

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta strojního inženýrství

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Brno, 2017

Bc. Zita Salajková



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

**PLAZMONICKY AKTIVNÍ ELEKTROCHEMICKÉ
ELEKTRODY NA BÁZI NANOTRUBIC SULFIDU
WOLFRAMIČITÉHO POKRYTÝCH ZLATÝMI
NANOČÁSTICEMI**

PLASMONICALLY ACTIVE ELECTROCHEMICAL ELECTRODES BASED ON TUNGSTEN DISULFIDE
NANOTUBES DECORATED WITH GOLD NANOPARTICLES

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Zita Salajková

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Filip Ligmajer

BRNO 2017

Zadání diplomové práce

Ústav: Ústav fyzikálního inženýrství
Studentka: **Bc. Zita Salajková**
Studijní program: Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor: Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Vedoucí práce: **Ing. Filip Ligmajer**
Akademický rok: 2016/17

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 diplomové práce:

Plazmonicky aktivní elektrochemické elektrody na bázi nanotrubic sulfidu wolframičitého pokrytých zlatými nanočásticemi

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Plazmonika je hnacím motorem pokroku v mnoha oborech – fotovoltaice, katalýze, optice i v biodetekci. Jednou z velmi perspektivních oblastí, kde by mohly plazmonické materiály pomoci zlepšit stávající vlastnosti nebo dokonce poskytnout úplně nové, je oblast elektrochemie. Diplomová práce se bude zabývat plazmonicky aktivními elektrodami tvořenými nanotrubicemi sulfidu wolframičitého pokrytými zlatými nanočásticemi a umístěnými na substrát z průhledného vodivého oxidu. Hlavním úkolem bude provést detailní charakterizaci a porovnání různých variant elektrod – jejich optické odezvy a elektrochemických vlastností.

Cíle diplomové práce:

1. Měření optické odezvy nanotrubic sulfidu wolframičitého pokrytých zlatými nanočásticemi na substrátu s vrstvou průhledného vodivého oxidu.
2. Testování vhodnosti různých variant plazmonicky aktivních elektrod pro elektrochemické experimenty – např. rychlost přenosu elektronů, stabilita, reverzibilita.
3. Měření vlivu osvětlení resp. excitace plazmonové rezonance na elektrochemické veličiny.

Seznam doporučené literatury:

Wu, X. et al.: Plasmon Induced Photovoltage and Charge Separation in Citrate-Stabilized Gold Nanoparticles. J. Phys. Chem. C., 2010, 114 (30), s. 12896-12899.

Dahlin, A. et al.: Electrochemical plasmonic sensors. Anal. Bioanal. Chem., 2012, 402, s. 1773-1784.

ABSTRAKT

Při dopadu elektromagnetické vlny na kovovou nanostrukturu dochází za určitých podmínek k jejímu svázání s kmity elektronů a ke vzniku tzv. povrchových plazmonových polaritonů. Při nezářivém zániku těchto kolektivních oscilací dochází k excitaci nosičů náboje, které pak mají na krátký čas mnohem větší energii, než jaká by jim příslušela čistě na základě teploty nanostruktury. Tyto tzv. „horké“ elektrony a díry nacházejí svoje využití ve fotochemických aplikacích, například v reakcích probíhajících na fotoaktivních elektrodách, kde horké elektrony fungují jako katalyzátory.

Při výrobě těchto elektrod se nabízí využít zlatých nanočástic, které díky vybuzení plazmonů vykazují ve viditelné nebo blízké infračervené oblasti výrazně (rezonančně) zesílenou absorpci, což by např. mohlo zefektivnit využití solární energie. Tato práce se zabývá elektrochemickými experimenty, které mají sloužit k objasnění principů fotochemických reakcí za přítomnosti horkých elektronů v našem modelovém systému. Ten je tvořen skleněnými elektrodami s vrstvou cínem dopovaného oxidu inditého pokrytého nanotrúbkami ze sulfidu wolframičitého, které na sobě nesou zlaté nanočástice a elektrolytem obsahujícím redoxní komplexy. Porovnání chronoamperometrických měření na jednotlivých součástech tohoto systému ukazuje, že excitace plazmonických nanočástic skutečně vede ke vzniku fotoproudu a že elektrochemické metody mohou sloužit k analýze fotochemických reakcí katalyzovaných horkými elektrony.

KLÍČOVÁ SLOVA

Plazmonika, elektrochemie, chronoamperometrie, horké nosiče náboje, zlaté nanočástice, WS_2 , fotoelektrody

ABSTRACT

When an electromagnetic wave illuminates metal nanostructure under right circumstances, it can couple to the motion of electrons and thus give rise to so-called LSPR. When these collective oscillations non-radiatively decay, they excite charge carriers that can have, for a short moment of time, highly non-thermal energy distribution. These so-called "hot" electrons and holes can then take part in photochemical applications, e.g. in reactions on photoactive electrodes where hot electrons act as catalysts. Gold nanoparticles seem to be a good candidate for fabrication of such electrodes because they exhibit resonantly enhanced absorption due to plasmon excitation in the visible and near infrared spectral range, which could make the solar energy harvesting more efficient. In this work we present electrochemical experiments that should help to clarify the underlying principles of photochemical reactions involving hot electrons. Our model system consists of indium tin oxide electrodes covered with tungsten disulphide nanotubes that were previously decorated by gold nanoparticles. By comparing the results of chronoamperometric measurements on individual components of this system it was shown that excitation of plasmonic nanoparticles indeed leads to photocurrents and that electrochemical methods can serve as a valuable tool for analysis of photochemical reactions catalyzed by hot electrons.

KEYWORDS

Plasmonics, electrochemistry, chronoamperometry, hot charge carriers, gold nanoparticles, WS_2 , photoelectrodes

SALAJKOVÁ, Zita *Plasmonicky aktivní elektrody na bázi nanotrubic sulfidu wolframičitého pokrytých zlatými nanočásticemi*: diplomová práce. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav fyzikálního inženýrství, 2017. 54 s. Vedoucí práce Ing. Filip Ligmajer

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že svou diplomovou práci na téma „Plasmonicky aktivní elektrody na bázi nanotrubic sulfidu wolframičitého pokrytých zlatými nanočásticemi“ jsem vypracovala samostatně pod vedením vedoucího diplomové 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 diplomové práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této diplomové 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. Filipu Ligmajeru, za trpělivé vedení práce, připomínky, náměty, korekturu textu a rady v experimentální části. Tato práce by nikdy nevznikla bez podpory rodičů a mého přítele, 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 Plazmonika	3
1.1 Fyzikální princip	4
1.2 Horké elektrony	11
2 Elektrochemie	16
2.1 Chemické principy	17
2.2 Cyklická voltametrie	22
2.3 Chronoamperometrie	23
2.4 Fotochemie polovodičů	24
3 Experimentální část	30
3.1 Elektrody	30
3.2 Elektrolyt	32
3.3 Elektrochemická cela	33
3.4 Postup měření	35
3.5 Naměřená data	39
3.6 Diskuze	48
4 Závěr	51
Literatura	52

ÚVOD

Plazmonické vlastnosti materiálů byly využívány nevědomky od starověku. Například pro barvení skel pomocí kovových příměsí, která pak v závislosti na vlnové délce dopadajícího světla měnila svoji barvu. Odhalování fyzikální podstaty těchto jevů však započalo až na konci 19. století. Od té doby zažila oblast plazmoniky ohromný rozvoj a objevila se řada nových odvětví spojených se zajímavými aplikacemi. Jednou z nich je propojení plazmoniky s elektrochemií, například při vytvoření fotoaktivních elektrod, které by například mohly umožnit absorpci světla ve viditelné oblasti a tím zefektivnit využitelnost solární energie, nebo by mohly umožnit ovládání chemických reakcí za pomoci světla. Tato práce je věnována právě výzkumu vlastností takovýchto elektrod.

V první kapitole je objasněna základní podstata plazmonických jevů. Nejprve se seznámíme se stručným historickým vývojem plazmoniky, na který bude navázáno popisem interakce elektromagnetické vlny s kovem na jeho rozhraní s dielektrikem. Za určitých podmínek může dojít k navázání vlny na povrch, tedy ke vzniku povrchových plazmonových polaritonů. Ty jsou spojeny s vytvářením nosičů náboje (elektronů a děr), které mají vyšší energii, než by měly mít za dané teploty, takzvaných „horkých“ nosičů náboje. Budeme se zabývat vysvětlením jejich vzniku a postupného zániku. V závěru kapitoly bude popsáno jejich využití v nových aplikacích, například ve spojení s elektrochemií při vytváření fotoaktivních elektrod.

K pochopení fotochemických reakcí probíhajících na těchto elektrodách je nezbytné porozumět základním elektrochemickým principům, proto se jimi budeme zabývat ve druhé kapitole. Dále budou uvedeny základní metody měření použité v rámci této práce, a to cyklická voltametrie a chronoamperometrie, které se jeví jako vhodné pro zkoumání fotoaktivity elektrod. K vysvětlení mechanismů procesů probíhajících na elektrodách je znalost elektronové struktury elektrod, která vzniká uspořádáním elektronů v elektronových hladinách. Dále bude popsáno, jak se tyto hladiny ovlivňují na rozhraní kovu a polovodiče a k jakým změnám dochází po přiložení napětí a při osvitu elektromagnetickým zářením.

V experimentální části jsou popsány provedené experimenty, které měly za úkol objasnit procesy probíhajících na fotoelektrodách připravených z polovodičových nanotrubek sulfidu wolframičitého (WS_2), pokrytých plazmonicky aktivními zlatými nanočásticemi. Hlavní metodou měření je chronoamperometrie, pomocí níž bude zkoumána odezva elektrod na osvit laserem, v závislosti na řadě parametrů, jako například barvě a intenzitě laseru, použitém elektrolytu a různé struktuře elektrod.

V rámci této práce se ukázalo, že polovodičové elektrody pokryté zlatými nanočásticemi jsou vhodné pro analýzu fotochemických reakcí, a že horké nosiče náboje se podílejí na vzniku fotoproudu a ovlivňují jeho tvar. Další výzkum by měl vést

k objasnění, jak jednotlivé parametry ovlivňují průběh fotoreakcí. Detailní pochopení mechanismů fotochemických reakcí může vést k novým aplikacím spojených s fotokatalýzou a vznikem fotoproudu.

1 PLAZMONIKA

Plazmoniku lze definovat jako oblast nanofotoniky, zabývající se interakcí mezi elektromagnetickým polem a volnými elektrony pevné látky [1]. Plazmonika tedy vychází ze základů fyziky pevných látek a teorie elektromagnetismu. Kovy mají nejvíce volných elektronů, které mohou být za určitých podmínek excitovány elektrickou složkou světla, přičemž dochází ke vzniku jejich kolektivních oscilací. Kvantum energie těchto oscilací se nazývá plazmon. V zásadě jsou rozlišovány dva druhy plazmonů, a to plazmon šířící se po povrchu, tzv. povrchový plazmonový polariton, a plasmon lokalizovaný na kovové nanostruktuře, nazývaný lokalizovaný povrchový plazmon.



Obr. 1.1: Skleněná nádoba obsahující koloidní roztok zlatých nanočástic ve vodě připravený Michaelem Faradayem, převzato z [2].

Zajímavé optické jevy, jež jsou způsobeny excitací plazmonů, byly pozorovány už od starověku, jejich cílené využívání založené na porozumění jejich fyzikální podstaty, započalo až na konci 19. století. Seznamme se nyní s jejím stručným historickým vývojem, který započal již ve 4. století n. l., kdy byly plazmonické vlastnosti využity při výrobě Lykúrgova poháru. Tento pohár mění svou barvu podle toho, zda obsahuje tekutinu a v závislosti na vlnové délce použitého světla, a to díky obsahu koloidního zlata a stříbra, které jsou schopné interagovat se světlem ve viditelné oblasti. Skla barvená kovovými nanočásticemi byla ve středověku používána k výrobě vitráží kostelů. Fyzikální podstata těchto jevů se však začala objasňovat až v 50. letech 19. století, kdy Michael Faraday provedl první systematický výzkum v oblasti plazmoniky [2]. Zabýval se analýzou optických vlastností tenkých zlatých listů, které propouštěly zelené světlo, zatímco žluté odrážely. Syntetizoval také roztoky

koloidního zlata, známé svou rubínovou barvou (viz obrázek 1.1). První krok v teoretickém vysvětlení plazmonických jevů byl učiněn v popisu šíření povrchových vln na rozhraní kovu s dielektrikem, jejichž matematický popis byl uveden v již pracích Sommerfelda [3] a Zennecka [4], nebyl však spojen s plazmonickým chováním materiálů. V roce 1902 Robert W. Wood naměřil podivné chování optické odrazivosti kovové mřížky, které souvisí právě s vybuzením a šířením povrchových plazmonů [5]. Další práce se věnovala matematickému popisu optických vlastností roztoků s velkou koncentrací kovových nanočástic, ve které Maxwell Garnett v roce 1904 navázal na Faradayovy experimenty [6]. Při vytvoření modelu vyšel z Drudeho a elektromagnetických vlastností nanokuliček, kterou dále rozšířil lord Rayleigh. Zvláštnímu chování při rozptylu a absorpci elektromagnetického záření na nanokuličkách se věnoval Gustav Mie, který v roce 1908 předložil jejich teoretický popis, při němž vycházel z Maxwellových rovnic [7]. Pojem plazmon byl zaveden až v roce 1956 v teoretické práci Davida Pinesa [8], který tak pojmenoval skupinové oscilace elektronového plynu v objemu kovu. Rufus Ritchie [9] pak v roce 1957 předložil první teoretické studie, které prokázaly, že u elektronů šířících se na rozhraní dielektrika a kovu dochází k menším ztrátám energie než u elektronů v objemu kovu, popsal tak kolektivní oscilace elektronových excitací na povrchu. Vzápětí byly tyto oscilace experimentálně naměřeny Sternem a Farrellem a kvanta jejich energie nazvána povrchovým plazmonem. Dvě přelomové experimentální práce věnované povrchovým plazmonům byly vydány v roce 1968. Andreas Otto [10], Erich Krestschmann a Heinz Reather [11] popsali metody umožňující excitaci povrchových plazmonů na kovovém povrchu. Zpřístupnili tak výzkum plazmonů širokému poli vědců. Výsledkem byl obrovský nárůst zájmu o oblast plazmoniky, díky němuž byl učiněn veliký krok ve vysvětlení jevů provázejících plazmoniku. Při odhalování principů těchto jevů hrálo nezbytnou roli porozumění fyzikálním zákonitostem, jejichž popisu, se budeme věnovat v následující kapitole.

1.1 Fyzikální princip

V úvodní kapitole byla zmíněna základní fyzikální podstata plazmoniky a stručně uveden její historický vývoj. Nyní budeme pomocí fyzikální teorie pokračovat v objasnění jevů spojených s interakcí světla na rozhraní kovu s dielektrikem. Při popisu budeme vycházet z propojení základních rovnic popisujících elektromagnetické pole, tedy Maxwellových rovnic, s fyzikou pevných látek. Toto propojení nabízejí rovnice materiálových vztahů, jež vyjadřují závislost vektoru elektrické indukce $\vec{D}$ v závislosti na vektoru elektrické intenzity $\vec{E}$ právě pomocí materiálových konstant

ve tvaru

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \varepsilon_0 \varepsilon \vec{E}, \quad (1.1)$$

kde $\vec{P}$ je vektor polarizace vyjadřující součet indukovaných dipólů v jednotce objemu kovu s objemovou hustotou elektronů n o elementárním náboji e . Polarizaci v závislosti na výchylce elektronů $\vec{x}$ z rovnovážné polohy lze zapsat vztahem

$$\vec{P} = -ne\vec{x}. \quad (1.2)$$

Vztah (1.1) obsahuje permitivitu vakua ε_0 a komplexní relativní permitivitu daného prostředí ε . Relativní permitivita popisuje optické vlastnosti materiálů. Pro dielektrikum je její hodnota kladná. Avšak v případě kovů je dielektrická funkce silně závislá na frekvenci použitého elektromagnetického záření a pro určitou frekvenční oblast může nabývat záporných hodnot. Tato frekvenční závislost je popsána pomocí Drudeho-Lorentzova modelu, který vychází z předpokladu, že volné elektrony lze popsat pomocí souboru klasických oscilátorů, které jsou tlumené kvůli pohybu elektronů na pozadí kladných jader [5]. Elektrony kmitají z důvodu silového působení vnějšího elektromagnetického pole $\vec{E}$ a jejich pohyb je tlumen srážkami s frekvencí γ . Pohyb elektronů o hmotnosti m v elektronovém plynu můžeme podle druhého Newtonova zákona popsat pohybovou rovnicí

$$m\ddot{\vec{x}} + m\gamma\dot{\vec{x}} = -e\vec{E}, \quad (1.3)$$

kde $\vec{x}$ vyjadřuje vektor okamžité výchylky elektronu z rovnovážné polohy. Předpokládáme-li harmonickou závislost pole $\vec{E}(t) = \vec{E}_0 e^{-i\omega t}$, potom partikulárním řešením rovnice popisující pohyb elektronů je $\vec{x}(t) = \vec{x}_0 e^{-i\omega t}$, kde $\vec{x}_0$ je komplexní amplituda výchylky. Dosazením předpokládaných závislostí do rovnice (1.3) získáme řešení

$$\vec{x}(t) = \frac{e}{m(\omega^2 + i\gamma\omega)} \vec{E}(t). \quad (1.4)$$

Dosazením tohoto výsledku zpět do rovnice (1.2) získáme

$$\vec{P} = -\frac{ne^2}{m_e\omega^2 + i\gamma\omega} \vec{E}. \quad (1.5)$$

Rovnici (1.1) po dosazení vztahu (1.5) lze zapsat ve tvaru

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega}\right) \vec{E}. \quad (1.6)$$

Porovnáním vztahů (1.6) a (1.1) je odvozena komplexní dielektrická funkce elektronového plynu

$$\varepsilon = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega}. \quad (1.7)$$

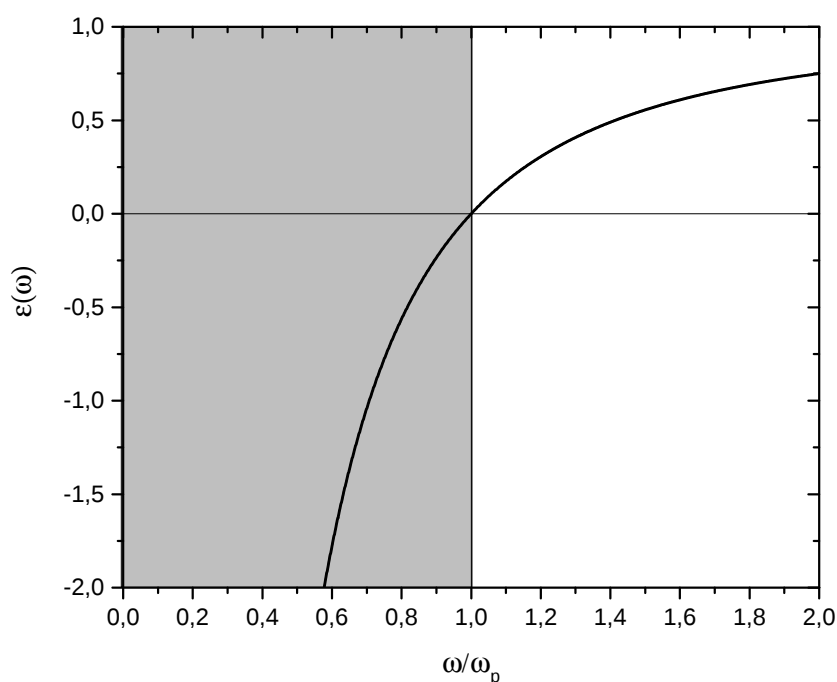
kde ω_p je plazmová frekvence elektronového plynu definována jako

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\varepsilon_0 m}}. \quad (1.8)$$

Pro pochopení vlastností materiálu je vhodné se podívat na průběh funkce $\varepsilon(\omega)$. Pro zjednodušení zanedbáme vliv srážek elektronů a tedy můžeme položit $\gamma = 0$. Takto získáme funkci

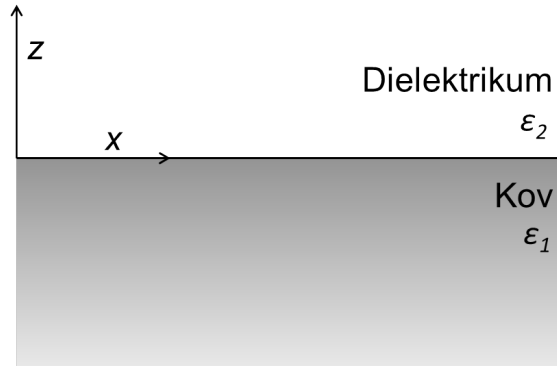
$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}, \quad (1.9)$$

jež se nazývá Drudeho funkcí a jejíž průběh je vykreslen na obrázku 1.2. Tato funkce má monotonní průběh, její hodnota je nulová právě, když $\omega = \omega_p$. V dalším textu bude ukázáno, že pro je její záporné hodnoty, kterých dielektrická funkce nabývá pod plazmovou frekvencí, mohou vznikat povrchové plazmony.



Obr. 1.2: Dielektrická funkce plynu volných elektronů $\varepsilon(\omega)$ podle Drudeho modelu, viz rovnice (1.9). V oblasti $\varepsilon(\omega) < 0$ má kov typické kovové vlastnosti a jeho odrazivost se sblíží k 1. Pokud se však elektromagnetická vlna naváže k povrchu, dochází k šíření povrchových plazmonových polaritonů. Graf je vykreslen pro zlato (koncentrace volných nosičů náboje $n = 5,9 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$), hodnota plazmové frekvence ω_p je podle vztahu (1.8) rovna $1,36 \cdot 10^{16} \text{ Hz}$.

Dále uvažujme nejjednodušší geometrické uspořádání při němž se může na povrchu šířit povrchový plazmonový polariton v podobě evanescentní vlny, tato rovinná geometrie je schématicky zobrazena na obrázku 1.3. Nachází se zde rozhraní dielektrika, neabsorbující poloprostor $z > 0$ s pozitivní reálnou dielektrickou funkcí ε_2 , a kovu pro poloprostor $z < 0$ popsaného Drudeho dielektrickou funkcí $\varepsilon_1(\omega)$ (viz obrázek 1.3). Pro popis tohoto systému vyjdeme z Maxwellových rovnic bez volných nábojů a proudů v kombinaci s podmínkami pro spojitost vektoru elektromagnetického pole na rozhraní [12]. Jejich kombinací dostáváme dvě sady rovnic, které odpovídají tzv. transversálnímu elektrickému (TE) a transversálnímu magnetickému (TM) vlnovému módu. Pouze pro TM módy však lze nalézt řešení ve formě evanescentní vlny, která je vázána k rozhraní a jejíž intenzita klesá v obou směrech od roviny rozhraní, tedy ve směru osy z .



Obr. 1.3: Schéma rozhraní kov-dielektrikum pro odvození disperzní relace plazmonových polaritonů.

Nyní zapišme řešení sady rovnic odpovídající TM módu. Složky vektorů elektrického a magnetického pole jsou v poloprostoru $z > 0$ popsány rovnicemi

$$H_y(z) = A_2 e^{i\beta x - k_2 z}, \quad (1.10)$$

$$E_x(z) = i A_2 \frac{1}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_2} k_2 e^{i\beta x - k_2 z}, \quad (1.11)$$

$$E_z(z) = -A_1 \frac{\beta}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_2} e^{i\beta x - k_2 z} \quad (1.12)$$

a pro poloprostor $z < 0$ obdobně

$$H_y(z) = A_1 e^{i\beta x + k_1 z}, \quad (1.13)$$

$$E_x(z) = -i A_1 \frac{1}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_1} k_1 e^{i\beta x + k_1 z}, \quad (1.14)$$

$$E_z(z) = -A_1 \frac{\beta}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_1} e^{i\beta x + k_1 z}, \quad (1.15)$$

kde k_1, k_2 a β jsou kladné konstanty. Konstanta β vyjadřuje útlumu vlny ve směru x a nazývá se propagační konstanta povrchové vlny. Dále za pomoci konstant k_1 a k_2 lze určit útlum ve směru osy z , klesající podle reciproké závislosti $1/k_{1,2}$. Pro dodržení spojitosti H_y , E_z a $\varepsilon_{1,2}$ na rozhraní je nutné splnit podmínky

$$A_1 = A_2 \quad (1.16)$$

a

$$\frac{k_1}{\varepsilon_1} = -\frac{k_2}{\varepsilon_2}. \quad (1.17)$$

Za předpokladu, že vlnové vektory k_1 a k_2 jsou reálné a kladné, vyplývá z podmínky 1.17, že povrchová vlna může existovat jedinečně mezi materiály s opačným znaménkem reálných částí dielektrických funkcí, tedy právě mezi vodičem ($\varepsilon < 0$, viz Drudeho model graf 1.2) a dielektrikem. Dále výraz (1.13) pro složku H_y musí vyhovovat vlnové rovnici, což vede ke svázání konstant k_1 a k_2 vztahy

$$k_1^2 = \beta^2 + k_0^2 \varepsilon_1, \quad (1.18)$$

$$k_2^2 = \beta^2 + k_0^2 \varepsilon_2. \quad (1.19)$$

Dosazením rovnic k_1 a k_2 do rovnice (1.17) získáme vztah mezi frekvencí vlny a jejím vlnovým vektorem, tedy disperzní relaci plazmonu (viz obrázek 1.4)

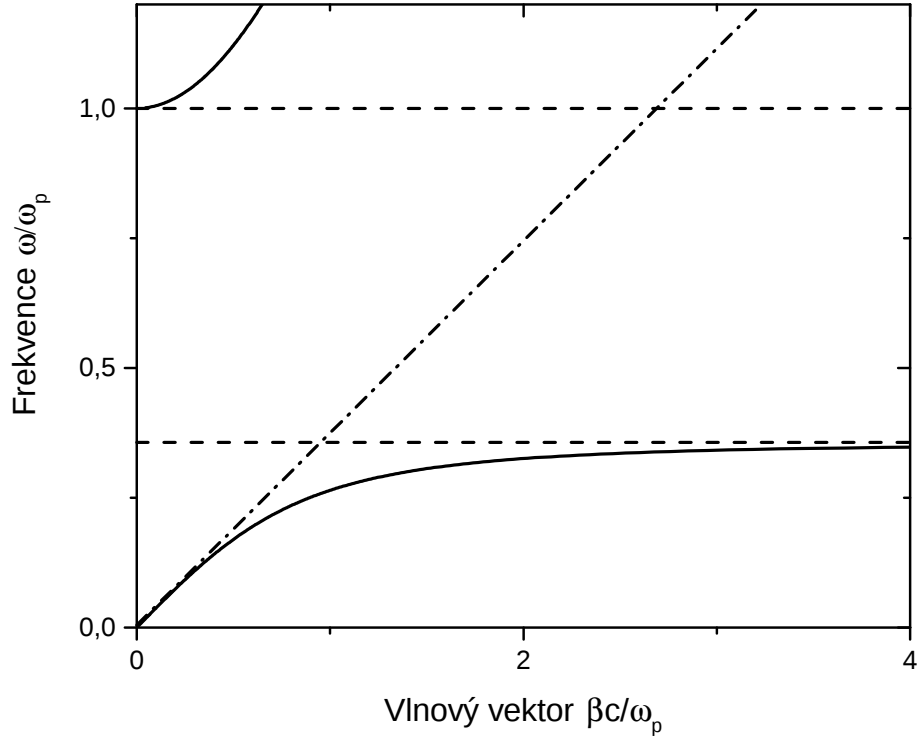
$$\beta(\omega) = k_0 \sqrt{\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}}, \quad (1.20)$$

kde k_0 je vlnové číslo definované vztahem $k_0 = \omega/c$, kde ω je frekvence vlnění a c je rychlost světla ve vakuu. Při navázání elektromagnetické vlny na rozhraní vzniká evanescentní povrchová vlna, která se nazývá povrchový plazmonový polariton. Světlo je tak navázáno pod svým difrakčním limitem.

Lokalizované povrchové plazmony

Dopadá-li světlo na kovovou nanostrukturu a dochází-li k rezonanci kolektivních oscilací plynu volných elektronů, vzniká stojatá vlna nazývaná se lokalizovaný povrchový plazmon.

K popisu tohoto jevu použijeme nejjednoduššího představitele nanostruktury kulovou nanočástici, se kterou se setkáváme v řadě experimentů a aplikací plazmoniky [13]. Za předpokladu, že rozměr nanočástice je výrazně menší než vlnová délka elektromagnetické vlny tzv. blízké elektromagnetické pole, se pole v jejím okolí jeví jako homogenní, za tohoto předpokladu můžeme použít pro popis interakce



Obr. 1.4: Graf disperzní relace 1.20 pro povrchový plasmonový polariton šířící se po povrchu zlata vzniklý po dosazení Drudeho modelu (viz rovnice 1.9). Čárkovaná vodorovná čára s nižší hodnotou frekvence odpovídá plazmonové frekvenci povrchových plasmonů $\omega_{sp} = \omega_p / \sqrt{1 + \varepsilon_2}$ a čerchovaná čára se vztahuje k elektromagnetickým vlnám, které nejsou vázány k materiálu. Mezi čárkovanými čarami vzniká zakázaný pás frekvencí, kde je vlnový vektor ryze imaginární, vlna je zde exponenciálně tlumena s $e^{-\beta x}$. Také je patrné, že grupová rychlost světla v látce je vždy menší než jeho rychlost ve vakuu, směrnice disperzní křivky (plná čára) je všude menší než směrnice pro nevázané fotony ve vakuu.

nanočástice s elektromagnetickým polem kvazi-statické aproximace [5]. Pro kvalitativní porozumění je postačující uvážit výsledné vztahy této aproximace. Elektromagnetické pole způsobí polarizaci volných elektronů částice, které začnou oscilovat kolem mnohonásobně těžšího jádra (nucené oscilace). Částice osvětlená světlem s vlnovým číslem k_0 se takto chová jako kmitající elektrický dipól. Jako v každém kmitajícím systému může dojít k rezonanci, která dokáže zesílit blízké elektromagnetické pole a zvýšit účinný průřez rozptylu C_{roz} a absorpce C_{abs} světla nanočásticemi. Popis těchto jevů pro kulovou nanočástici o poloměru R je dán rovnicemi [5]

$$C_{\text{roz}} = \frac{8\pi}{3} k_0^4 R^6 \left| \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1} \right|^2, \quad (1.21)$$

$$C_{\text{abs}} = 4\pi k_0 R^3 \text{Im} \left[\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1} \right]^2. \quad (1.22)$$

Z rovnic (1.21) a (1.22) vyplývá, že účinný průřez rozptylu a absorpce silně závisí na velikosti částice (velké částice relativně větší část světla rozptýlí a malé absorbují) a také, že účinný průřez je nejvyšší pokud dochází k frekvenční rezonanci, která nastává, když se vztah $|\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1|$ rovná nule. K této frekvenční rezonanci tedy dochází, když $\varepsilon_1 = \varepsilon_2/2$ a tedy opět ve frekvenční oblasti, kde dielektrická funkce kovu je záporná, tj. v oblasti nižších frekvencí než je plazmová frekvence kovu ω_p (1.2). Například pro zlato a stříbro dochází k plazmonové rezonanci ve viditelné oblasti [36].

Aplikace

Od prvního systematického výzkumu v oblasti plazmoniky, zaznamenala plazmonika ohromný pokrok. Za čímž stojí jak značný rozvoj ve výrobě rozmanitých nanostruktur, který proběhl v posledních desetiletích, tak rozvoj metod optické charakterizace s velkou citlivostí a také v neposlední řadě možnosti výpočetní techniky. Každým rokem vychází více než 10 000 vědeckých článků zabývajících se tímto tématem [13] a nacházejí se stále nové možnosti aplikací.

Jak bylo objasněno v předchozí kapitole při vzniku plazmonu dochází k navázání elektromagnetické vlny do povrchu nanostruktury, takto lze dosáhnout zfokusování světla hluboko pod jeho difrakční limit. Výsledný efekt je podobný jako u makroskopické čočky, jenom s tím rozdílem, že velikost zafokusované oblasti je pro viditelné světlo v řádu desítek nanometrů a je tak výrazně zesílena i hustota v této malé oblasti. Využití těchto jevů můžeme najít v mikroskopii, spektroskopii a v optoelektronických zařízeních [5]. Blízké elektromagnetické pole a rozptyl světla nanočástic závisí krom materiálových vlastností také na tvaru a velikosti nanostruktury (viz rovnice (1.21) a (1.22)). Jelikož analytické výpočty elektromagnetického pole v okolí

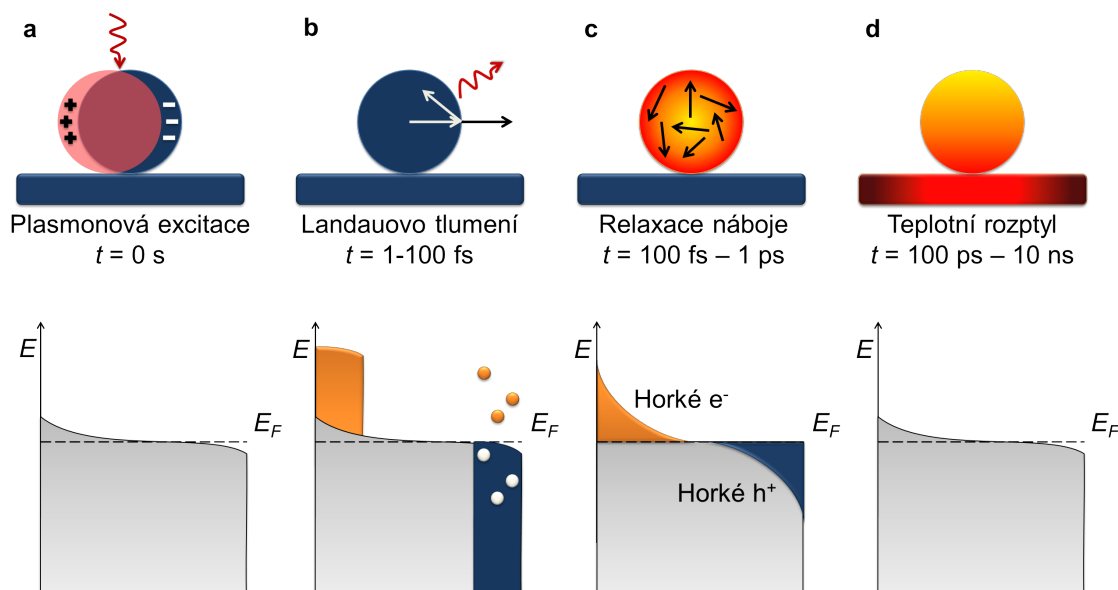
těchto různorodých nanočástic jsou kromě sféricky symetrických objektů (viz kapitola 1.1, Lokalizované plazmony) prakticky neproveditelné, využívají se pro tyto výpočty Metody konečných diferencí v časových doménách (FDTD) [14].

Další možností jak měnit plazmonové vlastnosti je skládání nanostruktur různých tvarů, které spolu reagují v blízkém nebo dalekém poli. Například spojením nanočástic je možné vytvořit silnou optickou rezonanci, která umožní efektivněji navázat světlo nanostrukturou a zvýšit kontrolovatelnost a zejména účinnost fyzikálních procesů, zahrnujících fluorescenci a Ramanovu emisi, a také tvorbu horkých nosičů náboje, elektronů a děr [13], [15]. Tyto nosiče nabízejí řadu aplikací, například ve fotovoltanice a řízení chemických reakcí [16]. Jejich excitace je hlavním předmětem této práce, podrobněji se jim budeme věnovat v následující kapitole.

1.2 Horké elektrony

Studium horkých elektronů bylo započato již před více než 125 lety, kdy Heinrich Herz při studiu vlivu ultrafialového světla na elektrické vybíjení kovových elektrod objevil fotoelektrický jev [17]. Za jeho objasněním stál Albert Einstein v roce 1905 [18]. Předpokládal, že světlo je nejen vyzařováno, ale i pohlcováno po kvantech s přesně definovanou energií, která je rovna frekvenci světla vynásobené Planckovou konstantou. Fotoelektrický jev je provázen fotoexcitací, jejíž průběh bude nyní popsán. Ozáření nanostruktury elektromagnetickou vlnou může způsobit fotoexcitaci, při které dochází ke vzniku párů horkých nosičů náboje elektronů a děr. Nosiče náboje lze označit za horké pokud je jejich energie větší než energie, která by odpovídala teplotní excitaci. Nejprve je rozdělení energií horkých nosičů náboje silně netermální (neodpovídá Fermiho distribuci) po krátkém časovém intervalu (100 fs) dochází k termalizaci systému a rozdělení energií odpovídá Fermiho distribuci při vyšší efektivní teplotě než před fotoexcitací. Přebytná energie se přeměňuje na energii tepelnou, v důsledku srážek elektron-fonon. Horké elektrony mohou být využity v chemických dějích, teplo vzniklé při jejich zániku zase k zahřívání v přesně definovaném místě. Nachází se aplikace ve fotochemii, pro výrobu fotodetektorů a fotovoltaniku [16].

Osvit nanostruktury elektromagnetickou vlnou je následován postupným procesem, při němž dochází zejména k následujícím jevům: vyražení elektronu z povrchu (fotoelektrický jev), rychlá relaxace horkého elektronu, vytvoření silného optického blízkého pole a/nebo vytvořením fotonu. Prvním předpokladem je absorpce fotonu (obrázek 1.5a). Při osvitu rovného povrchu chybí hybnost potřebná k navázání vlny do povrchu (viz disperzní relace 1.4), lze použít různých metod navázání vlny nebo vybudit lokalizované plazmony na povrchu nanostruktury, což nastane při správné



Obr. 1.5: Schéma fotoexcitace kovové nanočástice laserovým svazkem a následné tlumení, ve spodní řadě příslušná schematicky znázorněna populace elektronových stavů (šedá barva) spojená s excitací plazmonu. Horké elektrony jsou reprezentovány oranžovou barvou nad hladinou Fermiho energie E_F a horké díry jsou znázorněny modrou barvou pod E_F . **a)** Nejprve je světlo přeneseno do nanočástice a je excitován lokalizovaný povrchový plazmon. **b)** V první 1-100 fs dochází k Landauově tlumení. Excitace elektronů a děr neodpovídá Fermiho rozdělení a zaniká znovuemisí fotonu nebo násobením nosičů náboje při interakci elektron-elektron. **c)** Energie je přerozdělena interakcí elektron-elektron a její rozdělení odpovídá Fermiho, což nastává v čase od 100 fs do 1 ps. **d)** Nakonec je energie ve formě tepla přenesena do okolní kovové struktury v rozmezí 100 ps až 10 ns. Převzato a upraveno z [16].

kombinaci vlnové délky a vlastností nanostruktur, které jsou dány jejich velikostí, tvarem a vlastností kovu. Proto laděním koncentrace nanočástic a postupem jejich přípravy lze dosáhnout požadovaných vlastností nanostruktur. Efektivita optické absorpce a tedy i vzniku horkých nosičů náboje závisí na absorpčním koeficientu (imaginární část relativní permitivity, viz rovnice (1.22)) a na síle lokálního elektromagnetického pole [19].

Plazmonová resonance nanostruktury je dále tlumená dvěma způsoby: vznikem fotonu nebo vytvořením páru nosičů náboje (elektron-díra), známého jako Landauovo tlumení (obrázek 1.5b). Landauovo tlumení je kvantový jev, při kterém se plazmon přemění na excitaci páru elektron-díra. Tento proces trvá v rozmezí 1 až 100 fs. Distribuce nosičů náboje závisí na plazmonové energii, velikosti částic, elektrické struktuře a hustotě stavů materiálu. Landauovo tlumení je fyzikální me-

chanismus, který se odráží v imaginární části dielektrické permitivity kovu. Proto znalost imaginární části permitivity umožní optimalizaci tvoření horkých elektronů. Použitím kovu s vysokým indexem absorpce můžeme získat maximální produkci horkých elektronů, laděním geometrického uspořádání lze měnit plazmonovou rezonanci nanočástic [16].

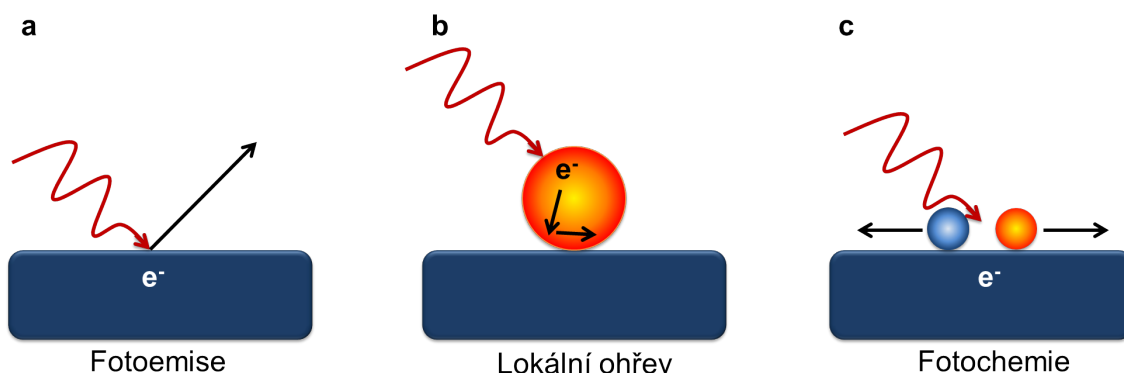
Nadbytečná energie horkých elektronů je předávána ostatním elektronům pomocí interakcí elektron-elektron nebo dochází k Augerovu přechodu. Proces relaxace horkých elektronů trvá mezi 100 fs a 1 ps (viz obrázek 1.5c). Poté má energie elektronů opět Fermiho-Dirackovo rozložení pro teplotu, která se však navýšila o energii horkých elektronů. Vyrovnaní energie mřížky s energií volných elektronů trvá déle v řádu jednotek ps. Nakonec je přebytečné teplo přeneseno do okolí kovové nanostruktury, což trvá v rozmezí 100 ps až 10 ns v závislosti na velikosti nanočástic a teplotní vodivosti okolí (viz obrázek 1.5d).

Aplikace horkých elektronů

Po relaxaci horkých nosičů náboje dochází k teplotnímu rozptýlu na struktuře. Lze tak lokalizovaně, efektivně a měřitelně ohřívat strukturu, což nachází využití v mnoha aplikacích, například ve fototermální terapii v boji s rakovinou. K těmto účelům se hodí nanočástice, jejichž rezonance je naladěná na infračervenou oblast spektra, kde lidská tkáň neabsorbuje. Nanočástice jsou zavedeny do krevního oběhu organismu, část z nich se dopraví do nádoru a pomocí rezonanční vlnové délky je oblast nádoru ozářena. Nanočástice způsobí lokální ohřev, a tak zapříčiní smrt rakovinných buněk nádoru [20]. Lokalizovaný ohřev pomocí plazmonicky aktivních nanočástic nachází řadu dalších aplikací, například změnu povrchu polymerů, lokální kontrola přechodu fáze, růst polovodičových drátů a uhlíkových nanotrubeček atd.

Jednou z potenciálních aplikací excitace horkých párů nosičů náboje, je využití v chemických reakcích. Horké elektrony v době těsně po excitaci, kdy mají stále velmi vysokou energii, mohou iniciovat změny v molekulách adsorbovaných na povrchu kovu, a tím umožnit chemickou reakci, která by jinak byla energeticky nevýhodná, v podstatě tedy mohou fungovat jako katalyzátory. Může docházet k chemickým reakcím, jako například k disociaci molekul H_2 na zlatých nanočásticích při pokojové teplotě. Podobně se nabízí využití horkých děr, které mohou zprostředkovat oxidaci citrátových molekul adsorbovaných na Ag nanočásticích, což vede k růstu nanočástic v důsledku redukce stříbrných iontů z roztoku [21].

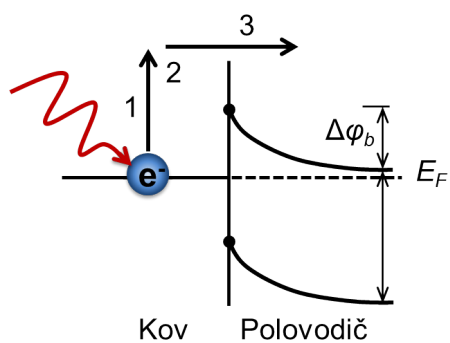
Lze také vytvořit fotovoltanická zařízení, která využívají fotoexcitaci a separaci páru nosičů elektron, díra, například v solárních článcích a fotodektorech. Slunečním světlem lze vybudit převážně elektrony o nižší energii než zakázaný pás polovodičů (podrobněji viz kapitola elektrochemie) a ty nelze detekovat. Jednou z možností jak tento problém obejít je detekovat elektrony kovu. Cela fungující na principu



Obr. 1.6: Některé efekty, které mohou nastat při fotoexcitaci horkých elektronů v kovu. **a)** Fotoemise elektronu z kovu do vakua (je nutné aby elektron měl větší energii než je výstupní práce kovu). **b)** Fotoexcitovaný elektron může zůstat uvězněn v částici, svoji nadbytečnou energii předá struktuře, a tak dochází k lokálnímu ohřevu. **c)** Fotoelektrony mohou reagovat s molekulami na povrchu, čehož se využívá ve fotochemii. Převzato a upraveno z [16].

detekce fotoelektronů byla navržena již rok po objevení fotoelektrického jevu [22]. Což vedlo k vývoji fotodetektorů schopných detekovat světlem excitované elektrony, které mají energii vyšší než Schottkyho bariéra, a tak jsou schopné projít rozhraním kovu a oxidu. U Schottkyho detektoru je absorpcí fotonu v prvním kroku generován horký elektron (viz obrázek 1.7), který je excitován na energii vyšší než Fermiho mez. Ve druhém kroku elektron putuje k rozhraní kovu a oxidu, přičemž značná část elektronů ztratí svoji energii při srážkách. Elektrony, které dorazí k rozhraní a které mají energii vyšší než je Schottkyho bariéra φ_b mohou s určitou pravděpodobností touto bariérou projít (třetí krok), může však dojít i k odrazu.

Kombinováním kovových nanočástic s polovodiči tedy umožňuje přípravu materiálů se zajímavými vlastnostmi. Nabízí se jejich využití pro výrobu foto-aktivních elektrod, které mohou být schopné absorbovat viditelné světlo. V další kapitole se budeme detailněji věnovat právě reakcím probíhajícím na foto-aktivních elektrodách, přičemž nejprve bude uvedeno základní seznámení s elektrochemií.



Obr. 1.7: Schématické znázornění Schottkyho bariéry na rozhraní kovu a polovodiče. Elektron v kovu může být dopadajícím světlem excitován z Fermiho meze E_F (1). Potom putuje k rozhraní (2), kde pak může projít přes Schottkyho bariéru (3) o výšce $\Delta\phi_b$. Převzato a upraveno z [16].

2 ELEKTROCHEMIE

Chemická vazba je zprostředkována sdílením vazebných elektronů. Během chemických reakcí dochází ke změně chemického (oxidačního) stavu reaktantů, který je určen zaplněním valenčních orbitalů elektrony. Při změně oxidačního stavu tak dochází k přenosu elektronů. Tok těchto elektronů může tvořit elektrický proud, proto se pro zkoumání průběhu chemických reakcí a změny chemického stavu nabízí měřit tento proud. Způsoby jak toho dosáhnout jsou předmětem zkoumání elektrochemie, která se zabývá právě měřením elektrických veličin, jako je proud, potenciál nebo náboj, a jejich vztahem k probíhajícím chemickým procesům. Jedním z významných přínosů elektrochemie je její využití k analytickým účelům. Tato měření se provádějí v elektrochemické cele, která je složena alespoň ze dvou elektrod, mezi kterými je udržováno napětí, a vodivého roztoku nazývaného elektrolyt. Jedna ze dvou elektrod reaguje se zkoumanou látkou, proto se nazývá pracovní elektroda. Druhá se nazývá referenční elektroda, je na ní udržován konstantní potenciál (není závislý na vlastnostech roztoku). Na základě změn potenciálu získáváme různé informace o průběhu reakce, například o rychlosti transportu. Při analytickém měření je měněn potenciál na zkoumané látce a zaznamenáván proud, který začne protékat, nebo naopak. Analytické metody elektrochemie můžeme tedy řídit udržováním konstantního proudu nebo napětí. Proto podle výběru řízené veličiny můžeme rozlišit dva hlavní principy, potenciometrický a potenciostatický. Potenciometrie je statická elektrochemická metoda (protéká konstantní proud), při které se informace o vlastnostech vzorku získává z hodnoty potenciálu mezi elektrodami. Této metody lze použít k přímé detekci různých iontů: Například vodíkových, vápenatých, fluoridových a draselných iontů v roztoku vzorku [23]. Využití tedy logicky nachází při klinické diagnostice, při kontrole průmyslových procesů, při sledování životního prostředí a ve fyziologii [23].

Metoda s nastavitelným potenciálem (potenciostatická metoda) se používá ke zkoumání způsobů transportu náboje na rozhraní elektrody a roztoku a je založena na dynamických procesech. Napětí mezi elektrodami řídí transport elektronů při reakci a je měřen výsledný proud. Díky rozdílnému potenciálu na elektrodách se na nich vytvoří nedostatek nebo přebytek elektronů, což vede ke zvýšení pravděpodobnosti odebrání nebo předání elektronu částicím roztoku, jedná se o redukci nebo oxidaci těchto částic (viz dále). Redoxní proces (proces, při němž dochází k redukci a oxidaci) probíhá do doby, než je ustanoven rovnovážný stav. Měřený proud určuje, kolik elektronů prochází rozhraním elektrody, roztok. Potenciostatické metody tedy měří elektroaktivní roztoky (roztoky, v kterých může docházet k redoxním reakcím).

V první části této kapitoly budou vysvětleny principy procesů probíhajících při elektrochemických reakcích. Dále se budeme zabývat voltametrií, jednou z hlav-

ních potenciostatických metod. Vzhledem k tomu, že budeme zkoumat plazmonické fotoaktivní elektrody pomocí chronoamperometrie, bude dále popsána chronoamperometrie a v závěru bude diskutována možnost propojení elektrochemie s plazmou.

2.1 Chemické principy

Redoxní reakce

Oxidačně-redukčními nazýváme reakce, při nichž dochází ke změně oxidačních čísel reagujících látek, často způsobeného přenosem elektronů mezi nimi, což lze zapsat rovnicí



kde Ox a Red jsou oxidované a redukované stavy, takzvaný redoxní pár. Tento děj je provázen změnou oxidačních čísel některých atomů. Oxidace je děj, při kterém dochází ke zvyšování oxidačního čísla prvku (v rovnici 2.1 probíhá zprava doleva). Redukce je děj, při kterém se oxidační číslo snižuje (v rovnici 2.1 probíhá zleva doprava). Oxidace a redukce probíhají vždy současně, pokles či růst oxidačního čísla je důsledkem výměny elektronů mezi látkami podílejícími se na reakci. V oxidačně-redukčním systému dochází samovolně k ustanovení dynamické rovnováhy (stejný počet částic je oxidovaný jako redukovaných), která je charakterizována rovnovážnou konstantou. Rovnovážná konstanta je rovna poměru koncentrací reaktantů ($[\text{Ox}]$ a $[\text{Red}]$) při dynamické rovnováze

$$K = \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}. \quad (2.2)$$

Určit jak bude probíhat redoxní reakce, je možné z rozdílu potenciálů elektrod, který závisí na materiálu elektrod. Dohodou bylo stanoveno, že potenciál vodíkové elektrody je roven 0 (bez ohledu na teplotu jejíž je funkcí). Hodnoty potenciálů materiálů jsou závislé na teplotě a aktivitě jejich iontů v roztoku, proto se tyto hodnoty uvádějí při takzvaných standardních podmínkách (teplota 25°C, tlak 101 325 Pa) a označují se jako standardní redukční potenciály. Z těchto hodnot lze stanovit jak bude probíhat redoxní reakce. Kov s nižší hodnotou redukčního potenciálu bude redukčním činidlem kovu s vyšším redukčním potenciálem. Při elektrochemických měřeních je často používána referenční elektroda vzhledem k níž je určený potenciál na pracovní elektrodě. Jako referenční může sloužit vodíková elektroda (NHE z anglického Normal Hydrogen Electrode), její realizace však není jednoduchá, a proto se při reálném experimentu častěji setkáváme s elektrodou ze stříbra a chloridu stříbrného. Potenciál Ag/AgCl elektrody je 0,2 V vůči NHE (z čehož vyplývá převodní vztah mezi nimi).

Faradayický proces

Cílem elektroanalytických experimentů s nastavitelným potenciálem je vyvést systém s chemické rovnováhy a pak měřit proud, který odpovídá průběhu analyzované reakce, například u redoxních procesů, kde dochází k přenosu elektronů (viz rovnice (2.1)). Tato reakce začne probíhat při potenciálech, pro které je přenos elektronu termodynamicky nebo kineticky výhodný, až do ustanovení rovnováhy. Pro reakce probíhající termodynamicky lze z hodnoty přiloženého potenciálu E na elektrodě určit koncentraci elektroaktivních molekul na povrchu ($[\text{Red}]$ a $[\text{Ox}]$) podle Nernstovy rovnice

$$E = E^o + \frac{2,3RT}{nF} \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}, \quad (2.3)$$

kde E^o je standardní redoxní potenciál, R je univerzální plynová konstanta, T je teplota ve stupních Kelvina, n je počet elektronů přenesených při reakci a F je Faradayova konstanta. Pokud je E^o záporné, s vyšší pravděpodobností probíhá redukce podle rovnice (2.1), dochází k přenosu elektronů. V obvodu začne protékat tzv. Faradayův proud jehož hodnota odpovídá počtu přenesených elektronů vynásobených Faradayovou konstantou (součin elementárního náboje Avogadrovy konstanty). Při vykreslení Nernstovy rovnice získáme závislost proudu na přiloženém potenciálu. Celková velikost naměřeného proudu je však součtem nejenom Faradayova proudu, ale i proudů pocházejících z nefaradayického nabíjení (po přiložení napětí se vrstva v okolí elektrody chová jako kondenzátor).

Reakční rychlost

Průběh reakce probíhající na elektrodě může být komplikovaný, tvořený několika kroky, které probíhají současně, a to zejména difúzí a transportem elektronů. Rychlost reakce je pak určena nejpomalejším z nich. Reakční rychlost jednoduchých reakcí je omezena pouze transportem elektroaktivních částic elektrolytem k povrchu elektrod a přenosem produktu reakce pryč od elektrod, do roztoku. Transport částic může být zprostředkován migrací, prouděním nebo difúzí. Migrací se nazývá pohyb nabitých částic napříč elektrickým polem. K proudění dochází působením vnější silou například mícháním, nebo bez vnějšího zásahu v důsledku gradientu hustoty. Difúze je samovolný neuspořádaný pohyb ve směru gradientu koncentrace.

Pro měření rychlosti reakce je obvykle zaveden tok, který je definován jako počet částic, které projdou jednotkou plochy za jednotku času. Vzhledem ke složitosti rovnice popisující situaci, kdy nastávají všechny tři druhy transportu částic současně

[23], je těžké jednoznačně spojit proud s koncentrací. Tuto situaci lze značně zjednodušit pokud potlačíme migraci nebo proudění, například přidáním nadbytku soli nebo použitím stabilních roztoků. Za těchto podmínek je transport částic limitován pouze difuzí. Když proběhne reakce na povrchu elektrody a vzniká gradient koncentrace v okolí elektrody a s ním i difuzní tok, reaktanty se přesouvají k povrchu elektrody a produkty do objemu roztoku.

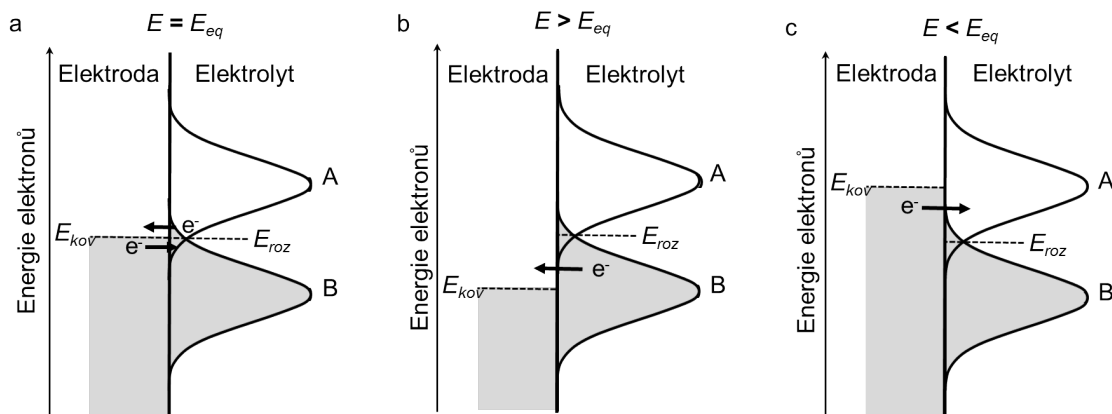
Transport elektronů - model založený na distribuci energiových stavů

Jedno z teoretických přiblížení transportu elektronů na heterogením rozhraní je založeno na překrytí energiových stavů elektrody a reaktantů v roztoku. Tento koncept je vhodný i pro polovodičové elektrody, kde je důležité uvažovat elektronovou strukturu elektrody. Hlavní myšlenkou je, že transport elektronů nastane v případě, kdy se zaplněný stav dostane do blízkosti nezaplněného stavu o stejné energii, který následně může přijmout elektron. Pokud dochází k redukci reaktantu, zaplněný stav se nachází na elektrodě a příjemcem je jeho nezaplněný stav. Pro oxidaci je tomu naopak. Počet stavů při daném rozsahu energií závisí na povrchu elektrody v kontaktu s roztokem a hustotě stavů elektronů v elektrodě. Pokud je elektroda z kovu, hustota stavů je prakticky spojitá, avšak v případě polovodiče se vyskytuje značný rozsah energií, pro která je hustota stavů blízká nule, nazývaný zakázaný pás.

Elektrony zaplňují stavy od nejnižších po nejvyšší dokud nejsou všechny umístěny. Některé materiály mají více stavů než potřebují pro umístění elektronů, a tak mají stále volné stavy nad těmi zaplněnými. Při absolutní nule nejvyšší zaplněný stav odpovídá Fermiho energii a všechny stavy nad touto energií jsou prázdné. Při zvyšující se teplotě roste energie elektronů a ty jsou schopny se dostat do stavů nad Fermiho energií, čímž vznikají vakance pod touto energií. Pravděpodobnost, že stav bude zaplněn elektronem při teplotě nad absolutní nulou, je dána Fermiho-Diracovým rozdělením, z níž vyplývá, že pro stavy pod Fermiho mezí je tato pravděpodobnost vysoká a pro stavy vysoko nad Fermiho mezí je prakticky nulová. Stavy s energií Fermiho meze jsou pak zaplněny s 50% pravděpodobností.

Při změně přiloženého napětí dochází k posunu Fermiho meze. Pro více záporný potenciál je energie Fermiho meze vyšší a naopak. U kovové elektrody tyto změny nastávají zaplněním dalších volných stavů, ale nastávají především nabíjením kovu, vlivem přiloženého potenciálu jsou všechny stavy posunuté (viz obrázek 2.1 b, c). Pokud zahrneme nabíjení kovu do celkového náboje, tvoří jeho zanedbatelnou část. Jinak je tomu však u polovodičů, čemuž se budeme věnovat v kapitole 2.4.

Podobným způsobem jsou také popsány stavy roztoku, až na to, že zaplněné a prázdné stavy se vztahují k redoxnímu páru reaktantů (viz obrázek 2.1). Jejich stavy jsou na rozdíl od stavů v kovu lokalizované. Pro přenos elektronu se musí nejprve přiblížit do bezprostřední blízkosti povrchu kovu. V okamžiku kdy je reak-



Obr. 2.1: Schématické znázornění energiových hladin na rozhraní kovové elektrody (E_{kov} je hodnota Fermiho meze kovu) a roztoku (E_{roz} je Fermiho mez roztoku, A je jeho nezaplňený stav a B zaplněný). a) Při jejich kontaktu dochází k transportu elektronů, do ustanovení rovnováhy Fermiho hladin. b), c) Systém může být vyveden z rovnováhy přiložením napětím E_{eq} rozdílného od rovnovážného napětí E , a tak dochází k toku elektronů ve směru intenzity. Převzato a upraveno [24].

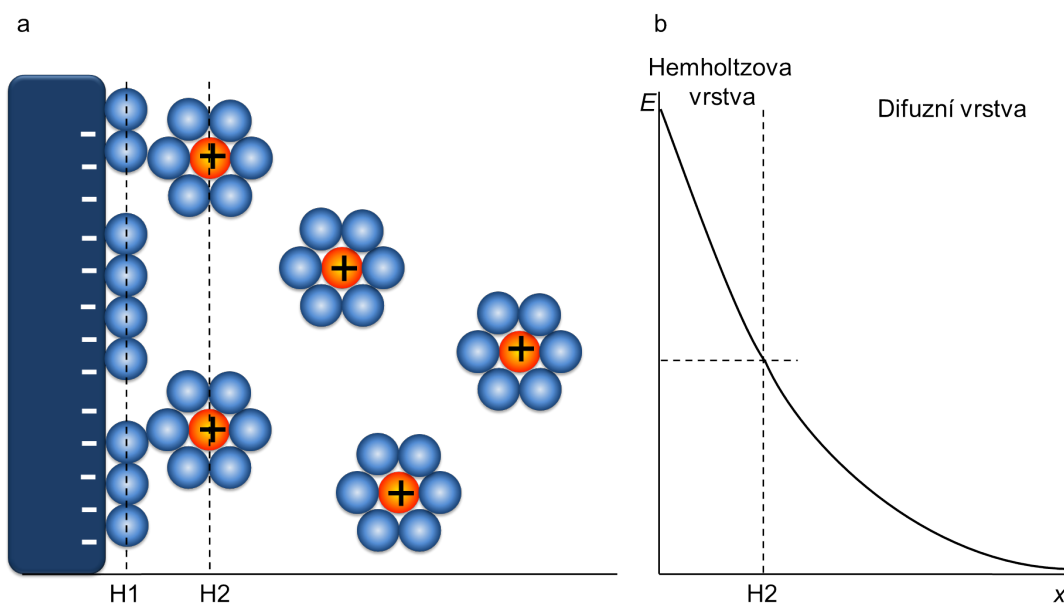
tant v kontaktu s kovem, mohou probíhat redoxní reakce, dochází k přeuspořádání elektronů mezi zaplněnými a nezaplněnými stavy se stejnou energií.

Elektrická dvojvrstva

Elektrická dvojvrstva je oblast nabitých částic, která existuje na každém rozhraní kapaliny a pevné látky. V elektrochemických experimentech je tvořena iontovou vrstvou, která vzniká v roztoku, aby přirozeně vyrovnala přebytek náboje elektrody: Kolem záporně nabitě elektrody se vytvoří vrstva kladných iontů a naopak, celkový náboj rozhraní je pak nulový.

Elektrická dvojvrstva má složitou strukturu složenou z několika vrstev (viz obrázek 2.2). Vrstva nejbližší povrchu elektrody, kde se nacházejí převážně adsorbované ionty, se nazývá vnitřní Helmholtzova vrstva (v obrázku 2.2 ohraničena křivkou H1). Další vrstvou je vnější Helmholtzova vrstva, v obrázku 2.2 ohraničena křivkou H2, která prochází středem rozpuštěných iontů přiblížených k povrchu na nejkratší možnou vzdálenost. Tyto dvě vrstvy jsou silně vázány k povrchu.

Za Helmholtzovou vrstvou se nachází difuzní vrstva, ve které dochází k difuzi částic v roztoku mezi Helmholtzovou vrstvou a objemem roztoku. Pohyb iontu je řízen podle směru gradientu potenciálu, reaktanty pravděpodobněji přecházejí do Helmholtzovy vrstvy a produkty objemu do roztoku. (viz obrázek 2.2b).



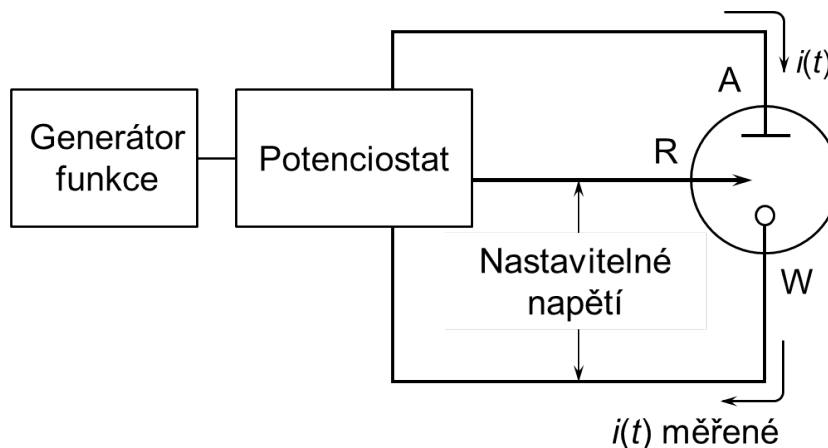
Obr. 2.2: **a)** Schematické znázornění elektrické dvojvrstvy, kationtů (oranžová) a molekul roztoku (modrá). H1 je křivka ohraničující vnitřní Helmholtzovu vrstvu, H2 ohraničuje vnější Helmholtzovu vrstvu, za níž se nachází difuzní vrstva. **b)** Graf znázorňující průběh potenciálu elektrickou dvojvrstvou, pro Helmholtzovu vrstvu je pokles lineární, pro difuzní vrstvu klesá exponenciálně.

Potenciostat

Potenciostat je zařízení umožňující přesnou kontrolu napětí a přesné vyčítání proudu mezi elektrodami. Je vhodný pro experimenty analytické elektrochemie, kde se používá zejména pro analýzu reakčních mechanismů redoxních reakcí.

Potenciostat je připojen k elektrochemické cele, kde umožňuje ovládání dvoelektrodového a tříelektrodového systému, které nyní popíšeme. Pracovní elektroda (W, z anglického Working electrode) je hlavní elektrodou celého systému, právě na ní probíhá zkoumaná reakce. Mezi pracovní a referenční (R, z anglického Reference electrode) elektrodu je přikládán potenciál a je měřen proud procházející pracovní elektrodou (schéma obvodu na obrázku 2.3). Vůči referenční elektrodě je měřen potenciál pracovní elektrody, proto se vyrábí z materiálů s konstantním elektrochemickým potenciálem, například ze stříbra a jeho chloridu nebo z chloridu rtuťného. Tento dvou elektrodový systém může být doplněn o pomocnou elektrodu (A, z anglického auxiliary electrode). Pokud je pracovní elektroda anoda, pomocná elektroda tvoří katodu a naopak. Pomocná elektroda se vyrábí s inertního kovu například platiny a měla by mít mnohonásobně větší povrch než elektroda pracovní, což zajišťuje, že reakce probíhající na pomocné elektrodě nelimitují reakce pracovní elektrody. Pokud použijeme tříelektrodový systém, protéká měřený proud pouze mezi pracovní

a pomocnou elektrodou. Systém je tedy více stabilní, protože umožňuje měření potenciálu pracovní elektrody vzhledem k referenční, aniž by stabilita měření byla ovlivněna proudem procházejícím referenční elektrodou.



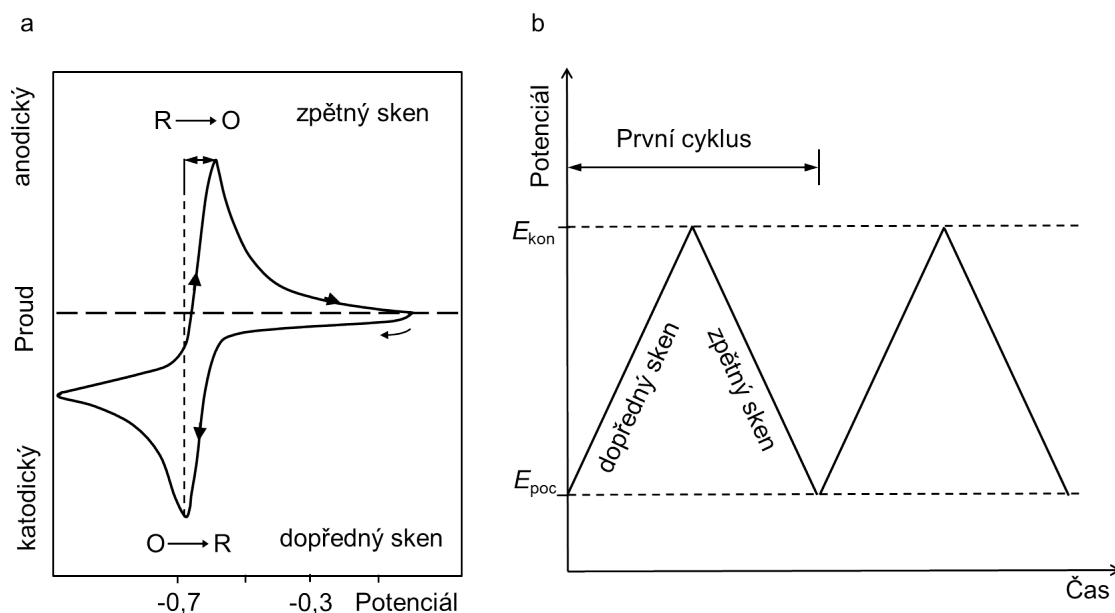
Obr. 2.3: Schéma obvodu tříelektrodevého systému měřeného potenciostatem, W značí pracovní elektrodu, R referenční a A pomocnou.

2.2 Cyklická voltametrie

Základem všech technik s nastavitelným potenciálem je měření odezvy proudu na nastavený potenciál. Existuje mnoho tvarů průběhu potenciálu, který lze nastavit na pracovní elektrodě, například potenciálové schody, pulsní průběh, sinusový průběh a různé jejich kombinace. Cyklická voltametrie, při které je potenciál měněn lineárně, je jednou z nejpoužívanějších metod pro získání kvalitativních informací o elektrochemických reakcích. Výsledky cyklické voltametrie mohou rychle poskytnout informace o redoxních procesech.

Při měření je lineárně měněn potenciál na pracovní elektrodě, který má trojúhelníkový tvar pro jeden cyklus. V závislosti na druhu měření může být měřen jeden nebo více cyklů, (viz obrázek 2.4b). V průběhu přikládání napětí je měřen protékající proud, a tak je získána závislost proudu na celém rozsahu přikládaného napětí. Vzniklá křivka této závislosti je komplikovaná a je závislá na řadě fyzikálních a chemických parametrů. Obrázek 2.4a znázorňuje průběh této křivky v jednom z nejjednodušších případů, při vratné redoxní reakci v průběhu jednoho cyklu. Skenovat začneme směrem do záporných hodnot potenciálů, na začátku experimentu byla v roztoku přítomna pouze oxidovaná forma O, která začne být redukována při hodnotě E^o (standardní redoxní potenciál) [23], která je charakteristikou redoxní reakce. Katodový proud začne růst až dosáhne píku, z důvodu vyčerpání reaktantů

z difúzní vrstvy se velikost protékajícího proudu začne snižovat. Poté, kdy je proskenována oblast redukce nastává druhá polovina cyklu a potenciál je procházen zpětně. Při zpětném skenování se R molekuly znovu oxidují na O a dochází zde ke vzniku anodového píku. Katodový a anodový pík jsou charakteristické pro měření cyklické voltametrie. Poměr jejich velikostí pro vratnou redoxní reakci je roven 1 a z jejich pozice vůči sobě lze určit standardní redoxní potenciál reakce E^o , který leží ve středu mezi nimi.



Obr. 2.4: **a)** Průběh cyklické voltametrie pro vratnou redoxní reakci. Graf zobrazuje změnu toku proudu v závislosti na lineárně se měnícím potenciálu. Poměr velikostí píků pro vratnou redoxní reakci roven 1. Standardní redoxní potenciál E^o je nachází ve středu mezi píky. **b)** Graf znázorňující lineární závislost potenciálu na čase pro cyklickou voltametrii. Převzato a upraveno [23].

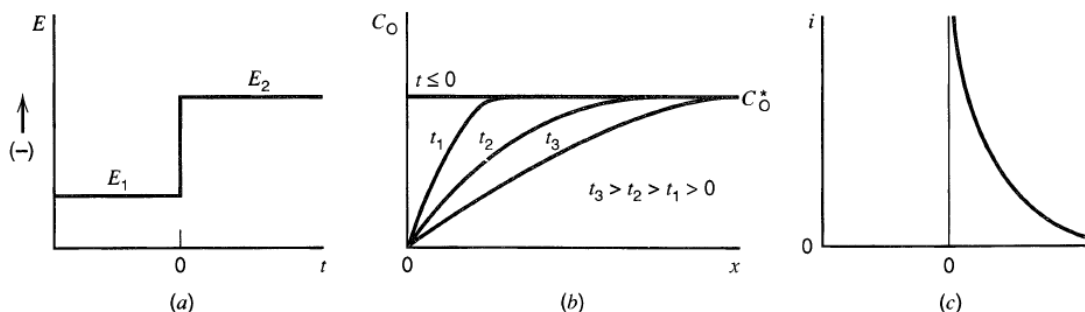
2.3 Chronoamperometrie

Při chronoamperometrii je nastavován konstantní nebo schodový potenciál pracovní elektrody (viz obrázek 1.12a). Průběh proudu při konstantním potenciálu je měřen od okamžiku, kdy ještě nenastaly žádné faradaické reakce, až do doby kdy je povrchová koncentrace elektroaktivních částic rovna nule, v systému se tedy opět ustávní dynamická rovnováha.

Pro popis chronoamperometrického měření uvažujme experiment, při kterém probíhá redukce oxidovaného reaktantu (Ox) na jeho redukovanou formu (Red).

Je přiložen potenciál, který odpovídá kompletní redukci Ox. Na začátku reakce tedy elektrolyt obsahuje pouze Ox, je vytvořen gradient koncentrace kolem povrchu elektrody a redukce probíhá, dokud není koncentrace Ox nulová. Oblast roztoku, kde jsou částice Ox vyčerpány se nazývá difuzní vrstva. Ve směru od elektrody je gradient koncentrace strmý, potom se začne snižovat až se začne blížit nule v objemu roztoku (viz obrázek 2.5b). Podle prvního Fickova zákona (viz [23]) je rychlost difuze (tok) úměrná gradientu koncentrace. Potom elektrický proud musí být také úměrný tomuto toku a lze tedy získat vztah závislosti proudu na čase (viz obrázek 1.12c), který popsán Cottrellovou rovnicí [23]

$$i(t) \approx t^{-\frac{1}{2}}. \quad (2.4)$$



Obr. 2.5: (a) Tvar potenciálu v krokovém experimentu, kde částice O je stabilní při potenciálu E_1 , ale při potenciálu E_2 je redukována, rychlost reakce je limitována rychlostí difuzního toku. (b) Profily křivky koncentrace v různých časech po začátku experimentu (c) Velikost proudu v závislosti na čase. Převzato z [26].

Chronoampermetrie se často používá k měření difuzního koeficientu elektroaktivních molekul nebo povrchu pracovní elektrody [25]. Chronoampermetrie je také vhodná ke studování procesů probíhajících na elektrodách, jak bude dále ukázáno při zkoumání fotoaktivních elektrod.

2.4 Fotochemie polovodičů

Při interakci elektrody s elektromagnetickou vlnou dochází za vhodných podmínek ke vzniku fotoproudu, který závisí na vlnové délce použitého světla, na potenciálu elektrody a složení roztoku. Z naměřených hodnot fotoproudu pak lze zjistit informace o původu jeho vzniku. Fotoelektrochemie se zabývá porozuměním procesů probíhajících na rozhraní elektrody a roztoku z informací získaných ve formě fotoproudu. Vznik fotoproudu je metodou převodu světelné energie do elektrické

a chemické. Jeho výzkum nabízí možnost nalezení nových aplikací (viz kapitola 1.2). Protože se pro tento výzkum často používají polovodičové elektrody, popíšeme nyní jejich strukturu a vlastnosti na rozhraní s roztokem. Vycházejme z modelu, ve kterém se volné elektrony pohybují na pozadí kladných jader. Dochází k překryvu zaplněných i nezaplněných orbitalů atomů, a tak ke vzniku molekulárních orbitalů. Zaplněné orbitály tvoří valenční pás a nezaplněné vodivostní. Tyto dva pásy mohou být odděleny zakázaným pásem, jehož velikost určuje vlastnosti látek.

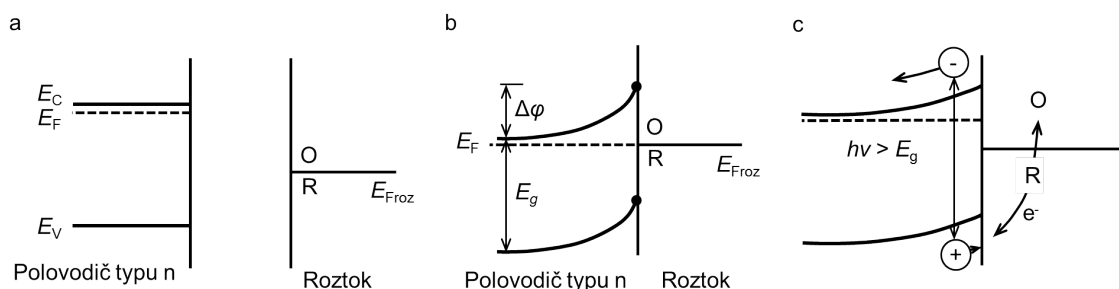
Pokud je tento pás velmi malý nebo se valenční pás a vodivostní překrývají, je materiál dobrým vodičem elektrického proudu. Za těchto podmínek existují zaplněné a prázdné stavy s prakticky stejnou energií, proto se elektrony mohou pohybovat s malou aktivací energií. Proti tomu elektrony nacházející se v úplně zaplněném stavu, který nemá v blízkosti prázdné stavy, se nemohou podílet na elektrické vodivosti.

Pro větší velikost zakázaného pásu (okolo 1 eV) je valenční pás téměř zaplněn a vodivostní pás je téměř prázdný. Vodivost může být způsobena například teplotní excitací elektronů valenčního pásu do vodivostního za zvýšené teploty (při pokojové teplotě však tepelná energie k excitaci elektronů není dostatečná). Elektrony ve vodivostním pásu a díry ve valenčním mohou pocházet také z příměsových atomů v mřížce polovodiče. Například atom arsenu se chová jako dárce elektronů, pokud se nachází jako příměs v křemíkovém krystalu, a zvyšuje tak Fermiho hladinu téměř až k okraji vodivostního pásu. Při pokojové teplotě je většina příměsových atomů ionizována, každý z nich poskytuje volný elektron, který na nich zanechává kladný náboj. Tímto způsobem vzniká v polovodiči elektronová vodivost, vůči níž je vodivost děr zanedbatelná, a takto dopovaný polovodič se nazývá polovodič typu n. Obdobně pokud je přidán do polovodiče atom, který funguje jako příjemce elektronů, dochází k zvýšení vodivosti děr oproti elektronové vodivosti a tento polovodič je pak označován jako polovodič typu p.

Důležitou roli při popisu polovodičových elektrod hraje definice Fermiho meze jako energie, kde je pravděpodobnost zaplnění elektronem rovna jedné polovině. Pro vlastní polovodiče při pokojové teplotě leží Fermiho mez uprostřed zakázaného pásu. Na rozdíl od kovů, kde zaplněné a nezaplněné stavy leží v okolí Fermiho meze, ve vlastních polovodičích se zde nevyskytují ani zaplněné, ani nezaplněné stavy. Pro dopované polovodiče závisí hodnota Fermiho meze na dopantech. Pro polovodiče typu n je Fermiho mez v blízkosti vodivostního pásu, pro typ p je poblíž valenčního pásu. Úroveň Fermiho meze je ovlivněna dalšími faktory. Elektrické vlastnosti polovodičových elektrod jsou proměnné v závislosti na roztoku. Uvažujme rozhraní polovodiče typu n a roztoku obsahujícího redoxní pár. Je-li polovodič uveden do kontaktu s roztokem, dochází mezi nimi k ustanovení elektrostatické rovnováhy, což nastává při vyrovnání Fermiho mezí za pomoci transportu elektronů rozhraním. V případě

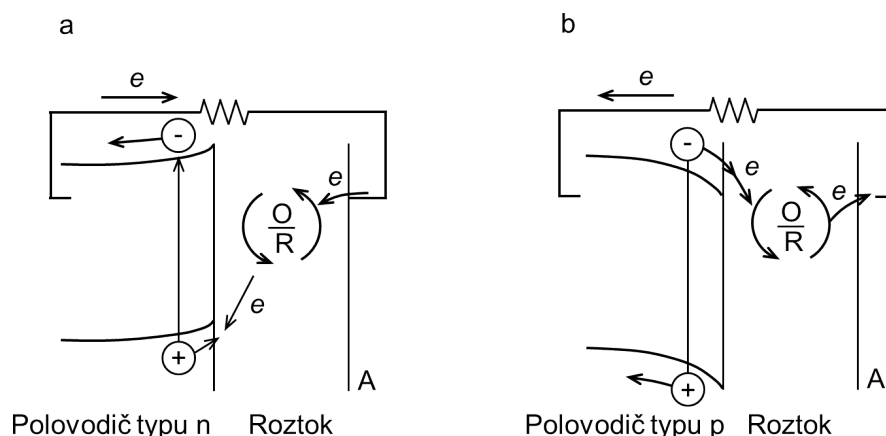
uvedeném na obrázku 2.6 je Fermiho mez polovodiče nad Fermiho mezí roztoku, elektrony tedy potečou z polovodiče do roztoku. Nadbytek elektronů v polovodiči nezůstane na povrchu, jak by tomu bylo u kovu, ale je rozprostřen v tzv. oblasti prostorového náboje. Toto rozdělení je podobné jako u difúzní dvojvrstvy vznikající v roztoku. Výsledné elektrické pole v oblasti prostorového náboje ovlivňuje lokální energii elektronů. Proto jsou energie pásů v této oblasti rozdílné od energií v objemu polovodiče.

Pozice pásů polovodiče na rozhraní se nemění, změna potenciálu mezi objemem polovodiče a roztokem se nachází v oblasti prostorového náboje. V této oblasti dochází k rovnání pásů od rozhraní směrem do objemu polovodiče (viz obrázek 2.6 b). Tomuto jevu se říká ohýbání pásů. V případě, že je Fermiho mez vyšší u polovodiče než u roztoku, pásy se ohýbají nahoru a naopak. Proto se přebytek elektronů v oblasti prostorového náboje přesune do objemu polovodiče ve směru elektrického pole a přebytek děr se v oblasti prostorového náboje se přesune k povrchu. Při určitém potenciálu nedochází k hromadění náboje, není zde elektrické pole ani oblast prostorového náboje a tak za těchto podmínek nedochází k ohýbání pásů. Proto se tento potenciál nazývá potenciálem rovných pásů.



Obr. 2.6: Rozhraní polovodiče typu n a roztoku obsahujícího redoxní pár ve tmě. **a)** Znázornění rozhraní před uvedením do kontaktu ve tmě. **b)** Ustavení elektrostatické rovnováhy po uvedení do kontaktu. **c)** Rozhraní při osvětlení.

Transport elektronů rozhraním polovodiče a elektrolytu je ovlivněn hustotou nosičů náboje, elektronů a děr. Závislost toku proudu na napětí je značně rozdílná pro polovodiče v porovnání s kovy. Elektronový transport, který probíhá mezi polovodičovou elektrodou a reaktanty s energií v zakázaném pásu polovodiče, je ve tmě zprostředkován majoritními nosiči. Proto polovodič typu n může zprostředkovávat redukci, ale oxidaci ne. Ve vodivostním pásu polovodiče jsou volné elektrony vhodné k redukci reaktantů roztoku, ale jen málo děr schopných přijmout elektron, a tak reaktant oxidovat. Polovodič typu p naopak obsahuje převážně díry, které umožňují oxidaci částic roztoku, redukce je minoritní.



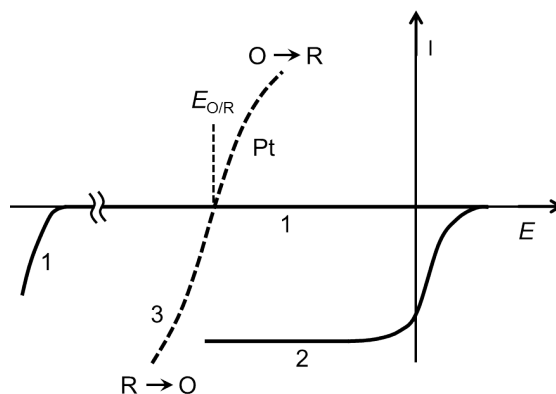
Obr. 2.7: Schématické zobrazení foto-voltanické celi, šipkami je zobrazen tok nosičů náboje a průběh redoxní reakce (O/R), který je na pomocné elektrodě A opačný k redoxní reakci na povrchu polovodiče **a)** polovodič typu n **b)** polovodič typu p.

Pokud je přiložen potenciál mezi polovodič a roztok, většina změn nastane v oblasti prostorového náboje polovodiče spíše než v Helmholtzově difuzní vrstvě roztoku (viz kapitola elektrická dvojvrstva). Pokud je přiloženo záporné napětí na rozhraní polovodiče typu n a roztoku, dochází k nahromadění náboje a polovodič se chová více jako kov. Podobně polovodič typu p začne mít při kladné hodnotě přiloženého napětí vlastnosti kovové elektrody.

Nyní se podívejme na situaci zobrazenou na obrázku 2.6, kde je rozhraní tvořeno polovodičem typu n a roztokem obsahujícím redoxní pár. Oblast prostorového náboje zasahuje mezi 5 a 200 nm od rozhraní s roztokem do objemu polovodiče [26]. Směr elektrického pole je takový, že vzniklé díry v oblasti prostorového náboje se pohybují směrem k povrchu a elektrony do objemu polovodiče (ve směru klesající intenzity). Při ozáření rozhraní světlem o energii vyšší než energie zakázaného pásu E_g je foton absorbován a vytvoří pár horkých nosičů náboje, elektron a díra. Nosiče náboje se začnou pohybovat polovodičem, díry putují k rozhraní, kde mohou být využity k oxidaci částic, elektrony procházejí objemem vzorku do připojeného obvodu ve směru klesajícího potenciálu. Ozářením elektrody z polovodiče typu n světlem o vhodné energii tedy dochází k foto-oxidaci a vzniku proudu.

Fotochemické experimenty se provádějí v foto-elektrochemické cele, která se skládá z polovodičové elektrody a vhodné pomocné elektrody. Jednou z možností je foto-voltanická cela 2.7, kde reakce nastávající na pomocné elektrodě je opačná k redoxní reakci na povrchu polovodiče.

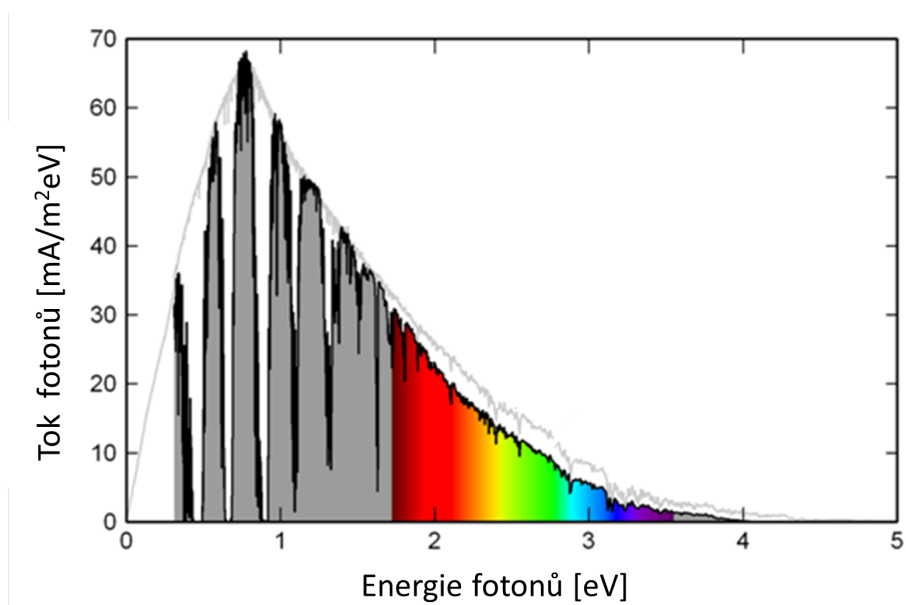
Je zajímavé porovnat závislosti proudu na potenciálu pro experiment ve tmě s experimentem při osvitě (viz graf 2.8 pro případ polovodiče typu n a roztoku



Obr. 2.8: Graf závislosti potenciálu na proudu pro polovodič typu n a roztok obsahující redoxní pár. Křivka 1 znázorňuje tento průběh ve tmě, křivka 2 při ozáření světlem o vhodné vlnové délce. Křivka 3 znázorňuje stejné pro platinovou elektrodu. Převzato a upraveno [26].

obsahující redoxní pár). Ve tmě (křivka 1) při zvyšování potenciálu do kladných hodnot neteče v podstatě žádný proud, protože je v polovodiči jen málo děr, které jsou schopné přijmout elektron pocházející z oxidace reaktantu. Při osvětlení (křivka 2) foto-proud teče dokud je potenciál elektrody vyšší než potenciál rovinných pásů E_{fb} , tedy do doby kdy je možné oddělit pár nosičů náboje. Na polovodičových elektrodách dochází k fotoexcitaci při nižších potenciálech než pro elektrodu z ušlechtilého kovu (křivka 3), takto energie světla umožňuje oxidaci.

Aby světlo mohlo způsobit fotoreakci na polovodičové elektrodě, musí být jeho energie vyšší než je energie zakázaného pásu, při nižší energii není světlo absorbováno. Proto lze z grafu závislosti fotoproudu na vlnové délce světla určit velikost zakázaného pásu. Například polovodičový materiál TiO_2 má zakázaný pás okolo 3 eV, takže jen malou část viditelného světla lze efektivně použít pro fotovoltanické aplikace nebo k fotochemii (viz sluneční spektrum na obrázku 2.9). Proto je vhodné hledat způsoby, kterými by bylo možné využití slunečního světla zefektivnit. Jednou z možností jako toho dosáhnout je výroba fotoaktivních elektrod s využitím plazmonicky aktivních zlatých nanočástic, které jsou schopné absorbovat světlo ve viditelné oblasti. Absorpcí může vzniknout pár horkých nosičů náboje, elektron-díra. Horký elektron pak může překonat Schottkyho bariéru na rozhraní kovu a polovodiče, a tak se podílet na fotoproudu nebo chemických reakcích.



Obr. 2.9: Solární spektrum slunce vyznačeno šedou čarou, černou čarou je zobrazeno solární spektrum naměřené na povrchu Země, Barevně je vyznačena oblast viditelného světla. Převzato z [27].

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V posledních desetiletích byl učiněn obrovský pokrok ve výrobě nanostruktur, které našly jedno z využití v analytické elektrochemii při výrobě elektrod specifických vlastností. Je možné vytvořit elektrody pokryté fotoaktivními nanočásticemi, které jsou schopné absorbovat elektromagnetickou vlnu za následné excitace horkých nosičů náboje, elektronů a děr. Ty se mohou podílet na redoxních reakcích probíhajících na těchto elektrodách.

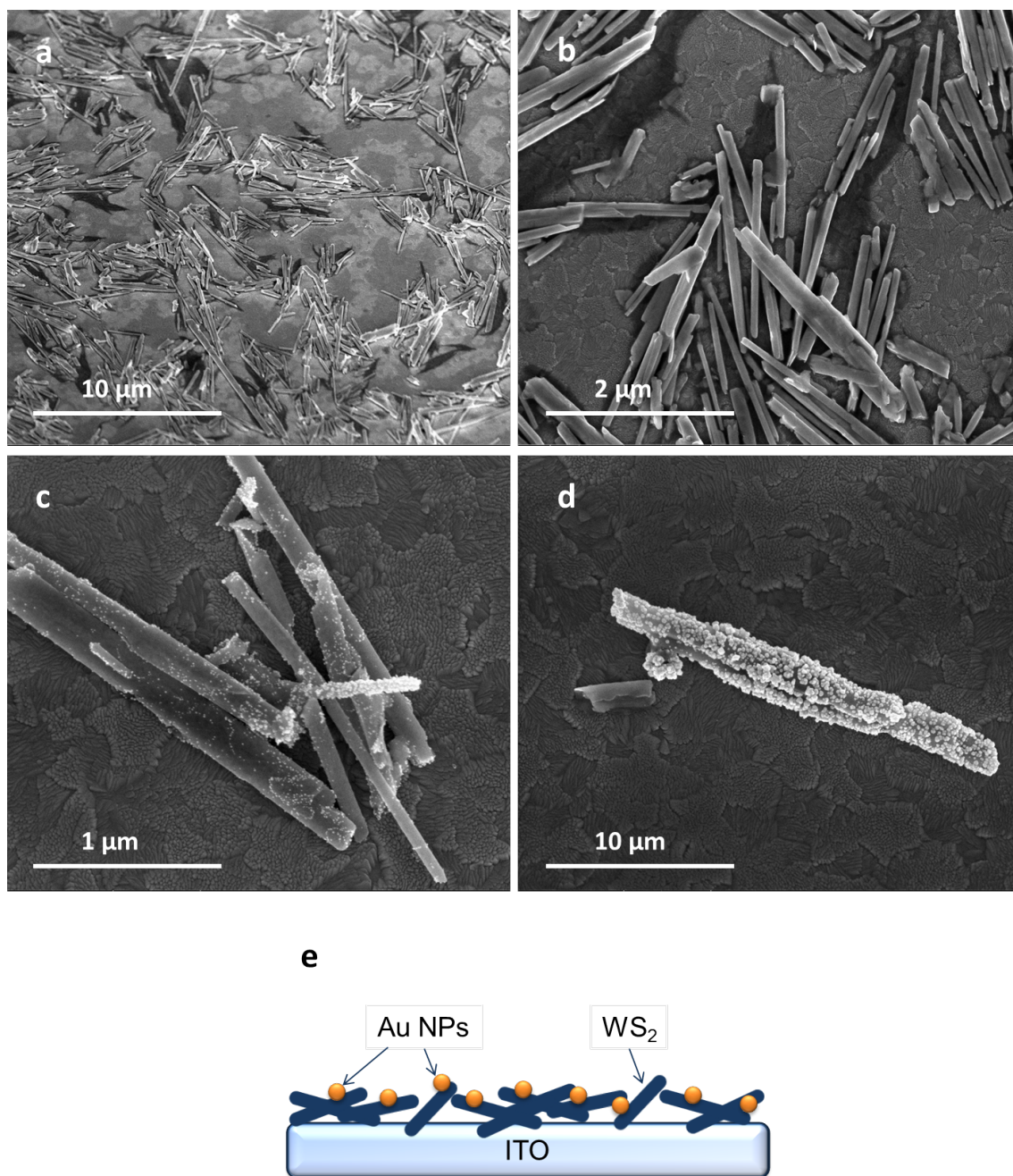
V experimentální části se tedy budeme zabývat experimenty odhalujícími, jak přítomnost zlatých nanočástic na nanotrůbkách ze sulfidu wolframičitého (WS_2) ovlivňuje průběh foto-elektrochemických reakcí. WS_2 patří do skupiny sulfidů přechodných kovů, podobně jako MoS_2 , MoSe_2 a WSe_2 . V nedávné době bylo ukázáno, že právě tyto sloučeniny by mohly být vhodné materiály pro elektrochemii [28] a fotokatalýzu [29]. V této práci je zkoumáno jak přítomnost WS_2 nanotrůbek mění vlastnosti průhledné elektrody připravené, z cínem dopovaného oxidu inditého (ITO) a dále jak tento experiment ovlivňuje přítomnost zlatých nanočástic na těchto nanotrůbkách. Takovéto elektrody při použití chronoamperometrie umožňují zkoumání fotochemických reakcí a vlivu vlnové délky a intenzity použitého laseru na jejich průběh.

3.1 Elektrody

Pro měření byl použit tříelektrodový systém. Jako referenční elektroda byla použita komerčně vyráběná Ag/AgCl elektroda (EDAQ, 3,4 M KCl), potenciály uvedené v této práci jsou vztaženy právě vůči této elektrodě. Jako pomocná elektroda sloužil platinový drátek. Pracovní elektrody, jejichž vlastnosti byly předmětem zkoumání, byly vyrobeny nanosením WS_2 nanotrůbek se zlatými nanočásticemi na povrch tenké vrstvy ITO. Příprava takovýchto elektrod bude nyní detailněji popsána.

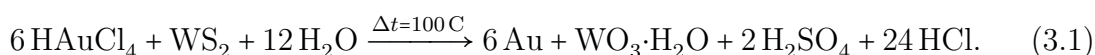
WS_2 nanotrůbky byly připravené reakcí prášku oxidů wolframu se sirovodíkem za vysoké teploty v reaktoru ve Weizmann Science Park v Izraeli skupinou Reshefa Tenneho [30]. Rozměry připravených nanotrůbek jsou v rozmezí 10 až 20 μm na délku s průměrem od 50 do 120 nm (viz obrázek 3.1).

U nanokompozitů na bázi uhlíkových a oxidových nanotrůbek je potřebné dosažení specifických podmínek pro vznik chemické vazby se zlatými nanočásticemi [31]. Naproti tomu povrch nanostruktur tvořených vrstvami sulfidů přechodných kovů, jako WS_2 nebo MoS_2 , obsahuje vnější vrstvu atomů síry, které jsou vhodné ke vzniku relativně silné vazby s ušlechtilými kovy. Tato chemická vazba zvýší stabilitu nanokompozitu a měla by umožnit dobrý přenos náboje mezi nanočásticí a polovodičem.



Obr. 3.1: **a), b)** Povrch elektrody s nadeponovanými WS₂ nanotrulkami zobrazený pomocí elektronového mikroskopu **c), d)** opět obrázky z elektronového mikroskopu povrchu elektrod však pro případ kdy je WS₂ pokryto zlatými nanočásticemi **e)** schématické zobrazení elektrody: první vrstva je tvořená z ITO nanešeném na substrátu ze skla, na ní jsou deponovány WS₂ nanotrulky pokryté zlatými nanočásticemi.

K přípravě nanotrubelek WS₂ pokrytých zlatými nanočásticemi byla použita redukce zlata z roztoku na stěny nanotrubelek. Ukazuje se, že sulfidové vrstvy jsou mezi sebou jemně posunuty z důvodu tvaru konstrukce nanotrubelek, proto struktura nanotrubelek obsahuje různé defekty a dislokace. K redukci dochází především v těchto místech [31]. Na nanotrubky WS₂ s vrstvou síry lze pohlížet jako na slabou Lewisovu zásadu, trubky tedy mají tendenci reagovat se slabou Lewisovou kyselinou, kterou může být kyselina chlorozlatitá H₃AuCl₄. Růst zlatých nanočástic z kyseliny probíhá podle mechanismu, který je možné rozdělit na redukci AuCl₄⁻ a oxidaci WS₂

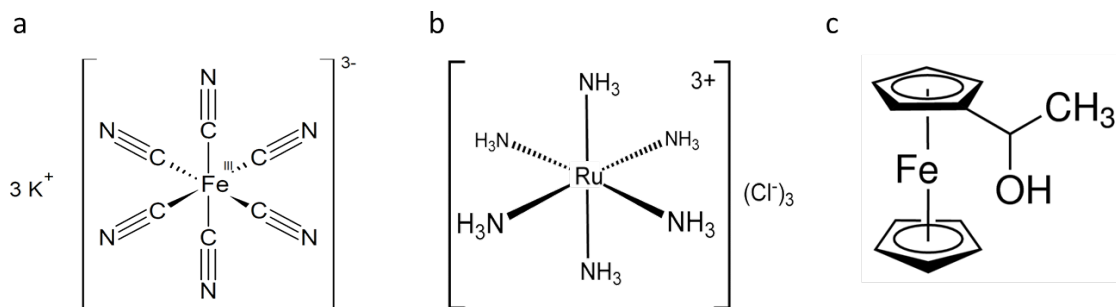


Hnací silou přenosu elektronů v této reakci je v rozdíl Fermiho hladin WS₂ a AuCl₄⁻ (s vysokým standardním redukčním potenciálem), proto tato reakce probíhá samovolně. Hustota pokrytí zlatých nanočástic a jejich velikost závisí na poměru molární koncentrace H₃AuCl₄ a WS₂. Měněním tohoto poměru lze dosáhnout nanočástic o velikosti v rozmezí 5-35 nm.

Takto připravené WS₂ nanotrubky pokryté zlatými nanočásticemi byly nanešeny na destičku z boro-aluminosilikátového skla pokrytou 140 nm vrstvou ITO od Delta technologies, jejíž plošný odpor je 5-15 Ω/□ (viz schéma na obrázku 3.1e). Před nanešením trubelek byl povrch ITO oplazmován v přístroji Diener Nano argonem a kyslíkem v poměru 4:1 při tlaku 0,4 mbar a výkonu 600 W.

3.2 Elektrolyt

Jako elektrolyt byl použit vodný roztok 0,1M KCl (při popisu experimentů značený KCl), do kterého byly přidávány různé redoxní komplexy (obsahuje alespoň jednu koordinačně-kovalentní vazbu). Často se jedná o sloučeniny přechodných kovů (centrální atom) s Lewisovými bázemi (ligandy). V experimentech byly zvoleny tři komplexní sloučeniny železa s šesti ligandy kyanidu (Fe), ruthenia s šesti ligandy amoniaku (Ru) a α-methylferrocenmethanol (Fc) (viz obrázek 3.2). Tyto komplexy tvoří redoxní systémy a hodnota jejich standardního redoxního potenciálu leží v rozsahu potenciálů, pro něž jsou procesy, probíhající na připravených elektrodách s ITO pokrytého WS₂ nanotrubkami se zlatými nanočásticemi, vratné. Tyto komplexy byly zvoleny také pro rozdílný náboj jejich komplexních iontů a rozdílnou citlivost na povrch elektrody, která určuje zda výměna elektronů při redoxních reakcích probíhá mechanismem vnitřní (pro Fe) nebo vnější sféry (pro Ru a Fc) [32].



Obr. 3.2: Komplexy: a) hexakynoželezitanu draselného, b) chloridu hexaaminruthenitého a c) α -methylferrocenmethanolu.

Byly připraveny následující roztoky:

Fe: 0,1M roztok KCl s 0,5 mM roztokem hexakynoželezitanu $K_3[Fe(CN)_6]$ a hexakynoželeznatanu draselného $K_4[Fe(CN)_6]$ v poměru 1:1, který v roztoku tvoří záporné komplexní ionty s oxidačním číslem 3-/4-. Standardní redoxní potenciál E^o této redoxní reakce je 180 mV vs Ag/AgCl (viz kapitola 2.1, Faradaické procesy) [33].

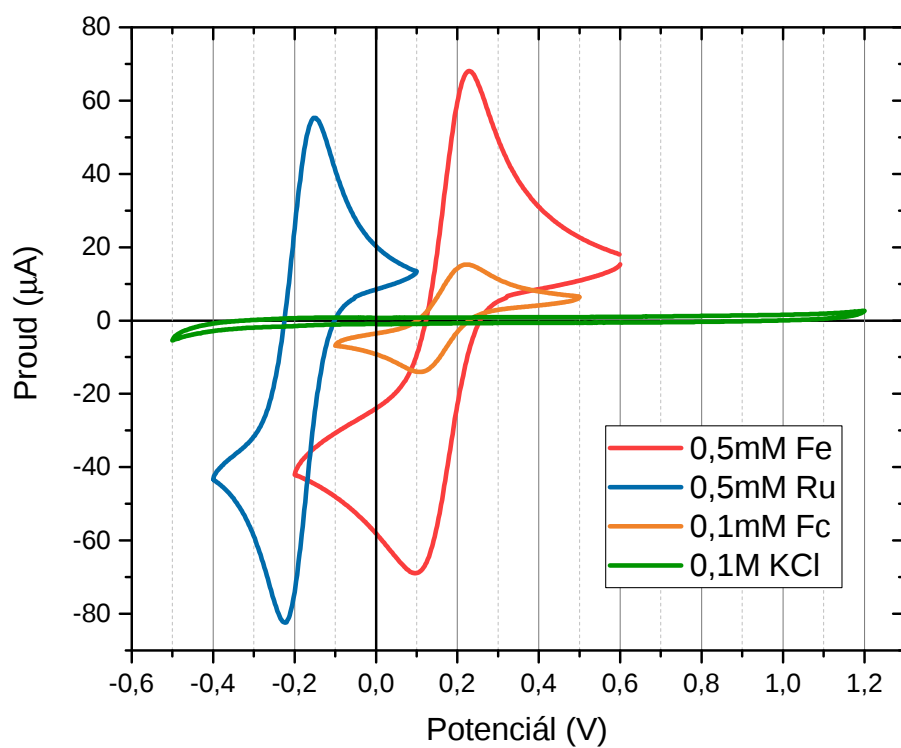
Ru: 0,1M roztok KCl s 0,5 mM roztokem chloridu hexaaminruthenitého $[Ru(NH_3)_6]Cl_2$ a hexaaminruthenitého $[Ru(NH_3)_6]Cl_3$ v poměru 1:1. V roztoku tvoří tyto komplexy kladné komplexní ionty s oxidačním číslem 3+/2+. Standardní redoxní potenciál E^o redoxní reakce přechodu mezi těmito komplexními ionty je -170 mV vs Ag/AgCl [33].

Fc: 0,1M roztok KCl s 0,1 mM roztokem α -methylferrocenmethanolu, který se v roztoku vyskytuje s oxidačním číslem +1/0. Standardní redoxní potenciál E^o je 190 mV [33].

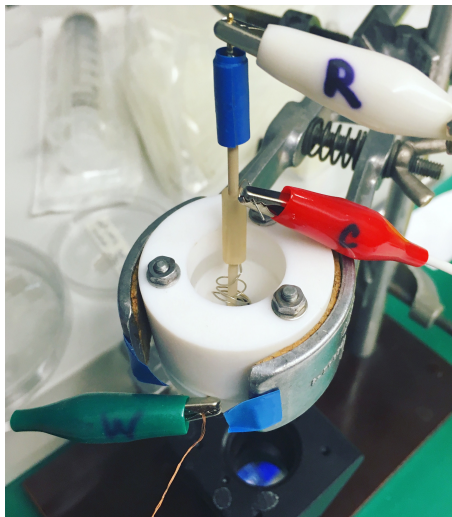
Cyklická voltametrie (viz kapitola 2.2) připravených roztoků je zobrazena v grafu 3.3. Lze z ní určit skutečné redoxní potenciály připravených elektrolytů, které se jen nepatrně liší od uvedených hodnot.

3.3 Elektrochemická cela

Elektrochemická cela se zapojenými elektrodami je vyfocena na obrázku 3.4. Pro ovládání tohoto systému byl použit potenciostat Chi760e od CH Instruments. Pro osvit pracovní elektrody byly používány dva lasery: Zelený laser s nastavitelnou intenzitou s vlnovou délkou 532 nm a s maximálním výkonem 25,3 mW a červený laser s vlnovou délkou 650 nm a s výkonem 90 mW. Z vlnové délky laserů lze určit hodnotu energie jejich fotonů pro zelený laser je rovná 1,9 eV a pro červený 2,3 eV.



Obr. 3.3: Graf cyklické voltametrie získaný pro elektrolyty obsahující komplexy železa Fe, ruthenia Ru a ferrocenu Fc a pro čistý roztok KCl na elektrodě z ITO. Z křivek voltametrie je patrné, že redoxní reakce jsou při těchto potenciálech vratné. Z polohy píků lze vyčíst standardní redoxní potenciály jednotlivých komplexů (viz kapitola Cyklická voltametrie).

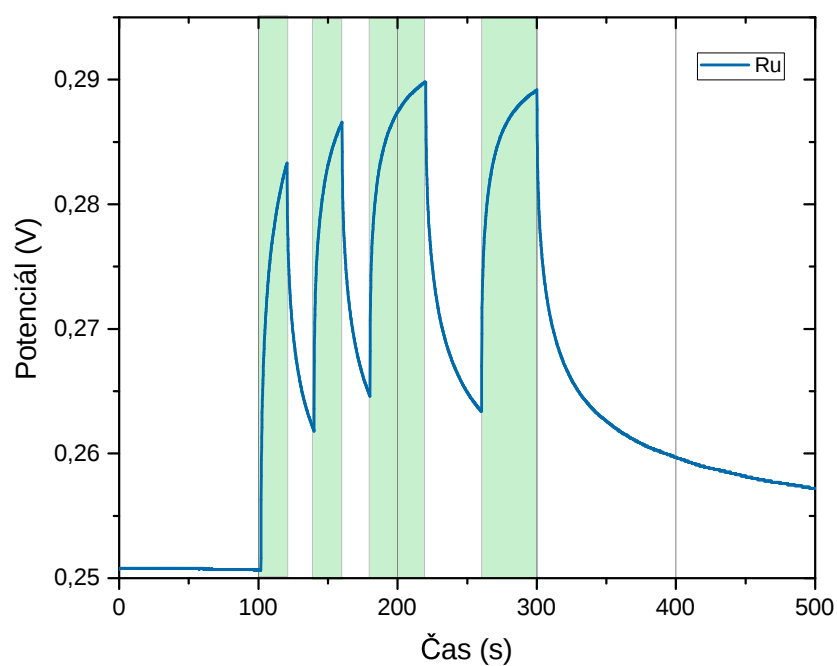


Obr. 3.4: Fotografie realizace elektrochemické cely používané při experimentech. Cela je složená z nádoby, na jejímž dně se nachází otvor, na který se umísťuje pracovní elektroda (W) aby mohlo dojít k jejímu osvitu laserem. Nádoba je vyplněna elektrolytem v kterém je umístěna pomocná (C) a referenční elektroda (R).

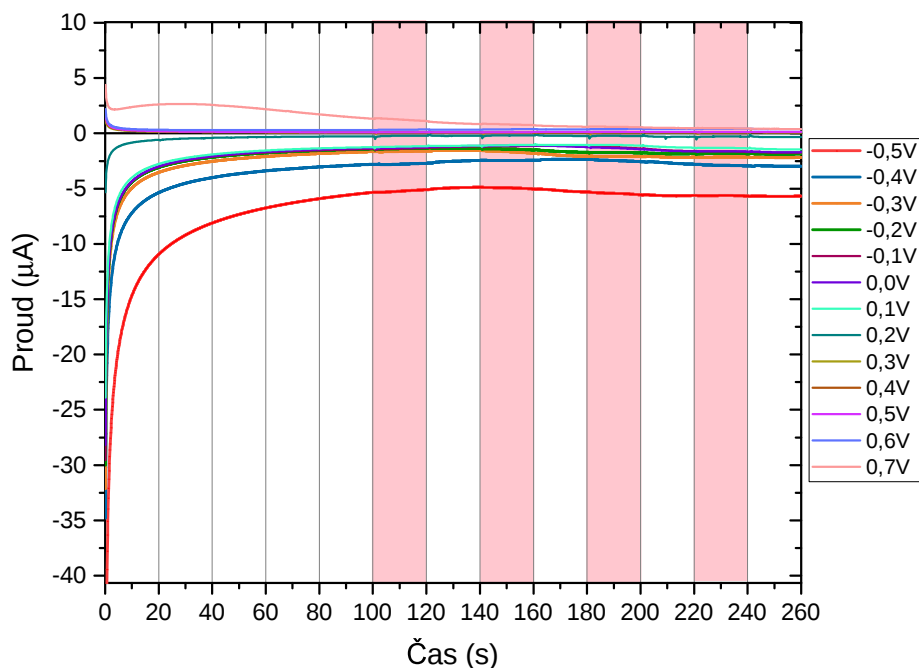
3.4 Postup měření

Před začátkem každého experimentu byla zkontrolována stabilita rovnovážného stavu měřením potenciálu nezatíženého obvodu (OCP, z anglického open circuit potential). Z tohoto měření byla také určena hodnota potenciálu rovnovážného stavu a byl zkoumán vliv osvitu na tuto rovnováhu. Na obrázku 3.5 jsou vyneseny naměřené hodnoty OCP pro systém s pracovní elektrodou tvořenou skleněnou destičkou s vrstvou ITO pokrytou WS_2 nanotrubicemi se zlatými nanočásticemi za použití Ru elektrolytu. OCP bylo v prvním 100 s měřeno za tmy, potom byl povrch elektrody vystaven dvakrát osvitu po dobu 20 s a dvakrát po 40 s (viz na obrázku 3.5 zeleně vyznačené intervaly). Z naměřených hodnot je patrné že za tmy je systém stabilní v rovnovážném stavu při hodnotě potenciálu přibližně 0,25 V. Při osvitu dochází k růstu potenciálu z důvodu akumulace náboje vzniklého fotoexcitací na elektrodách. Při ukončení osvitu se hodnota potenciálu začne navracet k původní hodnotě rovnovážného stavu.

Hlavní měřicí technikou pro analyzování odezvy elektrod na osvit laserem byla chronoamperometrie (viz kapitola 2.3). Potenciostatem bylo nastavováno konstantní napětí mezi pracovní a referenční elektrodou a byl měřen procházející proud mezi pracovní a pomocnou elektrodou. Jednotlivá měření trvala 260 s, po prvních 100 s se začal ozařovat povrch elektrod laserem ve čtyřech intervalech dlouhých 20 s, mezi jednotlivými intervaly byly 20 s mezery bez osvit. Pro každé měření bylo



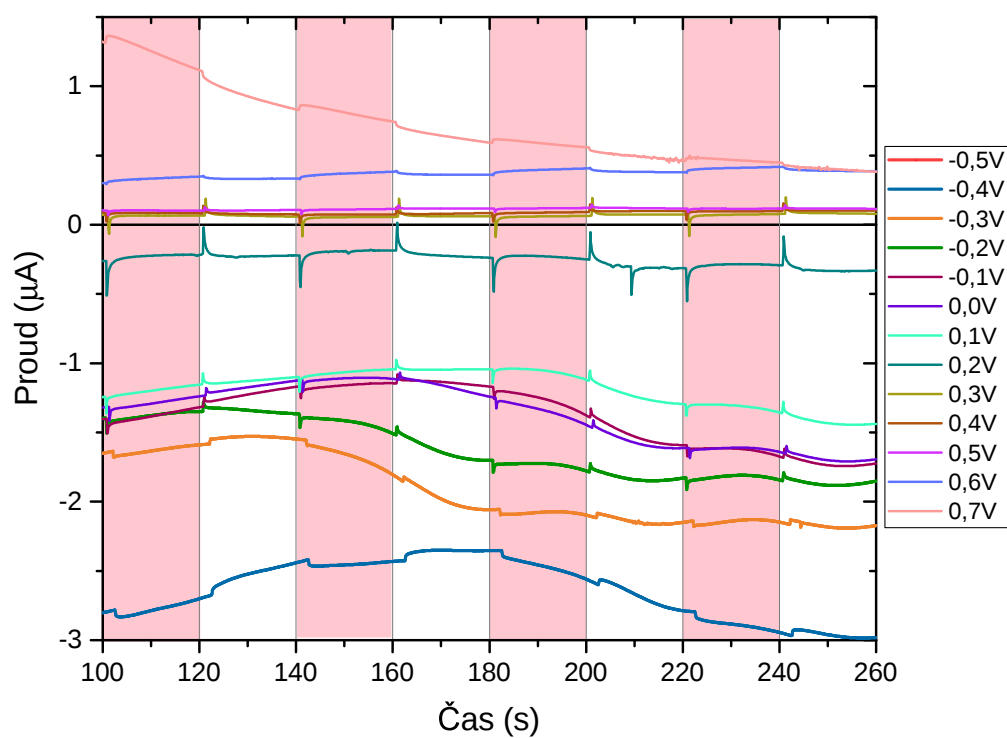
Obr. 3.5: Graf měření nezatíženého obvodu pro systém s pracovní elektrodou tvořenou skleněnou destičkou s vrstvou ITO pokrytou WS_2 nanotrúbkami se zlatými nanočásticemi za použití Ru elektrolytu. V prvních 100 s bylo měření prováděno za tmy, potom byl povrch elektrody vystaven dvakrát osvětlení po dobu 20 s a dvakrát po 40 s (3.5 zeleně vyznačené intervaly).



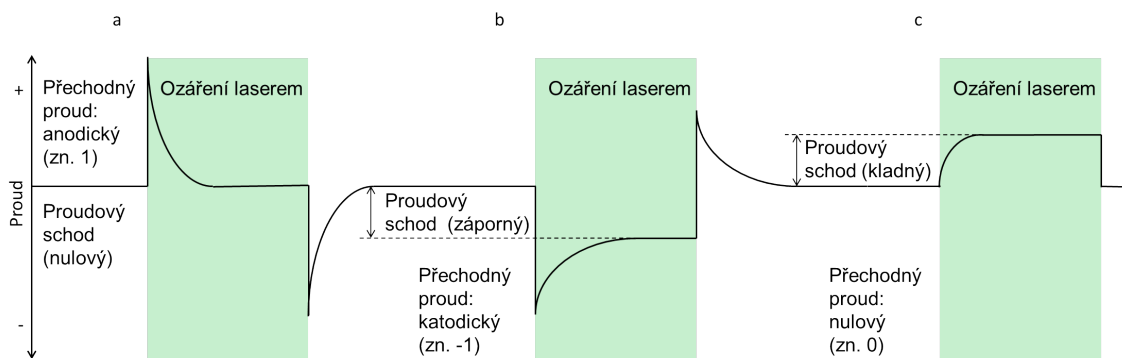
Obr. 3.6: Ukázka naměřených nezpracovaných dat experimentu, kdy byly použity elektrody ITO pokryté WS_2 nanotrúbkami se zlatými nanočásticemi. V červeně označených časových intervalech byl vzorek ozářen červeným laserem a jako elektrolyt byl použit roztok obsahující Fe.

navyšováno přiložené napětí o 0,1 V v rozmezí od -0,5 do 0,7 V. Takovéto měření je zobrazeno na obrázku 3.6, je patrné, že proud se v závislosti na čase vyvíjí podle vztahu daného Cottrellovou rovnicí (2.4), tedy exponenciálně blíží nule. Pro některé hodnoty přiloženého potenciálu však dochází k určitým anomáliím (lépe viditelné po přiblížení, viz obrázek 3.7, zvlnění křivek), v roztoku pravděpodobně dochází k transportu reaktantu nejenom difuzí, ale také prouděním (viz kapitola Reakční rychlost).

Odezvu na osvit laserem lze vyčíst až po detailnějším přiblížení (viz obrázek 3.7). Můžeme si všimnout, že v intervalech osvit má křivka závislosti proudu na čase různé tvary v závislosti na hodnotě udržovaného napětí. Pro vyhodnocování experimentu byl tedy zaveden systém, kdy byla zaznamenávána velikost proudového schodu (rozdíl proudu mezi tmou a osvitem v ustálenem stavu) a orientace přechodného proudu (viz obrázek 3.8). Z vyhodnocených dat byly vytvořeny grafy závislosti velikosti proudového schodu na změně potenciálu a tabulky s vlastnostmi přechodných proudů.



Obr. 3.7: Výřez grafu 3.6, zde je vidět jak se mění průběh proudu v závislosti na osvit (červené oblasti), tvar křivky závisí na přiloženém napětí. Z těchto a podobných měření pro další typy elektrod byly extrahovány parametry proudových schodů a přechodných proudů.



Obr. 3.8: Schématické znázornění proudových schodů a přechodných proudů pro různé tvary jejich průběhů k vysvětlení způsobu vyčítání dat. **a)** Proudový schod je roven nule, přechodový proud je anodicky orientován, v tabulce hodnot označujeme 1. **b)** Proudový schod nabývá záporné hodnoty, přechodový proud je katodicky orientován, přiřazujeme -1. **c)** Proudový schod je kladný a proudový přechod nulový.

Pro každý systém elektrod bylo prováděno zmíněné chonoampermetrické měření pro čtyři druhy elektrolytů: Čistého KCl, a tří roztoku KCl obsahujících jeden z komplexů: Fe, Fc, Ru (viz kapitola Elektrolyt).

3.5 Naměřená data

Pro pochopení mechanismu fotoreakcí na elektrodách z ITO s WS₂ nantrubkami pokrytými zlatými nanočásticemi je nejprve nezbytné zjistit jak reagují jednotlivé komponenty tohoto poměrně složitého systému. V prvních experimentech byla tedy použita pouze skleněná elektroda s vrstvou ITO a pro osvit zelený laser. Naměřená data proudového schodu pro tento experiment jsou vynesena do obrázku 3.9 a přechodový proud zaznamenán v tabulce 3.1.

V experimentu s elektrolytem obsahujícím pouze KCl dochází ke vzniku proudových schodů o velikosti desetin nA až do hodnoty potenciálu rovné 0,6 V, kde dochází k prudkému nárůstu schodů, s největší pravděpodobností způsobeného fotooxidací ITO. Tento jev výrazněji nastává také pro elektrolyt obsahující Ru. Dále při pohledu na průběhy křivek elektrolytu s komplexy si můžeme všimnout, že Ru při potenciálu -0,5 V tvoří anomální schod s kladnou hodnotou proudu, který se vyskytuje v oblasti redukce, jeho příčina se napodařila odhalit. V rozmezí potenciálů -0,4 až 0,4 jsou hodnoty potenciálových schodů pro všechny roztoky velmi nízké a mohou být důsledkem nejistoty měření, proto byl určen z velikosti šumu dostatečně vysoký odhad chyby 2 nA. Je nutno poznamenat, že nebyl proveden dostatečný

počet měření pro statistické určení chybových úseček. Z grafu tedy můžeme vyčíst, že nezanedbatelný schod nastává pro Ru při hodnotě potenciálu -0,2 V a pro Fe pro 0,2 V, obě hodnoty leží v blízkosti potenciálu rovnovážného stavu příslušného roztoku. Důsledek těchto schodů by mohl být v excitaci ITO laserem, která ale pravděpodobně nenastává, protože použitý zelený laser nemá dostatečnou energii fotonů (2,3 eV) k excitaci elektronů ITO nad jeho zakázaný pás s energií 3,5-4,3 eV [34]. Přechodný proud se objevuje pouze u Fe při hodnotách potenciálu 0,2 až 0,4 V a u Ru pro hodnotu potenciálu -0,4 V, tyto hodnoty přechodových proudů se opakují v následujících experimentech. Naměřené hodnoty proudových schodů a přechodných proudů pro systém obsahující pouze ITO tvoří pozadí následujících složitějších experimentů.

V dalším experimentu byla ITO elektroda pokryta WS₂ nanotrúbkami a pro osvit byl znovu použit zelený laser. Vyhodnocené hodnoty velikosti proudových schodů jsou vyneseny do grafu na obrázku 3.10 a přechodových proudů v tabulce 3.2.

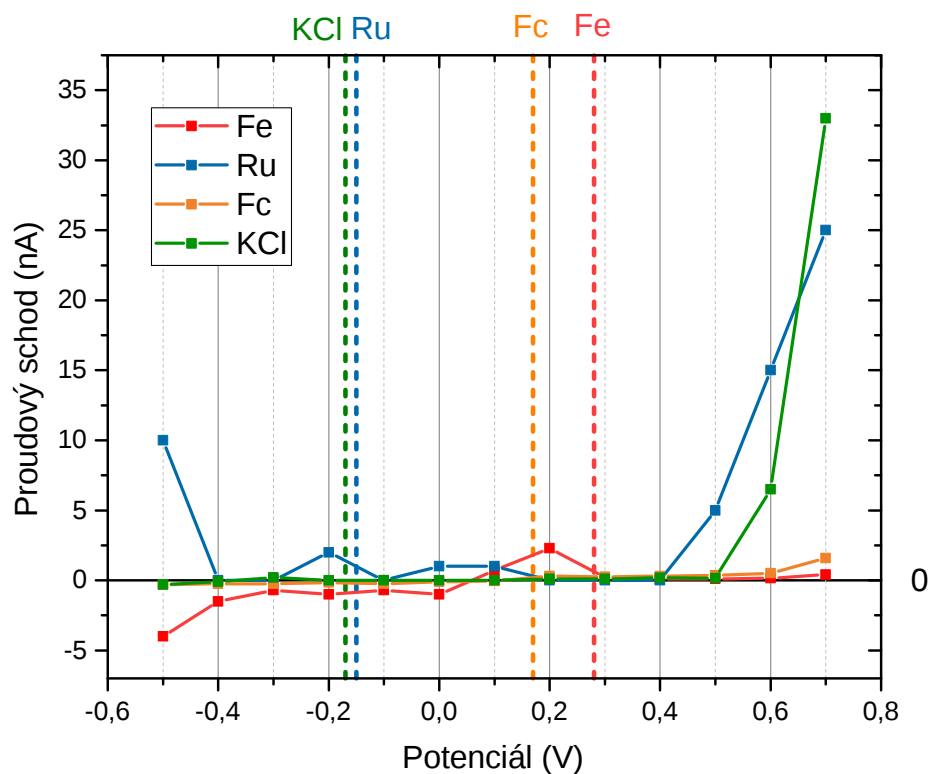
Pro Ru dochází ke vzniku dvou výraznějších proudových schodů: Při potenciálu -0,2 V dosahuje velikosti 25 nA a při -0,4 V 5 nA. K jejich vzniku mohlo dojít fotoexcitací WS₂, protože energie zeleného laseru je vyšší než jeho zakázaný pás (1,4 eV [35]). Dále dochází ke vzniku téměř zanedbatelného záporného píku pro roztok KCl při hodnotách potenciálu -0,4V. Dochází k zajímavým změnám ve tvarech přechodných proudů. K nenulovým přechodům, které se objevili u čistého ITO přibýly katodické přechodné proudy u KCl a Fc (červená pole v tabulce 3.2) a anodické pro Ru a Fc (zelená pole v tabulce 3.2).

Nyní přejdeme k hlavním experimentům, kde je pracovní ITO elektroda pokrytá WS₂ nanotrúbkami se zlatými nanočásticemi (viz obrázek 3.1). Pro osvit byl opět použit zelený laser. Graf hodnot naměřených proudových schodů je zobrazen na obrázku 3.11 a hodnoty přechodného proudu jsou zapsány v tabulce 3.3.

Znovu se objevily výrazné proudové schody u Ru, menší z nich je zde však záporně orientován. Nově dochází při záporných potenciálech ke vzniku záporných schodů pro roztok Fe a KCl a při potenciálu 0,2 záporného schodu pro Ru. Při pohledu na tabulku přechodných proudů si můžeme všimnout, že největší změna nastala v jejich orientaci u Ru, kde se objevují katodové přechody v rozsahu potenciálu -0,3 až 0,6 V, anodový zůstal pouze přechod pro hodnotu -0,4 V, který se vyskytoval už u elektrody s vrstvou pouze ITO. U většiny elektrolytů se vytvořil větší počet katodových přechodových proudů až na Fc, kde se v oblasti potenciálů -0,5 až -0,3 V vyskytovaly v předchozím experimentu anodové přechody a teď jsou nulové.

Pro porovnání vlivu vlnové délky laseru byl předchozí experiment zopakován s červeným laserem. Intenzity červeného a zeleného laseru však nejsou stejné, proto jsou data porovnatelná jen kvalitativně. Graf hodnot naměřených proudových schodů je zobrazen na obrázku 3.12 a hodnoty přechodného proudu jsou zapsány v ta-

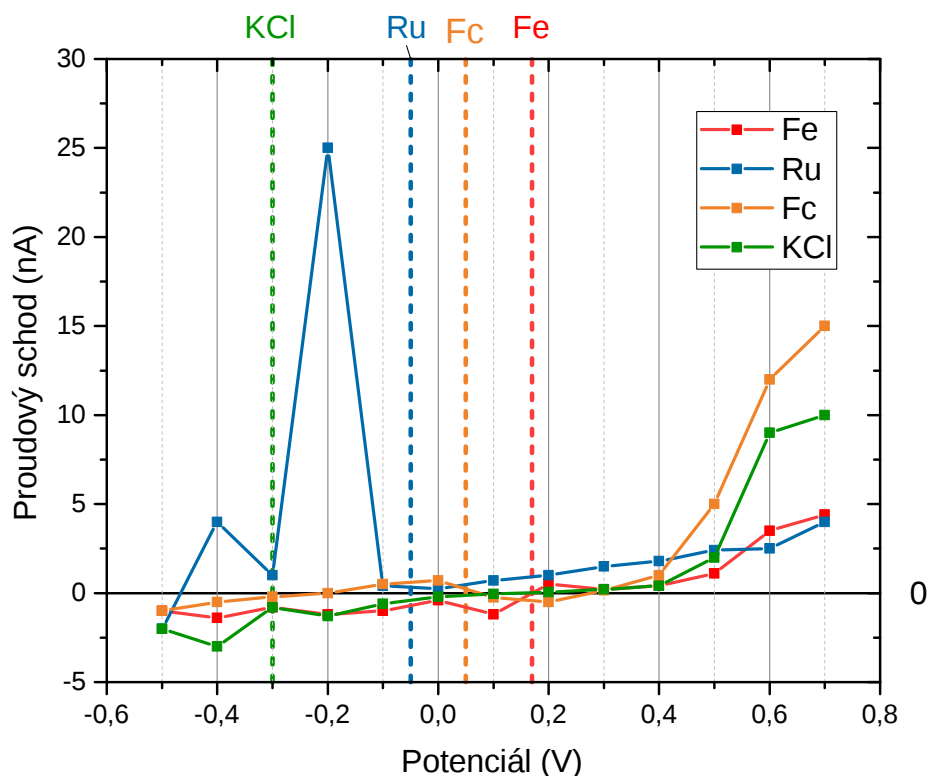
bulce 3.4. Pro záporné hodnoty potenciálu se objevují záporné proudové schody. K zajímavému unikátnímu jevu dochází pro hodnotu potenciálu 0,2 V, kde se objevuje kladný schod pro Fe a záporný pro Fc. Při pohledu na přechodová napětí Ru si můžeme povšimnout, že pro hodnotu potenciálu -0,4 V se poprvé neobjevil anodový přechod. Z čehož můžeme usoudit, že tento přechod souvisí s vlnovou délkou nebo velikostí intenzity použitého laseru.



Obr. 3.9: Graf velikosti proudového schodu v závislosti na potenciálu na pracovní elektrodě tvořené vrstvou **ITO**, pro osvit zeleným laserem za použití čtyř elektrolytů (Fe, Ru, Fc a KCl, viz kapitola 3.2). Do grafu jsou vyneseny hodnoty rovnovážného stavu jednotlivých systémů získané OCP měřením (svislé přerušované čáry).

Tab. 3.1: Hodnoty přechodného proudu zaznamenané podle konvence popsané v obrázku 3.8 pro elektrodu z **ITO** při osvitu zeleným laserem.

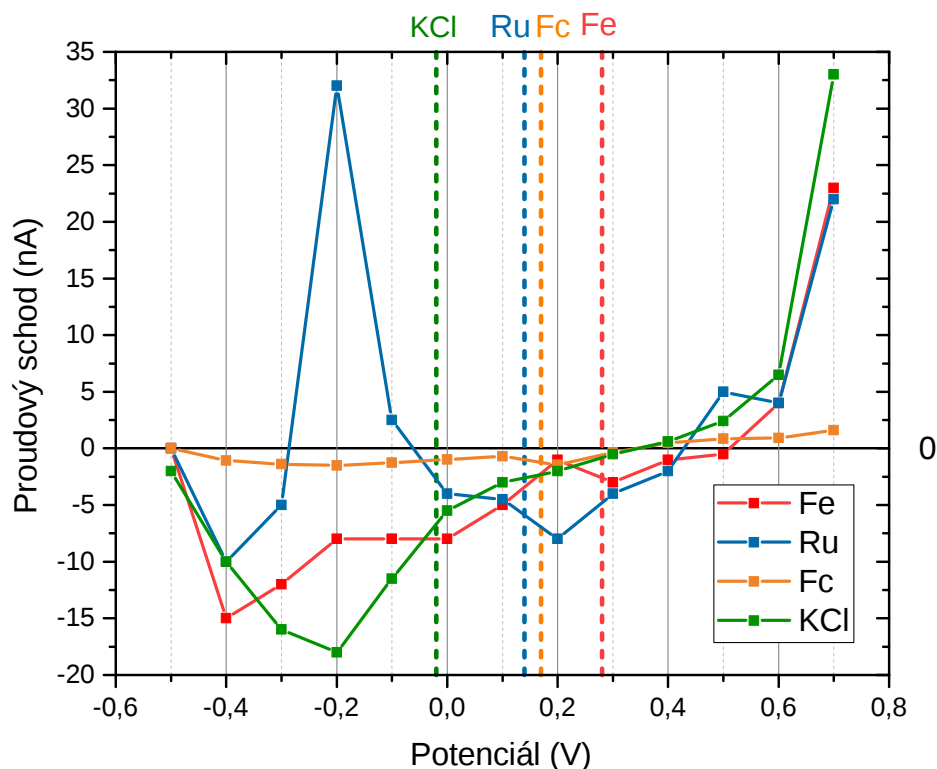
	-0,5	-0,4	-0,3	-0,2	-0,1	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7
Fe	0	0	0	0	0	0	0	-1	-1	-1	0	0	0
Ru	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Fc	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
KCl	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0



Obr. 3.10: Graf velikosti proudového schodu v závislosti na potenciálu na pracovní elektrodě tvořenou vrstvou **ITO** pokrytou **WS₂ nanotrúbkami**, pro osvit zeleným laserem za použití čtyř elektrolytů (Fe, Ru, Fc a KCl, viz kapitola 3.2). Do grafu jsou vyneseny hodnoty rovnovážného stavu jednotlivých systémů získané OCP měřením (svislé přerušované čáry).

Tab. 3.2: Hodnoty přechodného proudu zaznamenané podle konvence (viz obrázek 3.8), pro elektrodu z **ITO s WS₂ nanotrúbkami** při osvitu zeleným laserem.

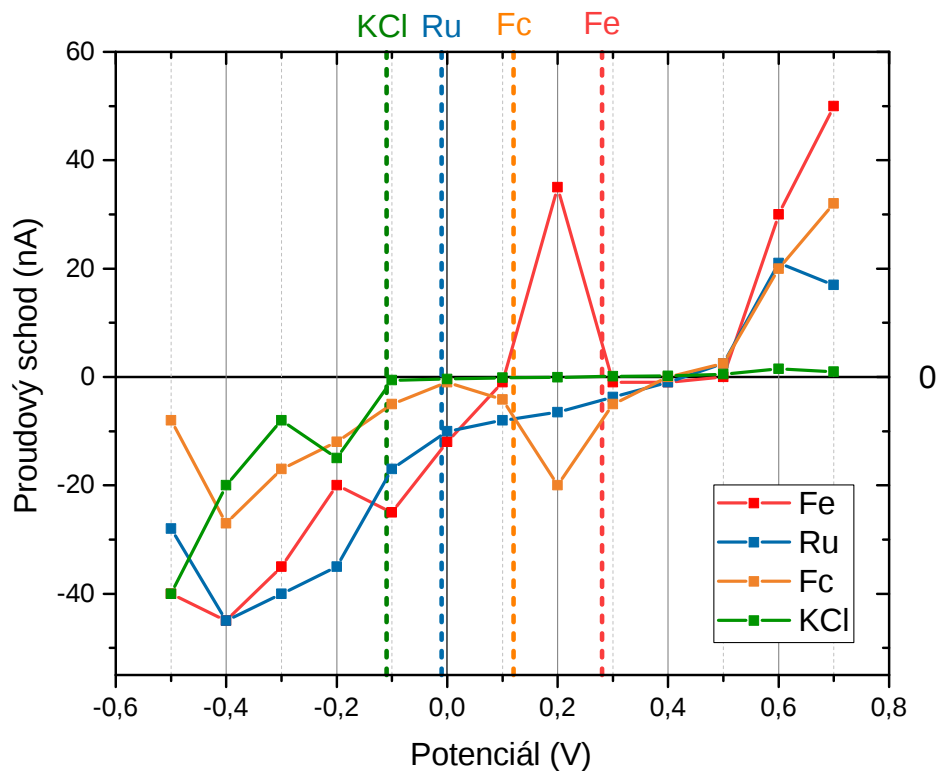
	-0,5	-0,4	-0,3	-0,2	-0,1	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7
Fe	0	0	0	0	0	0	0	-1	-1	-1	0	0	0
Ru	1	1	0	0	1	1	1	0	0	0	0	0	0
Fc	-1	-1	-1	0	1	1	-1	-1	-1	0	0	0	0
KCl	0	0	0	0	-1	-1	-1	-1	-1	-1	0	0	0



Obr. 3.11: Graf velikosti proudového schodu v závislosti na potenciálu na pracovní elektrodě tvořenou vrstvou **ITO** pokrytou **WS₂ nanotrúbkami se zlatými nanočásticemi**, pro osvit zeleným laserem za použití čtyř elektrolytů (Fe, Ru, Fc a KCl, viz kapitola 3.2). Do grafu jsou vyneseny hodnoty rovnovážného stavu jednotlivých systémů získané OCP měřením (svislé přerušované čáry).

Tab. 3.3: Hodnoty přechodného proudu zaznamenané podle konvence (viz obrázek 3.8), pro elektrodu z **ITO s WS₂ nanotrúbkami pokrytými zlatými nanočásticemi** při osvitu zeleným laserem.

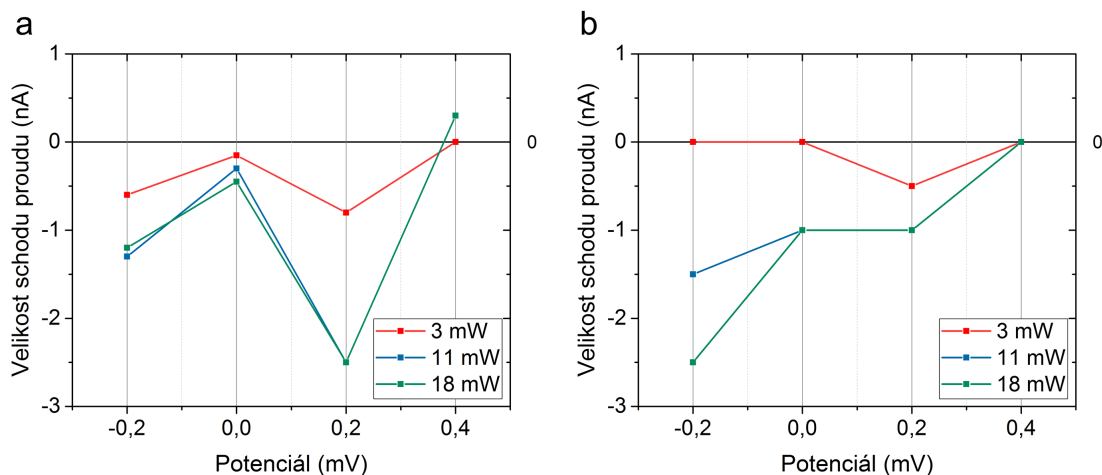
	-0,5	-0,4	-0,3	-0,2	-0,1	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7
Fe	0	0	0	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	0
Ru	0	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	0
Fc	0	0	0	0	-1	-1	-1	-1	-1	-1	0	0	0
KCl	1	0	0	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	0



Obr. 3.12: Graf velikosti proudového schodu v závislosti na potenciálu na pracovní elektrodě tvořenou vrstvou **ITO** pokrytou **WS₂** nanotrubičkami se zlatými **nanočásticemi**, pro osvit **červeným laserem** za použití čtyř elektrolytů (Fe, Ru, Fc a KCl, viz kapitola 3.2). Do grafu jsou vyneseny hodnoty rovnovážného stavu jednotlivých systémů získané OCP měřením (svislé přerušované čáry)

Tab. 3.4: Hodnoty přechodného proudu zaznamenané podle konvence (viz obrázek 3.8), pro elektrodu z **ITO** s **WS₂** nanotrubičkami pokrytými zlatými **nanočásticemi** při osvitu **červeným laserem**.

	-0,5	-0,4	-0,3	-0,2	-0,1	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7
Fe	0	0	0	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	0
Ru	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	0	0
Fc	0	0	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	0	0
KCl	0	0	0	0	-1	-1	-1	-1	-1	0	0	0	0



Obr. 3.13: Graf velikosti proudového schodu v závislosti na potenciálu na pracovní elektrodě tvořenou vrstvou ITO pokrytou WS_2 nanotrúbkami se zlatými nanočásticemi, pro osvit zeleným laserem o třech různých intenzitách pro dva elektrolyty **a)** Fc **b)** Fe.

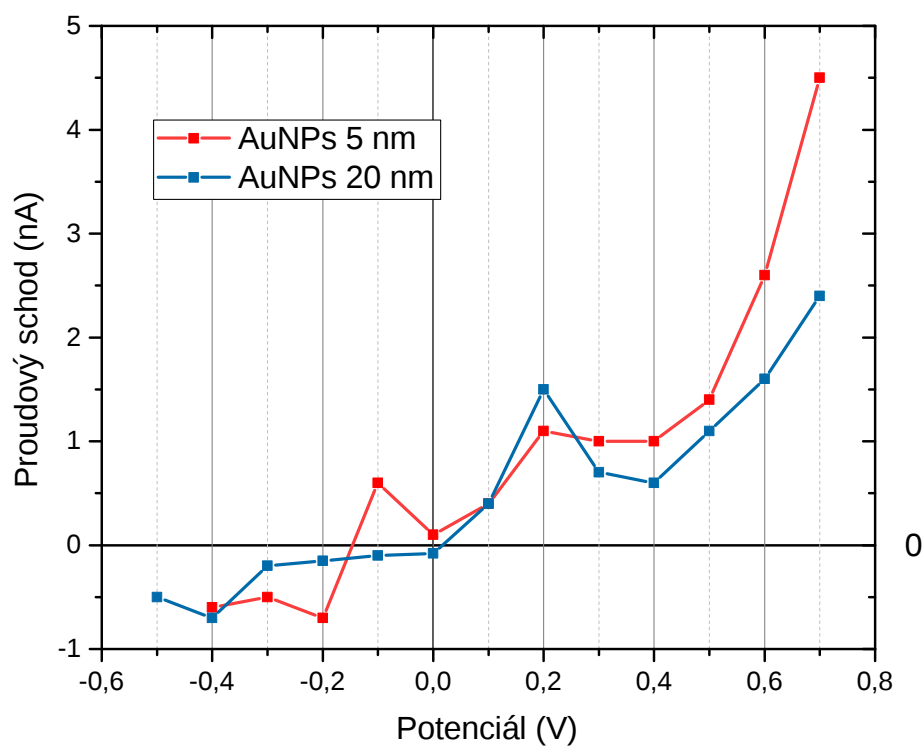
Dodatečná měření

Dále byla provedena měření, která by mohla usnadnit interpretaci výsledků. Prvním z nich je měření velikosti proudových schodů a přechodných proudů v závislosti na intenzitě laseru, což by mohlo zlepšit porovnatelnost výsledků naměřených pro červený a zelený laser. V experimentu by použita ITO elektroda pokrytá WS_2 nanotrúbkami se zlatými nanočásticemi, bylo uskutečněno měření pro tři další intezity (18, 12, a 3 mW) zeleného laseru při vybraných hodnotách potenciálu (-0,2, 0, 0,2 a 0,4) a použití dvou elektrolytu (Fe, Fc). Hodnoty naměřených proudových schodů v závislosti na potenciálu jsou vyneseny do grafu na obrázku 3.13 a přechodový proud je zaznamenán v tabulce 3.5. Z grafu proudových schodů je patrné že dochází k růstu jejich velikosti v závislosti na zvyšující se intenzitě laseru, se kterou se také začínají objevovat katodické tvary přechodových proudů.

Další experiment by mohl poodhalit jakou roli hrají při fotoexcitaci elektrod zlaté nanočástice v závislosti na jejich velikosti, pokud není přítomné WS_2 . Byly připraveny ITO elektrody jejichž povrch byli deponovány zlaté nanočástice o velikosti 5 a 20 nm z komerčně dostupných roztoků (BBI Solutions). Experiment byl proveden obdobně jako pro předchozí experimenty, ale pouze pro jeden elektrolyt. Pro osvit byl použit zelený laser. Graf hodnot naměřených proudových schodů je zobrazen na obrázku 3.14 a hodnoty přechodného proudu jsou zapsány v tabulce 3.6.

Tab. 3.5: Hodnoty přechodného proudu zaznamenané podle konvence popsané obrázku 3.8 pro elektrodu z ITO s WS₂ nanotrúbkami pokrytými zlatými nanočásticemi při osvitu zeleným laserem o třech intenzitách pro dva druhy elektrolytů (Fe, Fc).

	Fc					Fe			
	-0,2	0	0,2	0,4		-0,2	0	0,2	0,4
3 mW	0	-1	-1	0		0	0	0	0
11 mW	-1	-1	-1	-1		0	0	0	-1
18 mW	-1	-1	-1	-1		-1	-1	-1	-1



Obr. 3.14: Graf velikosti proudového schodu v závislosti na potenciálu na pracovní elektrodě tvořené vrstvou ITO pokrytou se zlatými nanočásticemi o velikosti 5 a 20 nm, pro osvit zeleným laserem, pro elektrolyt Fc.

Tab. 3.6: Hodnoty přechodného proudu zaznamenané podle konvence (viz obrázek 3.8), pro elektrodu z ITO pokrytou zlatými nanočásticemi o velikosti 5 a 20 nm při osvitu zeleným laserem.

	-0,5	-0,4	-0,3	-0,2	-0,1	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7
5 nm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
20 nm	0	0	0	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0

3.6 Diskuze

Jak bylo popsáno výše, s připravenými elektrodami byly prováděny serie experimentů za účelem odhalení mechanismu vzniku proudových schodů a přechodného proudu v závislosti na přiloženém napětí a intenzitě a vlnové délce laseru za použití čtyřech různých elektrolytů. Byla prováděna především OCP a chronoamperometrická měření. Z naměřených dat byly vyčítány velikosti proudových schodů a tvary přechodných proudů. Z důvodu složitosti systému byly postupně zkoumány jednotlivé komponenty, které obsahuje skleněná elektroda s vrstvou ITO pokrytou WS_2 nanotrubičkami se zlatými nanočásticemi.

V prvním systému byla tedy použita skleněná elektroda pokrytá vrstvou ITO. Zajímavým výsledkem bylo zjištění, že ačkoliv ITO v rozsahu přikládaného napětí nepodléhá redoxním reakcím (což také dokazuje graf cyklické voltametrie na obrázku 3.3), při měření se objevily proudové schody, které mají pravděpodobně svůj původ v jeho fotooxidaci. V kontextu dalších experimentů tento jev není závadný, protože se vyskytuje vně intervalu potenciálů -0,4 až 0,4 V, kde byly naměřeny stěžejní výsledky. V intervalu -0,4 až 0,4 V je velikost proudových schodů na elektrodách z čistého ITO zanedbatelná vůči těmto výsledkům.

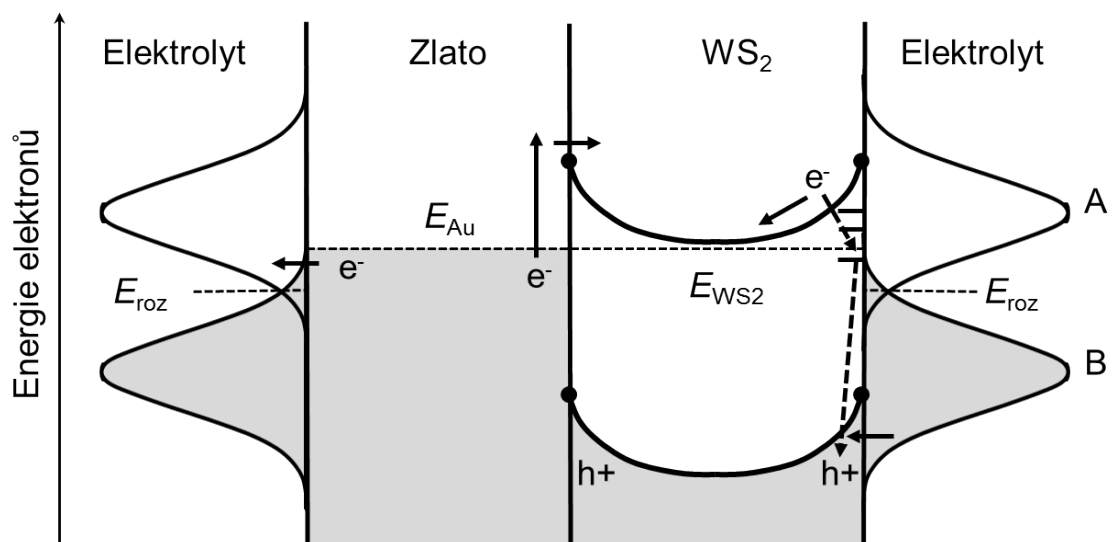
Ve druhém systému byly na elektrodu z čistého ITO přidány WS_2 nanotrubičky. V tomto komplikovanějším experimentu se objevil výrazný kladný proudový schod u elektrolytu Ru, a to právě v oblasti jeho redoxního potenciálu E° (viz obrázek 3.3). Nutno si všimnout, že OCP nabývá jiné hodnoty než redoxní potenciál. OCP není při průběhu experimentu stabilní, pravděpodobně v důsledku ireverzibilních reakcí v roztoku. OCP také charakterizuje celý systém, nejenom elektrolyt jako E° .

Poté byla provedena měření systému obsahujícího skleněnou elektrodu s vrstvou ITO pokrytého WS_2 nanotrubičkami se zlatými nanočásticemi. Zde se objevují výrazné proudové schody dokonce u KCl v oblasti záporných potenciálů přesto, že zde nenastávají Faradayické procesy. Z výše popsaného můžeme usoudit, že vzniklé proudové schody vznikají z důvodu fotoexcitace volných nosičů náboje.

Tento experiment byl opakován s červeným laserem, který má téměř čtyřikrát větší intenzitu. Došlo k nárůstu velikosti proudových schodů a k jejich relativnímu

přiblížení. Abychom mohli odhalit, zda je to způsobené intenzitou nebo barvou laseru, bylo by potřeba provést další experimenty. Byly provedeny dodatečné experimenty pro proměření závislosti velikosti proudových schodů na intenzitě, ale jen pro zelený laser, protože má nastavitelnou intenzitou. Při těchto měření lze pozorovat obecný trend růstu schodů s intenzitou, z čehož jednoznačně vyplývá, že není možné kvantitativně porovnat schody s rozdílnou intenzitou. Na druhou stranu se zdá, že kvalitativní trendy zůstávají alespoň při intenzitách do 20 mW zachovány. Bohužel je ale intenzita červeného laseru téměř čtyřikrát vyšší, a proto musíme být opatrní i s kvalitativním porovnáním výsledků, jelikož může docházet k dalším jevům spojených s vysokou intenzitou.

Další zkoumanou veličinou v představených foto-chemických experimentech této práce byl přechodný proud, jehož průběh lze vysvětlit následující hypotézou: Při osvětlení dochází k okamžitému nárůstu proudu, na povrchu se vyskytuje velké množství molekul, které přijímají elektron a tím se redukují nebo poskytují elektron a dochází k jejich oxidaci. Za předpokladu, že polovodič není ideální, se v na jeho rozhraní s elektrolytem vyskytují povrchové stavy (viz obrázek 3.15). Právě proto, že rekombinace elektronů a děr je možná přes povrchové stavy, dochází k exponenciálnímu poklesu přechodového proudu. Tvary přechodných proudů byly zaznamenávány při každém měření a mohly by pomoci při odhalení celého mechanismu a potvrdit navrženou hypotézu. Bohužel se, ale nepodařilo nalézt jednoznačnou spojitost mezi jednotlivými parametry experimentů.



Obr. 3.15: Schéma znázorňující pozici a tvar energetických hladin elektronů jednotlivých materiálů (E_{roz} je Fermiho hladina roztoku, E_{Au} zlata a E_{WS2} WS₂ nanotrubek). Fermiho hladiny nejsou v rovnováze z důvodu přiloženého napětí. Šipkami je znázorněn tok elektronů. Protože WS₂ nanotrubky velmi pravděpodobně nejsou ideálním objemovým polovodičem, nacházejí se na jejich povrchu tzv. povrchové stavy, přes které může docházet k rekombinaci elektronů a děr.

4 ZÁVĚR

Tato práce byla věnována studiu vlastností polovodičových elektrod pokrytých zlatými nanočásticemi, které mají unikátní optické a elektrické vlastnosti, díky čemuž se nabízí jejich uplatnění v plazmonických aplikacích.

V této práci byl nejprve stručně popsán vznik povrchových plazmonových polaritonů, ke kterému dochází při navázání elektromagnetické vlny do roviny rozhraní kovu a dielektrika, přičemž dochází také ke vzniku horkých nosičů náboje, elektronů a děr, které lze využít v elektrochemických aplikacích. Pro základní porozumění elektrochemii byly vysvětleny vybrané elektrochemické principy, které hrají důležitou roli v této práci. Poté byly představeny metody měření, přičemž byl hlavní důraz kladen na chronoamperometrii, metodu pomocí níž byly získány hlavní výsledky této práce. V závěru kapitoly týkající se elektrochemie byla popsána pásová struktura kovů a její ovlivnění vzájemným kontaktem s dalšími materiály nebo přiloženým napětím. Takto byl připraven základ pro možnost následovného zpracování a vyhodnocení dat získaných v experimentech prováděných v rámci této práce.

V experimentální části byl prezentován rozsáhlý soubor výsledků měření systému, ve kterém byla skleněná pracovní elektroda s vrstvou ITO pokryta WS_2 nanotrubkami deponovanými zlatými nanočásticemi. Při jednotlivých měřeních byly nezávisle měněny parametry: Intenzita a vlnová délka laseru, elektrolyty s různými hladinami svých redoxních potenciálů a pracovní elektrodě, která byla složena postupně s jednotlivých komponentů. Byly měřeny dvě veličiny, v kterých se odráží fotoexcitace: Proudový schod a přechodový proud. U systému obsahujícího zlaté nanočástice došlo k nárůstu velikosti proudových schodů v rozsahu přiloženého napětí, kde nedochází k Faradayickým reakcím, z čehož můžeme usoudit, že zde pravděpodobně vznikají horké nosiče náboje. Pro vysvětlení tvaru proudových schodů byla navržena hypotéza, ve které považujeme polovodič za neideální (na jeho rozhraní s elektrolytem se vyskytují povrchové stavy), z čehož vyplývá, že zde může docházet k rekombinaci horkých nosičů náboje, ta by pak měla za následek přítomnost přechodových.

Po vyhodnocení dat se ukazuje, že fotochemie může sloužit k analýze plazmonicky ovlivněných fotochemických reakcí, ale je obtížné nalézt propojení mezi všemi parametry měření. Například pro jednoznačné potvrzení vlivu barvy a intenzity světla na průběh reakce by bylo zapotřebí dalších experimentů.

LITERATURA

- [1] Kittel C.: *Introduction to Solid State Physics*, JohnWiley and Sons, NewYork, 1996.
- [2] Faraday M.: *The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light*, vol. 147, 145-181, 1857
- [3] Sommerfeld A.: *Über die Fortpflanzung elektrodynamischer Wellen längs eines Drahtes*, Ann. Phys. Chem., vol. 67, 233–290, 1899.
- [4] Zenneck J.: *Über die Fortpflanzung ebener elektromagnetischer Wellen längs einer ebenen Leiterfläche und ihre Beziehung zur drahtlosen Telegraphie*, Ann. Phys., vol. 23, pp. 846–866, 1907.
- [5] MAIER S. A.: *Plasmonics: Fundamentals and applications*, Springer, Bath UK, 2007.
- [6] Maxwell Garnett J. C.: *Colours in Metal Glasses, in Metallic Films, and in Metallic Solutions*, Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Vol. 203, 237-288, 1904.
- [7] Mie, G.: *Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen*. Ann. der Physik, vol. 330, 3, 377–445, 1908.
- [8] Pines D.: *Collective Energy Losses in Solids*, Rev. Mod. Phys. 28, 184, 1956.
- [9] Ritchie, R. H.: *Plasma Losses by Fast Electrons in Thin Films*, Physical Review. 106, 874–881, 1957.
- [10] Otto A.: *Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection*. Z. Phys., 216, 398–410, 1968.
- [11] Kretschmann E., Reather H.: *Radiative decay of nonradiative surface plasmon excited by light*. Z. Naturf. 23A, 2135–2136, 1968.
- [12] Griffiths D. J.: *Introduction to Electrodynamics*, Prentice-Hall, Inc., 1981.
- [13] Brongersma M. L.: *Introductory lecture: nanoplamonics*, Faraday Discuss, 178, 9., 2015.
- [14] Crozeir K. B., Sundaramutrthy A., Kino G. S., Quate C.F.: *Optical antennas: Resonators for local field enhancement*, Jour. of app. phys., vol. 94, 7, 2003.

- [15] Fan J. A., Wu C., Bao K., Bao J., Bardhan R., Halas N. J., Manoharan V. N., Nordlander P., Shvets G., Capasso F.: *Self-Assembled Plasmonic Nanoparticle Clusters*, *Scien.*, 328, 1135-1138, 2010.
- [16] Brongersma M. L., Noami J. H., Nordlander P.: *Plasmon-induced hot carrier science and technology*, *Nat. tech.*, vol 2, 2015.
- [17] Hertz H.: *Ueber einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die electrische Entladung*, *Ann. Phys.*, 267, 983-1000, 1887.
- [18] Einstein A.: *Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen*, *Ann. Phys.*, 322, 132-142, 1905.
- [19] Cristopher P., Moskovits M.: *Hot Charge Carrier Transmission from Plasmonics Nanostructures*, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 1-17, 2017.
- [20] Stern J. M., Stanfield J., Kabbani W., Hsieh J. T., Cadeddu J. A.: *Selective prostate cancer thermal ablation with laser activated gold nanoshells*, *J. Urol.*, 179, 748-753, 2008.
- [21]] Lee S. J., Piorek B. D., Meinhart C. D., Moskovits M.: *Photoreduction at a distance: facile, nonlocal photoreduction of Ag ions in solution by plasmon-mediated photoemitted electrons*. *Nano Lett.* vol. 10, 1329-1334, 2010.
- [22] Stoletow M.: *On a kind of electrical current produced by ultra-violet rays.*, *Phil. Mag. Ser. 5* 26, 317-319, 1888.
- [23] Wang J.: *Analytical Elektrochemistry*, second edition, Wiley-VCH 2000.
- [24] Compton R. G.: *Understanding Voltametry: Simulation of Electrode Processes*, Imperial Collage Press, 2014.
- [25] Denuault G., Mirkin M. V., Bard A. J.: *Direct determination of diffusion coefficients by chronoamperometry at microdisk electrodes*, *J. Electroanal. Chem.*, 308, 27-38, 1991.
- [26] Bard J. A., Faulkner L. R.: *Elektrochemical Methods Fundamentals and Applications*, second edition John Wiley and sons, Inc, 2001.
- [27] C. Gueymard: *The suns total and spectral irradiance for solar energy applications and solar radiation models*, *Sol. Energy*, 76, 423-453, 2004.
- [28] Pumera M., Loo A. H.: *Layered transition-metal dichalcogenides (MoS₂ and WS₂) for sensing and biosensing*, *Trends Anal. Chem.*, 61, 49-53, 2014.

- [29] Zhang J., Liu S., Liang H., Dong R., Feng X.: *Hierarchical Transport-Metal Dichalcogenide Nanosheets for Enhanced Elektrocatalytic Hydrogen Evolution*, Adv. Mat., 27, 45, 7426-7431, 2015.
- [30] Zak. A., Ecker L. S., Efrati R., Drangai L., Fleischer N., Tenne R.: *Large-scale Synthesis of WS₂ Multiwall Nanotubes and their Dispersion, an Update*, Sens. Trans. Jour., 12, Special, 1-10, 2011.
- [31] Polyakov A. Y., Yagarov L., Popovitz-Biro R., Lebedev V. A., Pinkas I., Rosentveig R., Feldman Y., Goldt A. E., Goodilin E. A., Tenne R.: *Decoration of WS₂ Nanotubes and Fullerene-Like MoS₂ with Gold Nanoparticals*, J. Phys. Chem., 118, 2161-2169, 2014.
- [32] McCreery R. L.: *Advanced Carbon Electrode Materials for Molecular Electrochemistry*, Chem. Rev, 108, 2646–2687.
- [33] Vanýsek P.: *Electrochemical Series*, CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Inc. 92 edition, 2011.
- [34] Yu H. Y., FengX. D., GrozeaD., Lu Z. H.: *Surface electronic structure of plasma-treated indium tin oxides*, Appl. phys. lett., 78, 17, 2595-2597, 2001.
- [35] Xu Y., Schoonen M. A. A.: *The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals*, Am. Min., 85, 543–556, 2000.
- [36] Rycenga M., Covley C. M., Zeng J., Li W., Moran C. H., Zhang Q., Qin D., Xia Y.: *Controlling the Synthesis and Assembly of Silver Nanostructures for Plasmonic Applications*, Chem. Rev., 111, 3669-3712, 2011.
- [37] Dahlin A. B., Dielacher B., Rajendran P., Sugihara K., Sanomiya T., Zenobiwong M., Voros J.: *Electrochemical plasmonic sensors*, Anal. chem., vol. 402, 1773-1784, 2012.
- [38] Clavero C.: *Plasmon-induced hot-electron generation at nanoparticle/metal-oxide interfaces for photovoltaic and photocatalytic devices*, Nano phot., vol 8, 2014.
- [39] Koch C. C.: *Nanostructured materials Processing, Properties and Potencial Applications*, Noyes Pub., 2002.
- [40] Manjavacas A., Liu J.G., Kulkarni V., Nordlander P.: *Plasmon-Induced Hot Carriers in Metallic Nanoparticles*, ACS Nano, vol. 8, 7630–7638, 2014.

- [41] 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., vol. 111, 6, 3669–3712, 2011.
- [42] Ligmajer, F.: *Uspořádaná a neuspořádaná pole koloidních nanočástic a jejich využití pro detekci biomolekul*, Diplomová práce, Ústav fyzikálního inženýrství, FSI, VUT Brno 2013.
- [43] Ian Freestone I., Meeks N., Sax M., Higgitt C.: *The Lycurgus Cup — A Roman nanotechnology*, *Scientific Papers, Gold Bulletin*, vol. 40, 4, 270–277, 2007.
- [44] Christensenand P. A., Hammett A.: *Techniques and Mechanisms in Elektrochemistry*, Blackie Academic and Professional, 1994.