

NANOSTRUKTURY ZLATA: PŘÍPRAVA, VLASTNOSTI A VYBRANÉ APLIKACE

ONDŘEJ KVÍTEK, PETR SLEPIČKA, OLEKSIY LYUTAKOV a VÁCLAV ŠVORČÍK

Ústav inženýrství pevných látek, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 3, 166 28 Praha kviteko@vscht.cz

Došlo 15.8.16, přijato 10.10.16

Klíčová slova: zlato, tenká vrstva, nanostruktura, nanočástice, biotechnologie, elektronika, nanotechnologie

Obsah

1. Úvod
2. Vlastnosti nanostruktur
 - 2.1. Fyzikální vlastnosti
 - 2.2. Elektrické vlastnosti
 - 2.3. Optické vlastnosti
 - 2.4. Chemické a biologické vlastnosti
3. Vybrané aplikace nanostruktur
 - 3.1. Elektronika
 - 3.2. Biotechnologie
 - 3.3. Analytické metody a senzory
4. Metody přípravy nanostruktur
 - 4.1. Top-down nanotechnologie
 - 4.2. Bottom-up nanotechnologie
5. Au nanostruktury studované na pracovišti autorů
6. Závěr

1. Úvod

Vlastnosti nanostruktur lze sledovat na mnoha příkladech z přírody (např. chodidla gekonů, zbarvení motýlích křídel). Tyto jevy jsou zásadní měrou ovlivněny strukturou materiálu. Díky moderním analytickým technikám lze studovat jejich podstatu a vytvářet materiály s kontrolovanou nanostrukturou a širokým spektrem unikátních vlastností.

V první polovině 20. století s rozvojem kvantové teorie vhodné pro popis systémů s velikostí základních stavebních jednotek v řádu nanometrů byl zřejmý význam struktury materiálů. K rozvoji nanotechnologií však mohlo dojít až po vývoji metod analýzy (např. skenovací tunelovací, elektronová a mikroskopie atomárních sil (AFM)) a tvorby nanostruktur (např. techniky přípravy tenkých

vrstev) v 80. letech 20. století. Nanostrukturní efekty v různých oblastech aplikací mohou představovat limit pro tvorbu funkčních součástí (např. v elektronice), možnost vylepšení existujících vlastností materiálu (např. v metalurgii) nebo vznik struktur se zcela novými možnostmi využití (např. v senzorické technice). Tato práce se zabývá způsobem přípravy nanostruktur kovů (zejména Au), jejich charakterizací, vlastnostmi a vybranými potenciálními aplikacemi.





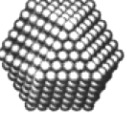
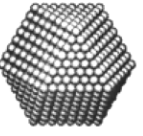
2. Vlastnosti nanostruktur

Nanostrukturní materiály jsou materiály, jejichž základní stavební jednotky lze rozměrově zařadit mezi mikrostruktury a struktury na molekulární úrovni. Nejméně v jednom směru jsou omezeny na rozměr 1–100 nm. Podle tvaru lze nanostruktury dělit na: (i) 2D (např. tenké vrstvy, monovrstvy, grafen), (ii) 1D (např. nanodráty, nanotrubičky) a (iii) 0D (např. nanočástice, nanotyče, fullereny). Vlastnosti nanostruktur jsou významně ovlivněny pásovou strukturou energetických hladin jejich elektronů, která vyplývá z rozměrových omezení nanostruktur a je popisována kvantově mechanickými modely. Mohou tak být zásadně odlišné od vlastností objemových materiálů¹.

Disproporce mezi vlastnostmi objemových materiálů a nanomateriálů vyvolané nárůstem poměru povrchových atomů se označují jako „Surface effects“. Povrchové atomy mají nižší koordinaci se sousedními atomy, což se projevuje poklesem celkové vazebné energie nanostruktury. Tento jev má velký vliv na změny fyzikálních vlastností (např. hustota nebo teploty fázových přechodů)^{1,2}. Jevy ovlivňující pásovou strukturu energetických hladin v důsledku projevu kvantových omezení se označují jako „Quantum Size Effects“^{2,3}. Štěpení a vznik nových energetických hladin a zakázaných pásů má zásadní vliv na optické a elektrické vlastnosti nanomateriálů. Vlivem kolektivní oscilace elektronů vznikají v jejich optickém spektru charakteristické absorpční pásy plasmonové rezonance. Vznik zakázaných energetických pásů může vést u materiálů, které jsou v objemové podobě dobrými vodiči, k projevům polovodičového charakteru při nízkých teplotách^{2,3}.

2.1. Fyzikální vlastnosti

Pokud se rozměry strukturních prvků materiálu blíží řádu nanometrů, výrazně se zvyšuje poměr počtu atomů v povrchové vrstvě oproti atomům v objemu, což ovlivňuje celkové vlastnosti materiálu. Kromě důsledků, které plynou ze zvyšování měrného povrchu (např. aktivita katalyzátorů), dochází také k ovlivnění dalších fyzikálních (teplota tání, hustota) a chemických (reaktivita) vlastností.

Počet atomových slupek		Počet atomů	Povrchové atomy (%)
1		13	92
2		55	76
3		147	63
4		309	52
5		561	45
7		1415	35

Obr. 1. Vztah mezi počtem atomů nanočástice odpovídajícím úplným atomovým slupkám a poměru počtu povrchových atomů

V případě centrálního atomu obklopeného jednou úplnou vrstvou atomů Au obsahuje nanočástice 13 atomů a podíl povrchových atomů v ní dosahuje 92 %. Zhruba 50 % podílu povrchových atomů dosáhne nanočástice se 4 úplnými vrstvami o průměru 2,6 nm, třetinový podíl povrchových atomů má nanočástice o průměru ca 4,3 nm se 7 atomovými vrstvami (obr. 1). Podíl povrchových atomů s rostoucí velikostí nanočástice rychle klesá a k výraznému ovlivnění vlastností nanočástic Au v důsledku povrchových jevů dochází u struktur s rozměry menšími než ca 10 nm (cit.^{4,5}).

Na struktuře materiálu závisí např. jeho teplota tání⁶. Podle Lindemannova kritéria dochází k tání krystalu, když průměr výchylky atomů z jejich rovnovážné pozice v mřížce přesáhne určitý zlomek meziatomové vzdálenosti. Amplituda oscilace atomů se zvyšuje s rostoucí teplotou⁷. Atomy na povrchu vlivem neúplné koordinace vykazují 2–4 násobně větší amplitudu vibrací než atomy v objemu materiálu a k tání nanočástic tak dochází při nižší teplotě⁸ (obr. 2). K popsání závislosti teploty tání nanočástice na její velikosti byla sestavena rovnice (1):

$$\frac{T_m(r)}{T_m(\infty)} = \exp\left[-(\alpha-1)\left(\frac{r}{3h}-1\right)^{-1}\right] \quad (1)$$

kde $T_m(r)$ je teplota tání nanočástice, $T_m(\infty)$ je teplota tání

objemového materiálu, r je poloměr nanočástice, h je tloušťka monovrstvy atomů a α nastavitelný parametr určený z experimentálních dat⁹.

Mezi povrchovými atomy kovových nanočástic dochází ke změně délek vazeb – nejčastěji kontrakci. Nárůst povrchové energie nanostruktur je kompenzován elasticitou deformací povrchové vrstvy atomů a dochází ke zvýšení elastické energie. Rovnovážnou deformaci ε_{eq} nanočástice lze pak vyjádřit¹⁰:

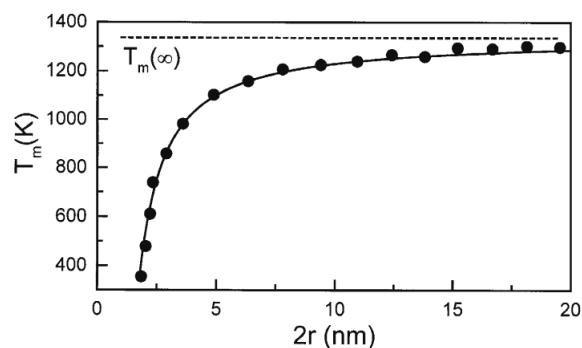
$$\varepsilon_{eq} = \frac{1}{1 + (\pi G / \gamma_{surf}) d_{np}} \quad (2)$$

kde γ_{surf} je povrchové napětí na povrchu nanočástice, d_{np} průměr nanočástic a G je modul pružnosti nanočástice ve smyku. Z rovnice (2) vyplývá, že se snižující se velikostí nanočástice narůstá hodnota rovnovážné deformace¹¹.

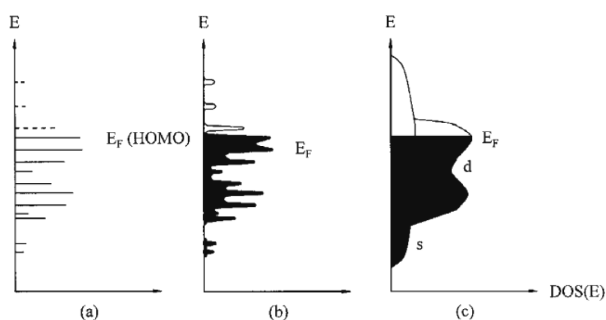
V rozporu s kontrakcí délek vazeb povrchových vrstev atomů hustota tenkých kovových filmů se zmenšující se tloušťkou klesá. Mřížkový parametr roste např. u tenkých vrstev Au na skle¹², Nb na Si (cit.¹³) nebo Cu, Cr a TiN na MgO (cit.¹⁴). Deformace povrchové vrstvy je ovlivněna prostředím, v němž se nanostruktura nachází a případnou adsorpcí látek vedoucí ke snížení příspěvku povrchové energie a snižování kontrakce vazeb¹⁵. Dalším mechanismem poklesu hustoty je vysoký počet hranic zrn, které přispívají ke zvýšení volného objemu v tenké vrstvě¹⁶.

2.2. Elektrické vlastnosti

Strukturu energetických stavů elektronů v kovových prvcích lze kvantově mechanicky popsat modelem pásové struktury pevných látek. Při tvorbě vazby mezi dvěma atomy dochází ke kombinaci atomových orbitalů, vzniká vazebný a antivazebný molekulový orbital s příslušnými energetickými hladinami. V makroskopickém krystalu pevné látky se nachází velký počet orbitalů. Mezi hladiny vazebného a antivazebného orbitalu pak přibývají energetické hladiny příslušné delokalizovaným molekulovým orbitalům a dochází ke vzniku kontinuálního energetické-



Obr. 2. Závislost teploty tání Au nanočástice T_m na jejím průměru $2r$

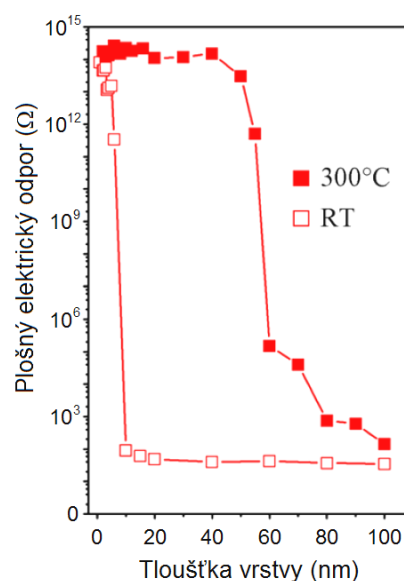


Obr. 3. Schematické znázornění hustoty energetických stavů elektronů (DOS) v (a) molekulách, (b) nanomateriálu a (c) objemové pevné látce. E_F je Fermiho hladina, HOMO je nejvyšší zaplněný molekulový orbital

ho pásu. V pevné látce se tvoří pásy zaplněné energetickými hladinami, na kterých se mohou vyskytovat elektrony (dovolené pásy) a pásy, kde se energetické hladiny nenačází (zakázané pásy)^{3,17}. U kovových materiálů na obsazenou část energetického pásu navazuje přímo část pásu, která obsazena není. Tato struktura umožňuje snadnou excitaci elektronů do vyšších energetických stavů, což je základem pro vysokou elektrickou vodivost kovových materiálů³.

K projevům kovového charakteru je nutné, aby se v systému vyskytoval dostatečný počet energetických hladin. Distribuci energetických stavů lze popsat funkcí hustoty energetických stavů (density of states, DOS). Její průběh závisí na velikosti základní struktury, ze které je systém vystavěn. Pro systém izolovaných molekul nabývá funkce DOS nenulových hodnot pouze na diskretních energetických hladinách (orbitalech). Funkce DOS typická pro makroskopický kov se vyznačuje strukturou energetických stavů tvořenou spojitými pásy energie. Při přechodu od makroskopických krystalů k nanočásticím dochází v určitých oblastech spektra energií k jejímu poklesu s tím, jak v systému ubývají energetické hladiny degenerované v rámci krystalu. Tento jev může vést až k tvorbě zakázaných pásů energie, které v původním objemovém materiálu nebyly přítomny¹⁸ (obr. 3). Při nízkých teplotách elektrony nemohou překonat vzniklou energetickou bariéru mezi valenčními a vodivostními hladinami. Tento jev byl pozorován při měření voltampérových charakteristik jednotlivých kovových nanočástic za nízkých teplot. K nárůstu protékajícího proudu dochází až při určité nenulové hodnotě napětí, kdy elektrony nabývají dostatečné energie. Při použití dostatečně malých nanočástic (např. klastrů Au o průměru 1,4 nm, tj. ca 55 atomů) lze sledovat projevy ztráty kovové vodivosti již za pokojových teplot¹⁹. Rovněž u uspořádaných systémů nanočástic (lineární struktury, 2D uspořádané systémy) byla pozorována tvorba diskretních energetických hladin²⁰.

Rezistivita tenkých vrstev kovů na izolujícím substrátu je závislá na tloušťce připravené vrstvy a její struktuře. Při obvyklých postupech přípravy tenkých kovových vrs-



Obr. 4. Závislost plošného elektrického odporu tenkých vrstev Au na jejich tloušťce pro vrstvy připravené za pokojové teploty (RT) a vrstvy žíhané při 300 °C po dobu 1 h

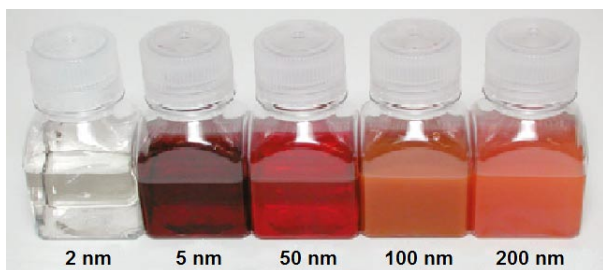
tev dochází v počátečních fázích k růstu oddělených zrn na povrchu. Ta se postupně rozrůstají po povrchu substrátu, dokud není vytvořena souvislá vrstva rostoucí dále vertikálně. Efektivní tloušťka vrstvy, kdy je na izolujícím substrátu vytvořeno vodivé propojení, je označována jako perkolační mez. Při jejím překročení dochází k dramatickému poklesu celkové hodnoty elektrické rezistivity struktury²¹. Hodnota perkolační meze závisí na metodě přípravy tenké vrstvy. Při přípravě nanovrstev Au katodovým napařováním záleží na napařovacím výkonu zařízení. Při výkonu $0,5 \text{ W cm}^{-2}$ bylo dosaženo perkolace při ca 8 nm vrstvě, při vyšším výkonu ($1,3 \text{ W cm}^{-2}$) byla perkolace sledována až při tloušťce ca 25 nm (cit.²²). Významný je rovněž vývoj perkolační meze při post-depozicičním žíhání. Žíhání při teplotě 300 °C vede k posunu perkolační meze z 8 nm vrstvy před k ca 60 nm po žíhání, kdy dochází k narušení struktury vrstvy²³ (obr. 4). Velký vliv na hodnotu perkolační meze má také povaha substrátu. Oproti výše uvedeným výsledkům vztahujícím se ke kovovým vrstvám deponovaným na sklo, vrstvy připravené na polytetrafluorethylenu dosahují perkolace až při tloušťce ca 15 nm (cit.²⁴).

2.3. Optické vlastnosti

Pásová struktura energetických stavů a klesající DOS s klesajícími rozměry nanočástic ovlivňují rovněž optické vlastnosti nanostruktur. Velký vliv na tyto vlastnosti má povrchová plasmonová rezonance (Surface Plasmon Resonance, SPR). Plasmony jsou energetické stavy vyznačující se kolektivní oscilací delokalizovaných elektronů

v krystalické struktuře kovů. Elektrony mohou být na tyto energetické hladiny vybudeny absorpcí kvanta energie vnějšího elektromagnetického záření²⁵. Plasmony u objemových kovů se projevují v širokém spektru vlnových délek a určují jejich typické optické vlastnosti³. Vyskytují se v celém objemu kovových materiálů, avšak z hlediska optických vlastností jsou důležité zejména ty, které se nachází na rozhraní materiálu a okolního prostředí (povrchové plasmony). Oscilace elektronů povrchového plasmonu způsobují vznik elektromagnetických polí, která se mohou šířit do okolí do vzdálenosti desítek až stovek nanometrů od povrchu²⁶. Tato pole mohou interagovat se zářením v blízkosti povrchu, což je základem pro metodu povrchově zesílené Ramanovy spektroskopie (Surface Enhanced Raman Spectroscopy, SERS), kdy dochází k rezonančnímu zesílení analytického svazku a řádovému zvýšení Ramanova signálu²⁷. Při vybudění povrchového plasmonu elektromagnetickým zářením dochází k rezonančnímu převodu energie mezi plasmonem a zářením o odpovídající vlnové délce. Dochází k výrazné absorpci světla na specifické vlnové délce. Vlivem vysoké energie elektromagnetických polí v blízkosti povrchu, na kterém k SPR dochází, je tento jev velmi citlivý na změny ve vlastnostech okolního dielektrika, což bylo využito při konstrukci senzorů na bázi SPR²⁸. Plasmony v nanostruktuře se nešíří do okolí, ale jsou vázány na omezený prostor, který jim nanostruktura poskytuje, jedná se o plasmony lokalizované²⁹. Pokud jsou elektrony v lokalizovaném plasmonu vybudeny (v závislosti na typu materiálu a velikosti nanostruktur) zářením o frekvenci viditelného světla, projeví se LSPR změnou zbarvení materiálu. V případě nanočástic Au kulového tvaru je frekvence záření příslušná energetické hladině plasmonu ca 520–580 nm (v závislosti na velikosti nanočástic) a absorpce se projevuje u nanočástic o velikosti ca 2–100 nm. Z tohoto důvodu mají koloidní roztoky kulových Au nanočástic typickou červenou barvu³⁰ (obr. 5).

Teorii popisující frekvenčně závislé chování optických vlastností kovových nanočástic v elektromagnetických polích, sestavil na základě svých pozorování Gustav Mie roku 1908 (cit.³¹). Pozice, šířka a intenzita absorpčních pásů plasmonových oscilací jsou citlivé na rozměr a tvar částic. Kovové klastry o velikosti větší než je kritická hranice (obvykle kolem 5 nm) jeví posun vlnové délky plasmonové rezonance směrem k červené části spek-



Obr. 5. Fotografie koloidních roztoků nanočástic Au o různém průměru

tra. Velmi malé nanočástice (pod ca 2 nm) zcela ztrácí svůj kovový charakter a plasmony se u nich neprojevují³⁰. Tvar nanočástic se projevuje ve spektru výskytem absorpčních maxim příslušných jednotlivým charakteristickým rozměrům nanočástice. Sférické nanočástice jsou zcela souměrné, proto se v jejich spektru nachází pouze jeden pás plasmonové absorpce. U částic cylindrického tvaru (nanotyčinek) se však toto maximum rozpadá na 2 pásy odpovídající oscilaci elektronové hustoty podle příčné a podélné osy válce. Absorpce příslušná podélné ose se nachází na vyšší vlnové délce a intenzita a pozice absorpčních pásů závisí na poměru délek os (obr. 6). Podobně lze různá absorpční maxima přiřazovat i u složitějších tvarů nanočástic podle tvarového faktoru a příslušné plasmonové rezonance^{29,32}.

2.4. Chemické a biologické vlastnosti

Vzácné kovy jsou poměrně inertní vůči chemickým reakcím. Jejich nanostruktury jsou však nezastupitelné při katalýze (zejména Pt, Pd). S klesající velikostí částic roste měrný povrch materiálu a plocha, na které může ke katalytické reakci docházet. Nanostruktury také obsahují vyšší počet atomů na hranách a v rozích krystalové mřížky, které jsou reaktivnější. Při katalýze je klíčová schopnost katalyzátoru přenášet náboj. Elektronová afinita klastrů Au se v závislosti na velikosti mění v rozmezí ca 2 eV (pro Pt je toto rozmezí až ca 4 eV). Z toho vyplývá, že chemické vlastnosti klastrů lze „ladit“ v širokém rozmezí v závislosti na jejich velikosti³³. Zajímavou vlastností Au katalyzátorů je jejich specifická selektivita. Reakce s kyslíkem katalyzují pouze aniontové klastry se sudým počtem atomů Au a kation Au₁₀⁺. Kationtové klastry Au naproti tomu snadno reagují s D₂ a methanem³⁴.

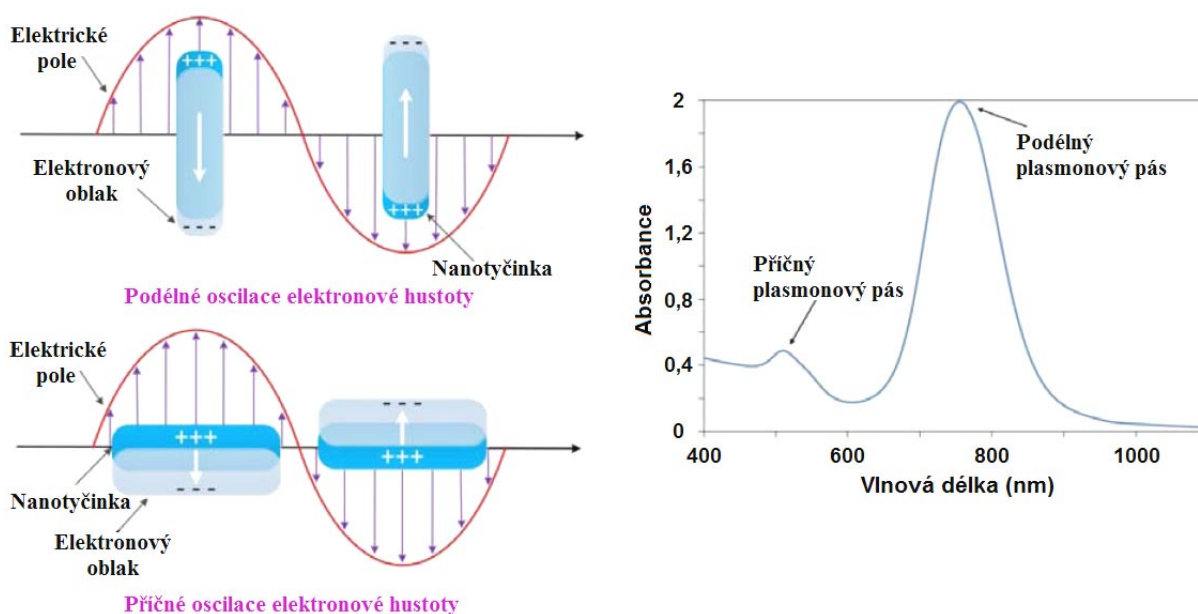
S chemickými vlastnostmi nanostruktur souvisí jejich biologická aktivita. Antimikrobiální účinek Ag nanočástic je obecně známý, rovněž Au nanočástice vykazují antibakteriální vlastnosti. Au nanočástice o velikosti pod ca 10 nm jsou schopné selektivně potlačovat růst gram-pozitivních bakterií. Inhibice pravděpodobně probíhá mechanismem vazby nanočástic na biologické sloučeniny P a S (např. DNA)³⁵.

3. Vybrané aplikace nanostruktur

Řízení vlastností kovových nanomateriálů v širokém intervalu hodnot je zásadním předpokladem pro jejich praktické využití. Studium nanostruktur kromě nových vlastností přináší i nové možnosti jejich praktických aplikací.

3.1. Elektronika

Aplikace v oblasti elektroniky jsou z hlediska vývoje nanotechnologií velmi důležité. Miniaturizace je základní cestou ke zrychlení procesů v elektronických součástkách (nižší příkon, možnost umístit na čip větší počet obvodů).



Obr. 6. Znáznornění oscilací elektronové hustoty vyvolaných elektromagnetickým zářením (vnějším elektrickým polem) v nanočástici tvaru tyčinky (vlevo) a příslušné absorpční spektrum (vpravo)

Konstrukce elektronických obvodů však naráží na fyzikální limity. Při velikosti hradel tranzistorů pod 4 nm začínají převládat kvantové tunelovací jevy a protékající proudy není možné dostatečně řídit pomocí napětí. K řešení tohoto problému bude nutné přistoupit zásadní změnou postupů v konstrukci čipů, které musí vycházet z kvantové podstaty jevů, které „nanosvět“ provází. Jsou prováděny experimenty na Au klastrech o velikosti 1,4 nm, kdy je sledován jev jednoelektronového tunelování. Elektron tuneluje z kontaktu do nanočástice a k jeho opětovnému uvolnění dojde až po přiložení patřičného napětí (mluví se o tzv. jednoelektronovém tranzistoru³⁰). Další pokusy jsou činěny v oblasti záznamu dat³⁶.

3.2. Biotechnologie

Au nanočástice o velmi malých rozměrech (průměr 1,4 nm) snadno pronikají buněčnými membránami a jsou schopny vyvolat nekrózu a poškození mitochondrií. Řízenou akumulací těchto nanočástic zajištěnou funkcionalizací jejich povrchu pomocí peptidů byly selektivně zničeny nádorové buňky³⁷. Větší Au nanočástice cytotoxicky nepůsobí^{35,38}, jsou však schopny absorbovat záření. Po jejich cíleném ozáření laserovým svazkem dochází vlivem generovaného tepla k likvidaci rakovinné tkáně. Při vhodné vlnové délce záření lze tuto metodu využít i hloubkově³⁹. Au nanočástice mohou dále sloužit jako nosiče pro cílený transport léčiv⁴⁰.

Antibakteriální vlastnosti Au nanočástic jsou důležité při kultivaci buněčných kultur pro kožní a kostní náhrady.

Kontaminace bakteriální infekcí způsobuje vznik biofilmu, který inhibuje růst buněk. Pro tyto aplikace je zároveň žádoucí vysoká biokompatibilita materiálu s pěstovanými buňkami. Navázání nanočástic na povrch substrátů pro růst svalových buněk pak vede ke zlepšení jejich adheze i proliferace^{41,42}.

3.3. Analytické metody a senzory

Nanostruktury jsou vlivem kvantových jevů velmi citlivé na změny v okolním prostředí a jsou tak ideálním prostředkem pro jeho studium. Zásadní je zejména jev povrchové plasmonové rezonance, který je využíván při SPR a LSPR analýze. Schopnost povrchových plasmonů zesilovat vnější elektromagnetická pole je důležitá při aplikaci v metodě SERS.

SPR analýza je využívána při studiu interakcí biomolekul v reálném čase bez nutnosti použití značkovacích molekul⁴³. Pro vyhodnocení detekce na SPR senzorech je využívána intenzita záření v blízkosti vlnové délky optické rezonance plasmonu a posun vlnové délky maxima plasmonové rezonance⁴⁴. SPR senzory na této bázi byly využity k detekci plynů a chemických sloučenin, např. uhlovdíků, aldehydů a alkoholů při jejich adsorpci do filmu polyethylenglykolu, par chlorovaných uhlovdíků adsorbovaných na polyfluoroalkylsiloxan nebo aromatických uhlovdíků adsorbujících se do teflonových fólií⁴⁵.

Metoda LSPR detekce využívá kovových nanostruktur, a proto není k excitaci plasmonů využití optických hranolů nebo mřížek. Signál je více lokalizován, čímž

odpadá nutnost použití silnějších vrstev převodného média⁴⁶. Kromě senzorů pro interakce biomolekul byly sestaveny i plynové senzory detegující na tomto principu páry těkavých organických rozpouštědel⁴⁷.

V 70. letech bylo zjištěno, že interakce laserového záření s analytem v blízkosti substrátu zdrsňené Ag elektrody poskytuje zvýšenou intenzitu Ramanova signálu⁴⁸. Toto zesílení může dosahovat hodnot od 10^3 až 10^{10} pro rezonanční spektroskopii, kde energetické přechody elektronů v analytu odpovídají vlnové délce budícího laserového svazku. V takovýchto případech extrémního zesílení signálu lze uvažovat o možnostech detekce jednotlivých molekul⁴⁹. Pro existenci povrchového zesílení signálu je zásadní existence nanostruktury substrátu a spíše než o povrchový jev se jedná o jev nanostrukturální⁵⁰. Zesílení Ramanova signálu je způsobeno zesilováním elektromagnetických polí v blízkosti povrchových plasmonů. Výsledky SERS analýz jsou však obtížně reprodukovatelné a tato metoda stále zůstává experimentální.

4. Metody přípravy nanostruktur

K přípravě nanostruktur lze obecně použít přístup „top-down“ (od objemových materiálů ke kontrolovanému vzniku nanostruktur, obvykle fyzikální metody) nebo „bottom-up“ (od molekul k nanočásticím, obvykle chemické metody). Metody „top-down“ jsou používány k tvorbě nanostrukturovaných povrchů na substrátech. Metodami „bottom-up“ jsou obvykle připravovány koloidní roztoky nanočástic.

4.1. Top-down nanotechnologie

Vývoj „top-down“ nanotechnologií vychází z výroby elektronických zařízení v polovodičovém průmyslu a sestává z přípravy tenkých vrstev materiálu na substrátu a jejich následného strukturování (obvykle litograficky). Výhodou těchto metod je vysoká reprodukovatelnost struktur a dobře zvládnuté postupy pro přípravu materiálů ve větším měřítku.

Metody přípravy tenkých vrstev lze rozdělit na chemické a fyzikální depozice. Vzhledem k jeho chemickým vlastnostem jsou pro přípravu tenkých vrstev Au využívány pouze fyzikální metody, mezi něž patří vakuové napařování, molekulární epitaxe (MBE), katodové napařování a pulzní laserová depozice (PLD)⁵¹. Tvorba tenkých vrstev je ovlivněna nukleačními procesy, během kterých dochází na povrchu substrátu k tvorbě zárodků krystalů. Na substrátu dochází vždy k nukleaci heterogenní. Velmi důležité jsou poměry mřížkových parametrů vznikající vrstvy a substrátu, které ovlivňují energii rozhraní a určují způsob, jakým bude vrstva růst⁵².

Při vakuovém napařování je odpařen (odporovým ohřevem, elektronovým svazkem) deponovaný materiál umístěný v evakuované komoře po dosažení požadovaného vakua do prostředí komory a dosedá na substrát. Dosažení dostatečně nízkého tlaku je zásadní z hlediska snížení

teploty odpařování kovů, ale i k zamezení reakci jejich par s okolní atmosférou (vakuum v komoře dosahuje řádově ca 10^{-5} Pa, lze připravovat vrstvy tloušťky od jednotek nanometrů po mikrometry)⁵². Metoda epitaxe z molekulových svazků (MBE) dosahuje díky využití ultravysokého vakua (ca 10^{-8} Pa) a velmi nízkých depozičních rychlostí epitaxního růstu. Jako zdroj materiálu slouží kontrolované atomové svazky⁵¹. Jako speciální techniku napařování lze chápat také pulzní laserovou depozici (PLD), kdy k odpaření materiálu je použito laserové záření. Ablatovaný materiál tvoří oblak plasmatu dosedající na substrát. Je možné deponovat pouze materiály, které dostatečně absorbují záření na vlnové délce použitého laserového svazku⁵³. Při katodovém napařování je deponovaný materiál uvolňován nárazy iontů pracovního plynu ionizovaného v elektrickém poli v evakuované komoře. Zavedením magnetického pole (magnetron) lze docílit lepší distribuce napařovaného materiálu, použitím střídavého napětí lze docílit napařování i nevodivých materiálů⁵¹.

Klasické uspořádání litografických metod zahrnuje aplikaci vrstvy senzitivního materiálu (rezistu), která je ozářena přes masku s požadovanou strukturou a tvoří vzor pro následné leptání. Nejjednodušší a nejpoužívanější metodou je fotolitografie využívající k modifikaci rezistu viditelné světlo. Metoda rentgenové litografie je při použití vlnových délek v rozmezí 0,04 až 0,5 nm schopna dosáhnout rozlišení pod 25 nm při zachování produkčního měřítka srovnatelného s fotolitografií⁵⁴. V elektronové litografii je využíván pro strukturování povrchů svazek elektronů. Systém je podobný uspořádání skenovací elektronové mikroskopie a je schopen dosahovat ideálně až atomárního rozlišení. Tuto metodu lze navíc dobře použít pro přímé psaní⁵⁵.

4.2. Bottom-up nanotechnologie

„Bottom-up“ jsou obvykle chemické metody, kdy v roztoku vhodnou reakcí a jejím řízením vznikají koloidní nanočástice. Nanočástice lze následně imobilizovat na substrátu díky jejich specifickým chemickým vlastnostem.

Nanočástice ušlechtilých kovů jsou připravovány redukcí jejich solí nebo komplexů ve vodném prostředí nebo v prostředí organických rozpouštědel. K řízení velikosti vznikajících částic je nezbytná přítomnost stabilizačních činidel, které zabraňují jejich agregaci³⁰. Základní metodou přípravy Au nanočástic je redukce kyseliny chlorozlatité (HAuCl_4) citrátem sodným ve vodném prostředí (Turkevičova metoda, popsána v roce 1951, kdy byly připraveny nanočástice o průměru ca 20 nm)⁵⁶. Kontroly velikosti vznikajících nanočástic v širokém rozmezí (ca 15–150 nm) lze docílit změnou reakčního poměru citrátu k chlorozlatité kyselině⁵⁷. K přípravě Au nanočástic v prostředí organických rozpouštědel je využívána dvoufázová Brustova metoda, kdy jsou ionty AuCl_4^- redukovány pomocí NaBH_4 v prostředí toluenu. Vznikající nanočástice mají průměr v řádu jednotek nanometrů s velmi úzkou distribucí velikosti⁵⁸. Nanočástice lze rovněž připravit za použití méně obvyklých redukčních činidel a stabilizátorů a dosáhnout

Au nanočástic pro klinické využití reakcí netoxických látek – glycerolu, kyseliny mléčné, glukosy^{29,59}. K řízení tvaru vznikajících nanočástic lze využít specifických stabilizačních činidel – bromidu cetyltriamonného a polyvinylpyrrolidonu. Takto byly připraveny nanočástice tvaru tyčky, tetraedru, krychle, oktaedru nebo ikosaedru⁶⁰.

Nanočástice lze rovněž vázat na pevný povrch. Často používaným substrátem k imobilizaci nanočástic je sklo, jehož povrch může být modifikován pomocí organosilanů s thiolovými, alkylovými a nebo fenolovými skupinami. Silanizované sklo je následně schopno navazovat nanočástice pomocí funkčních skupin⁶¹. Druhým přístupem je modifikace povrchu nanočástice za účelem zvýšení její afinity k požadovanému povrchu, kdy lze nanočástice vázat na pevné povrchy v jednom kroku^{40,62}.

5. Au nanostruktury studované na pracovišti autorů

Autoři této práce se dlouhodobě zabývají přípravou, charakterizací a možnostmi aplikace Au nanostruktur.

Byla studována elektrická souvislost, optické a povrchové vlastnosti naprášené Au vstvy na různým způsobem modifikovaných substrátech^{63–66}. Dále byly studovány růstové fáze vrstev Au na skleněném substrátu během naprašování. Byla sledována lineární závislost nárůstu efektivní tloušťky vrstvy s dobou depozice a odchylky od ohmického chování u velmi tenkých vrstev při nízkých teplotách¹². Žiháním tenkých vrstev Au při 300 °C bylo docíleno změny struktury souvislé vrstvy Au do izolovaných nanostruktúvků. Tento jev (solid-state dewetting) má základ ve vysoké mezifázové energii mezi Au a substrátem a má velký vliv na vlastnosti materiálu: (i) prudký nárůst plošného elektrického odporu, (ii) v UV-Vis spektrch žiháných vzorků výrazný nárůst intenzity absorpčních SPR pásů^{23,67}.

Au nanočástice byly připraveny depozicí Au v naprašovacím zařízení do kapalných záchytných médií (glycerol a polyethylenglykol). Velikost nanočástic lze v tomto případě řídit i teplotou depoziční komory^{68–70}. Připravené nanočástice Au byly kovalentními vazbami vázány na skleněné a polymerní substráty, které byly předem plasmaticky modifikovány a roubovány dithioly, schopnými vázat se na Au nanočástice pomocí –SH skupin. Podobně byly pro vazbu nanočástic využity mezivrstvy Au. Reaktivní skupiny pro navazování Au nanočástic pomocí dithiolů byly vytvořeny plazmatem také na polymerních substrátech^{71,72}. Polymerní substráty roubované Au nanočásticemi byly studovány jako potenciální materiály pro pěstování buněk hladkého svalstva (např. pro cévní protézy) a nebo kožní tkáně (pro léčbu ztráty kožního krytu např. po těžkých popáleninách)^{73–75}. U připravených kovových nanočástic byly studovány i jejich antibakteriální vlastnosti na gram-negativních i gram-pozitivních bakteriích^{35,76}. Připravené Au nanostruktury byly studovány i z hlediska možnosti jejich využití pro analýzu molekul využívající SERS efekt^{77–79}. Byla studována adheze kovu

k polymeru na aktivovaném povrchu polymeru s naroubovaným dithiolem⁸⁰.

6. Závěr

Au nanostruktury jsou perspektivní materiály díky jejich unikátním vlastnostem určeným kvantově-mechanickými principy. Tyto vlastnosti lze řídit v širokém rozmezí hodnot kontrolou velikosti, tvaru a uspořádání nanostruktur. Tato práce shrnuje základní informace o Au nanostrukturách. Jsou uvedeny základní fyzikální, elektrické, optické, chemické a biologické vlastnosti včetně aplikačních možností Au nanostruktur v elektronice, biotechnologiích a senzorické technice i technologie jejich přípravy metodami „bottom-up“ a „top-down“. V poslední části práce jsou shrnuty některé výsledky studia Au nanostruktur na pracovišti autorů, které by mohly najít uplatnění ve tkáňovém inženýrství, elektronice a senzorce.

Autoři děkují za finanční podporu pro svoji vědeckou práci Grantové agentuře ČR v projektu P108/12/G108.

LITERATURA

1. Wang N., Rokhlin S. I., Farson D. F.: *Nanotechnology* 19, 415701 (2008).
2. Roduner E.: *Chem. Soc. Rev.* 35, 583 (2006).
3. Schmid G., v knize: *Nanoscale Materials in Chemistry*. (Klabunde K. J., ed.), kap. 2. Wiley, New York 2001.
4. Xie D., Wang M. P., Qi W. H.: *J. Phys.: Condens. Matter* 16, L-401 (2004).
5. Burda C., Chen X., Narayanan R., El-Sayed M. A.: *Chem. Rev.* 105, 1025 (2005).
6. Takagi M.: *J. Phys. Soc. Jpn.* 9, 359 (1954).
7. Lindemann F. A.: *Phys. Z.* 11, 609 (1910).
8. Koper O., Winecki S., v knize: *Nanoscale Materials in Chemistry*. (Klabunde K. J., ed.), kap. 8. Wiley, New York 2001.
9. Shi F. G.: *J. Mater. Res.* 9, 1307 (1994).
10. Qi W. H., Wang M. P., Su Y. C.: *J. Mater. Sci. Lett.* 21, 877 (2002).
11. Huang W. J., Sun R., Tao J., Menard L. D., Nuzzo R. G., Zuo J. M.: *Nat. Mater.* 7, 308 (2008).
12. Siegel J., Lyutakov O., Rybka V., Kolská Z., Švorčík V.: *Nanoscale Res. Lett.* 6, 96 (2011).
13. Hazra D., Datta S., Mondal M., Ghatak J., Satyam P. V., Gupta A. K.: *J. Appl. Phys.* 103, 103535 (2008).
14. Nanda K. K.: *Phys. Lett. A* 376, 3301 (2012).
15. Ingham B., Hendy S. C., Fong D. D., Fuoss P. H., Eastman J. A., Lassesson A., Tee K. C., Convers P. Y., Brown S. A., Ryan M. P., Toney M. F.: *J. Phys. D: Appl. Phys.* 43, 072301 (2010).
16. Zhu Y. F., Zheng W. T., Jiang Q.: *Appl. Phys. Lett.* 95, 083110 (2009).

17. Kratochvíl B.: *Chemie a fyzika pevných látek I*. VŠCHT, Praha 1994.
18. de Jongh J. (ed.): *Physics and Chemistry of Metal Cluster Compounds*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 1994.
19. Bezryadin A., Dekker C., Schmid G.: *Appl. Phys. Lett.* 71, 1273 (1997).
20. Simon U., Flesch R., Wiggers H., Schön G., Schmid G.: *J. Mater. Chem.* 8, 517 (1998).
21. Jensen P., Barabási A.-L., Larralde H., Havlin S., Stanley H. E.: *Chaos, Solitons Fractals* 6, 227 (1995).
22. Mizsei J., Sipilä P., Lantto V.: *Sens. Actuators, B* 47, 139 (1998).
23. Švorčík V., Kvítek O., Lyutakov O., Siegel J., Kolská Z.: *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* 102, 747 (2011).
24. Siegel J., Krajcar R., Kolská Z., Hnatowicz V., Švorčík V.: *Nanoscale Res. Lett.* 6, 588 (2011).
25. Barnes W. L., Dereux A., Ebbesen T. W.: *Nature* 424, 824 (2003).
26. H. Raether: *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and On Gratings*. (Springer Tracts in Modern Physics 111) Springer-Verlag, Berlin 1988.
27. Le Ru E. C., Etchegoin P. G.: *Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy and Related Plasmonic Effects*. Elsevier, Amsterdam 2009.
28. Homola J., Yee S. S., Gauglitz G.: *Sens. Actuators, B* 54, 3 (1999).
29. Liz-Marzán L. M.: *Mater. Today* 7, 26 (2004).
30. Daniel M.-C., Astruc D.: *Chem. Rev.* 104, 293 (2004).
31. Mie G.: *Ann. Phys.* 25, 377 (1908).
32. Cao J., Sun T., Grattan K. T. V.: *Sens. Actuators, B* 195, 332 (2014).
33. Balteanu I., Balaj O. P., Beyer M. K., Bondybey V. E.: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6, 2910 (2004).
34. Hammer B., Nørskov J. K.: *Nature* 376, 238 (1995).
35. Siegel J., Kolářová K., Vosmanská V., Rimpelová S., Leitner J., Švorčík V.: *Mater. Lett.* 113, 59 (2014).
36. Bennewitz R., Crain J. N., Kirakosian A., Lin J.-L., McChesney J. L., Petrovykh D. Y., Himpel F. J.: *Nanotechnology* 13, 499 (2002).
37. Mukherjee P., Bhattacharya R., Wang P., Wang L., Basu S., Nagy J. A., Atala A., Mukhopadhyay D., Soker S.: *Clin. Cancer Res.* 11, 3530 (2005).
38. Pan Y., Neuss S., Leifert A., Fischler M., Wen F., Simon U., Schmid G., Brandau W., Jahnhen-Dechent W.: *Small* 3, 1941 (2007).
39. Orendorff C. J., Sau T. K., Murphy C. J.: *Small* 2, 636 (2006).
40. Dreaden E. C., Alkilany A. M., Huang X., Murphy C. J., El-Sayed M. A.: *Chem. Soc. Rev.* 41, 2740 (2012).
41. Novotná Z., Řezníčková A., Kvítek O., Slepíčková-Kasálková N., Kolská Z., Švorčík V.: *Appl. Surf. Sci.* 307, 217 (2014).
42. Slepíčka P., Michaljaníčková I., Slepíčková-Kasálková N., Kolská Z., Rimpelová S., Ruml T., Švorčík V.: *J. Mater. Sci.* 48, 5871 (2013).
43. Brecht A., Gauglitz G.: *Anal. Chim. Acta* 347, 219 (1997).
44. Liedberg B., Nylander C., Lundström I.: *Sens. Actuators* 4, 299 (1983).
45. Miwa S., Arakawa T.: *Thin Solid Films* 281-282, 466 (1996).
46. Mayer K. M., Hafner J. H.: *Chem. Rev.* 111, 3828 (2011).
47. Cheng C.-S., Chen Y.-Q., Lu C.-J.: *Talanta* 73, 358 (2007).
48. Fleischman M., Hendra P. J., McQuillan A. J.: *Chem. Phys. Lett.* 26, 163 (1974).
49. Kneipp K., Kneipp H., Itzkan I., Dasari R. R., Feld M. S.: *J. Phys.: Condens. Matter* 14, R597 (2002).
50. Moskovits M.: *J. Chem. Phys.* 69, 4159 (1978).
51. Hüttel I.: *Technologie materiálů pro elektroniku*. VŠCHT, Praha 2000.
52. Liu M., Ji Z., Shang L., v knize: *Nanotechnology* (Chi L., ed.), sv. 8: *Nanostructured Surfaces*, kap. 1.: *Top-down Fabrication of Nanostructures*. Wiley-VCH, Weinheim 2010.
53. Qin D., Riggs B. A., v knize: *Encyclopedia of Supramolecular Chemistry* (Atwood J. L., Steed J. W., ed.), kap.: *Nanotechnology: A Top-Down Approach*. Taylor & Francis, London 2012.
54. Scott-Thomas J. H. F., Field S. B., Kastner M. A., Smith H. O., Antoniadis D. A.: *Phys. Rev. Lett.* 62, 583 (1989).
55. Vieu C., Carcenac F., Pepin A., Chen Y., Mejias M., Lebib A., Manin-Ferlazzo L., Couraud L., Lunois H.: *Appl. Surf. Sci.* 164, 111 (2000).
56. Turkevich J., Stevenson P. C., Hillier J.: *Discuss. Faraday Soc.* 11, 55 (1951).
57. Frens G.: *Nature (London), Phys. Sci.* 241, 20 (1973).
58. Brust M., Walker M., Bethell D., Schiffrin D. J., Whyman R. J.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1994, 801.
59. Shankar S. S., Rai A., Ankamwar B., Singh A., Ahmad A., Sastry M.: *Nat. Mater.* 3, 482 (2004).
60. Jana N. R., Gearheart L., Murphy C. J.: *Adv. Mater.* 13, 1389 (2001).
61. Hajduková N., Procházka M., Štěpánek J., Špírková M.: *Colloids Surf., A* 301, 264 (2007).
62. Uehara N.: *Anal. Sci.* 26, 1219 (2010).
63. Švorčík V., Slepíčka P., Švorčíková J., Špírková M., Zehentner J., Hnatowicz V.: *J. Appl. Polym. Sci.* 99, 1698 (2006).
64. Švorčík V., Zehentner J., Rybka V., Slepíčka P., Hnatowicz V.: *Appl. Phys. A* 75, 541 (2002).
65. Slepíčka P., Kolská Z., Náhlík J., Hnatowicz V., Švorčík V.: *Surf. Interface Anal.* 41, 741 (2009).
66. Švorčík V., Siegel J., Slepíčka P., Kotál V., Špírková M.: *Surf. Interface Anal.* 39, 79 (2007).
67. Švorčík V., Siegel J., Šutta P., Mistrík J., Janíček P., Worsch P., Kolská Z.: *Appl. Phys. A* 102, 605 (2011).
68. Siegel J., Kvítek O., Ulbrich P., Kolská Z., Slepíčka P., Švorčík V.: *Mater. Lett.* 89, 47 (2012).
69. Siegel J., Staszek M., Švorčík V.: *Chem. Listy* 108,

- 1102 (2014).
70. Slepíčka P., Elashnikov R., Ulbrich P., Staszek M., Kolská Z., Švorčík V.: *J. Nanopart. Res.* 17, 1 (2015).
 71. Řezníčková A., Kolská Z., Sajdl P., Švorčík V.: *Mater. Lett.* 91, 341 (2013).
 72. Řezníčková A., Novotná Z., Kolská Z., Ulbrich P., Švorčík V.: *Chem. Listy* 108, 865 (2014).
 73. Řezníčková A., Novotná Z., Kvítek O., Kolská Z., Švorčík V.: *J. Nanosci. Nanotechnol.* 15, 10053 (2015).
 74. Slepíčka P., Slepíčková-Kasálková N., Siegel J., Kolská Z., Bačáková L., Švorčík V.: *Biotechnol. Adv.* 33, 1120 (2015).
 75. Švorčík V., Chaloupka A., Řezanka P., Slepíčka P., Kolská Z., Kasálková N., Hubáček T., Siegel J.: *Radiat. Phys. Chem.* 79, 315 (2010).
 76. Elashnikov R., Radocha M., Rimpelová S., Švorčík V., Lyutakov O.: *RSC Adv.* 5, 86825 (2015).
 77. Žvátora P., Řezanka P., Prokopec V., Siegel J., Švorčík V., Král V.: *Nanoscale Res. Lett.* 6, 366 (2011).
 78. Kalachyova Y., Lyutakov O., Koštejn M., Člupek M., Švorčík V.: *Electron. Mater. Lett.* 11, 295 (2015).
 79. Kalachyova Y., Alkhimova D., Koštejn D., Macháček P., Švorčík V., Lyutakov O.: *RSC Adv.* 5, 92869 (2015).
 80. Švorčík V., Chaloupka A., Záruba K., Král V., Bláhová O., Macková A.: *Nucl. Instrum. Methods B* 267, 2484 (2009).

O. Kvítek, P. Slepíčka, O. Lyutakov, and V. Švorčík (*Department of Solid State Engineering, University of Chemistry and Technology, Prague*): **Gold Nanostructures: Preparation, Properties and Selected Applications**

Gold nanostructures are a perspective material that is studied in detail recently. The control over their shape and size enables one to tune their properties in a wide range which is beneficial for various potential applications. In this work, the general physical, electric and chemical properties of the Au nanostructures are presented, and the dependence of these properties on the structure is discussed. Furthermore, potential applications toward electronics, biotechnology and analytical methods are introduced. Also, general approaches to prepare the nanostructures by top-down and bottom-up methods are described. The last chapter summarizes the results achieved in this field by the authors of this work.