

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

DEPOZICE KOVOVÝCH NANOČÁSTIC Z ROZTOKU A VÝZKUM JEJICH OPTICKÝCH VLASTNOSTÍ

DEPOSITION OF METAL NANOPARTICLES FROM SOLUTION AND STUDY OF THEIR
OPTICAL PROPERTIES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

FILIP LIGMAJER

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. MIROSLAV KOLÍBAL, Ph.D.

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav fyzikálního inženýrství

Akademický rok: 2010/2011

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

student(ka): Filip Ligmajer

který/která studuje v **bakalářském studijním programu**

obor: **Fyzikální inženýrství a nanotechnologie (3901R043)**

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

Depozice kovových nanočástic z roztoku a výzkum jejich optických vlastností

v anglickém jazyce:

Deposition of Metal Nanoparticles from Solution and Study of Their Optical Properties

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Kovové nanočástice se používají například jako katalyzátor pro růst nanovláken, aditivum ke zvýšení účinnosti solárních článků, k selektivnímu leptání atd. Bakalářská práce se bude zabývat depozicí kovových nanočástic (5-80 nm) z komerčně dostupných roztoků na různým způsobem upravený povrch křemíku (pasivace chemickým leptáním, oxidace, lokální oxidace). Student získá znalosti v oblasti přípravy substrátů pro polovodičový průmysl, naučí se pracovat s mikroskopem atomárním sil a elektronovým mikroskopem.

Cíle bakalářské práce:

- 1) Studium adsorpce kovových nanočástic na různě modifikovaný povrch křemíku. Změna vlastností roztoku (pH) tak, aby nedocházelo k aglomeraci nanočástic a zvýšil se koeficient ulpění na povrchu.
- 2) Měření optických vlastností připravených vzorků (reflexní spektroskopie, elipsometrie, SNOM)

Seznam odborné literatury:

- [1] Colloids and colloid assemblies, ed. Caruso F., Wiley-VCH Verlag GmbH., Weinheim, 2003
- [2] Zhu j. et. al., Formation of silicon nanoporous structures induced by colloidal gold nanoparticles in HF/H₂O₂ solutions, Chemistry of Materials 21 (2009) 2721.

Vedoucí bakalářské práce: Ing. Miroslav Kolíbal, Ph.D.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2010/2011.

V Brně, dne 19.11.2010

L.S.

prof. RNDr. Tomáš Šikola, CSc.
Ředitel ústavu

prof. RNDr. Miroslav Doupovec, CSc.
Děkan fakulty

Abstrakt

Tato práce se zabývá kovovými nanočásticemi, jejich depozicí na křemíkový povrch a výzkumem jejich optických vlastností. Je ukázáno, že v důsledku modifikace koloidních roztoků zlatých nanočástic fluorovodíkovou nebo chlorovodíkovou kyselinou dochází po depozici k výraznému zvýšení koncentrace nanočástic na povrchu. Optické vlastnosti připravených vzorků byly měřeny pomocí spektroskopické elipsometrie a reflektometrie.

Summary

This bachelor's thesis deals with metal nanoparticles, their deposition from colloidal solutions to a silicon surface and investigation of their optical properties. It is demonstrated that due to the modification of these solutions by hydrofluoric or hydrochloric acid there is a distinct increase in nanoparticle concentration on the surface. The optical properties of prepared samples were measured by spectroscopic ellipsometry and reflectometry.

Klíčová slova

kovové nanočástice, koloidní zlato, křemík, spektroskopická elipsometrie, reflektometrie.

Keywords

metal nanoparticles, colloidal gold, silicon, spectroscopic ellipsometry, reflectometry.

LIGMAJER, F. *Depozice kovových nanočástic z roztoku a výzkum jejich optických vlastností*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2011. 27 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Miroslav Kolíbal, Ph.D..

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně, pouze za odborného vedení Ing. Miroslava Kolíbala, Ph.D., a že veškeré podklady, ze kterých jsem čerpal, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Filip Ligmajer

Děkuji Ing. Miroslavu Kolíbalovi, Ph.D. za příkladné odborné vedení při tvorbě této práce a RNDr. Aloisovi Nebojsovi za pomoc při elipsometrických měřeních. V neposlední řadě děkuji svým rodičům a přítelkyni za jejich podporu během studia i mimo něj.

Filip Ligmajer

Obsah

1	Úvod	1
2	Kovové nanočástice	3
2.1	Výroba nanočástic	3
2.2	Elektrická dvojvrstva	4
2.3	Adsorpce nanočástic na křemík	5
2.4	Metodika experimentu	7
2.5	Experimentální výsledky	7
3	Optické vlastnosti nanočástic	13
3.1	Šíření světla v disperzním prostředí	14
3.2	Odraz světla	16
3.3	Polarizace světla	17
3.4	Spektroskopická elipsometrie	18
3.5	Zpracování elipsometrických dat	20
3.6	Výsledky elipsometrických měření	20
3.7	Reflexní spektroskopie	21
3.8	Výsledky měření odrazivosti	22
4	Závěr	25

1 Úvod

Kovové nanočástice jsou v současnosti jedním z významných témat nejen fyzikálně-technologického, ale i biologického a chemického výzkumu. I díky tomu se s každým dnem prohlubuje míra poznání těchto objektů nanosvěta – jejich vlastností i chování – a nacházejí se pro ně nové možnosti využití. Zlaté a stříbrné nanočástice o rozměrech menších než 100 nm tak mohou v budoucnosti sloužit například jako aditivum ke zvýšení účinnosti solárních článků [1] nebo jako součást zařízení k čištění a úpravám vody [2]. Nezanedbatelná je perspektiva jejich využití v medicíně, kde by se mohly uplatnit v biomedicínském testování [3], jako nosič při cíleném dávkování léků nebo jako prostředek k lokálnímu zahřívání tkáně. Z hlediska fyzikálních technologií jsou významné aplikace, ve kterých kovové nanočástice slouží jako katalyzátor pro růst nanodrátů [4], pro selektivní leptání a vytváření porézních povrchů [5] nebo jako prostředek k vedení světla pod difrakčním limitem v nanofotonice [6].

Pro většinu těchto aplikací je nutné zvládnout technologii depozice dostatečného množství izolovaných nanočástic na poměrně velké povrchy. To může v konkrétním případě znamenat, že na plochu jednoho centimetru čtverečního jich může být potřeba nanést až desítky miliard. Z toho jasně vyplývá, že již není možné tyto nanočástice umísťovat na povrch jednu po druhé, ale je třeba hledat postupy, při kterých dojde k jeho pokrytí i bez vnějších zásahů. Takovým metodám se říká samouspořádávací a tato práce se zabývá jednou z nich – depozicí kovových nanočástic z modifikovaných roztoků na upravený křemíkový povrch. V první polovině práce je popsána výroba takových roztoků a základní fyzikální jevy, které ve světě nanočástic nabývají na důležitosti. Následuje krátké uvedení do problematiky interakce těchto koloidních roztoků s křemíkovým povrchem. V závěru první části je pak popsán průběh experimentů s depozicí nanočástic a jsou uvedeny jejich výsledky.

Kovové nanočástice si nelze představovat jenom jako malé kovové kuličky, ale musí na ně být pohlíženo jako na objekty se strukturou a vlastnostmi naprosto odlišnými od kovů tak, jak je známe z makrosvěta. To se týká mimo jiné i elektrických a s nimi spojených optických vlastností, které se díky omezené velikosti nanočástic diametrálně odlišují od příslušných vlastností kovových objektů běžných rozměrů. Právě specifické optické vlastnosti nanočástic, jako je například rezonančně zesílená absorpce světla určitých vlnových délek, jsou zkoumány v rámci druhé části této práce. Nejprve jsou představeny důležité teoretické základy popisující šíření světla v disperzním prostředí, jeho odraz a polarizaci. Dále jsou popsány dvě klasické optické metody, založené na odrazu světla od rozhraní, které byly k měření v rámci této práce využity: spektroskopická elipsometrie a reflexní spektroskopie. Na závěr jsou uvedeny nejdůležitější výsledky, které byly při zkoumání optických vlastností nanočástic získány.

2 Kovové nanočástice

Díky dlouholetému vývoji metod výroby kovových nanočástic jsou dnes již popsány a zefektivněny způsoby, kterými lze připravit jejich koloidní roztoky. Kovové nanočástice je možné vyrobit s přesností na desetiny nanometru v poměrně velkém množství. Jejich výroba tak mohla opustit specializovaná pracoviště a nanočástice se staly běžně komerčně dostupným zbožím. Díky svým specifickým vlastnostem jsou dnes objektem studia nespočtu výzkumných institucí po celém světě. A to ať už jde o zlaté nebo stříbrné, které v současných publikacích jednoznačně vyčnívají nad ostatní, nebo i o poměrně exotické jako např. měďené, platinové nebo palladiové. Při experimentech prováděných v rámci této bakalářské práce byly zkoumány zlaté a stříbrné nanočástice, v textu jsou však popsány pouze výsledky experimentů s prvně jmenovanými.

2.1 Výroba nanočástic

Nejjednodušší a zároveň nejrozšířenější metoda přípravy zlatých koloidních nanočástic je tzv. Turkevichova metoda, která byla popsána již v roce 1951 [7] a spočívá v redukování zlata z kyseliny chlorozlatité (HAuCl_4 , vzniká rozpuštěním zlata v lučavce královské). Jako redukční činidlo se používá citrát sodný (trisodná sůl kyseliny citronové), jehož působením vznikají v roztoku zárodky nanočástic z atomárního zlata. Ty se začínají srážet a postupně jsou na povrchu stabilizovány monovrstvou citrátových iontů. Vhodným vyvážením koncentrací reaktantů lze regulovat rychlost růstu i stabilizace nanočástic a dosáhnout tak vzniku monodisperzní suspenze o požadovaném rozměru nanočástic. Směrodatná odchylka jejich průměru potom může být menší než 10% [8]. Tímto způsobem vznikají roztoky s charakteristickou červenou barvou, které mají nespočet možných využití (Obr. 2.1).



Obr. 2.1: Barva zlatého koloidního roztoku se mění v závislosti na velikosti nanočástic. Ty s průměrem 2 nm jsou již příliš malé na to, aby rozptylovaly světlo, a roztok se jeví jako průhledný. Převzato z [9].

2.2 Elektrická dvojvrstva

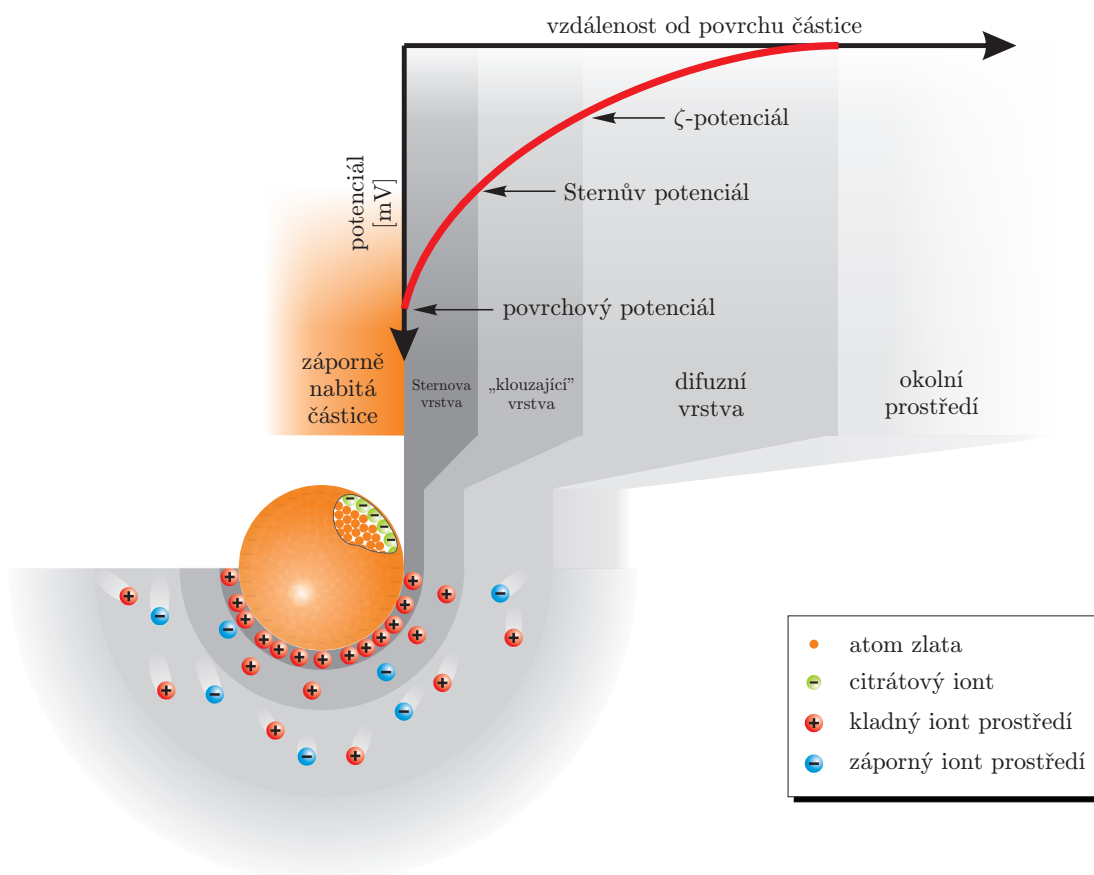
Záporné stabilizační citrátové ionty vytvářejí na povrchu nanočástice záporný povrchový potenciál vzhledem k okolnímu prostředí. Proto jsou k ní elektrickou silou přitahovány kladné ionty přítomné v roztoku (např. Na^+ , H^+ aj.), které vytvářejí elektrickou dvojvrstvu a postupně tak záporný náboj odstiňují (Obr. 2.2). Některé z iontů se dokonce mohou chemicky adsorbovat na povrch nanočástice a vytvořit stabilní Sternovu vrstvu.

Pokud se nanočástice pohybuje, působí na ionty v dvojvrstvě tečná odporová síla prostředí – část z nich je strhávána a může se vzhledem k částici pohybovat (tzv. difuzní vrstva), část z nich k ní však i přesto zůstává pevně vázána (tvoří tzv. „klouzající“ vrstvu). Hodnota elektrického potenciálu vzhledem k okolí na rozhraní mezi těmito dvěma vrstvami definuje tzv. ζ -potenciál (Obr. 2.2). Ten někdy bývá označován také jako elektrokinetický potenciál, protože jeho hodnota výrazně ovlivňuje elektrokinetické vlastnosti nanočástic. Z tohoto důvodu se prakticky výhradně určuje různými elektroforetickými metodami [10].

Ačkoli je příslušný ζ -potenciál sám o sobě velice dobrou charakteristikou vlastností elektrické dvojvrstvy v okolí nějakého povrchu, mohlo by být užitečné extrapolovat z něho hodnotu povrchového potenciálu. To je však v obecném případě velice složité a v případě kovových nanočástic tento problém stále není uspokojivě vyřešen. Na druhou stranu například u většiny oxidů (včetně SiO_2 , viz dále) prakticky není rozdíl mezi nulovým ζ -potenciálem, nulovým povrchovým potenciálem a nulovým povrchovým nábojem [11]. Proto není při praktických úvahách třeba rozlišovat např. mezi křemíkovým povrchem s kladným potenciálem a kladně nabitým křemíkovým povrchem.

Hodnota ζ -potenciálu se samozřejmě mění v závislosti na prostředí, ve kterém se nanočástice nacházejí. Pokud by se v tomto disperzním prostředí například vyskytovaly povrchově aktivní látky, mohly by se na nanočástice chemicky navázat a radikálně změnit vlastnosti koloidního roztoku. V našem případě jsou nanočástice rozptýleny ve vodě, a proto nabývá na důležitosti jiný faktor – míra kyselosti resp. zásaditosti roztoku, která je charakterizována příslušným pH. Změna koncentrace oxoniových iontů (H_3O^+) v disperzním prostředí má totiž podstatný vliv na chemickou rovnováhu koncentrací iontů v okolí nanočástic, a tím výrazně ovlivňuje velikost ζ -potenciálu (Obr. 2.3a). V hodnotě pH, kde je ζ -potenciál nulový, se definuje tzv. izoelektrický bod.

Stabilita suspenzí nanočástic je z velké části ovlivněna právě velikostí ζ -potenciálu. Čím větší bude jeho absolutní hodnota, tím více se budou jednotlivé nanočástice odpuzovat. Pokud bude naopak malá, nebude nic bránit jejich srážení a tvorbě větších celků, tzv. koagulaci. Obecně platí, že se za stabilní považují koloidní roztoky, jejichž ζ -potenciály jsou větší než +30 mV nebo menší než -30 mV [12]. Tento poznatek se v následující části ukázal jako velice důležitý a byl i experimentálně potvrzen.



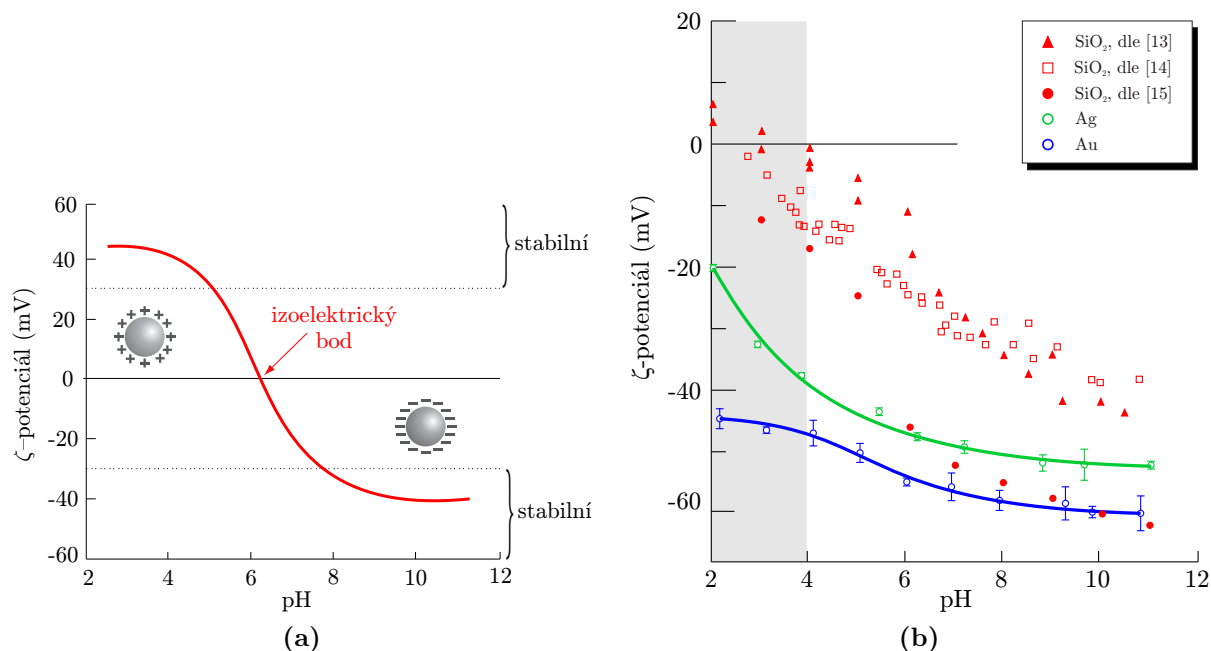
Obr. 2.2: Ilustrační znázornění zlaté nanočástice, iontů v elektrické dvojvrstvě a průběhu potenciálu v jejím okolí. Zlatá nanočástice (oranžová koule, ve výřezu znázorněny atomy zlata a citrátové ionty) je v prostředí obklopena kladnými a zápornými ionty, které okolo ní vytvářejí určité vrstvy (různé odstíny šedé). Na pozadí grafu průběhu potenciálu v okolí nanočástice jsou znázorněny a popsány jednotlivé vrstvy, přičemž na rozhraní těchto vrstev se definují některé významné potenciály – např. ζ -potenciál.

2.3 Adsorpce nanočástic na křemík

Mechanismus adsorpce kovových nanočástic na křemíkový povrch není ve všech svých detailech dodnes zcela přesně znám. Ukazuje se však, že zásadní roli hraje elektrická interakce mezi nanočásticemi a povrchem křemíku. Proto se následující text zabývá vlastnostmi těchto povrchů a možnostmi modifikace jejich elektrických vlastností, což – jak bylo naznačeno v části 2.2 – úzce souvisí s modifikací hodnoty jejich ζ -potenciálu.

Je všeobecně známo, že vlastnosti materiálů se na povrchu mohou velice lišit od vlastností uvnitř, v objemu materiálu. Nejinak je tomu i u křemíku, jehož povrch je za normálních podmínek ve vzduchu i ve vodě pokryt vrstvou nativního oxidu (SiO_2). Tento oxid je téměř vždy na povrchu ukončen silanolovou skupinou (Si-OH). Protonizace resp. deprotonizace této skupiny v závislosti na podmínkách v okolním prostředí dává za vznik elektrické dvojvrstvě a povrch se tak vůči okolí jeví kladně nebo záporně nabitý.

2.3. ADSORPCE NANOČÁSTIC NA KŘEMÍK



Obr. 2.3: a) Závislost ζ -potenciálu na pH okolního prostředí pro hypotetickou nanočástici. Kladnému potenciálu přísluší kladný povrchový náboj a zápornému záporný náboj. Hodnota pH, při které je tento potenciál nulový, se nazývá izoelektrický bod. Koloidní částice, jejichž ζ -potenciál je vyšší než cca +30 mV resp. nižší než -30 mV, jsou obvykle považovány za stabilní – to znamená, že za normálních podmínek nedochází k jejich sedimentaci nebo koagulaci.
 b) Průběh ζ -potenciálu v závislosti na pH pro oxid křemíku a pro zlaté a stříbrné koloidní nanočástice. Data pro SiO₂ dle [13],[14],[15]. Data pro Au i Ag dle [16]. Šedivým pozadím je vyznačena oblast, ve které by mohl mít křemíkový povrch kladný ζ -potenciál.

Bohužel, data o průběhu ζ -potenciálu SiO₂ jako funkce pH se v různých zdrojích liší. To lze přisuzovat závislosti na teplotních výkyvech, skryté závislosti na typu iontů v prostředí [17] nebo experimentálními chybám. Obecný tvar tohoto průběhu je však společný pro všechna měření: ζ -potenciál se ze záporných hodnot blíží k nule pro malé pH, případně může být v silně kyselém prostředí kladný (Obr. 2.3b). Leptání oxidu kyselinou fluorovodíkovou dle [18] odstraňuje silanolové skupiny za vzniku zejména skupiny Si-H, přičemž izoelektrický bod se pak může posouvat k vyšším hodnotám pH. Takto termínovaný povrch zůstává v běžných laboratorních podmínkách prakticky nezoxidovaný až několik desítek minut [19]. I přesto je ale silně reaktivní – během krátkého času se na něj váží atomy z okolního prostředí a na povrchu se mohou objevit různé funkční skupiny (Si-OH, Si-O-, Si-NH₂, Si-O-Si). Stabilita takových povrchů ve vodném prostředí je však stále diskutabilní.

V případě zlatých a stříbrných nanočástic je situace jednodušší v tom smyslu, že díky chemicky navázané citrátové obálce izoelektrický bod nemají – jejich ζ -potenciál je záporný v celém rozsahu hodnot pH a jeho absolutní velikost se s klesajícím pH zmenšuje (Obr. 2.3b). V případě nízkého (kyselého) pH tak mají nanočástice opačný ζ -potenciál než křemíkový povrch a měly by k němu tedy být přitahovány. Na tomto principu je založena depozice kovových nanočástic, která bude experimentálně demonstrována v části 2.5. Při úvahách o adsorpci nanočástic na křemíkový povrch je však vždy třeba brát v úvahu

možnost nestability koloidu v případě příliš malých absolutních hodnot ζ -potenciálu (Obr. 2.3a), což se potvrdilo i v průběhu experimentů (Obr. 2.5 a 2.8a).

2.4 Metodika experimentu

Při experimentech byly používány zlaté a stříbrné koloidní nanočástice z komerčně připravovaných roztoků firmy BB International. Jejich výhoda spočívá v tom, že jsou dostupné v široké škále rozměrů s poměrně malými odchylkami od udávaných středních hodnot. Konkrétně se jednalo o vodné koloidní roztoky nanočástic s nominálním průměrem (v závorce uvedena střední hodnota dle výrobce): 5 (4,8), 10 (9,4), 20 (20,3), 40 (39,4) a 80 (80,7) nm. Výrobce uváděný variační koeficient průměru nanočástic byl pro ty nejmenší < 15 %, pro ostatní < 8 %.

Jejich adsorpce na křemíkový povrch byla studována ponořením různě modifikovaných (leptání, oxidace, lokální oxidace) křemíkových destiček do různě modifikovaných koloidů (pH, kyselina) na různě dlouhý čas. Destičky byly odřezávány z desek fosforem či borem dopovaného monokrystalického křemíku o krystalové orientaci (100) a tloušťce (525 ± 25) μm . Standardně byl na křemíkovém povrchu ponecháván nativní oxid a proběhlo pouze očištění proudem dusíku (N_2). V některých případech byl před ponořením do roztoku oxid z povrchu vzorku odleptán v pufované kyselině fluorovodíkové (Buffered HF, BHF – roztok 38% HF a 40% NH_4F v poměru 1:5). Po skončení depozice byly vzorky opláchnuty v ultračisté vodě a opět očištěny proudem dusíku. Následně bylo zaplnění zkoumáno rastrovacím elektronovým mikroskopem (Scanning Electron Microscope, SEM), případně byly podrobeny další analýze (kapitola 3).

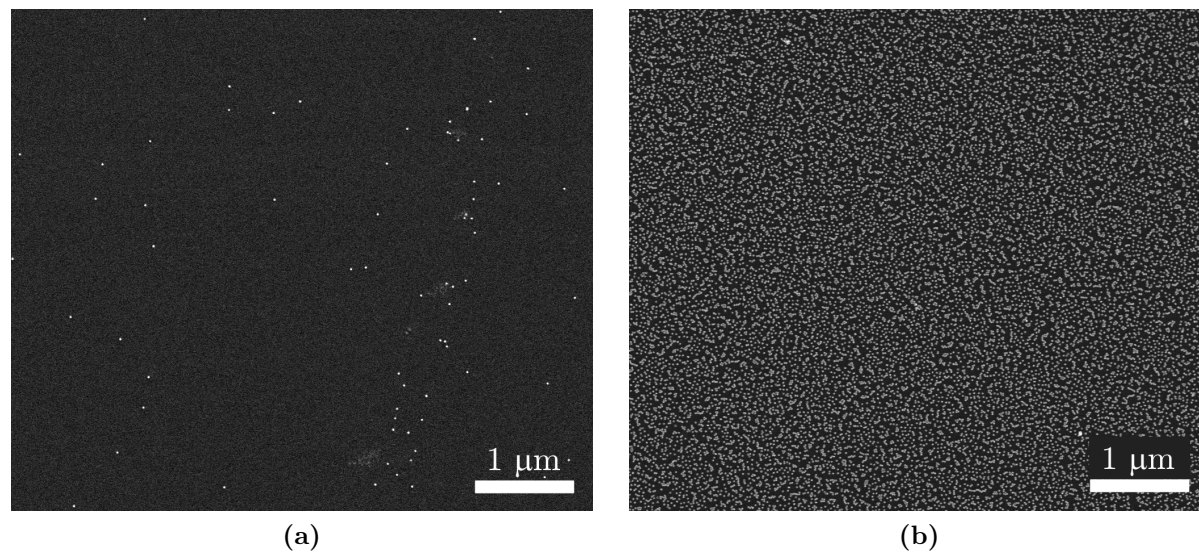
2.5 Experimentální výsledky

Základní motivací pro snahu o zlepšení pokrytí křemíkového povrchu nanočásticemi byl fakt, že po dvouhodinové depozici v originálním roztoku byla hustota pokrytí vzorku (tj. počet částic na ploše μm^2) menší než $1 \mu\text{m}^{-2}$ (viz Obr. 2.4a). To je naprosto nedostačující pro jakákoli optická měření nebo aplikace. Proto bylo přistoupeno k modifikaci roztoků i povrchu vzorku.

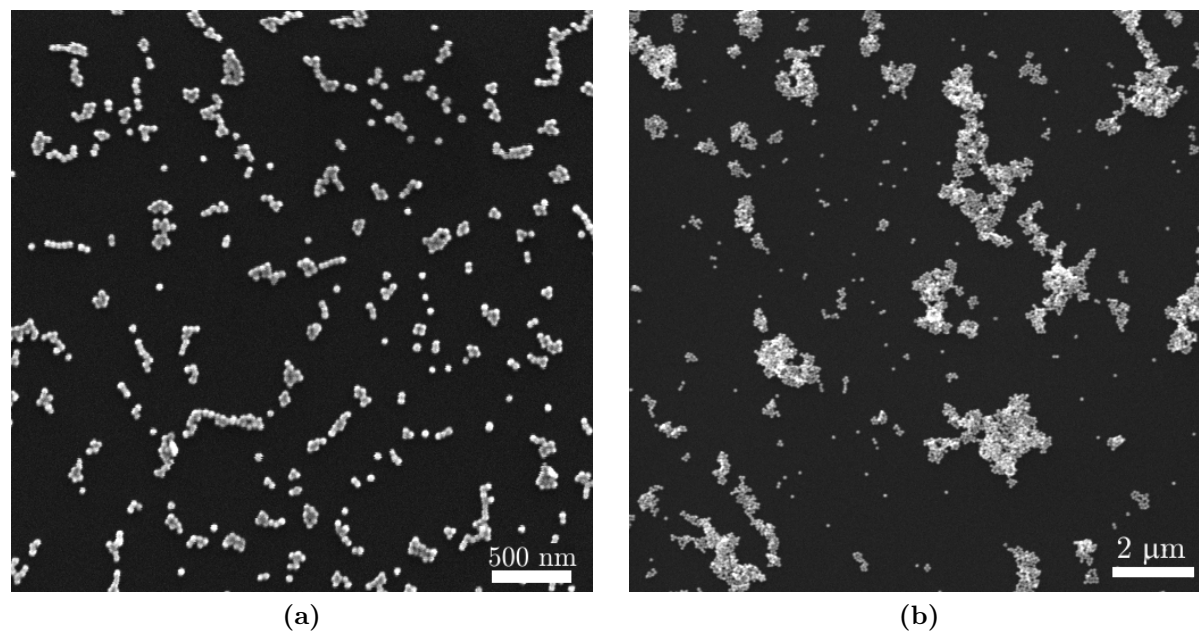
Problémem je, že v příliš kyselém nebo jinak agresivním prostředí jsou nanočástice nestabilní – dochází k jejich shlukování, tvorbě řetězků – i povrch vzorku samotného je narušován leptáním. Pro úspěšnou depozici (tzn. velká hustota pokrytí, stejnoměrně, bez shluků nebo řetězků) je tedy naprosto klíčová správná koncentrace modifikující kyseliny.

Při experimentech se ukázalo, že prakticky vždy má přidání velmi malého množství kyseliny do roztoku pozitivní účinky na zvýšení hustoty pokrytí, ale ne vždy zůstane roztok po modifikaci stabilní (Obr. 2.5). Nakonec byly nalezeny koncentrace i druh kyseliny, která poskytovala uspokojivé výsledky jak z hlediska rovnoměrnosti, tak z hlediska hustoty pokrytí. Jako optimální bylo vyhodnoceno přidání kyseliny fluorovodíkové do roztoku zlatých nanočástic v takovém množství, že její výsledná koncentrace v něm byla 2,5 mM. Menší koncentrace nevedly k uspokojivému pokrytí, při větších se zase deponovaly shluky nanočástic (Obr. 2.5) nebo se zlato z roztoku dokonce úplně vysráželo. Výsledkem této optimalizace bylo, že hustota pokrytí vzrostla oproti depozicím z nemodifikovaného roztoku o více než dva řády (Obr. 2.4b)

2.5. EXPERIMENTÁLNÍ VÝSLEDKY

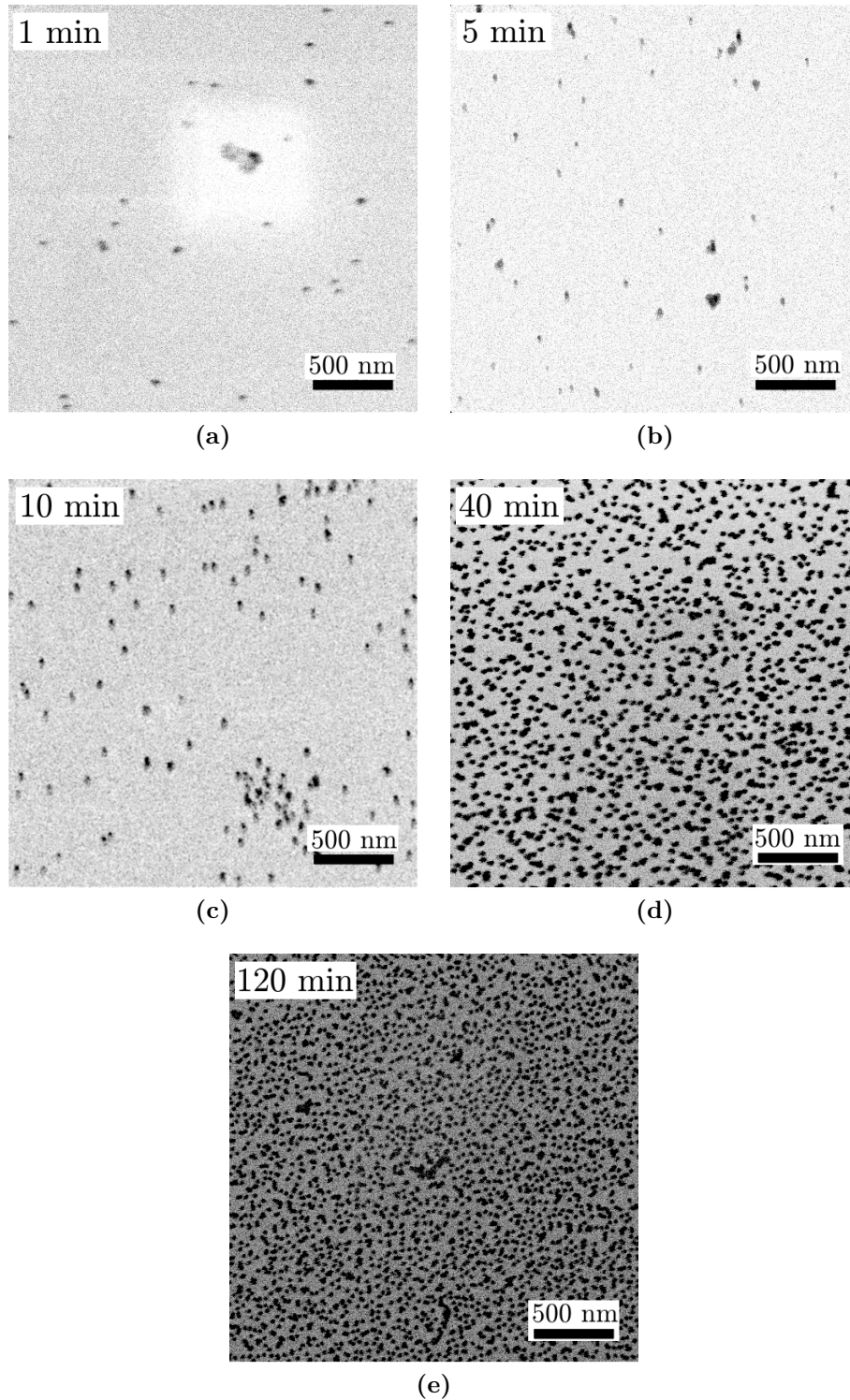


Obr. 2.4: Porovnání důsledků modifikace pH koloidního roztoku kyselinou fluorovodíkovou. Snímky vzorku z SEM po 120 minutách v roztoku se zlatými nanočásticemi o průměru 20 nm.
a) Originální nemodifikovaný roztok, $\text{pH} \cong 5,5$; b) přidána HF, výsledná koncentrace 2,5 mM, $\text{pH} \cong 3,5$.



Obr. 2.5: Nestejnoměrné pokrytí vzorku způsobené nevhodnou koncentrací modifikující kyseliny.
a) Tvorba řetízků (Au, $\varnothing 40$ nm); b) tvorba shluků (Au, $\varnothing 80$ nm).

2. KOVOVÉ NANOČÁSTICE



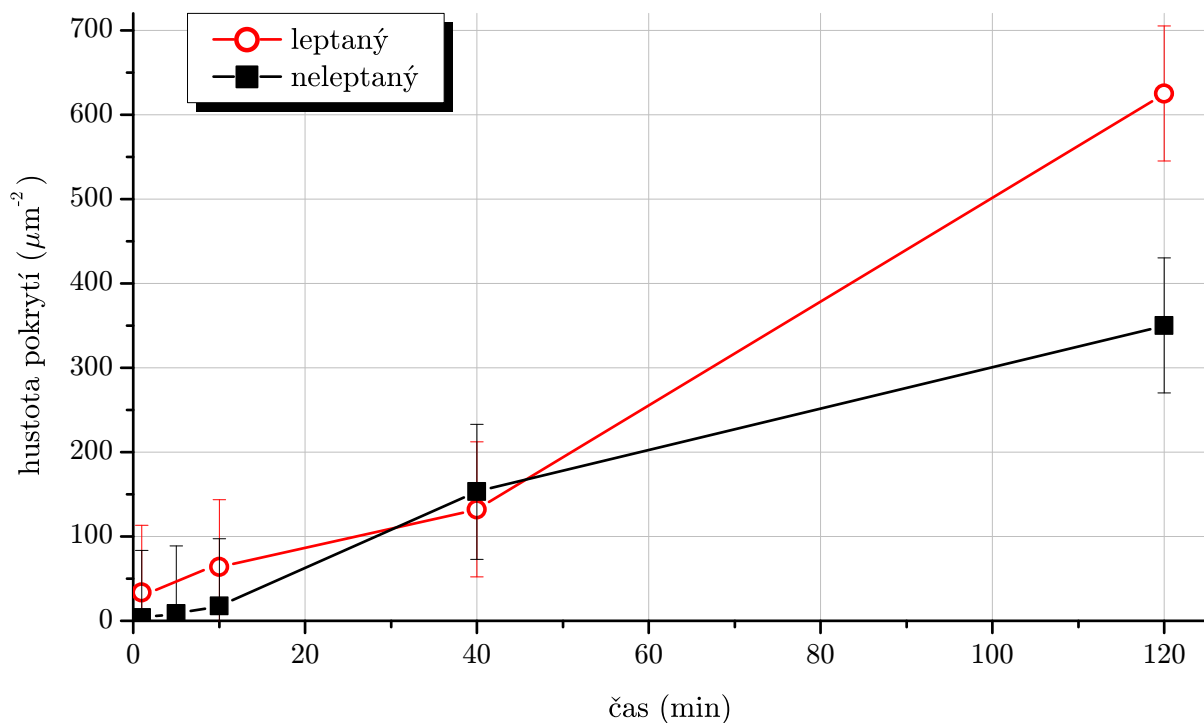
Obr. 2.6: Časový vývoj pokrytí nemoifikovaného křemíkového povrchu při depozici zlatých nanočástic ($\varnothing 20$ nm) z HF-modifikovaného roztoku (2,5 mM). Analýza elektronovým mikroskopem byla prováděna ex-situ, snímky s různou dobou depozice proto odpovídají různým vzorkům. Pro lepší čitelnost byly u všech snímků invertovány barvy.

2.5. EXPERIMENTÁLNÍ VÝSLEDKY

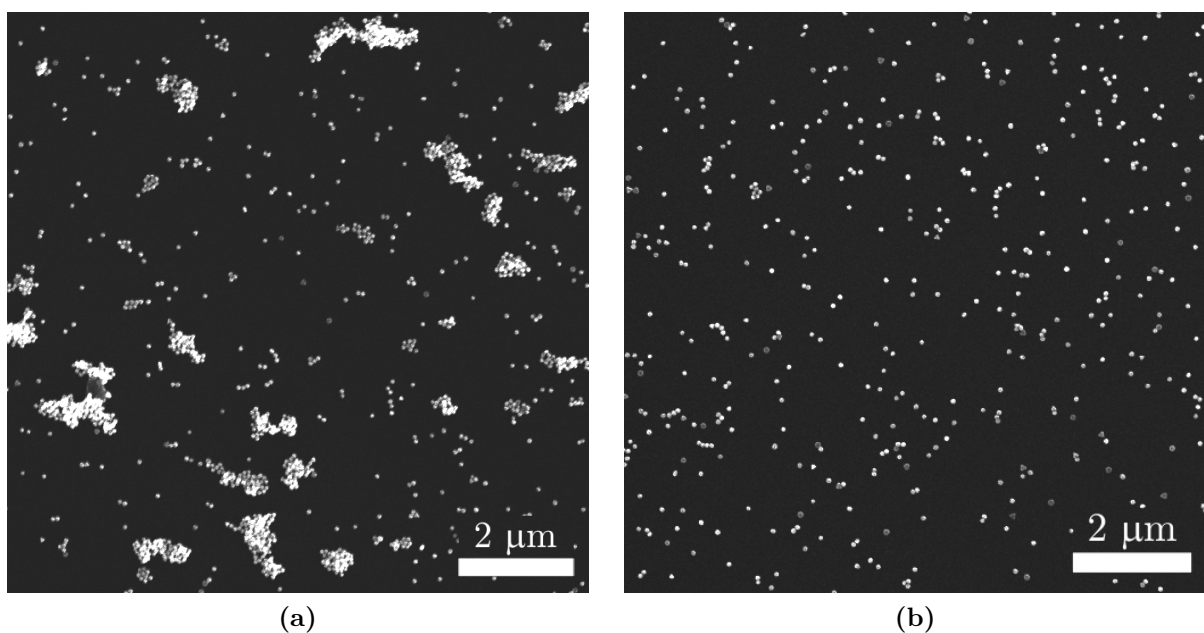
Souběžně s vlivem modifikace roztoků kyselinami byl zjišťován i časový vývoj hustoty pokrytí, aby bylo možné učinit závěr o tom, jaká doba depozice je nejvhodnější k získání co největší koncentrace izolovaných nanočástic na povrchu. Z pozorování vyplynulo, že depozice delší než dvě hodiny již nevedou k výraznému zvýšení hustoty pokrytí a další nanočástice, které se zachytávají na povrch, již začínají vytvářet malé shluky. Proto byla připravena série vzorků, které byly deponovány v HF-modifikovaném roztoku zlatých nanočástic ($\varnothing 20$ nm) po dobu od jedné minuty do dvou hodin. Snímky z pozorování této série v elektronovém mikroskopu jsou uvedeny na Obr. 2.6. Je z nich patrné, že největší hustoty izolovaných nanočástic na povrchu bylo dosaženo při dvouhodinové depozici.

Dále byly testovány důsledky leptání SiO_2 z povrchu křemíku pomocí BHF. Ukázalo se, že i při použití kyselejšího koloidního roztoku nedocházelo na předem leptaném povrchu k aglomeraci nanočástic a hustota pokrytí se takřka zdvojnásobila. Tento fakt by tedy mohl podporovat tvrzení z části 2.3, že izoelektrický bod křemíkového povrchu se leptáním v kyselině fluorovodíkové posouvá k vyšším hodnotám pH. Pro snadnější srovnání s předchozími experimenty byly do grafu na Obr. 2.7 vyneseny časové závislosti hustot pokrytí nanočásticemi, které odpovídají sérii z Obr. 2.6 a stejné sérii pro povrch leptaný v BHF. Na grafu je jasně vidět, že při depozicích kratších než jedna hodina prakticky není rozdíl mezi depozicemi na modifikovaný a nemodifikovaný povrch. Navíc je třeba dodat, že při krátkých depozicích může navíc dojít k nehomogennímu pokrytí povrchu, což je pro další aplikace nežádoucí. U dvouhodinových depozic je však vliv leptání nezanedbatelný a hustota pokrytí výrazně narůstá. Výsledkem je, že kombinací modifikace povrchu a roztoku může být po depozici až 20 % plochy vzorku pokryto izolovanými zlatými nanočásticemi.

Poměrně zajímavé efekty byly pozorovány po depozicích nanočástic o rozměrech větších než 20 nm – konkrétně těch se jmenovitým průměrem 40 nebo 80 nm. Při použití stejných množství kyseliny fluorovodíkové, která se pro modifikaci roztoků osvědčila v případě 20 nm nanočástic, docházelo u nanočástic s větším průměrem k výraznému snížení hustoty pokrytí a vzniku velkých shluků. Tyto nežádoucí jevy se podařilo odstranit nahrazením kyseliny fluorovodíkové kyselinou chlorovodíkovou (HCl). Po nalezení vhodné koncentrace (2,7 mM) se podařilo modifikovat koloidní roztok tak, že se na deponovaném vzorku nenacházely shluky (Obr. 2.8b). Bohužel, dosáhnout takových hustot pokrytí, jako v případě 20 nm nanočástic, se touto metodou nepodařilo dosáhnout. I přesto však byla hustota pokrytí stále minimálně desetkrát větší než po depozici z nemodifikovaných roztoků.



Obr. 2.7: Graf časové závislosti hustoty pokrytí vzorku zlatými nanočásticemi (20 nm) po depozici v HF-modifikovaném roztoku (2,5 mM). Porovnání mezi nemodifikovaným povrchem křemíku s nativním oxidem (černý) a povrchem křemíku leptaným před depozicí 1 min v BHF (červený). Data nejsou fitována, spojovací čáry slouží pouze pro lepší názornost. Chybové úsečky byly určeny standardním způsobem z více měření.

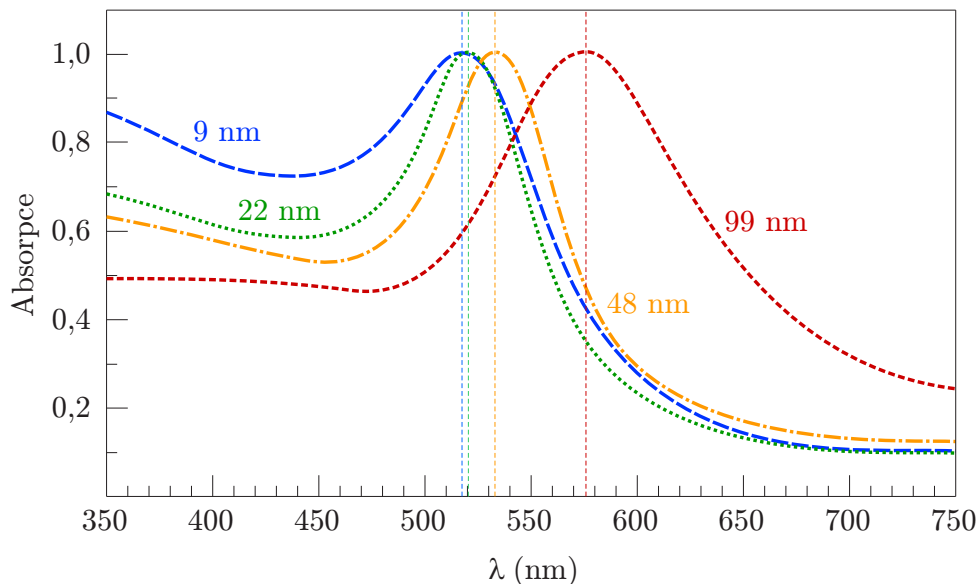


Obr. 2.8: Porovnání vlivu druhu kyseliny použité k modifikaci pH. Snímky vzorku z SEM po 120 minutách v roztoku se zlatými nanočásticemi ($\varnothing 80$ nm) při modifikaci přidáním kyseliny o konečné koncentraci a) HF (2,5 mM) b) HCl (2,7 mM).

3 Optické vlastnosti nanočástic

Jedním z důsledků velmi malých rozměrů kovových nanočástic jsou jejich specifické optické vlastnosti. Kupříkladu zářivé barvy koloidních roztoků zlatých a stříbrných nanočástic jsou způsobeny rezonančně zesílenou absorpcí a rozptylem světla ve viditelné spektrální oblasti. Příčinou této rezonance je dopadajícím elektromagnetickým vlněním indukované vybuzení kolektivních oscilací vodivostních elektronů v kovových nanočásticích [20]. Tyto rezonance se nazývají lokalizované povrchové plasmony (často jen lokalizované plasmony) právě proto, že se na rozdíl od jiných kolektivních oscilací elektronů nemohou šířit materiálem, ale jsou lokalizovány v malém objemu nanočástic [21].

Již v roce 1908 podal Gustav Mie vysvětlení rozptylu světla na kulových částicích. Z ní vyplývá, a i v experimentech se ukazuje, že vlnová délka, při které dochází k absorpci, vykazuje s rostoucím rozměrem částic rudý posuv (Obr. 3.1).



Obr. 3.1: Absorpční spektra koloidních roztoků zlatých nanočástic vykazují s rostoucím průměrem rudý posuv. Data dle [20].

Jedním z cílů této práce bylo právě takové charakteristické efekty pozorovat při optických měřeních na vzorcích pokrytých kovovými nanočásticemi. Aby bylo možné taková měření dobře popsat, je v několika následujících částech poskytnut potřebný teoretický základ.

3.1 Šíření světla v disperzním prostředí

Z Maxwellových rovnic vyplývá, že světlo se v prostředí bez volných nábojů a proudů může šířit ve formě rovinných elektromagnetických vln, přičemž elektrická intenzita \mathbf{E} , magnetická indukce \mathbf{B} i směr šíření $\hat{\mathbf{k}}$ jsou vzájemně ortogonální. Protože jsou velikosti amplitud obou polí pevně svázány rychlostí světla ve vakuu ($E = cB$) a většina detektorů včetně lidského oka reaguje na elektrickou složku světelných vln, nebudeme se v dalším textu magnetickou složkou zabývat.

Světelnou vlnu šířící se s časem t v kladném směru osy z lze popsat vztahem

$$\mathbf{E}(z, t) = \mathbf{E}_0 \sin(kz - \omega t + \phi), \quad (3.1)$$

kde k je vlnové číslo ($k = 2\pi/\lambda$), ω je úhlová frekvence vlny ($\omega = 2\pi f$) a ϕ je počáteční fáze. Protože je výhodné k popisu optických vlastností využívat komplexních čísel, bude lepší zapsat vlnu (3.1) v komplexním oboru:

$$\mathbf{E}(z, t) = \text{Re} \left[\tilde{\mathbf{E}}_0 e^{i(kz - \omega t)} \right]. \quad (3.2)$$

Amplituda $\tilde{\mathbf{E}}_0$ je obecně komplexní vektor, protože nese i informaci o počáteční fázi ϕ elektrické intenzity. Pro jednoduchost nebude v dalším textu to, že jde o reálnou část, explicitně zdůrazňováno.

Pokud světelná vlna o vlnové délce λ_0 přejde z vakua do neabsorbujícího prostředí, změní se rychlost jejího šíření v . Přesněji řečeno poklesne vzhledem k rychlosti ve vakuu c v poměru, který je dán indexem lomu prostředí n

$$v = \frac{c}{n}. \quad (3.3)$$

Protože frekvence vlnění f je na prostředí nezávislá, ve stejném poměru se zkrátí i vlnová délka světla

$$\lambda = \frac{\lambda_0}{n}. \quad (3.4)$$

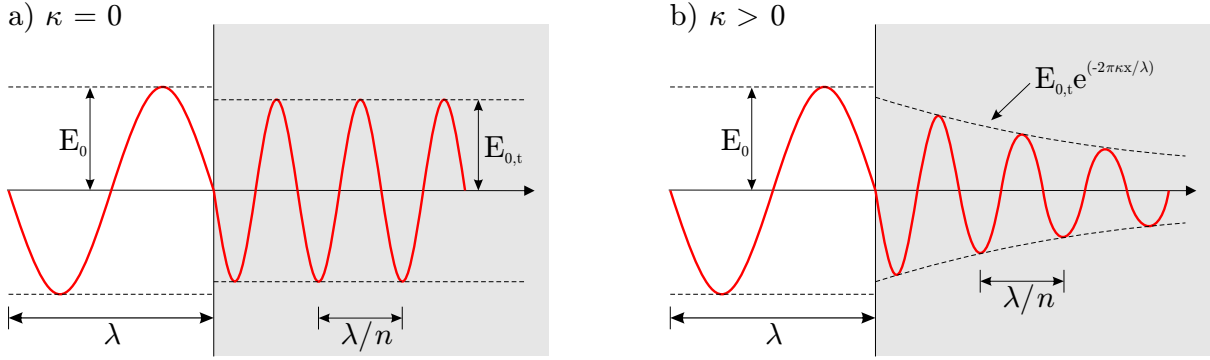
Tato skutečnost je znázorněna na Obr. 3.2a, spolu se snížením amplitudy $E_{0,t}$, které se díky odrazu na rozhraní může obecně projevit. Rovnice vlny pak v takovém prostředí nabývá tvaru

$$\mathbf{E}(z, t) = \tilde{\mathbf{E}}_{0,t} e^{i(k_n z - \omega t)} = \tilde{\mathbf{E}}_{0,t} \exp \left[i \left(\frac{2\pi n}{\lambda} z - \omega t \right) \right]. \quad (3.5)$$

Pokud se však světlo pohybuje v silně absorbujícím prostředí, samotný index lomu n k jeho popisu nestačí. Proto se zavádí index absorpce κ (někdy též nazývaný extinkčním koeficientem) a definuje tzv. komplexní index lomu

$$\tilde{N} \equiv n + i\kappa. \quad (3.6)$$

3. OPTICKÉ VLASTNOSTI NANOČÁSTIC



Obr. 3.2: Schematické znázornění šíření světelné vlny s vlnovou délkou λ a amplitudou elektrické intenzity E_0 z vakua a) do neabsorbujícího prostředí (index lomu n , index absorpce $\kappa = 0$), b) do absorbujícího prostředí (index lomu n , index absorpce $\kappa > 0$). Skok ve velikosti amplitudy na rozhraní znázorňuje možnost odrazu světla. Je vidět, že nenulový index absorpce způsobuje exponenciální útlum amplitudy světelné vlny. (Podle [22]).

Když takto definovaný komplexní index lomu dosadíme do rovnice 3.5, získáme rovnici vlny, která v absorbujícím prostředí vykazuje exponenciální pokles amplitudy (Obr. 3.2b)

$$\mathbf{E}(z, t) = \tilde{\mathbf{E}}_{0,t} \exp \left[i \left(\frac{2\pi\tilde{N}}{\lambda} z - \omega t \right) \right] = \tilde{\mathbf{E}}_{0,t} \exp \left(-\frac{2\pi\kappa}{\lambda} z \right) \exp \left[i \left(\frac{2\pi n}{\lambda} z - \omega t \right) \right]. \quad (3.7)$$

Z řešení Maxwellových rovnic resp. vlnové rovnice elektromagnetického vlnění vyplývá vztah mezi indexem lomu a dielektrickou funkcí $\tilde{\epsilon}$ [23]:

$$\tilde{\epsilon} = \epsilon_1 + i\epsilon_2 \equiv \tilde{N}^2. \quad (3.8)$$

Z něj lze pak jednoduše vyjádřit, jak závisí jednotlivé složky $\tilde{\epsilon}$ na složkách \tilde{N} :

$$\epsilon_1 = n^2 - \kappa^2, \quad (3.9a)$$

$$\epsilon_2 = 2n\kappa. \quad (3.9b)$$

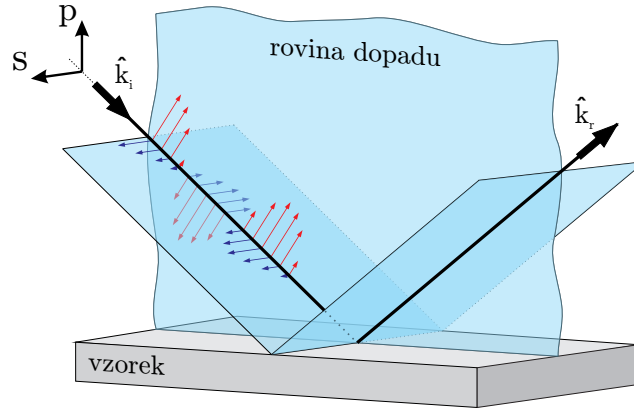
Stejným způsobem lze nalézt i vztahy pro jednotlivé složky komplexního indexu lomu:

$$n = \sqrt{\frac{\sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} + \epsilon_1}{2}}, \quad (3.10a)$$

$$\kappa = \sqrt{\frac{\sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} - \epsilon_1}{2}}. \quad (3.10b)$$

3.2 Odraz světla

Měření optických vlastností vzorků většinou zahrnuje odraz světla od nějakého rozhraní. Aby se dal takový jev dobře popsat, je užitečné zavést určité vztažné roviny. V případě, že světlo dopadá na rozhraní dvou prostředí, část se ho odráží a část vstupuje do prostředí (lom), přičemž všechny tři paprsky – dopadající $\hat{\mathbf{k}}_i$, odražený $\hat{\mathbf{k}}_r$ i lomený $\hat{\mathbf{k}}_t$ – leží v jedné rovině, tzv. rovině dopadu. Vektor intenzity elektrického pole se pak v takovém případě rozkládá do složky kmitající v rovině dopadu, která se značí E^p (z něm. parallel), a do složky kmitající kolmo na ni, která se značí E^s (z něm. senkrecht) – viz Obr. 3.3.



Obr. 3.3: Orientace významných rovin při popisu dopadu světla na rozhraní. Dopadající ($\hat{\mathbf{k}}_i$) a odražený ($\hat{\mathbf{k}}_r$) paprsek určují rovinu dopadu. Kmitající vektor elektrické intenzity se pak rozkládá do p složky (červená), která je s rovinou dopadu rovnoběžná, a s složky (modrá), která je na ni kolmá.

Z hraničních podmínek kladených na vektory elektrického a magnetického pole na rozhraní dvou polonekonečných prostředí (s indexy lomu n_1 a n_2) vyplývají tzv. Fresnelovy koeficienty odrazivosti. Jsou to velice důležité vztahy, které svazují poměr amplitud s a p složek intenzity elektrického pole odražené a dopadající vlny (odvození je např. v [24]):

$$r^p = \frac{E_r^p}{E_i^p} = \frac{n_1 \cos \varphi_t - n_2 \cos \varphi_i}{n_1 \cos \varphi_t + n_2 \cos \varphi_i}, \quad r^s = \frac{E_r^s}{E_i^s} = \frac{n_1 \cos \varphi_i - n_2 \cos \varphi_t}{n_1 \cos \varphi_i + n_2 \cos \varphi_t}, \quad (3.11)$$

kde φ_i a φ_t jsou po řadě úhly dopadu a lomu.

V obecném případě se uvažuje i absorbuující prostředí a oba indexy lomu se nahrazují jejich komplexními variantami, přičemž i Fresnelovy koeficienty jsou pak komplexní. Potom lze těmito koeficienty navíc popisovat i případy, kdy se světlo neodráží na rozhraní poloprostorů, nýbrž dopadá na vícevrstvý materiál – typicky například na křemíkovou desku pokrytou tenkou vrstvou nativního oxidu. Protože každé komplexní číslo lze s pomocí Eulerova vzorce převést do tzv. goniometrického vztahu, tak i komplexní Fresnelovy koeficienty mohou mít tvar

$$\tilde{r}^p = |r^p| e^{i\delta_{rp}}, \quad \tilde{r}^s = |r^s| e^{i\delta_{rs}}, \quad (3.12)$$

z kterého je velice dobře patrné, že odraz na takovém rozhraní mění obecně amplitudu (část $|r^{p/s}|$) i fázi (část $e^{i\delta_{rp/rs}}$) světelné vlny.

3.3 Polarizace světla

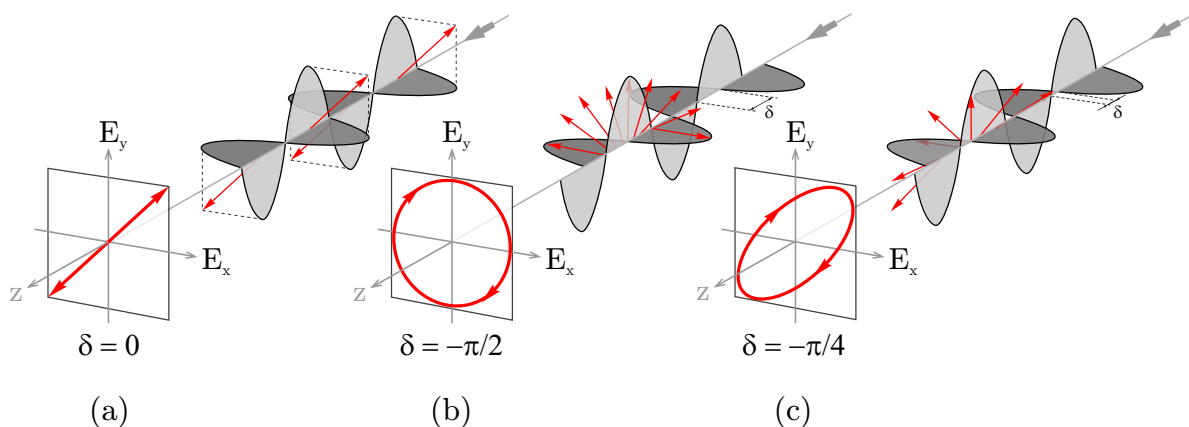
Světelné vlny, které mají vektor elektrické intenzity orientován do určitého směru, se nazývají polarizované. Například v případě světelné vlny z rovnice (3.1) bude vektor \mathbf{E} vždy kmitat v rovině xy , a lze ho tedy rozložit do dvou složek, které kmitají nezávisle na sobě

$$E_x = E_{0,x} \sin(kz - \omega t + \phi), \quad (3.13a)$$

$$E_y = E_{0,y} \sin(kz - \omega t + \phi + \delta). \quad (3.13b)$$

Tyto dvě složky monochromatické vlny sice kmitají se stejnou frekvencí, mohou se však lišit amplitudou i vzájemným fázovým posuvem δ .

Pokud mají obě složky stejnou amplitudu ($E_{0,x} = E_{0,y}$) a jejich fázový rozdíl je roven nule, jsou vždy ve fázi a maximum jedné tedy nastává současně s maximem druhé. Výsledný vektor pak vždy leží na přímce, jejíž sklon je dán poměrem amplitud – hovoříme o lineární polarizaci (Obr. 3.4a). V případě, kdy je fázový rozdíl složek se stejnou amplitudou roven $\pm\pi/2$, mluvíme o tzv. kruhové polarizaci (Obr. 3.4b). Nejobecnějším případem polarizace světla je pak tzv. eliptická polarizace, kdy se konec vektoru intenzity elektrického pole pohybuje v průmětu do roviny xy po elipse (Obr. 3.4c).



Obr. 3.4: Schematické znázornění lineární polarizace ($\delta = 0$), pravotočivé kruhové polarizace ($\delta = -\pi/2$) a eliptické polarizace ($\delta = -\pi/4$) světelné vlny, která se šíří ve směru kladné osy z . (Podle [22]).

3.4 Spektroskopická elipsometrie

Elipsometrie je metoda optické analýzy vlastností povrchů a tenkých vrstev, která je založena na sledování změn polarizace světla po jeho odrazu od rozhraní. Při něm se mění amplituda i fáze složky E^s obecně jinak než u složky E^p a lineárně polarizované světlo se v důsledku toho po odrazu obecně mění na elipticky polarizované (odtud také pochází název elipsometrie). Při měření je pak možné získat informaci o povrchových vrstvách, jejichž tloušťky jsou menší než vlnová délka použitého světla. Elipsometrie tak na rozdíl od většiny optických metod není limitována difrakcí a může dosáhnout vertikálního rozlišení v řádu desetin nanometru [22].

Změna amplitud s a p složek vektoru elektrické intenzity se charakterizuje pomocí parametru ψ , jehož tangens udává poměr amplitud komplexních koeficientů odrazivosti pro tyto složky.

$$\operatorname{tg} \psi = \frac{|r^p|}{|r^s|}. \quad (3.14)$$

Pokud označíme fázový rozdíl obou složek před odrazem jako δ_1 , a jejich fázový rozdíl po něm jako δ_2 , pak parametr Δ , který udává změnu jejich fázového rozdílu, můžeme definovat jako

$$\Delta = \delta_1 - \delta_2. \quad (3.15)$$

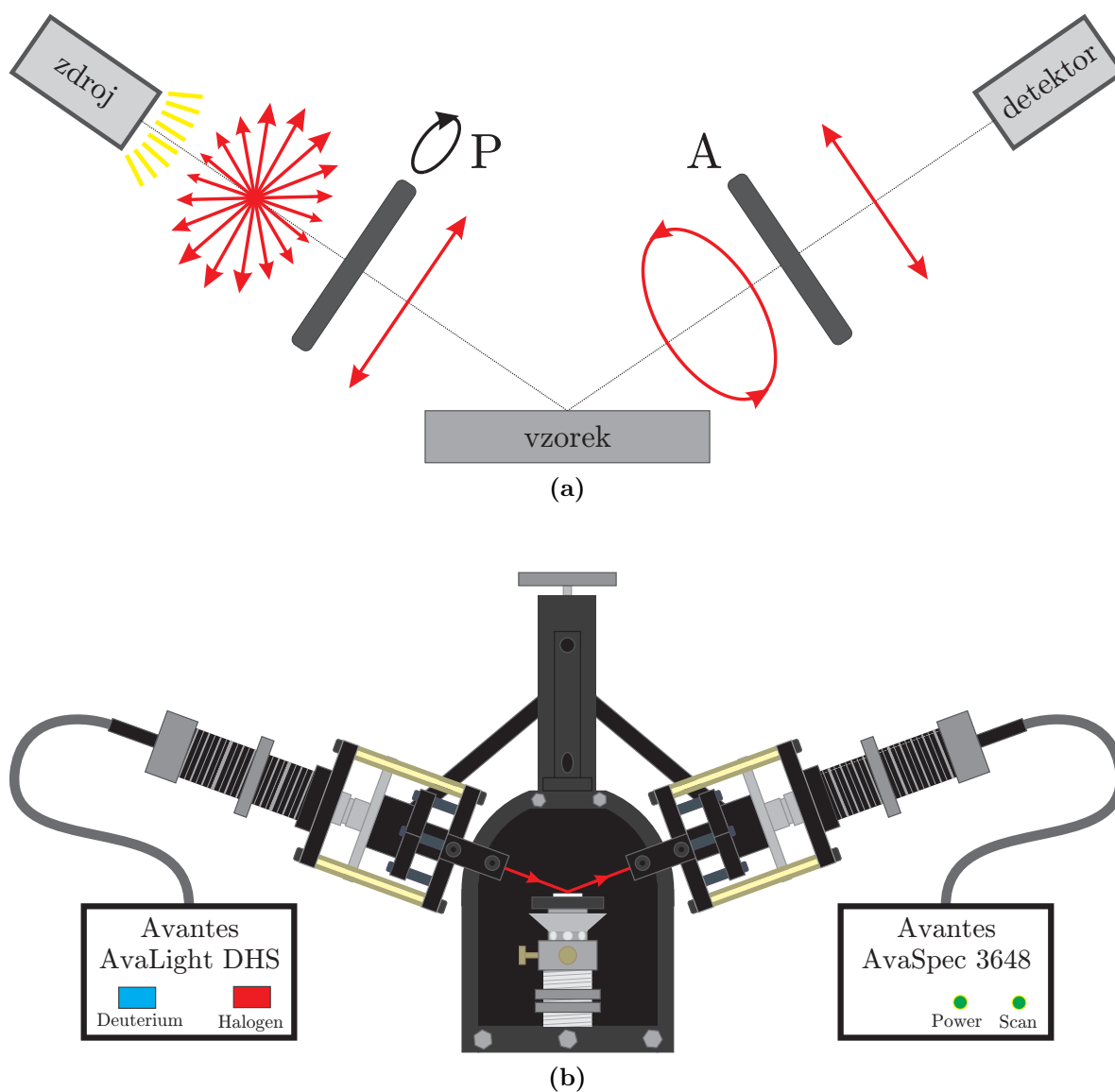
Výstupem z elipsometrického měření jsou vždy tyto dva parametry, resp. jejich závislost na úhlu dopadu, úhlu analyzátoru a vlnové délce. Z nich je potom možné vypočítat například tloušťku vrstvy, na které došlo k odrazu, její dielektrickou funkci či jiné optické konstanty.

Pokud jsou tato měření prováděna pouze pro jednu vybranou vlnovou délku, jde o tzv. jednovlnnou elipsometrii. Ta našla uplatnění zejména v technické praxi. Spektroskopická elipsometrie – tedy měření spektrální závislosti Ψ a Δ – zůstává doménou spíše vědeckých laboratoří [25] a bude používána i v této práci.

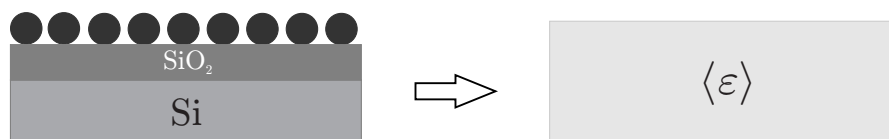
Existuje mnoho experimentálních uspořádání elipsometru, přičemž se mezi sebou liší přesností, jednoduchostí ovládání i finančními náklady na konstrukci. Elipsometrická měření v rámci této práce byla prováděna na spektroskopickém elipsometru Ústavu fyziky kondenzovaných látek Přírodovědecké fakulty Masarykovy univerzity. Ten má uspořádání: zdroj světla – rotující polarizátor – vzorek – analyzátor – detektor (Obr. 3.5). Jeho výhodou je jednoduché provedení a absence chromatických vad, nevýhodou je větší chyba měření v případech, kdy se parametr Δ blíží k 0° , resp. 180° .

Jako zdroj bílého nepolarizovaného světla byl používán Avantes AvaLight DHS 2000 s deuteriovou (215–400 nm) a halogenovou (360–1500 nm) výbojkou. Z něj bylo světlo vedeno optickým vláknem k otočnému polarizátoru (jednopaprskový hranolový), přičemž úhel jeho natočení P byl ovládán krokovým motorkem. Lineárně polarizované světlo z polarizátoru pak dopadalo na vzorek a po odrazu vstupovalo již s eliptickou polarizací do analyzátoru s pevným úhlem natočení A . Úhel dopadu na vzorek φ_i bylo možné měnit nastavovacím šroubem, který svíral nebo rozvíral obě ramena elipsometru. Analyzátor propouští pouze složku světelné vlny ve směru, který je přesně dán úhlem A , a opět tak vytváří lineárně polarizované světlo. Spektrální závislost intenzity světla, které prošlo analyzátozem, byla snímána pomocí spektrometru Avantes AvaSpec 3648 (350–950 nm) a dále zpracovávána v připojeném počítači.

3. OPTICKÉ VLASTNOSTI NANOČÁSTIC



Obr. 3.5: a) Schéma uspořádání spektroskopického elipsometru v uspořádání s rotujícím polarizátorem. Nepolarizované světlo ze zdroje prochází přes rotující polarizátor P, odráží se od vzorku a stává se elipticky polarizovaným, prochází přes pevný analyzátor A a dopadá na detektor; b) náčrt elipsometru Ústavu fyziky kondenzovaných látek PřF MUNI.



Obr. 3.6: Nahrazení vzorku se složitou povrchovou strukturou, která je tvořena různými materiály s různými optickými konstantami, jednou polonekonečnou vrstvou s tzv. pseudodielektrickou funkcí $\langle \epsilon \rangle$.

3.5 Zpracování elipsometrických dat

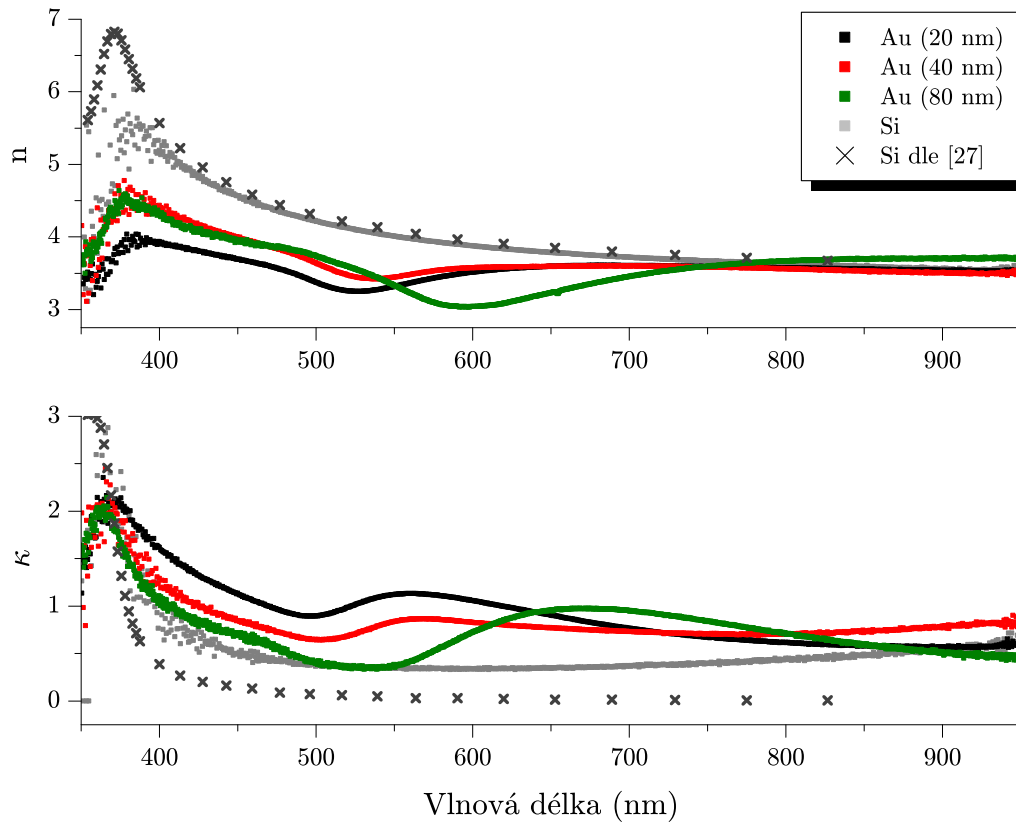
Matematickým zpracováním (viz např. [22],[26]) informace o úhlu analyzátoru A , časové závislosti úhlu polarizátoru $P(t)$ a časové resp. spektrální závislosti intenzity světla v detektoru $I(\lambda, t)$, jsme schopni určit parametry ψ a $\cos \Delta$, které charakterizují změnu polarizace. Dalším krokem je pak hledání teoretického modelu, jemuž odpovídající závislosti parametrů ψ a Δ nejlépe vystihují ty experimentálně určené. Tomuto procesu se říká fitování. Spočívá v kombinaci znalostí fyzikálních vlastností daného vzorku (např. tloušťka vrstev) a numerických metod hledání ostatních parametrů teoretického modelu (např. dielektrická funkce materiálu) takovým způsobem, aby se minimalizovala odchylka modelu příslušejících parametrů od těch naměřených.

V případě vzorků s kovovými nanočásticemi na křemíkovém povrchu je však takový proces velice obtížný a vyžaduje hluboké znalosti této problematiky. Samotná elipsometrická spektra nejsou pro účely této práce případě příliš názorná, a proto je z nich vypočtena tzv. pseudodielektrická funkce $\langle \tilde{\epsilon} \rangle$. Složitý model, který by vystihoval všechny aspekty (multivrstvého) povrchu pokrytého kovovými nanočásticemi, je v tomto případě nahrazen modelem jedné polonekonečné vrstvy s komplexní dielektrickou funkcí $\langle \tilde{\epsilon} \rangle$ (viz Obr. 3.6). Z ní je pak možné dle rovnice 3.10 jednoduše určit komplexní index lomu či jiné optické konstanty příslušející takové vrstvě.

3.6 Výsledky elipsometrických měření

Vzorky se zlatými nanočásticemi různých rozměrů, jejichž příprava byla popsána v části 2.4, byly po zobrazení v SEM měřeny na elipsometru. V případech, kdy nebyly vzorky pokryté nanočásticemi dostatečně hustě, byly naměřené optické vlastnosti prakticky totožné s vlastnostmi křemíkového substrátu. Až při pokrytích alespoň řádově v jednotkách procent povrchu byl ve spektrech dielektrických funkcí pozorován signál příslušející zlatým nanočásticím. S takovými vzorky pak byla prováděna elipsometrická měření při různých úhlech dopadu i pro různé úhly natočení analyzátoru. Z takto naměřených dat byly vypočteny pseudodielektrické funkce příslušných vzorků, jim odpovídající komplexní indexy lomu a ty byly mezi sebou porovnávány. Skutečný index lomu by totiž měl být vlastností materiálu a neměl by tedy záviset na úhlu dopadu.

Spektra komplexního indexu lomu, která dobře reprezentovala vzorky pokryté nanočásticemi s daným rozměrem, jsou vynesena na Obr. 3.7. Z porovnání s komplexním indexem lomu čistého křemíkového substrátu (z měření i dle literatury) je vidět, že se v oblasti vlnových délek 500–700 nm objevuje zřetelný nárůst absorpce, za který je s největší pravděpodobností odpovědná vrstva nanočástic. Navíc lze u větších nanočástic pozorovat jistý posuv absorpční hrany k větším vlnovým délkám.



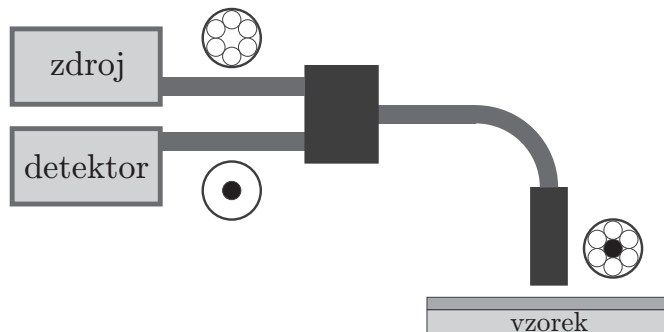
Obr. 3.7: Závislost reálné a imaginární části komplexního indexu lomu odpovídající pseudodielektrické funkci vzorků se zlatými nanočásticemi různých rozměrů. Do grafu je navíc vyneseno index lomu čistého křemíkového substrátu určený z měření a literatury (dle [27]).

3.7 Reflexní spektroskopie

Další užitečnou metodou analýzy optických vlastností je reflexní spektrometrie neboli reflektometrie, která je založena na spektrálním měření intenzity světla odraženého od zkoumaného vzorku. Poměr takto změřené intenzity k intenzitě dopadajícího světla se nazývá absolutní odrazivost. Ta v sobě obsahuje informaci o optických konstantách i tloušťce vrstev, na kterých došlo k odrazu. Protože je ale velice obtížné změřit intenzitu světla před dopadem na vzorek, v drtivé většině uspořádání se určuje tzv. relativní odrazivost – poměr intenzity světla odraženého od zkoumaného vzorku k intenzitě „stejného“ světla odraženého od nějakého známého vzorku (standardu) [25]. Z té jsme schopni absolutní odrazivost vzorku dopočítat, pokud známe absolutní odrazivost standardu. Ta může být určena jinou metodou a uvedena v literatuře.

Měření spekter odrazivosti probíhala na vláknovém reflektometru Ústavu fyzikálního inženýrství Fakulty strojního inženýrství VUT v Brně (Obr. 3.8). Jako zdroj světla byl použit Avantes DH2000, který byl vybaven halogenovou a deuteriovou výbojkou. Z něj bylo světlo vedeno šesti optickými vlákny ke vzorku, na něm se odrazilo, dopadlo do snímacího vlákna a šířilo se jím až do detektoru. Tím byl spektrometr Avantes SD2000, jehož signál byl dále zpracováván v počítači.

3.8. VÝSLEDKY MĚŘENÍ ODRAZIVOSTI

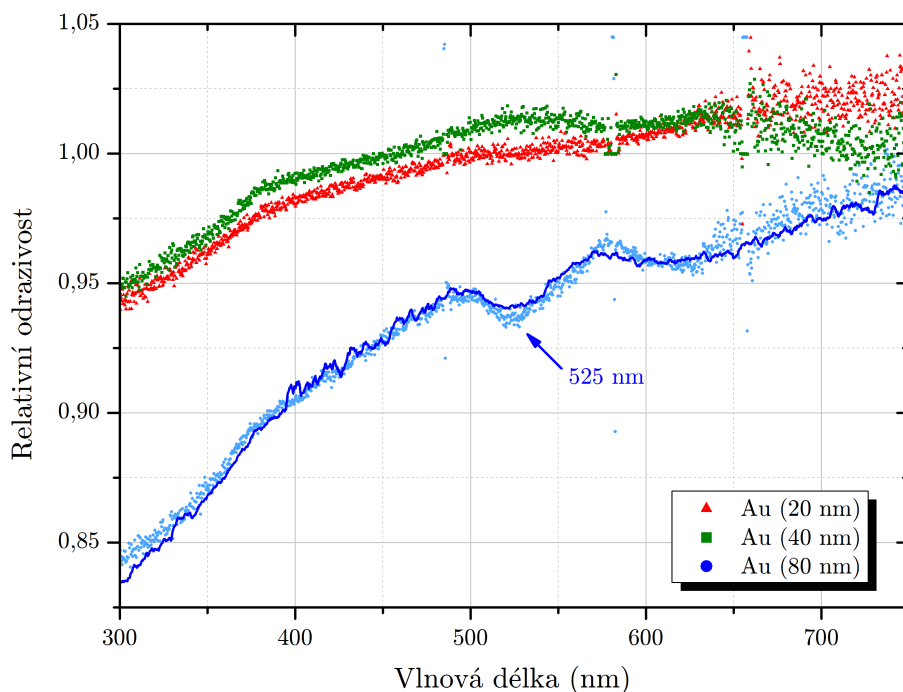


Obr. 3.8: Schéma vláknového reflektometru na Ústavu fyzikálního inženýrství. Světlo ze zdroje se šíří šesti optickými vlákny (prázdné kružnice), odráží se od vzorku a dopadá do sběrného vlákna (černý kruh), jímž je vedeno do detektoru. (Podle [28].)

3.8 Výsledky měření odrazivosti

Podobně jako u elipsometrických měření by se dalo fitování experimentálních dat provádět i v případě reflektometrie. Pro účely této práce bylo však dostačující použít spektra relativní odrazivosti vůči křemíkovému substrátu. Pokud totiž odrazivost vzorku s nanesenými nanočásticemi poklesla relativně vůči vzorku bez nanočástic (substrátu), muselo dojít v dané oblasti vlnových délek ke zvýšení absorpce a rozptylu světla.

Vzorky, které byly připraveny způsobem popsáním v části 2.5 a změřeny na elipsometru (část 3.6), byly následně podrobeny měření odrazivosti. Výsledky spektrální závislosti relativní odrazivosti jsou vyneseny na Obr. 3.9.



Obr. 3.9: Spektra relativní odrazivosti vůči křemíkovému substrátu pro vzorky pokryté zlatými nanočásticemi o rozměrech 20, 40 a 80 nm. U těch největších byl pozorován výrazný pokles v odrazivosti v okolí vlnové délky 525 nm.

3. OPTICKÉ VLASTNOSTI NANOČÁSTIC

V případě vzorků se zlatými nanočásticemi o průměru 20 a 40 nm byl v oblasti vlnových délek 300–500 nm pozorován velice slabý pokles odrazivosti. Na delších vlnových délkách byla odrazivost vzorků prakticky totožná s křemíkovým substrátem. Žádné absorpční efekty tak ve spektrech odrazivosti těchto vzorků nebyly pozorovány, ačkoli byly vzorky pokryty velice hustě a i v elipsometrických spektrech se určitý signál objevil (viz Obr. 3.7).

Úspěšnější bylo měření odrazivosti u vzorků pokrytých 80 nm nanočásticemi. Odrazivost poklesla vůči samotnému substrátu v celé oblasti vlnových délek, ve kterých měření probíhalo, a v blízkosti vlnové délky 525 nm se navíc objevil výraznější pokles odrazivosti, který zřejmě odpovídal absorpčními píky nanočástic.

4 Závěr

Tato bakalářská práce se zabývala depozicí kovových nanočástic na křemíkový povrch a výzkumem jejich optických vlastností. Prvním cílem bylo modifikovat koloidní roztoky s nanočásticemi nebo křemíkový povrch takovým způsobem, aby se zvýšila hustota pokrytí vzorku těmito nanočásticemi a přitom nedocházelo k jejich aglomeraci. Následně bylo přistoupeno k měření optických vlastností tímto způsobem připravených vzorků.

V úvodu druhé kapitoly byl nejprve podán teoretický základ nutný ke studiu nanočástic a popsány významné faktory ovlivňující jejich adsorpci na křemíkový povrch. Následoval podrobný popis experimentů se zlatými koloidními nanočásticemi. Při nich se osvědčila modifikace těchto roztoků kyselinami HF a HCl. Byly nalezeny optimální koncentrace těchto kyselin v roztocích, což vedlo k 10- až 100násobnému nárůstu hustoty pokrytí vzorků nanočásticemi oproti depozicím z nemodifikovaných roztoků. Nejlepších výsledků bylo dosaženo se zlatými nanočásticemi o průměru 20 nm. Větší nanočástice mají silnější tendence ke shlukování a celkové pokrytí povrchu při optimalizovaném procesu tak bylo nižší. Dále se ukázalo, že leptání křemíkového povrchu v BHF před samotnou depozicí zlepšuje jeho vlastnosti, a tak se hustota pokrytí navyšuje přibližně dvojnásobně oproti neleptanému povrchu. U některých vzorků bylo kombinací leptání povrchu a úpravy roztoku dosaženo zaplnění až dvaceti procent povrchu nanočásticemi o průměru 20 nm. Potvrdily se tak hypotézy předložené v teoretické části a byly získány znalosti potřebné k přípravě vzorků dostatečně pokrytých nanočásticemi, tzn. vzorků vhodných pro měření jejich optických vlastností.

Ve třetí kapitole byly krátce předvedeny zajímavé optické vlastnosti kovových nanočástic. Dále byl poskytnut základní teoretický aparát potřebný pro porozumění pojmům a metodám používaným při zkoumání těchto vlastností. Z experimentálních metod byly představeny dvě – spektroskopická elipsometrie a reflektometrie. S pomocí těchto metod byly zkoumány vzorky připravené na základě znalostí získaných v první části práce. U zlatých nanočástic několika rozměrů byly vždy nejméně jednou metodou potvrzeny očekávané efekty, tedy absorpce části elektromagnetického vlnění na frekvencích odpovídajících plazmonové rezonanci a posun těchto frekvencí s velikostí nanočástic.

V práci jsou popsány pouze výsledky experimentů se zlatými nanočásticemi, souběžně však bylo získáno menší množství dat o stříbrných nanočásticích. Depozice stříbrných nanočástic se řídí stejnými pravidly jako u zlata, zatím se však nepodařilo připravit vzorky s pokrytím dostatečným pro optická měření. Další experimenty se zaměří právě na stříbrné nanočástice a také na využití nanočástic pro růst nanovláken. Stávající aparatura po menších úpravách umožňuje in-situ měření pomocí spektroskopické elipsometrie, výsledky této bakalářské práce tak mohou být využity v dalším studiu nanočásticových systémů.

Literatura

- [1] ATWATER, H. A., POLMAN, A.: Plasmonics for improved photovoltaic devices. *Nature Materials*, 9 (3), 2010, s. 205-213.
- [2] PRADEEP, T., ANSHUP: Noble metal nanoparticles for water purification: A critical review. *Thin Solid Films*, 518, 2009, s. 6441-6478.
- [3] NI, J., et al.: Immunoassay Readout Method Using Extrinsic Raman Labels Adsorbed on Immunogold Colloids. *Analytical Chemistry*, 71 (21), 1999, s. 4903-4908.
- [4] SCHMIDT, V., et al.: Silicon Nanowires: A Review on Aspects of their Growth and their Electrical Properties. *Advanced Materials*, 21, 2009, s. 2681-2702.
- [5] ZHU, J., et al.: Formation of Silicon Nanoporous Structures Induced by Colloidal Gold Nanoparticles in HF/H₂O₂ Solutions. *Chemistry of Materials*, 21, 2009, s. 2721-2726.
- [6] MAIER, S. A., et al.: Local detection of electromagnetic energy transport below the diffraction limit in metal nanoparticle plasmon waveguides. *Nature Materials*, 2, 2003, s. 229-232.
- [7] TURKEVICH, J., STEVENSON, P. C., HILLIER, J.: A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. *Discussions of the Faraday Society*, 11, 1951, s. 55-75.
- [8] TURKEVICH, J.: Colloidal Gold. Part I. *Gold Bulletin*, 18, 1985, s. 86-91.
- [9] Ted Pella Inc., online: *Unconjugated Gold and Silver Colloids or Sols*. 2009 (cit. 21. 5. 2011). Dostupné z WWW: www.tedpella.com/gold_html/goldsols.htm.
- [10] PASHLEY, R. M., KARAMAN, M. E.: *Applied Colloid and Surface Chemistry*. Chichester: Wiley, 2004, s. 109.
- [11] BOUSSE, L., et al.: Zeta Potential Measurements of Ta₂O₅ and SiO₂ Thin Films. *Journal of Colloid and Interface Science*, 147, 1991, s. 22-32.
- [12] Malvern Instruments Ltd.: *Zetasizer Nano series technical note – Zeta potential*. MRK654-01. Worcestershire (UK): Malvern Instruments, 2006 (cit. 21. 5. 2011). Dostupné z WWW: www.malvern.co.uk.
- [13] KOSMULSKI, M.; MATIJEVIC, E.: Zeta-potentials of silica in water-alcohol mixtures. *Langmuir*, 8 (4), 1992, s. 1060-1064.
- [14] SCALES, P. J., et al.: Electrokinetics of the silica-solution interface: A flat plate streaming potential study. *Langmuir*, 8 (3), 1992, s. 965-974.
- [15] SCHWER, C.; KENNDLER, E.: Electrophoresis in fused-silica capillaries: the influence of organic solvents on the electroosmotic velocity and the zeta potential. *Analytical Chemistry*, 63 (17), 1991, s. 1801-1807.

- [16] ALVAREZ-PUEBLA, R. A., et al.: Role of nanoparticle surface charge in Surface-Enhanced Raman Scattering. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109 (9), 2005, s. 3787-3792.
- [17] KIRBY, B. K., HASSELBRINK, E. F. Jr.: Zeta potential of microfluidic substrates: 1. Theory, experimental techniques, and effects on separations. *Electrophoresis*, 25, 2004, s. 187-202.
- [18] BOUSSE, L., MOSTARSHED, S.: The zeta potential of silicon nitride thin films. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 302, 1991, s. 296-274.
- [19] KOLÍBAL, M., et al.: Stability of hydrogen-terminated silicon surface under ambient atmosphere. *Applied Surface Science*, 256 (11), 2010, s. 3423-2426.
- [20] LINK, S.; EL-SAYED, M. A.: Spectral Properties and Relaxation Dynamics of Surface Plasmon Electronic Oscillations in Gold and Silver Nanodots and Nanorods. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103 (40), 1999, s. 8410-8426.
- [21] MAIER, S. A.: *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. New York: Springer, 2007.
- [22] FUJIWARA, H.: *Spectroscopic ellipsometry: principles and applications*. Chichester: Wiley, 2007.
- [23] SCHMIDT, E., et al.: *Optické vlastnosti pevných látek*. Praha: Státní pedagogické nakladatelství, 1986.
- [24] GRIFFITHS, D. J.: *Introduction to electrodynamics, 3rd ed.*. Upper Saddle River (New Jersey): Prentice-Hall, 1999, s. 331-333.
- [25] TOMPKINS, H. G., McGAHAN, W. A.: *Spectroscopic ellipsometry and reflectometry: a user's guide*. New York: Wiley, 1999.
- [26] BRANDEJSOVÁ, E.: *Spektroskopická elipsometrie tenkých vrstev a multivrstev pevných látek*, dizertační práce, Brno: FSI VUT, 2008. 87 s.
- [27] ASPNES, D. E., STUDNA, A. A.: Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb from 1.5 to 6.0 eV. *Physical Review B*, 27 (2), 1983, s. 985-1009.
- [28] URBÁNEK, M.: *Reflektometrie: vývoj a aplikace zařízení*, dizertační práce, Brno: FSI VUT, 2007. 96 s.