

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta strojního inženýrství

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Brno, 2019

Bc. Hana Halabuková



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

FOURIEROVA INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE NA NANOSTRUKTURÁCH

FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROSCOPY ON NANOSTRUCTURES

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Hana Halabuková

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Miroslav Kolíbal, Ph.D.

BRNO 2019

Zadání diplomové práce

| | |
|-------------------|--|
| Ústav: | Ústav fyzikálního inženýrství |
| Studentka: | Bc. Hana Halabuková |
| Studijní program: | Aplikované vědy v inženýrství |
| Studijní obor: | Přesná mechanika a optika |
| Vedoucí práce: | doc. Ing. Miroslav Kolíbal, Ph.D. |
| Akademický rok: | 2018/19 |

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 diplomové práce:

Fourierova infračervená spektroskopie na nanostrukturách

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Plazmonová rezonance v nanostrukturách je intenzivně zkoumána zejména pro možné aplikace v detekci biomolekul bez nutnosti používat obtížně dostupné spektrometry. Studentka se bude zabývat aplikací FTIR pro měření plazmonové rezonance a dalších optických vlastností nanostruktur, které jsou ve skupině garanta studovány.

Cíle diplomové práce:

1. Seznamte se se spektrometrem FTIR dostupným v laboratoři CEITEC Nano.
2. Provedte měření optických vlastností nanostruktur (např. WS₂, WO₃, InAs atd.) a vyhodnoťte získaná data

Seznam doporučené literatury:

KITTEL, Ch. Úvod do fyziky pevných látek. Praha: Academia, 1985.

SCHMIDT, E. Optické vlastnosti pevných látek. Praha: Státní pedagogické nakladatelství, 1986.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2018/19

V Brně, dne

L. S.

prof. RNDr. Tomáš Šíkola, CSc.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
děkan fakulty

ABSTRAKT

Táto diplomová práca sa zaoberá štúdiom plazmónovej rezonancie nanoštruktúr vybraných oxidov wolfrámu pomocou infračervenej spektroskopii založenej na Fourierovej transformácii (FTIR spektroskopii). V prvej časti práce je vysvetlená fyzikálna podstata plazmoniky, vlastnosti vybraných materiálov, ako aj princíp fungovania a merania na FTIR spektrometri. Praktická časť práce bola venovaná príprave vybraných vzoriek a ich meraniu na FTIR spektrometri. Táto časť znázorňuje získané spektrá a prezentuje dosiahnuté výsledky.

KĽÚČOVÉ SLOVÁ

plazmonika, povrchový plazmón, FTIR spektroskopia, oxidy wolfrámu, biodetekcia

ABSTRACT

This master's thesis deals with the plasmon resonance of the nanostructures of several selected tungsten oxides using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR spectroscopy). The physical principles of the plasmonics, the characteristics of the materials used, as well as the principle of operating and measuring on the FTIR spectrometer, are described in the first part of this thesis. The second part is focused on the preparation of samples and performing measurements on the FTIR spectrometer. This part ends by representing the final spectra and the results obtained.

KEYWORDS

plasmonics, surface plasmon, FTIR spectroscopy, tungsten oxides, biodetection

VYHLÁSENIE

Vyhlasujem, že som svoju diplomovú prácu na tému „Fourierova infračervená spektroskopie na nanostrukturách“ vypracovala samostatne pod vedením vedúceho diplomovej práce, využitím odbornej literatúry a ďalších informačných zdrojov, ktoré sú všetky citované v práci a uvedené v zozname literatúry na konci práce.

Brno

.....

podpis autorky

POĎAKOVANIE

Na tomto mieste by som v prvom rade chcela poďakovať vedúcemu diplomovej práce pánovi doc. Ing Miroslavovi Kolíbalovi, Ph.D., za odborné vedenie, konzultácie, trpezlivosť a povzbudzujúci prístup, ktorý mal počas celého vedenia práce. Ďalej by som sa chcela poďakovať pánovi RNDr. Aloisovi Nebojsovi za ochotu a pomoc pri meraní, pánovi Ing. Filipovi Ligmajerovi, Ph.D., za odborné rady a konzultácie a v neposlednom rade prof. RNDr. Jiřímu Spoustovi, Ph.D., za jeho cenné rady k textu práce. Ďakujem tiež Ing. Lukášovi Kejíkovi za pomoc pri príprave vzoriek a Bc. Martinovi Kovaříkovi za poskytnuté vzorky. Na tomto mieste ďakujem aj svojej rodine a priateľom, ktorí pri mne počas celého štúdia stáli a podporovali ma.

Tato práca bola vytvorená za podpory výskumnej infraštruktúry CEITEC Nano (ID LM2015041, MŠMT, 2016–2019), CEITEC Vysoké učení technické v Brně.

Ďakujem tiež spoločnosti Thermo Fisher Scientific za poskytnutie ich prístrojov.

Hana Halabuková

Obsah

| | |
|---|-----------|
| Úvod | 13 |
| 1 Teoretická časť | 15 |
| 1.1 Optické vlastnosti pevných látok | 15 |
| 1.1.1 Maxwellove rovnice | 15 |
| 1.1.2 Vlnová rovnica | 16 |
| 1.1.3 Permittivita | 16 |
| 1.1.4 Mikroskopické modely | 18 |
| 1.1.5 Plazmonika | 21 |
| 1.1.6 Biodetekcia | 25 |
| 1.2 Materiály | 27 |
| 1.2.1 Oxidy wolfrámu | 27 |
| 1.2.2 Disulfid wolfrámu | 27 |
| 1.3 Infračervená spektroskopia | 30 |
| 1.3.1 Fourierova infračervená spektroskopia | 31 |
| 1.4 Elektrónová mikroskopia | 37 |
| 1.4.1 Skenovací elektrónový mikroskop | 38 |
| 2 Praktická časť | 41 |
| 2.1 Príprava vzoriek | 41 |
| 2.2 Meranie IR optických vlastností | 45 |
| 2.3 Výsledky | 49 |
| 2.3.1 Vzorky oxidovaných WS ₂ nanotrubiiek | 49 |
| 2.3.2 Vzorky oxidu WO _{2,72} | 55 |
| Záver | 63 |
| Literatúra | 65 |

Úvod

Plazmonika je odbor patriaci pod nanofotoniku, vednú disciplínu, ktorá študuje interakcie svetla s nanoštruktúrami. Medzi hlavný predmet záujmu plazmoniky patrí povrchový plazmónový polariton, čo sú oscilácie vodivostných elektrónov (polaritónov) združených s elektromagnetickou vlnou, šíriacej sa pozdĺž rozhrania dielektrika a kovu [1].

Prvé skúmania a aplikácie plazmoniky sa datujú už od staroveku, pričom z tohto obdobia sú známe tzv. Lykurgove poháre, kde sa do skla pridával prášok z kovov a iných látok, pre dosiahnutie farebných efektov [2]. V súčasnosti má plazmonika omnoho modernejšie a širšie využitie. Zaznamenáva významný rozvoj hlavne v oblastiach optoelektroniky, fotovoltaiiky ako aj v chemických a biologických senzoch [1]. Práve detekcia biomolekúl je jeden zo zaujímavých využití odboru plazmoniky, konkrétne ide o biodetektory založené na povrchovej plazmónovej rezonancii, tzv. SPR biodetektory. Podľa viacerých štúdií, využitie javu plazmónovej rezonancie zvyšuje citlivosť a efektívnosť daných senzorov [3]. Ukázalo sa, že použitie vysokodopovaných polovodičov a niektorých oxidov zvyšuje účinnosť daných biodetektorov v strednej infračervenej oblasti. Preto sa v danej oblasti spomínané materiály javia ako vhodnejšie než klasické plazmonické materiály, čo sú hlavne kovy, a v súčasnosti sa im venuje značná pozornosť [4]. Medzi tieto potenciálne materiály patria oxidy prechodných kovov ($WO_{3-\delta}$, ZnO, MoO₃...), pretože sa prejavujú zaujímavými vlastnosťami, ktoré sú dané ich atypickým charakterom valenčných elektrónov [5].

Najjednoduchší spôsob detekcie plazmónovej rezonancie je meranie prechádzajúceho alebo odrazeného žiarenia od plazmonicky aktívnej látky. Excitácia plazmónu je v takom prípade pozorovaná ako maximum v reflexnom spektre alebo ako minimum v prípade transmitancie. Jednotlivé spektrá je možné získať buď klasickou disperznou spektrometriou alebo spektrometrom založenom na princípe Fourierovej transformácie. Veľkou výhodou tohto spektrometru je, že výsledné celé spektrum je počítané v jednom kroku dobre známou matematickou metódou [6].

Cieľom tejto práce bolo štúdium vybraných oxidov wolfrámu, ktoré by mohli mať vplyv pre zefektívnenie biosenzorov založených na povrchovej plazmónovej rezonancii. Tieto oxidy boli skúmané v blízkej a strednej infračervenej oblasti pomocou Fourierovho infračerveného spektrometru. Bola snaha preukázať, že dané vzorky vykazujú plazmónovú rezonanciu v infračervenej oblasti, a preto by mohli mať potenciálne využite práve v biosenzorike. Získané výsledky naznačili, že merané zoxidované WS₂ nanotrúbice by mohli vykazovať plazmónovú rezonanciu v strednej infračervenej oblasti. Druhé sledované vzorky oxidov W₁₈O₄₉ nepreukázali žiaden významný signál ani v strednej, ani v blízkej infračervenej oblasti, ktorý by naznačoval plazmónovou odzvu daného materiálu.

1 Teoretická časť

1.1 Optické vlastnosti pevných látok

Pri skúmaní vlastností látok sa často používa interakcia elektromagnetického žiarenia s danou látkou. Existuje viacero prístupov, pomocou ktorých je možné skúmať danú interakciu, pričom jeden z nich využíva Maxwellove rovnice, ktoré popisujú elektromagnetické javy. Pre popis interakcie s látkou sú tieto rovnice doplnené o materiálové vzťahy, ktoré zavádzajú parametre ako permitivita, permeabilita a vodivosť. Na základe týchto veličín je možné odvodiť optické vlastnosti skúmanej látky [7].

Ďalšia z možností pre popis interakcie žiarenia s látkou využíva tzv. Lorentzovu-Drudeho mikroskopickú teóriu, ktorej cieľom je vysvetliť materiálové vzťahy s použitím vedomostí o zložení skúmanej látky [7].

Iný spôsob pre popis ako látka reaguje s elektromagnetickým žiarením je pomocou klasického popisu elektromagnetickej vlny, pričom pevná látka je kvantovaná a popisovaná pomocou súboru častíc (semiklasický popis). Alebo sa môže aj pre elektromagnetické pole aj pre popis látky využiť kvantová teória [7].

1.1.1 Maxwellove rovnice

Pre vyjadrenie interakcie elektromagnetického žiarenia s látkou sa využije prvý z vymenovaných spôsobov, ktorý využíva riešenie Maxwellových rovníc. Ich znenie v diferenciálnom tvare je nasledovné

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial}{\partial t} \vec{B}, \quad \nabla \cdot \vec{D} = \rho \quad (1.1)$$

$$\nabla \times \vec{H} = \vec{j} + \frac{\partial}{\partial t} \vec{D}, \quad \nabla \cdot \vec{B} = 0. \quad (1.2)$$

\vec{E} je intenzita elektrického poľa, \vec{D} je elektrická indukcia, \vec{H} je intenzita magnetického poľa, \vec{B} je magnetická indukcia, \vec{j} je hustota prúdu a ρ je hustota voľného náboja.

Aby bolo možné vyriešiť dané rovnice je nutné zaviesť ešte tzv. materiálové vzťahy, popisujúce prostredie, v ktorom sa vlna šíri. Pre lineárne prostredie platí

$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E}, \quad \vec{B} = \mu \vec{H}, \quad \vec{j} = \sigma \vec{E}, \quad (1.3)$$

príčom ak berieme do úvahy, že prostredie je izotropné tak všetky tri parametre ε – permitivita, μ – permeabilita a σ – vodivosť sú skalármi [7].

1.1.2 Vlnová rovnica

Svetlo je elektromagnetická vlna a jeho šírenie je popísané pomocou tzv. vlnovej rovnice. K danému výrazu je možné dôjsť úpravou Maxwellových rovníc, viď napr. [7], pričom sa dostane výsledný vzťah:

$$\frac{\partial^2 \vec{E}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} + \frac{\sigma}{\varepsilon} \frac{\partial \vec{E}(\vec{r}, t)}{\partial t} - \frac{1}{\varepsilon \mu} \Delta \vec{E}(\vec{r}, t) = 0. \quad (1.4)$$

Rovnica v tomto tvare obsahuje člen s prvou deriváciou podľa času, ktorý reprezentuje straty [7]. Δ je Laplaceov operátor, ktorý je definovaný ako $\Delta = \nabla \cdot \nabla = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$. Riešenie vlnovej rovnice sa hľadá v tvare monochromatickej vlny s frekvenciou ω

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}, \quad (1.5)$$

kde \vec{k} je vlnový vektor [7].

1.1.3 Permitivita

Vlastnosti pevných látok sú významne ovplyvnené permitivitou alebo dielektrickou funkciou elektrónového plynu $\varepsilon(\omega, \vec{k})$, ktorá je závislá na frekvencii a vlnovom vektore [7]. Permitivita môže byť definovaná, za použitia materiálových rovníc 1.3, nasledovne

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \varepsilon_r \varepsilon_0 \vec{E}, \quad (1.6)$$

pričom vychádzajúc z tejto definície, je označovaná ako relatívna permitivita ε_r . V danej rovnici sa využíva závislosť elektrického poľa \vec{E} a polarizácie \vec{P} [8]. V prípade voľných elektrónov plynu môžeme vyjadriť permitivitu, vychádzajúc z dipólového momentu jedného elektrónu a jemu odpovedajúcej polarizácie, ako

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{ne^2}{\varepsilon_0 m_e \omega^2}, \quad (1.7)$$

kde n je koncentrácia elektrónov, e je elektrický náboj a m_e predstavuje hmotnosť elektrónu [8].

Plazmová frekvencia je definovaná výrazom

$$\omega_p^2 = \frac{ne^2}{\varepsilon_0 m}, \quad (1.8)$$

potom môže byť permitivita z rovnice 1.7 vyjadrená ako

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}. \quad (1.9)$$

Plazmou nazývame prostredie s rovnakou koncentráciou kladne aj záporne nabitých nosičov náboja, pričom aspoň jeden druh z nich je pohyblivý [8]. Plazmonika sa

väčšinou zaoberá lineárnymi, izotropickými a nemagnetickými materiálmi, preto je ako oblasť záujmu braná frekvenčne závislá permitivita, ktorá sa tiež označuje ako komplexná dielektrická funkcia s reálnou $\varepsilon_1(\omega)$ a imaginárnou zložkou $\varepsilon_2(\omega)$, $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ [7].

V kovoch ale aj v polovodičoch môže dochádzať k osciláciám plazmy, pričom tieto oscilácie sú kolektívne pozdĺžne excitácie plynu vodivostných elektrónov. Kvantum týchto oscilácií plazmy nazývame plazmónon [8]. Jeden z možných spôsobov vybudenia plazmónu je odraz externého elektrónu alebo fotónu od tenkej vrstvy kovu alebo prechod elektrónu danou vrstvou. Odrazený fotón resp. prechádzajúci elektrón má nižšiu energiu, pričom strata odpovedá energii rovnej celočíselnému násobku energie plazmónu [8]. Podobný princíp oscilácie plazmy je aj v polovodičoch, kde medzi iontami kmitá zhuk valenčných elektrónov [8]. Z predchádzajúcich rovníc je zrejmé, že určením dielektrickej funkcie je možné určiť plazmónovú odozvu skúmaného materiálu.

Dielektrická funkcia môže byť skúmaná optickou spektroskopiou. Pomocou tejto metódy ju, však, nie je možné stanoviť priamo, ale je možné priamo určiť intenzitu odrazeného žiarenia $R(\omega)$, index lomu $n(\omega)$ a extinkčný koeficient $\kappa(\omega)$. Pri experimentoch sa využíva ultrafialová, viditeľná aj infračervená časť elektromagnetického spektra, pričom v týchto medziach je hodnota vlnového vektoru veľmi malá v porovnaní s najkratším vektorom reciprokej kryštálovej mriežky, takže je považovaný za nulový. Z toho dôvodu sa záujem kladie na reálnu ε_1 a imaginárnu ε_2 časť dielektrickej funkcie [8]. Nasledujúce vzťahy povedú k vyjadreniu reálnej a imaginárnej časti dielektrickej funkcie na základe indexu lomu a extinkčného koeficientu. Pomer medzi odrazenou intenzitou elektrického poľa E_o a dopadajúcou E_d je vyjadrený veličinou koeficient odrazu $r(\omega)$ ako

$$\frac{E_o}{E_d} = \tilde{r}(\omega) = \rho(\omega)e^{i\theta(\omega)}, \quad (1.10)$$

pričom je možné oddeliť amplitúdovú $\rho(\omega)$ a fázovú $e^{i\theta(\omega)}$ zložku koeficientu odrazu.

Pri kolmom dopade platí medzi odrazom, extinkčným koeficientom kryštálu a indexom lomu vzťah:

$$\tilde{r}(\omega) = \frac{n + i\kappa - 1}{n + i\kappa + 1}. \quad (1.11)$$

Medzi permitivitou a indexom lomu a extinkčným koeficientom platí definícia

$$\sqrt{\varepsilon(\omega)} = n(\omega) + i\kappa = \tilde{N}(\omega), \quad (1.12)$$

kde $\tilde{N}(\omega)$ je komplexný index lomu. Z danej rovnice je následne možné určiť reálnu a imaginárnu časť dielektrickej funkcie nasledovne [8]

$$\varepsilon_1(\omega) = n^2 - \kappa^2; \quad \varepsilon_2(\omega) = 2n\kappa. \quad (1.13)$$

Vychádzajúc teda z optických meraní môže byť určená dielektrická funkcia, ktorá má vplyv na fyzikálne vlastnosti pevných látok.

1.1.4 Mikroskopické modely

Lorentzov model

Tento model vychádza z mikroskopického popisu danej látky a na základe neho sa snaží vysvetliť jednotlivé materiálové vzťahy. Lorentzov model popisuje viazané elektróny v atómoch ako klasické oscilátory, v ktorých dochádza ku generovaniu dipólového momentu medzi kladným jadrom a záporným elektrónom v prípade, že sa elektrón vychýli z jeho rovnovážnej polohy. Podľa tohto modelu je pevná látka tvorená súborom nezávislých harmonických oscilátorov, pričom sa pre zjednodušenie predpokladá rovnaká vlastná frekvencia ω_0 pre všetky oscilátory [7].

Ako reakcia na dopadajúce svetlo, môže nastať to, že sa rozkmitá jeden z oscilátorov. Jeden tlmený harmonický oscilátor je popísaný kinetickou rovnicou ako

$$m_e \ddot{x} + 2m_e \gamma \dot{x} + m_e \omega_0^2 x = -eE, \quad (1.14)$$

pričom vlastné kmitanie je tlmené s časovou konštantou $\tau = 1/2\gamma$. E je harmonické lokálne pole úmerné $e^{-i\omega t}$ a rovnako sa predpokladá aj harmonická závislosť pri výchylke elektrónu z jeho rovnovážnej polohy $x = x_0 e^{-i\omega t}$. Takto je možné obdržať upravenú rovnicu

$$-m_e \omega^2 x_0 - i2m_e \omega \gamma x_0 + m_e \omega_0^2 x_0 = -eE_0. \quad (1.15)$$

Z predchádzajúcej rovnice je možné vyjadriť amplitúdu výchylky x_0 , ktorú je možné použiť vo vzťahu pre polarizáciu $P(\omega) = -n_e x(\omega)$, kde n_e je počet voľných nosičov náboja [7]. Zo známej polarizácie je následne možné odvodenie komplexnej dielektrickej funkcie ako [6]

$$\varepsilon_{r,\text{Lorentz}}(\omega) = 1 + \frac{P}{\varepsilon_0 E} = 1 + \frac{n_e e^2}{\varepsilon_0 m_e} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2. \quad (1.16)$$

Drudeho model

Drudeho model rieši dynamiku voľných nosičov náboja, ktoré sa nachádzajú vo vodivostnom páse kovov alebo pri degenerovaných polovodičoch. Takéto elektróny začnú vplyvom elektrického poľa pri interakcii so svetelnou vlnou kmitať [7]. Kinetická rovnica je v tomto prípade

$$m_e \ddot{x} + m_e \gamma \dot{x} = -eE. \quad (1.17)$$

Aplikovaním obdobnej úvahy ako v Lorentzovom modeli sa dosiahne výraz pre relatívnu permitivitu v podobe [6]

$$\varepsilon_{r,\text{Drude}}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2. \quad (1.18)$$

V danej rovnici vystupuje konštanta ω_p , čo je tzv. plazmová frekvencia, vyjadrená ako

$$\omega_p^2 = \frac{n_e e^2}{\varepsilon_0 m_e}. \quad (1.19)$$

Pri porovnaní výrazu pre permitivitu 1.16 z predchádzajúceho modelu, je zrejmé, že Drudeho model je špeciálny prípad Lorentzovho modelu pre $\omega_0 = 0$ [6].

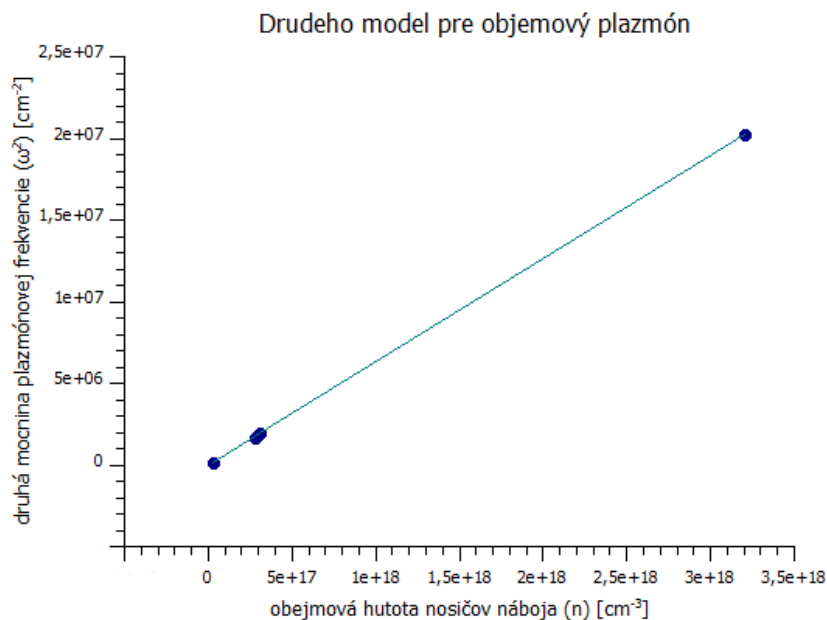
Príklad: Pre demonštrovanie Drudeho modelu boli zmerané 4 rôzne dopované vzorky kremíku typu n. Cieľom experimentu bolo určenie počtu voľných nosičov náboja v jednotlivých vzorkách. Táto hodnota bola určená zo spektroskopického merania a následnej analýzy získaného spektra, pričom k určeniu výslednej hodnoty počtu voľných nosičov náboja, bol použitý vzorec 1.19. Vzorky boli premerané na infračervenom spektrometri využívajúcom Fourierovu transformáciu (FTIR spektrometer) a boli premerané v strednej (MIR) a ďalekej (FIR) infračervenej oblasti.

Meranie v MIR a FIR bolo robené oddelene, pretože pre každú oblasť je potrebná iná konfigurácia spektrometra – iný zdroj žiarenia a iný delič zväzkov (podrobnejší popis o metóde FTIR je v časti 1.3.1). Po meraní sa získané spektrá z jednotlivých oblastí spojili a vytvorilo sa jednotné spektrum. Toto spektrum bolo následne analyzované pomocou softvéru RefFIT (voľne dostupný softvér pre optické spektrá vytvorený dr. A. Kuzmenkom [33]), ktorý umožňuje spracovanie optických spekter. Za použitia tohto softvéru bola určená plazmová frekvencia ω_p s presnosťou na desiatky cm^{-1} .

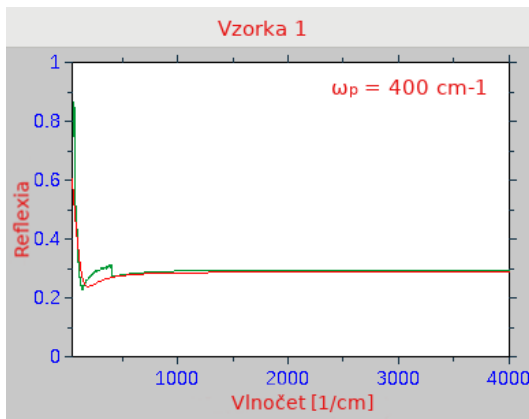
Tab. 1.1: Príklad – Výpočet počtu voľných nosičov náboja

| | ρ [Ωcm] | ω_p [cm^{-1}] | n [cm^{-3}] |
|---|------------------------------|---------------------------------|--------------------------|
| 1 | 0,029-0,030 | 400 | $2,9 \cdot 10^{16}$ |
| 2 | 0,009 | 1 320 | $2,8 \cdot 10^{17}$ |
| 3 | 0,008 | 1 400 | $3,1 \cdot 10^{17}$ |
| 4 | 0,0007-0,0011 | 4 500 | $3,2 \cdot 10^{18}$ |

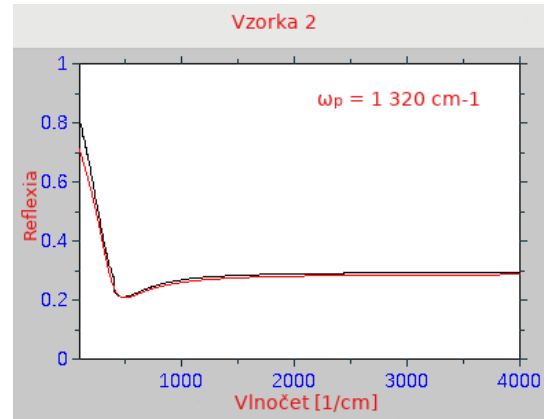
Fitované získané spektrá sú znázornené na obrázkoch 1.2 (zelenou je znázornené zmerané spektrum, červená zobrazuje fitovanie). Tabuľka 1.1 reprezentuje vlastnosti vzoriek – známa hodnota merného odporu, určená hodnota objemovej plazmónovej frekvencie a objemová hustota voľných nosičov náboja. Na základe získaných hodnôt bol vytvorený graf závislosti objemovej plazmónovej frekvencie na počte voľných nosičov náboja, ktorý je znázornený na obr. 1.1.



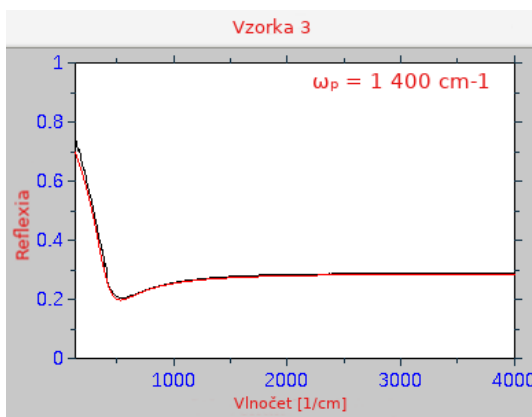
Obr. 1.1: Výsledok experimentu pre aplikáciu Drudeho modelu. Graf závislosti druhej mocniny plazmónovej frekvencie na koncentrácii voľných nosičov náboja, podľa vzťahu 1.19



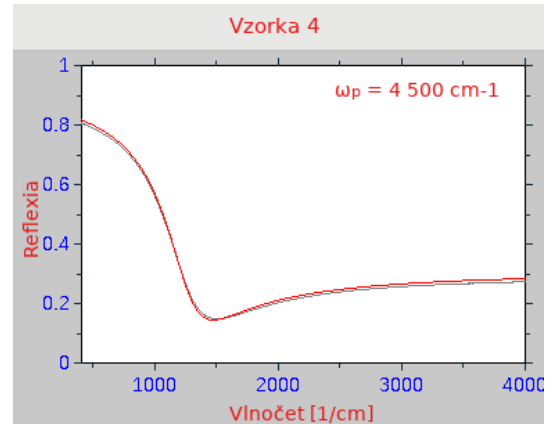
(a) Vzorka 1 ($\rho = 0,029 - 0,030 \Omega\text{cm}$)



(b) Vzorka 2 ($\rho = 0,009 \Omega\text{cm}$)



(c) Vzorka 3 ($\rho = 0,008 \Omega\text{cm}$)

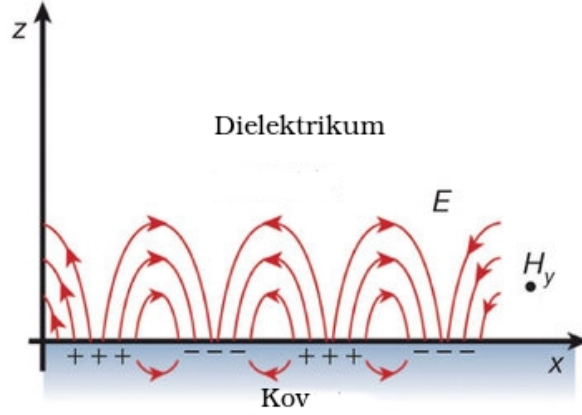


(d) Vzorka 4 ($\rho = 0,0007 - 0,0011 \Omega\text{cm}$)

Obr. 1.2: Spracované Si spektrá pomocou softvéru RefFIT. Ukážka zmeraných (zelená) a fitovaných (červená) vzoriek rôzne dopovaného kremíku. Vlastnosti jednotlivých vzoriek sú popísané v tab.1.1.

1.1.5 Plazmonika

Plazmonika patrí k časti nanofotoniky, vedy, ktorá študuje interakcie svetla s nanoštruktúrami. V súčasnej dobe zaznamenáva plazmonika významný rozvoj hlavne v oblasti optoelektroniky, fotovoltaiiky a v senzoch [1]. Veľká pozornosť sa v tejto oblasti dáva dvom typom plazmónovým polaritónom a to povrchovému plazmónovému polaritónu (SPP, angl. Surface Plasmon Polariton), ktorý reprezentuje kvantum elektromagnetickej energie šíriacej sa pozdĺž povrchu kovu. Druhým typom je lokalizovaný povrchový plazmón (LSP, angl. Localized Surface Plasmon), pričom tento polaritón reprezentuje kmity elektrónov viazané na nanoobjekty [1].



Obr. 1.3: Povrchový plazmón šíriaci sa v smere osi x ako vlna kolektívnych kmitov voľných nosičov náboja na rozhraní dielektrika a kovu. Táto vlna je schopná existovať len v TM polarizácii. Povrchový plazmón polariton generuje blízke elektromagnetické pole. Upravené z [9]

Povrchový plazmón polaritón

Povrchové plazmóny polaritóny predstavujú oscilácie voľných elektrónov viazaných so svetlom na rozhraní kovu a dielektrika. Vlastnosti SPP je možné odvodiť z Maxwellových rovníc, pričom pre riešenie tohto prípadu je nutné zavedenie vhodnej geometrie. Uvažujeme nad dvomi homogénnymi polrovinami, s rozhraním na osi z , pričom dielektrikum sa nachádza nad rozhraním ($z > 0$) a kov sa nachádza pod týmto rozhraním ($z < 0$) viď. obr. 1.3 [6].

Sledujeme vlny šíriace sa pozdĺž rozhrania a preto sa zaujíname o harmonické riešenie, ktoré odpovedá rovinnéj vlně šíriacej sa v osi x :

$$\begin{pmatrix} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \\ \mathbf{H}(\mathbf{r}, t) \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} \mathbf{E}(z) \\ \mathbf{H}(z) \end{pmatrix} \exp[-i(\omega t - \beta x)], \quad (1.20)$$

kde β predstavuje tzv. propagačný vektor, veľkosť vlnového vektoru šíriaceho sa v smere osi x [6]. Ak predpokladáme časovo harmonickú závislosť vektorov elektromagnetického poľa a po dosadení predchádzajúcej rovnice do vlnovej rovnice 1.4 sa získa rovnica, ktorá ma tvar tzv. Helmholtzovej rovnice

$$\left\{ \frac{d^2}{dz^2} + [k_0^2 \varepsilon_r - \beta^2] \right\} \begin{pmatrix} \mathbf{E}(z) \\ \mathbf{H}(z) \end{pmatrix} = 0, \quad (1.21)$$

kde $k_0 = \omega/c$ je vlnový vektor elektromagnetickej vlny vo vákuu [1].

Po dosadení tejto vlny do Maxwellových rovníc s využitím materiálových rovníc zistíme, že existujú len dve série troch nenulových komponentov poľa, a to transverzálne magnetický mód (TM) so zložkami (E_x, E_z, H_y) a transverzálne elektrický mód s komponentami (E_y, H_x, H_z) [6]. Po vyriešení problému na každej strane rozhrania

a naviazania jednotlivých riešení sa obdrží záver, že TE mód nemôže existovať ako riešenie viazané na rozhranie kovu a dielektrika. Jediné riešenie je teda TM mód vyjadrený rovnicami (d – dielektrikum, k – kov)

$$E_{x,d/k}(z) = \pm i \frac{k_{d/k}}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_{r,d/k}} \exp(i\beta x) \exp(\mp k_{d/k} z) \quad (1.22)$$

$$E_{x,d/k}(z) = - \frac{\beta}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_{r,d/k}} \exp(i\beta x) \exp(\mp k_{d/k} z) \quad (1.23)$$

$$H_{y,d/k}(z) = \exp(i\beta x) \exp(\mp k_{d/k} z). \quad (1.24)$$

Takže SPP môžu existovať len v TM polarizácii [6].

Z Maxwellových rovníc môže byť určený aj vlnový vektor ako

$$\frac{k_d}{k_k} = - \frac{\varepsilon_{r,d}}{\varepsilon_{r,k}}, \quad (1.25)$$

$$k_{d/k}^2 = \beta^2 - k_0^2 \varepsilon_{r,d/k}. \quad (1.26)$$

Ak berieme do úvahy, že toto riešenie je viazané len na rozhranie, tak v súvislosti s rovnicami 1.22 je reálna časť vlnového vektoru $k_{d/k}$ vždy kladná. A v prípade, že budú zanedbané straty energie v prostredí, tak prvá z rovníc 1.25 môže byť splnená len ak $\varepsilon_{r,d}$ a $\varepsilon_{r,k}$ majú opačné znamienka. Dielektriká sú obecné látky s kladnou permitivitivou, a teda materiály so zápornou hodnotou dielektrickej funkcie sú zásadné pre plazmoniku. Najväčšia skupina materiálov splňujúca túto podmienku sú kovy [6].

Spojením rovníc 1.25 dostaneme disperznú reláciu prepájajúcu propagačnú konštantu a frekvenciu [6]:

$$\beta(\omega) = k_0(\omega) \sqrt{\frac{\varepsilon_{r,d}(\omega) \varepsilon_{r,k}(\omega)}{\varepsilon_{r,d}(\omega) + \varepsilon_{r,k}(\omega)}}. \quad (1.27)$$

Budenie SPP vlny je obecné možné tromi spôsobmi: porušeným totálnym odrazom, rozptylom svetla na kovových nanoštruktúrach alebo pomocou naviazania blízkeho elektromagnetického poľa. Rovnako sa dajú tieto metódy použiť aj pre detegovanie SPP vln. Prvý spomenutý spôsob je historicky najstarší a pomerne vysoko efektívny, posledná metóda je, na druhej strane, pomerne zložitá z hľadiska experimentálneho vybavenia [1].

Lokalizovaný povrchový plazmón

Lokalizovaný povrchový plazmón (LSP) je spojený s rozptylom svetla na kovových nanoštruktúrach. V situácii, že svetelná vlna dopadne na kovovú nanočasticu, dochádza v nej k rozkmitaniu voľných elektrónov. Avšak voľné elektróny sú lokalizované len v danej častici, vzniknutý vzruch sa nemôže šíriť ďalej (mimo nanočasticu)

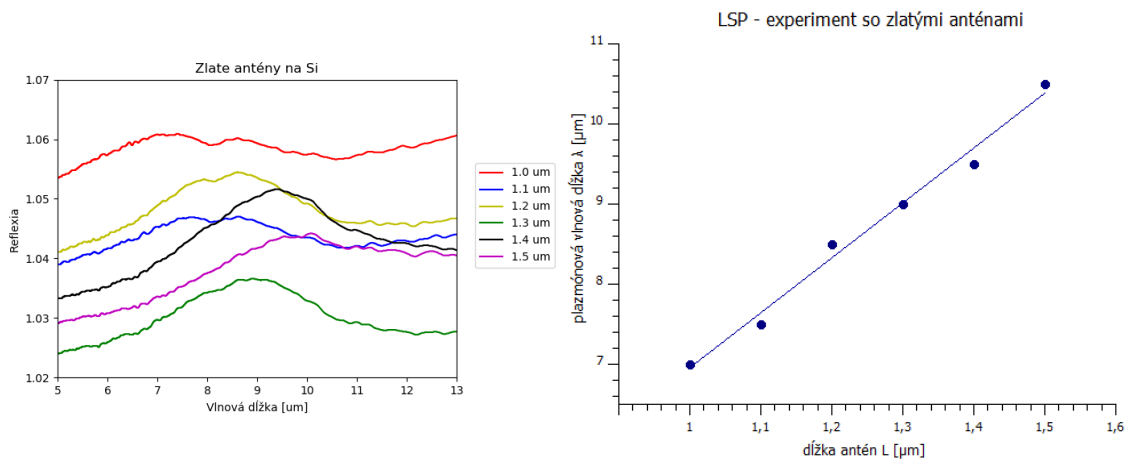
ale bude oscilovať len na konkrétnom nanoobjekte. Tieto oscilácie voľných elektrónov sú nazývané ako lokalizované povrchové plazmóny [1].

Na tieto kmity na nanočastici je možné použiť analógiu s kmitami na strune, ktorá je uchytená na oboch koncoch. V tomto prípade je možné vzbudiť na strune vlastné kmity, ktoré majú rezonančnú frekvenciu danú dĺžkou a tuhosťou struny. Analogické parametre pre lokalizované kmity na nanočastici sú veľkosť danej častice a koncentrácia voľných elektrónov. Rezonančná vlnová dĺžka pre LSP môže byť približne určená ako

$$\lambda \approx 2n_{\text{ef}}L, \quad (1.28)$$

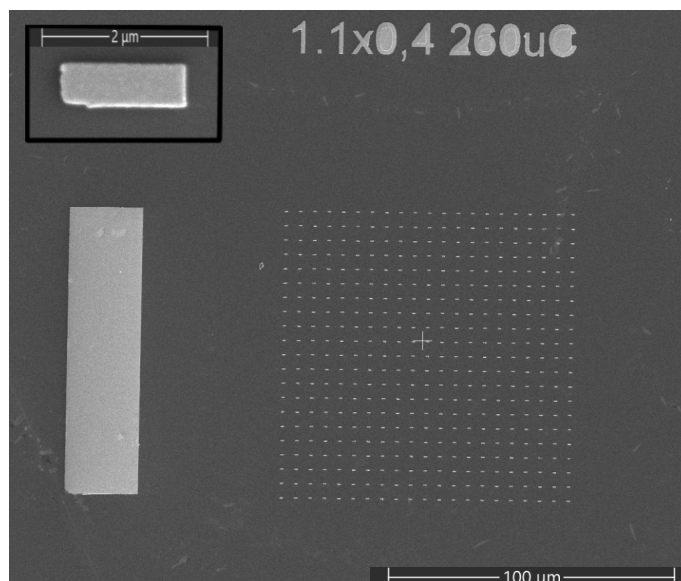
kde n_{ef} je reálna časť efektívneho indexu lomu a L je dĺžka nanoobjektu [1].

Príklad Pre demonštráciu lokalizovaného povrchového plazmónu boli pomocou infračervenej Fourierovej spektroskopii zmerané v reflexnom móde zlaté antény na kremíku, ktoré boli k dispozícii od Adama Beneša ¹. Samotná vzorka obsahovala 6 oblastí rôzne veľkých zlatých antén, pričom pozdĺžny rozmer jednotlivých antén bol 1,0 – 1,5 μm . Ukážka jednej oblasti s veľkosťou antén 1,1 μm je na snímke 1.5. Podľa teórie o LSP sa mala meniť plazmónová frekvencia v závislosti na rozmere meraného nanoobjektu. Tento jav bol dokázaný aj experimentom, ktorého výsledky reprezentujú grafy na obr.1.4.



Obr. 1.4: Výsledok experimentu pre demonštrovanie lokalizovanej povrchovej plazmónovej rezonancie. Podľa predpokladu sa rezonančná vlnová dĺžka posúva v závislosti na dĺžke meraných antén. Na grafe (b) je možné pozorovať priamu úmeru medzi týmito dvoma veličinami, ako sa očakávalo z rovnice 1.28.

¹Študent UFI VUT Brno



Obr. 1.5: Jedna vybraná oblasť zlatých antén s dĺžkou $1,1 \mu\text{m}$. V ľavom hornom rohu je možné vidieť detail jednej zlatej antény. Táto vzorka bola použitá pre demonštrovanie lokalizovanej povrchovej plazmónovej rezonancie. Snímka spravená na skenovacom elektrónovom mikroskope Helios od Thermo Fisher Scientific.

1.1.6 Biodetekcia

Jedna z potenciálnych aplikácií plazmoniky je detekcia biomolekúl, konkrétne biodetektory využívajúce povrchovú plazmónovú rezonanciu (SPR – angl. Surface Plasmon Resonance). Princíp biosenzorov založených na jave plazmónovej rezonancie spočíva v privedení svetla pomocou väzbového člena (najčastejšie hranol) na rozhranie s kovom, kde dochádza k odrazu dopadajúceho lúča. Pri tomto jave dochádza k excitácii povrchového plazmónu, ktorý sa šíri do detekčnej oblasti. Uhol, pod ktorým svetlo dopadá na rozhranie a rezonančná vlnová dĺžka sú silne závislé na indexe lomu prostredia. V detekčnom prostredí prechádza skúmaná látka obsahujúca cieľový analyt, ktorý je schopný naviazať sa na protilátku aplikovanú na povrchu biosenzoru. V prípade, že dôjde k naviazaniu analytu na ligand pri splnenej rezonančnej podmienke, dochádza k zmene indexu lomu, čo vyvolá posun rezonančného uhla/rezonančnej vlnovej dĺžky, ktorý je možné detegovať [10].

Výhodou týchto biodetektorov je, že mnohé materiály vykazujúce plazmónovú rezonanciu, sú biokompatibilné (Au, Si...), čo umožňuje použitie takýchto biosenzorov ako *in vitro* tak aj *in vivo* [11]. Taktiež sú tieto materiály vhodné pre naviazanie veľkého množstva rôznych ligandov, takže biosenzory založené na báze plazmónovej rezonancie sa dajú použiť pre značnú časť biomolekúl [12]. Pomocou SPR biosenzorov je možné detegovať napríklad rôzne druhy molekúl, génov, skúmať hybridizáciu

DNA, vírusy a podobne [13].

Viacere štúdie demonštrujú, že použitie povrchovej plazmónovej rezonancie v infračervenej oblasti zvyšuje citlivosť a selektivitu biodetektorov založených na tejto metóde [3]. Väčšina senzorov využíva blízku infračervenú oblasť (NIR), ktorá má v niektorých smeroch podobné vlastnosti ako oblasť viditeľného svetla (VIS), ktorá bola spočiatku používaná. Oproti SPR detektorom pracujúcim vo VIS oblasti, povrchový plazmón excitovaný infračerveným žiarením je schopný prechádzať viac do hĺbky vzorky, čo umožňuje aby SPR bola meraná s vyššou citlivosťou a z väčšej oblasti z celkového objemu vzorky. Okrem toho väčšina biologických vzoriek je transparentná voči IR žiareniu a tak nedochádza k žiadnemu poškodeniu vzorky [14]. Pomocou SPR je možné robiť aj experimenty s diferenciálnym zobrazovaním absorpcie/reflexivity vzorky. Pri SPR zobrazovaní sa zistil vyšší kontrast pri použití infračerveného žiarenia v blízkej IR oblasti než pri použití viditeľného svetla pri rovnakých podmienkach [15]. Za použitia NIR žiarenia je možné posilniť excitáciu SPR takmer o jeden rád než pri VIS pri diferenciálnom zobrazovaní reflexivity. Tak tiež pri meraní posuvu uhlu dochádza k zvýšeniu citlivosti danej práve zo zosilnenej povrchovej plazmónovej rezonancie [15].

V súčasnej dobe sa kladie záujem na štúdium rôznych materiálov a ich vlastností v infračervenej oblasti, pretože by mohli mať využitie práve v oblasti SPR biodetekcie. Využívajú sa rôzne kovové nanočastice (Au, Ag..), kedy pri chemickom naviazaní biomolekuly na nanočasticu dochádza k zosilneniu interakcie dopadajúceho svetla s molekulou, čo vedie tiež k zosilnenému signálu absorpcie. [4] Veľký dôraz sa v danej oblasti prikladá použitiu iných než klasických plazmonických materiálov. Klasické plazmonické materiály veľmi dobre fungujú na krátkych vlnových dĺžkach, kedy je ich permitivita blízka okolitému dielektriku a môže byť dosiahnuté zosilnenie elektrického poľa v okolí kovových nanočastíc. Avšak smerom k dlhším vlnovým dĺžkam, vysoká záporná hodnota permitivity spôsobí slabý nerezonančný rozptyl od kovovej nanočastice, čo zabráni zosilneniu elektrického poľa a teda nedochádza k zvýrazneniu signálu absorpcie dopadajúceho žiarenia molekulou [4]. Preto nie je úplne ideálne používať takéto biosenzory v strednej infračervenej oblasti. Riešenie tohto problému sa ponúka využitím vysoko dopovaných polovodičov alebo niektorých oxidov [16]. V takýchto materiáloch vysoká koncentrácia voľných nosičov spôsobí, že plazmová frekvencia je v infračervenej oblasti a jej hodnota môže byť menená práve množstvom dopovania. Husto dopované polovodiče sa preto môžu v MIR oblasti prejavovať optickými vlastnosťami ako klasické plazmonické materiály v kratších vlnových dĺžkach [4].

1.2 Materiály

1.2.1 Oxidy wolfrámu

Nanokryštály pozostávajúce z oxidov prechodných kovov sú zaujímavé svojimi vlastnosťami vyplývajúcimi z unikátneho charakteru valenčných elektrónov. Dané nanokryštály sú tak vhodné pre vznik lokalizovanej povrchovej rezonancie, čo ich robí zaujímavé napr. pre použitie v oblasti biodetekcie a fotovoltaiky. K týmto oxidom prechodných kovov patria aj oxidy wolfrámu. Oxidy wolfrámu si získavajú veľkú pozornosť, pretože vykazujú zaujímavé fyzikálne a chemické vlastnosti, ktoré vychádzajú z ich početných povrchových vakancií kyslíka (SOV - angl. Surface Oxygen Vacancies) [17]. Existujú viaceré modifikácie $WO_{3-\delta}$, ktorých vlastnosti sa líšia pri rôznej hodnote δ . Pre $0 < \delta < 0,1$ sú dominantné elektrické a optické vlastnosti dané lokalizovanými elektrónmi. Pre $\delta = 0,1$ dochádza k prechodu medzi kovom a izolátorom a v prípade, že $\delta > 0,1$ dominujú elektrické a optické vlastnosti dané voľnými elektrónmi [18]. Významná fáza týchto oxidov je $W_{18}O_{49}$ ($WO_{2,72}$), pretože má najväčšie množstvo SOV. Okrem toho je to najstabilnejšia forma a prejavuje sa veľmi dobrou vodivosťou, čo robí z tohto oxidu potenciálneho kandidáta v mnohých oblastiach (fotokatalýza, senzory, elektrochemické zariadenia...) [17]. Oxidy WO_3 pozostávajú z klastrov, ktoré sú vo väčšine prípadov vybudované z 3 až 8 WO_6 oktahedrónov spojených hranami alebo rohmi (obr. 1.6) [18].

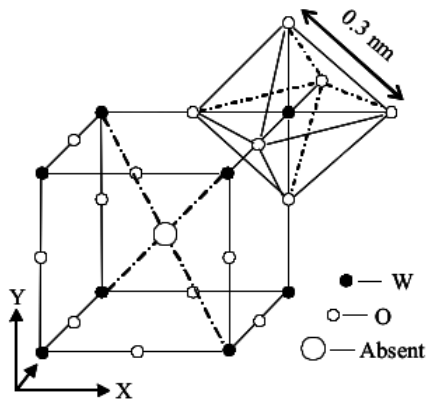
Niektoré $WO_{3-\delta}$ fázy boli identifikované ako posunuté fázy pričom celková štruktúra pozostáva z oktahedrónov spojených cez hranu, ako je možné vidieť na obr. 1.6c. Napríklad v oxidoch $W_{18}O_{49}$ ($WO_{2,72}$) a $W_{20}O_{58}$ ($WO_{2,90}$) je nedostatok kyslíka kompenzovaný práve posunom systému a spojením cez hranu. Vzdialenosti medzi najbližšími W-W párami sú v týchto typoch kryštáloch viac rozšírené [18].

$WO_{3-\delta}$ sú známe pre významnú absorpciu vo viditeľnom svetle a v blízkej NIR oblasti. To je jeden z dôvodov pre ich spomínané využitie pri biodetekcii a pri fotovoltaike [6]. Taktiež z tohto dôvodu je možné skúmať tieto materiály pomocou spektroskopických metód využívajúcich viditeľné svetlo a infračervené žiarenie.

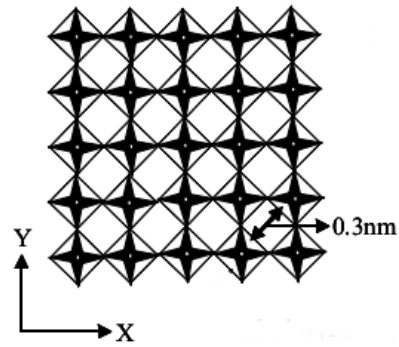
1.2.2 Disulfid wolfrámu

Dichalkogenidy z prechodných kovov, ku ktorým patrí aj sulfid wolframičitý WS_2 (disulfid wolfrámu), sú z dôvodu ich zaujímavých vlastností bodom záujmu posledných rokov v klasickej fyzike a aj v mnohých praktických aplikáciách ako napr. fotodetektory, zdroje svetla, nanoelektronika [19].

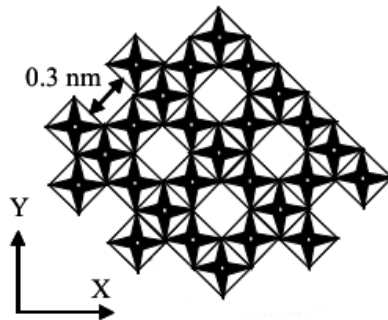
WS_2 majú hexagonálnu kryštalovú štruktúru tvorenú kovalentnými väzbami medzi wolfrámom a sírou. Takto sú tvorené monovrstvy, ktoré sú navzájom držané slabou van der Waalsovou silou.



(a) Základná bunka pre oxidy wolfrámu a vyznačený oktahedrón

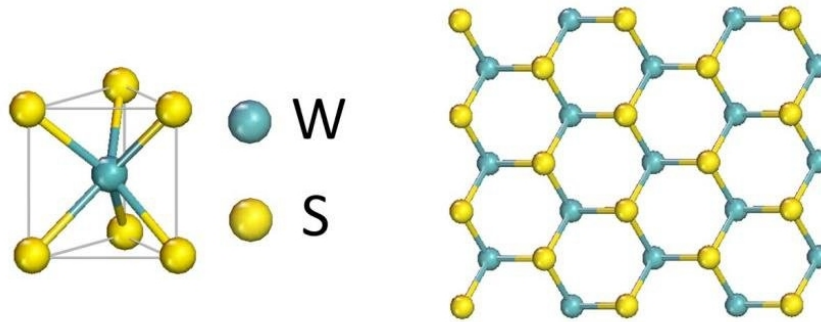


(b) Štruktúra WO_3 spojená cez rohy



(c) Usporiadanie fázy $\text{WO}_{3-\delta}$

Obr. 1.6: Štruktúra oxidov $\text{WO}_{3-\delta}$. Obr. (a) predstavuje základnú bunku pre oxidy wolfrámu. Oxidy sú v klastroch pozostávajúcich z WO_6 oktahedrónov. Na obr. (a) je vyznačený aj oktahedrón. Obr. (b) znázorňuje štruktúru WO_3 spojenú cez rohy a na obr. (c) je posunutá štruktúra $\text{WO}_{3-\delta}$ spojená cez hrany. Upravené z [18].



Obr. 1.7: Kryštálová štruktúra WS_2 . Obrázok vpravo ukazuje hexagonálne usporiadanie vrstvy disulfidu wolfrámu. Jednotlivé takéto vrstvy sú medzi sebou spojené slabými van der Waalsovými silami. Upravené z [21].

Jedna WS_2 monovrstva je tvorená jednou vrstvou atómov wolfrámu v šesťnásobnej koordináčnej symetrii, ktoré sú hexagonálne uložené medzi dva trojnásobné atómy síry vid obr. 1.7 [20].

Disulfid wolfrámu sa prejavuje silnou fotoluminiscenciou, má vysokú fotocitlivosť, veľkú hustotu elektrónových stavov, je stabilný v blízkej infračervenej oblasti a jeho elektrické a optické vlastnosti sú závislé na počte vrstiev [20]. Daný materiál vykazuje plazmónovú rezonanciu v blízkej infračervenej oblasti, čím je tento materiál potenciálny vo využití pre biologické a chemické senzory [19].

1.3 Infračervená spektroskopia

Infračervená (IR) spektroskopia je analytická metóda, ktorá slúži k identifikácii a štruktúrnej analýze organických aj anorganických látok a zlúčenín. Obecne sa meria miera absorpcie alebo odrazu žiarenia od vzorky. A práve množstvo odrazenej, absorbovanej, alebo prechádzajúcej energie je závislé na zložení danej vzorky, na zmene vibračných a rotačných stavoch jej molekúl. Z tohto dôvodu je možné touto metódou analyzovať vybranú látku.

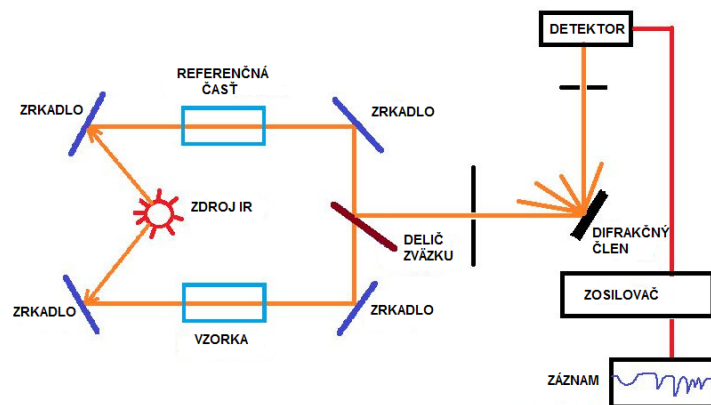
IR žiarenie je časť elektromagnetického žiarenia, ktorého spektrálne rozloženie je z jednej strany ohraničené viditeľným svetlom a z druhej mikrovlnným žiarením. IR spektrum sa teda nachádza v rozmedzí vlnových dĺžok približne od 780 nm po 1 mm. IR oblasť je možné deliť na tri časti a to blízku IR oblasť (NIR), strednú (MIR) a ďalekú IR oblasť (FIR). Namiesto vlnovej dĺžky (λ) [nm] je v spektroskopii často používaná veličina vlnočet ($1/\lambda$) v jednotkách recipročných centimetroch [cm^{-1}]. V tabuľke 1.2 je zobrazený prehľad IR spektrálnych oblastí v hodnotách vlnovej dĺžky aj vo vlnočte [22], [23].

Tab. 1.2: IR spektrálne oblasti

| | λ [μm] | $1/\lambda$ [cm^{-1}] |
|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------------|
| Blízka infračervená oblasť | 0,780 – 2,5 | 12 800 – 4 000 |
| Stredná infračervená oblasť | 2,5 – 25 | 4 000 – 400 |
| Ďaleká infračervená oblasť | 25 – 1 000 | 400 – 10 |

Výstupom z merania je infračervené spektrum, ktoré je funkčnou závislosťou hodnoty meranej veličiny (absorpcie, transmitancie, reflexie) na vlnovej dĺžke/vlnočte/frekvencii. Podľa princípu, na akom spektrometer pracuje, je možné deliť prístroje na konvenčné s disperzným členom (hranolom, mriežkou) alebo spektrometre založené na Fourierovej transformácii. Na obr.1.8 je ukážka disperzného spektrometra.

Spektrometria patrí medzi najjednoduchšie metódy, ako detegovať odozvu od plazmonicky aktívnych materiálov, pretože práve excitácie vzniknuté na základe plazmónovej odozvy vzorky dávajú vzniku signálu v reflexných (pík) alebo transmisných spektrách (pokles) [6].

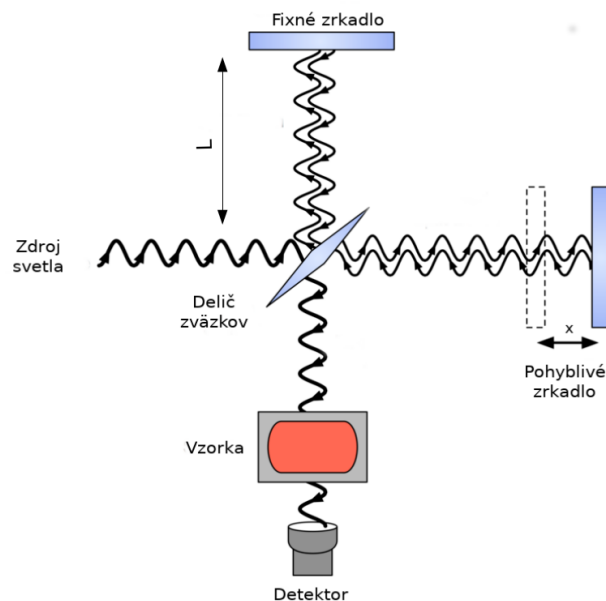


Obr. 1.8: Príklad spektrometra s disperzným členom. Zo zdroja svetla prechádza zväzok na dve zrkadlá, jednotlivé zväzky prechádzajú referenčnou vetvou a vetvou so vzorkou. Zväzok následne dopadá na difrakčný člen, kde je vybraná len jedna vlnová dĺžka. Takto upravený zväzok dopadá na detektor a zaznamenaný signál je ďalej spracovaný. (Upravené z [24].)

1.3.1 Fourierova infračervená spektroskopia

Fourierova infračervená spektroskopia (FTIR spektroskopia) je metóda, ktorá umožňuje meranie v širokom pásme vlnových dĺžok: od blízkeho IR až po ďaleké IR. Oproti disperzným spektrometrom FTIR spektrometer meria všetky vlnové dĺžky naraz. Základným princípom tejto metódy je zaznamenanie signálu zo vzorky interferometrom v podobe interferogramu a následná aplikácia Fourierovej transformácie na základe ktorej sa získa IR spektrum vzorky.

Hlavná časť FTIR spektrometeru je Michelsonov interferometer, ktorý pozostáva z deliča zväzkov a dvoch zrkadiel, pričom jedno je fixné a druhé je pohyblivé (obr. 1.9). Svetlo zo zdroja dopadá na delič zväzkov, ktorý daný zväzok rozdelí na dve polovice. Jeden zväzok dopadá na stacionárne zrkadlo, odráža sa a dopadá naspäť na delič zväzkov, pričom prejde dráhu $2L$. Pre druhú časť rozdeleného zväzku lúčov nastáva obdobný proces, pričom poloha druhého zrkadla nie je stabilná, ale môže sa veľmi presne meniť v rozmedzí x . Dráha, ktorú prejde druhý zväzok je potom $2(L + x)$. Oba zväzky spolu interagujú na deliči zväzkov, pričom vykazujú rozdiel v optických dráhach daný $2x$, čo znamená, že jednotlivé lúče sú priestorovo koherentné a pri ich rekombinácii na deliči dochádza k interferencii [25]. Zväzok, ktorý vystupuje z Michelsonovho interferometra, prechádza ďalej cez časť, v ktorej sa nachádza skúmaná vzorka a následne je fokusovaný na detektor.



Obr. 1.9: Michelsonov interferometer. Žiarenie dopadá na delič zväzkov, od ktorého jednotlivé zväzky dopadajú na zrkadlá – jeden na fixné, druhý na pohyblivé a odrážajú sa späť k deliču. Odrazené zväzky spolu interferujú a následne prechádzajú vzorkou, ktorá žiarenie absorbuje, poprípade odráža. Výsledný signál je zaznamenaný detektorom, ktorý ho vyhodnocuje v závislosti na polohe pohyblivého zrkadla. (Upravené z [26].)

Záznam

Záznam, ktorý je získaný pomocou FTIR spektrometru sa nazýva interferogram. Základom záznamu je rozdiel v optickej dráhe (OPD – Optical Path Difference). OPD je rozdiel medzi zväzkami svetla, ktoré postupujú v dvoch častiach interferometra (v pohyblivej a fixnej časti). Referenčným bodom pre FTIR je stav, kedy stabilné a aj pohybujuce sa zrkadlo sú v rovnakej vzdialenosti od deliča zväzku, pričom táto situácia sa označuje ako nulový rozdiel v optickej vzdialenosti (ZPD – Zero Path Difference) a od tohto bodu je meraná zmena polohy pohybujuceho sa zrkadla x . Vzťah medzi OPD a polohou zrkadla je nasledovný

$$\text{OPD} = 2xn, \quad (1.29)$$

kde n je index lomu prostredí v interferometri.

X-ová os v interferograme reprezentuje rozdiel v optickej dráhe, pričom maximálny signál je v mieste ZPD. So zvyšujúcim sa OPD dochádza k tomu, že rôzne vlnové dĺžky majú maximá na iných pozíciách a pre širokospektrálny signál nie sú tieto maximá nikdy dosiahnuté v rovnaký čas. Preto dochádza k poklesu amplitúdy intenzity v interferograme od polohy ZPD [27].

Pre monochromatickú čiaru má interferogram tvar harmonickej funkcie, čo je možné vidieť na obr. 1.10A. Maximálny signál na detektore je v situácii, keď rozdiel OPD je úmerný párnemu násobku polovici vlnovej dĺžky

$$2xn = 2k \frac{\lambda}{2} \quad (k = 0, 1, 2, \dots). \quad (1.30)$$

V tomto prípade nastáva konštruktívna interferencia.

Deštruktívna interferencia je v situácii, keď OPD je úmerný nepárnemu násobku $\lambda/2$. V tomto prípade je signál na detektore minimálny. Závislosť zaznamenanaj intenzity na polohe zrkla x je daná výrazom

$$I(x) = S(\nu) \cos(2\pi\nu x), \quad (1.31)$$

kde ν je tzv. vlnové číslo/vlnčet $\nu = 1/\lambda$ a $S(\nu)$ je intenzita monochromatickej čiary pre konkrétne vlnové číslo. Pomocou danej rovnice sa dá pomerne presne určiť poloha pohyblivého zrkadla. Väčšina FTIR spektrometrov používa pre kontrolu zmeny v OPD svetlo z monochromatického He-Ne laseru [25].

Zaznamenaný interferogram je nutné následne previesť na spektrum meraného signálu (transmitancia, reflexia, absorpcia a pod.) a tento proces je robený pomocou matematickej metódy Fourierovej transformácie (FT).

Výpočet spektra

Fourierova transformácia pretvára vlnovú závislosť na frekvenčné komponenty. V prípade, že interferogram pozostáva z N diskretných bodov, je nutné použiť diskretnú FT

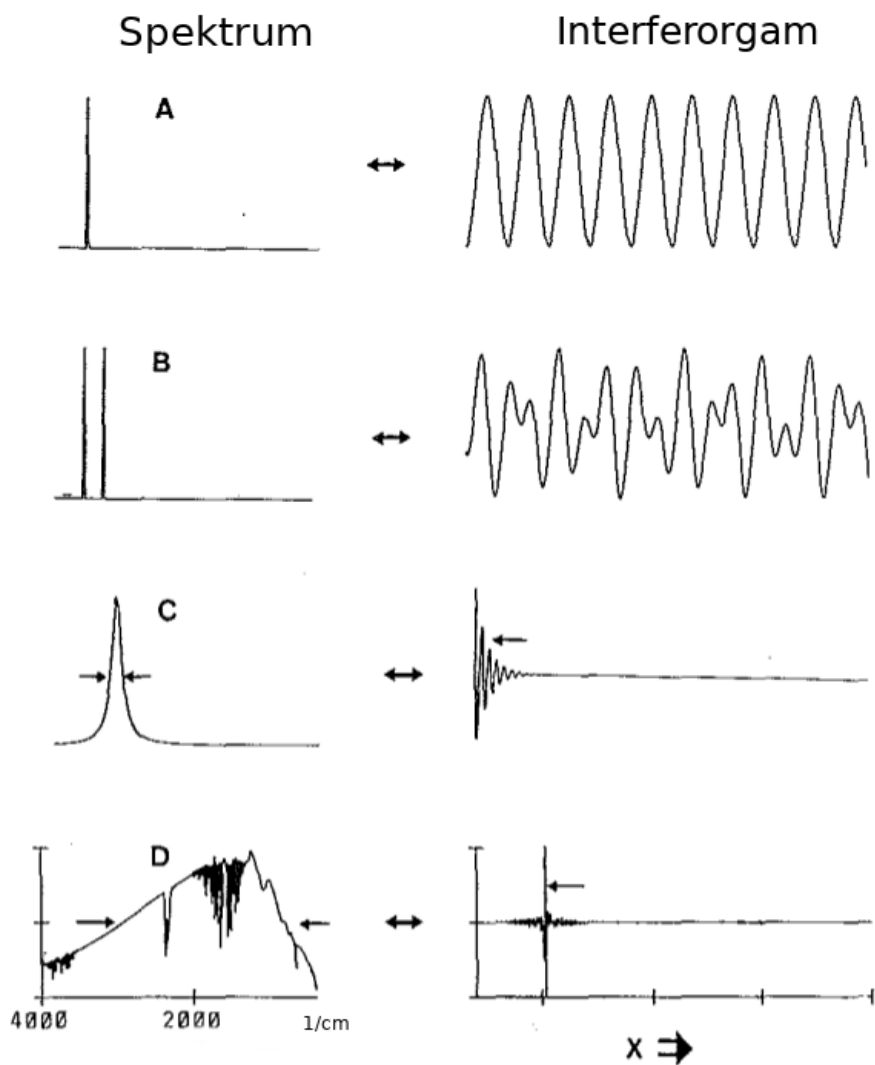
$$S(k\Delta\nu) = \sum_{n=0}^{N-1} I(n\Delta x) \exp(i2\pi nk/N). \quad (1.32)$$

Daná funkcia môže byť vyjadrená aj ako závislosť sinusových a kosinusových funkcií. Výsledná funkcia $S(k\Delta\nu)$ potom pozostáva z tzv. Fourierových koeficientov [25]. Ak je, naopak, známy predpis funkcie $S(k\Delta\nu)$ a jej koeficientov, je možné spätne rekonštruovať interferogram metódou inverznej Fourierovej transformácie

$$I(n\Delta x) = \frac{1}{N} \sum_{k=0}^{N-1} S(k\Delta\nu) \exp(-i2\pi nk/N). \quad (1.33)$$

V prípade interferogramov z reálnych polychromatických zdrojov je možné pozorovať útlm v intenzite. Tento jav je spôsobený konečnou šírkou spektrálnej čiary, pričom platí, čím širšia čiara, tým väčší bude útlm. Tento jav je zobrazený aj na obr. 1.10 C, D.

V praxi sa namiesto diskretnej FT používa tzv. rýchla Fourierova transformácia (FFT – Fast Fourier Transform), ktorá môže byť založená na rôznych výpočtových



Obr. 1.10: Spektrá a príslušné interferogramy. Príklady spektier (vpravo) a k nim prislúchajúcich interfeogramov. A – jedna monochromatická čiara; B – dve monochromatické čiary, C – lorentzovská čiara (He-Ne laser); D – polychromatický zdroj (Upravené z [25].)

algoritmoch, napr. Cooley-Tukey [25]. Cieľom tejto FFT je zredukovanie komplexných násobení a výpočtu sinusových a kosinusových funkcií, čím sa ušetrí čas potrebný na výpočet. Nevýhoda tohto spôsobu je, že počet bodov N interferogramu nemôže byť ľubovoľne zvolený, ale závisí na vybranom algoritme. V prípade Cooley-Tukey metódy je tento počet závislý na mocnине čísla 2 [25].

Pre získanie výsledného spektra skúmanej vzorky sú nutné tri kroky. Zmerať referenčný interferogram, zmerať interferogram sledovanej vzorky a z oboch záznamov dostať spektrum meranej veličiny (odrazivosť, absorpcia, transmitancia). Výsledné spektrum je potom definované pomerom spektra skúmanej vzorky k referenčnému spektru.

Aproximovanie spojitého spektra pomocou diskretnéj FT vedie k viacerým artefaktom, ktoré musia byť vyriešené alebo potlačené pre správny výpočet žiadaného spektra. Jedným z nich je tzv. picket-fence efekt, ktorý nastáva v prípade, že interferogram obsahuje frekvencie, ktoré sa nezhodujú so vzorkovacími bodmi, ale nachádzajú sa niekde medzi nimi. K potlačeniu tohto problému sa pridávajú, ešte pred aplikovaním FT, na okraj interferogramu nuly, kvôli zvýšeniu počtu bodov na vlnové číslo v spektre [25]. Ďalším z javov, ktoré sa objavujú kvôli diskretizácii spektra, je aliasing. Tento jav vzniká pri nevhodne zvolenom vzorkovaní, kedy môžu byť vysoké alebo naopak veľmi nízke frekvencie chybné interpretované, alebo sa môžu po výpočte prekrývať s inými frekvenciami. Väčšina používaných modelov automaticky napočíta správne vzorkovanie, užívateľ nastavuje len hraničné hodnoty (maximálnu a minimálnu hodnotu frekvencie/vlnového čísla). K odstráneniu frekvencií mimo zvolenú hranicu sa potom používajú optické alebo elektronické filtre [25].

V dôsledku toho, že merané spektrum je konečné, resp. skrátené, vzniká artefakt „pretekánie“ (angl. leakage). Skrátenie interferogramu má na spektrum výrazný vplyv a tento efekt je najlepšie matematicky popísaný pomocou konvolúcie [25]. Konečný interferogram, ohraničený na OPD $x = L$, je možné dostať ako násobok nekonečného interferogramu a nejakej „krabicovej“ funkcie, ktorá je rovná 0 pre hodnoty $x > L$ a jednej v prípade $x \leq L$. Podľa konvolučného teorému Fourierovej analýzy, Fourierova transformácia súčinu dvoch funkcií je daná konvolúciou ich Fourierových transformácií [25]. Avšak tento dej spôsobuje, že výsledné spektrum obsahuje vedľajšie „stopy“, ktoré spôsobujú efekt pretekania (leakage) spektrálnej intenzity. Preto je nutné potlačiť tieto stopy procesom apodizácie. Táto metóda je založená na tom, že proces skrátenia interferogramu sa nedeje tak prudko pomocou „krabicových“ alebo obdĺžnikových funkcií, ale je preň zvolená vhodnejšia funkcia, ktorá nemá tak výrazné bočné efekty [25].

Ďalšia nevyhnutná operácia, ktorá je robená pri spracovaní nameraného interferogramu, je fázová korekcia. Táto korekcia je nutná pretože FT získaného inter-

ferogramu obsahuje komplexné spektrum $C(\nu)$ a nie reálne spektrum $S(\nu)$. Komplexné spektrum môže byť vyjadrené ako suma reálnej a imaginárnej časti $C(\nu) = R(\nu) + iI(\nu)$, alebo pomocou reálneho amplitúdového spektra

$$C(\nu) = S(\nu) \exp(i\phi(\nu)), \quad (1.34)$$

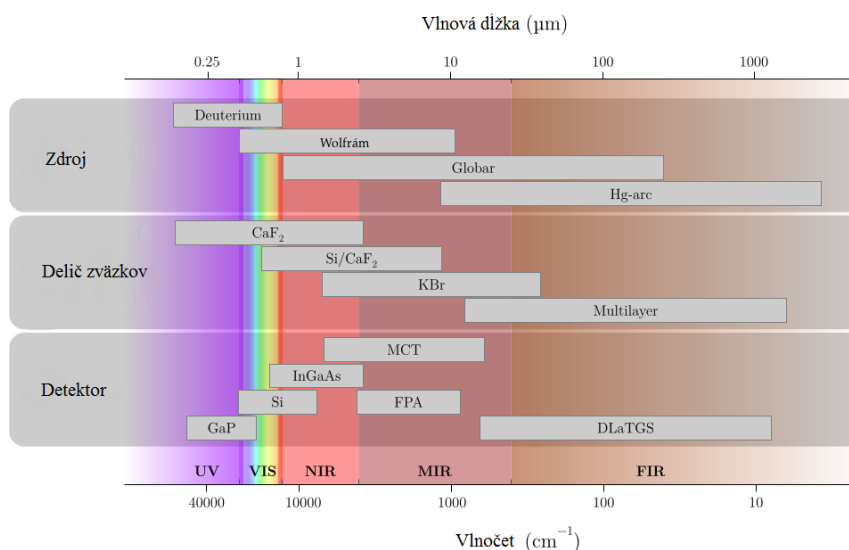
kde $\phi(\nu)$ je fáza závislá na vlnovom čísle. Cieľom fázovej korekcie je vyextrahovanie amplitúdového spektra z komplexného výstupu. Tento proces môže byť spravený tak, že sa vezme reálna časť z nasledujúceho výrazu [25]

$$S(\nu) = \text{Re}[C(\nu) \exp(-i\phi(\nu))]. \quad (1.35)$$

Fáza sa potom spočíta ako

$$\phi(\nu) = \arctan[I(\nu)/R(\nu)]. \quad (1.36)$$

Existuje viacero výhod FTIR spektrometrov v porovnaní s disperznými metódami. Jedna z nich je vysoká presnosť vo vlnovom čísle. FTIR prístroje používajú kruhové apertúry, ktoré zvyšujú množstvo prenikajúceho žiarenia v porovnaní s lineárnymi štrbinami, ktoré sú používané v disperzných spektrometroch [25]. Veľkou výhodou FTIR spektrometrov oproti konvenčným spektrometrom je, že všetky vlnové dĺžky zdroja svetla sú merané naraz, nie je potrebný disperzný člen, takže sa využije viac energie zo zdroja. Čas potrebný na meranie je daný rýchlosťou zmeny polohy pohyblivého zrkadla, úmernou k žiadanému rozlíšeniu. Pretože zrkadlo môže byť posúvané pomerne rýchlo, aj meranie spektra môže trvať relatívne krátku dobu. To v praxi znamená, že meranie, ktoré na disperznom spektrometri trvalo v rádoch desiatkach minút, môže trvať na FTIR spektrometri pri tých istých podmienkach, v rádoch jednotkách sekúnd [27]. Meranie pomocou FTIR spektrometru ponúka vyššie rozlíšenie v porovnaní s disperznými metódami, pretože rozlíšenie pri FTIR je dané maximálnou možnou hodnotnou OPD. Rozlíšenie dnešných lepších FTIR spektrometrov sa pohybuje okolo $0,1 \text{ cm}^{-1}$ [27]. Ďalšia výhoda je, že FTIR spektroskopiu je možné využiť v celom rozsahu IR spektra, vhodnou kombináciou zdroja žiarenia, deliča zväzkov a detektoru. Možné kombinácie pre jednotlivé časti IR spektra je možné vidieť v obr. 1.11



Obr. 1.11: Možnosti kombinácie hlavných častí FTIR spektrometru – zdroja, deliča zväzkov a detektoru pre meranie v rôznych oblastiach. (Upravené z [6].)

1.4 Elektrónová mikroskopia

Obece sa mikroskopy využívajú k zobrazeniu objektov, ktoré sú voľným okom ťažko viditeľné alebo nie sú viditeľné vôbec. Najstarším typom mikroskopov sú prístroje využívajúce pre zobrazenie objektu viditeľné svetlo. Avšak pomerne skoro sa pri tomto type zobrazovania narazí na zobrazovací limit daný hodnotou vlnovej dĺžky svetla. Objav vlnovo-časticového dualizmu mohol viesť k myšlienkam, že by mohli byť urýchlené častice (napr. elektróny), použité pre zobrazovanie objektov. V prvej polovici minulého storočia tak bol zostrojený prvý transmisný elektrónový mikroskop, ktorý dosahoval rozlíšenie v stovkách nanometrov, dvojnásobne lepšie než svetelné mikroskopy. Dnešné elektrónové mikroskopy sú schopné dosiahnuť rozlíšenie v hodnotách stotín nanometrov [28].

Elektrónové mikroskopy sa delia podľa typu vytvárania obrazu na presvetľovacie (transmisné) mikroskopy (TEM), ktoré fungujú na princípe projektoru. Elektróny sú po výstupe zo zdroja transformované do rovnobežného zväzku prechodom osvetľovacej sústavy kondenzorových šošoviek. Takýto zväzok prechádza tenkou vzorkou a je pomocou objektívových šošoviek fokusovaný na CCD čip. Druhým typom elektrónového mikroskopu je skenovací elektrónový mikroskop (SEM), ktorý vytvára obraz skúmanej vzorky tak, že fokusovaný zväzok elektrónov rastruje postupne po celej vzorke [28].

1.4.1 Skenovací elektrónový mikroskop

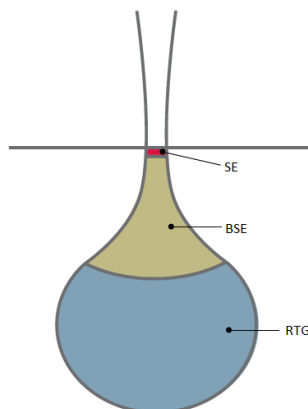
Skenovací elektrónový mikroskop pozostáva z niekoľkých hlavných častí – elektrónovej optiky – tubusu, vákuového systému, elektroniky a softvéru. Oproti transmisnému mikroskopu je tubus SEMu kratší, pretože mu chýba projekčná časť. Komora pre vzorku pri tomto type mikroskopu je pomerne veľká a ona udáva limit pre veľkosť skúmanej vzorky.

Najjednoduchšie zdroje používané v SEM sú z wolframového vlákna alebo kryštálu LaB_6 , alebo sa pomerne často využíva zdroj na báze Schottkyho efektu. Pri SEM je urýchľovacie napätie väčšinou do hodnôt 30 keV. Za zdrojom sa nachádza systém magnetických osovo symetrických šošoviek, tzv. kondenzorových šošoviek, ktoré vytvárajú zväzok elektrónov pre skenovanie vzorky. Je nutné, aby priemer tohto zväzku bol čo najmenší – pri najlepších mikroskopoch sa pohybuje v hodnotách jednotiek nanometrov. Finálna šošovka, ktorá vytvára tento malý zväzok sa nazýva objektív a hlavne na jej vlastnostiach (vadách) závisí priestorové rozlíšenie systému [29].

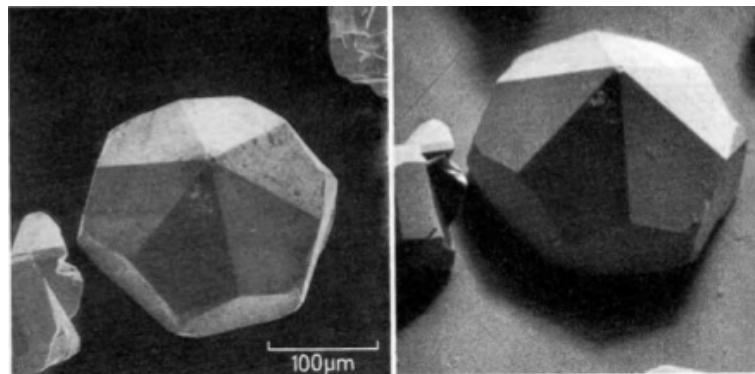
Fokuseovaný úzky zväzok skenuje po vzorke v dvoch na seba kolmých smeroch a jednotlivé signály, vznikajúce po rôznych interakciách elektrónového zväzku so vzorkou, sú merané detektormi a zaznamenané v pamäti počítača. Zaznamenané hodnoty intenzity sú následne zmapované ako kombinácia jasů a tak vytvárajú výsledný obraz [28].

Pri dopade elektrónov na povrch vzorky môže dôjsť k elastickému alebo neelastickému rozptylu. Objem pod povrchom vzorky, v rámci ktorého dochádza k interakcii elektrónov so vzorkou sa nazýva interakčný objem. Jednotlivé typy signálov, ktoré je možné detegovať, pochádzajú z rôznych oblastí tohto interakčného objemu ako je zobrazené na obr. 1.12. Veľkosť a tvar tohto objemu závisí na viacerých faktoroch ako napríklad urýchľovacie napätie (čím vyššie, tým väčší interakčný objem) alebo zloženie danej vzorky. Najčastejšie sa využíva detekcia sekundárnych elektrónov (SE), ktoré vznikajú ako dôsledok neelastického rozptylu a pochádzajú z najbližšej časti pod povrchom vzorky. Snímky tvorené sekundárnymi elektrónmi sú typické vysokým priestorovým rozlíšením a topografickým kontrastom.

Ďalej sa pomerne často pre tvorbu obrazu využívajú spätne odrazené elektróny (BSE – angl. backscattered electrons), čo sú dopadajúce elektróny odrazené do smeru viac než 90° po elastickom odraze. Snímky vznikajúce použitím BSE poskytujú informáciu hlavne o materiálovom kontraste. Porovnanie snímok vytvorených pomocou SE a BSE znázorňuje obrázok 1.13



Obr. 1.12: Interakčný objem zobrazujúci z akej oblasti pochádza jednotlivý signál. Sekundárne elektróny (SE) sú detegované z najmenej hĺbky pod povrchom, preto sú tieto snímky charakteristické vysokým topografickým kontrastom. Signál zo spätne odrazených elektrónov (BSE) pochádza z väčšej hĺbky a tieto elektróny poskytujú informáciu o materiálovom kontraste. Z najhlbšej časti je možné detegovať charakteristické Röntgenové žiarenie. (Upravené z [28].)



Obr. 1.13: Snímky zo SEM. Pre získanie jednotlivých snímok bola zvolená iná metóda. Snímka vľavo bola zhotovená pomocou sekundárnych elektrónov (SE) a je na nej možné pozorovať viac informácií o povrchu a štruktúre vzorky. Pre snímku vpravo sa využili spätne odrazené elektróny (BSE) a viac sa zvýraznil kontrast daný rôznymi materiálmi na vzorke. (Upravené z [29].)

Ďalšie signály, ktoré môžu byť detegované po interakcii elektrónov so vzorkou, sú napríklad charakteristické RTG žiarenie, vzorka môže emitovať aj svetlo vo viditeľnej oblasti (katodoluminiscencia), časť elektrónov môže byť absorbovaná, alebo v prípade, že vzorka je tenká, môže dôjsť k prechodu elektrónov.

Všetky tieto signály závisia okrem iného na topografii, atómovom čísle a chemickom stave vzorky [28].

Výhodou SEM je, že vo veľkom množstve prípadov nie je nutná špeciálna príprava vzorky. Vzorka nemusí byť tenká, ako je to v prípade TEM a väčšina vodivých vzoriek nevyžaduje žiadnu prípravu pred meraním na SEM. Nevodivé vzorky môžu byť buď pokryté tenkou vrstvou kovu, alebo sa zvolí iné vhodnejšie urýchľovacie napätie [29].

2 Praktická časť

Cieľ praktickej časti vychádzal z výsledkov popísaných v experimentálnej časti článku [5]. V danom článku sú skúmané nanotrúbky oxidu wolfrámu $\text{WO}_{3-\delta}$ a je demonštrované, že kovová fáza týchto oxidov vykazuje silnú lokalizovanú plazmónovú rezonanciu (LSPR – angl. Localized Surface Plasmon Resonance). Konkrétne bol skúmaný $\text{W}_{24}\text{O}_{68}$ ($\text{WO}_{2,83}$), ktoré sa prejavovali danou rezonanciou a bolo zistené, že táto rezonancia sa prejavuje výraznou absorpciou v blízkej infračervenej oblasti. Zmerané absorpčné spektrum nanotrúbok $\text{WO}_{2,83}$ vykazovalo maximum okolo hodnoty 900 nm. Teoretický výpočet, ktorý bol pre daný experiment urobený, predpokladal plazmónovú odozvu v okolí vlnovej dĺžky 860 nm, čo je pozoruhodne blízko k zmeranej hodnote. Energia plazmónov $\text{WO}_{2,83}$ nanotrúbok môže byť menená zahrievaním oxidačného prostredia. Pri teplote 175 °C na vzduchu bol pozorovaný pokles intenzity plazmónu a posun jeho frekvencie do vzdialenejšej infračervenej oblasti. Predpokladá sa, že tento trend je spôsobený zakomponovaním kyslíka do kryštálovej štruktúry oxidu, čo vedie k poklesu koncentrácie nosičov náboja.

V tejto diplomovej práci bol skúmaný oxid wolfrámu $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ ($\text{WO}_{2,72}$) a zoxidované WS_2 nanotrúbky a bola snaha demonštrovať, že dané nanoštruktúry preukazujú plazmónovú rezonanciu v infračervenej oblasti.

2.1 Príprava vzoriek

Sledované vzorky pozostávali z oxidu wolfrámu $\text{WO}_{2,72}$ a WS_2 nanotrúbok, ktoré boli následne oxidované. Vzoriek zoxidovaného sulfidu wolframičitého bolo viacero. Prvé vzorky sa pripravili kvapnutím roztoku pozostávajúceho z WS_2 nanočastíc a izopropylalkoholu na substrát, ktorý bol v tomto prípade kremík. Tento spôsob prípravy sa neukázal ako vhodný, pretože po zmeraní vzoriek na elektrónovom mikroskope sa zistilo, že pokrytie substrátu samotnými WS_2 nanotrúbkami bolo veľmi malé, ako je demonštrované na snímkach 2.1 na konci podkapitoly. Nízke pokrytie substrátu sa ukázalo ako pravdepodobný dôvod pre slabý signál merania vzoriek na FTIR spektrometri. Všetky snímky z elektrónového mikroskopu boli spravené na SEM Helios od Thermo Fisher Scientific.

Pre prípravu vhodných vzoriek bol preto zvolený iný spôsob, ktorý vychádzal z článku [31]. V danom texte je spomínaná príprava WS_2 nanotrúbok z rozhrania heptan-voda, čím vzniká husto pokrytá tenká vrstva z nanotrúbok, ktoré môžu byť následne jednoducho premiestnené na ľubovoľný substrát. Príprava vzoriek z rozhrania dvoch tekutín sa tak javí ako vhodný spôsob tvorby nanokryštalických tenkých vrstiev kovov a oxidov. Z daného článku vyplynulo, že pre vytvorenie vhodného

rozhrania je nutné nepolárne rozpúšťadlo ako heptan, hexan, chloroform. K dispozícií bol cyklohexán, ktorý bol preto použitý pre prípravu vzoriek z rozhrania dvoch nemiesiteľných tekutín.

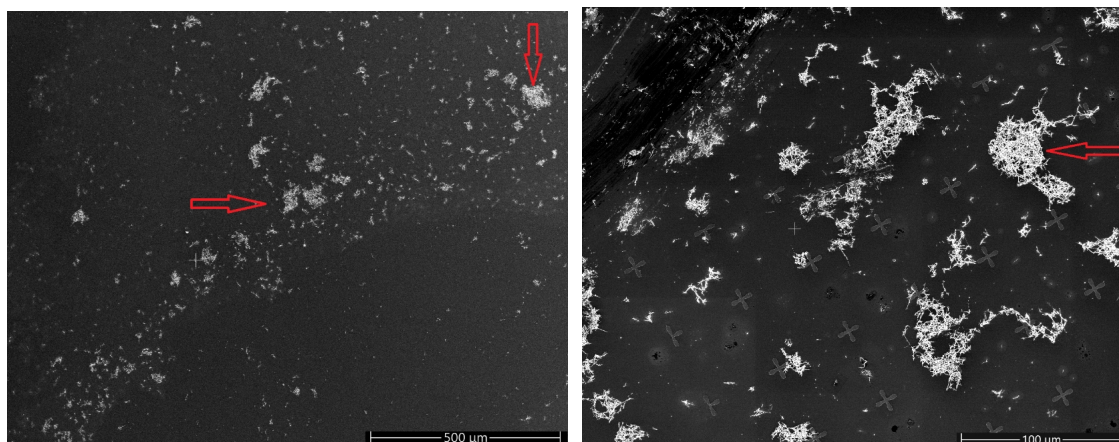
Prášok z WS_2 nanotrubiiek, ktorý bol pripravený profesorom R. Tennem (Weizmann Institute of Science, Israel), sa zmiešal s vodou, čím vznikla vodná suspenzia, na ktorú sa nechal istú dobu pôsobiť ultrazvuk, kým nebol roztok čo najhomogénnejší. Následne bol k tejto suspenzii pridaný cyklohexán v pomere 2:1 (voda:cyklohexán) a opäťovne bola celá suspenzia ultrazvukovaná. Celý roztok sa nechal krátku dobu ustáliť a po čase sa vytvorilo rozhranie cyklohexán-voda, na ktorom vznikla tenká vrstva z nanočastíc. Vzniknutú vrstvu bolo možné pomerne jednoducho premiestniť na vhodný substrát a to takým spôsobom, že substrát bol ponorený do tohto rozhrania a pomaly z neho vyťahovaný, čo umožnilo usadenie vrstvy nanočastíc na substrát. Vzhľadom k tomu, že rozhranie je tvorené dvoma vzájomne nemiesiteľnými tekutinami, ponorením substrátu sa dané rozhranie nenařušilo. Takto vznikli vzorky z WS_2 nanotrubiiek, ktoré bolo nutné následne zoxidovať. Obrázky 2.2 ukazujú výsledné vzorky WS_2 nanočastíc pripravených metódou vyťahovania z rozhrania.

Oxidácia deponovaných WS_2 nanotrubiiek prebiehala vo vákuovej komore, za tlaku okolo 130 Pa. Vzorky boli zahrievané na teplotu 500 °C a v týchto podmienkach boli ponechané po dobu 20 minút. Na snímkach 2.3 je možné porovnať zoxidované a nezoxidované WS_2 nanotrubky. Nezoxidované nanotrubky sú relatívne hladké, bez nejakých výrazných bočných výstupkov, pričom naopak zoxidované nanotrubky sa prejavujú početnými malými výstupkami. Vzorky zoxidovaných WS_2 nanotrubiiek boli k dispozícii od Bc. Martina Kovaříka a od doc. Ing. Miroslava Kolíbala, Ph.D.

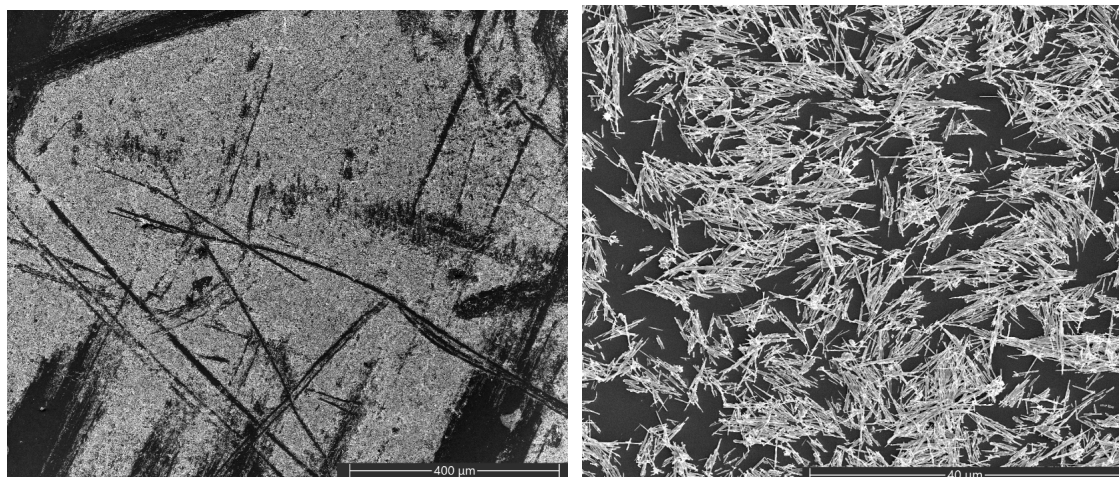
Vzorky nanotrubiiek oxidu $WO_{2,72}$ boli taktiež pripravené aj kvapnutím suspenzie obsahujúcej daný oxid na substrát a aj technikou vyťahovania z rozhrania cyklohexán-voda. Rovnako bol prášok z $WO_{2,72}$ oxidov, ktorý bol k dispozícii od dr. Ally Zak (Holon Institute of Technology, Israel), zmiešaný s vodou, daná suspenzia bola ultrazvukovaná a následne k nej bol pridaný cyklohexán. Po vytvorení rozhrania cyklohexán-voda bola vzniknutá vrstva oxidov premiestnená na substrát. Na snímkach 2.4 sú znázornené pripravené vzorky.

Ako substrát bol pri oboch vzorkách použitý kremík, a to typ kremíku pripraveného metódou *Float Zone* (FZ Si). Kremík pripravený takýmto spôsobom sa od kremíku pripraveného pôvodným Czochralského procesom líši hlavne v tom, že obsahuje výrazne menšiu koncentráciu atómov kyslíka. Ukázalo sa, že použitie FZ kremíku v infračervenej spektroskopii je vhodnejšie, pretože v dôsledku nízkej koncentrácie kyslíku sú redukované niektoré píky, dané práve absorpciou kyslíku [31]. Pri oxide $WO_{2,72}$ bolo použité ako substrát aj sklo pokryté vrstvou oxidu india dopovaného cínom In_2O_5Sn (ITO – angl. Indium Tin Oxide). Tento materiál je vhodný

pre použitie v transmisnej spektroskopii vo viditeľnej, NIR a časti MIR oblasti.



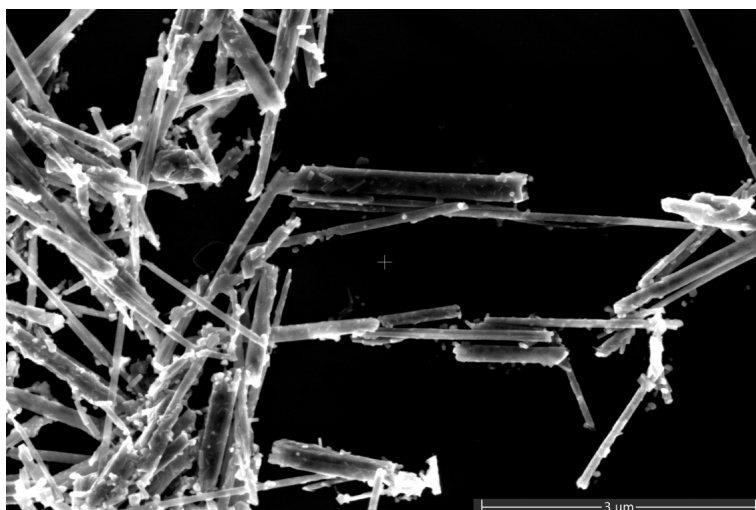
Obr. 2.1: WS₂ nanotrúbky na kremíku pripravené kvapnutím suspenzie na substrát. Je možné vidieť slabé pokrytie substrátu, čo viedlo k nízkemu signálu pri FTIR meraní. Červené šípky poukazujú na zhluky nanotrúbok na substráte.



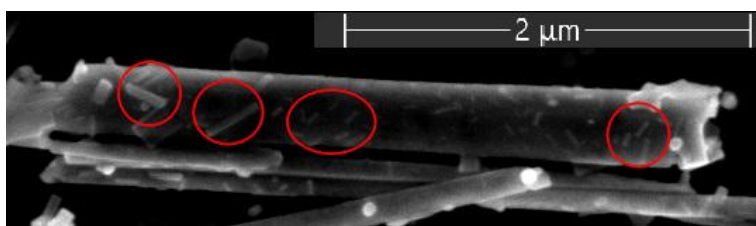
Obr. 2.2: WS₂ nanotrúbky na kremíku. Tieto vzorky boli pripravené z rozhrania cyklohexán-voda. Oproti snímkam 2.1 je vidieť výrazne hustejšie pokrytie substrátu nanotrúbkami.



(a) Neoxidované WS₂ nanotrúbky

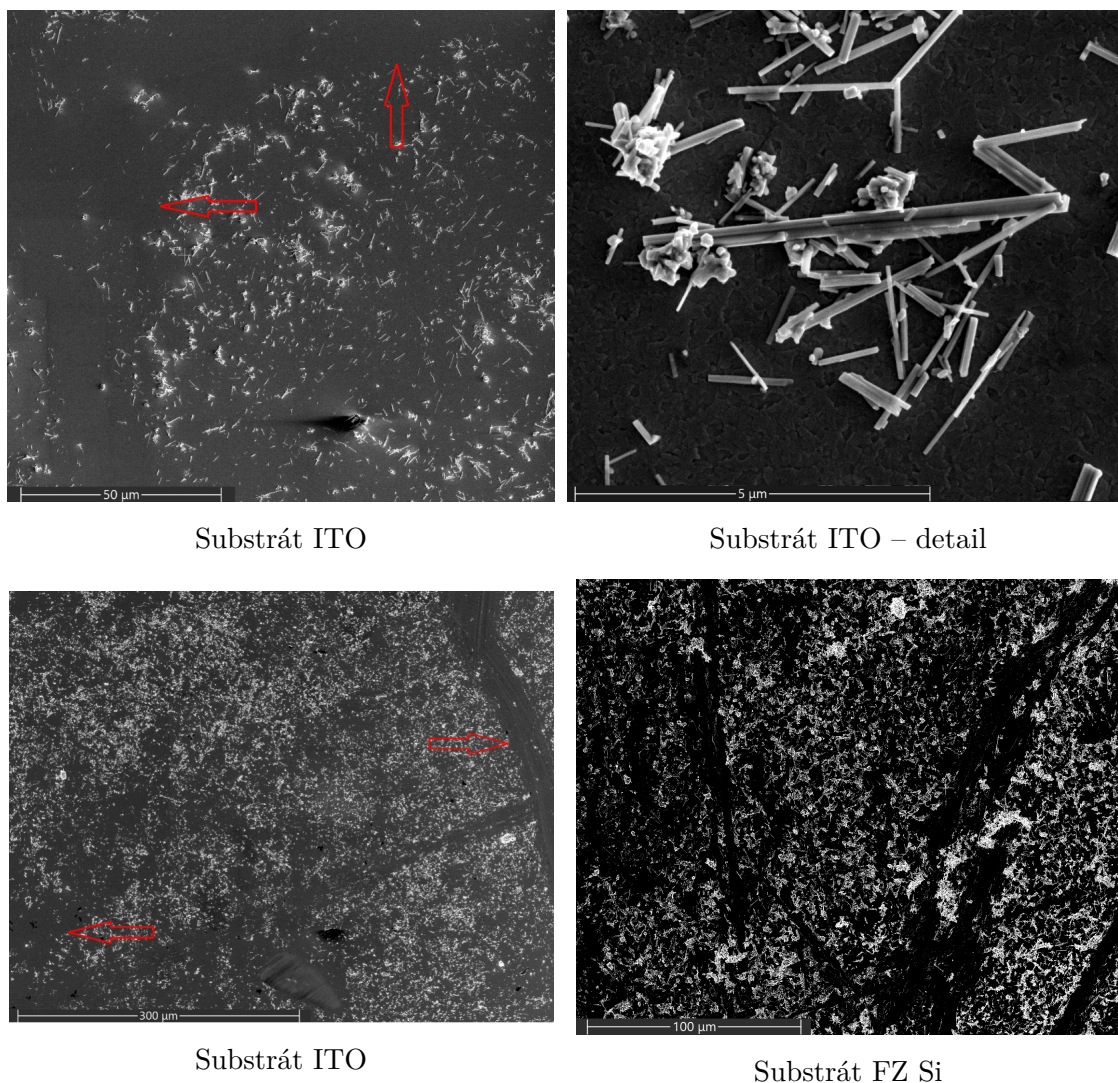


(b) Zoxidované WS₂ nanotrúbky



(c) Zoxidované WS₂ nanotrúbky – detail

Obr. 2.3: Porovnanie zoxidovaných a neoxidovaných WS₂ nanotrúbok pripravených z rozhrania cyklohexán-voda. Na zoxidovanej vzorke (b, c) je možné vidieť značné množstvo malých výstupkov vychádzajúcich z nanotrúbky, ktoré reprezentujú vzniknuté oxidy. Na snímke (c) sú červenou zvýraznené niektoré oxidy.



Substrát ITO

Substrát ITO – detail

Substrát ITO

Substrát FZ Si

Obr. 2.4: $\text{WO}_{2,72}$ nanotrúbky pripravené kvapnutím suspenzie na substrát ITO (a, b) a vzorky pripravené z rozhrania cyklohexán-voda, ktoré sú následne prenesené na dva rôzne substráty – ITO (c) a FZ-kremík (d). Tieto vzorky sú výrazne hustejšie pokryté oproti vzorkám pripravených kvapnutím suspenzie na substrát. Avšak v oboch prípadoch je možné pozorovať miesta bez pokrytia nanotrúbkami, ako je naznačené šípkami.

2.2 Meranie IR optických vlastností

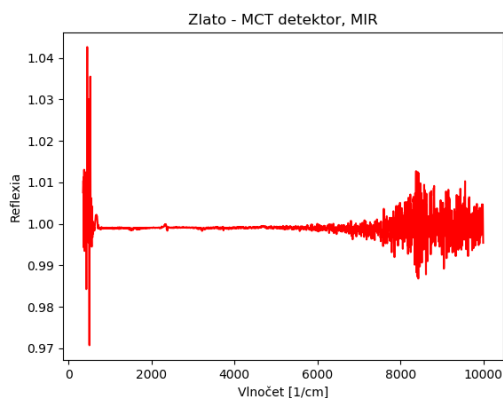
Jednotlivé merania vzoriek boli robené na FTIR spektrometri Vertex v70 od spoločnosti Bruker, patriaci pod CEITEC Vysokého učení technického v Brně. Usporiadanie spektrometeru, ktorý je dispozícii, umožňuje meranie dvomi spôsobmi – meraním len pomocou spektrometeru, alebo daný systém môže byť prepojený s mikroskopom (Hyperion 3 000 od Bruker) a IR žiarenie je vedené cez mikroskop na

vzorku. Oba spôsoby umožňujú meranie na odraz aj na prechod žiarenia vzorkou. Pri meraní len v spektrometri je vzorka uložená do priestoru pre ňu určenú na stolček, zvolený podľa toho, či má byť meranie robené v reflexnom alebo v transmisnom móde. Táto časť, rovnako ako celá optická časť spektrometru, je pod vákuom. Pri meraní pomocou mikroskopu sa vzorka pokladá na stolček, ktorý je súčasťou mikroskopu. Konštrukcia celého systému umožňuje, aby bol do priestoru pre vzorku privádzaný dusík, ktorý minimalizuje vplyv atmosféry na meranie – CO₂ a vodnej pary. Obe merania majú určité prednosti – pri meraní pomocou spektrometru je úplne eliminovaný vplyv prostredia, pretože celý systém aj so vzorkou sa nachádza pod vákuom. Na druhej strane je tento spôsob vhodný len pre husto a homogénne pokryté vzorky, pretože nie je možné skontrolovať, aká časť vzorky je meraná. To je hlavná výhoda merania cez mikroskop, ktorý umožňuje pred samotným meraním vybrať oblasť záujmu a zaostriť na rovinu vzorky.

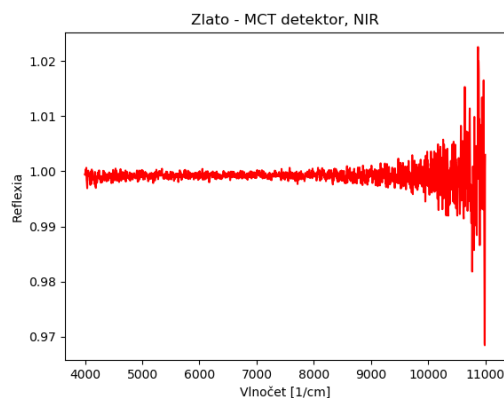
Pri oboch konfiguráciách je možné, aby meranie bolo robené v strednej aj v blízkej infračervenej oblasti, pričom obe oblasti požadujú iné usporiadanie meracieho systému. Pri MIR meraní je ako zdroj žiarenia použitý tzv. globar, čo je tyčinka z karbidu kremíku vyhrievaná elektricky na teplotu až 1 600 °C, chladená vzduchom, takže nie je nutné žiadne prídavné chladenie. Ako delič zväzkov je použitý KBr delič. Takéto usporiadanie pokrýva celú MIR oblasť a zasahuje vo veľkej miere aj do NIR oblasti. Zdroj pre blízku infračervenú oblasť je wolfrámové vlákno a pri tomto type meraní sa používa delič zväzkov z kremeňa. Aj táto konfigurácia pokrýva istú časť strednej infračervenej oblasti.

Ako detektor bol pri meraniach použitý tzv. MCT detektor. Tento typ detektoru sa prejavuje pomerne veľkou citlivosťou, avšak pre jeho správny chod je nutné chladenie tekutým dusíkom. Daný detektor má, podľa priloženého manuálu od Bruker, spektrálny rozsah 12 000 – 420 cm⁻¹ a udávaná citlivosť¹ je $D^* > 5 \cdot 10^9 \text{ Hz}^{1/2}\text{W}^{-1}$. Z obr. 2.5 je možné odhadnúť presnosť použitého MCT detektoru pre MIR aj pre NIR oblasť v reflexnom aj v transmisnom móde. Pre meranie presnosti na odraz bola použitá vzorka zlata a pre transmitanciu bolo brané okolné prostredie vzorky. Každá vzorka bola zmeraná dvakrát a tieto merania boli voči sebe podelené, takže výsledné spektrum by malo byť rovné 1. Podľa priložených výsledkov je možné usudzovať, že odchýlka detektoru vo vzdialenejších častiach MIR alebo NIR sa pohybuje okolo 4 %.

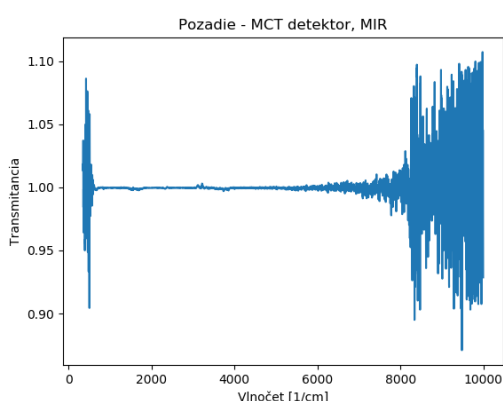
¹D* (detekčnosť) je fotocitlivosť detektoru na jednotku aktívnej plochy detektoru. Obecne, čím vyššia hodnota D* tým lepší detektor [32].



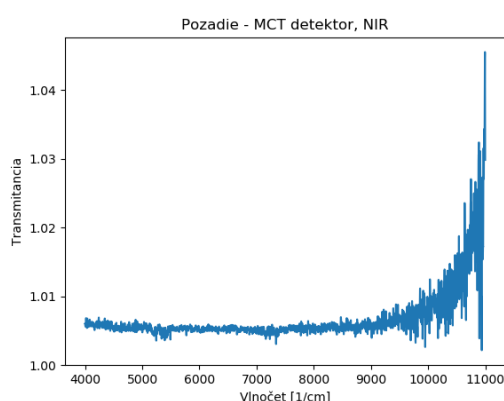
(a) Reflexný mód – MIR



(b) Reflexný mód – NIR



(c) Transmisný mód – MIR



(d) Transmisný mód – NIR

Obr. 2.5: Ukážka presnosti použitého MCT detektoru v transmisnom aj v reflexnom móde. Pre meranie reflexivity bola meraná vzorka zlata a pre meranie v transmisnom móde bolo brané okolie bez vzorky. Obe merania prebiehali aj MIR aj v NIR usporiadaní.

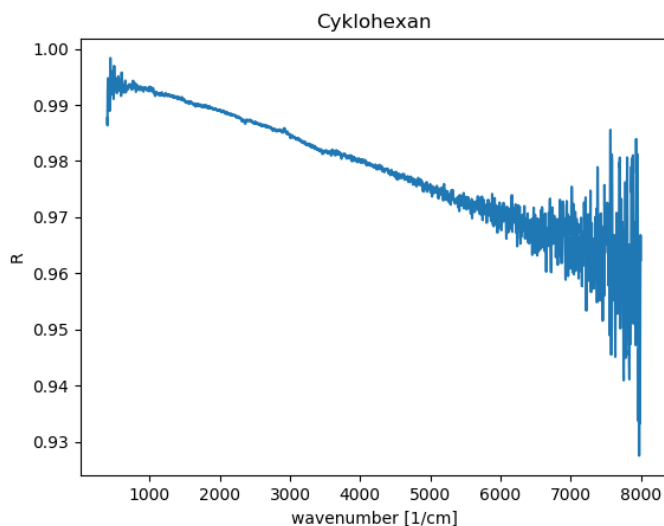
Daný systém ako aj samotné meranie je ovládané pomocou softvéru OPUS, dodaného výrobcou spektrometru. Prostredníctvom tohto softvéru sa správne nastavuje optika spektrometru, volí sa vhodný detektor, je možná kontrola signálu a voľba parametrov merania ako meraná veličina (reflexia, transmitancia, absorpcia), meraný rozsah, rýchlosť merania, počet skenov a pod. Pomocou softvéru sa tiež spúšťa meranie a následne je možné získané spektrum aj analyzovať a upravovať. Jedna z možných úprav je redukcia vplyvu prostredia, pri ktorej sa odstráni píky vzniknuté od CO₂ alebo od vody. Daný softvér umožňuje uloženie zvolenej vzorky ako pozadie, ku ktorému sú následne brané všetky ďalšie merania. Pozadie je merané vždy ako prvé a sú k nemu vzťahované aj sledované aj referenčné vzorky. Výhodou takto upraveného spektra je, že softvér odstráni aj negatívne vplyvy vyplývajúce z elek-

troniky ako temný prúd a pod. Vo všetkých meraniach reflektancie bolo ako pozadie braná vzorka zlata, pretože zlato má v infračervenej oblasti prakticky stopercentnú odrazivosť. V prípade merania transmitancie bolo pozadie prostredie bez vzorky alebo substrát ITO, kde v druhom prípade získané spektrum už bolo výsledné, bez nutnosti ďalšej úpravy. Všetky merania boli robené pri rozlíšení 4 cm^{-1} s počtom skenov 256 a viac v závislosti na vzorke a konfigurácii merania.

2.3 Výsledky

Táto časť predstavuje výsledky meraní jednotlivých vzoriek na FTIR spektrometri. Samostatne budú zhrnuté merania vzoriek oxidovaných WS_2 nanotrubic a následne oxidu $WO_{2,72}$.

V žiadnych spektrách, ani v oxidovaných WS_2 nanotrubičkách, ani v oxidoch $WO_{2,72}$, sa nepredpokladá vplyv cyklohexánu, pretože dané nepolárne rozpúšťadlo sa prakticky celé odparilo, kým bola vzorka zmeraná na spektrometri. Spektrum na obr. 2.6 znázorňuje meranie vzorky FZ kremíku, ktorý bol ponorený do rozhrania cyklohexán-voda. Meranie bolo robené na odraz v MIR usporiadaní a získané spektrum bolo následne delené spektrom čistého FZ kremíku, čím by sa mal overiť vplyv cyklohexánu na meranie. Aj keď výsledná reflektancia nezobrazuje ideálne spektrum rovné jednej (obr.2.6), jej hodnota sa pohybuje v rámci presnosti detektoru, vid. obr. 2.5, takže vo výsledkoch z meraní sledovaných vzoriek sa nepredpokladá žiaden signál od použitého rozpúšťadla.

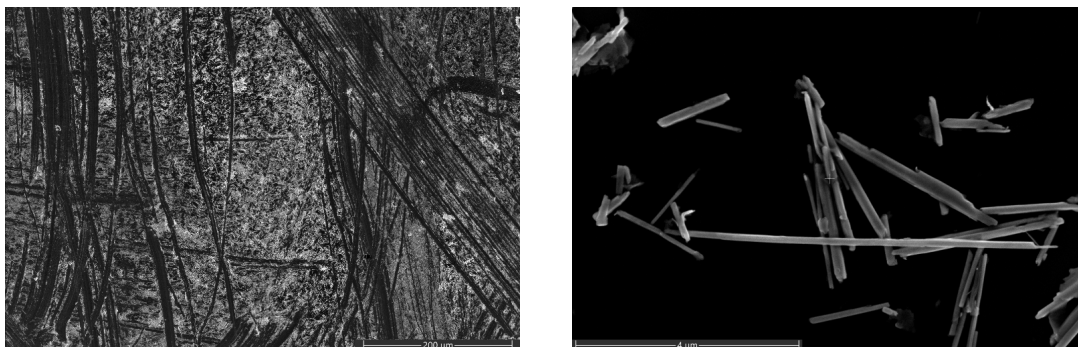


Obr. 2.6: Spektrum reflektancie cyklohexánu na FZ kremíku. Meranie bolo robené na spektrometri v MIR usporiadaní. Získané spektrum bolo následne delené spektrom FZ kremíku. Daný výsledok sa pohybuje v okolí hodnoty reflektancie 1, ako sa očakávalo, pretože cyklohexán sa zo vzorky celý odparil.

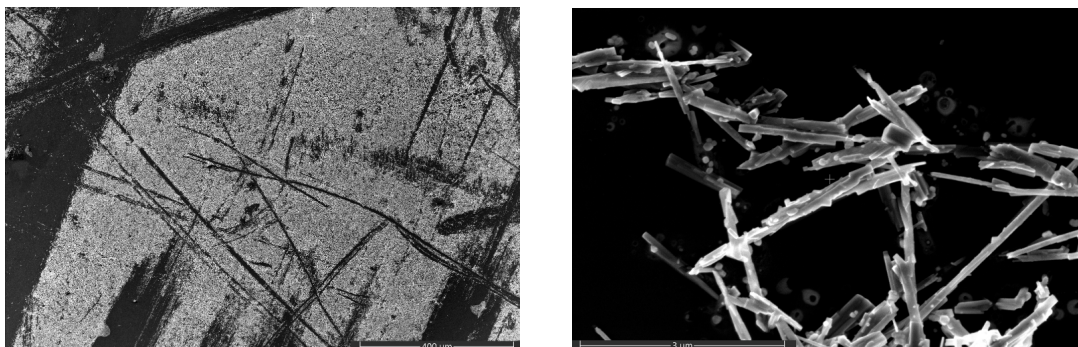
2.3.1 Vzorky oxidovaných WS_2 nanotrubiiek

Merané boli dve vzorky zoxidovaných WS_2 nanotrubiiek (v ďalšej časti práce označené ako I a II), pričom každá zoxidovaná vzorka mala svoju vlastnú nezoxidovanú referenčnú vzorku, ktorou bola v spracovaní merania delená. Na obrázkoch 2.7

a 2.8 sú snímky z elektrónového mikroskopu referenčnej a zoxidovanej vzorky WS₂ nanotrúbiek I.

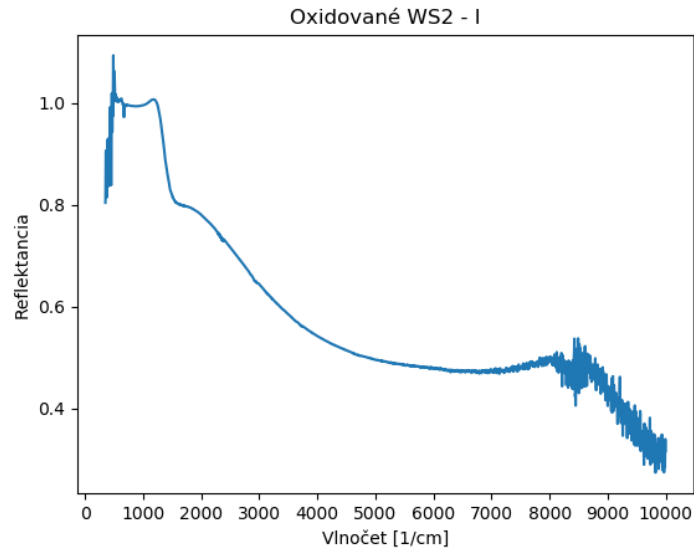


Obr. 2.7: Referenčné nezoxidované WS₂ nanotrúbky – vzorka I.

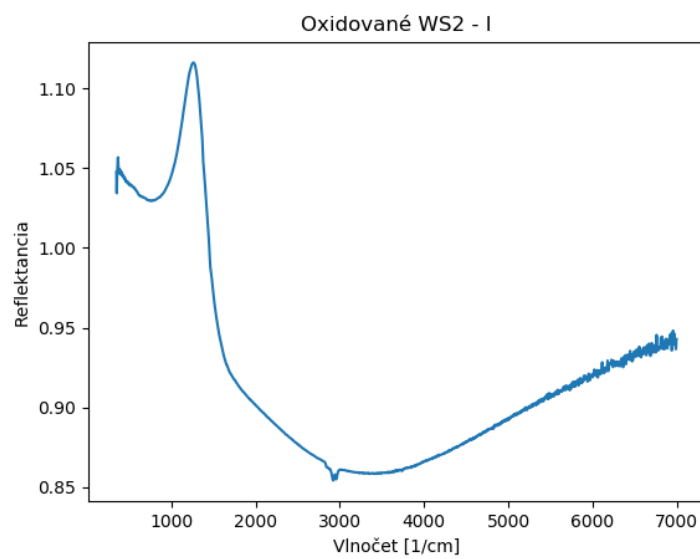


Obr. 2.8: Zoxidované WS₂ nanotrúbky – vzorka I.

Ako prvá bola meraná vzorka I a toto meranie bolo robené v MIR usporiadaní v rozsahu vlnočtu 350 – 10 000 cm⁻¹. Obrázok 2.9 reprezentuje výsledok merania zoxidovanej vzorky pomocou mikroskopu. Daná vzorka bola premeraná v tejto oblasti aj v spektrometri Vertex, aby sa mohli vylúčiť niektoré vplyvy okolitého prostredia vzorky. Získaný výsledok tohto merania je na obr. 2.10. V oboch prípadoch je v spektrách možné pozorovať výrazný pík v okolí hodnoty 1 240 cm⁻¹.

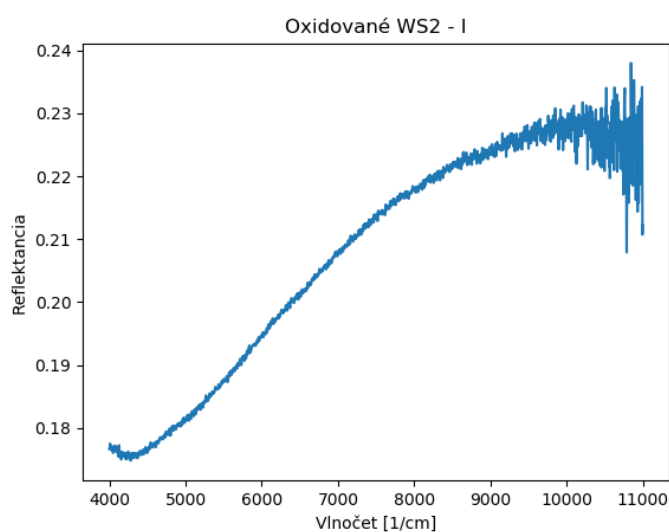


Obr. 2.9: Spektrum reflektancie zoxidovaných WS₂ nanotrubiiek (I). Vzorka bola meraná prostredníctvom mikroskopu v MIR konfigurácii, pričom ako referencia je braná nezoxidovaná WS₂ vzorka (I).



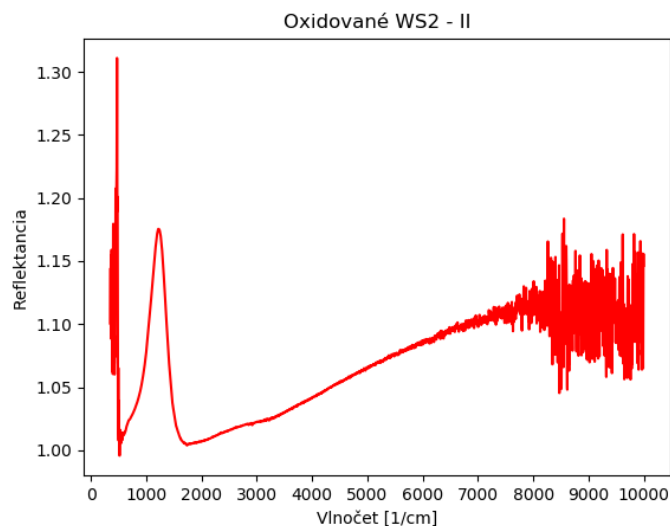
Obr. 2.10: Spektrum zoxidovaných WS₂ nanotrubiiek (I). Toto meranie bolo robené v spektrometri v MIR konfigurácii, kde za referenciu, ktorou je vzorka delená, bola braná nezoxidovaná WS₂ vzorka (I).

Z dôvodu preveriť, či dané nanotrúbky vykazujú nejaký signál odpovedajúci plazmónovej rezonancii v NIR oblasti, bola táto vzorka premeraná aj v rozmedzí $4\ 000 - 11\ 000\ \text{cm}^{-1}$, pričom toto meranie bolo robené len prostredníctvom mikroskopu. Ako je možné vidieť na získanom spektre 2.11, v danej oblasti nie je viditeľný žiaden výrazný signál, ktorý by nasvedčoval plazmónovej rezonancii. Výrazne nižšie hodnoty reflektancie v spektre, sú v tomto prípade dané pravdepodobne konfiguráciou systému v NIR usporiadaní pre meranie na odraz. Pri nastavení systému došlo k poklesu intenzity signálu, ktorého príčina nebola zistená. Toto meranie bolo urobené viackrát, pričom boli vždy dosiahnuté porovnateľné výsledky, avšak vždy v nižších hodnotách reflektancie než pri meraniach v MIR oblasti.

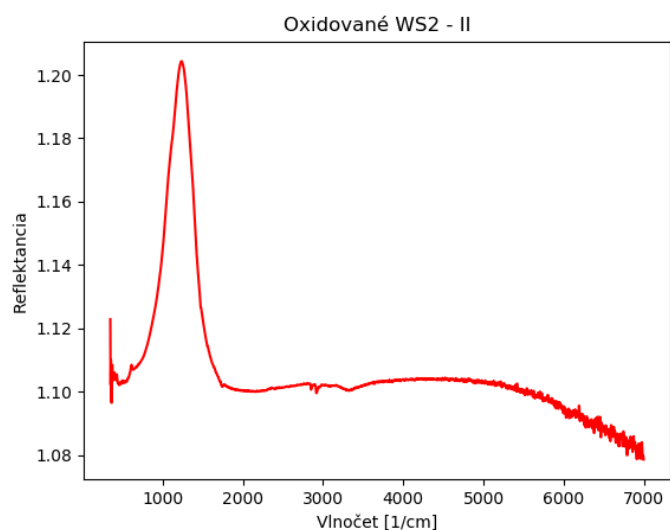


Obr. 2.11: Spektrum reflektancie zoxidovaných WS_2 nanotrúbiek (I). Vzorka bola meraná cez mikroskop v NIR usporiadaní pričom referencia je v tomto meraní nezoxidovaná WS_2 vzorka (I).

Pre porovnanie výsledkov bola následne premeraná aj vzorka zoxidovaných WS_2 nanotrúbiek II. Pri týchto meraniach sa postupovalo rovnako ako v prípade vzorky I, čo znamená, že aj tieto nanotrúbky boli najprv zmerané v MIR oblasti prostredníctvom mikroskopu a následne aj vo vnútri spektrometru viď obr. 2.12 a 2.13, ktoré reprezentujú spracované spektrá.

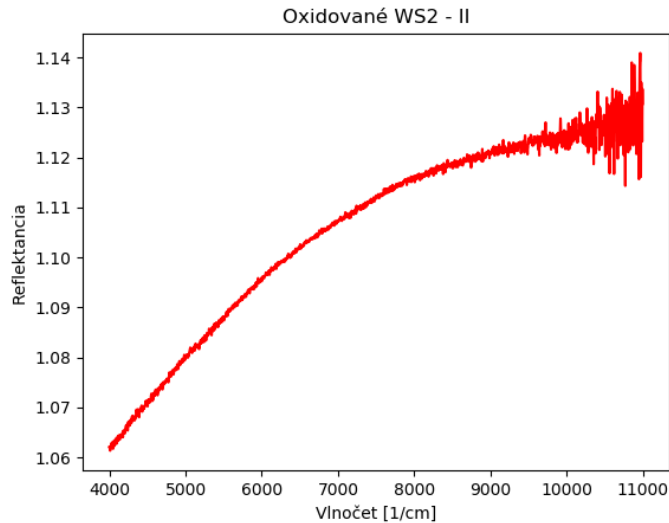


Obr. 2.12: Spektrum odrazivosti zoxidovaných WS_2 nanotrubiiek (II) zmerané prostredníctvom mikroskopu v MIR usporiadaní, kde je ako referencia braná nezoxidovaná WS_2 vzorka (II).



Obr. 2.13: Spektrum reflektancie zoxidovaných WS_2 nanotrubiiek (II) v MIR konfigurácii vo vnútri spektrometru. Referenciou je nezoxidovaná WS_2 vzorka (II).

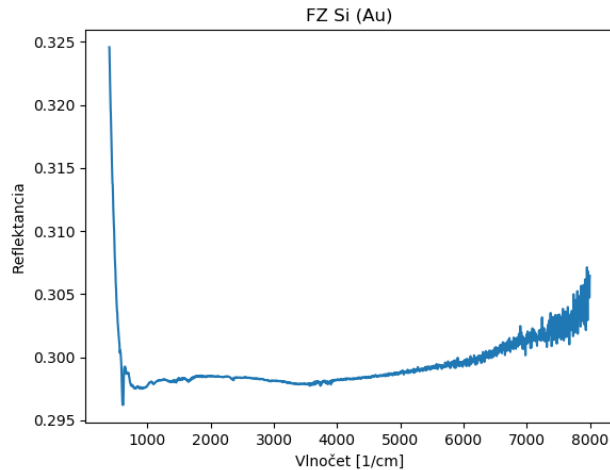
Rovnako ako v predchádzajúcich meraniach, aj v týchto spektrách je možné pozorovať maximum okolo hodnoty $1\,240\text{ cm}^{-1}$. Opätovne bola táto vzorka premeraná v NIR usporiadaní prostredníctvom mikroskopu, viď obr. 2.14 a ani teraz sa v tejto oblasti nepreukázal žiaden výrazný pík, ktorý by naznačoval plazmónovú rezonanciu v danej blízkej infračervenej oblasti.



Obr. 2.14: Spektrum zoxidovaných WS₂ nanotrubiiek (II). Meranie je robené cez mikroskop v NIR usporiadaní a ako referencia je braná neoxidovaná WS₂ vzorka (II).

Obe sledované vzorky vykazovali významný pík v okolí hodnoty 1 240 cm⁻¹. Vzhľadom k tomu, akým spôsobom sú získané spektrá spracované, by malo dané maximum patriť oxidom WS₂. Spektrum zo zoxidovaných vzoriek je delené referenčným spektrom, čím by sa mal redukovať signál od neoxidovaných vzoriek a zároveň je pri oboch vzorkách použitý ako substrát FZ kremík, takže pri ich vzájomnom delení by mal byť signál od kremíku rovnako zrušený. Na obr. 2.15 je spektrum FZ kremíku vzhľadom k zlatu. Ako je možné vidieť, v oblasti 1 240 cm⁻¹ na ňom nie je žiadne maximum.

Na základe týchto meraní sa uvažuje, že by daný pík mohol patriť plazmónovej odozve WS₂ oxidov. V prípade objemového plazmónu by po použití Drudeho modelu, popísaného v časti 1.1.4, vychádzala objemová koncentrácia voľných nosičov náboja rádovo 10¹⁷ cm⁻³. V prípade, že by daná odozva patrila lokalizovanému povrchovému plazmónu, je získaná rezonančná vlnová dĺžka závislá na rozmere nanočastice. Avšak vytvorené oxidy nemajú jednotné rozmery a vzhľadom k tomu, že nameraný pík je pomerne úzky, sa nedá predpokladať, že by táto odozva patrila lokalizovanej plazmónovej rezonancii. Problémom ale je, že úvahu plazmónovej rezonancie vybraných nanotrubiiek v MIR oblasti sa nepodarilo potvrdiť, alebo vyvrátiť žiadnymi odbornými názormi. Preto by bolo vhodné urobiť numerické simulácie, avšak naráža sa pri tom na problém, že daný materiál nie je homogénny a izotropný, ale vrstevnatý s rôznou dielektrickou funkciou v jednotlivých smeroch. Z toho dôvodu by mohli byť dané nanotrúbky, a im podobné nanoobjekty, viac preskúvané v stred-



Obr. 2.15: Spektrum FZ Si voči zlatu. Meranie je robené v reflexnom móde cez mikroskop. Na spektre nie je vidieť žiadne výrazné maximum v oblasti $1\ 240\ \text{cm}^{-1}$.

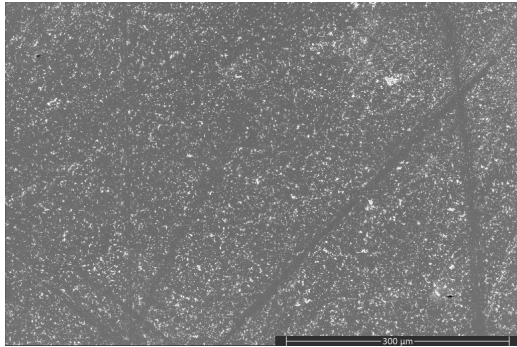
nej infračervenej oblasti, aby sa získalo viacero informácií o prípadnej plazmónovej rezonancii.

2.3.2 Vzorky oxidu $\text{WO}_{2,72}$

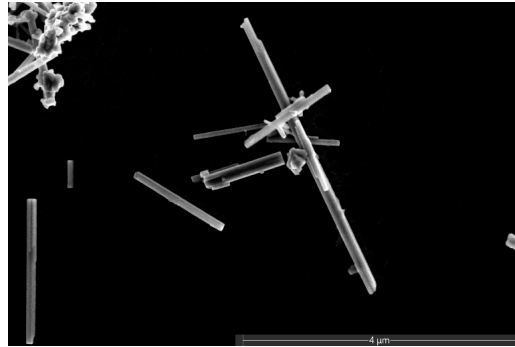
Vzorky nanotrubiiek $\text{WO}_{2,72}$ boli pripravené na dvoch substrátoch, a to na ITO a na FZ kremíku. Ako prvé boli merané oxidy $\text{WO}_{2,72}$ majúce ako substrát ITO, pričom tieto vzorky boli pripravené kvapnutím suspenzie na substrát (ďalej označené ako S) a boli premerané aj vzorky pripravené z rozhrania cyklohexán-voda (ďalej označené ako IF (interface)). Snímky daných nanotrubiiek je možné vidieť na obr. 2.16.

Pri týchto vzorkách bola meraná transmitancia, pričom referenciou k týmto meraniam bolo spektrum čistého substrátu. Tieto vzorky boli na začiatku merané v strednej infračervenej oblasti, pretože sa vychádzalo z výsledkov zoxidovaných WS_2 nanotrubiiek, ktoré v MIR mali výrazný signál. Na obr. 2.17a sú výsledky z tohto merania vzorky IF prostredníctvom mikroskopu. Meranie bolo možné robiť aj spôsobom, kedy bol za pozadie braný substrát ITO a spektrá, ktoré sa získali meraním, už boli výsledné bez nutnosti ďalšej úpravy. Takto získané spektrum vzorky IF je na obr. 2.17b. Ako je vidieť, obe výsledky sú porovnateľné, a preto ďalšie zobrazené spektrá budú len s použitím pozadia, ktorým bolo prostredie bez vzorky. Výsledky z merania vzorky S boli porovnateľné a sú zobrazené v prílohe A.

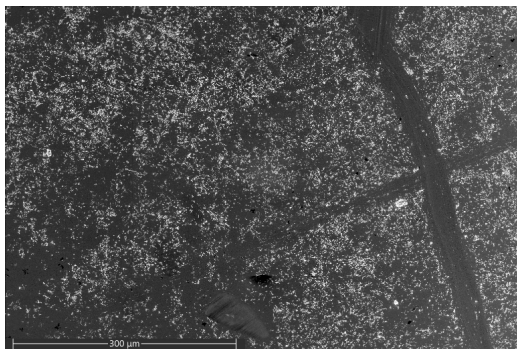
Vo výsledkoch z merania v strednej oblasti prostredníctvom mikroskopu je možné pozorovať pík v okolí hodnoty $8\ 200\ \text{cm}^{-1}$. Dané vzorky boli premerané v MIR oblasti rovnakým spôsobom aj na spektrometri, aby sa dokázalo, resp. vyvrátilo, že spomínané výrazné maximum je signál od oxidu. Na obr. 2.18 je možné vidieť



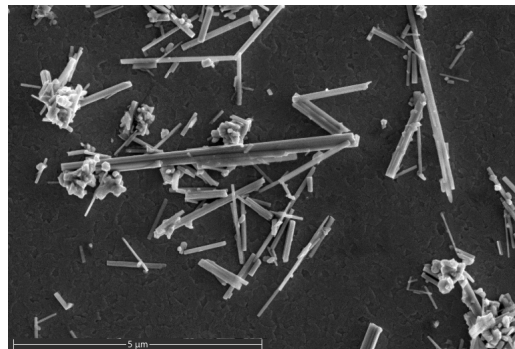
(a) $\text{WO}_{2,72}$ - S



(b) $\text{WO}_{2,72}$ - S



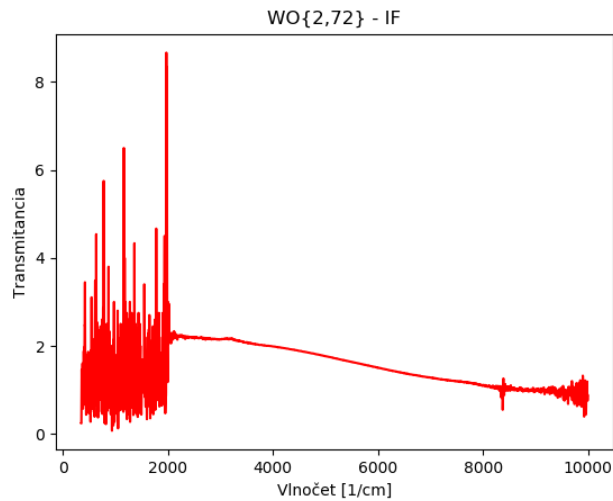
(c) $\text{WO}_{2,72}$ - IF



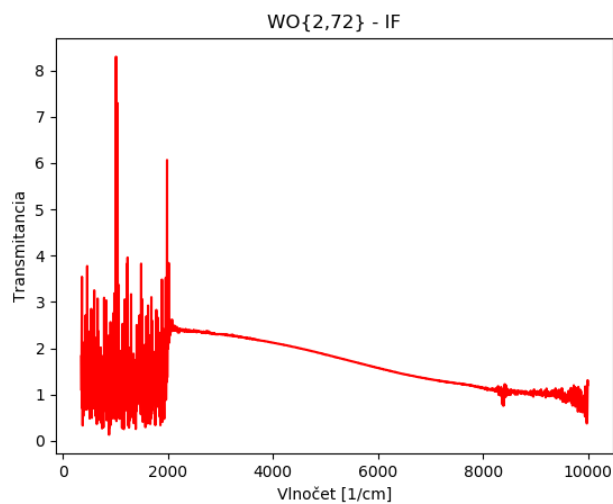
(d) $\text{WO}_{2,72}$ - IF

Obr. 2.16: Vzorok nanotrúbek $\text{WO}_{2,72}$ na ITO pripravené kvapnutím vodnej suspenzie s oxidmi na substrát (a, b) a pripravené metódou vytahovania z rozhrania cyklohexán-voda (c, d).

výsledok tohto merania. Ako je vidno, na danom spektre nie je v oblasti okolo hodnoty $8\ 200\ \text{cm}^{-1}$ žiadne výrazné maximum, a preto bolo na základe tohto merania usúdené, že daný pík je charakteristikou MIR konfigurácie systému. Podobný pík je totiž možné pozorovať aj v spektrách zoxidovaných WS_2 na obr. 2.9 a 2.12, ale len pri meraniach na mikroskope.

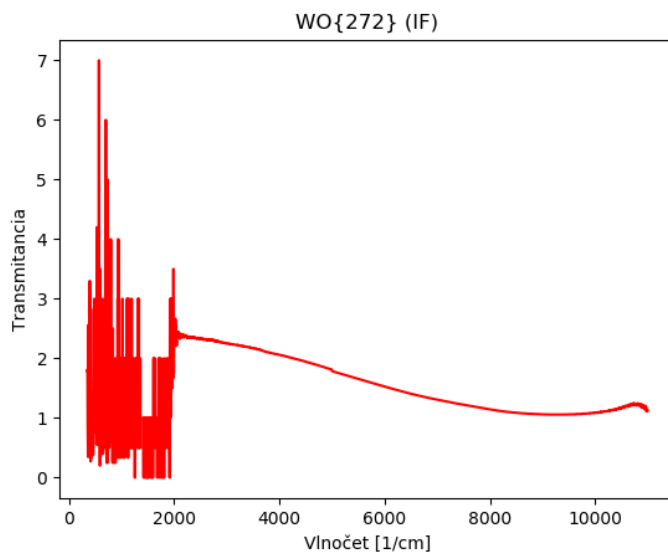


(a)



(b)

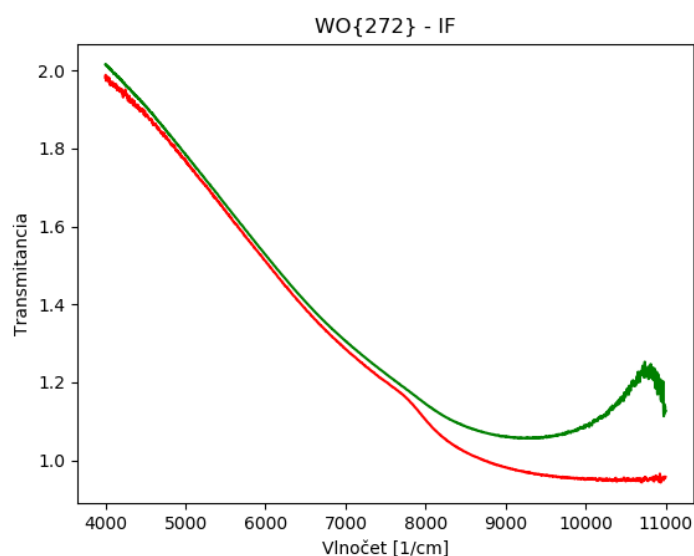
Obr. 2.17: Spektrá transmittancie nanotrúbek $\text{WO}_{2,72}$ pripravené vyťahovaním substrátu z rozhrania cyklohexán-voda. Meranie je robené prostredníctvom mikroskopu v MIR konfigurácii. Ako pozadie bolo brané okolie bez vzorky, pričom referencia bola substrát (a), alebo bolo pozadie čistý substrát (b).



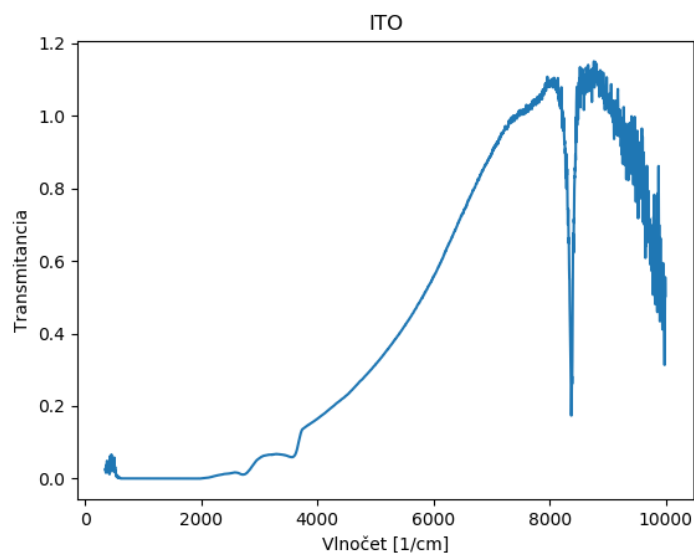
Obr. 2.18: Spektrum nanotrubiiek $\text{WO}_{2,72}$ pripravených z rozhrania cyklohexán-voda. Meranie je robené v spektrometri v MIR konfigurácii. Ako pozadie bolo brané vákuum a ako referencia sa bralo spektrum čistého substrátu ITO.

Skúmané vzorky boli následne premerané aj v blízkej infračervenej oblasti, pretože podľa spomínaného článku [5], by mali tieto oxidy vykazovať plazmónovú rezonanciu práve v rozsahu NIR oblasti. Meranie bolo robené aj prostredníctvom mikroskopu a aj v spektrometri Vertex 70v, aby sa odstránili vplyvy danej atmosférou. Ani toto meranie, však, nepreukázalo žiadne významné maximum, ktoré by naznačovalo plazmónovú rezonanciu daných nanotrubiiek. Získané spektrá vzorky IF z merania v NIR oblasti je možné vidieť na obr. 2.19, kde červenou je vyznačené spektrum merané cez mikroskop a zelená znázorňuje meranie len na spektrometri.

Pri všetkých spektrách v MIR konfigurácii je vidno výrazne zašumený signál pod hodnotou približne $2\,000\text{ cm}^{-1}$. Tento šum je daný pravdepodobne substrátom ITO. Vybraný substrát, ako bolo spomenuté v časti 2.1, je síce vhodný pre IR spektroskopiu, ale len približne do polovice strednej IR oblasti. Na obr. 2.20 je spektrum čistého substrátu ITO vzhľadom k okoliu vzorky. Ako je možné vidieť, pod $2\,000\text{ cm}^{-1}$ je hodnota transmittancie daného materiálu okolo nuly, a preto keď sú získané spektrá delené spektrom z ITO, dostáva sa v oblasti pod $2\,000\text{ cm}^{-1}$ zašumený signál.

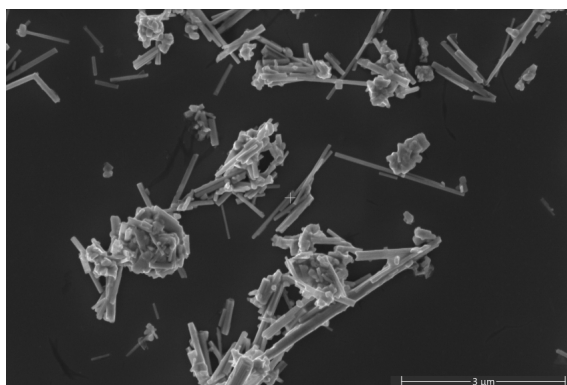
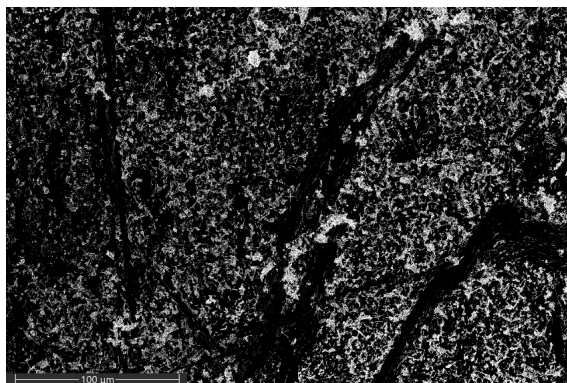


Obr. 2.19: Spektrum $\text{WO}_{2,72}$ (IF). Vzorka pripravená na ITO z rozhrania cyklohexán-voda. Meranie je robené prostredníctvom mikroskopu (červené spektrum) a v spektrometri (zelené spektrum) v NIR konfigurácii. Ako pozadie bolo brané okolie bez vzorky a referenciou je spektrum čistého substrátu.



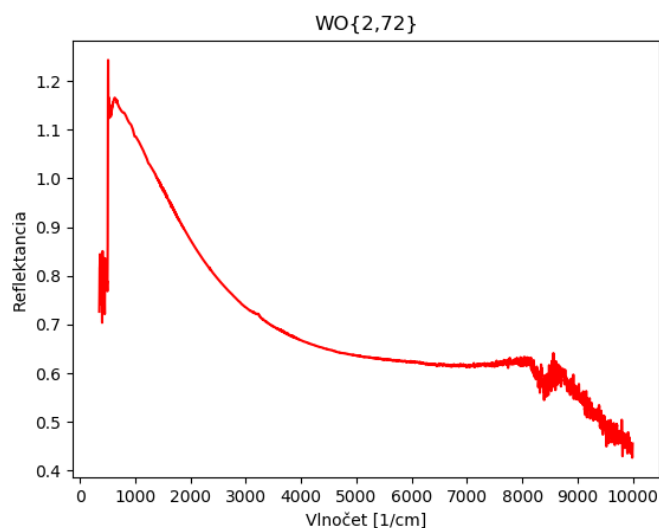
Obr. 2.20: Spektrum nepokrytého substrátu ITO voči pozadiu. Pod hodnotu $2\,000\text{ cm}^{-1}$ je transmittancia rovná nula. Preto pri spracovaní spektier meraných vzoriek na ITO, po delení spektrom zo substrátu, sa dostane pod $2\,000\text{ cm}^{-1}$ zašumený signál. Meranie je robené v MIR konfigurácii prostredníctvom mikroskopu.

Aj z tohto dôvodu bol pre ďalšiu vzorku $\text{WO}_{2,72}$ vybraný ako substrát FZ kremík. Tieto nanotrúbky boli pripravené len metódou prenosu vrstvy oxidov z rozhrania dvoch nemiesiteľných tekutín a na snímkach 2.21 je ukážka pripravených nanotrúbok oxidu $\text{WO}_{2,72}$.

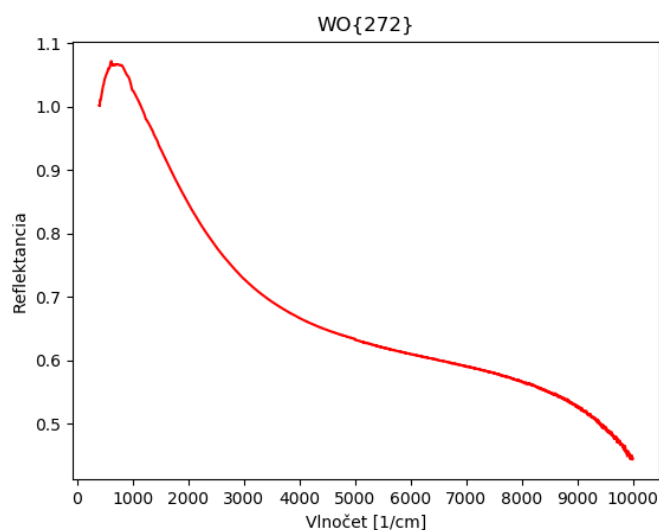


Obr. 2.21: Vzorka nanotrúbok $\text{WO}_{2,72}$ na FZ Si. Tento oxid bol pripravený metódou vytahovania z rozhrania cyklohexán-voda.

Tieto nanotrúbky boli merané v reflexnom móde, pričom ako pozadie, ku ktorému boli merania vzťahované bolo spektrum zlata. V tomto prípade ako referencia, ktorou bolo následne spektrum skúmanej vzorky delené, bol braný nepokrytý substrát FZ Si. Vzorka bola najprv zmeraná v MIR oblasti cez mikroskop a následne aj v spektrometri. V spektre, získanom z merania cez mikroskop, sa objavil pík v okolí hodnoty $8\,200\text{ cm}^{-1}$ vid. obr. 2.22. Podľa úvah z výsledkov merania $\text{WO}_{2,72}$ nanotrúbok na ITO, sa predpokladá, že dané maximum je spôsobené pravdepodobne systémom mikroskopu v MIR usporiadaní, pretože v spektre na obr. 2.23 meranom na Vertexe, je eliminovaný. Avšak v získaných spektrách nie je možné vidieť žiadne ďalšie významné maximá, ktoré by boli nad chybou merateľnosti detektoru.



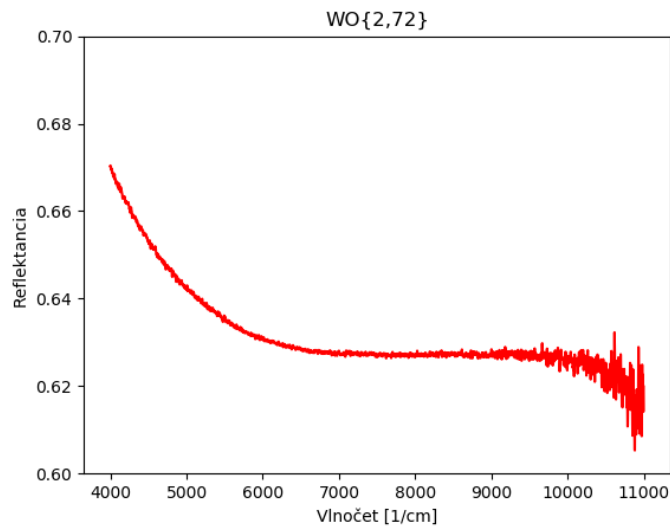
Obr. 2.22: Spektrum $WO_{2,72}$ na FZ kremíku. Meranie bolo robené cez mikroskop v MIR konfigurácii a ako pozadie bola braná vzorka zlata. Referenciou k tomuto meraniu bol čistý substrát FZ Si.



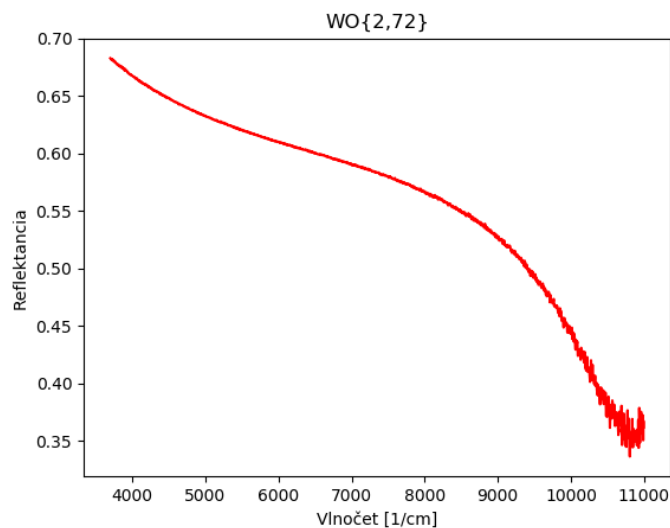
Obr. 2.23: Spektrum oxidu $WO_{2,72}$ na FZ kremíku pripraveného metódou vyťahovania z rozhrania cyklohexán-voda. Meranie bolo robené cez mikroskop v MIR konfigurácii, pričom ako pozadie bola braná vzorka zlata a ako referencia vzorka substrátu.

Táto vzorka oxidov bola ďalej premeraná aj v blízkej infračervenej oblasti, pretože práve táto oblasť mala vykazovať plazmónovú rezonanciu. Meranie bolo spravené pomocou spektrometru a aj prostredníctvom mikroskopu. Získané spektrá je možné vidieť na obr. 2.24 a 2.25. Ani tieto spektrá nepreukazujú žiadne výrazné

maximum, ktoré by nasvedčovalo očakávanej plazmónovej rezonancii. Z meraní oxidov $\text{WO}_{2,72}$ na ITO a na FZ kremíku sa teda nedosiahli žiadne výsledky, ktoré by dokazovali, že tieto oxidy vykazujú plazmónovú rezonanciu v MIR alebo v NIR oblasti.



Obr. 2.24: Spektrum $\text{WO}_{2,72}$ na FZ Si. Meranie bolo robené cez mikroskop v NIR konfigurácii. Ako pozadie bola braná vzorka zlata a ako referencia spektrum FZ Si.



Obr. 2.25: Spektrum $\text{WO}_{2,72}$ na FZ kremíku. Meranie bolo robené na spektrometri v NIR konfigurácii a ako pozadie bola braná vzorka zlata.

Záver

Táto diplomová práca sa zaoberala štúdiom plazmónovej odozvy vybraných oxidov wolfrámu v infračervenej oblasti pomocou infračervenej spektroskopie založenej na Fourierovej transformácii.

V rámci praktickej časti boli zmerané oxidované WS_2 nanotrúbky a oxid wolfrámu $W_{18}O_{49}$ ($WO_{2,72}$). Dôvodom pre skúmanie týchto vzoriek je ich potenciálne využitie v oblasti biodetekcie, konkrétne môžu viesť k zlepšeniu vlastností biodetektorov, založených na povrchovej plazmónovej rezonancii. Skúmané materiály zefektívňujú použitie takýchto biosenzorov hlavne v strednej infračervenej oblasti, kde sa javia byť vhodnejšie než klasické plazmonické materiály.

Dané vzorky boli pripravené kvapnutím suspenzie s nanotrúbkami na substrát a aj metódou vyťahovania z rozhrania dvoch nemiesiteľných tekutín, a to konkrétne vody a cyklohexánu. Príprava vzoriek druhým spôsobom sa ukázala ako najvhodnejšia, pretože substrát vykazoval husté a relatívne rovnomerné pokrytie nanotrúbkami.

Spektrometer, ktorý bol k dispozícii, mal možnosť prepojenia s mikroskopom a merania mohli byť robené v tomto usporiadaní alebo len priamo v spektrometri. Obe merania majú svoje výhody a negatíva, ako je popísané v práci. Všetky vzorky boli zmerané v oboch usporiadaniach, v strednej aj blízkej infračervenej oblasti a výsledky boli voči sebe porovnané. Samotné spracovanie merania spočívalo v delení spektra sledovanej (oxidovanej) vzorky spektrom z referenčnej vzorky, ktorá bola buď nezoxidovaná vzorka (pri WS_2 nanotrúbkach) alebo čistý substrát (pri nanotrúbkach $WO_{2,72}$). Takéto výsledné spektrum mohlo byť ďalej analyzované.

Výsledky z meraní reprezentuje časť 2.3. V spektrách z oxidovaných WS_2 nanotrúbok je možné pozorovať výrazné maximum v okolí hodnoty $1\,240\text{ cm}^{-1}$. Na základe spracovania výsledkov sa uvažuje, že toto maximum patrí plazmónovej rezonancii príslušných oxidov. V prípade objemovej plazmónovej rezonancie by zo získanej plazmónovej frekvencie mohla byť určená objemová koncentrácia voľných nosičov náboja, ktorá by bola rádovo 10^{17} cm^{-3} . V článku [5] je uvádzaná koncentrácia voľných nosičov náboja oxidu $WO_{2,83}$ rádovo 10^{21} cm^{-3} , čo je podstatne vyššia hodnota, než uvažovaná koncentrácia z Drudovho modelu. Avšak vlastnosti oxidov wolfrámu sú silne závislé na stechiometrii a vzorky pripravené odlišným spôsobom sa preto ťažko porovnávajú. Neboli ani nájdené žiadne odborné názory na potvrdenie, alebo vyvrátenie predpokladu o objemovom plazmóne v oxidovaných WS_2 nanotrúbkach. Z tohto dôvodu by bola vhodná numerická simulácia. Problém sa však javí v tom, že skúmané nanotrúbky nie sú homogénnou izotropnou štruktúrou, ale je to vrstevnatý materiál s neznámou dielektrickou funkciou v jednotlivých smeroch. Preto by bolo vhodné zamerať sa na strednú IR oblasť pri daných typoch materiálov a potvrdiť, resp. vyvrátiť uvedený predpoklad viacerými meraniami.

Vychádzajúc z meraní zoxidovaných WS_2 nanotrubiiek, sa usúdilo, že by priamo meranie oxidu wolfrámu mohlo potvrdiť stanovený predpoklad o plazmónovej rezonancii v MIR oblasti. Preto boli následne zmerané nanotrúbky $WO_{2,72}$ v MIR a aj v NIR oblasti. Avšak výsledky z týchto meraní nepreukázali žiaden významný pík vo vybraných spektrálnych rozmedziach. Tento fakt, môže byť spôsobený práve spomínanou rozdielnou stechiometriou zoxidovaných WS_2 a $WO_{2,72}$ nanotrubiiek.

Literatúra

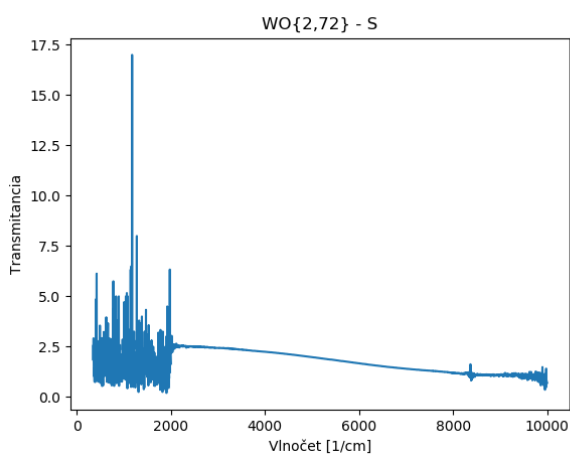
- [1] DVOŘÁK, P.: *Nanofotonika*. [Dizertační práce.] Brno: VUT, FSI, 2018.
- [2] ZAYATS, A. V., SMOLYANINOV, I. I. a MARADUDIN, A. A. Nano-optics of surface plasmon polaritons. *Physics Reports*. 2005, **408**(3-4), 131-314. DOI: 10.1016/j.physrep.2004.11.001. ISSN 03701573.
- [3] PEALE, R. E., CLEARY, J. W., BUCHWALD, W. R. a EDWARDS, O. Infrared Surface Plasmon Resonance Biosensor. *Biomedical Optics and 3-D Imaging*. Washington, D.C: OSA, 2010. DOI: 10.1364/BIOMED.2010.BTuD104.
- [4] LAW, S., YU, L., ROSENBERG, A. a WASSERMAN, D. All-Semiconductor Plasmonic Nanoantennas for Infrared Sensing. *Nano Letters*. 2013, **13**(9), 4569-4574. DOI: 10.1021/nl402766t.
- [5] MANTHIRAM, K. a ALIVISATOS, A. P. Tunable Localized Surface Plasmon Resonances in Tungsten Oxide Nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*. 2012, **134**(9), 3995-3998. DOI: 10.1021/ja211363w. ISSN 0002-7863.
- [6] LIGMAJER, F.: *Advanced Plasmonic Materials for Metasurfaces and Photochemistry*. [Doctoral thesis.] Brno: VUT, FSI, 2018.
- [7] SOUBUSTA, J. a ČERNOCH, A. *Optické vlastnosti pevných látek*. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2017. ISBN 978-80-244-4111-5.
- [8] KITTEL, Ch. *Úvod do fyziky pevných látek: celostátní vysokoškolská učebnice pro stud. matem.-fyz. a přírodověd. fakult stud. oboru fyzika pevných látek*. Praha: Academia, 1985.
- [9] KUMAR, G. a SARSWAT, P. K. Interaction of Surface Plasmon Polaritons with Nanomaterials. *Reviews in Plasmonics 2015*. Cham: Springer International Publishing, 2016, 2016-01-23, , 103-129. *Reviews in Plasmonics*. DOI: 10.1007/978-3-319-24606-2_5.
- [10] SINGH, P. SPR Biosensors: Historical Perspectives and Current Challenges. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2016, **229**, 110-130. DOI: 10.1016/j.snb.2016.01.118
- [11] FIRDOUS, S. et al, Development of surface plasmon resonance (SPR) biosensors for use in the diagnostics of malignant and infectious diseases. *Laser Phys. Lett.* 2018, **15**, 5. 065602

- [12] SUN, X. et al., WS2 and MoS2 biosensing platforms using peptides as probe biomolecules. *Scientific Reports*. 2017, **7**(1), 8. DOI: 10.1038/s41598-017-10221-4.
- [13] RAHMAN, M., HASAN, M., AKTER, K. et al. A novel graphene coated surface plasmon resonance biosensor with tungsten disulfide (WS2) for sensing DNA hybridization. *Optical Materials*. **75**, 2018, 567-573. DOI: 10.1016/j.optmat.2017.11.013
- [14] ZIBLAT, R., LIRTSMAN, V., DAVIDOV, D. a AROETI, B. Infrared Surface Plasmon Resonance: A Novel Tool for Real Time Sensing of Variations in Living Cells. *Biophysical Journal*. 2006, **90**(7), 2592-2599. DOI: 10.1529/biophysj.105.072090.
- [15] NELSON, B. P., FRUTOS, A., BROCKMAN, J. M. a CORN, R. M. Near-Infrared Surface Plasmon Resonance Measurements of Ultrathin Films. 1. Angle Shift and SPR Imaging Experiments. *Analytical Chemistry*. 1999, **71**(18), 3928-3934. DOI: 10.1021/ac990517x.
- [16] YANG, X., SUN, Z., LOW, T., HU, H., GUO, X., GARCÍA DE ABAJO, F. J., AVOURIS, P. a DAI, Q. Nanomaterial-Based Plasmon-Enhanced Infrared Spectroscopy. *Advanced Materials*. 2018, **30**(20), 23. DOI: 10.1002/adma.201704896.
- [17] HUANG, X., ZHANG, Z., LI, H., WANG, H. a MA, T. In-situ growth of nanowire WO_{2.72} on carbon cloth as a binder-free electrode for flexible asymmetric supercapacitors with high performance. *Journal of Energy Chemistry*. 2019, **29**(1), 58-64. DOI: 10.1016/j.jechem.2018.01.024.
- [18] CUI, H. -N. *Preparation and Characterization of Optical Multilayered Coatings for Smart Windows Applications*. [Doctoral Thesis]. Braga: University of Minho, 2005.
- [19] CONG, Ch., SHANG, J., WANG, Y. a YU, T. Optical Properties of 2D Semiconductor WS₂. *Advanced Optical Materials*. 2018, **6**(1), 15. DOI: 10.1002/adom.201700767.
- [20] WANG, H., ZHANG, H., DONG, J. et al. Sensitivity-enhanced surface plasmon resonance sensor utilizing a tungsten disulfide (WS₂) nanosheets overlayer. *Photonics Research*. 2018, **6**(6), 485-491. DOI: 10.1364/PRJ.6.000485.
- [21] DONGELMANS, A., YE, J. a OLEAKSANDR, Z. *Superconductivity in multilayered WS₂ and preparation of BSCCO*. 2017. Thesis. University of Groningen. DOI: 10.13140/RG.2.2.19883.28962.

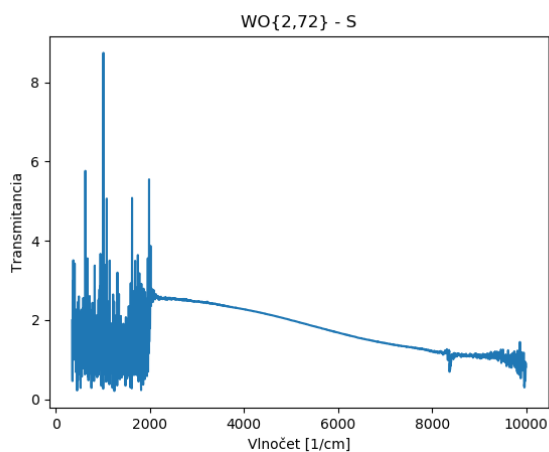
- [22] OTYEPKOVÁ, E., KVÍTEK, L., OTYPEKA, M. a PANÁČEK, A. *Infra-červená spektroskopie* [online]. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2004 [cit. 2019-02-16]. Dostupné z: http://fch.upol.cz/skripta/zfcm/ir/ir_teorie.htm
- [23] ATKINS, P. W. a DE PAULA, J. *Elements of physical chemistry*. 6th ed. New York: W.H. Freeman and Company, c2013. ISBN 978-1-4292-8732-6.
- [24] LIU, J., LI, N., WU, R., ZHAO, Y., ZHAN, Q. a HE, S. Sub-5-nm lanthanide-doped ZrO₂ at NaYF₄ nanodots as efficient upconverting probes for rapid scanning microscopy and aptamer-mediated bioimaging. *Optical Materials Express*. 2015, **5**(8), 1759-1771. DOI: 10.1364/OME.5.001759.
- [25] GRONHOLZ, J. a HERRES, W. Understanding FT-IR data processing. *I&C(Bruker Co)*. 1985, 1-23.
- [26] FTIR Interferometer.png - Wikipedia. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2018-12-04]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/Interferometer.png>
- [27] *Newport: Introduction to FTIR spectroscopy* [online]. [cit.15.2.2019]. Dostupné z : [://www.newport.com/n/introduction-to-ftir-spectroscopy](http://www.newport.com/n/introduction-to-ftir-spectroscopy)
- [28] *An Introduction to Electron Microscopy* [booklet]. FEI Company, 2010. ISBN 978-0-578-06276-1
- [29] EGERTON, R. F. *Physical principles of electron microscopy: an introduction to TEM, SEM, and AEM*. New York, NY: Springer, c2005. ISBN 978-0-387-25800-3.
- [30] POLYAKOV, A. Yu., NESTEROV, A.V., GOLDT, A. E. et al. Optical properties of multilayer films of nanocomposites based on WS₂ nanotubes decorated with gold nanoparticles. *Journal of Physics: Conference Series*. 2015, **643**, 6. DOI: 10.1088/1742-6596/643/1/012046.
- [31] *Silicon* [online]. [cit. 2019-05-14] Dostupné z: http://www.tydexoptics.com/materials1/for_transmission_optics/silicon/
- [32] *Characteristics and use of infrared detectors* [manual], Hamamatsu Photonics, 2011
- [33] <https://reffit.ch/>

Príloha A

V tejto prílohe sú znázornené spektrá vzorky $\text{WO}_{2,72}$ na substráte ITO. Ako pozadie bolo brané prostredie bez vzorky, pričom referenciou v bol tomto prípade čistý substrát. Bolo urobené aj meranie, kedy sa ako pozadie bral čistý substrát s získané spektrum už bolo výsledné, bez nutnosti ďalej úpravy. Oba postupy dávali zhodné výsledky, ako je možné vidieť na spektrách na obr. 26, preto sú ďalej zobrazené len spektrá, kedy bolo ako pozadie brané prostredie bez vzorky.

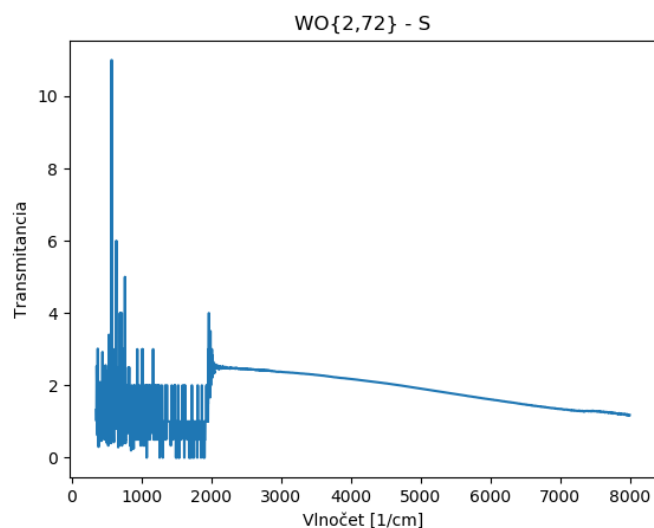


(a)

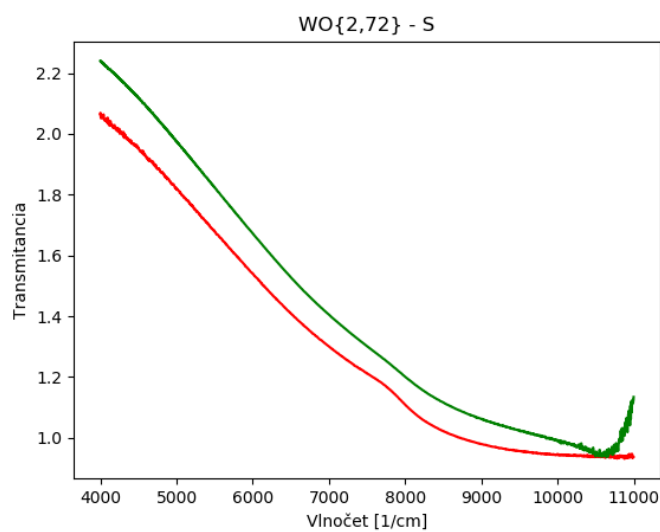


(b)

Obr. 26: Spektrá transmitancie oxidu $\text{WO}_{2,72}$ (S) na ITO pripravených kvapnutím vodnej suspenzie s oxidmi na substrát. Meranie je robené prostredníctvom mikroskopu v MIR konfigurácii. Ako pozadie bolo brané okolie bez vzorky a referenciou bolo ITO (a), alebo bol pozadím čistý substrát a spektrum po meraní nebolo nutné ďalej upravovať (b).



Obr. 27: Spektrum transmittancie vzorky $\text{WO}_{2,72}$ (S). Vzorka pripravená kvapnutím vodnej suspenzie s oxidmi na ITO. Meranie je robené na spektrometri v MIR konfigurácii a ako pozadie bolo brané vákuum.



Obr. 28: Spektrum transmittancie nanotrubiiek $\text{WO}_{2,72}$ (S) na ITO pripravených kvapnutím suspenzie na substrát. Meranie je robené v NIR konfigurácii na mikroskope (červená) a v spektrometri (zelená). Ako pozadie bolo brané prostredie bez vzorky a referenciou je čisté ITO.