

**UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI**

**PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA**

**Katedra fyzikální chemie**



**Studium přípravy vrstev nanočástic stříbra za využití  
studené plazmy**

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

Autor:

Bc. Jakub Vlček

Studijní program:

N1407 - Chemie

Studijní obor:

Materiálová chemie

Forma studia:

Prezenční

Vedoucí diplomové práce:

RNDr. Aleš Panáček, Ph.D.

Olomouc 2012

Prohlašuji, že jsem Diplomovou práci vypracoval samostatně pod vedením RNDr. Aleše Panáčka, Ph.D. a všechny použité prameny jsem uvedl v seznamu literatury. Práce byla vypracována na Katedře fyzikální chemie PřF Univerzity Palackého v Olomouci.

V Olomouci 14. května 2012

.....

Jakub Vlček

Děkuji svému odbornému vedoucímu **RNDr. Aleši Panáčkovi, Ph.D.** za cenné připomínky a podporu při vedení a vypracování této práce. Také bych chtěl poděkovat **Mgr. Kláře Šafářové, Ph.D** za pořízení snímku ze skenovací elektronové mikroskopie.

## **Bibliografická identifikace:**

|                         |   |
|-------------------------|---|
| Jméno a příjmení autora | Jakub Vlček   |
| Název práce             | Studium přípravy vrstev nanočástic stříbra za využití studené plazmy  |
| Typ práce               | Diplomová   |
| Pracoviště              | Katedra fyzikální chemie  |
| Vedoucí práce           | RNDr. Aleš Panáček, Ph.D.   |
| Rok obhajoby práce      | 2012  |
| Abstrakt                | <p>Zejména pro své specifické optické vlastnosti jsou nanočástice stříbra využívány při tvorbě již senzorů a také v posledních letech jako substrát pro povrchem zesílenou Ramanovu spektroskopii. Studená atmosférická plazma je v současnosti velice intenzivně studována, zejména pro její využití v povrchové chemii při čištění povrchů, aktivaci povrchů a depozici tenkých filmů. Cílem této práce bylo optimalizovat proces ošetření skleněného substrátu studenou atmosférickou plazmou generovanou pomocí difúzního koplánárního povrchového barierového výboje (DCSBD). Následně byly úspěšně připraveny vrstvy nanočástic stříbra metodou ponoření do disperze koloidního Ag a metodou spin coatingu na skleněném substrátu. Tyto vrstvy byly poté aplikovány jako substrát pro povrchem zesílenou Ramanovu spektroskopii</p> |
| Klíčová slova           | Atmosférická plazma, depozice filmu, nanočástice stříbra  |
| Počet stran             | 85  |
| Počet příloh            | 0   |
| Jazyk                   | Český   |

## **Bibliographical identification:**

|                                |  |
|--------------------------------|--|
| Autor's first name and surname | Jakub Vlček  |
| Title                          | Study of the preparation of the layers containing silver nanoparticles using cold plasma   |
| Type of thesis                 | Diploma  |
| Department                     | Department of Physical Chemistry   |
| Supervisor                     | RNDr. Aleš Panáček, Ph.D.  |
| The year of presentation       | 2012   |
| Abstract                       | <p>Due to specific optical properties are silver nanoparticles using in preparation of high sensitive sensors and nowadays as a substrate for enhanced Raman spectroscopy. Cold Atmospheric plasma have recently became subject of great interest for their application in surface chemistry including surface cleaning, substrate activation and film deposition. The aim of this diploma thesis was preparation of the homogeneous layers containing silver nanoparticles using cold plasma generated by diffuse coplanar surface barrier discharge (DCSBD). Layers containing silver nanoparticles on glass surface pretreated by cold atmospheric plasma were prepared using spin coating and deep coating methods. These layers were successfully used as a substrate for enhanced Raman spectroscopy (SERS).</p> |
| Keywords                       | non – equilibrium plasma, film deposition, silver nanoparticles  |
| Number of pages                | 85   |
| Number of appendices           | 0  |
| Language                       | Czech  |

# Obsah

## Teoretická část

|               |   |
|---------------|---|
| 1. Úvod ..... | 8 |
|---------------|---|

## Teoretická část

|   |    |
|---|----|
| 2. Disperzní soustavy .....                                       | 10 |
| 2.1. Rozdělení disperzních soustav .....                          | 10 |
| 3. Koloidní soustavy .....  | 12 |
| 3.1. Rozdělení koloidních soustav .....                           | 12 |
| 3.2. Kinetické vlastnosti .....                                   | 13 |
| 3.2.1. Brownův pohyb .....  | 13 |
| 3.2.2. Difúze .....   | 13 |
| 3.2.3. Osmóza .....   | 14 |
| 3.2.4. Sedimentace .....  | 15 |
| 3.3. Optické vlastnosti .....                                     | 16 |
| 3.3.1. Absorpce záření .....                                      | 17 |
| 3.3.2. Rozptyl záření .....                                       | 17 |
| 3.4. Elektrické vlastnosti .....                                  | 21 |
| 3.4.1. Elektrokinetické jevy .....                                | 22 |
| 3.5. Stabilita koloidních soustav .....                           | 23 |
| 3.5.1. Stabilizace koloidních soustav .....                       | 24 |
| 4. Koloidní Ag .....  | 25 |
| 4.1. Příprava koloidního Ag .....                                 | 25 |
| 4.1.1. Kondenzační metody .....                                   | 25 |
| 4.1.2. Dispergační metody .....                                   | 27 |
| 4.2. Využití koloidního Ag .....                                  | 27 |
| 4.2.1. Využití spojené se specifickým optickými vlastnostmi ..... | 27 |
| 4.2.2. Využití spojené s katalytickými účinky .....               | 29 |
| 4.2.3. Využití díky antibakteriální aktivitě .....                | 29 |
| 5. Plazma .....   | 30 |
| 5.1. Generace plazmy .....  | 31 |
| 5.1.1. Generace studené atmosférické plazmy .....                 | 32 |
| 5.1.2. Využití studené atmosférické plazmy .....                  | 34 |

## Experimentální část

|        |  |    |
|--------|--|----|
| 6.     | Průběh experimentální práce .....                                  | 39 |
| 6.1.   | Použité chemikálie a materiál .....                                | 39 |
| 6.2.   | Příprava koloidního Ag .....                                       | 40 |
| 6.3.   | Čištění substrátu pro přípravy vrstev .....                        | 41 |
| 6.4.   | Ošetření substrátu studenou plazmou .....                          | 42 |
| 6.5.   | Příprava vrstev nanočástic Ag na plazmou ošetřeném substrátu ..... | 43 |
| 6.5.1. | Příprava vrstev metodou spin coatingu .....                        | 43 |
| 6.5.2. | Příprava vrstev metodou ponoření do disperze koloidního Ag .....   | 44 |
| 6.5.3. | Příprava multivrstev .....   | 44 |
| 6.6.   | Aplikace připravených vrstev v SERS .....                          | 45 |
| 6.7.   | Charakterizace připravených vrstev .....                           | 45 |
| 7.     | Výsledky .....   | 46 |
| 7.1.   | Příprava koloidního Ag .....                                       | 46 |
| 7.2.   | Ošetření substrátu studenou plazmou .....                          | 49 |
| 7.3.   | Příprava vrstev nanočástic Ag na plazmou ošetřeném substrátu ..... | 50 |
| 7.3.1. | Příprava vrstev metodou tzv. spin coatingu .....                   | 50 |
| 7.3.2. | Příprava vrstev metodou ponoření do disperze koloidního Ag .....   | 63 |
| 7.3.3. | Příprava multivrstev .....   | 73 |
| 7.4.   | Aplikace připravených vrstev v SERS .....                          | 77 |
| 8.     | Závěr .....  | 81 |
| 9.     | Summary .....  | 82 |
| 10.    | Literatura .....   | 83 |

# 1. Úvod

Rozvoj studia příprav vrstev nanočástic stříbra na pevných substrátech souvisí s rozvojem výzkumu v oblasti citlivých senzorů a biosenzorů. Nanočástice stříbra jsou využívány pro svoje specifické fyzikálně chemické vlastnosti. Zejména pro své specifické optické vlastnosti jsou nanočástice stříbra používány při tvorbě již zmíněných senzorů a také v posledních letech jako substrát pro povrchem zesílenou Ramanovu spektroskopii. V obou zmíněných aplikacích se využívá lokální povrchové plazmonové rezonance.<sup>1,2</sup>

Studená atmosférická plazma je v současnosti velice intenzivně studována, zejména pro její využití v povrchové chemii při čištění povrchů, aktivaci povrchů a depozici tenkých filmů na různých substrátech. Výhodou studené atmosférické plazmy je možnost ošetření tepelně citlivých materiálů bez jejich poškození. a šetrnost k životnímu prostředí oproti chemickým metodám pro depozici vrstev.<sup>3</sup>

Cílem této práce bylo optimalizovat proces ošetření skleněného substrátu studenou atmosférickou plazmou generovanou pomocí difúzního koplánárního povrchového barierového výboje (DCSBD). Následně byla studována příprava vrstev nanočástic stříbra různých velikostí na plazmou ošetřeném skleněném substrátu. Vrstvy nanočástic stříbra byly připravovány metodou ponoření do disperze koloidního stříbra a metodou tzv. spin coatingu. Připravené vrstvy byly použity jako substrát pro povrchem zesílenou Ramanovu spektroskopii.



## **Teoretická část**

## 2. Disperzní soustavy

Disperzní soustavou označujeme termodynamický systém, který je tvořen alespoň dvěma odlišnými fázemi, které se mohou, ale nemusí chemicky lišit a jedná z fází je dispergovaná v druhé. Fázi, která je rozptýlená v disperzním prostředí (dispergens), označujeme jako disperzní podíl (disperzum). U koloidních a hrubě disperzních soustav je disperzní podíl oddělen od disperzního prostředí hranicí, kterou nazýváme fázové rozhraní.

U analytických disperzí z důvodu velmi malých částic disperzní fáze (atomů, molekul) nelze o fázovém rozhraní uvažovat.<sup>4</sup>

### 2.1. Rozdělení disperzních soustav

Nejčastěji lze disperzní soustavy rozdělit podle velikosti disperovaných částic, tvaru dispergovaných částic a skupenství disperzního podílu a disperzního prostředí.

Podle velikosti dispergovaných částic dělíme disperzní soustavy na hrubě disperzní (částice větší než 1000 nm), koloidně disperzní (částice o velikosti 1-1000 nm) a analyticky disperzní (částice menší než 1nm).

Velikost částic se často vyjadřuje stupněm disperzity, který představuje převrácenou hodnotu rozměru částice. Hrubě disperzní částice lze dále rozdělit na makrodisperzní a mikrodisperzní. Pokud mají všechny částice stejnou velikost, pak je tento systém monodisperzní. U většiny případů se velikost částic liší, takové systémy nazýváme polydisperzní (systém obsahuje mnoho různých velikostí) nebo paucidisperzní (systém obsahuje několik velikostí).<sup>4,5</sup>

Podle tvaru dispergovaných částic se disperzní soustavy dělí na korpuskulární částice (izometrické), laminární částice (destičky nebo lamely) a fibrilární částice (tyčinky nebo vlákna). Rozlišujeme soustavy homodisperzní (částice mají stejný tvar) a soustavy heterodisperzní, které obsahují částice s různým tvarem.<sup>4</sup>

V případě rozdělení podle skupenství disperzního podílu a disperzního prostředí záleží na vzájemném poměru. U soustav s malým disperzním podílem je skupenství shodné se skupenstvím disperzního prostředí. Jinak je tomu však u soustav koncentrovanějších, kdy se na skupenství podílí disperzní podíl i disperzní prostředí (tab. 1).<sup>4</sup>

**Tab. 1: Rozdělení disperzních soustav podle skupenství disperzního podílu a prostředí. <sup>6</sup>**

| skupenství |           | Disperzní soustava  |           |                            |
|------------|-----------|---------------------|-----------|----------------------------|
| dispergens | disperzum | hrubě               | koloidně  | analyticky                 |
| (g)        | (g)       | -                   | -         |                            |
|            | (l)       | děšť, mlha          | aerosoly  | např: páry vody ve vzduchu |
|            | (s)       | prach, dým          | aerosoly  | např: páry jodu ve vzduchu |
| (l)        | (g)       | bubliny, pěny       | pěny      | roztok plynu v kapalině    |
|            | (l)       | emulze              | lyosoly   | směsi mísitelných kapalin  |
|            | (s)       | suspenze            | lyosoly   | pravé roztoky tuhých látek |
| (s)        | (g)       | Tuhé pěny           |           | Eutektika, slitiny, látky  |
|            | (l)       |                     |           |                            |
|            | (s)       | tuhé směsi krystalů | tuhé soly | s krystalickou vodou       |

### 3. Koloidní soustavy

Intenzivnější výzkum koloidních soustav se datuje na začátek 20. století, i přesto se s využitím koloidních soustav můžeme setkat už ve starověku. Staří Číňané používali koloidní disperze sazí jako tuž. Tyto disperze byly velice stabilní, protože byly stabilizovány želatinou. Obdobně staří Egypťané používali disperzi různých zemin a minerálů ve vodě stabilizované arabskou gumou jako barevné inkousty. Ve středověku alchymisté používali sol zлата stabilizovaný SnO<sub>2</sub>, známý jako Cassiov purpur k barvení skla a hedvábí. Díky vynálezům dvacátého století, jako je elektronový mikroskop, optická spektroskopie, metody rozptylu světla, NMR (nuclear magnetic resonance), bylo možné připravovat dobře definované koloidy a koloidní chemie jako taková se začala značně rozvíjet.<sup>5</sup>

Koloidní soustavy jsou středem pozornosti především díky svým specifickým fyzikálně-chemickým vlastnostem. Tyto specifické vlastnosti souvisí s malým rozměrem koloidních částic a s tím spojenou velkou plochou fázového rozhraní mezi disperzní fází a disperzním prostředím, která se zvětšuje se zmenšující se velikosti částic.<sup>4</sup>

#### 3.1. Rozdělení koloidních soustav

Podle skupenství disperzní fáze a disperzního prostředí se koloidní soustavy dělí do několika skupin viz *Tab 1*.

Koloidní soustavy, které jsou tvořeny kapalným disperzním prostředím a pevnou disperzní fází – lyosoly, se mohou dělit podle vlastností fázového rozhraní do tří skupin. Pokud je fázové rozhraní ostře vymezeno, pak je tato soustava lyofobní. Naopak je tomu u soustav lyofilních, kde není fázové rozhraní ostře vymezeno, tyto soustavy jsou tvořeny většinou vysokomolekulárními látkami a jsou termodynamicky stále, označují se také jako koloidní roztoky. Lyofobní soustavy jsou zpravidla tvořeny anorganickými látkami, nevznikají samovolně, jsou termodynamicky nestálé, a proto je nutná jejich stabilizace. Další skupinou lyosolů jsou asociativní koloidy, které vznikají spojováním molekul povrchově aktivních látek.<sup>4</sup>

Lyofilní i lyofobní soustavy mohou tvořit gely. Gely jsou charakteristické tím, že mohou přecházet z kapalné fáze do pevné. Lyofilní gelovité částice mohou vytvářet za určitých podmínek 3D síťové struktury.<sup>4</sup>

## 3.2. Kinetické vlastnosti

### 3.2.1. Brownův pohyb

Molekuly disperzního prostředí konají tepelný pohyb a narážejí do koloidních částic. Tento pohyb je intenzivnější s rostoucí teplotou. Koloidní částice po srážce s molekulou disperzního prostředí začne vykonávat translační a rotační pohyb různými směry po složitých drahách. Rotační pohyb se projeví nejvíce u anizotropních částic. Čím jsou částice menší, tím je pohyb intenzivnější. Částice s efektivním průměrem 4 μm vykonávají pouze vibrační pohyb a u částic větších než 4 μm Brownův pohyb nezaznamenáme vůbec.<sup>2,7</sup>

### 3.2.2. Difúze

Vlivem Brownova pohybu se systém snaží o vyrovnání koncentračních rozdílů v různých částech soustavy, vždy ve směru z vyšších koncentrací do koncentrací nižších. Hnací silou difúze je tedy koncentrační gradient. Rychlost difúze klesá se zvětšující se velikostí částic. Přesun hmoty se dá charakterizovat 1. Fickovým zákonem.<sup>4</sup>

$$\frac{dn}{dt} = -SD \frac{dc}{dx} \quad (1)$$

kde  $dn/dt$  je látkové množství difundující v čase  $t$ ,  $dc/dx$  je koncentrační gradient,  $D$  je difuzní tok a  $S$  představuje plochu kolmou na směr difuze. Difuzní tok, definovaný Einsteinem pomocí koeficientu tření a absolutní teploty :<sup>4</sup>

$$D = \frac{kT}{B} \quad (2)$$

$k$  je Boltzmanova konstanta,  $T$  je termodynamická teplota a  $B$  je koeficient tření. Částice, která podléhá difúzi, urazí v čase  $t$  určitou vzdálenost, kterou popsali Einstein a Smoluchowski jako střední posuv částice obr. 2. Posuv je definován vztahem :<sup>5</sup>

$$\bar{\Delta} = \sqrt{\frac{kT\Delta t}{3\pi\eta r}} \quad (3)$$

### 3.2.3. Osmóza

Obdobně jako difúze se podílí na vyrovnávání koncentrací v roztoku. Osmóza se projeví v případě, kdy je v roztoku semipermeabilní membrána, která odděluje disperzní systém od čistého rozpouštědla a je nepropustná pro disperzní částice. Mechanismus spočívá v pronikání molekul disperzního prostředí přes semipermeabilní membránu, dokud nedojde k vyrovnání koncentrací. Působením tlaku proti čistému rozpouštědлу lze tento děj zpomalit nebo zastavit úplně. Hodnota přetlaku potřebná pro zastavení osmózy se nazývá osmotický tlak. S klesající velikostí částic v disperzním prostředí se osmotický tlak zvětšuje. Této skutečnosti lze využít při zjišťování velikosti dispergovaných částic. Osmotický tlak se označuje  $\pi$  (Pa) a je určen vand Hoffovou rovnicí: <sup>4,6,8</sup>

$$\pi = cRT \quad (5)$$

kde  $c$  značí molární koncentraci,  $R$  je univerzální plynová konstanta a  $T$  termodynamická teplota. Tento vztah je platný pro pravé roztoky a je nutné ho upravit pro koloidní systém. Koncentraci částic lze vyjádřit jako podíl počtu dispergovaných částic v objemové jednotce, nebo můžeme zavést hmotnostní koncentraci (hmota disperzního podílu v 1 l), <sup>9</sup> dosazením do vztahu (5) dostaneme upravené rovnice (6,7).

$$\pi = \nu \frac{RT}{N_a} \quad \pi = \frac{a'}{M} RT \quad (6,7)$$

### 3.2.4. Sedimentace

Sedimentace je pohyb částic v důsledku působení gravitačního nebo odstředivého pole. Tento pohyb je konán ve směru působení síly. U systému s vyšším stupněm disperzity zůstanou některé částice vlivem Brownova pohybu rozptýleny v roztoku. Brownův pohyb tedy působí proti sedimentaci, difúzí vzhůru se snaží vyrovnat vzniklé koncentrační rozdíly. Naopak tomu je u hrubých disperzí, kde na konci sedimentace budou všechny částičky u dna nádoby.<sup>7,9</sup>

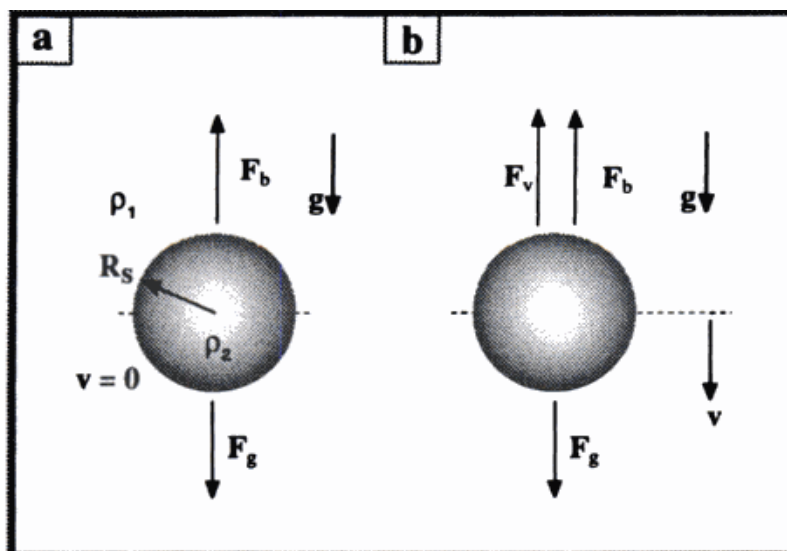
Na částici kulovitého tvaru působí síla gravitační  $F_g$  a proti ní síla vztlaková  $F_b$ . Výsledná síla působící na částici je vyjádřena vztahem:<sup>7</sup>

$$F_{\text{celk.}} = F_g - F_b = V(\rho_2 - \rho_1)g \quad (8)$$

$V$  je objem částice,  $g$  představuje gravitační konstantu,  $\rho_1$  je hustota disperzního prostředí a  $\rho_2$  hustota částice. Pokud  $F_{\text{celk.}}$  vyjde kladně ( $\rho_1 < \rho_2$ ), částice se pohybuje směrem dolů, pokud vyjde záporně ( $\rho_2 < \rho_1$ ), částice se pohybuje směrem nahoru.<sup>7</sup>

Je nutno zohlednit viskozitu disperzního prostředí a s ní spojenou sílu viskozitního odporu  $F_v$ , která se při ustálených podmínkách rovná součinu faktoru tření  $f$  a rychlosti pohybující se částice  $v$  (viz. 9). Síla viskozitního odporu  $F_v$ , která se zvětšuje se zvětšující se rychlosti pohybu částic, se časem vyrovná celkové výsledné síle  $F_{\text{celk.}}$ , která je příčinou pohybu částice, a rychlost pohybující částice se ustálí.<sup>7</sup>

$$\begin{aligned} F_v &= f v \\ f v &= F_{\text{celk.}} = F_g - F_b \\ f v &= V(\rho_2 - \rho_1)g \end{aligned} \quad (9)$$



Obr. 1: Síly působící na kulovitou částici způsobené gravitací a viskozitou (a) pouze gravitace (b) gravitace a viskozita.

Pokud částici vystavíme působení odstředivého pole, dochází k sedimentaci v radiálním směru <sup>7</sup>, Na částici působí síla  $F_{\text{odstř.}}$ :

$$F_{\text{odstř.}} = mx\omega \quad (10)$$

kde  $\omega$  značí úhlovou rychlost a  $x$  vzdálenost od středu otáčení. Odstředivá síla je větší než síla gravitační, a proto sedimentují i ty nejmenší částice. Rychlost sedimentace je také mnohem větší, této skutečnosti se využívá při ultracentrifugaci. <sup>4</sup>

### 3.3. Optické vlastnosti

Pokud na koloidní soustavu dopadá elektromagnetické záření, dochází současně k pravé absorpci a rozptylu dopadajícího záření. Při pravé absorpci molekuly systému zvýší vnitřní energii a ta se přemění na teplo. Rozptyl dopadajícího záření spočívá v opětovné emisi záření ve formě světelné energie. Tyto dva jevy jsou závislé na velikosti částic v koloidní soustavě. U analytických disperzí převažuje pravá absorpce, u koloidních disperzí se ve větší míře uplatní rozptyl záření. <sup>8</sup>

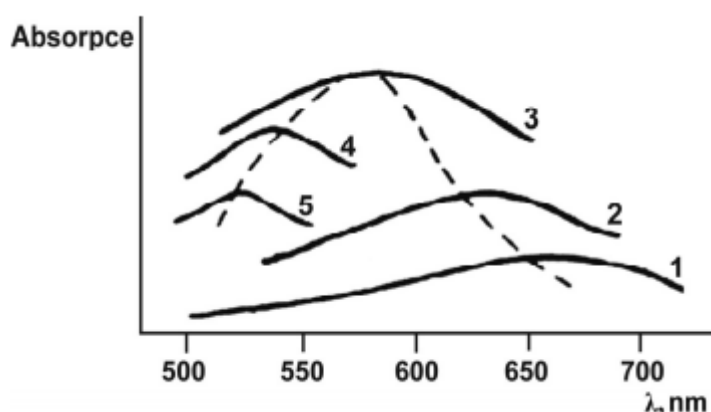


### 3.3.1. Absorpce záření

Jak bylo zmíněno výše, absorpce elektromagnetického záření je spojena se změnou energetických stavů valenčních a vazebných elektronů. Tento jev je způsoben dopadajícím elektromagnetickým zářením a je popsán Lambert – Beerovým zákonem:

$$A = -\log \frac{I}{I_0} \quad (11)$$

$I$  značí intenzitu prošlého záření látkou,  $I_0$  je intenzita dopadajícího záření na látku,  $\epsilon$  je molární absorpční koeficient,  $c$  je koncentrace látky a  $d$  je tloušťka vrstvy, kterou paprsek záření prochází. Absorbance je závislá na velikosti částic, a proto je Lambert – Beerův zákon u koloidních disperzí komplikován. To lze pozorovat u koloidních částic kovů *obr. 2.*<sup>4</sup>



Obr. 2: Absorpční spektra solů Au s měnícím se stupněm disperzity (menší číslo značí menší stupeň disperzity).

### 3.3.2. Rozptyl záření

Poprvé byl rozptyl světla pozorován Johnem Tyndallem v 17. století.<sup>4</sup> Pozorování toho to jevu je nezbytné u mnoha oborů, např. meteorologie, astronomie, materiálové chemie, makromolekulární chemie apod. Rozptyl záření je závislý na velikosti částic, a proto se liší u hrubých a koloidních disperzí. U hrubých disperzí se světlo polarizuje a rozptyluje, protože

světlo dopadá na částici pod různými úhly. Proto jsou roztoky hrubých disperzí zakalené, a to i v tenkých vrstvách. U koloidních disperzí, které obsahují částice s velikostí podobnou nebo menší jako je vlnová délka dopadajícího elektromagnetického záření, je intenzita rozptylu menší. Roztoky jsou proto v tenkých vrstvách většinou čiré.<sup>5</sup>

### Statický rozptyl světla

Pokud je splněna podmínka, že vlnová délka  $\lambda$  dopadajícího světla je podstatně větší než velikost koloidní částice o poloměru  $r$ , pak se jedná o čistý rozptyl světla. Teorie statického rozptylu světla byla popsána Rayleighem už v roce 1871.<sup>5</sup> Tato teorie platí pouze pro malé kulové částice, u kterých se nepozoruje vlastní absorpce a popisuje částici jako oscilující dipól, která vyzařuje pohlcenou světelnou energii do všech stran s nezměněnou vlnovou délkou  $\lambda$ . Rozptýlená intenzita světla  $I_\theta$  závisí na vlnové délce světla  $\lambda$ , polarizovatelnosti částice  $\alpha$ , pozorovací vzdálenosti  $R$  a pozorovacím úhlu  $\theta$ .<sup>5,10</sup> Tato závislost je vyjádřena rovnicí :

$$\left(\frac{I_\theta}{I_0}\right) = \frac{1}{r^2} \cdot \frac{8\pi^4}{\lambda^4 R^2} \cdot \left(\frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \cdot (1 + \cos^2 \theta) \quad (12)$$

Intenzitu rozptýleného světla  $R_\theta$  v soustavě, kde nedochází k interferenci světla a která obsahuje  $N$  vzájemně se neovlivňujících částic, lze vyjádřit rovnicí :

$$R_\theta = \frac{I_\theta R^2}{I_0} = \frac{8\pi^4 N}{\lambda^4} \cdot \left(\frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 (1 + \cos^2 \theta) \quad (13)$$

Polarizovatelnost částice  $\alpha$  je závislá na indexu lomu  $n$  a jejím objemu  $V$ :

$$\alpha = 3\epsilon_0 \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\right) V \quad (14)$$

Z konečného vztahu pro intenzitu rozptýleného světla  $R_\theta$  v daném směru vyplývá, že velikost intenzity rozptýleného světla klesá s rostoucí vlnovou délkou a roste s rostoucí velikostí částic:

$$R_\theta = \frac{8\pi^4 N r^6}{\lambda^4} \cdot \left( \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)^2 (1 + \cos^2 \theta) \quad (15)$$

V praxi se měření statického rozptylu světla používá k určení relativních molekulových hmotností  $M$  u makromolekulárních látek podle jednoduché rovnice:

$$R_\theta = KcM \quad (16)$$

kde  $c$  je koncentrace částic v soustavě a  $K$  značí konstantu rozptylu, která je určena parametry přístroje a použitou vlnovou délkou světla.

Pokud není splněn předpoklad  $r \ll \lambda$  a rozměry částic jsou srovnatelné s  $\lambda$  dopadajícího záření, pak dochází k odchylkám od Rayleighovy teorie. Pro případy kdy poloměr částice je srovnatelný s velikostí  $\lambda$  dopadajícího záření, vytvořil teorii Debye. Podle této teorie je nutné původní Rayleighovu rovnici vynásobit vhodným korekčním faktorem.

Pro částice, které mají poloměr mnohem větší než  $\lambda$  dopadajícího záření, vytvořil teorii Mie. V této teorii se poukazuje na fakt, že závislost intenzity rozptylu světla na úhlu pozorování je značně nelineární, a proto nelze u velkých částic zjistit jejich velikost z intenzity rozptylu.<sup>10</sup>

### **Dynamický rozptyl světla**

Při interakci koherentního záření (laser) s částicí dochází v určitých směrech k interferenci rozptýleného záření. Tato interference způsobí zesílení intenzity rozptýleného záření. Částice se vlivem Brownova pohybu pohybují a tím výrazně ovlivňují intenzitu rozptýleného záření a způsobí její fluktuace kolem průměrné hodnoty. Z těchto fluktuací intenzit lze získat korelační funkci, která představuje vztah mezi průměrem intenzity v čase  $(t + \tau)$  a v čase  $t$ . Pokud je zpoždění krátké, pak jsou  $(t + \tau)$  a  $t$  na sobě závislé. Korelační faktor můžeme u kulovitých částic vyjádřit rovnicí:

$$g(\tau) = \exp(-\tau/\tau_c) \quad (17)$$

Kde  $\tau_c$  je značí parametr úměrný difúznímu koeficientu

$$\tau_c = 1/2DQ^2 \quad (18)$$

D značí difúzní koeficient a Q vlnový vektor: V praxi se pro zjištění velikosti částic používá velmi běžná metoda založená na dynamickém rozptylu světla (DLS - Dynamic Light Scattering). Měří se  $\tau_c$  při různých hodnotách Q. Vynesím  $1/\tau_c$  proti Q se získává D a z něj Hydrodynamický poloměr částic R. Tento vztah lze za pomoci Einstein – Stokesovy rovnice pro D ( $D = kT/6\pi\eta a$ ) vyjádřit:

$$R = (kT/6\pi\eta)Q^2\tau_c \quad (19)$$

Rozsah DLS se pohybuje od 0,5 nm do 3  $\mu$ m. Velikost větších částic touto metodou měřit nelze, protože nepodléhají Brownovu pohybu.

Přímo pozorovat koloidní částice optickými metodami nelze, protože jejich rozměr je menší než rozlišovací schopnost optických mikroskopů. Koloidní částice lze pozorovat nepřímo pomocí ultramikroskopie. Tato metoda pracuje na principu rozptýleného záření a lze jí nepřímo měřit velikost koloidních částic. Také se používá k měření koagulační kinetiky koloidních soustav. První ultramikroskop sestrojili počátku 20. st. Sientoph a Zsigmondy. Do objektu ultramikroskopu se dostává světlo rozptýlené koloidními částicemi a ty se pak jeví jako světlé body na černém pozadí (Tyndallův jev). Koloidní soustavy musí splňovat několik podmínek, aby bylo možné je touto metodou pozorovat. Aby byl rozptyl záření patrný, musí být indexy lomu disperzní fáze a disperzního prostředí dostatečně rozdílné. U kovových solí lze pozorovat částice větší než 2 nm. Koloidní systém také musí být dostatečně zředěný. Pokud je vzdálenost mezi atomy menší než rozlišovací schopnost přístroje, dochází při zobrazení ke splývání bodů. Pomocí ultramikroskopie se dají získat částečně i informace o tvaru částic. Jestliže při zobrazení světelné body na černém pozadí blikají, jedná se o anizotropní částice (blikání je způsobeno natačením nerovných částí povrchu vůči paprsku laseru). Pokud jsou světelné body stále, jsou částice izotropní.<sup>4,5,11</sup>

Snížením vlnové délky použitého záření zvýšíme rozlišovací schopnost mikroskopu a je možné koloidní částice pozorovat přímo. Elektronová mikroskopie, kdy se místo světla používá svazek urychlených elektronů, umožňuje pozorovat částice do velikosti 0,1 nm.

Vlnová délka elektronů závisí na použitém urychlovacím napětí. <sup>4</sup> Urychlené elektrony interagují s částicí a za pomoci elektrostatických nebo magnetických čoček se vytváří obraz. Jako zdroj elektronů se používá trubice s elektricky žhavenou katodou. Rozlišujeme 2 typy elektronových mikroskopů – skenovací elektronový mikroskop (SEM – Scanning Electron Microscope) a transmisní elektronový mikroskop (TEM – Transmission Electron Microscope). SEM poskytuje 3D obraz získaný z dopadu odražených elektronů na fosforenční stínítko, jedná se tedy o nepřímou zobrazovací metodu a používá se nejčastěji ke zkoumání povrchů. TEM má díky většímu použitému urychlovacímu napětí větší rozlišení, ale protože obraz vniká elektrony, které projdou materiálem, získaný obraz je 2D. Pomocí TEM lze měřit vzorky do tloušťky 100 nm. <sup>12</sup>

### 3.4. Elektrické vlastnosti

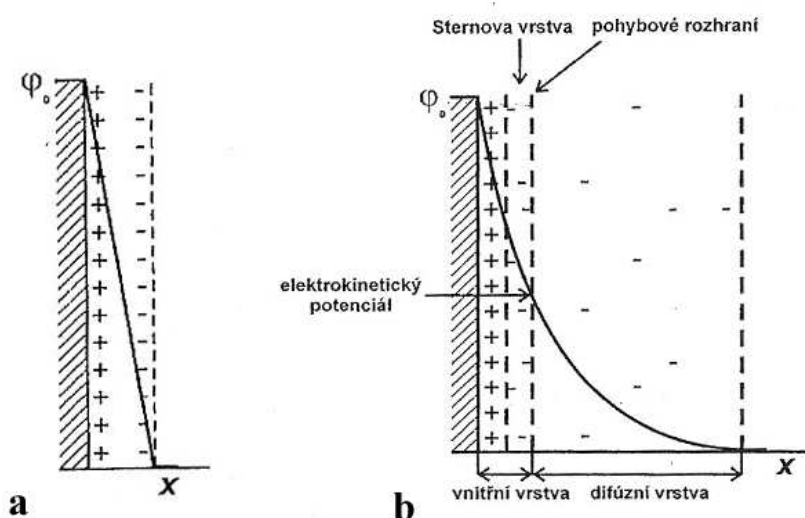
První elektrokinetické jevy spojené s disperzními soustavami byly zpozorovány v roce 1880 profesorem F.F Rejssem - elektroosmóza a elektroforéza. Tyto dva jevy jsou založené na pohybu elektricky nabitých částic v elektrickém poli. Mezi další elektrokinetické jevy patří sedimentační potenciál a potenciál proudění, kde je pohyb vyvolán vnější mechanickou silou a elektrické pole sekundárně vzniká.

Částice disperzní fáze nesou určitý náboj a přitahují k sobě opačně nabitě ionty s disperzního prostředí, na fázovém rozhraní se vytvoří náboj, který indukuje vznik tzv. elektrické dvojvrstvy. Existuje několik modelů elektrické dvojvrstvy.

Helmholtz si představoval elektrickou dvojvrstvu jako dvě k sobě přiléhající nabitě desky kondenzátoru, přičemž jedna deska se skládá s nabitých iontů na povrchu částice, na kterou přiléhá druhá deska s opačně nabitými ionty z kapalného disperzního prostředí. Tyto desky jsou odděleny disperzním prostředím a mezi nimi je ustálen rovnovážný elektrický potenciál  $\Delta\phi$ . Protože se ionty v disperzní fázi pohybují vlivem tepelného pohybu, nemůžou protionty ekvivalentně pokrýt ionty zakotvené na povrchu a v praxi tato teorie selhává.

Goüy a Chapman vytvořili model, který tepelný pohyb a jiné elektrostatické jevy zohledňuje. Tento model byl později doplněn Sternem. Podle této teorie je vnější vrstva rozdělena na vnitřní vrstvu (Sternovu), která je poutána adsorbčními silami k iontům zakotveným na povrchu částice, a difúzní vrstvu, která obsahuje částice rozptýlené v disperzním prostředí, které jsou poutány elektrostatickými silami. Sternova vrstva může být

tvořená i ionty se stejným nábojem jako ionty zakotvené na povrchu, v takovém případě se jedná o kointy.<sup>13</sup> Pokud do soustavy připojíme elektrické pole, začne se částice spolu s ionty ze Sternovy vrstvy oproti disperznímu prostředí pohybovat, difúzní vrstva se nepohybuje. Mezi těmito vrstvami se vytvoří pohybové rozhraní. Potenciál na tomto rozhraní se nazývá  $\zeta$ -potenciál a je zodpovědný za elektrokinetické jevy<sup>4</sup>. Velikost  $\zeta$ -potenciálu souvisí se stabilitou koloidu a je ovlivněn iontovou silou roztoku. Přidáním elektrolytu se začne difúzní vrstva stlačovat směrem k Sternově vrstvě,  $\zeta$ -potenciál klesá a tím klesá stabilita koloidu.<sup>4,13</sup>



Obr. 3: Modely elektrické dvojvrstvy: a) Helmholtzův deskový model b) Sternův model<sup>4</sup>

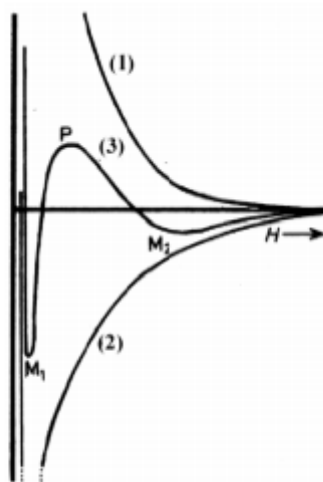
### 3.4.1. Elektrokinetické jevy

Pokud do disperzní soustavy zavedeme stejnosměrné elektrické pole, začnou se nabitě částice disperzní fáze pohybovat. Tento děj se nazývá elektroforéza. Rychlost jakou se nabitě částice pohybují se označuje jako elektroforetická rychlost ( $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Elektroforéza se v praxi používá k separaci koloidních systémů jako jsou bílkoviny nebo DNA. Reverzním dějem k elektroforéze je sedimentační potenciál. Tento jev je patrný při sedimentaci částic v gravitačním poli. V elektrochemii nenachází sedimentační potenciál žádné využití, lze jím ale vysvětlit některé jevy v přírodě. Mezi horním a dolním koncem vodopádů vznikají velké potenciálové rozdíly, které zapříčiní ionizaci vzduchu. Kapalná disperzní fáze se v pevném disperzním prostředí (kapilára) vlivem potenciálního spádu začne pohybovat. Tento jev je podstatou elektroosmózy. Tento pohyb lze zastavit pomocí přetlaku – elektroosmotický tlak.

Reverzní děj k elektroosmóze je potenciální prodění, který vzniká pokud působíme tlakem na kapalnou disperzní fázi v kapiláře. <sup>4,6</sup>

### 3.5. Stabilita koloidních soustav

Koloidní soustava má přebytek povrchové energie, zejména kvůli relativně velkému povrchu částic disperzní fáze. Toto platí převážně pro lyofóbní koloidy, kde jsou malé interakce mezi disperzní fází a disperzním prostředím. Koloidní systém je v metastabilním stavu, což znamená, že je buď ve stavu se zvýšenou povrchovou energií, nebo může po překonání určité energetické bariéry přejít do stavu s nižší povrchovou energií. Tato energetická bariéra se nazývá aktivační energie ( $E_a$ ), po jejím překročení se začnou částice spojovat a dochází k agregaci částic disperzní fáze. Agregace je souhrnný název pro koagulaci a flokulaci. Rozdíl mezi těmito dvěma jevy lze popsat na tzv. křivce interakční energie (obr. 7), kde  $H$  značí vzdálenost částic. Ke koagulaci částic dochází v bodě prvního minima  $M_1$ . Při koagulaci se částice pospojují silnými přitažlivými silami a nelze je zpátky převést do koloidní formy. K flokulaci dochází tehdy, pokud jsou částice od sebe ve vzdálenosti odpovídající sekundárnímu minimu  $M_2$ . V tomto případě jsou částice poutány slabými silami a dají se převést zpět do koloidní formy. Aby byla koloidní soustava stabilní, vzdálenosti částic musí odpovídat bodu, při kterém interakční křivka dosahuje maxima  $P$ . Při této vzdálenosti převažují odpudivé síly nad přitažlivými. <sup>4</sup>



Obrázek 4: (3) Křivka aktivační energie v závislosti na rostoucí vzdálenosti částic  $H$ .  
(1) – křivka odpudivých sil, (2) – křivka přitažlivých sil <sup>4</sup>

### 3.5.1. Stabilizace koloidních soustav

Aby byl systém stabilní, musí tedy převažovat odpudivé síly nad přitažlivými. Přitažlivé síly klesají s šestou mocninou vzdálenosti částic a jsou zapříčiněny van der Waalsovými interakcemi. Bornovy repulze, příčina odpudivých sil, klesají s dvanáctou mocninou vzdálenosti částic a je potřeba je zvýšit pro vytvoření dostatečně velké energetické bariéry, která zabrání agregaci. Toho lze dosáhnout elektrostatickou stabilizací nebo stérickou stabilizací.<sup>4,5</sup>

#### **Elektrostatická stabilizace**

Tento typ stabilizace je založen na stabilizaci elektrickou dvojrůstvou. Pokud se k sobě přiblíží dvě stejně nabitě částice, dojde k prostoupení jejich difúzních vrstev, což zapříčiní zvýšení Gibbsovy energie systému. To se projeví vznikem odpudivých sil mezi částicemi a ty se vlivem Brownova pohybu od sebe vzdálí. Přídavkem elektrolytu lze soustavu destabilizovat a částice pak agregují. Tento jev popisuje teorie DVLO vypracovaná v roce 1940 Deryaginem a Landauem a nezávisle na nich Verweyem a Overbeekem. Přídavek elektrolytu vede ke stlačování elektrické dvojrůstvy a tím se sníží její zeta potenciál. Aby došlo k agregaci částic, musí koncentrace elektrolytu překročit tzv. koagulační práh, který představuje min. koncentraci elektrolytu, která vede k agregaci částic.<sup>4,5</sup>

#### **Stérická stabilizace**

Ke stérické stabilizaci lyofobních koloidních částic se používají lyofilní koloidy. Tento postup stabilizace byl využíván dávnými civilizacemi, kdy k dispergovaným pigmentům ve vodě byly přidávány různé přírodní látky, jako kasein, arabská guma a pod. Lyofilní koloidy, které se vážou adsorpčními silami na povrch částice, vytvoří ochrannou vrstvu. Tato ochranná vrstva pak brání agregaci takto stabilizovaných částic. Pro tyto účely se používají polymery, želatina nebo povrchově aktivní látky (PAL). Přítomnost lyofilních koloidů může vyvolat odpudivé, ale i přitažlivé interakce, proto se musí volit vhodná koncentrace. Špatně zvolená koncentrace může vést k destabilizaci systému a následné agregaci částic.<sup>4,5</sup>



## 4. Koloidní Ag

Kvůli antibakteriálním účinkům se stříbro a jeho sloučeniny využívaly už ve starověkém Řecku nebo Egyptě. V moderní medicíně našlo stříbro uplatnění na počátku 20. století, objevení penicilínu však zapříčinilo rapidní pokles využívání stříbra v této oblasti.<sup>14,15</sup> V 60. letech byl připraven silver (I) sulfadiazine, který je i v současnosti nejpoužívanějším a nejrozšířenějším antibakteriálním prostředkem při léčbě těžkých popálenin.<sup>16</sup> Koloidní stříbro se také používalo spolu s koloidním zlatem při barvení skla a keramiky. Právě přípravou koloidního zlata redukcí z tetrachlorzlatitanu v roce 1956 odstartoval Faraday éru moderní koloidní chemie.<sup>17</sup>

### 4.1. Příprava koloidního Ag

Obecně se při výrobě koloidních soustav používají dispergační nebo kondenzační metody. Kondenzační metody jsou založené na spojování atomů molekul do větších agregátů. Pokud je makroskopická fáze dispergována, jedná se o metody dispergační. Kondenzační metody rozdělujeme na chemické a fyzikálně chemické. Fyzikálně chemické metody jsou založené na změně podmínek systému, zejména tlaku a teploty, nebo změně složení rozpouštědla. Mezi chemické metody patří reakce acidobazické, redoxní, hydrolytické a precipitační. Kondenzační metody lze využít v případě, kdy je dostatek jader k agregaci a vzniká termodynamicky stabilnější systém. Pokud zmenšujeme stupeň disperzity kapalných nebo pevných částic v disperzním prostředí, jedná se o metody dispergační. Tento proces neprobíhá samovolně a je nutné systému dodat energii. K rozkladu částic se používá např. mechanická síla, ultrazvuk, UV – záření, gamma záření nebo laser.<sup>18</sup>

#### 4.1.1. Kondenzační metody

Kondenzační metody přípravy koloidního stříbra jsou převážně založeny na chemické redukcí stříbrných sloučenin. K redukcí těchto sloučenin se používají anorganická a organická redukčních činidla.<sup>19</sup> Používají se jednokrokové nebo dvoukrokové redukční procesy. Při dvoukrokovém procesu se prvním silným redukčním činidlem připraví malé částice, jejichž velikost se po přidání slabšího redukčního činidla zvětší.<sup>15</sup>

### **Příprava koloidního stříbra redukcí anorganickými činidly**

Příprava podle Creightona, Blatchforda a Albrechta spočívá v redukcí  $\text{AgNO}_3$  silným redukčním činidlem  $\text{Na}(\text{BH}_4)$ .<sup>20</sup> Reakcí 1 ml 1M  $\text{AgNO}_3$  s 3 ml ledově vychlazeným 2mM  $\text{Na}(\text{BH}_4)$  lze připravit 5-20 nm velké nanočástice stříbra, které jsou stabilní několik měsíců.<sup>20</sup> Změnou poměrů reaktantů lze změnit velikost nebo povrchový náboj částic. Nanočástice stříbra vyrobené tímto postupem jsou z důvodu absorpce borátu na jejich povrch nevhodné pro některé aplikace.<sup>19</sup> Pokud chceme pomocí  $\text{Na}(\text{BH}_4)$  připravit větší částice, je možné využít postup podle Schneidlera, kdy prvotně malé částice připravené redukcí  $\text{Na}(\text{BH}_4)$  poslouží jako zárodečné centra pro další růst částic, který je iniciován následnou redukcí přídavku stříbrné soli slabým redukčním činidlem – kys. askorbovou.<sup>21</sup> Jako další redukční činidla stříbrné soli se používají např. hydrazin nebo vodík.<sup>22</sup>

### **Příprava koloidního stříbra redukcí organickými činidly**

Lee a Meissel připravili koloidní stříbro pomocí citranu sodného, který patří mezi slabá redukční činidla. Reakcí 500 ml 1 mM  $\text{AgNO}_3$  s 1 % citranem sodným vzniknou nanočástice stříbra o velikost 30-120 nm. Směs je nutno přivést k varu a vařit hodinu.<sup>23</sup> Často využívaný modifikovaný postup podle Tollense spočívá v redukcí amoniakálního komplexního kationtu stříbra  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  redukujícími cukry (tento postup vychází z historického Tollensova postupu pro přípravu stříbrného zrcátka).<sup>18</sup> Jako redukující cukry se používají např. monosacharidy glukosa a galaktosa nebo disacharidy maltosa a laktosa.<sup>15</sup> Volbou redukujícího cukru a změnami koncentrace amoniaku lze kontrolovat velikost výsledných částic.<sup>24</sup> Přítomnost surfaktantů jako jsou SDS (dodecylsulfát sodný) nebo CTAC (cetyl triamonium chlorid) vyvolá změny ve velikosti, polydisperzitě částic a hodnotě zeta potenciálu, což se projeví změnou jejich stability.<sup>25</sup>

Jako další redukční činidlo se používá hydroxylamin, kdy při redukcí dusičnanu stříbrného vznikají nanočástice stříbra, které jsou velice vhodné pro SERS (Surface Enhanced Raman Spectroscopy).<sup>26</sup>

#### 4.1.2. Dispergační metody

##### **Laserová ablace**

Tato metoda je založena na rozkladu makroskopického Ag materiálů (folie) a lze jí připravit stabilní a velice čisté koloidní Ag bez vedlejších produktů ve vodné nebo organické fázi. Takto připravené Ag je stabilní a není potřeba přidávat další látky pro stabilizaci, což je velkou výhodou oproti ostatním metodám.<sup>18</sup> Z těchto důvodů je Laserová ablace velice často používaná pro přípravu částic pro SERS, kde se dá použít Ag v disperzním prostředí ale také zbylá stříbrná folie.<sup>20,27</sup> Připravené částice mají rozměr v řádech desítek nm. Velikost částic lze ovlivnit intenzitou nebo vlnovou délkou používaného laseru.<sup>28,29</sup> Významnou roli ve výsledné polydisperzitě a tvaru částic hraje také délka pulsu laseru, kdy se zkracující se délkou pulsu se zmenšuje polydisperzita částic.<sup>30</sup> Velikost částic je také ovlivněna přítomností surfaktantů. Např. za přítomnosti SDC (citrát trisodný dihydrát) je možné připravit částice s velikostí 9 nm nebo v roztoku PVA (polyvinyl alkohol) vznikají částice s velikostí 7 nm.<sup>31</sup>

#### 4.2. Využití koloidního Ag

Nanočástice stříbra nacházejí využití v mnoha oborech díky jejich specifickým fyzikálně – chemickým vlastnostem, které se liší od částic makroskopických rozměrů. Díky specifickým optickým vlastnostem se používají při výrobě citlivých biosenzorů, nebo nacházejí využití v analytické chemii, kde se používají jako substrát pro velice citlivou metodu SERS. Díky svému relativně velkému povrchu se nanočástice stříbra ukázaly jako velice účinné katalyzátory. V neposlední řadě se koloidní stříbro využívá pro svoje antibakteriální účinky. Tyto antibakteriální účinky jsou v poslední době intenzivně zkoumány, převážně kvůli stále se zvětšující resistenci mikroorganismů na antibiotika.<sup>15</sup>

##### 4.2.1. Využití spojené se specifickým optickými vlastnostmi

Většina aplikací založených na optických vlastnostech nanočástic stříbra využívá lokalizované povrchového plazmonové rezonance LSPR. Lokalizovaná plazmonová

rezonance je excitována při interakci elektromagnetického záření s částicí. <sup>2</sup> To se projeví výrazným absorpčním maximem, které je závislé na tvaru, velikosti, dielektrických vlastnostech prostředí a vzájemné interakci mezi nanočásticemi. Toho lze využít při konstrukci malých, levných a velice účinných chemických/biologických senzorů, které reagují velice citlivě na změnu chemického okolí. Tato změna se projeví posunem nebo změnou tvaru charakteristického absorpčního maxima. Tento typ senzorů nachází využití v monitoringu životního prostředí, biotechnologiích, lékařské diagnostice, analýze potravin a analýze drog. <sup>1</sup>

Příkladem takového senzoru je soubor nanočástic stříbra trojúhelníkového tvaru. Tento typ senzoru je připravován metodou NSL (nanosférická litografie) a je citlivý na protein lektin. Pomocí NSL se připraví nanočástice na skle, které jsou 50 nm vysoké a 100 nm široké. Na takto připravenou vrstvu se následně naváže manóza. Takto manózou funkcionalizovaný senzor vykazuje absorpční maximum při  $\lambda_{\max}$  662,4 nm. Pokud senzor přijde do styku s lektinem, vytvoří se silná vazba lektin – manóza a absorpční maximum se posune k delším vlnovým délkám a  $\lambda_{\max}$  pak vykazuje hodnotu 670 nm. Tento posun způsobí již  $\mu\text{M}$  koncentrace lektinu. <sup>1</sup>

LSPR nanočástic stříbra způsobuje zvýšení elektromagnetického pole v okolí částic. Tento jev je podstatou SERS, kdy získáme silně zesílený Ramanův signál z molekul, které jsou navázány na nanometrické kovové struktury. <sup>2</sup> Bylo zjištěno, že pro tyto účely jsou nejvíce vhodné ušlechtilé kovy (Ag, Au, Cu) a nejčastěji používaným kovem je právě stříbro. Povrchem zesílená Ramanova spektroskopie je vysoce účinná vibrační spektroskopická technika, která umožňuje detekci stopových množství analytu. První pozorování pyrimidinu Ramanovou spektroskopií na stříbrném zdrsňeném povrchu proběhlo již v roce 1974. SERS nachází uplatnění v odvětvích jako Spektroelektrochemie (zkoumání chování molekul v různých oxidačních stavech), toxikologie (detekce toxických průmyslových molekul, chemických bojových látek), materiálová chemie, biochemie a pod. <sup>32</sup>

Pokud použijeme laser s vhodnou vlnovou délkou, může dojít k rezonanci, která ještě dodatečně signál zesílí, tento jev je podstatou povrchem zesílené rezonanční Ramanovy spektrometrie (SERRS). <sup>17</sup>

Pro zesílení Ramanova signálu se stříbro používá ve formě koloidního roztoku nebo se připravují vrstvy nanočástic Ag na pevném substrátu. Využívání nanočástic Ag na pevných substrátech pro SERS se jeví jako výhodnější oproti používání klasických koloidních roztoků Ag. <sup>33</sup> Aby koloidní roztoky zesilovaly Ramanův signál, je většinou potřebná agregace částic, kterou je možné vyvolat přidáním agregačního činidla. <sup>34</sup> Takto upravené koloidní roztoky vykazují velké zesílení Ramanova signálu. Problém je ovšem v reprodukovatelnosti měření,

protože koloidní roztoky Ag mají tendenci agregovat spontánně po přidání analytu. Tento problém nenastává u nanočástic Ag na pevném substrátu, které vykazují mnohem větší stabilitu a dobrou reprodukovatelnost měření.<sup>33</sup>

Intenzita zesílení Ramanova signálu závisí na tvaru, velikosti a homogenitě rozložení nanočástic stříbra na substrátu. Při výrobě vrstev nanočástic stříbra je kladen velký důraz zejména na homogenitu rozložení částic na substrátu. Velice homogenní vrstvy lze připravit např. pomocí elektronové litografie.<sup>35</sup> Mnohem levnější a neméně účinnou metodou pro přípravu homogenních a uniformních SERS aktivních vrstev je klastrová depozice.<sup>36</sup> V dnešní době dosahuje SERS detekčních limitů až  $10^{-16}$  M. Takového zesílení bylo dosaženo právě na substrátu připraveném pomocí klastrové depozice. Takto připravené vrstvy umožnily detekovat  $10^{-16}$  M R6G (rhodamin 6G).<sup>37</sup>

Při tvorbě SERS aktivních Ag vrstev také záleží na typu substrátu. Např. vrstvy nanočástic Ag na skleněném substrátu zesilují Ramanův signál více než vrstvy nanočástic Ag na křemičitém substrátu. Tyto dvě vrstvy připravené stejným způsobem (klastrová depozice) se liší v drsnosti, homogenosti a také nanočástice mají rozdílnou polydisperzitu.<sup>36</sup>

#### 4.2.2. Využití spojené s katalytickými účinky

Jako katalyzátor se koloidní stříbro využívá díky svému relativně velkému povrchu a s tím spojenou velkou povrchovou energií. Jako běžný katalyzátor se používá při redukci nitrosloučenin nebo oxidaci ethylenu na ethylenoxid.<sup>38,39</sup> Protože redoxní potenciál závisí na velikosti částic, lze změnou velikosti kontrolovat katalytické účinky.<sup>19</sup>

#### 4.2.3. Využití díky antibakteriální aktivitě

Jak již bylo zmíněno výše, v současnosti se stále zvyšuje rezistence bakterií na antibiotika.<sup>40</sup> Tento fenomén je jedním z hlavních důvodů, proč jsou antibakteriální účinky stříbra intenzivně studovány. Koloidní a iontové stříbro inhibuje růst bakterií a může vést až k zabití bakterie. Mechanismus děje působení není přesně znám, ale předpokládá se, že se částice navážou na povrch buněčné stěny a tím omezí její propustnost a respiraci. Menší částice s relativně větším povrchem vykazují větší antibakteriální aktivitu než větší částice,

kteře mají relativně menší povrch. Např. pro částice připravené redukcí  $\text{AgNO}_3$  pomocí maltosy o velikosti 25 byl zjištěny hodnoty MIC (minimální inhibiční koncentrace) pro bakterii *E. Coli* 3,38  $\mu\text{g/ml}$ , oproti tomu pro částice připravené redukcí glukózou s velikostí 44nm byly zjištěny hodnoty MIC 27  $\mu\text{g/ml}$  pro stejnou bakterii.<sup>11</sup> Antibakteriální aktivita je také ovlivněna tvarem částic. Například trojúhelníkové částice vykazují větší antibakteriální aktivitu, než sférické částice se stejně velkým povrchem.<sup>33</sup> Výsledná antibakteriální aktivita je také ovlivněna přítomností povrchově aktivních látek.<sup>14</sup>

Nanočástice stříbra se již běžně používají v medicíně, např. k dezinfekci chirurgických nástrojů, úpravě povrchů endoprotéz a umělých srdečních chlopní.<sup>14</sup> V posledních letech byly také vyvinuty aplikace nanočástic stříbra v životním prostředí, např. filtry z aktivovaných uhlíkových vláken, které se běžně používají k odstranění polutantů ze vzduchu, po modifikaci nanočásticemi stříbra vykazují antibakteriální účinky. Koloidní stříbro také nachází potencionální využití pro zlepšení mikrobiální kvality vody.<sup>32</sup>

## 5. Plazma

Plazma se charakterizuje jako částečně ionizovaný plyn obsahující neutrální částice, ekvivalentní množství negativních elektronů a kladných iontů. Výjimku tvoří ionizované elektronegativní plyny, které obsahují záporné ionty. Plazma se vytvoří, pokud dodáme neutrálnímu plynu energii. Plazma generována pomocí elektrického nebo elektromagnetického pole je označována jako elektrický výboj. Existuje mnoho druhů plazmy, které jsou generovány za různých podmínek. Při generaci plazmy je nejdůležitější tlak plynu. Čím je vyšší tlak plynu, tím jsou vyšší koncentrace částic, frekvence srážek částic a větší pravděpodobnost energetické rovnováhy. Při vysokých tlacích se tedy generuje tepelně rovnovážná plazma, kdy mají všechny částice stejnou teplotu včetně neutrálního plynu, takový typ plazmy se označuje jako termální (horká) plazma. Příkladem termální plazmy je jádro Slunce, které dosahuje teplot v řádech  $10^7\text{K}$ . Vysokých teplot termální plazmy se využívá např. při svařování pomocí elektrického oblouku nebo v metalurgii. Pro většinu aplikací je nutné, aby plazma měla teplotu pod 1000 K nebo teplotu blízkou pokojové teplotě, aby nedocházelo k poškození materiálů, který je plazmou upravován. Takový typ plazmy je možné generovat při nízkém tlaku plynu, kdy vzniká plazma, která není v tepelné

rovnováže – tzv. studená plazma. Tepelná rovnováha v takovém případě nemůže nastat, protože při nízkém tlaku není v plynu dostatečně velká frekvence kolizí částic. Při generaci studené plazmy je nutná přítomnost vakua, což vyžaduje drahé vakuové systémy u přístrojů na generaci plazmy. Z těchto důvodů byla v posledních dvaceti letech intenzivně studována tzv. studená atmosférická plazma, která se generuje za atmosférického tlaku, a přístroje na generaci tohoto typu plazmy jsou mnohem levnější. Studená atmosférická plazma je schopna u mnoha aplikací nahradit klasickou studenou plazmu, a proto je stále častěji využívána a studována.<sup>3</sup>

## 5.1. Generace plazmy

Vlastnosti plazmy a její energie závisí na typu dodané energie a druhu plynu. Je možné použít jakýkoliv druh energie, např. gama záření, UV záření, radioaktivní záření, elektrická energie, termální energie. Nejčastěji se však používá elektrické nebo elektromagnetické pole.

Pokud generujeme plazmu pomocí elektrického pole, vzniká tzv. gas discharge plasma. Rozklad plynu v elektrickém poli mezi kladnou anodou a zápornou katodou popisuje Townsendova teorie. V této teorii se vyskytují dva Townsendovy koeficienty  $\alpha$  a  $\gamma$ , kdy  $\alpha$  představuje pravděpodobnost srážky elektronu, který je emitován z katody s neutrální částicí plynu. Tato srážka vede k tvorbě iontu a dalšího elektronu. Celková produkce iontů v elektrodovém systému ze vzdálenosti  $d$  je vyjádřena vztahem  $[\exp(\alpha d) - 1]$ . Pozitivní ionty jsou přitahovány ke katodě, pravděpodobnost že nárazem vytvoří sekundární elektron je vyjádřena koeficientem  $\gamma$ . Nové elektrony tedy mohou být generovány jedním vstupním elektronem. To lze vyjádřit bilanční rovnicí pro stabilní ionizaci:<sup>3</sup>

$$\gamma[\exp(\alpha d) - 1] = 1$$

Koeficient  $\alpha$  je závislý na tlaku plynu. Koeficient  $\gamma$ , nazývaný také elektronový sekundárně emisní koeficient, závisí na druhu plynu, materiálu a teplotě katody.

Podmínky pro ionizaci různých plynů studoval Paschen. Výsledkem je tzv. Paschenova křivka, která popisuje vztah mezi použitým napětím, vzdáleností mezi elektrodami a tlakem plynu.<sup>3</sup>

V jednoduchých DC systémech (stejnoseměrné napětí) při vysokém tlaku je možné vytvořit pouze termální plazmu. Pokud při vysokých tlacích chceme vytvořit studenou plazmu, je nutné použít AC (střídavé napětí). Při použití střídavého napětí je možno pumpovat energii selektivně do elektronů díky rozdílným pohyblivostem elektronů a iontů.

Pro ionizaci plynu je možné použít elektromagnetické pole. Při tomto typu ionizace není nutné použít elektrody a vznikají tzv. bezelektrodové výboje.<sup>3</sup>

Při atmosférickém tlaku se ve vysokonapěťových systémech s elektrodami, které jsou od sebe vzdálené víc než několik milimetrů, často objevují nežádoucí lokální výboje, tzv. arc streamers. Tento jev je častější u molekulových plynů. Tyto lokální výboje způsobí neuniformnost plazmy a také mohou poškodit ošetřovaný materiál. Je tedy nutné generovat plazmu bez těchto lokálních výbojů. To je možné několika způsoby, např. použitím krátkopulzního DC napětí, vysokofrekvenčního AC napětí, použitím dielektrické bariéry na AC elektrodách ( Dielektrický bariérový výboj,) nebo zesílením toku plynu.<sup>3</sup>

### 5.1.1. Generace studené atmosférické plazmy

První aparatura na generování studené atmosférické plazmy byla vyvinuta už v 19. století W. Von Siemensem k produkci ozónu. Hodnoty hustoty studené atmosférické plazmy, které závisí na typu zdroje, typu plynu a energii, se pohybují v rozmezí  $10^{11} - 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Plazma v atmosférickém tlaku obsahuje zhruba 0,1% hustoty neutrálních částic. Největší hustota plazmy  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  byla naměřena u generace pomocí mikrovln o výkonu 4 kW v He. Teplota plazmy se pohybuje v jednotkách  $10^3 \text{ K}$ .<sup>3</sup>

#### **Generace pomocí mikrovln ( $\mu\text{W}$ ) a radiových vln (RF)**

Při generaci plazmy pomocí mikrovln a RF je velkou nevýhodou energetická náročnost. Mikrovlnné záření se často využívá jako zdroj energie u plazmových trysek. Typická plazmová tryska má mikrovlnný nebo RF zdroj a dielektrickou bariéru na jedné nebo obou elektrodách. Jedná se tedy o uspořádání dielektrického bariérového výboje (DBD). Toto uspořádání velice dobře potlačuje tzv. arc streamers při použití molekulových plynů. RF a mikrovlnné záření lze kombinovat, takový typ uspořádání je např. u hybridní aparatury typu H-HEAD napájených DC napětím (aktivovaný výboj hybridní dutou elektrodou). energii plazmy je možno korigovat jak mikrovlnným, tak RF zářením, nebo parametry duté katody.

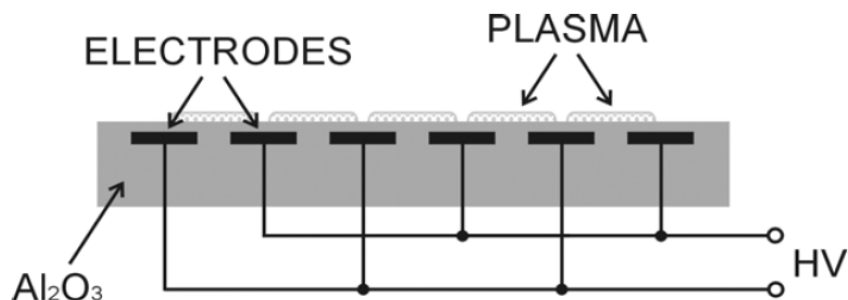


H-HEAD systémy umožňují tvorbu až 18 cm dlouhých plazmových sloupců i při nízkých průtocích atomárních plynů.<sup>3</sup>

### Generace pomocí dielektrického bariérového výboje (DBD)

Tento typ plazmy je generován pomocí mikrovýbojů generovaných dutou katodou, které vznikají pomocí DC zdrojů nebo RF záření. Malé jednotky studené plazmy jsou uspořádány do souborů nebo integrovaných in-line systémů, které umožňují ošetření velké plochy planárních materiálů. Duté katody jsou umístěny blízko sebe a individuální plazmové jednotky mohou interagovat.<sup>3</sup>

Často se používaná modifikovaná DBD metoda, kdy se tvoří plazma pomocí difúzního koplanárního povrchového bariérového výboje (DCSBD). Pomocí DCSBD je možné vytvořit tenkou vrstvu makroskopicky homogenní plazmy. V keramické desce z 96 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  je 0,5 mm pod povrch zapuštěno 15 párů stříbrných elektrod. Tyto 220 mm dlouhé 2 mm široké elektrody jsou od sebe vzdáleny 0,4 mm a jsou napájeny 14 kV napětím. Ke generaci plazmy lze použít okolní vzduch a není potřeba přidavek drahých plynů, např. He.



Obrázek 5: Schéma elektrodového systému u DCSBD .<sup>41</sup>

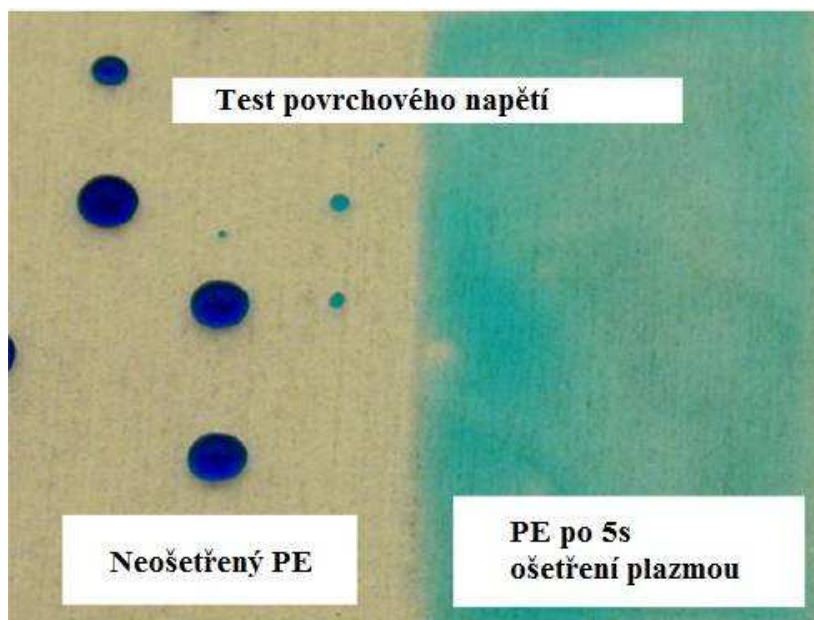
Po přivedení napětí na elektrody se na keramické desce začne generovat 0,3 mm tenká vrstva plazmy. Se zvětšujícím napětím se zvyšuje homogenita této vrstvy, což je výhodou oproti klasické plazmě generované DBD, kdy dochází se zvyšováním napětí k tvorbě tzv. arc streamers.<sup>41</sup>

### 5.1.2. Využití studené atmosférické plazmy

Plazma nachází největší uplatnění v povrchové chemii při depozici filmů a úpravě povrchů. Protože teplota studené atmosférické plazmy se podle typu pohybuje v rozmezí 20 – 1000 °C, nachází plazma široké využití. Základní aplikace v povrchové chemii se dělí na ošetření povrchu (čištění, aktivace, pasivace) a depozici filmů. Studená plazma se také využívá čím dál tím častěji v medicíně.<sup>42</sup>

#### Čištění a aktivace povrchu

Aktivace povrchu je jedna z nejstarších aplikací studené atmosférické plazmy. Při ošetření substrátu plazmou dochází k aktivaci jeho povrchu a to tak, že vlivem účinku plazmy dojde ke zvýšení povrchové energie. Se zvýšením povrchové energie souvisí zmenšení kontaktního úhlu. Tento jev se projeví lepší adhezí vrstev (filmů) na povrch substrátu.<sup>3</sup> Např. ošetření PE (polyetylen) Ne plazmou generované pomocí duté elektrody po dobu 3 s má za následek zvýšení povrchové energie z původních 34 mN/m na 56 nN/m.<sup>43</sup>



Obrázek 6: Test povrchového napětí PE (namočení PE v inkoustu).<sup>43</sup>

V posledních desíti letech se intenzivně rozvíjí metoda DCSBD, která se používá pro vysokorychlostní on-line aktivaci substrátů jako je sklo, papír, plasty, nebo dřevo. Velikou výhodou je možnost rychlého oplazmování velké plochy materiálu. Díky robustnosti je možné tuto metodu používat v zaprášeném průmyslovém prostředí.<sup>44</sup> Plazma generována pomocí DCSBD se také používá k aktivaci textilních vláken, např. 30  $\mu\text{m}$  PP (polypropylen) vláken, která jsou velice citlivá na teplotu a je nutné při ošetření nepřekročit 100 °C. Plazma rapidně zvyšuje hydrofilní vlastnosti těchto PP vláken a ta se pak používají v oblasti hygieny např. jako absorbční materiál pro ženské hygienické potřeby, pleny, nebo chirurgické pleny.<sup>41</sup> Pro tyto účely byla sestrojena velice účinná linka, která je schopná aktivovat (hydrofilizovat) PP textilie rychlostí až 300 m/min s extrémně nízkou spotřebou energie.<sup>42</sup> DCSBD se také využívá při aktivaci skleněných povrchů, kdy se zvyšují hydrofilní vlastnosti skla vlivem zvyšující se koncentrací  $\text{OH}^-$  skupin na povrchu v kombinaci s dekontaminací uhlovodíků, které se na povrch vážou ze vzduchu.<sup>45</sup> Na takto aktivovaný skleněný substrát se podařily jednoduchou metodou připravit vrstvy nanočástic stříbra bez dalších chemických úprav substrátu.<sup>46</sup>

DCSBD se dá použít také při čištění např. skleněných povrchů. V běžných podmínkách se na sklo vážou uhlovodíky a prachové částice. Tyto kontaminace potom snižují adhezní vlastnosti těchto materiálů a je tak obtížnější depozice látek na tyto povrchy. Je proto nezbytné tyto povrchy před použitím pro depozici filmů čistit. Pro zbavení prachových částic se běžně používá sonifikace nebo vymývání v organických rozpouštědlech (aceton, isopropylalkohol). Pro dekontaminaci uhlovodíků na povrchu substrátu se pak používá ozón, UV – záření, nebo nejčastěji silné kyseliny a báze. Zejména používání agresivních a toxických látek pro čištění je velmi nevýhodné pro životní prostředí a bezpečnost práce. Použití DCSBD plazmy pro čištění skla se jeví jako velice vhodná, enviromentálně šetrná, bezpečná a levná alternativa oproti konvenčním metodám.<sup>47</sup>

### **Depozice filmů**

Protože studená atmosférická plazma obsahuje ionty s nízkou energií, je možné ji použít pro vylepšení chemické depozice z plynné fáze (CVD). Plazmou zesílená depozice z plynné fáze (PECVD) je založena na depozici různých filmů z prekurzorů rozptýlených v primárně v He.

Pro výrobu uhlíkových vrstev podobných diamantu (DLC) na skle lze použít PECVD, kde se jako zdroj plazmy používá RF s prekurzorem uhlíku  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ . Tyto DLC mají

specifické vlastnosti jako extrémní tvrdost, transparentnost, odolnost vůči broušení a chemickou inertnost. Díky těmto specifickým vlastnostem se DLC využívá při tvorbě ochranných vrstev.<sup>48</sup>

PECVD lze využít i pro přípravu uhlíkových nanotrubiček (CNTs) na různých substrátech. CNTs se dají připravit např. na Si/SO<sub>2</sub> vlákna (300nm), které jsou pokryté 10 nm silnou vrstvou Fe, které slouží jako katalyzátor. Jako prekurzor uhlíku se používá C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> v He plazmě generované pomocí RF plazmové trysky. Před samotnou depozicí je nutné substrát zahřát na 760 °C. Při této teplotě se začnou z Fe vrstvy tvořit Fe nanočástice, které jsou potřebné pro katalýzu růstu CNTs. Takto lze připravit 267 μm dlouhé CNTs s rychlostí růstu 89 μm/min. Takto připravené CNTs nacházejí využití např. v mikroelektronice.<sup>49</sup>

Pomocí PECVD lze také připravit uhlíkové hydrogenované křemičité nanokrystalické vrstvy (nc-Si:H). Jako zdroj plazmy se využívá RF. Prekurzory pro tvorbu nc-Si:H jsou SiH<sub>4</sub> a H<sub>2</sub>. Tyto vrstvy jsou v posledních deseti letech velice intenzivně studovány a využívají se v opto – elektronických zařízeních, jako jsou solární panely, tenké transistory, nebo při tvorbě senzorů.<sup>50</sup>

Pomocí Rf generované plazmy se již deset let úspěšně připravují supravodivé vrstvy. Např. pomocí DECVD byly připraveny vrstvy Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> na MgO substrátu. Tyto vrstvy se připravují z vodného aerosolu složeného z Bi, Sr, Ca a Cu v O<sub>2</sub>, který zde má funkci jako nosný plyn. Studená atmosférická plazma je zde využívána pro svou nízkou teplotu, protože při této depozici se nesmí přesáhnout teplota 150 °C.<sup>51</sup>

## **Aplikace v medicíně**

V současnosti se velice intenzivně studuje použití studené atmosférické plazmy při léčbě rakoviny. Běžné metody při léčbě rakoviny zahrnující chemoterapii nebo chirurgické odstranění tkáně, které jsou doprovázeny rozsáhlými vedlejšími efekty, mohou být nahrazeny ošetřením plazmou. Bylo prokázáno, že plazma, generována pomocí DBD, způsobuje apoptózu např. buněk melanomu, a to bez jakéhokoliv poškození okolní tkáně.<sup>52</sup>

Mezi velké výhody použití studené atmosférické plazmy patří vyhnutí se toxickým a alergickým reakcím, samosterilizace, bezbolestnost, možnost ošetření nehomogenních ploch a možnost ošetření tepelně citlivých míst.<sup>53</sup>

Protože mají ionizované plyny antibakteriální účinky, používá se plazma pro dezinfekci sterilních materiálů a živé tkáně. Mechanismus zabíjení bakterií není přesně známý, ale předpokládá se kombinace účinků UV-záření, volných radikálů a samotný účinek

plazmy na buňky (poškození buněčné membrány a DNA).<sup>53</sup> Testy toxicity plazmy na savčí buňky prokázaly, že doba a výkon působení plazmy, dostatečné pro zabití bakterií, neovlivňuje buňky savčí.<sup>54</sup> Plazma má taky pozitivní účinky na hojení zranění, kdy sterilizuje ránu a taky působí přímo na dermální a epidermální buňky.<sup>53</sup>

Studená atmosférická plazma se také používá při bělení zubů. Plazma zvyšuje efekt bělení pomocí peroxidu vodíku tím, že zvyšuje koncentraci OH radikálů. Zub se dá pomocí plazmové trysky ošetřit zevnitř, kdy se plazma zavádí dovnitř korunky. Tato metoda nachází potenciální využití při bělení např. mrtvých zubů.<sup>55</sup> Použití plazmy pro čištění je mnohem šetrnější pro životní prostředí a také levnější.

## **Experimentální část**

## **6. Průběh experimentální práce**

### **6.1. Použité chemikálie a materiál**

#### **Chemikálie pro přípravu koloidního Ag**

- dusičnan stříbrný (p.a., Tamsa)
- amoniak (p.a., vodný roztok, min 25% (v/v), Lachema)
- hydroxid sodný (p.a., Lachner)
- D (+) - maltosa monohydrát (99+%, Riedel-de-Haën)
- hydroxylamin (p. a., Lachner)
- citran sodný dihydrát (p. a., Lachner)
- citran draselný (p.a. Lachema)
- hydrazin monohydrát (sigma – aldrich)

#### **Chemikálie pro čištění substrátu**

- peroxid vodíku (p.a., vodný roztok min. 30% (v/v), Penta)
- kyselina sírová (p. a., vodný roztok min. 96 % (v/v), Penta)
- isopropylalkohol ( 98 % (v/v), Lachema)

#### **Substrát pro přípravu vrstev**

- skleněné mikroskopické podložní sklo

#### **Chemikálie pro SERS**

- adenin ( 99+% Sigma – aldrich)

## 6.2. Příprava koloidního Ag

### Příprava redukcí maltózou

Disperze koloidního stříbra byla připravena pomocí modifikované Tollensovy redukční metody. V následujícím pořadí byly smíchány tyto roztoky:

- 250 ml AgNO<sub>3</sub> (c = 4x10<sup>-3</sup> mol/l)
- 250 ml NH<sub>3</sub> (c = 0,02 mol/l),
- 250 ml NaOH (c = 0,0384 mol/l)
- 250 ml Maltózy (c = 4x10<sup>-2</sup> mol/l)

Touto reakcí bylo připraveno 1000 ml zásobní disperze koloidního Ag o koncentraci 108 mg/l. K míchání bylo použito mechanické míchadlo.

### Příprava redukcí citranem sodným

byl navržen Lee a Meislerem.<sup>27</sup> Pro přípravu 255 ml zásobní disperze se nejprve přivede k varu roztok 250 ml AgNO<sub>3</sub> (c = 1x10<sup>-3</sup> mol/l) a poté se k tomuto roztoku přidá 5 ml 1 % citranu sodného. Vzniklá směs se za stálého míchání mechanickým míchadlem vaří 1 hodinu. Nene ja to spocital blbe, vazil jsem 45 mg na 250 ml....

### Příprava redukcí hydrazinem

Tento postup spočívá v redukcí stříbrného komplexního kationtu [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, hydrazinem. Takto připravené koloidní stříbro není stabilní a je nutná stabilizace pomocí citranu draselného. Pro přípravu 100 ml zásobní disperze byly v následujícím pořadí smíchány tyto roztoky:

- 20 ml AgNO<sub>3</sub> (c = 5x10<sup>-3</sup> mol/l)
- 5 ml NH<sub>3</sub> (c = 0,1 mol/l)
- 44 ml H<sub>2</sub>O
- 12 ml citranu K (w = 1% m/m)
- 20 ml hydrazinu (c = 5x10<sup>-2</sup> mol/l)



### **Příprava redukci hydroxylaminem**

Tento postup spočívá v redukci stříbrného komplexního kationtu  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ , hydroxylaminem. Opět jako v případě koloidního stříbra připraveného redukcí hydrazinem je nutná stabilizace citranem draselným. Pro přípravu 200 ml zásobní disperze byly v následujícím pořadí smíchány tyto roztoky:

- 20 ml  $\text{AgNO}_3$  ( $c = 5 \times 10^{-3}$  mol/l)
- 1 ml  $\text{NH}_3$  ( $c = 2,5 \times 10^{-1}$  mol/l)
- 55 ml  $\text{H}_2\text{O}$
- 4 ml citranu K ( $w = 1\%$  m/m)
- 10 ml NaOH ( $3,8 \times 10^{-2}$  mol/l)
- 10 ml hydroxylaminu ( $c = 2 \times 10^{-2}$  mol/l)

### **Charakterizace připraveného koloidního Ag**

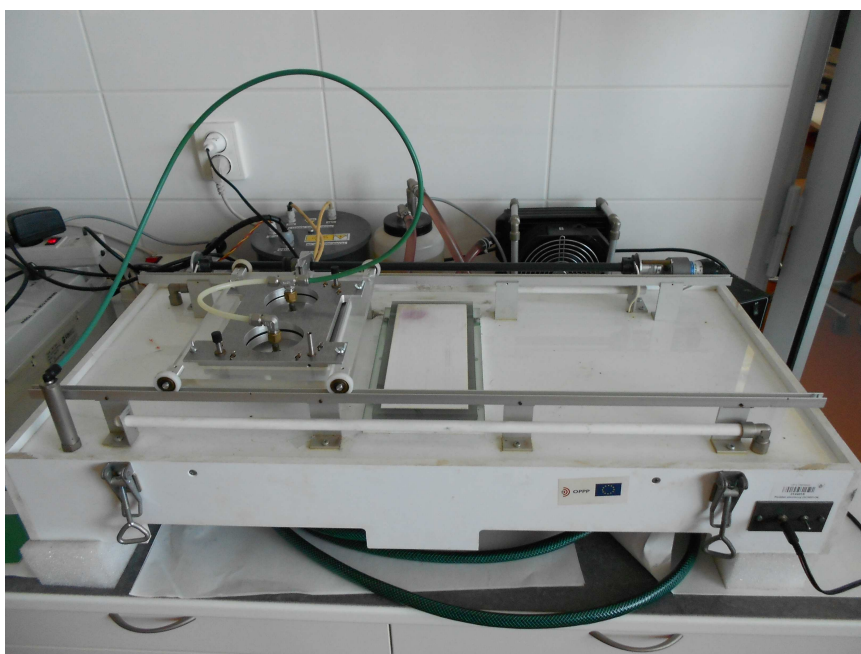
Výsledná průměrná velikost částic byla změřena metodou DLS na přístroji 90 plus particle size analyzer (Brookhaven, USA). Kontrolní UV - VIS spektra byla změřena na spektrometru Specord S 600 Analytic Jena (Germany).

### **6.3. Čištění substrátu pro přípravu vrstev**

Mikroskopická podložní sklíčka (dále jen sklíčka) byla nejprve vyčištěna saponátem a poté umyta v destilované vodě. Následně byl připraven roztok tzv. piranha solution, který se skládá z kyseliny sírové a peroxidu vodíku v poměru 7 : 3. Sklíčka se ponořila do roztoku piranha solution na dobu 15 min, poté se vytáhla a opláchla v destilované vodě. V dalším kroku byla sklíčka ponořena do isopropylalkoholu a vystavena ultrazvuku po dobu 10 min. Poté se sklíčka opět opláchla destilovanou vodou. Na závěr se sklíčka nechala vysušit v sušárně po dobu 20 min. Takto vyčištěná sklíčka byla připravena pro ošetření plazmou a následnou přípravu vrstev.

## 6.4. Ošetření substrátu studenou plazmou

Skříčka byla ošetřena studenou atmosférickou plazmou generovanou pomocí plazmochemického generátoru DCSBD s lineárním posunem. Aparatura na generaci DCSBD plazmy se skládá z 38 paralelních stříbrných elektrod, které jsou zapuštěny 0,5 mm pod povrchem keramické desky (96 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Výboj je napájen střídavým napětím o frekvenci 14 kHz pomocí generátoru vysokého napětí LIFETECH VF 700. Výkon generátoru lze měnit v rozmezí 50 – 400 W. Po připojení napětí na elektrody se začne generovat na keramické desce vrstva plazmy o rozměrech 200 x 80 mm a tloušťce 0,5 mm. Vzorky je možné pomocí vakuové přísavky přichytit na posuvný držák, který se pohybuje nad keramickou deskou.



Obr. 7: plazmochemický generátor DCSBD s lineárním posunem

Účinek plazmy se dá ovlivnit nastavením rychlosti pohybu posuvného držáku nad vrstvou plazmy a také výškou substrátu nad keramickou deskou. Rychlost posuvu držáku nad keramickou deskou lze korigovat pomocí změny napětí zdroje, na který je posuvný držák napojen. Max. použitelné napětí je 24 V, což odpovídá době 3 s oplazmování substrátu, proto nemohly být prováděny experimenty s časem oplazmování menší než 3 s.

**Tab. 2: Přepočtení napětí zdroje pro posuvný držák na dobu oplazmování substrátu.**

| Napětí (V) | Doba oplazmování (s) |
|------------|----------------------|
| 24 V       | 3 s                  |
| 18 V       | 4 s                  |
| 14,5 V     | 5 s                  |
| 12 V       | 6 s                  |
| 10,5 V     | 7 s                  |
| 9 V        | 8 s                  |
| 8 V        | 9 s                  |
| 7,2 V      | 10 s                 |

Výšku posuvného držáku nad keramickou deskou lze podle potřeb měnit. Efektivní výška substrátu nad plazmou je 0,3 mm. Pro optimalizaci doby oplazmování a výkonu plazmy byla sklíčka ošetřena plazmou po dobu 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 a 10 s při výkonu 350 W. Pro optimalizaci vhodného výkonu generátoru byla sklíčka oplazmována plazmou generovanou výkonem 150 – 400 W, při době oplazmování 4 s. Pokud máme napětí generátoru menší jak 150 W, nevytvoří se dostatečně homogenní plazma, z toho důvodu nebyl zkoumán účinek plazmy na substrát při hodnotách výkonu menších jak 150 W.

Poté byl změřen dynamický kontaktní úhel plazmou ošetřených sklíček a z naměřených hodnot byla určena ideální doba oplazmování a ideální výkon generátoru v závislosti na velikosti dynamického kontaktního úhlu. Dynamické kontaktní úhly byly měřeny na přístroji Cahn DCA – 315.

## **6.5. Příprava vrstev nanočástic Ag na plazmou ošetřeném substrátu**

### **6.5.1. Příprava vrstev metodou spin coatingu**

Vrstvy nanočástic stříbra byly připravované pomocí Spin coateru SPIN150 Spin Coater Polos. Sklíčko ošetřené studenou plazmou po dobu 4 s a výkonem generátoru 350 W bylo položeno na vakuovou přísavku umístěnou ve středu přístroje. Na substrát se

odpipetovalo 300  $\mu$ l koloidního stříbra. Zkoumala se homogenost výsledných vrstev na substrátu při různých otáčkách spin coateru a různé době procesu. Zrychlení spin coateru bylo ve všech experimentech konstantní (1000 RPM/sec)

Po skončení procesu byla sklíčka ihned umístěna do sušárny vyhřáté na 70 °C. Pro přípravu vícenásobných vrstev byl celý proces opakován, včetně ošetření studenou plazmou.

### 6.5.2. Příprava vrstev metodou ponoření do disperze koloidního Ag

Tato metoda spočívá v ponoření substrátu ošetřeného studenou plazmou do disperze koloidního Ag. Sklíčka byla ošetřena studenou plazmou při výkonu 350 W. Doba ošetření byla 4 s. Plazmou ošetřené sklíčko se ponořilo do 200 ml disperze koloidního Ag a po 10 s se vytáhlo. Ihned po vytáhnutí z roztoku se sklíčko nechalo sušit v sušárně vyhřáté na 70 °C po dobu 10 min. Pro vytvoření vícenásobných vrstev se proces opakoval (jednotlivé vrstvy byly před přípravou další vrstvy vždy znovu ošetřeny studenou plazmou).

### 6.5.3. Příprava vícenásobných vrstev metodou kombinující spin coating a metodu ponoření

Na sklíčkách ošetřených studenou plazmou je první vrstva připravená pomocí spin coateru při již optimalizovaných podmínkách. Po skončení procesu byla sklíčka vysušena v sušárně při 70 °C po dobu 10 min. Poté byla znovu ošetřena studenou plazmou po dobu 4 s při výkonu 350 W. Poté byly připraveny další vrstvy (1 – 4) pomocí metody ponoření sklíčka do disperze koloidního Ag. Po přípravě každé vrstvy se sklíčka opět sušila v sušárně při 70 °C po dobu 10 min. Před přípravou další vrstvy byla předchozí vrstva vždy ošetřena plazmou.

## 6.6. Aplikace připravených vrstev v SERS

Zkoumalo se využití připravených vrstev nanočástic stříbra v povrchu zesílené Ramanově spektroskopii. Ramanova spektra byla měřena na přístroji DXR Raman Microscope, Thermo scientific. Byl použit laser  $\lambda$  523 nm a výkonem 10 mW.

Vzorky byly připraveny následujícím způsobem. Nejprve bylo na čisté sklo nanášeno 10  $\mu$ l 0,1 M adeninu a bylo změřeno spektrum bez efektu zesílení nanočásticemi stříbra. Poté bylo nanášeno 10  $\mu$ l  $10^{-4}$  M adeninu na skla s jednou nebo více vrstvami nanočástic stříbra připravené redukcí hydrazinem, maltózou, citranem a hydroxylaminem. Následně se zkoumal a porovnával efekt zesílení vrstev připravených metodou spin coatingu a metodou ponoření do koloidní disperze.

## 6.7. Charakterizace připravených vrstev

Připravené vrstvy byly charakterizovány pomocí UV – VIS spektrometrie a skenovací elektronové mikroskopie. Spektra byla změřena na UV – VIS spektrometru Specord S 600 Analytic Jena (Germany). SEM snímky byly pořízeny na skenovacím elektronovém mikroskopu HITACHI SU 6600 FEG. Jako zdroj záření byla použita Schotkyho katoda. Z důvodu velkého nabíjení vzorků, bylo použito urychlovací napětí 1 kV, což je minimální použitelné napětí. Vzorky nebyly pokovovány ani jinak upravovány. Pro charakterizaci chemického složení jsou SEM snímky doplněny spektry z energiově disperzní analýzy (EDS). Tyto spektra byla měřena při urychlovacím napětí 15 kV.

## 7. Výsledky

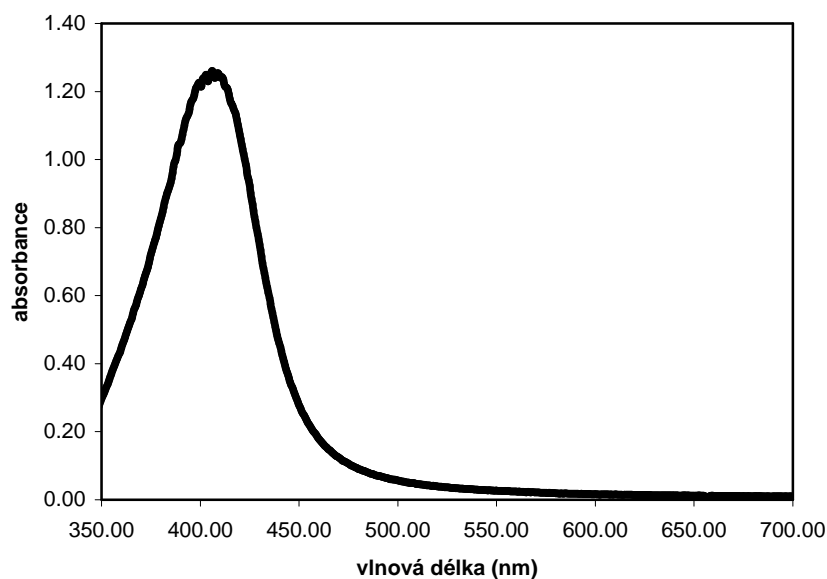
### 7.1. Příprava koloidního Ag



Obr. 8 : Disperze koloidního Ag připravené redukcí a – hydroxylaminem, b – citranem sodným c – hydrazinem, d – maltózou.

#### Příprava disperze koloidního Ag redukcí maltózou

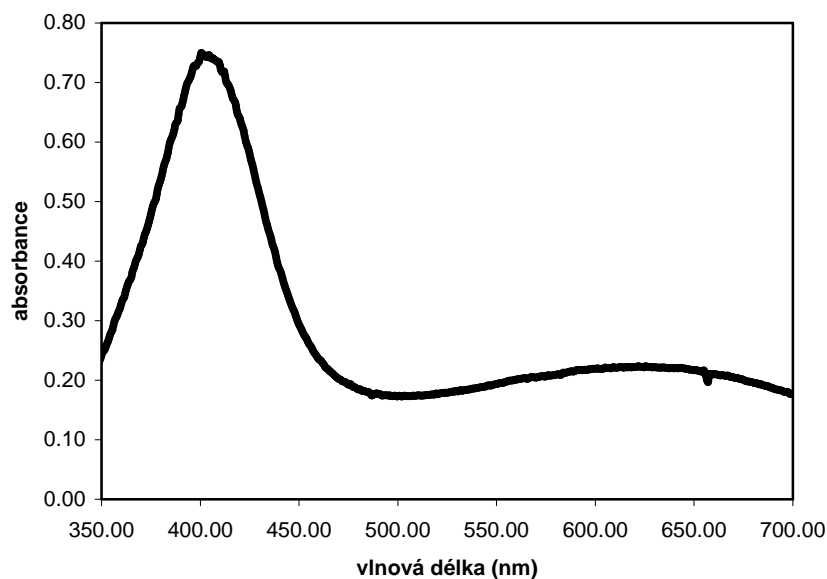
Výsledná průměrná velikost připravených částic byla 30 nm a pH disperze bylo 11,5. Barva takto připravené disperze byla žlutohnědá (obr. 8 d). Na UV – VIS spektru (graf 1) lze vidět výrazné absorpční maximum při 410 nm, které odpovídá malým kulovitým částicím.



Graf 1: UV –VIS spektrum disperze koloidního Ag připraveného redukcí maltózou.

### Příprava disperze koloidního Ag redukcí hydrazinem

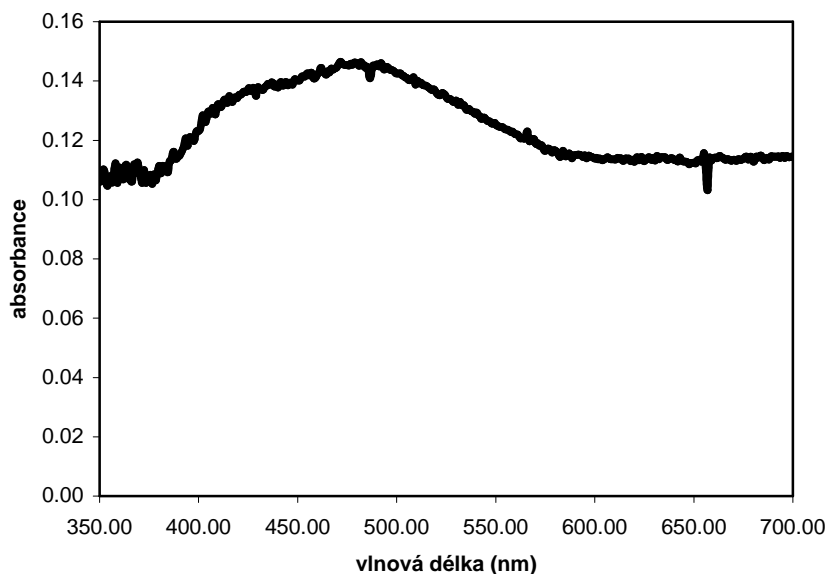
Výsledná průměrná velikost koloidního Ag o koncentraci 108 mg/l byla 48 nm. Připravená disperze měla pH 5,9 a zelenou barvu (*obr 8 c*). Na UV – VIS spektru (*graf 2*) lze vidět dvě absorpční maxima. První absorpční maximum při 410 nm značí přítomnost malých kulovitých částic. Druhé absorpční maximum značí přítomnost anizometrických destičkovitých částic.



**Graf 2: UV –VIS spektrum disperze koloidního Ag připraveného redukcí hydrazinem**

### Příprava disperze koloidního Ag redukcí hydroxylaminem

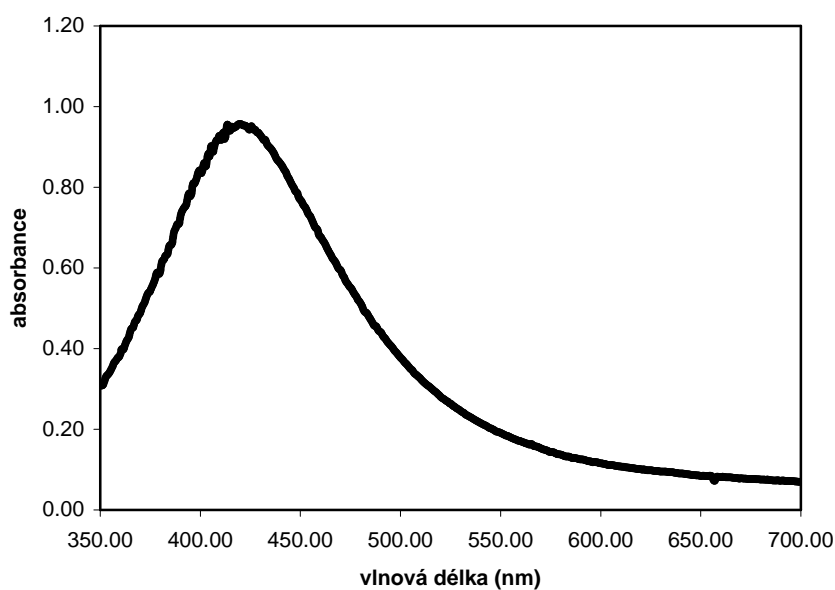
Koloidní částice Ag o koncentraci 108 mg/l připravené touto metodou měly průměrnou velikost 160 nm. Disperze měla pH 6,23 a bílo – šedou barvu s opaleskujícím zákalem (*Obr. 8 a*). UV – VIS spektrum (*graf 3*) nemá výrazné maximum, které by potvrzovalo přítomnost malých částic, je spíš ploché, tedy typické pro částice s velikostí nad 100 nm.



**Graf 3: UV –VIS spektrum disperze koloidního Ag připraveného redukcí hydroxylaminem**

### **Příprava koloidního Ag redukcí citranem sodným**

Koloidní částice Ag o koncentraci 108 mg/l připravené touto metodou měly průměrnou velikost částic 60 nm. Disperze měla pH 7,6 a žluto – zelenou barvu (*obr. 8 d*). Na UV – VIS spektru (*graf 4*) lze vidět intenzivní absorpční maximum při 410 nm, které odpovídá malým kulovitým částicím.

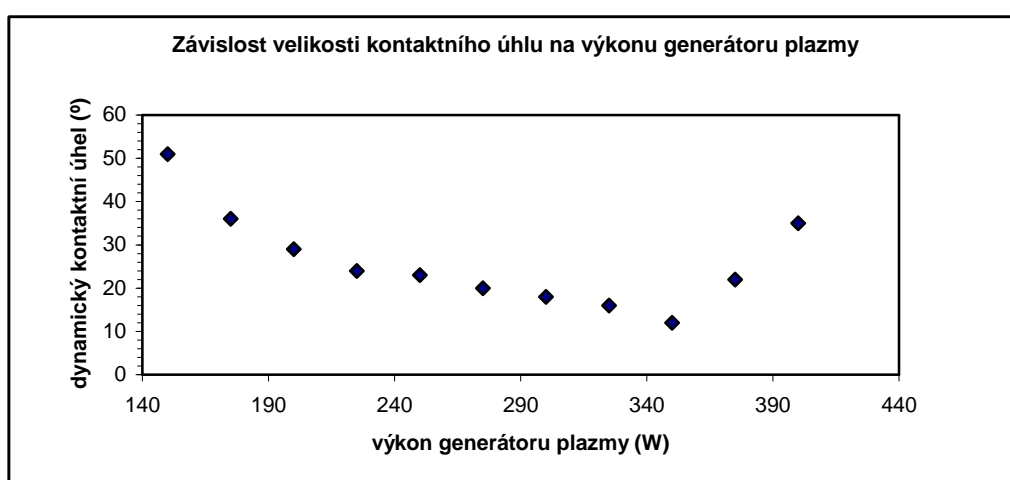


**Graf 4: UV –VIS spektrum disperze koloidního Ag připraveného redukcí citranem sodným.**



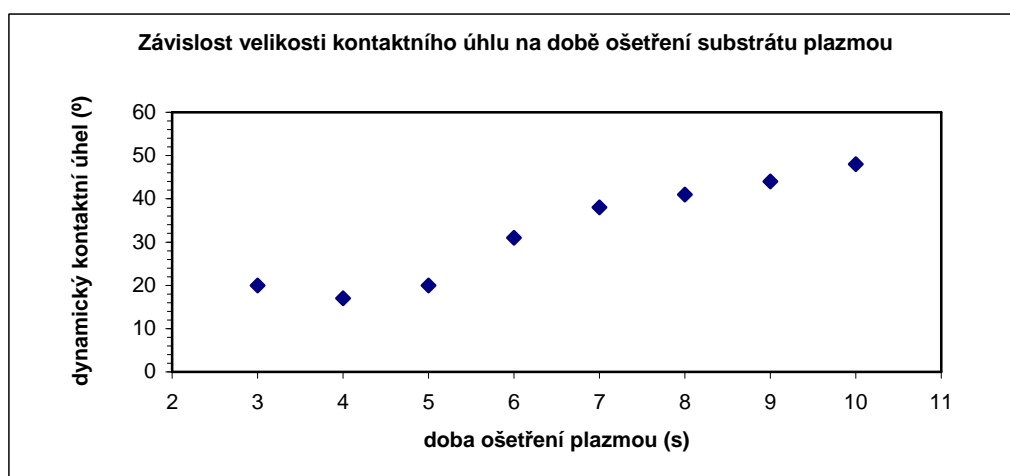
## 7.2. Ošetření substrátu studenou plazmou

Z výsledků měření je patrné, že výkon generátoru plazmy a doba působení studené plazmy na substrát má velký vliv na povrchovou energii substrátu a s tím spojenou velikost kontaktního úhlu. Se zvyšováním povrchové energie rostou hydrofilní vlastnosti substrátu (zmenšování kontaktního úhlu povrchu substrátu). Pro přípravu vrstev je třeba pomocí plazmy dosáhnout co největších hodnot povrchové energie. Zvýšení povrchové energie se pak projeví zmenšením kontaktního úhlu povrchu substrátu.



Graf 5: Závislost velikosti kontaktního úhlu na výkonu plazmy.

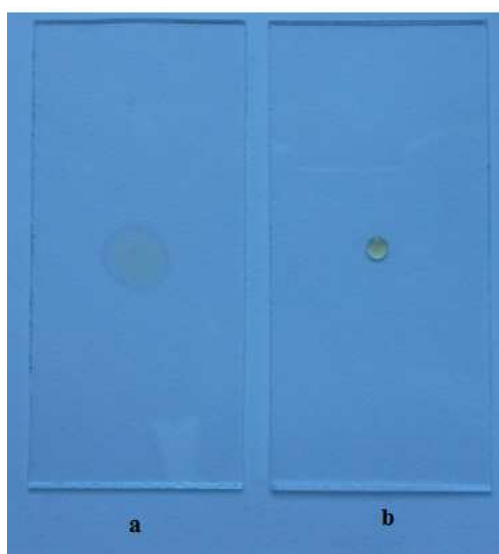
Z Grafu 5 je patrné, že nejmenšího kontaktního úhlu bylo dosaženo při ošetření plazmou generovanou výkonem 350 W. Tento výkon byl použit pro ošetření substrátu před následnou tvorbou vrstev.



Graf 6: Závislost velikosti kontaktního úhlu na době ošetření substrátu plazmou.

Z *Grafu 6* je patrné, že ideální doba ošetření plazmou při výkonu 350 W je 4 s. Tento čas byl použit pro ošetření substrátu před následnou tvorbou vrstev.

Byly tedy optimalizovány podmínky pro ošetření substrátu plazmou tak, aby měl ošetřený substrát co největší hydrofilní vlastnosti. Na *obr. 9* lze vidět účinek studené plazmy při výkonu 350 W na hydrofilní vlastnosti skla při době oplazmování 4 s.



**Obr. 9:** Kapka koloidní disperze (redukce maltózou) na substrátu **a** – ošetřeném plazmou, **b** – neošetřeném plazmou.

### **7.3. Příprava vrstev nanočástic Ag na plazmou ošetřeném substrátu**

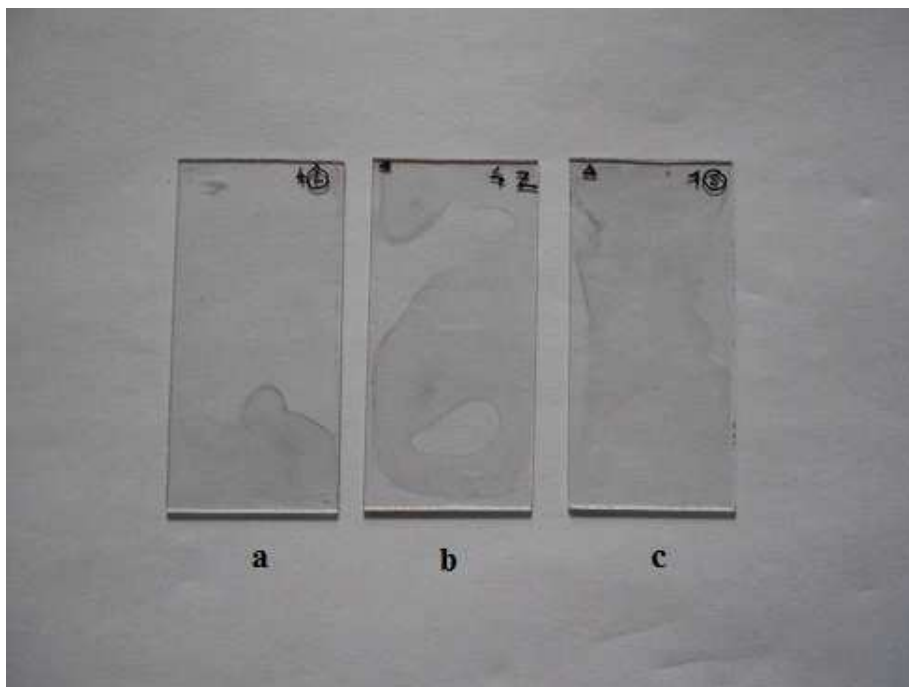
#### **7.3.1. Příprava vrstev metodou tzv. spin coatingu**

Touto metodou se podařilo připravit homogenní vrstvy nanočástic Ag. Pro přípravu vrstev na ošetřeném substrátu studenou plazmou se používaly nanočástice Ag připravené redukcí maltózou, hydrazinem a citranem sodným. Přítomnost nanočástic Ag na jednotlivých připravených vrstvách byla prokázána UV – VIS spektry a také snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu doplněnými spektry z energiově disperzní analýzy (EDS).

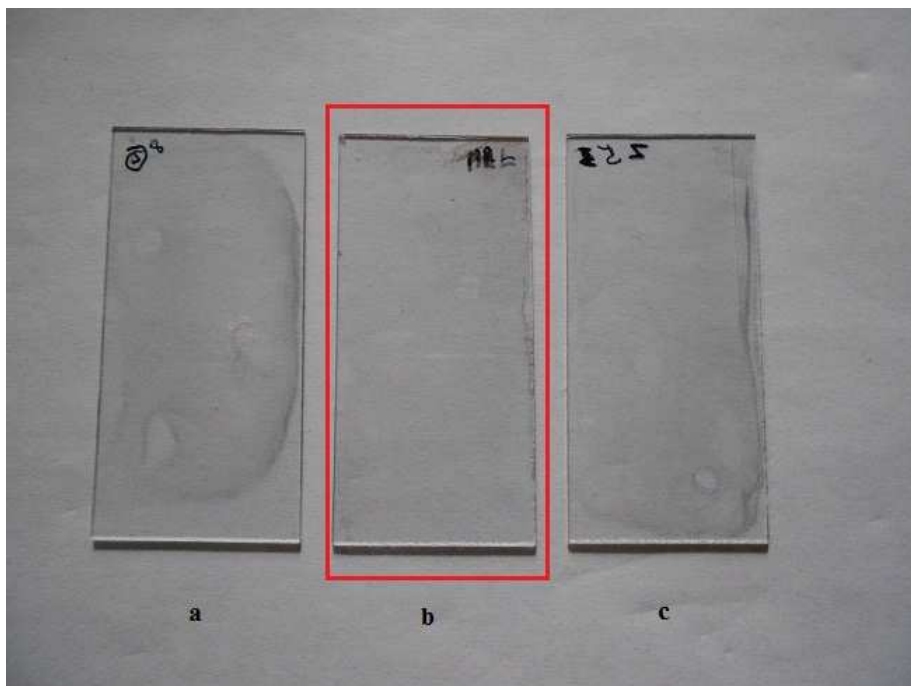
Optimální otáčky a doba procesu vytvoření vrstvy na celé ploše substrátu se lišily v závislosti na jednotlivých typech koloidního Ag.

### **Příprava vrstev z disperze koloidního Ag připravené redukcí maltózou**

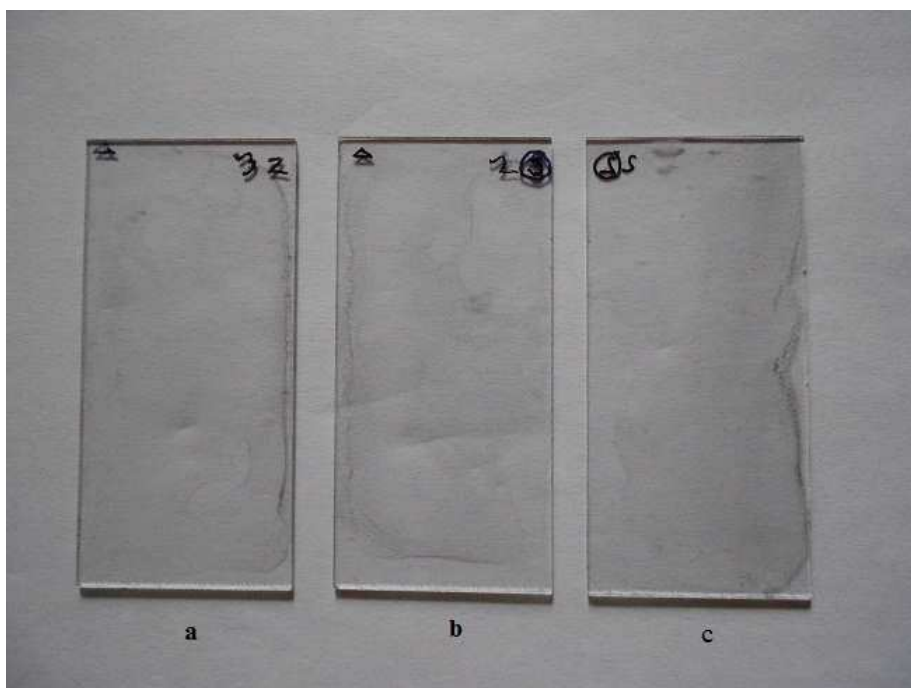
Pro přípravu vrstev z této disperze koloidního Ag byla optimální doba procesu 40 s při otáčkách 100 RPM (*obr. 11 b*). Na *obr. 10 - 12* lze vidět připravené vrstvy při otáčkách 75, 100 a 125 RPM při různých dobách procesu 20, 40 a 60 s. Na *obr. 13* lze vidět rozdíl mezi substrátem ošetřeným studenou plazmou po dobu 4 s při výkonu generátoru 350 W a substrátem bez ošetření studenou plazmou. Obě tyto vrstvy byly připraveny při otáčkách 100 RPM po dobu 40 s.



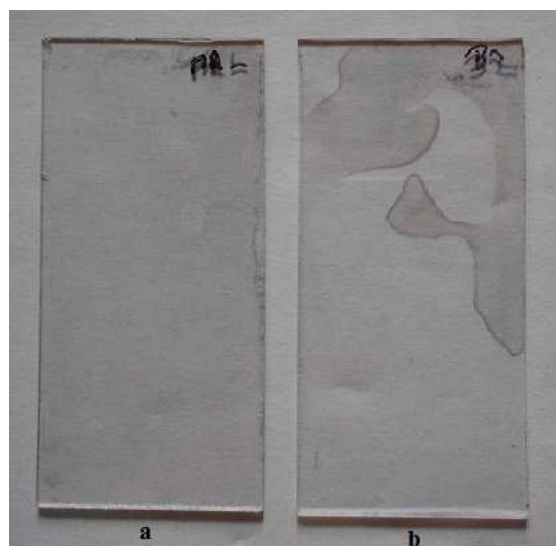
**Obr. 10: Vrstvy nanočástic Ag (redukce maltózou) připravené metodou spin coatingu při otáčkách 75 RPM. Doba procesu a - 20 s, b - 40 s, c - 60 s.**



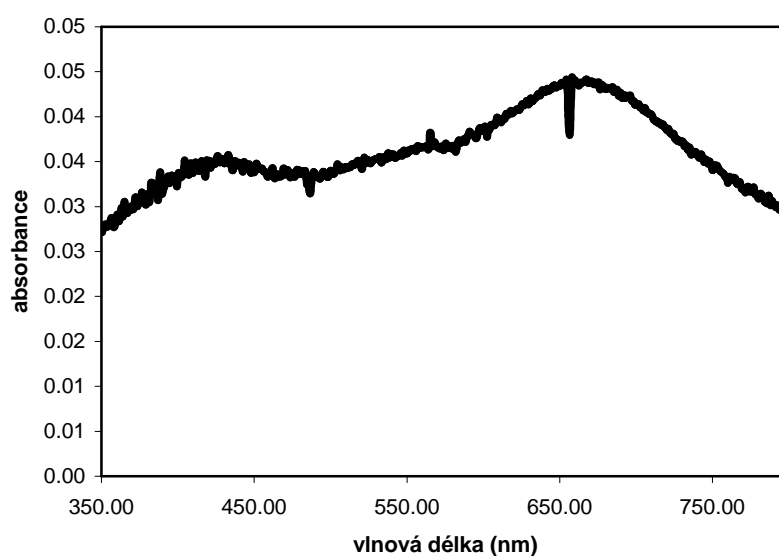
Obr. 11: Vrstvy nanočástic Ag (redukce maltózou) připravené metodou spin coatingu při otáčkách 100 RPM. Doba procesu a - 20 s, b - 40 s, c - 60 s.



Obr. 12: Vrstvy nanočástic Ag (redukce maltózou) připravené metodou spin coatingu při otáčkách 125 RPM. Doba procesu a - 20 s, b - 40 s, c - 60 s.



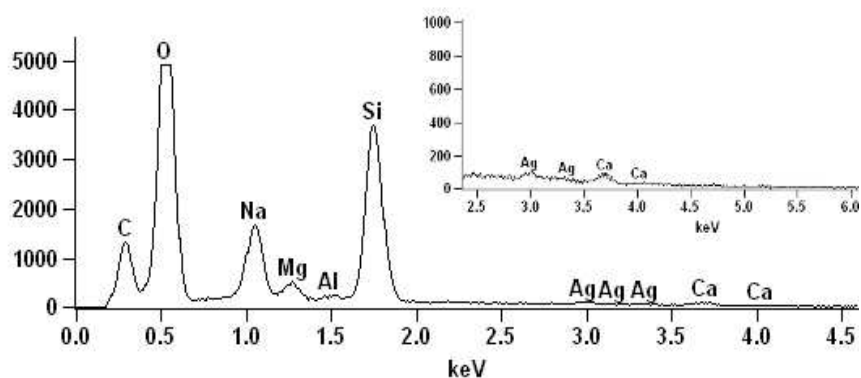
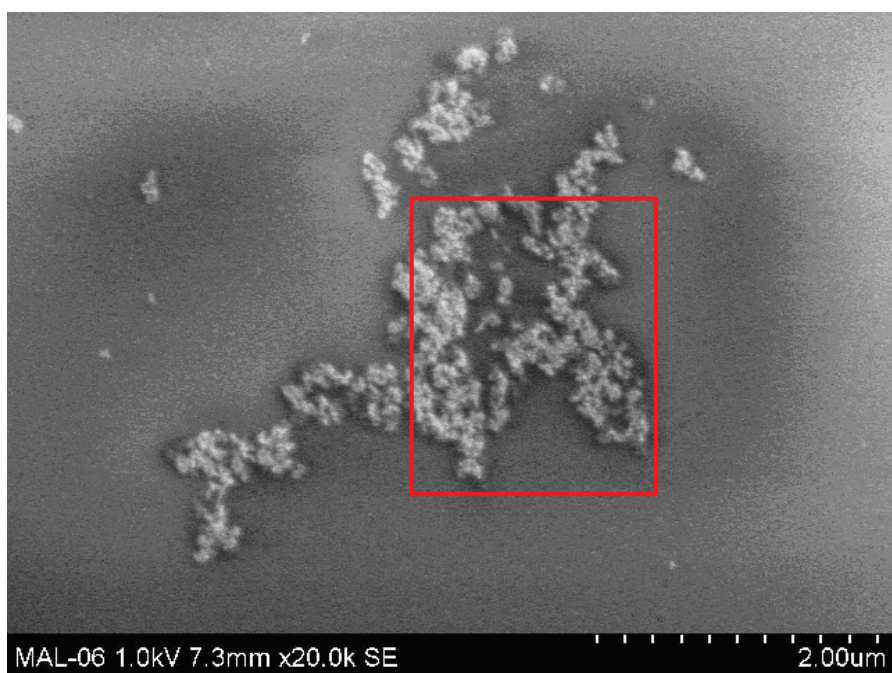
**Obr. 13:** Vrstva nanočástic Ag (redukce maltózou) připravená při otáčkách 100 RPM po dobu 40 s na substrátu a - ošetřeném studenou plazmou, b – bez ošetření studenou plazmou



**Graf 7:** UV – VIS spektrum jedné vrstvy nanočástic Ag (redukce maltózou) připravené metodou spin coatingu při otáčkách 100 RPM po dobu 40 s.

Přítomnost nanočástic Ag ve vrstvě byla potvrzena UV – VIS spektrem (*graf 7*) a pomocí skenovací elektronové mikroskopie (*obr. 14*). Při přípravě vrstev z maltózové koloidní disperze docházelo k agregaci nanočástic. Tyto nanočástice pak tvořily velké shluky, které lze pozorovat na SEM snímcích (*obr. 14*). Tvorba shluků se také projevila vytvořením sekundárního maxima při 660 nm v UV – VIS spektru. Přítomnost nanočástic Ag byla také

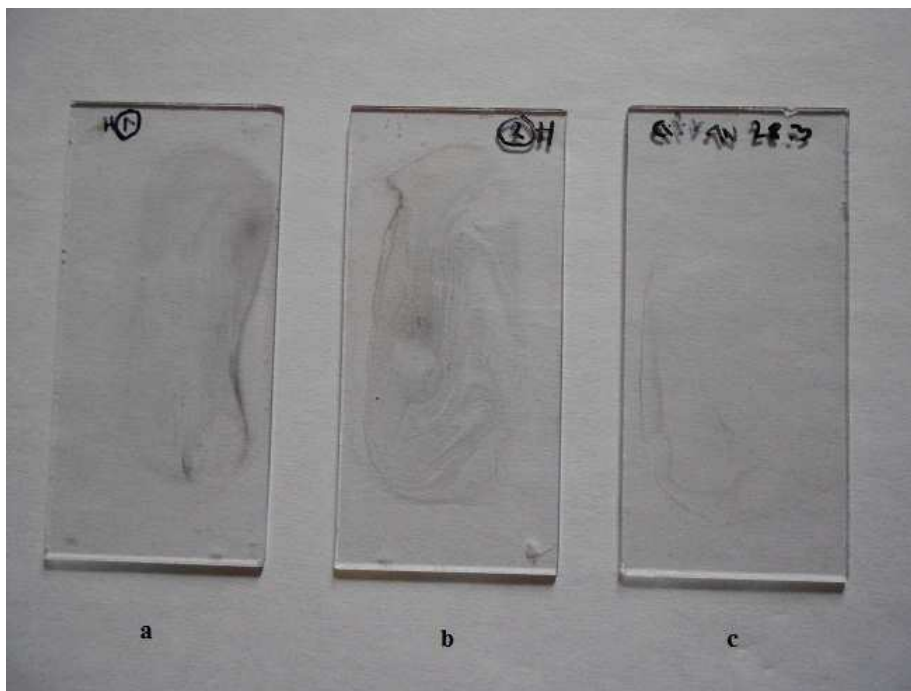
prokázána pomocí EDS, kde na EDS spektru (obr 14) lze vidět pík Ag. Tento pík není intenzivní z důvodu malé koncentrace nanočástic Ag na substrátu. Malá koncentrace nanočástic se také projevila nízkou absorbcí povrchového plazmonu v UV – VIS spektru.



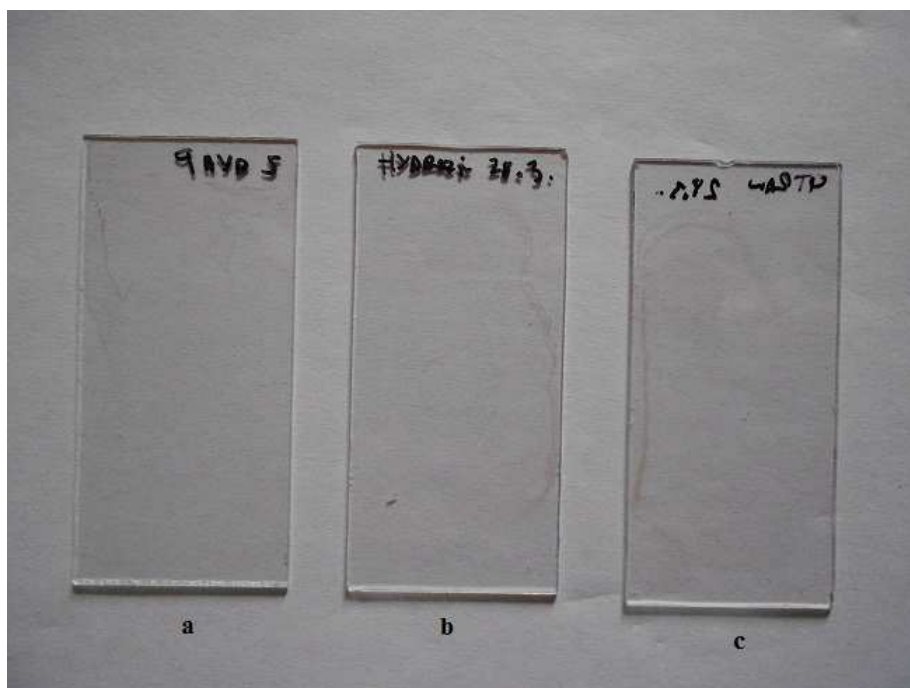
Obr. 14: Snímek ze SEM jedné vrstvy nanočástic Ag (redukce maltózou) připravené metodou spin coatingu při otáčkách 100 RPM po dobu 40 s. Tento snímek je doplněn o spektrum z EDS, které bylo měřeno na vyznačené ploše.

### **Příprava vrstev z disperze koloidního Ag připravené redukcí hydrazinem**

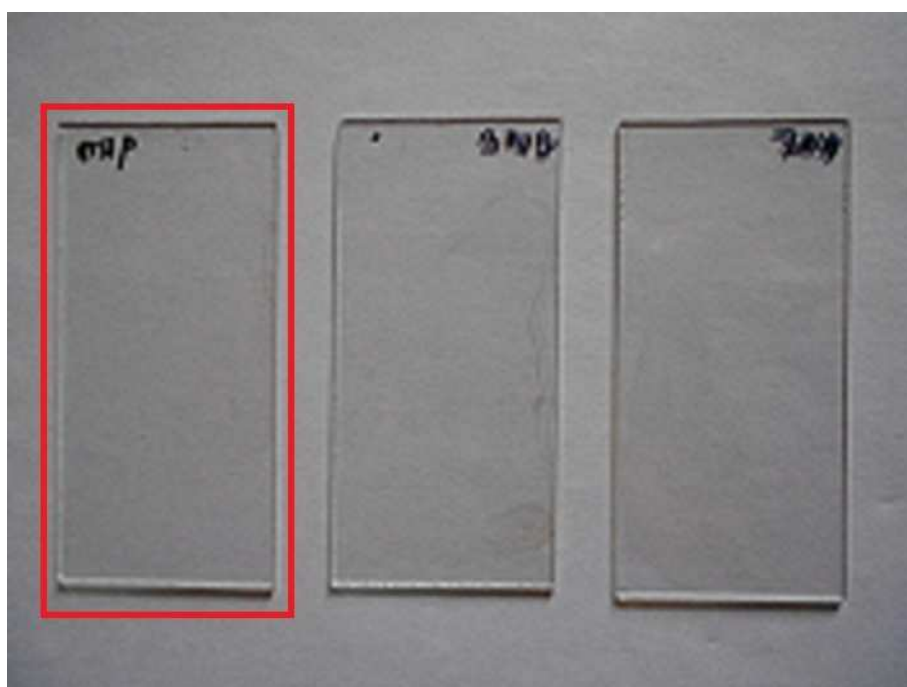
Pro přípravu vrstev v tomto případě byla optimální doba procesu 20 s při otáčkách 125 RPM (*obr. 17 a*). Na *obr. 15 - 17* lze vidět připravené vrstvy při otáčkách 100, 125 a 150 RPM při různých dobách procesu 20, 40 a 60 s. Na *obr. 18* lze vidět rozdíl mezi substrátem ošetřeným plazmou po dobu 4 s při výkonu generátoru 350 W a substrátem bez ošetření plazmou. Obě tyto vrstvy byly připraveny při otáčkách 125 RPM po dobu 40 s.



**Obr. 15:** Vrstvy nanočástic Ag (redukce hydrazinem) připravené metodou spin coatingu při otáčkách 75 RPM. Doba procesu a - 20 s, b - 40 s, c - 60 s.

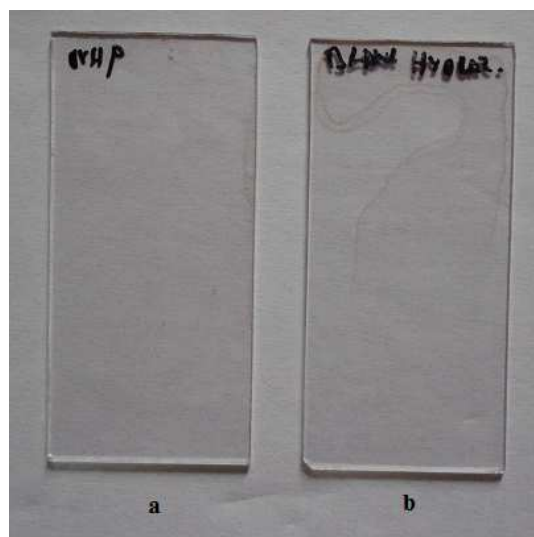


Obr. 16 Vrstvy nanočástic Ag (redukce hydrazinem) připravené metodou spin coatingu při otáčkách 100 RPM. Doba procesu a - 20 s, b - 40 s, c - 60 s.

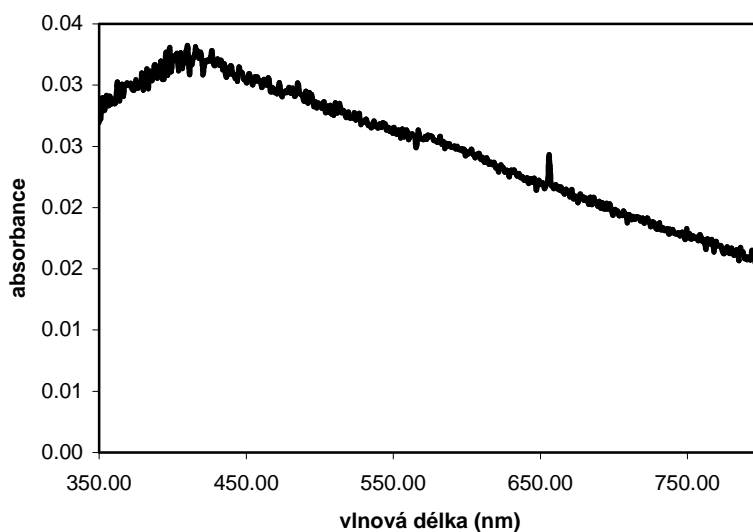


Obr. 17: Vrstvy nanočástic Ag (redukce hydrazinem) připravené metodou spin coatingu při otáčkách 125 RPM. Doba procesu a - 20 s, b - 40 s, c - 60 s.





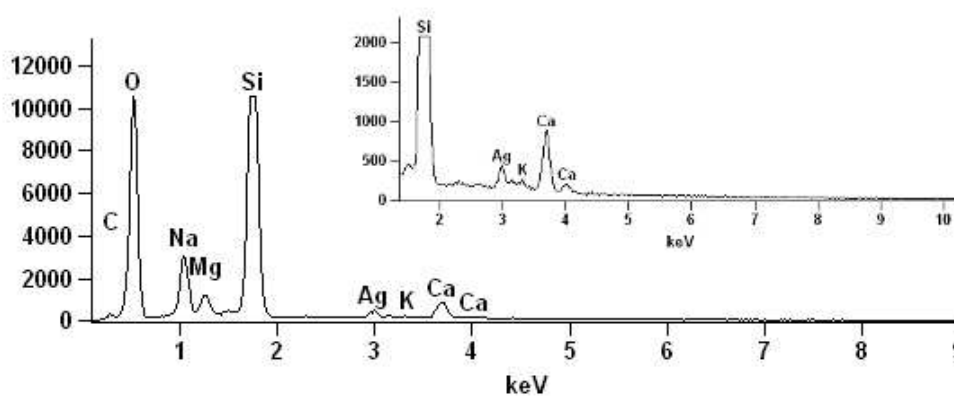
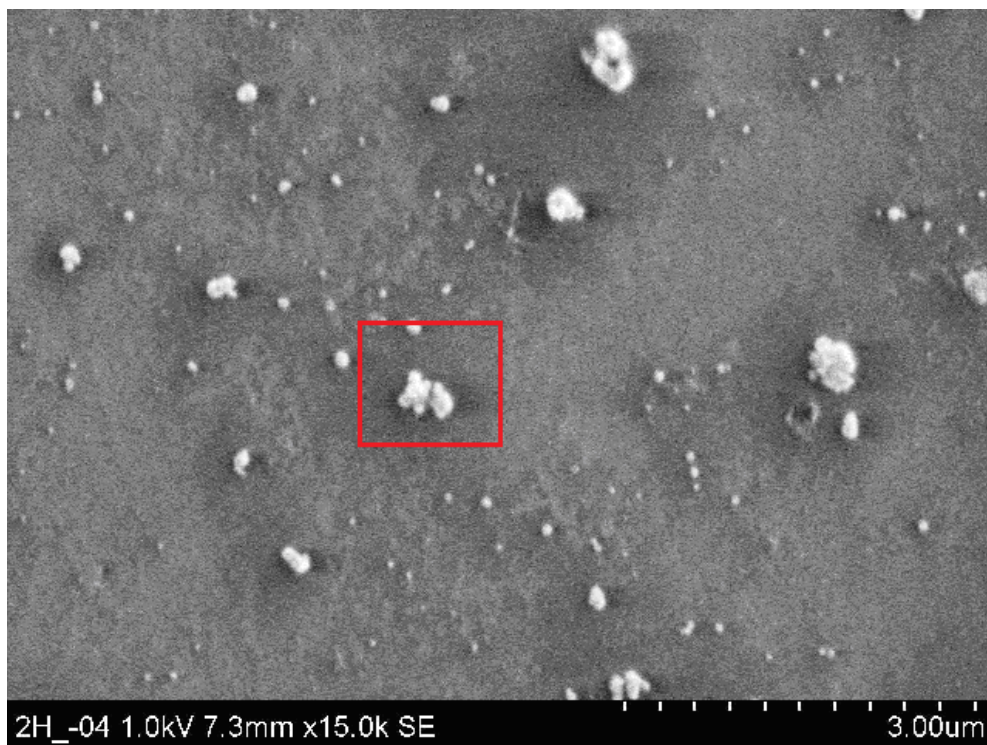
Obr. 18: Vrstva nanočástic nanočástic Ag (redukce hydrazinem) připravená při otáčkách 125 RPM po dobu 20 s na substrátu a - ošetřeném studenou plazmou, b – bez ošetření studenou plazmou



Graf 8: UV – VIS spektrum jedné vrstvy nanočástic Ag (redukce hydrazinem) připravené metodou spin coatingu při otáčkách 125 RPM po dobu 20 s.

Přítomnost nanočástic Ag ve vrstvě byla potvrzena UV – VIS spektrem (*graf 8*) a pomocí skenovací elektronové mikroskopie (*obr. 19*). Na tomto snímku lze vidět, že se nanočástice Ag při přípravě vrstev shlukovaly do cca 300 nm útvarů. Přítomnost nanočástic Ag byla také prokázána pomocí EDS, kde na EDS spektru (*obr. 19*) lze vidět pík Ag. Tento pík není intenzivní z důvodu malé koncentrace nanočástic Ag na substrátu. Na spektru lze

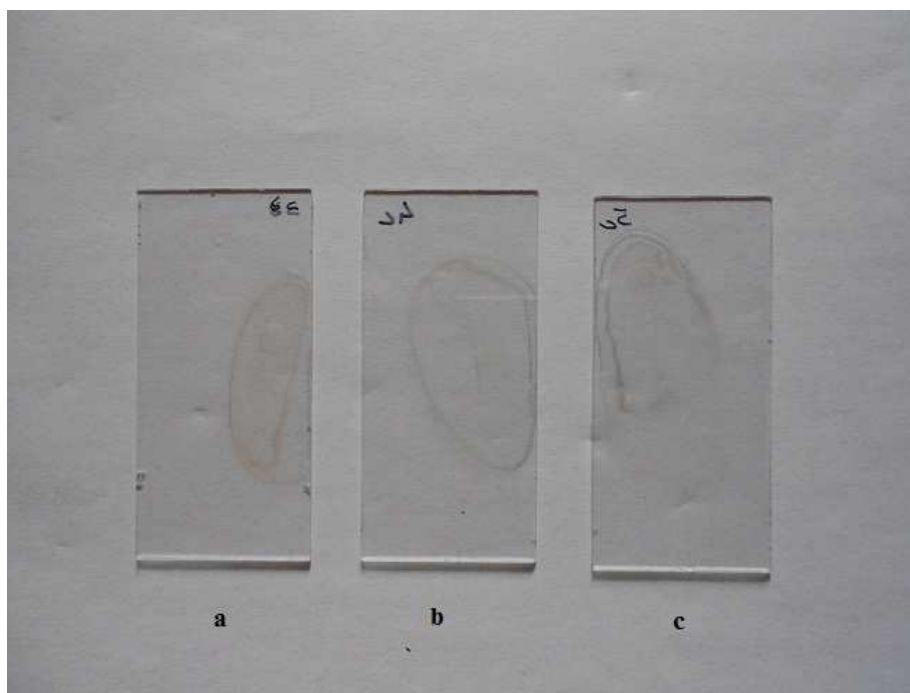
také vidět pík K, který značí přítomnost citranu draselného ve vrstvě. Malá koncentrace nanočástic se také projevila nízkou absorbcí povrchového plazmonu v UV – VIS spektru.



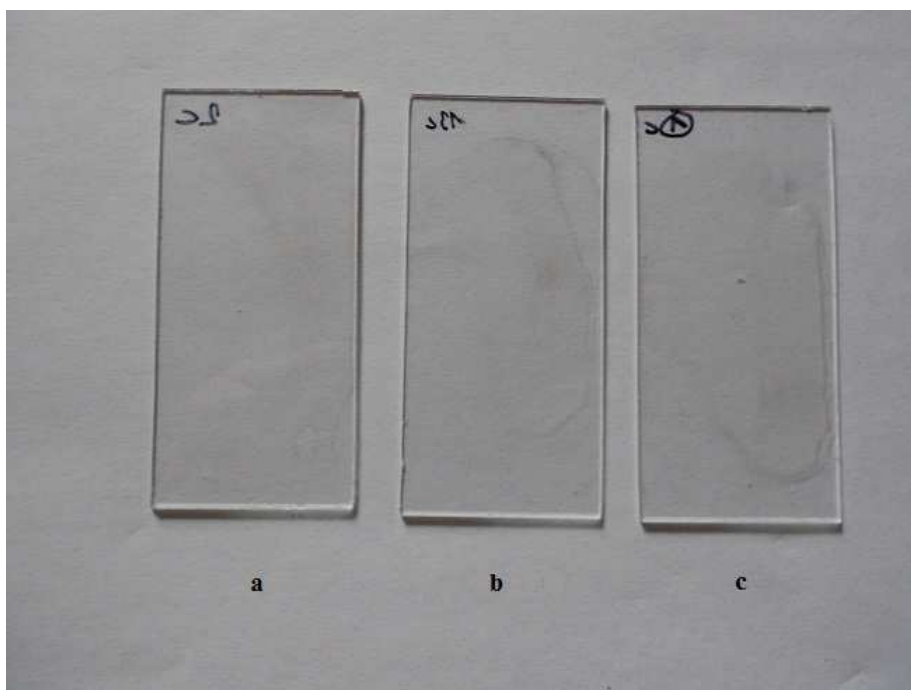
Obr. 19: Snímek ze SEM jedné vrstvy nanočástic Ag (redukce hydrazinem) připravené metodou spin coatingu při otáčkách 125 RPM po dobu 20 s. Tento snímek je doplněn o spektrum z EDS, které bylo měřeno na vyznačené ploše.

### **Příprava vrstev z disperze koloidního Ag připravené redukcí citranem sodným**

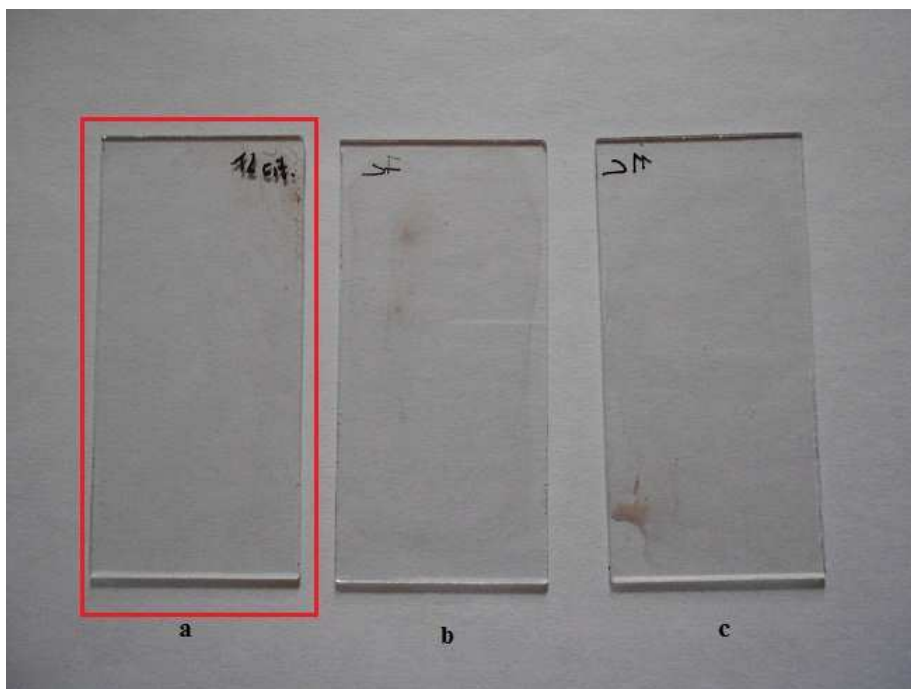
Pro přípravu vrstev v tomto případě byla optimální doba procesu 20 s při otáčkách 125 RPM (*obr. 22 a*). Na *obr. 20 - 22* lze vidět připravené vrstvy při otáčkách 100, 125 a 150 RPM při různých dobách procesu 20, 40 a 60 s. Na *obr. 23* lze vidět rozdíl mezi substrátem ošetřeným studenou plazmou po dobu 4 s při výkonu generátoru 350 W a substrátem bez ošetření studenou plazmou. Obě tyto vrstvy byly připraveny při otáčkách 125 RPM po dobu 40 s.



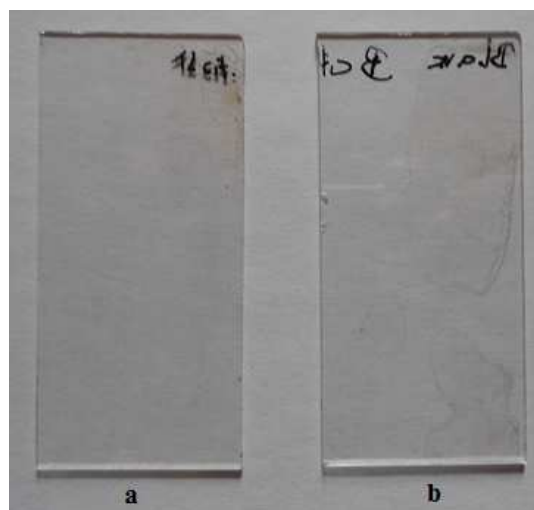
**Obr. 20:** Vrstvy nanočástic Ag (redukce citranem sodným) připravené metodou spin coatingu při otáčkách 75 RPM. Doba procesu a - 20 s, b – 40 s, c – 60 s.



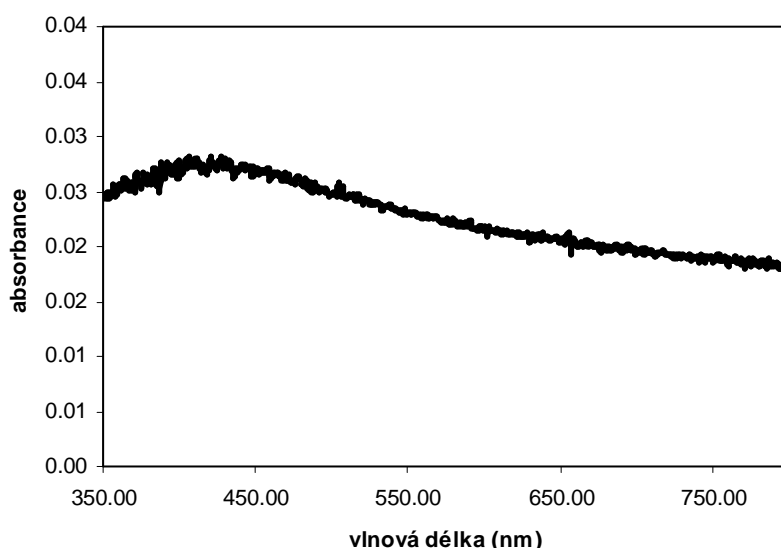
Obr. 21: Vrstvy nanočástic Ag (redukce citranem sodným) připravené metodou spin coatingu při otáčkách 100 RPM. Doba procesu a - 20 s, b - 40 s, c - 60 s.



Obr. 22: Vrstvy nanočástic Ag (redukce citranem sodným) připravené metodou spin coatingu při otáčkách 125 RPM. Doba procesu a - 20 s, b - 40 s, c - 60 s.

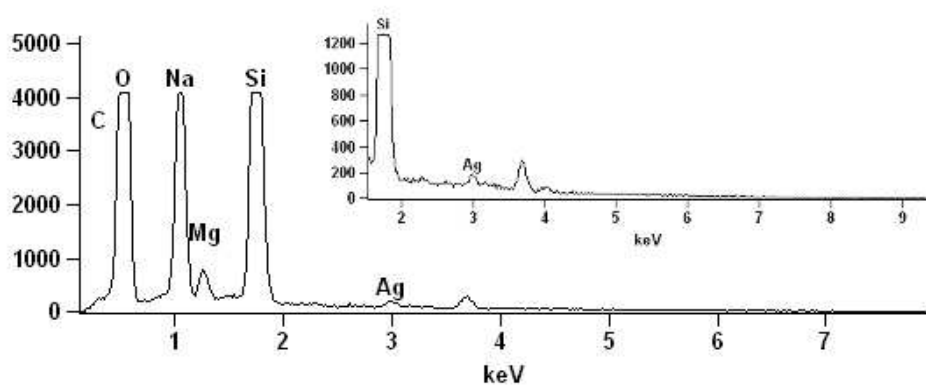
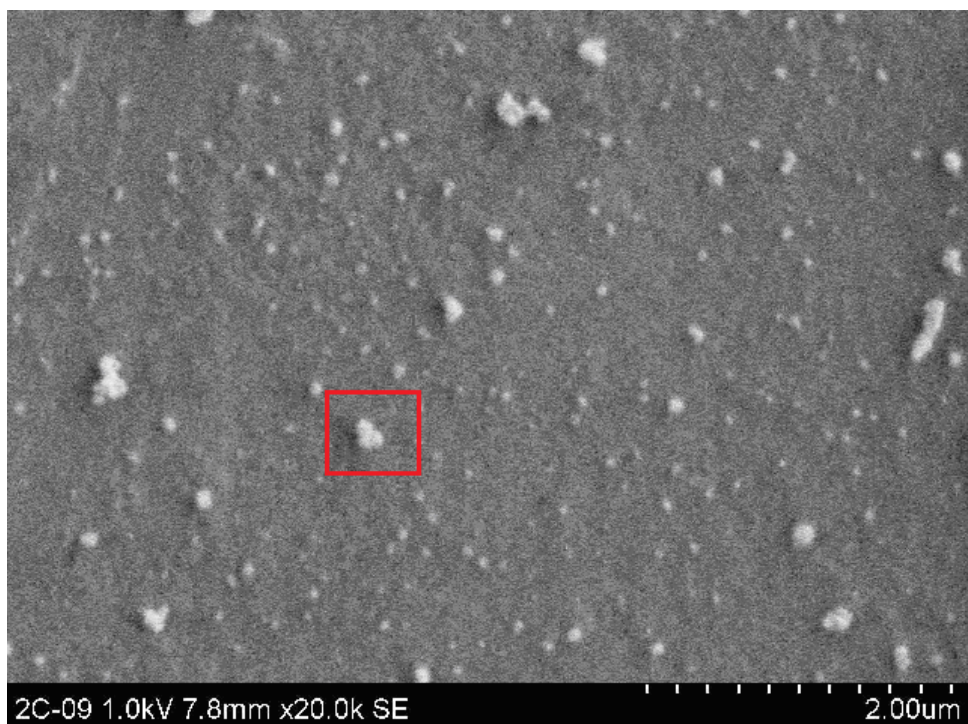


**Obr. 23:** Vrstva nanočástic Ag (redukce citranem sodným) připravená při otáčkách 125 RPM po dobu 20 s na substrátu a - ošetřeném studenou plazmou, b – bez ošetření studenou plazmou



**Graf 9:** UV – VIS spektrum jedné vrstvy nanočástic Ag (redukce citranem sodným) připravené metodou spin coatingu při otáčkách 125 RPM po dobu 20 s.

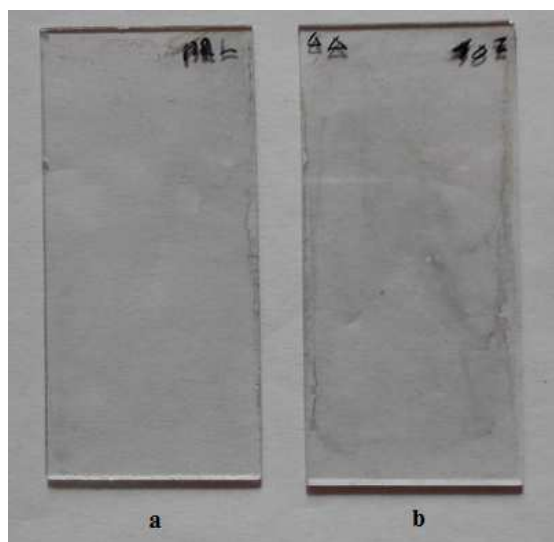
Přítomnost nanočástic Ag ve vrstvě byla potvrzena UV – VIS spektrem (*graf 9*) a pomocí skenovací elektronové mikroskopie (*obr. 24*). Na tomto snímku lze vidět, že se nanočástice Ag podobně jako u hydrazinové disperze při přípravě vrstev shlukovaly do větších útvarů. Tyto útvary jsou však menší, cca 150 – 200 nm. Přítomnost nanočástic Ag byla také prokázána pomocí EDS, kde na EDS spektru (*obr 24*) lze vidět pík Ag. Tento pík není intenzivní z důvodu malé koncentrace nanočástic Ag na substrátu. Malá koncentrace nanočástic se také projevila nízkou absorbcí povrchového plazmonu v UV – VIS spektru.



Obr. 24: Snímek ze SEM jedné vrstvy nanočástic Ag (redukce citranem sodným) připravené metodou spin coatingu při otáčkách 125 RPM po dobu 20 s. Tento snímek je doplněn o spektrum z EDS, které bylo měřeno na vyznačené ploše.

### Příprava vícenásobných vrstev metodou spin coatingu

Tato metoda se nejeví jako vhodná pro přípravu vícenásobných vrstev. Při přípravě druhé vrstvy docházelo k narušení homogenity první vrstvy, jak lze vidět na *obr 25*.



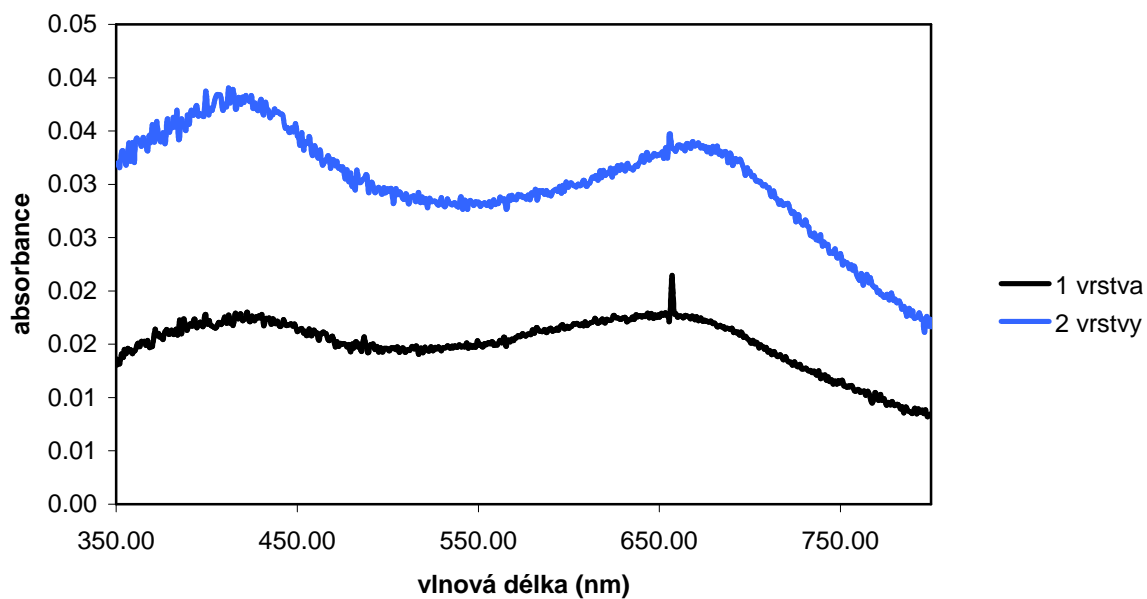
**Obr. 25:** a – Vrstvy nanočástic Ag (redukce maltózou) připravené metodou spin coatingu a – 1 vrstva, b – 2 vrstvy

### 7.3.2. Příprava vrstev metodou ponoření do disperze koloidního Ag

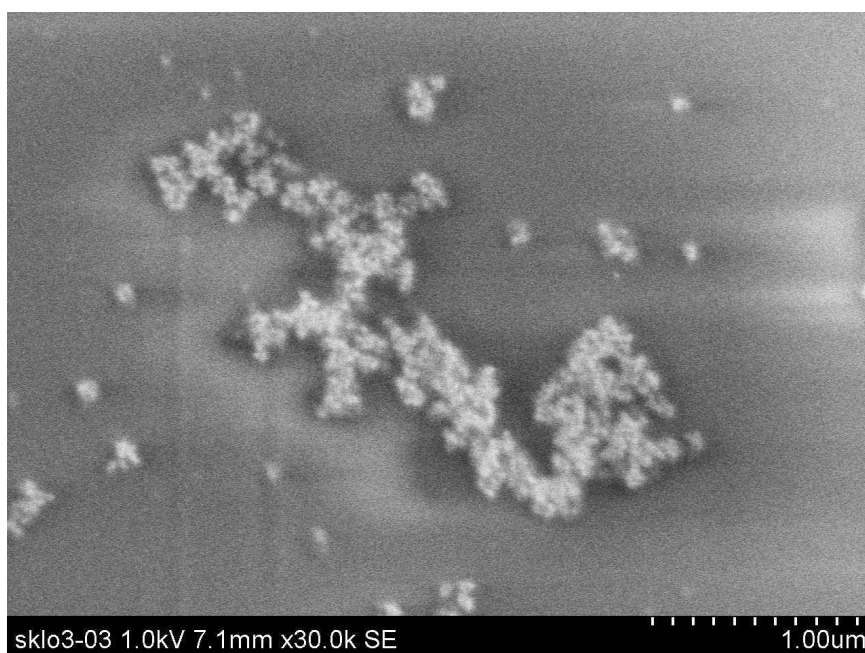
Touto jednoduchou a velice rychlou metodou se podařilo připravit homogenní vrstvy nanočástic Ag na substrátu ošetřeném studenou plazmou. K přípravě vrstev se využívaly nanočástice Ag připravené redukcí maltózou, hydrazinem, hydroxylaminem a citranem sodným.

#### **Příprava vrstev z disperze koloidního Ag připravené redukcí maltózou**

Přítomnost nanočástic Ag v jednotlivých připravených vrstvách byla prokázána UV – VIS spektrem (*graf 10*). Na tomto spektru lze také vidět, že ve dvou vrstvách je větší koncentrace nanočástic Ag. To se projeví zvýšením absorpance povrchového plazmonu. Přítomnost nanočástic Ag ve vrstvách byla také prokázána pomocí skenovací elektronové mikroskopie (*obr. 26 a 37*). Při přípravě vrstev z tohoto typu disperze koloidního Ag docházelo k agregaci nanočástic. Tyto nanočástice pak tvoří velké shluky, které lze pozorovat na snímcích ze SEM (*obr. 26 a 27*). Tvorba shluků se také projevila vytvořením sekundárního maxima při 660 nm v UV – VIS spektru. Vzhledem k podobnosti snímků ze SEM se snímky z vrstev připravených pomocí spin coatingu nebylo potřeba provádět další analýzu pomocí EDS.

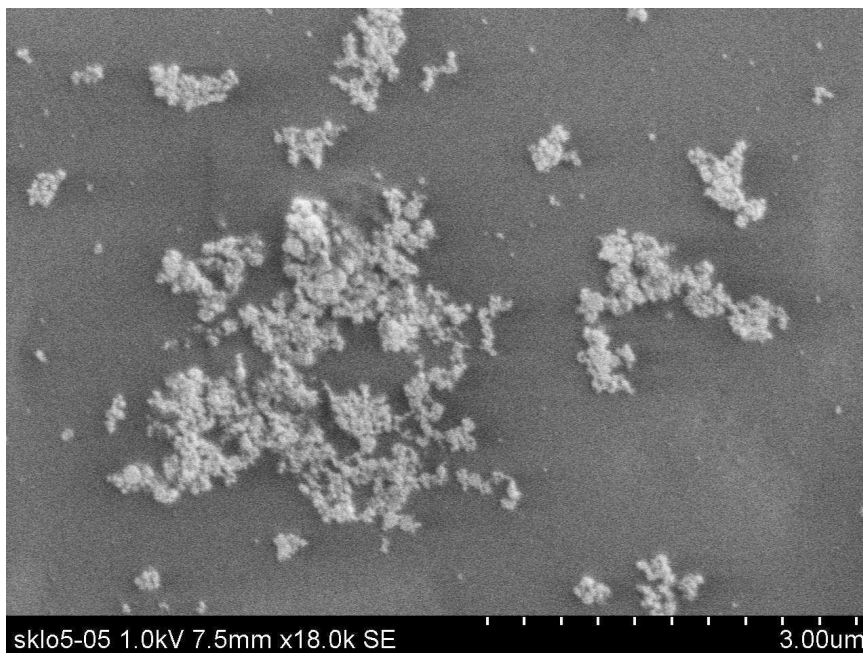


**Graf 10:** UV – VIS spektrum jedné a dvou vrstev nanočástic Ag (redukce maltózou) připravené ponořením substrátu do disperze koloidního Ag.



**Obr. 26 :** Sem snímek jedné vrstvy nanočástic Ag (redukce maltózou) připravené ponořením substrátu do disperze koloidního Ag

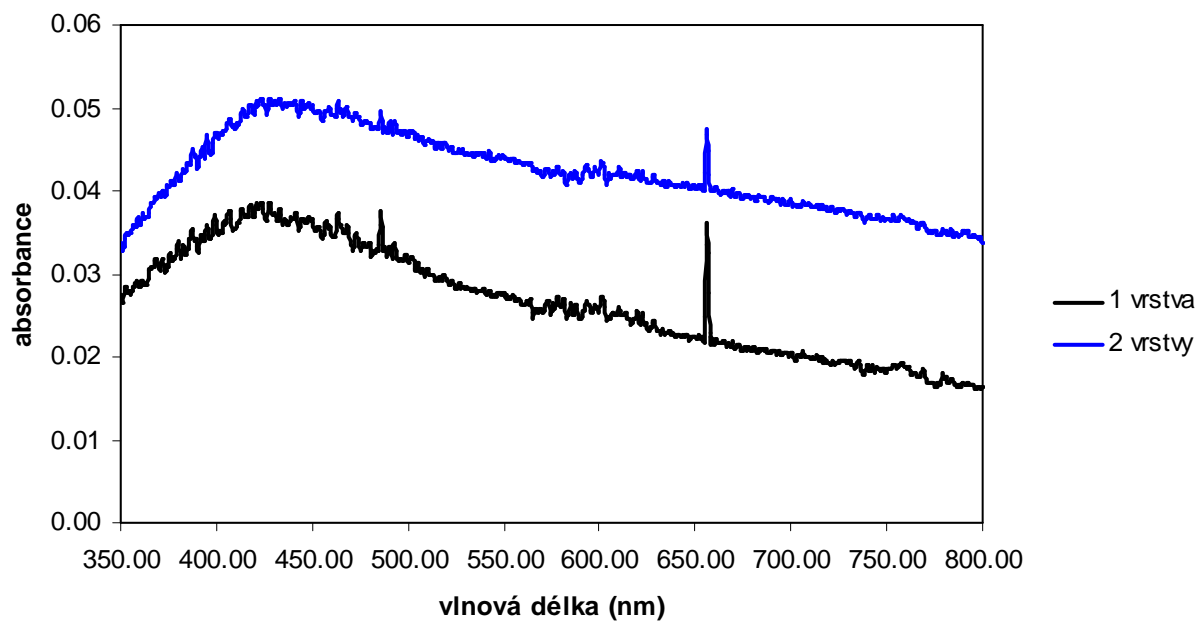




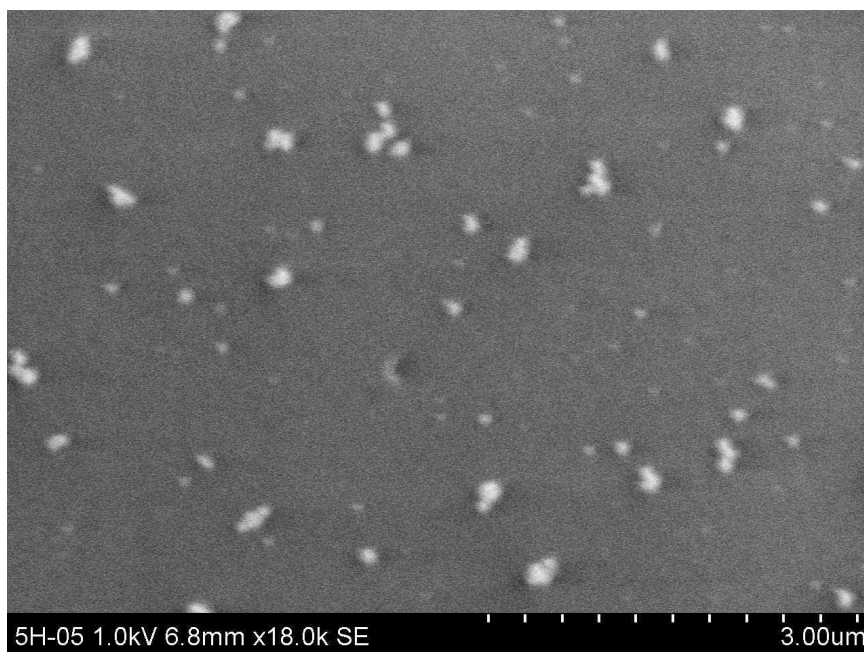
**Obrázek 27:** snímek ze SEM dvou vrstev nanočástic Ag (redukce maltózou) připravených ponořením substrátu do disperze koloidního Ag.

#### **Příprava vrstev z disperze koloidního Ag, připravené redukcí hydrazinem**

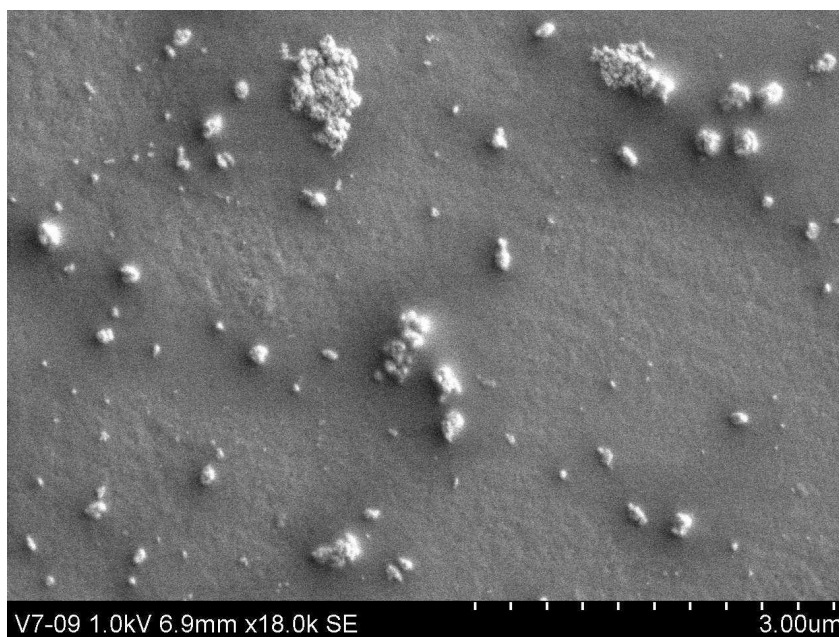
Přítomnost nanočástic Ag v jednotlivých připravených vrstvách byla prokázána UV – VIS spektry (*graf 11*). Na těchto spektrech lze také vidět, že ve dvou vrstvách je větší množství nanočástic Ag. To se projeví zvýšením absorbance povrchového plazmonu. Přítomnost nanočástic Ag ve vrstvách byla také prokázána pomocí skenovací elektronové mikroskopie (*obr. 28 a 29*). Při přípravě vrstev z tohoto typu koloidní disperze, docházelo k tvorbě cca 200 nm shluků nanočástic Ag, které lze pozorovat SEM (*obr. 28*). Při přípravě druhé vrstvy docházelo ke zvětšování těchto shluků (*obr. 29*). Vzhledem k podobnosti snímků ze SEM se snímky vrstev připravených pomocí spin coatingu nebylo potřeba provádět další analýzu pomocí EDS.



**Graf 11: UV – VIS spektrum jedné a dvou vrstev nanočástic Ag (redukce hydrazinem) připravené ponořením substrátu do disperze koloidního Ag.**



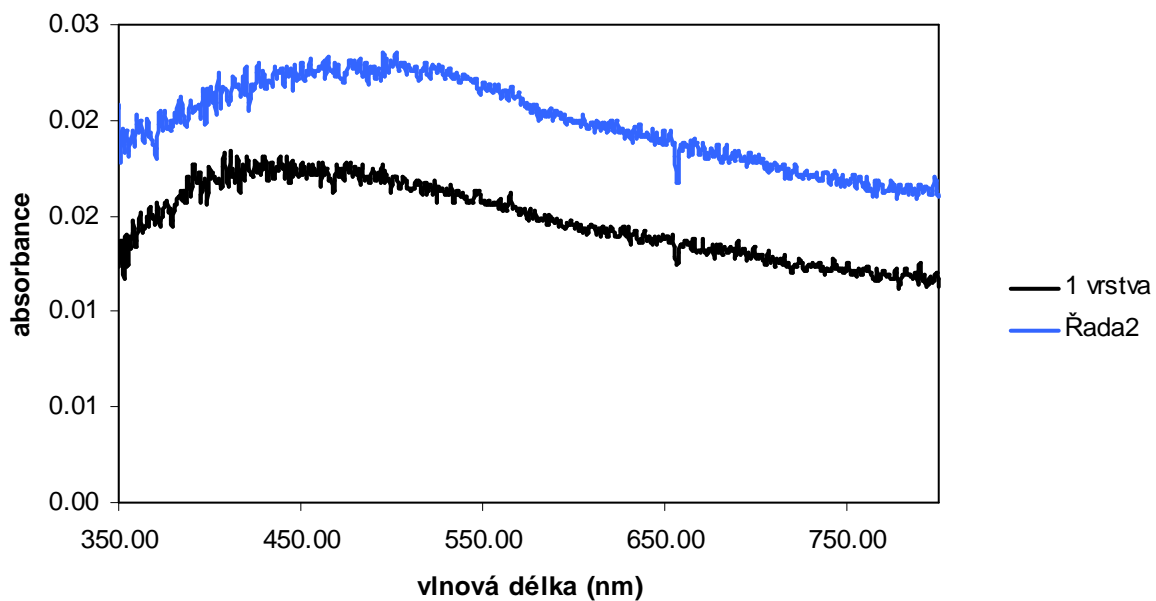
**Obrázek 28: Snímek ze SEM jedné vrstvy nanočástic Ag (redukce hydrazinem) připravené ponořením substrátu do disperze koloidního Ag.**



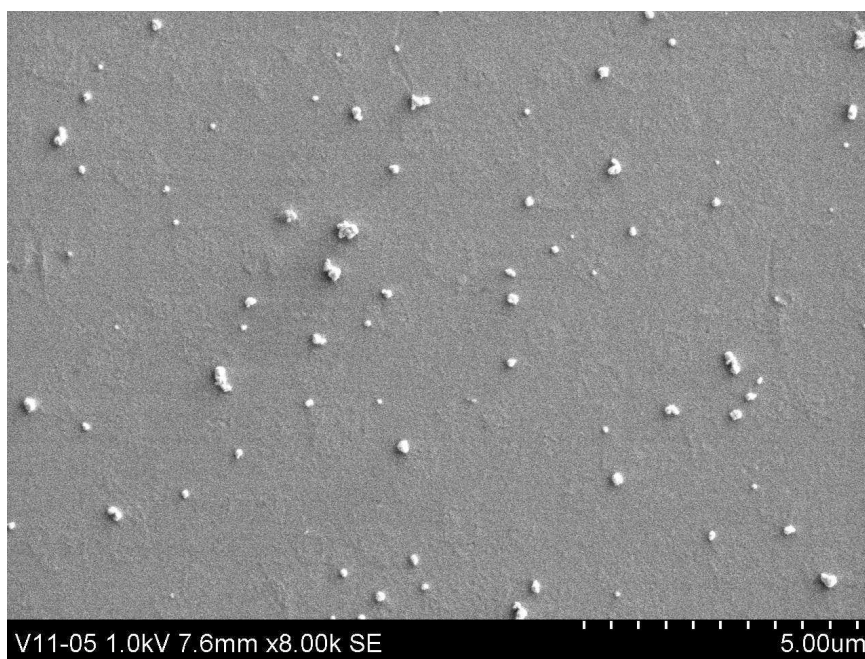
**Obr. 29:** snímek ze SEM dvou vrstev nanočástic Ag (redukce hydrazinem) připravených ponořením substrátu do disperze koloidního Ag.

#### **Příprava vrstev z disperze koloidního Ag, připravené redukcí citranem sodným**

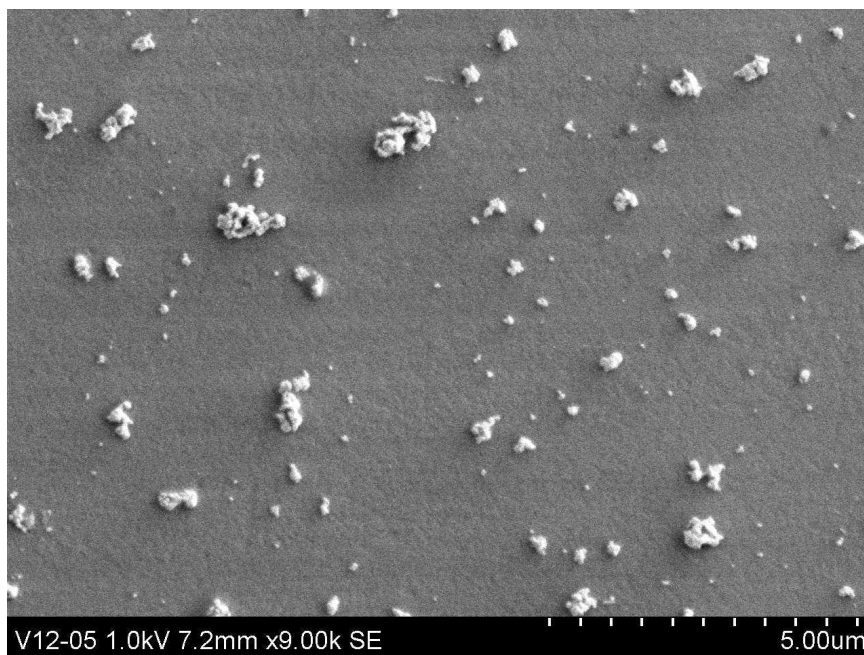
Přítomnost nanočástic Ag v jednotlivých připravených vrstvách byla prokázána UV – VIS spektry (*graf 12*). Na těchto spektrech lze také vidět, že ve dvou vrstvách je větší množství nanočástic Ag. To se projeví zvýšením absorpce povrchového plazmonu. Přítomnost nanočástic Ag ve vrstvách byla také prokázána pomocí skenovací elektronové mikroskopie (*obr. 30 a 31*). Při přípravě vrstev z této disperze koloidního Ag docházelo k tvorbě cca 200 nm shluků nanočástic Ag, které lze pozorovat na snímcích ze SEM (*obr. 30*). Při přípravě druhé vrstvy docházelo ke zvětšování těchto shluků (*obr. 31*). Vzhledem k podobnosti snímků ze SEM se snímky z vrstev připravených pomocí spin coatingu nebylo potřeba provádět další analýzu pomocí EDS.



**Graf 12: UV – VIS spektrum jedné a dvou vrstev nanočástic Ag (redukce citranem sodným) připravené ponořením substrátu do disperze koloidního Ag.**



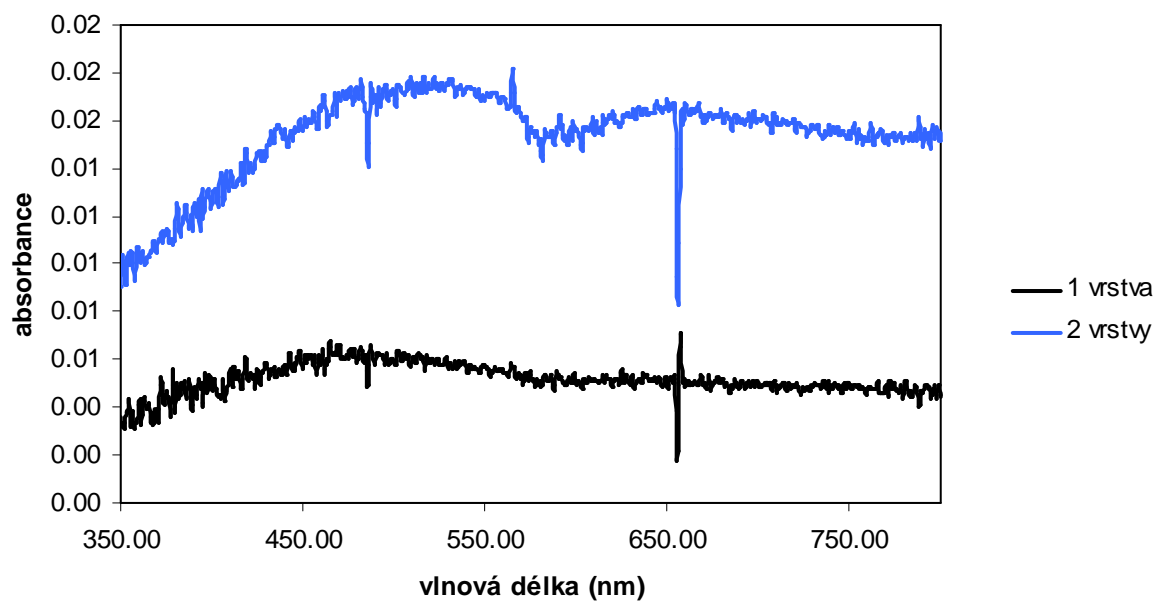
**Obr. 30: Snímek ze SEM jedné vrstvy nanočástic Ag (redukce citranem sodným) připravené ponořením substrátu do disperze koloidního Ag.**



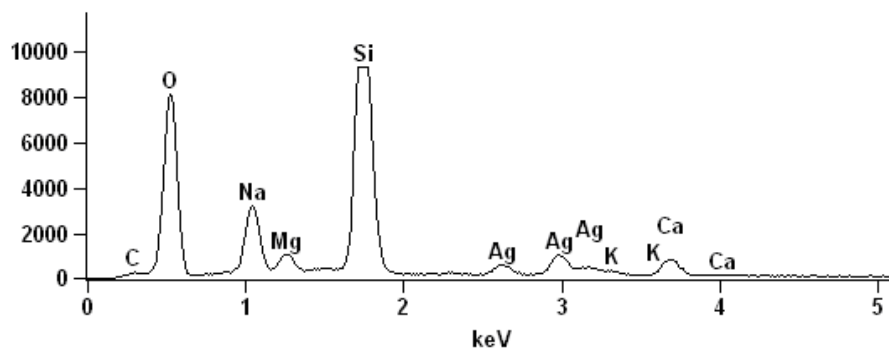
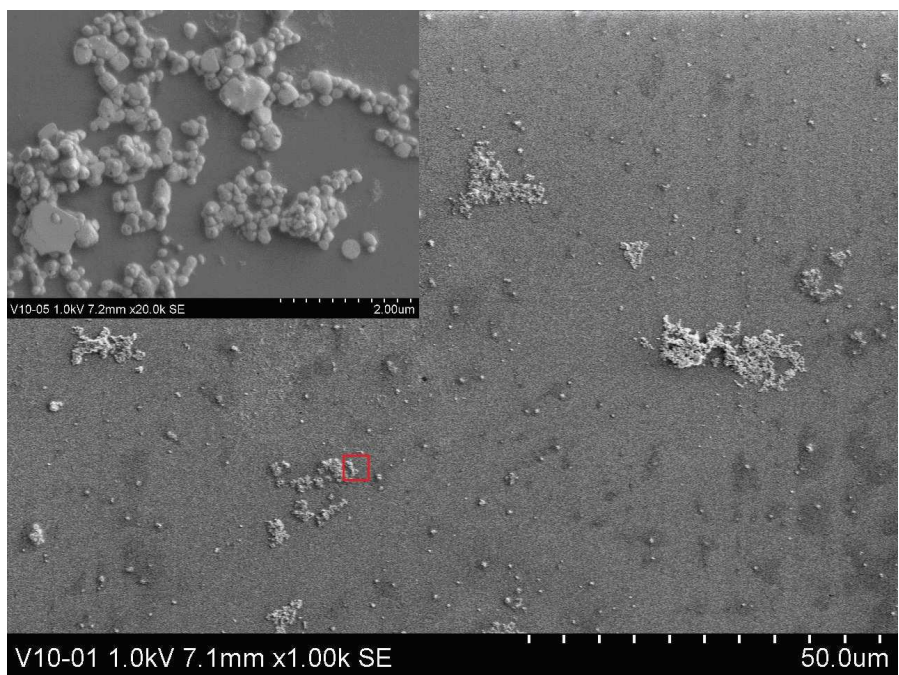
**Obr. 31:** snímek ze SEM dvou vrstev nanočástic Ag (redukce citranem sodným) připravených ponořením substrátu do disperze koloidního Ag.

### **Příprava vrstev z disperze koloidního Ag, připravené redukcí hydroxylaminem**

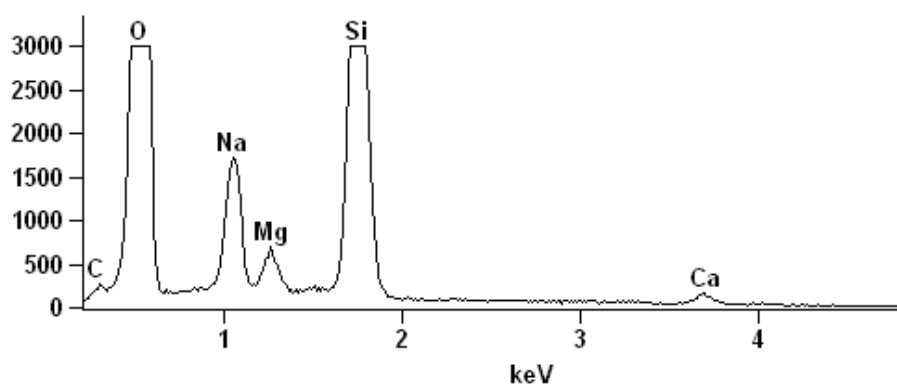
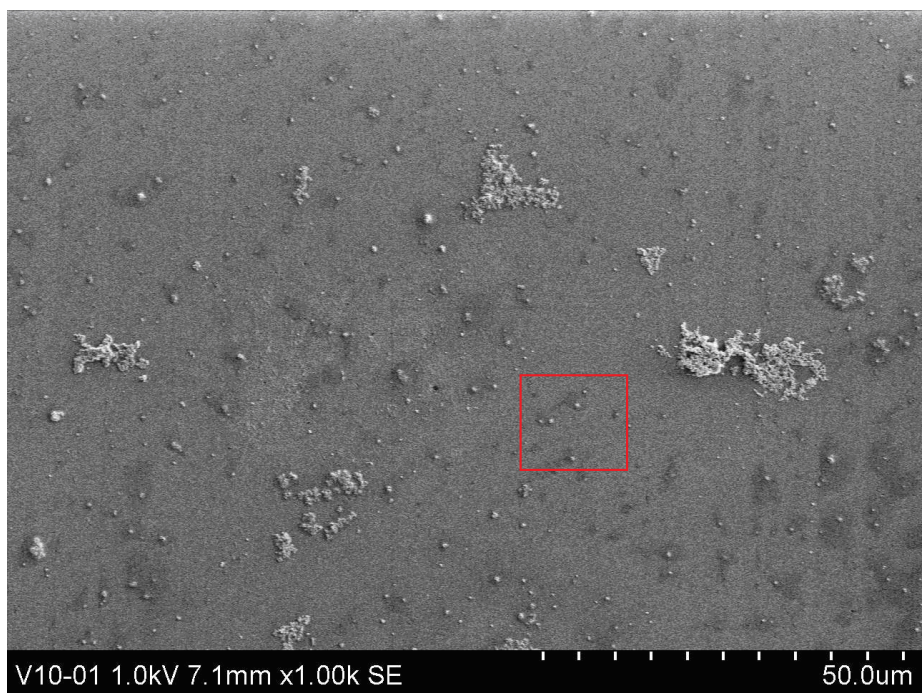
Přítomnost nanočástic Ag v jednotlivých připravených vrstvách byla prokázána UV – VIS spektry (*graf. 13*). Na těchto spektrech lze také vidět, že ve dvou vrstvách je větší množství nanočástic Ag. To se projeví zvýšením absorbance absorpčního maxima. Přítomnost nanočástic Ag ve vrstvách byla také prokázána pomocí skenovací elektronové mikroskopie (*obr. 32 a 34*). Při přípravě vrstev z koloidní disperze připravené redukcí hydroxylaminem docházelo k tvorbě velkých shluků nanočástic Ag, které lze pozorovat na snímcích ze SEM (*obr. 32*). Přítomnost nanočástic v těchto shlucích byla prokázána metodou EDS (*obr. 32*), kde lze vidět pík Ag. Tento pík není intenzivní, protože vrstva neobsahuje velké množství nanočástic Ag. Z tohoto důvodu je malé absorpční maximum v UV – VIS spektru. Pík K ve spektru značí přítomnost citranu draselného ve vrstvě. Na snímku jedné vrstvy lze také vidět mnohem menší kulovité útvary. EDS analýza prokázala, že se nejedná o nanočástice Ag (*obr. 33*). Pravděpodobně se jedná o částice hydroxylaminu. To ovšem nelze ze spektra prokázat, protože metodou EDS nelze detekovat vodík ani dusík.



**Graf 13: UV – VIS spektrum jedné a dvou vrstev nanočástic Ag (redukce hydroxylaminem) připravené ponořením substrátu do disperze koloidního Ag.**

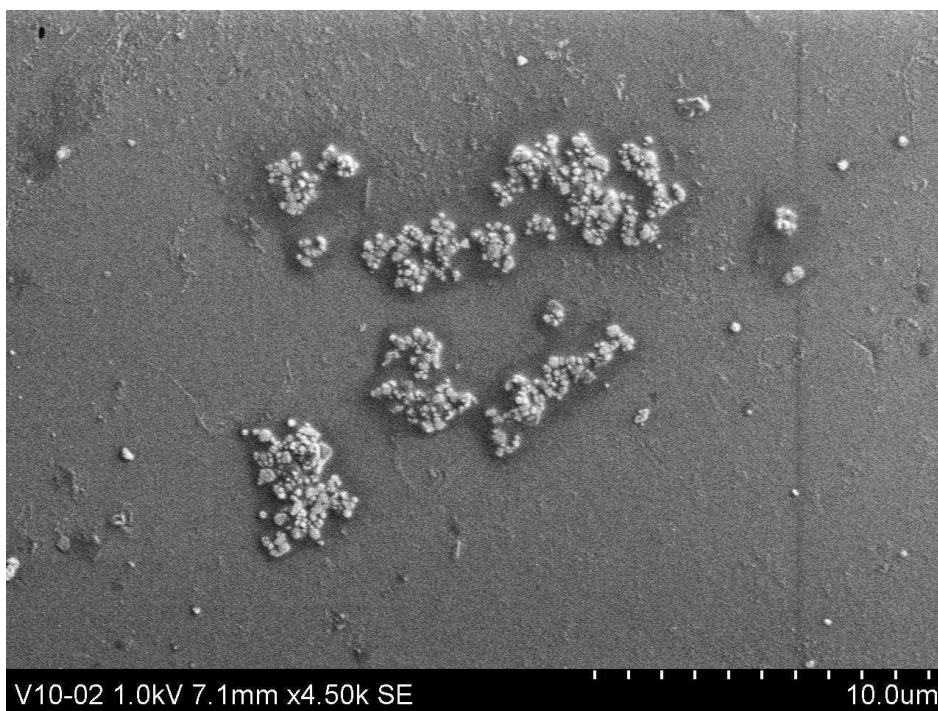


Obr. 32: Snímek ze SEM jedné vrstvy nanočástic Ag (redukce hydroxylaminem) připravené ponořením substrátu do disperze koloidního Ag. Snímek je doplněn o spektrum s EDS, které bylo měřeno na označené ploše.



Obr. 33 Snímek ze SEM jedné vrstvy nanočástic Ag (redukce hydroxylaminem) připravené ponořením substrátu do koloidního disperze Ag. Snímek je doplněn o spektrum s EDS, které bylo měřeno na označené ploše.





**Obr. 34** : snímek ze SEM dvou vrstev nanočástic Ag (redukce hydroxylaminem) připravených ponořením substrátu do disperze koloidního Ag.

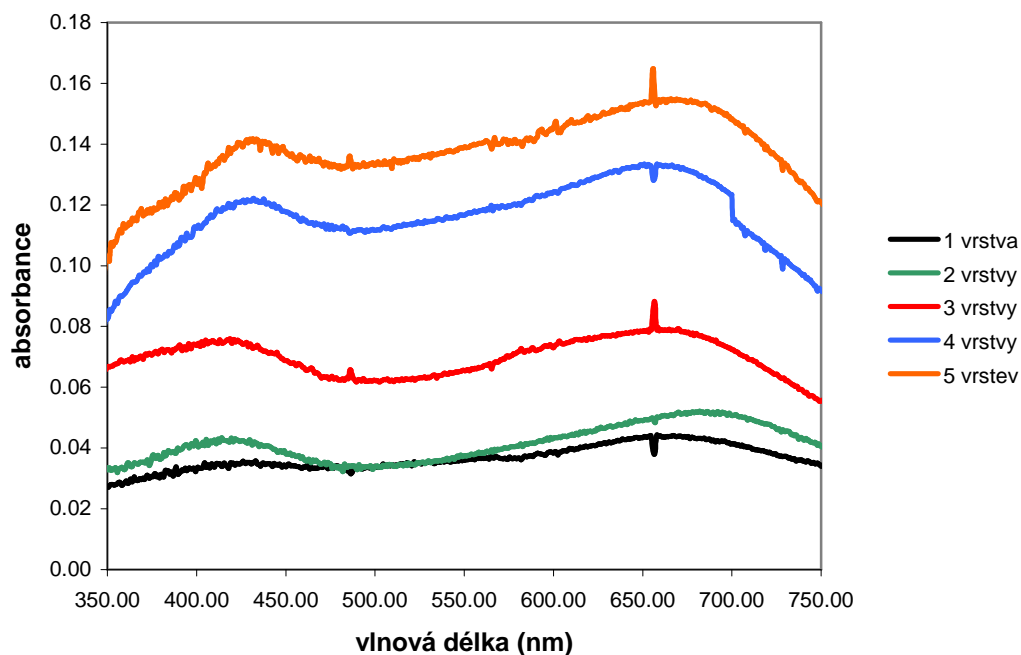
### 7.3.3. Příprava multivrstev metodou kombinující spin coating a metodu ponoření do disperze koloidního Ag

Kombinací spin coatingu a metody ponoření se podařilo připravit multivrstvy nanočástic Ag na skleněném substrátu ošetřeném studenou plazmou. Vrstvy byly připravovány z disperzí koloidního Ag, které byly připraveny redukcí maltózou, hydrazinem a citranem sodným. Nanočástice Ag na jednotlivých připravených vrstvách byly prokázány UV – VIS spektry (grafy 14 - 16 ). Se zvyšujícím se počtem vrstev se také zvyšuje množství nanočástic Ag ve vrstvách, což se projeví zvýšením absorpance povrchového plazmonu. Přítomnost nanočástic Ag ve dvou vrstvách byla také prokázána pomocí skenovací elektronové mikroskopie (obr. 38 - 40) Vzhledem k podobnosti snímků ze SEM se snímky z vrstev připravených pomocí spin coatingu nebylo potřeba provádět další analýzu pomocí EDS.

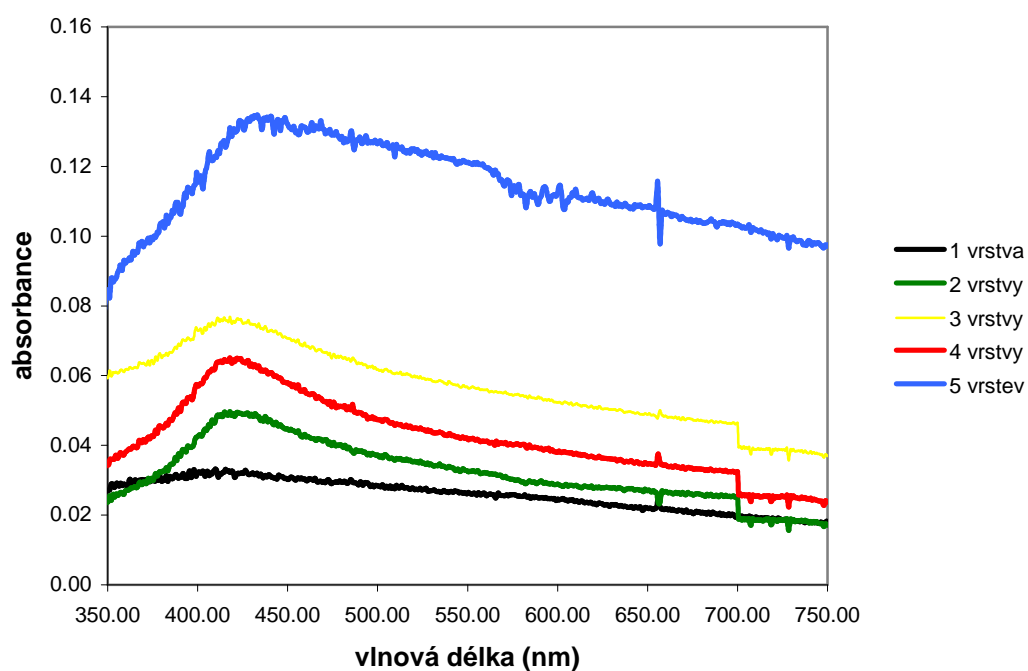
Při přípravě vrstev připravených z disperze koloidního Ag, která byla připravena redukcí maltózou, docházelo k tvorbě shluků. Tyto shluky lze vidět na snímku ze SEM (obr. 35). Tvorba shluků se také projevila vytvořením sekundárního maxima při 660 nm v UV – VIS

spektru. Zároveň byla z této disperze připravena multivrstva s největší koncentrací nanočástic Ag.

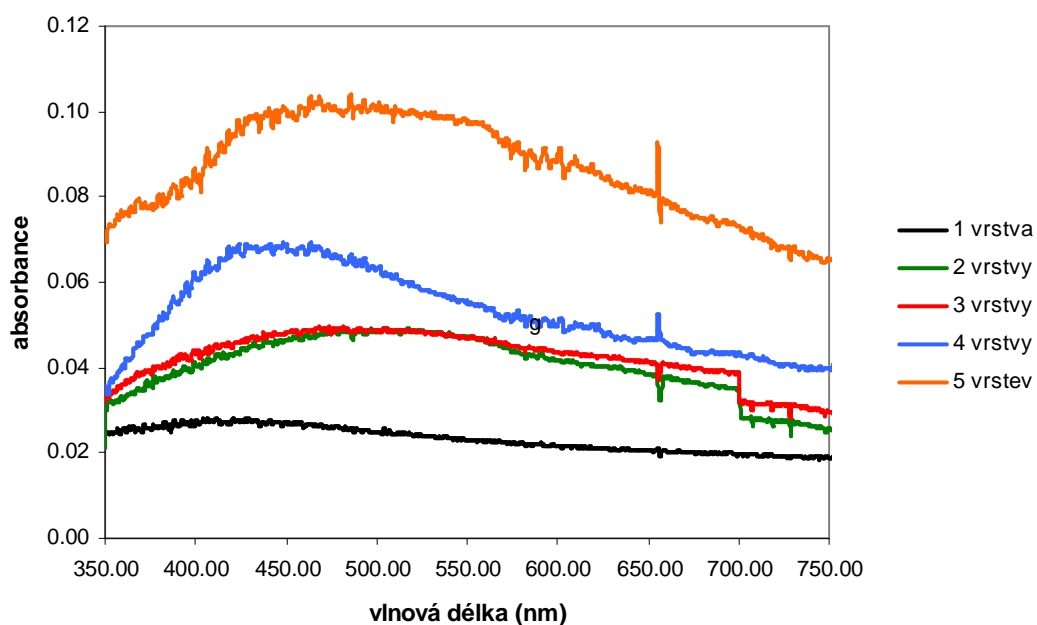
Ke tvorbě menších shluků (200- 400 nm) docházelo i při přípravě vrstev z disperzí koloidního Ag připravených redukcí hydrazinem a citranem sodným. Tyto shluky lze vidět na snímcích ze SEM. (obr. 36 a 37).



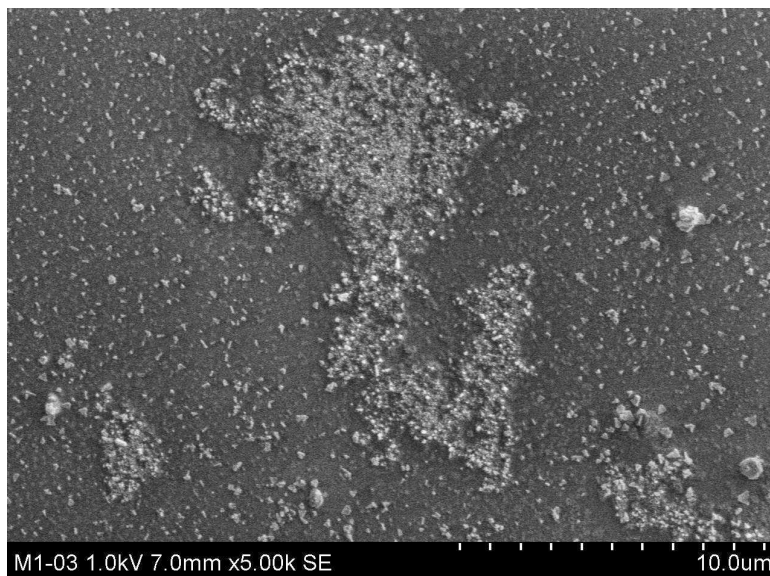
**Graf 14: UV – VIS spektrum vrstev nanočástic Ag (redukce maltózou) připravené kombinací metody ponoření do disperze koloidního Ag a metody spin coatingu.**



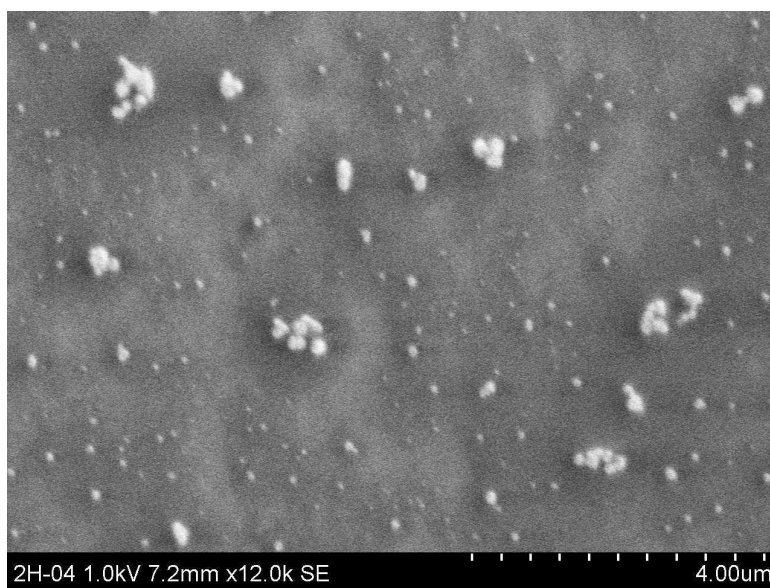
Graf 15: UV – VIS spektrum vrstev nanočástic Ag (redukce hydrazinem) připravené kombinací metody ponoření do k disperze koloidního Ag a metody spin coatingu.



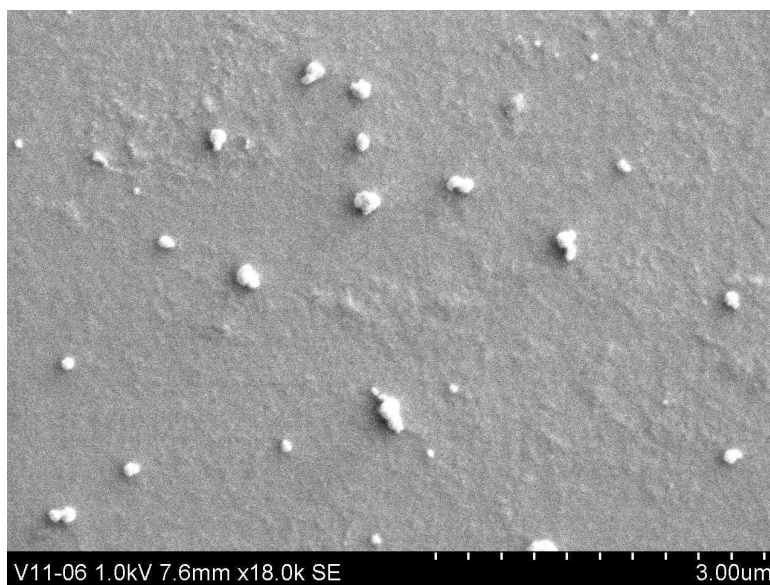
Graf 16: : UV – VIS spektrum vrstev nanočástic Ag (redukce citranem sodným) připravené kombinací metody ponoření do disperze koloidního Ag a metody spin coatingu.



**Obr. 35:** snímek ze SEM dvou vrstev nanočástic Ag (redukce maltózou) připravených kombinací metody spin coatingu a metody ponořením substrátu do disperze koloidního Ag.



**Obr. 36:** snímek ze SEM dvou vrstev nanočástic Ag (redukce hydrazinem) připravených kombinací metody spin coatingu a metody ponořením substrátu do disperze koloidního Ag.



**Obr. 37:** snímek ze SEM dvou vrstev nanočástic Ag (redukce citranem sodným) připravených kombinací metody spin coatingu a metody ponořením substrátu do disperze koloidního Ag.

#### **7.4. Aplikace připravených vrstev v SERS**

Připravené vrstvy nanočástic stříbra byly použity k analýze adeninu pomocí SERS. Pro tuto analýzu byly použity vrstvy nanočástic stříbra připravené metodou ponoření substrátu do disperze koloidního Ag a vrstvy připravené metodou spin coatingu. Byl zkoumán efekt zesílení Ramanova signálu monovrstev připravených z jednotlivých disperzí koloidního Ag.

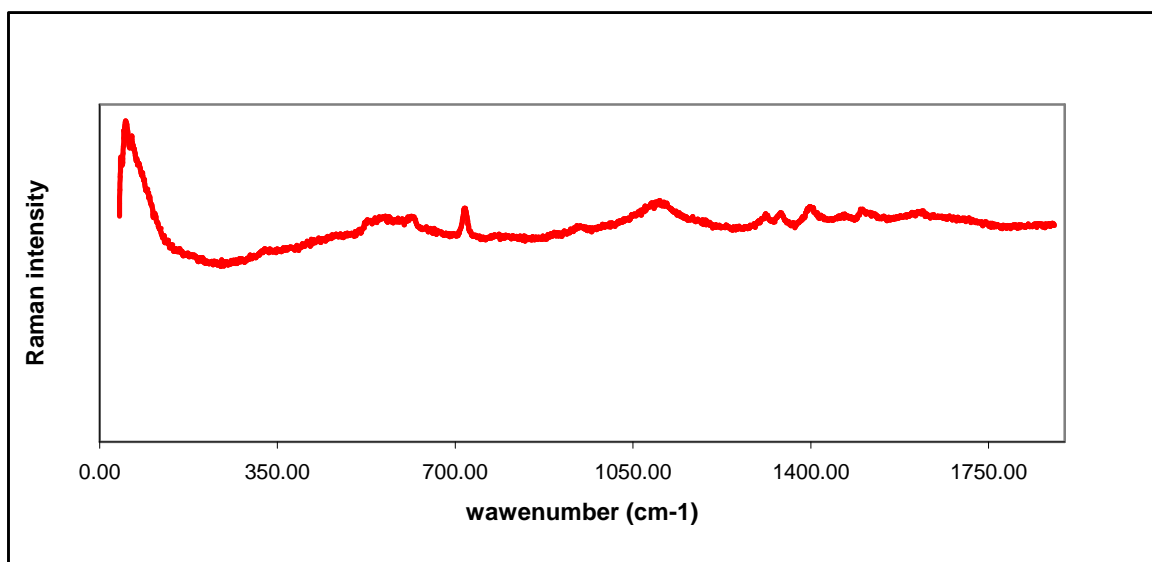
U vrstev připravených z disperze koloidního Ag, která byla připravená redukcí maltózy, byl efekt zesílení minimální, a to jak v případě jedné vrstvy připravené pomocí spin coatingu (zesílení 500 x), tak v případě jedné vrstvy připravené metodou ponoření substrátu do disperze koloidního Ag (zesílení 500x). V obou případech velká koncentrace maltózy ve vrstvě negativně ovlivňuje efekt zesílení.

Bylo zjištěno, že vrstvy připravené z disperze koloidního Ag připravené redukcí hydrazinem zesilují intenzivně Ramanův signál (*graf 20 a 21*). Toto zesílení bylo prokázáno při použití substrátu s jednou vrstvou připravenou metodou spin coatingu (zesílení  $2,49 \times 10^3$ ) i u substrátu s jednou vrstvou připravenou metodou ponoření substrátu do disperze koloidního Ag (zesílení  $2,45 \times 10^3$ ). Při přípravě vrstev z této disperze, vznikají 200 – 300 nm shluky (*obr. 19 a 28*) složené z relativně malých částic. Je patrné, že tyto shluky zesilují Ramanův

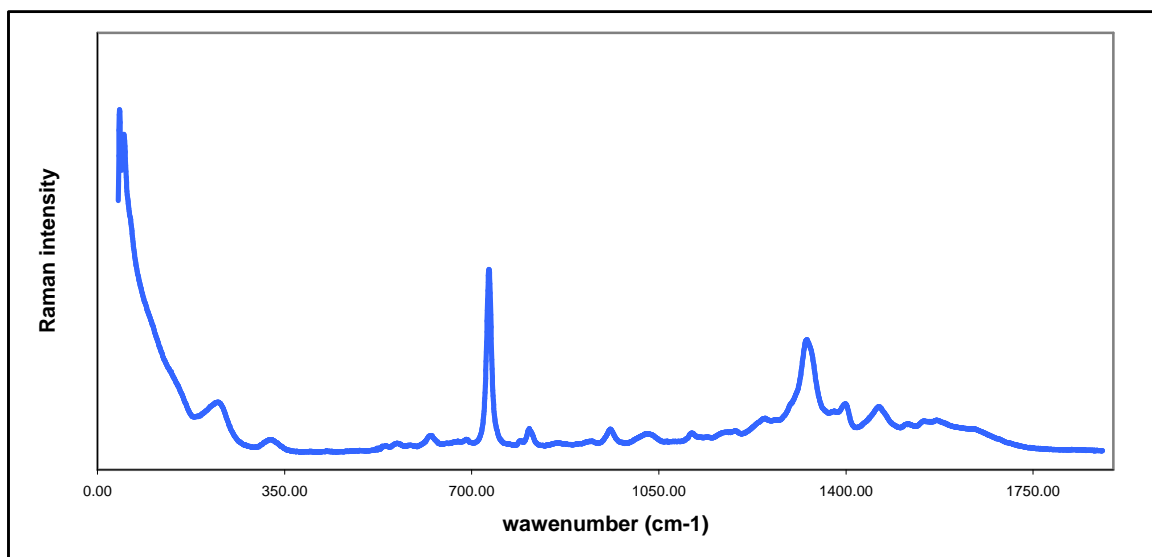
signál. Ještě větší zesílení bylo zaznamenáno v případě použití vrstev připravených z disperze koloidního Ag, která byla připravena redukcí citranem sodným (*graf 18 a 19*). Při použití substrátu s jednou vrstvou připravenou metodou spin coatingu bylo zjištěno zesílení  $7,5 \times 10^3$ . Zesílení na substrátu s jednou vrstvou připravenou metodou ponoření do disperze koloidního Ag bylo menší, a sice  $2,48 \times 10^3$ . Při přípravě vrstev z této disperze tvoří nanočástice Ag, které mají velikost kolem 60 nm, shluky (*obr. 24, 30*). Je patrné, že nanočástice v těchto shlucích intenzivně zesilují Ramanův signál. Větší zesílení na substrátu s vrstvou připravenou metodou spin coatingu je dáno větší koncentrací nanočástic Ag.

V případě použití substrátu s jednou vrstvou nanočástic Ag připravenou z disperze koloidního Ag, která byla připravena redukcí hydroxylaminem, nebyl efekt zesílení pozorován vůbec. K efektu zesílení nedocházelo, protože tyto vrstvy obsahují velmi malé koncentrace nanočástic Ag.

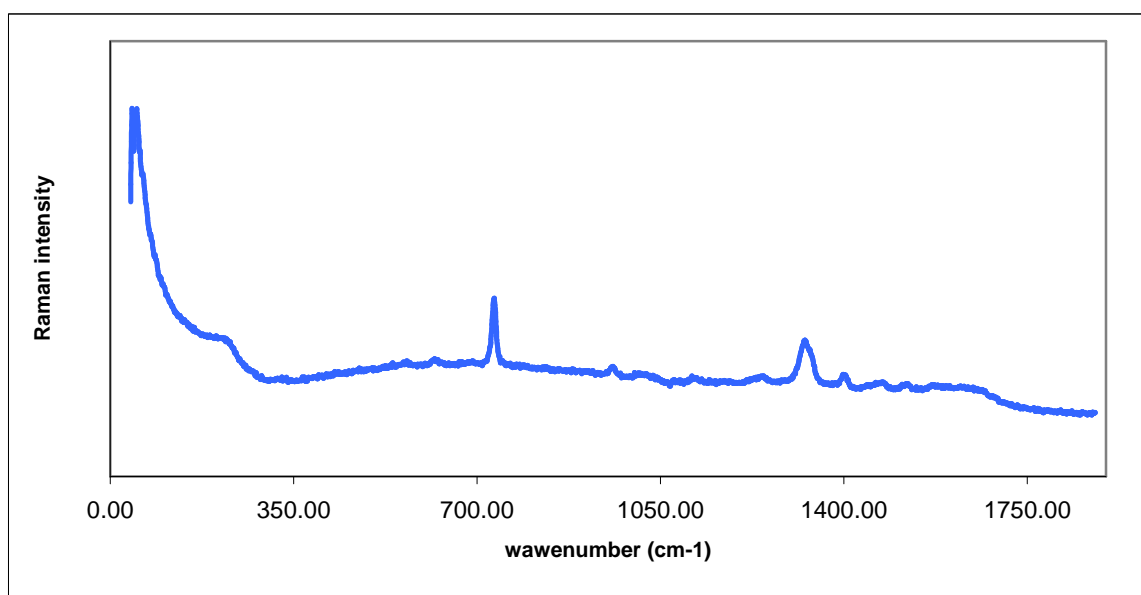
Největší zesílení Ramanova signálu lze tedy pozorovat na povrchu substrátu s monovrstvou připravenou metodou spin coatingu z disperze koloidního Ag, která byla připravena redukcí citranem sodným. Pro zjištění velikosti efektu zesílení bylo pořízeno Ramanovo spektrum 0,1 M adeninu na čistém skle (*graf 17*).



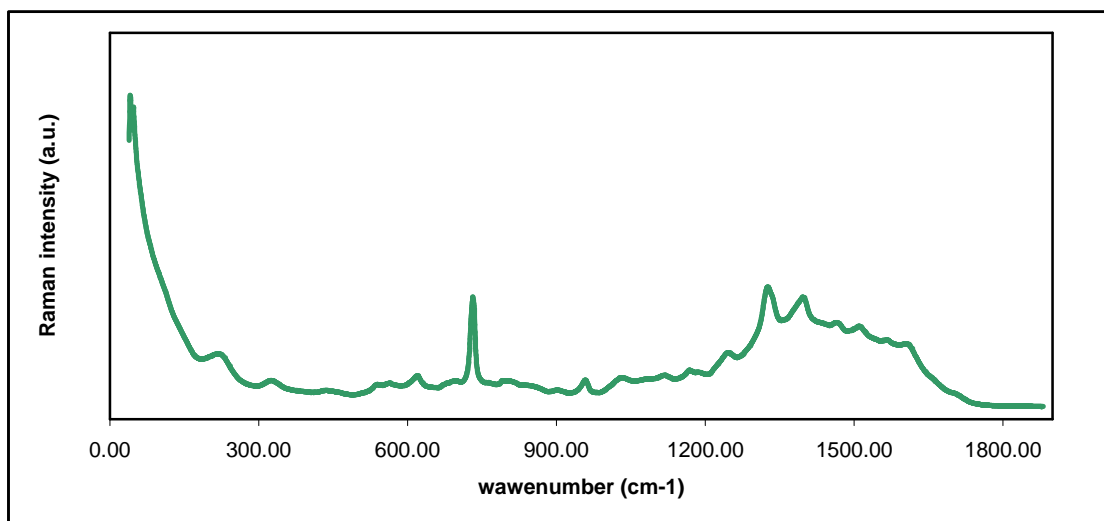
**Graf 17 Ramanovo spektrum 0,1 M adeninu na čistém skle.**



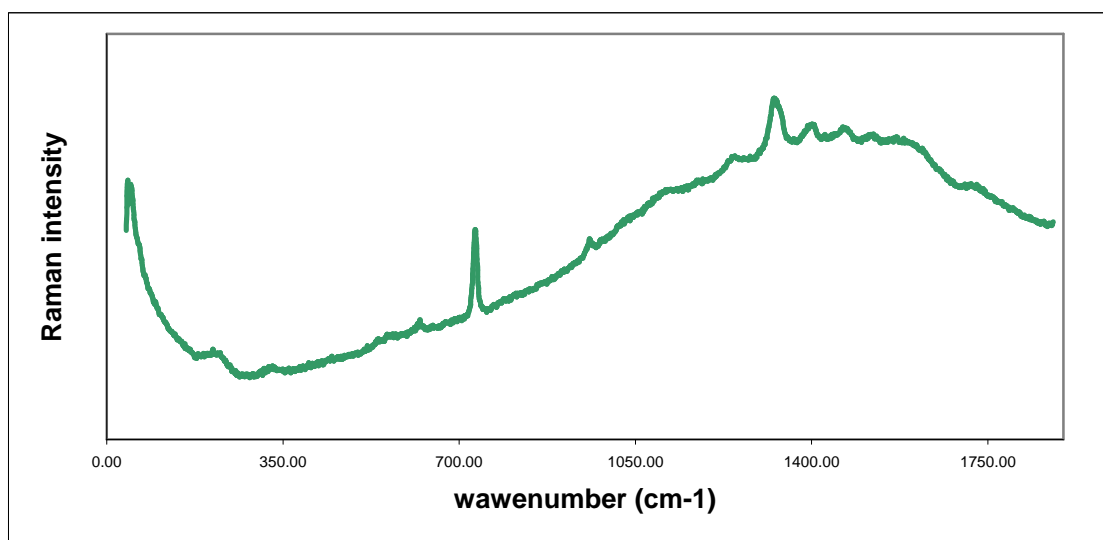
**Graf 18:** SERS spektrum  $1 \times 10^{-4}$  M adeninu na jedné vrstvě nanočástic Ag připravené metodou spin coatingu z disperze koloidního Ag, která byla připravena redukcí citranem sodným. Lze vidět intenzivní zesílení charakteristických píků adeninu při 733 a 1326 nm.



**Graf 19:** SERS spektrum  $1 \times 10^{-4}$  M adeninu na jedné vrstvě nanočástic Ag připravené metodou ponoření substrátu do disperze koloidního Ag, která byla připravena redukcí citranem sodným. Lze vidět intenzivní zesílení charakteristických píků adeninu při 733 a 1326 nm.



Graf 20: SERS spektrum  $1 \times 10^{-4}$  M adeninu na jedné vrstvě nanočástic Ag připravené metodou spin coatingu z disperze koloidního Ag, která byla připravena redukcí hydrazinem. Lze vidět intenzivní zesílení charakteristických píků adeninu při 733 a 1326 nm.



Graf 21: SERS spektrum  $1 \times 10^{-4}$  M adeninu na jedné vrstvě nanočástic Ag připravené metodou ponoření substrátu do disperze koloidního Ag, která byla připravena redukcí hydrazinem. Lze vidět intenzivní zesílení charakteristických píků adeninu při 733 a 1326 nm.



## 8. Závěr

Cílem této diplomové práce bylo připravit homogenní vrstvy nanočástic stříbra na skleněném substrátu pomocí studené atmosférické plazmy generované pomocí difúzního koplanárního povrchového bariérového výboje (DCSBD). Byly optimalizovány ideální podmínky pro ošetření skleněného substrátu studenou atmosférickou plazmou pro následnou tvorbu vrstev. Tyto ideální podmínky byly optimalizovány na základě závislosti dynamického úhlu na výkonu generátoru plazmy a době ošetření skleněného substrátu studenou atmosférickou plazmou. Následně byl prokázán pozitivní účinek studené atmosférické plazmy na hydrofilní vlastnosti skleněného substrátu.

Nanočástice stříbra pro tvorbu vrstev byly připraveny Tollensovou modifikovanou metodou redukcí stříbrného komplexního kationtu  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  maltózou (částice o velikosti 28 nm) a podle Lee a Meislera<sup>27</sup> redukcí dusičnanu stříbrného citranem sodným (částice o velikosti 60 nm). Dále byly připraveny nanočástice stříbra redukcí stříbrného komplexního kationtu  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  hydrazinem (částice o velikosti 48 nm) a redukcí hydroxylaminem (částice o velikosti 160 nm). Vrstvy nanočástic stříbra na skleněném substrátu ošetřeném studenou atmosférickou plazmou byly připravovány z jednotlivých disperzní koloidního stříbra metodou spin coatingu a metodou ponoření do disperze koloidního stříbra. Metodou ponoření do disperze koloidního stříbra byly úspěšně připraveny monovrstvy i multivrstvy nanočástic stříbra. Metodou spin coatingu byly úspěšně připraveny monovrstvy, které obsahují větší množství nanočástic stříbra oproti vrstvám připravených předchozí metodou. Tato metoda se ovšem nejvíce jeví jako optimální k přípravě multivrstev. Multivrstvy byly úspěšně připraveny kombinací těchto dvou metod, kdy první vrstva byla připravena metodou spin coatingu a další vrstvy metodou ponoření substrátu do disperze koloidního stříbra.

Vrstvy nanočástic stříbra připravené z disperze koloidního stříbra, které bylo připraveno redukcí hydrazinem a citranem sodným, byly úspěšně využity jako substráty pro povrchem zesílenou Ramanovu spektroskopii při analýze adeninu.

Příprava vrstev nanočástic stříbra za využití studené atmosférické plazmy generované pomocí DCSBD se jeví jako velice rychlá a účinná metoda pro přípravu substrátu pro povrchem zesílenou Ramanovu spektroskopii.

## 9. Summary

The aim of this diploma thesis was preparation of the homogeneous layers containing silver nanoparticles using cold plasma generated by diffuse coplanar surface barrier discharge (DCSBD). The ideal conditions for cold atmospheric plasma treatment of glass surface were optimized for further preparation of the layers. These ideal conditions were optimized based on dynamic contact angle dependence on power of plasma generator and treatment time of glass surface by cold atmospheric plasma. After that, the increase of hydrophilic properties due to cold atmospheric plasma treatment of glass surface was proved.

Silver nanoparticles were prepared by a modified Tollens process by reduction of complex cation  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  with maltose (particle size 28 nm), by Lee and Meislers method by reduction of silver nitrate by potassium citrate (particle size 60 nm). After that, silver nanoparticles were prepared by reduction of complex cation  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  by hydrazine (particle size 38 nm) and by reduction of complex cation  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  by hydroxylamine (particle size 160 nm).

Layers containing silver nanoparticles on glass surface pretreated by cold atmospheric plasma were prepared using spin coating and deep coating methods. Monolayers and multilayers were successfully prepared by deep coating method. Monolayers with higher concentrations of silver nanoparticles were prepared by spin coating method. It has been shown, that spin coating method wasn't optimal for multilayers preparation. The multilayers were successfully prepared by using combination of spin and deep coating methods, when first layer was prepared by spin coating method and the other layers were prepared by deep coating method.

Layers containing silver nanoparticles prepared from dispersion of colloidal silver, which has been prepared by reduction by hydrazine and potassium citrate, were successfully used as a substrate for enhanced Raman spectroscopy (SERS).

It has been shown, that preparation of the layers containing silver nanoparticles using cold atmospheric plasma generated by DCSBD is an efficient and fast method for preparation of the substrates for SERS.

## 10. Literatura

1. Yonzon, C. R. *et al.* Towards advanced chemical and biological nanosensors—An overview. *Talanta* 67, 438–448 (2005).
2. Sherry, L. J., Jin, R., Mirkin, C. A., Schatz, G. C. & Van Duyne, R. P. Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy of Single Silver Triangular Nanoprisms. *Nano Lett.* 6, 2060–2065 (2006).
3. Bárdos, L. & Baránková, H. Cold atmospheric plasma: Sources, processes, and applications. *Thin Solid Films* 518, 6705–6713 (2010).
4. Kvítek, L. & Panáček, A. *Základy Koloidní chemie.* (Univerzita Palackého v Olomouci: Olomouc, 2007).
5. Šiškovská, M. & Bartovská, L. *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav.* 2005, (VŠCHT: Praha, ).
6. Komers, K. *Základy koloidní chemie.* (Univerzita Pardubice: Pardubice, 1996).
7. Hiemenz, P. C. & Rajagopalan, R. *Principles of colloid and surface chemistry.* (Marcel Dekker: 1997).
8. Pouchlý, J. *Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav.* 2008, (VŠCHT: Praha, 205AD).
9. Šimek, L. *Fyzikální chemie II: Koloidní a makromolekulární soustavy.* (UTB-Academice Centrum Zlin: Zlín, 2005).
10. Kvítek, L. *Metody studia koloidních soustav.*
11. DERJAGUIN, B. Main factors affecting the stability of colloids. *Prog. Surf. Sci.* 43, 109–114 (1993).
12. <http://www.paru.cas.cz/lem/book/Podkap/literatura.html>.
13. Ščukin, E. ., Percov, A. . & Amelia, E. . *Koloidní chemie.*
14. Kvítek, L. *et al.* Effect of Surfactants and Polymers on Stability and Antibacterial Activity of Silver Nanoparticles (NPs). *J. Phys. Chem. C* 112, 5825–5834 (2008).
15. Panáček, A. *et al.* Silver Colloid Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Their Antibacterial Activity. *J. Phys. Chem. B* 110, 16248–16253 (2006).
16. Klasen, H. . A historical review of the use of silver in the treatment of burns. II. Renewed interest for silver. *Burns* 26, 131–138 (2000).
17. Everett, D. H. *Basic Principles of Colloidal Science.* (Royal Society of Chemistry: London, 1988).
18. Pucek, R., Kvítek, L. & Hrbáč, J. Silver colloids - methods of preparation and utilization. (2004).
19. Libor Kvítek & Pucek, R. Review The preparation and application of silver nanoparticles. *Journal of material science* 2005,
20. Agarwal, N. R. *et al.* Ag and Au nanoparticles for SERS substrates produced by pulsed laser ablation. *Cryst. Res. Technol.* 46, 836–840 (2011).
21. Ales Panaček Řízená příprava a antibakteriální aktivita koloidních částic stříbra. (2006).
22. Esumi, K., Ishizuki, N., Torigoe, K., Nakamura, H. & Meguro, K. Preparation of colloidal silver using various reductants in the presence of copolymers of vinyl alcohol-N-vinyl pyrrolidone. *Journal of applied polymer science* 44, 1003–1007
23. Lee, P. C. & Meisel, D. Adsorption and surface-enhanced Raman of dyes on silver and gold sols. *J. Phys. Chem.* 86, 3391–3395 (1982).

24. Kvítek, L. *et al.* The influence of complexing agent concentration on particle size in the process of SERS active silver colloid synthesis. *Journal of Materials Chemistry* 15, 1099 (2005).
25. Soukupová, J., Kvítek, L., Panáček, A., Nevěčná, T. & Zbořil, R. Comprehensive study on surfactant role on silver nanoparticles (NPs) prepared via modified Tollens process. *Materials Chemistry and Physics* 111, 77–81 (2008).
26. Larmour, I. A., Faulds, K. & Graham, D. SERS activity and stability of the most frequently used silver colloids. *J. Raman Spectrosc.* 43, 202–206 (2012).
27. Lee, I., Han, S. W. & Kim, K. Simultaneous preparation of SERS-active metal colloids and plates by laser ablation. *Journal of Raman Spectroscopy* 32, 947–952 (2001).
28. Keshmiri *et al.* Preparation of silver colloids by laser ablation technique in water: influence of energy on the ablation efficiency. *Science* 10–12 (2010).
29. Tsuji, T., Iryo, K., Nishimura, Y. & Tsuji, M. Preparation of metal colloids by a laser ablation technique in solution: influence of laser wavelength on the ablation efficiency (II). *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 145, 201–207 (2001).
30. Tsuji, T., Kakita, T. & Tsuji, M. Preparation of nano-size particles of silver with femtosecond laser ablation in water. *Applied Surface Science* 206, 314–320 (2003).
31. Binh, N. T., Ly, D. T. & Hue, N. T. Silver nanoparticles prepared by laser ablation and their optical characteristics. *VNU Journal of Science, Mathematics - Physics* 2008, 1–5
32. Sharma, B., Frontiera, R. R., Henry, A.-I., Ringe, E. & Van Duyne, R. P. SERS: Materials, applications, and the future. *Materials Today* 15, 16–25 (2012).
33. Fang, J., Zhong, C. & Mu, R. The study of deposited silver particulate films by simple method for efficient SERS. *Chemical Physics Letters* 401, 271–275 (2005).
34. Siiman, O. & Feilchenfeld, H. Internal fractal structure of aggregates of silver particles and its consequences on surface-enhanced Raman scattering intensities. *J. Phys. Chem.* 92, 453–464 (1988).
35. De Jesús, M. A. *et al.* Nanofabrication of Densely Packed MetalPolymer Arrays for Surface-Enhanced Raman Spectrometry. *Applied Spectroscopy* 59, 1501–1508 (2005).
36. Upender, G., Sathyavathi, R., Raju, B., Bansal, C. & Narayana Rao, D. SERS study of molecules on Ag nanocluster films deposited on glass and silicon substrates by cluster deposition method. *Journal of Molecular Structure* 1012, 56–61 (2012).
37. Upender, G. *et al.* Silver nanocluster films as novel SERS substrates for ultrasensitive detection of molecules. *Chemical Physics Letters* 511, 309–314 (2011).
38. Kim, Y.-C. *et al.* Partial oxidation of ethylene to ethylene oxide over nanosized Ag/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Catalysis Today* 87, 153–162 (2003).
39. Kundu, S., Mandal, M., Ghosh, S. K. & Pal, T. Photochemical deposition of SERS active silver nanoparticles on silica gel and their application as catalysts for the reduction of aromatic nitro compounds. *Journal of Colloid and Interface Science* 272, 134–144 (2004).
40. Kolar M., Urbanek K. & Latal T. Antibiotic selective pressure and development of bacterial resistance. *International Journal of Antimicrobial Agents* 17, 357–363
41. Černák, M., Černáková, L., Hudec, I., Kováčik, D. & Zahoranová, A. Diffuse Coplanar Surface Barrier Discharge and its applications for in-line processing of low-added-value materials. *The European Physical Journal Applied Physics* 47, 22806 (2009).
42. Šimor, M., Ráhel', J., Vojtek, P., Černák, M. & Brablec, A. Atmospheric-pressure diffuse coplanar surface discharge for surface treatments. *Applied Physics Letters* 81, 2716–2718 (2002).
43. Barankova, H. & Bardos, L. Hollow cathode plasma sources for large area surface treatment. *Surf. Coat. Technol.* 146, 486–490 (2001).

44. Odrášková, M., Ráhel', J., Zahoranová, A., Tiňo, R. & Černák, M. Plasma Activation of Wood Surface by Diffuse Coplanar Surface Barrier Discharge. *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 28, 203–211 (2008).
45. Buček, A., Homola, T. & Aranyosiová, M. atmospheric pressure nonequilibrium plasma treatment of glass surface. *Chemické listy* 2008, 1459–1462
46. Siskova, K., Safarova, K., Seo, J. H., Zboril, R. & Mashlan, M. Non-chemical approach toward 2D self-assemblies of Ag nanoparticles via cold plasma treatment of substrates. *Nanotechnology* 22, 275601 (2011).
47. Wood, B., Lamb, R. & Raston, C. Static Sims Study of Hydroxylation of Low-Surface-Area Silica. *Surf. Interface Anal.* 23, 680–688 (1995).
48. Huang, Y., Wang, Q., Wang, M., Fei, Z. & Li, M. Characterization and analysis of DLC films with different thickness deposited by RF magnetron PECVD. *Rare Metals* 31, 198–203 (2012).
49. Shin, S. S., Choi, B. H., Kim, Y. M., Lee, J. H. & Shin, D. C. The effects of atmospheric pressure plasma on the synthesis of carbon nanotubes. *Microelectronic Engineering* 86, 925–928 (2009).
50. Tong, G. B., Aspanut, Z., Muhamad, M. R. & Abdul Rahman, S. Optical properties and crystallinity of hydrogenated nanocrystalline silicon (nc-Si:H) thin films deposited by rf-PECVD. *Vacuum* 86, 1195–1202 (2012).
51. Shah, A., Patel, S., Narumi, E. & Shaw, D. T. In situ, rf plasma deposition of Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> thin films at atmospheric pressure. *Applied Physics Letters* 62, 2422–2424 (1993).
52. Fridman, G. *et al.* Floating Electrode Dielectric Barrier Discharge Plasma in Air Promoting Apoptotic Behavior in Melanoma Skin Cancer Cell Lines. *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 27, 163–176 (2007).
53. Heinlin, J. *et al.* Plasma applications in medicine with a special focus on dermatology. *Journal of the European Academy of Dermatology and Venereology* 25, 1–11 (2010).
54. Sosnin, E. A., Stoffels, E., Erofeev, M. V., Kieft, I. E. & Kunts, S. E. The effects of UV irradiation and gas plasma treatment on living mammalian cells and bacteria: a comparative approach. *Plasma Science, IEEE Transactions on* 32, 1544 – 1550 (2004).
55. Lee, J. K. *et al.* Biomedical Applications of Low Temperature Atmospheric Pressure Plasmas to Cancerous Cell Treatment and Tooth Bleaching. *Japanese Journal of Applied Physics* 50, 08JF01 (2011).