

**Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích  
Přírodovědecká fakulta**

**Magnetronové naprašování senzory aktivních  
nanostruktur na bázi plazmonických materiálů**

**Bakalářská práce**

**Alexej Horák**

Školitel: Ing. Pavel Čurda

České Budějovice 2023

## **Bibliografické údaje**

Horák, A., 2023: Magnetronové naprašování senzory aktivních nanostruktur na bázi plazmonických materiálů. [Magnetron sputtering of sensing nanostructures on the basis of plasmonic materials. Bc. Thesis, in Czech.] - 45 p., Faculty of Science, University of South Bohemia, České Budějovice, Czech Republic.

## **Anotace**

This thesis is devoted to studying the effects of metal or metal-like nanoparticles (NPs) on the optical and electrochemical sensory properties of indium tin oxide (ITO) thin films (TFs). The theoretical part considers the preparation of TFs and NPs using magnetron sputtering (MS) techniques and the sensory properties of TFs and NPs. In the experimental part, several samples of ITO TFs deposited on planar glass substrates by radio frequency magnetron sputtering were modified by the addition of various amounts of Ag nanoclusters or ZrN nanoislands prepared by direct current MS in liquid nitrogen-cooled clustersource and reactive high power pulsed MS, respectively. Lossy-mode resonance and cyclic voltammetry were used to compare the sensory properties before and after the deposition of NPs. Furthermore, some samples were covered by an additional film of ITO, and some were annealed, in an attempt to enhance the stability of NPs, which was evaluated by localized surface plasmon resonance measurements and atomic force microscopy. During the measurements, a homemade prototype opto-electrochemical cell was used.

Prohlašuji, že jsem autorem této kvalifikační práce a že jsem ji vypracoval pouze s použitím pramenů a literatury uvedených v seznamu použitých zdrojů.

V Českých Budějovicích dne 11. dubna 2023

.....  
Alexej Horák

## **Poděkování**

Tímto bych rád poděkoval vedoucímu mé bakalářské práce Ing. Pavlu Čurdovi za odborné vedení, cenné rady a čas který mi věnoval. Dále mu děkuji za jeho podíl na tvorbě schémat depozičních komor a za návrh opto-elektrochemické cely. V této souvislosti děkuji Mgr. Jakubu Geyerovy za výrobu součástek pro její konstrukci. Taktéž děkuji Mgr. Davidu Kaftanovi, Ph.D. za provedení AFM měření. Zároveň děkuji i všem kolegům z Laboratoře fyziky plazmatu a nanostruktur, kteří přispěli ke vzniku této práce. V neposlední řadě patří poděkování i mé rodině a přátelům za podporu, kterou mi během studia poskytují.

# Obsah

1	Úvod . . . . .	1
2	Tenké vrstvy a nanočástice . . . . .	2
2.1	Nízkoteplotní plazma . . . . .	2
2.2	Magnetronové naprašování . . . . .	4
2.2.1	DC naprašování . . . . .	4
2.2.2	RF naprašování . . . . .	5
2.2.3	Magnetron . . . . .	6
2.2.4	Pulzní magnetronové naprašování . . . . .	6
2.2.5	Vysokovýkonné impulzní magnetronové naprašování . . . . .	7
2.2.6	Reaktivní naprašování . . . . .	8
2.3	Tvorba nanočástic v plynné fázi . . . . .	8
2.3.1	Nukleace . . . . .	8
2.3.2	Růst částic . . . . .	10
2.4	Tvorba nanočástic difúzní koagulací . . . . .	12
3	Senzorické vlastnosti tenkých vrstev a nanočástic . . . . .	14
3.1	Plazmonické materiály . . . . .	14
3.1.1	Lokalizovaná povrchová plazmonová rezonance . . . . .	15
3.1.2	Ag nanočástice . . . . .	15
3.1.3	ZrN nanočástice . . . . .	15
3.2	Tenké ITO vrstvy . . . . .	16
3.2.1	Elektrochemie . . . . .	16
3.2.2	Ztrátová rezonance . . . . .	17
4	Cíle práce . . . . .	18
5	Příprava tenkých vrstev a nanočástic . . . . .	19
5.1	Depozice tenkých ITO vrstev . . . . .	19
5.2	Depozice ZrN nanoostrůvků . . . . .	21
5.3	Depozice Ag nanočástic . . . . .	21
6	Metody analýzy tenkých vrstev a nanočástic . . . . .	25
6.1	Opto-elektrochemická cela . . . . .	25



6.2	Analýza LMR . . . . .	27
6.3	Analýza elektrochemických vlastností: cyklická voltametrie . . . . .	30
6.4	Analýza transmisních optických vlastností . . . . .	33
7	Výsledky . . . . .	34
7.1	Výsledky měření LMR . . . . .	34
7.2	Výsledky měření CV . . . . .	36
7.3	Stabilita nanočástic . . . . .	38
8	Závěr . . . . .	40
9	Seznam literatury . . . . .	42

# Seznam zkratek

AC	<i>Alternating current.</i> Střídavý proud.
AFM	<i>Atomic force microscopy.</i> Mikroskopie atomárních sil.
CE	<i>Counter electrode.</i> Pomocná elektroda.
CV	<i>Cyclic voltammetry.</i> Cyklická voltametrie.
DC	<i>Direct current.</i> Stejnosměrný proud.
HiPIMS	<i>High power impulse magnetron sputtering.</i> Vysokovýkonné impulzní magnetronové naprašování.
HPPMS	<i>High power pulsed magnetron sputtering.</i> Vysokovýkonné pulzní magnetronové naprašování.
ISM	<i>Industrial, scientific, medical.</i> Průmyslové, vědecké, lékařské.
LMR	<i>Lossy mode resonance.</i> Ztrátová rezonance.
LSPR	<i>Localized surface plasmon resonance.</i> Lokalizovaná povrchová plazmonová rezonance.
MPPMS	<i>Modulated power pulsed magnetron sputtering.</i> Magnetronové naprašování pulzy s modulovaným výkonem.
NP	<i>Nanoparticles.</i> Nanočástice.
pMS	<i>Pulsed magnetron sputtering.</i> Pulzní magnetronové naprašování.
PVD	<i>Physical vapor deposition.</i> Fyzikální depozice par.
RE	<i>Referential electrode.</i> Referenční elektroda.
RF	<i>Radio frequency.</i> Vysokofrekvenční.
RIU	<i>Refractive index unit.</i> Jednotka indexu lomu.
sccm	<i>Standard cubic centimeter per minute.</i> Standardní centimetr krychlový za minutu.
TE	Transverzálně elektrická (polarizace světla).
TCO	<i>Transparent conducting oxides.</i> Transparentní vodivé oxidy.
TM	Transverzálně magnetická (polarizace světla).
WE	<i>Working electrode.</i> Pracovní elektroda.

# 1 Úvod

Tenké vrstvy a nanočástice jsou v současné době velmi intenzivně zkoumány, mimo jiné, pro jejich elektrochemické a optické senzorní vlastnosti. Díky dnešním technologiím je možné podrobně zkoumat vztahy mezi parametry přípravy senzorních nanostruktur a výslednými vlastnostmi. To umožňuje modifikaci požadovaných vlastností pro nejrůznější aplikace. Zmíněné nanostruktury tak mohou být základem pro konstrukci relativně levných, jednoduchých a kompaktních senzorů, které mohou ve specifických rolích nahradit složitou laboratorní aparaturu a zároveň poskytnout výsledky mnohonásobně rychleji.

Jednou ze struktur umožňujících konstrukci pokročilých opto-elektrochemických senzorů jsou tenké ITO vrstvy díky jejich optické transparentnosti a relativně vysoké vodivosti. Možnost simultánního měření optické i elektrochemické odezvy významně rozšiřuje možnosti využití i přesnost měření. Další struktury, které vykazují optické senzorní vlastnosti, jsou nanočástice na bázi plazmonických, tj. kovových či kovům podobných, materiálů. Mimo to bývají využívány také k vylepšení vlastností elektrochemických senzorů nebo adsorpci analytu na jejich povrchu.

Motivací této práce je vytvoření opto-elektrochemického senzoru tvořeného tenkou ITO vrstvou pokrytou nanočásticemi na bázi plazmonických materiálů, který by kombinoval výše zmíněné vlastnosti. Teoretická část je věnována metodám magnetronového naprašování tenkých vrstev a nanočástic a jejich senzorním vlastnostem. V rámci experimentální části je studován vliv různého množství Ag nanočástic a ZrN nanostrůvků na optické a elektrochemické senzorní vlastnosti tenkých ITO vrstev, které jsou posuzovány měřeními ztrátové rezonance a cyklické voltametrie. Pro potřeby těchto měření byla zhotovena opto-elektrochemická cela. Dále jsou v práci popsány pokusy o stabilizaci nanočástic dodatečným pokrytím ITO vrstvou a žíháním, které jsou vyhodnoceny pomocí mikroskopie atomárních sil a analýzy transmisních optických vlastností včetně lokalizované povrchové plazmonové rezonance.

## 2 Tenké vrstvy a nanočástice

U většiny materiálových vlastností je předpokládáno, že nejsou závislé na objemu. To ovšem přestává platit, když se znatelně zvýší poměr povrchu ku objemu tělesa. Uvnitř objemu na částice působí síly ze všech stran, kdežto na povrchu je působení těchto sil nesymetrické a hovoříme o tzv. povrchových stavech. Vrstvu je možné považovat za „tenkou“, když jsou u ní pozorovány zcela nové fyzikální jevy, což může být mezi desítkami nanometrů až jednotek mikrometrů; pro jednotlivé jevy se tato hranice liší [1].

Technologický rozvoj umožnil rozšíření využití tenkých vrstev; od těch nejjednodušších vrstev zabráňujících mechanickému a chemickému poškození až po technologicky nejpokročilejší vrstvy využívané v mikroelektronice a biomedicíně. Obecně lze říci, že tenké vrstvy jsou vyvíjeny tak, aby měly specifické elektrické, optické, mechanické, či chemické vlastnosti. Tyto vlastnosti jsou dány strukturou vrstvy, jejím materiálem a substrátem, na který je nanášena [2].

Metody depozice tenkých vrstev lze rozdělit na fyzikální a chemické. Fyzikální metody bývají označovány jako fyzikální depozice par, zkratkou PVD (z anglického *physical vapor deposition*). Při těchto metodách je materiál odpařen ze zdroje či terče a dopraven na substrát, kde zkondenzuje - ve formě tenké vrstvy. Proces probíhá zpravidla v komoře za sníženého tlaku, aby částice páry nekolidovaly s okolním plynem a na vrstvě tak nevznikaly nečistoty. Výhodami PVD je vysoká čistota vrstev, možnost depozice téměř jakéhokoli materiálu na celou řadu substrátů, vyladění vlastností vrstev změnou parametrů depozice a snadná reprodukovatelnost. Nevýhodami jsou vysoká cena potřebného zařízení a možná změna poměrů jednotlivých složek při deponování sloučenin či slitin [2].

Dále se PVD dělí podle toho, jak je deponovaný materiál odpařován. Pro potřeby této práce je nejdůležitější metoda rozprašování energetickými ionty, jejichž zdrojem je nízkoteplotní plazma.

### 2.1 Nízkoteplotní plazma

Aby bylo možné pochopit, jak proces magnetronového naprašování tenkých vrstev funguje, je třeba definovat pojem plazma a pochopit děje, které uvnitř probíhají. Plazma je možné definovat jako „kvazineutrální plyn nabitých a neutrálních částic, který vykazuje kolektivní chování“ [3]. Jinými slovy, je to ionizovaný plyn skládající se z volných elektronů, iontů a ne-

utrálních atomů nebo molekul, které se navzájem ovlivňují vnitřními elektrickými a magnetickými poli [4].

V nenabitém plynu spolu jednotlivé částice interagují pouze prostřednictvím mechanických srážek, jediné ty ovlivňují jejich trajektorie. Jsou-li však částice nabité, pak mohou vytvářet náhodné shluky náboje a produkovat tak elektrická pole, které působí i na vzdálené částice. Toto ovlivňování je označováno právě jako kolektivní chování [3].

Pro pochopení kvazineutrálnosti plazmatu je třeba zavést pojem Debyeovo stínění a s ním související Debyeovu délku. Debyeovo stínění je jednou ze základních vlastností plazmatu a popisuje jeho schopnost odstínit elektrický potenciál oblakem částic s opačným nábojem [4]. Vzdálenost od zdroje elektrického potenciálu, ve které je elektrický potenciál odstíněn, tj. je roven elektrickému potenciálu plazmatu, se nazývá Debyeova délka a značí se  $\lambda_D$ . Za určitých předpokladů lze odvodit vztah

$$\lambda_D \equiv \sqrt{\frac{\varepsilon_0 k T_e}{n e^2}}, \quad (1)$$

kde  $\varepsilon_0$  je permitivita vakua,  $k$  je Boltzmannova konstanta,  $T_e$  je teplota elektronů v Kelvinech,  $e$  je náboj elektronu a  $n = n_i = n_e$  je číselná hustota iontů a elektronů. V plazmatu existuje konečný potenciál, protože teplota částic je konečná a stínění tak není dokonalé [3]. V této souvislosti je možné zavést pojem Debyeova sféra, tj. sféra s poloměrem Debyeovy délky.

Aby bylo plazma kvazineutrální, musí zaprvé platit  $n \approx n_e \approx n_i$ .  $n$  bývá také označováno jako hustota plazmatu [3]; ta musí být dostatečně vysoká, aby platilo  $L \gg \lambda_D$ , kde  $L$  je rozměr plazmatu. Tím je zaručeno, že je plazma jako celek neutrální [4]. A zadruhé, aby mohlo docházet k Debyeovu stínění, musí se v Debyeově sféře nacházet statisticky významný počet částic. Ten se označuje jako plazmatický parametr, značí se  $N_D$  a je dán vztahem

$$N_D = n \cdot \frac{4}{3} \pi \lambda_D^3. \quad (2)$$

Pro tento parametr musí platit  $N_D \gg 1$  [3].

Dalšími parametry jsou frekvence plazmatu  $\omega_p$  a střední doba mezi srážkami  $\tau$ . Zde musí platit  $\omega_p \tau > 1$ . Frekvence plazmatu je dána vztahem

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n e^2}{\varepsilon_0 m_e}}, \quad (3)$$

kde  $m_e$  je hmotnost elektronu [3].

Plazma je také možné charakterizovat stupněm ionizace

$$\alpha = \frac{n}{n + n_n}, \quad (4)$$

který vyjadřuje poměr mezi číselnou hustotou ionizovaných částic  $n$  a součtem číselné hustoty ionizovaných částic  $n$  a neutrálních částic  $n_n$ . Tento parametr vypovídá o elektrické vodivosti plazmatu a jeho chování ve vnějším magnetickém poli. Platí-li  $10^{-6} < \alpha < 10^{-1}$ , je plazma slabě ionizované a tzv. nízkoteplotní. Je-li  $\alpha \approx 1$ , je plazma zcela ionizované a tzv. horké [5].

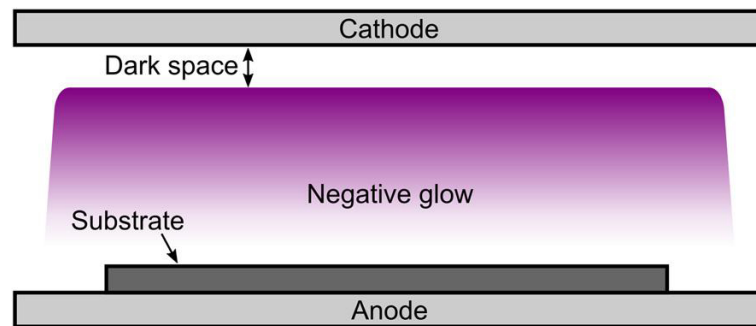
V nízkoteplotním plazmatu využívaném plazmovými technologiemi dosahují elektrony teplot až  $10^5$  K, kdežto ionty a neutrální částice mohou mít i pokojovou teplotu. Opakem je vysokoteplotní plazma, které je vždy silně ionizované a střední teplota nabitých částic přesahuje 1 MK. Takové plazma existuje uvnitř hvězd a při experimentech s termonukleární fúzí. Hranice mezi těmito pojmy je dána spíše konvencí [6].

## 2.2 Magnetronové naprašování

Možnost deponování materiálu DC výbojem byla objevena v 50. letech 19. století. O několik desetiletí později byla demonstrována možnost využití DC výboje k naprašování tenkých vrstev, komerční využití se pro ně našlo během 30. let 20. století. V 50. letech byly tyto metody téměř nahrazeny tepelným vypařováním. Zájem opět vzbudily koncem 50. let a během 60. let, kdy vývoj vakuových technologií a objev RF naprašování umožnil deponování široké škály vodivých materiálů a dielektrik. Technika magnetronového naprašování byla vyvíjena během 60. a 70. let a stala se nejpoužívanější metodou naprašování tenkých vrstev a úprav povrchů [7]. Dnes k DC a RF magnetronovému naprašování existují alternativy, které umožňují množství dalších aplikací.

### 2.2.1 DC naprašování

Desítky let bylo k naprašování využíváno DC naprašování (z anglického *direct current*, stejnosměrný proud), viz Obr. 1. Mezi anodou a katodou hořel za sníženého tlaku plazmový výboj. Katoda byla nabita na 2000–5000 V a byla z vodivého materiálu, který měl být deponován na substrát. Anoda byla uzemněna. Substrát byl umístěn v blízkosti anody; mohl být



Obrázek 1: Schéma naprašování DC výbojem. Mezi katodou a anodou hoří za sníženého tlaku a přítomnosti pracovního plynu plazmový výboj. Ionty jsou urychlovány na katodu, odkud vyráží atomy materiálu, které následně kondenzují na substrátu a tvoří tak tenkou vrstvu [8].

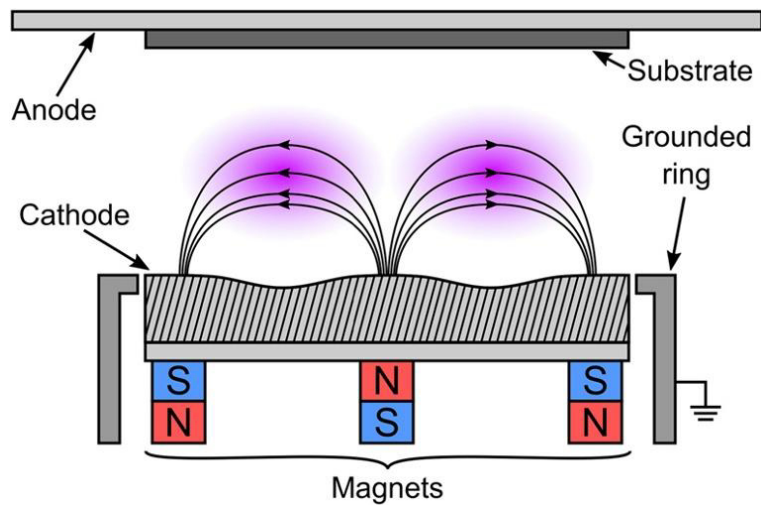
její součástí nebo mohl být oddělen a nabit na libovolný potenciál a/nebo chlazen či zahříván. Samotný proces naprašování probíhal tak, že ionizované (kladně nabitě) atomy plynu byly urychlovány na katodu, též označovanou jako terč, odkud vyrážely částice materiálu a sekundární elektrony nezbytné k udržení výboje. Vyrážené částice dopadaly na substrát a vytvářely tenkou vrstvu. Nevýhodou této metody byla nízká rychlost naprašování, zahřívání substrátu dopadajícími elektrony a možnost depozice pouze elektricky vodivých materiálů [8].

### 2.2.2 RF naprašování

K naprašování je možné využít také nízkofrekvenčního AC výboje (z anglického *alternating current*, střídavý proud). Nízkou frekvencí se v tomto případě rozumí  $f \approx 50$  Hz. Tato frekvence je však příliš nízká, výsledkem jsou v podstatě DC výboje s tím rozdílem, že si elektrody po čase vyměňují role anody a katody. Příliš se nepoužívá [9].

Pokud se frekvence AC zdroje zvýší nad 50 kHz, elektrony oscilující v plazmatu získají dostatek energie k tomu, aby docházelo k ionizačním srážkám, čímž se sníží závislost výboje na sekundárních elektronech a klesne průrazné napětí [10]. Dále již není nutné, aby byly elektrody z elektricky vodivých materiálů, je tedy možné rozprášit téměř jakýkoliv materiál. Tento typ naprašování se označuje pojmem RF naprašování [9]. Jako RF (z anglického *radio frequency*, vysokofrekvenční) se označují frekvence mezi 9 kHz a 300 GHz [11]. V dnešních laboratořích se využívají frekvence ISM pásem (z anglického *industrial, scientific, medical*, průmyslové, vědecké, lékařské), aby nedocházelo k rušení komunikačních sítí. Mezi tyto frekvence patří 40 kHz, 13,56 MHz, 27,12 MHz a 2,45 GHz [12].

### 2.2.3 Magnetron



Obrázek 2: Schéma naprašování DC výbojem pomocí planárního magnetronu. V magnetickém poli magnetů vzniká past na elektrony, což vede k vyššímu stupni ionizace [8].

Snaha o zvýšení rychlosti naprašování vedla k vynálezu magnetronu. Princip magnetronu spočívá v prostém umístění magnetů za katodou, viz Obr. 2. Magnety jsou umístěny tak, aby magnetické pole bylo v určité oblasti nad katodou kolmé na elektrické pole a tvořilo tak „past“ na elektrony [9]. Tím dochází k zachycení sekundárních elektronů a prodloužení jejich dráhy v blízkosti katody [13]. Díky tomu je napětí nutné k udržení výboje sníženo a je zvětšen rozsah tlaku, při kterém může depozice probíhat [8]. Existuje mnoho typů magnetronů a možných konfigurací [9].

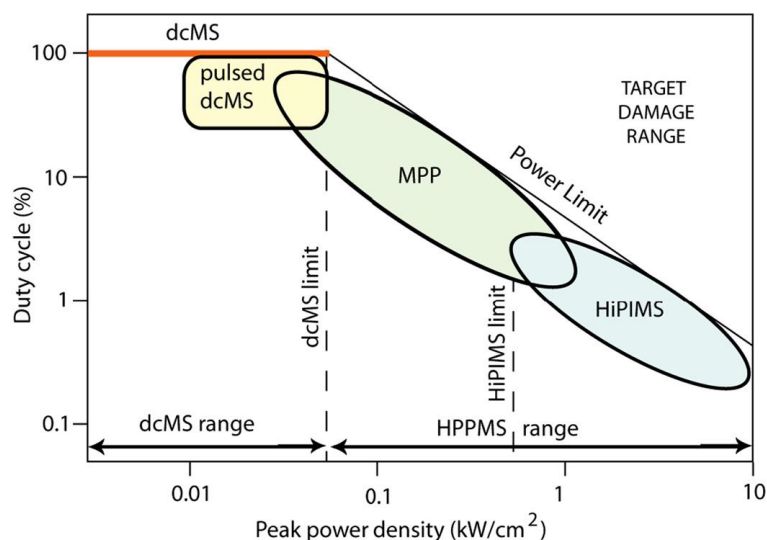
### 2.2.4 Pulzní magnetronové naprašování

Pulzní magnetronové naprašování, zkratkou pMS (z anglického *pulsed magnetron sputtering*) vzniklo ve snaze umožnit depozici nevodivých tenkých vrstev [8]. Pokud je při reaktivních depozicích rozprašován kovový terč a vzniklou sloučeninou je dielektrikum, např.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nebo  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , které pokryje („otráví“) povrch terče, bude se systém chovat jako kondenzátor [14]. To vede k problémům jako je zpomalení rozprašování, náhlým obloukovým výbojům nebo zhasnutí výboje [8]. Řešením těchto problémů a principem pMS je, že na katodu je přivedeno záporné napětí podobně jako u DC naprašování, ale je přerušováno pulzy kladného napětí od +50 V do +150 V, či zhruba 10–20 % záporného napětí [14]. Tento kladný pulz se objevuje pravidelně s frekvencí 10–250 kHz [15] a jeho délka je běžně 10–50 % času jed-



noho celého cyklu, tzv. střída (anglicky *duty cycle*) je tak 50–90 % [16]. Touto metodou je možno dosáhnout mnohem rychlejší depozice než umožňuje RF naprašování, ale nelze jej použít např. pro rozprašování tlustých nevodivých terčů [8].

## 2.2.5 Vysokovýkonné impulzní magnetronové naprašování



Obrázek 3: Srovnání DC a pulzních magnetronových naprašování dle jejich střídy a nejvyššího výkonu na jednotku povrchu terče [17].

Vysokovýkonné impulzní magnetronové naprašování, zkratkou HiPIMS (z anglického *high power impulse magnetron sputtering*), bylo navrženo pro zvýšení ionizovaného toku naprašovaného materiálu bez nutnosti překročení maximálního výkonu na jednotku povrchu terče, který je limitován jeho přehříváním způsobeným přeměnou většiny kinetické energie narážejících iontů na teplo [18], viz Obr. 3. HiPIMS spočívá v koncentraci výkonu do krátkých záporných impulzů s maximálním výkonem na jednotku povrchu terče  $0,5\text{--}10\text{ kW}\cdot\text{cm}^{-2}$ , jejichž střída je pouhých 0,5–5 %. Frekvence těchto impulzů je 50–5000 Hz. Takto je během impulzu dosaženo o dva až tři řády většího výkonu než u DC naprašování, zatímco průměrný výkon zůstává stejný [17]. Tím se velmi zvýší hustota plazmatu [18], což je žádoucí při reaktivních depozicích. Excitace molekul reaktivního plynu do vyšších vibračních a rotačních stavů prostřednictvím srážek s elektrony představuje ztráty energie a pokles elektronové hustoty, kterou je možné tímto způsobem kompenzovat [8]. Další výhodou pulzních naprašování oproti DC a RF naprašování je větší množství nastavitelných parametrů a tedy větší flexibilita [17].

HiPIMS patří mezi vysokovýkonná pulzní magnetronová naprašování, zkratkou HPPMS (z anglického *high power pulsed magnetron sputtering*) [17]. Je možné jej definovat jako pulzní naprašování, kde maximální výkon je o dva řády vyšší, než průměrný výkon [19]. Mezi HPPMS patří i magnetronové naprašování pulzy s modulovaným výkonem, zkratkou MPPMS (z anglického *modulated pulse power magnetron sputtering*) [17].

## 2.2.6 Reaktivní naprašování

Naprašování je tzv. reaktivní, když je kovový terč rozprašován za přítomnosti směsi pracovního plynu, nejčastěji argonu, a reaktivního plynu jako je kyslík, dusík, amoniak, metan, acetylen, propan či sirovodík. Deponovaná tenká vrstva pak bude tvořena oxidem, nitridem, karbidem, sulfidem, oxykarbidem či oxynitridem [20].

Těmito procesy se zabývá chemie plazmatu. Jedním z nejdůležitějších parametrů reaktivního naprašování je poměr množství atomů kovu a atomů reaktivního plynu. Pouhé nastavení toku pracovního plynu však není dostačující; když se na terči zformuje vrstva deponované sloučeniny, mění se podmínky depozičního procesu a na růstu tenké vrstvy se tak projevuje hystereze, tj. ovlivnění průběhem depozičního procesu. Pro dosažení optimálních a stabilních podmínek růstu je nutné udržovat depoziční proces v tzv. pracovním bodě [8].

## 2.3 Tvorba nanočástic v plynné fázi

Ve výše zmíněných postupech dochází na substrátu k formování tenké vrstvy kondenzací plynu, tj. jednotlivých atomů vyražených z terče. Je však možné docílit toho, aby se tyto atomy v plynné fázi spojily v shluky a vytvořily tak nanočástice, v anglické literatuře označované jako *clusters*. Tyto nanočástice vznikají v chlazené agregační komoře, odkud jsou unášeny proudem pracovního plynu skrze štěrbinu a tryskají na substrát.

### 2.3.1 Nukleace

Prvním krokem ke vzniku nanočástice je nukleace, čili vznik zárodku nanočástice. Fázový přechod z plynné fáze do pevné či kapalné fáze popisuje van der Waalsova stavová rovnice

$$\left(P + \frac{aN^2}{V^2}\right) \left(\frac{V}{N} - b\right) = k_B T, \quad (5)$$

kde  $P$  je tlak,  $N$  počet částic,  $V$  objem,  $T$  teplota,  $k_B$  Boltzmannova konstanta,  $a$  konstanta popisující interakce mezi částicemi a  $b$  konstanta beroucí v potaz objem částic. Odtud je možné odvodit vztahy pro kritickou teplotu  $T_c$ , kritický tlak  $P_c$  a kritický objem  $V_c$ :

$$T_c = \frac{8a}{27bNk_B}, \quad P_c = \frac{a}{27b^2}, \quad V_c = 3b. \quad (6)$$

Pro  $T > T_c$  není možné docílit fázového přechodu. Je-li  $T < T_c$ , dojde k fázovému přechodu, pokud  $P > P_c$ . V takovém případě platí  $V = V_c$  [21].

Klasická nukleační teorie vychází z modelu sférické kapky o poloměru  $R$ . Pro volnou entalpii vzniku kapky  $\Delta G(R, T, P)$  zde platí

$$\Delta G(R, T, P) = \Delta G_V + \Delta G_S, \quad (7)$$

kde  $\Delta G_V$  odpovídá příspěvku objemu a  $\Delta G_S$  příspěvku povrchu. Protože  $T < T_c$ , pevná či kapalná fáze je stabilnější než plynná a  $\Delta G_V$  je záporná. Naproti tomu je  $\Delta G_S$  kladná. V rovnováze, kdy  $\frac{\delta \Delta G(R, T, P)}{\delta R} = 0$ , je možné vypočítat Gibbsovým-Thomsonovým vztahem kritický poloměr kapky

$$R_c = \frac{2\sigma\nu}{k_B T \ln(S)}, \quad (8)$$

kde  $\sigma$  je povrchová energie,  $\nu$  objem atomu a  $S$  je poměr přesycení mezi tlakem par v plynné fázi a tlakem par nad plochým povrchem odpovídající pevné/kapalně látce; platí  $S \gg 1$  [21].

Klasická nukleační teorie však neplatí přesně pro malé částice velikosti několika atomů, nepočítá totiž s prostorovým uspořádáním, korekcemi týkajícími se kvantových jevů, povrchového napětí a tak podobně. Proto vznikly další teorie, mimo jiné kinetická nukleační teorie, kterou popisuje například Mélinon v [21].

Proces nukleace je v podstatě vznikem dimeru, který podmínku danou rovnicí (8) splňuje. Předpokládalo se, že zárodkem je dimer  $M_2$  vzniklý srážkou tří těles podle schématu



a odpovídající kinetické rovnice

$$\frac{d[M_2]}{dt} = k_M [M]^2 [A]. \quad (10)$$

Zde M je rozprášený kov, např. Ag, a A pracovní plyn, např. Ar. Protože je však koncentrace pracovního plynu mnohem vyšší než koncentrace plynu kovu a vazebná energie  $Ar_2^+$  je mnohem vyšší než vazebná energie  $Ar_2$  probíhá nejspíše počátek kondenzace cestou

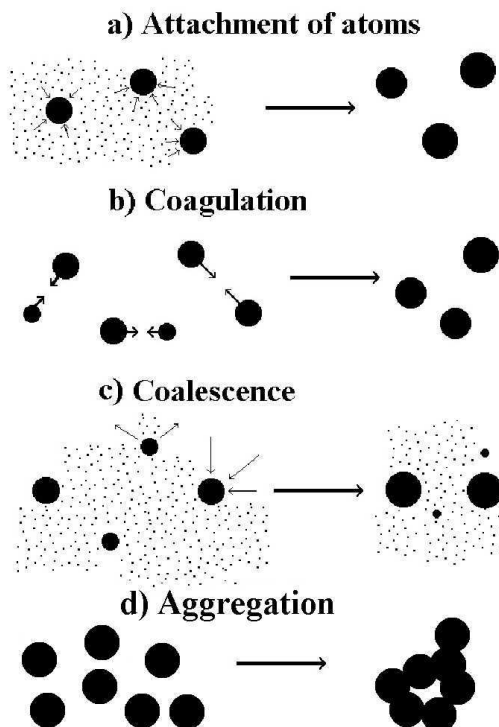


čemuž odpovídá kinetická rovnice

$$\frac{d[A_2^+]}{dt} = k_A[A]^2[A^+]. \quad (12)$$

Rychlostní konstanta  $k_A$  je zhruba stokrát větší než rychlostní konstanta  $k_M$ , reakce podle schématu (11) tedy probíhá mnohem rychleji a proces popsaný schématem (9) je tudíž zanedbatelný [21].

### 2.3.2 Růst částic



Obrázek 4: Způsoby růstu částic v plynné fázi. a) připojování jednotlivých atomů, b) koagulace - splynutí dvou kapalných částic v jednu, c) koalescence - Ostwaldovo zrání částic, d) agregace - spojení více pevných částic zachovávajících si částečně svůj tvar [22].

Zárodek nanočástice vzniklý nukleací se nachází v prostředí kovové páry a jeho růst probíhá z počátku podle schématu



viz Obr. 4a. Závislost rychlostní konstanty  $k_n$  tohoto schématu na velikosti částice je

$$k_n = k_0 n^{\frac{2}{3}}, \quad (14)$$

kde  $k_0$  je redukovaná rychlostní konstanta daná vztahem

$$k_0 = \sqrt{\frac{8T\pi}{m_a}} r_W^2, \quad (15)$$

kde  $T$  je teplota plynu,  $m_a$  hmotnost atomu a

$$r_W = \sqrt[3]{\frac{3m_a}{4\pi\rho}}. \quad (16)$$

je Wignerův-Seitzův poloměr, který odpovídá poloměru atomu uvnitř materiálu o hustotě  $\rho$ . Rychlost růstu částice popisuje parametr

$$G = \frac{k_0}{k_M N_A} \gg 1, \quad (17)$$

kde  $k_M$  je rychlostní konstanta srážky tří těles popsané schématem (9) a  $N_A$  je číselná hustota pracovního plynu [23]. Dále může probíhat růst částice dalšími třemi způsoby: koagulací, koalescencí nebo agregací [22].

Koagulace je spojení dvou kapalných částic v jednu, viz Obr. 4b. Schéma tohoto procesu je [23]



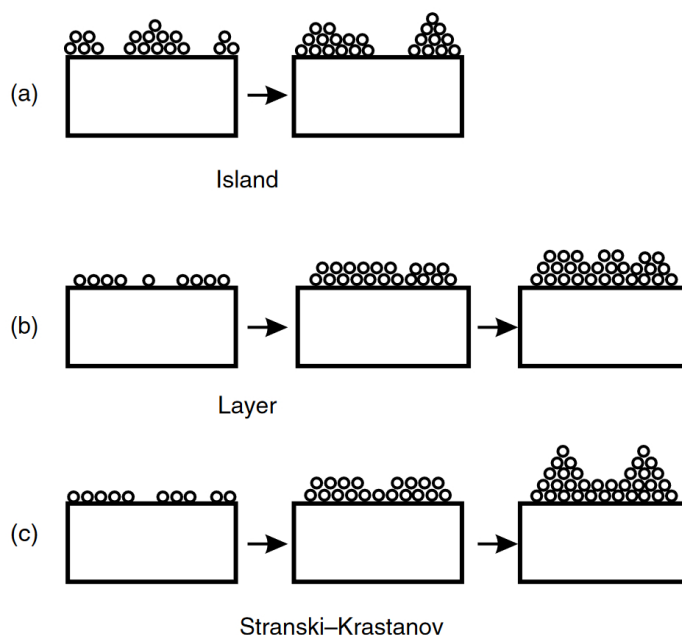
Podmínkou je dostatečná hustota již zformovaných částic. Koagulace tedy probíhá výrazně intenzivněji v okolí štěrbin. Teplota částic je dostatečně vysoká, aby výsledná částice minimalizovala svou povrchovou energii nabytím tvaru sférické kapky [21].

Koalescence probíhá dle Obr. 4c. Zde nastává situace, kdy se z povrchu částice atomy odpařují a zároveň se k němu připojují nové. U malých částic však převládá odpařování a zmen-

šují se, u velkých je to právě naopak. Hranice mezi těmito případy je dána kritickým poloměrem  $R_c$  popsaným rovnicí (8), typicky vychází  $R_c = 0,2-0,3$  nm [21].

Poslední z procesů, agregace, viz Obr. 4d, spočívá ve spojení pevných částic, které si částečně zachovávají jejich tvar. Takto mohou z částic v plynné fázi vznikat agregáty a z nich dále fraktální agregáty [23]. Podobné struktury vznikají i dopady nízkoenergetických částic na substrát [24].

## 2.4 Tvorba nanočástic difúzní koagulací



Obrázek 5: Růst tenké vrstvy. a) Volmer-Weberův způsob - vznik třírozměrných ostrůvků, b) Frank-van der Merweho způsob - růst vrstvy po vrstvě, c) Stranki-Krastanovův způsob - vznik konečného počtu monovrstev a následná tvorba třírozměrných ostrůvků [25].

Nanočástice mohou vznikat také difúzní koagulací adsorbovaných atomů kovu. Při ní dochází k formování nanočástice až na substrátu [26, 27]. Rozlišují se tři základní způsoby růstu tenké vrstvy: Volmer-Weberův, Frank-van der Merweho a Stranki-Krastanovův [28], viz Obr. 5. Volmer-Weberův způsob probíhá, pokud je povrchová energie tenké vrstvy velká v porovnání s povrchovou energií substrátu. Nukleací vznikají oddělené třírozměrné ostrůvky, postupně se zvyšuje jejich velikost i počet, nakonec se spojí a vytvoří tenkou vrstvu [29].

Zbylé dva způsoby se uplatňují v případě, kdy je povrchová energie vrstvy malá v porovnání s povrchovou energií substrátu. Frank-van der Merweho způsob nastává, když je energie daná pružností tenké vrstvy malá v porovnání s její povrchovou energií. Nukleací vznikají

monovrstvé ostrůvky, které se nakonec spojí a vytvoří souvislou monovrstvu. Takto vzniká vrstva po vrstvě. Naopak Stranski-Krastanovův způsob probíhá, pokud je energie daná pružností tenké vrstvy velká v porovnání s její povrchovou energií. Tento způsob je kombinací předchozích dvou. Zde dochází k formaci konečného počtu monovrstev a následné tvorbě třírozměrných ostrůvků. Tyto modely jsou však platné, jen když během růstu nedochází k chemickým reakcím, vzniku slitin nebo jiným změnám způsobeným například dislokací elektronovým bombardováním [29].

## 3 Senzorické vlastnosti tenkých vrstev a nanočástic

Některé vlastnosti tenkých vrstev a nanočástic umožňují jejich využití jakožto senzorů. V této kapitole budou popsány vybrané struktury, které vykazují senzorickou aktivitu a kterým bude věnována praktická část této práce.

### 3.1 Plazmonické materiály

Kovy z elektromagnetického hlediska připomínají plazma, jsou totiž tvořeny mřížkami nehybných kladných jader a mobilními vodivostními elektrony. Tak vzniklo téma plazmonika zabývající se kolektivními oscilacemi elektronů v kovech. Plazmony jsou rezonanční módy během kterých dochází k interakci světla s volnými náboji. Uvnitř plazmatu se mohou udržovat podélné oscilace - plazmony - jejichž vlastní frekvence  $\omega_p$  je dána silou, která se snaží volné nosiče náboje navrátit do rovnovážné polohy, odkud byly vychýleny. Tato frekvence je dána vztahem (3). Je-li plazma vystaveno elektromagnetickému záření o frekvenci  $\omega < \omega_p$ , indukovaný pohyb nosičů náboje způsobí odraz záření. Je-li naopak  $\omega > \omega_p$ , nosiče náboje na změny pole nestíhají reagovat a záření prochází skrz. Relativní permitivita  $\varepsilon_m$  materiálu je obecně komplexní veličina, která bere v potaz disipativní procesy při pohybu nosičů náboje v materiálu [30]. Podle Drudeho modelu je  $\varepsilon_m = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$  závislá na frekvenci  $\omega$  vztahem

$$\varepsilon_m = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma\omega} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \Gamma^2} + i \frac{\omega_p^2\Gamma}{\omega(\omega^2 + \Gamma^2)}, \quad (19)$$

kde  $i$  je imaginární jednotka a  $\Gamma = v_F/l$  je relaxační konstanta, zde  $v_F$  je Fermiho rychlost a  $l$  střední volná dráha elektronu [31]. Objemové plazmony (anglicky *bulk plasmons*) nemohou být excitovány světlem, ale mohou být excitovány například bombardováním elektrony [30]. Dále existují povrchové plazmony, které vznikají v důsledku šíření elektromagnetického záření podél rozhraní kovového povrchu a dielektrika [32].

Nejdůležitější pro potřeby této práce jsou lokalizované povrchové plazmony a lokalizovaná povrchová plazmonová rezonance.



### 3.1.1 Lokalizovaná povrchová plazmonová rezonance

Mějme sférickou kovovou nanočástici s poloměrem  $R$  v dielektriku s relativní permitivitou  $\varepsilon_d$ , kterou vystavíme elektromagnetickému záření o vlnové délce  $\lambda$ , přičemž platí  $R \ll \lambda$ . Elektromagnetické záření uvnitř částice indukuje elektrické pole

$$E_i = E_0 \frac{3\varepsilon_d}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_d}, \quad (20)$$

kde  $\varepsilon_m$  je dána rovnicí (19) a  $E_0$  je vnější elektrické pole. Indukovaný dipólový moment  $p$  na sféře je dán vztahem

$$p = \varepsilon_d \alpha E_0, \quad (21)$$

kde  $\alpha$  je statická polarizovatelnost [31]

$$\alpha = 4\pi\varepsilon_0 R^3 \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_d}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_d}. \quad (22)$$

Odtud je možné vyvodit následující. Optická odezva je největší, tj. dochází k rezonanci, pokud je jmenovatel v rovnicích (20) a (22) nulový, tedy když  $\varepsilon_m = -2\varepsilon_d$ . Při změně vlastností okolí dojde ke změně  $\varepsilon_d$ , tedy i ke změně  $\varepsilon_m$ , která je funkcí  $\omega$ , resp.  $\lambda$ , viz rovnice (19).

Tomuto jevu se říká lokalizovaná povrchová plazmonová rezonance, zkratkou LSPR (z anglického *localized surface plasmon resonance*) a může se projevit u struktur různých tvarů, nejen u sfér [30]. Na tomto principu mohou fungovat senzory s mnohým využitím [33].

### 3.1.2 Ag nanočástice

Stříbrné nanočástice jsou využívány jako antibakteriální látky v lékařství, potravinovém průmyslu, při čištění vody a tak dále. Další a pro tuto práci významnější vlastností jsou například jejich elektrochemické vlastnosti, kterými mohou zrychlit odezvu a zvýšit citlivost nanosenzorů. Mimo to mohou tyto částice vykazovat i optické vlastnosti, které jsou důsledkem především jejich povrchové plazmonové rezonance [34].

### 3.1.3 ZrN nanočástice

Nitridy kovů nalézají četná využití jako povrchy odolné opotřebení či korozi na optických či mechanických součástkách. Nitrid zirkonu (ZrN) patří mezi nitridy přechodných kovů

(TiN, CrN, HfN, TaN atd.) a vyznačuje se velmi žádanými chemickými a fyzikálními vlastnostmi jako jsou chemická a tepelná stabilita, tvrdost, nízká rezistivita aj. [35].

Díky jejich vlastnostem mohou být nitridy kovů využity jako elektrochemické senzory [36]. Elektrochemické vlastnosti ZrN nanočástic připravených chemickou cestou byly také využity ke tvorbě katalyzátoru pro redukci kyslíku. Experimenty ukazují, že ZrN nanočástice by v této úloze mohly nahradit či dokonce předčit používanou platinu [37].

Nanočástice ZrN a TiN (nitridu titanu) vykazují i optickou vlastnost - LSPR. Mohou tak být dlouho hledanou alternativou k ušlechtilým kovům [38, 39].

## 3.2 Tenké ITO vrstvy

V mnohých technologiích hrají důležitou roli tzv. transparentní vodivé oxidy, zkratkou TCO (z anglického *transparent conducting oxides*). Navzdory tomu, že si průhlednost materiálu ve viditelné části spektra a elektrická vodivost navzájem odporují, TCO vykazují obě tyto vlastnosti. Vodivostí se TCO umísťují mezi dopovanými polovodiči a kovy. Z této skupiny je pro potřeby této práce vhodné zmínit cínem dopovaný oxid inditý, běžně značený ITO (z anglického *indium tin oxide*), alternativně  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ . Pohyblivost nosičů náboje je srovnatelná např. s kovovým stříbrem, je jich však asi desetina a tak je i celková vodivost zhruba desetinová [40].

### 3.2.1 Elektrochemie

Elektrochemie spojuje elektrické a chemické procesy, většinou se zabývá chemickými změnami způsobenými průchodem elektrického proudu nebo získáváním elektrické energie z chemických procesů. Přesahuje však i do oblastí zabývajících se například elektroforézou, korozí, elektrochromickými displeji, elektroanalytickými senzory, palivovými články, zařízeními uchováujícími elektrickou energii, galvanickým pokovováním a produkcí materiálů jako je třeba hliník nebo chlór. V elektrochemickém systému jsou zkoumány procesy a faktory ovlivňující přenos náboje přes rozhraní mezi dvěma chemickými fázemi, běžně mezi elektrickým vodičem - elektrodou a iontovým vodičem - elektrolytem [41].

Elektrochemické senzory převádí efekt elektrochemické interakce na rozhraní elektrody a elektrolytu na užitečný signál. Tyto efekty mohou být stimulovány elektricky. Podskupinou těchto zařízení jsou voltametrické senzory, kde měřenou veličinou je elektrický proud

[42]. V posledních letech byly vyrobeny mnohé senzory a biosenzory na bázi ITO vrstvy na skleněném či polyetylentereftalátovém substrátu, které nalézají využití v klinické diagnóze, potravinářství nebo monitorování životního prostředí [43].

Velmi populární a významná elektrochemická technika ke zkoumání oxidačních a redukčních procesů nebo chemických reakcí iniciovaných přenosem elektronu je cyklická voltametrie [44].

### 3.2.2 Ztrátová rezonance

Na světlovodičích pokrytých adsorbujícími nanostrukturami může být dosaženo různých druhů elektromagnetických rezonancí. Jednou z nich je ztrátová rezonance, zkratkou LMR z anglického *lossy mode resonance* [45]. K té dochází, když reálná složka permitivity tenké vrstvy je kladná a vyšší magnitudy, než její imaginární část a permitivita okolí (světlovodiče i okolního média) zároveň. Jedním z materiálů, které podmínky vzniku LMR splňují, jsou tenké ITO vrstvy [46].

Komplexní relativní permitivita  $\varepsilon_m$  tenké ITO vrstvy je nejčastěji modelována Drudeho modelem, který v tomto případě nabývá tvaru

$$\varepsilon_m = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma\omega}, \quad (23)$$

který je takřka shodný s rovnicí (19). Jediný rozdíl představuje veličina  $\varepsilon_\infty$ , která je relativní permitivitou pro nekonečně velké frekvence. Protože ITO není kov, platí zde  $\varepsilon_\infty \neq 1$  [46].

Využití senzorů na bázi LMR je různé, mohou být využity k měření indexu lomu, napětí, pH, vlhkosti, přítomnosti chemických látek, antigenů či jako biosenzory [47].

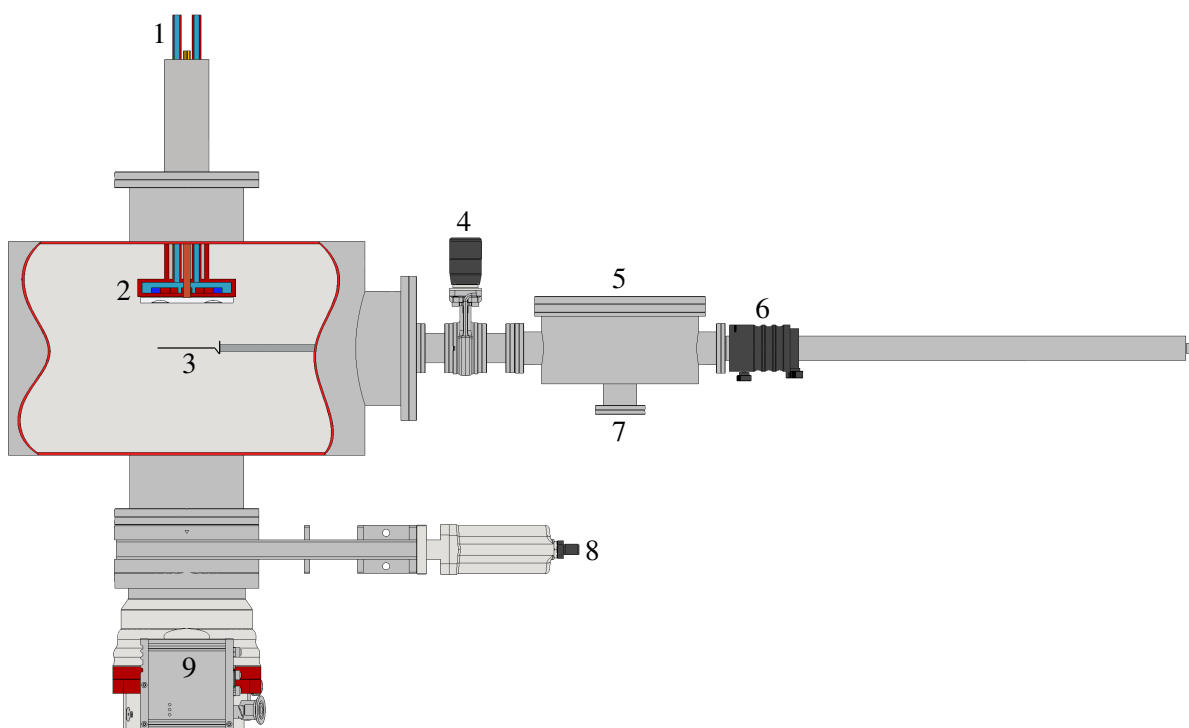
## 4 Cíle práce

1. Seznámit se s problematikou a současným stavem přípravy nanostruktur, jako jsou nanostruktury a nanoclustery, pomocí magnetronového naprašování s využitím plasmonických materiálů Au, Ag, ZrN a Cu
2. Seznámit se s experimentálním zařízením pro přípravu nanostrukturálních povlaků a s dostupnými přístroji pro analýzu tenkých vrstev (elipsometrie, cyklická voltametrie, mikroskopie atomárních sil) v laboratoři aplikované fyziky plazmatu a nanostruktur
3. Provést pod dohledem přípravu tenkých nanostrukturovaných vrstev z dostupných materiálů (Ag, Cu, ZrN, Au) pomocí magnetronového naprašování
4. Kvalitativně vyšetřit závislosti mezi parametry depozičního procesu, jako jsou průtok pracovního a reaktivního plynu nebo výkonová hustota, na plasmonické, strukturální a elektrochemické vlastnosti připravených povlaků

## 5 Příprava tenkých vrstev a nanočástic

Během experimentální části této práce byly zhotoveny tenké ITO vrstvy na skleněných substrátech na které byly následně nanесeny Ag a ZrN nanočástice (NP, z anglického *nanoparticles*). Část vzorků byla za účelem stabilizace nanočástic žíhána nebo dodatečně pokryta další ITO vrstvou. Vzorky jsou často nazývány jejich pracovními názvy, proto je v Tabulce 5 na str. 24 uveden seznam vzorků.

### 5.1 Depozice tenkých ITO vrstev



Obrázek 6: Schéma depozičních komor Thór použité pro depozice tenkých ITO vrstev a Loki použité pro depozice ZrN nanostrůvků. 1) přívod pracovního plynu Ar a reaktivního plynu  $N_2$  (Loki), tlaková měřka (Pfeiffer Vacuum IKR 251 (Thór), PKR 251 (Loki)), 2) vodou chlazený magnetron s ITO terčem (99,99%, 90-10 wt%, Testbourne) o průměru  $D = 76,2$  mm (Thór), Zr terčem (99,999%) o průměru  $D = 50,8$  mm (Loki), 3) držák substrátu, 4) ventil mezi komorou a přechodovou komorou, 5) přechodová komora, 6) ovladač držáku substrátu, 7) čerpání přetlakové komory sekundární vývěvou, 8) ventil mezi komorou a turbomolekulární vývěvou, 9) turbomolekulární vývěva (Pfeiffer Vacuum HiPace 700,  $685 \text{ l}\cdot\text{s}^{-1}$ ).

Schéma depoziční komory ve které byla provedena depozice tenkých ITO vrstev je znázorněno na Obr. 6. Průběh depozice tenkých ITO vrstev je následující. Aby byly tenké vrstvy co nejméně znečištěny, byla depoziční komora zčerpána na tlak  $\sim 10^{-4}$  Pa, následně byl zčer-

pán vzduch z trubic přivádějících do komory pracovní plyn, a to na tlak  $\sim 10^{-3}$  Pa. Jako pracovní plyn byl použit argon a jeho průtokem  $\phi_A$  měřeném v jednotkách sccm (z anglického *standard cubic centimeter per minute*, standardní centimetr krychlový za minutu) byl tlak v komoře udržován na požadované hodnotě.

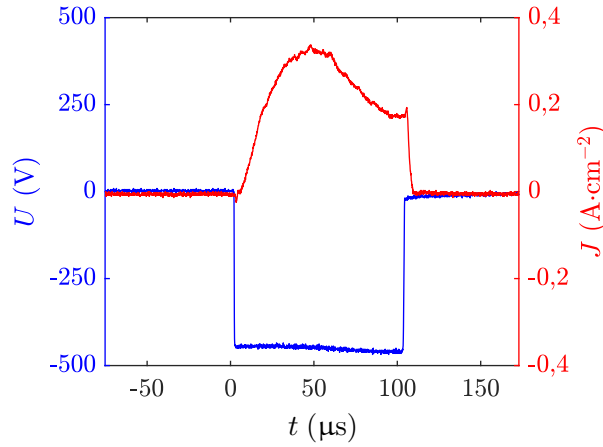
Vodou chlazený magnetron byl vybaven ITO terčem o průměru  $D = 76,2$  mm = 3". Pomocí RF zdroje s frekvencí  $f = 13,56$  MHz (Comet Plasma Control Technologies Cito) byl zapálen plazmový výboj. Výkon byl z důvodu ochrany křehkého terče před náhlou tepelnou změnou postupně navyšován tempem  $10\text{--}15$  W $\cdot$ min $^{-1}$  z původní hodnoty  $P = 50$  W až na požadovanou hodnotu  $P = 150$  W.

Parametry depozic byly zvoleny na základě studie depozičních podmínek pro tvorbu elektrochemicky aktivních ITO vrstev realizované na totožné aparatuře, viz [48]. Provedené depozice jsou popsány parametry v Tabulce 1. Doba depozice  $t$  související s tloušťkou vrstvy byla experimentálně zvolena tak, aby se LMR projevovала ve viditelné části spektra a byla tak měřitelná dostupnou aparaturou. Požadovaná tloušťka byla  $\approx 300$  nm. Série vzorků RB415 byla po nanesení Ag nanočástic dodatečně pokryta další ITO vrstvou o tloušťce  $h$  změřenou elipsometrem (J. A. Woollam Ellipsometry solutions M-2000).

Tabulka 1: Proměnné parametry depozic tenkých ITO vrstev na skleněné substráty  $15 \times 15 \times (0,13\text{--}0,17)$  mm. Neměnné parametry depozic jsou pracovní plyn Ar; terč magnetronu ITO o průměru  $D = 76,2$  mm; zdroj RF,  $f = 13,56$  MHz; výkon  $P = 150$  W; vzdálenost mezi magnetronem a substrátem  $d \approx 16$  cm. Vzorky série RB415 byly po depozici Ag nanočástic dodatečně pokryty ITO vrstvou o tloušťce  $h$ .

Pracovní označení depozice	Průtok pracovního plynu $\phi_A$	Tlak $p$	Doba depozice $t$	Tloušťka vrstvy pokrývající nanočástice $h$
RB414_1, RB414_2, RB414_3, RB414_4	21,0 sccm	0,1 Pa	30 min	
RB415	21,6 sccm	0,1 Pa	25 min	7 nm (RB415A), 12 nm (RB415B, RB415C)
RB412	71,6 sccm	0,3 Pa	32 min	

## 5.2 Depozice ZrN nanostrůvků



Obrázek 7: Časový průběh proudové hustoty  $J$  a napětí  $U$  na Zr terči o průměru  $D = 50,8$  mm při reaktivním HPPMS. Střída 10 %, délka pulzu  $t_{\text{on}} = 101$   $\mu\text{s}$ , průměrný výkon  $P_{\text{avg}} = 205$  W, průměrná výkonová hustota v době pulzu  $S_{\text{on,avg}} = 101$   $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

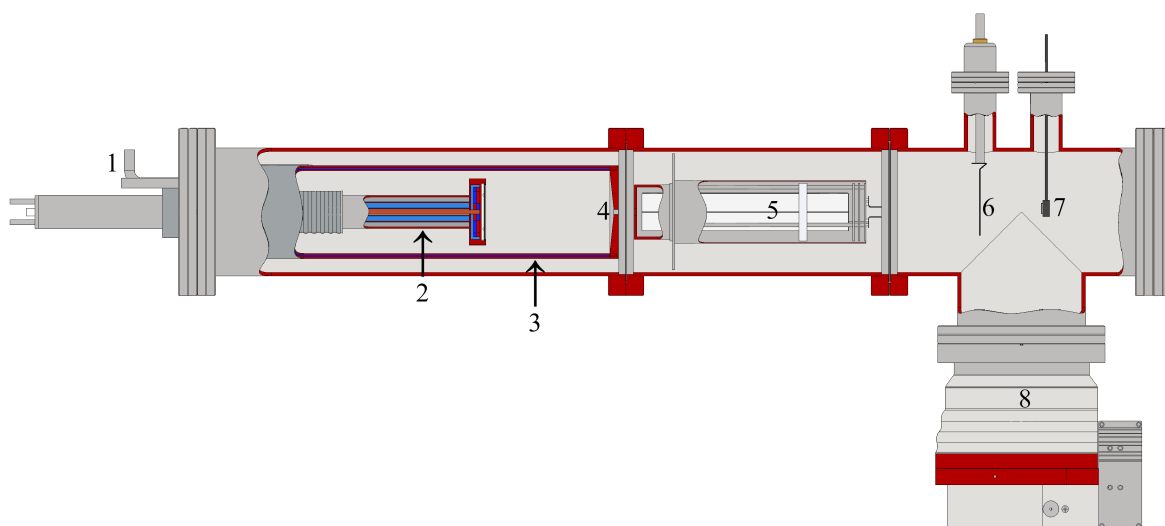
Depozice ZrN nanostrůvků na tenké ITO vrstvy probíhala v depoziční komoře znázorněné na Obr. 6. Magnetron byl vybaven Zr terčem o průměru  $D = 50,8$  mm = 2". Tento proces naprašování byl reaktivní, kromě pracovního plynu Ar s průtokem  $\phi_A = 20$  sccm byl do komory vpouštěn také reaktivní plyn  $\text{N}_2$  s průtokem  $\phi_R = 5$  sccm. Tlak byl udržován na hodnotě  $p \approx 1,3$  Pa, regulován byl mírou otevření ventilu mezi turbomolekulární vývěvou a komorou. K naprašování byla použita metoda HPPMS se střídou 10 %, frekvencí pulzů  $f = 1$  kHz a průměrným výkonem  $P = 205$  W (DC zdroj Heinzinger PNC, generátor pulzů Quantum Composers Model 9518, laboratorní jednotka HiPIMS). Průběh napětí a proudové hustoty na terči během pulzu je zobrazen na Obr. 7. Průměrná výkonová hustota v době pulzu byla vypočtena vztahem

$$S_{\text{on,avg}} = \frac{1}{t_{\text{on}}} \int_0^{t_{\text{on}}} U(t)J(t)dt. \quad (24)$$

Vzdálenost mezi magnetronem a substrátem byla  $d \approx 10$  cm. Doby depozic pro jednotlivé vzorky jsou uvedeny v seznamu vzorků v Tabulce 5 na str. 24.

## 5.3 Depozice Ag nanočástic

Depozice Ag nanočástic probíhala v komoře znázorněné na Obr. 8. Od předchozích komor se liší tím, že je magnetron umístěn v agregační komoře chlazené kapalným dusíkem.



Obrázek 8: Schéma depoziční komory Ódin použité pro depozice Ag nanočástic. 1) přívod kapalného dusíku, tlaková měrka (Pfeiffer Vacuum PKR 251), 2) vodou chlazený magnetron s Ag terčem (99,999%) o průměru  $D = 50,8$  mm a přívodem pracovního plynu Ar, 3) agregáční komora chlazená kapalným dusíkem, 4) štěrbiná s nastavitelným průměrem  $\varnothing$ , 5) kvadrupólový hmotnostní filtr (nevyužitý), 6) držák substrátu vyjmutelný přes přechodovou komoru čerpanou sekundární vývěvou, 7) křemenné krystalové mikrováhy (nevyužitý), 8) turbomolekulární vývěva (Pfeiffer Vacuum TMU 521,  $520 \text{ l}\cdot\text{s}^{-1}$ ).





V té se tvoří nanočástice (clusters), které skřze štěrbinu s nastavitelným průměrem tryskají přes (nevyužitý) kvadrupólový hmotnostní filtr na substrát. K naprašování byl použit DC výboj (zdroj Kurt J. Lesker Company PD500X).

Pro dosažení co nejvící homogenního pokrytí substrátu s rozměry  $15 \times 15$  mm byla nejprve provedena studie závislosti rozptylu nanočástic na několika nastavitelných parametrech: dělce agregáční komory  $L$ , tj. vzdálenosti posuvného magnetronu od štěrbiný, viz Tabulka 2, průměru štěrbiný  $\varnothing$ , viz Tabulka 3, a přetoku pracovního plynu  $\phi_A$ , viz Tabulka 4.






Na základě vizuálního vyhodnocení homogenity jednotlivých depozic na oblasti velikosti substrátu byly zvoleny depoziční podmínky z posledního řádku Tabulky 3, tedy pro  $L = 12$  cm,  $\varnothing = 10,7$  mm,  $\phi_A = 90$  sccm. Doby depozic pro jednotlivé vzorky jsou uvedeny v seznamu vzorků v Tabulce 5 na str. 24.





Tabulka 2: Vliv délky agregační komory  $L$  na rozptyl Ag nanočástic deponovaných na substrát o rozměrech  $76 \times 26$  mm. Neměnné parametry depozic jsou pracovní plyn Ar; průtok pracovního plynu  $\phi_A = 90$  sccm; terč magnetronu Ag s průměrem  $D = 50,8$  mm; zdroj DC řízený proudem  $I = 0,30$  A; průměr štěrbin  $\varnothing = 8,4$  mm; doba depozice  $t = 1$  min.

Fotografie vzorku	Délka agregační komory $L$	Tlak $p$ v agregační komoře	Výkon $P$
	8 cm	30 Pa	80,4 W
	13 cm	26 Pa	81,0 W
	18 cm	24 Pa	81,6 W
	23 cm	24 Pa	82,2 W

Tabulka 3: Vliv průměru štěrbin  $\varnothing$  na rozptyl Ag nanočástic deponovaných na substrát  $76 \times 26$  mm. Neměnné parametry depozic jsou pracovní plyn Ar; průtok pracovního plynu  $\phi_A = 90$  sccm; terč magnetronu Ag s průměrem  $\varnothing = 50,8$  mm; zdroj DC řízený proudem  $I = 0,30$  A; délka agregační komory  $L = 12$  cm; doba depozice  $t = 1$  min.

Fotografie vzorku	Průměr štěrbin $\varnothing$	Tlak $p$ v agregační komoře	Výkon $P$
	2,6 mm	84 Pa	73,2 W
	3,8 mm	31 Pa	79,2 W
	6,1 mm	17 Pa	85,5 W
	8,4 mm	14 Pa	86,7 W
	10,7 mm	13 Pa	87,0 W

Tabulka 4: Vliv průtoku pracovního plynu  $\phi_A$  na rozptyl Ag nanočástic deponovaných na substrát  $76 \times 26$  mm. Neměnné parametry depozic jsou pracovní plyn Ar; terč magnetronu Ag s průměrem  $D = 50,8$  mm; zdroj DC řízený proudem  $I = 0,30$  A; délka agregační komory  $L = 12$  cm; průměr štěrbin  $\varnothing = 8,4$  mm; doba depozice  $t = 1$  min.

Fotografie vzorku	Průtok pracovního plynu $\phi_A$	Tlak $p$ v agregační komoře	Výkon $P$
	40 sccm	13 Pa	87,9 W
	90 sccm	31 Pa	79,2 W

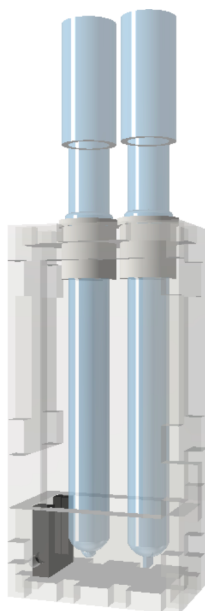
Tabulka 5: Seznam vzorků s provedenými úkony v chronologickém pořadí. Na tenkých ITO vrstvách byly změřeny elektrochemické vlastnosti pomocí CV a optická vlastnost LMR. Poté byly provedeny depozice Ag a ZrN nanočástic. Za účelem stabilizace nanočástic byla část vzorků pokryta další ITO vrstvou a část byla žíhána. Měření CV a LMR bylo opakováno. Průběžná měření LSPR měla potvrdit přítomnost nanočástic.

Pracovní označení vzorku	Provedená měření	Deponované nanočástice a doba depozice $t$	Dodatečná úprava	Provedená měření
RB414_1C	CV, LMR	AgNP, 5 s		LSPR, CV, LSPR, LMR, LSPR
RB414_2C	CV, LMR	AgNP, 5 s		LSPR, LMR, LSPR, CV, LSPR
RB414_3C	CV, LMR	AgNP, 20 s		LSPR, LMR, LSPR, CV, LSPR
RB414_4C	CV, LMR	ZrNNP, 20 s		LSPR, LMR, LSPR, CV, LSPR
RB415A	CV, LMR	AgNP, 5 s	Pokrytí ITO vrstvou, $D \approx 7$ nm	LSPR, LMR, LSPR, CV, LSPR
RB415B	CV, LMR	AgNP, 5 s	Pokrytí ITO vrstvou, $D \approx 12$ nm	LSPR, LMR, LSPR, CV, LSPR
RB415D	CV, LMR	AgNP, 20 s	Pokrytí ITO vrstvou, $D \approx 12$ nm	LSPR, LMR, LSPR, CV, LSPR
RB412A	CV, LMR	AgNP, 5 s	Žíhání (1 hod při 450°C)	LSPR, LMR, LSPR, CV, LSPR
RB412B	CV, LMR	AgNP, 20 s	Žíhání (1 hod při 450°C)	LSPR, LMR, LSPR, CV, LSPR
RB412C	CV, LMR	ZrNNP, 20 s	Žíhání (1 hod při 450°C)	LSPR, LMR, LSPR, CV, LSPR
RB412D	CV, LMR	ZrNNP, 10 s	Žíhání (1 hod při 450°C)	LSPR, LMR, LSPR, CV, LSPR

## 6 Metody analýzy tenkých vrstev a nanočástic

K uplatnění tenkých vrstev jako senzorů je možné využít například jejich elektrochemické a optické vlastnosti. Pro účely měření vybraných vlastností, jmenovitě elektrochemie a LMR, byla sestrojena opto-elektrochemická cela. Mimo popsaných metod byly nanočástice zkoumány také pomocí mikroskopie atomárních sil, zkratkou AFM (z anglického *atomic force microscopy*).

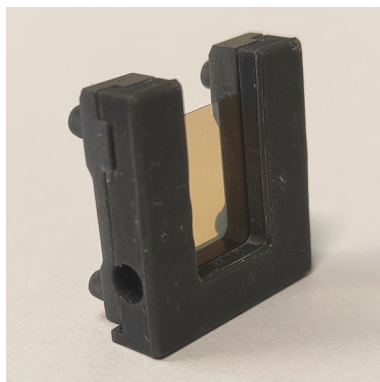
### 6.1 Opto-elektrochemická cela



Obrázek 9: Opto-elektrochemická cela tvořená polykarbonátovým dvoudílným tělem s držákem vzorku (černě) a dvěma vyjmutelnými elektrodami (modře).

Opto-elektrochemická cela, viz Obr. 9, byla navržena tak, aby bylo možné měřit optické a elektrochemické vlastnosti zvláště i současně. Celu je možné rozložit na dva díly pro snadnější manipulaci se vzorky a údržbu. Za materiál stěn cely byl zvolen polykarbonát pro jeho čírost a pro potřeby provedených měření dostatečnou chemickou odolnost. Jednotlivé díly byly vyříznuty laserem z 5 mm silné desky, následně byly slepeny a utěsněny epoxidovou pryskyřicí.

Uvnitř spodní části cely byla umístěna součástka vytištěná z epoxidové pryskyřice s úzkou štěrbinou šířky  $\approx 200 \mu\text{m}$  sloužící jako držák vzorku, tj. sklešeného substrátu podeponovaného tenkou vrstvou, viz Obr. 10. Kvůli problémům s tiskem spojeným s vysokými nároky



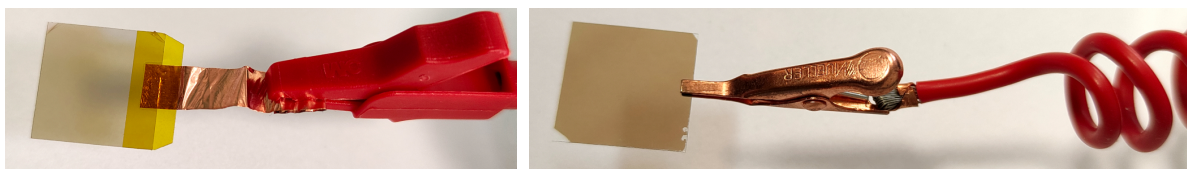
Obrázek 10: Vytisknutý držák vzorku slepený ze dvou dílů se vzorkem zasunutým ve štěrbině. Kruhové otvory na bocích slouží k zasunutí optických vláken. Tato součástka je umístěna ve spodní části cely.

na přesnost prošla tato součástka několika iteracemi. S dvoudílným designem a upravenou šířkou štěrbinou bylo po manuálním opracování dosaženo požadovaných rozměrů.

Jako substráty pro depozice tenkých vrstev slouží komerčně dostupná skleněná krycí sklíčka rozměrů  $15 \times 15 \times (0,13 - 0,17)$  mm (Hirschmann). Nízká tloušťka umožňuje docílit velkého množství odrazů světla uvnitř sklíčka (světlovodiče) a docílit tak výraznějšího projevu LMR.

V cele jsou dva protilehlé otvory pro zasunutí optických vláken se standardní koncovkou SMA-905 o průměru 3,2 mm. Optická vlákna přiléhají těsně ke sklíčku tak, aby jím světlo procházelo podélně mezi oběma vlákny. Utěsnění otvorů a imobilizaci konců vláken zajišťuje do otvoru vložená keptonová lepicí páska, vlákna jsou v otvorech zajištěna pouze třecí silou, pojistné matice nejsou využity.

Pro elektrochemická měření je možné použití komerčních referenčních a pomocných elektrod. Poloha elektrod replikuje provedení používaných komerčních elektrochemických cel, úprava výšky elektrod byla provedena výměnou tisknutých vložek v horní části cely.



Obrázek 11: Odlišné způsoby elektricky vodivého uchycení vzorku. Vlevo: vzorek přelepen měděnou a keptonovou páskou. Vpravo: vzorek uchycen v měděné svorce.

Elektricky vodivého uchycení vzorku je možné docílit dvěma způsoby. První způsob spočívá v použití samolepicí měděné pásky, viz Obr. 11 vlevo. Tento způsob minimalizuje riziko mechanického poškození vzorku, navíc umožňuje dodatečné přelepení horní části vzorku

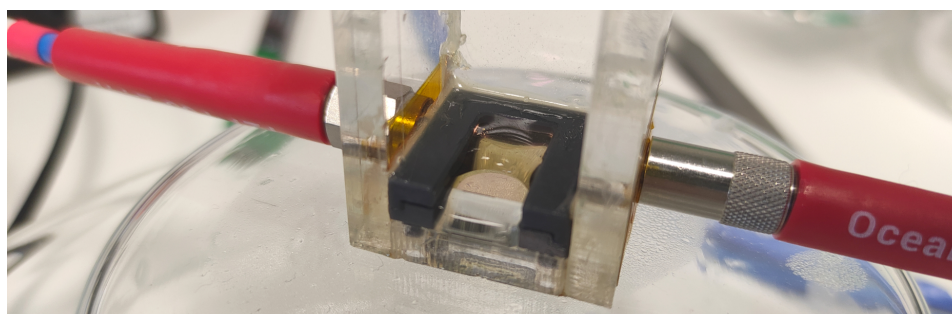
nevodivou keptonovou lepicí páskou pro přesně definovanou plochu pro elektrochemická měření. Bylo však zjištěno, že tento spoj se stává po vystavení nízkým tlakům v depoziční komoře nevodivým a není tak možné provádět elektrochemická měření před a po depozici nanočástic na stejném vzorku. Použití této metody by znamenalo srovnávat vlastnosti různých vzorků zhotovených během stejné depozice a předpokládat její homogenitu.

Druhý způsob je použití svorky. Tato metoda byla preferována při všech prezentovaných měřeních, jelikož umožňuje provádět elektrochemická měření před i po depozici nanočástic. Nevýhodou je méně přesně definovaný povrch vzorku pro elektrochemická měření. Dále se touto metodou výrazně zvyšuje riziko poškození vzorku během manipulace, za účelem minimalizace tohoto rizika byly vyzkoušeny různé typy svorek. Použitá svorka, viz Obr. 11 vpravo, se spirálovým kabelem uchyceným k cele a se sníženou silou stisku účelnou deformací pružiny se v tomto ohledu osvědčila nejvíce.

## 6.2 Analýza LMR

Sestava pro měření LMR se skládala z wolfram-halogenového zdroje světla (OceanOptics HL-2000), jehož světlo bylo pomocí optického vlákna určeného pro viditelnou část spektra vedeno do otvoru ve spodní části cely, kde světlo podélně procházelo tenkou vrstvou pokrytým skleněným substrátem umístěným ve štěrbině a dále druhým optickým vláknem do spektrometru (OceanInsight FLAME), který byl připojen k počítači s programem OceanView.

Program byl nastaven tak, aby získané hodnoty bodů spektra byly zprůměrovány s deseti hodnotami nalevo a napravo od bodu a zároveň byly aritmetickým průměrem deseti změřených hodnot v tomto bodě, čímž se dle výrobce zvýšil poměr signál:šum a získaná „křivka“ byla více hladká; s rozlišením použitého spektrometru představuje jeden bod rozsah 0,27 nm.



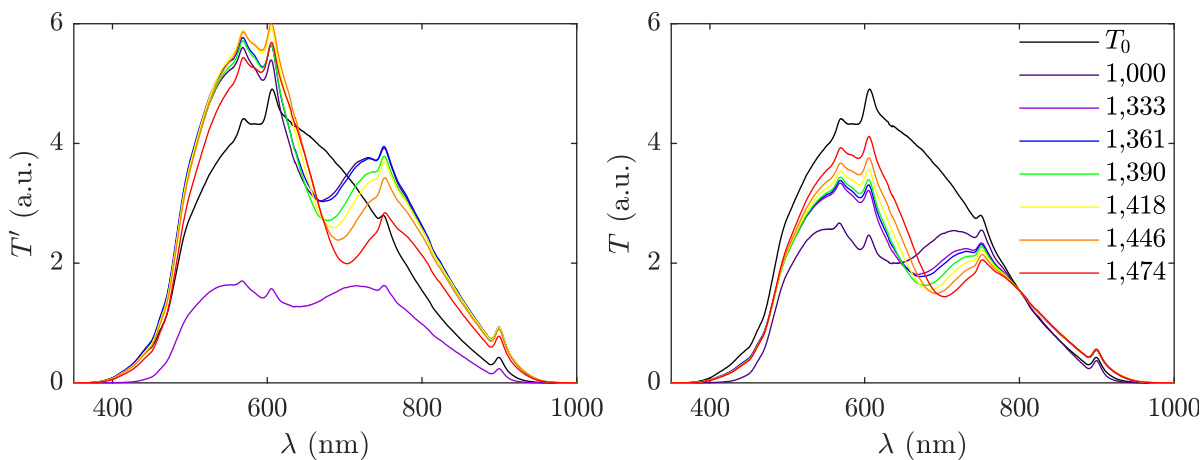
Obrázek 12: Vzorek pokrytý vodným roztokem glycerolu během měření LMR. Změna indexu lomu okolí, tj. roztoku, se na spektru průchozího světla projeví posunem rezonanční vlnové délky  $\lambda_R$ . Nakloněním spodní části cely je množství roztoku nutné k pokrytí vzorku sníženo.

Měření probíhalo následovně. Po zahřátí světelného zdroje byl do štěrbině vložen vzorek, který byl postupně pokrýván roztoky s různým indexem lomu, viz Obr. 12, zatímco bylo měřeno spektrum průchozího světla. Pozornost byla věnována tomu, aby byl roztokem pokryt celý vzorek i ve štěrbině. Poté bylo do štěrbině vloženo čisté sklíčko a bylo změřeno tzv. referenční spektrum.

Jako roztoky s různými indexy lomu byly použity vodné roztoky glycerolu. Rozdíl indexu lomu vody  $n_v = 1,333$  a indexu lomu glycerolu  $n_g = 1,474$  je velký, navíc je závislost indexu lomu roztoku  $n$  na hmotnostním zlomku glycerolu  $w_g$  v roztoku víceméně lineární a tedy popsateľná vztahem

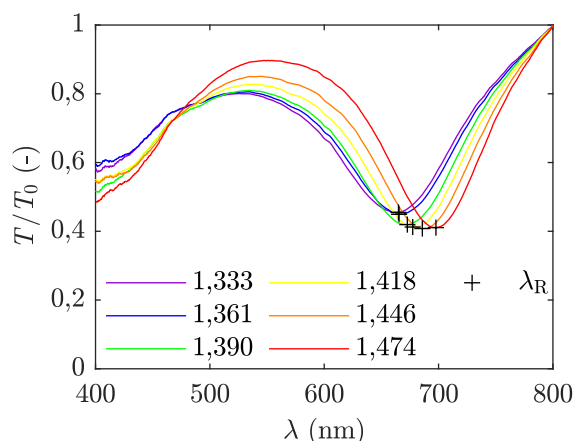
$$n = n_v w_v + n_g w_g, \quad (25)$$

kde  $w_v = 1 - w_g$  je hmotnostní zlomek vody v roztoku. Maximální odchylka skutečného indexu lomu od hodnoty předpovězené vztahem (25) (v okolí  $w_g \approx 0,5$ ) nepřekračuje 0,4 % [49]. Měření byla provedena pro destilovanou vodu, 20%, 40%, 60% a 80% vodný roztok glycerolu a glycerol ( $\geq 99,5\%$ , VWR Chemicals); použité váhy: A&D Company HR-100A.



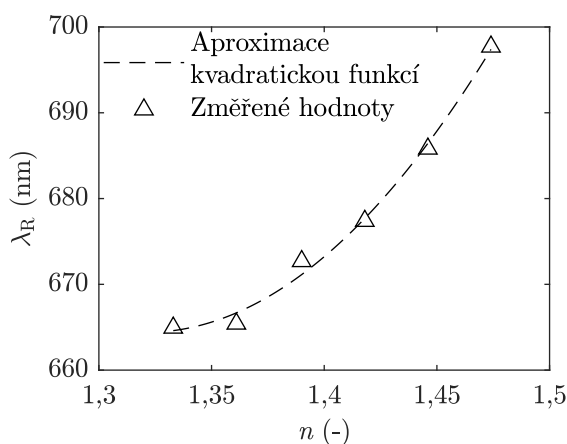
Obrázek 13: Změna světelného spektra  $T'(\lambda)$ , resp.  $T(\lambda)$ , procházejícího vzorkem v závislosti na indexu lomu okolí  $n$ . Vlevo: změřená spektra před přeškálováním. Vpravo: spektra po přeškálování.  $T_0$  je referenční spektrum zdroje světla.

Pro vyhodnocení naměřených dat byl napsán skript v programu MATLAB. Kvůli proměnné intenzitě světla během měření musela být jednotlivá změřená spektra  $T'$ , viz Obr. 13 vlevo, přeškálována. Přeškálování bylo provedeno pomocí iteračního algoritmu, jehož výsledkem jsou spektra  $T$  nejvyšší možné intenzity taková, aby na zvoleném intervalu vlnových délek, např. 450–800 nm, platilo  $T \leq T_0$ , viz Obr. 13 vpravo.



Obrázek 14: Poměr přešlávaných změřených spekter  $T$  a referenčního spektra  $T_0$  poskytuje informaci o míře absorbování jednotlivých vlnových délek. Nejvíce absorbovaná vlnová délka  $\lambda_R$ , tzv. rezonanční vlnová délka, se s rostoucím indexem lomu okolí  $n$  posouvá do delších vlnových délek. Čím větší je posun  $\lambda_R$ , tím vyšší je citlivost.

Pro získání informace o absorpci jednotlivých vlnových délek je možné vydělit změřené spektrum  $T$  referenčním spektrem  $T_0$ , viz Obr. 14. Nejvíce absorbované vlnové délky jsou tzv. rezonanční vlnové délky značené  $\lambda_R$  [46]. S rostoucím indexem lomu okolí  $n$  se  $\lambda_R$  posouvá do delších vlnových délek.



Obrázek 15: Závislost rezonanční vlnové délky  $\lambda_R$  na indexu lomu okolí  $n$ . Na zkoumaném intervalu je možné naměřené hodnoty aproximovat kvadratickou funkcí  $f(n)$ , což umožňuje odhadnout citlivost senzoru vztahem  $C = \delta\lambda_R/\delta n$ .

Citlivost LMR na změnu indexu lomu  $n$  okolí je možné měřit dvěma způsoby. Zaprvé, měřením změny veličiny  $T/T_0$  na vybrané vlnové délce  $\lambda$  v závislosti na  $n$ , nebo zadruhé, měřením posunu  $\lambda_R$  v závislosti na  $n$  [50, 51]. Pro potřeby této práce byl zvolen druhý způsob z důvodu menšího ovlivnění poloh  $\lambda_R$  kvalitou škálování. Citlivost senzoru je dána vztahem  $C = \delta\lambda_R/\delta n$  [52], přičemž tuto závislost je možné na změřeném intervalu aproximovat kva-

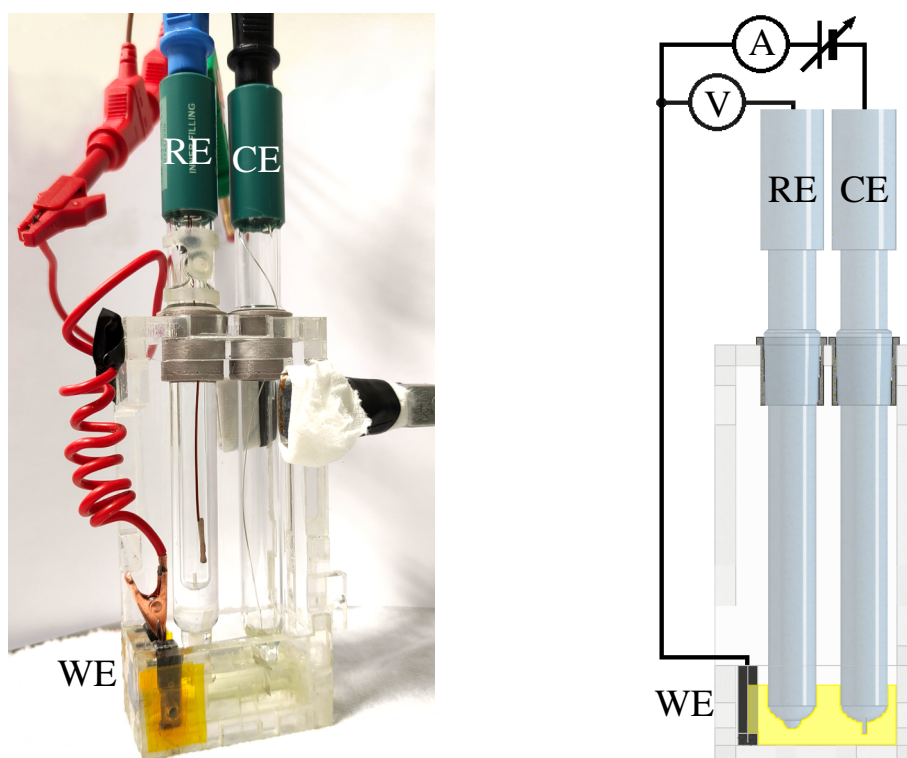


dratickou funkcí [53]. Pro potřeby této práce byla tedy citlivost LMR určována jako sklon (první derivace) kvadratické funkce  $f(n)$  prokládající naměřené hodnoty metodou nejmenších čtverců na měřeném intervalu, viz Obr. 15. Pro zjednodušení srovnávání byly vypočteny průměrné hodnoty citlivosti

$$C_p = \frac{1}{n_g - n_v} \int_{n_v}^{n_g} f'(n) dn = \frac{1}{n_g - n_v} [f(n_g) - f(n_v)] \quad (26)$$

v jednotkách nm/RIU, kde RIU (z anglického *refractive index unit*) je jednotka indexu lomu.

### 6.3 Analýza elektrochemických vlastností: cyklická voltametrie



Obrázek 16: Vlevo: Elektrochemická cela během měření. Vpravo: zjednodušené schéma potenciostatu připojeného k cele. Elektrody jsou ponořeny ve vodném roztoku 1 mmol 1,1'-ferrocenedimethanolu a 1 mol KCl. WE: pracovní elektroda - tenká ITO vrstva připojená svorkou. RE: referenční AgCl/Ag elektroda se stabilním potenciálem. CE: pomocná Pt elektroda.

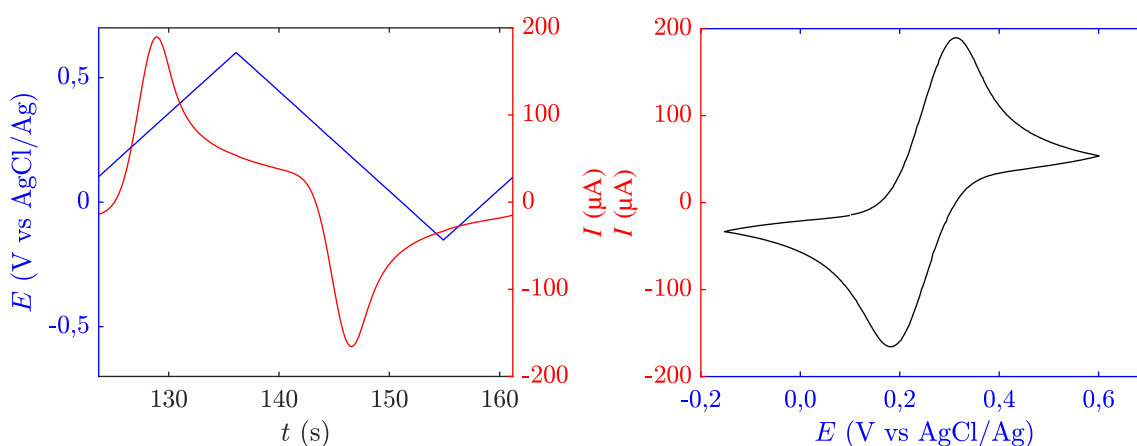
Pro potřeby této práce jsou elektrochemické vlastnosti tenkých vrstev měřeny cyklickou voltametrií (anglicky *cyclic voltammetry*), zkratkou CV. Cyklická voltametrie je významnou a hojně používanou elektrochemickou metodou [41]. Zjednodušeně řečeno, jde o vytvoření obvodu ze dvou elektrod a roztoku analytu, kde se měří protékající proud v závislosti na při-



loženém napětí. Zjistí se tedy, jaké napětí je třeba k uskutečnění přenosu elektronu mezi zkoumanou molekulou analytu a elektrodou [54].

Měření se provádí v elektrochemické cele s tříelektrodovým uspořádáním. První elektrodou je pracovní elektroda, zkratkou WE (z anglického *working electrode*). Zde probíhají elektrochemické děje, které jsou zkoumány. Její materiál je volen tak, aby nepodléhal redoxním (oxidačně-redukčním) dějům ve vybraném rozsahu potenciálu nebo aby podpořil či zamezil adsorpci na povrchu. Je důležité, aby byl povrch elektrody čistý a jeho obsah přesně definovaný. Druhá elektroda je takzvaně referenční, značená RE. Jejím účelem je poskytnout během měření stabilní rovnovážný potenciál vůči kterému jsou měřeny potenciály na ostatních elektrodách. Jednotky měřeného napětí jsou pak doplněny o údaj o konkrétní referenci, například:  $E$  (V vs AgCl/Ag). Poslední elektroda je pomocná, značená CE (z anglického *counter electrode*). Tato elektroda uzavírá obvod, aby jím mohl téct proud. Když na WE probíhá redoxní reakce, na CE pak probíhá reakce opačná, je tedy nutné, aby byla co nejvíce inertní. Zároveň musí být její povrch větší, než povrch WE. Běžně se, mimo jiné, používá například platinová elektroda [44].

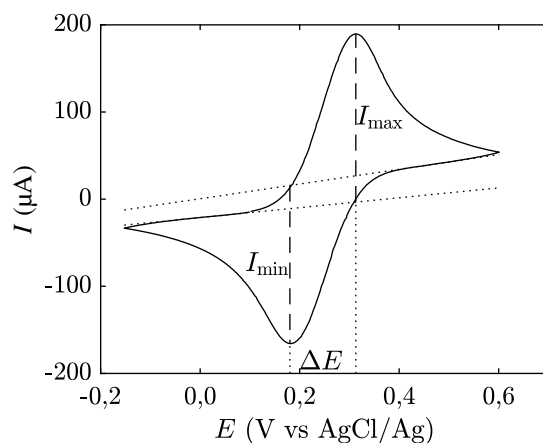
Jako elektrochemický roztok byl použit 1 mmol 1,1'-ferrocenedimethanol  $C_{12}H_{14}FeO_2$  (98%, Acros Organics) a 1 mol KCl ( $\geq 99,5\%$ , Honeywell) v deionizované vodě. Objem použitého roztoku ( $\approx 8$  ml) byl dán ryskou na spodní části cely. Použité váhy: A&D Company HR-100A.



Obrázek 17: Průběh měření elektrochemických vlastností cyklickou voltametrií. Vlevo: závislost napětí  $E$  na WE vůči RE a měřeného protékajícího proudu  $I$  na čase  $t$ . Napětí je opakovaně lineárně zvyšováno a snižováno, rychlost změny napětí  $v$  je jedním z nastavitelných parametrů CV stejně jako maximální a minimální napětí aj. Vpravo: cyklický voltamogram - závislost protékajícího proudu  $I$  na napětí  $E$ .

Průběh měření byl následující. Elektrody (RE: Metrohm Ag/AgCl reference electrode with KCl, CE: Metrohm Platinum sheet electrode) byly vloženy do cely s elektrochemickým roztokem a připojeny k potenciostatu (Metrohm Autolab PGSTAT204) ovládanému počítačem s příslušným programem Nova. Do spodní části cely byl vložen vzorek substrátu s tenkou ITO vrstvou a byl připojen k potenciostatu měděnou svorkou, viz Obr. 16. Na WE bylo přivedeno napětí  $E = 0,1 \text{ V vs AgCl/Ag}$  trvajícím po dobu 10 s. Následně bylo napětí lineárně zvyšováno rychlostí  $v = 0,04 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  s krokem  $0,00244 \text{ V}$  do nejvyšší nastavené hodnoty, odkud stejně rychle klesalo do nejnižší nastavené hodnoty, zatímco byl měřen procházející proud, viz Obr. 17 vlevo. Závislost těchto veličin je možné zobrazit ve formě cyklického voltamogramu, viz Obr. 17 vpravo. Tento cyklus se opakoval, dokud se systém neustálil, tj. když se dva po sobě jdoucí voltamogramy překrývaly.

Tvar cyklického voltamogramu je možné vysvětlit následovně. Zpočátku je napětí zvyšováno, molekuly analytu (ferrocenedimethanolu) jsou na WE oxidovány, tj. jsou jim odebrány elektrony, a obvodem protéká proud, který roste s napětím. Na WE se však tvoří tzv. difúzní vrstva zoxidovaných molekul analytu, ta se zvětšuje a neoxidované molekuly nemohou k WE dodifundovat, protékající proud tak dosáhne svého maxima a dále již klesá. Po dosažení maximální hodnoty je napětí lineárně snižováno, na WE tak bude obdobně probíhat redukce zoxidovaných molekul analytu [44].



Obrázek 18: Princip vyhodnocení cyklického voltamogramu. Sledovanými veličinami jsou proudy ve vrcholech  $I_{\max}$  a  $I_{\min}$  měřené jako vzdálenosti na ose  $I$  oxidačního a redukčního vrcholu od přímk prokládajících metodou nejmenších čtverců lineární části grafu a vzdálenost  $\Delta E$  oxidačního a redukčního vrcholu na ose  $E$ .

Pro vyhodnocení měření CV byl napsán skript programu MATLAB. První sledovanou veličinou byly velikosti proudů oxidačního a redukčního vrcholu  $I_{\max}$  a  $I_{\min}$  měřených jako

vzdálenosti na ose  $I$  vrcholů od přímek prokládajících lineární části grafu metodou nejmenších čtverců, viz Obr. 18. Tato veličina je ovlivněna rychlostí změny napětí  $v$  [44], proto byla rychlost pro všechna měření stejná. Druhou sledovanou veličinou byla vzdálenost  $\Delta E$  oxidačního a redukčního vrcholu na ose  $E$ . Tato veličina vypovídá o chemické a elektrochemické reverzibilitě. Chemická reverzibilita popisuje zdali na analytu dochází při redoxních dějích k nevratným změnám, zatímco elektrochemická reverzibilita popisuje kinetiku elektronového přenosu, tedy jak snadno přechází analyt mezi oxidovaným a redukováným stavem [44, 54]. Žádoucí tedy je, aby veličina  $\Delta E$  byla co nejmenší.

## 6.4 Analýza transmisních optických vlastností

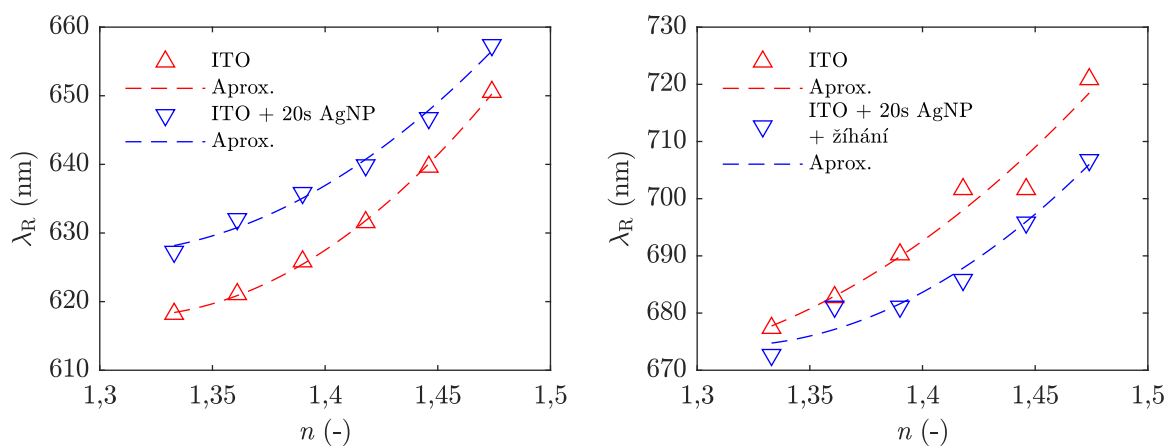
Analýza LSPR spočívala v měření relativního transmisního spektra  $T/T_0$  procházejícího kolmo sklíčkem pokrytým tenkou vrstvou a nanočásticemi. K měření byl použit elipsometr (J. A. Woollam Ellipsometry solutions M-2000) ovládaný programem CompleteEASE nastaveným tak, aby změřená spektra byla průměrem pěti měření. Referenční spektrum  $T_0$  bylo měřeno přes sklíčko pokryté tenkou ITO vrstvou a spektrum  $T$  bylo měřeno přes zkoumaný vzorek, tj. sklíčko pokryté tenkou ITO vrstvou a nanočásticemi. Světelný paprsek procházel kolmo středem vzorku.

Na změřeném spektru  $T/T_0$  nebyl absorpční vrchol LSPR jednoznačně detekovatelný na optickém pozadí ITO vrstvy, proto byly sledovány změny spekter před, mezi a po měřeních LMR a CV. Pozorování změny v intenzitě procházejícího svazku a tvaru „křivky“ bylo v kombinaci s mikroskopií atomárních sil využito k posouzení stability nanočástic. Senzorické vlastnosti LSPR měřeny nebyly.

## 7 Výsledky

Provedenými měřeními byl sledován především vliv Ag nanočástic a ZrN nanostrůvků na senzoričké vlastnosti tenkých ITO vrstev. Dále byla okrajově zkoumána stabilita nanočástic a její ovlivnění dodatečnými úpravami vzorků jako je překrytí nanočástic druhou ITO vrstvou nebo žíhání.

### 7.1 Výsledky měření LMR



Obrázek 19: Srovnání měření LMR na vzorcích s totožným množstvím Ag nanočástic ( $t = 20$  s) před a po žíhání. Vlevo: nežíhaný vzorek RB414\_3C. Vpravo: žíhaný vzorek RB412B.

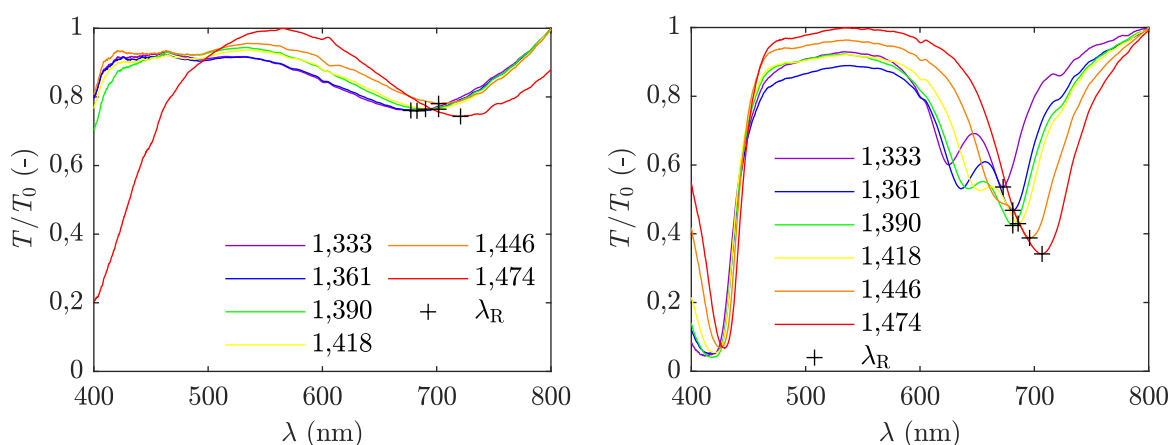
Všechny tenké ITO vrstvy vykazovaly vlastnost LMR. Depozicí Ag a ZrN nanočástic nebyla tato vlastnost ztracena. Hodnoty průměrných citlivostí  $C_p$  vypočtené vztahem (26) před i po depozicích nanočástic jsou uvedeny v Tabulce 6 společně s relativní změnou citlivosti.

V mnoha případech byly polohy  $\lambda_R$  nalezené skriptem negativně ovlivněny zaprvé nízkým rozlišením spektrometru, zadruhé defekty spektra, které nebyly přeškálováním zcela odstraněny, nebo zatřetí přítomností dvou vrcholů, viz dále. V důsledku toho nejsou v těchto případech aproximace kvadratickou funkcí reprezentací naměřených hodnot a výpočet  $C_p$  je tedy zatížen chybou.

V případech nežíhaných vzorků s nanočásticemi se  $\lambda_R$  posunuly do delších vlnových délek, u vzorků dodatečně překrytých ITO vrstvou je posun  $\lambda_R$  do delších vlnových délek výraznější a u žíhaných vzorků došlo na rozdíl od předchozích k posunu  $\lambda_R$  do kratších vlnových délek. Podle analytického modelu [52] je možné vysvětlit posun  $\lambda_R$  do delších vlnových délek,

Tabulka 6: Průměrné citlivosti  $C_p$  vzorků před a po depozici nanočástic a dodatečné úpravě a relativní změna  $C_p$ . Hodnoty jsou, v různé míře, zatíženy chybou způsobenou defekty ve spektru, rozlišením TE a TM polarizace nebo šumem.

Pracovní označení vzorku	$C_{p,ITO}$ (nm/RIU)	$C_{p,ITO+NP}$ (nm/RIU)	Relativní změna $C_p$ (%)
RB414_1C	237	234	-1,2
RB414_2C	258	224	-13
RB414_3C	226	201	-11
RB414_4C	233	244	4,7
RB415A	207	258	24
RB415B	233	237	1,7
RB415D	202	292	45
RB412A	220	230	4,5
RB412B	289	222	-23
RB412C	258	188	-27
RB412D	235	159	-32



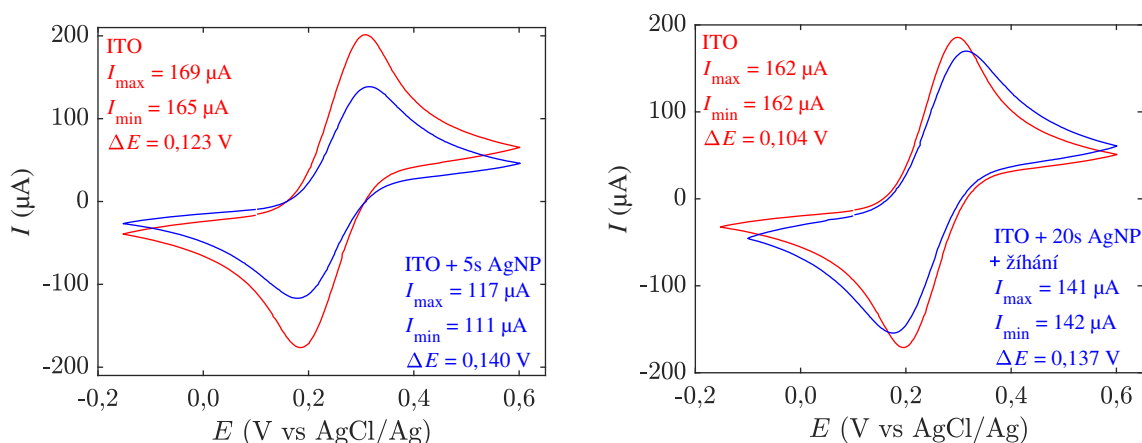
Obrázek 20: Vliv žíhání na relativní transmisní spektrum vzorku RB412B. Vlevo: původní spektrum měřené na ITO vrstvě, LMR je u vzorků série RB412 nevýrazné a zatížené šumem. Vpravo: spektrum po depozici Ag nanočástic a žíhání, vrcholy rezonance jsou hlubší a užší, dále jsou patrné dva vrcholy TE a TM polarizace a zleva se blíží rezonance vyššího řádu.

mimo jiné, zvýšením indexu lomu tenké vrstvy. Hypotézou je, že ke zvýšení indexu lomu ITO vrstvy dochází v důsledku přeskupení elektronů vlivem odlišných Fermiho hladin ITO vrstvy a nanočástic. Tyto hladiny se mohou měnit podle stupně oxidace ITO vrstvy a nanočástic a mohl by tak být vysvětlen i opačný posun  $\lambda_R$  do kratších vlnových délek v případě žíhaných vzorků. Posun  $\lambda_R$  do kratších vlnových délek může být také vysvětlen snížením indexu lomu ITO vrstvy v důsledku zakomponování nanočástic do jejího povrchu. Zvýšení citlivosti a posun  $\lambda_R$  do delších vlnových délek u vzorků dodatečně překrytých ITO vrstvou model vysvětluje

nárůstem tloušťky ITO vrstvy. Dále model poskytuje možné vysvětlení snížení citlivosti, k němuž mohlo dojít snížením indexu lomu okolí vlivem přítomnosti nanočástic s velmi nízkým indexem lomu (ve viditelné oblasti spektra  $n_{\text{Ag}} = 0,04\text{--}0,06$  [55] a  $n_{\text{ZrN}} = 0,43\text{--}0,71$  [56]).

Dalším pozorovaným jevem bylo výrazné zúžení a prohloubení absorpčního vrcholu LMR po žíhání, viz Obr. 20. Teoreticky by tímto mohla být zvýšena přesnost určení  $\lambda_{\text{R}}$ , což by mohlo kompenzovat sníženou průměrnou citlivost  $C_{\text{p}}$ . Navíc došlo k rozlišení TE a TM polarizace světla, tedy vzniku dvou rozlišitelných vrcholů, přičemž každý z vrcholů má jinou citlivost [52]. V určitém rozsahu indexu lomu okolí by tak bylo možné měřit posun obou vrcholů a dosáhnout dalšího zvýšení přesnosti. Vzdálení a rozlišitelnost LMR vrcholů TE a TM polarizace souvisí se zvýšením indexu lomu ITO vrstvy [52, 58].

## 7.2 Výsledky měření CV



Obrázek 21: Vlevo: vzorek RB414\_2C s nejlépe zachovanou reverzibilitou posuzovanou podle velikosti  $\Delta E$ . Vpravo: vzorek RB412B s nejlépe zachovanou velikostí proudů  $I_{\text{max}}$  a  $I_{\text{min}}$ .

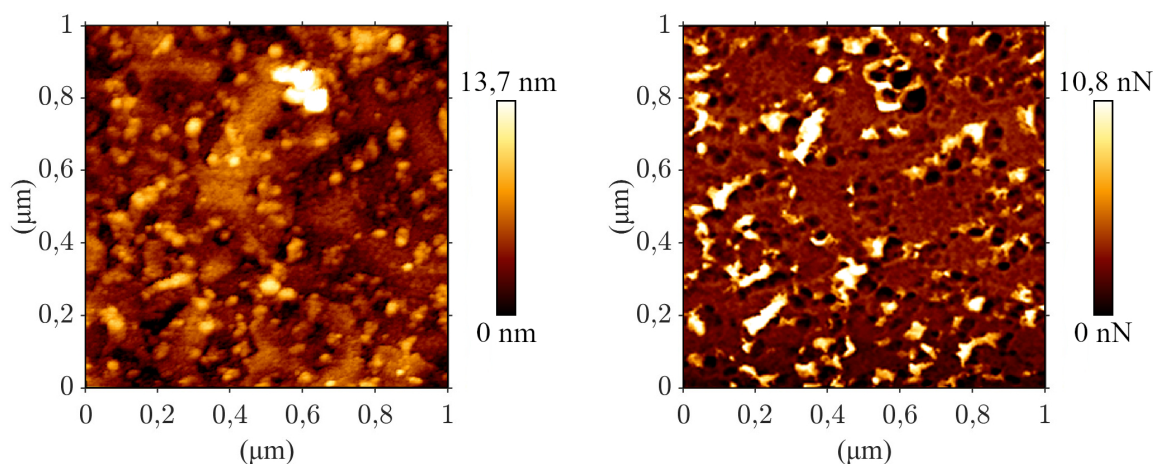
Měření CV na ITO vrstvách prokázalo jejich elektrochemickou aktivitu a poskytlo referenční hodnoty  $I_{\text{max}}$ ,  $I_{\text{min}}$  a  $\Delta E$ . Po depozici nanočástic byla měření opakována a změřené hodnoty byly srovnány. Elektrochemicky aktivní zůstaly pouze vzorky podeponované Ag nanočásticemi, vzorky se ZrN nanočásticemi tuto vlastnost ztratily. Změřené veličiny před a po depozici Ag nanočástic a následných úpravách jsou shrnuty v Tabulce 7 společně s relativními změnami uvedených veličin.

Na vzorcích s menším množstvím Ag nanočástic (s výjimkou žíhaného vzorku) nedocházelo k oxidaci/redukci stříbra a CV mohla být měřena v původním rozsahu potenciálu. Na

Tabulka 7: Výsledky měření CV: hodnoty proudů  $I_{\max}$  a  $I_{\min}$  a rozdílů potenciálů  $\Delta E$  změřené na tenkých ITO vrstvách před a po depozici nanočástic a následných úpravách společně s relativními změnami uvedených veličin. Vzorky podeponované ZrN nanočásticemi nebyly elektrochemicky aktivní.

Pracovní označení vzorku	ITO			ITO+NP			Relativní změna $I_{\max}$ (%)	Relativní změna $I_{\min}$ (%)	Relativní změna $\Delta E$ (%)
	$I_{\max}$ ( $\mu\text{A}$ )	$I_{\min}$ ( $\mu\text{A}$ )	$\Delta E$ (V)	$I_{\max}$ ( $\mu\text{A}$ )	$I_{\min}$ ( $\mu\text{A}$ )	$\Delta E$ (V)			
RB414_1C	126	119	0,211	99,4	90,7	0,253	-21,1	-23,8	14,5
RB414_2C	169	165	0,123	117	111	0,140	-30,8	-32,7	13,8
RB414_3C	172	173	0,113	121	108	0,174	-29,7	-37,6	54,0
RB414_4C	163	155	0,133	-	-	-	-	-	-
RB415A	154	152	0,135	52,9	62,1	0,450	-65,6	-59,1	233
RB415B	169	167	0,147	95,5	91,9	0,269	-43,5	-45,0	83,0
RB415D	159	160	0,113	84,3	83,5	0,320	-47,0	-48,0	183
RB412A	161	160	0,101	92,9	105	0,251	-42,2	-34,4	149
RB412B	162	162	0,104	141	142	0,137	-13,0	-12,3	31,7
RB412C	163	163	0,101	-	-	-	-	-	-
RB412D	163	164	0,100	-	-	-	-	-	-

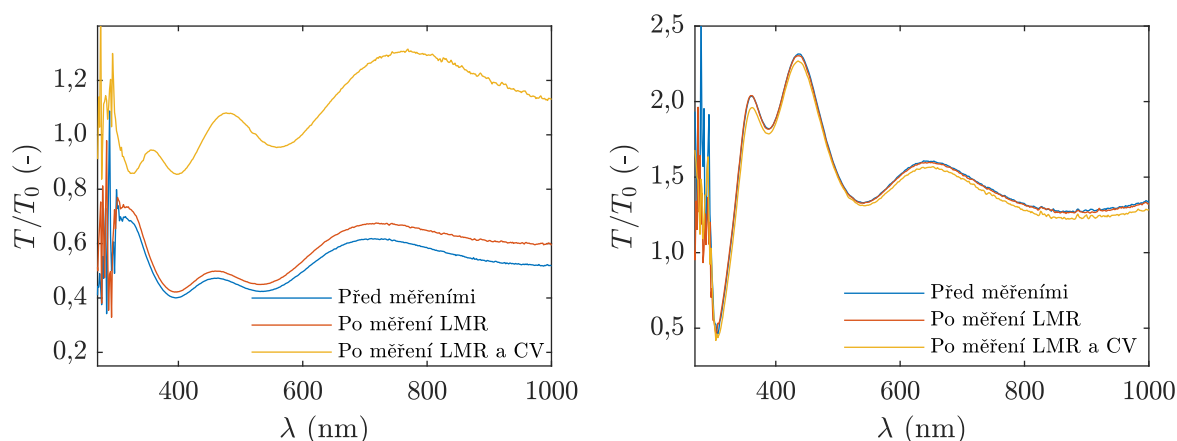
vzorcích s vyšším množstvím Ag nanočástic musel být rozsah potenciálu upraven, aby k oxidaci/redukci stříbra (projevující se vlastním oxidačním a redukčním vrcholem) nedocházelo. Z hlediska zachování reverzibility byly nejlepší neupravené vzorky s menším množstvím Ag nanočástic, viz Obr. 21 vlevo, a z hlediska zachování velikosti proudů byl nejlepší žíhaný vzorek s větším množstvím Ag nanočástic, viz Obr. 21 vpravo.



Obrázek 22: Topografie (vlevo) a adhezni mapa (vpravo) ZrN nanostrůvků (na vzorku RB414\_4C znečištěném měřeními) pořízená pomocí AFM. Tyto snímky připouští přítomnost nanočástic, které nepokrývají celý povrch.

Ztráta elektrochemických vlastností u vzorků se ZrN nanočásticemi se projevovala tak, že jimi při měření žádný proud neprotékal, nebo protékal proud velmi nízký a nevytvořil charakteristický tvar cyklického voltamogramu. Možnou příčinou mohlo být znečištění pracovního a reaktivního plynu během depozice, jelikož souvislá vrstva ZrN deponovaná na kontrolním Si substrátu za stejných podmínek se při měření multimetrem jevila jako nevodivá, přestože zlatovou barvou odpovídala ZrN. Na snímcích z AFM jsou patrné struktury podobné nanočásticím, které nepokrývají celý povrch, viz Obr. 22. Z toho lze usuzovat, že na celém povrchu vznikla vrstva s vysokou rezistivitou.

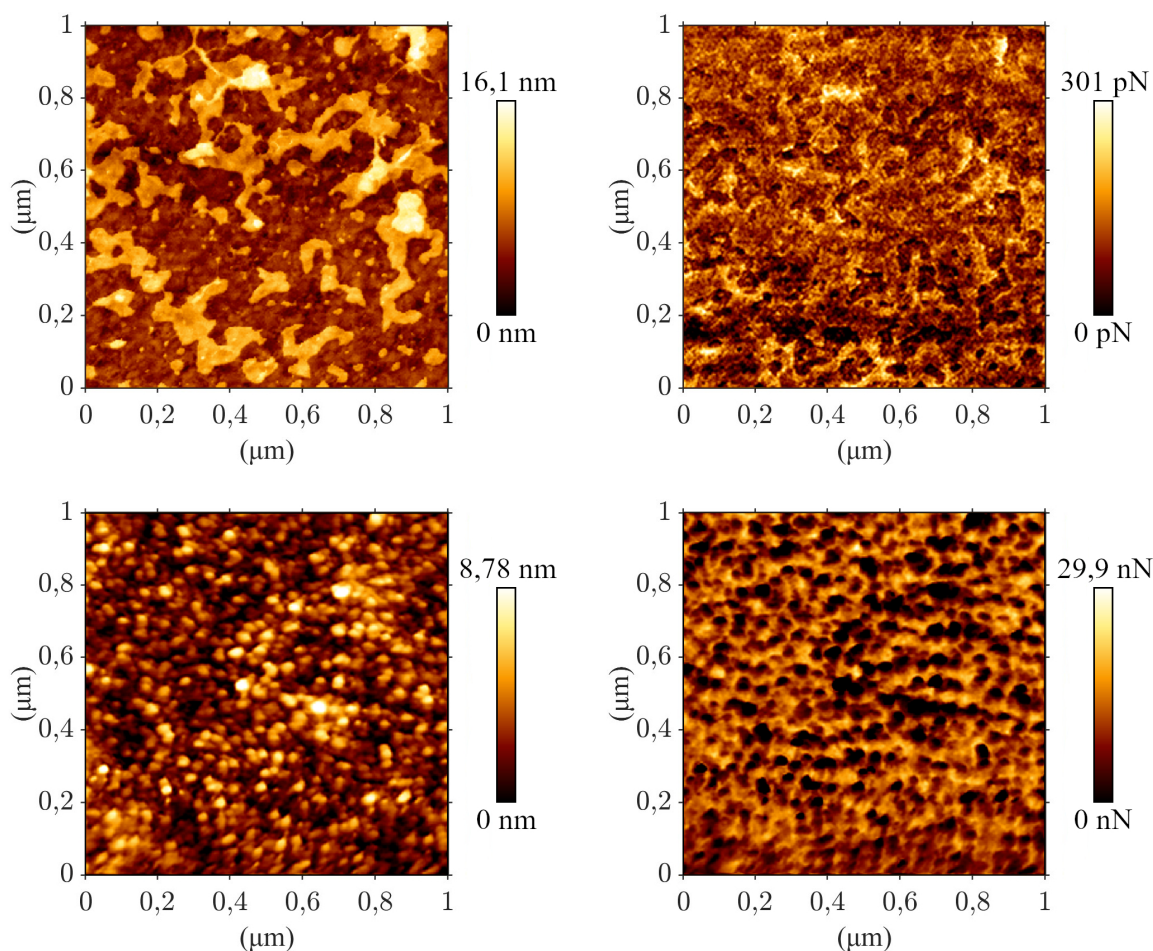
### 7.3 Stabilita nanočástic



Obrázek 23: Srovnání pokusů o stabilizaci Ag nanočástic. Vlevo: vzorek RB415D pokrytý dodatečnou ITO vrstvou ( $h = 12$  nm), patrná je změna tvaru křivky spektra a intenzity po měření CV. Vpravo: Žíhaný vzorek RB412B beze změny. Drobné změny intenzity mohly být způsobeny nekonzistentním umístěním vzorku v elipsometru.

Měření transmisních optických vlastností prokázalo, že u nanočástic dochází k projevu LSPR a že samotné nanočástice jsou relativně stabilní během měření LMR, které obnáší četné omývání tekoucí vodou. Úbytek nanočástic byl zaznamenán zejména po měření CV, proto byla na vzorcích s nanočásticemi ve většině případů první měřena LMR a až poté CV. Výjimkou byl vzorek RB414\_1C, který tuto domněnku potvrdil, když po měření CV došlo ke zničení LSPR a následné měření LMR vypadalo téměř totožně jako před depozicí nanočástic. Pokus o stabilizaci nanočástic žíháním byl úspěšný na rozdíl od překrytí nanočástic dodatečnou ITO vrstvou, viz Obr. 23. To pravděpodobně potvrzují i snímky pořízené pomocí AFM, viz Obr. 24.





Obrázek 24: Topografie (vlevo) a adhezní mapy (vpravo) pořízené pomocí AFM srovnávající nežíhaný a žíhaný vzorek s totožným množstvím Ag nanočástic ( $t = 20$  s) po měřeních. Nahoře: nežíhaný vzorek (bez pracovního označení), kde je viditelných méně nanočástic (může být zkreslen znečištěním). Dole: žíhaný vzorek (RB412B), kde je množství nanočástic větší. Kritériem pro rozpoznání nanočástice je výška a nízká adheze.

Stabilita nanočástic je při měřeních klíčová zaprvé z důvodu konzistence a zadruhé pro případné využití cílené adsorpce analytu na jejich povrchu. Z důvodu nefunkční CV na vzorcích se ZrN nanostrůvky není možné srovnat stabilitu nanočástic vzniklých v plynné fázi a nanočástic vzniklých difúzní koagulací na povrchu.

## 8 Závěr

V rámci této práce byla zhotovena opto-elektrochemická cela, která umožnila provádět optická a elektrochemická měření na tenkých vrstvách deponovaných na komerčně dostupných planárních skleněných substrátech, které oproti běžně používaným optickým vláknům nevyžadují zvláštní úpravy. Zároveň byly optimalizovány způsoby vodivého propojení tenké vrstvy s potenciostatem. Cela navíc umožňuje provádět optická i elektrochemická měření současně a rozšiřuje tak možnosti budoucího výzkumu. Další kroky umožňující splnění hlavního předmětu této práce byly studium homogenity depozice Ag nanočástic v závislosti na nastavitelných parametrech agregační komory a sepsání skriptů pro vyhodnocení naměřených dat.

Hlavním předmětem experimentální části této práce bylo: a) zhotovení tenkých ITO vrstev metodou vysokofrekvenčního magnetronového naprašování, b) analýza jejich optických a elektrochemických senzorických vlastností měřeními ztrátové rezonance a cyklické voltametrie, c) pokrytí zmíněných tenkých ITO vrstev různým množstvím Ag nanočástic metodou DC magnetronového naprašování nebo ZrN nanoostrůvků metodou reaktivního vysokovýkonného pulzního magnetronového naprašování, d) opětovná analýza optických a elektrochemických senzorických vlastností a srovnání s původními výsledky. Vedlejším předmětem byla studie stability nanočástic a metod stabilizace nanočástic dodatečným pokrytím ITO vrstvou nebo žíháním, která byla provedena pomocí mikroskopie atomárních sil a měřeními transmisních optických vlastností, kdy bylo využito jevu lokalizované povrchové plazmonové rezonance.

Výsledky ukazují, že nanočástice na bázi plazmonických materiálů nezpůsobí ztrátu optických senzorických vlastností tenkých ITO vrstev, a že u nich navíc dochází k projevu lokalizované povrchové plazmonové rezonance. Výsledky měření ztrátové rezonance byly srovnány s analytickým modelem, který připouští, že nanočástice mohou způsobit změnu indexu lomu tenkých vrstev. Toho může být využito k účelnému posunu rezonanční vlnové délky nebo rozlišení TE a TM polarizace světla pro zvýšení přesnosti měření.

Dále bylo zjištěno, že Ag nanočástice nezpůsobí ztrátu elektrochemických vlastností tenkých ITO vrstev. Nejlepších elektrochemických vlastností po depozici nanočástic bylo dosaženo s menším množstvím Ag nanočástic bez úprav a s větším množstvím Ag nanočástic po žíhání. Vliv ZrN nanoostrůvků na elektrochemické vlastnosti tenkých ITO vrstev není možné posoudit z důvodu zhoršení vodivosti povrchu vzorků během depozice.

Studium stability nanočástic prokázalo jejich odolnost vůči opakovanému omývání, ne však vůči měření cyklické voltametrie. Dodatečné pokrytí ITO vrstvou ani žhání nezpůsobilo ztrátu zkoumaných sensorických vlastností. Pokus o stabilizaci Ag nanočástic žháním byl úspěšný, což je nezbytné pro provádění měření.

## 9 Seznam literatury

- [1] Eckertová, L.: *Physics of Thin Films*. Springer US, 1977, ISBN 978-1-4615-7591-7.
- [2] Acosta, E.: *Thin Films/Properties and Applications*. 2020, DOI 10.5772/intechopen.95527.
- [3] Chen, F. F.: *Úvod do fyziky plazmatu*. Academia, třetí vydání, 1984.
- [4] Dinklage, A.; Klinger, T.; Marx, G.; aj. (editoři): *Plasma Physics*. Springer, 2005, ISBN 978-3-540-25274-0.
- [5] Chu, P. K.; XinPei, L. (editoři): *Low Temperature Plasma Technology: Methods and Applications*. CRC Press, 2014, ISBN 978-1-4665-0990-0.
- [6] Martišoviš, V.: *Základy fyziky plazmy*. Fakulta matematiky, fyziky a informatiky, Univerzita komenského, 2004.
- [7] Gudmundsson, J. T.: *Physics and technology of magnetron sputtering discharges*, svazek 29. IOP Publishing Ltd, 11 2020, DOI 10.1088/1361-6595/abb7bd.
- [8] Lundin, D.; Minea, T.; Gudmundsson, J. T.: *High Power Impulse Magnetron Sputtering: Fundamentals, Technologies, Challenges and Applications*. 2020, ISBN 978-0-12-812454-3.
- [9] Vossen, J. L.; Kern, W. (editoři): *Thin Film Processes*. Academic Press, 1978, ISBN 0-12-728250-5.
- [10] Koenig, H. R.; Maissel, I.: Application of RF Discharges to Sputtering. *IBM Journal of Research and Development*, svazek 14, 3 1970: s. 168–171, DOI 10.1147/rd.142.0168.
- [11] Scarpati, J.: *Radio Frequency (RF, rf)*. [online]. [cit. 2022-10-29]. Dostupné z: <https://www.techtarget.com/searchnetworking/definition/radio-frequency>
- [12] *ISM*. [online]. [cit. 2022-10-28]. Dostupné z: <https://www.plasma.com/en/plasma-technology-glossary/ism/>
- [13] Penning, F. M.: Die Glimmentladung bei niedrigem Druck zwischen koaxialen Zylindern in einem axialen Magnetfeld. *Physica*, svazek 3, 11 1936: s. 873–894, ISSN 00318914, DOI 10.1016/s0031-8914(36)80313-9.
- [14] Sellers, J.: Asymmetric Bipolar Pulsed DC: The Enabling Technology for Reactive PVD. *Surface and Coatings Technology*, svazek 98, 1998: s. 1245–1250, ISSN 02578972, DOI 10.1016/S0257-8972(97)00403-9.
- [15] Schiller, S.; Goedicke, K.; Reschke, J.; aj.: Pulsed Magnetron Sputter Technology. *Surface and Coatings Technology*, 1993: s. 331–337, DOI 10.1016/0257-8972(93)90248-m.
- [16] Kelly, P. J.; Bradley, J. W.: Pulsed Magnetron Sputtering: Process Overview and Applications. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, svazek 11, 2009: s. 1101–1107.
- [17] Gudmundsson, J. T.; Brenning, N.; Lundin, D.; aj.: High Power Impulse Magnetron Sputtering Discharge. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, svazek 30, 5 2012, ISSN 0734-2101, DOI 10.1116/1.3691832.

- [18] Macák, K.; Kouznetsov, V.; Schneider, J.; aj.: Ionized Sputter Deposition Using an Extremely High Plasma Density Pulsed Magnetron Discharge. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, svazek 18, 7 2000: s. 1533–1537, ISSN 0734-2101, DOI 10.1116/1.582380.
- [19] Anders, A.: Discharge physics of high power impulse magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, svazek 205, 7 2011, ISSN 02578972, DOI 10.1016/j.surfcoat.2011.03.081.
- [20] Ohring, M.: *Materials Science of Thin Films: Deposition & Structure*. Academic Press, druhé vydání, 2001.
- [21] Huttel, Y.: *Gas-Phase Synthesis of Nanoparticles*. John Wiley & Sons, Incorporated, 2017, ISBN 978-3-527-34060-6.
- [22] Smirnov, B. M.: *Nanoclusters and Microparticles in Gases and Vapors*. De Gruyter, 2012.
- [23] Smirnov, B. M.: Processes involving clusters and small particles in a buffer gas. *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*, svazek 181, 2011: s. 691–721, ISSN 0042-1294, DOI 10.3367/ufnr.0181.201107b.0713.
- [24] Haberland, H.: Molecular-dynamics simulation of thin-film growth by energetic cluster impact Hellmut Haberland. *Physics Review B*, svazek 51, 1995: s. 11061–11067, DOI 10.1103/PhysRevB.51.11061.
- [25] Harsha, K. S. S.: *Principles of Physical Vapor Deposition of Thin Films*. Elsevier, první vydání, 2006, ISBN 978-0-08-044699-8.
- [26] Kratochvíl, J.; Kuzminova, A.; Straňák, V.; aj.: Stability of plasma polymer - metal nanocomposites. *9<sup>th</sup> International Conference on Nanomaterials - Research & Application, Hotel Voronez I, Brno, Czech Republic, EU, October 18<sup>th</sup> - 20<sup>th</sup> 2017*, 2017: s. 898–903, ISSN 2694-930X.
- [27] Kratochvíl, J.; Kuzminova, A.; Kylián, O.; aj.: Comparison of magnetron sputtering and gas aggregation nanoparticle source used for fabrication of silver nanoparticle films. *Surface and Coatings Technology*, svazek 275, 2015: s. 296–302, ISSN 02578972, DOI 10.1016/j.surfcoat.2015.05.003.
- [28] Ratsch, C.; Venables, J. A.: Nucleation theory and the early stages of thin film growth. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, svazek 21, 9 2003: s. 96–109, ISSN 0734-2101, DOI 10.1116/1.1600454.
- [29] Bauer, E.: Recent advances in epitaxy. *Thin Solid Films*, svazek 12, 1972: s. 167–185, DOI 10.1016/0040-6090(72)90412-9.
- [30] Murray, W. A.; Barnes, W. L.: Plasmonic materials. *Advanced Materials*, svazek 19, 11 2007: s. 3771–3782, ISSN 09359648, DOI 10.1002/adma.200700678.
- [31] Kreibig, U.; Vollmer, M.: *Optical Properties of Metal Clusters: Theoretical Considerations*. Springer, Berlin, Heidelberg, 1995, ISBN 978-3-662-09109-8, 13-201 s., DOI 10.1007/978-3-662-09109-8\_2.
- [32] Raether, H.: *Surface plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings*. Springer-Verlag, 1988, ISBN 3540173633.
- [33] Mayer, K. M.; Hafner, J. H.: Localized surface plasmon resonance sensors. *Chemical Reviews*, svazek 111, 6 2011: s. 3828–3857, ISSN 00092665, DOI 10.1021/cr100313v.

- [34] El-Nour, K. M. M. A.; Eftaiha, A.; Al-Warthan, A.; aj.: Synthesis and applications of silver nanoparticles. *Arabian Journal of Chemistry*, svazek 3, 7 2010: s. 135–140, ISSN 18785352, DOI 10.1016/j.arabjc.2010.04.008.
- [35] Pilloud, D.; Dehlinger, A. S.; Pierson, J. F.; aj.: Reactively sputtered zirconium nitride coatings: structural, mechanical, optical and electrical characteristics. *Surface and Coatings Technology*, svazek 174, 2003: s. 338–344, DOI 10.1016/S0257-8972(03)00613-3.
- [36] Shafiee, S. A.; Perry, S. C.; Hamzah, H. H.; aj.: Recent advances on metal nitride materials as emerging electrochemical sensors: A mini review. *Electrochemistry Communications*, svazek 120, 11 2020, ISSN 13882481, DOI 10.1016/j.elecom.2020.106828.
- [37] Yuan, Y.; Wang, J.; Adimi, S.; aj.: Zirconium nitride catalysts surpass platinum for oxygen reduction. *Nature Materials*, svazek 19, 3 2020: s. 282–286, ISSN 14764660, DOI 10.1038/s41563-019-0535-9.
- [38] Guler, U.; Naik, G. V.; Boltasseva, A.; aj.: Nitrides as alternative materials for localized surface plasmon applications. *Frontiers in Optics, FIO 2012*, 2012, DOI 10.1364/fio.2012.fth4a.2.
- [39] Naik, G. V.; Kim, J.; Boltasseva, A.: Oxides and nitrides as alternative plasmonic materials in the optical range. *Optical Materials Express*, svazek 1, 2011: s. 1090–1099, DOI 10.1364/OME.1.001090.
- [40] Hosono, H.; Ueda, K.: *Transparent Conductive Oxides*. Springer, 2017, DOI 10.1007/978-3-319-48933-9\_58.
- [41] Bard, A. J.; Faulkner, L. R.; White, H. S.: *Electrochemical Methods*. John Wiley & Sons, první vydání, 2022, ISBN 9781119334064.
- [42] Hulanicki, A.; Głab, S.; Ingman, F.: Chemical sensors: definitions and classification. *Pure & Applied Chemistry*, svazek 63, 1991: s. 1247–1250, DOI 10.1351/pac199163091247.
- [43] Aydın, E. B.; Sezgintürk, M. K.: Indium tin oxide (ITO): A promising material in biosensing technology. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, svazek 97, 12 2017: s. 309–315, ISSN 18793142, DOI 10.1016/j.trac.2017.09.021.
- [44] Elgrishi, N.; Rountree, K. J.; McCarthy, B. D.; aj.: A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education*, svazek 95, 2 2018: s. 197–206, ISSN 19381328, DOI 10.1021/acs.jchemed.7b00361.
- [45] Wang, Q.; Zhao, W. M.: A comprehensive review of lossy mode resonance-based fiber optic sensors. *Optics and Lasers in Engineering*, svazek 100, 1 2018: s. 47–60, ISSN 01438166, DOI 10.1016/j.optlaseng.2017.07.009.
- [46] Del Villar, I.; Zamarreño, C. R.; Hernaez, M.; aj.: Lossy mode resonance generation with indium-tin-oxide-coated optical fibers for sensing applications. *Journal of Lightwave Technology*, svazek 28, 2010: s. 111–117, ISSN 07338724, DOI 10.1109/JLT.2009.2036580.
- [47] Del Villar, I.; Arregui, F. J.; Zamarreño, C. R.; aj.: Optical sensors based on lossy-mode resonances. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, svazek 240, 3 2017: s. 174–185, ISSN 09254005, DOI 10.1016/j.snb.2016.08.126.
- [48] Šimerová, R.: Příprava tenkých funkčních TCO vrstev a jejich analýza pro elektrochemickou senzorku. *Bakalářská práce. Jihočeská univerzita v Českých budějovicích, Přírodovědecká fakulta. České Budějovice, 2021.*

- [49] Takamura, K.; Fischer, H.; Morrow, N. R.: Physical properties of aqueous glycerol solutions. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, svazek 98-99, 11 2012: s. 50–60, ISSN 09204105, DOI 10.1016/j.petrol.2012.09.003.
- [50] Bogdanowicz, R.; Niedziałkowski, P.; Sobaszek, M.; aj.: Optical detection of ketoprofen by its electropolymerization on an indium tin oxide-coated optical fiber probe. *Sensors*, svazek 18, 5 2018, ISSN 14248220, DOI 10.3390/s18051361.
- [51] Śmietana, M.; Koba, M.; Sezemský, P.; aj.: Simultaneous optical and electrochemical label-free biosensing with ITO-coated lossy-mode resonance sensor. *Biosensors and Bioelectronics*, svazek 154, 4 2020, ISSN 18734235, DOI 10.1016/j.bios.2020.112050.
- [52] Zhao, W.-M.; Wang, Q.: Analytical Solutions to Fundamental Questions for Lossy Mode Resonance. *Laser & Photonics Reviews*, svazek 17, 2022, DOI 10.1002/lpor.202200554.
- [53] Fuentes, O.; Del Villar, I.; Corres, J. M.; aj.: Lossy mode resonance sensors based on lateral light incidence in nanocoated planar waveguides. *Scientific Reports*, svazek 9, 12 2019, ISSN 20452322, DOI 10.1038/s41598-019-45285-x.
- [54] *Standard Operating Procedures for Cyclic Voltammetry*. [online]. [cit. 2023-01-21]. Dostupné z: <https://sop4cv.com>
- [55] Johnson, P. B.; Christy, R. W.: Optical Constants of the Noble Metals. *Physical Review B*, svazek 6, 12 1972: s. 4370–4379.
- [56] Veszelei, M.; Andersson, K.; Ribbing, C. G.; aj.: Optical constants and Drude analysis of sputtered zirconium nitride films. *Applied Optics*, svazek 33, 1994.
- [57] Liu, Y.; Ren, W.; Shi, P.; aj.: Microstructure and thermoelectric properties of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ITO thin film thermocouples with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> protecting layer. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, svazek 30, 1 2019: s. 1786–1793, ISSN 1573482X, DOI 10.1007/s10854-018-0450-x.
- [58] Del Villar, I.; Zamarreño, C. R.; Sanchez, P.; aj.: Generation of lossy mode resonances by deposition of high-refractive-index coatings on uncladded multimode optical fibers. *Journal of Optics*, svazek 12, 9 2010, ISSN 17480221, DOI 10.1088/2040-8978/12/9/095503.