NANOSTRUKTURY ZLATA V TECHNOLOGII PLYNOVÝCH CHEMICKÝCH SENZORŮ

Ondřej Kvítek, Vojtěch Kopáček a Václav Švorčík

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

Došlo 16.8.17, přijato 26.9.17.

Klíčová slova: zlato, tenká vrstva, nanostruktura, senzor, nanotechnologie

Obsah

- 1. Úvod
- 2. Chemické senzory
 - 2.1. Funkce chemického senzoru
 - 2.2. Základní parametry chemického senzoru
- 3. Tenké vrstvy a nanostruktury Au
 - 3.1. Au v polovodičových plynových senzorech
 - 3.2. SPR senzory
 - 3.3. LSPR senzory
- 4. Závěr

1. Úvod

Nanostruktury drahých kovů vykazují odlišné chování od objemových materiálů. Efekty, které ovlivňují tyto změny vlastností, lze rozdělit do dvou základních skupin: (i) povrchové jevy, které souvisí s velkým měrným povrchem nanostruktur a (ii) kvantové jevy, které souvisí se změnami rozložení energetických hladin vlivem omezených rozměrů stavebních jednotek materiálu (nanočástic, nanokrystalů). Tyto jevy lze využít při aplikacích využívajích unikátních vlastností nanostruktur z nich plynoucích.

Jednou z nejzajímavějších oblastí aplikací kovových nanostruktur využívajících jak povrchové, tak kvantové jevy, je technologie chemických senzorů. V polovodičových plynových senzorech mohou kovové nanostruktury sloužit jako katalyzátory detekční reakce, kde je výhodou vysoký měrný povrch umožňující velkou efektivitu při katalýze reakce. Nanočástice také obsahují velký počet povrchových atomů s neúplnou koordinací, což vede ke zvýšení katalytických schopností materiálu. Kvantové jevy potom umožňují konstrukci senzorů, které by bez možnosti kontrolované tvorby nanostruktur nebyly vůbec funkční. Jedná se zejména o senzory založené na povrchové plasmonové rezonanci detegující látky na principu změny optických vlastností materiálu.

Senzor je funkční prvek tvořící vstupní blok měřícího řetězce, který je v přímém styku s analytem a poskytuje signál odpovídající velikosti měřené veličiny. Senzory lze rozdělit do 3 základních generací; (i) první generace využívá makroskopické principy (např. odporový kontaktní snímač, rtuťová elektroda), (ii) druhá generace poskytuje elektrický výstupní signál a pracuje na principu elektronických jevů v kapalinách a plynech (např. polovodičové a mikroelektronické senzory), (iii) do třetí generace patří senzory poskytující optický výstupní signál využívané v optické komunikaci nebo v integrované optice. Důležitým hlediskem při aplikaci senzorů je stupeň jejich integrace, kdy senzor může obsahovat analogově digitální převodník a být tak přímo kompatibilní s výpočetní technikou. Schéma funkčních okruhů na takto integrovaném senzoru je uvedeno na obr. 1 (cit.¹).



Obr. 1. Příklady stupně integrace senzorického systému

2. Chemické senzory

Chemický senzor je analyzátor, který reaguje selektivním a vratným způsobem na určitý analyt. Dochází k transformaci vstupní chemické kvantity (což může zahrnovat např. koncentraci specifické složky vzorku nebo až analýzu celkového složení) na výstupní elektrický signál. Podle povahy detegované látky lze chemické senzory rozdělit na: (i) plynové senzory, (ii) iontové senzory (např. pH senzory, senzory vlhkosti) a (iii) biosenzory. Tato práce se zabývá využitím zlata (Au) zejména v plynových senzorech, přestože Au nanočástice jsou široce využívány rovněž při konstrukci biosenzorů.

Chemické senzory určené pro detekci plynných směsí mají schopnost měnit fyzikální vlastnosti své citlivé vrstvy při interakci s detegovanou látkou. Klasický způsob detekce chemických látek v plynné fázi sestává ze sorpce analytu na povrch senzoru, detekční reakce a následné desorpce jejích produktů. Detekční mechanismus určitých typů senzorů však nemusí zahrnovat chemickou reakci a látky jsou detegovány na principu sorpce na citlivou vrstvu. Nejběžnějším typem plynových senzorů je polovodičový plynový senzor. Velká pozornost se v současné době věnuje senzorům detegujícím na bázi změny optických vlastností kovových nanostruktur, tedy povrchové plasmonové rezonance².

2.1. Funkce chemického senzoru

Signál senzoru kromě koncentrace analytu ovlivňují rovněž okolní podmínky. Důležitý vliv na funkci senzoru

má pracovní teplota senzoru, která ovlivňuje dynamiku i rovnovážný stav dějů vedoucích k detekci analytu (sorpce, desorpce na povrchu citlivé vrstvy, detekční reakce). Při testování funkce senzoru je sledována závislost signálu senzoru na pracovní teplotě nezávisle na koncentraci analytu. Příklad závislosti signálu senzoru na pracovní teplotě polovodičového chemického plynového senzoru je uveden na obr. 2. K senzoru je střídavě přiváděn čistý vzduch a analyt o zvolené koncentraci a je sledována hodnota signálu. Teplota se v průběhu měření postupně zvyšuje. Takto lze stanovit teplotu, při které senzor dosahuje největší hodnoty signálu při dané koncentraci analytu (T_{max}).

Při teplotě T_{max} lze následně stanovit závislost odezvy senzoru na koncentraci analytu (obr. 3). Toto měření je prováděno v neprůtočném systému, kdy je postupně zvyšována koncentrace analytu, a slouží ke stanovení citlivosti senzoru a meze detekce analytu².

2.2. Základní parametry chemických senzorů

Nejdůležitějším parametrem chemického senzoru je jeho citlivost na daný analyt. Citlivost je nejčastěji vyjadřována jako směrnice závislosti velikosti výstupního signálu na koncentraci analytu. Tato závislost však bývá u mnoha senzorů nelineární, takže hodnota citlivosti je pro daný senzor platná pouze v omezeném rozsahu koncentrací analytu. S citlivostí senzoru souvisí mez detekce, která je definována jako koncentrace analytu, při které signál senzoru překročí trojnásobek hodnoty šumu. Při dané kon-



Obr. 2. Příklad závislosti citlivosti polovodičového plynového senzoru (S_{DC}) na pracovní teplotě *T*. R_{AIR} je hodnota signálu v prostředí čistého vzduchu, R_{GAS} je hodnota signálu v prostředí analytu (v případě polovodičového senzoru je signál vyjádřen elektrickým odporem citlivé vrstvy, analytem byl vodík o koncentraci 1000 ppm)²



Obr. 3. Příklad odezvy signálu (*R*) polovodičového plynového senzoru na zvyšující se koncentraci (0–4000 ppm) analytu (vodík), S_{DC} je citlivost senzoru²

centraci analytu lze rovněž vyjádřit závislost odezvy senzoru na přítomnost analytu pomocí poměru signálu k šumu^{3,4}. Nejběžněji používané plynové polovodičové senzory jsou citlivé na oxidující a redukující plyny. Limity detekce pro vrstvy oxidu zinečnatého a cíničitého se běžně pohybují v rozmezí stovek ppm pro uhlovodíky, desítek až stovek ppm pro alkoholy a jednotek až desítek ppm při detekci oxidů dusíku³. Na senzorech s vrstvou Au o tloušťce 45 nm byly na bázi SPR sledovány rozdíly koncentrace oxidu dusičitého o velikosti 1 ppm (cit.⁵). Na SPR senzoru s tenkou vrstvou Ag s převodným médiem ftalocyaninu kobaltu byl dosažen pro NO2 detekční limit 0,07 ppm (cit.⁶). V LSPR detekci bylo dosaženo meze detekce 10 ppm pro ethanol na pečlivě strukturovaných nanočásticích Ag (cit.⁷), na struktuře nanotyčí Au a polypyrrolu pak byl stanoven limit detekce 10-70 ppm pro páry kyseliny octové⁸.

Selektivita senzoru vyjadřuje jeho schopnost reagovat selektivně pouze na požadovaný analyt v přítomnosti jiných látek. Při použití většího množství senzorů s různou selektivitou lze dosáhnout sestavení matice senzorů schopné určit složení analyzovaného systému za předpokladu, že jednotliné senzory v senzorové matici jsou nezávislé. Kolem použití termínu selektivita existují určité rozpory. Pro schopnost senzoru detegovat pouze určité analyty byl dříve používán termín specificita a jako selektivita byla označována schopnost systému specifických senzorů určit zastoupení analytů v neznámém vzorku. Později bylo od použití termínu specificita upuštěno, protože vyjadřuje schopnost senzoru reagovat pouze na jediný analyt bez jakéhokoli vnějšího ovlivnění, což v praxi nemůže nastat. Mezi neselektivní metody z hlediska detekce chemických látek patří základní uspořádání senzorů pracujících na bázi plasmonové rezonance, protože signál je ovlivněn pouze změnou indexu lomu okolního prostředí a podílí se na něm jakýkoli analyt. Určitou selektivitu vykazují polovodičové plynové senzory, kde selektivita vychází z detekční reakce, již lze ovlivnit podmínkami detekce. Mezi vysoce selektivní typy detekce lze zařadit imunosenzory, kde je analyt detegován charakteristickou reakcí s protilátkou^{9,10}.

Pro praktické využití senzoru je důležitá jeho doba odezvy. Ta je obvykle definována jako čas, který uplyne od skokového nárůstu koncentrace analytu do dosažení určitého procenta (často je uváděno 90 %) odpovídajícího signálu na senzoru. Doba zotavení je pak čas, který uplyne od přerušení přístupu analytu k senzoru do poklesu signálu senzoru na původní hodnotu. Doba odezvy a zotavení senzoru mohou být odlišné a jsou závislé na sorpci a desorpci analytu na povrchu citlivé vrstvy a mohou být ovlivněny změnou pracovní teploty senzoru. Z hlediska použitelnosti senzoru je rovněž zásadní jeho časová stabilita. V průběhu použití senzoru dochází ke změnám jeho citlivosti, což vede k poklesu jeho spolehlivosti nebo nutnosti časté rekalibrace. Nanostruktury jsou obecně náchylné k degradaci vlastností vzhledem k vyšší reaktivitě a nižší termodynamické stabilitě⁴.

3. Tenké vrstvy a nanostruktury Au

Příprava tenkých vrstev Au se dnes provádí nejčastěji metodami fyzikální depozice z plynné fáze (PVD), kam patří dvě základní metody - vakuové napařování a katodové naprašování¹¹⁻¹³. Au jako nereaktivní kov je zejména vhodné pro tvorbu velmi tenkých vrstev, kdy nehrozí chemické reakce atomizovaného Au a případný vznik nežádoucích sloučenin deponovaného materiálu nebo tvorba slitin s materiálem lodičky v případě vakuového napařování. Pokud je pro danou aplikaci nutné následné strukturování tenké vrstvy, jsou často využívány litografické technologie^{14,15}. K transformaci souvislých vrstev kovů do oddělených nanostruktur lze rovněž využít jevu "solid state dewetting", kde vlivem metastabilního charakteru souvislých vrstev po depozici dochází při jejich žíhání k tvorbě izolovaných nanoostrovů (obr. 4)^{11,12}. . Alternativním přístupem k tvorbě nanostruktur na pevném substrátu je kotvení předem připravených nanočástic. Příprava Au nanočástic je dobře prozkoumaný proces a různé metody umožňují kontrolu velikosti a tvaru částic v širokém rozmezí. Následné kotvení nanočástic na pevný povrch je závislé na použitém substrátu a pro různé materiály byla vyvinuta řada přístupů16-22

Chemické senzory lze rozdělit podle principu funkce na polovodičové plynové, rezistorové, kapacitní, termoelektrické, pelistory, elektrochemické, rezonanční piezoelektrické a optické²³. Tenké kovové vrstvy a nanostruktury jsou využívány zejména v polovodičových plynových senzorech a v chemických senzorech s optickým principem detekce. V každém z těchto typů chemických senzorů plní tenká vrstva Au jinou funkci.



Obr. 4. AFM snímky nanostruktur Au o efektivní tloušť ce d (2, 8 a 20 nm) na skleněném substrátu připravených katodovým naprašováním a následným žíháním při 300 °C (R_a je povrchová drsnost deponovaných Au vrstev v nm). Zejména u větších tlouštěk vrstev je patrná tvorba výrazné ostrůvkovité struktury po žíhání¹²

3.1. Au v polovodičových plynových senzorech

V nejběžněji používaných polovodičových plynových senzorech jsou kovové vrstvy využívány při tvorbě kontaktů na citlivé polovodičové vrstvě. Zde je z hlediska aplikace zásadní především elektrická vodivost, chemická stálost a adheze kovové vrstvy na oxidickou vrstvu. Při použití velmi tenkých porézních kovových vrstev rovněž dochází k efektu katalýzy detekční reakce kovem elektrody a analyt zároveň může procházet na polovodičovou vrstvu i přes porézní kov. Velmi často používaným kovem při konstrukci polovodičových plynových senzorů je platina (Pt), která poskytuje nejvýhodnější katalytické vlastnosti. Nanostruktury Au jsou rovněž studovány z hlediska jejich aplikace k podpoření detekčních schopností citlivých vrstev. Kovové katalyzátory v polovodičových plynových senzorech zvyšují citlivost senzoru, zlepšují dynamické vlastnosti senzoru a umožňují jeho použití při nižší detekční teplotě.

V literatuře lze najít studie zabývající se srovnáním různých kovů (zlato, platina, palladium) použitých pro konstrukci elektrod v polovodičových plynových senzorech na bázi oxidu cíničitého²⁴. Při detekci plynného oxidu uhelnatého dosahuje nejvyšší citlivosti systém s Pt elektrodou, detektor s vrstvou Au však dosahuje největší citlivosti při nižší teplotě (300 °C oproti 450 °C)²⁵. Použití kovové elektrody mělo rovněž za následek nelineární voltampérovou charakteristiku senzoru, což naznačuje, že vytvořené kontakty vykazují odchylky od ohmického chování. Rozhraní kov-polovodič tak má velký vliv na celkovou impedanci senzoru²⁶. Při porovnání různých analytů se ukázalo, že senzor s Pt elektrodou vykazoval vyšší citlivost při detekci vodíku, zatímco senzor s Au elektrodou byl vhodnější pro detekci CO (cit.27). V jiných studiích bylo zjištěno, že senzory s Pt a Au elektrodami vykazují vyšší signál než senzory se stříbrnými a hliníkovými elektrodami28. Důležitou vlastností kovových kontaktů při použití polovodičového senzoru je jejich časová stabilita. Au kontakty jsou chemicky stabilnější než Ag, avšak při jejich použití v polovodičových chemických senzorech se jako možný problém ukazuje difuze kovu do polovodiče (zejména při použití křemíkového substrátu)²⁹. Pt je jako používaný

materiál kontaktů nejstabilnější, avšak zároveň nejdražší a její vrstvy často vykazují slabou adhezi k citlivé vrstvě^{29,30}. Porézní Au filmy mohou rovněž selektivně katalyzovat detekční reakci v plynné fázi již za nízkých teplot. Katalytická selektivita může dosahovat až 97 % za teplot pod 80 °C (cit.³¹). Nanoporézní Au bylo takto využito pro katalýzu oxidace CO a methanolu^{32,33}. Tento jev může být využit rovněž při konstrukci chemických senzorů.

3.2. SPR senzory

Senzory využívající Au nanostruktury přímo jako citlivou vrstvu pracují obvykle na principu změny optických vlastností Au. Optické vlastnosti kovů jsou určeny plasmonovými stavy vyznačujícími se kolektivní oscilací delokalizovaných elektronů. Elektrony mohou být na tyto energetické hladiny vybuzeny absorpcí kvanta energie elektromagnetického záření³⁴. Pro optické vlastnosti nanostruktur jsou zásadní zejména plasmony na rozhraní materiálu a okolního prostředí (povrchové plasmony)³⁵. Při vybuzení povrchového plasmonu elektromagnetickým zářením dochází k výrazné absorpci světla na specifické vlnové délce. Tento jev se nazývá povrchová plasmonová rezonance (SPR). Vlivem vysoké energie elektromagnetických polí v blízkosti povrchu, na kterém k SPR dochází, je tento jev velmi citlivý na změny ve vlastnostech okolního dielektrika, což je základ pro funkci senzorů^{36–39}.

Senzory využívající k detekci planární kovové vrstvy jsou označovány jako SPR senzory. Tyto senzory sestávají z optického systému, převodného prostředí a elektronického systému pro zpracování dat. Do převodného prostředí je adsorbován analyt a jeho prostřednictvím je transformována změna jeho koncentrace na změnu indexu lomu okolí citlivé vrstvy. Převodné prostředí je zásadní pro selektivitu senzoru. Optická část obsahuje zdroj záření a systém pro excitaci plasmonů v citlivé vrstvě, při čemž je generován detegovaný signál^{36,40}. Pro vyhodnocení detekce na SPR senzorech jsou obvykle využívány dvě hlavní veličiny: (i) intenzita záření v blízkosti vlnové délky maxima optické rezonance plasmonu a (ii) posun vlnové délky maxima plasmonové rezonance41-43. Senzitivita SPR senzorů je závislá na vlnové délce plasmonové rezonance. S nižší vlnovou délkou zpravidla roste, z tohoto důvodu dosahují Ag vrstvy teoreticky vyšší citlivosti než vrstvy Au (cit.⁴⁴⁻⁴⁸). Nevýhodou SPR senzorů je, že pro vybuzení plasmonové rezonance v planární kovové vrstvě je nutno použít optický hranol nebo mřížku^{36,44}. SPR senzory na této bázi byly využity k detekci plynů a chemických sloučenin, např. uhlovodíků, aldehydů a alkoholů při jejich adsorpci do filmu polyethylenglykolu, par chlorovaných uhlovodíků adsorbovaných na perfluorované polyalkylsiloxany nebo aromatických uhlovodíků adsorbujících se do teflonových fólií^{49–51}. SPR senzory jsou rovněž vhodné pro detekci biomolekul – byly sledovány interakce biotinstreptavidin, protilátka-antigen (např. imunoglobulin G) a interakce protein-protein a DNA-protein^{36,52}.

3.3. LSPR senzory

Pro konstrukci senzorů lze kromě tenkých vrstev Au použít jeho jemné nanostruktury – nanoostrovy, ukotvené nanočástice a jiné nanoobjekty. U tohoto materiálu dochází při vybuzení plasmonů k lokalizované povrchové plasmonové rezonanci (LSPR)53,54. Pokud jsou elektrony v lokalizovaném plasmonu vybuzeny (v závislosti na typu materiálu, velikosti a tvaru nanostruktur) zářením o frekvenci viditelného světla, projeví se LSPR změnou zbarvení materiálu. V případě nanočástic Au kulového tvaru je frekvence záření příslušná energetické hladině plasmonu ca 520-580 nm (v závislosti na velikosti nanočástic) a charakteristická optická absorpce se projevuje u nanočástic o velikosti ca 2-100 nm. Z tohoto důvodu mají nanoobjekty Au kulovitého tvaru typickou červenou barvu^{37,55}. To je dobře patrné u vzorků žíhaných vrstev Au, kdy po žíhání dochází ke změně odstínu do červených barev vlivem tvorby struktury izolovaných nanoostrovů Au. U větších tlouštěk vrstev dochází k tvorbě větších útvarů a žlutou barvou se projeví objemový charakter Au $(obr. 5)^{12}$

U LSPR senzorů díky využití nanostruktur odpadá nutnost využití optických prvků pro zavedení (navázání) záření do citlivé vrstvy, protože plasmony v nanostrukturách díky jejich zakřivenému povrchu mohou být vybuzeny přímo dopadajícím zářením. Výhodou LSPR metody je rovněž větší lokalizace signálu a přesnější detekce interakcí studovaných molekul, čímž odpadá nutnost



Obr. 5. Fotografie vzorků mikroskopických skel s planární vrstvou Au (horní řada) a nanostrukturou Au tvořenou izolovanými ostrovy (dolní řada) o tloušť ce 2–60 nm. Změna barvy po žíhání k červeným odstínům je projevem LSPR¹²

Referát



Obr. 6. UV-Vis spektra nanostruktur Au a Ag v prostředí analytů s různou hodnotou indexu lomu. Je patrné, že u Au nanostruktur dochází ke změně hodnoty LSPR absorbance, zatím co u Ag nanostruktur dochází k posunu pozice maxima LSPR absorbance⁵²

použití silnějších vrstev převodného média⁵⁶. Vliv navázání molekul analytu na citlivé struktury a změna indexu lomu jejich okolí jsou dobře patrné v UV-Vis spektru nanostruktur. Na obr. 6 je uveden příklad odezvy nanostruktur Au a Ag na přítomnost analytů s různým indexem lomu. Zatímco v případě nanostruktur Au dochází se zvýšením indexu lomu převážně k nárůstu hodnoty absorbance, ve spektru Ag se změna indexu lomu projeví posunem pozice maxima absorbance (jejíž absolutní hodnota se příliš nemění)⁵⁶. Změna hodnoty absorbance nebo posun jejího maxima jsou pak v senzorogramu vynášeny jako analytický signál.

Ve srovnávacích studiích metod SPR a LSPR provedených na konkanavalinu A vázajícím monosacharidy se projevil výrazně vyšší podíl signálu k šumu při SPR detekci⁵⁷. Při studiu vazby biotin-streptavidin byl však zjištěn nižsí práh detekce u metody LSPR (cit.⁵⁸). Kromě senzorů pro interakce biomolekul byly sestaveny i plynové senzory



Obr. 7. Senzorogram optické odezvy nanostruktur Au o efektivní tloušť ce 2–8 nm na přítomnost acetonu v okolní atmosféře. Je patrné optimum tloušť ky, kdy je dosaženo nejnižšího šumu

detegující páry těkavých organických rozpouštědel na Au nanočásticích navázaných na skleněném substrátu a na struktuře Au nanoostrovů připravené žíháním fyzikálně deponovaných vrstev (obr. 7)^{59–62}. Systém Au nanoostrovů na substrátu cínem dopovaného oxidu inditého byl rovněž využit k optické detekci ozónu⁶³. Selektivita a časová stabilita těchto detekčních systémů může být zlepšena překrytím citlivé nanostruktury Au tenkou vrstvou vhodného polymeru^{64,65}. Stupeň integrace LSPR detektorů může být rovněž zvýšen např. konstrukcí detektorů na optických vláknech. Tyto struktury prokázaly citlivost na přítomnost kapalin s indexem lomu v rozmezí 1–1,7 (cit.⁶⁶).

4. Závěr

Tenké vrstvy a nanostruktury Au mají v chemických senzorech nezastupitelnou roli. Podle potřeby technologie senzoru mohou být využity jejich unikátní vlastnosti, tj. zejména jejich velmi dobrá elektrická vodivost, optické vlastnosti, chemická stabilita nebo katalytické schopnosti. Mohou sloužit v polovodičových plynových senzorech jako katalyzátory a elektrody nebo přímo jako citlivé vrstvy v SPR a LSPR senzorech, jejichž funkce je stále předmětem intenzivního výzkumu.

Autoři děkují za finanční podporu pro svoji vědeckou práci Grantové agentuře ČR v projektu 17-00939S a P108/12/G108.

LITERATURA

- Eror N. G., Coppersmith S. N., Dean P. D., Murray R. W., Peercy P. S., Rogers C. A., Sadoway D. R., Thome J. R., Wagner J. W.: *Expanding the Vision of Sensor Materials*. National Academy Press, Washington, D. C. 1995.
- Janata J.: Principles of Chemical Sensors. Springer, New York 2009.

Chem. Listy 112, 175-182 (2018)

- Bochenkov V. E., Sergeev G. B., v knize: Metal Oxide Nanostructures and Their Applications (Umar A., Hahn Y.-B. ed.), sv. 3: Applications part 1, kap. 2.: Sensitivity, Selectivity, and Stability of Gas-Sensitive Metal-Oxide Nanostructures. American Scientific Publishers, Valencia 2009.
- Kalantar-Zadeh K., v knize: Sensors An Introductory Course, kap. 2.: Sensors Characteristics. Springer, New York 2013.
- 5. Ashwell G. J., Roberts M. P. S.: Electron. Lett. 32, 2089 (1996).
- El-Basaty A. B., El-Brolossy T. A., Abdalla S., Negm S., Abdella R. A., Talaat H.: Surf. Interface Anal. 40, 1623 (2008).
- 7. Ma W., Yang H., Wang W., Gao P., Yao J.: Sensors *11*, 8643 (2011).
- Yoon N.-R., Lee J.-S., Kang B.-H., Lee S.-W., Yun H.-J., Kim J.-S., Kang S.-W.: Sensor Lett. 13, 702 (2015).
- 9. Zipser L.: Sens. Actuators, A 37–38, 286 (1993).
- 10. Morrison S. R.: Sens. Actuators 12, 425 (1987).
- Švorčík V., Siegel J., Šutta P., Mistrík J., Janíček P., Worsch P., Kolská Z.: Appl. Phys. A 102, 605 (2011).
- Švorčík V., Kvítek O., Lyutakov O., Siegel J., Kolská Z.: Appl. Phys. A 102, 747 (2011).
- Kvítek O., Konrád P., Švorčík V.: Funct. Mater. Lett. 7, 145022 (2014).
- Hüttel I.: Technologie materiálů pro elektroniku. VŠCHT, Praha 2000.
- Liu M., Ji Z., Shang L., v knize: Nanotechnology (Chi L., ed.), sv. 8: Nanostructured Surfaces, kap. 1.: Topdown Fabrication of Nanostructures. Wiley-VCH, Weinheim 2010.
- Řezníčková A., Kolská Z., Sajdl P., Švorčík V.: Mater. Lett. 91, 341 (2013).
- Řezníčková A., Novotná Z., Kolská Z., Ulbrich P., Švorčík V.: Chem. Listy 108, 865 (2014).
- Hajduková N., Procházka M., Štěpánek J., Špírková M.: Colloids Surf., A 301, 264 (2007).
- 19. Uehara N.: Anal. Sci. 26, 1219 (2010).
- Reznickova A., Novotna Z., Kolska Z., Svorcik V.: Nanoscale Res. Lett. 9, 305 (2014).
- Kvítek O., Bot M., Švorčík V.: Appl. Surf. Sci. 258, 8991 (2012).
- Slepička P., Kolská Z., Náhlík J., Hnatowicz V., Švorčík V.: Surf. Interf. Anal. 41, 741 (2009).
- Wang W., v knize: Progresses in Chemical Sensor, kap. 1.: Introductory Chapter: What is Chemical Sensor. InTech, Rijeka 2016.
- 24. Zhou X., Xu Y., Cao Q., Niu S.: Sens. Actuators, B *41*, 163 (1997).
- Capone S., Siciliano P., Quaranta F., Rella R., Epifani M., Vasanelli L.: Sens. Actuators, B 77, 503 (2001).
- Gourari H., Lumbreras M., Van Landschoot R., Schoonman J.: Sens. Actuators, B 58, 365 (1999).
- 27. Saukko S., Latto V.: Thin Solid Film 436, 137 (2003).
- 28. Durrani S. M.: Talanta 68, 732 (2006).
- 29. Lee S. P.: Sensors 17, 683 (2017).

- Korotcenkov G.: Handbook of Gas Sensor Materials. Springer, New York 2013.
- Michel H. J., Leiste H., Halbritter J.: Sens. Actuators, B 24–25, 568 (1995).
- 32. Wittstock A., Biener J., Bäumer M.: Phys. Chem. Chem. Phys. *12*, 12919 (2010).
- 33. Zhang R., Olin H.: Materials 7, 3834 (2014).
- Barnes W. L., Dereux A., Ebbesen T. W.: Nature 424, 824 (2003).
- Raether H.: Surface plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings. (Springer Tracts in Modern Physics 111). Springer-Verlag, Berlin 1988.
- Homola J., Yee S. S., Gauglitz G.: Sens. Actuators, B 54, 3 (1999).
- Kvítek O., Slepička P., Lyutakov O., Švorčík V.: Chem. Listy 110, 922 (2016).
- Kvítek O., Fajstavr D., Řezníčková A., Kolská Z., Slepička P., Švorčík V.: Thin Solid Films 616, 188 (2016).
- 39. Yeatman E. M.: Biosens. Bioelectron. 11, 635 (1996).
- Chinowski T. M., Grow M. S., Johnston K. S., Nelson K., Edwards T., Fu E., Yager P.: Biosens. Bioelectron. 22, 2208 (2007).
- 41. Liedberg B., Nylander C., Lundström I.: Sens. Actuators 4, 299 (1983).
- 42. Matsubara K., Kawata S., Minami S.: Appl. Opt. 27, 1160 (1988).
- Zhang L. M., Uttamchandani D.: Electron. Lett. 24, 1469 (1988).
- 44. Yeatman E. M.: Biosens. Bioelectron. 11, 635 (1996).
- 45. Homola J.: Sens. Actuators, B 41, 207 (1997).
- Kolomenskii A. A., Gershon P. D., Schuessler H. A.: Appl. Opt. 36, 6539 (1997).
- 47. Peterlinz K. A., Georgiadis R.: Opt. Commun. 130, 260 (1996).
- Beketov G. V., Shirshov Y. M., Shynkarenko O. V., Chegel V. I.: Sens. Actuators, B 48, 432 (1998).
- Miwa S., Arakawa T.: Thin Solid Films 281–282, 466 (1996).
- Abdelghani A., Chovelon J. M., Jaffrezic-Renault N., Ronot-Trioli C., Veillas C., Gagnaire H.: Sens. Actuators, B 38–39, 407 (1997).
- Podgorsek R. P., Sterkenburgh T., Wolters J., Ehrenreich T., Nischwitz S., Franke H.: Sens. Actuators, B 39, 349 (1997).
- 52. Mernagh D. R., Janscak P., Firman K., Kneale G. G.: Biol. Chem. *379*, 497 (1998).
- 53. Liz-Marzán L. M.: Mater. Today 7, 26 (2004).
- 54. Petryayeva E., Krull U. J.: Anal. Chim. Acta 706, 8 (2011).
- 55. Daniel M.-C., Astruc D.: Chem. Rev. 104, 293 (2004).
- 56. Mayer K. M., Hafner J. H.: Chem. Rev. 111, 3828 (2011).
- Yonzon C. R., Jeoung E., Zou S. L., Schatz G. C., Mrksich M., Van Duyne R. P.: J. Am. Chem. Soc. *126*, 12667 (2004).
- Svedendahl M., Chen S., Dmitriev A., Kall M.: Nano Lett. 9, 4428 (2009).

- 59. Cheng C.-S., Chen Y.-Q., Lu C.-J.: Talanta 73, 358 (2007).
- 60. Chen K.-J., Lu C.-J.: Talanta 81, 1670 (2010).
- Tesler A. B., Chuntonov L., Karakouz T., Bendikov T. A., Haran G., Vaskevich A., Rubinstein I.: J. Phys. Chem. C 115, 24642 (2011).
- 62. Karakouz T., Tesler A. B., Bendikov T. A., Vaskevich A., Rubinstein I.: Adv. Mater. 20, 3893 (2008).
- Pisarenko A. N., Spendel W. U., Taylor R. T., Brown J. D., Cox J. A., Pacey G. E.: Talanta 80, 777 (2009).
- 64. Karakouz T., Vaskevich A., Rubinstein I: J. Phys. Chem. B *112*, 14530 (2008).
- 65. Szunerits S., Boukherroub R.: Chem. Commun. 48, 8999 (2012).
- Meriaudeau F., Wig A., Passian A., Downey T., Buncick M., Ferrell T. L.: Sens. Actuators, B 69, 51 (2000).

O. Kvítek, V. Kopáček, and V. Švorčík (Department of Solid State Engineering, University of Chemistry and Technology, Prague): Gold Nanostructures in Gas Chemical Sensor Technology

Application of gold, its thin films and nanostructures in sensor technology is very widespread. Its use ranges from electrodes and catalyzers in semiconductive sensors to sensitive layers in optical sensors, where the surface plasmon resonance phenomenon is employed. Properties of gold play a key role in its application – high electrical conductivity, catalytic properties, chemical stability and specific optical properties. Thanks to these facts, gold acquired a very important position in the sensor technology as a useful material and its application has recently been a subject to a very thorough research.