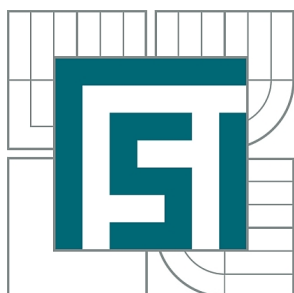


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ
FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

SELEKTIVNÍ DEPOZICE STŘÍBRNÝCH NANOČÁSTIC Z ROZTOKU

ELECTROLESS SELECTIVE DEPOSITION OF SILVER NANOPARTICLES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

ZITA SALAJKOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. MIROSLAV KOLÍBAL, Ph.D.

BRNO 2015

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

SELEKTIVNÍ DEPOZICE STŘÍBRNÝCH NANOČÁSTIC Z ROZTOKU

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

ZITA SALAJKOVÁ

BRNO 2015

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav fyzikálního inženýrství

Akademický rok: 2014/2015

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

student(ka): Zita Salajková

který/která studuje v **bakalářském studijním programu**

obor: **Fyzikální inženýrství a nanotechnologie (3901R043)**

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

Selektivní depozice stříbrných nanočástic z roztoku

v anglickém jazyce:

Electroless selective deposition of silver nanoparticles

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Stříbrné nanočástice mají rozsáhlé uplatnění v plazmonice, kde jsou základními kameny např. senzorů. Depozice nanočástic z koloidních roztoků na přesně definované místo na substrátu je však obtížná, proto se nabízí nanočástice vhodnou technikou připravit přímo na substrátu. Úkolem studenta bude rozvinout stávající techniku depozice Ag nanočástic z roztoků obsahujících ionty Ag(+) pomocí elektronového nebo iontového svazku.

Cíle bakalářské práce:

1. Sledujte závislost tvaru, velikosti a koncentrace nanočástic na dávce iontů nebo elektronů.
2. Pokuste se optimalizovat dávky tak, aby na exponovaném místě došlo vždy k růstu pouze jedné nanočástice.
3. Navrhněte experiment pro růst geometricky přesně definovaných nanokrystalů (např. vhodným osvětlením při depozici).

ABSTRAKT

Stříbrné nanočástice mají rozsáhlé uplatnění v plazmonice. Selektivní depozice nanočástic z koloidních roztoků na přesně definované místo na substrátu je obtížná, proto se nabízí postup jak nanočástice vhodnou technikou připravit přímo na povrchu. Práce je zaměřena na selektivní depozici stříbrných nanočástic z koloidního roztoku nanočástic nebo roztoku stříbrných iontů pomocí elektronového svazku. Zvládnutí deponování může vést ke vzniku nanostruktur přesně definovaného tvaru přímo na povrchu substrátu. Je zkoumán vliv intenzity elektronového svazku na odprášení oxidu křemičitého a chování nanočástic v roztoku s různou hodnotou pH. Znalosti jsou využity k popisu hypotéz vzniku selektivní depozice nanočástic a pro jejich následné experimentální ověření. Nakonec je uveden průběh světlem řízeného růstu nanohranolů ze sférických nanozárodků.

KLÍČOVÁ SLOVA

stříbrné nanočástice, koloidní roztok, křemík, selektivní depozice, elektronový svazek

ABSTRACT

Silver nanoparticles have a widespread use in the field of plasmonics. Since deposition of nanoparticles from colloidal solutions onto an exact location on a substrate is difficult, it seems advantageous to grow the nanoparticles in-situ. The presented work is focussed at selective deposition of silver nanoparticles from colloidal solution or from solution reach of silver ions under assistance of focussed electron beams. Successful deposition could lead to growth of well defined nanostructures directly at the substrate surface. The effect of electron beam intensity to surface quality is studied (silica reduction, surface morphology) as well as effect of pH to particle properties. Outputs are used as a part in theoretical description of selective deposition and confirmed by following advanced experiments. The light assisted deposition and growth of nanostructures is described at the end of the presented work.

KEYWORDS

silver nanoparticles, colloidal solution, silicon, selective deposition, electron beam

SALAJKOVÁ, Zita *Selektivní depozice stříbrných nanočástic z roztoku*: bakalářská práce. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav fyzikálního inženýrství, 2015. 22 s. Vedoucí práce Ing. Miroslav Kolíbal, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci na téma „Selektivní depozice stříbrných nanočástic z roztoku“ jsem vypracovala samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autorka uvedené bakalářské práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této bakalářské práce jsem neporušila autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhla nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědoma následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

Brno

.....

(podpis autora)

Poděkování

Děkuji Ing. Miroslavu Kolíbalovi Ph.D., za trpělivé vedení práce, připomínky, náměty, korekturu textu a rady v experimentální části. Tato práce by nikdy nevznikla bez podpory rodičů, díky nimž jsem se mohla aktivně věnovat nejen psaní této práce, ale i celému studiu. Uvedeným, stejně jako všem těm, kteří přispěli jakoukoliv formou k vzniku této práce, chci touto cestou poděkovat.

Zita Salajková

OBSAH

Úvod	1
1 Depozice stříbrných nanočástic z koloidního roztoku	2
1.1 Stříbrné nanočástice	2
1.2 Vliv elektronového svazku na povrch křemíku	3
1.3 Vliv pH koloidního roztoku na průběh reakce	4
1.4 Navázání nanočástice na povrch	5
1.5 Experiment	7
2 Depozice stříbrných nanočástic z roztoku dusičnanu stříbrného	10
2.1 Chemické pokovení	10
2.2 Galvanické pokovení polovodiče	11
2.3 Depozice stříbra	12
2.4 Experiment	13
3 Světlem řízené reakce	16
3.1 Obecně o procesu vzniku nanohranolů	17
3.2 Chemická role jednotlivých reaktantů	17
3.3 Fáze růstu nanohranolů	18
3.4 Experiment	20
4 Závěr	21
Literatura	22

ÚVOD

Ušlechtilé kovy jako zlato, stříbro a měď hrají důležitou roli po celou historii lidstva. Starověké kultury je považovaly za vzácné hlavně pro jejich schopnost odrážet světlo. S novými poznatky tyto kovy nacházely nová uplatnění díky svým jedinečným kovovým vlastnostem. V poslední době s novými objevy a znalostmi kvantového světa našly uplatnění ve tvorbě nanostruktur, které mají rozmanité využití. Zvláště zajímavé jsou aplikace v oblasti plasmoniky. Plasmonika je nový obor zabývající se lokalizací, řízením a manipulací elektromagnetických vln (světlem). Hlavním materiálem používaným v plasmonice je právě kov, protože je schopen vytvářet povrchové plasmonové módy, které vzniknou přeměnou elektromagnetické vlny na skupinové oscilace volných elektronů na povrchu kovu. Plasmonové módy jsou však limitovány převážně rozměry struktury, na níž dochází k řízení vlny, což dovozuje ovládání světla na rozlišení v řádu nanometrů. Světlo může být ovládáno mnoha rozdílnými způsoby (v závislosti na velikosti, tvaru a okolí kovových nanostruktur). Není žádným překvapením, že nedávné pokroky v přípravě kovových nanostruktur otevřely dveře přesnému ovládání a řízení světla a tudíž aplikacím, které dříve byly považovány za nemožné.

Plasmonika je také odlišná od mnoha starších aplikací a studií nanočástic, které se spoléhají na vlastnosti nanostruktur nebo jejich malou velikost. Tyto neplasmonové aplikace zahrnují například uvěznění elektronu, tunelování elektronu, balistický transport a superparamagnetismus. V kontrastu k těmto aplikacím, plasmonika vyžaduje spojení mezi elektromagnetickou vlnou a kovovou strukturou k vytvoření povrchového plasmonu.

Tato práce se zabývá právě vytvářením stříbrných nanostruktur umístěných na povrchu křemíku. Je zde popsána a experimentálně ověřena následující metoda přípravy těchto struktur. V první kapitole se věnuji interakci elektronového svazku s povrchem křemíku, na který se následně deponují stříbrné nanočástice z koloidního roztoku s příměsí kyseliny fluorovodíkové. Následující kapitola se zabývá depozicí stříbrných iontů na křemíkový povrch z roztoku AgNO_3 . V závěrečné kapitole je zhodnocen vliv světla na růst nanostruktur definovaných tvarů, konkrétně trojúhelníkových nanohranolů, ze zárodků tvaru nanokuliček.

1 DEPOZICE STŘÍBRNÝCH NANOČÁSTIC Z KOLOIDNÍHO ROZTOKU

Depozice nanočástic na povrch je důležitá pro mnoho aplikací. Takto modifikované oblasti mohou například sloužit jako místa nukleace růstu nanodrátů. V místě, v němž je navázána nanočástice, dochází k nukleaci růstu vertikálních nanodrátů. Rozměry jsou určeny velikostí nanočástice. Kovové nanočástice jsou také předmětem studia plasmoniky. Lineární řetězec nanočástic (stříbrných nebo zlatých) nebo pole různých tvarů pokryté nanovrstvou stříbra mohou sloužit jako antény. Vznik nanoantén různých tvarů je dnes intenzivně zkoumán. Kovové nanočástice různých velikostí v koloidních roztocích jsou komerčně dostupné, problémem zůstává jejich selektivní umístění na žádoucí místa substrátu. Tato kapitola pojednává právě o selektivní depozici stříbrných nanočástic na křemíkový povrch pomocí elektronového svazku. V práci je použit elektronový svazek pro jeho snazší dostupnost. Nejprve je popsána stavba a vlastnosti stříbrných nanočástic a povrchu křemíku. Dále je uvedeno, co se pravděpodobně děje při interakci elektronového svazku s povrchem křemíku, při čemž je využívána publikace [1], kde bylo poprvé použito právě iontového a elektronového svazku k selektivní depozici. Nakonec je popsána teorie samotného navázání nanočástice a je zhodnocen vliv pH na tento děj, což bude následně ověřeno experimentem [1].

1.1 Stříbrné nanočástice

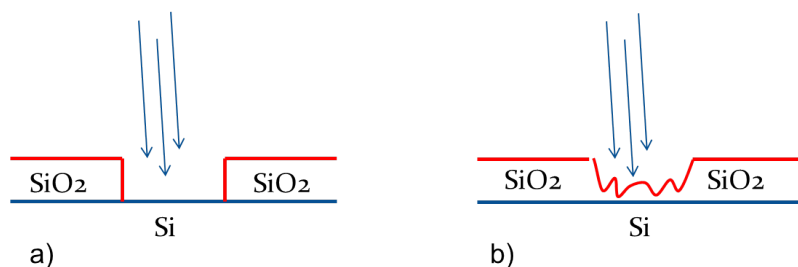
V současné době byla technologie přípravy nanočástic zdokonalena a zjednodušena. Nanočástice různých tvarů a velikostí vyrobené s relativně malou nejistotou rozměru (méně než 10 procent) jsou snadno komerčně dostupné v koloidním roztoku nanočástic. Jedná se o vodný roztok obsahující pevné částice o rozměru v řádu desítek nanometrů, které jsou v roztoku rozptýlené a značně ovlivňují jeho vlastnosti. V této práci byl použit koloidní roztok stříbrných sférických nanočástic o poloměru 20 nm. Stříbro nabízí spoustu výhod oproti Au, Cu, Li a Al. Tyto kovy se využívají pro vytvoření povrchového plasmonu (SP) ve viditelné (vis) a v blízké infračervené oblasti (NIR). Pro různé aplikace v plasmonice je důležité vybrat kov, který je schopen pokrýt velký rozsah rezonancí vlnových délek povrchového plasmonu. Stříbro má tuto schopnost pro spektrum od 300 nm do 1200 nm [15].

Specifické plasmonové vlastnosti nanostruktur jsou definovány jejich velikostí a tvarem, což závisí na způsobu přípravy. Při smíchání Ag prekursoru s redukčním činidlem a koloidním stabilizátorem jsme schopni získat za specifických podmínek stříbrné nanostruktury různých tvarů a velikostí. Dříve byl běžně používán jako

prekursor AgNO_3 , ale poslední studie ukazují, že CF_3COOAg může být lepší volbou z důvodu nižší reakční teploty [15]. Při jeho použití nedochází k navázání derivátů NO_2 z NO_3^- skupiny a není citlivý k nečistotám v roztoku. Redukční činidla, například tetrahydridoboritan sodný nebo citrát sodný, jsou běžně používána k redukci stříbrných iontů z roztoku na atomy stříbra, které rostou do malých klastrů, popřípadě nanostruktur. Polymery a povrchově aktivní látky (surfactants) se používají ke stabilizaci během a i po vytvoření struktury. Někdy ovlivňují přímo růst částice do požadovaného tvaru. Koloidní roztok stříbrných nanočástic ve tvaru kuliček použitých v této práci se připravuje citrátovou redukcí.

1.2 Vliv elektronového svazku na povrch křemíku

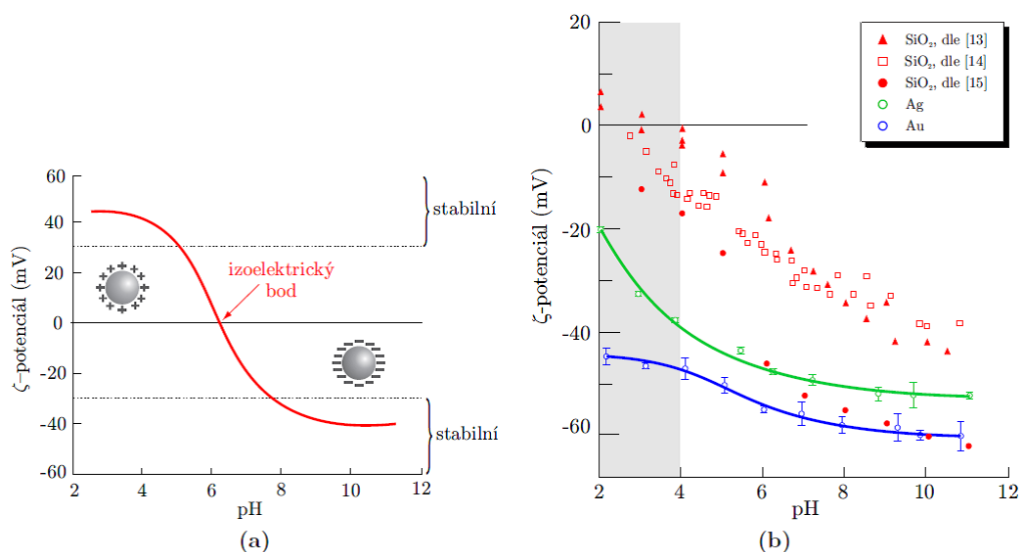
Při selektivní depozici je nejprve potřeba pozměnit vlastnosti pole, na kterém chceme depozici provést. Jak je uvedeno, v publikaci [1] je k tomuto účelu využíván svazek nabitých částic v elektronovém mikroskopu. Křemíkový povrch (substrát) se při kontaktu se vzduchem přirozeně pokryje vrstvou oxidu křemičitého. Při expozici křemíkového povrchu elektronovým svazkem dochází k interakci elektronů právě s vrstvou oxidu a k její modifikaci. Předpokládá se, že může dojít buď k úplnému odprášení vrstvy oxidu, viz obrázek 1.1a), na povrchu v ozářeném místě by se potom nacházel pouze čistý křemík a nebo, což je více pravděpodobné, se změní tvar povrchu (oxid se naruší), viz obrázek 1.1b), vzniknou nerovnosti, což vede ke zvětšení povrchu substrátu. Povrch vrstvy oxidu křemičitého je pokryt OH skupinami. Větší povrch má za následek výskyt většího množství těchto funkčních skupin v místě osvitu. Osvit elektronovým svazkem v elektronovém mikroskopu může být doprovázen nežádoucími jevy, což bude diskutováno v kapitole týkající se experimentu.



Obr. 1.1: Znázorňuje působení elektronového svazku (modré šípky) na vrstvu oxidu křemičitého na povrchu křemíku ve dvou možných výsledcích interakce a) je odprášena celá vrstva oxidu křemičitého a b) je modifikován povrch substrátu z nichž skutečnost pravděpodobně odpovídá případu b).

1.3 Vliv pH koloidního roztoku na průběh reakce

K selektivní depozici stříbrné nanočástice lze využít rozdílných vlastností na exponovaném místě substrátu oproti místům neexponovaným. Chemické vlastnosti povrchu křemíku (substrát) i nanočástice jsou značně ovlivněny hodnotou pH koloidního roztoku, v němž se nacházejí. Hodnota pH ovlivňuje především funkční skupiny nacházející se na povrchu v kontaktu s roztokem, v němž je vzorek ponořen. V případě křemíku se jedná o OH skupinu, která se podle Brönsted-Lowryho teorie může chovat jako kyselina nebo zásada v závislosti na pH roztoku. Důležitou roli hraje izoelektrický bod povrchu křemíku, což je bod, ve kterém je povrch neutrální, viz obrázek 1.2. OH skupina se jako OH, tedy neutrální, vyskytuje pouze při pH odpovídajícímu hodnotě izoelektrického bodu povrchu. Při hodnotách pH vyšších než izoelektrický bod povrchu OH skupina ztrácí proton (deprotonizuje se) který se uvolňuje do roztoku. Chová se jako kyselina. Povrch je pak záporně nabit, je terminován O^- . Naopak při hodnotě pH nižší než je pH izoelektrického bodu povrchu naváže OH skupina z roztoku další proton za vzniku OH_2^+ skupiny (protonizuje se). Chová se jako zásada. Povrch pak nese kladný náboj.



Obr. 1.2: V části (a) se v průsečíku grafu funkce zeta potenciálu koloidního roztoku s horizontální osou (pH) nachází izoelektrický bod koloidního roztoku. Dále lze z grafu vyčíst při jakém pH je roztok stabilní. V části (b) jsou znázorněny závislosti zeta potenciálu substrátu na pH. V průsečíku s horizontální osou se nacházejí izoelektrické body příslušné sloučeniny. Z grafu je zřejmé, že izoelektrický bod stříbrných nanočástic (Ag) je nižší než izoelektrický bod vrstvy oxidu křemičitého na povrchu křemíku. Převzato z [9]

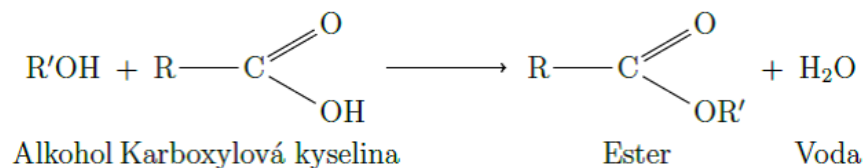
Stříbrné nanočástice mají svůj povrch obalen funkčními skupinami COOH. Jedná se o karboxylovou skupinu, která je neutrální při hodnotě pH odpovídající hodnotě izoelektrického bodu roztoku. V tomto bodě je koloidní roztok nestabilní. Karboxylové skupiny nenesou náboj a tak se neodpužují. Naopak se k sobě začnou vázat pomocí vodíkových můstků a vznikne sraženina. Při pH vyšším než izoelektrický bod roztoku se karboxylová skupina chová jako kyselina, je dárce protonu a povrch nanočástice je pak záporně nabit. Z nanočástice se stává nukleofil (přitahuje kladně nabitě částice). Při hodnotě pH nižší než hodnota pH při izoelektrickém bodu roztoku nese nanočástice kladný náboj nebo je neutrální.

Závislost potenciálu povrchu na pH znázorňuje graf zeta potenciálu, kde se izoelektrický bod nachází v průsečíku grafu s horizontální osou. Izoelektrický bod povrchu křemíku má vyšší hodnotu než izoelektrický bod nanočástice (viz 1.2b)).

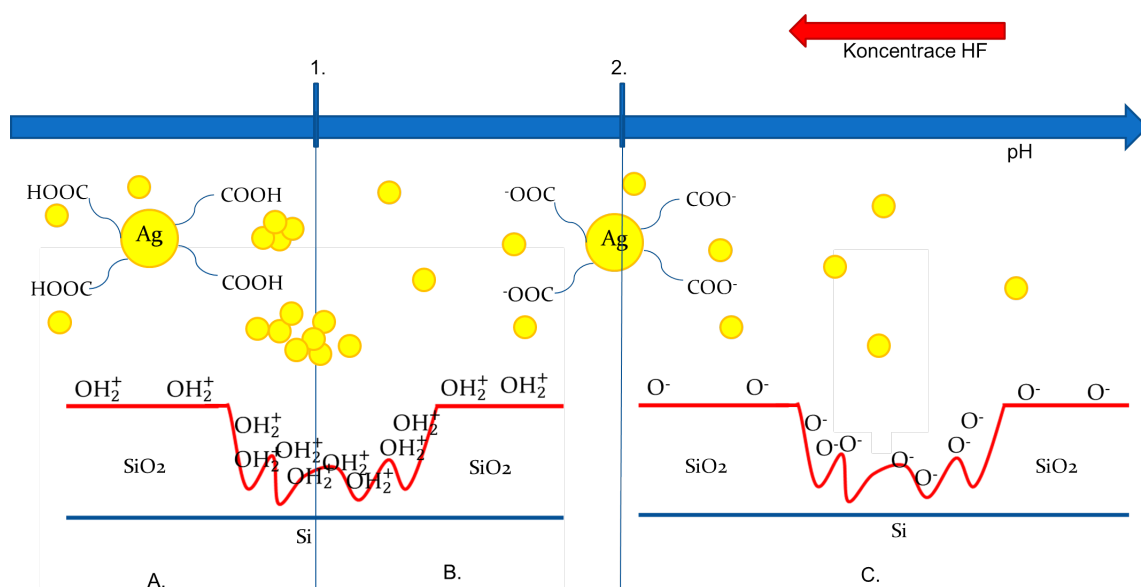
1.4 Navázání nanočástice na povrch

S uvážením předchozích vlivů lze popsat předpokládaný průběh samotného navázání nanočástice na křemíkový povrch. Při depozici nanočástic hraje klíčovou roli právě pH. V obrázku 1.4 je naznačena osa, v jejímž směru roste pH a je znázorněn izoelektrický bod povrchu křemíku a izoelektrický bod povrchu nanočástice. Jejich pořadí je určeno z obrázku 1.2. Tyto dva body dělí graf na tři oblasti, ve kterých jsou znázorněny možnosti, které při změně pH roztoku mohou nastat. V oblasti C nese nanočástice i povrch stejný náboj a proto se odpuzují, pravděpodobně ze stejného důvodu nedojde k navázání nanočástice na intervalu A. Ke stejnému výsledku by došlo, i kdyby byl povrch nanočástice neutrální, nebyla by zde žádná síla, která by nanočástici přitahovala k povrchu. V intervalu B, který leží mezi oběma izoelektrickými body, nese nanočástice záporný náboj a křemíkový povrch nese náboj kladný. Nanočástice začnou být přitahovány ke křemíkovému povrchu pomocí elektrostatických sil. Na povrchu potom dojde k reakci mezi O^- skupinou nanočástice a OH_2^+ skupinou křemíkového povrchu za vzniku esterové vazby a odštěpení molekuly vody, viz obrázek 1.3.

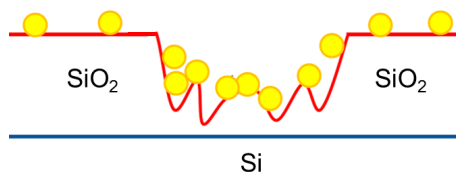
Pro selektivní depozici musíme zahrnout vliv elektronového svazku na povrch substrátu. V místě, které bylo exponováno elektronovým svazkem, se vyskytuje více OH skupin. Nanočástice mají více možností kam se můžou navázat, proto se předpokládá, že se jich zde naváže větší počet (viz obrázek 1.5) než na neexponovaném povrchu.



Obr. 1.3: Rovnice znázorňuje reakci OH skupiny (alkohol) na povrchu křemíku s karboxylovou kyselinou na povrchu nanočástice za vzniku esterové vazby a uvolnění vody.



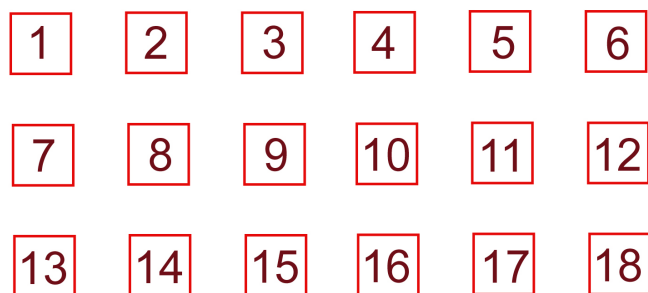
Obr. 1.4: V bodě 1. se nachází izoelektrický bod pro nanočástici. V bodě 2. se nachází izoelektrický bod pro povrch křemíku. Těmito body je obrázek rozdělen na 3 oblasti A, B a C. K navázání nanočástice dojde v oblasti B, kde nanočástice nese záporný náboj a je elektrostaticky přitahována k povrchu křemíku, který nese kladný náboj. Dojde ke vzniku esterové vazby. V oblastech A a C nese nanočástice i povrch náboj stejné polaritě a proto se navzájem odpuzují. Nedojde ke vzniku vazby.



Obr. 1.5: V místech s větším povrchem, ve kterých došlo k interakci s elektronovým svazkem, se vyskytuje více funkčních skupin, na které se naváží nanočástice.

1.5 Experiment

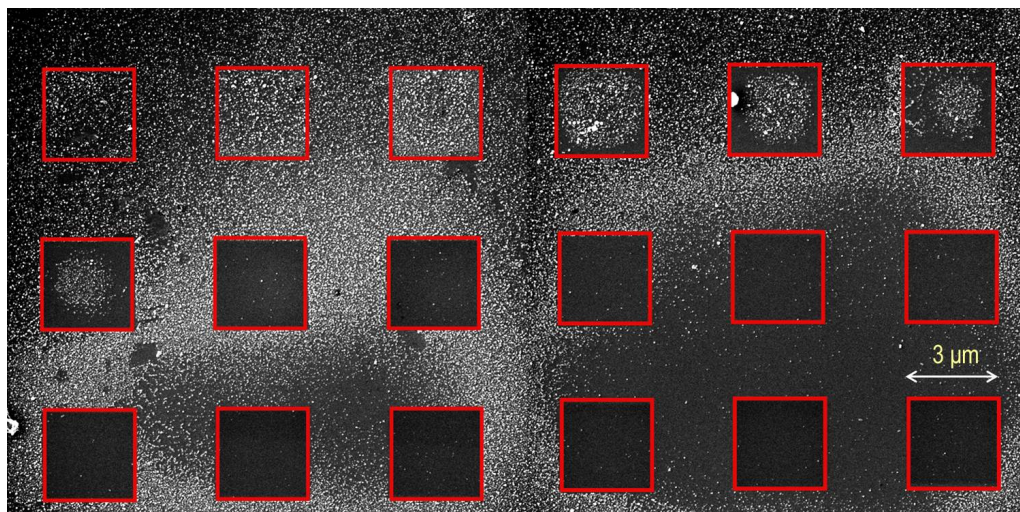
Nyní bude proveden experiment, který má za úkol ověřit předchozí hypotézu (vliv elektronového svazku na povrch substrátu a následné navázání nanočástic). Jako substrát je použit křemíkový wafer, který je, přirozeně pokryt vrstvou oxidu křemičitého. Expozice byla provedena pomocí elektronového mikroskopu Tescan Vega. Na vzorku (substrátu) bylo pomocí elektronového svazku vytvořeno pole složené z osmnácti čtverců uspořádaných do tří řad, viz obrázek 1.6. Každý ze čtverců o rozměru $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ byl exponován elektronovým svazkem. Expozice elektronovým svazkem v mikroskopu může být doprovázena různými jevy. Je třeba zvolit vhodné množství dopadajících elektronů na jednotku plochy, což se označuje jako dávka. Dávka byla navyšována zleva doprava v každé řadě, viz obrázek 1.6. Pole při vytváření na vzorku jsou vždy rozdělena do dvou polovin, kde každá leží na odlišném místě vzorku, aby byl eliminován vliv případných nečistot na výsledek experimentu. První polovina obsahuje pole: 1 - 3, 7 - 9, 13 - 15; druhá polovina: 4 - 6, 10 - 12, 16 - 18. Takto připravený vzorek byl ihned po úpravách provedených v mikroskopu ponořen do roztoku stříbrných nanočástic o rozměrech 20 nm s jistým množstvím kyseliny fluorovodíkové, jež bylo voleno pro různé vzorky odlišně, aby se potvrdil vliv pH na navázání nanočástic. Byla připravena řada vzorků s různou koncentrací HF. Nejvíce nanočástic se navázalo při molární koncentraci kyseliny fluorovodíkové 16mM. Výsledky prezentované v této kapitole byly připraveny s touto koncentrací. Dále byla zvolena doba ponoření vzorku v roztoku na 2 hodiny. Pro delší dobu se už další nanočástice nenavazovaly.



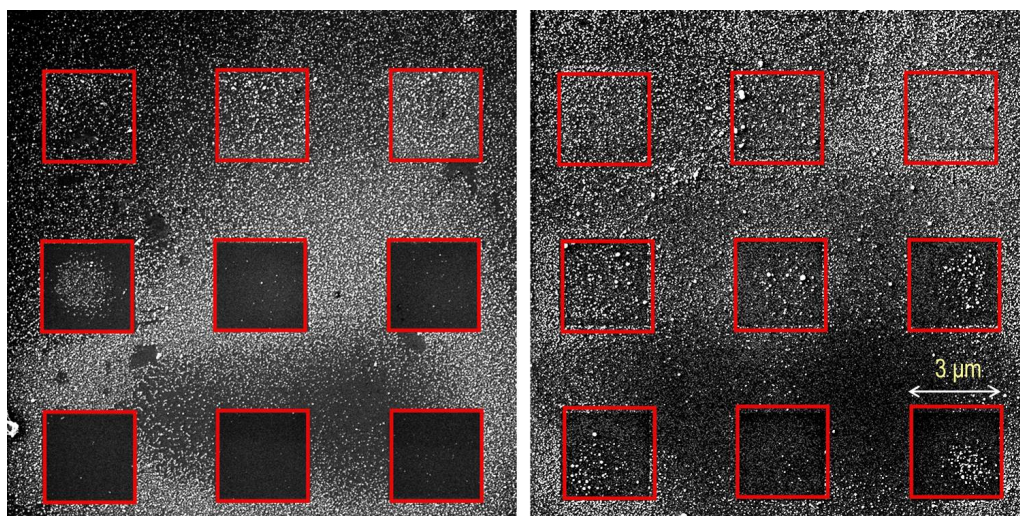
Obr. 1.6: čtverce znázorňují pole, jejichž plocha byla ozářena elektronovým svazkem rozdílnou dávkou pro každé z nich. Skutečná pole mají rozměry $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ a jsou od sebe vzdáleny o $3 \mu\text{m}$. Jak roste pořadí číslic tak roste také expoziční dávka. První pole bylo ozářeno dávkou $140\,000 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ následující pole byla exponována vždy o $35\,000 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ větší dávkou, takže druhé pole bylo ozářeno dávkou $175\,000 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ až poslední pole číslo 18 bylo ozářeno dávkou $420\,000 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

Ověřila jsem hypotézu, že osvícená pole obsahují více nanočástic, ale při expozici povrchu elektronovým svazkem dochází k nežádoucím vlivům. Při nízké dávce zůstává povrch téměř nezměněn. Při příliš vysokých dávkách dochází k depozici uhlíku z vakuové komory elektronového mikroskopu jako důsledek jejího znečištění organickými látkami, viz obrázek 1.7. K ověření této teorie byl připraven vzorek stejným způsobem (stejná dávka, stejný roztok viz dále) však na jiném mikroskopu. Byl použit mikroskop Tescan Lyra, který má vyšší vakuum, tedy menší znečištění, deponuje méně uhlíku. Oba vzorky byly porovnány, viz obrázek 1.8, kde je vidět, že nanočástice se váží do pole expozice na vzorku připraveném na elektronovém mikroskopu Lyra i při vyšších dávkách. Dalším vlivem uplatňujícím se při vyšších dávkách je, že v okolí osvíceného pole se naváží nanočástice se stejnou hustotou jako v poli s nižší dávkou (viz obrázek 1.7), což je pravděpodobně způsobeno osvitěm povrchu v okolí pole, z důvodu ne zcela přesně centrovaného svazku.

Dalším efektem, který stojí za zamyšlení je růst útvarů větších než rozměry nanočástic. V místech expozice, ve kterých došlo k navázání nejvíce nanočástic je patrné, že se zde nenachází jenom samotné nanočástice, viz obrázek 1.7. Dochází zde k růstu krystalů, což bude pravděpodobně způsobeno přítomností stříbrných iontů v koloidním roztoku s jistou koncentrací kyseliny fluorovodíkové. Tyto ionty se začnou deponovat na povrch křemíku, což bude popsáno, vysvětleno a ověřeno v následující kapitole.



Obr. 1.7: Pole na tomto obrázku s různými dávkami (podle obrázku 4) zobrazena elektronovým mikroskopem byla pro názornost zvýrazněna červenými čtverci. Je vidět, že s rostoucí dávkou se navazuje čím dál více nanočástic až do bodu, od kterého už k další depozici nedochází. Dále si můžeme všimnout, že v oblastech v okolí polí s velkou dávkou dochází k navázání stejného množství nanočástic jako přímo na polích s menší dávkou.



Obr. 1.8: Zde jsou elektronovým mikroskopem zobrazeny dvě skupiny polí připravených na rozdílných mikroskopech se stejně volenou expoziční dávkou. Rozložení dávek v obou případech odpovídá první polovině podle obrázku 4. První skupina polí (obrázek vlevo) byla vytvořena na elektronovém mikroskopu Tescan Vega. Druhá (obrázek vpravo) na Tescan Lyra, který pracuje s větším vakuem. Je patrné, že při expozici elektronovým mikroskopem Tescan Lyra došlo k navázání nanočástic i do polí ve kterých v předchozím případě k navázání nedošlo.

2 DEPOZICE STŘÍBRNÝCH NANOČÁSTIC Z ROZTOKU DUSIČNANU STŘÍBRNÉHO

Tato kapitola se zabývá depozicí stříbrných iontů z vodného roztoku dusičnanu stříbrného (AgNO_3) s určitou dávkou kyseliny fluorovodíkové (HF), která zde hraje klíčovou roli. Je potřeba vysvětlit navázání stříbrných iontů, které evidentně probíhá na povrchu křemíku (předchozí kapitola). Na celý problém je pohlédnuto jako na galvanické pokovení bez působení elektrického pole. Jedná se tedy o pokovení chemické. Nejprve je vymezena povaha tohoto procesu. Dále je vymezena úloha křemíku jako redukční elektrody. Na závěr je kvalitativně popsán postup pokovení povrchu.

2.1 Chemické pokovení

Chemické pokovení je proces definovaný jako depozice kovové vrstvy na substrát bez použití vnějšího elektrického proudu nebo napětí. Tato metoda bývá často řazena mezi chemické reakce, právě aby byla zdůrazněna absence působení vnějšího zdroje energie, přestože fyzikální princip je velmi podobný galvanickému pokovení. Významnou roli při tomto procesu hraje oxidačně-redukční potenciál (viz dále). Chemické pokovení lze uskutečnit dvěma metodami, mezi nimiž je třeba identifikovat rozdíl, autokatalytickou a galvanickou metodou.

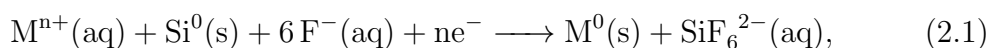
V autokatalytické metodě je redukce kovových iontů z roztoku a depozice vrstvy na povrch uskutečněna oxidací chemické sloučeniny obsažené v roztoku, redukčním činidlem. Toto redukční činidlo se pod definovanou teplotou, která závisí na samotném redukčním činidlu a na chemickém složení lázně, spontánně oxiduje a uvolňuje elektrony pro redukci kovových iontů. Označení metody jako autokatalytická je vhodné, neboť k oxidaci redukčního činidla může docházet pouze na povrchu depozovaného kovu. Toto je důvod, proč pro některé nekatalytické substráty je potřebná aktivace depozice katalytickým kovem, například paladiem. V porovnání s elektropozicí brání autokatalytická depozice rozprostření náboje, zlepšuje homogenitu vrstvy a umožňuje depozici vrstvy o tloušťce, která je přímo určena dobou depozice.

Při galvanickém pokovení se kovový iont v roztoku naváže na povrch substrátu, pokud má látka na povrchu substrátu vyšší oxidačně redukční potenciál. Molekuly substrátu se rozpustí v roztoku a kovový iont z roztoku je redukován na povrchu substrátu. Takovýto mechanismus se značně liší od autokatalytického pokovení, protože roztok nemusí obsahovat redukční činidlo k redukování kovových iontů z roztoku. Jako redukční činidlo funguje samotný povrch substrátu. Rychlost reakce roste s teplotou a nedá se jednoduše kontrolovat.

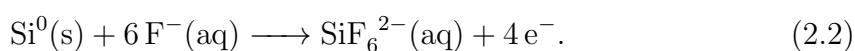
2.2 Galvanické pokovení polovodiče

K vysvětlení galvanického pokovení polovodiče je zapotřebí nejprve popsat vlastnosti křemíku. Standardní redukčně oxidační potenciál křemíku je $-0,857$ V vzhledem k standardní vodíkové elektrodě (SHE). Galvanické pokovení se klasicky provádí v roztoku obsahujícím fluoridové ionty. Křemík není termodynamicky stabilní ve vodě a vodných roztocích a snadno oxiduje. Elektrolyt používaný pro elektrolytické procesy na křemíku může být vybrán podle jeho složek nebo pH. Efekty pH a vliv fluoridových iontů mají značný vliv na stabilitu křemíku. Při nízkých hodnotách pH může být křemík považován za inertní kvůli pasivní vrstvě oxidu. Vrstva oxidu může být rozpuštěna roztoku kyseliny fluorovodíkové. V čisté vodě má křemík tendenci se oxidovat za vzniku hydridů křemíku. V roztoku obsahující HF se oxid rozpouští za vzniku SiF_6^{2-} [3].

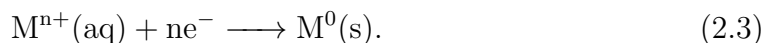
Galvanické pokovení křemíku z roztoku obsahujícího fluoridové ionty je oxidačně redukční reakce, při které procesy nastávají na katodě i anodě zároveň přímo na křemíkovém povrchu, viz obrázek 2.1. Tento proces lze kvalitativně popsat oxidačně redukční rovnicí, znázorňující sumárně reakci:



kde (aq) značí roztok a (s) pevnou látku. M označuje kov, který se redukuje z roztoku na povrch substrátu. Povrch křemíku (substrát) funguje jako redukční činidlo, sám se oxiduje. Tuto rovnici lze rozepsat do dvou samostatných kroků. První krok: na anodě dochází k oxidaci křemíku kyselinou fluorovodíkovou za vzniku kyseliny hexafluorokřemičité a uvolnění čtyř elektronů do povrchu substrátu:



Druhý krok: na katodě dochází k redukci kovu z roztoku na povrch křemíku s využitím elektronů z předchozí reakce:



Fluoridové ionty v roztoku pomáhají udržovat stálost reakce uvolňováním křemíkových atomů z povrchu substrátu navázaných ve sloučenině hexafluorid křemičitý (kyselina hexafluorokřemičitá), která brání vzniku oxidu křemičitého na povrchu křemíku, tak se udržuje čistý povrch křemíku. Rychlost depozice iontů kovu závisí na koncentraci kyseliny fluorovodíkové v roztoku.

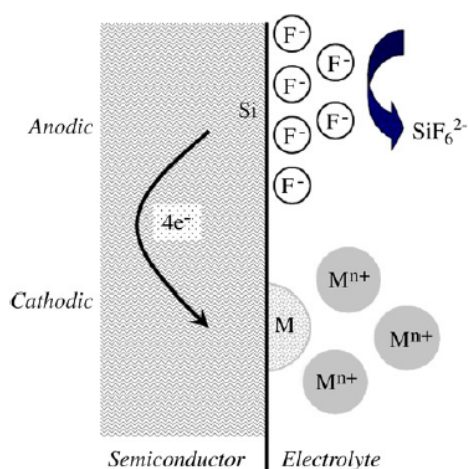
Křemíkový povrch ponořený v roztoku kyseliny fluorovodíkové většinou vykazuje rostoucí drsnost, částečně v oblasti blízké místu depozice kovu, může být pozorován vznik důlků. Oxidace křemíku spojená galvanickým pokovením kovem z roztoku

může být doprovázena vznikem defektů povrchu například vznik teras, kontaminované oblasti, oblasti více chemicky aktivní než oblasti zakončené vodíkem.

Galvanické pokovení je termodynamicky výhodnější pro kovy s vyšším oxidačně redukčním potenciálem. Vzhledem k tomu, že redoxní potenciál reakce je mnohem více negativní než pro vodík, anebo než pro depozici ušlechtilých kovů, musí být zahrnuta další reakce. Ke katodové reakci je třeba uvažovat ještě následující reakci:



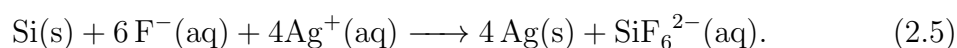
Předpokládá se, že účinnost kovové depozice na křemíkový povrch kolísá v závislosti na složení a pH roztoku.



Obr. 2.1: Na obrázku jsou znázorněny oxidačně redukční reakce. Oxidace křemíkového povrchu kyselinou fluorovodíkovou za vzniku kyseliny hexafluorokřemičité. Při této reakci se do povrchu křemíku uvolní čtyři elektrony, které jsou pak využity k redukci kovových iontů z roztoku. Převzato z [3]

2.3 Depozice stříbra

Galvanické pokovení stříbrem se může uskutečnit z vodného roztoku dusičnanu stříbrného s kyselinou fluorovodíkovou:



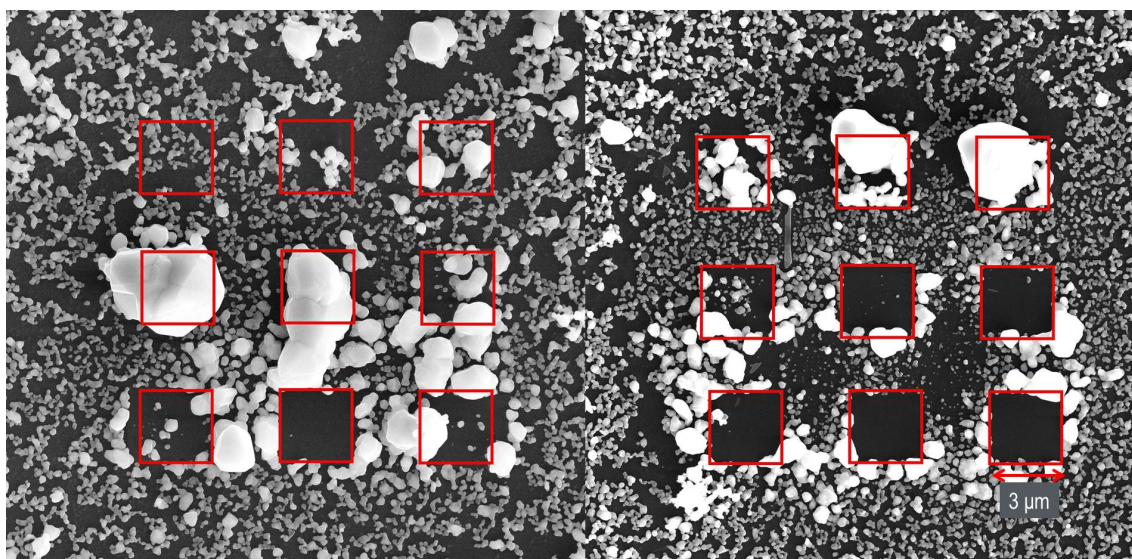
Je zde zahrnuta i redukce kovových iontů:



Proces je termodynamicky výhodný [3].

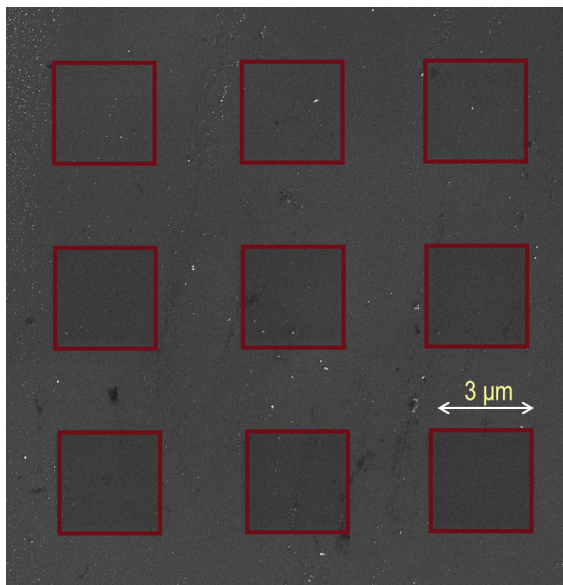
2.4 Experiment

Byl použit stejný křemíkový wafer, jako v experimentu s nanočásticemi z minulé kapitoly. Pole bylo také vytvořeno podle obrázku 1.6. Vzorek byl ihned po osvitu elektronovým svazkem ponořen do roztoku po dobu tří hodin. Tentokrát se jednalo o 1mM roztok AgNO_3 s jistým množstvím kyseliny fluorovodíkové. Na vzorku zobrazeném na obrázku 2.2 s molární koncentrací kyseliny fluorovodíkové 16mM je patrné, že docházelo k podobným efektům způsobeným v elektronovém mikroskopu jako v experimentu z předchozí kapitoly. Ve směru růstu dávky je navázáno čím dál větší množství iontů stříbra až do situace, kde bylo deponováno příliš velké množství uhlíku. Dále je patrné, že k depozici iontů došlo i mimo pole ozáření. Při nižší koncentraci kyseliny fluorovodíkové zase nedošlo už k depozici stříbra na exponovaná místa. Pro galvanické pokovení je nutné mít k depozici čistý křemíkový povrch (na SiO_2 k reakci nedochází, viz obrázek 2.3). Je velmi těžké najít koncentraci, ve které se naváží Ag^+ ionty jenom do místa expozice svazkem a do jeho okolí se nenaváží. Proto by bylo vhodnější použít na odprášení vrstvy například iontový svazek místo elektronového, aby byl rozdíl mezi ozářenou plochou a neozářenou větší.

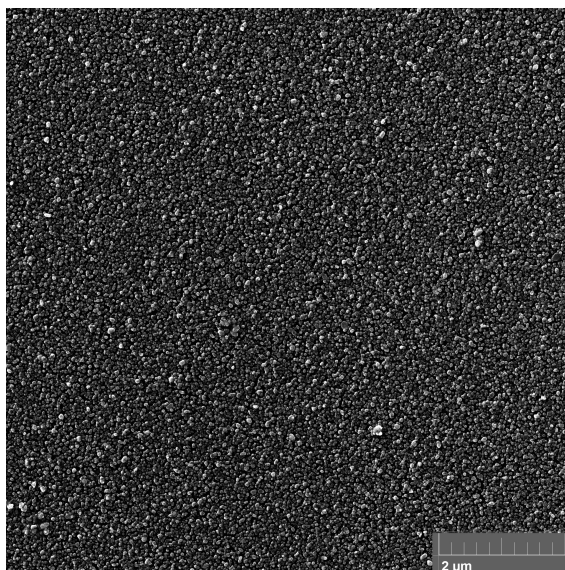


Obr. 2.2: Pole na tomto obrázku (označena červenými čtverci) zobrazeném elektronovým mikroskopem jsou připravena jako v předchozí kapitole, viz obrázek 1.6. Je vidět, že se zvyšující se dávkou rostlo množství navázaných iontů stříbra, až do okamžiku, kdy bylo deponováno velké množství uhlíku z komory mikroskopu. Ionty se váží i mimo pole osvitu. Proto by bylo vhodné zvolit nižší koncentraci kyseliny fluorovodíkové nebo snížit dobu, po kterou byl vzorek ponořen v roztoku.

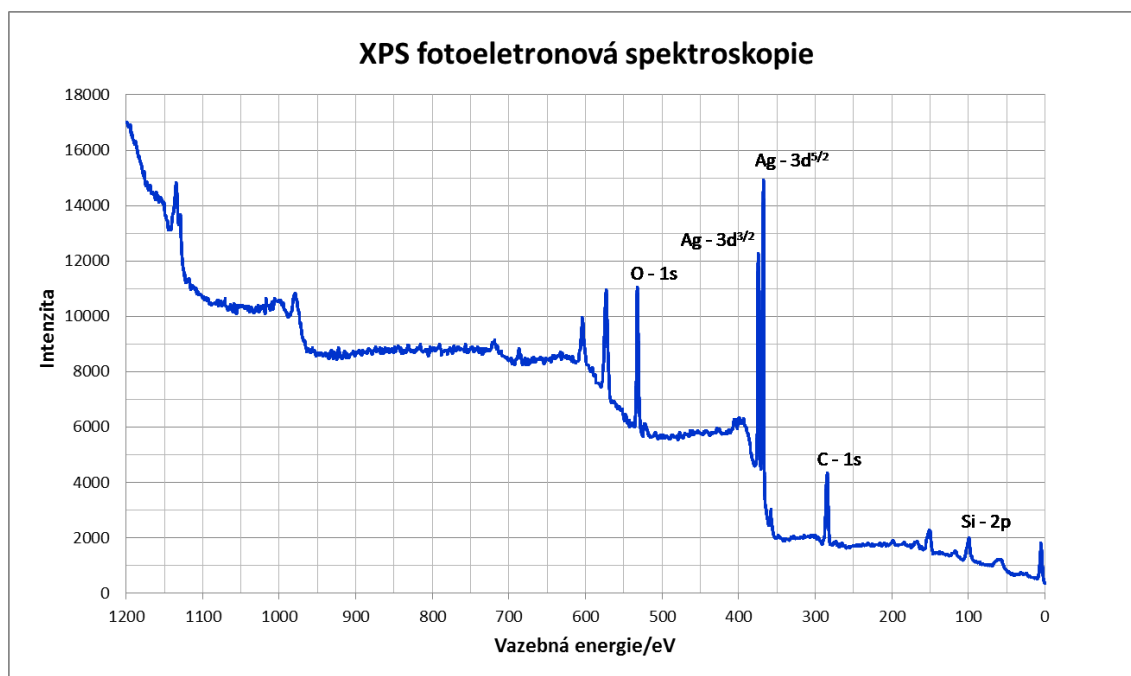
Dále byl proveden experiment, který měl za úkol potvrdit, že na čistý křemíkový povrch se naváží ionty po celé ploše. Vzorek byl nejprve ponořen do 5procentního roztoku kyseliny flouorovodíkové, což vedlo k odleptání SiO_2 . Poté byl umístěn do roztoku o molární koncentraci kyseliny fluorovodíkové 8mM. Výsledek je uveden na obrázku 2.4. Deponované stříbro je navázáno po celém povrchu. Tuto skutečnost potvrzuje i fotoelektronová spektroskopie povrchu vzorku (obrázek 2.5).



Obr. 2.3: Vzorek s polem vytvořeným elektronovým mikroskopem podle obrázku 1.6 bylo umístěno do roztoku s 5mM roztoku AgNO_3 a koncentraci HF 8mM. Tato koncentrace nebyla dostačující aby odleptala vrstvu oxidu na povrchu vzorku, proto nedošlo k navázání stříbra na povrch.



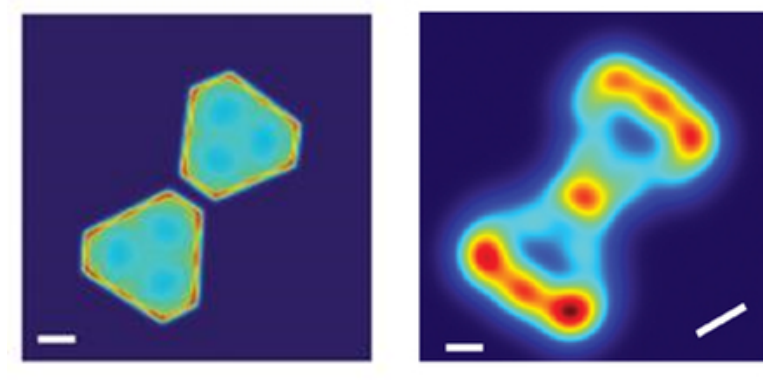
Obr. 2.4: Obrázek zobrazený elektronovým mikroskopem ukazuje vzorek, na kterém nebylo vytvořeno žádné pole. Vzorek byl ponořen na 30 sekund do 5procentního roztoku kyseliny fluorovodíkové, čímž byla odleptána vrstva oxidu křemičitého. Pak byl vložen do roztoku 5mM roztoku AgNO_3 s molární koncentrací kyseliny fluorovodíkové 8mM. Na obrázku je vidět, že došlo k deponování Ag na celém povrchu vzorku.



Obr. 2.5: Znáznornění spektra získaného metodou XPS pro vzorek na obrázku 2.4. Jednotlivé píky odpovídají složení povrchu vzorku.

3 SVĚTLEM ŘIZENÉ REAKCE

Stříbro bylo po dlouhou dobu používáno při výrobě fotografií díky svým neobvyklým interakcím se světlem. Nedávné pokusy ukazují, že fotochemické vlastnosti stříbra by mohly být využity k výrobě vysoce kvalitních stříbrných nanostruktur, například trojúhelníkových hranolů a desetistěnných, bipyramidových nebo čtyřstěnných tvarů. Stříbrné nanostruktury tvaru trojúhelníků nebo šestiúhelníkových nanohranolů by našly velmi dobré uplatnění v plasmonice [15]. Při správném umístění těchto struktur lze vytvořit například plasmonovou anténu (viz obrázek 3.1). Tato kapitola proto pojednává o světlem indukované přeměně sférických nanozárodnků na nanohranoly trojúhelníkových tvarů. Nachází se zde popis průběhu reakce rozdělený do tří kroků se zhodnocením vlivu všech reaktantů. Existuje i jiný způsob přípravy. Je možné připravit koloidní roztok nanohranolů z koloidního roztoku sférických zárodnků za přesně stanovených podmínek. Potom je teprve deponovat na povrch substrátu [12]. V této práci je však rozebrán přechodní způsob přípravy, protože by takto mohlo být dosaženo vytváření krystalů přímo na povrchu.



Obr. 3.1: Na obrázku je zobrazena nanostruktura tvaru trojúhelníkového nanohranolu o velikosti hrany 790 nm. Takovéto uspořádání hranolu tvoří plasmonovou anténu. Převzato z [14]

3.1 Obecně o procesu vzniku nanohranolů

Struktury tvaru trojúhelníkových nanohranolů se připravují ze sférických zárodků, které slouží jako místo iniciace růstu. Transformace zárodků na nanohranoly působením světla je poměrně složitý a zajímavý proces. Při správných podmínkách je tato reakce dobře kontrolovatelná, může být prováděna ve velkém objemu a je pozoruhodně efektivní s výnosem blížícím se 100procent. Navíc v určitých případech může být vlnová délka použitého světla použita ke kontrole délky hrany nanohranolů.

3.2 Chemická role jednotlivých reaktantů

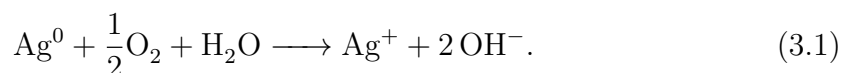
K porozumění mechanismu vzniku stříbrných nanohranolů je nezbytné zvážit chemickou roli každého z reaktantů ve světle řízené reakci. Systematická analýza se používá k určení chemických reakcí probíhajících v průběhu syntézy stříbrných nanohranolů, čímž se vytvoří základ pro porozumění celému procesu vzniku nanohranolů.

Citrát se často používá jako teplotní redukční činidlo pro přípravu koloidního roztoku stříbrných nanočástic. Při termální redukci dusičnanu stříbrného se citrát rozpadá na kyselinu acetyloctovou a na kyselinu mathanovou. Z experimentů [11] vyplývá, že ve světle řízených reakcích citrát kromě toho, že je redukčním činidlem, má významný vliv na tvar výsledného produktu. Nanohranoly se nevytvářejí, pokud citrát není obsažen v roztoku nebo je nahrazen jinou látkou obsahující karboxylovou skupinu.

BSPP je ve vodě rozpustný derivát trifenylofosfinu. Používá se jako stabilizátor některých nanočásticových syntéz. Je zajímavé, že fototransformace stříbrných nanočástic probíhá i bez přítomnosti BSPP, i když se sníženou reakční rychlostí. Nižší reakční rychlost transformace vede ke vzniku mnoha velkých nepravidelných tvarů nanočástic, najdou se zde i nanohranoly.

Kyslík je potřebný k transformaci sférických zárodků na stříbrné nanohranoly. Když koloidní roztok zárodků s BSPP ozáříme za přítomnosti dusíku místo kyslíku, nedojde k žádné transformaci. Při přidání kyslíku do roztoku stříbrných nanokuliček a BSPP, se částice rozpustí, což můžeme indikovat sníženou intenzitou povrchové plasmonové resonance a zvýšením koncentrace iontů Ag^+ v roztoku. Proto je hlavním úkolem kyslíku chemická přeměna stříbrných nanočástic na ionty Ag^+ , které následně vytvoří komplexy s BSPP a jsou zdrojem Ag při fotoreakci. Reakce vzniku nanohranolů může být kdykoliv zastavena odebráním kyslíku z roztoku. Proces rozpouštění vede také ke zvyšování pH dokud probíhá oxidace Ag^0 ve vodě,

což vede ke vzniku OH^- :



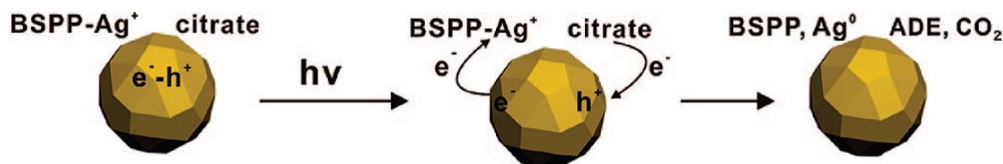
Stříbrné nanočástice plní v procesu dvě rozdílné funkce. Velikost stříbrných nanočástic používaných k fotoreakci se pohybuje v rozsahu od 2 do 6 nm. Nanočástice větší než 10 nm už dobře nefungují při fototransformaci. Malé stříbrné nanočástice jsou více citlivé k oxidaci než velké, díky jejich nižšímu oxidačně redukčnímu potenciálu. Tyto nanočástice fungují jako zdroj kationtů pro fotoreakci. Oproti tomu větší nanočástice slouží jako zárodky a fotokatalyzátory Ag^+ redukce za pomoci citrátu a fotoexcitace.

3.3 Fáze růstu nanohranolů

Po zhodnocení chemického vlivu jednotlivých komponent se podíváme na reakci z perspektivy nanokrystalového růstu, který se skládá ze tří fází. Souhra redoxních chemických reakcí a krystalového růstu v kontextu plasmonové fotoexcitace je použita ke konstrukci mechanismu pomocí kterého jsme schopni pochopit vývoj růstu stříbrných nanohranolů ze sférických zárodků ve světle ovládaných reakcích, viz obrázek 3.3.

Krok I: fotoreakce iniciovaná plasmonovou excitací

Největší rozpuštění nanočástic v roztoku zárodků nastává pro vlnovou délku světla 395 nm, ačkoli koloidní stříbro vykazuje absorpci na celém rozsahu viditelného spektra. Ostatní reaktanty obsažené v koloidním roztoku AgNO_3 , citrát a BSPP, vykazují téměř nulovou absorpci ve viditelné oblasti. Proto rozpuštění koloidu ve viditelné oblasti musí souviset s excitací povrchové plasmonové rezonance stříbrné nanočástice. Experimentálně bylo ukázáno, že plasmonová excitace zlatých nebo stříbrných nanočástic způsobuje redukci stříbrných iontů na jejich povrch [11], viz obrázek 3.2.



Obr. 3.2: Redoxní reakce probíhající na povrchu stříbrné nanočástice. Převzato z [11].

Fotochemická reakce způsobená plasmonovou excitací může být popsána jako transport náboje mezi citrátem a elektrony, které jsou přítomny v důsledku plasmonové rezonance. V přítomnosti kyslíku se vždy v roztoku ustanoví rovnováha mezi stříbrnými částicemi a ionty Ag^+ , jak již bylo uvedeno, malé částice jsou náchylnější k oxidaci než ty větší. Proto když dojde k excitování stříbrného koloidu světlem může dojít ke kontaktu volného elektronu s kladnými ionty stříbra a k jeho následné adsorpci (redukci).

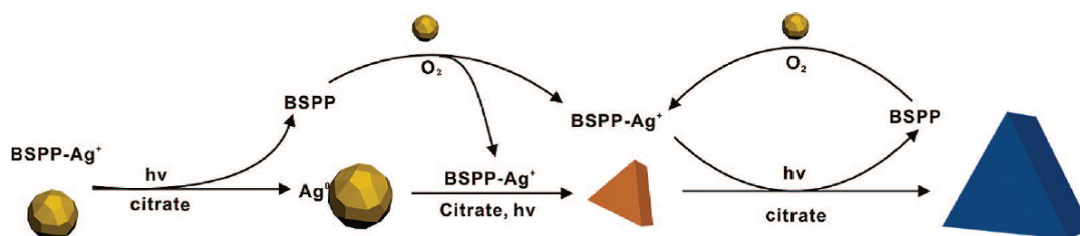
Redukce Ag^+ citrátem je termodynamicky výhodná vzhledem k jejich oxidačně redukčním potenciálům. Reakce probíhá při vyšší teplotě, při pokojové teplotě je extrémně pomalá. Roztok AgNO_3 s citrátem uložený ve tmě při pokojové teplotě je stálý a jeví jen malé změny po dobu několika dnů, protože iniciační teplota reakce je poměrně vysoká.

Krok II: Změna tvaru nanokuliček na nanohranoly

Když dojde k excitování izotropních stříbrných nanočásticových zárodků, dochází k redukci Ag a růstu krystalů. Při rezonanční excitaci nanozárodku dojde k nerovnoměrnému rozložení náboje a následnému anizotropnímu růstu krystalů. Bylo teoreticky ověřeno, že nejvíce nanohranolů vzniká při excitaci červeným světlem [10].

Krok III: Růst velkých nanohranolů z malých

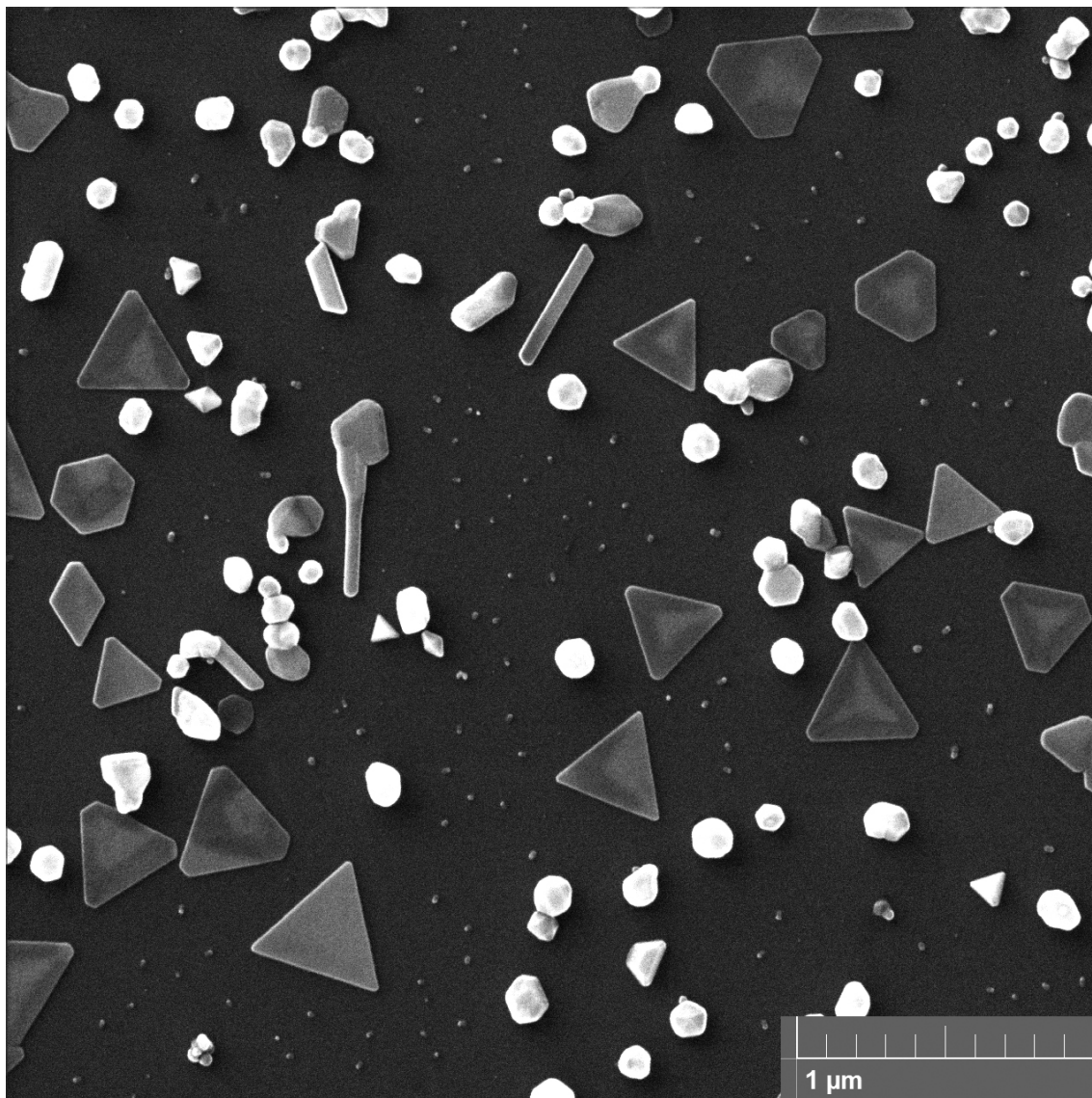
Teoretické studie ukazují, že největší elektromagnetické pole generované dipolovou excitací trojúhelníkových nanohranolů je soustředěno do jejich vrcholů [11]. Proto dochází k největšímu růstu v těchto místech a trojúhelník má ostré vrcholy. Při osvětlení systémem jednou vlnovou délkou se reakce sama zastaví, protože při prodlužování délky hrany nanohranolů dochází ke zkrácení vlnové délky způsobující excitaci.



Obr. 3.3: Růst trojúhelníkových nanohranolů ze sférických zárodků. Převzato z [11].

3.4 Experiment

Z časových důvodů se nestihly experimenty s růstem při různém osvětlení. Bylo však pozorováno, že na náhodných místech vzorku dochází ke spontánnímu růstu krystalů, přestože nebyl přítomen citrát 3.4. Proto by bylo vhodné další zkoumání.



Obr. 3.4: Na brázku vzniklém v elektronovém mikroskopu je vidět vznik trojúhelníkových hranolů na povrchu substrátu. Ke vzniku trojúhelníku došlo náhodou při jiném experimentu bez splnění potřebných podmínek uvedených v této kapitole. Vhodné k dalšímu zamyšlení.

4 ZÁVĚR

Cílem práce bylo najít způsob selektivního deponování stříbrných nanočástic pomocí elektronové mikroskopie. Vyřešení tohoto problému by mohlo vést ke vzniku nanostruktur přesně definovaného tvaru přímo na povrchu polovodiče.

V první kapitole byla popsána teorie navázání nanočástice. Hlavní myšlenkou je, že v závislosti na pH roztoku a vlastnostech povrchu dochází ke vzniku vazby mezi povrchem a částicí. Vlastnosti povrchu byly pozměněny elektronovým svazkem v přesně definovaných oblastech v řádu jednotek mikrometrů. pH bylo řízeno koncentrací kyseliny fluorovodíkové v roztoku. Teorie byla ověřena experimentem a byla vytvořena pole s vyšší koncentrací navázaných nanočástic, které by mohly sloužit jako místa nukleace pro růst dalších nanostruktur. Bohužel se nepovedlo navázání pouze jedné nanočástice. Experiment dále odhalil, že do míst depozice se neváží jenom nanočástice, ale dochází k růstu krystalů na jejich povrchu. To ukázalo, že v koloidním roztoku nanočástic s příměsí kyseliny fluorovodíkové se kromě nanočástic vyskytují také stříbrné ionty.

Prokázáním předchozího poznatku, výskytu iontů v roztoku a jejich následném navázání na povrch, se zabývala druhá kapitola. Navázání iontů bylo popsáno pomocí principů galvanického pokovení polovodiče. Byl použit roztok obsahující pouze stříbrné ionty. Experiment prokázal, že dochází k navázání iontů na čistý povrch křemíku.

S uvážením fotochemických vlastností stříbra a z poznatků, že koloidní roztok stříbrných nanočástic obsahuje nejen nanočástice, ale i ionty, byla ve třetí kapitole popsána teorie vzniku trojúhelníkových nanohranolů přímo na povrchu křemíku.

Dalším krokem by tedy měla být depozice z roztoku AgNO_3 za přítomnosti citrátu a stříbra a při expozici světlem o vhodné vlnové délce, což by mělo vést k růstu krystalů. Takovéto struktury by našly vhodné využití v plasmonice. Selektivnost depozice by pravděpodobně mohla být zajištěna využitím techniky popsané v první kapitole (lokální expozice pomocí elektronového svazku), což by se také mohlo stát předmětem dalšího výzkumu.

LITERATURA

- [1] Kolíbal, M.; Konečný, M.; Ligmajer, F.; Škoda D.; Vystavěl T.; Zlámal, J.; Peter Varga P. and Šikola, T. Guided Assembly of Gold Colloidal Nanoparticles on Silicon Substrates Prepatterned by Charged Particle Beams, *ACS Nano*, **2012**, 6 (11), pp 10098–10106, **DOI:** 10.1021/nn3038226
- [2] Zhang, X.; Qiao, Y.; Lina Xu, L. and and Buriak, M., J. Constructing Metal-Based Structures on Nanopatterned Etched Silicon, *ACS Nano*, **2011**, 5 (6), pp 5015–5024, **DOI:** 10.1021/nn201109s
- [3] Carraroa, C.; Maboudiana, R. and Magagninb, L. Metallization and nanostructuring of semiconductor surfaces by galvanic displacement processes, *Surface Science Reports*, 62 (12), **2007**, pp 499–525, **DOI:** 10.1016/j.surfrep.2007.08.002
- [4] Sayed, Y.; Feng Wang F.; Malac, M.; Al Meldrum, A.; Egerton, F. R. and and Buriak, M., Heteroepitaxial Growth of Gold Nanostructures on Silicon by Galvanic Displacement, *J. ACS Nano*, **2009**, 3 (9), pp 2809–2817, **DOI:** 10.1021/nn900685a
- [5] Peng K.; Wu, Y; Fang, H.; Zhong, X.; Xu, Y.; Zhu, J. Uniform, Axial-Orientation Alignment of One-Dimensional Single-Crystal Silicon Nanostructure Arrays, *Angew Chem Int Ed Engl.*, **2005**, 44(18): 2737-42, **DOI:** 10.1002/anie.200462995
- [6] Li, C.; Tang, Z.; Jiang, L. and J. Mater. Easy patterning of silver nanoparticle superstructures on silicon surfaces, *J. Mater. Chem.*, **2010**, 20, pp 9608-9612, **DOI:** 10.1039/C0JM02147D
- [7] Lee SY.; Rabin O. A unique solid-solid transformation of silver nanoparticles on reactive ion-etching-processed silicon, *Nanotechnology*. **2012**, 23, **DOI:** 10.1088/0957-4484/23/6/065301.
- [8] *Nanotechnology and Nanomaterials, Silver Nanoparticles*, Edited by David Pozo Perez, ISBN 978-953-307-028-5, 342 pages, **2010**.
- [9] Ligmajer, F. Depozice kovových nanočástic z roztoku a výzkum jejich optických vlastností, *Bakalářská práce, Ústav fyzikálního inženýrství, FSI, VUT Brno* **2011**.
- [10] Lee, P. G.; Shi, Y.; Lavoie E.; Daeneke, T.; Reineck, P.; B. Cappel, U.; Huang M. D. and Bach, U. Light-Driven Transformation Processes of Anisotropic Silver Nanoparticles, *ACS Nano*, **2013**, 7 (7), pp 5911–5921, **DOI:** 10.1021/nn4013059

- [11] Xue, C.; Métraux S. G.; Millstone, E. J. and Mirkin, A. Ch. Mechanistic Study of Photomediated Triangular Silver Nanoprism Growth, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130 (26), pp 8337–8344, **DOI:** 10.1021/ja8005258
- [12] Wang, Y.; Wan, D.; Xie, S.; Xia, X.; Huang, Z. Ch. and Xia, Y. Synthesis of Silver Octahedra with Controlled Sizes and Optical Properties via Seed-Mediated Growth, *ACS Nano*, **2013**, 7 (5), pp 4586–4594, **DOI:** 10.1021/nn401363e
- [13] H. Kahn, C. Deeb, I. Chasiotis, A.H. Heuer, *J. Microelectromech. Syst.* 14, **2005**, 914.
- [14] Viarbitskaya, S.; Teulle, A.; Marty, R.; Sharma, J.; Girard, C. Tailoring and imaging the plasmonic local density of states in crystalline nanoprisms, *Nature Materials* **2013**, 12, pp 426–432, **DOI:** 10.1038/nmat3581
- [15] Rycenga M., Cobley C., Zeng J., Li W., Moran C., Zhang Q., Qin D., Xia Y. Controlling the Synthesis and Assembly of Silver Nanostructures for Plasmonic Applications, *Chem. Rev.*, **2011**, 111 (6), pp 3669–3712 **DOI:** 10.1021/cr100275d