

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



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

CHARAKTERIZACE 1-D NANOSTRUKTUR METODAMI SPM CHARACTERIZATION OF 1-D NANOSTRUCTURES BY SPM METHODS

DIZERTAČNÍ PRÁCE
DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Ing. DAVID ŠKODA

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

prof. RNDr. PETR DUB, CSc.

ŠKOLITEL SPECIALISTA
CO-SUPERVISOR

prof. RNDr. Tomáš Šikola, CSc.

BRNO 2010

Abstrakt

Dizertační práce je zaměřena na charakterizaci uhlíkových nanotrubic a stříbrných nanodrátů rastrovací sondovou mikroskopií – rastrující tunelovou mikroskopií (STM), mikroskopií atomárních sil (AFM), vodivostní mikroskopií AFM (CAFM) a mikroskopií blízkého pole (SNOM). Uhlíkové nanotrubičky byly analyzovány mikroskopiemi STM, AFM a CAFM. V navržené aparatuře byly připraveny stříbrné nanodráty depozicí do polykarbonátových membrán, analyzovány z hlediska geometrie (AFM), lokální vodivosti (CAFM) a optických vlastností (SNOM, mikroreflexní spektroskopie). Bylo zjištěno, že preferenční typ uhlíkových nanotrubic závisí na způsobu jejich výroby. Vodivostní měření prokázala obdobnou citlivost na rozložení multivrstev nanotrubic jako u STM. Stříbrné nanodráty odpovídají svojí geometrií depozičním podmínkám (AFM), vykazují polovodičové chování (CAFM) a po osvětlení bílým světlem vyzakazují lokalizované plasmonové rezonance.

Abstract

The thesis is aimed at the characterization of carbon nanotubes and silver nanowires by Scanning Probe Microscopy, namely Scanning Tunneling Microscopy (STM), Atomic Force Microscopy (AFM), Conductive AFM (CAFM) and Scanning Near-Field Optical Microscopy (SNOM). Carbon nanotubes were analyzed by STM, AFM and CAFM microscopy. In a designed apparatus the silver nanowires were fabricated by template assisted deposition and were analyzed with respect to their geometry (AFM), local conductivity (CAFM) and optical properties (SNOM, microreflex spectroscopy). It was found that preferential type of carbon nanowires depends on the fabrication process. The measurements of local conductivity of the nanotubes revealed the similarity with the STM measurements. The AFM measurements of silver nanowires confirmed their growth inside the pores of polycarbonate template. Single nanowires exhibits the semiconducting behavior according to I–V measurement and localized plasmon resonances.

Klíčová slova

1–D nanostruktury, rastrovací sondová mikroskopie, uhlíkové nanotrubičky, stříbrné nanodráty

Keywords

1–D nanostructures, Scanning Probe Microscopy, Carbon Nanotubes, Silver Nanowires

ŠKODA, D., *Charakterizace 1–D nanostruktur metodami SPM*, Brno, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2010, 119 s., Vedoucí dizertační práce prof. RNDr. Petr Dub, CSc.

Prohlašuji, že jsem předloženou dizertační práci vypracoval samostatně za odborného vedení prof. RNDr. Petra Duba, CSc. a prof. RNDr. Tomáše Šikoly, CSc.. Dále prohlašuji, že veškeré podklady, ze kterých jsem čerpal, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Ing. David Škoda

Na tomto místě bych rád poděkoval prof. RNDr. Petru Dubovi, CSc., a prof. RNDr. Tomáši Šikolovi, CSc., za odborné vedení, četné náměty a rady během mého doktorského studia, Bc. Mgr. Petru Ostrížkovi, Ing. Miroslavě Minarikové a Ing. Lukáši Břínkovi za pomoc s měřeními a simulačními výpočty. Dále všem kolegům z ÚFI za četné nápady a připomínky při měření a řešení problémů a za vytvoření přátelské atmosféry na tomto pracovišti.

Děk patří i všem mým přátelům a hlavně mým rodičům za jejich podporu.

Ing. David Škoda

Obsah

Úvod	i
1 Rastrovací sondová mikroskopie	1
1.1 Rastrovací tunelová mikroskopie	2
1.2 Rastrovací silová mikroskopie	3
1.2.1 Mikroskopie založená na detekci atomárních sil	5
1.2.2 Vodivostní atomární silová mikroskopie	8
1.2.3 Mikroskopie blízkého pole	12
1.2.4 Mikroskopie laterálních sil	15
1.2.5 Ostatní mikroskopické techniky	15
1.3 Mikroskopy SPM	17
1.3.1 Mikroskop AutoProbe CP-R	17
1.3.2 Mikroskop NTegra Aura	17
1.3.3 Mikroskop NTegra Spectra a Solaris	19
2 Uhlíkové nanostruktury	21
2.1 Krystalické modifikace uhlíku	22
2.1.1 Graphen	22
2.1.2 Alotropy uhlíku	23
2.2 Uhlíkové nanotrubic	25
2.2.1 Klasifikace nanotubic	26
2.3 Transportní vlastnosti uhlíkových nanotubic	28
2.4 Výroba a příprava uhlíkových nanotubic	30
2.4.1 Obloukový výboj	31
2.4.2 Laserová ablace	32
2.4.3 Depozice z plynné fáze	33
2.4.4 Syntéza plamenem	34
2.4.5 Purifikace uhlíkových nanotubic	34

3	Kovové nanostruktury	36
3.1	Transportní vlastnosti	36
3.2	Výroba kovových nanostruktur	37
3.2.1	Elektrochemické metody přípravy nanostruktur	37
3.2.2	Příprava nanostruktur tlakovým nástřikem	40
3.2.3	Příprava nanostruktur napařováním	41
4	Experimenty	43
4.1	Studium uhlíkových nanotrubic	43
4.1.1	Geometrická charakterizace uhlíkových nanostruktur mikroskopií AFM	48
4.1.2	Geometrická charakterizace uhlíkových nanostruktur mikroskopií STM	54
4.1.3	Měření uhlíkových nanotrubic vodivostní mikroskopií AFM	57
4.2	Výroba a studium stříbrných nanodrátů	63
4.2.1	Výroba stříbrných nanodrátů metodou elektrolýzy	63
4.2.2	Geometrická charakterizace stříbrných nanostruktur	67
4.2.3	Měření stříbrných nanodrátů vodivostní mikroskopií AFM	70
4.2.4	Měření optických vlastností stříbrných nanodrátů	76
	Závěr	iii
	A Parametry optické sondy SNOM	vi
	B Parametry fotonásobiče H5784–04	vii
	C Parametry ramének a hrotů	viii
	D Parametry polykarbonátové membrány	x
	E Parametry indexové mřížky	xi
	Literatura	xi
	Publikace autora	xxiii

Úvod

Rastrovací sondová mikroskopie se stala nezbytným nástrojem pro analýzu povrchů a struktur v rozsahu zlomků nanometrů až po desítky mikrometrů. Doplněním o další mikroskopické techniky jako mikroskopii magnetických sil, mikroskopii elektrostatických sil, vodivostní atomární silovou mikroskopii, rastrovací Kelvinovu sondovou mikroskopii, rastrovací tunelovou spektroskopii aj. tak kromě reálného topografického zobrazení přibyly další možnosti jako např. sběr dat o specifických fyzikálních vlastnostech a sledování procesů probíhajících na povrchu různých materiálů. Díky své vysoké rozlišovací schopnosti v laterálním i vertikálním směru se sondová mikroskopie považuje za techniku velmi vhodnou pro studium nanostruktur, a to i tzv. 1-D nanostruktur, tedy struktur, kdy její dva rozměry nabývají nanometrových rozměrů a rozměr třetí je značně převyšuje. Mezi tyto struktury můžeme zařadit nanotrubic, nanodráty a nanorohy aj..

Skupina fyziky povrchů a tenkých vrstev na Ústavu fyzikálního inženýrství Fakulty strojního inženýrství VUT v Brně (ÚFI FSI) se v rámci své činnosti zabývá vývojem a aplikacemi těchto mikroskopií a také přípravou i analýzou nanostruktur. V souladu s touto činností se předkládaná dizertační práce věnuje studiu nanotrubic, výrobě a následné analýze stříbrných nanovláken, které jsou mimo jiné spojeny s činností na projektu **OBVTUO2005005–RENATA–Výzkum aplikací technologie nanotrubeek**, jehož cílem bylo studium a vývoj tenkého povlaku (vrstvy) schopného redukovat radiolokační signaturu vojenské techniky, a projektu **Struktury pro nanofotoniku a nanoelektroniku (STRUNA)** realizujícím základní výzkum nanostruktur pro budoucí aplikace v optice, nanooptice, optoelektronice, uděleného skupině v rámci programu MŠMT Centra základního výzkumu.

Dizertační práce se ve své teoretické části zabývá nejprve, s ohledem na použité metody, rastrovací sondovou mikroskopii a je zde dále uveden i popis zařízení, na kterých byly experimenty prováděny. V dalších kapitolách je uvedena krátká studie o uhlíkových a kovových nanovláken se zaměřením na jejich transportní vlastnosti, výrobu a purifikaci.

Experimentální část shrnuje práci na dvou spřízněných tématech. První část je zaměřena na analýzu vzorků uhlíkových nanotrubic připravených různými výrobními procesy, jejich geometrickou charakterizaci mikroskopií atomárních sil, rastrovací tunelovou mikroskopií

a měření vodivosti atomární silovou mikroskopií. Druhá část popisuje výrobu stříbrných nanodrátů depozicí Ag^+ iontů do šablon tvořených polykarbonátovými porézními membránami zavedenou autorem na ÚFI FSI. Prezentuje také výsledky měření geometrických charakteristik vyrobených nanodrátů, dále měření vodivosti atomární silovou mikroskopií a analýzy měření mikroreflexní spektroskopií a mikroskopií blízkého pole.

Pro charakterizaci nanovláken byla použita řada speciálních technik doposud nepoužívaných výzkumným týmem jako např. vodivostní atomární silová mikroskopie (CAFM). Protože se jedná o zcela novou metodu, která je k dispozici na ÚFI FSI, bylo ji nejprve nutné zprovoznit a ověřit na několika dobře definovaných referenčních vzorcích. Po získání potřebných zkušeností autora byla metoda využita při studiu těchto 1-D nanostruktur. Stříbrné nanodráty byly pro zjištění rezonancí lokalizovaných plasmonových polaritonů analyzovány mikroreflexní spektroskopií a mikroskopií blízkého pole (SNOM), která byla realizovaná nedávno zakoupeným zařízením a také zprovozněna a otestována autorem dizertační práce. Ve spolupráci s nově zavedenou Laboratoří AFM mikroskopie a nanoindentace na Ústavu chemie materiálů Fakulty chemické VUT v Brně byla autorem zavedena technika rastrovací tunelové mikroskopie a spektroskopie, které byly posléze využity pro studium uhlíkových nanotrubic.

Kapitola 1

Rastrovací sondová mikroskopie

Myšlenka sondové mikroskopie je velmi prostá, spočívá v měření interakce mezi sondou a vzorkem pomocí nám doposud známých principů a metod. V případě studia povrchů jsou informace získané měřením určitých vlastností povrchu použity pro generování dat charakterizujících zkoumaný povrch (topografii, mapu elektrostatických nebo magnetických sil, rozložení elektrického potenciálu na povrchu). Patrná je zde analogie s lidským tělem, kde je tento problém od přírody vyřešen receptory (sondami) a nervovou soustavou, která přenáší veškeré podněty (kontakt se vzorky) do vyhodnocovacího centra – mozku.

Měřením povrchu vzorku v diskrétních bodech, takzvaným rastrováním, získáváme trojrozměrnou mapu, na které dvě souřadnice tvoří pozici na vzorku a souřadnice třetí představuje hodnoty námi měřené veličiny. Proto se souhrně tyto mikroskopie označují jako rastrovací sondová mikroskopie (*Scanning Probe Microscopy* – SPM).

Osmdesátá léta dvacátého století byla jedním z klíčových období v oblasti studia povrchů a s ní spřízněných oborů. V roce 1981 skupina G. Binniga a H. Röhrera, vědců laboratoře IBM ve švýcarském Curychu, sestrojila rastrovací tunelový mikroskop pracující na základě měření tunelového proudu procházejícího mezi vzorkem a sondou tvořenou hrotem s atomárně ostrým zakončením [1]. Díky tomuto zařízení byly poprvé získávány informace o topografii povrchů s velmi vysokým rozlišením a zobrazena atomární struktura křemíku. Rastrovací tunelová mikroskopie umožňuje studovat pouze elektricky vodivé vzorky, toto omezení bylo překonáno v roce 1986 G. Binnigem a C. F. Quatem, kdy byl poprvé představen mikroskop pracující na principu detekce atomárních sil (*Atomic Force Microscope* – AFM) [2]. Ten již byl schopen stanovit topografii téměř jakéhokoliv pevného povrchu v nanometrovém rozlišení na základě měření vzájemné interakce mezi atomy sondy a vzorku.

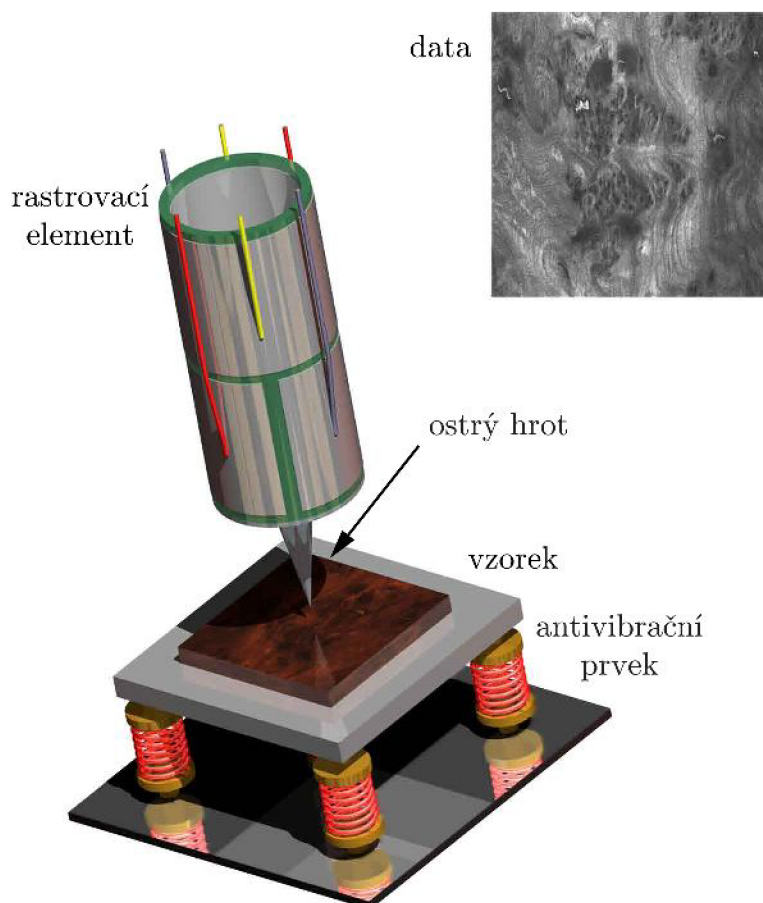
Postupem času se začaly objevovat další techniky odvozené od principu atomární silové mikroskopie, detekující však jiné než atomární síly. Svoji úlohu zde také hraje rychlý rozvoj elektrotechnického průmyslu, který díky stále pokročilejším technikám měření a zpracování vstupních signálů umožňuje získávat informace o specifických vlastnostech vzorků. Rozvíjí se

tak například mikroskopie laterálních, magnetických, elektrostatických a adhezivních sil, dále pak měření rozložení povrchového potenciálu vzorků a výstupní práce elektronů, chemického složení anebo povrchové tvrdosti materiálu [3].

Níže uvedený text zahrnující stručný teoretický základ a popis základních a rozšířených mikroskopických technik byl napsán v souladu s literaturou [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20], blíže specifikující odkazy jsou uvedeny v textu.

1.1 Rastrovací tunelová mikroskopie

Rastrovací tunelová mikroskopie (*Scanning Tunneling Microscopy* – STM) pracuje na základě detekce tunelového proudu tekoucího mezi sondou a vzorkem, viz obrázek 1.1. Sonda je tvořena elektricky vodivým tenkým drátem s velmi ostrým hrotem, jenž je obvykle zakončen oblastí s několika atomy.



Obrázek 1.1: Schematický náčrt rastrovacího tunelového mikroskopu.

Tunelování je čistě kvantově mechanický jev, který dovoluje překonání potenciálové bariéry o energii V_B volnou částicí o energii E , přičemž platí $E < V_B$. Mezi potenciálovými bariérami tvořenými hrotem a vzorkem proto protéká tunelový proud, který jsme schopni

měřit. Přiloženým elektrickým napětím je možné měnit velikost a šířku této bariéry a dále měnit směr toku elektronů.

Tunelový proud elektronů i_t je

$$i_t = i_0 e^{-\sqrt{8m_e(V_B - E)/h^2} d}, \quad (1.1)$$

kde e je elementární náboj, m_e hmotnost elektronu, V_B výška potenciálové bariéry, E střední hodnota energie elektronů, d šířka bariéry a h je Planckova konstanta [8].

Velikost výstupní práce elektronu z kovu je přibližně 4 eV až 5 eV, hodnota $\sqrt{8m_e(V_B - E)/h^2} \approx 1 \text{ \AA}^{-1}$. Změna šířky potenciálové bariéry o 1 Å způsobí pokles velikosti tunelového proudu o jeden řád. Proto je nutné měřit tento proud při velmi malé vzdálenosti od povrchu nepřesahující jednotky angströmů. Nejvíce tunelového proudu protéká mezi nejbližšími atomy povrchu a zanedbatelné množství sousedními vzdálenějšími atomy. V důsledku toho je proto ideální mít na konci hrotu pouze jeden atom. Je rovněž nutné používat velmi přesné manipulátory s rozlišením menším než desetiny angströmu pro udržení stabilního tunelového proudu [9].

Rastrovací tunelová mikroskopie poskytuje informaci o topografii povrchu při velmi vysokých rozlišeních dosahujících až atomární úrovně. Omezuje se však pouze na elektricky vodivé vzorky. Informace o topografii je dále ovlivněna chemickým složením vzorku, respektive odlišnou výstupní prací elektronů na povrchu. Výsledný obraz je tak konvolucí topografie a vodivosti vzorku. Tento fakt je velmi dobře znám a musí se na něj při výsledném vyhodnocování brát ohled.

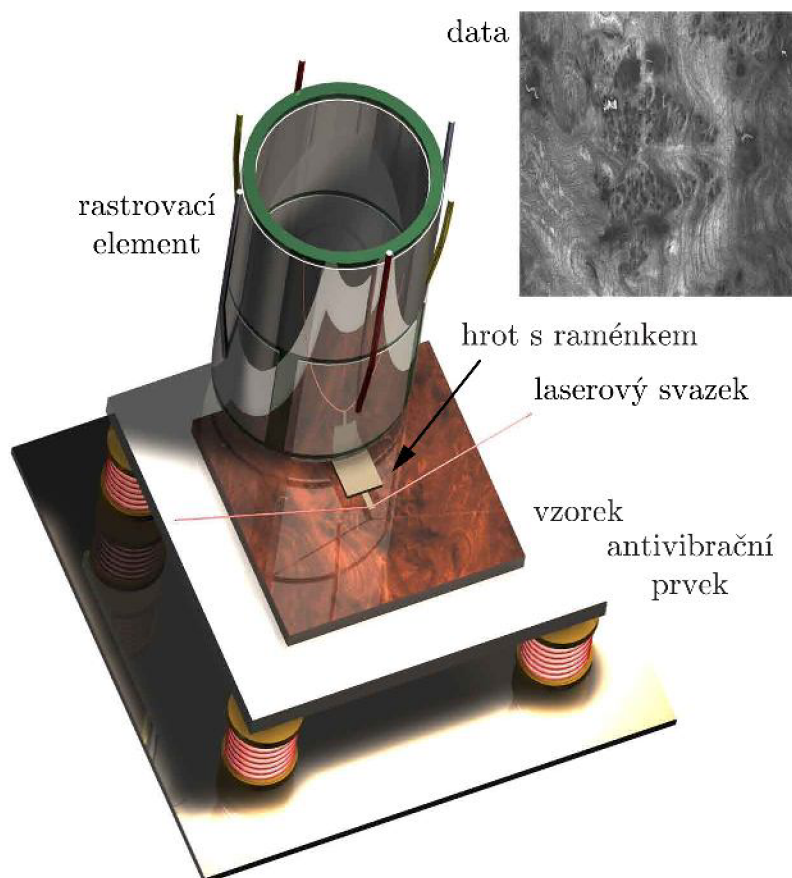
Rastrovací tunelová spektroskopie

Tunelová mikroskopie umožňuje měřit voltampérové charakteristiky povrchu vzorku [9]. Tyto metody jsou označovány jako spektroskopické metody STM (*Scanning Tunneling Spectroscopy* – STS). Zpětná vazba ovládací elektroniky, řídicí pohyb hrotu nad vzorkem, je vypnuta a mezi hrot a vzorek je přivedeno proměnné napětí a měřena odezva ve formě protékajícího proudu. Ze zjištěných závislostí je možné získat informace o elektrické vodivosti, dále o výstupní práci elektronů ze vzorku (Fermiho energii E_F) a pásové struktuře elektronů. Dále lze měřit chování tunelového proudu v závislosti na vzdálenosti hrot – vzorek při konstantním napětí.

1.2 Rastrovací silová mikroskopie

Rastrovací silová mikroskopie (*Scanning Force Microscopy* – SFM) měří vzájemnou silovou interakci mezi sondou a vzorkem [11]. Sondou v tomto případě tvoří velmi ostrý hrot, jehož konec je charakterizován poloměrem křivosti a dosahuje hodnot většinou od 1 nm do

100 nm. Ten se nachází na konci raménka integrovaného na nosnou destičku (anglicky *cantilever*). Na zadní stěně raménka je při optické detekci napařena odrazná vrstva, od které se odráží zfokusovaný laserový svazek do polohově citlivého fotodetektoru (*Position Sensitive PhotoDetector* – PSPD), viz obrázek 1.2. Změna chování, jakákoliv silová interakce mezi hrotem a vzorkem, se během rastrování promítne do změny výchylky raménka s hrotem a ta je zaznamenána fotodetektořem.



Obrázek 1.2: Schematický náčrt atomárního silového mikroskopu.

Raménka s hrotem jsou vyráběna převážně z křemíku (Si) metodou anisotropního leptání nebo z nitridu křemíku (Si_3N_4). Hrot má buď kónický, nebo pyramidální tvar. Dále se tyto hroty pokrývají různými povlaky (Au, TiN, Cr, Pt-Ir, W_2C , diamant) dle aplikace. Objevují se například i hroty s jednou uhlíkovou nanotrubicí na konci hrotu. Parametry ramének obdélníkového nebo trojúhelníkového tvaru jsou voleny dle použitého měřicího modu (viz níže).

Podle dominantní síly působící mezi hrotem a vzorkem lze rozdělit rastrovací silovou mikroskopii na níže popsané mikroskopie.

1.2.1 Mikroskopie založená na detekci atomárních sil

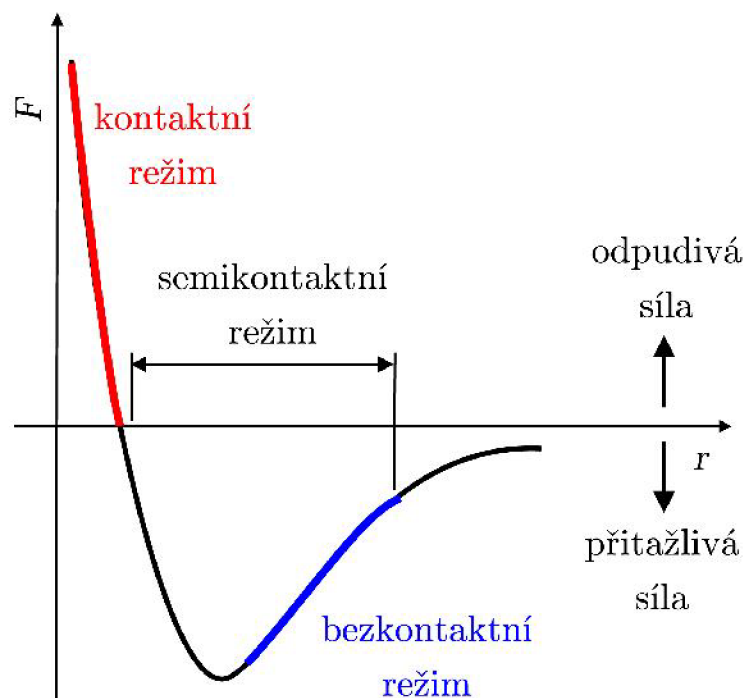
Mikroskopie založená na detekci atomárních sil (*Atomic Force Microscopy* – AFM) měří vzájemné silové působení atomů hrotu a vzorku a tvoří základní metodu pro všechny ostatní typy silových mikroskopii. Popis těchto sil, zahrnující fyzisorbci i chemisorbci, je obecně velmi komplikovaný, a proto se pro zjednodušený popis vzájemné interakce používá aproximace Lennard–Jonnesovým potenciálem $w(r)$, který se vyjadřuje jako

$$w(r) = 4w_0 \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (1.2)$$

kde r je vzdálenost mezi atomy povrchu a sondy, $w_0 = 1,12 \sigma$ je hodnota minima potenciální energie a σ je rovnovážná vzdálenost mezi atomy. Působící síla, která je zápornou derivací tohoto potenciálu, má tvar

$$F(r) = -\frac{dw(r)}{dr} = -24w_0 \left(2\frac{\sigma^{12}}{r^{13}} - \frac{\sigma^6}{r^7} \right). \quad (1.3)$$

Tato rovnice odpovídá působení dvou sil mezi atomy, dalekodosahové přitažlivé síly úměrné r^{-7} a krátkodosahové odpudivé síly mezi atomy úměrné r^{-13} , viz obrázek 1.3. Měřením těchto sil získáváme informaci, která charakterizuje výškový profil vzorku – topografii [11].

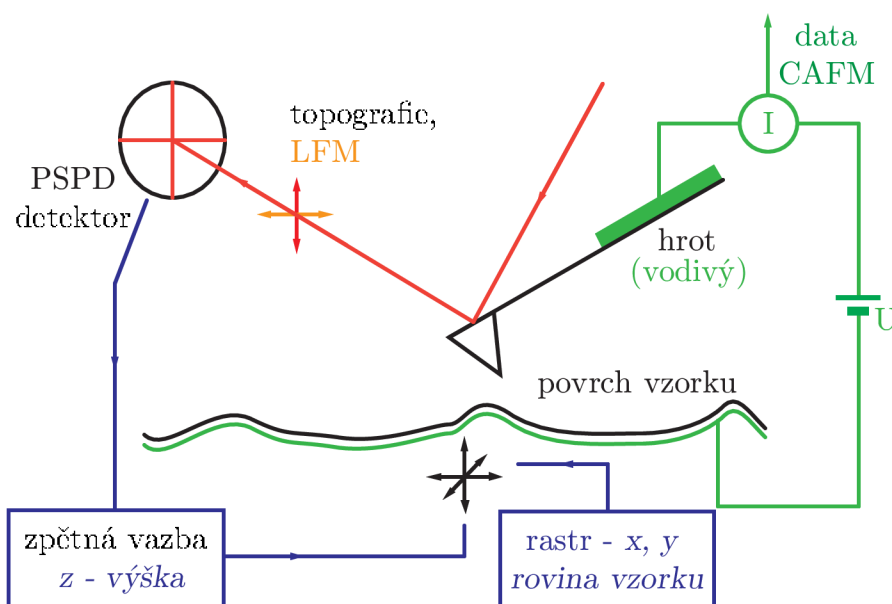


Obrázek 1.3: Průběh interakční síly mezi dvěma částicemi v závislosti na jejich vzdálenosti r .

Dle převažující výsledné síly, která působí na atomy na konci hrotu během měření vzorku, hovoříme buď o kontaktním, nebo bezkontaktním modu AFM [15, 16].

Kontaktní mod

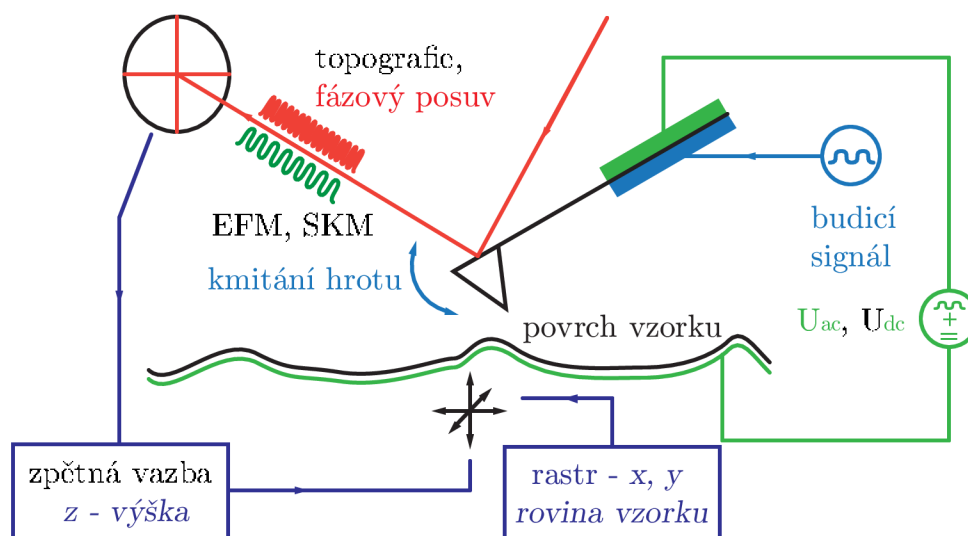
V kontaktním modu (*Contact Mode AFM* – CM AFM) je hrot přiveden do těsné blízkosti povrchu (téměř se jej dotýká), kde převažuje odpudivá síla. Její původ je čistě kvantově-mechanického charakteru, který lze vysvětlit pomocí Pauliho vylučovacího principu. Velikost působící odpudivé síly měřená prohnutím raménka a jeho následná detekce nám dává absolutní informaci o topografii respektive o výškových poměrech na zobrazované oblasti, viz obrázek 1.4.



Obrázek 1.4: Schematický náčrt kontaktního modu AFM s technikou lokálního měření vodivosti povrchu vzorku (CAFM) a mikroskopií laterálních sil (LFM).

Bezkontaktní mod

Bezkontaktní mod (*Non-Contact Mode AFM* – NCM AFM) využívá působení přitažlivé síly. Původ této síly je připisován van der Waalově interakční síle mezi atomy, tedy vzájemnému působení indukovaných dipólových momentů atomů hrotu a vzorku. Jelikož je tato působící síla velmi málo citlivá na změnu vzdálenosti od vzorku, viz obrázek 1.3, je bezpodmínečně nutné využít kmitavého pohybu raménka s hrotem. Soustavu nuceně rozkmitáme na konstantní frekvenci blízké její rezonanční frekvenci. Přitažlivá síla mezi hrotem a vzorkem způsobí změnu amplitudy a fáze kmitání vlivem snížení rezonanční frekvence celého systému. Na základě monitorování těchto změn je potom stanovena topografie povrchu vzorku, viz obrázek 1.5.



Obrázek 1.5: Schematický náčrt bezkontaktního modu AFM s rozšířeními technikami mikroskopie elektrostatických sil (EFM) a Kelvinovy sondové mikroskopie (SKM).

Semikontaktní mod

Tento měřicí mod představuje vzájemné propojení bezkontaktního a kontaktního modu, proto se obvykle nazývá semikontaktní (*SemiContact Mode AFM*) anebo přiklepový (*Tapping Mode AFM* – *TM AFM*). Hrot na oscilujícím raménku kmitá o vysoké amplitudě, během jednoho kmitu se vždy lehce dotkne povrchu vzorku. Informace získané během měření slouží k zobrazení topografie a mechanických vlastností studovaného materiálu.

Informace o topografii jsou zkruseny na ostrých přechodech vlivem konvoluce související s tvarem hrotu a jsou nedostatečně kontrastní v případě velmi vysokých anebo naopak malých rozdílů výšek. V důsledku toho se společně s měřením topografie využívá v kontaktním modu zobrazování chybového signálu AFM (*Error Signal, Deflection – DFL*), který je definován jako rozdíl mezi okamžitým a nastaveným prohnutím raménka. V případě rovného povrchu je v tomto chybovém signálu patrná minimální změna, naopak při změně topografie je tato změna velmi výrazná.

Dalším pomocným signálem v bezkontaktním metodě je fázový posuv kmitání raménka (*Phase Shift*) v průběhu rastrování. Fáze okamžitého kmitání raménka je srovnávána s fází signálu přivedeného na piezo–budič rozkmitávající raménko a tento rozdíl je zobrazován společně s topografií. Tyto relativní informace slouží ke zvýraznění přechodů a hran na vzorku a u velmi rovných povrchů lze monitorováním fáze rozpoznat i odlišné chemické složení vzorku.

1.2.2 Vodivostní atomární silová mikroskopie

V kontaktním modu je vzdálenost mezi hrotem a vzorkem velmi malá. Za atmosférických podmínek vlivem zejména přitažlivých kapilárních sil je hrot v kontaktu se zkoumaným povrchem. Použitím elektricky vodivého hrotu a přivedením elektrického napětí mezi hrot a vzorek je možné měřit velikost procházejícího proudu. Výsledkem těchto měření je tak kromě topografie i mapa měřeného elektrického proudu, která představuje vzhledem k přivedenému napětí informaci o lokální vodivosti (odporu) vzorku. Proto je tato mikroskopie označována jako vodivostní atomární silová mikroskopie (*Conductive AFM – CAFM*, *Scanning Spreading Resistance Microscopy – SSRM*) [21].

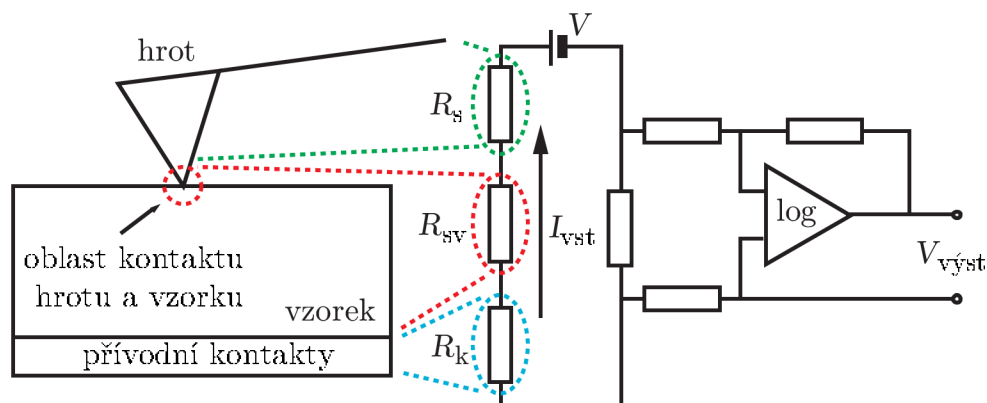
Velikost proudu procházejícího mezi hrotem a vzorkem bývá obvykle v rozsahu 1 pA až $1\text{ }\mu\text{A}$ a je dána celkovým elektrickým odporem

$$R_c = R_k + R_{sv} + R_s, \quad (1.4)$$

který je dán součtem odporu přívodních kontaktů R_k , odporu kontaktu mezi sondou, vzorkem a přívodním kontaktem R_{sv} a odporu sondy R_s , viz obrázek 1.6.

Hodnota celkového odporu se mění v závislosti na poloze hrotu vůči vzorku, která souvisí s vodivostí vzorku a charakterizuje tak lokální elektrické vlastnosti na povrchu [21].

V experimentálním provedení je nutné protékající proud zesílit elektronickým obvodem zahrnujícím logaritmický zesilovač s nastavitelnou hodnotou zesílení A v rozsahu $10^3 - 10^{12}$. S ohledem na geometrii hrotu a povahu interakce hrotu vůči vzorku je měřená velikost procházejícího proudu pro danou konfiguraci absolutní. Malé změny polohy hrotu ve vertikálním směru ve stejné pozici vůči vzorku však zapříčínují změnu velikosti proudu, tedy velikosti R_c , a proto je nutné považovat tato měření za relativní.



Obrázek 1.6: Schematický náčrt a teoretický model vodivostní mikroskopie AFM.

Odpor sondy R_s

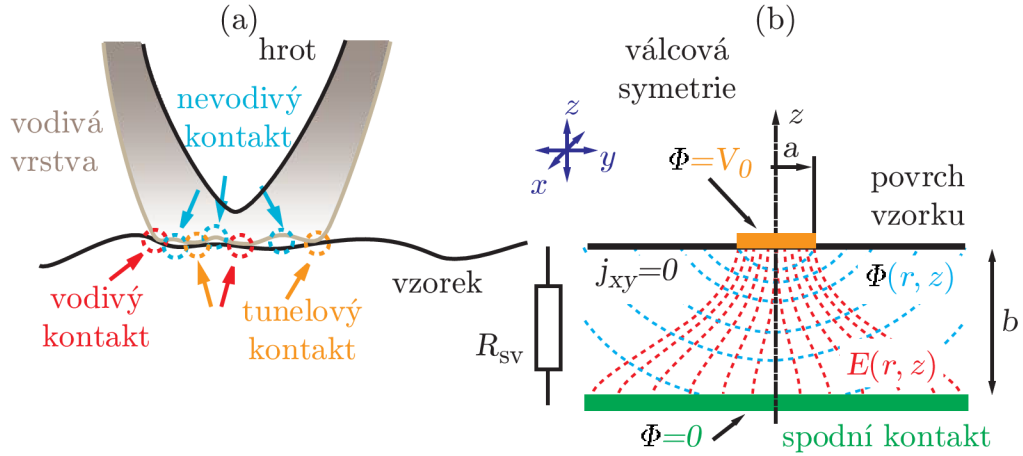
Geometrie hrotu ovlivňuje hodnotu odporu R_s . Sondy používané ve vodivostní mikroskopii AFM musí být elektricky vodivé, toho se dosahuje buď dopováním křemíkových hrotů, častěji povlakováním elektricky vodivými vrstvami (Au, TiN, Pt–Ir, Co–Cr, vodivý diamant) o tloušťce řádově desítky nanometrů. Tato tenká vrstva znatelně ovlivňuje výslednou hodnotu odporu R_s . V průběhu rastrování, kdy je hrot v kontaktu s povrchem, dochází vlivem adheze a abraze k částečnému odběru kovové vrstvy. Zvýšená intenzita elektrického pole o velikosti $E \approx 10^9 \text{ V m}^{-1}$, ustanovená přivedeným elektrickým napětím, způsobuje odtrhávání vodivé vrstvy v okolí hrotu. Tyto procesy jsou nekontrolovatelné a neexistuje možnost je potlačit. Optimalizací přítláčné síly hrotu na vzorek, velikosti a polaritě přivedeného napětí je však možné tyto změny minimalizovat.

Odpor kontaktu hrot a vzorek R_{sv}

Velikost R_{sv} odporu vzájemného kontaktu mezi hrotem a vzorkem je nejkritičtější veličina vodivostní mikroskopie AFM: pokud se nepodaří ustanovit vodivé spojení mezi hrotem a vzorkem, neprotéká obvodem žádný proud. Závisí obecně na

1. koncovém tvaru hrotu sondy – poloměr křivosti a povrchové nerovnosti hrotu a vzorku určují velikost a počet vodivých kontaktů a příspěvků od tunelujících elektronů [22], viz obrázek 1.7a,
2. typu a kvalitě zkoumaného materiálu – rozlišujeme mezi chováním kovovým, polovodičovým a elektricky nevodivým, změna odporu souvisí i s lokálním rozložením náboje na povrchu, rovněž vyšší drsnost materiálu představuje vyšší počet elektricky aktivních míst, vlivem přiloženého napětí může docházet k lokální oxidaci pod hrotem, tudíž je možné měřit rozličné velikosti procházejícího proudu při opakovaných měřeních [23, 24],
3. velikosti interakční síly mezi hrotem a vzorkem – vyšší kontaktní síla způsobí přiblížení konce hrotu k povrchu, při vyšších silách dochází k deformaci mezi hrotem a vzorkem (modelování pomocí Hertzovy teorie pro zatěžování koulí, kuželem – bodový kontakt) [25].

Výpočet R_{sv} je velmi komplikovaný a závisí především na geometrii a poloze kontaktu (čím větší kontaktní plocha, tím menší hodnota R_{sv} , která se blíží odporu makroskopického kontaktu), tloušťce měřené vrstvy a jejím složením. Tyto faktory určují po přivedení elektrického napětí rozložení elektrostatického potenciálu ve vzorku mezi kontakty [26, 27, 28, 29]. V první aproximaci, která nezahrnuje příspěvek tunelujících elektronů, ale přesto je vhodná pro CAFM, předpokládejme vzorek, který je na jedné straně spojen válcovým kontaktem



Obrázek 1.7: (a) Schematický náčrt vlivu sondy a povrchu na velikost kontaktního odporu, (b) geometrický model a hraniční podmínky pro výpočet velikosti R_{sv} .

o poloměru a (interakce hrot – vzorek) a na druhé straně kontaktem pokrývajícím celou plochu vzorku, viz obrázek 1.7b. Tloušťka vzorku je b (v ose z) a jeho velikost ve směrech kolmých na osu z (rovina xy) je nekonečná. Na menší kontakt je přivedeno elektrické napětí V_0 a proudová hustota v rovině xy se pro jednoduchost předpokládá nulová.

Elektrostatický potenciál ϕ je klíčová veličina pro zjištění velikosti proudu tekoucímu mezi kontakty. Vzhledem k válcové symetrii elektrostatický potenciál závisí jen na vzdálenosti r od osy symetrie a na z , tj. $\phi(r, z)$. Laplaceovu rovnici, jejímž řešením je rozložení ϕ ve vzorku, lze potom zapsat ve tvaru

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \phi}{\partial r} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} = 0. \quad (1.5)$$

Užitím okrajových podmínek pro napětí na kontaktech [28] dostáváme

$$\phi(r, z) = \int_0^\infty \frac{e^{-pz}}{p^{\frac{1}{2}}(1+p^{-2hp})} \times [a_0 J_{\frac{1}{2}}(p) + a_1 J_{\frac{3}{2}}(p) + a_2 J_{\frac{5}{2}}(p) + \dots] \times (1 + e^{-2hp}) J_0(rp) dp, \quad (1.6)$$

kde $h = b/a$, a_i je i -tý koeficient v rozvoji okrajových podmínek do řady Besselových funkcí, J_α Besselova funkce řádu α .

Proudová hustota j_z na povrchu kontaktu je dána intenzitou elektrického E_z . Celkový proud I dostaneme integrací j_z přes plochu kontaktu [28]

$$I = \frac{2\pi}{\rho} \int_0^a \left(-\frac{\partial \phi}{\partial z} \right) r dr, \quad (1.7)$$

kde ρ je resistivita vzorku. Na základě znalosti elektrického napětí V_0 a proudu I z rovnice (1.7) lze z Ohmova zákona stanovit výsledný odpor R_{sv} . Odpor R_{sv} závisí na parametru h

a pro $h < 1$ má tvar [28]

$$R_{sv} = \frac{\rho}{4a} \left(1 + 0,441271 \frac{1}{h} + 0,194720 \frac{1}{h^2} - 0,0097732 \frac{1}{h^3} - 0,046505 \frac{1}{h^4} + 0,002110 \frac{1}{h^5} + 0,052204 \frac{1}{h^6} - 0,011044 \frac{1}{h^7} \right)^{-1}. \quad (1.8)$$

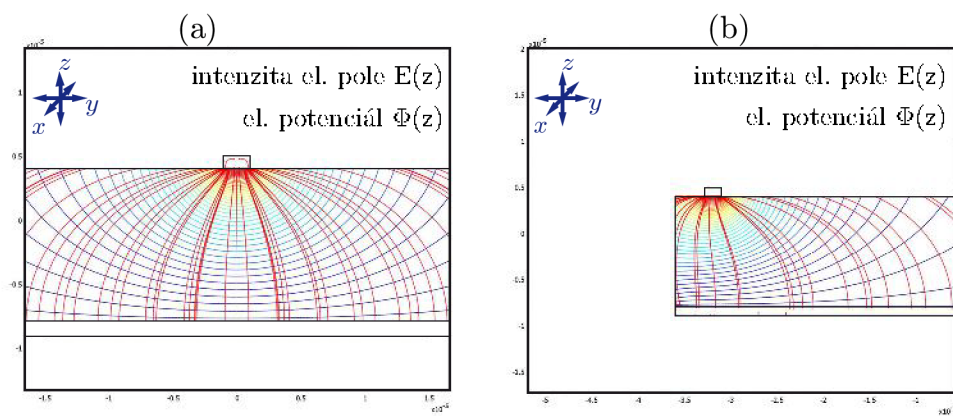
V případě tlusté vrstvy, kdy $h \rightarrow \infty$ ($b \gg a$), se rovnice (1.8) zjednoduší na

$$R_{sv} = \frac{\rho}{4a}. \quad (1.9)$$

V případě tenké vrstvy, kdy $h \rightarrow 0$ ($b < a$), odpor R_{sv} je dán vztahem

$$R_{sv} = \rho \frac{b}{\pi a^2}. \quad (1.10)$$

Rozložení elektrostatického potenciálu ϕ závisí v reálném případě na vzájemné poloze hrotu vůči vzorku. Změna jejich vzájemné polohy má za následek změnu rozložení elektrostatického potenciálu, který ovlivní velikost elektrické intenzity v ose z . Ta určuje s velikost procházejícího proudu, viz obrázek 1.8. Rastrováním malých oblastí uprostřed vzorku, který je nakontaktován po celé délce, lze tento efekt potlačit.



Obrázek 1.8: Rozložení elektrického pole (ekvipotenciální plochy – modře, elektrické siločáry – červeně) ve vzorku v závislosti na poloze hrotu (kontaktu) vůči vzorku (a) kontakt uprostřed vzorku, (b) kontakt na kraji vzorku. (Simulace provedena L. Břínkem v programu Comsol [30].)

Odpor přívodních kontaktů R_k

Hodnotu odporu přívodních kontaktů R_k je možné pokládat pro danou konfiguraci za konstantní. Výsledný proud tekoucí obvodem je závislý na jednotlivých příspěvcích R_{sv} , R_k , R_s k celkové hodnotě R_c . V praxi to znamená, že pro získání relativní informace o lokální vodivosti vzorku je nutné ustanovit co nejstabilnější měřicí podmínky – zkoumanou oblast umístit co nejblíže středu vzorku, zajistit pomalý posuv hrotu, použít malou přitlačnou sílu

působící mezi hrotem a vzorkem (potlačení vzájemné deformace), aplikovat co nejmenší elektrické napětí mezi hrotem a vzorkem. Dosažitelné rozlišení CAFM mikroskopie bývá několik desítek nanometrů.

1.2.3 Mikroskopie blízkého pole

Rastrovací mikroskopie blízkého pole (*Scanning Near-Field Optical Microscopy* – SNOM, NSOM) je mikroskopická technika kombinující přednosti optické mikroskopie společně s vysokou rozlišovací schopností sondových mikroskopii SPM.

Na základě Abbeho teorie z roku 1873 je rozlišení světelné optické mikroskopie (mikroskopie dalekého pole) ovlivněno difrakcí na objektech s rozměry úměrnými vlnové délce dopadajícího záření [31, 32]. Minimální rozlišení d je dáno Rayleighho kritériem:

$$d = 0,61 \cdot \frac{\lambda}{\text{NA}}, \quad (1.11)$$

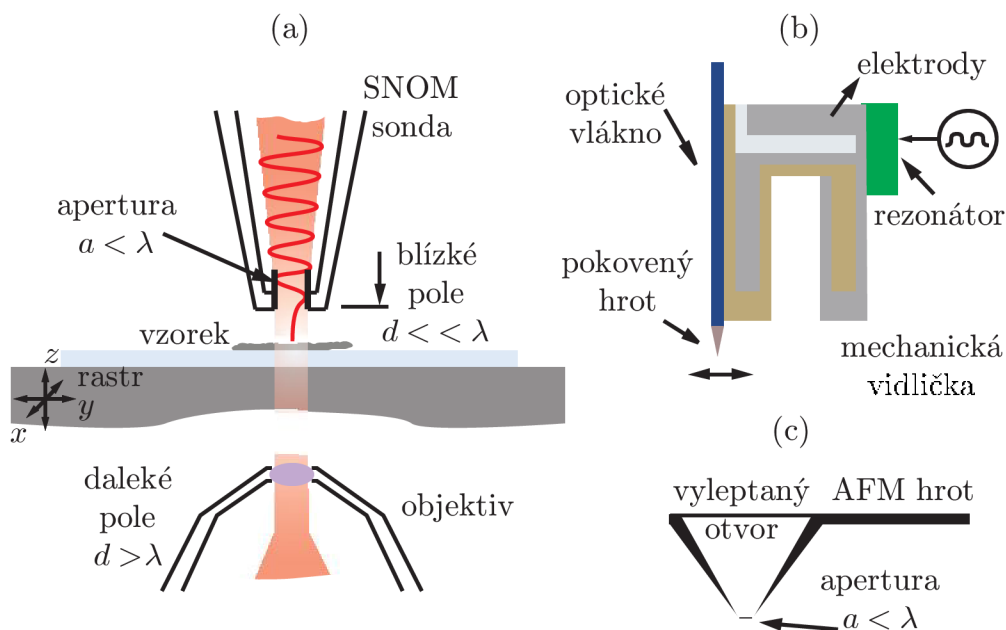
kde λ je vlnová délka dopadajícího záření a NA je numerická apertura optických součástí. V praxi to znamená, že lze dosáhnout rozlišení přibližně $\lambda/2$. (V případě konfokálního mikroskopu bylo dosaženo rozlišení $d = 200$ nm.)

V roce 1928 E. H. Synge publikoval svoji vizi o dosažení vysokého rozlišení, které je možné získat využitím evanescentních vln vznikajících na rozhraních mezi optickou sondou o rozměrech menších než vlnová délka použitého záření a vzorkem [33]. Intenzita I těchto vln klesá se vzdáleností r od zdroje jako $I \approx r^{-6}$, a proto toto elektromagnetické pole v této oblasti je označováno polem blízkým [34]. Pro detekci či vybuzení těchto vln je proto nutné, aby sonda byla v těsné blízkosti povrchu ve vzdálenosti mnohonásobně menší než je vlnová délka použitého záření, viz obrázek 1.9a. Právě z tohoto důvodu se využívá pro udržení konstantní vzdálenosti mezi sondou a povrchem detekčních metod mikroskopie AFM a STM, které mají velmi vysokou rozlišovací schopnost jak v horizontálním, tak i vertikálním směru. Výsledné rozlišení je tak omezeno převážně velikostí sondy.

Sondy mikroskopie blízkého pole

Sonda tvořená clonou o průměru menším než vlnová délka světla slouží jako nanometrová anténa interagující se zkoumaným objektem. Vzájemná interakce je zdrojem optického signálu pro mikroskopii SNOM. Dle celkového uspořádání a technického provedení se v současnosti používá dvou typů sond.

První představuje zostřené světlovodné mikrovláknno. To se vyrábí chemickým procesem leptání anebo vysokoteplotním tažením. Následně se zúžená část pokrývá vrstvou (Ag, Au, Al) o tloušťce přibližně 100 nm pro omezení parazitního záření, které snižuje optické rozlišení soustavy. Velikost clony je od 50 nm výše. V případě elektricky vodivých hrotů a vzorků je pro detekci využito tunelového proudu (*Scanning Tunneling Optical Microscopy* – STOM). Pro



Obrázek 1.9: (a) Schematický náčrt základní myšlenky mikroskopie blízkého pole SNOM (d je vzdálenost mezi vstupní aperturou a vzorkem), (b) mechanická vidlička (*tuning fork*), (c) dutý AFM hrot.

nevodivé vzorky byly vyvinuty detekční metody vycházející z bezkontaktní metody AFM. Na mechanickou vidličku je připevněno optické vlákno a celý systém je rozkmitán v rovině vzorku na rezonanční frekvenci o amplitudě jednotek nanometrů, viz obrázek 1.9b. Vzájemným silovým působením mezi atomy sondy a povrhu dochází ke změně amplitudy kmitání. Její detekce, optická nebo elektrická, slouží k řízení pohybu hrotu nad vzorkem. Přesný popis interakce, označované jako *shear-force* není doposud plně objasněn. Teoretické modely v sobě zahrnují působení dalekodosaových van der Waalsových sil, lokálních elektrických sil (vlivem rozdílného rozmístění nábojů na povrhu), viskózních sil (přítomností kontaminačních vrstev na povrhu – voda), krátkodosaových mechanických sil a vliv chemického složení [32, 34, 35]. Další možností je pohyb hrotu ve směru kolmém na vzorek, který je analogický s bezkontaktním mode AFM.

Druhý typ sond zahrnuje využití raménka mikroskopu AFM s dutým hrotem. Zadní strana raménka je v místě hrotu anisotropně vyleptána až k samému konci hrotu. Vzniká tak dutý hrot s velmi malým otvorem na konci dosahujícím velikosti od 20 nm výše, viz obrázek 1.9c. Takto připravené sondy mohou operovat ve všech pracovních modech AFM dle parametrů nosného raménka.

Sběr optického signálu probíhá v disktrétních bodech rastru. Data získaná během rastrování přináší informaci o rozložení intenzity světla v těchto bodech a dále také informaci o topografii. Jako u všech SPM technik závisí výsledný topografický obraz na interakci

mezi hrotem a vzorkem, přesněji na geometrii hrotu a vzorku. Vzhledem k silné závislosti intenzity evanescentních vln na vzdálenosti a interakci reálné měřicí sondy o velikosti desítek nanometrů s nanometrovými povrchovými nerovnostmi na vzorku dochází během rastrování ke vzniku jak optických, tak i topografických artefaktů.

Jedná se např. o snížení kontrastu na hranách struktur, chybnému změření intenzity elektromagnetického záření u objektů srovnatelných s velikostí sondy, atd.

Během vlastního měření se využívá modu konstantní vzdálenosti od povrchu, kdy zpětná vazba udržuje konstantní vzdálenost mezi sondou a každým měřeným bodem, a modu konstantní výšky nad povrchem, kdy sonda rastruje v dané výšce, přičemž se vzdálenost mezi ní a měřenými objekty mění.

Experimentální uspořádání mikroskopu SNOM

Sondy mikroskopu SNOM mohou být využity jak pro osvit, tak i pro sběr optického signálu. Dále je možné vzorek osvětlovat a detekovat buď v blízkém, nebo dalekém poli. Dle optické propustnosti vzorku lze použít reflexní mod pro netransparentní a transmisní mod pro transparentní vzorky [32]. Vzájemnou kombinací těchto možností dostáváme čtyři základní pracovní režimy mikroskopie SNOM, viz obrázek 1.10, které je možné kombinovat se sběrem nebo osvitem v blízkém či daleké poli v závislosti na aplikaci:

sběrný reflexní mod – (*Collection Reflection Mode*) – používá se pro neprůhledné vzorky, kdy sonda slouží jako vstupní clona pro sběr záření vzniklého přivedením světla na povrch vzorku,

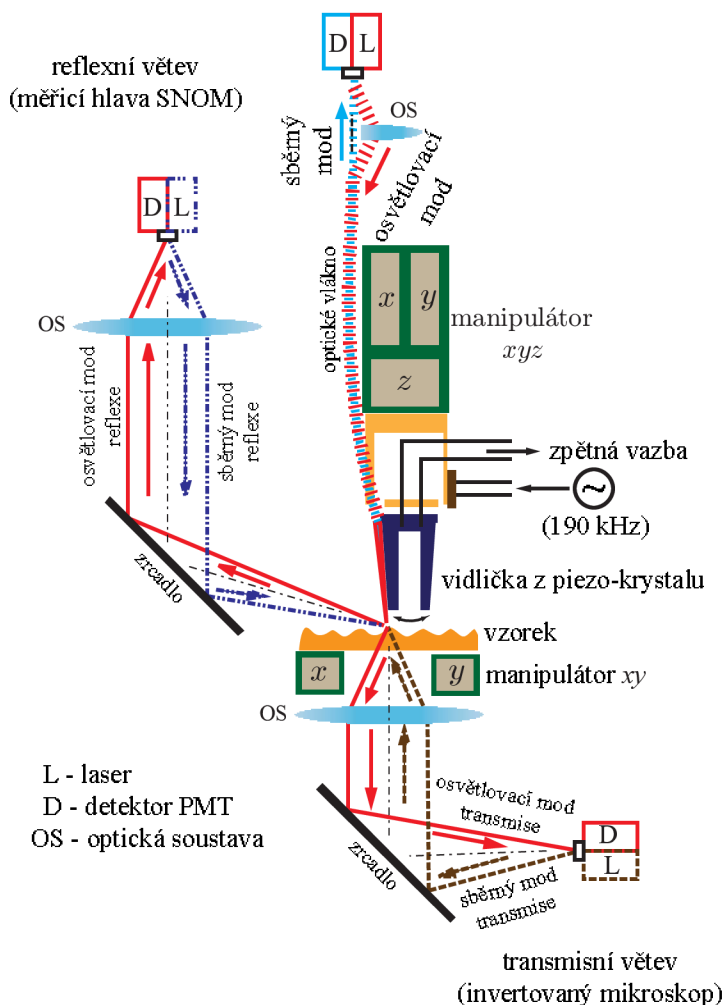
sběrný transmisní mod – (*Collection Transmission Mode*) – používá se pro průhledné vzorky, kdy sonda slouží jako vstupní clona pro sběr záření přivedeného zespodu vzorku,

osvitový reflexní mod – (*Illumination Reflection Mode*) – sonda je zdrojem záření a dochází ke sběru odraženého záření okolními optickými zařízeními.

osvitový transmisní mod – (*Illumination Transmission Mode*) – sonda je zdrojem záření a dochází ke sběru procházejícího záření pod vzorkem.

V nedávné době se začala rozvíjet metoda tzv. bezaperturní mikroskopie blízkého pole (*Apertureless SNOM* – aSNOM), kdy je využito sond mikroskopu AFM pouze pro zesílení elektromagnetického pole mezi hrotem a vzorkem [36]. Světelné záření je přivedeno a sbíráno optickými zařízeními. Rozlišení této metody je na hranici 20 nm.

Mikroskopie blízkého pole umožňuje studium optických vlastností struktur o velikosti desítek nanometrů. Limitní rozlišení pro sondu z optického vlákna se udává 50 nm, pro dutý hrot až 20 nm. Metodu lze použít pro fluorescenční mikroskopii, ramanovskou mikroskopii, při mapování povrchových plasmonů a studiu jejich rezonancí, optickou nanolitografií apod [37].



Obrázek 1.10: Měřicí mody mikroskopie SNOM, konfigurace totožná s experimentálním zařízením na ÚFI VUT v Brně NTegra Solaris.

1.2.4 Mikroskopie laterálních sil

Mikroskopie laterálních sil (*Lateral Force Microscopy – LFM*) mapuje odlišné působení laterálních sil na povrchu. Měření probíhá v kontaktním modu AFM, avšak místo vyhodnocování změny pohybu raménka ve směru kolmém na pohyb vzorku (topografie), získávají se informace ze signálu zaznamenávajícího zkroucení raménka ve směru rovnoběžném s povrchem vzorku, viz obrázek 1.4. Výsledný obraz představuje rozdílné působení adhezivních sil na povrchu způsobených nehomogenitami na vzorku.

1.2.5 Ostatní mikroskopické techniky

Výše zmíněné techniky byly nejčastěji používány v souvislosti s touto dizertační prací. Ostatní mikroskopické techniky proto budou zmíněny jenom výčtově [4, 7, 18].

Mikroskopie elektrostatických sil – (*Electrostatic Force Microscopy* – EFM) využívá bezkontaktní metodu AFM pro mapování elektrostatického potenciálu a rozložení povrchového náboje na povrchu vzorku. Elektrostatická síla vzniklá mezi hrotem a měřenou lokální oblastí na vzorku je způsobena rozdílem výstupních prací elektronů materiálů hrotu a vzorku.

Pokovený elektricky vodivý hrot v těsné blízkosti povrchu lze zjednodušeně považovat za kmitající elektrodu paralelního kondenzátoru vůči vzorku, představující elektrodu druhou. Mezi ně je přivedeno střídavé napětí V_t o frekvenci f_{ac} a amplitudě V_{ac} , platí tedy $V_t = V_{ac} \sin(2\pi f_{ac} t)$. Odezvou na tento vstupní signál je změna mechanického kmitání raménka vlivem působící elektrostatické síly na stejné frekvenci f_{ac} , která je dále vyhodnocována, a data jsou využita pro zobrazení elektrických vlastností vzorku.

Konstrukční způsob provedení je dvojitý. Buď je současně s měřením topografie na hrot přivedeno toto střídavé napětí a snímána odezva s velmi malým časovým zpožděním (viz obrázek 1.5), nebo je každý řádek nejprve nasnímán v režimu topografie a následně je hrot pozvednut na definovanou vzdálenost od vzorku (řádově desítky nanometrů) a kopíruje nasnímaný výškový profil řádku. Během tohoto druhého pohybu je na hrot přivedeno střídavé napětí a sledována odezva. Tato technika je v anglické literatuře označována jako *2nd pass technique* nebo *Liftmode*.

Rastrovací Kelvinova sondová mikroskopie – (*Scanning Kelvin Probe Microscopy* – SKPM) je odvozena od Kelvinovy metody měření kontaktního rozdílu potenciálu V_{CPD} (*Contact Potential Difference* – CPD) vzorků.

V prostoru mezi elektrodami teče proud o velikosti $i(t) = 2\pi f V_{CPD} \Delta C \sin(2\pi f t)$, kde ΔC je změna kapacity, f je frekvence a t čas. Přiložením externího stejnosměrného napětí lze docílit stavu, kdy $i(t) \rightarrow 0$. Hodnota tohoto napětí je potom rovna výstupní práci materiálu V_{CPD} .

Rastrovací Kelvinova sondová mikroskopie však místo proměnného proudu pracuje s měnící se silou. Tato metoda je tak téměř totožná s mikroskopií elektrostatických sil EFM, viz obrázek 1.5. Navíc je však na hrot přivedeno takové stejnosměrné napětí V_{DC} , aby výsledná elektrostatická síla působící mezi hrotem a vzorkem byla nulová. Hodnota tohoto napětí, stanovená zpětnovazební smyčkou měřicí elektroniky, reprezentuje velikost výstupní práce elektronů mezi hrotem a vzorkem.

Mikroskopie magnetických sil – (*Magnetic Force Microscopy* – MFM) měří interakci mezi preferenčně zmagnetovaným hrotem a magnetickým polem indukovaným na povrchu vzorku.

Rastrovací kapacitní mikroskopie – (*Scanning Capacitance Microscopy* – SCM) využívá hrotu jako malého paralelního kondenzátoru a odměřuje změnu kapacity v jednotlivých bodech rastru.

Akustická atomární silová mikroskopie – (*Atomic Force Acoustic Microscopy* – AFAM) měří odezvu hrotu na vibrující vzorek v bodech rastru. Dle odezvy raménka je možno usuzovat na materiály s větším anebo menším Youngovým modulem pružnosti.

Rastrovací teplotní mikroskopie – (*Scanning Thermal Microscopy* – SThM) měří rozložení teplotního pole vzorku sondou citlivou na změnu teploty.

Magnetická rezonanční spinová mikroskopie – (*Magnetic Resonant Spin Microscopy* – MRFM) měří změny odezvy spinu částice na externí magnetické pole.

1.3 Mikroskopy SPM

Pro studium byly použity tři mikroskopy SPM. Mikroskop AutoProbe CP–R se nachází na Ústavu fyzikálního inženýrství Fakulty strojního inženýrství VUT v Brně a je používán pro další měření. Druhý mikroskop NTegra Aura se nachází na Ústavu chemie materiálů Fakulty chemické VUT v Brně. Třetí mikroskop NTegra Solaris a Spectra nachází na Ústavu fyzikálního inženýrství Fakulty strojního inženýrství VUT v Brně.

1.3.1 Mikroskop AutoProbe CP–R

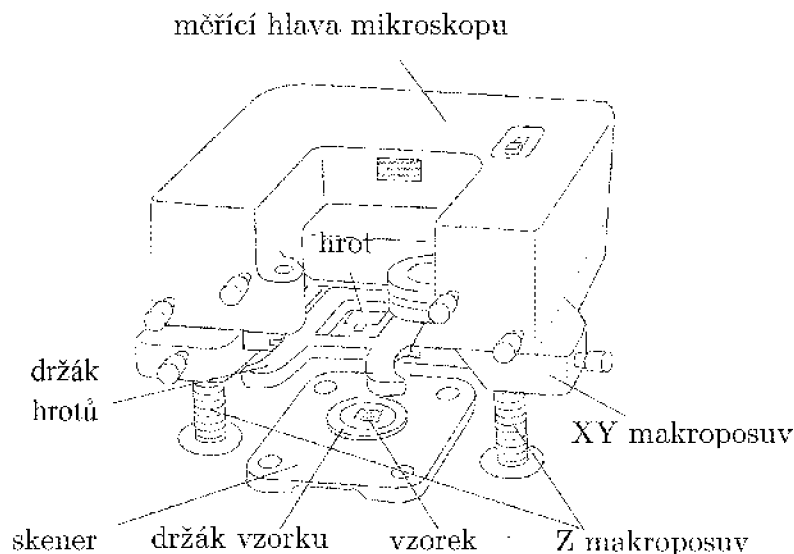
Mikroskop AutoProbe CP–R firmy Veeco [19] umožňuje snímání povrchu mikroskopii STM, kontaktní, semikontaktní i bezkontaktní mikroskopii AFM, dále rozšířené techniky LFM, MFM, chybového signálu a monitorování fáze. V současné době je možné využít i metod CAFM, EFM, SKPM a nanolitografie.

Měřicí hlava mikroskopu obsahuje detekční část (PSPD), držák hrotů, optickou část (laserosvá dioda, dvojice nastavitelných zrcadel). Pod touto hlavou je umístěn držák vzorků na piezoelektrickém rastrovacím modulu (skener), viz obrázek 1.11. Lze použít typy modulů s rozsahy $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ a $90\ \mu\text{m} \times 90\ \mu\text{m} \times 7\ \mu\text{m}$.

V rozšiřujícím modulu ovládacího software je možno definovaně pohybovat vzorkem vůči hrotu a přivést elektrické napětí mezi hrot a vzorek. Mikroskop je odrušen od okolních nežádoucích vibrací umístěním na žulovém stole se vzduchovými polštáři.

1.3.2 Mikroskop NTegra Aura

Mikroskop NTegra Aura je produktem ruské firmy NT–MDT [20], viz obrázek 1.12a. Toto zařízení umožňuje provádět povrchovou analýzu tunelovou mikroskopii STM, spektroskopii STS a měřit dále výšku potenciálové bariéry vzorku. U silových mikroskopii je to



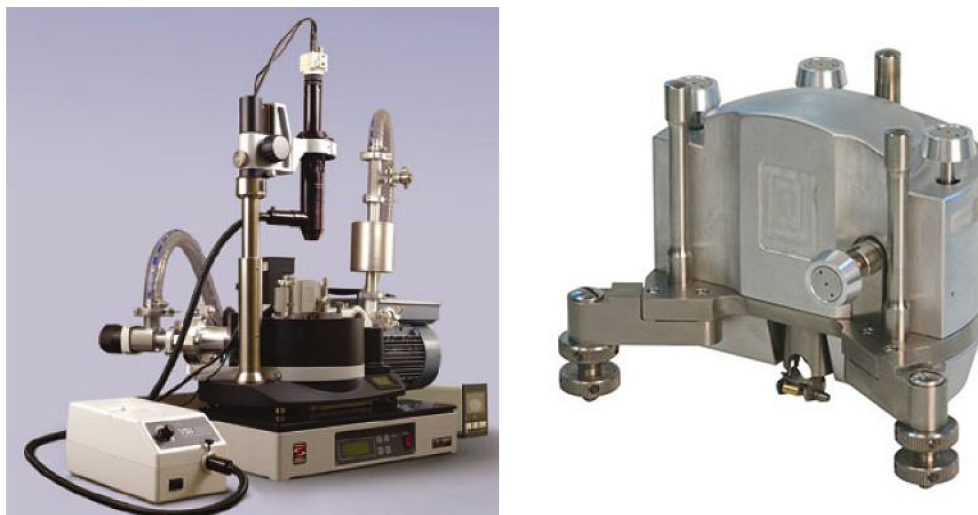
Obrázek 1.11: Schematický náčrt mikroskopu AutoProbe CP-R [19].

mikroskopie AFM v kontaktním, semikontaktním a bezkontaktním modu včetně chybového signálu a měření fázového posuvu. Využitím bezkontaktního modu a *2nd pass technique* je možné využít mikroskopie MFM, EFM, SKPM.

Mikroskop je vybaven dvěma svisle uloženými výměnnými rastrovacími jednotkami o rozsaších $137\ \mu\text{m} \times 137\ \mu\text{m} \times 7\ \mu\text{m}$ s korekcí nelinearit během rastrování a $6\ \mu\text{m} \times 6\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ bez korekce, na které se připevňuje vzorek. Oproti vzorku se umísťuje nepohyblivá rastrovací hlava nesoucí raménko s hrotem, na které se fokusuje laserový svazek odrážející se do fotodiody (PSPD), viz obrázek 1.12b. Dále je možné použít konfiguraci, při níž je vzorek umístěn na pevnou podložku a hrot se s celou optickou soustavou pohybuje na rastrovací jednotce o rozsahu $115\ \mu\text{m} \times 115\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ s korekcí nelinearit pohybu.

Mikroskop je umístěn na aktivní antivibrační jednotce, která stojí na žulovém bloku. Ntegra Aura charakterizuje řadu mikroskopů, u kterých je možné pracovat za podmínek nízkého vakua v řádu $1 \times 10^1\ \text{Pa}$, kterého se dosahuje rotační vakuovou vývěvou. Pro snadné polohování vzorků je mikroskop vybaven optickou jednotkou a zobrazovacím zařízením. Ovládací software umožňuje dále definovat konkrétní pohyb po vzorku, popřípadě s nastavitelným potenciálem mezi hrotem a vzorkem, napěťovou a silovou spektroskopii a vektorovou a rastrovou litografií.

Mikroskop je dále rozšířen o zařízení TriboScope firmy Hysitron, které dovoluje měřit mechanické vlastnosti materiálů, a to Youngův modul pružnosti E_r a tvrdost H zkoumaného materiálu. Vtlačení Berkowitzovy sondy o velmi malém poloměru křivosti do povrchu různou silou velikosti několik desítek nN až jednotek mN, je možné z definovaného průběhu zatěžování



Obrázek 1.12: Snímky mikroskopu NTegra Aura (a) celkový pohled, (b) detail snímací hlavy mikroskopu [20].

a odtěžování tyto veličiny určit.

1.3.3 Mikroskop NTegra Spectra a Solaris

Mikroskop NTegra Solaris a Spectra je produktem firmy NT-MDT [20]. Toto zařízení je určeno pro studium vzorků pomocí mikroskopie blízkého pole SNOM a dále umožňuje využívat standardní i rozšířené techniky mikroskopie AFM, které jsou analogické s mikroskopem NTegra Aura, viz výše.

Mikroskop se skládá ze dvou oddělených částí. První je spojení mikroskopu AFM s SNOM, který využívá dutý hrot AFM jako sondu (NTegra Spectra). Tato konfigurace umožňuje měření optických vlastností vzorků v režimu reflexním sběrném a reflexním osvitovém. Základna je identická s mikroskopem NTegra Aura a je vybavena mikromanipulátorem o rozsahu $120\ \mu\text{m} \times 120\ \mu\text{m} \times 6\ \mu\text{m}$. Ve snímací hlavě mikroskopu je umístěn nepohyblivý držák hrotů pod zvětšovací objektiv (Mitutoyo, $100\times$ zvětšení, NA 0,7) pro přívod a sběr světelného signálu, laserová dioda a čtyřsegmentový fotodetektor pro vyhodnocování průhybu raménka. Dále je tato hlava přizpůsobena detekci/osvitu světelného záření z bočního vstupu, viz obrázek 1.13a.

Druhá část je SNOM mikroskop (NTegra Solaris). Držák vzorků je umístěn na základně invertovaného mikroskopu Olympus IX 70, která obsahuje i mikroskopický posuv $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$ v rovině vzorku. Nad ní je umístěna měřicí hlava vybavená mikroskopickým posuvem $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m} \times 6\ \mu\text{m}$, do které se zasouvá optické vlákno připevněné na kmitající vidličku (*tuning fork* pro detekci *shear-force*), viz obrázek 1.13b. V této hlavě je umístěna i optická soustava pro zaměřování a osvit vzorků z bočního pohledu. Tato konfigurace umožňuje

využít jak reflexní, tak i transmisi sběrný a osvitový mod, viz obrázek 1.10a. Dále je možné osvětlovat struktury i mimo oblast působení hrotu (vhodné pro buzení lokálních plasmonových polaritonů). Dle aplikace lze rastrovat buď sondou, nebo vzorkem.



Obrázek 1.13: Mikroskop (a) NTegra Spectra a (b) NTegra Solaris [20].

Celý systém je umístěn na aktivním antivibračním stole a prostor kolem mikroskopů zatemněn. Pro měření SNOM je využíváno optické vlákno typ Nufern 405HB o apertuře menší než 100 nm připevněné k vidličce o rezonanční frekvenci 180 kHz, viz dodatek A. Pro osvětlování se využívá laserů o vlnových délkách $\lambda = 532$ nm (zelená barva, výkon 5 mW a 10 mW) a $\lambda = 632$ nm (červená barva, výkon 10 mW), pro detekci fotonásobiče Hamamatsu H5784-04 pro oblast vlnových délek 185 nm až 850 nm, viz dodatek B.

Kapitola 2

Uhlíkové nanostruktury

Uhlík (*Carbon* – C) patří k prvkům IV.A skupiny. Jeho název je odvozen od latinského slova „carbo“, kterým Římané označovali dřevěné uhlí. Elementární uhlík je velmi rozšířen po celé Zemi, kde tvoří jeden ze základních prvků anorganických i organických sloučenin, a jeho stopy byly nalezeny i ve vesmíru. Přírodní minerály tvořené uhlíkem byly na naší Zemi objeveny v podobách grafitu, diamantu, ve formě lonsdaleitu, chaoitu, fulleritu. Dále byly uměle připraveny i další modifikace uhlíku (například uhlík C IV) a jeho modifikace založené na vzájemném posunutí atomárních rovin grafitu. Uhlík vykazuje diamagnetické chování [38].

Uhlík má v jádře šest protonů a různý počet neutronů, v elektronovém obalu šest elektronů. Dle různého počtu neutronů rozlišujeme celkem patnáct dosud známých isotopů od ${}^8_6\text{C}$ do ${}^{22}_6\text{C}$. Mezi nejznámější patří nejvíce se v přírodě vyskytující stabilní isotop ${}^{12}_6\text{C}$, dále isotop ${}^{13}_6\text{C}$ využívaný při nukleární magnetické rezonanci pro svoji měřitelnou odezvu spinu na radiofrekvenční buzení. Radioaktivní isotop ${}^{14}_6\text{C}$ s osmi neutrony v jádře je široce využíván pro stanovení stáří materiálů díky svému stabilnímu poločasu rozpadu, který činí 5 175 roků [39].

Elektronová konfigurace atomu uhlíku je $1s^2, 2s^2$ a $2p^2$. V krystalické fázi jsou 2 elektrony $1s$ pevně svázané s jádrem, zatímco elektrony ve stavech $2s$ a $2p$, slabě vázané valenční elektrony, se podílí na vytváření kovalentních vazeb uhlíku. Energiový rozdíl $2s$ a $2p$ hladin je ve srovnání s vazební energií velmi malý. Vlnové funkce těchto elektronů se tak vzájemně prolínají, tento jev nazýváme hybridizací. Smíšení stavu $2s$ elektronu s $2p$ stavem se nazývá sp^n hybridizace, kde $n = 1, 2, 3$. Prvky IV.A skupiny s výjimkou uhlíku vykazují pouze hybridizaci typu sp^3 . Uhlík vykazuje nejen typ sp^3 (diamant, metan CH_4), ale i typ sp^2 (grafit, polyacetylen $(\text{HC}=\text{CH})_n$ a typ sp (acetylen $\text{CH}\equiv\text{CH}$).

Hybridizace sp^n je podstatná pro určení dimenze pevných uhlíkových struktur a uhlík jako jediný prvek vykazuje isomery od dimenze nulové do dimenze třetí, viz tabulka 2.1.

V následujícím textu bude stručně uveden přehled všech doposud známých krystalických fází uhlíku a jejich stručná charakterizace. Literatura popisující jednotlivé fáze a vlastnosti byla čerpána z [40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48].

Dimenze	0D	1D	2D	3D
Isomer	fullereny	nanotrubice	grafit	diamant
Hybridizace	sp^2	sp^2, sp	sp^2	sp^3
Elektronové vlastnosti	polovodič	vodič, polovodič	polokov	isolant

Tabulka 2.1: Isomery uhlíku.

2.1 Krystalické modifikace uhlíku

Alotropie je vlastnost chemického prvku vytvářet krystalické fáze o dvou a více odlišných vazebních uspořádáních. V závislosti na tomto uspořádání vykazují tyto jednotlivé struktury odlišné mechanické, elektrické, chemické i optické vlastnosti. Změny mezi jednotlivými krystalickými fázemi jsou vyvolány vnějšími vlivy, jako je například mechanické napětí a teplota. Sklon k alotropii mají obecně nekovové prvky, metaloidy a kovy.

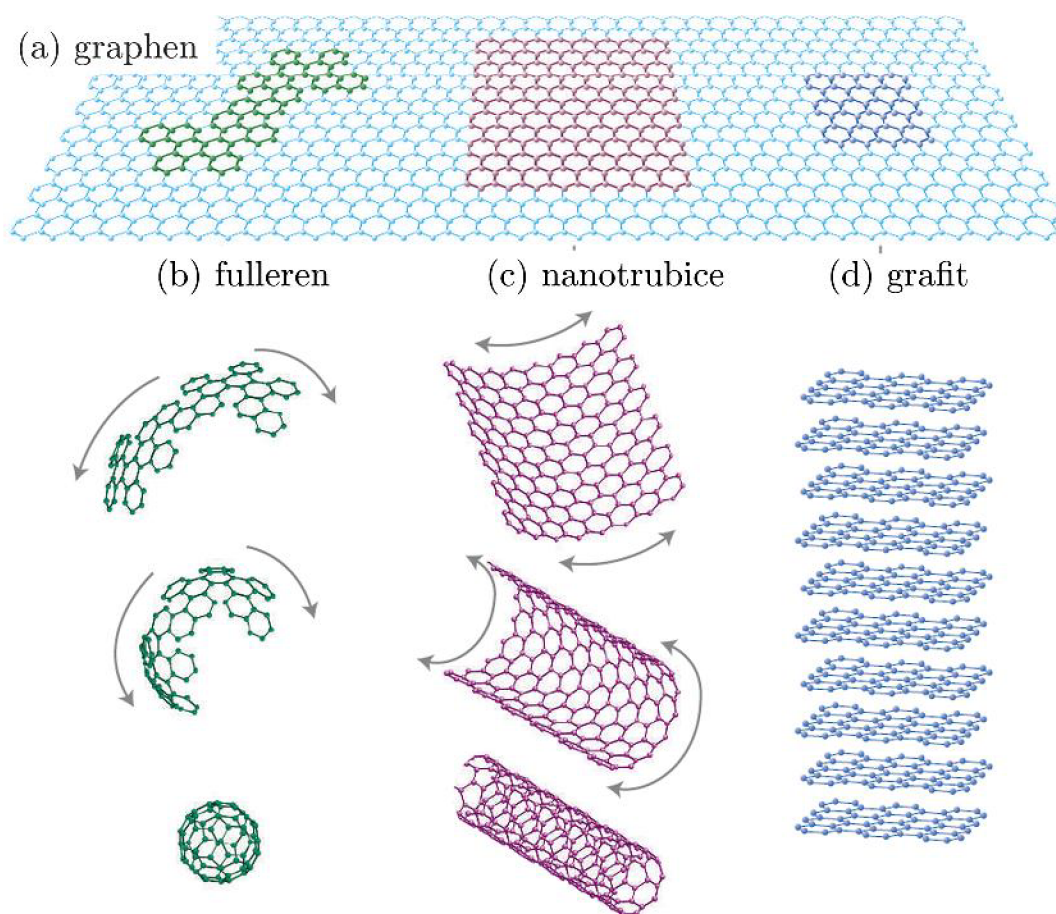
Uhlík vykazuje různá krystalická uspořádání. Uhlíkové nanotrubice, fullereny a grafit mají společný základní stavební prvek a tím je graphen.

2.1.1 Graphen

Graphen je rovinná monovrstva uhlíkových atomů uspořádaných do dvoudimenzionální struktury tvaru šestiúhelníků, vzdálenost mezi jednotlivými atomy je $a_{C-C} = 1,44 \text{ \AA}$. Tyto atomy jsou mezi sebou vázány pomocí sp^2 vazeb, viz obrázek 2.1a. Před rokem 2004 existovala tato vrstva pouze jako matematický model, neboť dle Landaua a Peierlse nebylo možné připravit čistý uhlíkový 2D krystal z důvodu jeho termodynamické nestability (teplota tání tenkých vrstev rychle klesá se snižující se tloušťkou vrstvy). V roce 2004 Novoselov a spol. vytvořili první graphenovou vrstvu kalením grafitu na povrchu nekrystalické struktury a udržováním v metastabilním stavu [40].

2D krystaly jsou známé téměř bezsrážkovým pohybem nosičů elektrického náboje na velké vzdálenosti, tak zvaným balistickým transportem. Volné elektrony graphenu, které se nepodílejí na vazbě mezi atomy uhlíku, mohou přenášet elektrický náboj. Bylo zjištěno, že se tyto elektrony lze popsat Diracovou rovnicí pro relativistickou částici [41]. Tyto elektrony, nazývané Diracovy bezhmotné fermiony (*Dirac massless fermions*), mají nulovou efektivní hmotnost a jejich rychlost se neblíží rychlosti světla, ale je rovna přibližně $v_F \approx 10^6 \text{ ms}^{-1}$.

Graphenová monovrstva zavinitá do sebe vytváří strukturu fullerenů (isomer 0D), srolovaná do válce strukturu uhlíkových trubic (isomer 1D) a vrstvená na sebe utváří strukturu grafitu (isomer 2D).



Obrázek 2.1: (a) Graphenová monovrstva, z ní lze dále složit (b) sbalením jakýkoliv fulleren, (c) rotací kolem osy symetrie libovolnou uhlíkovou nanotrubicí, (d) vzájemným vrstvením grafit, přejato z [40].

2.1.2 Alotropy uhlíku

Uhlík se vyznačuje jedenácti doposud známými alotropy. Některé jsou známe již dlouho, některé byly objeveny nebo uměle připraveny teprve nedávno [38, 42]. Mezi deset nejvýznamnějších alotropů patří

Diamant je nejtvrďší minerál nalezený na Zemi. Elementární buňku tvoří kubická plošně centrovaná mřížka s dvouatomovou bází. Primitivní buňku tvoří tetrahedron. Všechny atomy uhlíku jsou mezi sebou svázány kovalentními sp^3 vazbami, a činí tak diamant elektricky nevodivý. Přírodně čistý diamant vykazuje vysoký index lomu ($n = 2,418$) a je používán téměř výhradně jako klenot, uměle připravené syntetické diamanty (moissanit) a přírodní diamanty nízké kvality mají vysokou tvrdost a se používají se především ve formě prášků, pro svoji vysokou tvrdost v průmyslových odvětvích spojených s řezáním a broušením.

Grafit je nejznámější alotrop uhlíku, který vzniká vrstvením graphenových rovin vzájemně svázaných slabými vazbami, viz obrázek 2.1d. Elementární buňka je tvořena hexagonální krystalovou mřížkou. Grafit je elektricky vodivý díky elektronům nepodílejících se na vytváření sp^2 vazeb krystalické mřížky. Ty se volně pohybují podél rovin graphenů a přenášejí elektrický náboj, vzájemná vodivost mezi rovinami je však velmi nízká. Grafit je využíván jako suché mazivo a všeobecně známá tuha na psaní. Tepelným zpracováním grafitu (pyrolýzou) lze vytvořit monolitický grafit s vysokým stupněm přednostní orientace os kolmých k rovinám graphenu, pyrolytický grafit (*High Oriented Pyrolytic Graphite* – HOPG). Pružný grafit vzniká interkalační reakcí přírodního a vysoce orientovaného pyrolytického grafitu s oxidačními činidly. Vlivem vrstevnaté struktury vykazuje vysoký stupeň anisotropie.

Fullereny jsou struktury atomů uhlíku (20 atomů a další vyšší sudý počet), které zaujímají v prostoru nejtěsnější uspořádání [43, 44, 45]. Přibližně kulový tvar fullerenu je dán kombinací pětiúhelníkových a šestiúhelníkových obrazců, v jehož každém vrcholu je umístěn atom uhlíku. Každý tvar fullerenu je možné složit z jedné graphenové roviny a jednotlivé atomy jsou mezi sebou vzájemně svázány sp^2 vazbami, viz obrázek 2.1b.

Krystaly fullerenu vykazují až 40% volného prostoru a snadno na sebe navazují atmosférické plyny, které se usazují do intersticiálních poloh. Díky sp^2 vazbám mezi atomy se fullereny chovají jako polovodiče. Jejich vlastnosti lze však pomocí interkalace modifikovat. Mezi nejznámější a nejstudovanější fullereny patří fulleren C_{60} , který je tvořen dvaceti šestiúhelníkovými a dvanácti pětiúhelníkovými uzavřenými řetězci atomů uhlíku. Svoji podobou připomíná fotbalový míč o poloměru 0,8 nm a používá se převážně v organické chemii. Mezi další známé fullereny patří fulleren C_{20} (dvanáctistěn tvořený pentagonálními uspořádáními atomů), C_{70} , C_{80} , C_{82} (kovo-fullereny), C_{96} , C_{200} , C_{540} .

Uhlíkové nanotrubičky jsou vrstvy graphenu srolované do dlouhého válce o velmi malém poloměru, viz obrázek 2.1c. Díky vysokému poměru délky ku průměru lze hovořit o tzv. 1D nanostrukturách [46]. Dle počtu rovin tvořících nanotrubičku hovoříme buď o uhlíkových trubičkách jednostěnných (*Single Wall Carbon Nanotube* – SWCNT), nebo mnohostěnných (*Multi Wall Carbon Nanotube* – MWCNT).

Fullerit je krystal s kubickou symetrií, který vznikne těsným shromážděním fullerenu C_{60} . Tato čistá forma uhlíku má nasycené všechny vazby a téměř nereaguje s okolními atomy. Fullerit vykazuje stupeň tvrdosti odpovídající tuze a je velmi pružný. V čisté formě je elektricky nevodivý, ale interkalačním procesem, který vloží do volných intersticiálních poloh alkalické prvky, je možné ji změnit (supravodivost).

Lonsdaleit (neboli hexagonální diamant) se vytváří během dopadu meteoritů na zemský povrch. Vysoká teplota a okolní tlak transformuje grafitovou jednoatomární bázi na diamantovou dvouatomární, přičemž krystalické hexagonální uspořádání se zachovává. Tyto mikroskopické krystaly jsou nacházeny v oblastech dopadu meteoritů společně s diamantem.

Chaoit (neboli bílý uhlík) je přírodní minerál krystalizující v hexagonálním uspořádání. Atomy mezi sebou jsou vázány sp vazbami, obdoba karbynu. Chaoit vykazuje vyšší tvrdost než grafit. Je poloprůsvitný a má šedobílou barvu [47].

Skelný uhlík se vyrábí pyrolýzou termosetových polymerů. Tento monolitický negrafitující uhlík vykazuje velkou strukturní isotropii. Mezi jeho vlastnosti patří především vysoká chemická stabilita, a proto je často využíván v elektrochemii.

Uhlíková nanopěna je nově objevená forma uhlíku, která vzniká působením vysoce energetického laserového svazku na uhlíkový terčík v argonové atmosféře. Mikrostruktura vytvořená při teplotě kolem $10\,000\text{ }^\circ\text{C}$ se podobá síti vzájemně propojených uhlíkových trubiček dlouhých přibližně 5 nm. Ty obsahují asi 35% uhlíku ve stavu hybridizace sp^3 . Jako jediný alotrop vykazuje paramagnetické chování [48].

Amorfní uhlík je uhlík, který na krátké vzdálenosti sice vykazuje určité uspořádání, avšak to zcela vymizí při dlouhých vzdálenostech. Většina amorfních materiálů obsahuje obvykle krystalické struktury uhlíku ve formě diamantu a grafitu.

Uhlíkové tenké vrstvy s vlastnostmi diamantu (*Diamond Like Carbon layers* – DLC layers) jsou uměle připravené tenké povlakové vrstvy, které vytvářejí na povrchu velmi tvrdou vrstvu. Tyto sloučeniny jsou charakteristické vysokým procentuálním zastoupením sp^3 vazeb vůči přítomným sp^2 a sp . Tyto materiály nejsou však čistě uhlíkové, ale vykazují vysoké zastoupení vodíku, které dosahuje až padesáti procent. Vrstvy se připravují většinou pomocí plazmového výboje.

2.2 Uhlíkové nanotrubic

Graphen, monovrstva hexagonálního grafitu, je základní stavební prvek uhlíkových nanotrubic. Tyto vrstvy srolované podél osy symetrie vytvářející válcové uspořádání nazýváme nanotrubičky. Dle počtu srolovaných rovin rozlišujeme mezi jednostěnnými a mnohostěnnými nanotrubičkami. Níže uvedený text zaměřený na geometrickou charakterizaci a transportní vlastnosti uhlíkových nanotrubic je psán v souladu s [49].

2.2.1 Klasifikace nanotrubic

Orientace podélné osy nanotrubic vzhledem k hexagonální struktuře graphenu hraje klíčovou roli pro geometrii, symetrii a také pro fyzikální a chemické vlastnosti. Struktura trubek je stanovena dvěma vektory: jednak vektorem chirálním \vec{C}_n

$$\vec{C}_n = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2, \quad (2.1)$$

který definuje směr stočení nanotrubic, a na něj kolmým vektorem translačním \vec{T}

$$\vec{T} = t_1\vec{a}_1 + t_2\vec{a}_2, \quad (2.2)$$

který charakterizuje směr válcové symetrie trubky, viz obrázek 2.2. Koeficienty $n, m \in Z$ jsou celá čísla, pro která platí ($0 \leq |m| \leq n$). Vektory $\vec{a}_1(\sqrt{3}/2, 1/2)$, $\vec{a}_2(-\sqrt{3}/2, 1/2)$ tvoří mřížkové vektory hexagonu. Koeficienty t_1 a t_2 jsou celá čísla a stanoví se jako

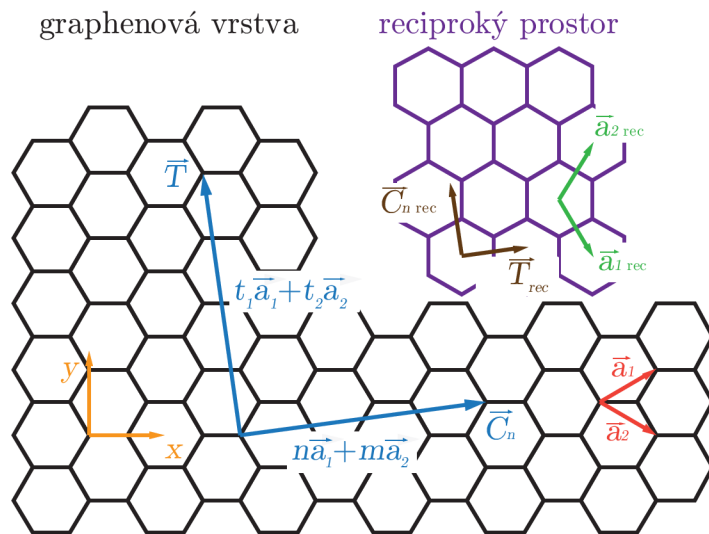
$$t_1 = \frac{2m+n}{d_r}, \quad t_2 = -\frac{2n+m}{d_r}, \quad (2.3)$$

kde d_r je nejvyšší společný dělitel $2m+n$ a $2n+m$.

Velikost chirálního vektoru určuje velikost obvodu nanotrubic, proto lze průměr nanotrubic d_t spočítat jako

$$d_t = \frac{|\vec{C}_n|}{\pi} = \frac{|n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2|}{\pi} = \frac{a\sqrt{n^2 + nm + m^2}}{\pi}, \quad (2.4)$$

kde velikost vektoru $|\vec{a}| = |\vec{a}_1 + \vec{a}_2| = \sqrt{3}a_{C-C} = 2,49 \text{ \AA}$. Počet hexagonů N v uhlíkové



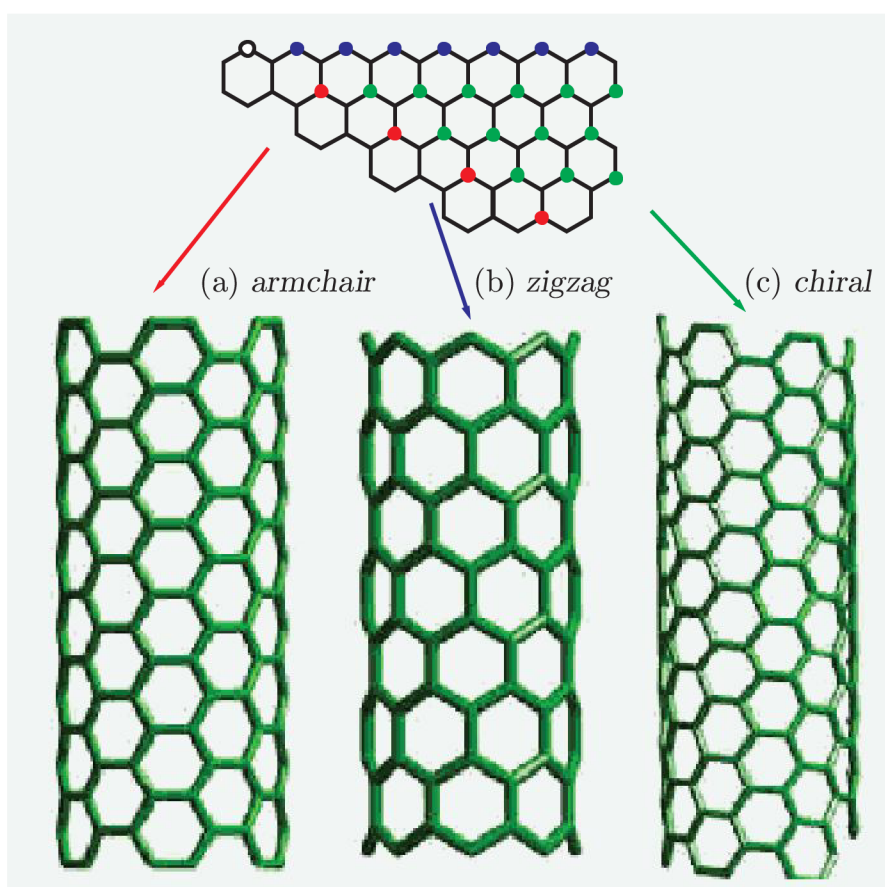
Obrázek 2.2: Základní vektory charakterizující uhlíkovou nanotrubici.

nanotrubici je dán jako

$$N = \frac{|\vec{C}_n \times \vec{T}|}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} = \frac{2(n^2 + nm + m^2)}{d_r} \quad (2.5)$$

a charakterizuje počet primitivních buněk v celé nanotrubici. V jedné primitivní buňce se potom nachází $2N$ volných π -vazebních orbitalů.

Dle celočíselných hodnot n a m rozlišujeme tři typy geometrického uspořádání uhlíkových nanotubic. Typ *armchair* vzniká v případě, kdy $n = m$. Druhý typ označovaný jako *zigzag* splňuje podmínku $m = 0$ a třetí typ *chiral* je charakterizován $n \neq m$ za podmínky ($0 < |m| < n$) z důvodů symetrie, viz obrázek 2.3.



Obrázek 2.3: Geometrické uspořádání uhlíkových nanotubic dle chirálního vektoru \vec{C}_n : (a) *armchair*, (b) *zigzag* a (c) *chiral*, přejato z [50].

Chiralita je základní geometrická charakterizace uhlíkových trubic a souvisí se symetrií trubice kolem podélné osy. Trubky typu *armchair* a *zigzag* patří mezi takzvané achirální typy nanotubic a vyznačují se rovinnou zrcadlovou symetrií, to je symetrií podle podélné osy nanotubice. Nanotubice typu *chiral* vykazují spirální symetrii kolem téže osy. Každé z těchto uspořádání má svoje specifické vlastnosti.

Dle pozorování jsou všechny uhlíkové trubice na konci zakončené hemisférickou strukturou, která plyně navazuje na strukturální uspořádání nanotrubic. Tyto půlkulové plochy jsou tvořeny kombinací hexagonálních a pentagonálních uzavřených uhlíkových řetězců (strukturou obdobnou struktuře fullerenů). Ty nemusí být obecně symetrické a souměrné, ale mohou být mírně zdeformované v závislosti na počtu atomů tvořících konec nanotrubic. Hemisféry z uhlíkových atomů na koncích nanotrubic jsou obecně reaktivnější než samotná válcová část díky přítomnosti atomů tvořících pentagonální strukturu. Zvýšením teploty nad 400 °C a použitím katalyzátorů je možné toto zakončení rozbít [51].

Obecně je možné vyplnit dutou nanotrubicí různými materiály, většinou kovy. Kapilární a tlakové metody využívají smáčivosti uhlíkových nanotrubic definovanou jako

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sv} - \gamma_{lv} \cos \vartheta, \quad (2.6)$$

kde γ_{sl} je povrchové napětí mezi pevnou látkou a kapalinou, γ_{sv} povrchové napětí mezi pevnou a plynnou fází, γ_{lv} povrchové napětí mezi kapalinou a plynem a ϑ představuje kontaktní úhel kapaliny na povrchu nanotrubic [51, 52]. Pro roztoky s hodnotou $\vartheta > \pi/2$ dochází ke smáčení a ty jsou využívány jako nositelé při kapilární metodě ke vpravování vyplňujícího materiálu. Tlaková metoda se používá v případě nesmáčivých povrchů, kde se využívá působení tlaku v komoře o velikosti $p = 4\gamma_{sl}/d_t$, kde d_t je průměr nanotrubic. Další metodou je využití rozpouštědla s nosičem, který chemickou reakcí otevře nanotrubicí a vpraví dovnitř nanočástice nebo atomy kovů. Poslední metodou je iontová implementace, která vpravuje dovnitř atomy kovů ostřelováním uhlíkových nanostruktur.

Uhlíkové nanotrubice vykazují strukturální defekty, které se většinou projevují chybějícím nebo nadbytečným atomem ve struktuře. Dále je možné najít defekty ve formě chybějících skupin vazeb nebo dvou a více chybějících sousedících atomů. Ty potom mění nejen jejich fyzikální a mechanické vlastnosti, ale mají vliv i na geometrickou orientaci trubky. Díky těmto defektům tak dochází k vyhnutí z přímého směru, zúžení nebo rozšíření uhlíkové nanotrubic. Simulacemi bylo zjištěno, že např. osamocené vakance mají malý vliv (řádově jednotky procent) na fyzikální a mechanické vlastnosti ve srovnání s ideální strukturou. Avšak v případě jejich vysoké koncentrace je tento příspěvek již velmi patrný a do značné míry mění vlastnosti těchto materiálů [53, 54, 55, 56].

2.3 Transportní vlastnosti uhlíkových nanotrubic

Konduktivita a resistivita materiálu závisí na schopnosti materiálu přenášet nosiče elektrických nábojů. U makroskopických objektů konduktivita σ a resistivita ρ obecně nezávisí na rozměrech materiálu. Pokud však jsou rozměry struktur srovnatelné s vlnovou délkou pohy-

bujícího se elektronu, tento charakter se mění, protože se začíná projevovat vlnový charakter elektronu, a tím i změny jeho chování na hranicích, defektech a nečistotách [49, 57, 58, 59, 60].

U systému nanometrových rozměrů hovoříme o třech charakteristických délkách

1. střední volné dráze elektronu L_m , která značí průměrnou dráhu, kterou urazí elektron mezi jednotlivými srážkami,
2. vlnové délce elektronů λ_F odpovídající vlnové délce elektronů na Fermiho hladině,
3. fázové-relaxační délce L_φ , která charakterizuje vzdálenost, po kterou elektron není ovlivněn nepružnými srážkami.

Vzájemné porovnání těchto délek vůči celkové délce L nanotrubic rozděluje transport do tří typů.

Transport balistický nastává v případě, kdy nedochází téměř k žádným pružným i nepružným srážkám. To znamená, že

$$L \ll L_m \text{ a } L \ll L_\varphi. \quad (2.7)$$

Pokud je U elektrické napětí mezi elektrodami připojených ke koncům nanostruktury, lze spočítat, že celkový proud tekoucí nanostrukturou je roven

$$I = \frac{2e^2}{h} M U, \quad (2.8)$$

kde M udává počet vodivých kanálů nanostruktury. Elektrický odpor R je roven

$$R = \frac{U}{I} = \frac{h}{2e^2} \frac{1}{M}. \quad (2.9)$$

Hodnota $h/2e^2$ označuje kvantovaný odpor $R_0 = 12,91 \text{ k}\Omega$. Konduktivita je potom rovna

$$G = \frac{1}{R} = \frac{2e^2}{h} M = G_0 M, \quad (2.10)$$

kde G_0 označuje vodivostní skok. Obecně je tak vodivost úměrná počtu vodivých kanálů mezi elektrodami. Pro uhlíkové nanotrubic se uvažuje $M = 2$.

Pokud při balistickém transportu dochází k občasným srážkám, potom se vodivost vyjadřuje jako

$$G = G_0 M T_\mu, \quad (2.11)$$

kde T_μ je pravděpodobnost přenosu elektronu mezi elektrodami.

Transport lokalizační je způsoben vysokým počtem pružných srážek a zanedbatelným množstvím srážek nepružných. Platí tak vztah

$$L_m \ll L_\varphi \ll L. \quad (2.12)$$

V materiálu dochází i k několikanásobnému pružným odrazům elektronů na srážkových centrech. Tyto odrazy jsou příčinou částečné lokalizace nosičů náboje ve struktuře. Elektrický odpor proto závisí na délce nanostruktury L a je roven

$$R(L) = \frac{R_0}{2} \left(e^{2L/L_c} - 1 \right), \quad (2.13)$$

kde L_c označuje lokalizační délku. V případě $L_c \rightarrow \infty$ chová se materiál jako izolátor. Pravděpodobnost výskytu nosičů náboje spočtená z jejich vlnové funkce se totiž blíží k nule [49].

Lokalizační jev je možné rozdělit na silný a slabý. Slabý nastává pro případy, kdy lokalizační délka L_c je mnohonásobně vyšší než relaxační délka L_φ . U silné lokalizace platí $L_c \ll L_\varphi$ a odpor materiálu závisí na přeskakování nosičů mezi jednotlivými lokalizačními centry vlivem termální energie. Změna odporu nanotrubic souvisí také s nehomogenním rozložením srážkových center u nanotrubic o stejné délce (identitou).

Transport klasický je popisován Ohmovým zákonem. Při něm nastávají v materiálu jak srážky pružné, tak i nepružné. Elektron se v tomto případě přestává projevovat jako vlna a chová se spíše jako hmotná částice [49]. Platí tedy

$$L_\varphi \ll L_m \ll L. \quad (2.14)$$

Pravděpodobnost přenosu náboje je dána součtem transmisních koeficientů přes všechny bariéry. Celkový odpor lze tedy vyjádřit jako

$$R = R_0 \sum_{i=1}^N \frac{1 - T_i}{T_i} \approx NR_0 \frac{1 - T}{T}, \quad (2.15)$$

kde N je počet srážek a T_i a T jsou hodnoty, resp. střední hodnota, transmisních koeficientů jednotlivých srážek. Z toho vyplývá, že celkový odpor je dán sérií mezoskopických odporů o délce L_m .

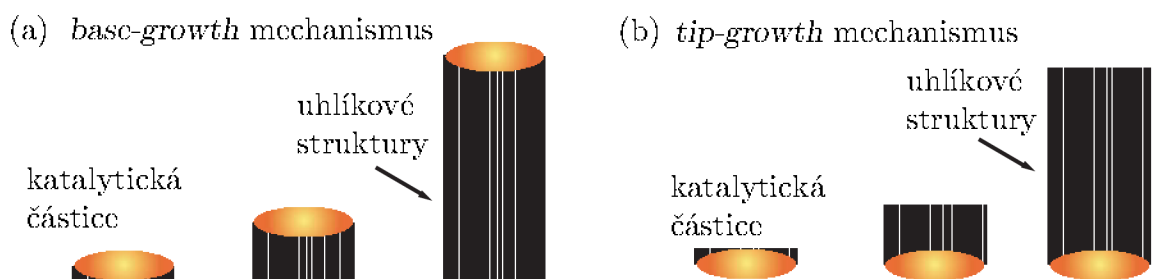
2.4 Výroba a příprava uhlíkových nanotrubic

Uhlíkové nanotrubice jsou nejčastěji vyráběny čtyřmi odlišnými metodami, ke kterým jmenovitě patří obloukový výboj, laserová ablace, chemická a fyzikální depozice z plynné fáze, syntéza z plamene [61]. Každá z těchto metod produkuje odlišný typ a geometrii uhlíkových nanotrubic. Velmi často výrobu doprovází produkce nečistot ve formě sazí, nanočástic, nanostruktur a mikrostruktur uhlíku, vrstev grafitu a amorfního uhlíku a zbytků katalyzátorů. Jejich odstranění se provádí jak mechanicky, tak i chemicky.

Růstový mechanismus uhlíkových nanotrubic není doposud přesně znám [62]. Jedna z teorií popisuje jejich růst v závislosti na teplotě. Při teplotách do 1100 °C dochází ke vzniku

prvotních zárodků oboustranně uzavřených nanotrubic mezi substrátem a katalyzátorem. Ten obsahuje spoustu defektů většinou ve formě uhlíků vázaných do pentagonů a vytěsňuje katalytickou částici směrem vzhůru. Hovoříme o tzv. *base-growth* mechanismu, viz obrázek 2.4a. Další absorbcí dimeru C_2 a difúzními procesy dochází k přeuspořádání a vmístování uhlíku do struktury, vzniká nanotrubice. Dimer tak zaujímá místo poblíž pentagonu atomů, a vytváří vazbu s přilehlými atomy. Postupným pohlcováním vzniká pravidelná šestiúhelníková struktura nanotrubic.

Při teplotách přesahujících $1\,100\,^{\circ}\text{C}$ roste nanotrubice na povrchu katalytické nanočástice. Tento proces se nazývá *tip-growth* mechanismus, viz obrázek 2.4b. Konec nanotrubic není zapouzdřen, ale v závislosti na chiralitě nanotrubic se na jejím konci absorbuje monomer C_1 , dimer C_2 a trimer C_3 uhlíku. Již od zárodka je tato struktura uspořádána do hexagonů. Růst trubice je ovlivněn depozičními podmínkami. Při mírném poklesu pod teplotu $1\,100\,^{\circ}\text{C}$ se uzavírá konec uhlíkové trubice vlivem nestabilních dlouhodobých vazeb (*dangling bonds*).



Obrázek 2.4: Schema růstu uhlíkových nanotrubic mechanismem (a) *base-growth* a (b) *tip-growth*.

2.4.1 Obloukový výboj

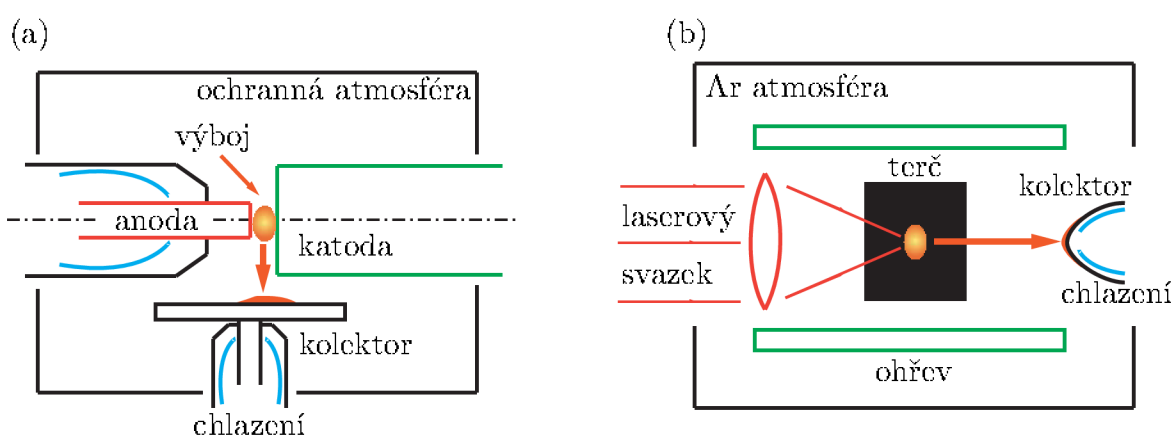
Byl původně používán pro výrobu fullerenů. Tato metoda produkuje nanotrubice pomocí obloukového výboje, kdy mezi uhlíkovými elektrodami dochází při vysokých teplotách nad $3000\,^{\circ}\text{C}$ k vypařování uhlíku a vzniku plazmatu. Experimentální uspořádání obsahuje dvě proti sobě postavené grafitové elektrody, anodu o malém průměru vůči katodě. Ty jsou od sebe odděleny asi $1\,\text{mm}$ a umístěny ve vakuové aparatuře, ve které proudí helium nebo argon ($10^0\,\text{Pa}$) za účelem ochlazování. Po přivedení stejnosměrného napětí o velikosti $20\,\text{V}$ – $25\,\text{V}$ a proudu od $50\,\text{A}$ – $100\,\text{A}$ dojde k výboji, viz obrázek 2.5a.

Odpařený uhlík je deponován na zápornou elektrodu. Bez použití katalyzátorů na ní rostou svazky (*bundles*) mnohostěnných uhlíkových nanotrubiček rozdílných průměrů a délek v blízkosti středu elektrody. Za přítomnosti katalyzátorů (Fe, Co, Ni, Y, Mo) dochází přednostně k formování svazků jednostěnných uhlíkových nanotrubiček [51, 63]. Kolem

těchto struktur se vyskytuje oblast obsahující uhlíkové nanostruktury, fullereny a další nečistoty, které je možné částečně odstranit purifikací.

Metoda obloukového výboje umožňuje připravit svazky jedno- a mnohostěnných nanotrubic. Tyto struktury jsou různých průměrů (SWCNT 0,6 nm – 1,4 nm, MWCNT 1,4 nm – 3 nm) a dosahují rozličných délek, většinou kolem 1 μm .

Z tohoto základního uspořádání byly vyvinuty další metody zaměřené na výrobu určitého typu nanotrubic. Mezi ně patří syntéza jednotěnných nanotrubic použitím inertního plynu, optickou kontrolou plazmatu při výboji, využitím speciálně tvarově upravených elektrod, využitím svařovací tyče pro výboj, umístěním elektrod do nádoby s tekutým dusíkem, vyžitím magnetického pole nebo rotující anody během výboje.



Obrázek 2.5: Schematický náčrt výroby uhlíkových nanotrubic (a) obloukovým výbojem, (b) laserovou ablací.

2.4.2 Laserová ablace

Laserová ablace je vysokoteplotní metoda přípravy uhlíkových nanotrubic velmi podobná výše zmíněnému obloukovému výboji. Jejich výroba je založena na odpařování grafitového terče vlivem zfokusovaného svazku pulsního (o intenzitě 100 kW cm^{-2}) nebo kontinuálního (o intenzitě do 20 kW cm^{-2}) modu Nd:YAG laseru. Terč je umístěn v heliem nebo argonem vyplněné komoře předehřáté na $1300 \text{ }^\circ\text{C}$. Plyn proudí ve směru záření laseru a unáší odpařený materiál na vodou chlazený kolektor, kde dojde k jeho kondenzaci a vytváří se nanostruktury tvaru nanotrubic, nanoshluků a fullerenů, viz obrázek 2.5b. Přítomné katalytické částice se mnohem později usazují na povrchu těchto uhlíkových struktur, a zabraňují tak jejich uzavření. V důsledku toho podporují růst nanotrubic mechanismem *tip-growth*. Tento proces probíhá tak dlouho, dokud trubice nenaroste do určité délky, kdy již není další růst možný [51, 64].

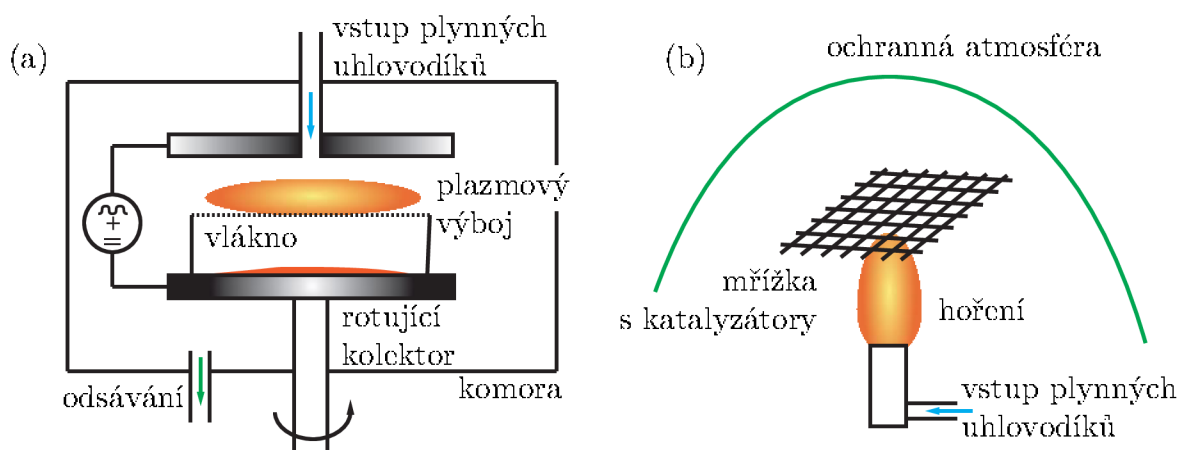
V případě čistého grafitového terče dochází po přidání kovových katalyzátorů k růstu individuálních jednotěnných uhlíkových nanotrubic o průměrech 1 nm až 4 nm vzájemně svázaných do shluků o délce 5 μm až 20 μm . Laserový zdroj je používám buď v pulsním, nebo kontinuálním modu. Výroba mnohostěnných nanotrubic je touto metodou velmi náročná a téměř se nepoužívá.

2.4.3 Depozice z plynné fáze

Tato metoda zahrnující jak chemickou, tak i fyzikální depozici z plynné fáze, využívá plynu obsahujícího atomy uhlíku (CO_2 , CH_4 , C_2H_2) pro výrobu jeho nanočástic. Do uzavřené komory je přiveden plyn, jehož molekuly jsou rozloženy na potřebné reaktivní atomy externím zdrojem energie, většinou vláknem rozžhaveným na 600 °C až 1 000 °C. Ty potom difundují na zahřátý substrát pokrytý katalyzátory a dochází k růstu nanotrubic mechanismem *base-growth* [65, 66], viz obrázek 2.6a.

Nastavením depozičních podmínek a vhodnou kombinací katalyzátorů je možné připravit jednotěnné trubice o průměrech 0,6 nm až 4 nm a mnohostěnné uhlíkové nanotrubice o průměrech 10 nm až 240 nm a délce několik mikrometrů.

Z této techniky byly dále propracovány a zdokonaleny techniky jako chemická depozice z plynné fáze (*Chemical Vapor Deposition – CVD*) využitím plazmatu, teplotní CVD, CVD na bázi katalyzátoru alkoholu, aerogelů, teplotní CVD spojená s laserovou ablací, CVD s kobalto–molybdenovými katalyzátory, CVD za pomoci sloučenin CO , $\text{Fe}(\text{CO})_5$ [67, 68, 69].



Obrázek 2.6: Schematický náčrt výroby uhlíkových nanotrubic (a) depozicí z plynné fáze, (b) hořením plamene.

2.4.4 Syntéza plamenem

Princip této metody spočívá v růstu uhlíkových nanostruktur z chemicky aktivních atomů uhlíku, které vznikají hořením plamene skrze překážku. Ta je většinou ve formě mřížky z nerezové oceli, niklu, chromu a bývá pokryta rozličnými katalytickými částicemi (Fe, Cr, Ni), viz obrázek 2.6b. Uvolněné atomy uhlíku se zachycují na mřížce a mechanismem *tip-growth* dochází k růstu nanotrubic, které se vzájemně spojují a vytváří různě husté shluky. Výťažnost závisí na době trvání vlastní reakce, obecně lze říci, čím delší hoření, tím vyšší zisk. Teplota plamene se pohybuje kolem 1600°C a pro hoření se používají uhlovodíkové plyny jako methan (CH_4), ethen (C_2H_4), propan (C_3H_8), benzen (C_6H_6), dále oxid uhličitý (CO_2) a černý uhlík (*Black Carbon* – BC) ve směsi s kyslíkem a dusíkem. Hoření probíhá buď v atmosférických podmínkách, nebo ochranné atmosféře (dusík, argon) [70, 71].

Touto metodou lze připravit jednostěnné uhlíkové nanotrubice o průměrech 1 nm až 2 nm a délce několika mikrometrů. Mnohostěnné uhlíkové nanotrubice nabývají průměrů 10 nm až 200 nm a délek od $0,3\ \mu\text{m}$ do $2\ \mu\text{m}$.

2.4.5 Purifikace uhlíkových nanotrubic

Purifikací uhlíkových nanotrubic obecně rozumíme proces osamostatnění uhlíkových nanotrubic od ostatních objektů vzniklých během výroby. Tyto nečistoty obsahují jak fullereny, amorfní uhlík, grafit, tak i chemické nečistoty – převážně katalyzátory potřebné při růstu nanostruktur. K čištění nanotrubic tak musí docházet mechanickými i chemickými cestami, přičemž sled operací je závislý na způsobu výroby nanotrubic [49, 51].

Mezi mechanické procesy patří:

Ultrazvukové čištění vlivem vibrací způsobuje rozpad shluků nanotrubic. Účinnost čištění závisí na použitém roztoku, době roztřepávání a čistotě nanotrubic. Jako roztoku je možné použít alkoholy nebo kyseliny.

Magnetické čištění se provádí z důvodu odstranění ferromagnetických katalyzátorů. Tyto částice jsou zachyceny permanentním magnetem ponořeným do roztoku s uhlíkovými strukturami.

Mikrofiltrace je založena na separaci částic. Nanotrubice a nanočástice jsou zachyceny ve filtru a dále zpracovány, zatímco ostatní částice jsou tímto zařízením odstraněny. V tlakové komoře je umístěn roztok s nanočásticemi nad membránou s průchozími póry. Mícháním roztoku a zvýšením tlaku v komoře dojde k separaci jednotlivých struktur. Předcházejícím chemickým ošetřením je možné zbavit se přítomných nanostruktur ve formě fullerenů, které mají menší velikost, než je velikost nanotrubic.

Popouštění na teplotu 500 °C až 1 600 °C, následná relaxace a řízené ochlazování slouží k zacelení defektů v krystalické struktuře nanotrubic. Při zahřátí nad 1 600 °C dochází k roztavení, a tím i odstranění kovových prvků, pyrolýze grafitu a fullerenu.

Chromatografie je založena na separaci malých uhlíkových nanotrubic do frakcí o malých průměrech a malé délce. Směs uhlíkových struktur je profukována skrze porézní materiál, kterým projdou pouze nanotrubice a struktury podobných rozměrů. Průměr pórů přitom stanovuje velikostní rozložení nanotrubic.

Mechanické oddělování charakterizuje mletí kulovým mlýnem. Zde dochází k narušení vazeb mezi nanotubicemi a nanostrukturami díky rozdílným adhezím materiálů.

Kromě mechanického čištění je nutnost provádět i čištění chemické pro odstranění nečistot a zbytků katalyzátorů. Mezi chemické procesy řadíme:

Oxidační čištění se používá pro odstranění uhlíkových a kovových nečistot. Většina nečistot je vázána na kovové katalyzátory a jejich oxidací je možné se jich zbavit. Oxidace se provádí pomocí oxidačních roztoků, ofukováním struktur čistým kyslíkem s možným ohřevem. Při vysokých teplotách nad 600 °C dochází však k oxidaci i samotných nanotrubic.

Čištění v kyselinách slouží k odstranění katalyzátorů po předcházející oxidaci.

Funkcionalizace využívá reaktivních funkčních skupin k navázání na nanotrubice. Ty se v roztocích stávají chemicky reaktivní a snadno separovatelné od nečistot. Po filtraci jsou tyto chemické vazby zpřetrhány popouštěním.

Chemické čištění je založeno na částečné funkcionalizaci uhlíkových nanotrubic. Ty jsou potom tepelným procesem pyrolýzy odděleny od ostatních struktur.

Kombinací mechanického a chemického čištění je možné separovat uhlíkové nanotrubice od ostatních nečistot a chemických katalyzátorů. Pro každý typ výroby je nutné zvolit určitý postup výše zmíněných procesů pro dosažení maximální čistoty.

Kapitola 3

Kovové nanostruktury

Kovové struktury nanometrových rozměrů přitahují během posledních několika desetiletí velkou pozornost [72]. Zmenšením dvou geometrických rozměrů srovnatelných s de Broglieho vlnovou délkou elektronů na strukturu zvanou kvantový drát (*quantum wire*) dochází k diskretizaci energiových hladin elektronů. Tyto kvantové dráty ve formě nanodrátů (*nanowires*), nanotrubic (*nanotubes*) a nanotyčinek (*nanorods*) skýtají velký potenciál pro budoucí aplikace v oblastech fyziky, chemie, nanoelektroniky a nanofotoniky. Jejich využití může být velmi rozmanité, například jako chemický senzor detekující přítomnost určité látky [73], senzor fungující na základě změny elektrického odporu nanodrátu [74], jako budič a zesilovač lokálních plasmonových polaritonů [75], jako stavební prvek budoucích elektronických součástí [76], aj..

Tyto 1D nanostruktury se vyznačují vysokým poměrem délky ku šířce. Průměry těchto struktur dosahují velikostí od 3 nm do 200 nm a jejich délky jsou řádově jednotky mikrometrů. V závislosti na výrobním procesu je možné připravit kovové (Bi, Fe, Cu, In, Sn, Al, Ag, Au) a polovodičové (Se, Te, GaSb, Bi₂O₃, CdS, CdTe, CdSe) nanostruktury a dále i vodivé polymery. Z hlediska struktury je většina vyrobených objektů spíše polykrystalického charakteru, růst monokrystalické struktury vyžaduje velmi náročný a precizně dodržovaný výrobní postup [77, 78].

3.1 Transportní vlastnosti

Transport nosičů náboje se v případě kovových nanostruktur dá rozdělit na balistický a difuzní. Balistický transport je obvykle pozorován u velmi krátkých nanodrátů, kde jejich délka nepřesáhne střední volnou dráhu elektronu. Vodivost takové struktury je potom kvantována a mění se v diskrétních krocích [79, 80, 81, 82]

$$G_0 = \frac{2e^2}{h}. \quad (3.1)$$

Další podmínkou je, aby energiový rozdíl j -tého a $j - 1$ pásu byl větší než termální energie elektronu, $E_j - E_{j-1} \gg k_B T$, kde k_B je Boltzmannova konstanta.

Pro nanodráty s vysokým poměrem délky ku průměru probíhá transport elektronů pomocí difuze a konduktivita závisí na rozptylu na fononech, defektech krystalové mřížky a přítomnosti cizích částic.

Difuzní transport v nanodráttech lze popsat Boltzmannovou transportní rovnicí [82]. Pro nosiče v 1-D pásu se odvozují důležité transportní koeficienty, jako elektrická konduktivita σ , Seebeckův koeficient S , teplotní konduktivita κ [79, 83].

Pohyblivost nosičů náboje uvnitř nanodrátu je obecně menší než v objemovém krystalickém materiálu v důsledku rozptylu na hranicích zrn, nečistot a defektům v krystalové mřížce. Tento vliv popisuje Matthiessenovo pravidlo

$$\frac{1}{\mu(T)} = \frac{1}{\mu_{\text{bulk}}(T)} + \frac{1}{\mu_{\text{bound}}} + \frac{1}{\mu_{\text{imp}}(T)}, \quad (3.2)$$

kde $\mu_{\text{bulk}}(T)$ je pohyblivost nosičů v krystalu a μ_{bound}^{-1} a $\mu_{\text{imp}}^{-1}(T)$ vyjadřují pořadě rozptyl na hranicích zrna a nabitých nečistotách. Pohyblivost $\mu_{\text{bulk}}(T)$ obecně závisí na teplotě a její chování je obdobné chování polovodičových struktur [81]. O μ_{bound}^{-1} se obvykle předpokládá, že je teplotně nezávislé, zatímco o μ_{imp}^{-1} , že pro většinu rozptylových procesů závisí na teplotě jako $T^{3/2}$.

3.2 Výroba kovových nanostruktur

1D kovové nanostrukтуры se vyrábí několika způsoby. Mezi nejpoužívanější (z hlediska náročnosti) a nejznámější patří výroba za pomoci šablon a laserová ablace. Mezi méně obvyklé a technologicky náročné metody patří molekulární svazková epitaxe, elektronová litografie a termální napařování [84, 85].

První metoda je založena na přípravě nanodrátů do definovaných šablon. Ty jsou vyrobeny z nevodivého materiálu a vyznačují se velmi malými póry o průměru desítek nanometrů na povrchu. Tvoří tak matrice, které jsou potom vyplněny požadovaným materiálem. Jako matrice se využívá upravený anodický hliník, skleněné vlákno s nanopóry, iontově leptané polymerní membrány a slída. V závislosti na výrobním procesu rozlišujeme několik postupů přípravy těchto struktur.

3.2.1 Elektrochemické metody přípravy nanostruktur

Výroba a proces uspořádávání nanostruktur je obecně velmi komplikovaný problém související s mnoha faktory, mezi které patří nejen celková složitost a časová náročnost přípravy, ale především nároky na reprodukovatelnost, čistotu a separovatelnost. Svoji roli zde hraje také

výsledná cena. Jedno z řešení této situace představuje použití elektrochemických metod při výrobě kovových nanostruktur.

Elektrolýza, depozice kovových iontů z roztoku za využití elektrického potenciálu, představuje v dnešní době standardní metodu přípravy kovových nanodrátů o různých poloměrech a délek. Správnou kombinací chemických procesů je možné i diskrétně měnit chemické složení nanodrátů z různých kovů (Au+Ag, Cu+Pd) [86, 87]. Tyto struktury jsou dále využitelné pro měření a experimenty zejména v oblasti polovodičového průmyslu.

Elektrochemická depozice kovových nanodrátů

Pravděpodobněji jednou z nejvíce využívaných metod přípravy kovových nanostruktur je chemická elektrolýza. Základní myšlenkou tohoto procesu je využití vodného roztoku pro depozici převážně kovových iontů na elektrodě. Nucený pohyb iontů k elektrodám je vyvolán buď přirozeně na základě rozdílného chemického potenciálu roztoku a elektrod nebo uměle přivedením elektrického napětí mezi elektrody. Mezi elektrodami tak protéká elektrický proud, který je ovlivněn několika faktory, zejména elektrickou vodivostí roztoku, okamžitou koncentrací roztoku poblíž elektrod a velikostí přiloženého napětí [88, 89].

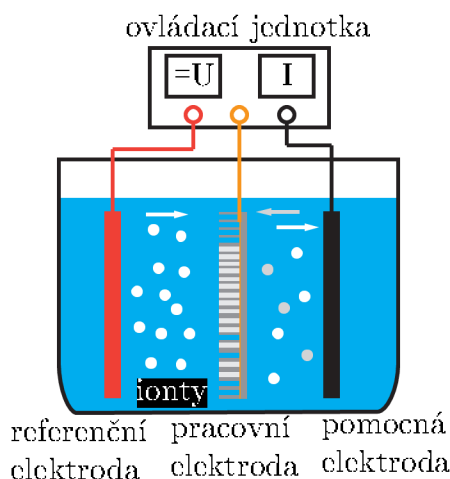
Výběr kovových prvků je velmi rozmanitý. V závislosti na typu elektrody, elektrolytickém roztoku a velikosti proudu lze vytvořit nanodráty i duté nanotrubičky z prvků Au, Ag, Pd, Ni, Fe, Co, Cu, Mo, Pt, Cd a Te. Také je možné tyto prvky postupně kombinovat v rámci jedné nanostruktury.

Z hlediska přípravy nanostruktur je nadmíru důležité dodržet během procesu elektrolýzy konstantní proud tekoucí mezi elektrodami. Zařízení, která umožňují kontrolu a udržení konstantního proudu, se nazývají galvanostat a potenciostat.

Potenciostat je zařízení, jehož základní funkcí je kontrola přivedeného napětí a měření proudu mezi elektrodami. Potenciostat se skládá ze dvou částí, první část tvoří elektrochemická buňka, kde dochází k vlastnímu procesu elektrolýzy. Druhá část slouží ke zpracování signálu ze senzorů, které vyhodnocují velikost přivedeného napětí a měření proudu [90].

Elektrochemická buňka sestává zpravidla ze tří elektrod umístěných ve vodném roztoku, viz obrázek 3.1. Pracovní elektrodou (*Working Electrode* – WE) nazýváme elektrochemicky stabilní kovový povrch (substrát), na kterém se vylučuje požadovaná sloučenina z roztoku. Proud protékající elektrodou je přímo úměrný velikosti elektrody.

Potenciál pracovní elektrody je vztažen k elektrodě referenční (*Referenced Electrode* – RE). Elektrody z nasyceného chloridu rtuťného (*Saturated Calomel Electrode* – SCE), Ag/AgCl a skleněné elektrody jsou nejčastěji používané referenční elektrody díky svému přesně definovanému potenciálu. V případě, že mezi referenční a pracovní elektrodou neprotéká žádný proud, znamená to, že má konstantní elektrochemický potenciál.



Obrázek 3.1: Nákres využití elektrolýzy a potenciostatu při přípravě kovových 1-D nanostruktur.

Pomocná elektroda (*Counter Electrode – CE*) se využívá pro měření a kontrolu proudu procházejícího mezi elektrodou pomocnou a pracovní. Proud tekoucí referenční elektrodou může způsobit změnu jejího chemického složení, a ovlivnit tak výsledný potenciál mezi elektrodou referenční a pracovní. Je proto nanejvýš žádoucí, aby referenční elektrodou žádný proud neprotékal.

Probíhající chemické reakce jsou většinou velmi rychlé, a proto je nutná velmi rychlá odezva potenciostatu na jakoukoliv změnu. Dále citlivost těchto zařízení musí být velmi vysoká, aby bylo možné měřit velmi malé proudy. U mikroelektrod používaných pro velmi malé proudové hustoty jsou to většinou jednotky pA cm^{-2} až jednotky $\mu\text{A cm}^{-2}$.

Galvanostat je zařízení používané při pokovování materiálu, při kterém se stejně jako u potenciostatu využívá depozice iontů obsažených v roztoku. Jeho základními částmi jsou pracovní elektroda, tvořená materiálem, na který se bude deponovat, a referenční elektroda, pomocí které je měřen protékající elektrický proud. Roztok obklopující obě elektrody obsahuje ionty látky, které se začnou vylučovat na elektrodách po přivedení stejnosměrného napětí. Na pracovní elektrodě – katodě je záporný potenciál vůči potenciálu na referenční elektrodě – anodě. V roztoku tak dochází k pohybu iontů vlivem rozdílné polaritě a vyloučené kationty kovu pokrývají povrch pracovní elektrody. Na anodě – referenční elektrodě dochází také k chemickým reakcím, jejichž produktem bývá většinou unikající plyn nebo sloučeniny solí [91].

Galvanostatické pokovování probíhá při režimu konstantního proudu, proto je nutné použít elektronickou jednotku se zpětnou vazbou, která řídí změny přivedeného stejnosměrného napětí. Proud, který je dán koncentrací kladných a záporných iontů mezi

elektrodami, se totiž s časem mění. Obecně se galvanostatu užívá při vyšších proudových hustotách dosahujících řádově velikosti desítek $\mu\text{A cm}^{-2}$ a výše.

Příprava nanostruktur pomocí elektrolýzy

Princip této metody je jednoduchý. Porézní materiál se pokryje z jedné strany kovovou elektrodou (WE) a stranu protější vystavíme působení roztoku obsahující požadované ionty kovů. Přivedením elektrického napětí dojde k elektrochemické reakci a vylučování kationtů kovů na pracovní elektrodě. Ty zaplňují díry v membráně, a způsobí tak formování drátů anebo trubiček, viz obrázek 3.1. Tato metoda umožňuje řídit délku struktury od několika nanometrů až po maximální délku, která je dána tloušťkou membrány [92, 93, 94].

Průměr struktury je dán průměrem póru, většinou je však tento rozměr přibližně o 15 % větší, maximální délka je určena tloušťkou membrány [95, 96]. V současné době se využívají polykarbonátové membrány a pórovitý oxid hliníku [97, 98]. Průměry děr v těchto materiálech se vyrábí v rozmezí od desítek nanometrů až po několik desítek mikrometrů. Po ukončení procesu elektrolýzy lze membránu, respektive její už nepotřebnou část, rozpustit ve vhodných chemikáliích a získat roztok obsahující pouze kovové nanostrukтуры.

Pro růst trubiček je třeba dodržet velmi malé proudové hustoty odpovídající řádově mikroampérům až miliampérům na centimetr čtvereční. Poměr děr vůči materiálu membrány se pohybuje řádově v jednotkách procent, což odpovídá depozičnímu proudu velikosti jednotek nanoampér. Proto je vhodné pro nižší proudové hustoty použít potenciostat, pro vyšší je postačující galvanostat [99, 100].

Nanášení kovových prvků do děr porézního materiálu není jediný způsob přípravy nanodrátů pomocí elektrolýzy. Namísto membrán je možné použít vysoce orientovaného pyrolytického grafitu (*High Oriented Pyrolytic Graphite* – HOPG), na jehož atomárních schodech se usazují kationty kovů a vytvářejí ucelenou strukturu nanodrátů [101]. Další možností je vylučování krystalické formy kovu na pracovní elektrodě způsobené velmi nízkou koncentrací roztoku, vytváření kovových propojení pomocí elektroforézy a následné překrytí elektricky vodivou vrstvou.

3.2.2 Příprava nanostruktur tlakovým nástřikem

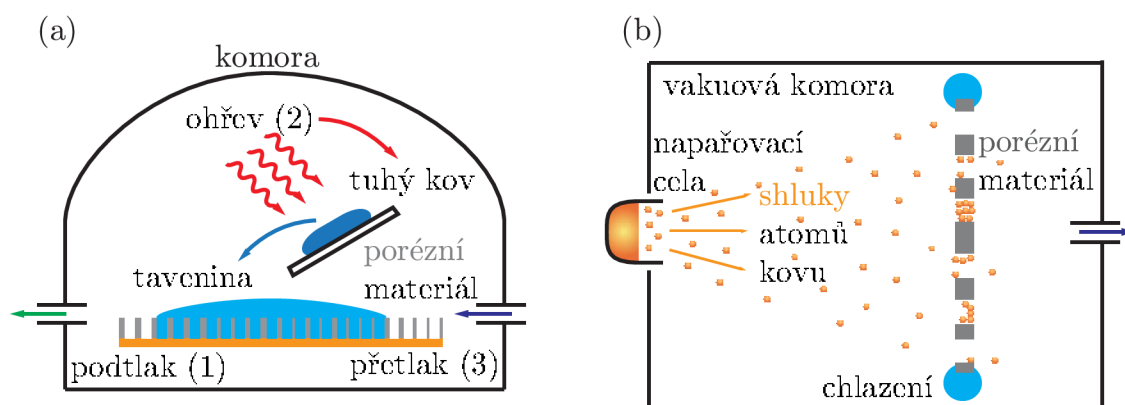
Tlakový nástřik je založen na vtlačování kapalné formy materiálu nanostruktur do děr matrice. Zde dochází k ochlazení a fázové přeměně spojené s krystalizací materiálu. Šablona je společně s tímto materiálem umístěna do pracovní komory. Materiál se po vyčerpání komory roztaví a jeho kapky stečou na povrch šablony. Následně se v komoře pomocí argonového plynu vytvoří přetlak. Ten způsobí zalití a vyplnění šablony taveninou, viz obrázek 3.2a. Pro překonání povrchového pnutí je třeba vhodně zvolit dostatečně vysoký tlak nebo chemicky ošetřit šablonu aditivou [79].

Tento postup umožňuje připravit kovové i polovodičové nanostruktury a je jím možné získat i monokrystalickou strukturu. Nejčastěji používanými šablonami jsou porézní hliník nebo upravené sklo.

3.2.3 Příprava nanostruktur napařováním

Metody, které zahrnují napařování (*Physical Vapor Deposition – PVD*, *Chemical Vapor Deposition – CVD*, *Metal–Organic CVD – MOCVD*), dovolují přípravu nanostruktur o průměru menším než 20 nm. Daný materiál je umístěn v napařovací cele proti šabloně s průchozími póry. Prudkým zahřátím materiálu dojde k jeho vypařování směrem k matrici, na které dochází k řízenému ochlazení a následné kondenzaci par na vnitřních stranách pórů, což vede k růstu nanodrátů a nanotrubic [102], viz obrázek 3.2b.

Tato metoda dovoluje připravit struktury s různými kombinacemi chemického složení dle napařovaných materiálů, například GaN, GaAs, InAs. Řízeným ochlazením je možné docílit i růstu monokrystalů. Touto metodou lze připravit i uhlíkové nanotrubičky. Jako šablony se zde používá oxidu hlinitého, skla, slídy a křemíku.



Obrázek 3.2: Princip výroby kovových nanostruktur (a) tlakovým nástřikem, (b) napařováním.

Uspořádávání struktur – elektroforéza je založena na pohybu nabitých částic v roztoku vlivem přiloženého elektrického pole. Její využití lze nalézt v procesu uspořádávání kovových a uhlíkových nanoobjektů do požadovaných poloh. Definované uspořádávání je podmíněno vhodným umístěním a geometrií elektrod vytvářející požadovaný průběh elektrického pole, které tvoří hybnou sílu způsobující pohyb těchto objektů [103, 104, 105, 106].

Termín elektroforéza pochází z řečtiny a obecně znamená transport pomocí elektřiny. Historicky první zmínka o ní se datuje roku 1809, kdy Reuss pozoroval pohyb částíček jílu

rozptýlených ve vodě vlivem elektrického pole. Tato metoda tedy využívá pohybu nabitých částic v kapalném roztoku popř. gelu vlivem elektrického pole. Pohyb částice závisí na velikosti náboje Q , jejím tvaru, hmotnosti a koncentraci částic a velikosti intenzity elektrického pole E . Díky tomu ji lze využít nejen jako metodu separační, ale i preparační.

Veličina charakterizující chování částice v elektrickém poli se nazývá elektroforézní pohyblivost μ_e a je definována pomocí rovnice

$$v = \mu_e E. \quad (3.3)$$

Rychlost pohybu částice v v roztoku (nejjednodušší model) závisí na jejím tvaru C , elektrokinetickém potenciálu ζ , relativní permitivitě kapaliny ε_r a vakua ε_0 , dále intenzitě elektrického pole a nepřímo úměrně viskozitě prostředí η :

$$v = \frac{C\zeta\varepsilon_r\varepsilon_0 E}{\eta}. \quad (3.4)$$

Porovnáním rovnice (3.3) a (3.4) můžeme pro μ_e psát

$$\mu_e = \frac{C\zeta\varepsilon_r\varepsilon_0}{\eta}. \quad (3.5)$$

Pro různá nosná média je nutné ještě započítat další efekty ovlivňující výslednou rychlost částice [88, 89].

Elektroforézy se využívá pro umístění jednotlivých nanostruktur rozptýlených ve vodném roztoku na substrátu. Dielektroforézní síla nutí částici k pohybu do míst o vyšší elektrické intenzitě. Její rozložení souvisí s geometrií a polohou elektrod umístěných na nevodivém substrátu. Odstraněním nosného média, umožňující pohyb nanostruktur po vzorku, získáváme výslednou uspořádanou strukturu. V experimentálním provedení se pro pohyb částic mezi vhodně uspořádanými elektrodami musí vytvořit časově proměnné elektrické pole o frekvenci řádově stovek kilohertz a intenzitě 10^6 V m^{-1}

Kapitola 4

Experimenty

Experimentální část shrnuje autorovy poznatky a výsledky měření získané při studiu geometrie vzorků uhlíkových nanotrubic, a to jak atomární silovou mikroskopií rozšířenou o vodivostní měření, tak i rastrovací tunelovou mikroskopií. Dále je popsána autorem zavedená výroba stříbrných nanodrátů do polykarbonátových membrán pomocí elektrolýzy a stanovení depozičních parametrů pro výrobu struktur o průměru 50 nm, délky od 2 μm do 6 μm . Využitím naváděcích mřížek a rychlé vizualice rastrovací elektronovou mikroskopií byly lokalizované stříbrné struktury podrobeny analýze mikroskopií AFM a CAFM, mikroreflexní spektroskopii a mikroskopií blízkého pole.

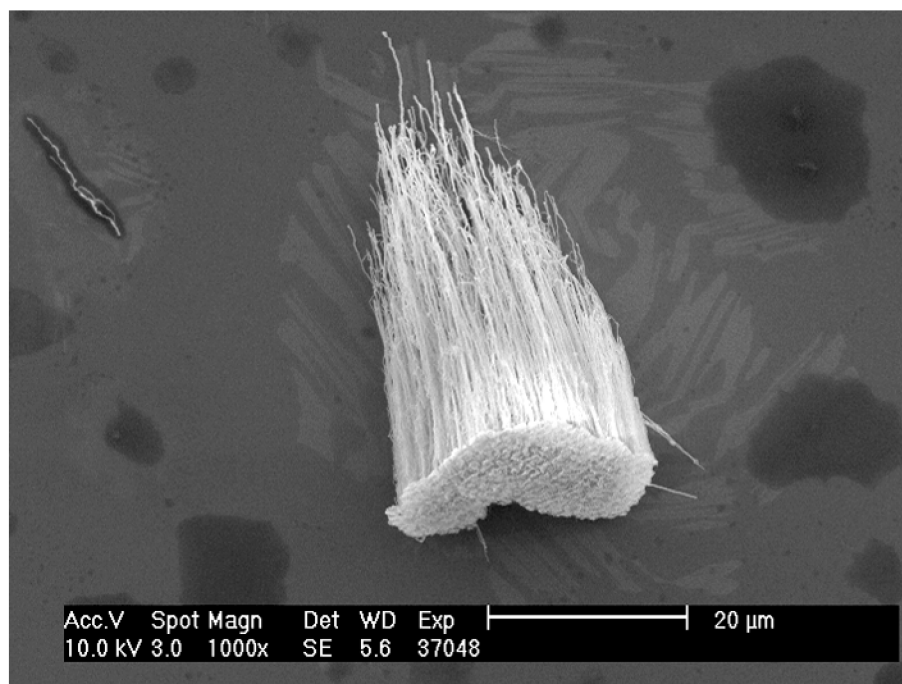
4.1 Studium uhlíkových nanotrubic

Níže uvedená měření a provedené experimenty jsou výsledkem spolupráce Ústavu fyzikálního inženýrství se státním podnikem VOP-026 Štenberk s. p. divize VTÚO, která se zabývá výzkumem, vývojem a testováním speciálních materiálů a technologií pro vojenské účely i civilní sektor. Tato část projektu OBVTUO2005005-RENATA-Výzkum aplikací technologie nanotrubic, jehož cílem bylo studium a vývoj tenkého povlaku (vrstvy) schopné redukovat radiolokační signaturu vojenské techniky, nepodléhá ochraně a obchodnímu tajemství. Dodané vzorky byly testovány mikroskopy AFM a STM [XXXIV, XXXV], dále rentgenovou fotoelektronovou spektroskopií (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy* – XPS) a hmotnostní spektroskopií sekundárních iontů (*Secondary Ion Mass Spectroscopy* – SIMS).

Při výrobě uhlíkových nanotrubic se vzniklé uhlíkové struktury usazují ve formě sazí (angl. *soot*), jež obsahují nepřehledné množství různých formací uhlíku počínaje fullereny, pokračující přes jednostěnné, vícestěnné nanotrubice a jejich formování do svazků (angl. *bundles*) a konče mikroskopickými strukturami. Vzhledem k omezeným možnostem purifikace byly všechny dále v práci prezentované a použité vzorky složeny ze všech těchto struktur.

Pro snadné nanášení na substrát byly prášky těchto materiálů smíšeny s deionizovanou

vodou, ethanolem o 97% čistotě anebo ředidlem U6002 založeném na bázi organických rozpouštědel. Protože se uhlíkové nanotrubicе vyskytují převážně ve svazcích, viz obrázek 4.1 pořízený rastrovacím elektronovým mikroskopem (*Scanning Electron Microscope* – SEM), bylo nutné mechanicky (skleněnou tyčinkou) rozdrtit dodané prášky a po smíchání se zvolenou kapalinou rozdispergovat. Tento úkon byl prováděn buď v ultrasonické lázni, nebo mechanicky

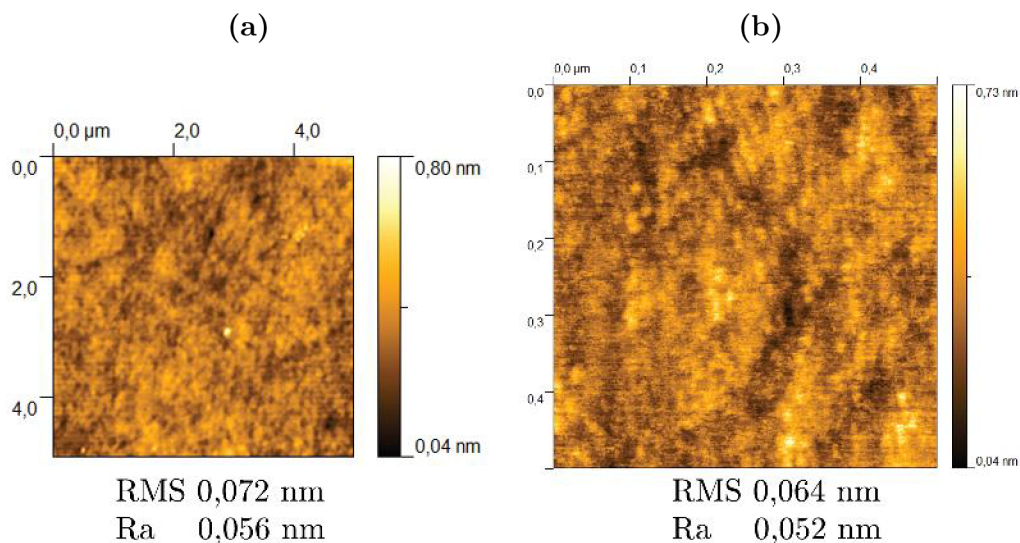


Obrázek 4.1: Uhlíkové nanotrubicе, kde se uprostřed nachází svazek vzájemně propletených uhlíkových nanotrubic. Vlevo nahoře je možné pozorovat dvě oddělené uhlíkové nanotrubicе. Snímek byl pořízen na rastrovacím elektronovém mikroskopu Philips XL30 na Ústavu materiálových věd a inženýrství FSI VUT Brno.

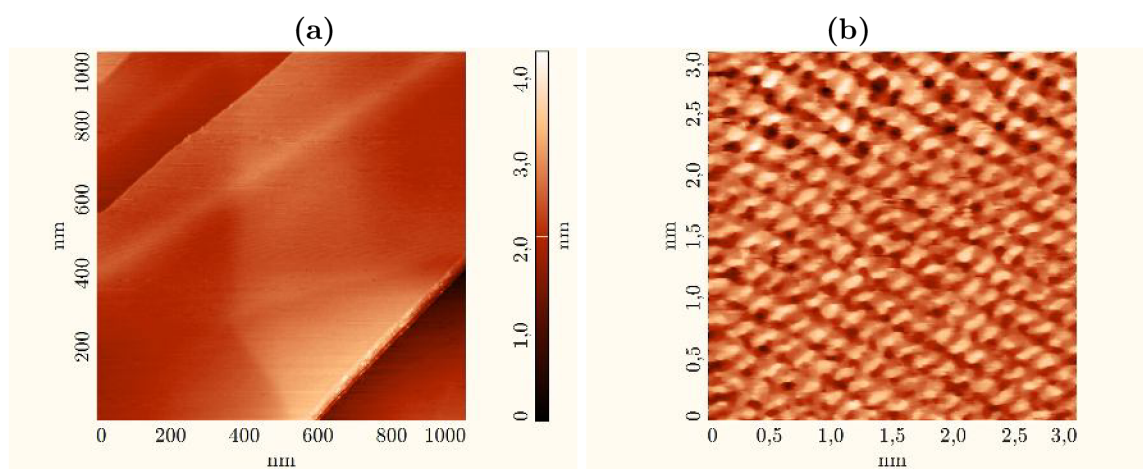
roztřepáním roztoku v široké kádince rukou po dobu přibližně pěti minut, což se ukázalo jako nejúčinnější metoda. Po dispergaci musela být daná emulze rychle nanášena na povrch substrátu, protože uhlíkové struktury mají tendenci se znovu v kapalině shlukovat, a vytvářet větší celky. Takto připravený roztok se nanášel na substrát kápnutím malého množství emulze Pasteurovou pipetou. Po odpaření nosného média byly vzorky připraveny k měření a analýze.

V rámci studia uhlíkových nanotrubic byly zvoleny dva substráty. Leštěný křemík Si(111) s nativní vrstvou oxidu křemíku, viz obrázek 4.2, byl převážně používán při analýze mikroskopií AFM pro svůj dostatečně rovný povrch. Při analýze mikroskopií STM bylo jako substrátu použito vysoce orientovaného pyrolytického uhlíku ZYB [107, 108], viz obrázek 4.3. Jelikož na tomto povrchu snadno ulpívají rozmanité nečistoty, které mají negativní vliv na stabilitu tunelového proudu, je nezbytné před každým novým měřením zajistit, aby substrát byl čistý. Díky vysoké anisotropii je však možné několik svrchních vrstev tohoto substrátu

strhnout lepicí páskou, a připravit tak atomárně rovný povrch bez nečistot.



Obrázek 4.2: Povrch křemíku Si(111) změřeného bezkontaktním modem AFM mikroskopu AutoProbe CP-R zobrazený ve dvou měřítkách (a) $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ (amplituda kmitání 45 nm) a (b) $500 \times 500 \text{ nm}^2$ (amplituda kmitání 10 nm). Veličina RMS udává střední kvadratickou hodnotu drsnosti a R_a průměrnou hodnotu drsnosti vzorku.



Obrázek 4.3: Povrch vysoce orientovaného pyrolytického grafitu změřený mikroskopií STM (a) v mikrometrovém ($U = 1 \text{ V}$, $I = 1 \text{ nA}$) a (b) atomárním rozlišení ($U = 0,05 \text{ V}$, $I = 2,2 \text{ nA}$) na mikroskopu NTegra Aura.

Vzorky uhlíkových nanotrubic

Během experimentů bylo měřeno několik sad prášků s uhlíkovými nanotrubicemi, pořízených v rámci spolupráce s externími pracovišti. Ty se lišily způsobem výroby, stupněm purifikace a mísící kapalinou. Následující tabulka 4.1 označuje a charakterizuje jednotlivé typy.

označení vzorku	výrobní metoda	metoda purifikace	mísící kapalina	výrobní parametry
CNT-AD	obloukový výboj	nečištěno	etanol voda	výboj $I = 100$ A, $U = 20$ V, tlak před výbojem $p \approx 4 \times 10^{-2}$ Pa, ochranný plyn He, tlak během výboje $p \approx 5 \times 10^0$ Pa, depozice $t = 15$ min, katalyzátory Co, Ni, Y
CNT-LA	laserová ablace	nečištěno	etanol voda	Nd:YAG laser vlnová délka $\lambda = 1024$ nm, intenzita $E \approx 5 \times 10^9$ Wcm ⁻² , doba trvání pulsu $t = 8$ ns, frekvence pulsů $f = 10$ Hz, ochlazovací plyn Ar tlak $p \approx 3 \times 10^{-2}$ Pa, teplota $T \approx 1250$ °C, depozice $t = 10$ min, katalyzátory Co, Ni, Y
CNT-CVD1	depozice z plynné fáze	nečištěno	etanol voda	vstupní plyn C ₂ H ₄ teplota $T \approx 700$ °C, tlak $p \approx 3 \times 10^{-1}$ Pa, depozice $t = 20$ min, katalyzátory Fe, Al ₂ O ₃
CNT-CVD2	depozice z plynné fáze	čištěno mikrofiltrace	etanol voda	vstupní plyn C ₂ H ₄ teplota $T \approx 700$ °C, tlak $p \approx 3 \times 10^{-1}$ Pa, depozice $t = 20$ min, katalyzátory Fe, Al ₂ O ₃
CNT-FS	syntéza plamenem	nečištěno	etanol	nerezová mřížka o periodě $1,5 \times 1,5$ mm ² , průměr drátů $d = 0,5$ mm, hořící plyn C ₂ H ₂ , teplota $T \approx 1500$ °C, depozice $t = 10$ min,

pokračování na další straně

označení vzorku	výrobní metoda	metoda purifikace	mísící kapalina	výrobní parametry
				ochranná atmosféra N_2 , katalyzátor Ni
CNT-SW	laserová ablace preference SWCNT	čištěno mikrofiltrace	etanol	Nd:YAG laser vlnová délka $\lambda = 1024$ nm, intenzita $E \approx 5 \times 10^9$ Wcm $^{-2}$, doba trvání pulsu $t = 10$ ns, frekvence pulsů $f = 10$ Hz, ochlazovací plyn Ar tlak $p \approx 2 \times 10^{-2}$ Pa, teplota $T \approx 1250$ °C, depozice $t = 15$ min, katalyzátory Co, Ni, Y
CNT-MW1	obloukový výboj preference MWCNT tenké	čištěno mikrofiltrace	etanol	výboj $I = 100$ A, $U = 20$ V, tlak před výbojem $p \approx 4 \times 10^{-2}$ Pa, ochranný plyn He, tlak při výboji $p \approx 5 \times 10^0$ Pa, depozice $t = 15$ min, katalyzátory Co, Ni, Y, Fe
CNT-MW2	obloukový výboj preference MWCNT tlusté, krátké	čištěno mikrofiltrace	etanol	výboj $I = 100$ A, $U = 25$ V, tlak před výbojem $p \approx 5 \times 10^{-2}$ Pa, ochranný plyn He, tlak při výboji $p \approx 2 \times 10^0$ Pa, depozice $t = 20$ min, katalyzátory Co, Ni, Y
CNT-MW3	depozice z plynné fáze preference MWCNT	čištěno	etanol	vstupní plyn C_2H_4 teplota $T \approx 700$ °C, tlak $p \approx 3 \times 10^{-1}$ Pa, depozice $t = 20$ min, katalyzátory Fe, Al_2O_3
CNT-DW	syntéza	čištěno	etanol	nerezová mřížka

pokračování na další straně

označení vzorku	výrobní metoda	metoda purifikace	mísící kapalina	výrobní parametry
	plamenem preference dvoustěnné nanotrubice	mikrofiltrace		o periodě $1,5 \times 1,5 \text{ mm}^2$, průměr drátů $d = 0,5 \text{ mm}$, hořící plyn C_2H_2 , teplota $T \approx 1500 \text{ }^\circ\text{C}$, depozice $t = 15 \text{ min}$, ochranná atmosféra N_2 , katalyzátor Ni

Tabulka 4.1: Značení a popis vzorků uhlíkových nanotrubic měřených mikroskopií AFM a STM.

Výše zmíněné vzorky byly použity pro studium uhlíkových nanotrubic jak z hlediska geometrie, tak i jejich elektrických vlastností.

4.1.1 Geometrická charakterizace uhlíkových nanostruktur mikroskopií AFM

K zobrazení uhlíkových nanotrubic byl využit bezkontaktní mod atomárního silového mikroskopu Autoprobe CP-R, viz odstavec 1.3.1. Tento mod zabráňuje kontaktu raménka s povrchem nanotrubice, a tudíž nedochází k její přílišné deformaci [109]. Jelikož je poloměr křivosti rastrujícího hrotu srovnatelný s průměrem nanotrubice, nebo je dokonce tento průměr i menší, dochází během zobrazování ke vzniku artefaktů – konvoluci. Ta se projeví odlišnou velikostí hodnoty průměru nanotrubice v rovině rastrování. Vlivem konvoluce je proto potřeba brát hodnotu výšky naměřené nanotrubice. Současně se signálem topografie byl měřen i *Error signál* a fázový posuv pro zlepšení kontrastu na hranách a přechodech [110, 111, 112, XXXIV].

Jak již bylo zmíněno, všechny vzorky byly nanášeny na substrát ve formě suspenze. Po odpaření dispergující kapaliny bylo přistoupeno k měření. Je důležité poznamenat, že koncentrace nanotrubic na povrchu substrátu je velmi nízká, neboť ty se vyskytují hlavně v blízkosti shluků mikroskopických uhlíkových struktur, které jsou viditelné zabudovaným optickým mikroskopem v mikroskopu AFM užívaným pro lokalizaci struktur. Koncentrace je přibližně 10^{-2} nanotrubice/ mm^2 , což představuje problémy s analýzou nanotrubic na poli $100 \times 100 \mu\text{m}^2$, které přibližně odpovídá maximálnímu rozsahu piezomanipulátorů. Proto je nezbytné velmi často měnit pozici hrotu (vzorku) vůči vzorku (hrotu), aby bylo možné zahrnout do měření a vyhodnocování co největší počet nanotrubic.

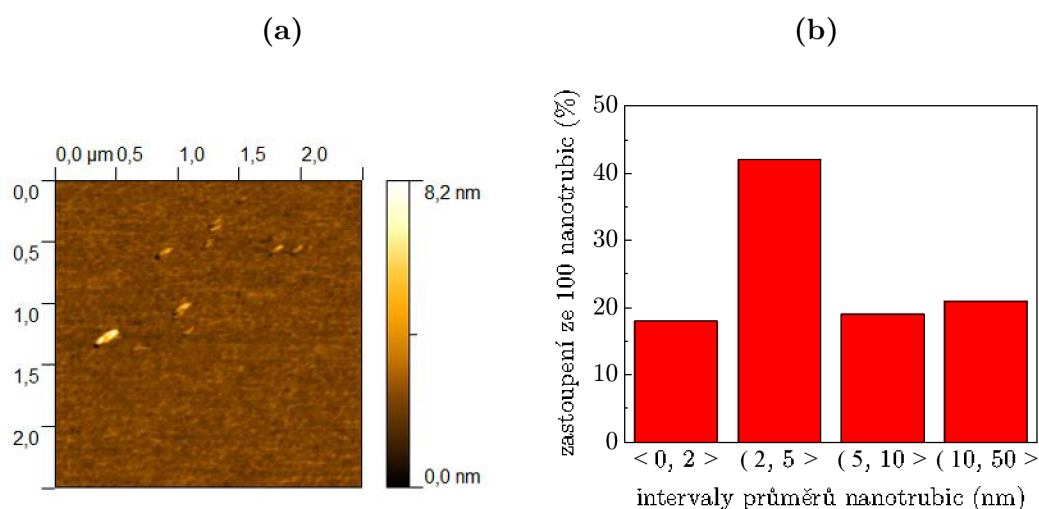
Změřené uhlíkové nanotrubice byly rozděleny dle četnosti jejich průměrů do čtyř intervalů:

- a) intervalu $\langle 0, 2 \rangle \text{ nm}$, který nejvíce charakterizuje jedностěnné uhlíkové nanotrubice SWCNT,

- b) intervalu $(2; 5)$ nm charakteristického pro velmi tenké mnohostěnné nanotrubicice MWCNT a dvoustěnné nanotrubicice (*Double Wall Carbon Nanotubes* – DWCNT),
- c) intervalu $(5, 10)$ nm charakterizujícího tenké mnohostěnné nanotrubicice MWCNT,
- d) intervalu $(10, 50)$ nm typického pro tlusté mnohostěnné MWCNT.

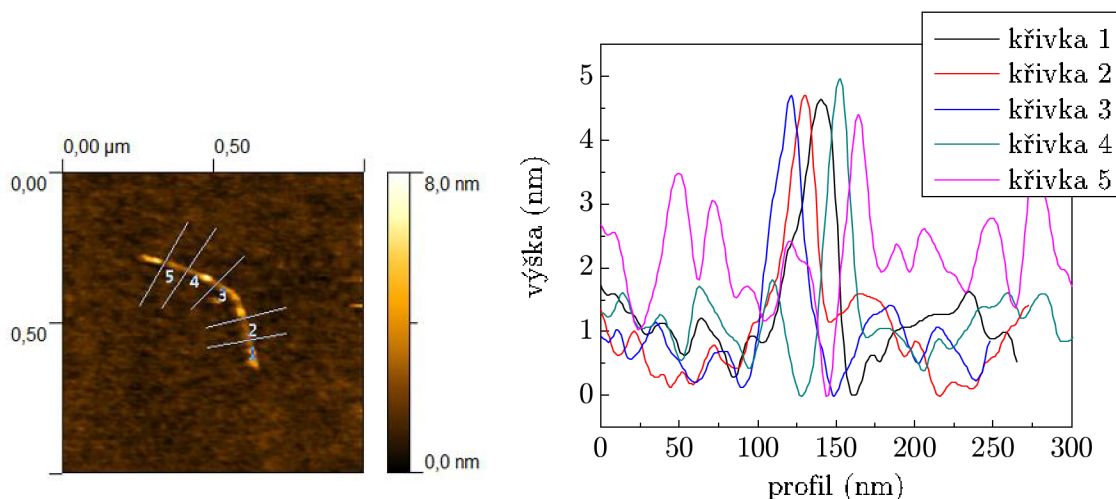
Nejvyšší hodnota průměru 50 nm byla záměrně zvolena kvůli eliminaci vzájemně spletených svazků nanotrubic a mikrostruktur vzniklých při výrobě uhlíkových nanotrubic [XXX].

Vzorek CNT–AD, který byl připraven obloukovým výbojem, vykazoval nejvyšší koncentraci pokrytí nanotrubicemi v oblastech blízkých viditelných mikroskopických struktur uhlíku na substrátu. Jejich výskyt byl většinou osamocený, sporadicky se jich pak několik vyskytovalo na malých plochách blízko sebe, jak je patrné na obrázku 4.4a. Výška každé



Obrázek 4.4: (a) Uhlíkové nanotrubicice připravené obloukovým výbojem (AFM topografie, AutoProbe CP–R, amplituda kmitání 15 nm), (b) procentuální rozložení uhlíkových nanotrubic dle daných intervalů.

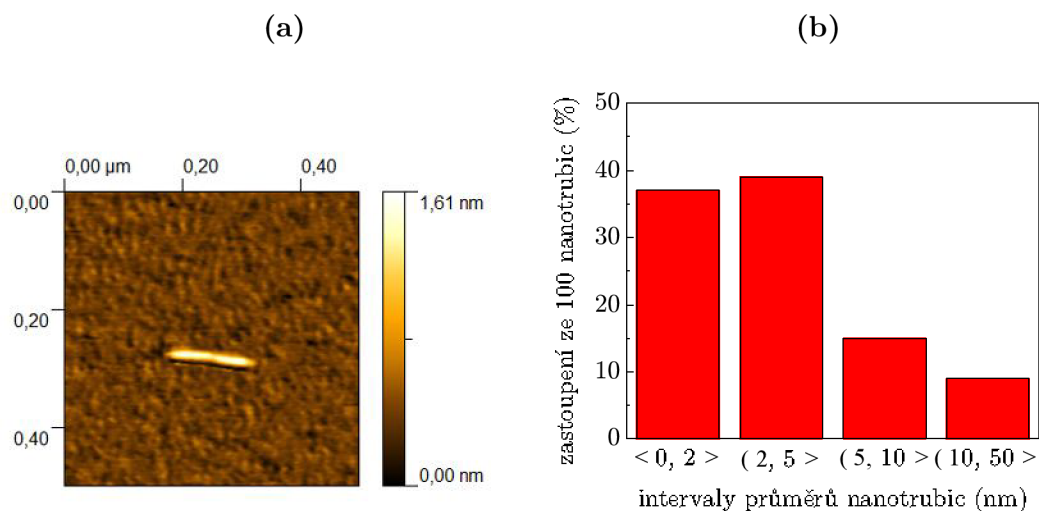
nanotrubicice byla po nezbytné obrazové analýze odměřena na pěti místech. Hodnoty stanovené v blízkosti konců a dále uprostřed nanotrubicice, viz obrázek 4.1.1, byly zprůměrovány a použity do grafu reprezentujícího poměrné zastoupení nanotrubic v závislosti na jejich průměru, viz obrázek 4.4b. Z něho vyplývá, že nejvíce se vyskytující typ jsou tenké mnohostěnné a dvoustěnné nanotrubicice, které přibližně trojnásobně převyšují výskyt nanotrubic ostatních. Protože je možné kontrolovat výrobu nanotrubic geometrickým uspořádáním a parametry vstupních hodnot obloukového výboje (přivedené elektrické napětí a velikost proudu, vzájemná vzdálenost mezi elektrodami), je téměř jisté, že byly nastaveny na výrobu těchto nanotrubic. Přítomnost ostatních typů nanotrubic lze vysvětlit hlavně nehomogenitou obloukového výboje zapříčiněnou chemickými nečistotami v materiálu elektrod, měnící se vzdáleností anody a katody během výboje a přítomnými katalytickými částicemi.



Obrázek 4.5: Nanotrubičky ze vzorku CNT–AD (AFM topografie, AutoProbe CP–R, amplituda kmitání 15 nm) a odpovídající výškový profil v pěti různých řezech.

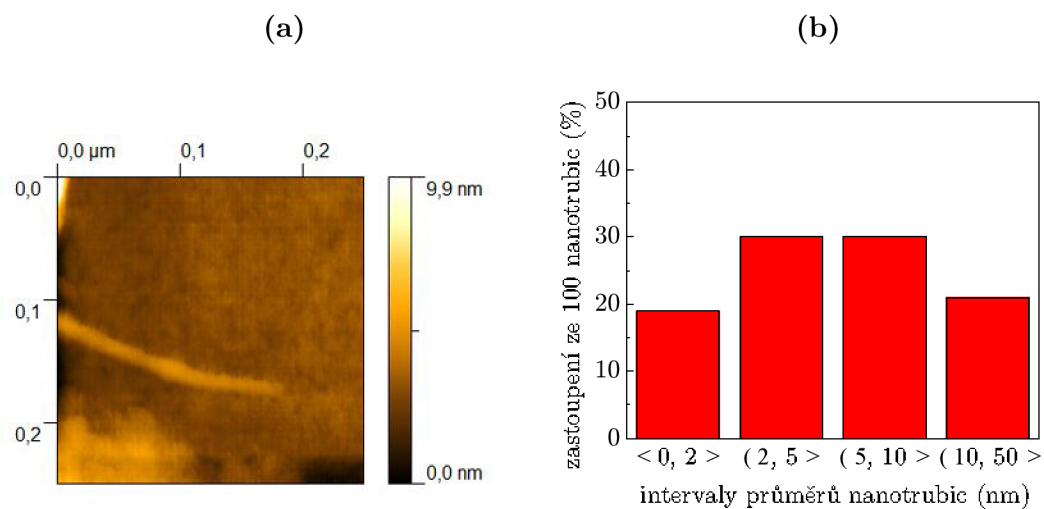
Laserovou ablací připravený vzorek CNT–LA obsahoval vysokou koncentrací fullerenu a velmi malé množství uhlíkových nanotrubic. Ty se vyskytovaly osamocené, viz obrázek 4.6a, anebo v blízkosti fullerenu. Nejvyšší koncentrace těchto struktur byly pozorovány v blízkosti mikroskopických shluků rozličných struktur uhlíku. Na obrázku 4.6b je zobrazen graf s procentuálním zastoupením změřených nanotrubic v závislosti na jejich průměru. Z něj je patrné, že nejvyššího počtu dosahují nanotrubičky jedностěnné společně s dvoustěnnými a tenkými víceštěnnými, což je v souladu s typickým rozložením nanotrubic připravených touto metodou [51]. Jelikož nelze plně zaručit reprodukovatelnost a opakovatelnost reakce pulsního vysoké energetického koherentního zfokusovaného záření s uhlíkovým terčem, je možné původ ostatních minoritně zastoupených nanotrubic přisoudit také této neurčitosti. Nanotrubičky obsažené v prášku seškrábnutého z kolektoru aparatury byly opět změřeny na pěti místech a tato data zpracována.

Vzorky CNT–CVD1 a CNT–CVD2 připravené chemickou depozicí z plynné fáze byly analyzovány společně, neboť se jedná o stejné vzorky, z nichž jeden prošel purifikačním procesem mikrofiltrace. Žádný kvalitativní rozdíl však mezi nimi během měření mikroskopii AFM nebyl pozorován. Nejvyšší koncentrace nanotrubic byla opět lokalizována v blízkosti mikroskopických shluků rozličných struktur uhlíku. Narozdíl od ostatních vzorků analyzovaných mikroskopii AFM byly nalezené nanotrubičky velmi často součástí větších struktur, viz obrázek 4.7a. Všechny nanotrubičky byly opět změřeny na pěti místech. Z rozdělení průměrů na obrázku 4.7b je patrné, že podíl podíl všech nanotrubic v daných intervalech je téměř rovnoměrný. Z těchto poznatků tak vyplývá, že vstupní parametry použité při depozici, substrát a přítomné katalyzátory dokázaly vyprodukovat širokou škálu rozličných typů uhlíkových



Obrázek 4.6: (a) Uhlíkové nanotrubice připravené laserovou ablací (AFM topografie, AutoProbe CP-R, amplituda kmitání 5 nm), (b) poměrné zastoupení uhlíkových nanotrubic dle daných intervalů.

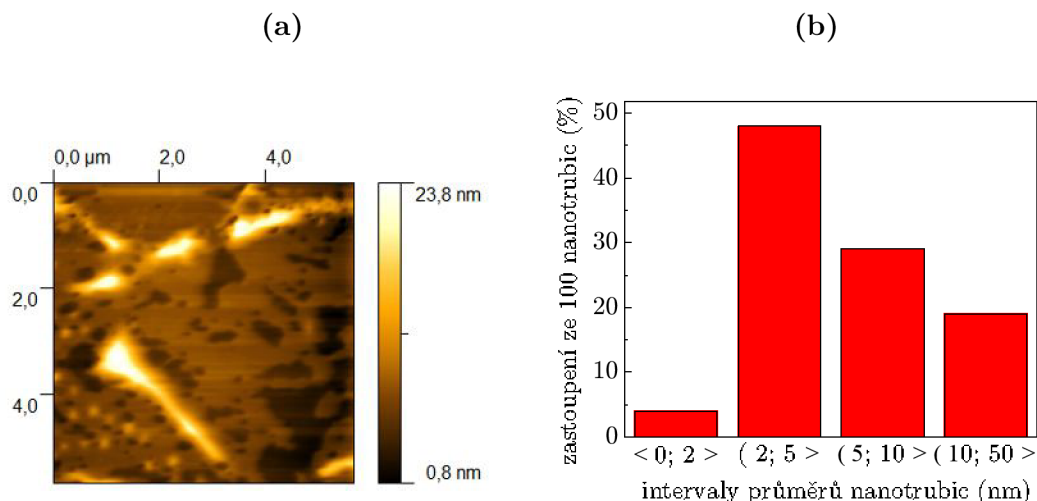
struktur.



Obrázek 4.7: (a) Uhlíkové nanotrubice připravené chemickou depozicí z plynné fáze (AFM topografie, AutoProbe CP-R, amplituda kmitání 19 nm) a (b) jejich procentuální rozložení dle daných intervalů.

Vzorek CNT-FS získaný žháním nerezové mřížky uhlovodíkovým plamenem obsahoval vysoké množství uhlíkových nanotrubic, které se vyskytovaly blízko sebe. Dále bylo patrné, že se zde nanotrubice vyskytují spíše ve svazcích (*bundles*) než osamoceně, viz obrázek 4.8a. Nanotrubice obsažené v těchto svazcích mají rozdílnou délku a jsou náhodně seskládány dohromady. Vzhledem ke změřené výšce těchto struktur, které v nejvyšší míře zapadá do intervalu (2; 5) nm, můžeme usuzovat na svazky vedle sebe uspořádaných tenkých mnohostěnných

či dvoustěnných nanotubic anebo svazky vzájemně propletených jednotlivých nanotubic. Hlubší analýza změřených výšek ukázala malá zvrásnění zobrazených profilů nanotubic. To indikuje spíše seskládané mnohostěnné nanotubice. Tuto skutečnost potvrzují i měření jednotlivých nanotubic, jejichž zastoupení na substrátu je nejčastější také v tomto intervalu, viz obrázek 4.8b. Jednotěnné nanotubice se na vzorku vyskytují velmi sporadicky. Lze tedy říci, že tato metoda s daným uspořádáním a parametry umožňuje výrobu mnohostěnných nanotubic, zejména tenkých a dvoustěnných.

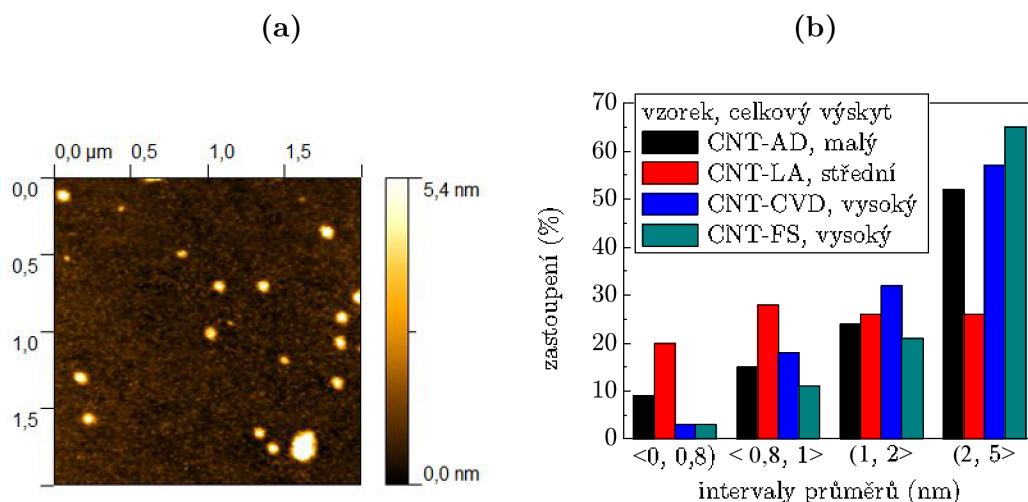


Obrázek 4.8: (a) Uhlíkové nanotubice vyrobené syntézou plamene (AFM topografie, Auto-Probe CP-R, amplituda kmitání 32 nm), (b) poměrné rozložení uhlíkových nanotubic dle daných intervalů.

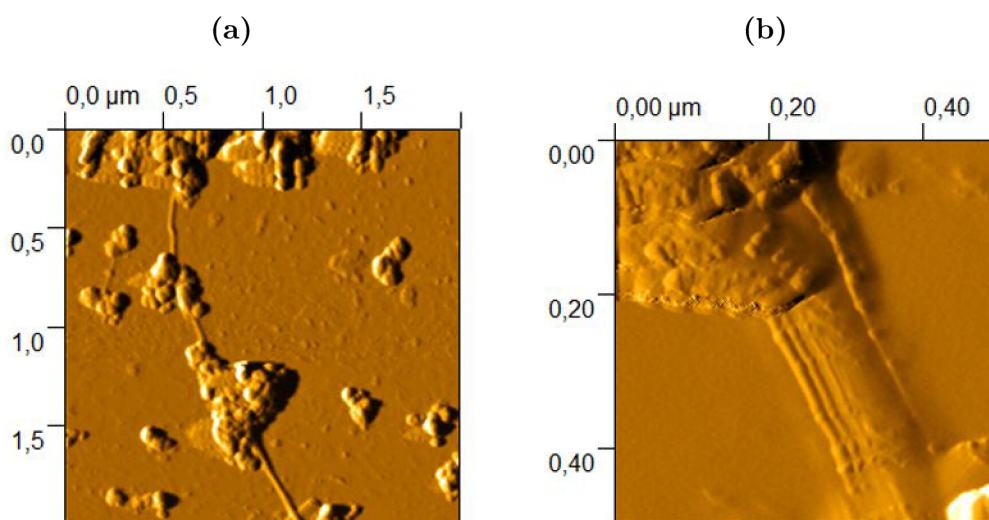
Protože všechny vzorky byly ve formě prášků, který byl sejmут z kolektoru po výrobě, bylo možné najít na povrchu substrátu různé uhlíkové struktury, které svým tvarem neodpovídaly uhlíkovým nanotubicím. Za zmínku stojí fullereny, které se vyskytovaly na všech vzorcích především však na vzorku CNT-AD, viz obrázek 4.9a. Tyto struktury měly rozmanitý průměr a nacházely se buď jednotlivě anebo ve shlucích v různých koncentracích. Obrázek 4.9b představuje graf počtu fullerenů na jednotlivých vzorcích v závislosti na jejich průměrech. Z něj lze vyvodit závěr, že největší zastoupení mají fullereny větších průměrů, což je dáno přítomností katalyzátorů kovů na kolektorech.

Během analýz zmiňovaných vzorků byly také pozorovány i různé konfigurace uhlíkových nanotubic od zcela osamělých přes nanotubice spojených do svazků. Ty byly zakončeny volně anebo navázané z jedné či obou stran na větší uhlíkové struktury, viz obrázek 4.10a i obrázek 4.10b. Data z *Error signálu* byla záměrně použita pro větší názornost.

Jak je z grafů poměrného zastoupení průměrů nanotubic zřejmé, každá metoda produkuje jistou specifickou oblast nanotubic. Ty však nejsou konstantního průměru, ale vyskytují se v rámci určitých intervalů, které se stanovují na základě znalostí geometrie nanotubic.



Obrázek 4.9: (a) Ukázka fullerenů vzorku CNT-LA (AFM topografie, AutoProbe CP-R, amplituda kmitání 12 nm), (b) poměrné zastoupení fullerenů pro jednotlivé vzorky.



Obrázek 4.10: *Error signal* obrázků ukazující (a) dlouhou nanotubicí vzájemně propojenou mezi mikrostrukturami uhlíku (AFM, AutoProbe CP-R, amplituda kmitání 57 nm), (b) svazku vzájemně spojených uhlíkových nanotubic navázaných na mikrostrukturu uhlíku (AFM, AutoProbe CP-R, amplituda kmitání 53 nm), vzorek CNT-LA.

V žádném z výrobních procesů není možné udržet stabilní depoziční podmínky, a proto nelze očekávat růst nanotubic stejného průměru a délky, ale spíše preferenční růst nanotubic v oblasti určitého intervalu průměrů a minoritní podíl v intervalech ostatních.

Protože jsou nanotubice z kolektoru většinou vázané na svoje nukleační místo a je třeba je nejprve mechanicky oddělit, nemá význam zabývat se rozložením a analýzou délek nanotubic. Vzhledem ke spoustě náhodně umístěných defektů nanotubic, které se projeví většinou

zalomením, ohnutím nebo změnou průměru nanotrubic, je totiž vysoce pravděpodobné, že k přelomení nanotrubic dojde v těchto místech.

4.1.2 Geometrická charakterizace uhlíkových nanostruktur mikroskopií STM

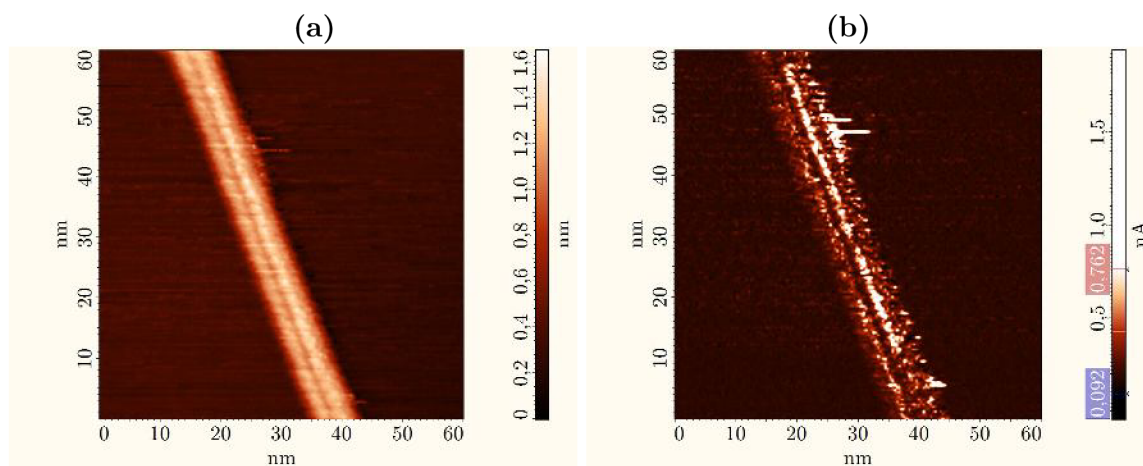
Vzorky uhlíkových nanotrubic byly analyzovány i mikroskopií STM [XXXIV]. Vysoce orientovaný grafit HOPG byl zvolen jako substrát, protože vykazuje atomárně rovný povrch a má dostatečnou elektrickou vodivost. Sondu mikroskopu STM tvořil hrot z Pt-Ir (v poměru 80% – 20%), který byl stříhán pod úhlem 45° od osy drátu ostrými nůžkami. Tento postup předpokládá, že se na konci drátu vytvoří otřepy, přičemž je známo, že téměř 99 % celkového tunelového proudu proteče nejdelším otřepem. Všechna měření byla provedena na mikroskopu NTegra Aura, viz odstavec 1.3.2, pod nízkým vakuem dosahujícím hodnoty 3×10^1 Pa.

V důsledku fyzikálního principu STM, kde získaný obraz je konvolucí topografie a hustoty stavů vodivostních elektronů (související s vodivostí vzorků), nelze brát výšku nanotrubic jako absolutní hodnotu. Mikroskopie STM je také velmi citlivá na kvalitu konce hrotu, a proto zobrazovaná rastrovací pole zřídka převyšují $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$, aby se zabránilo interakci hrotu s nečistotami a mikrostrukturami. To sice zvyšuje citlivost metody potřebné pro detekci osamělé nanotrubic, ale drasticky snižuje pravděpodobnost nalezení nanotrubic na povrchu vzorku. I přes tato opatření bylo nutné velmi často obnovovat hrot odstříhnutím a měnit jeho polohu vůči vzorku. Vzhledem k malému počtu změřených vzorků nanotrubic se proto zaměříme pouze na analýzu reprezentativních typů uhlíkových nanotrubic jednotlivých vzorků [113, 114, 115].

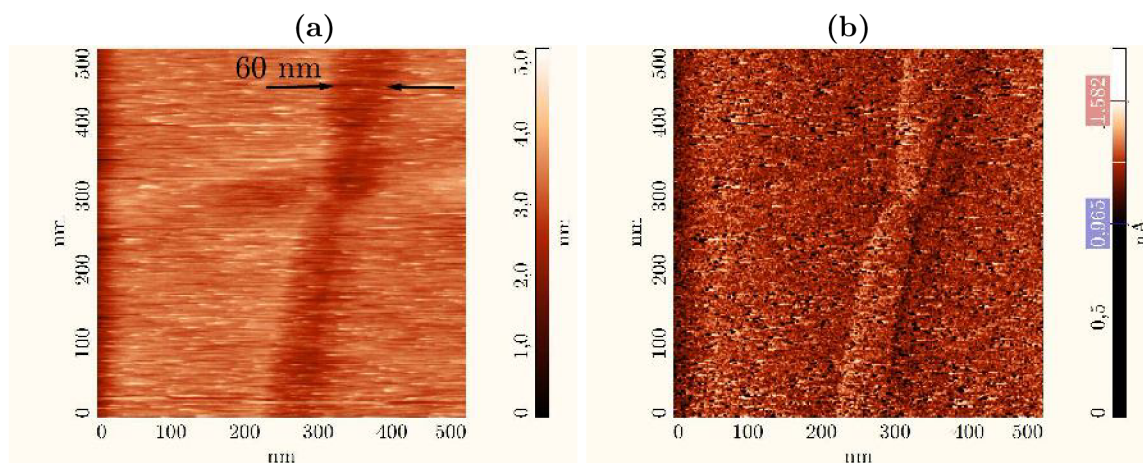
Nanotrubic vzorku CNT–SW, připravená laserovou ablací, je zobrazena pomocí STM na obrázku 4.11a. Ta dosahuje šířky přibližně 8,0 nm a konvolucí ovlivněné výšky 1,6 nm. Mapa tunelového proudu na obrázku 4.11b potvrzuje přímý tvar nanotrubic. Světlejší oblasti na nanotrubicích v obrázku tunelového proudu, které nesou informaci o počtu spodních vrstvách nanotrubic, korelují s místy v obrázku topografie. Tří vzájemně oddělené podélné oblasti naznačují, že se jedná buď o jednostěnnou anebo dvoustěnnou uhlíkovou nanotrubic.

Tunelovou mikroskopií změřená nanotrubic na obrázku 4.12a reprezentuje vzorek CNT–MW1 vyrobený metodou obloukového výboje. Z obrázku topografie je patrné, že se jedná zřejmě o nanotrubic polovodičového charakteru, z důvodu menší výšky než vykazuje podkladní substrát HOPG. Proudová mapa na obrázku 4.12b potvrzuje deformaci trubice. Změřený průměr nanotrubic v nejširším místě 62 nm a vykazuje nereálnou výšku – 3 nm.

Obrázek 4.13a představuje výškovou mapu uhlíkové nanotrubic vzorku CNT–MW2 připraveného metodou obloukového výboje. Průměr nanotrubic dosahuje hodnoty 1245 nm a výšky přibližně 20 nm. Jak je vidět i na obrázku 4.13b, představující mapu velikosti protékajícího tunelového proudu, vykazuje nanotrubic rovnoběžně s osou symetrie nanotru-



Obrázek 4.11: STM obrázek uhlíkové nanotrubičky vzorku CNT–SW, (a) topografická mapa, (b) mapa protékajícího tunelového proudu. (NTegra Aura, $U = 0,03$ V, $I = 2$ nA.)

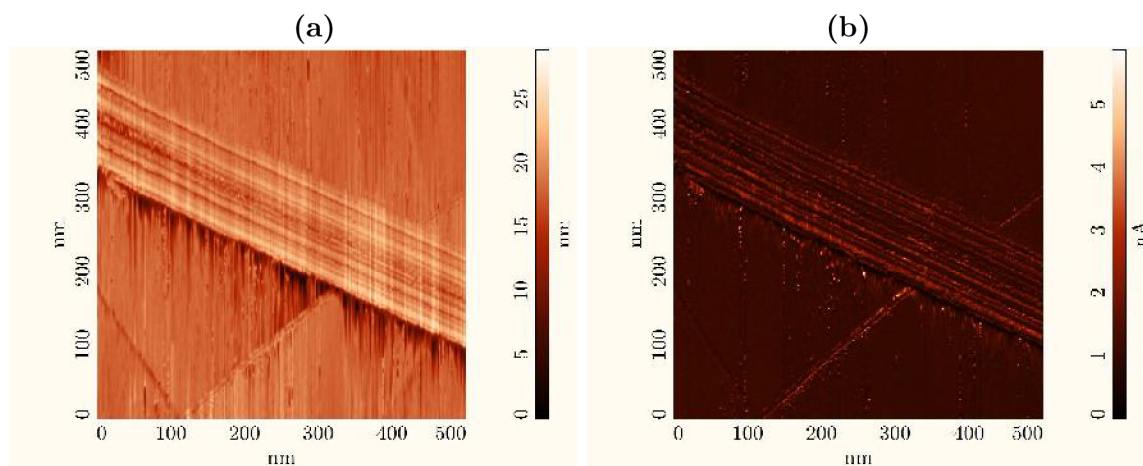


Obrázek 4.12: STM obrázek uhlíkové nanotrubičky vzorku CNT–MW1, (a) topografická mapa, (b) mapa protékajícího tunelového proudu. (NTegra Aura, $U = 0,2$ V, $I = 3,5$ nA.)

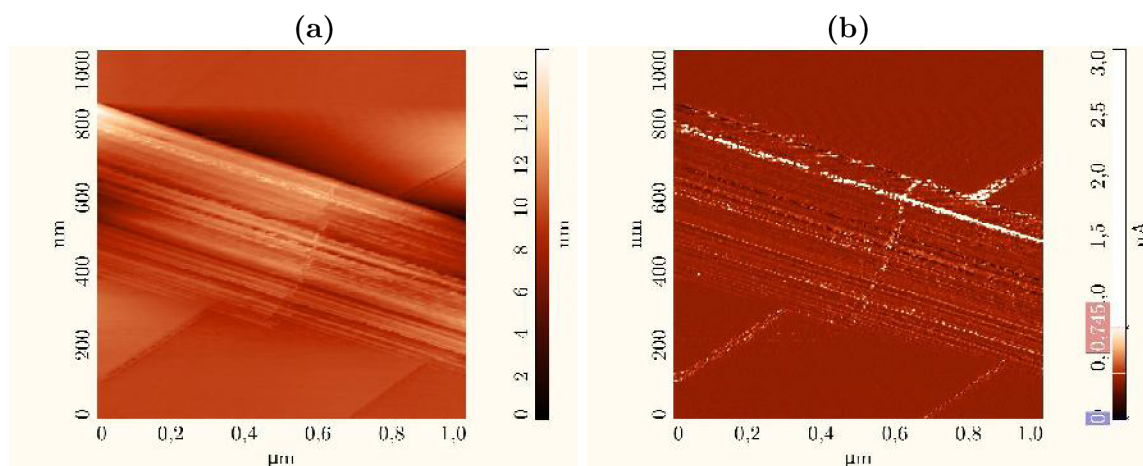
bíce rozdílné hodnoty výšky a proudu. To je způsobeno vzájemnou interakcí spodních vrstev mnohostěnné trubice.

Velmi tlusté mnohostěnné nanotrubičky byly obsaženy ve vzorku CNT–MW3 připraveného depozicí z plynné fáze. Měření průměru nanotrubičky na obrázku 4.14 určilo jeho průměr na 500 nm a výšku na 15 nm, což se blíží spíše uhlíkovým strukturám mikroskopických rozměrů. Průměr stanovený z mapy tunelového proudu, viz obrázek 4.14, tento závěr potvrzuje. Rozdílné výšky a velikosti proudu ve směru podélné osy nanotrubičky opět poukazují na vliv spodních vrstev na celkovou vodivost nanotrubičky.

Vzorek CNT–DW vyrobený syntézou plamenem byl purifikován na co největší zastoupení dvoustěnných uhlíkových nanotrubiček. Jedna z nich je představena na obrázku 4.15a.

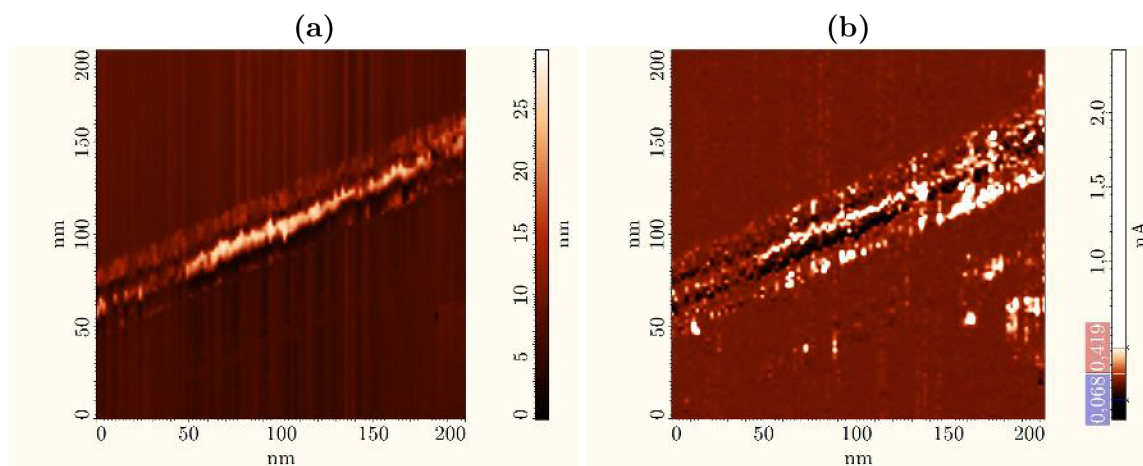


Obrázek 4.13: STM obrázek uhlíkové nanotrubicе vzorku CNT–MW2, (a) topografická mapa, (b) mapa protékajícího tunelového proudu. (NTegra Aura, $U = 0,05$ V, $I = 6$ nA.)

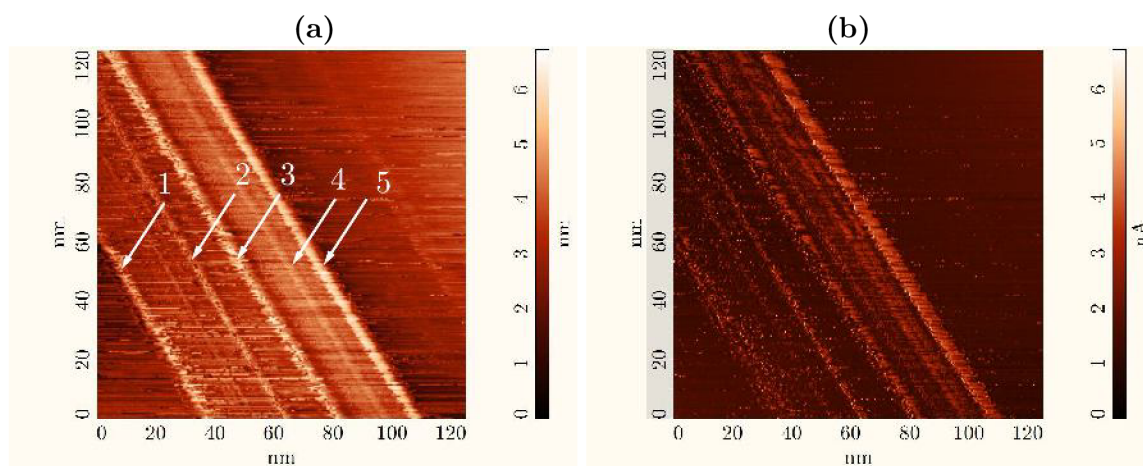


Obrázek 4.14: STM obrázek uhlíkové nanotrubicе vzorku CNT–MW3, (a) topografická mapa, (b) mapa protékajícího tunelového proudu. (NTegra Aura, $U = 0,7$ V, $I = 3$ nA.)

Průměr nanotrubicе byl stanoven na hodnotu 28 nm a její výška přibližně na 25 nm. Z mapy tunelového proudu na obrázku 4.15b je patrná vodivější čára jdoucí rovnoběžně s osou nanotrubicе. Tu je možné pozorovat i na obrázku topografie. Tento jev byl pozorován i na dalších nanotrubicích uvedeného vzorku. Nejvýrazněji pravděpodobně na nanotrubicí na obrázku 4.16a. Jak je zřejmé z mapy procházejícího proudu na obrázku 4.16b, lze zřetelně pozorovat pět světlých čar rovnoběžných s osou nanotrubicе. Ty jsou charakteristické pro dvoustěnné uhlíkové nanotrubicе. Bohužel obrázek je artefakt způsobený konvolucí hrotu, na jehož konci jsou dva téměř stejně dlouhé otřepky asi 30 nm od sebe. Ty zapříčiňují, že se nám daná nanotrubicе zobrazuje identicky dvakrát vedle sebe, pouze s rozdílnými výškami.



Obrázek 4.15: STM obrázek uhlíkové nanotrubic vzorku CNT–DW, (a) topografická mapa, (b) mapa protékajícího tunelového proudu. (NTegra Aura, $U = 0,01$ V, $I = 3,2$ nA.)



Obrázek 4.16: STM obrázek uhlíkové nanotrubic vzorku CNT–DW, (a) topografická mapa, (b) mapa protékajícího tunelového proudu. Tento obrázek je artefakt. (NTegra Aura, $U = 0,01$ V, $I = 7$ nA.)

4.1.3 Měření uhlíkových nanotrubic vodivostní mikroskopií AFM

Předchozí sekce byla věnována geometrické charakterizaci vzorků uhlíkových nanotrubic. Následujícím text se bude věnovat měření elektrických vlastností metodou vodivostní mikroskopie AFM popsanou v odstavci 1.2.2 [XXXV].

Tato metoda měří současně topografii a velikost procházejícího proudu mezi elektricky vodivým hrotem a vzorkem v režimu kontaktního modu AFM. V konfiguraci mikroskopu AutoProbe CP–R začne po přivedení elektrického napětí mezi hrot a vzorek protékat elektrický proud o řádové velikosti jednotek pikoampérů až nanoampérů. Zesílením signálu průchodem přes proudově–napěťový zesilovač s nastavitelným zesílením tak v každém bodě dostáváme

zprostředkovanou informaci o lokální vodivosti měřeného povrchu. Vzhledem k typu použitého převodníku jsou proto všechna tato data udávána v násobcích jednotek voltů. Přepočtový vztah na reálné hodnoty proudu I souvisí se zesílením zpětnovazební smyčky A v rozsahu 10^3 až 10^{11} V A^{-1} a je definován jako

$$I = \frac{U}{A},$$

kde U je napětí přivedené mezi hrot a vzorek.

Měření lokální vodivosti je časově velmi náročný proces a závisí na udržení dobrého ohmického kontaktu. Nejprve je však nutné docílit velmi stabilního kontaktu a plynulého pohybu hrotu po vzorku. To souvisí s nastavením přítláčné síly hrotu, rychlostí posuvu vzorku vůči hrotu a reakční rychlostí zpětné vazby, která udržuje hrot v kontaktu s povrchem. Poté se přivede stejnosměrné napětí. V datovém kanálu měřícím tekoucí proud se zobrazí signál, který by měl odpovídat lokálnímu rozložení vodivosti struktury na povrchu. V důsledku zvýšené citlivosti na výše uvedené parametry je interpretace měřených dat složitější. Úspěšný postup, který se v praxi osvědčil, je následující:

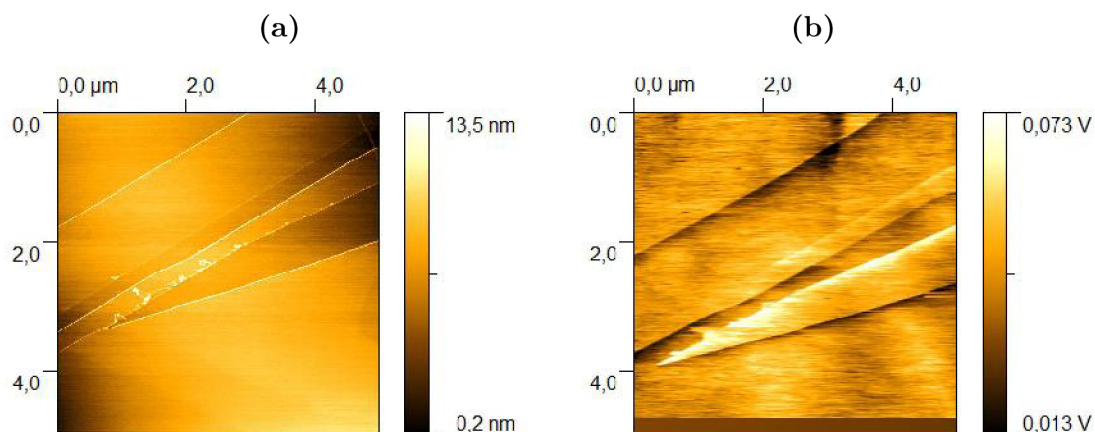
- Získání první představy o topografii povrchu bez měření proudu při obvyklých parametrech (přítláčná síla $\approx 10 \text{ nN}$, reakce zpětné vazby $\approx 0,3$ a rychlost posuvu v rovině vzorku 1 řádku s^{-1}) spojené s měřením *Error signálu* a mikroskopií laterálních sil (LFM).
- Zpomalení pohybu vzorku na $0,2$ až $0,5 \text{ řádku s}^{-1}$ a zvýšení reakce zpětné vazby nad hodnotu 2 pomáhá udržet stabilnější ohmický kontakt mezi povrchem a hrotem.
- Nastavit zesilovač na hodnotu $A = 10^5 \text{ V A}^{-1}$, pomalu zvyšovat napětí mezi hrotem a vzorkem na hodnotu maximálně $U = 3 \text{ V}$. Pokud nedojde ke změně v datovém kanálu vyčítající informace ze zesilovače, je nutné zvýšit zesílení A . Je třeba vyzkoušet obě polarity a plynule měnit hodnoty při napětích nepřesahujících $U = 10 \text{ V}$.
- Nastavit optimální velikost přítláčné síly na vzorek při daném napětí. Silová spektroskopie mapuje sílu mezi hrotem a vzorkem, měřenou průhybem raménka, v závislosti na jejich vzdálenosti. Průběh síly je v průběhu přibližování i vzdalování téměř lineární. Přivedením elektrického napětí, které dá vzniku dodatečné elektrostatické síle, dochází při spektroskopických měření ke změnám. Ty se projevují odlišným průběhem silové křivky v oblastech působení elektrostatické síly (průběh většinou zůstává lineární, dochází pouze ke změně směrnice). Oblast působení elektrostatických sil se mění s velikostí a polaritou přivedeného napětí. Měření s hodnotou přítláčné síly v oblasti působení elektrostatických sil je z hlediska udržení vodivého kontaktu nezbytné.

- V průběhu měření dále optimalizovat parametry přitlačné síly, rychlosti reakce zpětné vazby, rychlosti posuvu hrotu po vzorku, snížit nebo změnit polaritu napětí a hodnoty zesílení, abychom získali stabilní signál a co nejvyšší kontrast. Při zašumělém signálu použít filtraci signálu (nutné téměř vždy, obvykle stupeň filtrace 3 a výše dle velikosti zesílení). Občas je nutné používat časové prodlení (*scan pause*) mezi jednotlivými posuvy hrotu.
- Dle potřeby změnit počet bodů v rastru z 256×256 na 128×128 nebo 64×64 .
- Pokud změna výše uvedených parametrů nevede ke zlepšení měření, je nejlepší vyměnit rastrovací hrot a začít celý proces znovu. Z nabytých zkušeností lze říci, že z deseti hrotů bývá alespoň jeden funkční.
- V případě nehomogenního vzorku anebo vzorku s drsnějším povrchem je vhodné porovnávat podobnost obrazu proudu s ostatními signály, především s *Error signálem* a mapou signálu rozložení laterálních sil na povrchu (LFM).

Pro vodivostní měření se osvědčily hroty s pokrytím Au (CSG10/Au) a Pt-Ir (SCM-PIT), viz dodatek C. Přivedením elektrického napětí mezi hrot a vzorek vznikne silné elektrické pole o velikosti intenzity $E \approx 10^9 \text{ V m}^{-1}$. To způsobuje během měření zkreslení profilu topografie vlivem elektrostatické síly působící na hrot, dále otupení hrotu, v některých případech i odtržení částí vodivého povlaku hrotu. Na snadno oxidujících površích může dojít i k lokální anodické oxidaci provázené změnou chemického a strukturního složení povrchu vzorku. Pro každý použitelný hrot jsou potřeba jiné parametry rastrování, hodnota zesílení, velikost a polarita napětí. Proto musíme brát naměřené hodnoty jako relativní čísla a nikoliv absolutní.

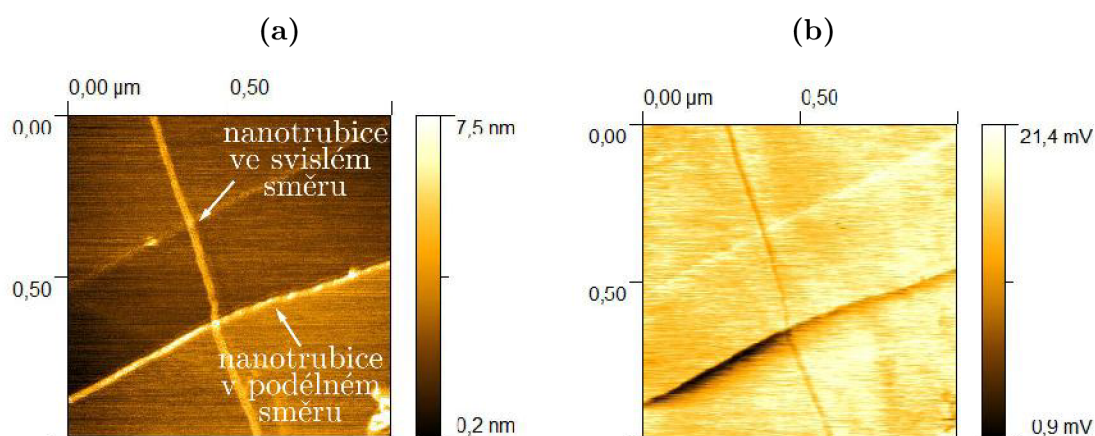
Obrázek 4.17a ukazuje povrch substrátu grafitu HOPG změřeného v kontaktním modu AFM hrotem CSG10/Au. Na něm je viditelných šest ohraničených ploch – teras, které se od sebe vzájemně výškově liší. Na obrázku 4.17b je mapa protékajícího proudu, respektive výstup z proudově-napěťového zesilovače. Z ní jsou patrné změny vodivosti na přechodech mezi jednotlivými vrstvami. Ty souvisí s orientací hexagonální mřížky na hranicích jednotlivých graphenových vrstev. Vysoké hodnoty tekoucího proudu na hranicích odpovídají orientaci *zigzag*, zatímco malé hodnoty orientaci *armchair*, viz odstavec 2.2.1. To má příčinu v odlišném směru sp^2 vazby (orientací σ a π vazebního páru) pro každou z těchto konfigurací, a tudíž v lokalizaci elektronů na hranicích, která je pro *armchair* nižší než pro *zigzag*. Na plochách HOPG je vodivost přibližně stejná [116, 117].

Na obrázku 4.18a jsou zobrazeny dvě uhlíkové nanotrubičky vzorku CNT-LA na substrátu grafitu HOPG. Nanotrubička orientovaná ve svislém směru má průměr po celé své délce přibližně 2 nm (odečteno z její výšky), průměr nanotrubičky ve směru podélném se zleva doprava mění z 4,5 nm na 3,6 nm přičemž ke změně průměru dochází v blízkosti místa



Obrázek 4.17: Povrch pyrolytického grafitu (a) topografická mapa (AFM topografie, AutoProbe CP-R, přítláčná síla 1 nN) a (b) mapa lokální vodivosti (CAFM, AutoProbe CP-R, hrot CSG10/Au, přítláčná síla 0 nN, $U = 3,0 \text{ V}$, $A = 10^9 \text{ V A}^{-1}$).

překřížení se svislou nanotrubicí. Svislou nanotrubicí lze považovat za jednotěnnou nanotrubicí, podélnou za tenkou mnohostěnnou anebo dvoustěnnou. Délka nanotrubic přesahuje jeden mikrometr. Na obrázku 4.18b je mapa proudu procházejícího mezi vzorkem a hrotem

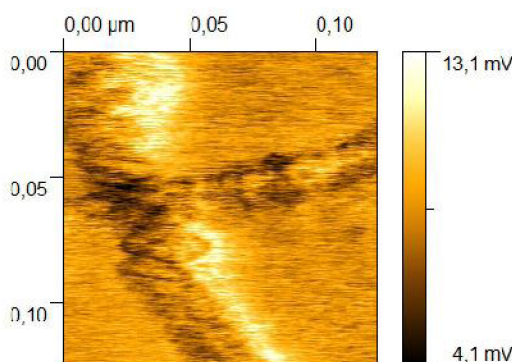


Obrázek 4.18: Dvě uhlíkové nanotrubiice na substrátu grafitu. (a) Topografická mapa měření zobrazující nanotrubiici orientovanou v podélném (spodní část obrázku) a nanotrubiici ve svislém směru, (b) proudová mapa, kde jsou jasně tyto struktury definovatelné. Snímáno mikroskopem AutoProbe CP-R současně s parametry: CAFM, hrot CSG10/Au, přítláčná síla 10 nN, $U = 0,5 \text{ V}$, $A = 10^{10} \text{ V A}^{-1}$, rychlost $0,5 \text{ řádkus}^{-1}$, zpětná vazba 2, 2.

CSG10/Au v jednotlivých bodech rastru. Na něm jsou zřetelně viditelné obě nanotrubiice (tmavší barva). Nanotrubiice ve svislém směru „vykazuje“ konstantní barvu po celé své délce, což odpovídá rovnoměrnému průměru nanotrubiice a lze tedy očekávat homogenní elektrické vlastnosti ve všech jejích bodech. Naopak druhá nanotrubiice vykazuje změny ve své vodi-

vosti. Její levá část je charakterizována tmavší barvou, která odpovídá nižší vodivosti, než část pravá, která je světlejší. V souladu s poznatky z obrázku topografie lze usuzovat, že ke strukturální změně nanotrubic doprovázené změnou elektrických vlastností dochází v oblasti místa překřížení s nanotubicí druhou. Dále je prokazatelné, že nanotrubice ležící na substrátu mají celkově nižší vodivost než samotný substrát, přestože vodivost uhlíkových nanotubic je obecně velmi vysoká. To je způsobeno přechodovým odporem na rozhraních substrát–nanotrubice a nanotrubice–hrot.

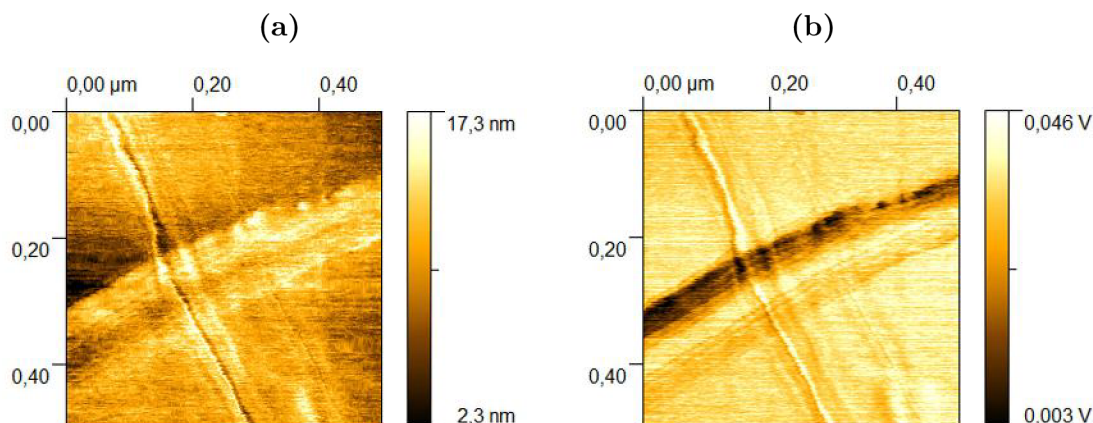
Mapa vodivosti měřená současně s topografií a mikroskopií laterálních sil je na obrázku 4.19. Detailnější pohled ukazuje, že vodivost svislé i podélné nanotrubic se v oblasti překřížení příliš nemění. Průběh vodivosti, zejména podélné nanotrubic, je velice podobný měření tunelového proudu mikroskopie STM, které jsou například na obrázcích 4.11b a 4.15b. Z průběhu vodivosti a znalosti geometrie tak lze tyto nanotrubice přibližně charakterizovat. Svislou nanotubicí bychom mohli na základě průměru 2 nm a průběhu vodivosti považovat za jednostěnnou, jak indikuje pruh ve vodivostní mapě jdoucí souhlasně s osou trubice. Avšak její průměr 3,6 nm ji řadí spíše ke dvoustěnným nebo víceštěnným. Protože se geometrie nanotrubic mění v její další části, lze nanotubicí považovat spíše za tenkou víceštěnnou.



Obrázek 4.19: Proudová mapa překřížených nanotubic, obě nanotrubice vykazují v dané oblasti téměř neměnné rozdělení vodivosti. Snímáno mikroskopem AutoProbe CP–R současně i s vodivostí a *Error signálem* s parametry: CAFM, hrot CSG10/Au, přítláčná síla 15 nN, $U = 8,1 \text{ V}$, $A = 10^{11} \text{ V A}^{-1}$, rychlost $0,2 \text{ řádkus}^{-1}$, zpětná vazba 1,5.

Obrázek 4.20a ukazuje uhlíkovou nanotubicí o tloušťce 12 nm vzorku CNT–CVD2. Z jejího průměru lze tedy obecně říci, že se jedná o nanotubicí víceštěnnou. Její obrázek byl pořízen současně s měřením lokální vodivosti, a to při napětí $U = 8,1 \text{ V}$. Vzniklá elektrostatická síla se tak podílí – konvolucí – na výsledném obrazu topografie. Dále je zde patrný vliv i nesouměrného hrotu, který reálný obraz degraduje, neboť kolmo na osu nanotrubic jsou patrná opakování defektu substrátu HOPG. Obrázek 4.20b ukazuje průběh vodivosti

jednotlivých částí.

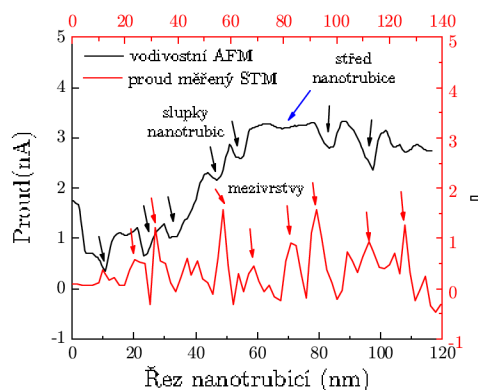


Obrázek 4.20: (a) Topografie vícevrstevné uhlíkové nanotrubičky. Vlivem elektrostatické síly jsou vidět i náznaky spodních vrstev. (b) Proudová mapa charakterizující uhlíkovou nanotrubičku CNT–CVD2. Z ní jsou patrné změny vodivosti na povrchu nanotrubičky způsobené interakcí spodních vrstev. Snímáno mikroskopem AutoProbe CP–R s parametry: CAFM, hrot CSG10/Au, přítláčná síla 15 nN, $U = 9$ V, $A = 10^{11}$ V A $^{-1}$, rychlost 0,25 řádku s $^{-1}$, zpětná vazba 2, 1.

Z analýzy vodivosti nanotrubičky vyplývá shoda měření s rastrovací tunelovou mikroskopií nanotrubičky, kde je na jejím povrchu jasně rozpoznatelný příspěvek od spodních vrstev. Na obrázku 4.21 je profil řezu nanotrubičky s informací o velikosti protékajícího proudu, který je funkcí polohy hrotu podél řezu. Na krajích nanotrubičky jsou jasně viditelné diskrétní výstupky, které pravděpodobně odpovídají od příspěvkům jednotlivých vnitřních mezivrstev. Směrem ke středu tyto však mizí, což je způsobeno jednak geometrickým uspořádáním nanotrubičky a dále menší rozlišovací schopností mikroskopu způsobenou zakřivením nanotrubičky.

Přestože je principiálně co do rozlišení atomární silová mikroskopie srovnatelná s rastrovací tunelovou mikroskopií, pokovením hrotu dochází k nárůstu jeho poloměru křivosti a tím i snížení rozlišení v laterálním směru. U velmi tenkých nanotrubiček proto není možné rozpoznat detailnější struktury a změny vodivosti. Z uvedených měření a poznatků lze tedy říci, že rozlišení vodivostní atomární silové mikroskopie dosahuje řádově desítek nanometrů.

U nanotrubiček mnohostěnných je však možné dospět ke stejným poznatkům. Úplná korelace výsledků mezi vodivostní mikroskopií AFM a mikroskopií STM však nebyla doposud plně prokázána. Výhoda vodivostního měření spočívá v absenci nutnosti vodivého vzorku, měření rozdílného lokálního rozložení vodivosti na povrchu vzorku anebo pouze na předem definovaných místech, například litograficky připravených elektrodách [118].



Obrázek 4.21: Graf průběhu vodivosti v řezu u nanotrubic **CNT-CVD2**. Černá barva představuje měření vodivostní mikroskopii AFM a červená barva tunelový proud měřený STM. Šipky vyznačují místa slupek a mezivrstev.

4.2 Výroba a studium stříbrných nanodrátů

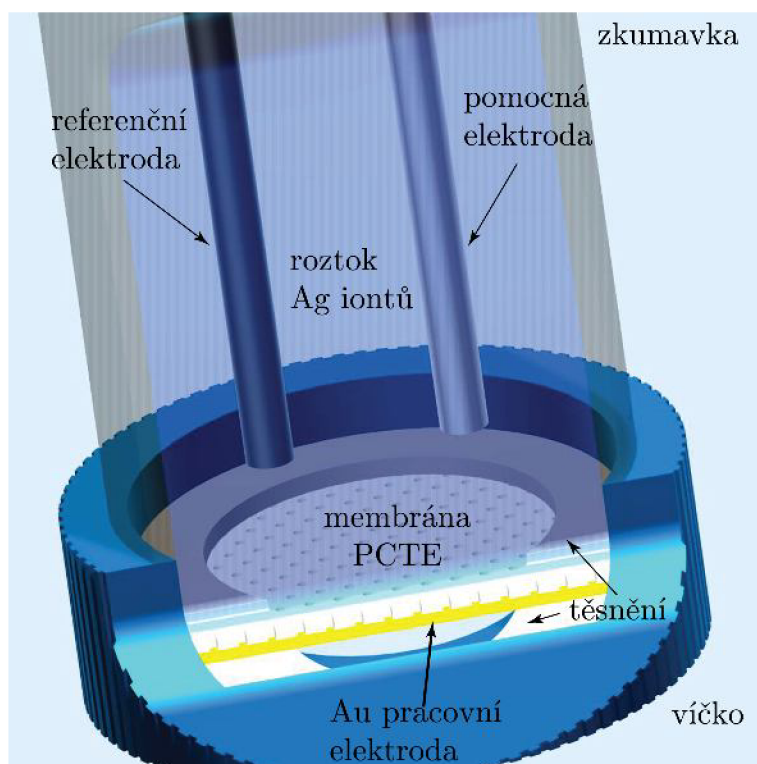
Do nanostruktur typu 1-D, známých především díky objevu uhlíkových nanotrubic Iijimou [46], řadíme všechna celistvá uskupení, jejichž dva geometrické rozměry jsou v řádu jednotek nebo desítek nanometrů a třetí rozměr je značně převyšuje. Důsledkem toho se vyznačují některými fyzikálními vlastnostmi odlišných od těch, které jsou nám známy ze světa makrostruktur. Kovové nanodráty (nanotrubic) lze tak s jistotou do této skupiny 1-D nanostruktur zařadit.

Obecně lze říci, že depozicí materiálu do připravených šablon se dají připravit nanostruktury kovů a polovodičů definovaných tvarů, daných průměrů a délek. Ty pak mohou nalézt svoje uplatnění v biomedicině, optoelektronice, polovodičovém průmyslu anebo jako detektory u čidel. Výběr materiálů je velmi různorodý a při dodržení určitých postupů, využitím chemie, zejména organických sloučenin, je možné vytvářet i nanodráty různého chemického složení v odlišných diskretních částech nanodrátu. Stříbrné nanodráty (nanotrubic) proto jsou jednou z mnoha možností přípravy kovových nanostruktur.

4.2.1 Výroba stříbrných nanodrátů metodou elektrolýzy

Pro výrobu stříbrných nanodrátů byla na ÚFI zavedena metoda elektrolýzy iontů stříbra do polykarbonátové porézní membrány [74, 78, 86, 92, 94]. Pro tyto účely byla sestrojena jednoduchá aparatura, která slouží k reprodukovatelné depozici stříbrných (kovových) nanostruktur [VI]. Ta sestává z otevřené skleněné trubice se závitem, na kterou se zesponu našroubuje víčko. Mezi dno víčka a konec trubice se vkládají dvě teflonová těsnění a porézní membrána uprostřed. Tato membrána má spodní stranu pokrytu zlatou vrstvou. Ta slouží nejen k uzavření pórů, ale i jako pracovní elektroda při procesu elektrolýzy. Po kompletaci se

do zkumavky nalije roztok s obsahem iontů stříbra a vloží se dovnitř ostatní elektrody, viz obrázek 4.22.



Obrázek 4.22: Nákres jednoduchého zařízení pro depozici kovových 1-D nanostruktur vyrobeného na ÚFI.

V případě využití potenciostatu (odstavec 3.2.1) je nutné vložit do roztoku referenční a pomocnou elektrodu. U galvanostatu stačí elektroda pouze jedna, a to referenční (odstavec 3.2.1). Připojením stejnosměrného elektrického napětí započne proces depozice stříbra, které se vylučuje na pracovní elektrodě (katodě). Díky laterálnímu omezení póry membrány dochází k růstu nanostruktur. Tento růstový proces lze ovlivnit třemi parametry: koncentrací zvoleného roztoku, velikostí tekoucího proudu a dobou depozice.

V elektrochemii je vylučování kovů popsáno Faradayovými zákony [88, 89], které stanovují velikost vyloučené hmotnosti m v závislosti na době depozice t a procházejícího elektrického proudu I . První zákon dává do souvislosti závislost vyloučené hmotnosti na velikosti prošlého náboje, neboli

$$m = AQ = AIt, \quad (4.1)$$

kde A je elektrochemický ekvivalent charakteristický pro každý roztok. Druhý zákon tvrdí, že vyloučené látkového množství je rovno velikosti elektrochemického ekvivalentu

$$A = \frac{M}{nF}, \quad (4.2)$$

přičemž M je molární hmotnost, n je počet vyměněných elektronů při vyloučení jedné molekuly a $F = 96,5 \times 10^3 \text{ C mol}^{-1}$ představuje Faradayovu konstanta. Sloučením vztahů 4.1 a 4.2, vezmeme-li v úvahu roztok s ionty stříbra Ag^{1+} tedy $n = 1$ a jeho molární hmotnost $M = 107,87 \text{ g mol}^{-1}$ dostáváme rovnici

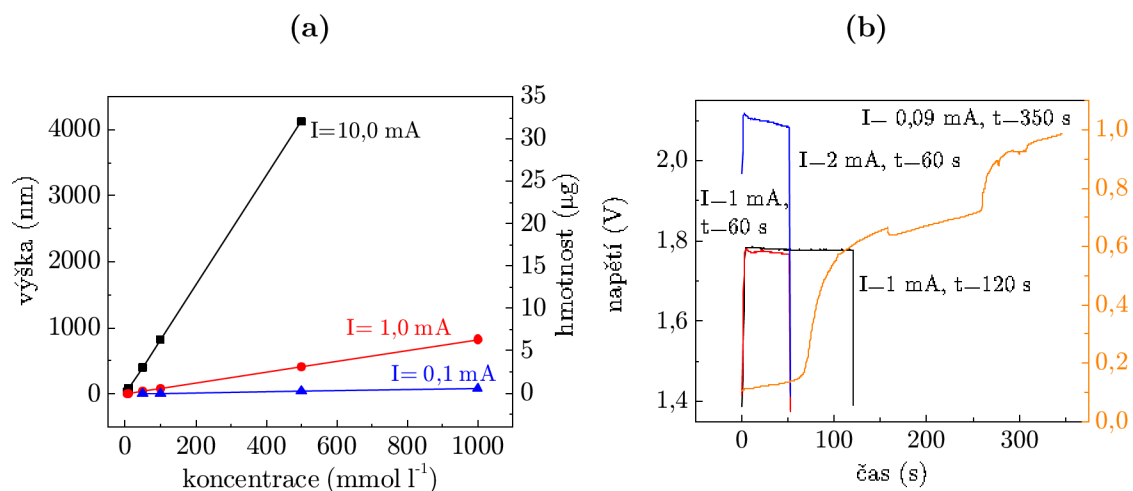
$$m = \frac{M}{nF} I t, \quad (4.3)$$

kteřá stanovuje hmotnost látky vyloučené v závislosti na velikosti elektrolytického proudu a době depozice [88].

Pro stanovení přibližných hodnot koncentrace, doby depozice a velikosti proudu byla provedena série pokusů a spočtena hmotnost vyloučeného stříbra na snadno měřitelných strukturách. Na tenký válcový plíšek byla nanášena vrstva zlata a malá kapka polymethylmetakrylátu (PMMA), sloučeniny užívané při litografii jako pozitivní rezist vhodný pro metodu „lift off“. Takto připravená struktura byla podrobena procesu elektrolýzy v galvanostatu a po odstranění depozitu v místě kapky PMMA jejím rozpuštěním („lift off“) byla změřena výška vyloučené vrstvy mikroskopii AFM v kontaktním modu. Pro tento odhad byla pro výpočet hmotnosti použita střední hodnota všech změřených výšek.

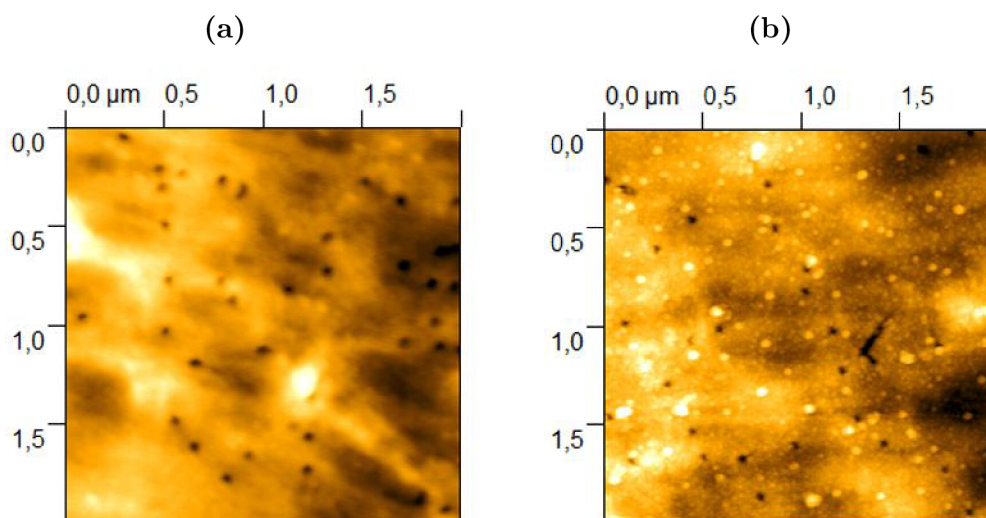
Graf na obrázku 4.23a ukazuje závislost změřené výšky vrstvy a vypočtené hmotnosti pro různé molární koncentrace roztoku AgNO_3 (5 mmol l^{-1} , 10 mmol l^{-1} , 50 mmol l^{-1} , 100 mmol l^{-1} , 500 mmol l^{-1} , 1000 mmol l^{-1}) pro tři hodnoty proudu ($I = 10 \text{ mA}$, $I = 1 \text{ mA}$, $I = 0,1 \text{ mA}$). Všechny depozice trvaly stejnou dobu, a to $t = 600 \text{ s}$. Jako nejvhodnější byla vybrána koncentrace roztoku 50 mmol l^{-1} a elektrolytický proud $I = 1 \text{ mA}$. Depoziční čas pro vyloučení Ag o hmotnosti přibližně $6 \times 10^{-5} \text{ g}$, která odpovídá zaplnění membrány, byl spočten na 100 s .

Galvanické nanášení stříbra bylo prováděno v roztoku AgNO_3 o koncentraci 50 mmol l^{-1} pomocí zdroje konstantního elektrického proudu. Během procesu se zvyšuje nebo snižuje elektrické napětí mezi pracovní a referenční elektrodou, což je způsobeno změnami vodivosti roztoku souvisejícími s lokálními změnami koncentrace Ag^+ iontů. Pro samotný růst nanostruktur je žádoucí udržet co nejvíce stabilní podmínky. Graf na obrázku 4.23b ukazuje průběh elektrického napětí s časem depozice pro různé hodnoty proudu. Z něho vyplývá, že pro malé hodnoty proudů ($I = 0,09 \text{ mA}$, oranžová křivka) vodivost roztoku klesá nerovnoměrně s narůstajícím časem. Depoziční podmínky se tak mění a dochází k nerovnoměrnému růstu nanostruktur. Křivky pro vyšší proudy vykazují stabilnější průběh. Modrá křivka představuje průběh napětí při proudu $I = 2 \text{ mA}$, které se během depozice snižuje, tudíž se zvyšuje vodivost vzorku. To lze vysvětlit prvotním rychlým vylučováním stříbra na zlatu a po zaplnění membrány následným vylučováním na povrchu membrány. Červená a černá křivka pro proud $I = 1 \text{ mA}$ je po celém svém průběhu téměř konstantní, a tudíž lze říci, že v daném časovém rozpětí struktury rostou při stejných depozičních podmínkách a tudíž homogenně.

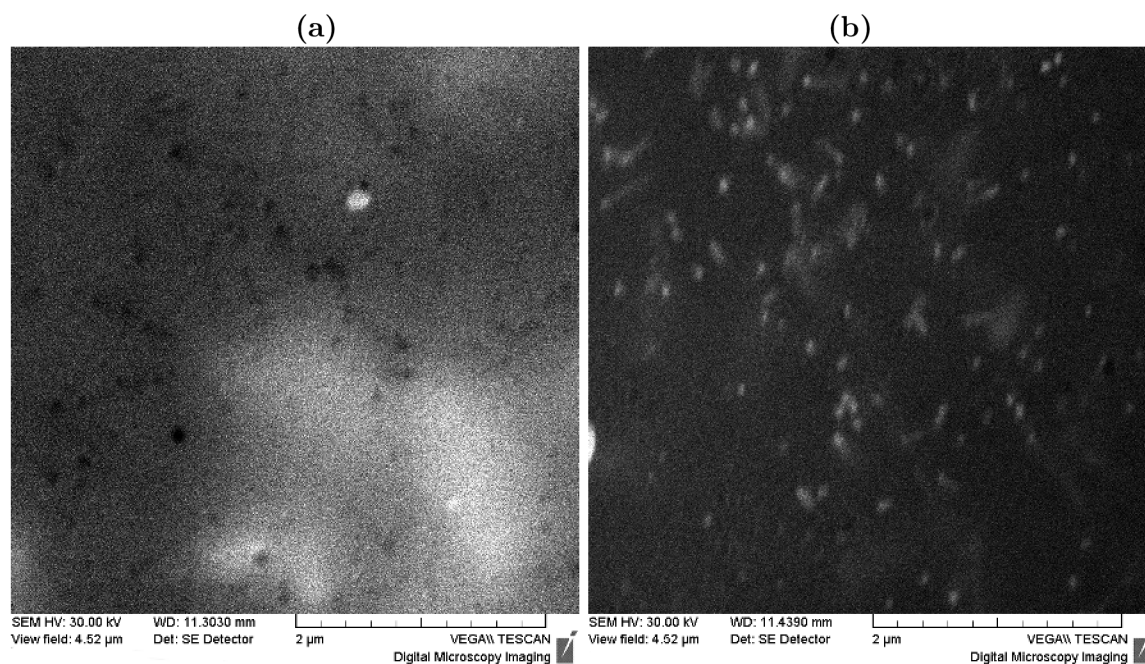


Obrázek 4.23: (a) Graf vylučování stříbra v závislosti na koncentraci pro tři různé hodnoty proudu. Svislá osa nalevo představuje střední hodnoty odečtených výšek naměřených z testovacích struktur. Pravá osa představuje přepočtené hmotnosti na základě znalosti objemu a hustoty stříbra. (b) Průběh elektrického napětí v čase při procesu elektrolýzy pro roztok AgNO_3 s koncentrací 50 mmol l^{-1} .

Při depozici byly využity polykarbonátové membrány firmy Sterlitech, viz dodatek D, o průměru pórů $d = 50 \text{ nm}$ s nepravidelným rozmístěním na povrchu, viz obrázek 4.24a a obrázek 4.25a. Jejich koncentrace dosahovala $8,8 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ (výrobce udává hodnotu $6 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$). Průměr membrány činí $2,54 \text{ cm}$, její tloušťka $6 \mu\text{m}$. Membrána je elektricky nevodivá a v naší aparatuře se aktivně využívá její centrální část o průměru 1 cm .



Obrázek 4.24: Polykarbonátové membrány (a) před depozicí a (b) po elektrolýtické depozici zobrazené AFM mikroskopem AutoProbe CP-R. Měřeno bezkontaktním mode AFM s parametry: hrot NSG10, amplituda kmitání 42 nm .

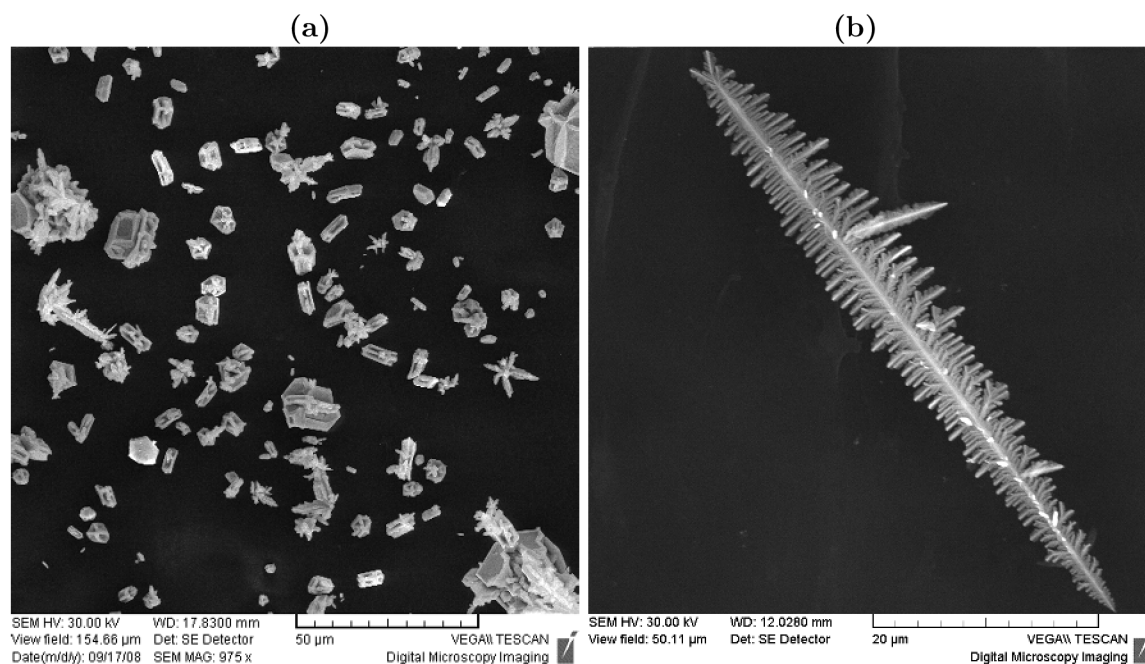


Obrázek 4.25: Polykarbonátové membrány (a) před depozicí a (b) po elektrolytické depozici zobrazené elektronovým mikroskopem Tescan Vega.

4.2.2 Geometrická charakterizace stříbrných nanostruktur

Stříbrné struktury podrobené analýze byly připraveny depozicí z roztoku AgNO_3 o koncentraci 50 mmol l^{-1} při konstantním proudu $I = 1 \text{ mA}$ po dobu $t = 120 \text{ s}$. Polykarbonátová membrána byla pokryta z jedné strany přibližně mikrometrovou vrstvou naprášeného zlata metodou naprašování. Po depozici byl povrch membrány podroben analýze na mikroskopu AFM (obrázek 4.24b) a elektronovém mikroskopu (obrázek 4.25b). Přestože se po depozici povrch membrán oplachuje deionizovanou vodou, je dobré mít informace o stavu povrchu před oplachem, neboť k růstu Ag struktur dochází i na povrchu membrány. Na obrázku 4.26a jsou zobrazeny struktury stříbra, které narostly do různých tvarů, rozměrů a jsou náhodně uspořádány na povrchu. Byly nalezeny ve formě krystalů. Polykrystalická struktura na obrázku 4.26b se skládá z malých drátů o průměru zhruba 150 nm . Na hlavní vlákno jsou kolmo narostlá další vlákna a na těchto opět kolmo další. Všechny uvedené struktury na povrchu mají vliv na počet a hlavně délku stříbrných nanodrátů v pórech, protože na povrchu tvoří nezanedbatelnou část celkové hmotnosti vyloučené při elektrolýze [101].

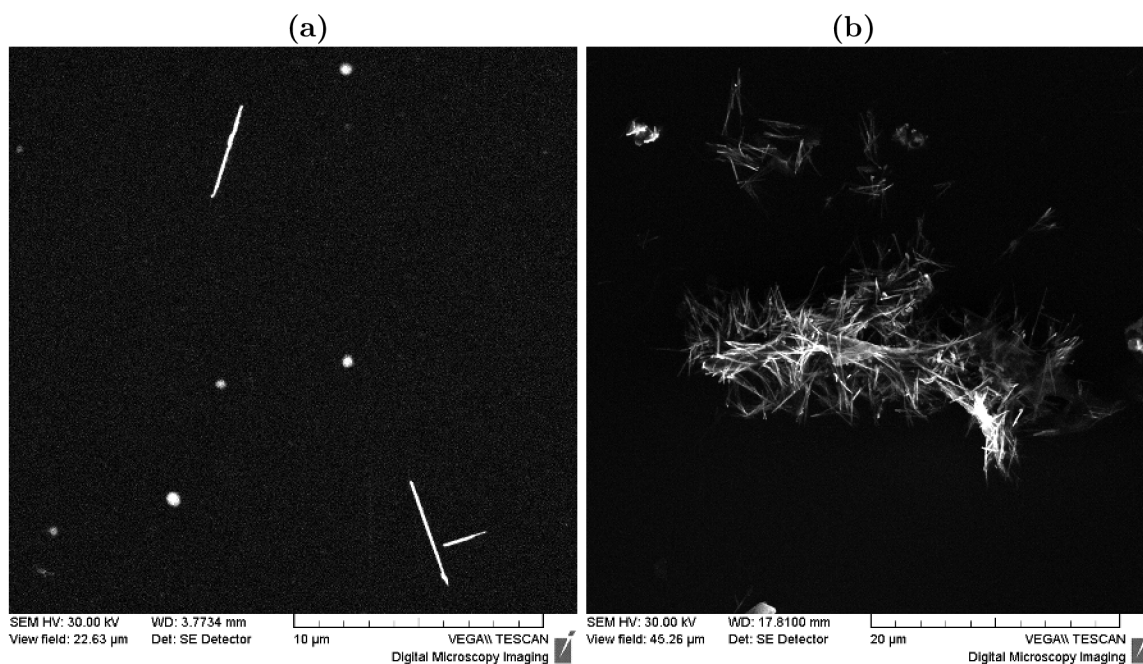
Odleptáním membrány se tak dostáváme k samotné analýze narostlých struktur. Po rozpuštění membrány je vhodné nanodráty nejprve roztřepat v ultrasonické lázni, abychom docílili jejich oddělení od Au elektrody. Po nanosení na substrát byly dále zmapovány rastrovací elektronovou mikroskopií. Na vzorcích byly nalezeny většinou určitá charakteristická uskupení. Prvním jsou nanodráty, které byly lokalizovány spíše osamoceně, viz obrázek 4.27a,



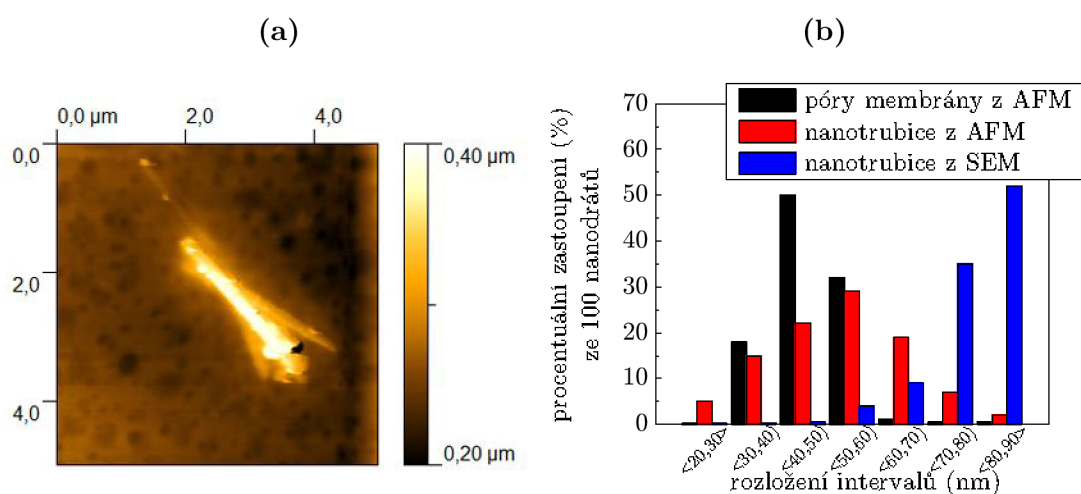
Obrázek 4.26: Krystalické formy stříbra vyloučené na povrchu membrány po procesu elektrolýzy obsahující (a) jednoduché a (b) složité formace. Zobrazeno elektronovým mikroskopem Tescan Vega před oplachem membrány deionizovanou vodou.

dále skupiny vzájemně navázaných přes sebe poskládaných nanodrátů a osamocené nanodráty rozdvojené. Také byly pozorovány nanodráty doposud neoddělené od Au elektrody, které se ve shlucích vzájemně přes sebe prolínají, jak je vidět na obrázku 4.27b. Vzorky s těmito strukturami byly dále měřeny v kontaktním modu mikroskopem AutoProbe CP-R, jak ukazuje obrázek 4.28a, kde je zobrazen shluk čtyř vzájemně přes sebe přeložených nanodrátů na substrátu vodivého křemíku.

Průměry nanodrátů byly stanoveny jak mikroskopií AFM, tak i SEM a srovnány s měřeními průměrů membrán. Z grafu na obrázku 4.28b je černou barvou naznačeno rozdělení průměrů membrány měřené bezkontaktní metodou mikroskopie AFM. Toto rozdělení má svoji maximální hodnotu v intervalu $\langle 40, 50 \rangle$ nm, což odpovídá parametrům výrobce membrán, viz dodatek D. Vzhledem k tomu, že membrána je elektrický izolant a bylo velmi obtížné nasnímat jednotlivé póry elektronovým mikroskopem, nebylo možné provést srovnávací analýzu. Data vyhodnocená z měření mikroskopem AFM jsou v grafu zobrazena červenou barvou. Nejvíce nanodrátů tak spadá do intervalu průměrů $\langle 50, 60 \rangle$ nm, který byl stanoven z měření jejich výšky. To lze vysvětlit deformací (roztážením) pórů v membráně během růstu struktur. Tyto výsledky jsou v souladu s výsledky publikovanými i jinými autory, kteří uvádějí, že jimi změřené nanodráty mají přibližně o 10 % větší průměr než je průměr pórů [92, 96]. Rozložení nanodrátů změřených elektronovou mikroskopií (modrá barva) dosahují maxima v intervalu $\langle 80, 90 \rangle$ nm. Tato hodnota je ovlivněna



Obrázek 4.27: Stříbrné nanostruktury nanesené na povrchu vysoce vodivého Si, (a) osamocené struktury a (b) ukázka nanodrátů navázaných na materiál pracovní elektrody (Au). Zobrazeno elektronovým mikroskopem Tescan Vega.



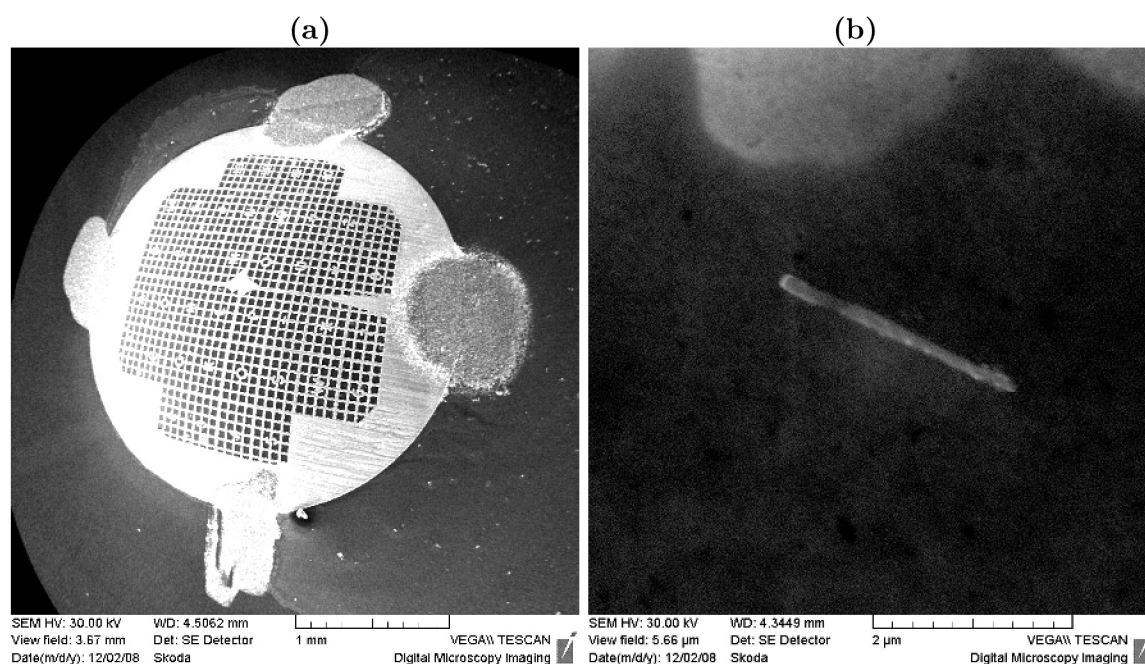
Obrázek 4.28: (a) Soubor vzájemně přes sebe přeložených stříbrných nanostruktur na substrátu Si. Měřeno kontaktním módem AFM mikroskopu AutoProbe CP-R s parametry: přítláčná síla 8 nN, rychlost posuvu 1 řádeks⁻¹, zpětná vazba 0,35. (b) Graf rozložení průměrů pórů a nanodrátů získaný měřením na membránách, respektive nanodrátěch.

rozlišovací schopností mikroskopu, který není určen pro analýzu oblasti rozměrů řádově desítek nanometrů, ale slouží spíše pro identifikaci a lokalizaci struktur na povrchu substrátu. Rozložení délek nanodrátů je opět jako u uhlíkových nanotrubic spíše zavádějící informací v důsledku způsobu jejich přípravy. Doposud však nebyla pozorována nanostruktura kratší

než $2 \mu\text{m}$.

4.2.3 Měření stříbrných nanodrátů vodivostní mikroskopií AFM

Stříbrné nanodráty byly podrobeny analýze vodivostní mikroskopií AFM, která měří lokálně vodivost vzorku. Na substrát vysoce vodivého křemíku Si(111) byla elektricky vodivým lepidlem přilepena zlatá indexová mřížka, viz dodatek E). Na ní byl nanesen roztok trichlormethanu obsahujícího stříbrné nanodráty vyrobené elektrolytickou depozicí Ag^+ iontů z roztoku AgNO_3 o koncentraci 50 mmol l^{-1} do membrány o průměru pór 50 nm proudem 1 mA po dobu 120 s . Tento postup směřoval k tomu, aby bylo možné identifikovat a přesně určit pomocí elektronové mikroskopie polohu jednotlivých nanostruktur vzhledem ke značkám na mřížce, viz obrázek 4.29a (snímek z elektronového mikroskopu). Znalost polohy nanostruktury umožní pak její rychlé nalezení i pomocí AFM. Na obrázku 4.29b je osamocená stříbrná 1-D nanostruktura nalezená na povrchu indexové mřížky.



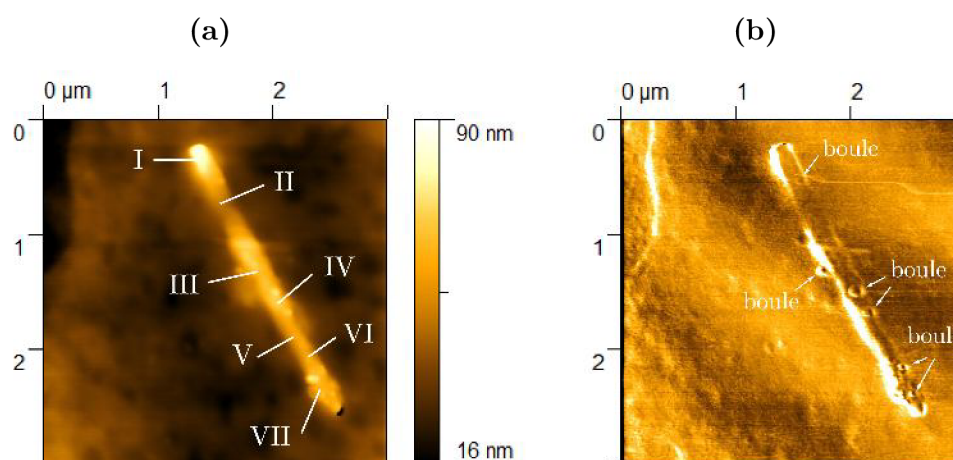
Obrázek 4.29: (a) Indexová mřížka zobrazená elektronovým mikroskopem Tescan Vega pro snadnou lokalizaci jednotlivých nanostruktur mikroskopií AFM. (b) Osamělý stříbrný nanodrát podrobený vodivostnímu měření lokalizovaný pomocí SEM (nalezen na povrchu indexové mřížky).

Obrázek 4.30a představuje výškovou mapu AFM osamělého nanodrátu lokalizovaného mikroskopií SEM (obrázek 4.29b). Nanodrát má délku $2,6 \mu\text{m}$. Průběh jeho výšky (průměr) a šířky (ovlivněná konvolucí hrotu) není konstantní, hodnoty změřené v sedmi hlavních oblastech jsou uvedeny v tabulce 4.2. Z průběhu šířky a výšky nanodrátu lze zjistit, že nanodrát se od svého středu mírně na obě strany zužuje a ke svým koncům jeho průměr opět narůstá. Jeho

Bod	I	II	III	IV	V	VI	VII
Výška (nm)	65,9	18,0	57,6	49,7	39,0	47,4	47,2
Šířka (nm)	191	173	242	202	175	199	235

Tabulka 4.2: Měření průměru nanodrátu v sedmi různých místech vyznačených na obrázku 4.30a.

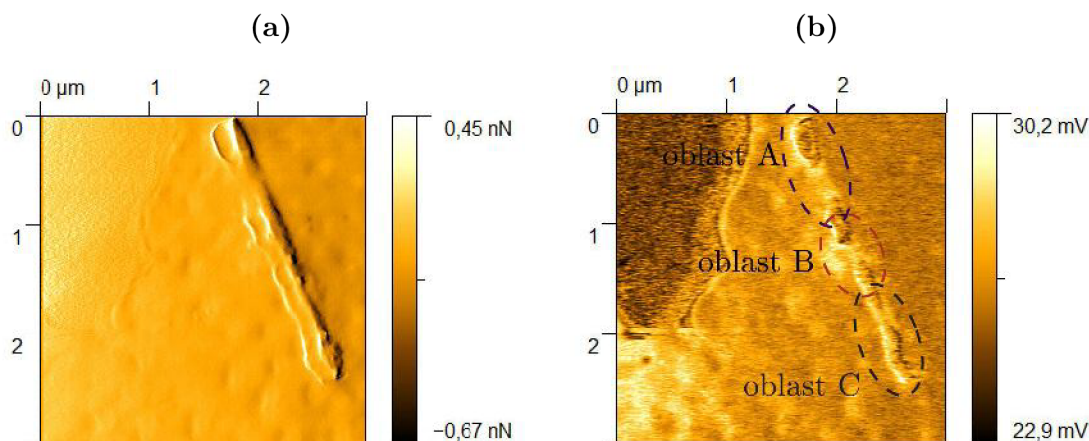
povrch je až na několik míst hladký. Tato místa, jasně ohraničená na obrázku 4.30b pomocí mikroskopie laterálních sil, lze charakterizovat jako malé kulovité útvary (boule). Jedná se pravděpodobně o malé krystaly stříbra, narostlé na povrchu nanodrátu během procesu elektrolýzy (geometrie nanodrátu odpovídá tvaru póru). Jejich výška je asi 10 nm a odměřená šířka přibližně 100 nm. Nanodrát byl lokalizován na povrchu zlaté indexové mřížky, kterou je proto nutné považovat za substrát. V případě makroskopických rozměrů je měrný odpor zlata $\rho_{Au} = 2,35 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$ a stříbra $\rho_{Ag} = 1,63 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$. Vzhledem k tomu, že tloušťka indexové mřížky je přibližně $20 \mu\text{m}$, můžeme její odpor vůči odporu nanodrátu považovat za zanedbatelný a dostatečně vodivý vůči přívodní kontaktní elektrodě. Získáváme tak vysoce elektricky vodivý podklad. Samostatný nanodrát by měl pro svoje malé rozměry vykazovat odlišnou vodivost než substrát [119].



Obrázek 4.30: (a) Topografická mapa AFM osamělého nanodrátu lokalizované mikroskopii SEM, (b) mapa mikroskopie laterálních sil, která doplňuje informace o povrchu a tvaru nanodrátu. Měřeno kontaktním módem AFM mikroskopu AutoProbe CP-R s parametry: AFM, hrot CSG10/Au, přítláčná síla 6 nN, rychlost posuvu 1 řádek s^{-1} , zpětná vazba 0,40.

Přivedením elektrického napětí mezi hrot a vzorek dochází ke vzniku elektrostatické síly o vysoké intenzitě, která způsobuje změny v topografii povrchu a ovlivňuje i další rozšířené techniky mikroskopie AFM. To se projeví nejčastěji zaoblením ostrých přechodů a konvolucí hrotu se strukturou. Tato skutečnost byla nejvíce patrná z měření *Error signálu* struktury

na obrázku 4.31a, kde je jasně viditelný stín nanodrátu široký asi 250 nm. Tento artefakt je také v obrázcích vodivosti mírně patrný. Vodivostní měření na obrázku 4.31b vykazuje po celé své délce různou vodivost nanodrátu.

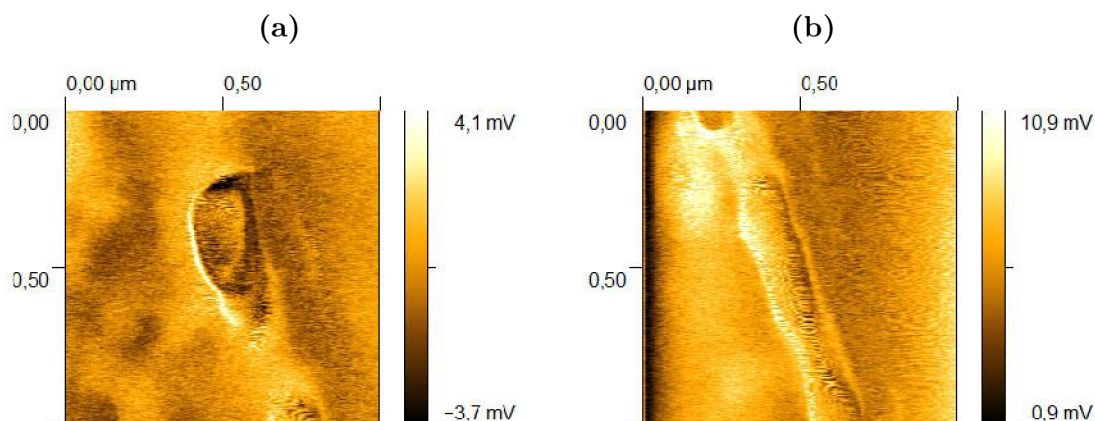


Obrázek 4.31: (a) *Error signál* nanodrátu měřený současně (b) s vodivostí vzorku. Vlivem elektrické intenzity dochází ke vzniku artefaktů, zde v podobě stínu nanodrátu. Měřeno kontaktním modem AFM mikroskopu AutoProbe CP-R s parametry: CAFM, hrot CSG10/Au, napětí na vzorku $U = 3,0 \text{ V}$, $A = 10^6 \text{ V A}^{-1}$, přítláčná síla 12 nN, rychlost posuvu $0,2 \text{ řádku s}^{-1}$, zpětná vazba 1,5.

Detailní měření lokální vodivosti horní části nanodrátu (oblast A na obrázku 4.31b) je na obrázku 4.32a. Na začátku nanodrátu je jasně ohraničená oblast vodivosti menší než substrát (tmavší barva), která koresponduje se stejnou oblastí v mapě *Error signálu* (obrázek 4.31a). Svým tvarem tato struktura odpovídá místu ulomení nanodrátu od zlatého substrátu. Směrem dolů následuje vysoce vodivá část ve srovnání se substrátem. V této oblasti dochází ke zmenšení průměru nanodrátu a na jejím povrchu se v tomto místě vyskytuje boule [120].

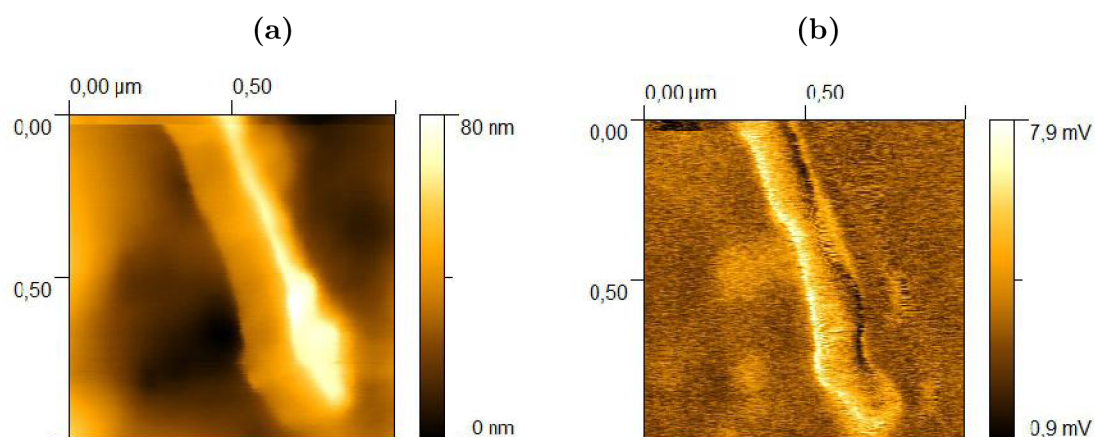
Vodivost prostřední části (oblast B na obrázku 4.31b) je opět přibližně rovna vodivosti substrátu, viz obrázek 4.32b. Zúžené místo v obrázku vodivostní mapy odpovídá rozšířenému místu mezi dvěma boulemi v obrázcích topografie (obrázek 4.30a) a mikroskopie laterálních sil (obrázek 4.30b). Vodivost v blízkém okolí boulí na nanodrátu je tak k nerozeznání od substrátu.

Ve spodní části nanodrátu (oblast C na obrázku 4.31b) dochází také k rozdílu mezi obrysy vodivostní mapy na obrázku 4.33a, a topografie na obrázku 4.33b, která vykazuje rozšíření na konci nanodrátu a malé boule na povrchu. Data z vodivostní mikroskopie AFM vypadají odlišně. Ta totiž nezaznamenala žádnou změnu vodivosti v oblasti konce struktury. Zde je na pravém kraji před jejím zakončením jak v topografii, tak i v *Error signálu* zřetelně identifikovatelná boule. Při studiu obrázku vodivosti je tato oblast k nerozeznání od substrátu – povrchu zlaté mřížky.



Obrázek 4.32: (a) Detail vodivostní mapy konce nanodrátu (oblast A na obrázku 4.31b) se znatelnými obrysy odlomené plochy, (b) její střední část (oblast B). Měřeno kontaktním modem AFM mikroskopu AutoProbe CP-R s parametry: CAFM, hrot CSG10/Au, napětí na vzorku $U = 3,0 \text{ V}$, $A = 10^6 \text{ V A}^{-1}$, přítláčná síla 12 nN , rychlost posuvu $0,2 \text{ řádku s}^{-1}$, zpětná vazba 1,5.

Z podrobnějšího studia vodivostních map vyplývá, že vodivost Ag nanodrátu souvisí buď s poloměrem nanodrátu, kdy se se snižujícím poloměrem zmenšuje i vodivost drátu, nebo s přítomností těchto boulí na povrchu struktury. Ty způsobují lokální změnu vodivosti v místě boulí nebo ovlivňují vodivost mezi sebou [120].

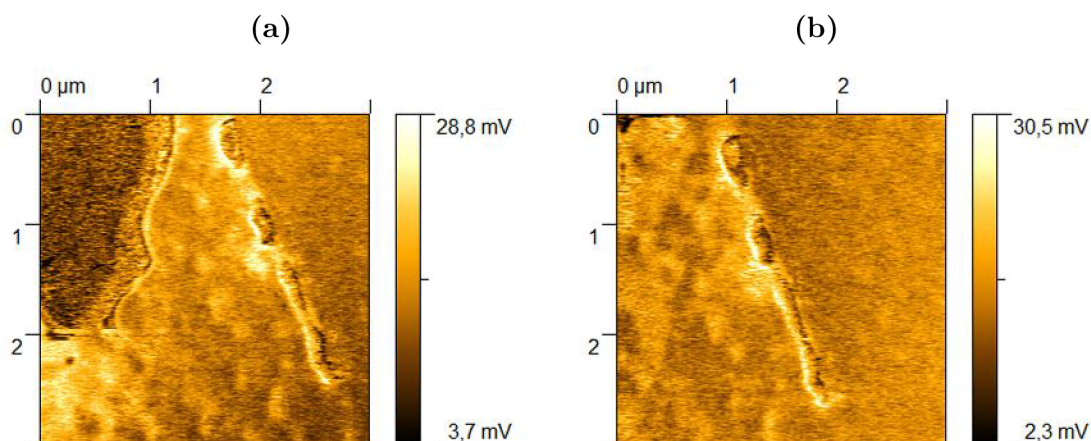


Obrázek 4.33: (a) Detail topografie spodního konce nanodrátu (oblast C na obrázku 4.31b) a (b) současně měřená vodivostní mapa. Měřeno kontaktním modem AFM mikroskopu AutoProbe CP-R s parametry: CAFM, hrot CSG10/Au, napětí na vzorku $U = 3,0 \text{ V}$, $A = 10^6 \text{ V A}^{-1}$, přítláčná síla 12 nN , rychlost posuvu $0,2 \text{ řádku s}^{-1}$, zpětná vazba 1,5.

Protože mikroskop AutoProbe CP-R nedovoluje přímo měřit proudově napěťovou spektroskopii, tedy $I-V$ charakteristiky, byla analyzována vodivost stříbrného nanodrátu při různých hodnotách elektrického napětí. Z příslušných vodivostních map byly získány hodnoty

protékajícího proudu a stanovena jeho závislost na přiloženém napětí. Jako maximálních hodnot bylo zvoleno napětí $U = \pm 3,0 \text{ V}$, aby nedošlo k poškození hrotu, a aby nebyla narušena stabilita ohmického kontaktu. Měření vodivosti při různých napětích nám tak dalo informaci o změně vodivosti v jednotlivých oblastech nanodrátu [119].

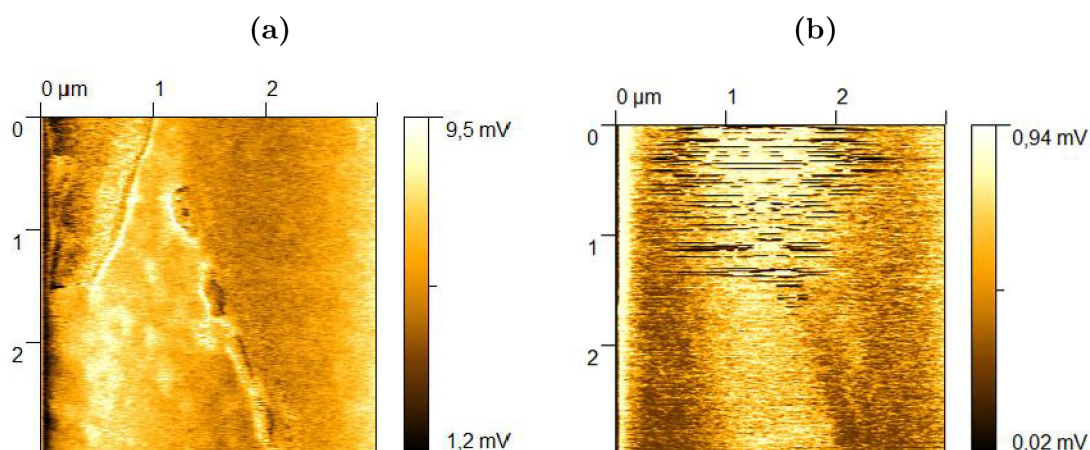
Na obrázku 4.34a a obrázku 4.34b jsou zobrazeny vodivostní mapy pro napětí $U = 3,0 \text{ V}$ a $U = -3,0 \text{ V}$ přivedeného na vzorek. (Poznámka: změřené hodnoty všech vodivostních obrázků se po výstupu ze zesilovače proudu staly absolutními hodnotami, tedy většími než nula.) Průběh vodivosti v různých bodech nanodrátu je v obou případech velmi podobný. Na obrázku 4.34b jsou výraznější změny vodivosti v přechodových oblastech, tzn. mezi již zmiňovanými boulemi na povrchu drátu a v zúžených místech. Vodivost substrátu se v blízkém okolí nemění, změny lze pozorovat v levém horním rohu obrázků 4.34a a 4.34b, kde je velmi zřetelná snížená vodivost pro kladné napětí $U = 3,0 \text{ V}$ vzorku vůči hrotu.



Obrázek 4.34: Měření vodivosti pro dvě různá napětí (a) $U = 3,0 \text{ V}$ a (b) $U = -3,0 \text{ V}$. Měřeno kontaktním mode AFM mikroskopu AutoProbe CP-R s parametry: CAFM, hrot CSG10/Au, $A = 10^6 \text{ V A}^{-1}$, přitlačná síla $7,5 \text{ nN}$, rychlost posuvu $0,2 \text{ řádku s}^{-1}$, zpětná vazba 1,5.

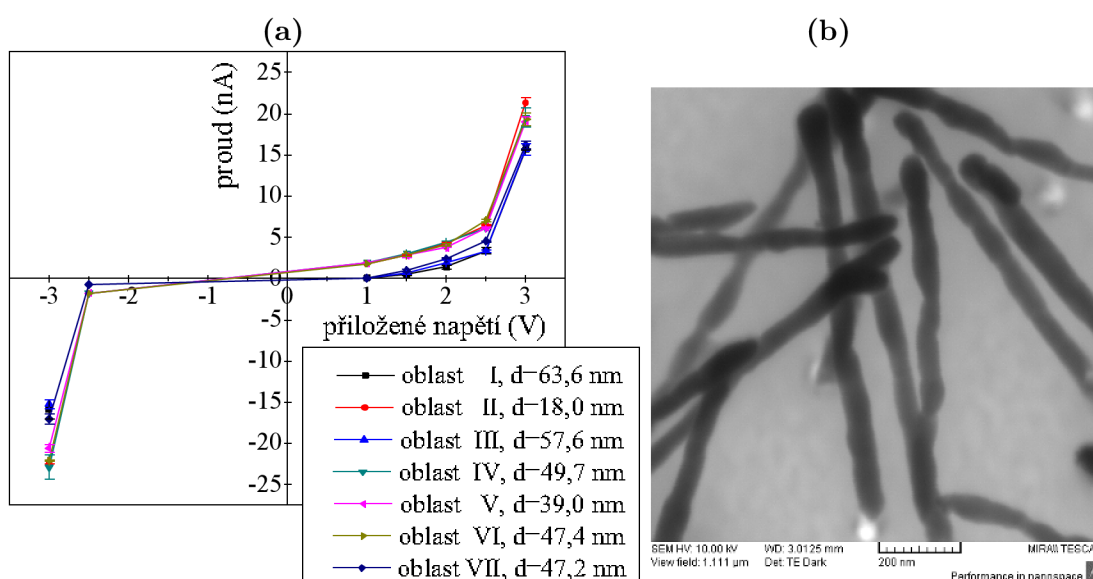
Jak je zřejmé z obrázku 4.35a (srovnáním hodnot na stupnici) při zachování stejných parametrů se pro kladné napětí $U = 2,5 \text{ V}$ vodivost přibližně třikrát zmenšila. Vodivost nanodrátu při napětí $U = -2,5 \text{ V}$ zobrazeným na obrázku 4.35b se zmenšila asi patnáctkrát. Při $U < 1,0 \text{ V}$ přestává být vodivost měřitelná i pro kladné hodnoty napětí.

Graf na obrázku 4.36a ukazuje závislost protékajícího proudu (měřeného relativně) na napětí přivedeném mezi hrot a vzorek. (Hodnoty proudu pro záporná napětí byly záměrně převedeny.) Jednotlivá data byla získána ze sedmi oblastí vyznačených na obrázku 4.30. Z průběhu je patrné, že oblasti II, IV, V a VI vykazují o něco vyšší relativní vodivost než oblasti I, III a VII. To je způsobeno jednak menším průměrem nanodrátu v těchto oblastech (oblast II a V) a dále přítomností stříbrných boulí na povrchu (oblast IV). Průběh vodivosti je



Obrázek 4.35: Měření vodivosti pro dvě různá napětí (a) $U = 2,5 \text{ V}$ a (b) $U = -2,5 \text{ V}$. Měřeno kontaktním módem AFM mikroskopu AutoProbe CP-R s parametry: hrot CSG10/Au, $A = 10^6 \text{ V A}^{-1}$, přítláčná síla $7,5 \text{ nN}$, rychlost posuvu $0,2 \text{ řádku s}^{-1}$, zpětná vazba $1,5$.

pro všechny oblasti přibližně stejný a ze samotného měření vyplývá, že vodivostní mikroskopie AFM je velmi citlivá na změnu lokální vodivosti na vzorku. Graf příčné vodivosti zobrazené na obrázku 4.36 vykazuje neohmický charakter závislosti [119, 121, XXXI].



Obrázek 4.36: (a) Graf vodivosti sedmi různých oblastí na povrchu nanodrátu, (b) vnitřní struktura nanodrátů zobrazená transmisním elektronovým mikroskopem MIRA (Tesla) [123].

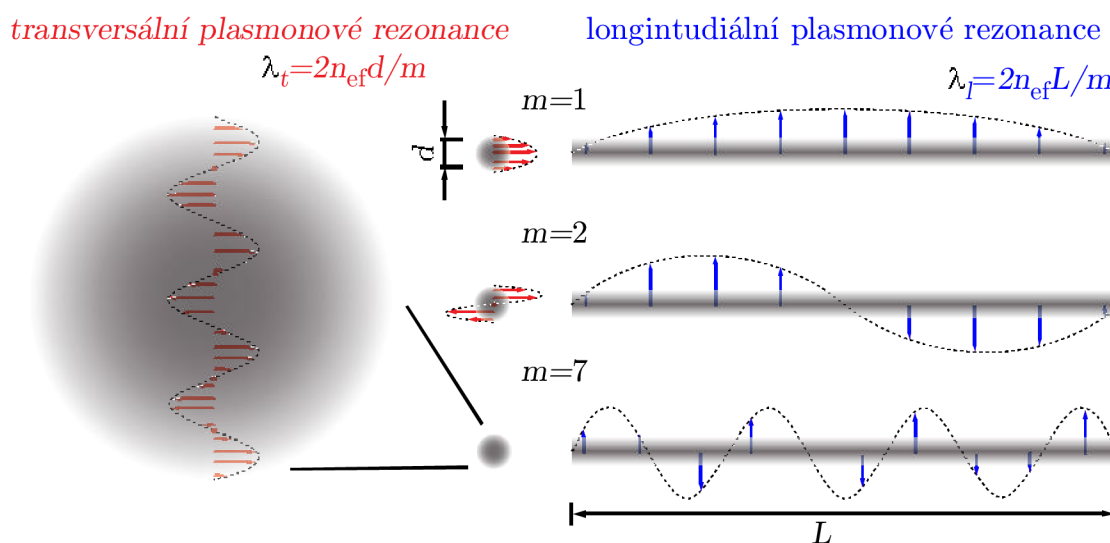
Vodivostní měření stříbrných nanodrátů nám umožňuje mapovat změny lokální vodivosti podél nanodrátu s velmi vysokým rozlišením. Tyto změny souvisí s geometrií a lokálním krystalickým uspořádáním struktury. Přestože jsou veškerá tato měření relativní a jsou prováděna

vzhledem k substrátu, tzn. měření vodivosti ve směru kolmém na osu nanodrátu, bude celková podélná vodivost mezi konci nanodrátu ovlivňována těmito jednotlivými změnami. Srovnáním vodivostního měření uhlíkových nanotrubic, například na obrázku 4.20a, se stříbrnými strukturami je zřejmé, že se jedná o vyplněný drát a ne o trubici. To potvrzuje i obrázek 4.36b nasnímaný elektronovým mikroskopem MIRA (Tescan) s transmisním detektorem [123], kde jsou stříbrné nanodráty uvnitř zobrazeny jako celistvé struktury.

4.2.4 Měření optických vlastností stříbrných nanodrátů

Vzhledem k potenciálním aplikacím stříbrných nanodrátů jako detektorů a optických rezonátorů v optoelektronice a pro detekci a transport molekul v biomedicíně byly studovány jejich optické vlastnosti a rezonance lokalizovaných plasmonových polaritonů (*Localised Plasmon Polaritons* – LPP) [124, 125]. Pro tyto účely byly použity metody mikroreflexní spektroskopie a mikroskopie blízkého pole [XII, XXXI].

Při dopadu elektromagnetického záření na vzorek s nanostrukturou dochází k jeho interakci na rozhraní nanostruktur. Přitom může dojít ke vzniku kolektivních oscilací elektronů v nanodrátu – lokalizovaných plasmonových polaritonů [124]. Ty mohou vytvořit v nanostruktuře jak příčné mody, kolmo ke směru šíření, tak i podélné, rovnoběžné se směrem šíření. Vznik rezonance lokalizovaných plasmonových polaritonů je podmíněn vlnovou délkou dopadajícího záření a geometrií nanostruktury – analogie s napjatou strunou. V případě 1-D nanostruktur, kam nanodráty bezesporu patří, lze v závislosti na jejich rozměrech pozorovat jak příčné (transverzální – kratší vlnové délky), tak i podélné (longitudiální – vyšší vlnové délky) mody LPP, viz obrázek 4.37.



Obrázek 4.37: Longitudiální a transversální mody lokalizovaných povrchových plasmonů v nanodrátu.

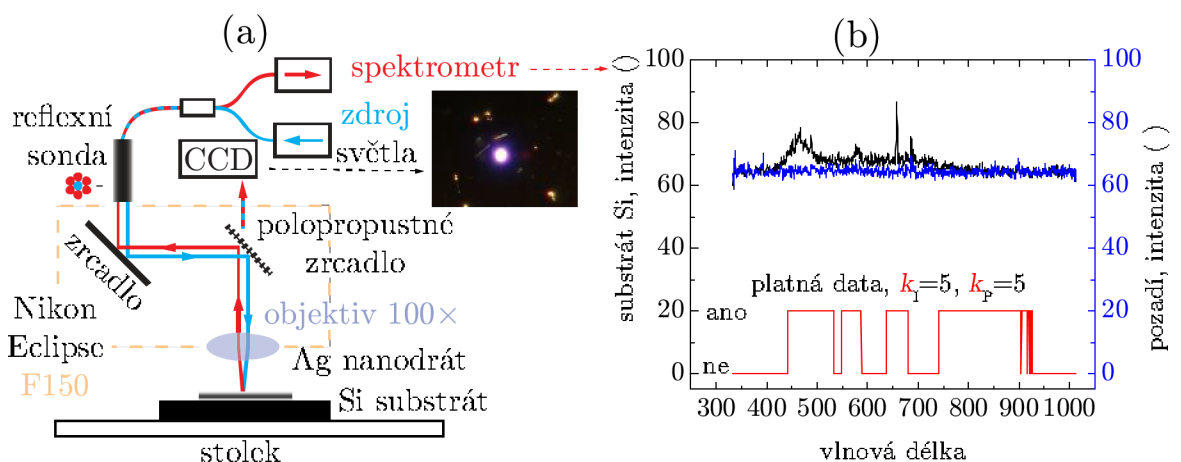
V případě longitudinálního modu, který je pro dlouhé nanodráty preferenční, lze chování LPP přirovnat ke stojatému vlnění. Pro vznik rezonance proto musí být splněna podmínka

$$L = \frac{m \lambda_m}{2n_{ef}}, \quad (4.4)$$

kde L je délka nanodrátu, m je přirozené číslo, λ_m je vlnová délka excitujícího záření a n_{ef} efektivní index lomu (pro další výpočty předpokládejme $n_{ef} \approx 1$). Osvětlení nanodrátu polychromatickým (bílým) světlem a snímáním odraženého záření pomocí spektrofotometru tak poskytne informaci o rezonančních vlnových délkách spojených s LPP. Transverzální rezonance nastávají pro podstatně kratší vlnové délky [126].

Mikroreflexní spektroskopie

Mikroreflexní spektroskopie byla realizována na zařízení vyvinutém na ÚFI [127]. Hlavní myšlenkou měření je osvětlení vzorku na určitém místě bílým světlem, sběr odraženého světla v této oblasti a jeho následná spektroskopická analýza. Experimentální uspořádání je založeno na vláknové reflexní sondě, která je kombinací osvětlovacího a sběrného optického vlákna. Osvětlovací část je připojena ke zdroji světla složeného z halogenové žárovky pro viditelnou část spektra a deuteriové výbojky pro ultrafialovou oblast záření. Osvětlovací vlákno je obklopeno šesti sběrnými vlákny přivedenými do UV-VIS spektrometru Avantes S-2000. Tato konfigurace byla zvolena pro vyšší intenzitu sbíraného signálu a citlivost měření. Konec reflexního vlákna je přiveden na vstup optického mikroskopu Nikon Eclipse F150 a promítnut na povrch zkoumané struktury objektivem Nikon APO 100×. Místo okuláru byla připevněna CCD kamera pro zaznamenání polohy stopy světla přivedeného vláknem, viz obrázek 4.38a.



Obrázek 4.38: (a) Schematický náčrt aparatury mikroreflexní spektroskopie, (b) spektroskopická data získaná měřením substrátu Si.

Citlivost měření – opakovaným měřením substrátu Si a pozadí (při vypnutém osvětlení) byla stanovena citlivost měření. Platnost měřených dat byla stanovena na základě poměru signálu vůči pozadí

$$\frac{I(\lambda_i) - k_I \sigma_I(\lambda_i)}{P(\lambda_i) + k_P \sigma_P(\lambda_i)}, \quad (4.5)$$

kde $I(\lambda_i)$ je intenzita sbíraného světla na i -té vlnové délce λ , $\sigma_I(\lambda_i)$ směrodatná odchylka spočtená z opakovaných měření $I(\lambda_i)$, $P(\lambda_i)$ je intenzita signálu při vypnutém zdroji světla a $\sigma_P(\lambda_i)$ směrodatná odchylka spočtená z měření $P(\lambda_i)$. Směrodatné odchylky $\sigma_I(\lambda_i)$, $\sigma_P(\lambda_i)$ byly stanoveny ze všech měření daného nanodrátku, zhruba z 20 a více opakování. Konstanty k_I a k_P jsou celá čísla, které započítávají váhu jednotlivých dat a jejich hodnotu závisí čistě na autorově uvážení. Obvykle nabývají hodnot $\langle 2, 10 \rangle$, viz obrázek 4.38b (červená křivka). V případě, že je poměr z rovnice (4.5) větší než 1, jsou data ze spektrometru považována za platná [128, 129, 130].

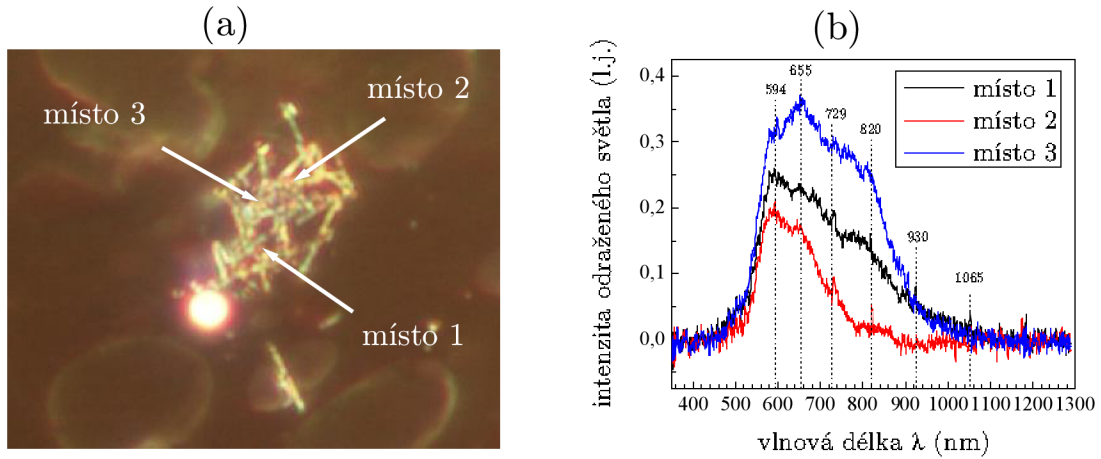
Měření osamocených Ag nanodrátků – mikroreflexní spektroskopii byly analyzovány osamocené nanodrátky o průměru 50 nm. Délka každého nanodrátku byla odečtena dle měřítka z optického mikroskopu a stanoveny rezonanční vlnové délky na základě rovnice (4.4), aby bylo možné stanovit přibližnou polohu píků v měřených spektrech. Vzhledem k malému zisku ze samostatných struktur a stávajícím citlivostem pro dané oblasti se tyto rezonance nepodařilo detekovat.

Měření shluku Ag nanodrátků – shluky nanodrátků umožňují sbírat vybuzený signál z větší aktivní plochy, který je tak několikanásobně vyšší než u osamocených nanodrátků. Proto se další měření zaměřila na trsy nanodrátků přibližně stejné délky. Po úpravě spekter vedoucím k potlačení vlivu pozadí a substrátu se objevilo několik vzájemně od sebe posunutých rezonančních píků [124, 131, 132, XXXI], viz obrázek 4.39.

Zda se jedná opravdu o rezonance lokalizovaných plasmonů na povrchu stříbrných struktur v dané oblasti vlnových délek, je možné ověřit úpravou rovnice (4.4) pro výpočet m -tého a $m - 1$ členu,

$$L = \frac{\lambda_i \lambda_{i-1}}{2(\lambda_{i-1} - \lambda_i)}, \quad (4.6)$$

kde λ_i a λ_{i-1} jsou vlnové délky příslušné dvěma po sobě následujícími píkům. Na základě poloh jednotlivých lokálních maxim píků a dále jejich tvaru a šířky ze všech měření byl pro každý mod odhadnut interval pro jeho vlnovou délku. Výpočet délky nanostruktury dle rovnice (4.6) je velmi citlivý na hodnoty jednotlivých vlnových délek. Tabulka 4.3 uvádí intervaly jednotlivých vlnových délek a k nim dopočtené odpovídající intervaly délky nanodrátku a vybrané reprezentativní vlnové délky, které nejlépe vystihují rezonance lokalizovaných plasmonových



Obrázek 4.39: (a) Shluk nanodrátů podrobených spektroskopické analýze (optický mikroskop Nikon Eclipse F150) a (b) vyzářené spektrum (upravená data).

polaritonů. K těmto hodnotám bylo ze vzorce (4.4) vypočteno číslo m_{vyp} a z něho stanoveno číslo modu m .

$\frac{(\lambda_{i-1})}{\text{nm}}$	$\frac{(\lambda_i)}{\text{nm}}$	$\frac{(L)}{\text{nm}}$	$\frac{\lambda_{i-1}}{\text{nm}}$	$\frac{\lambda_i}{\text{nm}}$	$\frac{L}{\text{nm}}$	m_{vyp}	m
(636, 662)	(587, 605)	(2 591, 6 206)	655	594	3 189	10,7	11
(720, 754)	(636, 662)	(2 173, 4 109)	729	655	3 226	9,8	10
(800, 828)	(720, 754)	(2 760, 5 418)	820	729	3 285	9,0	9
(915, 932)	(800, 828)	(2 824, 4 354)	930	820	3 446	8,4	8
(1040, 1065)	(915, 932)	(3 248, 4 451)	1065	930	3 668	7,2	7

Tabulka 4.3: Intervaly poloh píků lokalizovaných plasmonových rezonancí (λ_i), reprezentativní vlnové délky λ_i a čísla m rezonančních modů.

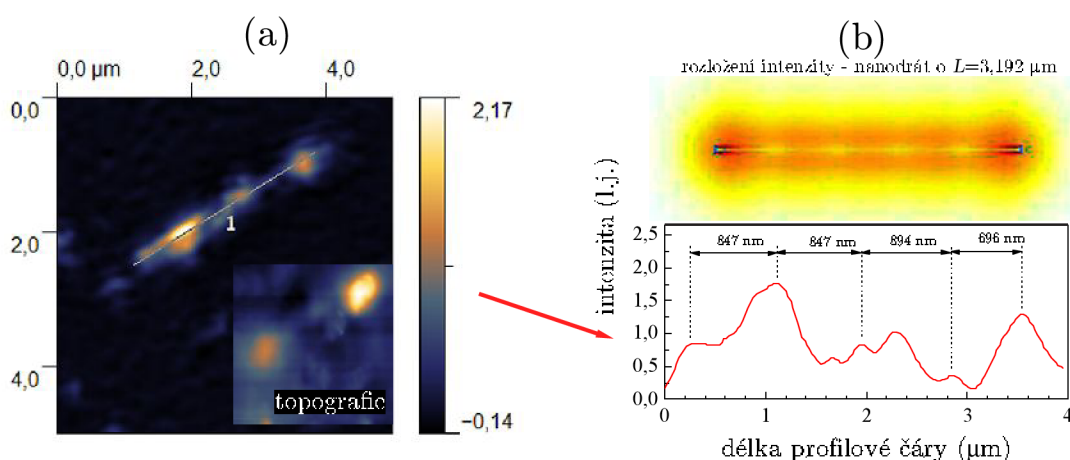
Z výsledků v tabulce 4.3 vyplývá, že uvedené oblasti zvýšené intenzity lze považovat za rezonance lokálních plasmonových polaritonů. Šířka píků lokálních maxim naznačuje, že rezonance nenastávají pouze pro jednu vlnovou délku, ale pro určité její okolí. Tohoto poznatku je možné využít pro mikroskopii blízkého pole, kde se dopadající elektromagnetická vlna omezuje pouze na vlnové délky přivedeného laserového záření.

Mikroskopie blízkého pole

Lokalizované plasmonové rezonance byly zkoumány i pomocí mikroskopie SNOM [XII]. K experimentům byl zvolen osvitový transmisní a reflexní mod mikroskopu NTegra Solaris (odstavec 1.3.3). Do vlákna zakončeného hrotem na vidličce (*shear force*) bylo zavedeno laserové záření o vlnové délce $\lambda = 532 \text{ nm}$ a stříbrné nanodrátů o průměru 50 nm nanesené

na průhledný substrát (tavený křemen – *quartz*) ozařovány v blízkém poli. Sběr intenzity vyzářeného světla byl prováděn v dalekém poli pomocí fotonásobičů, viz dodatek B.

Konec hrotu sondy mikroskopu SNOM, který interaguje s nanodrátem a povrchem vzorku, je tvořen výstupní clonou o poloměru 100 nm. Vzhledem k tomu, že je studovaná struktura přibližně dvakrát menší než sonda, není zobrazení adekvátní struktuře nanodrátu. Délka a tvar nanodrátu byly pro vyšší přesnost stanoveny z intenzity signálu získaného transmisí větvi mikroskopu. Nanodrát je v polovině svojí délky mírně rozšířen a jeho délka rovna přibližně $3,28 \mu\text{m}$. Rozložení intenzity záření z reflexní větve mikroskopu je zobrazeno na obrázku 4.40a. Profil intenzity podél osy symetrie, viz obrázek 4.40b, vykazuje sedm lokálních maxim.



Obrázek 4.40: (a) Intenzita odraženého světla (topografie) stříbrného nanodrátu, (b) řez intenzity tímto nanodrát a srovnání s vypočtenou intenzitou. (Simulace provedena L. Břínkem v programu Comsol [30].)

Pro ověření rozložení intenzity v nanodrátu byla provedena simulace. Navržená struktura je ideální nanodrát–válec o průměru 50 nm a délce $6\lambda = 3,192 \mu\text{m}$, který je vystaven osvětlení evanescentními vlnami (osvětlení blízkým polem). Vyzářená intenzita je detekována v dalekém poli. Vypočtená elektromagnetická intenzita vykazuje pět lokálních maxim o periodě 799 nm, viz obrázek 4.40b. Z porovnání výsledku simulace s intenzitou naměřeného nanodrátu o délce $3,28 \mu\text{m}$ je možné odhadnout polohu lokálních maxim na povrchu nanodrátu, které odpovídají rezonanci lokalizovaného povrchového plasmonu [124, 126]. Různá velikost intenzity lokálních maxim je důsledkem reálného povrchu nanodrátu (proměnlivé velikosti jeho povrchu), který kopíruje tvar póru PCTE šablony (např. obrázek 4.36). Obdobná periodicitu intenzity vyzářeného elektromagnetického pole byla pozorována jak u jednotlivých, tak i překřížených nanodrátů [XXXI].

Z výsledků provedených měření je patrné, že metoda mikroreflexní spektroskopie a metoda

mikroskopie blízkého pole jsou vhodné pro detekci lokalizovaných plasmonových rezonancí. Optická měření stříbrných nanostruktur potvrzují vznik těchto rezonancí. Jejich přítomnost byla potvrzena na trsu nanodrátů, kde detekované vlnové délky odpovídají jednotlivým rezonančním modům LPP [124, 126]. Srovnání experimentálních výsledků se simulacemi ideálního nanodrátu vykazuje značnou podobnost v rozložení intenzity elektromagnetického pole na povrchu nanodrátu změřenou mikroskopií SNOM.

Závěr

V současné době se elektrotechnický průmysl snaží o co největší miniaturizaci. Tento fakt souvisí s poznáváním nových fyzikálně–chemických jevů na objektech mnohonásobně menších než vlnová délka světla a pomáhá například snižovat energetickou náročnost, zvyšovat citlivost čidel atd. Nanotechnologie, komplexní výzkum chování objektů v nanometrovém rozlišení, jsou v tomto smyslu teprve na začátku své éry. Skupina povrchů a tenkých vrstev na Ústavu fyzikálního inženýrství Vysokého učení technického v Brně se poslední desetiletí této oblasti intenzivně věnuje, a to jak z hlediska přípravy nanostruktur, tak i z hlediska jejich analýzy.

Dizertační práce se věnuje analýze a výrobě jednorozměrných nanostruktur, tj. struktur, kde dva rozměry dosahují řádově nanometrových rozměrů a třetí rozměr je vysoce převyšuje. Nanotrubice a nanodráty jsou tak typickými představiteli 1-D nanostruktur. Pro jejich charakterizaci byly zvoleny dostupné metody rastrovací sondové mikroskopie, konkrétně rastrovací tunelová mikroskopie (STM), mikroskopie atomárních sil (AFM), vodivostní atomární silová mikroskopie (CAFM) a mikroskopie blízkého pole (SNOM), které umožňují analýzu topografie, lokální vodivosti a lokální optické reflexe a transmise struktur. Pro detekci rezonancí lokalizovaných plasmonů byla využita optická metoda mikroreflexní spektroskopie.

Práce byla prováděna v součinnosti s výzkumným projektem **Struktury pro nanofotoniku a nanoelektroniku (STRUNA)**, realizujícím základní výzkum materiálů pro budoucí aplikace v optice, nanooptice, optoelektronice, a projektem **OBVTUO2005005–RENATA–Výzkum aplikací technologie nanotrubek**, jehož cílem bylo studium a vývoj tenkého povlaku (vrstvy) schopné redukovat radiolokační signaturu vojenské techniky. Práce se zabývá analýzou uhlíkových nanotubic a dále přípravou stříbrných nanodrátů pomocí depozice do šablon a zaměřuje se na jejich charakterizaci metodami AFM, CAFM, SNOM a mikroreflexní spektroskopií. V rámci této práce byla zprovozněna metoda lokální vodivostní mikroskopie atomárních sil, mikroskopie blízkého pole a otestovány jejich možnosti. Byla rovněž navržena a zrealizována aparatura, ve které je dle použité šablony (a po příslušné hmotnostní kalibraci) možné vyrábět kovové nanodráty a nanotrubice.

Z výsledků měření uhlíkových nanotubic mikroskopií AFM vyplývá závislost průměru nanotrubice na typu výrobního procesu. Tato skutečnost je potvrzena i ostatními autory [51, 110, 111, 112]. Detailní měření mikroskopií STM prokázala, že v případě

mnohostěnných uhlíkových nanotrubic informace o topografii a velikosti tunelového proudu zahrnuje i příspěvky od jednotlivých vnitřních vrstev nanotrubic [114]. Dále je z STM topografie změřené nanotrubic možné odhadnout deformace na povrchu nanotrubic, a zda se jedná o kovový nebo polovodičový typ uhlíkové nanotrubic. Přesný typ nanotrubic (*armchair*, *zigzag*, *chiral*) nebylo možné určit. Vliv vnitřních vrstev na vodivost nanotrubic byla zjištěna v případě vodivostní atomární silové mikroskopie. U této mikroskopie byla oproti STM zjištěna nižší rozlišovací schopnost, která je způsobená především větším poloměrem křivosti na konci vodivé pokrytého AFM hrotu.

Po sérii testů byla zjištěna vylučovací rychlost stříbra a na základě průběhu elektrolytického proudu stanoveny optimální depoziční podmínky pro přípravu stříbrných nanodrátů z roztoku AgNO_3 . Nanodráty o průměru 50 nm byly lokalizovány elektronovou mikroskopií a následně podrobeny geometrické analýze mikroskopií AFM. Bylo zjištěno, že jejich tvar a geometrické parametry odpovídají použité šabloně, přičemž asi 10% nárůst jejich poloměru, který byl pozorován i ostatními autory [92, 96], je způsoben deformací polykarbonátové membrány během růstu nanodráty. Vodivostní mikroskopií AFM byla stanovena lokální vodivost nanodrátů a změřeny I - V charakteristiky. Z jejich průběhu vyplývá, že relativní velikost protékajícího proudu závisí na průměru nanodráty, přičemž nanodráty s menším průměrem vykazují nepatrně vyšší vodivost. Charakter křivky vodivosti se však nemění a vykazuje spíše polovodičové chování. Pro detekci lokalizovaných plasmonových rezonancí byla využita mikroreflexní spektroskopie a SNOM. Jejich přítomnost byla potvrzena na trsu nanodrátů, kde byla po úpravě dat ze spektrometru nalezena posloupnost intervalů vlnových délek, které odpovídají jednotlivým rezonančním modům lokalizovaných plasmonových polaritonů [124, 126]. Ozáření nanodráty monochromatickým světlem v blízkém poli byla mapována intenzita prošlého a odraženého světla v transmissní a reflexní větvi mikroskopu SNOM. Srovnání experimentálních výsledků se simulací ideálního nanodráty vykazuje značnou podobnost v rozložení intenzity na povrchu nanodráty.

Hlavním přínosem této práce je úspěšné zavedení a otestování vodivostní atomární silové mikroskopie (CAFM) a mikroskopie blízkého pole (SNOM) na ÚFI. Vodivostní atomární mikroskopie je obecně velmi komplikovaná a časově velmi náročná metoda. Přestože je každá vodivostní AFM sonda unikátní, její interakce se vzorkem těžko předvídatelná a závislá na spoustě okolních vlivů (typu vzorku a jeho drsnosti, vlhkosti, velikosti a polaritě přiloženého napětí), podařilo se navrhnout postup jak dosáhnout a optimalizovat měření lokální vodivosti. Autor zavedl a otestoval možné konfigurace mikroskopu blízkého pole NTegra Solaris na sérii testovacích struktur a využil je pro detekci plasmonových polaritonů lokalizovaných na povrchu stříbrných nanodrátů. Dále na ÚFI FSI zavedl výrobu stříbrných nanodrátů pomocí depozice do šablon.

Tematickými celky charakterizace uhlíkových nanotrubic a výroby a charakterizace stříbrných nanodrátů se pod autorovým vedením zabývaly úspěšně obhájená bakalářská práce *Příprava kovových nanodrátku elektrochemickou depozicí* Bc. Mgr. Petra Ostřížka (2008), bakalářská práce *Studium uhlíkových nanotrubic pomocí metody SPM* a diplomová práce *Tvorba a vlastnosti kovových nanovláken* Ing. Miroslavy Minarikové (2007, 2009).

DODATEK A

Parametry optické sondy SNOM

MF001

Výrobce:	NT-MDT
Materiál vlákna:	jednovidové vlákno Nufern 405HP
Pokovení hrotu:	svrchní Al vrstva 70 nm, podkladní V vrstva 30 nm
Průměr nepokovené sondy (apertura):	50 – 100 nm
Pracovní vlnová délka:	400 – 550 nm
Průměr jádra:	9 μm
Průměr pláště:	125 μm
Průměr povlaku:	245 μm
Materiál povlaku:	UV curved, Dual Acrylate
Rezonanční frekvence ladičky :	190 KHz
Detekce:	lock-in zesilovač

Tabulka A.1: Parametry optického vlákna-sondy používané při měření mikroskopem SNOM [133].

DODATEK B

Parametry fotonásobiče H5784–04

H5784–04	
Výrobce:	Hamamatsu
Rozsah vlnových délek:	185 – 850 nm
Průměr sběrné plochy:	8 mm
Citlivost:	1 V/μA
Maximální citlivost λ:	400 nm
Typická světelná citlivost katody:	150 μA/lm
Typická vyzařovací citlivost katody:	60 μA/W
Typická světelná citlivost anody:	7,5 × 10 ⁷ V/lm
Typická vyzařovací citlivost anody:	30 V/nW
Zvlnění (šum):	2 mV

Tabulka B.1: Parametry fotonásobiče Hamamatsu H5784–04 [134].

DODATEK C

Parametry ramének a hrotů

SCM-PIT	
Výrobce:	Veeco
Materiál hrotu:	Si dopovaný Sb
Pokrytí hrotu:	Pt-Ir
Tuhost raménka:	$1 - 5 \text{ N m}^{-1}$
Rezonanční frekvence:	75 – 100 kHz
Poloměr křivosti hrotu:	20 – 25 nm
Tvar hrotu:	kónický

Tabulka C.1: Parametry hrotu používaného při vodivostní atomární silovou mikroskopii [135].

CSG10/Au	
Výrobce:	NT-MDT
Materiál hrotu:	Si
Pokrytí hrotu:	Au
Tuhost raménka:	$0,03 - 0,2 \text{ N m}^{-1}$
Rezonanční frekvence:	14 – 28 kHz
Poloměr křivosti hrotu:	35 nm
Tvar hrotu:	kónický

Tabulka C.2: Parametry hrotu používaného při vodivostní atomární silovou mikroskopii [136].

NSG10	
Výrobce:	NT-MDT
Materiál hrotu:	Si
Tuhost raménka:	5,5 – 22,5 N m ⁻¹
Rezonanční frekvence:	190 – 325 kHz
Poloměr křivosti hrotu:	10 nm
Tvar hrotu:	kónický

Tabulka C.3: Parametry hrotu používaného v bezkontaktním modu AFM [137].

CSG10	
Výrobce:	NT-MDT
Materiál hrotu:	Si
Tuhost raménka:	0,03 – 0,2 N m ⁻¹
Rezonanční frekvence:	14 – 28 kHz
Poloměr křivosti hrotu:	10 nm
Tvar hrotu:	kónický

Tabulka C.4: Parametry hrotu používaného v kontaktním modu AFM [138].

DODATEK D

Parametry polykarbonátové membrány

Polykarbonátová membrána	
Výrobce:	Sterlitech Corporation
Materiál:	polykarbonát (PCTE)
Průměr membrány:	1 palec
Tloušťka membrány:	6 μm
Průměr pórů:	50 nm
Rozložení pórů:	náhodné
Délka pórů:	průchozí
Udávaná hustota pórů:	6×10^6 pór cm^{-2}
Změřená hustota pórů:	$8,8 \times 10^6$ pór cm^{-2}
Maximální teplota:	140 °C
Hydrofilní:	ano
Výroba:	iontový bombard, leptání
Chemická kompatibilita:	http://www.sterlitech.com/products/membranes/compatibilitychart.htm , z 11.5.2008

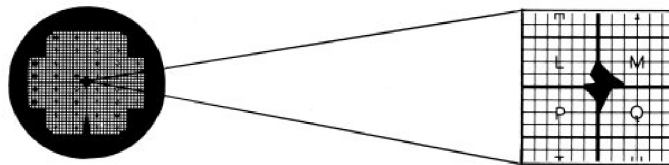
Tabulka D.1: Vlastnosti a rozměry PCTE membrány použité při výrobě stříbrných nanotrubic [139].

DODATEK E

Parametry indexové mřížky

Indexová mřížka H7 Finder

Výrobce:	Pyser-SGI (Formerly Graticules, Ltd.)
Šířka ok	63 μm
Šířka přechodu	12 μm
Počet přechodů	400 přechodů palec ⁻¹
Tloušťka mřížky:	20 μm
Volná plocha:	65 %
Průměr mřížky:	3,0 mm
Materiál:	zlato



Tabulka E.1: Vlastnosti a rozměry indexové mřížky použité pro lokalizaci stříbrných nanostruktur [140].

Literatura

- [1] G. Binnig, H. Röhrer, *In touch with atoms*, Review of Modern Physics 71, 1999, p. 324.
- [2] G. Binnig, C. F. Quate, Ch. Gerber, *Atomic Force Microscope*, Physical Review Letters 56, 1986, p. 930.
- [3] H. Röhrer, *The nanoworld: chances and challenges*, Microelectronic Engineering 32, 1996, p. 5.
- [4] V. L. Mironov, *Fundamentals of the scanning probe microscopy*, Russian Academy of Science, Nizhniy Novgorod, 2004, the textbook for students.
- [5] A. S. Foster, W. A. Hofer, A. L. Shluger, *Quantitative modelling in scanning probe microscopy*, Solid State and Materials Science 5, 2001, p. 427.
- [6] E. Koetter, D. Drakova, G. Doyen, *Role of the tip atom in STM and AFM: Theory of atom transfer*, Physical Review B 53(24), 1996, p. 16 595.
- [7] Park Scientific Instruments, *How to buy AFM*, Park Scientific Instruments, firemní publikace.
- [8] J. A. Stroscio, W. J. Kaiser, *Scanning Tunneling Microscopy*, Academic Press Inc., 1993, p. 1–75, p. 96–145, ISBN: 1–12–674050–X.
- [9] R. Wiesendanger, H. J. Güntherodt, *Scanning Tunneling Microscopy II*, Springer–Verlag Berlin Heidelberg, 1995, p. 99–230, ISBN: 3–540–58589–3.
- [10] U. D. Keil, J. R. Jensen, J. M. Hvam, *Transient measurements with an ultrafast scanning tunneling microscope*, Applied Physics A 66, 1998, p. 23.
- [11] D. Sarid, *Scanning Force Microscopy*, Oxford University Press, 1994, p. 75–107, p. 181–227, ISBN: 0–19–509204–X.
- [12] L. M. Eng, F. Eng, Ch. Seuret, P. Günter, *Inexpensive, reliable control electronics for stick–slip motion in air and ultrahigh vacuum*, Review of Science Instruments 67(2), 1995, p. 401.

- [13] M. Jaschke, H. J. Butt, S. Manne, E. K. Wolff, *The atomic force microscope as a tool to study and manipulate local surface properties*, Biosensors and Bioelectronics 11(67), 1996, p. 601.
- [14] S. R. Manalis, S. C. Minne, C. F. Quate, *Atomic force microscopy for high speed imaging using cantilevers with an integrated actuator and sensor*, Applied Physics Letters 68(6), 1996, p. 871.
- [15] U. Dürig, *Interaction sensing in dynamic force microscopy*, New Journal of Physics 2, 2000, p. 1.
- [16] R. García, R. Pérez, *Dynamic atomic force microscopy methods*, Surface Science Reports 47, 2002, p. 197.
- [17] A. S. Paolo, R. Garcia, *Unifying theory of tapping-mode atomic-force microscopy*, Physical Review B 66, 2002, p. 041406.
- [18] G. Grundmeier, K. Wapner, M. Stratmann, J. G. Wen, *Application of a new height regulated scanning Kelvin probe for the study of polymer/metal interfaces in corrosive environments*, http://www.sintef.no/static/mt/norlight/ICEPAM/09-Grundmeier_Max-Planck.pdf, 2000, [cit. 1.12.2009].
- [19] www.veeco.com, WWW stránky firmy Veeco, výrobce AFM ramének a SFM mikroskopů, [cit. 1.12.2009].
- [20] www.nt-mdt.com, WWW stránky firmy NT-MDT, výrobce AFM ramének a SFM mikroskopů, [cit. 1.12.2009].
- [21] Ch. K. Tang, *Scanning Spreading Resistance Microscopy*, prezentace, www.fys.uio.no/~yurig/Nanotechnology/Student_presentations/SSRM.pdf, 2008, [cit. 1.12.2009].
- [22] Advance Probing System, *Fundamentals of Contact Resistance, Part I – Contact Theory*, prezentace, www.advancedprobing.com/pdfs/contact-resistance-1.pdf, 1999, [cit. 1.12.2009].
- [23] A. Alexeev, J. Loos, *Conductive atomic force microscopy (C-AFM) analysis of photoactive layers in inert atmosphere*, Organic Electronics 9, 2008, p. 149.
- [24] R. C. Germanicus, E. Picard, B. Domenges, R. Rogel, *Microstructure and electrical characterization based on AFM of very high-doped polysilicon grains*, Applied Surface Science 253, 2008, p. 6006.

- [25] L. C. Hale, *Principles and techniques for designing precision machines*, PhD. teze, Massachusetts Institute of Technology 1999, p. 417–426.
- [26] S. Lee, S. S. V. Au, K. P. Moran, *Constriction/spreading resistance model for electronic packaging*, ASME/JSME Thermal Engineering Conference: Volume 4, 1995, p. 199.
- [27] R. H. Cox, H. Strack, *Ohmic contacts for GaAs devices*, Solid-State Electronic 10, 1967, p. 1213.
- [28] M. W. Denhoff, *An accurate calculation of spreading resistance*, Journal of Physics D: Applied Physics 39, 2006, p. 1761.
- [29] R. L. Jackson, L. Kogut, *Electrical contact resistance theory for anisotropic conductive films considering electron tunneling and particle flattening*, IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies 30(1), 2007, p. 59.
- [30] www.comsol.com, [cit. 1.12.2009].
- [31] R. Wiesendanger, U. C. Fischer, *Scanning probe microscopy: analytical methods*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1998, p. 161–210, ISBN: 3-540-63815-6.
- [32] L. Novotny, B. Hecht, *Principle of Nano-optics*, Cambridge University Press, 2006, p. 134–248, ISBN: 0-511-16811-X.
- [33] E. H. Synge, *A suggested method for extending microscopic resolution into the ultra-microscopic region*, Philosophical Magazine Series 7, 1928, p. 356, ISBN: 0-511-16811-X.
- [34] N. Yao, Z. L. Wang, *Handbook of microscopy for nanotechnology*, Kluwer Academic Publisher, 2005, p. 25–51, ISBN: 1-4020-8003-4.
- [35] D. A. Lapshin, V. S. Letokhov, G. T. Shubeita, G. Dietler, *Shear force distance control in a scanning near-field optical microscope: in resonance excitation of the fiber probe versus out of resonance excitation*, Ultramicroscopy 99, 2004, p. 227.
- [36] R. Esteban, R. Vogelgesang, K. Kern, *Full simulations of the apertureless scanning near field optical microscopy signal: achievable resolution and contrast*, Optic Express 17(4), 2009, p. 2518.
- [37] V. N. Konopsky, K. E. Kouyanov, N. N. Novikova, *Investigations of the interference of surface plasmons on rough silver surface by scanning plasmon near-field microscope*, Ultramicroscopy 88, 2001, p. 127.

- [38] J. Grégr, *Moderní pohled na formy a modifikace uhlíku*, www.centrum.tul.cz/centrum/centrum/3Aplikace/3.2 publikace, [cit. 1.12.2009].
- [39] <http://en.wikipedia.org>, hesla: *Isotopes of carbon, Carbon 13, Carbon 14*, [cit. 1.12.2009].
- [40] A. K. Geim, K. S. Novoselov, *The rise of graphene*, Nature 6, 2007, p. 183.
- [41] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, P. Kim, *Ultrahigh electron mobility in suspended graphene*, Solid State Communication 146, 2008, p. 351.
- [42] <http://en.wikipedia.org>, hesla: *Allotropy, Allotropes of carbon*, [cit. 1.12.2009].
- [43] <http://en.wikipedia.org>, hesla: *Fullerene, Fullereny*, [cit. 1.12.2009].
- [44] H. M. Duan, J. T. McKinnon, *Nanoclusters produced in flames*, The Journal of Physical Chemistry 98(49), 1994, p. 12 816.
- [45] L. E. Murr, J. J. Bang, E. V. Esquivel, D. A. Lopez, *Carbon nanotubes, nanocrystal forms, and complex nanoparticle aggregates in common fuel-gas combustion and the ambient air*, Journal of Nanoparticle Research 6, 2004, p. 241.
- [46] S. Iijima, *Helical microtubules of graphitic carbon*, Nature 354, 1991, p. 56.
- [47] <http://en.wikipedia.org>, heslo: *Chaoit*, [cit. 1.12.2009].
- [48] C. Pozrikidis, *Structure of carbon nanorings*, Computational Materials Science 43, 2008, p. 943.
- [49] R. Satio, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Physical properties of carbon nanotubes*, Imperial College Press, 2005, ISBN: 1-86094-223-7.
- [50] <http://science.howstuffworks.com/nanotechnology2.htm>, [cit. 1.12.2009].
- [51] M. Daenen, R. D. de Fouw, B. Hamers, M. A. J. Veld, *The wondrous world of carbon nanotubes*, www.chem.latech.edu/~ramu/msnt505/lec_notes/Ji/nanotubesynthesis.pdf, 2003, [cit. 1.12.2009].
- [52] A. H. Barber, S. R. Cohen, H. D. Wagner, *Static and dynamic wetting measurements of single carbon nanotubes*, Physical Review Letters 92(18), 2004, p. 186 1031.
- [53] J. P. Salvetat, A. J. Kulik, J. M. Bonard, L. Forró, *Elastic modulus of ordered and disordered multiwalled carbon nanotubes*, Advanced Materials 11(2), 1999, p. 161.

- [54] J. Bernholc, D. Brenner, M. B. Nardelli, C. Roland, *Mechanical and electrical properties of nanotubes*, The Annual Review of Material Research, 2002, p. 347.
- [55] L. V. Zhigilei, Ch. Wei, D. Srivastava, *Mesosopic model for dynamic simulations of carbon nanotubes*, Physical Review B 71, 2005, p. 1654171.
- [56] T. Hertel, R. E. Walkup, P. Avouris, *Deformation of carbon nanotubes by surface van der Waals forces*, Physical Review B 58(20), 1998, p. 13870.
- [57] P. L. McEuen, *Single-wall carbon nanotubes*, Physics World 75(8), 2000, p. 31.
- [58] B. Thomas, D. Godbole, *Numerical study of transport properties of carbon nanotubes*, www2.oakland.edu/physics/smart/files/thomas.ppt, 2006, [cit. 1.12.2009].
- [59] M. S. Fuhrer, A. K. L. Lim, L. Shih, P. L. McEuen, *Transport through crossed nanotubes*, Physica E 6, 2000, p. 868.
- [60] T. Someya, P. Kim, C. Nuckolls, *Conductance measurement of single-walled nanotubes in aqueous environment*, Applied Physics Letters 82(14), 2003, p. 2338.
- [61] W. Hu, L. Yuan, Z. Chen, K. Saito, *Fabrication and characterization of vertically aligned carbon nanotubes on silicon substrates using porous alumina nanotemplates*, Journal of the Nanoscience and Nanotechnology 2(2), 2002, p. 1.
- [62] H. Hövel, M. Bödecker, B. Grimm, C. Rettig, *Growth mechanisms of carbon nanotubes using controlled production in ultrahigh vacuum*, Journal of Applied Physics 92(2), 2002, p. 771.
- [63] R. F. Klie, D. Ciuparu, L. Pfefferle, Y. Zhu, *Multi-walled carbon nanotubes on amorphous carbon films*, Carbon 42, 2004, p. 1953.
- [64] Ch. Chen, W. Chen, Y. Zhang, *Synthesis of carbon nano-tubes by pulsed laser ablation at normal pressure in metal nano-sol*, Physica E 28, 2005, p. 121.
- [65] Z. F. Ren, Z. P. Huang, D. Z. Wang, J. G. Wen, *Growth of a single freestanding multiwall carbon nanotube on each nanonickel dot*, Applied Physics Letters 75(8), 1999, p. 1086.
- [66] J. Wei, L. Ci, B. Jiang, H. Zhu, *Preparation of highly pure double-walled nanotubes*, Journal of Materials Chemistry 13, 2003, p. 1340.
- [67] H. S. Qian, F. M. Han, B. Zhang, B. X. Peng, *Non-catalytic CVD preparation of carbon spheres with a specific size*, Carbon 42, 2004, p. 761.

- [68] Z. Balogh, G. Halasi, B. Korbély, K. Hernadi, *CVD-synthesis of multiwall carbon nanotubes over potassium-doped supported catalysts*, Applied Catalysis A: General 344, 2008, p. 191.
- [69] S. P. Mitri, S. V. Sotichos, *Production of carbon nanotubes using CVD-study of the operating parameters*, Reviews of Advance Materials Science 10, 2005, p. 314.
- [70] L. Yuan, K. Saito, W. Hu, Z. Chen, *Ethylene flame synthesis of well-aligned multi-walled carbon nanotubes*, Chemical Physics Letters 346, 2001, p. 23.
- [71] L. Yuan, K. Saito, Ch. Pan, A. S. Gordon, *Nanotubes from methane flame*, Chemical Physics letters 340, 2001, p. 237.
- [72] C. N. R. Rao, G. U. Kulkarni, A. Govindaraj, P. J. Thomas, *Metal nanoparticles, nanowires and carbon nanotubes*, Pure and Applied Chemistry 72(1), 2000, p. 21.
- [73] Ch. M. Lieber, Z. L. Wang, *Functional nanowires*, MRS Bulletin 32, 2007, p. 99, www.mrs.org/bulletin, [cit. 1.12.2009].
- [74] E. C. Walter, R. M. Penner, H. Liu, F. Favier, *Sensors from electrodeposited metal nanowires*, Surface and Interface Analysis 34, 2002, p. 409.
- [75] U. Yogeswaran, S. M. Chen, *A review on the electrochemical sensors and biosensors composed of nanowires as sensing material*, Sensors 8, 2008, p. 290.
- [76] Ch. Cheng, T. Arunagiri, O. Chyan, *Electrodeposition of Silver and Copper/Silver Multilayer on Ruthenium substrate as a potencial new metal interconnect for integrated circuits*, American Journal of Undergraduate Research 2(1), 2003, p. 11.
- [77] K. S. Shankar, A. K. Raychaudhuri, *Fabrication of nanowires of multicomponent oxides: Review of recent advances*, Material Science and Engineering C 25, 2005, p. 738.
- [78] D. M. David, *Electrodeposition of magnetic nanowires and nanotubes*, PhD. thesis, Texas Technical University, 2005.
- [79] J. Y. Ying, *Nanostructured materials*, Academic Press, 2001, p. 168–199, ISBN: 0–12–744451–3.
- [80] M. Bukala, M. Galicka, R. Buczko, P. Kacman, *Modeling of small diameter semiconductor nanowires*, Acta Physica Polonica A 112(2), 2007, p. 425.
- [81] J. Zhou, *Quantum confinement effects on thermoelectric nanowires*, www.ph.utexas.edu/~niugroup/nano/Zhou.Jianhua.pdf, [cit. 1.12.2009].

- [82] D. F. Holcomb, *Quantum electrical transport in samples of limited dimensions*, American Journal of Physics 67(4), 1999, p. 278.
- [83] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Broke Cole, New York, kapitola 13, 1976, ISBN: 978-0030839931.
- [84] Ch. P. Liu, R. Ch. Wang, Ch. L. Kuo, W. Y. Chen, *Recent patents on fabrication of nanowires*, Recent Patents on Nanotechnology 1, 2007, p. 11.
- [85] Y. J. Chen, J. H. Hsu, H. N. Lin, *Fabrication of metal nanowires by atomic force microscopy nanoscratching and lift-off process*, Nanotechnology 16, 2005, p. 1112.
- [86] H. He, N. J. Tao, *Electrochemical fabrication of metal nanowires*, Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, 2002, p. 1-18, ISBN: 1-58883-001-2.
- [87] Y. Fukunaka, M. Motoyama, Y. Konishi, R. Ishii, *Producing shape-controlled metal nanowires and nanotubes by an electrochemical method*, Electrochemical and Solid-State Letters 9(3), 2006, p. 62.
- [88] J. Barek, F. Opekar, K. Štulík, *Elektroanalytická chemie*, Karolinum, 2005, ISBN: 80-246-1146-5.
- [89] P. W. Atkins, *Fyzikálná chémia*, STU v Bratislave, 1999, kapitola 29, ISBN: 80-227-1238-8.
- [90] P. Šteffan, *Potenciostat pro elektrochemické analýzy*, www.feec.vutbr.cz/EEICT/2003/fsbornik/99-CD/02-Mgr/06-Microelectronics.and.Technology/14-steffan_pavel.pdf, [cit. 1.12.2009].
- [91] <http://en.wikipedia.org>, hesla: *Galvanostat*, *Galvanization*, [cit. 1.12.2009].
- [92] E. C. Walter, M. P. Zach, F. Favier, R. M. Penner, *Metal nanowires arrays by electro-deposition*, ChemPhysChem 4, 2003, p. 131.
- [93] Z. Fan, J. G. Lu *Nanostructured ZnO: building blocks for nanoscale devices*, International Journal of High Speed Electronics and Systems 16(4), 2006, p. 883.
- [94] J. K. N. Mbindyo, T. E. Mallouk, J. B. Mattzela, T. S. Mayer, *Template synthesis of metal nanowires containing monolayer molecular junctions*, Journal of American Chemical Society 124, 2002, p. 4020.
- [95] D. Xu, D. Chen, Y. Xu, Y. Tang, *Preparation of II-VI group semiconductor nanowire arrays by DC electrochemical deposition in porous aluminum oxide templates*, Pure and Applied Chemistry 72, 2000, p. 127.

- [96] S. H. Hong, M. G. Kang, H. Y. Cha, D. Ahn, *Fabrication of one-dimensional devices by a combination of AC dielectrophoresis and electrochemical deposition*, Nanotechnology 19, 2008, p. 1.
- [97] Y. Sui, J. M. Saniger, *Characterization of anodic porous alumina by AFM*, Material Letters 48, 2001, p. 127.
- [98] K. Klosová, J. Hubálek, *Formation of nanowire and nanotube arrays using nanoporous anodic alumina films as templates*, Acta Metallurgica Slovaca 13, 2007, p. 256.
- [99] E. C. Walter, F. Favier, B. Murray, R. M. Penner, *Electrodeposition of portable metal nanowire arrays*, Physical Chemistry of Interfaces and Nanomaterials, 2002, ISBN: 0-8194-4575-4.
- [100] H. Bai, K. Xu, Y. Xu, H. Matsui, *Fabrication of Au nanowires of uniform length and diameter using a monodisperse and rigid biomolecular template: collagen-like triple helix*, Angewandte Chemie International Edition 46, 2007, p. 3319.
- [101] M. Barbic, J. J. Mock, D. R. Smith, S. Schulz, *Single crystal silver nanowires prepared by the metal amplification method*, Journal of Applied Physics 91(11), 2002, p. 9341.
- [102] G. Zheng, W. Lu, S. Jin, Ch. M. Lieber, *Synthesis and fabrication of high-performance n-type silicon nanowire transistors*, Advanced Materials 16(21), 2004, p. 1890.
- [103] Ch. Park, J. Wilkinson, S. Banda, J. S. Harrison, *Aligned single-wall carbon nanotube polymer composites using an electric field*, Journal of Polymer Science B, 2005, p. 1751.
- [104] P. A. Smith, Ch. D. Nordquist, T. N. Jackson, T. S. Mayer, *Electric-field assisted assembly and alignment of metallic nanowires*, Applied Physics Letter 77(9), 2000, p. 1399.
- [105] X. J. Zheng, Z. Y. Jiang, Z. X. Xie, L. S. Zheng, *Growth of silver nanowires by unconventional electrodeposition without template*, Electrochemistry Communication 9, 2007, p. 629.
- [106] G. Chen, L. Zhang, J. Wang, *Miniaturized capillary electrophoresis system with a carbon nanotube microelectrode for rapid separation and detection of thiols*, Talanta 64, 2004, p. 1018.
- [107] <http://www.tectra.de/hopg.htm>, [cit. 1.12.2009].
- [108] <http://www.spmtips.com/hopg>, WWW stránky firmy MicroMash, výrobce AFM ramének a HOPG grafitu, [cit. 1.12.2009].

- [109] T. Hertel, R. E. Walkup, P. Avouris, *Deformation of carbon nanotubes by surface van der Waals forces*, Physical Review B 58(20), 1998, p. 13870.
- [110] A. U. Yalovenko, *AFM investigation of carbon nanotubes*, www.ntmdt.com/data/media/files/publications/2003/08.08_a.u._yalovenko._afm_english.pdf, 2003, [cit. 1.12.2009].
- [111] S. Bellucci, G. Gaggiotti, M. Marchetti, M. Regi, *Atomic Force Microscopy Characterization of Carbon Nanotubes*, Journal of Physics: Conference Series 61, 2007, p. 99.
- [112] L. P. Biró, G. Márk, J. Gyulai, P. A. Thiry, *STM and AFM investigation of carbon nanotubes*, Materials Structure 6(2), 1999, p. 104.
- [113] L. C. Venema, J. W. G. Wildör, C. Dekker, R. E. Smalley, *STM atomic resolution images of single-wall carbon nanotubes*, Applied Physics A 66, 1998, p. 153.
- [114] M. Nordström, S. Nyrup, *Scanning tunneling microscopy measurements of carbon nanotubes*, experimental work for Molecular Nanotechnology, 2004.
- [115] A. Hassanien, A. Mrzel, D. Tománek, *Imaging the interlayer of multiwall carbon nanotubes using scanning tunneling microscopy and spectroscopy*, Applied Physics Letters 79(25), 2001, p. 4210.
- [116] S. Banerjee, M. Sardar, N. Gayathri, B. Raj, *Conductivity landscape of highly oriented pyrolytic graphite surfaces containing ribbons and edges*, Physical Review B 72, 2005, p. 413.
- [117] S. Banerjee, M. Sardar, N. Gayathri, B. Raj, *Enhanced conductivity in graphene layers and at their edges*, Applied Physics Letters 88, 2006, p. 1063.
- [118] L. Rispal, T. Ruland, Y. Stefanov, U. Schwalke, *Conductive AFM Measurements on Carbon Nanotubes and Application for CNTFET Characterization*, www.electrochem.org/meetings/scheduler/abstracts/210/1045.pdf, [cit. 1.12.2009].
- [119] P. Zu-Lin, S. Liang, *Electrical and Magnetic Properties of FeSi₂ Nanowires*, Chinese Physics Letter 25(11), 2008, p. 4113.
- [120] <http://ttp.northwestern.edu/abstracts/viewabs.php?id=352&cat=179>, [cit. 1.12.2009].
- [121] Y. Li, F. Qian, J. Xiang, Ch. M. Lieber, *Nanowire electronic and optoelectronic devices*, Materials Today 9(10), 2006, p. 18.

- [122] J. W. Chung, H. Yang, B. Singh, S. Y. Park, *Single-crystalline organic nanowires with large mobility and strong fluorescence emission: a conductive-AFM and space-charge-limited-current study*, Journal of Material Chemistry 19, 2009, p. 5920.
- [123] http://www.tescan.com/products.php?id_menu=30, [cit. 1.12.2009].
- [124] S. A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications*, Springer Science+Business Media LLC, 2007, p. 5–88, ISBN: 0–387–33150–6.
- [125] R. Zia, M. D. Selker, P. B. Catrysse, M. L. Brongersma, *Geometries and Materials for Subwavelength Surface Plasmon Modes*, Journal of the Optical Society of America A 21, 2004.
- [126] H. Okamoto, K. Imura, *Near-field imaging of optical field and plasmon wavefunction in metal nanoparticles*, Journal of Material Chemistry 16, 2006, p. 3920.
- [127] M. Urbánek, *Reflektometrie: vývoj a aplikace zařízení*, dizertační práce FSI VUT v Brně, 2007.
- [128] J. Humlíček, *Statistické zpracování výsledků měření*, rektorát UJEP Brno, 1984.
- [129] P. Pánek, *Úvod do fyzikálních měření*, Masarykova univerzita Brno, 2001, ISBN: 80–210–2688–X.
- [130] <http://en.wikipedia.org>, hesla: *Signal Noise Ratio, SNR*, [cit. 1.12.2009].
- [131] A. R. Guichard, D. N. Barsic, S. Sharma, M. L. Brongersma, *Tunable light emission from quantum-confined excitons in TiSi₂-catalyzed silicon nanowires*, Nano Letters 6, 2006, p. 2140.
- [132] E. S. Barnard, J. S. White, A. Chandran, M. L. Brongersma, *Spectral properties of plasmonic resonator antennas*, Optic Express 16, 2008, p. 16529.
- [133] <http://www.ntmdt-tips.com/catalog/snom/405hp/products/405HP.html>, [cit. 1.12.2009].
- [134] <http://sales.hamamatsu.com/en/products/electron-tube-division/detectors/photomultiplier-modules/part-h5784.php>, [cit. 1.12.2009].
- [135] <http://www.veecoprobes.com/p-3392-scm-pit.aspx>, [cit. 1.12.2009].
- [136] http://www.ntmdt-tips.com/catalog/golden/cond/cont/au/products/CSG10-Au_50.html, [cit. 1.12.2009].

- [137] http://www.ntmdt-tips.com/catalog/golden/non/products/NSG10_50.html, [cit. 1.12.2009].
- [138] http://www.ntmdt-tips.com/catalog/golden/contact/products/CSG10_50.html, [cit. 1.12.2009].
- [139] <http://www.sterlitech.com/products/membranes/polycarbonate/PCTEMembrane.htm>, [cit. 1.12.2009].
- [140] <http://www.2spi.com/catalog/grids/tem-grids-pyser-sgi-graticules-h7.shtml>, [cit. 1.12.2009].

Publikace autora

Príspevky v impaktovaných časopisech

- [I] F. Lopour, T. Šikola, J. Spousta, D. Škoda, F. Matějka, R. Kalousek, *Application of AFM in Microscopy and in Fabrication of Micro/Nanostructures*, Surface and Interface Analysis 34(1), 2002, p. 352, ISSN: 0142-2421.
- [II] J. Červenka, R. Kalousek, M. Bartošík, D. Škoda, O. Tomanec, T. Šikola, *Fabrication of nanostructures on Si(100) and GaAs(100) by local anodic oxidation*, Applied Surface Science 253(5), 2006, p. 2373, ISSN: 0169-4332.
- [III] M. Bartošík, D. Škoda, O. Tomanec, P. Jánký, J. Zlámal; J. Spousta, T. Šikola, *The influence of humidity on the kinetics of local anodic oxidation*, Journal of Physics: Conference Series 61(0), 2007, p. 75, ISSN: 1742-6588.
- [IV] J. Čechal, O. Tomanec, D. Škoda, K. Koňaková, T. Hrnčír, J. Mach, M. Kolíbal, T. Šikola, *Selective growth of Co islands on ion beam induced nucleation centers in a native SiO₂ film*. Journal of Applied Physics 105(8), 2009, p. 84314, ISSN: 0021-8979.
- [V] M. Bartošík, D. Škoda, O. Tomanec, P. Jánký, J. Zlámal; J. Spousta, P. Dub, T. Šikola, *Role of humidity in local anodic oxidation: A study of water condensation and electric field distribution*, Physical Review B 79(19), 2009, p. 195406, ISSN: 1098-0121.

Funkční vzorek

- [VI] D. Škoda, P. Ostržek, M. Minariková, T. Šikola, *Aparatura na výrobu kovových nanovláken*, funkční vzorek, 2009.

Príspevky v ostatných časopisech

- [VII] F. Lopour, R. Kalousek, T. Šíkola, D. Škoda, *Vývoj a aplikace zařízení pro UHV SPM*, *Jemná mechanika a optika*, roč. 46, č. 4, 2001, p. 133, ISSN: 0447-6441.
- [VIII] T. Šíkola, F. Lopour, R. Kalousek, D. Škoda, *Vývoj a aplikace zařízení pro UHV SPM*, *Československý časopis pro fyziku*, roč. 51, č. 1, 2001, p. 33, ISSN: 0009-0700.
- [IX] T. Šíkola, F. Lopour, P. Bátor, V. Buš, D. Škoda, J. Duarte, *Application of SPM in surface studies and nanotechnology*, *Jemná mechanika a optika*, 2002, roč. 47, č. 6–7, p. 210, ISSN: 0447-6411.
- [X] R. Kalousek, D. Škoda, F. Lopour, T. Šíkola, *Simulace zobrazení povrchů pomocí bezkontaktní metody AFM*, *Československý časopis pro fyziku*, roč. 53, č. 2, 2003, p. 89, ISSN: 0009-0700.
- [XI] D. Škoda, F. Lopour, R. Kalousek, D. Burian, J. Sousta, F. Matějka, T. Šíkola, *Aplikace AFM v oblasti přípravy a studia nanostruktur*, *Československý časopis pro fyziku*, roč. 53, č. 2, 2003, p. 105, ISSN: 0009-0700.
- [XII] D. Škoda, R. Kalousek, O. Tomanec, M. Bartošík, L. Břínek, L. Šustr, T. Šíkola, *Studium optických vlastností nanostruktur pomocí mikroskopie blízkého pole*, *Jemná mechanika a optika*, roč. 54, č. 7–8, 2009, p. 219, ISSN: 0447-6441.

Príspevky na národních a mezinárodních konferencích a seminářích

- [XIII] F. Lopour, T. Šíkola, D. Škoda, F. Matějka, *Vývoj a aplikace zařízení pro UHV SPM*, 2. seminář o rastrovací tunelovací mikroskopii a příbuzných technikách, Lázně Bohdaneč 2000.
- [XIV] T. Šíkola, F. Lopour, R. Kalousek, D. Škoda, *A Study of Surfaces by STM/AFM*, Sborník 6. seminář Fyzika a chemie molekulárních systému, Chemická fakulta VUT v Brně, Brno 2000.
- [XV] R. Kalousek, T. Šíkola, F. Lopour, D. Škoda, V. Buš, *Noncontact Scanning Force Microscopy — a Computer Simulation of Resolution Limits*, poster ECASIA 01, Avignon (France) 2001, abstract p. 285.
- [XVI] F. Lopour, T. Šíkola, D. Škoda, *Fabrication of nanostructures by AFM local Oxidation*, Sborník příspěvků konference Nové trendy ve fyzice, Brno FEI VUT v Brně, Brno 2001, p. 394, ISBN: 80-214-1992-X.

- [XVII] F. Lopour, T. Šíkola, D. Škoda, *AFM – a Tool for a Study of Surfaces, Micro- and Nanostructures*, Materials Structure & Micromechanics of Fracture (MSMF-3), Brno Vutium, Brno 2001, p. 394, ISBN: 80-214-1892-3.
- [XVIII] F. Lopour, D. Škoda, *Vývoj a aplikace zařízení pro UHV SPM*, Juniormat 01 sborník, Brno FSI VUT v Brně, Brno 2001, p. 82.
- [XIX] F. Lopour, T. Šíkola, J. Spousta, R. Kalousek, F. Matějka, D. Škoda, *Application of AFM in Microscopy and in Fabrication of Micro/Nanostructures*, poster ECASIA 01, Avignon (France) 2001, abstract p. 320.
- [XX] R. Kalousek, T. Šíkola, V. Buš, D. Škoda, *Noncontact Scanning Force Microscopy – Principles and Simulations*, Sborník příspěvků konference Nové trendy ve fyzice, Brno FEI VUT v Brně, Brno 2001, p. 369, ISBN: 80-214-1992-X.
- [XXI] P. Hlaváček, D. Škoda, O. Salyk, *Surface Modification of Indium Thin Oxide*, Proceedings of 3rd international workshop Solid State Surfaces and Interfaces III, Comenius University Press, Bratislava (Slovakia) 2002, p. 22, ISBN: 80-223-1792-6.
- [XXII] R. Kalousek, D. Škoda, T. Šíkola, *AFM–zařízení pro mikroskopii povrchů a nanotechnologie*, zpravodaj CVS 11(2), Praha 2003, p. 47.
- [XXIII] M. Dohnal; M. Plešek, P. Tvarůžek, D. Škoda, T. Šíkola, *Characterization of polyolefinic hollow fibers membrane at a microscopic level*. Permea 2003 Proceedings of the Membrane Science and Technology Conference of the Visegrad Countries with Wider International Participation, Slovak Society of Chemical Engineering, Bratislava (Slovakia) 2003, p. 158, ISBN: 80-227-1922-6.
- [XXIV] D. Škoda, R. Kalousek, M. Bartošík, K. Maturová, T. Šíkola, *Fabrication of Nanostructures by AFM*, ECASIA'03 poster, Berlin (Germany) 2003, abstract p. 243.
- [XXV] R. Kalousek, D. Škoda, T. Šíkola, *Noncontact Atomic Force Microscopy–Simulated Images of Real Surface Structures*. ECASIA'03 poster, Berlin (Germany) 2003, abstract p. 80.
- [XXVI] D. Škoda, R. Kalousek, M. Bartošík, K. Maturová, T. Šíkola, *Fabrication of Nanostructures by AFM*, IVC 16 poster, Venecia (Italia) 2004, abstract p. 139.
- [XXVII] R. Kalousek, J. Červenka, M. Bartošík, D. Škoda, T. Šíkola, *Fabrication of nanostructures on Si(100) and GaAs(100) by local anodic oxidation*, New Trend in Physics Brno VUT v Brně, Brno 2004. p. 226, ISBN: 80-7355-024-5.

- [XXVIII] M. Bartošík, J. Červenka, D. Škoda, K. Maturová, R. Kalousek, T. Šikola, *AFM Nanolithography*, ISS summer school, poster, Tři Studně, 2005.
- [XXIX] R. Trivedi, D. Škoda, V. Čech, *AFM and nanoindentation analysis of plasma polymer films prepared from tetravinylsilane monomer*, New Perspectives of Plasma Science and Technology (CD medium), 2007, p. 1.
- [XXX] D. Škoda, O. Minariková, T. Šikola, *Study of Carbon Structures by AFM and STM*, Nano'07, poster, Brno 2007.
- [XXXI] D. Škoda, M. Minariková, M. Bartošík, L. Lovicar, A. Vetushka, A. Fejfar, V. Matolín, P. Dub, T. Šikola, *Characterization of silver 1-D nanostructures by local probe techniques*, ECOSS'26 poster, Parma (Italia) 2009.

Výzkumné zprávy

- [XXXII] D. Škoda, *Příprava nanostruktur lokální anodickou oxidací a její využití při studiu kvantových efektů*, grant FSI VUT v Brně, 2002.
- [XXXIII] D. Škoda, *Studium samouspořádaných vrstev, nanostruktur vytvořených lokální anodickou oxidací a mechanickým rytím*, grant FSI VUT v Brně, 2003.
- [XXXIV] D. Škoda, J. Čechal, P. Bátor, J. Spousta, T. Šikola, *AFM, XPS and SIMS analysis of CNT*, výzkumná zpráva k projektu OBVTUO2005005-RENATA-Výzkum aplikací technologie nanotrubeček, 2006.
- [XXXV] D. Škoda, J. Spousta, T. Šikola, *AFM analysis of CNT*, výzkumná zpráva k projektu OBVTUO2005005-RENATA-Výzkum aplikací technologie nanotrubeček, 2007.