

PŘÍPRAVA PLAZMONAKTIVNÍCH KOVOVÝCH NANOSTRUKTUR TRANSPORTEM ZE SUBSTRÁTU DO ROZTOKU

ROBERT KRAJCAR^a, OLEKSIY LYUTAKOV^a,
ZDEŇKA KOLSKÁ^b a VÁCLAV ŠVORČÍK^a

^a Ústav inženýrství pevných látek, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 3, 166 28 Praha, ^b Ústřední materiálové centrum, Přírodovědecká fakulta, Univerzita J. E. Purkyně, Pasteurova 15, 400 96 Ústí nad Labem

vaclav.svorcik@vscht.cz

Došlo 17.6.20, přijato 6.8.20.

Rukopis byl zařazen k tisku v rámci placené služby urychleného publikování.

Klíčová slova: periodické struktury, polymerní substrát, kovové nanodráty, kovové nanočástice

Obsah

1. Úvod
2. Vznik nanostrukturovaných povrchů
3. Analýza nanostruktur využitím jejich optické odezvy
4. Transport nanostruktur mezi pevnolátkovými substráty a roztoky
5. Závěr

1. Úvod

V dnešní době je známo nepřeberné množství různých typů materiálů a struktur nanometrických rozměrů, lišících se rozměry, tvarem či chemickým složením. Mohou existovat v různých kapalných prostředích, ale také v nahodilých nebo velmi uspořádaných geometriích na površích substrátů. Ke každému typu nanomateriálů existuje celá řada metod jejich přípravy. Obecně se o těchto metodách diskutuje jako o metodách fyzikálních a chemických nebo také jako o metodách „suchých“ a „mokřých“. Tato práce bude pojednávat o možnosti vzájemného propojení těchto metod^{1–3}.

2. Vznik nanostrukturovaných povrchů

Snaha zvyšovat výkonnost elektronických zařízení vedla k nutnosti snižovat rozměry jednotlivých aktivních součástek. Již v roce 1960 byla poprvé představena optická litografie při výrobě integrovaných obvodů. Litografické metody jsou dnes nejvíce využívanými technikami pro

konstrukci povrchových struktur s extrémně vysokým vertikálním i horizontálním rozlišením. Prvním krokem veškerých litografických metod je pokrytí povrchu daného substrátu organickým fotocitlivým materiálem (fotorezistem, dále jen rezist), do kterého je pomocí světla zaznamenán požadovaný obrazec. Pokud se ozařované oblasti rezistu stanou rozpustnější a při „vyvolání“ rezistu dojde k jejich odstranění, hovoříme o pozitivním rezistu. V případě, že dojde k zesíťování ozařovaných míst, budou při vyvolání odstraněna naopak místa neexponovaná. Tento typ fotocitlivého materiálu je nazýván negativní rezist. Rezist „zbylý“ po vyvolání pak slouží jako ochranná vrstva při leptání substrátu a zajišťuje selektivitu leptání. Nakonec bývá rezist vhodným způsobem odstraněn (např. spálením při zvýšené teplotě).

Při konvenční fotolitografii bývá rezist ozařován přes masku nesoucí požadovaný obrazec. Obecným problémem veškerých optických metod je difrakce, kvůli které je omezeno požadované rozlišení. Pro přípravu menších struktur je možné použít projekční litografii, kde je mezi masku a rezist vmezeřena čočka. Vyplněním prostoru mezi čočkou a rezistem médiem s vyšším indexem lomu (např. vodou) lze dosáhnout ještě lepších výsledků. Hovoříme pak o imerzní litografii. Zásadní vliv na kvalitu nanostruktur a jejich prostorovou hustotu má vlnová délka záření. Snaha dosáhnout nižších rozměrů struktur tak vedla k rozvoji extrémní ultrafialové litografie EUV (z angl. extreme ultra violet)⁴.

Difrakční limit světla lze překonat pomocí elektronové litografie. Touto metodou lze připravit struktury s přesností nanometrů. Jedinou nevýhodou je časová náročnost ozařování elektronově citlivého rezistu, poněvadž tato metoda ve svém klasickém provedení nevyužívá masky, ale povrch je skenován svazkem elektronů. Pokročilejší elektronová projekční litografie však využívá masky a systémy čoček, což významně snižuje expoziční dobu. Elektronová litografie se často využívá pro přípravu masek pro fotolitografii⁴.

Přenos požadovaného vzoru do rezistu je také možné provést mechanickým vtačováním formy do rezistu. Tato metoda se nazývá nano-obtisková litografie NIL (z angl. nanoimprint lithography). Obecně bývá využíváno dvou přístupů pro přenos struktury do rezistu. Prvním je teplotní NIL, kde je polymerní rezist při vtištění zahřát na teplotu obvykle 70–90 °C nad teplotu skelného přechodu T_g (cit.⁵). Pro zachování tvaru je nutné celý systém před odstraněním formy opět ochladit pod T_g . Druhou možností, kterou lze aplikovat i za pokojové teploty, je UV NIL. Rezist je po obtisknutí vytvrzen UV zářením přes transparentní formu.

Jednou z cest pro přípravu nanostrukturovaných povrchů je využití laserového svazku. Prostým ozářením vhodného povrchu lineárně polarizovaným zářením lze připravit periodické nanostruktury vlnovitého tvaru zvané

LIPSS (z angl. laser-induced periodic surface structures). Tato metoda se těší velké oblibě díky své rychlosti a nenáročnosti. Umožňuje modifikaci fyzikálně i chemicky různorodých povrchů, jako jsou kovy, polovodiče, dielektrika či polymery. V závislosti na povaze materiálu (často je vypovídajícím faktorem šířka zakázaného pásu) lze sledovat vznik jak podélně, tak i příčně orientovaných nanostruktur vzhledem k rovině polarizace dopadajícího záření⁶.

Při ozařování povrchů pulzními lasery dochází zpravidla ke vzniku dvou odlišných typů LIPSS. Prvním typem jsou struktury s nízkým prostorovým uspořádáním LIPSS – LSFL (z angl. low-spatial-frequency), kde periodičita těchto struktur je úměrná vlnové délce dopadajícího záření. Druhým typem jsou struktury s vysokým prostorovým uspořádáním LIPSS – HSFL (z angl. high-spatial-frequency), u kterých lze dosáhnout periody několikanásobně menší než je vlnová délka budícího svazku. Mechanismus vzniku HSFL je stále diskutován a nejčastěji bývá připisován samsopřádání, štěpením LSFL (cit.⁷), buzením vyšších harmonických frekvencí⁸, či interakcí s povrchovým plazmonem⁹. Pro přípravu těchto struktur bývá využíváno femtosekundových laserů a laserových toků blízkých ablačnímu prahu daného materiálu.

Mechanismus vzniku LSFL je naopak v literatuře velmi dobře popsán. V dalším textu se zaměříme na polymery, pro jejichž nanostrukturování se využívá laserů s délkou pulzu od nanosekund až po femtosekundy se širokou škálou vlnových délek (od ultrafialové až po infračervenou oblast). Velikost potřebného laserového toku leží hluboce pod ablačním prahem a nedochází tak k úbytkům (ablaci) materiálu. Struktury vznikají interferencí dopadajícího záření s vlnami, které byly rozptýleny v blízkosti povrchu (povrchové akustické vlny, angl. surface acoustic waves). Pro přípravu struktur jsou vyžadovány povrchy s určitou drsností (přibližně několika nanometry), kde nerovnosti působí jako rozptylová centra, na kterých akustické vlny vznikají. Dalším nárokem na substrát je vysoká hodnota absorpčního koeficientu při použité vlnové délce. Ozařování laserem způsobuje zahřívání horní vrstvy polymerního filmu. V důsledku interference dochází k modulaci distribuce energie při povrchu, a tudíž k intenzivnějšímu zahřívání polymeru v oblasti interferenčních maxim. Materiál pak proudí proti směru teplotního gradientu za vzniku vlnkovité struktury. Laserový tok a počet pulzů je závislý na daném polymeru, respektive jeho teplotě skelného přechodu, která musí být při ozařování překročena. Orientace vzniklých vlnek je paralelní k rovině dopadajícího lineárně polarizovaného světla¹⁰. Perioda vzniklých vlnek Λ závisí převážně na vlnové délce dopadajícího záření podle vztahu:

$$\Lambda = \frac{\lambda}{n - \sin \theta} \quad (1)$$

kde n je efektivní index lomu materiálu a θ úhel dopadu svazku (od normály k povrchu).

Příprava laserem indukovaných nanostruktur na povrchu polyethylentereftalátu (PET) byla podrobně studová-

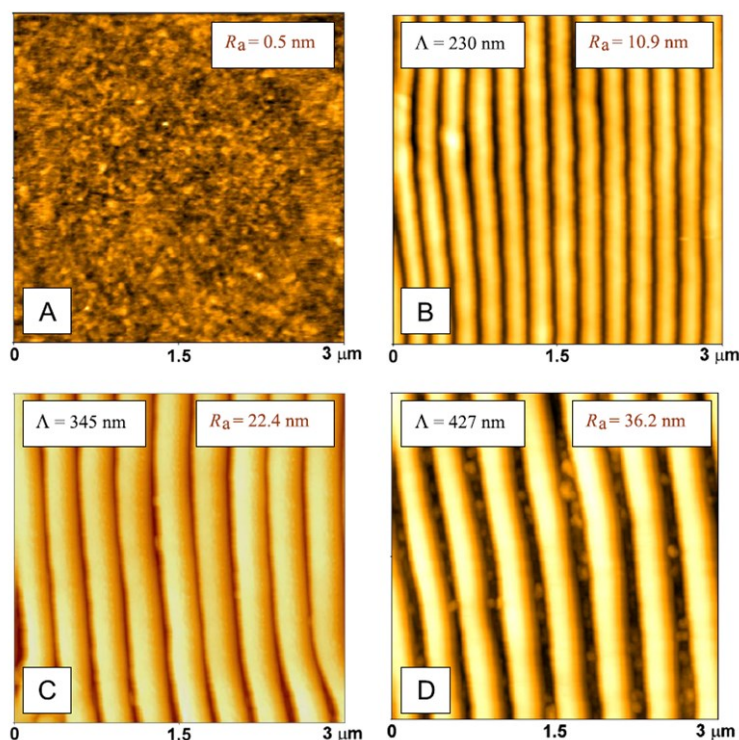
na¹¹. PET je často studován jako vhodný substrát pro laserovou modifikaci díky své „nízké“ povrchové drsnosti a schopnosti absorbovat záření použitého laserového svazku ($\lambda = 248$ nm), což jsou základní předpoklady pro tvorbu LIPSS. Vlnkovité struktury, které vykazují nejvyšší stupeň homogenity, byly připraveny při použití laserového toku 7 mJ cm^{-2} a 6000 pulzů. Pro přípravu vlnek s různou periodicitou byl vzorek modifikován pod různými úhly dopadu (0° , $22,5^\circ$ a 45°). Na obr. 1 jsou uvedeny snímky z mikroskopie atomárních sil (AFM) jednotlivých vzorků, lišících se periodicitou struktur (Λ) a průměrnou drsností R_a (z angl. average roughness).

Výše popsané LIPSS struktury sloužily jako šablona pro přípravu kovových stříbrných nanodráťů vakuovým napařováním. Použitím tzv. stínové depozice bylo dosaženo naprašení na vrcholcích polymerních vlnek. Pomocí skenovací elektronové mikroskopie doplněnou fokusovaným iontovým svazkem (FIB-SEM, z angl. FIB – focused ion beam) byly získány snímky vzorků, pořízených pomocí řezu ionty Ga (obr. 2). Na nich lze detailně pozorovat rozhraní mezi Ag a polymerem, což potvrzuje předpokládané výsledky dosažené stínovou depozicí. U vzorku s periodicitou 427 nm je patrné, že Ag bylo deponováno i v místech mezi jednotlivými polymerními vlnkami. Vzdálenost mezi strukturami je tedy nevyhovující pro dosažení dokonale separovaných kovových drátů. Tento jev by bylo možné eliminovat dosažením větší výšky struktur. Zde je však limitujícím faktorem metoda přípravy, která při své jednoduchosti nenabízí možnost regulovat jednotlivé rozměry vlnek. Následnými analýzami bylo zjištěno, že nanodráty připravené touto metodou mají šířku blízkou polovině periody polymerních struktur (pro $\Lambda = 230$ a 327 nm). V případě modifikace pod úhlem 45° ($\Lambda = 427$ nm) byla šířka drátů nižší (přibližně 190 nm). Byly tak vytvořeny nanodráty lišící se periodicitou, šířkou a vzájemnou vzdáleností. Délka drátů je považována za kontinuální skrze celý vzorek (podélný rozměr ozařované plochy vždy 1 cm), což bylo potvrzeno měřením elektrického odporu v podélném a příčném směru vzhledem k ose nanodráťů³.

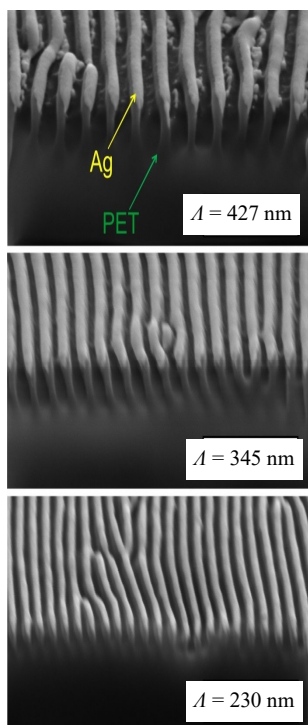
3. Analýza nanostruktur využitím jejich optické odezvy

Výše popsané metody charakterizace nanostruktur, využívající skenování povrchů svazkem elektronů či ultra-tenkým hrotem, poskytují jednoznačný důkaz o geometrii připravených struktur. Jsou však většinou omezeny na velmi malou plochu a neposkytují celistvou informaci o makroskopickém vzorku jako takovém. Tu mohou poskytnout doprovodné analytické metody. Pro charakterizaci nanostruktur je, díky existenci povrchového plazmonu, obvyklé použití spektroskopických metod.

U nanostruktur s rozměry menšími, než je vlnová délka dopadajícího záření, je excitace plazmonových oscilací přirozenou odezvou při interakci s elektromagnetickými vlnami. V případě anizotropních nanočástic pak lze ve spektru nalézt více piků, odpovídajících elektro-



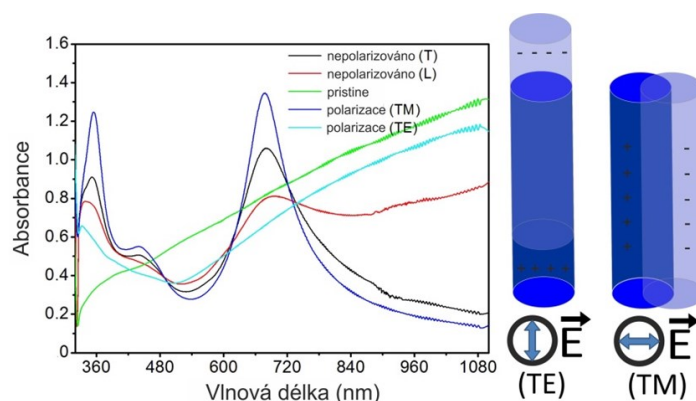
Obr. 1. Snímky AFM struktur LIPSS připravených na povrchu PET při různých úhlech dopadu: (A) nemodifikovaný PET, (B) modifikace pod úhlem 0° , (C) úhel $22,5^\circ$ a (D) úhel 45° (podle cit.³)



Obr. 2. Snímky nanodrátů Ag na PET s různou periodicitou struktur získané FIB-SEM (zobrazená oblast každého snímku je $5 \times 2,5 \mu\text{m}^2$), podle cit.²

novým oscilacím podél jednotlivých rozměrů studované struktury. Při studiu uspořádaných řad nanostruktur, připravených na pevnolátkových substrátech, je nezbytné charakterizovat jejich optické vlastnosti s ohledem na rovinu polarizace dopadajícího svazku. Pro 1D nanostruktury je pak nutné provést měření lineárně polarizovaným svazkem, kde je rovina polarizace nejprve paralelní a následně kolmá vzhledem k hlavní ose daných struktur (nanodrátů).

Tato měření jsou zaznamenána na obr. 3 spolu se schématickým znázorněním interakce elektrické složky světla s vodivostními elektrony kovu². Křivka popsána jako polarizovaná TM (z angl. polarized transverse magnetic), kde je dopadající svazek polarizován kolmo k ose nanodrátů, vykazuje ostrý dipólový pík při 680 nm. Naproti tomu vlna TE (z angl. polarized transverse electric), jejíž vektor elektrického pole je paralelní s osou nanodrátů, nevyvolává žádné excitace elektronových oscilací. Zde není splněna základní podmínka pro vybuzení lokalizovaného plazmonu ($d < \lambda$), poněvadž délka nanodrátů (ca 1 μm) je mnohonásobně větší než vlnová délka dopadajícího záření a „téměř nekonečná“ v porovnání s ostatními rozměry nanodrátu. V tomto směru pak není žádným způsobem limitován pohyb elektronů a nedojde tak k selektivní absorpci fotonu. Výsledek je možné srovnat s křivkou prstine PET, což je 40 nm vrstva Ag deponovaná na nemoifikovaný PET. Podobná experimentální data publikovali Schider a spol.¹², kteří pro přípravu „nekonečně dlouhých“ nanodrátů využili elektronovou



Obr. 3. Srovnání absorpčních spekter vzorku nanodrátů Ag ($\lambda = 345$ nm) změřené polarizovaným a nepolarizovaným svazkem. Schéma vpravo zobrazuje vychýlení elektronového plynu při interakci se zářením, jehož rovina polarizace je dána vektorem elektrické složky záření (podle cit.²). Barevná verze obrázku je dostupná na webových stránkách časopisu Chemické listy.

litografii. Autoři ve své práci poukázali na benefit směrově závislého buzení plazmonových excitací u 1D orientovaných nanostruktur. Změnou roviny polarizace je totiž možné plazmon libovolně „vypnout“ a „zapnout.“

Jako komparativní data byla pořízena měření bez přítomnosti polarizátoru. Dalo by se očekávat, že změna orientace struktur vůči nepolarizovanému svazku se ve spektru nijak neprojeví. Srovnání dat pro nepolarizované světlo v podélném a příčném směru (angl. T – transverse, L – longitudinal) však ukázalo značné rozdíly v intenzitě dipólového píku při 680 nm. Tento nepříznivý jev souvisí s konstrukcí použitého spektrometru. Jedním z prvků ovlivňujících tato měření je monochromátor tvořený optickou mřížkou. Druhým prvkem je optická soustava zajišťující rozdělení primárního svazku ze zdroje na signální a referenční svazek (angl. beam-splitter). Oba tyto optické prvky mají za následek částečnou polarizaci v horizontální rovině, vysvětlující zesílenou odezvu nanodrátů orientovaných kolmo (T-křivka). Tato měření jasně potvrdila přítomnost separovaných nanodrátů.

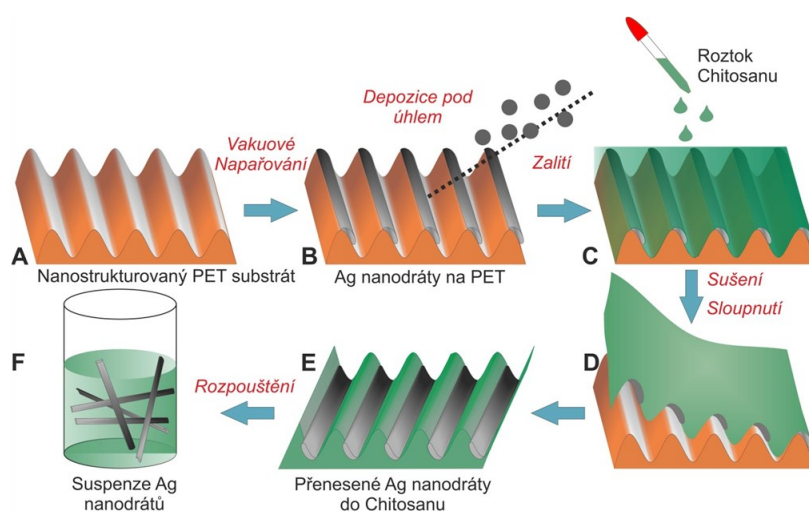
4. Transport nanostruktur mezi pevnolátkovými substráty a roztoky

Vlastnosti kovových nanočástic a nanostruktur připravených na pevnolátkových substrátech zdaleka nejsou závislé pouze na velikosti, tvaru a materiálových vlastnostech kovu na povrchu, ale také na morfologii a složení příslušného substrátu. Volba vhodného substrátu pak určuje celkovou použitelnost výsledného produktu. Pravděpodobně nejvýznamnější nároky na substrát jsou kladeny při výrobě opticky aktivních součástek. Zde je nutné použít materiál, který bude mít v příslušném spektrálním rozsahu požadované dielektrické vlastnosti.

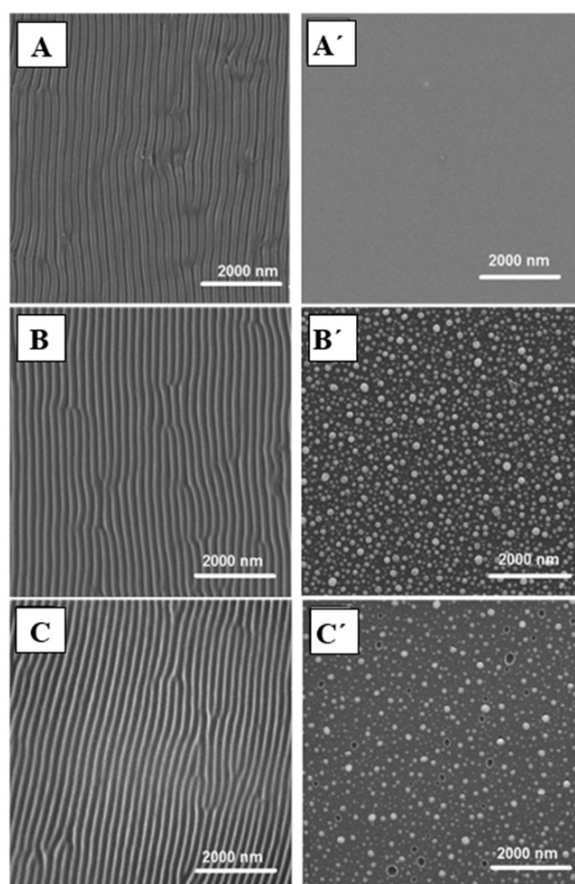
Velmi často jde výběr substrátu „ruku v ruce“ s dostupnou technologií přípravy finálního produktu. Dostatečnou představu lze získat z pouhého popisu přípravy vzorků popsaných v této kapitole. Prvním typem vzorků jsou Ag nanodráty připravené stínovou depozicí na PET.

Zde byla limitním faktorem pro volbu substrátu jeho schopnost absorbovat záření dostupného KrF excimerového laseru ($\lambda = 248$ nm) a vhodná počáteční drsnost povrchu. Druhým typem vzorků byly Ag nanočástice připravené tepelným namáháním tenké Ag vrstvy¹³. To znamenalo omezení na substráty, které nepodléhají degradaci při teplotě 300 °C. Přestože je tato teplota hluboce pod teplotou tání Ag, je dostatečná k transformaci souvislé vrstvy na ostrůvkovitou strukturu. Souvislá tenká vrstva kovu deponovaného za pokojové teploty se nachází v metastabilním stavu z důvodu vysoké povrchové energie kovu v porovnání s povrchovou energií substrátu. Za zvýšené teploty má systém tendenci přejít do rovnovážného stavu. Dochází pak k redukci rozhraní mezi kovem a substrátem (angl. dewetting) vedoucí k aglomeracím kovu do nanostruktur^{14,15}.

Jedna z popsaných transportních metod umožňuje přenos výše popsaných kovových nanočástic z původního substrátu do chitosanové fólie¹. Transportním médiem byl 0,5% roztok chitosanu v 2% kyselině octové. Vzorky byly umístěny do silikonové formy a zality touto „mírně“ viskózní kapalinou. Volba chitosanu jako transportního média vycházela z předpokladu slabých vazebných interakcí mezi kovem a původním substrátem (Ag/PET, Ag/sklo, Ag/polytetrafluorethylen (Teflon, PTFE), Ag/polyimid (PI), Ag/křemík). Naopak chitosan, díky svým primárním aminoskupinám, je schopen vázat ionty těžkých kovů¹⁵. Specifická interakce mezi molekulami chitosanu a kovovými částicemi umožňuje jeho využití jako stabilizačního činidla zabráňujícího agregaci nanočástic v průběhu chemických metod přípravy. V mnoha aplikacích slouží chitosan jako médium pro zachycení nanočástic¹⁶ vedoucí např. k přípravě kompozitních fólií chitosanu s kovovými nanočásticemi¹⁷. Obdobného principu bylo využito i ve zde popisované transportní metodě, kde po odpaření přebytečné vody vznikla chitosanová fólie, do níž byly částečně vnořeny nanočástice kovu ležící na povrchu původního substrátu. Po sloupnutí fólie pak došlo k přenosu nanočástic, jak je schematicky znázorněno na obr. 4.



Obr. 4. Schématické znázornění přenosu nanodrátů Ag z nanostrukturované PET fólie do chitosanu s následným převedením do roztoku (upraveno podle cit.¹). Barevná verze obrázku je dostupná na webových stránkách časopisu Chemické listy.



Obr. 5. Snímky SEM jednotlivých kroků přípravy a transportu nanodrátů Ag: (A) nanostrukturovaný PET substrát, (B) nanodrátů Ag na PET, (C) nanodrátů Ag přenesené do chitosanu. Vpravo snímky SEM jednotlivých kroků přípravy a transportu nanočástic Ag: (A') tenká Ag vrstva na skle, (B') AgNP na skle připravené tepelným namáháním, (C') AgNP přenesené do chitosanu (podle cit.¹)

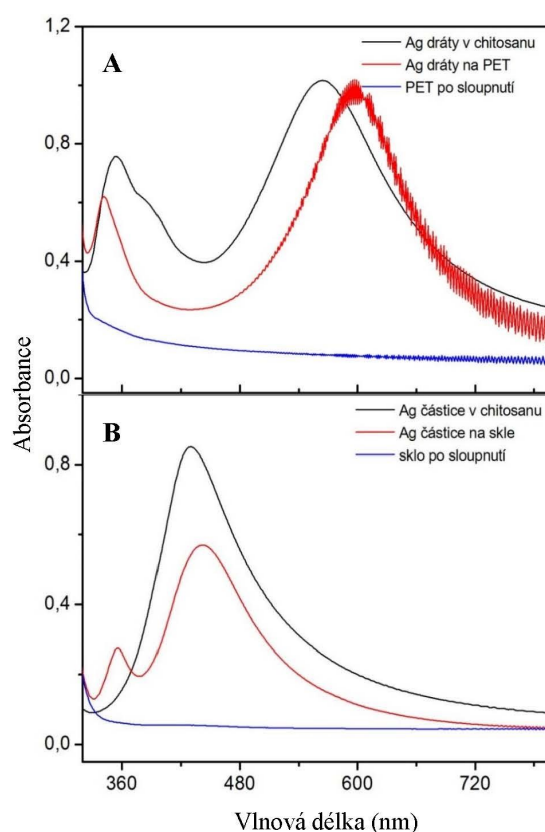
Lze očekávat, že tuto transportní techniku bude možné použít vždy, když bude vazba mezi kovem a chitosanem silnější než vazba částic k původnímu materiálu. Limitujícím faktorem by neměla být ani velikost či tvar kovových struktur, což lze potvrdit transportem připravených nanodrátů s poměrně složitou geometrií. Také je předpoklad nezávislosti metody na velikosti plochy vzorku, kde jediným problematickým faktorem je možnost přetržení chitosanové fólie. Tento jev se však dá eliminovat zvýšením tloušťky filmu či modifikací mechanických vlastností fólie změnou složení použitého roztoku. Mezi výhody této metody patří její nenáročnost na vybavení, nízká cena a také nulový dopad na životní prostředí^{18,19}.

Jako obrazová analýza pro studium připravených vzorků byla zvolena skenovací elektronová mikroskopie (SEM). Na obr. 5 je možné sledovat vývoj struktur od jejich počáteční přípravy až po přenos do chitosanové fólie (korespondující s fázemi A až E na obr. 4). Na obr. 5A je zobrazen povrch laserem modifikované PET fólie s periodou 230 nm (pro umožnění měření byl vzorek pokoven 5 nm tlustou vrstvou Ag, měření probíhalo v módu sekundárních elektronů). Dále jsou zobrazeny nanodráty Ag připravené stínovou depozicí na PET (šířka drátů úměrná zhruba polovině periody struktur) a nanodráty přenesené do chitosanové fólie. Ze srovnání snímků 5B a 5C lze usoudit, že transportní proces strukturu nanodrátů viditelně nepoškodil. Šířka nanodrátů se jeví stejná a v podélném směru nejsou patrné žádné praskliny či defekty. Zřejmá podobnost snímků 5B a 5C potvrzuje, že došlo k bezztrátovému transportu kovových nanostruktur (snímky byly pořízeny v módu zpětně odražených elektronů pro dosažení chemického kontrastu).

Na obr. 5 je zaznamenána i příprava nanočástic Ag na skle tepelným namáháním naprášené vrstvy s následným přenosem do chitosanové fólie. Při srovnání snímků 5B' a 5C' lze pozorovat volná místa v chitosanové fólii. Chybějící částice jsou s největší pravděpodobností důsledkem transportního procesu nebo následné manipulace se vzorkem. Výsledek tedy není bezztrátový jako v případě nanodrátů. Nicméně převážná část nanočástic je prokazatelně zachycena v chitosanové fólii.

Vzorky Ag/PET a Ag/sklo vykazují specifické zabarvení. Po stržení chitosanové fólie se staly opět transparentními, tudíž bylo možné sledovat transport nanočástic pouhým okem. Na obr. 6 jsou porovnána UV-Vis spektra nanostruktur na původním substrátu a na chitosanu. Spektroskopická analýza nebyla zvolena pouze pro studium vlivu substrátu na polohu plazmonových pík, ale také pro možnost nepřímou určit výtěžek transportního procesu. Modré křivky v obou případech přísluší původnímu substrátu, ze kterého byly částice přeneseny. Protože na nich není v oblasti 360–720 nm zaznamenána prakticky žádná absorbance, je množství nanočástic zbylých na původním povrchu zanedbatelné.

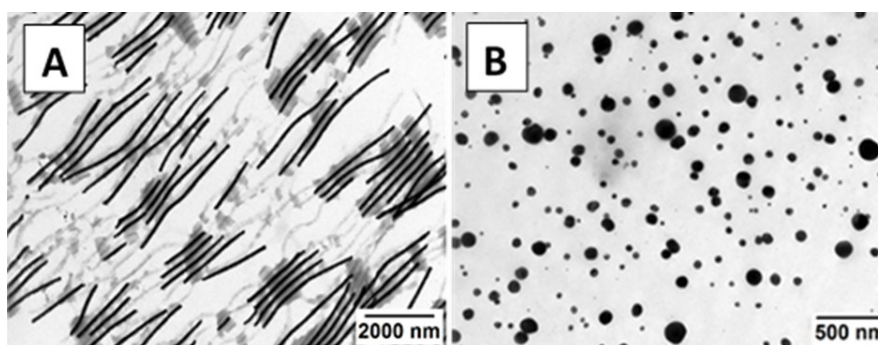
Nanodráty Ag byly při studiu optických vlastností orientovány kolmo k rovině lineárně polarizovaného světla. Z obr. 6A je patrný posun plazmonového píku z 600 nm na 565 nm po přenosu nanodráty z PET do chitosanu. To lze přisoudit rozdílnému indexu lomu obou substrátů



Obr. 6. UV-Vis spektra připravených vzorků; spektra (A): nanodráty Ag na PET, PET po odtržení chitosanové fólie a nanodráty Ag v chitosanu, spektra (B): AgNP na skle, sklo po sloupnutí chitosanové fólie a AgNP v chitosanu (upraveno podle cit.¹). Barevná verze obrázku je dostupná na webových stránkách časopisu Chemické listy.

($n_{\text{PET}} = 1,64$ a $n_{\text{chitosan}} = 1,55$). Obecně platí, že s rostoucím indexem lomu okolí dochází k posunu plazmonu k vyšším vlnovým délkám, což je v souladu s naměřenými daty. Teoretické výpočty vycházející z Drudeho ukazují, že pro kulové nanočástice v rozpouštědle je tato závislost přibližně lineární. Bylo však prokázáno, že podobná závislost platí i pro struktury jiných tvarů. Speciálním případem jsou částice připravené na pevnolátkových substrátech. Zde hraje významnou roli plocha částice, která je se substrátem v kontaktu, to znamená, zda částice leží na povrchu či je do substrátu vnořena. Plochu částice vystavenou substrátu pak lze považovat za směrnici lineární závislosti vlnové délky plazmonu na indexu lomu substrátu²⁰. Intenzita dipólového plazmonu byla v obou případech stejná, což opět potvrzuje významný výtěžek transportu.

Na obr. 6B je uvedeno spektrum nanočástic Ag (AgNP) připravených tepelným namáháním tenké vrstvy na skle. Po transportu do chitosanu byl zaznamenán slabý posun absorpčního píku směrem k nižším vlnovým délkám (ze 442 nm na 430 nm), ačkoliv je index lomu původního substrátu nepatrně nižší ($n_{\text{sklo}} = 1,52$). AgNP na skle jsou případem kovových částic ležících na dielektrickém sub-



Obr. 7. Snímky TEM rozpuštěné chitosanové fólie s obsahem Ag nanostruktur: (A) nanodrátů přenesené z PET, (B) nanočástice přenesené ze skla (podle cit.¹⁾)

strátu, kdežto v případě chitosanu jsou částice „téměř“ vnořeny do chitosanové fólie. Obklopující médium či adsorbáty obecně indukují posun rezonanční energie a rozšíření píku²¹, což je patrné z obr. 6B. Vyšší intenzita plazmonového píku u nanočástic v chitosanu může být způsobena zesíleným rozptylem světla v důsledku drsného povrchu chitosanu. Plazmonový pík na skle při $\lambda = 355$ nm bývá přisuzován excitaci kvadrupólového rezonančního módu²², jehož výskyt významně souvisí s poklesem intenzity dipólového plazmonu. Schmidl a spol.²² studovali optické vlastnosti AgNP připravených tepelným namáháním tenké vrstvy rovněž na skle. V jejich práci byla na vzorky deponována vrstva dielektrického krycího filmu, což mělo za následek spektrální posun a rozšíření dipólového píku a vymizení kvadrupólového módu (jako při transportu do chitosanu).

Rozpuštěnost chitosanové fólie ve vodném prostředí byla dalším důležitým bodem popisované transportní metody. Chitosanový film obsahující nanočástice přenesené z původního substrátu byl rozpuštěn v mírně kyselém acátovém pufru (pH 4,65). Po rozpuštění působí chitosanové molekuly navíc jako stabilizační činidlo kovových nanostruktur bránící jejich agregaci²³. Na obr. 7 jsou snímky připravených roztoků nanočástic pořízené transmisí elektronovou mikroskopií (TEM). U nanodrátů nebyla pozorována změna jejich tvaru. Vzhledem k jejich značné délce (ca 1 μm) v porovnání s ostatními rozměry (šířka 100 nm, tloušťka 20 nm) došlo k jejich „polámání“. Rozpuštění fólie má tedy větší význam u nanočástic s rozměrově vyváženější geometrií. Nanočástice na obr. 7B nevykazují požadovanou uniformitu, jaké bývá dosaženo při klasických mokřích metodách přípravy^{24–33}. Tento nedostatek však nelze přisuzovat transportnímu mechanismu, ale metodě použité pro přípravu nanočástic na skle. Měření opakovaná po třech měsících potvrdila stabilitu připravených vzorků.

5. Závěr

Tato práce byla zaměřena na přípravu kovových nanodrátů a nanočástic na laserem modifikovaném PET substrátu novou metodou ze substrátu do roztoku či na jiný substrát. Nanodrátů spolu s nanočásticemi připravenými tepelným namáháním tenké kovové vrstvy na skle byly použity pro studium transportu nanočástic mezi pevnolátkovými substráty. Vzorky byly nejprve zalaty vodným roztokem chitosanu. Ten po vysušení vytvořil kompaktní fólii, jejímž mechanickým oddělením od původního substrátu došlo k přenosu nanočástic. Byla představena metoda, umožňující jednoduchým a ekologicky nenáročným způsobem přenášet kovové nanočástice různé velikosti a tvaru na povrch biokompatibilního polymeru, který lze navíc rozpustit a nanočástice tak převést do roztoku. Díky optické transparentnosti chitosanového filmu bylo navíc možné studovat vliv substrátu na optické vlastnosti přenesených struktur.

Autoři děkují za finanční podporu Grantové agentuře ČR v projektu 20-01768S.

LITERATURA

- Kolářová K., Krajcar R., Ulbrich P., Švorčík V.: RSC Adv. 6, 42382 (2016).
- Krajcar R., Siegel J., Lyutakov O., Slepíčka P., Švorčík V.: Mater. Lett. 137, 72 (2014).
- Krajcar R., Siegel J., Slepíčka P., Fitl P., Švorčík V.: Mater. Lett. 117, 184 (2014).
- Biswas A., Bayer I. S., Biris A. S., Wang T., Dervishi E., Faupel F.: Adv. Coll. Interf. Sci. 170, 2 (2012).
- Guo L. J.: Adv. Mater. 19, 495 (2007).
- Bonse J., Kruger J., Hohm S., Rosenfeld A.: J. Laser Appl. 24, 156 (2012).
- Hou S. S., Huo Y. Y., Xiong P. X., Zhang Y., Zhang S. A., Jia T. Q., Sun Z. R., Qiu J. R., Xu Z. Z.: J. Phys. D 44, 505401 (2011).
- Dufft D., Rosenfeld A., Das S. K., Grunwald R., Bonse J.: J. Appl. Phys. 105, 356 (2009).
- Huang M., Zhao F. L., Cheng Y., Xu N. S., Xu Z. Z.:

- ACS Nano 3, 4062 (2009).
10. Rebollar E., Castillejo M., Ezquerro T. A.: Eur. Polym. J. 73, 162 (2015).
 11. Krajcar R.: *Doktorská práce*, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 2018.
 12. Schider G., Krenn J. R., Gotschy W., Lamprecht B., Ditzbacher H., Leitner A., Aussenegg F. R.: J. Appl. Phys. 90, 3825 (2001).
 13. Siegel J., Krajcar R., Kolská Z., Hnatowicz V., Švorčík V.: Nanoscale Res. Lett. 6, 1 (2011).
 14. Thompson C. V.: Annu. Rev. Mater. Res. 42, 399 (2012).
 15. Farzinpour P., Sundar A., Gilroy K. D., Eskin Z. E., Hughes R. A., Neretina S.: Nanotechnol. 23, 498 (2012).
 16. Qian L., Zhang H. F.: Green Chem. 12, 1207 (2010).
 17. Yi H. M., Wu L. Q., Bentley W. E., Ghodssi R., Rubloff G. W., Culver J. N., Payne G. F.: Biomacromol. 6, 2881 (2005).
 18. Krajcar R., Kolářová K., Švorčík V.: CZ patent č. 307656 (2018).
 19. dos Santos D. S., Goulet P. J. G., Pieczonka N. P. W., Oliveira O. N., Aroca R. F.: Langmuir 20, 10273 (2004).
 20. Kelly K. L., Coronado E., Zhao L. L., Schatz G. C.: J. Phys. Chem. B 107, 668 (2003).
 21. Pinchuk A., Kreibitz U., Hilger A.: Surf. Sci. 557, 269 (2004).
 22. Schmidl G., Dellith J., Schneidewind H., Zopf D., Stranik O., Gawlik A., Anders S., Tympel V., Katzer C., Schmidl F., Fritzsche W.: Mater. Sci. Eng. B 193, 207 (2015).
 23. Esumi K., Takei N., Yoshimura T.: Coll. Surf. B 32, 117 (2003).
 24. Siegel J., Kolářová K., Vosmanská V., Rimpelová S., Leitner J., Švorčík V.: Mater. Lett. 113, 59 (2013).
 25. Kalachyova Y., Mareš D., Jeřábek V., Záruba K., Lapčák L., Švorčík V., Lyutakov O.: J. Phys. Chem. C 120, 10569 (2016).
 26. Kalachyova Y., Mareš D., Lyutakov O., Koštejn M., Lapčák L., Švorčík V.: J. Phys. Chem. C 119, 9506 (2015).
 27. Slepíčka P., Elashnikov R., Ulbrich P., Staszek M., Kolská Z., Švorčík V.: J. Nanopart. Res. 17, 11 (2015).
 28. Řezníčková A., Kolská Z., Siegel J., Švorčík V.: J. Mater. Sci. 47, 6297 (2012).
 29. Lyutakov O., Goncharova I., Rimpelova S., Kolářová K., Švanda J., Švorčík V.: Mater. Sci. Eng., C 49, 534 (2015).
 30. Staszek M., Siegel J., Polívková M., Švorčík V.: Mater. Lett. 186, 341 (2017).
 31. Guselnikova O., Postnikov P., Elashnikov R., Trusova M., Kalachyova Y., Libanský M., Kolská Z., Švorčík V., Lyutakov O.: Colloids Surf., A 516, 274 (2017).
 32. Siegel J., Staszek M., Švorčík V.: Chem. Listy 108, 1102 (2014).
 33. Řezníčková A., Novotná Z., Kolská Z., Ulbrich P., Švorčík V.: Chem. Listy 108, 865 (2014).

R. Krajcar^a, O. Lyutakov^a, Z. Kolská^b, and V. Švorčík^a (^a Department of Solid State Engineering, University of Chemistry and Technology, Prague, ^b Materials Centre, Faculty of Science, J. E. Purkyně University, Ústí nad Labem): **Preparation of Metallic Plasmonactive Nanostructures by Transport from the Substrate to the Liquid**

This paper describes use of hydrogel (Chitosan) as a medium for a transport of metallic plasmonactive nanostructures of various dimensions and shapes from the solid state substrate to the Chitosan foil and subsequently into the stabilized water-based solution. It is a versatile method enabling the transport of nanoparticles from physically and chemically varied types of substrates. There could also be different methods for nanoparticle preparation. The transport yield was confirmed and studied via microscopic and spectroscopic techniques. Furthermore, a preparation of silver nanowires on the laser modified PET substrate was described, being the main subject for the study of the transport process.

Keywords: periodic structures, polymer substrate, metallic plasmonactive nanowires and nanoparticles

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the Czech Science Foundation (GA CR, no. 20-01768S).