morfologii povrchu, která je podobná morfologiím tenkých vrstev Nb (viz obr. 3.5) s tím rozdílem, že se na povrchu vyskytují na první pohled těžko pozorovatelné granulární útvary o velikosti přibližně 5 nm. Jedná se o nanočástice zlata, což je patrné z materiálového kontrastu BSE módu, kdy vynikne nespojitá vrstva podobná těm, které byly pozorovány na obrázku 3.1. Struktura pak vynikne ještě lépe u vzorku zahřátého na 700 °C 3.18. Vzhledem k tomu, že morfologie vrstev žíhaných na 300 °C a 500 °C se neliší od nezahřáté vrstvy, zde nebyly jejich snímky uváděny.

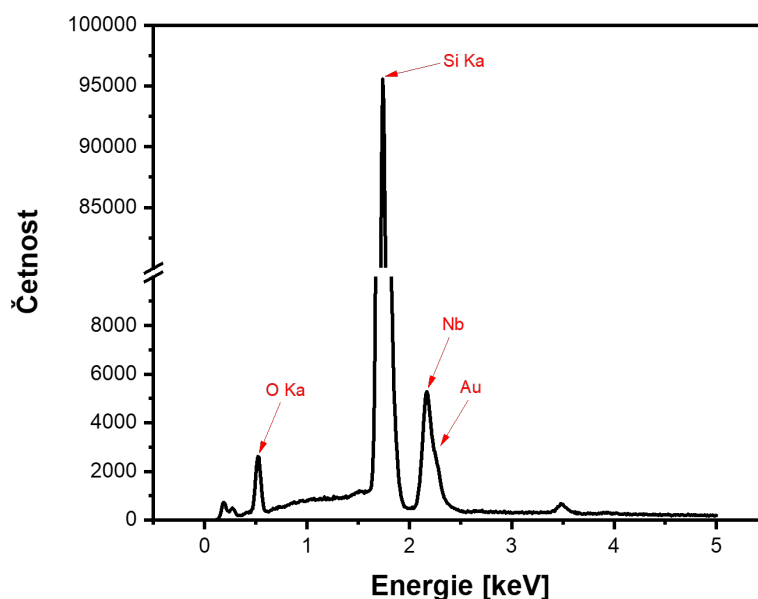


Obrázek 3.17: SEM fotografie Au naprášeného na tenké vrstvy Nb a) kompositně složené metodou BSE b) a metodou SE c).



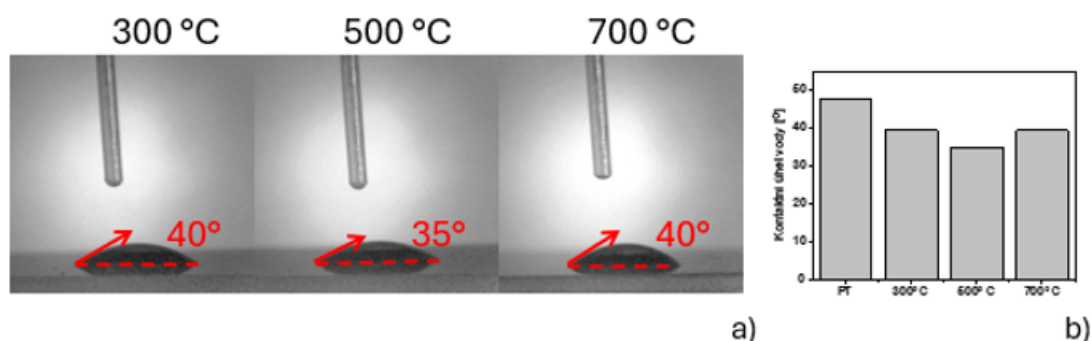
Obrázek 3.18: SEM fotografie Au naprášeného na tenké vrstvy Nb zahřáté na 700 °C a) kompositně složené metodou BSE b) a metodou SE c).

Podle analýzy EDX nezahřáté vrstvy (obr. 3.19) se ve vzorku vyskytují O ($E_b = 0,52$ keV), Si ($E_b = 1,74$ keV), Nb ($E_b = 2,17$ keV) a Au ($E_b = 2,27$ keV), přičemž spektra žíhaných vzorků se od tohoto spektra prakticky neliší. Dominantní zastoupení Si opět potvrzuje, že tenká vrstva je řádově nižší, než informační hloubka použité metody. Zastoupení kyslíku pak zase ukazuje, že tenká vrstva Nb je již částečně zoxidovaná. Nicméně kvůli překryvu Nb a Au píků nebylo možné určit koncentraci těchto prvků ve vzorku.



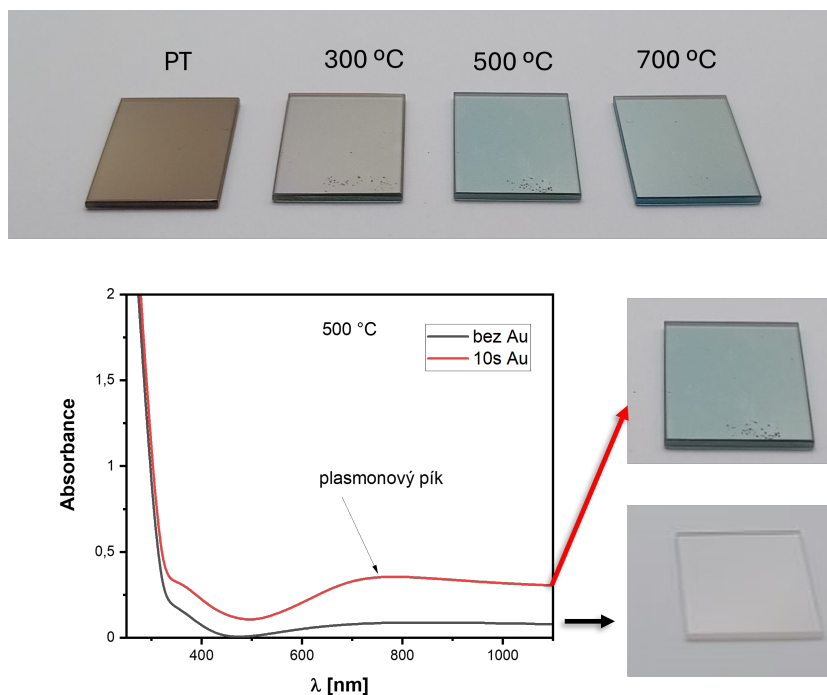
Obrázek 3.19: EDX spektrum Au nadeponovaného na tenkou vrstvu Nb.

Kontaktní úhel se po nadeponování Au na Nb zvýšil z 26° na 48° . Po zahřátí vzorku tato hodnota klesla a zůstala pro další žíhání prakticky neměnná (viz obr. 3.20d) s průměrnou hodnotou 38° . I po depozici Au se tedy jedná o hydrofilní povrchy.



Obrázek 3.20: a) Smáčivost zahřátých tenkých vrstev Nb/Au. b) Graf závislosti smáčivosti tenkých vrstev na teplotě žíhání.

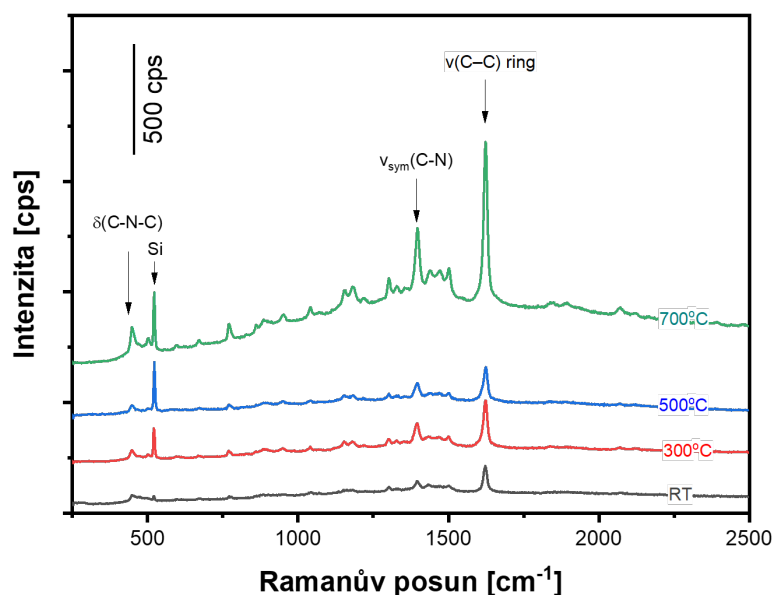
Na obrázku 3.21 jsou fotografie nadeponovaných (a zahřátých) vrstev na safírové destičky. Nezahřátý vzorek měl hnědo-bronzovou barvu, stejně jako pro čistě niobové vrstvy (viz obr. 3.15). S postupně zvětšující se teplotou žíhání však vzorky začínají zbarvovat do modra, na rozdíl od těch, které zlato neobsahují. Rozdíl je vidět i na grafu UV-Vis. Obrázek 3.21 obsahuje i porovnání křivek UV-Vis spekter a fotografií vzorků bez zlata a se zlatem zahřátých na teplotu 500 °C, kdy je jasně patrný pík odpovídající LSPR zlata.



Obrázek 3.21: a) Fotografie nadeponovaných vrstev na safírové destičky. b) Srovnání optických vlastností vzorků s Au a bez Au zahřátých na 500 °C.

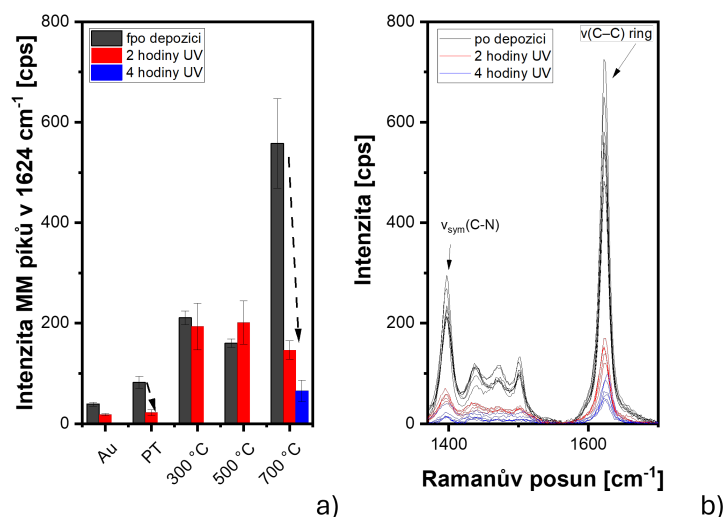
Dalším krokem této práce bylo otestování vhodnosti vrstev Nb/Au jakožto platformy pro SERS detekci. V těchto experimentech byla jako tesovací molekula vybrána methylenová modř (MM), jejíž koncentrace byla $1 \cdot 10^{-6}$. Zatímco u žádného z povrchů bez zlatých ostrůvků nebyl detekován v naměřených SERS spektrech žádný signál odpovídající methylenové modři, pro všechny vzorky obsahující Au byly detekovány některé charakteristické píky MM (viz obr. 3.22). Z nich byly nejintenzivnější píky odpovídající vibraci jader MM (1624 cm^{-1}) a vibrace C-N (kolem 1400 cm^{-1}) [52].

I přes to, že MM při dané koncentraci byla detekovatelná na všech vrstvách obsahujících Au, což odpovídá elektromagnetickému zesílení spojenému s lokalizovanou povrchovou plasmonovou rezonancí Au nanostruktur (viz obr. 3.21b), je z obrázku 3.22 zřejmé, že intenzita píků MM roste s rostoucí teplotou žíhání použitou pro Nb podkladovou vrstvu a je vyšší než pro samotné Au nanoostrůvky nanesené na Si podložku bez Nb_2O_5 vrstvy. Tento efekt, který je kvantifikován na obrázku 3.23a, naznačuje synergii mezi Au a Nb_2O_5 pro zesílení SERS signálu, ale i závislost SERS zesílení na struktuře Nb_2O_5 . Ze získaných výsledků se jako nejvhodnější struktura Nb_2O_5 ukazuje být ortorombická T- Nb_2O_5 fáze, u které byl pozorován takřka řádový nárůst SERS intenzity píků MM ve srovnání s čistým zlatem.



Obrázek 3.22: SERS spektrum tenkých vrstev Nb/Au s methylenovou modří.

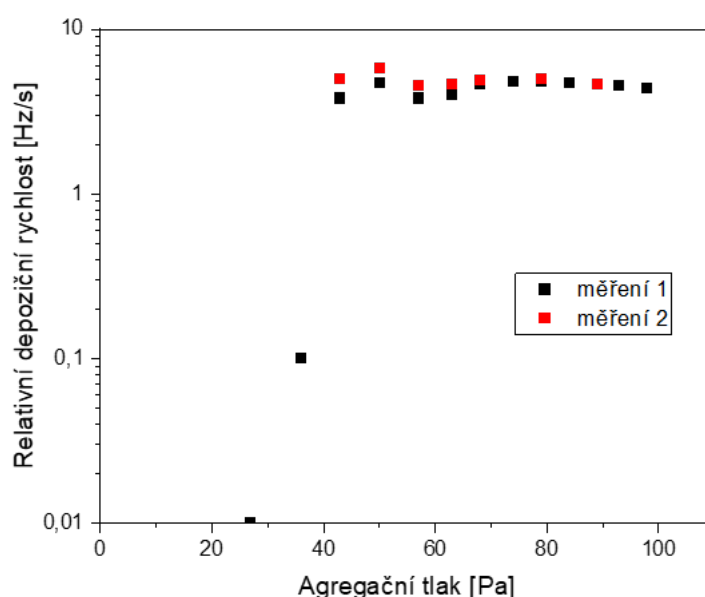
Jako poslední krok byla zkoumána možnost fotodegradace organických polutantů na Nb/Au vrstvách. Na připravené vzorky byla nanášena MM opět s molární koncentrací $1 \cdot 10^{-6}$ a následně byly zkoumány metodou SERS před a po osvětlení UV lampou. Výsledky tohoto experimentu jsou shrnuty na obrázku 3.23b, ze kterého je patrné, že pro UV indukovanou fotodegradaci MM je neúčinnější kombinace Au s T-Nb₂O₅ fází, tedy vzorky, které byly žíhány na teplotě 700 °C. Nicméně ani u tohoto vzorku nebylo ani po 4 hodinách osvětlení dosaženo úplného odstranění MM.



Obrázek 3.23: a) Rozdíl intenzity píků MM po ozáření UV v závislosti na teplotě žíhání, b) SERS spektrum vzorku zahřátého na 700 °C.

3.4 Nanočástice oxidů Nb

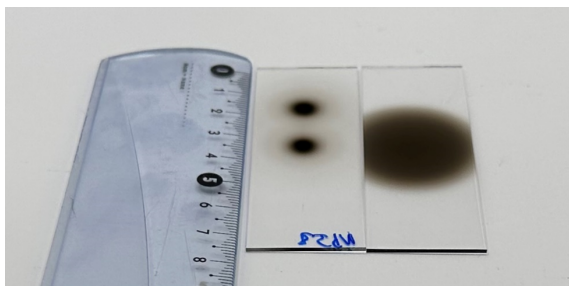
Kromě tenkých vrstev byly připraveny a charakterizovány také nanočástice oxidů Nb (dále jen nanočástice Nb). K dosažení optimálních depozičních podmínek byl měněn agregační tlak a udržován konstantní magnetronový proud (300 mA). Závislost depoziční rychlosti měřené QCM na agregačním tlaku je uvedena na obrázku 3.24. Z grafu je patrné, že k efektivní tvorbě nanočástic dochází pro tlaky 40 Pa a vyšší. Navíc po dosažení maxima depoziční rychlosti při přibližně 40 Pa dochází se zvyšujícím se tlakem pouze k malé změně depoziční rychlosti. Tato pozorování vedla ke stanovení depozičních podmínek uvedených v kapitole 2.1. V následujících podkapitolách jsou shrnuty výsledky.



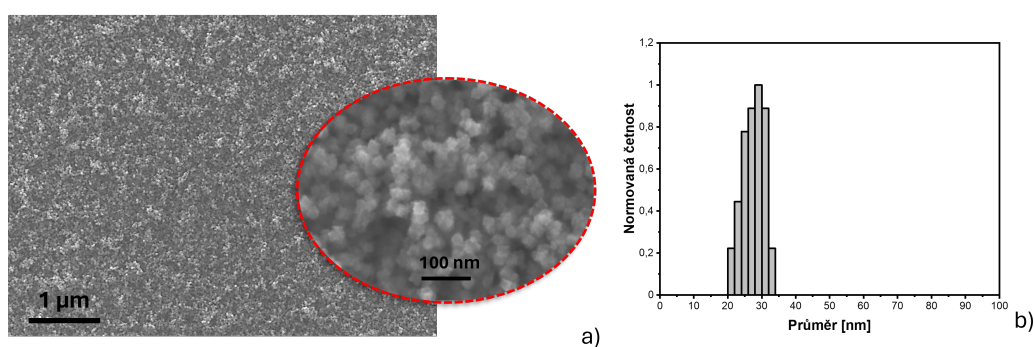
Obrázek 3.24: Depoziční rychlost Nb nanočástic v závislosti na agregačním tlaku. Pro kontrolu opakovatelnosti byla měření zopakována v rozsahu tlaků 40-100 Pa. Převzato z [53].

Fotografie 3.25 zachycuje připravené nanočásticové vrstvy Nb s různými tvary výstupní štěrby, tedy s fokusací a bez fokusace. Z obrázku je zřejmé, že homogennějšího pokrytí větších ploch Nb nanočásticemi je možné dosáhnout bez fokusace. Nicméně je to vyváženo výrazně delší dobou pro depozici stejně tlusté vrstvy ($\sim 1 \mu\text{m}$) jako při použití fokusačního nástavce (naměřena byla přibližně 20x delší depoziční doba). Z tohoto důvodu byl dále používán pouze fokusační nástavec. Morfologie nanočástic je zachycena pomocí SEM na obrázcích 3.26 - 3.29 i s histogramy velikostí jejich průměrů. Nezahřáté nanočástice mají tvar kvazikrychlíček a vytvářejí na povrchu prostorově homogenní porézní vrstvu. Velikosti jejich průměrů se příliš neliší (viz obr. 3.26b) s průměrnou hodnotou $27 \pm 2 \text{ nm}$. Při žhánání vzorků na $300 \text{ }^\circ\text{C}$ a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ lze pozorovat nárůst velikostí jednotlivých nanočástic (obr. 3.27b, 3.28b) a zakulacení jejich hran. Průměrné hodnoty průměrů se pro obě teploty žhánání pohybují kolem $32 \pm 2 \text{ nm}$, což je přibližně 20 % nárůst. Zásadní změna však nastala při zahřátí vzorku na teplotu $700 \text{ }^\circ\text{C}$. Ve-

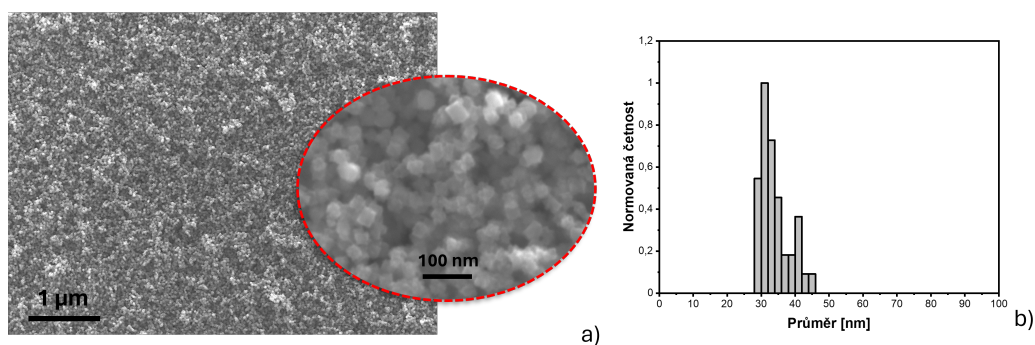
likost nanočástic narostla skoro dvakrát (obr. 3.29b) s průměrnou hodnotou 50 ± 2 nm. Tvar nanočástic je spíše kulový a slévají se do větších shluků, začíná být tak obtížné je rozeznat jednotlivě. Na základě dat z článku [50] lze říci, že částice jsou při teplotě žíhání 300 °C v plně amorfním stavu, při 500 °C ve stavu krystalické TT-Nb₂O₅ fáze a při 700 °C ve stavu ortorombické T-Nb₂O₅ fáze.



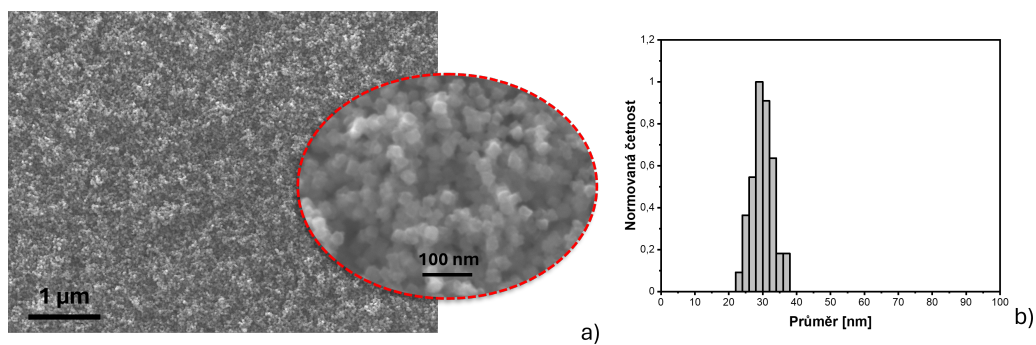
Obrázek 3.25: Nadeponované nanočástice Nb na substrát skla při fokusaci (depoziční doba 2 minuty) a bez fokusace (depoziční doba 40 minut).



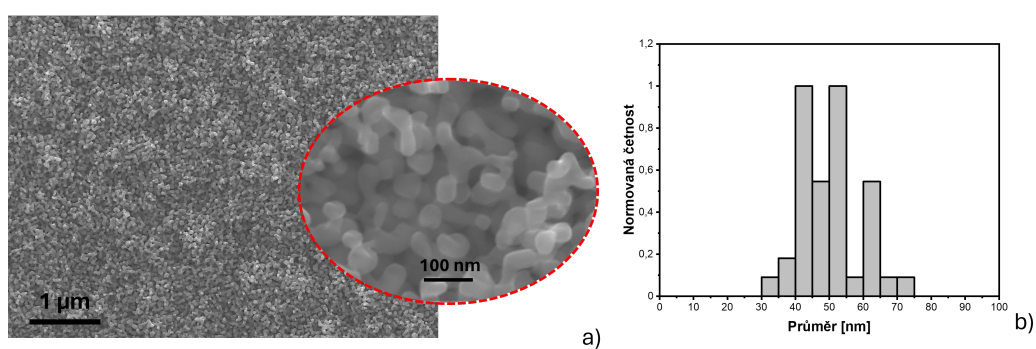
Obrázek 3.26: a) SEM fotografie nezahřátých nanočástic Nb, b) histogram velikostí jejich průměrů.



Obrázek 3.27: a) SEM fotografie nanočástic Nb zahřátých na 300 °C, b) histogram velikostí jejich průměrů.

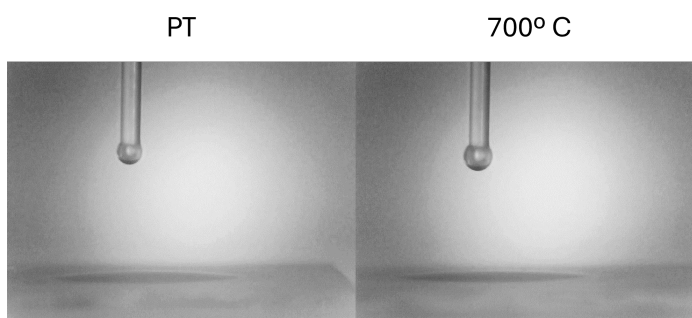


Obrázek 3.28: a) SEM fotografie nanočástic Nb zahřátých na 500 °C, b) histogram velikostí jejich průměrů.



Obrázek 3.29: a) SEM fotografie nanočástic Nb zahřátých na 700 °C, b) histogram velikostí jejich průměrů.

Jak je patrné z obrázku 3.30, u všech naměřených vzorků dochází prakticky k dokonalému smáčení, a tudíž se nepodařilo naměřit kontaktní úhly.

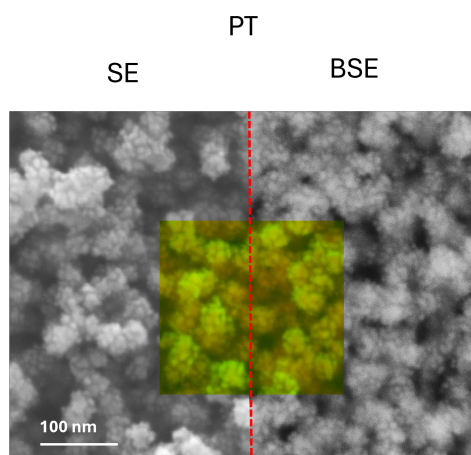


Obrázek 3.30: Smáčivost Nb nanočástic.

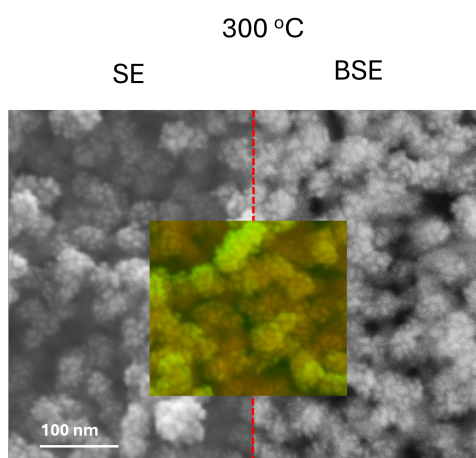
3.5 Nanočástice oxidů Nb/Au

V poslední fázi byly z důvodu možných zajímavých aplikací nadeponovány nanočástice Au na nanočástice Nb, a to jak nezahřáté, tak i zahřáté. Podmínky depozice jsou uvedeny v kapitole 2.1. Níže jsou výsledné materiály charakterizovány z hlediska jejich nejdůležitějších vlastností.

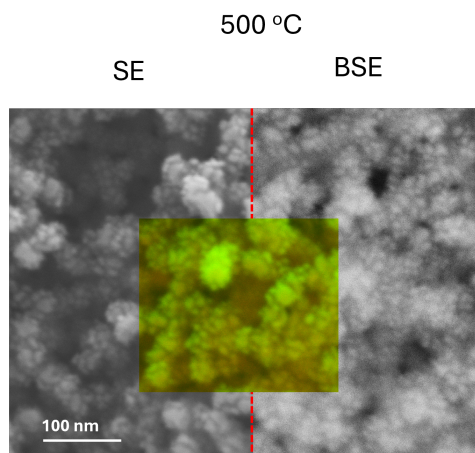
Morfologie nanočástic Nb/Au je zásadně odlišná od morfologie samotných Nb. Podobně jako u tenkých vrstev Nb/Au bylo využito při skenování módů SE, BSE a jejich kompositu, získané snímky jsou uvedeny na obrázcích 3.31 - 3.34. Stejně jako Nb nanočástice tvoří Nb/Au homogenně porézní vrstvu, nicméně mají již při pokojové teplotě kulovitý tvar s další strukturou na povrchu. Podobně jako u tenkých vrstev se jedná o nespojité struktury velikostí několika nm, které lépe vynikají v módu BSE. Jedná se o nanostruktury zlata, které jsou přichyceny na niobových nanočásticích. Struktura Au nejvíce vyniká ve vzorku zahřátém na teplotu žíhání 700 °C (obr. 3.34), kdy se velmi podobá strukturám Au tenkých vrstev na obrázku 3.1.



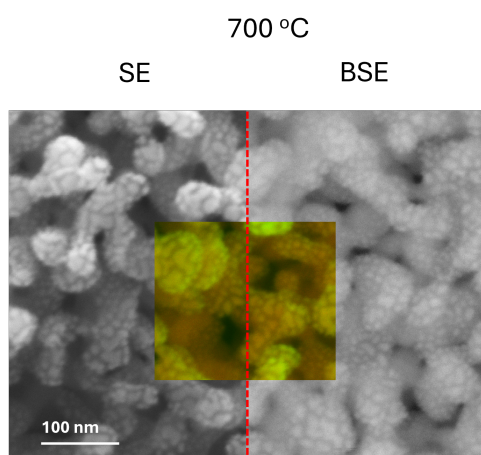
Obrázek 3.31: SEM fotografie nezahřátých nanočástic Nb/Au.



Obrázek 3.32: SEM fotografie nanočástic Nb/Au zahřátých na 300 °C.

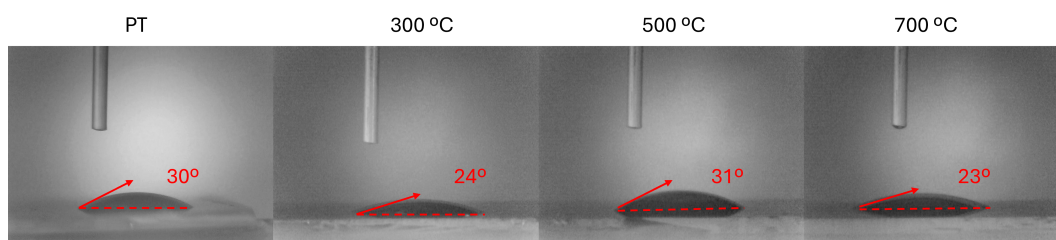


Obrázek 3.33: SEM fotografie nanočástic Nb/Au zahřátých na 500 °C.



Obrázek 3.34: SEM fotografie nanočástic Nb/Au zahřátých na 700 °C.

Po přidání nanočástic zlata přestaly vzorky tak dobře smáčet a bylo možné naměřit kontaktní úhly. Na fotografii 3.35 jsou vyfoceny kapky na vzorcích o pokojové teplotě a všech teplotách žhání. V tabulce 3.3 jsou pak uvedeny jednotlivé kontaktní úhly. Zatímco čisté Nb₂O₅ nanočástice byly hydrofilní, jejich částečné pokrytí Au způsobilo horší smáčivost povrchů. Kontaktní úhly jsou však menší, než u samotných Au vrstev (viz tabulka 3.1).

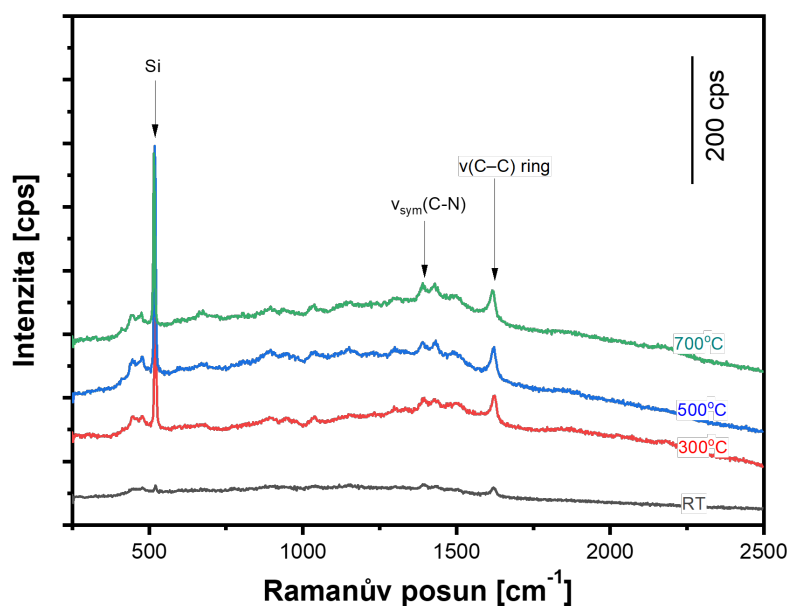


Obrázek 3.35: Smáčivost Nb/Au nanočástic.

Teplota žíhání [°C]	Kontaktní úhel [°]
PT	30
300	24
500	31
700	23

Tabulka 3.3: Kontaktní úhly nanočástic Nb/Au při různých teplotách žíhání.

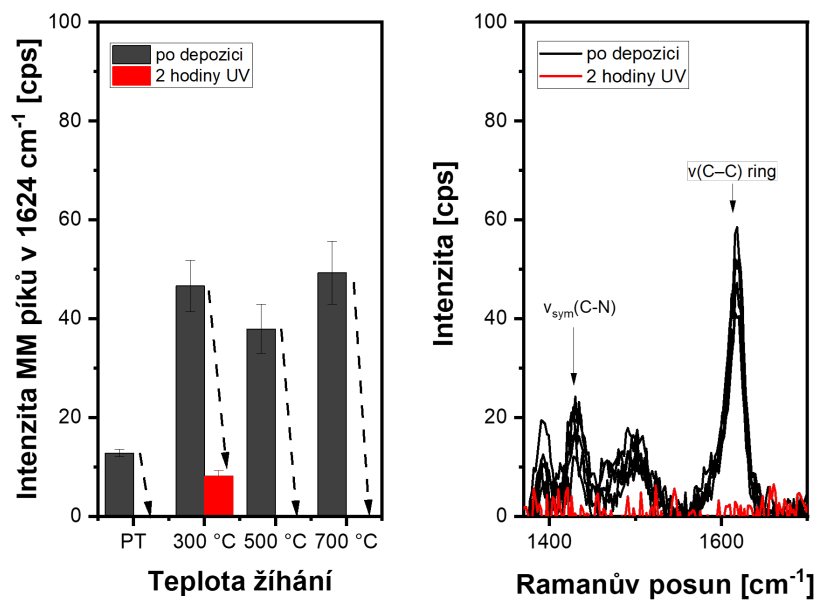
V důsledku zajímavých výsledků u tenkých vrstev bylo i u nanočástic zkoumáno jejich použití jako SERS aktivních platforem. Na připravené vzorky byla nanosená methylenová modř s molární koncentrací $1 \cdot 10^{-6}$, vzorky pak byly zkoumány metodou SERS. Jak je vidět na obrázku 3.36, na všech vzorcích nanočástic Nb/Au je detekovatelný signál od MM. S rostoucí teplotou žíhání se signál zvýší, ale nijak neroste. SERS signál je však překvapivě řádově nižší, než u tenkých vrstev Nb/Au. Jedním z možných vysvětlení by mohlo být dáno právě smáčivostí. Zatímco u Nb/Au tenkých vrstev byl kontaktní úhel v rozmezí 30 - 40°, u nanočásticových vrstev je možné očekávat výrazně vyšší smáčivost (viz obr. 3.30, 3.35). Kapka tak zateče do nanostruktur a pokryje vyšší plochu. Tím se efektivně sníží koncentrace MM na jednotku povrchu. Tuto hypotézu by však bylo potřeba potvrdit dalším zkoumáním.



Obrázek 3.36: SERS spektrum nanočástic Nb/Au s methylenovou modří.

Vzorky byly poté opět ozářeny UV zářením a bylo zkoumáno možné vyčištění od MM. Graf na obrázku 3.37a srovnává rozdíl intenzit píků MM před a po ozáření, obr. 3.37b ukazuje srovnání SERS spekter vzorku žíhaného na 700 °C po depozici a po osvětlení UV zářením na 2 hodiny. Po 2 hodinách ozařování jsou všechny povrchy (až na ten žíhaný na teplotu 300 °C) úplně vyčištěny, což poukazuje na ještě větší účinnost UV indukované fotodegradace, než u tenkých

vrstev. Větší účinnost může souviset i s větším povrchem, a tedy i vyšší fotoaktivitou. Výsledky poukazují na to, že ačkoliv tenké vrstvy dávají lepší SERS signál, nanočásticové struktury vykazují lepší recyklovatelnost.



Obrázek 3.37: a) Rozdíl intenzity píků MM po ozáření UV v závislosti na teplotě žíhání. b) SERS spektrum vzorku zahřátého na 700 °C.

Závěr

V rámci této práce byly nejprve zkoumány a charakterizovány tenké vrstvy Au v závislosti na depozičních časech, které byly zvoleny v rozmezí 3 - 240 s. Tenké vrstvy se podařilo produkovat s depoziční rychlostí 25 nm/min. Pomocí fotografií ze SEM byl popsán jejich morfologický vývoj. S rostoucím depozičním časem se také měnila atomární koncentrace Au na substrátu Si a s tím nutně i barva připravených vzorků, přičemž pro krátké depoziční časy byl patrný LSPR pík Au nanostruktur. Optické vlastnosti byly zkoumány pomocí UV-Vis spektrofotometrie.

Dále byly zkoumány a charakterizovány tenké vrstvy niobu a jeho oxidů. Metodami EDX a XPS bylo zkoumáno chemické složení připravených vrstev. Z analýzy vyšlo najevo, že O se váže na Nb již za pokojové teploty, tedy tenké vrstvy Nb oxidují již za normálních pokojových podmínek. Kyslíku bylo dokonce více, než v nejvyšším oxidovém stavu Nb₂O₅. Pracovní hypotéza byla, že přebytečný kyslík se váže na nečistoty v připravených vzorcích. Analýza XPS tuto hypotézu potvrdila a ukázala, že přibližně 20 % O nepochází z oxidu Nb. Zahřátím vzorků došlo ke změně jejich kontaktních úhlů a také byl pozorován vznik optických zakázaných pásů. Velikost optických zakázaných pásů se pohybovala v rozmezí 3,26 - 3,45 eV, což bylo ve shodě s literaturou. Bylo tak potvrzeno, že se jedná o nepřímý přechod.

Naprášením Au na připravené tenké vrstvy Nb vznikly aplikačně zajímavé materiály. Tyto materiály byly opět zkoumány a popsány z hlediska jejich morfologie, chemického složení, smáčivosti a optických vlastností. Jedním z hlavních cílů této práce bylo prozkoumat možnost použití pro SERS detekci a fotodegradaci organických polutantů. Na vzorky byla za tímto účelem nanášena methylenová modř a následně byly analyzovány metodou SERS. Detekovaný signál rostl se zvyšující se teplotou žhání. Výsledkem těchto pozorování bylo několik velmi zajímavých závěrů. Zaprvé se konečný oxidový stav Nb₂O₅ zdá být pro SERS vhodnější, než nižší oxidové stavy. SERS aktivita se navíc zdá být závislá na struktuře, kdy nejlepší výsledky dává T-Nb₂O₅. Konečně to vypadá, že dochází ke vzájemné interakci Nb₂O₅ a Au, která zvyšuje SERS signál. Za cílem vyčištění vzorků od methylenové modři byly vzorky ozářeny UV zářením po určité pevně stanovené doby. Bylo pozorováno, že k čištění dochází nejefektivněji u vzorku zahřátém na 700 °C. To naznačuje, že T-Nb₂O₅ je optimální pro SERS a fotodegradaci organických látek pomocí UV záření.

Kromě tenkých vrstev byly v této práci připravovány a zkoumány i nanočástice Nb a Nb/Au. Nanočástice Nb byly zkoumány primárně z hlediska jejich morfologie a smáčivosti. Studován byl hlavně vývoj a velikosti jednotlivých nanočástic tvořící homogenní vrstvu. Velikost nanočástic se pohybovala v rozmezí 27 - 50 nm, kdy se zvětšující se teplotou žhání rostla. Bylo zjištěno, že nezahřáté i zahřáté nanočástice Nb smáčí prakticky dokonale.

Za stejným účelem, jako u tenkých vrstev, bylo na nanočástice Nb naprášeno Au. Analýzou SERS pak byla opět zkoumána možnost vyčištění připravených vzorků od methylenové modři, výsledky byly opět pozitivní. Čištění tentokrát nastalo pro všechny teploty žhání a to dokonce s větší účinností, než u tenkých vrstev. Zvýšená účinnost pravděpodobně souvisí s větším povrchem, a tedy i vyšší

fotoaktivitou. Závěrem tedy je, že ačkoliv tenké vrstvy dávají lepší SERS signál, nanočásticové struktury vykazují lepší recyklovatelnost.

Seznam použité literatury

- [1] Paras, K. Yadav, P. Kumar, D. R. Teja, S. Chakraborty, M. Chakraborty, S. S. Mohapatra, A. Sahoo, M. M. C. Chou, C. Liang, and D. Hang. A review on low-dimensional nanomaterials: Nanofabrication, characterization and applications. *Nanomaterials*, 13(1):160, 2022.
- [2] J. E. Greene. Review Article: Tracing the recorded history of thin-film sputter deposition: From the 1800s to 2017. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 35(5):05C204, 2017.
- [3] N. St. J. Braithwaite. Introduction to gas discharges. *Plasma Sources Science and Technology*, 9(4):517–527, 2000.
- [4] H. Haberland, M. Karrais, and M. Mall. A new type of cluster and cluster ion source. *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters*, 20(1):413–415, 1991.
- [5] A. Marek, J. Valter, S. Kadlec, and J. Vyskočil. Gas aggregation nanocluster source — reactive sputter deposition of copper and titanium nanoclusters. *Surface and Coatings Technology*, 205:S573–S576, 2011.
- [6] O. Kylián, J. Prokeš, O. Polonskyi, J. Čechvala, J. Kousal, J. Pešička, J. Hanuš, and H. Biederman. Deposition and characterization of pt nanocluster films by means of gas aggregation cluster source. *Thin Solid Films*, 571:13–17, 2014.
- [7] M. Maicas, M. Sanz, H. Cui, C. Aroca, and P. Sánchez. Magnetic properties and morphology of ni nanoparticles synthesized in gas phase. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 322(21):3485–3489, 2010.
- [8] O. Kylián, J. Kratochvíl, J. Hanuš, O. Polonskyi, P. Solař, and H. Biederman. Fabrication of cu nanoclusters and their use for production of cu/plasma polymer nanocomposite thin films. *Thin Solid Films*, 550:46–52, 2014.
- [9] N. K. Manninen, N. M. Figueiredo, S. Carvalho, and A. Cavaleiro. Production and characterization of ag nanoclusters produced by plasma gas condensation: Production and characterization of ag nanoclusters. . . . *Plasma Processes and Polymers*, 11(7):629–638, 2014.
- [10] A. Choukourov, P. Pleskunov, D. Nikitin, V. Titov, A. Shelemin, M. Vaidulych, A. Kuzminova, P. Solař, J. Hanuš, J. Kousal, O. Kylián, D. Slavínská, and H. Biederman. Advances and challenges in the field of plasma polymer nanoparticles. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 8:2002–2014, 2017.
- [11] A. Hanková, A. Kuzminova, J. Hanuš, T. Košutová, P. Solař, J. Kousal, and O. Kylián. Nanostructured and columnar vanadium and vanadium oxides films synthesized by means of magnetron-based gas aggregation source. *Surface and Coatings Technology*, 431:128015, 2022.

- [12] M. Drábik, A. Choukourov, A. Artemenko, J. Kousal, O. Polonskyi, P. Solař, O. Kylián, J. Matoušek, J. Pešička, I. Matolínová, D. Slavínská, and H. Biederman. Morphology of titanium nanocluster films prepared by gas aggregation cluster source. *Plasma Processes and Polymers*, 8(7):640–650, 2011.
- [13] M. Melzer, J. Urban, H. Sack-Kongehl, K. Weiss, H.-J. Freund, and R. Schlögl. Preparation of vanadium and vanadium oxide clusters by means of inert gas aggregation. *Catalysis Letters*, 81(3/4):219–221, 2002.
- [14] A. Shelemin, O. Kylián, J. Hanuš, A. Choukourov, I. Melnichuk, A. Serov, D. Slavínská, and H. Biederman. Preparation of metal oxide nanoparticles by gas aggregation cluster source. *Vacuum*, 120:162–169, 2015.
- [15] Y.-H. Xu and J.-P. Wang. Direct gas-phase synthesis of heterostructured nanoparticles through phase separation and surface segregation. *Advanced Materials*, 20(5):994–999, 2008.
- [16] D. Llamasa, M. Ruano, L. Martínez, A. Mayoral, E. Roman, M. García-Hernández, and Y. Huttel. The ultimate step towards a tailored engineering of core@shell and core@shell@shell nanoparticles. *Nanoscale*, 6:13483–13486, 2014.
- [17] C. Cassidy, V. Singh, P. Grammatikopoulos, F. Djurabekova, K. Nordlund, and M. Sowwan. Inoculation of silicon nanoparticles with silver atoms. *Scientific Reports*, 3(1), 2013.
- [18] P. Solař, O. Polonskyi, A. Olbricht, and et al. Single-step generation of metal-plasma polymer multicore@shell nanoparticles from the gas phase. *Scientific reports*, 7:8514, 2017.
- [19] M. Fleischmann, P.J. Hendra, and A.J. McQuillan. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode. *Chemical Physics Letters*, 26(2):163–166, 1974.
- [20] D. L. Jeanmaire and R. P. Van Duyne. Surface raman spectroelectrochemistry. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 84(1):1–20, 1977.
- [21] M. Prochazka. *Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*. Biological and Medical Physics, Biomedical Engineering. Springer International Publishing, Cham, 2016.
- [22] X. X. Han, W. Ji, B. Zhao, and Y. Ozaki. Semiconductor-enhanced raman scattering: active nanomaterials and applications. *Nanoscale*, 9:4847–4861, 2017.
- [23] T. Itoh, M. Procházka, Z. Dong, W. Ji, Y. S. Yamamoto, Y. Zhang, and Y. Ozaki. Toward a new era of sers and ters at the nanometer scale: From fundamentals to innovative applications. *Chemical Reviews*, 123(4):1552–1634, 2023.

- [24] L. Yang, X. Jiang, W. Ruan, B. Zhao, Weiqing X., and J. R. Lombardi. Observation of enhanced raman scattering for molecules adsorbed on tio2 nanoparticles: Charge-transfer contribution. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(50):20095–20098, 2008.
- [25] H. Yamada and Y. Yamamoto. Surface enhanced raman scattering (sers) of chemisorbed species on various kinds of metals and semiconductors. *Surface Science*, 134(1):71–90, 1983.
- [26] J. Pan, M. Li, Y.Y. Luo, H. Wu, L. Zhong, Q. Wang, and G.H. Li. Synthesis and sers activity of v2o5 nanoparticles. *Applied Surface Science*, 333:34–38, 2015.
- [27] W. Ji, L. Li, J. Guan, M. Mu, W. Song, L. Sun, B. Zhao, and Y. Ozaki. Hollow multi-shelled v2o5 microstructures integrating multiple synergistic resonances for enhanced semiconductor sers. *Advanced Optical Materials*, 9(24):2101866, 2021.
- [28] E. Kočiřová, A. Kuzminova, A. Kuliřová, A. Hanková, A. Kořutová, M. Procházka, and O. Kylián. V2o5 nanoparticle films as a platform for plasmon-free surface-enhanced raman spectroscopy. *Ceramics International*, 50(7, Part A):10026–10033, 2024.
- [29] S. Cong, Y. Yuan, Z. Chen, et al. Noble metal-comparable sers enhancement from semiconducting metal oxides by making oxygen vacancies. *Nature Communications*, 6:7800, 2015.
- [30] Y. Peng, C. Lin, M. Tang, L. Yang, Y. Yang, J. Liu, Z. Huang, and Z. Li. Niobium pentoxide ultra-thin nanosheets: A photocatalytic degradation and recyclable surface-enhanced raman scattering substrate. *Applied Surface Science*, 509:145376, 2020.
- [31] Y. Shan, Z. Zheng, J. Liu, et al. Niobium pentoxide: a promising surface-enhanced raman scattering active semiconductor substrate. *npj Computational Materials*, 3:11, 2017.
- [32] J. Shondo, S. Veziroglu, T. Tjardts, T. Bin Sarwar, Yogendra K. M., F. Faupel, and O. C. Aktas. Nanoscale synergetic effects on ag–tio2 hybrid substrate for photoinduced enhanced raman spectroscopy (piers) with ultra-sensitivity and reusability. *Small*, 18(50):2203861, 2022.
- [33] S. Kumar, D. K. Lodhi, and J. P. Singh. Highly sensitive multifunctional recyclable ag–tio2 nanorod sers substrates for photocatalytic degradation and detection of dye molecules. *RSC Advances*, 6:45120–45126, 2016.
- [34] Y. Ling, Y. Zhuo, L. Huang, and D. Mao. Using ag-embedded tio2 nanotubes array as recyclable sers substrate. *Applied Surface Science*, 388:169–173, 2016.
- [35] A. Hanková, A. Kuzminova, J. Hanuš, P. Sezemsky, R. Simerova, V. Stranak, K. Grochowska, D. Kouao, K. Siuzdak, M. Procházka, T. Kořutová, and O. Kylián. Tio2/ag nanostructured coatings as recyclable platforms

- for surface-enhanced raman scattering detection. *Surfaces and Interfaces*, 35:102441, 2022.
- [36] A. Hanková, T. Košutová, J. Hanuš, A. Kuzminova, P. Pleskunov, M. Červená, P. Zeman, N. Khomiakova, F. Hájek, and O. Kylián. Morphological and structural evolution of gas-phase synthesized vanadium nanoparticle films induced by thermal treatment. *Materials Chemistry and Physics*, 301:127587, 2023.
- [37] T. Sunaoshi, K. Kaji, Y. Orai, C.T. Schamp, and E. Voelkl. Stem/sem, chemical analysis, atomic resolution and surface imaging at less or equal to 30 kv with no aberration correction for nanomaterials on graphene support. *Microscopy and Microanalysis*, 22(S3):604–605, 2016.
- [38] D. C. Joy and C. S. Joy. Low voltage scanning electron microscopy. *Micron*, 27(3):247–263, 1996.
- [39] T. E. Everhart and R. F. M. Thornley. Wide-band detector for microampere low-energy electron currents. *Journal of Scientific Instruments*, 37(7):246–248, 1960.
- [40] B. Sandy, J. Goldstein, D. Newbury, D. Joy, C. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, and J. Michael. Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis. *Microscopy and Microanalysis*, 9(5):484–484, 2003.
- [41] A. Jones, L. Uggalla, K. Li, Y. Fan, A. Willow, C. Mills, and N. Copner. Continuous in-line chromium coating thickness measurement methodologies: An investigation of current and potential technology. *Sensors*, 21:3340, 2021.
- [42] J. Gorham. NIST X-ray photoelectron spectroscopy database - SRD 20, 2012.
- [43] H. H. Perkampus. UV-VIS spectroscopy and its applications, 1992.
- [44] M. Grundmann. *The Physics of Semiconductors*. SpringerLink. Springer, Cham, 3rd ed. edition, 2016.
- [45] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid state physics*. Brooks/Cole Thomson Learning, South Melbourne [u.a.], repr. edition, 2012.
- [46] M. Petr, O. Kylián, J. Hanuš, A. Kuzminova, M. Vaidulych, I. Khalakhan, A. Choukourov, D. Slavínská, and H. Biederman. Surfaces with roughness gradient and invariant surface chemistry produced by means of gas aggregation source and magnetron sputtering. *Plasma Processes and Polymers*, 13(6):663–671, 2016.
- [47] M. Ohring. *Materials science of thin films*. Academic Press, San Diego [u.a.], [nachdr.] edition, 2010.
- [48] J. A. Thornton. Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 11(4):666–670, 1974.

- [49] S. B. Basuvalingam, B. Macco, H. C. M. Knoop, J. Melskens, W. M. M. Kessels, and A. A. Bol. Comparison of thermal and plasma-enhanced atomic layer deposition of niobium oxide thin films. *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 36(4), 2018.
- [50] T. Košutová, L. Horák, P. Pleskunov, J. Hanuš, D. Nikitin, P. Kúš, M. Cieslar, I. Gordeev, S. Burazer, A. Choukourov, and M. Dopita. Thermally-driven morphogenesis of niobium nanoparticles as witnessed by in-situ x-ray scattering. *Materials Chemistry and Physics*, 277:125466, 2022.
- [51] C. Ücker, L. Gularte, C. Fernandes, V. Goetzke, E. Moreira, C. Raubach, M. Moreira, and S. Cava. Investigation of the properties of niobium pentoxide for use in dye-sensitized solar cells. *Journal of the American Ceramic Society*, 102, 2018.
- [52] R. R. Naujok, R. V. Duevel, and R. M. Corn. Fluorescence and fourier transform surface-enhanced raman scattering measurements of methylene blue adsorbed onto a sulfur-modified gold electrode. *Langmuir*, 9(7):1771–1774, 1993.
- [53] M. Pavlović. Příprava a studium nanočástic oxidu niobu pomocí plynového agregačního zdroje. Online, 2024.

Seznam obrázků

1.1	Klasifikace nanomateriálů. Převzato z [1].	3
1.2	Schematické znázornění "top-down" a "bottom-up" technik pro přípravu nanomateriálů. Převzato z [1].	4
1.3	Schéma systému pro stejnosměrné naprašování. Převzato z [2].	5
1.4	Schéma plynového agregačního zdroje používaného na KMF MFF UK.	6
1.5	a) SEM obrázek vrstvy TiO ₂ nanočástic dekorovaných Ag nanostrůvky. b) Ověření SERS aktivity a recyklovatelnosti Ag/TiO ₂ povrchu z obrázku a). Převzato z [35].	8
2.1	Schéma systému použitého pro přípravu nanočástic. Převzato z [36].	9
2.2	Schematické znázornění možných interakcí v SEM. Převzato z [41].	11
2.3	Měření kontaktního úhlu.	13
3.1	Tenké vrstvy Au deponované a) 3 s, b) 7 s, c) 15 s, d) 30 s, e) 60 s, f) 120 s vyfocené pomocí SEM.	14
3.2	Tenká vrstva Au deponovaná 240 s a) svrchu, b) z profilu.	15
3.3	EDX spektra deponovaných tenkých vrstev Au a) 3 s, b) 7 s, c) 240 s. d) Závislost atomární koncentrace Au v substrátu Si na depozičním čase.	16
3.4	a) Barevný vývoj tenkých vrstev Au deponovaných na křemíkové destičky a sklo, b) UV-Vis spektrum takto připravených vrstev.	17
3.5	Tenká vrstva Nb a) svrchu, b) z profilu vyfocená po deposici.	18
3.6	Schematické znázornění 1. zóny v Thorntonově grafu. Převzato z [48].	19
3.7	EDX analýza nadeponované tenké vrstvy Nb.	19
3.8	Nb 3d a O 1s XPS spektra nezahřátého vzorku.	20
3.9	Kontaktní úhel kapky vody na nadeponované vrstvě Nb.	20
3.10	SEM fotografie zahřátého vzorku na 300 °C a) svrchu, b) z profilu.	21
3.11	SEM fotografie zahřátého vzorku na 500 °C a) svrchu, b) z profilu.	22
3.12	SEM fotografie zahřátého vzorku na 700 °C a) svrchu, b) z profilu.	22
3.13	EDX spektra tenkých vrstev Nb zahřátých na a) 300 °C, b) 500 °C, c) 700 °C. d) Atomární koncentrace tenkých vrstev v závislosti na teplotě ohřevu.	23
3.14	a) Smáčivost zahřátých tenkých vrstev Nb. b) Graf závislosti smáčivosti tenkých vrstev na teplotě žíhání.	23
3.15	a) Fotografie nadeponovaných tenkých vrstev Nb na safírové destičky, b) UV-Vis spektra takto připravených vrstev.	24
3.16	Určení zakázaného pásu metodou Taucova plotu pro vzorek zahřátý na 500 °C.	25
3.17	SEM fotografie Au naprašovaného na tenké vrstvy Nb a) kompositně složené metodou BSE b) a metodou SE c).	26
3.18	SEM fotografie Au naprašovaného na tenké vrstvy Nb zahřáté na 700 °C a) kompositně složené metodou BSE b) a metodou SE c).	26

3.19	EDX spektrum Au nadeponovaného na tenkou vrstvu Nb.	27
3.20	a) Smáčivost zahřátých tenkých vrstev Nb/Au. b) Graf závislosti smáčivosti tenkých vrstev na teplotě žíhání.	27
3.21	a) Fotografie nadeponovaných vrstev na safírové destičky. b) Srovnání optických vlastností vzorků s Au a bez Au zahřátých na 500 °C.	28
3.22	SERS spektrum tenkých vrstev Nb/Au s methylenovou modří.	29
3.23	a) Rozdíl intenzity píků MM po ozáření UV v závislosti na teplotě žíhání, b) SERS spektrum vzorku zahřátého na 700 °C.	29
3.24	Depoziční rychlost Nb nanočástic v závislosti na agregačním tlaku. Pro kontrolu opakovatelnosti byla měření zopakována v rozsahu tlaků 40-100 Pa. Převzato z [53].	30
3.25	Nadeponované nanočástice Nb na substrát skla při fokusaci (depoziční doba 2 minuty) a bez fokusace (depoziční doba 40 minut).	31
3.26	a) SEM fotografie nezahřátých nanočástic Nb, b) histogram velikostí jejich průměrů.	31
3.27	a) SEM fotografie nanočástic Nb zahřátých na 300 °C, b) histogram velikostí jejich průměrů.	31
3.28	a) SEM fotografie nanočástic Nb zahřátých na 500 °C, b) histogram velikostí jejich průměrů.	32
3.29	a) SEM fotografie nanočástic Nb zahřátých na 700 °C, b) histogram velikostí jejich průměrů.	32
3.30	Smáčivost Nb nanočástic.	32
3.31	SEM fotografie nezahřátých nanočástic Nb/Au.	33
3.32	SEM fotografie nanočástic Nb/Au zahřátých na 300 °C.	33
3.33	SEM fotografie nanočástic Nb/Au zahřátých na 500 °C.	34
3.34	SEM fotografie nanočástic Nb/Au zahřátých na 700 °C.	34
3.35	Smáčivost Nb/Au nanočástic.	34
3.36	SERS spektrum nanočástic Nb/Au s methylenovou modří.	35
3.37	a) Rozdíl intenzity píků MM po ozáření UV v závislosti na teplotě žíhání. b) SERS spektrum vzorku zahřátého na 700 °C.	36

Seznam tabulek

2.1	Vazebné energie Nb $3d_{5/2}$. Převzato z [42].	12
3.1	Kontaktní úhly tenkých vrstev Au při různých depozičních časech.	17
3.2	Optické zakázané pásy Nb tenkých vrstev v závislosti na teplotě žhání.	25
3.3	Kontaktní úhly nanočástic Nb/Au při různých teplotách žhání. .	35

Seznam použitých zkratek

KMF - Katedra makromolekulární fyziky
MFF UK - Matematicko-fyzikální fakulta Univerzity Karlovy
SERS - povrchem zesílený Ramanův rozptyl
PIERS - fotoindukovaný zesílený Ramanův rozptyl
sccm - cm^3/min za normálních podmínek
SEM - skenovací elektronový mikroskop
SE - sekundární elektrony
BSE - zpětně odražené elektrony
EDX - energiově disperzní spektroskopie
XPS - rentgenová fotoelektronová spektroskopie
UV-Vis - ultrafialovo-viditelná
LSPR - lokalizovaná povrchová plasmonová rezonance
cps - četnost za sekundu
MM - methylenová modř