



**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**  
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



**FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ**  
ÚSTAV MIKROELEKTRONIKY

**FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION**  
DEPARTMENT OF MICROELECTRONICS

# **TECHNIKY PŘÍPRAVY ELEKTROD S NANOSTRUKTUROVANÝM POVRCHEM A JEJICH CHARAKTERIZACE**

**PREPARATION TECHNIQUES AND CHARACTERIZATION OF ELECTRODES WITH  
NANOSTRUCTURED SURFACE**

**DIZERTAČNÍ PRÁCE**  
DOCTORAL THESIS

**AUTOR PRÁCE**  
AUTHOR

**Ing. RADIM HRDÝ**

**VEDOUCÍ PRÁCE**  
SUPERVISOR

**doc. Ing. JAROMÍR HUBÁLEK, Ph.D.**

BRNO 2013



Faculty of Electrical Engineering  
and Communication  
Brno University of Technology  
Purkynova 118, CZ-61200 Brno, Czechia  
<http://www.six.feec.vutbr.cz>

---

Výzkum popsany v této diplomové/disertační práci byl realizován v laboratořích podpořených z projektu SIX; registrační číslo CZ.1.05/2.1.00/03.0072, operační program Výzkum a vývoj pro inovace.





Tato práce vznikla v rámci CEITEC - Středoevropského technologického institutu s pomocí výzkumné infrastruktury financované projektem CZ.1.05/1.1.00/02.0068 z Evropského fondu regionálního rozvoje.



EVROPSKÁ UNIE  
EVROPSKÝ FOND PRO REGIONÁLNÍ ROZVOJ  
INVESTICE DO VAŠÍ BUDOUCNOSTI



## BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

HRDÝ, R.. *Techniky přípravy elektrod s nanostrukturovaným povrchem a jejich charakterizace*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2013. 132 s. Vedoucí dizertační práce doc. Ing. Jaromír Hubálek, Ph.D.

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že svou dizertační práci na téma „*Techniky přípravy elektrod s nanostrukturovaným povrchem a jejich charakterizace*“ jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího dizertační práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

V Brně dne .....

Ing. Radim Hrdý

.....

## PODĚKOVÁNÍ

Poděkování patří mému školiteli doc. Ing. Jaromíru Hubálkovi, Ph.D za odborné vedení mé disertační práce a trpělivost. Ing. Janě Drbohlavové, Ph.D za pomoc během mého studia, stejně jako všem ostatním kolegům z týmu LabSensNano, které jsem měl tu čest potkat. Speciálně Dr. Alexandru Mozalevovi za inspiraci v tvůrčí práci. Dále bych chtěl poděkovat firmě FEI a.s. za pomoc při umožnění analýz nanostruktur a Ing. Haně Kynclové za pomoc a spolupráci při testování elektrod a mé rodině za podporu.

## ABSTRAKT

Nanostruktury fixované na pevném povrchu či koloidní nanočástice dnes pronikají do všech oblastí lidského života, oblast sensoriky a detekce nevyjímaje. Tato disertační práce pojednává o výrobě nanostruktur na povrchu planárních elektrod s využitím uspořádané šablony z oxidu hlinitého jako jedné z mnoha možných technik pro zvětšení aktivního povrchu elektrody, vytvoření unikátních typů povrchů se specifickými vlastnostmi a možnostmi jejich aplikace v oblasti elektrochemické a biochemické detekce.

Jako hlavní technika je zde využita metoda anodické oxidace hliníkové vrstvy a využití její schopnosti transformace do nevodivé nanoporézní membrány. Výroba kvalitní membrány s úzkou distribucí velikostí pórů na různých typech metalických multivrstev je jednou z klíčových experimentálních částí této práce. Je zde řešeno několik problémů spojených s její výrobou v tenkovrstvých systémech především odstranění oxidové bariéry mezi nanoporézní maskou a vodivým substrátem. Další částí práce je použití této masky pro výrobu metalických nanostruktur formou elektrolytického vylučování do nanopórů. Vyrobené nanostruktury v podobě nanodrátů, nanotyčinek nebo nanoteček byly charakterizovány pomocí elektronové rastrovací mikroskopie a energiově disperzní nebo vlnově disperzní rentgenovou spektroskopií.

Pro výrobu nanostrukturovaných elektrod využitelných v detekci biomolekul byl zvolen povrch tvořený zlatými nanostrukturami z důvodu biokompatibility zlata. Tyto elektrody byly dále charakterizovány pomocí elektrochemické impedanční spektroskopie a cyklické voltametrie. Výsledky těchto charakterizací ukázaly významný vliv geometrických parametrů nanostruktur a jejich rozdílné chování vzhledem k holým planárním elektrodám (bez nanostruktur) včetně změn velikosti elektrochemické aktivní plochy. Jako modelové biomolekuly pro studium potenciálního využití vyrobených zlatých nanostruktur v biosenzorice byly zvoleny guanin a glutation.

## KLÍČOVÁ SLOVA

Nanoporézní keramika, nanodráty, nanotyčinky, elektrochemie, elektrochemická impedanční spektroskopie, cyklická voltametrie, mikroelektrody, zlaté nanočástice, biosenzor.

## ABSTRACT

Nowadays, nanostructures fixed on solid substrates and colloidal nanoparticles permeate through all areas of human life, in area of sensors and detection as well. This dissertation thesis deals with the fabrication of nanostructures on the surface of planar electrodes via self-ordered nanoporous template of aluminum trioxide. The nanofabrication, as one of many possible techniques, is used to increase the active surface area of electrodes by creating unique surface types with specific properties. These electrodes are very perspective in the applications, such as biomolecules electrochemical detection and measurement.

The transformation of aluminum layer into non-conductive nanoporous template in the process of anodic oxidation is a fundamental technique employed to obtain the array of nanostructures in this thesis. The fabrication of high quality nanoporous membranes with narrow pore size distribution on various types of metallic multilayers is one of the key experimental parts in this work. Several problems associated with the production of the thin-film systems, including the dissolving the barrier oxide layer, are discussed and solved.

Another part of this work deals with the use of nanoporous membrane as a template for the production of metallic nanostructures via electrochemical metal ions deposition directly into the pores. The obtained nanostructures as nanowires, nanorods or nanodots are characterized by the scanning electron microscopy and energy-dispersive or wavelength X-ray spectroscopy.

The electrode surface, modified by gold nanostructures suitable for the detection of biomolecules, has been chosen for the electrochemical measurements, due to the gold biocompatibility. The nanostructured electrodes were characterized by electrochemical impedance spectroscopy and cyclic voltammetry. The effect of nanostructured surface geometrical parameters, including the size of the electrochemically active area, on the results of electrochemical measurements has been observed and compared to flat gold electrodes. Two model biomolecules, namely guanine and glutathione, have been chosen for the study of potential application of these nanostructures in biosensors.

## KEYWORDS

Nanoporous alumina, nanowires, nanorods, electrochemistry, electrochemical impedance spectroscopy, cyclic voltammetry, microelectrodes, gold nanostructures, biosensor.

# Obsah

<b>1</b>	<b>Úvod</b>	<b>9</b>
<b>2</b>	<b>Dosavadní vývoj</b>	<b>10</b>
2.1	Základní typy nanostruktur pro senzorové aplikace	10
2.1.1	Nanoporézní keramika	13
2.1.2	Odstranění oxidové bariéry	15
2.1.3	Vytváření tenkovrstvé multivrstvy na SiO <sub>2</sub>	17
2.1.4	Kovové nanotečky, nanotyčinky a nanotrubic	18
2.2	Charakterizace nanostrukturovaných povrchů	20
2.2.1	Difúzní děje na mikroelektrodách	20
2.2.2	Impedanční spektroskopie	23
2.2.3	Simulace náhradních obvodů v elektrochemii	26
2.2.4	Cyklická voltametrie	30
2.2.5	Morfologie povrchu a měření pomocí SEM	34
2.2.6	Prvková analýza nanostrukturovaného povrchu	35
<b>3</b>	<b>Cíle práce</b>	<b>37</b>
<b>4</b>	<b>Experimentální část</b>	<b>38</b>
4.1	Set-up pro výrobu nanostrukturovaného povrchu	38
4.2	Materiál	41
4.3	Výroba nanoporézní keramiky	42
4.4	Depozice nanostruktur	44
4.5	Elektrochemické měření	45
4.5.1	Elektrochemická impedanční spektroskopie - základní charakterizace	45
4.5.2	EIS měření guaninu	46
4.5.3	Měření pomocí cyklické voltametrie	46
4.5.4	EIS měření akumulace glutationu na povrchu zlatých nanostruktur	47
4.6	Charakterizace nanostruktur pomocí SEM a EDX	48
<b>5</b>	<b>Výsledky a Diskuze</b>	<b>49</b>
5.1	Nanoporézní keramika	49
5.1.1	Výroba keramiky z hliníkové folie	49
5.1.2	Výroba na SiO <sub>2</sub>	54
5.1.3	Výroba na metalické tenké vrstvě zlato/platina	54
5.1.4	Odstranění oxidové bariéry tenkovrstvém systému	56
5.1.5	Výroba na Ti	62
5.1.6	Výroba na wolframu	65
5.2	Depozice nanostruktur	68
5.2.1	Depozice do nanoporézní membrány	68
5.2.2	Depozice do tenkovrstvé nanoporézní masky na vodivém metalickém substrátu	70
5.2.3	Depozice na TiO <sub>2</sub>	73
5.2.4	Depozice na wolframu a WO <sub>3</sub> nanostrukturách	76
5.2.5	Pulzní depozice	78
5.3	Návrh elektrody a její modifikace	85
5.4	Charakterizace nanostrukturovaných povrchů pomocí elektrochemických metod	85
5.4.1	Stanovení vlivu geometrie nanostruktur na elektrochemická měření	85
5.4.2	Simulace náhradních elektrických obvodů	93
5.4.3	Voltametrická měření a určování aktivní plochy senzoru	100
5.4.4	Detekce guaninu pomocí nanostrukturovaného povrchu	102
5.4.5	Měření glutationu na zlatých nanoelektrodách	104

<b>6</b>	<b>Závěr</b>	<b>108</b>
	<b>Literatura</b>	<b>111</b>
	<b>Seznam použitých zkratk</b>	<b>119</b>
	<b>Příloha A</b>	<b>120</b>
	<b>Příloha B</b>	<b>123</b>
	<b>Seznam vybraných publikací</b>	<b>125</b>
	<b>Curriculum Vitae</b>	<b>129</b>



# 1 ÚVOD

V dnešní době neustálé potřeby výkonných měřících aparatur dochází ke zvýšenému tlaku na vývoj vysoce citlivých senzorů a jejich zavedení do praxe. V oblasti analytické chemie došlo v posledních letech k prudkému rozvoji a zdokonalení měřících technik, které vyžadují stále dokonalejší typy senzitivních převodníků s vysokou přesností, nízkou pořizovací cenou a stabilitou vlastních parametrů. Zvláště pro analýzu biochemických vzorků, kde bývá nutností analyzovat co možná nejmenší objem, se objevuje potřeba miniaturizace senzitivního převodníku do plochy několika milimetrů.

Jednou z cest, jak dosáhnout co nejlepších detekčních vlastností senzorů je využití nanostruktur pro modifikaci detekční plochy. Velmi rozšířenou metodou pro výrobu nanostruktur je litografie. Ta umožňuje vytvářet přesné nanostruktury, ovšem cena za pořízení aparatury a strojové hodiny dosahují značných částek. Pro vytvoření jednoduchých pravidelných nanostruktur ovšem existuje i mnohem levnější metoda, která využívá nanoporézní šablonu. Díky specifickým vlastnostem některých kovů, které lze elektrochemickou cestou přeměnit na porézní oxid, byl u některých z nich objeven jev samouspořádání v podobě nanoporézní hexagonální struktury. Takto vytvořené nanoporézní struktury lze využít jako masky pro elektrodepozici materiálů. Tímto způsobem lze připravit pravidelné pole nanodrátů, nanosloupeků nebo nanotubic z různých typů kovů, jako je např. Ni, Au, Pt či Pd. Tuto metodu lze uplatnit ve stávající tlustovrstvé technologii výroby senzorů, ale stále více proniká i do oblastí tenkovrstvých aplikací. V dnešní době je stále více populární i použití uhlíkových nanotubic pro jejich specifické vlastnosti závislé na jejich atomární struktuře.

Při výrobě senzitivních převodníků a součástek, které obsahují částice o rozměrech několika nanometrů, je potřeba velmi přesně definovat výrobní podmínky pro zachování reprodukovatelnosti. V případě senzitivních převodníků s nanomechanizovaným povrchem se jedná o velmi závažný problém. S každou změnou parametrů povrchu roste rozptyl naměřených odchylek a tím i statistická chyba měření, což v praktickém použití, např. při analýze lékařských vzorků, může mít fatální následky.

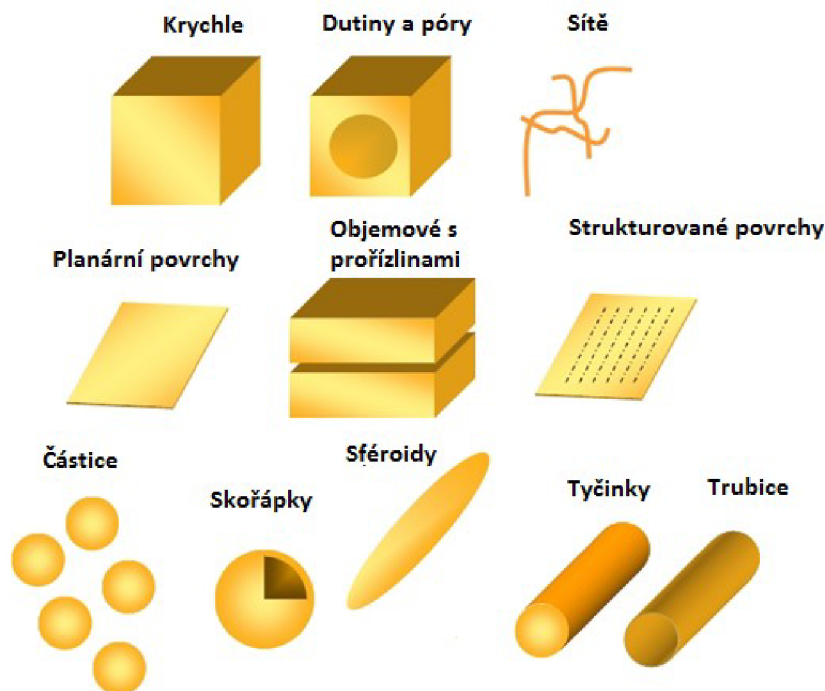
Tato práce se především zabývá výrobou a charakterizací různých typů pravidelně uspořádaných nanostruktur pro elektrochemické senzory a jejich vlivem na detekční schopnosti v elektrochemických měřeních. Klíčovým faktorem je určení parametrů ovlivňujících proces difúze iontů elektrolytu při elektrochemickém vytváření nanotubic a nanosloupeků v nanopórech masky. Tento proces je velmi ovlivněn geometrií masky. Pro charakterizaci detekčních vlastností vyrobených nanostrukturovaných senzorů je použita elektrochemická impedanční spektroskopie metoda a cyklická voltametrie.

## 2 DOSAVADNÍ VÝVOJ

### 2.1 Základní typy nanostruktur pro senzorové aplikace

Využití nanostruktur v senzorice dosahuje v dnešní době nevídaného rozmachu. Jejich využití nacházíme i v jiných oblastech, jako jsou solární články, paměťová média nebo palivové články. Jak již bylo popsáno v mnoha publikacích, použití nanostrukturovaných povrchů může velmi zlepšit detekční schopnosti senzorů, a to především v oblasti detekce iontů těžkých kovů jako například  $Pb^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$  nebo  $Ag^+$  [1; 2], nebo v případě detekcí purinových bází DNA, popř. jejich celých fragmentů [3-6]. Dále jsou využívány především v biosenzorice a lékařství pro schopnost navazovat na sebe specifické protilátky a provádět přesné a selektivní měření.

Použité nanostruktury můžeme rozdělit dle tvarů a rozměrů na několik skupin: tečky, sférické objekty, nanodráty [7; 8], nanotyčinky (nanosloupky), nanoporézní materiály a 3D kompozity, viz Obr. 2.1 [9]. Mezi nejběžněji používané nanostruktury v senzorice patří kvantové tečky. Kvantových teček se využívá pro konstrukci elektrochemických imunosenzorů nebo biosenzorů po určování protilátek, DNA a proteinů, hlavně z důvodu velké senzitivity, jednoduchosti, nízké ceny a schopnosti miniaturizace [10].

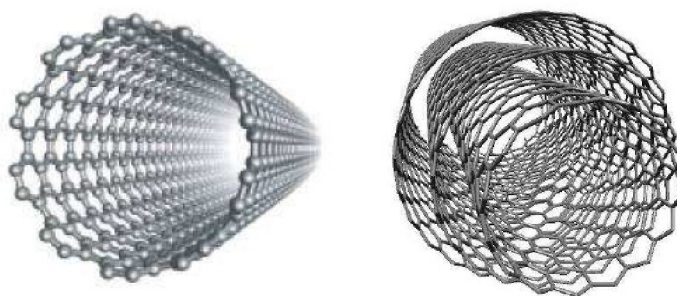


Obr. 2.1 Tvary nanostruktur [11].

Jako další můžeme zmínit magnetické nanočástice používané v lékařství v konstrukcích imuno-elektrochemických senzorů, k navázání specifických proteinů

jako např. streptavidinu a jeho využívání v detekci biomolekul, nebo v konstrukci proteinem modifikovaných magnetických nanočástic pro základní detekci DNA nebo enzymů<sup>[12]</sup>.

Jednou z nejvíce používaných modifikací uhlíku v senzorech jsou uhlíkové nanotrubičky (z angl. carbon nanotubes, CNTs)<sup>[8]</sup>, viz **Obr. 2.2**. Nanotrubičky jsou válcovité uhlíkové molekuly s atraktivními vlastnostmi, díky kterým jsou potenciálně užitečné v extrémně malých elektronických a mechanických aplikacích. Uhlíkové nanotrubičky vykazují unikátní elektrické vlastnosti a neobvyklou pevnost vlivem velmi pevných  $\sigma$ -vazeb v jejich struktuře. Jsou účinnými vodiči tepla a proudu. Využití CNTs spočívá především v jejich rozměrech. Pomocí depozice lze dosáhnout mnohonásobné zvětšení povrchu elektrody. Emise získaná právě z takto upraveného povrchu elektrody má zásadní vliv na hodnotu měřeného proudu<sup>[13-15]</sup>. V současné době rozeznáváme dva základní druhy CNTs a to jednoděnné a vícestěnné. Rozdíl spočívá v počtu stěn, které tvoří samotné tělo trubiček.



**Obr. 2.2** Jednoděnná uhlíková nanotrubička (levá), vícestěnná uhlíková nanotrubička (pravá)<sup>[16]</sup>.

Hodnota Youngova modulu jednoděnných CNTs se pohybuje v hodnotách 1–1,2 TPa. Pevnost v tahu je pak až 150 GPa. V případě vícestěnných CNTs je Youngův modul určen maximální hodnotou pro jednoděnné trubičky plus zvýšení pevnosti díky vzájemné vazbě nanotrubiček (1,1 až 1,3 TPa). Opačný případ však nastává, pokud jsou nanotrubičky soustředěny v trsu. Zde vzájemná interakce vede k velkému poklesu Youngova modulu pro celý svazek. CNTs mohou nést také největší proudovou hustotu ze všech materiálů, a to  $10^9$ – $10^{10}$  A/cm<sup>2</sup>, což je asi tisíckrát více než pro měď. CNTs jsou díky svému velkému poměru mezi délkou a průměrem, vysoké elektrické a tepelné vodivosti, výborným mechanickým vlastnostem a nanometrickým rozměrům slibným materiálem pro mnohé aplikace. V případě sensoriky je nejběžnější použití uhlíkových nanotrubiček v detekci biomolekul<sup>[17; 18]</sup> a plynů<sup>[19]</sup>.

Dalším typem nanostruktur hojně využívaných v sensorice jsou nanodráty. Nanodráty nacházejí uplatnění v širokém okruhu aplikací jako nanoelektronika<sup>[20]</sup> a konstrukce FET tranzistorů, emisních prvků nebo kapacitorů<sup>[4; 21-23]</sup>. V sensorice a

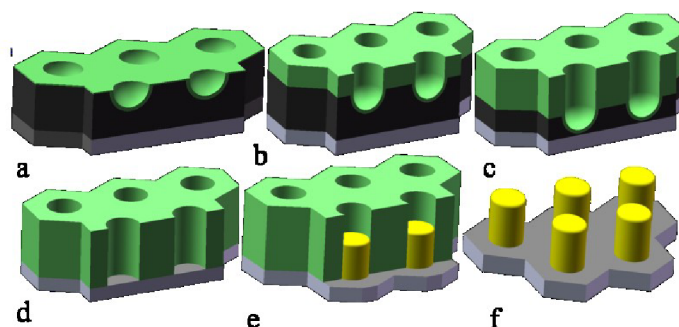
v biosenzorice se nanodráty nacházejí od doby, kdy je *Wang* <sup>[24]</sup> použil pro detekci glukózy. Jejich uplatnění se našlo na poli pH metrů, virových nebo nádorových markerů <sup>[25]</sup>. Byly použity pro studium elektronických vlastností a chování neuronů (*Lieber*) <sup>[26]</sup> nebo zvýšení elektronového transferu v redoxních systémech (*Yeh*) <sup>[27]</sup>. *Wanekaya* <sup>[28]</sup> využil pole samouspořádaných nanodrátů pro navázání DNA na povrch senzoru a výrobu elektrochemického biosenzoru.

Hlavní ideou použití nanočástic v této práci je zvětšení aktivní detekční plochy elektrod, a to především vytvořením samouspořádané struktury nanočástic na povrchu mikroelektrod. Nanostruktury dále mohou sloužit jako nosiče specifických protilátek, enzymů, proteinů, popř. jako základ pro tvorbu samouspořádaných monovrstev (SAM) <sup>[29; 30]</sup>. Vzhledem k velikosti nanodrátů je často diskutován mechanismus zlepšení parametrů detekce. Jako jedno z vysvětlení zvýšení citlivosti senzorů je uváděno, že vzhledem k zmenšujícímu se průměru nanodrátů klesá poměr objemu vůči povrchu nanodrátů stejně tak jako poměr atomů uvnitř a na povrchu. To má velký vliv vůči všem nabitým částicím a biologickým látkám, které se takto podílejí na vodivosti. Pro detailnější popis je nutné použít spíše kvantově mechanické modely vlny jako transport elektronů přes nanodráty, než klasické mechanické modely transportu elektronů. Je nutné vzít v úvahu nejen průměr nanodrátů, ale i použitý materiál v závislosti na Fermiho vlnové délce <sup>[31; 32]</sup>. Na základě těchto předpokladů zvýšené vodivosti nanodrátů *Elfstrom* <sup>[33]</sup> prokázal závislost velikosti povrchového náboje na citlivosti křemíkových nanovláken. Jeho experimenty a simulace potvrzují, že nanodráty vykazují velké změny ve vodivosti při působení kyselých roztoků. Naopak větší struktury se silnějším průměrem nevykazovaly žádnou změnu.

Samouspořádaný povrch lze vyrobit několika metodami: chemickou syntézou sférických nanočástic, fyzikální (z angl. Physical Vapour Deposition, PVD) nebo chemickou depozicí (z angl. Chemical Vapour Deposition, CVD) nanotyčinek či elektrochemickou depozicí nanostruktur do nanoporézní masky. Schéma výroby nanostruktur posledně zmíněnou metodou je zobrazeno na **Obr. 2.3**. Princip metody spočívá ve vytvoření nanoporézní nevodivé membrány, v případě této práce z oxidu hlinitého na povrchu substrátu pomocí anodické oxidace hliníkové vrstvy. Ta je pak použita jako maska pro elektrochemické vylučování vodivých materiálů, zejména kovů nebo vodivých polymerů do jednotlivých pórů. Po odstranění masky získáme dle parametrů depozice pole nanoteček, nanotyčinek nebo nanodrátů. Tato metoda výroby nanostruktur přes nanoporézní masku bývá označována jako bottom-up.

Metoda bottom-up začala být hodně využívána především pro svou principiální jednoduchost a jako levná a časově rychlá alternativa k litografickým či epitaxním metodám pro výrobu nanomechanizovaného povrchu na relativně velkých plochách. Další výhodou této metody je schopnost výroby nanotyčinek a nanodrátů o rozměrech

pod 10 nm. Dále je možné touto metodou vytvořit nanodráty nebo nanotečky z polovodivých nebo nevodivých oxidů jako  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{NbO}_5$  či  $\text{TaO}_5$ . V tomto případě je anodizována nejen hliníková vrstva, ale následně i podkladová vrstva z vybraného kovu. Ten ve formě výše zmíněného oxidu prorůstá do vytvořené masky opět ve formě nanotyčinek či nanoteček. Takto připravené struktury nacházejí perspektivní uplatnění v oblastech superkondenzátorů, senzorů plynů, spektrofotometrických senzorů, v detekci biomateriálů, jako katalytické povrchy nebo hydrofobních povrchy<sup>[34; 35]</sup>.



**Obr. 2.3** Schématický diagram růstu nanoporézního oxidu hlinitého: a) růst začíná na tenkovrstvé elektrodě, póry se spontánně tvarují do hexagonální struktury; b) hliníková vrstva je spotřebovávána při nárůstu pórů až do bodu c), kdy se oxidová bariéra na rozhraní hliník/oxid hliníku na spodní straně vrstvy hliníku dotkne kovové elektrody; d) následně je aplikováno klesající napětí, při kterém dojde k odstranění oxidové bariéry a spotřebování zbytku hliníkové vrstvy; e) poté je možná elektrodepozice kovů do vzniklých nanopórů a f) nakonec odstranění nanoporézní struktury pro odhalení nanotyčinek.

### 2.1.1 Nanoporézní keramika

Mezi základní materiál pro výrobu nanodrátů a nanotyčinek řadíme nevodivou nanoporézní keramiku. V současné době nacházíme několik typů materiálů, které jsou využívány pro své schopnosti specificky modifikovat povrch senzorů. Mezi nejčastěji využívané patří porézní  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nebo  $\text{TiO}_2$ <sup>[36]</sup>.

Hliník i titan mají zvláštní schopnost, která byla objevena v roce 1970 skupinou Wood, Sullivan a kol.<sup>[37]</sup>, kdy při řízené anodické oxidaci, dále jen anodizaci, dochází k vytváření nanoporézní struktury. V průběhu 90. let byl proces výroby zdokonalován. Velký podíl na výzkumu nanoporézní keramiky má tým japonských vědců H. Madsudy a K. Fukudy, kteří vyvinuli metodu výroby porézní keramiky zvanou „two-steps“, neboli výrobu ve dvou krocích, jenž výrazně přispěla ke zkvalitnění výsledných struktur<sup>[38]</sup>.

Nanoporézní keramika našla od doby svého vzniku široké uplatnění v různých oblastech elektroniky jako součást mikroelektronických, magnetických a optických přístrojů. Jejím nejčastějším využitím je součást ochrany povrchu hliníkových prvků, dále je používána jako vhodné dielektrikum s dobrými elektro-izolačními vlastnostmi.

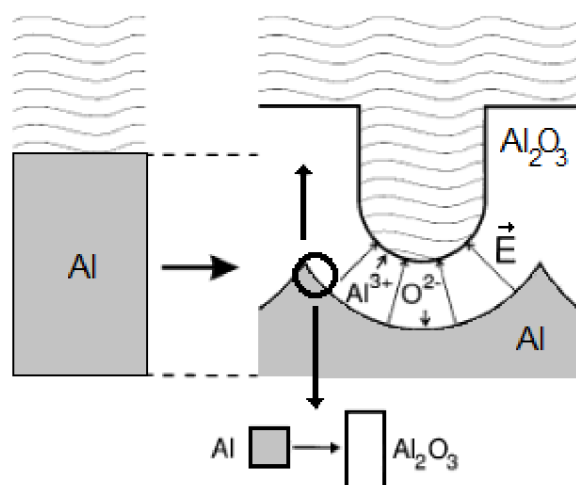
U určitých druhů nanoporézní keramiky byla dosažena odolnost proti průrazu elektrickým proudem až  $3600 \text{ V/cm}^2$ <sup>[39]</sup>, při velikosti oxidované vrstvy  $25 \text{ }\mu\text{m}$ . Největší uplatnění našla jako materiál masky pro elektrodepozici při modifikaci povrchu senzorů pro elektrochemické aplikace.

Výroba porézního  $\text{Al}_2\text{O}_3$  probíhá ve vodném roztoku kyselin o nízkých koncentracích, dané teplotě a za působení anodického napětí viz **Tabulka 1**. Řídicím dějem při anodizaci je difúze iontů kovu nebo kyslíku přes rostoucí vrstvu oxidu vlivem elektrického pole vznikajícího v této vrstvě přiložením vnějšího napětí. Rychlost růstu vrstvy oxidu při anodizaci závisí exponenciálně na intenzitě elektrického napětí<sup>[40; 41]</sup>.

**Tabulka 1:** Nejběžnější výrobní parametry pro porézní  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o různých velikostech<sup>[39; 41; 42]</sup>.

Kyselina	Koncentrace	Průměr pórů [nm]	Velikost buněk [nm]	Anodizační napětí [V]
$(\text{COOH})_2$	0,3 M	30–90	50–150	30–80
$\text{H}_2\text{SO}_4$	10 wt%	5–30	30–90	5–25
$\text{H}_3\text{PO}_4$	10 wt%	80–300	100–700	80–250

Při dodržení určitých specifických podmínek dochází u anodizace hliníkové vrstvy k samovolnému růstu pórovité struktury. Póry začínají růst kolmo k povrchu a začíná se vytvářet rozhraní kov/oxid a oxid/roztok. Ionty  $\text{O}^{2-}/\text{OH}^-$  migrují z elektrolytu skrz oxidovou bariéru,  $\text{Al}^{3+}$  ionty drifují současně skrz bariéru do roztoku a způsobují růst oxidu, viz **Obr. 2.4**. Za ideálních podmínek jsou všechny hliníkové kationty spotřebovány v reakci s kyslíkovými anionty za tvorby  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Nárůst oxidové bariéry je o něco menší než dvojnásobek původního objemu hliníku a je závislý na roztoku elektrolytu a přiloženém napětí.



**Obr. 2.4** Schéma růstu oxidové vrstvy v jednotlivém póru<sup>[41]</sup>.

Pro senzorové aplikace se vyrábí porézní maska dvěma způsoby. Prvním je výroba několik desítek mikrometrů silné membrány z vysoce čisté hliníkové fólie (tloušťka 250  $\mu\text{m}$ ), nebo za druhé přímou anodizací tenké Al vrstvy deponované na substrátu. Obě tyto varianty přinášejí několik problémů. Při použití folie je nejprve nutné provést elektrochemické leštění povrchu a žihání pro rekrystalizaci a zvýšení homogenity. Bylo prokázáno, že úroveň drsnosti povrchu folie má přímý vliv na pravidelnou uspořádanost pórů.

### 2.1.2 Odstranění oxidové bariéry

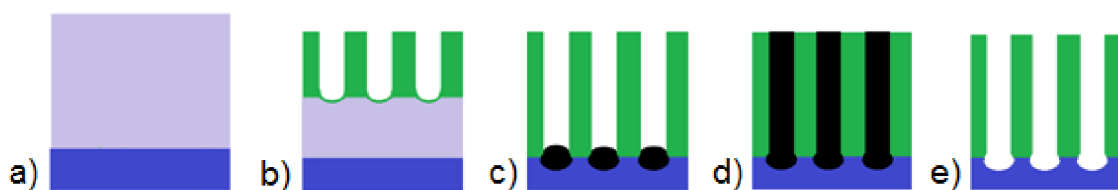
Jedním z hlavních problémů a překážkou při aplikaci techniky anodické oxidace hliníku pro použití jako masky pro depozice nanodrátů nebo nanotyčinek je přítomnost tenké oxidové bariéry na dně nanoporézní masky.

Při aplikaci rozšířené metody two-steps, kdy s rostoucí délkou pórů roste pravidelnost hexagonální struktury, lze vyrobit vysoce uspořádanou masku. Takto vytvořenou masku je potřeba ještě separovat od zbytkového hliníku a provést rozpouštění oxidové bariéry na spodní straně membrány. Separaci lze provést v nasyceném roztoku  $\text{HgCl}_2$  nebo v roztoku 0,15 M  $\text{CuCl}_2$  v 10%  $\text{HCl}$  <sup>[43]</sup>, nebo použít metodu separace bez nutnosti rozpouštění zbytkový Al obrácením polarity anodického napětí <sup>[44]</sup>. Tuto metodu lze použít pro opakovanou výrobu membrány. Rozpouštění oxidové bariéry lze provést v 5%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Jelikož oxidová bariéra je tenčí než stěny mezi póry, dojde pouze k částečnému rozšíření průměrů pórů. Další možností je použití tzv. reanodizace, tj. aplikace reverzního potenciálu a tím delaminace vzniklé masky od zbytkového hliníku. V případě potřeby vzniku průchozí struktury přímo na hliníkovém základu byla popsána metoda ztenčování oxidové bariéry postupným snižováním potenciálu v průběhu anodizace. Tím bylo možné oxidovou bariéru postupně ztenčit až na tloušťku několika nanometrů a aplikací reverzního potenciálu rozpustit bariéru bez separace z původní hliníkové vrstvy. Naproti tomu při použití přímo deponované tenké Al vrstvy odpadá nutnost manipulace s membránou, ale kvalita a tvar struktury jsou silně závislé na homogenitě materiálu, která je zase závislá na technice nanášení.

Pro depozici tenké hliníkové struktury existuje několik PVD metod: magnetronové napařování, termální napařování a iontové napařování a dále metody CVD, které se pro tento účel užívají velmi výjimečně. Je dále nutné brát v úvahu vliv adheze mezi hliníkovou vrstvou a podkladovým substrátem. U tenkovrstvého systému vzniká hlavní problém, a to jakým způsobem odstranit oxidovou bariéru vzniklou na dně jednotlivých nanopórů. To především, má-li být porézní maska použita jako šablona pro elektrochemickou depozici metalických vodivých, popř. polovodivých materiálů. Mnoho předešlých publikací se zabývá řešením tohoto problému. Bohužel většina z nich používá techniky mokrého leptání, kdy je vyrobená membrána vystavena působení

vybraného leptadla, ve většině případů se jedná 5%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , méně často  $\text{NaOH}$ . Tato metoda způsobuje nežádoucí rozšíření pórů, v případě větší tloušťky masky až plošné odleptání části vrstvy <sup>[45]</sup>. Dále má metoda omezené uplatnění vzhledem k tloušťce nanoporézní keramiky. Metoda bývá často uváděna v případech výroby tenké nanoporézní masky na nevodivých substrátech.

Dalším způsobem pro odstranění bariéry je použití tenké intermetalické vrstvy z vybraných oxidů jako  $\text{Ti}$ ,  $\text{Ta}$ ,  $\text{W}$  a  $\text{Nb}$  mezi substrátem a hliníkovou vrstvou. Tyto kovy mohou být rovněž anodicky oxidovány a současně mají zvýšenou iontovou vodivost oproti hliníku <sup>[34; 35; 46]</sup>. Proto jsou schopny při procesu anodizace prorůstat vzniklou oxidovou bariérou při jejím kontaktu s metalickou vrstvou z daného kovu. V okamžiku, kdy je spotřebován veškerý hliník, začne být anodizována intermetalická vrstva za vzniku oxidů kovů  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$  nebo  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  <sup>[47; 48]</sup> ve formě malých nanoteček, později nanotyčinek. Tyto nanostruktury začnou dle nastavených anodizačních podmínek (při potenciálu až 1000 V) růst v nanoporézní keramice směrem vzhůru, viz **Obr. 2.5**. Takto připravené oxidy ve formě nanoteček mohou samy o sobě sloužit jako základ pro depozici metalických struktur, což bude dále diskutováno v praktické části.



**Obr. 2.5** Schéma růstu porézní struktury na vrstvě vybraných kovů IV-VIB skupiny periodické soustavy prvků, na které je deponovaná tenká Al vrstva a) Zahájení anodizace a zformování nanoporézní masky b) Kontakt oxidové bariéry s povrchem kovu a zahájení formování jeho oxidových struktur c) Pokračování anodizace a růst oxidových nanosloupek skrz nanoporézní masku d) Selektivní odleptání oxidů e).

V případě potřeby vytvoření přímého kontaktu s metalickým podkladem je potřeba tyto nevodivé, popř. polovodivé oxidové struktury selektivně odstranit z nanopórů a to bez poškození nebo naleptání masky. Naneštěstí technologie odstraňování  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$  a  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  oxidů v nanoporézním hliníku není příliš podrobně studována. Problémem je velmi vysoká stabilita těchto oxidů ve vodných roztocích. Postupy pro selektivní odstranění  $\text{TiO}_2$  pomocí roztoku  $\text{NH}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ , tzv. Standard Clean Solution SC1, byly nastíněny pouze v jedné publikaci s nedostatečně uspokojivými výsledky <sup>[49]</sup>. Selektivní leptání  $\text{WO}_3$  pomocí fosfátového pufru s pH 7,0 je v dnešní době rozšířená metoda s reprodukovatelnými výsledky. Leptání ostatních oxidů selektivně v porézní masce nebylo ve vědecké literatuře publikováno.



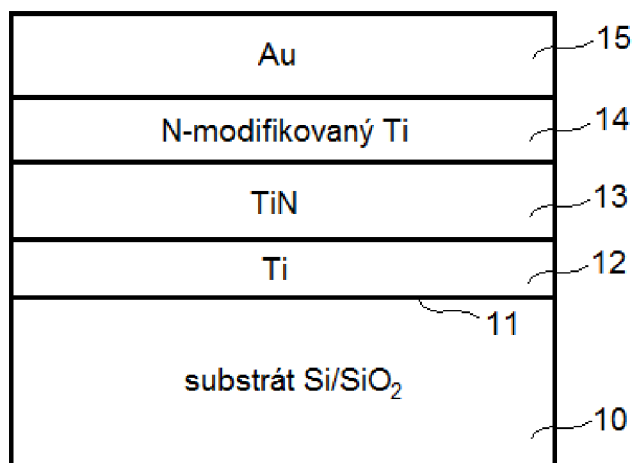
Dalším problémem techniky selektivního leptání oxidů je riziko delaminace nanoporézní keramiky v důsledku zmenšení fyzického kontaktu na rozhraní maska/kov. Vznikem oxidových struktur může dojít až ke ztrátě tohoto rozhraní s efektem nežádoucího odstranění masky jako takové.

Jedním z cílů této dizertační práce je nalezení a popis jednoduché techniky přípravy nanoporézní masky v tenkovrstvém systému s dobrou adhezí s podkladovou vrstvou. Perspektivní možností je využití výše zmíněných technik výroby a jejich kombinace pro vytvoření tenkovrstvé masky na křemíkovém substrátu a odstranění bariéry *in situ* tak, aby byla použitelná pro další výrobu vodivých nanostruktur pomocí elektrochemické depozice.

### 2.1.3 Vytváření tenkovrstvé multivrstvy na SiO<sub>2</sub>

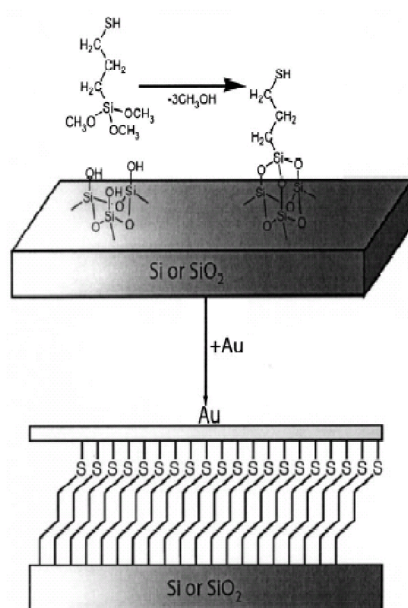
Sekundárním problémem při výrobě tenkovrstvých systémů vhodných pro aplikace elektrochemické výroby nanostrukturovaných povrchů pomocí nevodivé masky je špatná adheze vrstev kovů. Například u tenkých zlatých vrstev na SiO<sub>2</sub> dochází k problémům s adhezí zejména při jejich dalším zpracování. Řešením tohoto problému je vytvoření adhezivní vrstvy mezi zlatem a SiO<sub>2</sub> <sup>[50]</sup>. Jedním z nejčastěji používaných materiálů je naprášený titan o síle vrstvy 5–20 nm. Nevýhodou titanu je jeho nestabilita při vyšších teplotách okolo 200 °C a dále difúze titanových iontů do zlaté vrstvy. Difúze Ti je mnohem vyšší do Au než naopak – jedná se o tzv. Kirkendallův efekt. Při teplotách nad 300 °C za přítomnosti kyslíku dochází ještě ke vzniku TiO<sub>2</sub>, při teplotách okolo 630 °C pak na rozhraní SiO<sub>2</sub>/Ti a na povrchu Au vrstvy dojde k prodifundování Ti skrz zlatou vrstvu. Pro zabránění difúze Ti do Au vrstvy se proto vytváří na jejich rozhraní tenká 10nm vrstva TiN, viz **Obr. 2.6**.

Depozice TiN vrstvy probíhá po očištění waferu s SiO<sub>2</sub> vrstvou (10) v agresivním roztoku, tzv. piranha (směs kyseliny sírové a peroxidu vodíku), a těsně před depozicí pak v plazmě. V argonem řízeném vakuu je poté naprášena 10 nm vrstva Ti (12). Poté je do komory připouštěn dusík (o tlaku  $2,5 \cdot 10^{-4}$  Torr) a pokračuje naprašování vrstvy TiN (13). Tloušťka deponované vrstvy je 100 nm. Následně je množství dusíku redukováno na  $1,6 \cdot 10^{-4}$  Torr a dokončena depozice vrstvy Ti s příměsí dusíku (14). Tato vrstva nemá funkci jako difúzní bariéra, ale jako adhezivní vrstva s lepšími parametry pro depozici zlata. Vrstva má tloušťku 10–40 nm <sup>[51]</sup>.



**Obr. 2.6** Schéma tenkovrstvé struktury s antidifúzní a adhezní vrstvou<sup>[51]</sup>.

Dalším materiálem pro zlepšení adheze může být chrom se stejnou tloušťkou vrstvy, kterou má Ti, ale také stejnou nevýhodu difúze do Au<sup>[52]</sup>, a nebo monomolekulární organický merkaptopropyltrimethoxisilan (MPST)<sup>[53]</sup>. MPST se vyrábí organickým čištěním v ultrazvukové lázni a následně silanizací ve skleněné vakuové žíhací komoře. Po vložení waferu je komora naplněna dusíkem. Poté je do komory vstříknuto MPTS a silanizace proběhne při 210 °C za 2 hodiny, viz **Obr. 2.7**.



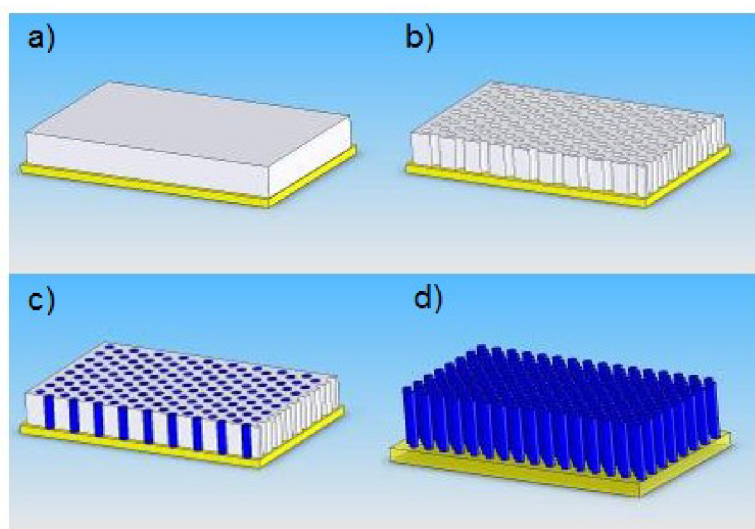
**Obr. 2.7** Reakční schéma imobilizace MPTS na Si waferu a následná depozice Au<sup>[53]</sup>.

#### 2.1.4 Kovové nanotečky, nanotyčinky a nanotrubicice

Vytváření pravidelně upořádané kovové nanostruktury na povrchu senzoru je v dnešní době předmětem výzkumu mnoha vědeckých skupin. V zájmu je celé spektrum kovů pro jejich specifické vlastnosti, jako Pd, Ni, Ag, Cu, Au, Sn, Pd Fe atd.<sup>[54; 55]</sup>. Pro

vytvoření pravidelně uspořádané struktury se dnes převážně používá metoda elektrodepozice z vodných roztoků přes nanoporézní masku. Tato metoda je velmi levná a lze s ní dosáhnout velmi dobrých výsledků, kdy se vyrábí nanočástice o rozměrech několika desítek nanometrů až desítky mikrometrů.

Výroba nanočástic probíhá vložením vodivého substrátu s nevodivou porézní maskou do elektrolytu, kde reprezentuje katodu. Po přivedení konstantního proudu mezi obě elektrody začnou být kovové ionty přitahovány skrze otevřené nanopóry ke katodě, kde se zahájí jejich vylučování na vodivém povrchu za vzniku nanotyčinek, resp. nanotrubic, viz **Obr. 2.8**. Po dokončení depozice je porézní maska rozpuštěna nejčastěji v NaOH <sup>[54; 56]</sup>.



**Obr. 2.8** Schéma vytváření pravidelných struktur z nanotyčinek. Z homogenní Al vrstvy (a) je procesem anodizace vytvořena oxidová porézní keramika (b). Do vzniklých pórů je deponován požadovaný kov/polymer (c). Rozpuštění oxidové membrány a vznik tyčinkovité struktury (d).

Velikost vzniklé struktury je ovlivněna geometrií porézní masky. Jedná se především o průměr nanočástic a jejich vzájemnou vzdálenost, která je daná poměrem velikosti jednotlivé buňky k velikosti vlastního póru, tzv. porozita masky <sup>[57; 58]</sup>:

$$P = \frac{2\pi}{\sqrt{3}} \cdot \left( \frac{d}{2D} \right)^2, \quad (1)$$

kde  $D$  je vzdálenost jednotlivých pórů od sebe a  $d$  je průměr póru.

Délka vytvořené nanostruktury je přímo úměrná velikosti proudové hustoty a času elektrodepozice. Množství deponovaného materiálu vychází z Faradayova zákona:

$$m = \frac{QM}{zF}, \quad (2)$$

kde  $m$  je hmotnost látky vyloučené,  $Q$  je celkový náboj prošlý skrz elektrolyt,  $Z$  je valenční číslo iontů v roztoku,  $F$  je Faradayova konstanta a  $M$  je molární hmotnost elektrolytu. Celkovou hodnotu náboje  $Q$  prošlého elektrolytem lze vyjádřit integrací průchozího proudu  $I$  podle času  $t$ :

$$Q = \int_0^t I(t) dt . \quad (3)$$

Růst kovových nanostruktur je dále ovlivněn teplotou a koncentrací roztoku, elektrickým potenciálem a pH roztoku. Růst krystalické struktury v kovových nanočásticích je také ovlivněn krystalickou strukturou substrátu, jeho mřížkovou orientací, volnou povrchovou energií, adhezní energií a pohybem částic [59]. Depoziční proud ke katodě je definován podle Faradayova zákona:

$$I = -nFAD \frac{c^0}{X_D} , \quad (4)$$

kde  $F$  je Faradayova konstanta,  $A$  je plocha elektrody,  $D$  je difúzní konstanta,  $c^0$  je koncentrace roztoku a  $X_D$  je difúzní délka. Protože v pórech dochází pouze k lineární a sférické difúzi, je difúzní délka určena délkou pórů [60].

## 2.2 Charakterizace nanostrukturovaných povrchů

### 2.2.1 Difúzní děje na mikroelektrodách

Pro bližší pochopení způsobu formování nanostruktur uvnitř nanoporézní keramiky a dále chování nanostruktur v rámci elektrochemických měření je potřeba popsat difúzní děje na elektrodách. Difúze je definována jako pohyb částic z prostoru s vyšší koncentrací do prostoru s koncentrací nižší. Tento proces se děje při transportu látky v elektrolytu a je definován prvním Fickovým zákonem, kde hustota difúzního toku v daném místě a v daném okamžiku je přímo úměrná gradientu koncentrace látkového množství rozpuštěné látky. Tento proces je časově nezávislý. Vzniká na základě koncentračního gradientu v blízkosti elektrody, kde se ionty pohybují oběma směry za účelem vytvoření potenciálové rovnováhy:

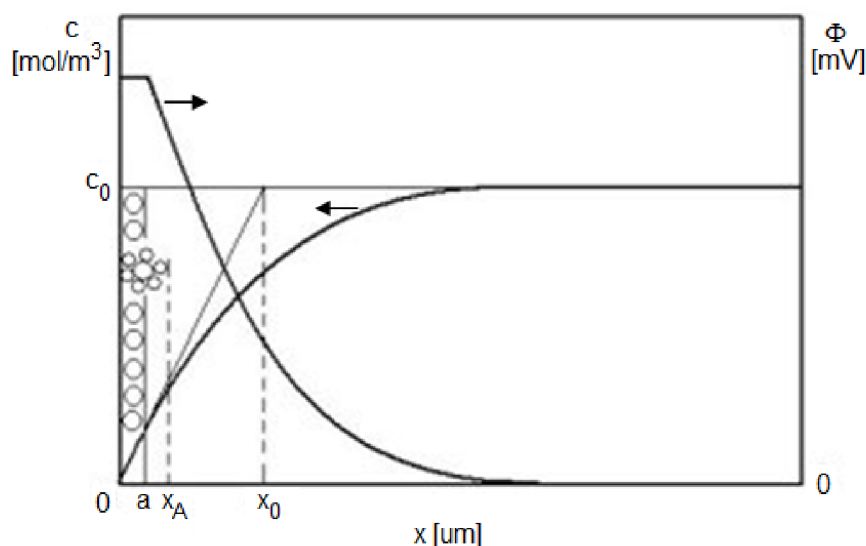
$$J = -D \frac{\partial \phi}{\partial x} , \quad (5)$$

kde  $J$  je hustota difúzního toku v prostoru  $[mol.m^{-2}.s]$ ,  $D$  je difúzní koeficient  $[m^2.s^{-1}]$ ,  $\phi$  je koncentrace v prostoru  $[mol.m^{-3}]$  a  $x$  vzdálenost  $[m]$ .

Druhý Fickův zákon říká, že rychlost změny koncentrace v daném místě způsobená difúzí je úměrná změně gradientu koncentrace v tomto místě a popisuje časovou

závislost koncentrace látky. Časová změna koncentrace ve zvolené vrstvě je tedy úměrná změně gradientu koncentrace v této vrstvě, viz **Obr. 2.9**. Druhý Fickův zákon umožňuje určit rozložení koncentrace v závislosti na čase  $t$  a na vzdálenosti  $x$  od dané vztažné roviny:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} \quad (6)$$



**Obr. 2.9** Závislost potenciálu na koncentraci iontů v blízkosti elektrody, iontové atmosféry  $X_A$  definující potenciál v blízkosti atmosféry a koncentračním profilem stanovujícím tloušťku difúzní vrstvy  $X_D$  [62].

Jestliže se geometrické rozměry měřicích elektrod stávají stále menší, dochází u nich k rozdílnému chování oproti makroelektrodám. Při elektrodepozici nanočástic přes nanoporézní masku je proces difúze vzhledem k poměru délka/průměr pórů hlavním činitelem transportu částic. Průvodním jevem elektrochemického vylučování do nanopórů je zvýšený odporový úbytek napětí způsobený zvýšením odporu, který je dán množstvím a koncentrací elektrolytu v pórech, zvýšením proudu díky zesílenému transportu částic na rozhraní elektrody a změnami v rozložení proudové hustoty. Na rozdíl od toku částic směrem k makroelektrodám, který je stejnoměrný po celé ploše s minimální změnou koncentrace se vzdáleností od elektrody, má okrajový jev porézní masky značný vliv na nehomogenitu toku částic směrem k elektrodě, která roste spolu se snižující se vzdáleností mezi okrajem póru a rostoucí nanoelektrodou uvnitř póru. Na povrchu nanopóru se vytvoří kvazisférická difúzní vrstva, která leží na lineární difúzní vrstvě. Na rozdíl od depozice na planární elektrodu je depozice na nanoelektrodu, tedy do jednoho nanopóru, závislá na čase. Ustáleného stavu difúzního toku na planární elektrodě dosáhneme vždy za dostatečně dlouhou dobu, ne však na nanoelektrodách,

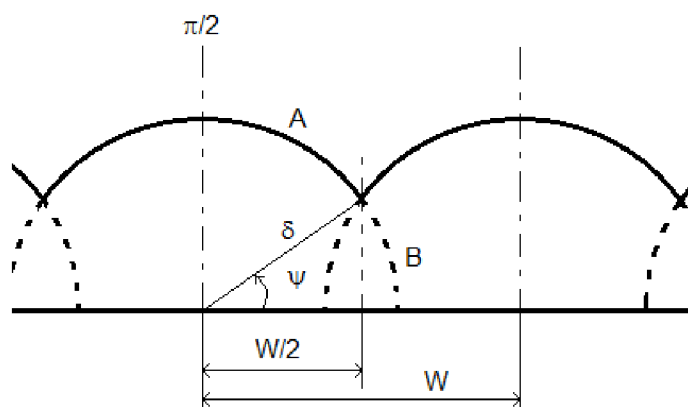
kteří rostou v nanopórech, jenž mají v porovnání s průměrem (řádově v desítkách nm) nekonečnou délku (v řádech až stovek  $\mu\text{m}$ ) <sup>[61]</sup>.

Velikost difúzní vrstvy lze vyjádřit rovnicí:

$$\delta = \frac{zFADc}{I}, \quad (7)$$

kde  $z$  je počet vyměněných elektronů,  $F$  je Faradayova konstanta,  $A$  je plocha mikroelektrody,  $D$  je difúzní koeficient látky,  $c$  je koncentrace látky v roztoku a  $I$  je difúzní proud.

Dalším velmi důležitým parametrem, který se týká jak problémů s elektrodepozicí, tak i pozdějších měření, je vzdálenost mezi póry, resp. elektrodami. Za předpokladu, že vzdálenost mezi elektrodami je větší než dvojnásobek poloměru difúzních vrstev se každá elektroda chová jako samostatná a nedochází k vzájemnému ovlivnění toku částic. Výslednou proudovou hustotu lze počítat jako sumu jednotlivých hodnot proudu na průměr póru. V případě částečného překryvu difúzních vrstev, viz **Obr. 2.10**, kdy poloměr difúzní vrstvy  $\delta$  je větší než polovina vzdálenosti mezi póry  $W$ , je výsledná proudová hodnota proudu menší než suma v prvním případě. V případě, kdy dojde k úplnému překryvu difúzních vrstev, tedy kdy  $W \ll \delta$ , se pole elektrod začne chovat jako elektroda s homogenní plochou o ploše celého elektrodového pole. Tento jev se nazývá faktor překrytí a je definován jako derivace míry překrytí na celkové sumě jednotlivých proudů nezávislých elektrod. Hodnota faktoru překrytí závisí na geometrii porézni masky, resp. elektrodové měřicí struktury a době elektrochemického procesu na elektrodě. Faktor překrytí ovlivňuje jednak výpočet parametrů pro elektrodepozici (dobu depozice a velikost proudové hustoty), dále při měření zvyšuje poměr signálu k šumu, který je přímo úměrný míře překrytí <sup>[60]</sup>.



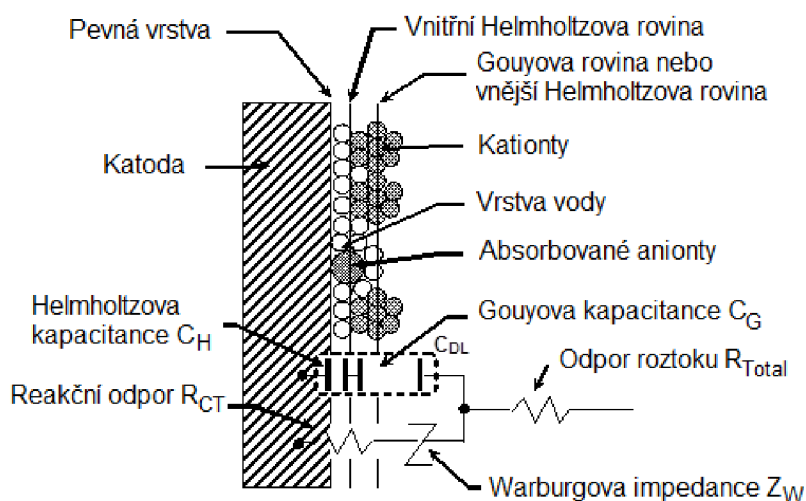
**Obr. 2.10** Model překrytí difúzních vrstev v příčném řezu <sup>[62]</sup>.

Zkoumání elektrochemických procesů probíhajících při výrobě nanomechanizovaných elektrod je důležitým aspektem, kterým se tato dizertační práce zabývá. Jednou z mnoha nezodpovězených otázek je popis difúzních procesů uvnitř nanopórů během elektrodepozice kovových nanostruktur. Je prokázáno, že na vznik nanotyčinek nebo nanotrubic má vliv pH elektrolytu a především geometrie pórů [63].

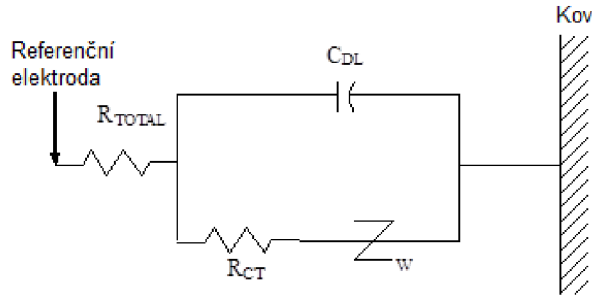
## 2.2.2 Impedanční spektroskopie

Pro charakterizaci základních detekčních vlastností senzorů s nanomechanizovaným povrchem je metoda měření impedance roztoků velmi užitečná. Pomocí referenčních roztoků můžeme definovat minimální hodnoty koncentrace rozpuštěné látky, také je možné definovat některé geometrické vlastnosti vytvořené porézní nanostruktury jako tloušťku vrstvy nebo rozpuštění oxidové bariéry. Základní typy měření probíhají v dvoj-, tří a některých případech i čtyř-elektrodovém systému, které tvoří pracovní elektroda, pomocná, nejčastěji platinová, a referenční (argentchloridová, kalomelová) elektroda za střídavého potenciálu (řádově desítky mV) při daném frekvenčním rozsahu (obvykle mHz–MHz) [64; 65].

Pro měření impedance je potřeba vyjít ze základních dějů, které vznikají vlivem vložení elektrody do roztoku, kdy dochází vlivem rozdílného potenciálu materiálu k vytvoření elektrické dvojvrstvy na rozhraní elektrolyt/elektroda. Hodnota impedance je definovaná jako komplexní číslo, které je složeno z několika částí: impedance samotného roztoku, impedance dvojvrstvy, Warburgovy impedance a kapacity dvojvrstvy. Kapacita dvojvrstvy je složena z paralelní Helmholtzovy a Gouyovy kapacity, jež jsou dané iontovou strukturou dvojvrstvy, viz Obr. 2.11. To lze vyjádřit i pomocí náhradního elektrického odvodu tzv. Randlesovým modelem, popisujícím základní chování na rozhraní elektroda-elektrolyt, složeným z výše uvedených prvků, viz Obr. 2.12. [66; 67].



Obr. 2.11 Model dvojvrstvy na rozhraní elektroda/elektrolyt [68].



**Obr. 2.12** Randelův náhradní elektrický model rozhraní elektroda/elektrolyt <sup>[66]</sup>.

Při nízkých kmitočtech dosahuje hodnota impedance rozhraní vysokých hodnoty, která při zvyšování frekvence signálu postupně klesá. To je dáno především kapacitou dvojrstvy  $C_{DL}$  a Faradayovou impedancí, která obsahuje odpor přenosu náboje neboli reakční odpor  $R_{CT}$  a Warburgovu impedanci  $Z_W$ . Na vysokých kmitočtech se měřená impedance blíží odporu roztoku. To je dáno potlačením vlivu impedancí dvojrstvy. Celková hodnota impedance v komplexním tvaru je dána vztahem:

$$Z_f(j\omega) = R_{TOTAL} + \frac{1}{(R_{CT} + Z_W)^{-1} + j\omega C_{DL}}, \quad (8)$$

kde pro nízké frekvence je definováno takto:

$$Z_{Re}(\omega \rightarrow 0) = R_{TOTAL} + R_{CT} + \sigma\sqrt{\omega^{-1}}, \quad (9)$$

$$Z_{Im}(\omega \rightarrow 0) = -2\sigma^2 C_{DL} - \sigma\sqrt{\omega^{-1}} \quad (10)$$

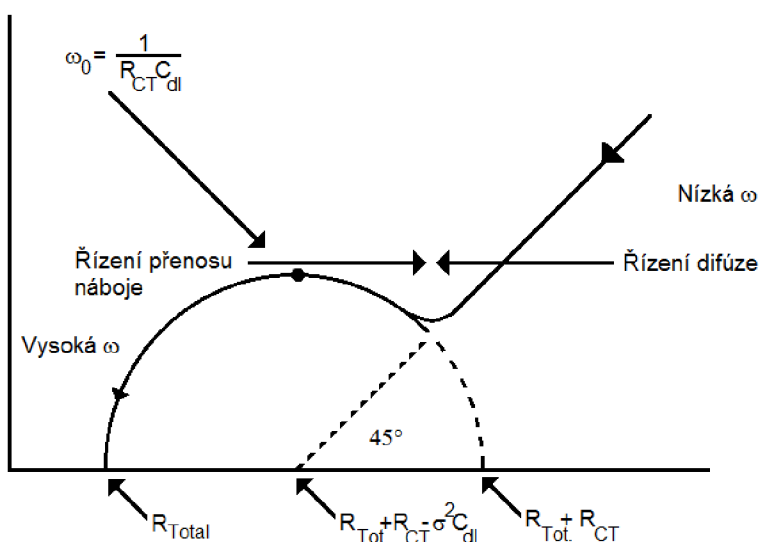
a pro vysoké kmitočty:

$$Z_{Re}(\omega \rightarrow \infty) = R_{TOTAL} + \frac{R_{CT}}{1 + \omega^2 C_{DL} R_{CT}^2}, \quad (11)$$

$$Z_{Im}(\omega \rightarrow \infty) = \frac{\omega C_{DL} R_{CT}^2}{1 + \omega^2 C_{DL}^2 R_{CT}^2}. \quad (12)$$

Jak je patrné z diagramu na **Obr. 2.13**, na nízkých kmitočtech, které jsou reprezentovány přímkou se sklonem  $45^\circ$ , je řídicí složkou difúze Warburgova impedance, která je dána konečnou rychlostí iontů. Na vysokých kmitočtech (cylindrická část impedance) je Warburgova impedance malá a hlavní vliv má odpor přenosu náboje a kapacita dvojrstvy, které brání výměně elektronů mezi elektrodou a ionty v roztoku <sup>[65; 69; 70]</sup>.





Obr. 2.13 Nyquistův diagram rozložení impedance v komplexní rovině <sup>[69]</sup>.

Výhodou malých mikroelektrod oproti makroelektrodám je jejich ustálený difúzní tok, malá kapacita elektrodové dvojvrstvy a proud měřitelný i v dvouelektrodovém zapojení <sup>[62]</sup>. Hlavní nevýhodou je nízká hodnota proudu a z ní vyplývající těžkosti při měření. Jedno z mnoha praktických použití impedanční spektroskopie je určení měrné vodivosti porézní masky  $\sigma$ :

$$\sigma = \frac{L}{R_p S}, \quad (13)$$

kde  $L$  je průměrná tloušťka membrány,  $S$  je celková měřená plocha a  $R_p$  je paralelní odpor <sup>[71]</sup>.

EIS je dnes velmi populární a dynamicky se rozšiřující technika zkoumání vlastností elektrod s nanostrukturovanými povrchy <sup>[72]</sup>. Existuje mnoho publikací vyhodnocujících chování povrchů s nanostrukturovaným povrchem pomocí EIS, bohužel ne všechny se zabývají studiem vlivu povrchu na výsledné hodnoty měření, ale často používají EIS pouze jako metodu pro srovnání dvou různých stavů povrchů elektrody. Jak již bylo psáno výše, EIS byla využívána ke studiu chování nanoporézní masky v průběhu jejího formování <sup>[71]</sup>.

V literatuře byly prezentovány parametry formování ZnO nanotyčinek a jejich chování v elektrolytu a dále studován vliv parametrů depozice na elektrické vlastnosti nanotyčinek <sup>[73]</sup>. Byl použit tří elektrodový systém (Pt jako pomocná elektroda a Ag/AgCl 3 M KCl referenční), s elektrolytem 0,1 M LiClO<sub>4</sub> zabraňujícím rozpouštění ZnO. EIS měření probíhalo na frekvenčním rozsahu 500 kHz – 5 mHz s amplitudou střídavého signálu 20 mV.

V další práci zabývající se přípravou ZnO nanotyčinek byla studována změna výsledné charakteristiky při zvýšení strukturovanosti povrchu pomocí sekundární depozice nanočástic na vyrobené nanotyčinky. Měření bylo prováděno při amplitudě střídavého signálu 10 mV a frekvenčním rozsahu 10 mHz – 1 MHz. Byly objeveny rozdíly v chování struktur v oblasti nižších frekvencí, kde měl systém nežádoucí induktivní chování [74].

Jako další práci lze uvést studium chování Au nanočástic (nanoteček) na Ti povrchu. Zde byla využita jednak biokompatibilita obou materiálů a schopnost zlata k navazování biolátek, především arginine-glycine-asparagine-cysteine (RGDC) peptidu navázaného pomocí thiolové (–SH) vazby. Měření bylo prováděno v 0,5 M fosfátovém pufru s pH 7,0 a přísadkou 2,5 mM  $K_2Fe(CN)_6$ . Frekvenční rozsah EIS byl 1 Hz – 100 kHz s amplitudou 5 mV při otevřeném potenciálu 0,4 V. Studie prokázala zvýšení vodivosti a povrchu při depozici Au nanočástic a současně snížení  $R_{ct}$  parametru [75].

Metoda EIS má ale i svá úskalí. Je nutné počítat také s faktem, že nemůže poskytnout informace o všech procesech probíhajících v systému elektrod a pro úplné pochopení by měla být používána souběžně ještě s dalšími metodami. Také bývá mnohdy velice problematickou metodou vzhledem k interpretaci naměřených dat Proto je potřeba ve většině případů nasadit kombinaci dalších charakterizačních metod pro detailnější popis vytvořeného elektrodového systému [76]. Dílčí část této práce se zabývá vyhodnocením impedančních parametrů a simulovaných hodnot, které jsou přímo závislé na změně geometrie nanostrukturovaného povrchu.

### 2.2.3 Simulace náhradních obvodů v elektrochemii

Pro lepší pochopení dějů probíhajících na elektrodách a rozhraní elektroda/elektrolyt a také pro lepší vyjádření jednotlivých parametrů systému je velmi časté a žádoucí vyjádřené hodnoty Nyquistova diagramu převést pomocí modelování a simulace do náhradního elektrického obvodu [77]. Jak již bylo popsáno v předchozí kapitole, jako základní obvod pro charakterizaci rozhraní elektroda/elektrolyt (viz **Obr. 2.13**) slouží Randelsův model obsahující základní obvodové prvky, kterými jsou většinou rezistory, kapacitory a induktory. Jako doplněk se objevují speciální modelované prvky pro charakterizaci některých jevů, jako je třeba model Warburgovy impedance pro charakterizaci difúze, nebo konstantní fázový prvek pro popis nelineárních dějů a kapacit s proměnnou fází [78].

Abychom pochopili, co jednotlivé prvky znamenají, je potřeba si uvědomit, že v elektrochemii neexistují jednotlivé prvky samostatně, ale jsou pouze matematickým vyjádřením fyzikálních procesů na povrchu elektrody. Například rezistory v obvodu znázorňují odpor roztoku, odpor přenosu náboje nebo polarizační odpor. Chování dvojvrstvy nebo její nabíjení je možné simulovat pomocí modelů kapacitorů, stejně tak

jako procesy tvorby povlaků a dalších filmů na povrchu elektrody. Induktory mohou být výsledkem adsorbčních procesů na elektrodě nebo nehomogenní distribuce proudu [69; 79].

Jednotlivé prvky lze matematicky popsat. Impedance roztoku  $R_s$  je parametr důležitý při měření potenciálu pracovních elektrod. Definuje se jako:

$$Z = R = \frac{1}{\kappa} \frac{l}{A}, \quad (14)$$

kde  $\kappa$  je vodivost roztoku [ $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ],  $l$  je vzdálenost referenční elektrody od pracovní elektrody v tří-elektrodovém systému [cm] a  $A$  je plocha pracovní elektrody [ $\text{cm}^2$ ].

Dalším prvkem nacházejícím se v Randelsově modelu je odpor přenosu náboje, neboli "Charge transfer resistance"  $R_{ct}$ . Vyjadřuje vztah mezi použitým potenciálem a proudem; slouží jako jeden z parametrů pro popis chování dvojvrstvy. V případě použití velmi malého AC potenciálu, kdy je systém stále v rovnováze, tj. neprobíhají na něm redoxně-oxidační děje vlivem procházejícího proudu, lze  $R_{ct}$  vyjádřit jako:

$$R_{ct} = \frac{RT}{nFI_0}. \quad (15)$$

kde  $R$  je plynová konstanta [ $\text{J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ],  $T$  je absolutní teplota [K],  $n$  je počet přenesených elektronů,  $F$  je Faradayova konstanta [ $\text{C.mol}^{-1}$ ] a  $I_0$  je výměnná proudová hustota [ $\text{A.m}^{-2}$ ].

U předchozího prvku byla diskutována dvojvrstva, kterou nelze popisovat bez vyjádření jejich kapacitních vlastností, a to pomocí  $C_{dl}$  prvku, neboli kapacity dvojvrstvy (z angl. double layer capacity) paralelně umístěné v obvodu s  $R_{ct}$ . Je definována jako frekvenčně závislý prvek s fází  $90^\circ$ . Při elektrochemických měřeních lze tento prvek využít prakticky jen v experimentech se rtuťovou kapkovou elektrodou. V případě planárních elektrod a strukturovaných elektrod je velmi často kapacita nahrazena konstantním fázovým prvkem „Constant phase element“ (CPE) s fází v rozpětí  $0-90^\circ$  [80].

Ne všechny jevy lze simulovat jednoduchými obvody, proto byly vytvořeny speciální obvody jako je Warburgova impedance  $Z_w$ . Tento prvek vytvořený pro charakterizaci difuzních dějů na planárních elektrodách je definován jako nekonečná Warburgova impedance s fází  $0,5$  při zobrazení v Nyquistově diagramu, nebo úhlem  $45^\circ$  v Bodeho diagramu:

$$Z = \sigma(\omega)^{-1/2}(1-j), \quad (16)$$

kde  $\omega$  je úhlová frekvence,  $j$  odpovídá  $-1^{1/2}$  a  $\sigma$  je konstanta známa jako Warburgův koeficient, který je popsána rovnicí:

$$\sigma = \frac{RT}{\sqrt{2}n^2F^2A} \left( \frac{1}{C_{oxi}^0 \sqrt{D_{oxi}}} + \frac{1}{C_{red}^0 \sqrt{D_{red}}} \right), \quad (17)$$

kde  $R$  je plynová konstanta [ $J.K^{-1}.mol^{-1}$ ],  $T$  je absolutní teplota [K],  $n$  je počet přenesených elektronů,  $F$  je Faradayova konstanta [ $C.mol^{-1}$ ],  $C_{oxi}$  a  $C_{red}$  jsou objemové koncentrace elektroaktivních částic ve své oxidované a redukované formě [ $mol.cm^{-3}$ ] a  $D_{oxi}$  a  $D_{red}$  jsou difúzní koeficienty obou forem [ $cm^2.s^{-1}$ ].

Tento model však nepočítá s lineární difúzí s konečnou délkou, která se vyskytuje v nanostrukturách, jako jsou nanopóry či prostor mezi nanotyčinkami, kde nemůže probíhat difúze všesměrově, tak jak s ní počítá model uvedený výše. Proto byl zaveden model Warburgovy impedance s konečnou délkou difúze:

$$O = R_{DO} \left[ \tanh\left(\frac{\sqrt{js}}{\sqrt{js}}\right) \right], \quad s \equiv l^2(\omega/D), \quad (18)$$

kde  $R_{DO}$  je tzv. difúzní odpor a  $s$  je parametr difúze s  $l$  konečnou tloušťkou difúzní vrstvy<sup>[66]</sup>.

Pro charakterizaci difúze v různých speciálních případech existují samozřejmě i další modely, jako například Gescherův model difúze a jeho modifikovaná varianta, nebo modely pro semisférickou difúzi. S těmito prvky ovšem nebyly v praktické části prováděny simulace<sup>[81]</sup>.

### Konstantní fázový prvek

Konstantní fázový prvek je speciální obvodový prvek navržený pro náhradu kapacitorů; anglicky je nazýván Constant Phase Element (CPE). Je to neintuitivní prvek náhradního elektrického obvodu, který byl vyvinut jako odezva na reálné chování elektrod<sup>[82]</sup>.

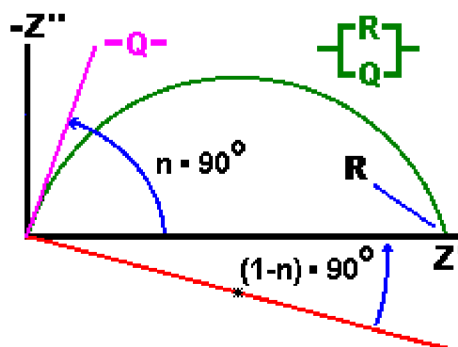
V obvyklých systémech je očekáváno, že Nyquistův diagram (také Cole-Cole graf) bude středem zobrazené polokružnice ležet na ose  $x$  (reálné ose). Ovšem skutečná měření ukazují, že ve většině případů leží tento střed pod osou  $x$ , viz **Obr. 2.14**. Fyzikální příčinou je řada jevů, které mohou fungovat samostatně nebo v kombinaci. Nicméně společným prvkem je vždy určitá nehomogenita systému nebo nehomogenní rozložení určitého prvku; v případě elektrochemie to bývá obvykle nehomogenní rozložení proudové hustoty na povrchu elektrody.

Matematicky lze CPE impedanci vyjádřit jako admitanci:

$$\frac{1}{Z} = Y = Q^\circ (j\omega)^n, \quad (19)$$

kde  $Q^\circ$  je hodnota admitance,  $\omega$  je uhlová rychlost. Jednotkou  $Q^\circ$  je [ $S^{-s^n}$ ]<sup>[65; 78; 83]</sup>. Vztah říká, že fáze hodnota CPE je nezávislá na frekvenci a nabývá hodnot  $(90.n)^\circ$ .

Odtud pochází název konstantní fázový prvek. Pokud za  $n$  dosadíme hodnotu 1, můžeme hodnotu impedance  $Q^\circ$  považovat za hodnotu kapacity, protože v tu chvíli  $C = Q^\circ$ . V případě, že  $n$  je rovno 0, lze CPE prvek považovat za rezistor. V obvyklých případech ovšem  $n$  nabývá nenulových hodnot menších než 1, kdy je nutné vypočítat skutečnou kapacitanci CPE prvku.



**Obr. 2.14** Nyquistův diagram paralelní kombinace CPE prvku s rezistorem s posunutým středem <sup>[84]</sup>.

Zobrazením CPE v komplexní rovině je přímá čára  $Q$  svírající s osou  $x$  úhel  $n \cdot 90^\circ$ . Kombinace CPE s rezistorem je ve výsledku půlkružnice se středem posunutým o úhel  $(1 - n) \cdot 90^\circ$ .

Má-li být v obvodu použit CPE prvek, vyvstává otázka, jak kalkulovat hodnotu skutečné kapacity. V mnoha publikacích je uvedeno, že je-li hodnota  $n$  blízká 1, má CPE chování velmi blízké modelu kapacity. Proto je hodnota CPE často uváděna jako hodnota  $C$ , dle podobnosti vztahů:

$$\text{CPE: } \frac{1}{Z} = Y = Q^\circ (j\omega)^n, \quad (20)$$

$$\text{kapacitor: } \frac{1}{Z} = Y = Q^\circ (j\omega)^1 = C(j\omega). \quad (21)$$

Na příkladu použití modelu  $C$  (farad nebo  $S^{-s}$ ) a  $Q^\circ$  ( $S^{-s^n}$ ) je vidět, že tomu tak není a hodnoty  $C$  a  $Q^\circ$  nejsou totožné. V práci vědců Hsua a Mansfelse <sup>[85]</sup> byl publikován způsob vyjádření kapacity z CPE prvku pomocí vztahu:

$$C = Q^\circ (\omega_{MAX})^{n-1}. \quad (22)$$

$\omega_{MAX}$  je definována jako frekvence maxima hodnoty imaginární složky. V praxi je tato hodnota definována jako vrchol polokružnice, ovšem za podmínek, kdy se současně nachází její hodnota reálné složky na polovině všech hodnot reálných složek v celém měřeném frekvenčním spektru.

### Povrchová nerovnost

Fyzikálních vysvětlení CPE elementu bylo publikováno hned několik [64; 70]. Jako jedno z nejčastějších je uváděna povrchová nerovnost elektrody. V elektrochemii to bylo nazváno semidimenzionální povrch, kdy povrch elektrody se jeví jako plocha, ale vlivem povrchové drsnosti, popřípadě nanostrukturovanosti má vlastní 3D strukturu. Byly publikovány práce [86; 87] porovnání elektrod s hladkým povrchem a strukturovaným povrchem, kde celková impedance elektrod byla nezměněna, ale jednotlivé parametry přenosu náboje a kapacity dvojrstvy dosahovaly rozdílu. Autoři definovali, že tyto parametry byly modifikovány exponentem  $n = 1/(D - 1)$ , kde  $D$  nabývá hodnot 2–3, kde pro velmi členitý povrch s  $D = 3$  nabývá parametr  $n = 0,5$  [86]. Jak již bylo zmíněno, v praxi u metalických elektrod nabývá parametr CPE hodnot 0,8–1, což vede k deformacím polokružnice v Nyquistově diagramu. Tento jev ovšem nebyl zaznamenán na rtuťové kapce. Vysvětlení je dáno atomárně hladkým povrchem rtuťové kapky.

### Distribuce rychlosti reakce

Jiným vysvětlením pro CPE, může být nehomogenita interakcí na povrchu elektrody. Tento jev bývá pozorován na polykrystalických površích uhlíkových nebo metalických elektrod [86].

### Závislost na tloušťce a složení

Další možností je nehomogenní rozložení materiálu a vodivosti v rámci elektrody, kdy může docházet při depozicích ke vzniku rozdílné tloušťky detekční vrstvy a tím pádem i k rozdílnému rozložení vodivosti v rámci této vrstvy. Tato možnost je uváděna do souvislosti s aplikací planárních elektrod [88].

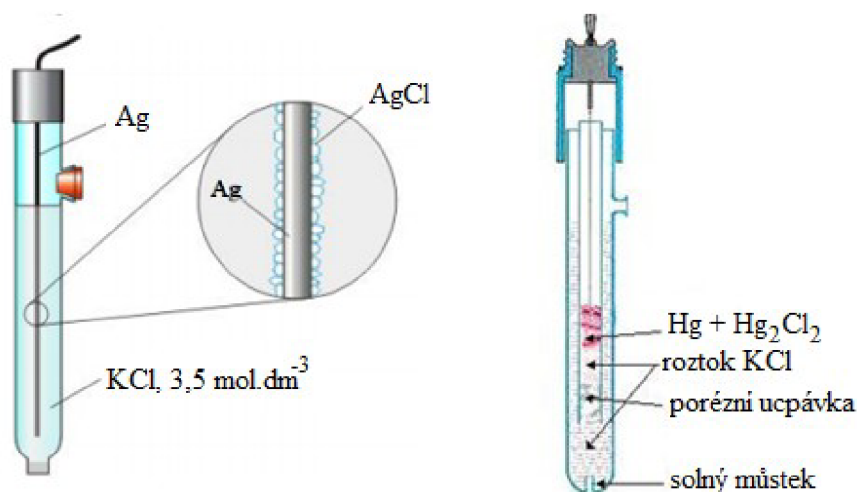
### Nehomogenní proudová hustota

V práci [79] byl jako poslední vysvětlení popsán vliv polohy pracovní elektrody vzhledem k referenční elektrodě. Byl uveden rozdíl měření impedance hořčíkové slitiny v roztoku  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ve vzdálenosti menší než 1 mm přímo ve středu. Kalkulovaná hodnota  $n$  parametru pro CPE, byla rovna 1 a bylo tedy možné vypočítat přímou hodnotu kapacity. V případě měření blíže u okraje vzorku klesla hodnota parametru  $n$  na 0,83. Bylo předpokládáno nehomogenní rozložení proudové hustoty na okraji elektrody naproti měření prováděného přímo na středu. Tzv. okrajové jevy vznikající na hranách elektrod mohou tedy významně ovlivnit hodnotu  $n$  parametru pro CPE.

#### 2.2.4 Cyklická voltametrie

Původ cyklické voltametrie lze odvodit z polarografických metod objevených prof. Jaroslavem Heyrovským, ale oproti polarografii se vztahuje k nertuťovým elektrodám. Bylo publikováno mnoho prací [89-92], kde je voltametrie a především cyklická

voltametrie popisována jako metoda pro charakterizaci detekčních schopností elektrod s nanostrukturovaným povrchem. Voltametrickou lze použít pro kvalitativní analýzu většiny sloučenin ve vodných i bezvodných roztocích, sledování adsorbčních jevů, reakčních mechanismů, měření redukčních a oxidačních dějů nebo sledování rychlosti reakcí atd. V současnosti je nejrozšířenější konfigurací pro voltametrické měření tzv. tříelektrodový systém s pracovní, pomocnou a referenční elektrodou. Jako pracovní elektroda se nejčastěji používá zlatá, platinová, nebo uhlíková, v našem případě nanostrukturovaná, měřená elektroda. Referenční neboli srovnávací elektroda může být např. kalomelová, argentochloridová či merkurosulfátová, a jako elektroda pomocná je v elektrochemii nejčastěji používána platinová, popř. grafitová elektroda. Schémata Ag/AgCl a kalomelové referenční elektrody jsou zobrazena na **Obr. 2.15**. Základním nástrojem pro voltametrická měření je potenciostat, který zajišťuje udržení stabilního popř. požadovaného potenciálu mezi pracovní (měřenou) a referenční elektrodou a současně s tím zajišťuje tok proudu mezi pracovní a pomocnou elektrodou. Výstupem takového měření je voltamogram, tedy závislost proudu na napětí. Lze aplikovat různé druhy napětí v podobě konstantních potenciálů až jednotlivých pulsů, podle toho rozlišujeme cyklickou voltametrii, square-wave voltametrii, pulzní, diferenčně pulsní a eliminační voltametrii.



**Obr. 2.15** Referenční (srovnávací) elektrody, vlevo argentochloridová elektroda, vpravo kalomelová<sup>[93]</sup>.

Metoda, která je použita v této dizertační práci pro charakterizaci nanostrukturovaných elektrod je cyklická voltametrie založená na měření protékajícího proudu mezi elektrodami v roztocích v závislosti na přiloženém napětí. Na pracovní elektrodu je přiloženo postupně stoupající napětí (z angl. forward scan), které po dosažení tzv. zlomového potenciálu (vertex) začne klesat k počáteční hodnotě (z angl. reverse scan). Přiložené napětí má tvar trojúhelníku. Je měřen procházející proud

obvodu pracovní a pomocné elektrody v závislosti na změně napětí. Výsledný průběh napětí (cyklický voltamogram) dává informaci o charakteru elektrodového procesu a částečně o složení elektrolyzovaného roztoku. Cyklická voltametrie je nestacionární metoda, ve které sledujeme čtyři proměnné: napětí, proud, koncentraci a čas.

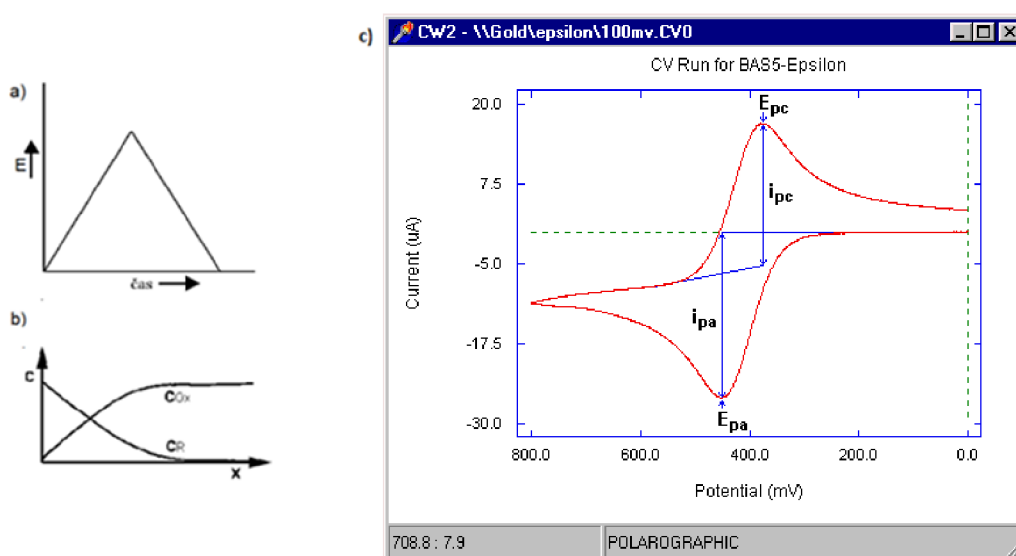
Cyklický voltamogram se skládá z uzavřené křivky, na které můžeme pozorovat katodický (redukční, kladná hodnota proudu) a anodický (oxidační, záporná hodnota proudu) pík. Charakteristikou katodického píku je jeho výška  $I_{pc}$  a hodnota potenciálu  $E_{pc}$ , na kterém leží. Anodický pík má výšku  $I_{pa}$  a leží na hodnotě potenciálu  $E_{pa}$ . Voltamogram je součtem Faradaického proudu, který vzniká na základě elektrodové reakce a závisí na kinetice a difúzi elektroaktivních látek k elektrodě, a také kapacitního příspěvku, který souvisí se změnou elektrodové dvojvrstvy. Elektroaktivní látky (depolarizátory) jsou charakterizovány píkem (maximální hodnota proudu v závislosti na potenciálu). Při zvyšování potenciálu dochází ke zvyšování měřeného proudu, až proud dosáhne určitého maxima, kdy dojde k vyčerpání iontů v blízkosti elektrody, a tím k vytvoření koncentračního gradientu. Poté měřený proud začne klesat, protože úbytek koncentrace depolarizátoru pouze difúzí není doplněn. Příklad takového voltamogramu je uveden na **Obr. 2.16**, kde je zobrazen i průběh přiloženého napětí. Závislost koncentrace oxidované formy  $O_x$  a redukované formy  $R$  na vzdálenosti od elektrody pro redukční děj je zobrazena na **Obr. 2.16b**).

V okamžiku dosažení  $E_\lambda$  (přepínacího potenciálu) je přepnut polarizační potenciál a začne být zaznamenávána anodická část voltamogramu. V okamžiku dosažení potenciálu, kde dojde k oxidaci redukované fáze látky, je zaznamenán anodický pík, což je analogický proces k redukci. Matematické vyjádření reverzibilního proudu je dáno Randels–Ševčíkovou rovnicí, která popisuje reverzibilní děj:

$$i_{pa} = i_{pc} = 0,4463 \frac{n^{3/2} F^{3/2}}{R^{1/2} T^{1/2}} AD^{1/2} \nu^{1/2} c, \quad (23)$$

kde  $n$  je počet vyměněných elektronů,  $F$  je Faradayova konstanta [ $C \cdot mol^{-1}$ ],  $R$  je plynová konstanta [ $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ],  $T$  je teplota [K],  $A$  je plocha elektrody [ $cm^2$ ],  $D$  je difuzní koeficient oxidované/redukované formy [ $cm^2 \cdot s^{-1}$ ],  $c$  je koncentrace oxidované/redukované formy [ $mol \cdot cm^{-3}$ ],  $\nu$  je rychlost posunu potenciálu [ $V \cdot s^{-1}$ ]<sup>194</sup>.





**Obr. 2.16** Cyklická voltametrie: a) průběh přiloženého napětí, b) závislost koncentrace oxidované a redukované formy na vzdálenosti od elektrody pro redukční děj, c) cyklický voltamogram<sup>[93]</sup>.

Výhodou cyklické voltametrie je, že může být nápomocna při výpočtu aktivní plochy elektrody, v případě této dizertační práce nanostrukturované elektrody, která nemusí korespondovat s plochou vyjádřenou geometrickým modelem<sup>[56; 95]</sup>.

Je-li měřený systém reverzibilní (cyklický voltamogram obsahuje anodický i katodický pík), je možno z voltamogramu odčítat výšky píků. Z předpokladu známého difuzního koeficientu látky lze vypočítat elektroaktivní plochu měřené elektrody dle vztahů:

$$i_{pa} = i_{pc} = 2,687 \cdot 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} \nu^{1/2} c, \quad (24)$$

$$A = \frac{I_p}{2,687 \cdot 10^5 n^{1/2} D^{1/2} \nu^{1/2} c}, \quad (25)$$

kde  $F = 9,648455 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $R = 8,31441 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  a za předpokladu měření při pokojové teplotě  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Cyklická voltametrie v oblasti měření nanostruktur má uplatnění nejen v měření aktivní plochy, ale i při detekci biolátek na povrchu nanostruktur. Byly prováděny experimenty s navazováním řetězců DNA na povrchu zlatých nanostruktur a jejich hybridizací<sup>[89]</sup>. Měření bylo prováděno ve fosfátovém pufru s pH 7,0 a s přidavkem FerroFeri. Byl detekován pokles katodického i anodického píku po navázání DNA pomocí –SH vazeb. Další snížení bylo detekováno při úspěšné hybridizaci DNA. Byly detekovány píky guaninu a adeninu, což jsou purinové báze DNA. Práce rovněž porovnávala použití hladkých zlatých elektrod v porovnání s nanostrukturovanými a

prokázala mnohem vyšší vodivost nanostrukturované elektrody a její výhody biodetekce.

### 2.2.5 Morfologie povrchu a měření pomocí SEM

Jednou z primárních metod pro analýzu nanostrukturovaných povrchů a nanostruktur obecně je elektronová mikroskopie. Bez její pomoci se v dnešní době neobejde žádný výzkumník v oblasti nanotechnologií. Tato práce je zaměřena primárně na využití rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM) pro sledování morfologie a měření velikosti vytvořených nanostruktur.

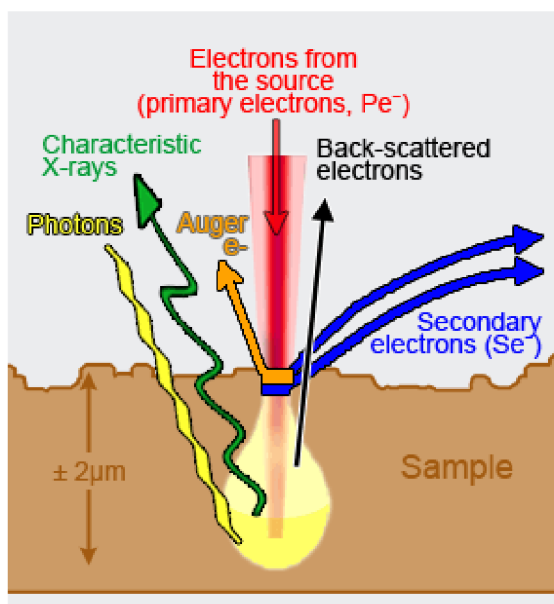
SEM je přístroj určený k pozorování povrchů. Jedná se o určitou obdobu světelného mikroskopu, kde světelné paprsky nahrazuje elektronový svazek a obraz je tvořen sekundárními nebo odraženými elektrony. Výhodou této metody je dále generování dalších signálů při interakci primárního svazku se vzorkem, jako např. RTG záření, Augerovy elektrony či katodoluminiscence, které nesou mnoho dalších informací. Při jejich detekci je možné určit např. prvkové složení preparátu v dané oblasti a při porovnání s vhodným standardem lze určit i kvantitativní zastoupení jednotlivých prvků.

Zdrojem elektronů pro SEM je ve špičce tubusu přímo žhavené wolframové vlákno, lantanboridový hrot nebo CNT<sup>[96]</sup>. Rozlišovací schopnost u SEM do značné míry závisí na průměru fokusovaného svazku primárních elektronů dopadajících na povrch preparátu a hodnota tohoto průměru je zase výrazně ovlivněna průměrem katody. Proto rozlišovací schopnost přístrojů s wolframovou přímo žhavenou katodou se pohybuje mezi 10 až 15 nm. Mnohem menší průměr hrotu katody a vysoká emise umožňují dosáhnout rozlišovací schopnosti pod 1 nm.

Primární elektrony jsou urychleny potenciálem mezi katodou a anodou, která má ve svém středu kruhový otvor, kudy prolétají elektrony do soustavy elektromagnetických čoček. V SEM se při prohlížení preparátů používá urychlovací napětí do 30 kV. Výběr urychlovacího napětí závisí především na typu preparátu, zvětšení, kterého chceme dosáhnout, a dále míry nabíjení povrchu prohlíženého preparátu. Snižováním urychlovacího napětí lze z části eliminovat nepříznivé efekty nabíjení, na druhé straně se zvyšuje chromatická a sférická vada čoček, což vede ke snížení rozlišovací schopnosti. Elektromagnetickými čočkami zkoncentrovaný paprsek primárních elektronů je před dopadem na povrch preparátů rozpoříván vychylovacími cívkami tak, že pokryje řádky - rastruje malou plošku. Synchronně s primárním svazkem elektronů rastruje i paprsek tvořící obraz na obrazovkách mikroskopu<sup>[97; 98]</sup>.

Při dopadu elektronů na vzorek může nastat několik případů. Některé elektrony jsou absorbovány v závislosti na tloušťce a složení vzorku, viz **Obr. 2.17**. To způsobuje amplitudový kontrast obrazu. Další elektrony jsou rozptýleny pod malými úhly, jejichž

velikost závisí na složení vzorku, a to způsobuje fázový kontrast v obraze. V krystalických preparátech jsou elektrony rozptýleny do velmi odlišných směrů, které jsou závislé na krystalické struktuře vzorku, a způsobují difrakční kontrast obrazu. Některé z dopadajících elektronů mohou být odraženy, nazývají se zpětně odražené elektrony, z angl. backscattered electrons <sup>[99]</sup>.



**Obr. 2.17** Schéma signálů vyzářených po dopadu elektronového svazku na vzorek <sup>[100]</sup>.

Dopadající elektrony mohou také způsobit to, že vzorek sám emituje elektrony. Takto emitované elektrony se nazývají sekundární elektrony, které používáme pro primární zobrazení topografie vzorku. Elektrony, které dopadají na preparát, způsobují emisi RTG záření, jehož energie a vlnová délka závisí na chemických prvcích obsažených v preparátu. V některých případech mohou elektrony způsobit u preparátu emisi fotonů. Tento jev se nazývá katodoluminiscence <sup>[101]</sup>.

### 2.2.6 Prvková analýza nanostrukturovaného povrchu

Prvková analýza EDX je široce rozšířenou metodou pro charakterizaci materiálu, tenkých vrstev, ale i nanostrukturovaných objektů. Při interakci primárního elektronového svazku se vzorkem dochází k uvolňování RTG záření, které je možné detekovat a využívat pro materiálovou analýzu zkoumaného vzorku. Rentgenové záření vybuze dopadem svazku primárních elektronů má složku spojitou a charakteristickou. Charakteristická složka je tvořena sérií spektrálních čar, které vznikají zaplňováním ionizovaných energetických hladin v obalech atomů. Charakteristické záření tak poskytuje informaci o prvkovém složení vzorku, protože vlnová délka čar je pro každý prvek charakteristická a nezávisí na energii primárních elektronů <sup>[101]</sup>.

Děj se odehrává ve velmi malé oblasti (řádově 1 až 10  $\mu\text{m}^3$ ) “hruškovitého” tvaru pod povrchem vzorku, proto je možno metodami elektronové mikroanalýzy analyzovat velmi drobné objekty. RTG záření je detekováno a analyzováno RTG spektrometry, které jsou součástí mikroanalyzátoru. Ve spektru charakteristického RTG záření lze jednotlivé spektrální čáry indikovat dvěma způsoby: podle vlnových délek nebo podle energie. Na základě toho rozlišujeme energiově disperzní analýzu a vlnově disperzní analýzu (obě možnosti jsou často umožněny v jednom přístroji).

EDX analýza má mez detekce cca 1 % pro lehčí (> B, případně C) a cca 0,1 % pro těžší prvky. Excitovaná oblast má průměr ~100  $\mu\text{m}$ , takže drsnost, morfologie, nebo heterogenita povrchu tolik nevadí. EDX je rychlejší, ale méně přesná analytická metoda oproti WDX. Její nevýhody jsou překryv některých prvků (např. Pb-S).

Vlnově disperzní systém (WDX) analyzuje RTG spektrum na základě vlnové délky jednotlivých čar. RTG spektrum je snímáno vlnově disperzním spektrometrem. Jeho součástí je analyzující krystal (monochromátor), detektor a mechanika pro pohyb krystalu a detektoru. RTG záření dopadá na krystal, kde podle úhlu dopadu dochází k difrakci spektrální čáry o příslušné délce (podle Braggovy rovnice) <sup>[99]</sup>.

### 3 CÍLE PRÁCE

V předchozích kapitolách byl představen úvod do problematiky relativně levné, reprodukovatelné, časově a finančně nenáročné tvorby nanostrukturovaných povrchů pomocí samouspořádané nanoporézní masky. Byly nastíněny některé problémy spojené s implementací této technologie v rámci tenkovrstvých systémů, a to především vytvoření plně průchozí nanoporézní keramiky na vodivém povrchu s odstraněnou oxidovou bariérou, tak aby mohla být tato keramika použita pro výrobu metalických nanostruktur.

Dále byly načrtnuty metody používané pro charakterizaci nanostrukturovaných povrchů, a to především elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS), cyklická voltametrie a elektronová rastrovací mikroskopie (SEM). Vzhledem k množství publikací zabývajících se problematikou využití nanostruktur v elektrochemii můžeme říci, že se jedná o stále aktuální téma. V mnoha ohledech jsou ovšem praktická použití nanostruktur limitována.

Cíle disertační práce jsou rozděleny do následujících částí:

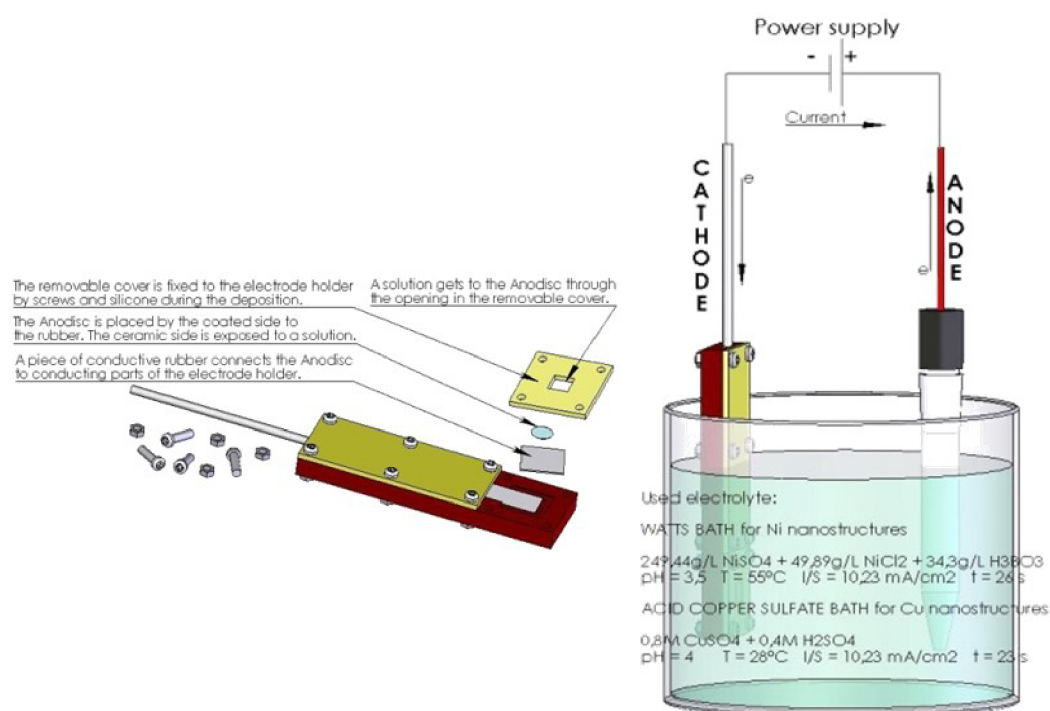
1. Příprava nanoporézní masky vhodné pro elektrochemické depozice kovů.
2. Návrh postupů pro efektivní odstranění oxidové bariéry v nanoporézní keramice.
3. Příprava metalických nanostruktur ve formě nanodrátů a nanotyčinek a jejich SEM analýza.
4. Návrh metody pro charakterizaci připravených nanostruktur pomocí EIS.
5. Zkoumání detekčních schopností připravených nanostruktur v oblasti analýzy biologických vzorků.

## 4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 4.1 Set-up pro výrobu nanostrukturovaného povrchu

V průběhu experimentálních prací bylo použito několik typů systémů pro výrobu nanostrukturovaných povrchů. Hlavní nosnou myšlenkou při vývoji těchto systémů bylo vyvinutí set-upu, ve kterém by byla možná výroba nanostrukturovaného povrchu s eliminací počtu mezikroků bez nutnosti manipulace se vzorkem a jeho přenášení.

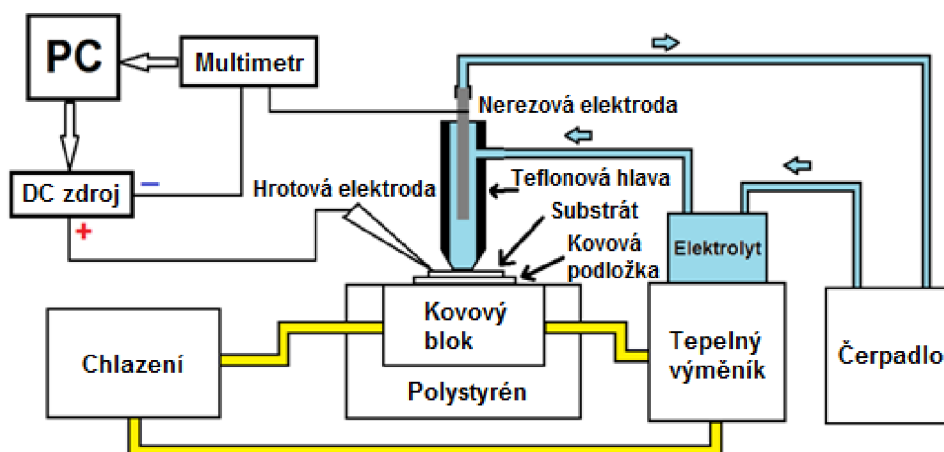
První sestavou pro výrobu byl vertikální držák kolmo umístěný v nádobě s elektrolytem s volně loženou pomocnou uhlíkovou a později nerezovou (INOX) elektrodou, viz **Obr. 4.1**. Vzorek byl umístěn na vodivou gumu, pomocí které byl propojen ke zdroji Agilent 4410. Zajištěn a utěsněn byl pomocí příruby s tenkou vnitřní silikonovou vrstvou. Elektrolyt byl míchán pomocí magnetického míchadla Helidod. Tento držák byl používán pro první experimenty s hliníkovou folií. Systém se bohužel v praxi dost dobře neosvědčil. Důvodem bylo hromadění vznikajících plynů při okraji příruby držící vzorek.



**Obr. 4.1** Schéma držáku a jeho polohování při výrobě nanostruktur<sup>[102]</sup>.

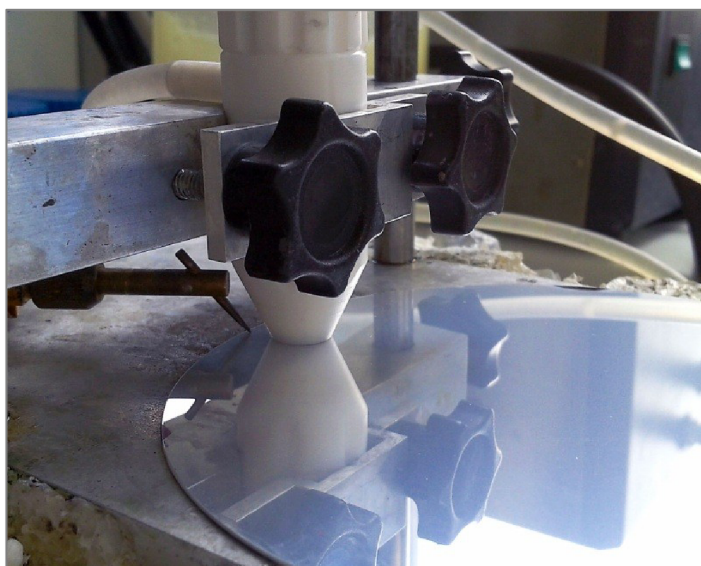
Jako další byl vyvinut systém s řízenou cirkulací elektrolytu. Jak je vidět z **Obr. 4.2**, systém se skládá z izolovaného hliníkového bloku, ve kterém proudí chladicí kapalina a který slouží jako plocha pro umístění vzorku. Tento blok je sériově připojen k výkonnému chladiči Huber (model Petite Fleur) a dvojitěnné nádobě, která slouží k

temperaturu pracovních kapalin (leptadel, elektrolytů). Toto uspořádání umožňuje stejnoměrné chlazení či zahřívání jak vzorku, tak i funkčních kapalin. Další částí je obvod zajišťující cirkulaci funkční kapaliny ze zásobníku umístěného v dvojstěnné nádobě. Kapalina je nasávána do teflonové hlavy, která je umístěna na vzorku a dále odsávána pomocí čerpadla Stepdos zpět do zásobníku.



**Obr. 4.2** Schéma experimentální soustavy pro výrobu nanostrukturovaných povrchů <sup>[103]</sup>.

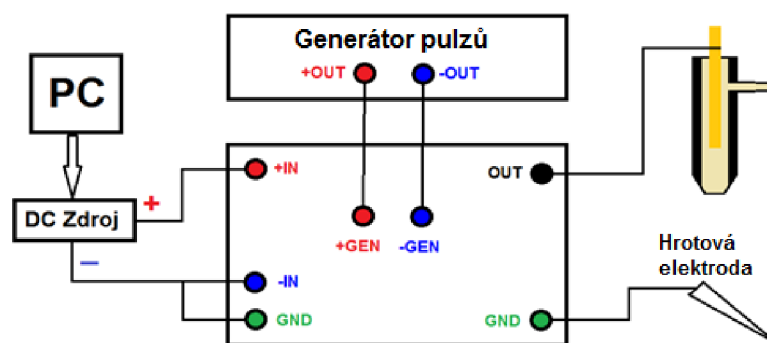
Teflonová hlava (viz **Obr. 4.3**) má přesně definovaný otvor se silikonovým těsnícím O-kroužkem, který přiléhá na vzorek a definuje pracovní plochu o různém průměru (3–9 mm). Součástí teflonové hlavy je i integrovaná metalická tryska pro přívod funkční kapaliny, původně INOX, nyní zlato, která slouží jako pomocná elektroda při všech elektrochemických procesech.



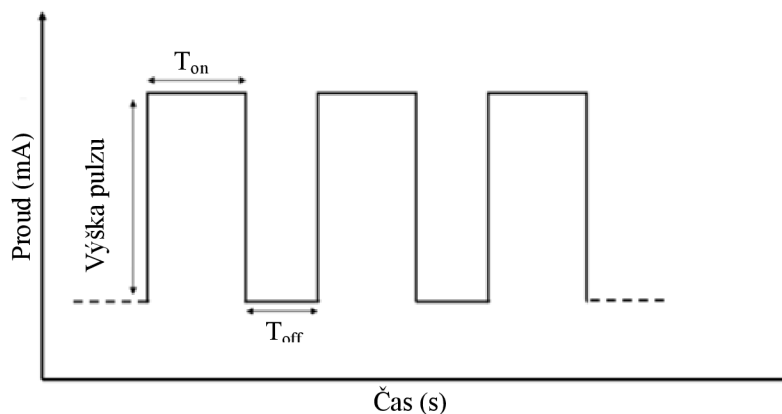
**Obr. 4.3** Detail teflonové hlavy experimentální soustavy včetně způsobu nakontaktování vzorku (křemíkového waferu s metalickými vrstvami).

Dalším blokem je pomocí PC řízený DC zdroj Agilent 6645A s napěťovým rozsahem 0,1120 V a proudovým rozsahem 0,1 mA až 1,2 A, spolu s multimetrem Agilent 34970 připojeným ke vzorku pomocí hrotové elektrody a krokosvorky na pomocnou elektrodu (trysku). Zdroj je řízen pomocí softwaru vyvinutého v prostředí LabView (autor Ing. Vratislav Harabiš). Systém lze provozovat jak v proudovém, tak i napěťovém režimu.

Poslední modifikací set-upu pro potřeby pulzní depozice byla implementace generátoru obdélníkového signálu Agilent 33220A a přerušovače sestávajícího se z relé, viz **Obr. 4.4**. Přerušovač je řízen pomocí 5V pulsů a spíná či přerušuje hlavní signál z DC zdroje Agilent 6645A, který funguje v danou chvíli v konstantním proudovém nebo napěťovém režimu. To umožňuje simulovat pseudogenerátor pulzního signálu a tento signál přivádět na vzorek. Amplituda výstupního signálu je ovlivněna vstupním signálem DC zdroje. Délka  $T_{on}$  a počet pulsů včetně doby mezi jednotlivými pulsy  $T_{off}$  pak závisí na signálu z generátoru a rychlosti odezvy spínacího relé, viz **Obr. 4.5**. Zde byla experimentálně stanovena minimální hodnota  $T_{on}$  na 100 ms a  $T_{off}$  na 50 ms, což bylo dáno praktickými limity hardwarového vybavení.



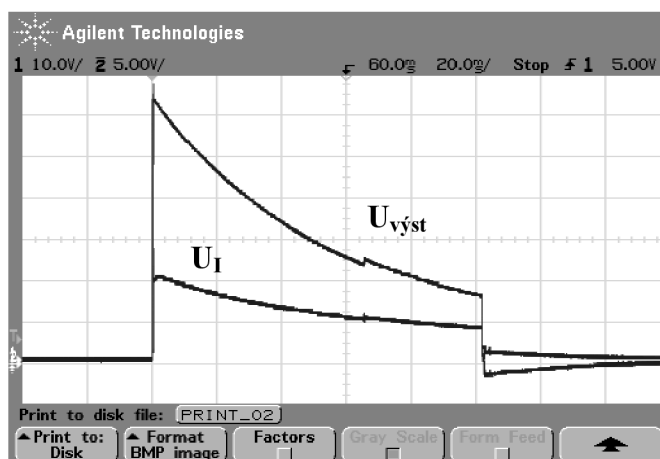
**Obr. 4.4** Schéma experimentální pulzně depoziční sestavy s přerušovačem signálu v podobě zapojeného relé <sup>[103]</sup>.



**Obr. 4.5** Schéma řídicího signálu z pulzního generátoru.



Příkladem typického výstupního signálu je výstupní napětí  $U_{výst}$ , viz **Obr. 4.6**, aplikované při pulzní depozici v konstantním proudovém módu hlavního DC zdroje. Po sepnutí řídicího relé dosáhne napětí na vzorku hodnot daných definovanou limitou. Postupně se napětí začne ustalovat na hodnotě typické pro kontinuální depozici a při rozepnutí řídicího relé dojde k poklesu hodnoty napětí na nulu se zámkem do záporných hodnot. Parametr  $U_I$  je průběh napětí na 1 k $\Omega$  rezistoru připojenému do série ke vzorku. Prostým přepočtem pomocí Ohmova zákona tak lze určit i průběh výstupního proudu na vzorku.



**Obr. 4.6** Příklad výstupního signálu měřeného osciloskopem Agilent 54621D.

## 4.2 Materiál

Pro depozice tenkých vrstev pomocí vakuového napařování byly použity tyto kovy či slitiny:

- hliníková folie (99,999%, Goodfellow, UK),
- chromnikl (99,99%, Goodfellow, UK).
- titan (99,99%, Goodfellow, UK),
- zlato (99,99%, Safina, CZ),

Jako chemikálie pro výrobu nanoporézní masky, depozice kovových nanostruktur a jejich charakterizaci byly použity:

- aceton ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ , p.a., Penta, CZ),
- chlorid draselný (KCl, 99,95%, p.a., Penta, CZ),
- chlorid měďnatý ( $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  98%, p., Penta, CZ),
- chlorid rtuťnatý ( $\text{HgCl}_2$  99,5%, p.a., Penta, CZ),
- dikyanozlatnan draselný ( $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ , 68%, Safina, CZ),

- etanol ( $C_2H_5OH$ , 95,5%, p.a., Penta, CZ)
- guanin (98%, Sigma Aldrich, UK)
- hexakynoželezitan draselný ( $K_3Fe(CN)_6$ , 99%, Sigma Aldrich, USA),
- hexakynoželezitan draselný ( $K_4Fe(CN)_6$ , 99%, Sigma Aldrich, USA),
- hydroxid amonný ( $NH_4OH$ , 25%, p.a., Fluka, DE),
- kyselina boritá ( $H_3BO_3$ , p., Penta, CZ),
- kyselina chloristá ( $HClO_4$ , 70%, p., Penta, CZ)
- kyselina chlorovodíková ( $HCl$ , 35%, p.a., Penta, CZ)
- kyselina fosforečná ( $H_3PO_4$ , 98%, p.a., Penta, CZ),
- kyselina sírová ( $H_2SO_4$ , 98%, p., Penta, CZ)
- kyselina šťavelová ( $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ , 99,5%, p., Penta, CZ),
- oxid chromový ( $CrO_3$ , 99%, p.a., Penta, CZ),
- síran draselný ( $K_2SO_4$ , p., Lachema-Neratovice, CZ),

Dále byla používána deionizovaná (DEMI) voda z výrobku Millipore RG system MiliQ (Millipore Corp., USA, 18,2 M $\Omega$ ). Při SEM analýze byly vzorky umístovány na hliníkové podložky o čistotě 99,999 % nebo uchyceny pomocí stříbrné pasty (Agar corp., UK).

### 4.3 Výroba nanoporézní keramiky

Pro výrobu silnostěnné nanoporézní keramiky byla jako základní materiál použita hliníková folie o tloušťce 250  $\mu m$  o velikosti 2,5 x 2,5 cm. Folie byla nejprve čištěna oplachem ve vysoce čistém acetonu a dále elektrochemicky leštěna v roztoku  $HClO_4 + C_2H_5OH$  v poměru 1:4 o teplotě 10  $^{\circ}C$  a proudové hustotě 100  $mA \cdot cm^{-1}$ , kde jako pomocná katoda fungoval zlatý plíšek o několikanásobně větší ploše. Celý systém byl intenzivně míchán magnetickým míchadlem Helidot. Leštění bylo provedeno z důvodu snížení povrchové drsnosti až pod 5 nm.

Pilotní experimenty byly prováděny v elektrodovém držáku. Ten byl později nahrazen aparaturou s řízenou cirkulací. Hlavní přínos byl v eliminaci vznikajících bublin redukujícího se plynu na povrchu vzorku při okraji držáku, který způsoboval vznik vyleptaných oblastí bez nanoporézní masky.

Připravený vzorek byl umístěn do vhodného elektrolytu, viz **Tabulka 2**, a byly nastaveny podmínky po výrobu masky s požadovanými geometrickými rozměry. Výroba probíhala v režimu konstantního napětí. Jako experimentální katoda fungoval

nejdříve platinový drátek, ale ten byl vzhledem k malým rozměrům nahrazen zlatým plechem, později pak nerezovou tyčinkou, resp. tryskou v případě aparatury s řízenou cirkulací. V tomto případě byla experimentálně stanovena optimální rychlost cirkulace elektrolytu na  $80 \text{ ml}\cdot\text{s}^{-1}$ . Po ukončení anodizace byl vzorek vyjmut a leptán pro rozpuštění zbytkového hliníku v saturovaném roztoku  $\text{HgCl}_2$ . Ten byl kvůli toxicitě vznikajících par v průběhu studia nahrazen roztokem obsahujícím 55 g  $\text{CuCl}_2$  v 80 ml  $\text{HCl}$ . Oxidová bariéra byla rozpouštěna v 5%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  po dobu 30 minut při  $40^\circ\text{C}$ , později bylo z důvodu nedostatečné selektivity kyseliny fosforečné jako selektivní letadlo na porézní aluminu použit roztok obsahující 5 ml  $\text{H}_3\text{PO}_4$  a 3 g  $\text{CrO}_3$  ve 100 ml demi vody při  $60^\circ\text{C}$  a po dobu 5 minut.

Tabulka 2 Anodizační parametry výroby nanoporézní masky

Elektrolyt	Koncentrace [M]	Anodizační napětí [V]	Teplota [ $^\circ\text{C}$ ]	Reference
$\text{H}_2\text{SO}_4$	0,2–3	5–22	0–25	[30; 37; 40; 41; 48; 54; 104-106]
$(\text{COOH})_2$	0,3	35–80	10–17	[40; 41; 44; 49; 58; 105-114]
$\text{H}_3\text{PO}_4$	0,4–1	80–150	0–25	[39-41; 58; 105; 110]

V případě tenkovrstvých systémů, tj. systémů deponovaných na křemík, popř. křemík s  $\text{SiO}_2$  vrstvou bylo postupováno obdobně. Všechny vzorky byly připraveny na N typu křemíku s dotací antimonu. Jednotlivé vrstvy kovů byly připravovány různými metodami depozice, jednak magnetronovým napařováním (UPT AV ČR, Dr. Jaroslav Sobota), dále iontovým napařováním s Kaufmanovým zdrojem a asistovaným svazkem (Fakulta strojní, VUT v Brně, konstruktér Ing. Michal Urbánek, Ph.D) a dále vakuovým napařováním (Balzer, UMEL, FEKT, VUT v Brně, Bc. Vojtěch Svatoš). Kvalita vrstev byla zkoumána pomocí SEM a u některých vrstev byla pak metodou EDX zkoumána kontaminace a míra znečištění.

Tenkovrstvé vzorky byly nejprve opláchnuty v acetonu a poté DEMI vodou. Vzhledem k tloušťce zpracovávaných vrstev hliníku od 50 nm až do 1  $\mu\text{m}$  nebyla pro anodizaci použita  $\text{H}_3\text{PO}_4$  z důvodu velkých průměrů vznikajících nanopórů. Ostatní kyseliny z Tabulka 2 byly použity analogicky jako v případě hliníkové folie. Hlavní tři rozdíly při výrobě porézní keramiky vyplývají z rozdílného chování jednotlivých multivrstev. V případě anodizace hliníkové vrstvy na křemíku nebo  $\text{SiO}_2$  vrstvě dochází po spotřebování veškerého hliníku k zastavení reakce. V tomto případě byla vzniklá oxidová bariéra leptána pomocí 5%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  po dobu 20 minut při  $40^\circ\text{C}$ , později bylo testováno použití  $\text{H}_3\text{PO}_4+\text{CrO}_3+\text{H}_2\text{O}$  při  $60^\circ\text{C}$  a po dobu 2–3 minut.

V systémech s metalickým podkladem jako Ni, Au či Pt dochází při kontaktu bariéry s kovem k postupnému rozpouštění oxidové bariéry, což se projevuje prudkým nárůstem proudu. V tomto okamžiku, který bylo nutné stanovit pro každou tloušťku Al vrstvy experimentálně, byl konstantní potenciálový režim změněn na postupný pokles napětí s krokem  $0,5 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  pro základní anodizační napětí 40 V. Tím dojde k rozpuštění oxidové bariéry a otevření jednotlivých pórů.

Poslední zkoušenou variantou byla anodizace struktury Ti/Al nebo W/Al, popř. Ti/W/Al, za vzniku oxidových nanoteček  $\text{TiO}_2$  a  $\text{WO}_3$  po rozpouštění oxidové bariéry. Anodizační podmínky byly opět totožné jako v předchozím případě. Pro odleptání oxidů byly zvoleny selektivní leptadla Standart Clean Solution SC1 pro  $\text{TiO}_2$  a fosfátový pufr 7,0 pH pro  $\text{WO}_3$ . Doba leptání pro SC1 byla 5–60 minut při  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  pro fosfátový pufr 15 minut při  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

#### 4.4 Depozice nanostruktur

Pro depozice nanostruktur byl používán výhradně systém s řízenou cirkulací elektrolytu. Vzorek, na kterém byla v předchozím kroku vyrobena nanoporézní membrána, byl nejprve pokoven zlatem pomocí magnetronového naprašování. U tenkovrstvých vzorků nebylo potřeba žádná další manipulace. Po vytvoření nanoporézní masky byl systém pouze vyčištěn pomocí DEMI vody a přednastaven do režimu konstantního proudu. Podmínky pro depozice jednotlivých kovů jsou uvedeny v **Tabulka 3**. Doba jednotlivých depozic byla dána experimentálně v závislosti na velikosti nanoporézní membrány. Pro depozici nanostruktur byla jako pomocná elektroda použita zlatá tryska.

**Tabulka 3** Podmínky elektrodepozice pro jednotlivé kovy

Nanostruktury	Elektrolyt	T [ $^\circ\text{C}$ ]	I/S [ $\text{mA}/\text{cm}^2$ ]	Reference
Ag	1 M – 0,05 $\text{AgNO}_3$	16	60	[115-118]
Ni	250 g/l $\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 50 g/l $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 34 g/l $\text{H}_3\text{BO}_3$	55	15	[63; 119-124]
Au	6 g/l $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ 2,32 g/l $\text{H}_3\text{BO}_3$	60	0,25	[2; 56; 59; 112; 123; 125]
Pd	0,4 g/L $\text{PdCl}_2$ 2,5 ml/L 37% HCl	25	1	[24; 126; 127]

Pro elektrolytické vylučování zlata do tenkovrstvé masky v systému W/Al byla aplikována i metoda pulzní depozice. Ta byla použita především pro experimenty

s homogenizací vzniklé nanostruktury a studia vzniku růstu nanotyčinek. Pomocí generátoru byly testovány jednotlivé podmínky, viz **Tabulka 4**, a jejich vliv na růst struktur. Ostatní podmínky jako elektrolyt a jeho teplota a koncentrace zůstávají stejné.

**Tabulka 4** Testované parametry pulzní depozice

Velikost pulzů	1–10 mA	Reference
Délka pulzů $T_{on}$	50–400 ms	[128-131]
Doba mezi pulzy $T_{off}$	100 ms – 5 s	[132-134]
Počet pulsů	1–700	[132; 134]

Masky byly po depozicích odstraněny pomocí selektivního leptadla ( $H_3PO_4+CrO_3+H_2O$ ) při 60 °C a po dobu 7–15 minut u tenkovrstvého systému 100 nm až 1  $\mu m$ . V případě masky s tloušťkou nad 10  $\mu m$  je leptací doba podstatně delší.

## 4.5 Elektrochemické měření

### 4.5.1 Elektrochemická impedanční spektroskopie - základní charakterizace

Vyrobené nanostrukturované elektrody byly charakterizovány pomocí EIS na dvou pracovištích. Jedním z nich byl dvouelektrodový systém s impedančním analyzátozem Agilent 4284A s frekvenčním rozsahem od 20 Hz do 1 MHz, řízeným pomocí PC LabView (autor Ing. Jiří Stehlík, Ph.D.), viz **Obr. 4.7**. Zde jako pomocná elektroda byla použita platinová elektroda.



**Obr. 4.7** Impedanční analyzátor Agilent 4284A.

Veškerá tříelektrodová měření EIS probíhala na systému Metrohm  $\mu$ Autolab III s frekvenčním analyzátozem, dále jen FRA2, viz **Obr. 4.8**, pracujícím s řídicím a vyhodnocovacím softwarem NOVA verze 1.7–1.9. Připravené vzorky byly měřeny ve

dvou typech měřících roztoků: v 10 ml základního roztoku chloridu draselného a síranu draselného v různých koncentracích (0,1–10 mM). Měřený roztok byl před měřením probubláván dusíkem pro odstranění sorbovaného plynu z roztoku. Frekvenční rozsah byl nastaven nejprve na 500 kHz – 1Hz, později byl rozšířen až na 0,1 Hz. Amplituda signálu byla nejprve 10 mV. Vzhledem ke stále se objevujícím nestabilitám systému na nízkých kmitočtech 100–0,1 Hz byla hodnota amplitudy signálu zvýšena až na 60 mV. Experimenty byly prováděny v potenciostatickém režimu při nulovém potenciálu vzhledem k referenční elektrodě. Případný efekt parazitní kapacity okolí a indukce na vodičích, který ovlivňuje měření na vyšších frekvencích, byl stíněn pomocí Faradayovy klece. Tříelektrový systém byl tvořen pomocnou platinovou elektrodou a Ag/AgCl/ 3M KCl referenční elektrodou výrobce Metrohm.



**Obr. 4.8** Sestava se skleněnou měřící nádobou (vlevo) pro elektrochemická měření  $\mu$ Autolab III s FRA2 modulem a Faradayovou klecí (vpravo).

### 4.5.2 EIS měření guaninu

Pro měření guaninu byly použity zlaté holé a nanostrukturované elektrody s plochou o průměru 3 mm. Měření guaninu bylo prováděno v 0,1  $\mu$ M roztoku  $K_2SO_4$  s postupnými přidávkami (100  $\mu$ l) vodného roztoku guaninu o koncentraci 0,8 mM. Měřící parametry jako frekvenční rozsah, amplituda a potenciál signálu byly shodné jako v předchozím případě. Postupným přidáváním guaninu do roztoku bylo získáno spektrum pro následující koncentrace: 16, 31, 45, 60, 73, 86 a 100  $\mu$ M guaninu v roztoku. Každý vzorek byl před samotným měřením v pufru při každé změně koncentrace nejprve akumulován v roztoku guaninu po dobu 4 minut.

### 4.5.3 Měření pomocí cyklické voltametrie

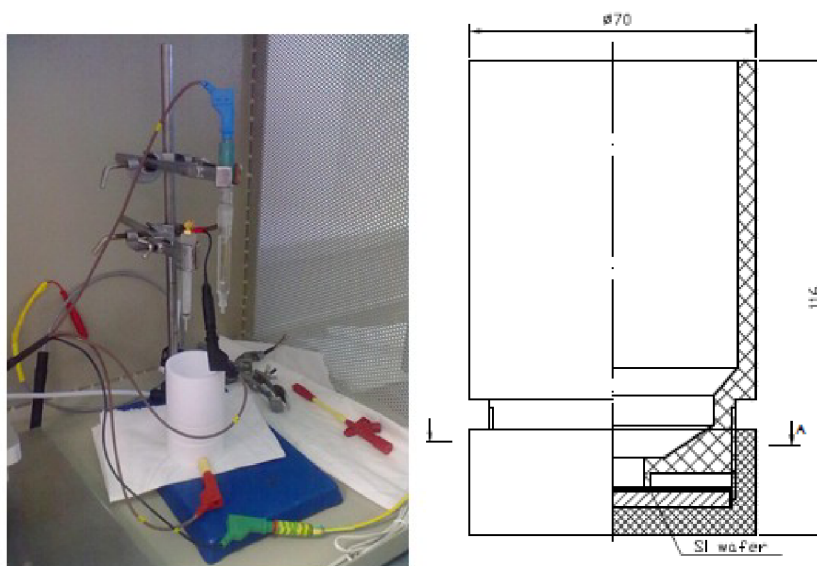
Jako další doplňkovou metodou pro charakterizaci povrchu zlatých nanostrukturovaných elektrod byla použita cyklická voltametrie. Měření probíhalo opět systémem Metrohm  $\mu$ Autolab III s FRA2 modulem na softwarové platformě NOVA 1.8. Jako pomocná elektroda byla použita platinová elektroda a jako referenční Ag/AgCl 3M KCl obě značky Metrohm. Měření probíhalo v roztoku 0,1 M chloridu

draselného s postupnými přidávkami hexakvanoželezitanu/železnatanu draselného (známý též jako FeroFeri) o různých koncentracích (2,5, 5 mM a 7,5 mM) <sup>[135]</sup>. Koncentrace KCl byla zvolena na základě známého difúzního koeficientu o hodnotě  $6,5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Měření probíhalo při několika skenovacích rychlostech od 10 do  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  v potenciálovém rozsahu  $-0,5$ – $+0,5 \text{ V}$ .

### 4.5.4 EIS měření akumulace glutationu na povrchu zlatých nanostruktur

EIS měření probíhalo na stejném systému jako v předchozím případě, pouze s rozdílem v dvoudílné teflonové měřicí nádobce, viz **Obr. 4.9**, vyvinuté ve spolupráci s Dr. Alexandrem Mozalevem. Nádobka se lišila oproti předchozímu měření (viz **Obr. 4.8**) tím, že odpadla nutnost izolovat připravené elektrody před ponořením do měřicího roztoku. Nádoba je dvoudílná s 3 mm otvorem v horní části, který umožňuje exponovat vůči měřicímu roztoku pouze nanomechanizovanou část vzorku. Tím je umožněno eliminovat potencionální vliv křemíkového substrátu na výsledná měření včetně parazitních kapacit substrátu a dalších mezivrstev.

Připravené elektrody vyrobené na systému W/Al se zlatými nanotyčinkami byly ponořeny do vodného roztoku 0,001 M glutationu a nechány akumulovat. Byl zvolen akumulací interval 4, 8, 20, 24, 36 a 48 hodin. Po vytažení z akumulovacího roztoku byly nanostrukturované elektrody opláchnuty v destilované vodě a osušeny stlačeným dusíkem.



**Obr. 4.9** Teflonová cela pro měření výroby a charakterizaci tenkých vrstev.

## 4.6 Charakterizace nanostruktur pomocí SEM a EDX

Veškeré vytvořené vzorky vyrobené v rámci studia byly charakterizovány pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu. V prvních letech byl využíván mikroskop JEOL JSM-6700F z Ústavu přístrojové techniky AV ČR (Brno). Jako další přístroj byl využíván mikroskop Quanta 400 firmy FEI a.s. s nízkovakuovým detektorem, kde byly prováděny pokusy se snímáním porézní keramiky bez nutnosti povrchového pokovení vodivým materiálem. Jako poslední přístroj, který byl nejvíce používán v posledních letech je MIRA II/LMU firmy Tescan s.r.o. opět včetně nízkovakuového LVST detektoru. Spolu s tímto přístrojem byl pro prvkovou analýzu nanostruktur používán energiově disperzní detektor EDX X-Max 50, viz **Obr. 4.10**, od firmy Oxford Instruments. Detektor pracuje v prvkovém rozlišení B – Pu s garantovaným rozlišením lepším než 135 keV na Mn K $\alpha$  linii pracujícím na softwarové platformě Aztec.

Většina analýz silnostěnné nanoporézní folie probíhala v nízkovakuovém módu 50–80 Pa a urychlovacím napětím 10–30 kV. Vytvořené metalické nanostruktury stejně tak jako všechny tenkovrstvé systémy byly pozorovány ve vysokovakuovém módu 10<sup>-4</sup> Pa a při urychlovacím napětí 15–25 kV za použití InLence (FEI) resp. InBeam (TESCAN) detektoru pro vysoké rozlišení.

Parametry detekce pomocí EDX závisely na velikosti pozorovaných objektů vzhledem k velikosti interakční oblasti RTG záření na vzorku v objemu  $\mu\text{m}$ . Pro eliminaci křemíkového pozadí při analýze struktur vytvořených na Si waferech byla použita urychlovací napětí od 3 do 10 kV.



**Obr. 4.10** SEM MIRA II/LMU firmy TESCOAN s.r.o. s vestavěným EDX detektorem.



## 5 VÝSLEDKY A DISKUZE

První část této kapitoly je o přípravě nanostrukturovaného povrchu na elektrochemických senzorech. Jde jednak o tlustovrstvé aplikace, kdy na pracovní elektrodu jsou přes nanoporézní masku deponovány kovové nanotyčinky nebo nanotrubičky, dále jde o přípravu stejných struktur na tenkovrstvých čidlech. Pro depozici nanočástic byly zvoleny některé typy kovů jako Ni, Au a Pd.

V druhé části této kapitoly je popsána charakterizace jednotlivých vlastností a detekčních schopností elektrod s nanostrukturovaným povrchem. Jejich schopnost analýzy biologických vzorků, glutationu a guaninu pomocí impedanční spektroskopie

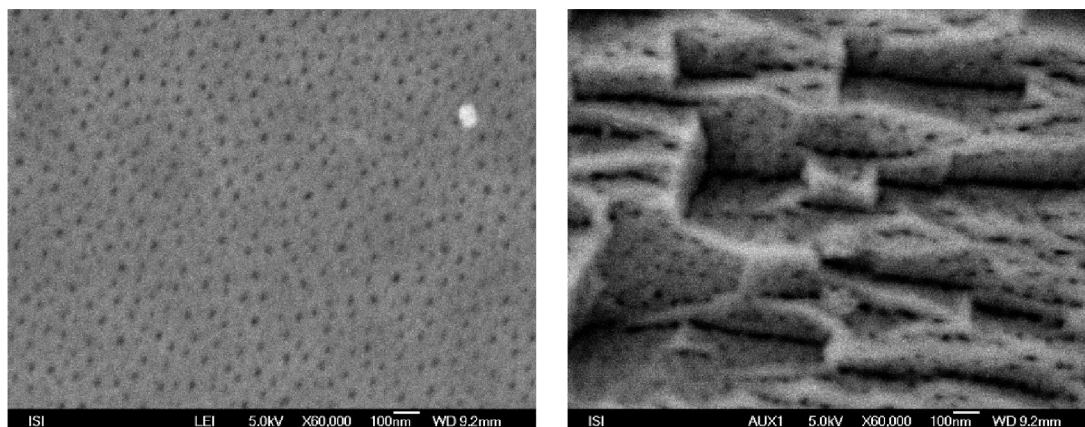
### 5.1 Nanoporézní keramika

#### 5.1.1 Výroba keramiky z hliníkové folie

V průběhu řešení první fáze prací bylo nutné stanovit podmínky pro úspěšnou výrobu nanoporézní keramiky vzhledem k hlavním problémům ve výrobě samotné porézní masky. Byla provedena série experimentů pro vytvoření masky na 250  $\mu\text{m}$  silné hliníkové fólii. Během stáže na Katalánské Univerzitě Rovira i Virgili v roce 2007 byl úspěšně dokončen a popsán proces výroby. Byla připravena vysoce uspořádaná porézní struktura pomocí aplikace metody dvoukrokové anodizace (two-step), která zaručuje stejné geometrické parametry, tj. průměr a velikost jednotlivých buněk, na obou stranách masky. Jak bylo popsáno v předchozích pracích, použití komerčních nanoporézních masek například firmy Whatman je problematické, protože u nich běžně neodpovídá deklarovaný průměr včetně neshody průměru na obou stranách masky <sup>[63; 136; 137]</sup>.

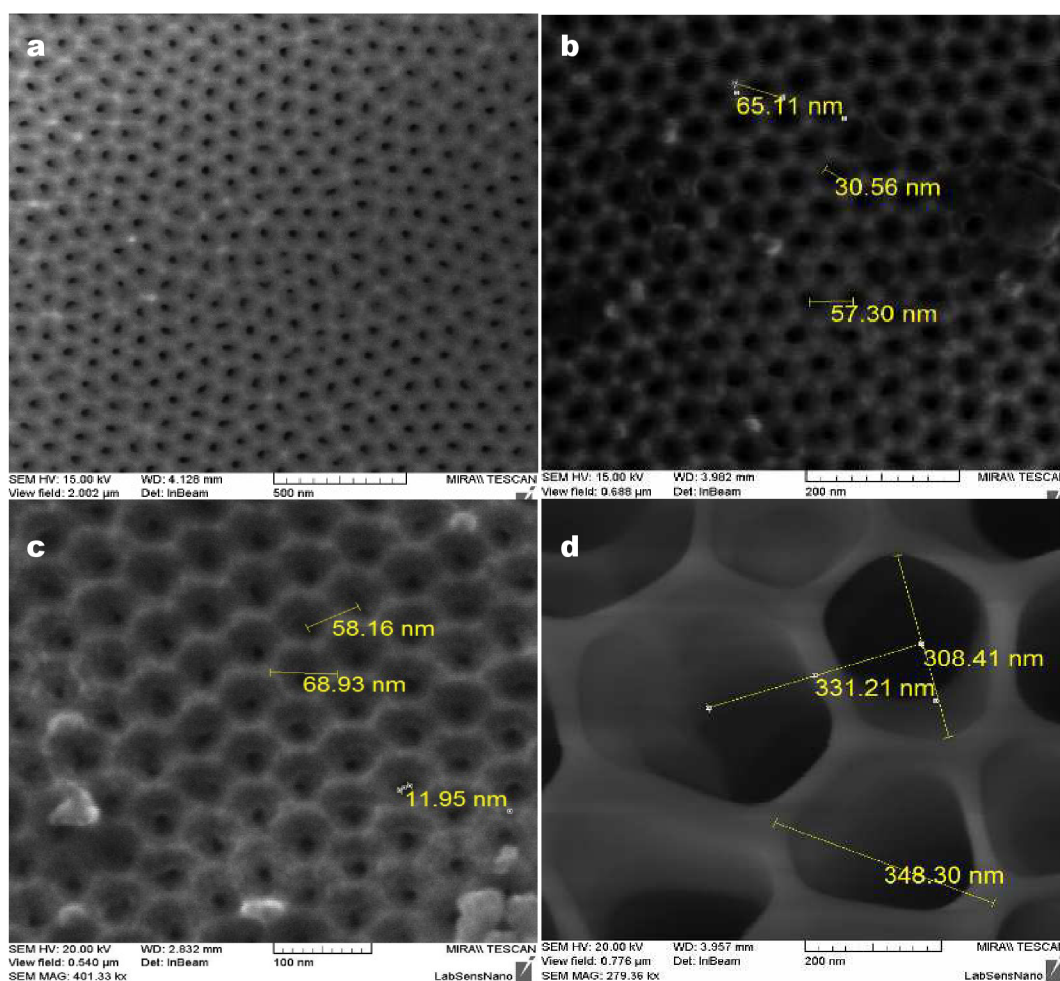
Při přípravě nanoporézní masky byl zkoumán nejprve vliv elektrochemického leštění na kvalitu struktury. Bylo zjištěno, že absence leštění a přítomnost povrchového reliéfu až do velikosti mikrometrů způsobuje vznik sice porézních, ale kubických struktur, kopírujících krystalografii hliníku. To má negativní dopad na formování a homogenitu uspořádané nanoporézní masky. Jak je patrné z **Obr. 5.1**, póry nerostou kolmo dolů, ale snaží se kopírovat povrchový reliéf. To zabraňuje jejich použití jako masky pro elektrochemickou depozici. Všechny vzorky byly proto leštěny v intenzivně míchaném roztoku  $\text{HClO}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  s poměrem 1:3 s proudovou hustotou až  $150 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Rozhodujícím faktorem je rovněž chlazení. Teplota lešticí lázně by neměla překročit  $10^\circ\text{C}$ , jinak hrozí riziko varu při leštění větších ploch v malém objemu lázně. Doba leštění byla experimentálně stanovena na 1 minutu. Lze ji ovšem stanovit i opticky. Při aplikaci proudu a intenzivním míchání dochází na povrchu fólie ke smývání

černošedého filmu, který se poté rozpustí v leštící lázni. Povrch pak změní barvu z tmavě šedé do vysokého zrcadlovitého lesku.



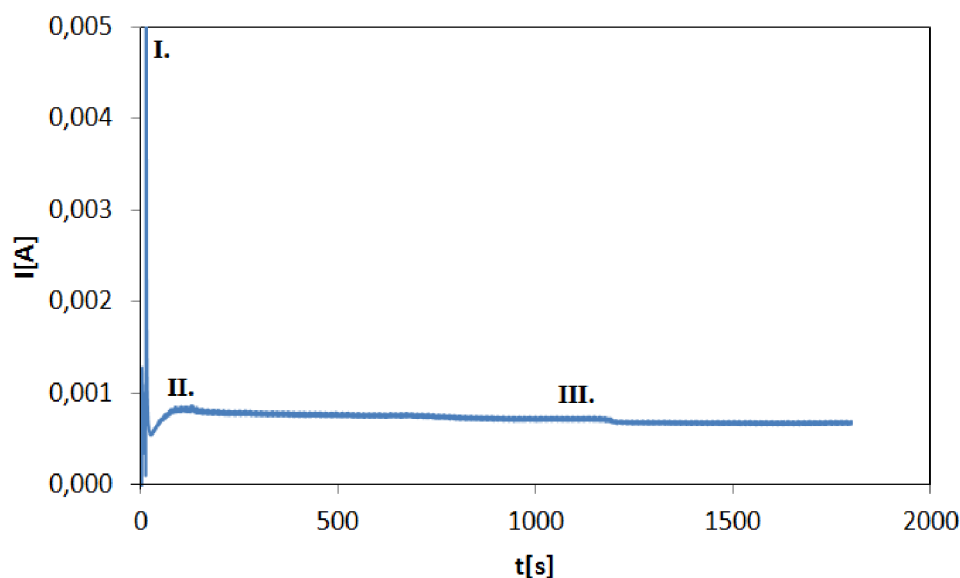
**Obr. 5.1** Vliv leštění na kvalitu povrchu porézní keramiky, vlevo leštěná a vpravo neleštěná maska <sup>[104]</sup>.

Takto připravenou folii lze pak použít pro výrobu samotné masky. V tomto případě byly pro praktickou výrobu testovány tři série parametrů ve třech druzích kyselých elektrolytů, viz **Tabulka 3**. Byly připraveny masky s průměrnou tloušťkou 100  $\mu\text{m}$  s geometrickými rozměry danými použitým napětím a kyselinou, které odpovídají dosaženým poznatkům v jiných pracích zabývajících se podobnou problematikou <sup>[41; 110; 138]</sup>. Jako optimální podmínky pro vznik hexagonálně uspořádané nanostruktury byly experimentálně stanoveny: 0,3 M (COOH)<sub>2</sub> při napětí 40 V a teplotě 17 °C. Na **Obr. 5.2 a)** a **b)** můžeme vidět takto připravenou masku po prvním kroku s neuspořádanou strukturou a s hexagonálním uspořádáním po aplikaci metody two-step. Vzniklá struktura má průměr pórů cca 40 nm, velikost buněk 65 nm a vzdálenost mezi jednotlivými póry (z angl. interpore distance) je 58 nm. Na snímku **Obr. 5.2 c)** lze vidět uspořádanou strukturu připravenou rovněž metodou two-step v 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> při 20 V a 10 °C s průměrem pórů 12 nm, velikostí buňky cca 70 nm a vzdáleností pórů 59 nm. Na **Obr. 5.2 d)** je neuspořádaná porézní membrána připravená v 10% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> při 130 V a 10 °C. Bohužel v tomto případě se nepodařilo vyrobit perfektní hexagonální uspořádání. Důvodem byla pravděpodobně nedostatečně dlouhá doba anodizace v prvním kroku a to 1 hodina, která nevedla k dostatečné uspořádanosti jako v případě předchozích dvou kyselin, tedy H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a COOH<sub>2</sub>.



**Obr. 5.2** SEM snímky vyrobených nanoporézních struktur v různých elektrolytech pomocí jedнокrokové anodizace. V kys. šřavelové při 40 V (a), v kys. sírové při 20 V (b), v kys. fosforečné při 130 V (c) a (d) při 250 V.

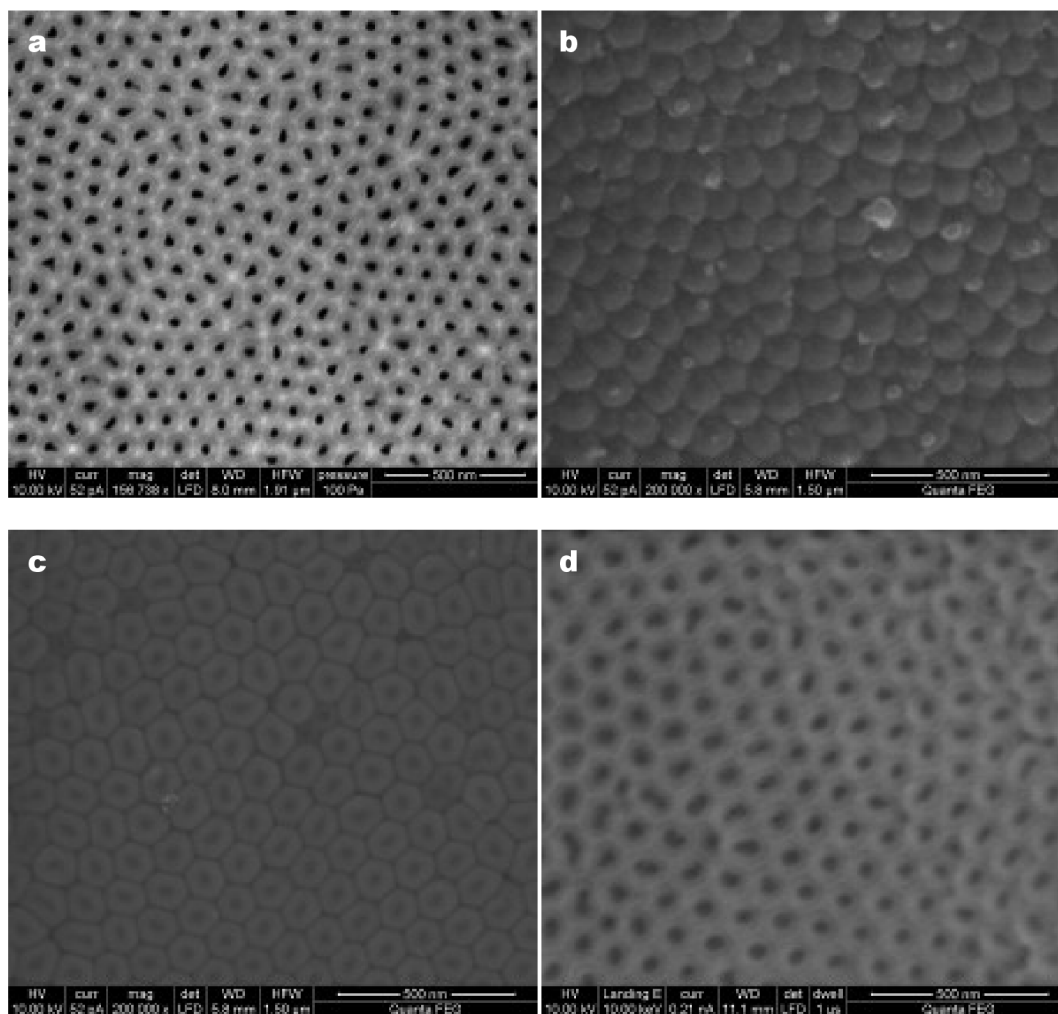
Proces anodizace probíhal v režimu konstantního napětí. Na grafu **Obr. 5.3** vidíme průběh anodizačního proudu na čase při formování porézní struktury v 0,3 M (COOH)<sub>2</sub>. Je zde vidět počátek reakce, kdy je rozpuštěna nativní oxidová vrstva na povrchu fólie, charakterizována píkem s přibližně desetinásobnou hodnotou než je hodnota ustáleného anodizačního proudu. Po tomto píku následuje proudový pokles a následný charakteristický vzestup, který je typický pro formování nové oxidové vrstvy a jednotlivých pórů. Další průběh je typický pro kontinuální růst porézní struktury do zastavení reakce nebo spotřebování veškerého hliníku.



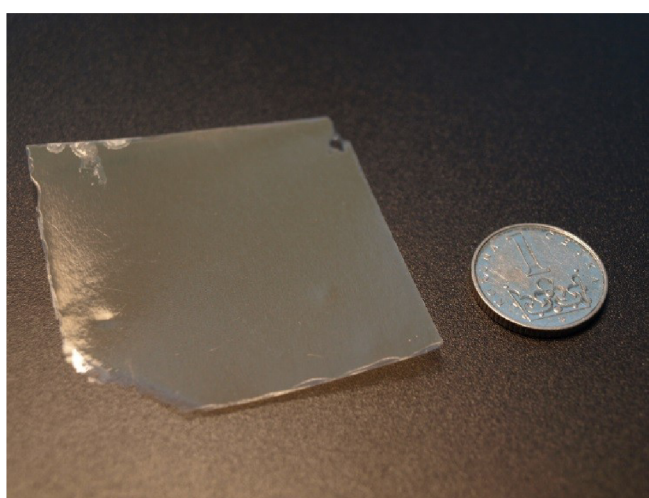
**Obr. 5.3** Závislost proudu na čase při výrobě nanoporézní keramiky. Fáze I. rozpuštění nativní oxidové vrstvy, Fáze II. začátek formování nanopórů, Fáze III. kontinuální růst nanoporézní masky.

Jak již bylo zmíněno v teoretickém úvodu, po vytvoření keramiky a její separaci z matečního hliníku pomocí saturovaného roztoku  $\text{HgCl}_2$  v  $\text{HCl}$  není porézní maska stále připravena pro depozice nanostruktur, jak je vidět na **Obr. 5.4 a)**, který ukazuje povrch oxidové masky s jejím druhou stranou **b)**. Je zde patrná oxidová vrstva uzavírající jednotlivé póry. Oxidová bariéra byla rozpouštěna v 5%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  po dobu 30 minut při  $40\text{ }^\circ\text{C}$ . Tento proces byl později zkrácen použitím agresivnějšího leptadla, a to vodného roztoku  $\text{CrO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$  při  $60\text{ }^\circ\text{C}$  na 5 minut. Oba časy byly stanoveny experimentálně.

Na **Obr. 5.4 c)** je vidět postupné odleptávání oxidové bariéry a kontury jednotlivých buněk masky v polovičním čase leptání. Středové šedé oblasti mohou být matoucí a vypadat na první pohled jako odleptané. Jedná se však o klam elektronového mikroskopu, kdy elektrony s vysokým urychlovacím napětím penetrují ztenčenou bariérou do pórů a dochází ke snížení emise sekundárních elektronů. To vyvolává dojem odleptané masky. Skutečně odleptaná maska je vidět až na **Obr. 5.4 d)**, o kterém se při porovnání se snímkem **a)** dá tvrdit, že jsou totožné se stejnými parametry. Takto připravené nanostruktury jsou použitelné jako masky pro další zpracování, jako je povrchové pokovení, depozice nebo jako nanoporézní membrány. Příklad vyrobené membrány a její přibližná velikost je vidět na **Obr. 5.5**.



**Obr. 5.4** SEM snímky porézní keramiky vytvořené na 250  $\mu\text{m}$  silné Al folii. Povrch keramiky (a), spodní strana po odseparování hliníku s uzavřenými póry (b), různá stádia odleptání oxidové bariéry a otevření pórů (c) a (d).

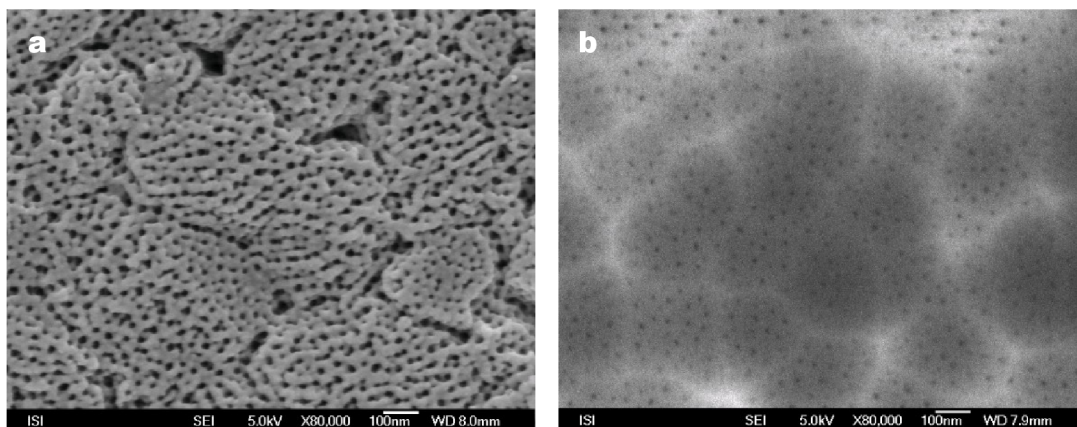


**Obr. 5.5** Snímek vytvořené nanoporézní keramiky.

### 5.1.2 Výroba na SiO<sub>2</sub>

Následným krokem bylo převedení výše popsaných technik do tenkovrstvého systému. Prvním problémem, který bylo nutné vyřešit, bylo vhodně zvolit metodu nanosení tenké hliníkové vrstvy. Pro první experimenty byl zvolen systém n-typ křemíkového substrátu dotovaného antimonem s 300 nm vrstvou SiO<sub>2</sub>. Na tuto vrstvu byla naprášena na UPT Akademie věd v Brně 1 μm silná Al vrstva s relativně dobrou adhezí k povrchu. Jak je patrné z **Obr. 5.6 a)**, tato vrstva anodizovaná v 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vykazovala vysokou míru krystalizace s krystaly o velikosti 1–2 μm. Jsou zde patrné výrazné hranice mezi jednotlivými krystaly, kde proces formování nanopórů probíhá mnohem rychleji než na jejich povrchu. Jak bylo publikováno v literatuře <sup>[109]</sup>, je zde analogie s imprint metodou, kde jsou do vyleštěného hliníku předtištěny a zahloubeny značky, na kterých pak začínají růst jednotlivé nanopóry. Metoda magnetronového naprašování byla tedy shledána nevhodnou.

Jako alternativa byla zvolena metoda vakuového napařování. Napařené vrstvy vykazovaly mnohem menší míru krystalizace. Hranice mezi jednotlivými krystaly jsou sice zřetelné, ovšem, jak je vidět dle **Obr. 5.6**, nemají větší vliv na formování nanoporézní struktury, která se formuje rovnoměrně po celé anodizované ploše. Rovněž můžeme pozorovat menší výskyt poruch a defektů. Obecně platí, že napařené vrstvy vykazují menší povrchovou drsnost.

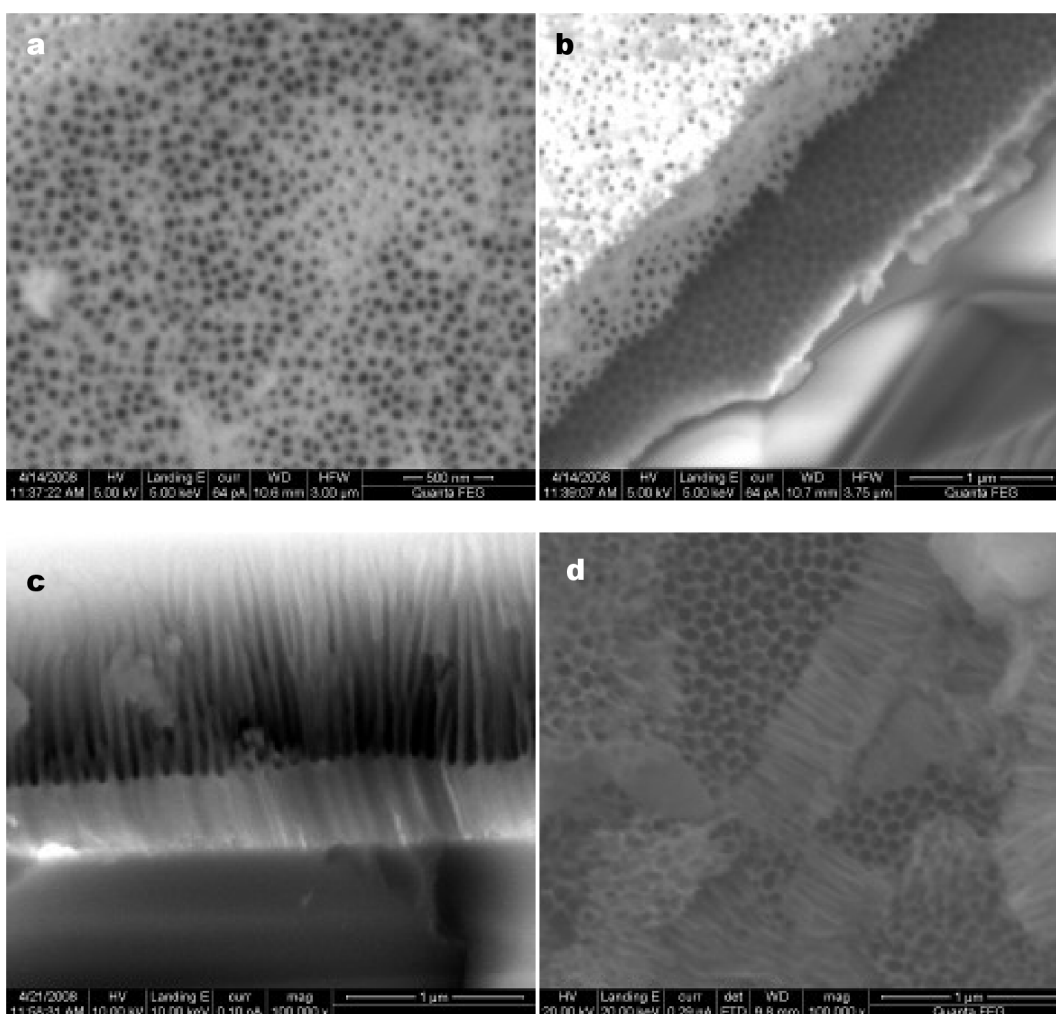


**Obr. 5.6** Vliv depoziční techniky na kvalitu tenké struktury: (a) porézní maska připravená anodickou oxidací v 0,2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> na naprášené vrstvě a (b) na napařené <sup>[104]</sup>.

### 5.1.3 Výroba na metalické tenké vrstvě zlato/platina

Další fází byla již výroba tenkovrstvé nanoporézní masky na Si/SiO<sub>2</sub> substrátu s vodivou 250 nm zlatou vrstvou. Tloušťka hliníkové vrstvy se pohybovala od 100 nm po 2 μm. Nejprve bylo nutné vyřešit několik závažných problémů s adhezí intermetalických vrstev a samotného substrátu (rozhraní SiN<sub>4</sub>-Au-Al, SiO<sub>2</sub>-Au-Al). V průběhu pokusů docházelo k častému odstranění Au vrstvy spolu s keramikou.

Ukázalo se, že transformace hliníku do nanoporézního oxidu působí jako stresový faktor na podkladovou Au vrstvu <sup>[139]</sup>. Její obecně známá špatná adheze k SiO<sub>2</sub> byla tímto stresem ještě snížena, což v mnoha případech vedlo k delaminaci. Tento problém byl vyřešen použitím dodatečných intermetalických vrstev Ti a NiCr pro zlepšení adheze. V tomto případě byla použita tenká 20 nm vrstva Ti. Tenká hliníková vrstva byla anodizovaná ve dvou typech roztoků: 10% wt. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 0,3 M (COOH)<sub>2</sub>. Při experimentech byla použita pouze jednokroková anodizace, neboť pro aplikaci metody two-step je nutné použít silnější vrstvu Al pro zlepšení uspořádanosti pórů během růstu. Míra uspořádanosti je přímo úměrná době anodizace a tloušťce uspořádané vrstvy. Doba anodizace vrstvy byla přibližně 15 minut. Na snímku **Obr. 5.7 a) a b)** lze vidět porézní strukturu s rostoucí mírou uspořádanosti do hloubky porézní vrstvy. Je zde patrný kaskádovitý zlom s horní vrstvou zcela vlevo nahoře až po vrstvu keramiky nacházející se uprostřed. Míra uspořádání v porovnání s povrchem je zcela zřejmá.



**Obr. 5.7** SEM snímky porézní keramiky vytvořené na 2 μm silné Al tenké vrstvě. Povrch porézní masky (a), kaskádovitý zlom, na kterém je patrná postupná míra uspořádanosti směrem podkladovému substrátu (b), řez porézní strukturou (c), keramika s rozšířenými póry po odleptávání oxidové bariéry (d).

Na snímku **Obr. 5.7 c**) je detailně vidět růst jednotlivých pórů v řezu strukturou. Za povšimnutí stojí detail uprostřed v horní polovině snímku. Jsou zde patrné tzv. slepé nanopóry, jejichž růst je v průběhu anodizace a formování hexagonální struktury zastaven. Jak lze dále vidět, proces anodizace nebyl plně dokončen. Reakce byla zastavena dříve po cca 10 minutách s přibližně 200 nm rezervou hliníku. Přestože bylo zpracováno více než 80 % materiálu, jsou stále viditelné slepé póry u dna struktury, což znamená, že pro případné efektivní využití metody dvojkrokové anodizace by byla zapotřebí mnohem silnější vrstva materiálu. V porovnání s anodizací na hliníkové folii, kde první krok probíhá běžně 1 hodinu, by bylo zapotřebí více než 6–8  $\mu\text{m}$ .

Snímek **Obr. 5.7 d**) ukazuje výsledek pokusu o odleptání oxidové bariéry na dně nanoporézní keramiky. Bohužel i při použití literaturou <sup>[38; 140]</sup> doporučeného leptadla ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), se ukázala tato metoda zřejmě vhodná jen pro velmi tenkou masku. Při masce o tloušťce více než 1  $\mu\text{m}$  docházelo k všesměrovému naleptání struktury a jejímu rozpadu. Pro odstranění oxidové bariéry bylo nutné nalézt jinou metodu.

#### 5.1.4 Odstranění oxidové bariéry tenkovrstvém systému

Chceme-li vytvořit vhodnou nanoporézní masku na povrchu tenkovrstvého systému, která by byla vhodná pro další použití jako maska pro růst dalších nanostruktur, je bezpodmínečně nutné zajistit vodivé spojení mezi elektricky vodivou vrstvou ležící pod nanoporézní keramikou a elektrolytem, popř. depozičním roztokem v nanopórech. Tomu brání oxidová bariéra na konci každého póru v nanoporézní keramice. Tato struktura se vždy zformuje na počátku anodizace a při kontaktu s nevodivým materiálem, při spotřebování veškerého hliníku zůstane nezměněna, jak je patrné na **Obr. 5.8**. Tloušťka bariéry  $B$  má dle následující rovnice přímou závislost na anodizačním napětí  $U$ :

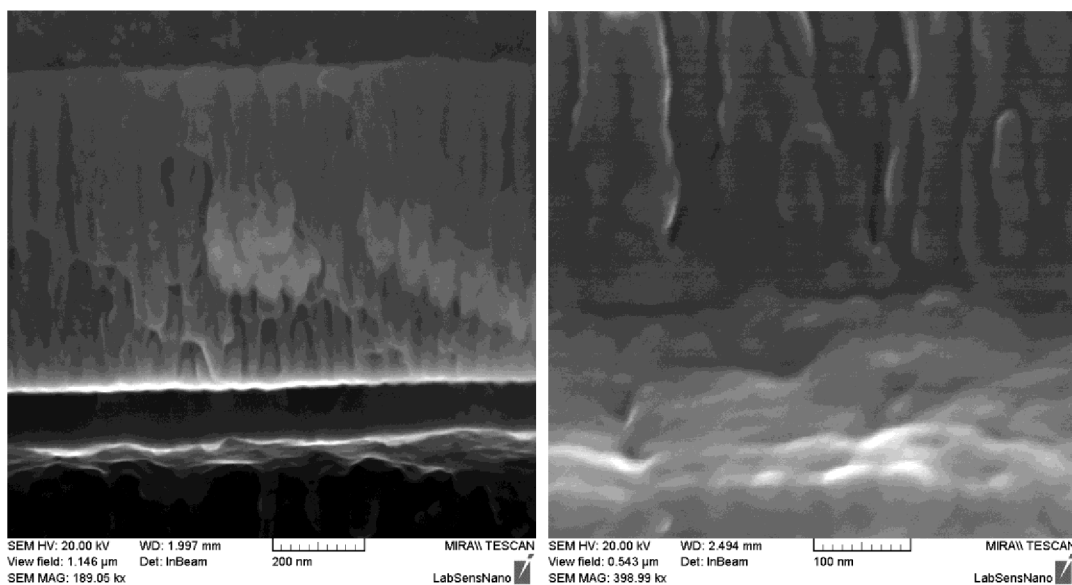
$$B = \lambda_B U \quad (26)$$

s konstantou úměrnosti  $\lambda_B$  rovnou přibližně 1,3 až 1,4  $\text{nm}\cdot\text{V}^{-1}$  pro vrstvu oxidové bariéry a 1,15  $\text{nm}\cdot\text{V}^{-1}$  pro nanoporézní vrstvu. Dle rovnice (26) tloušťka bariéry, vzhledem ke známým faktům z literatury <sup>[109]</sup> odpovídá přibližně tloušťce stěn mezi jednotlivými nanopóry:

$$W = \lambda_W B, \quad (27)$$

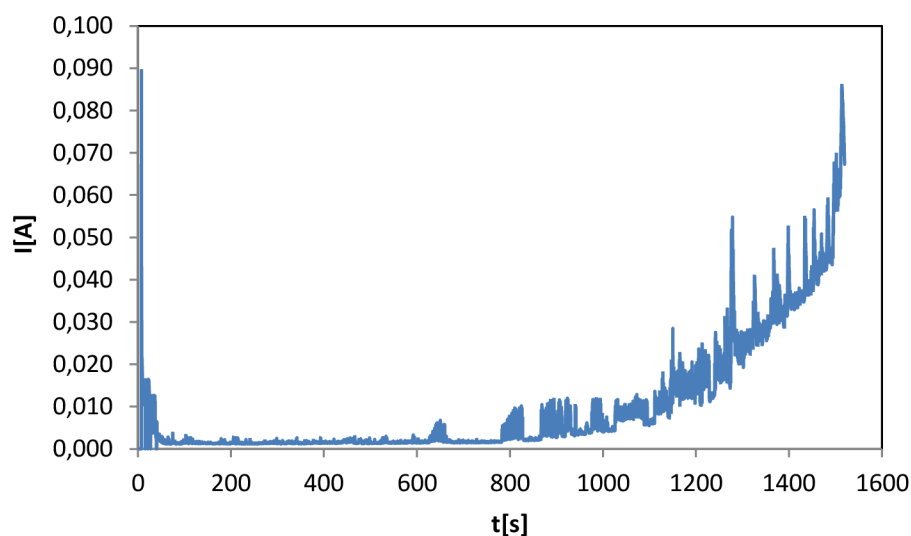
kde  $\lambda_W$  je konstanta úměrnosti. Pro anodizační napětí do 20 V je  $\lambda_W = 0,66$ ; nad tuto hodnotu napětí dosahuje konstanta hodnot až 0,9 <sup>[109]</sup>.





**Obr. 5.8** Detail vyrobené 1  $\mu\text{m}$  nanoporézní keramiky na  $\text{SiO}_2$  substrátu s detailem oxidové bariéry.

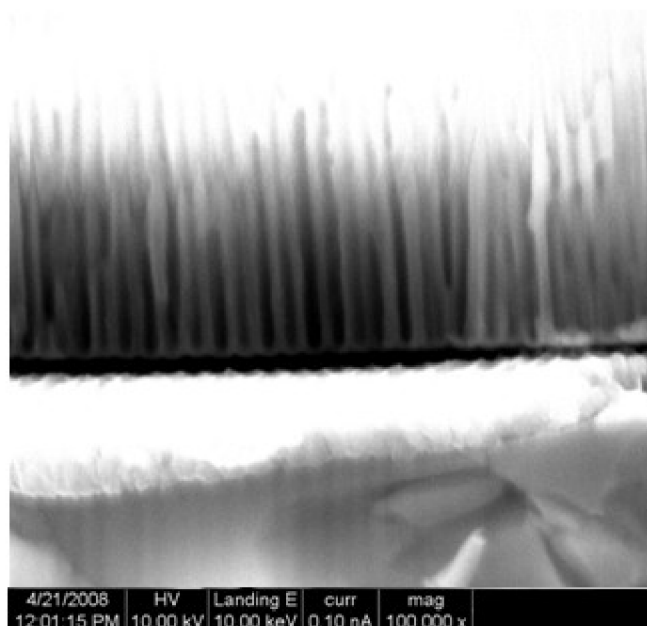
Při anodizaci na vodivých substrátech docházelo ovšem k opačnému efektu. Na **Obr. 5.9** vidíme typický průběh proudu při anodizaci hliníkové 2  $\mu\text{m}$  vrstvy na zlatém nebo platinovém podkladu.



**Obr. 5.9** Průběh proudu při anodizaci na Au substrátu, v koncové fázi je vidět nárůst proudu spojený s rozpouštěním metalické vrstvy.

Průběh je velmi podobný s průběhem typickým pro anodizaci na folii **Obr. 5.3**. Formování a růst nanopórů odpovídá standardnímu růstu. Přibližně po 850 sekundách došlo ke spotřebování většiny hliníku a bariéra v některých pórech se začne formovat do podoby obráceného půlkruhu vlivem generace oxidových aniontů, které nakonec prorazí oxidovou bariéru <sup>[141]</sup>. Tento proces byl popsán jako metoda odstranění bariéry na

platinovém substrátu stejně jako na zlatě <sup>[140]</sup>. Tato metoda má ovšem několik úskalí. Vlivem působení anodizačního proudu začne docházet k redukci metalických iontů, které jsou vytrhávány směrem k pomocné katodě, kde dojde k její kontaminaci současně s postupným rozpouštěním metalické vrstvy. K tomu docházelo lokálně s postupným pomalým nárůstem proudu, což bylo typické pro vzorky s lokálními vadami, jako byly nečistoty nebo poruchy v homogenitě vrstvy. V těchto místech pak pokračováním anodizace došlo k úplné delaminaci porézní struktury se současnou ztrátou metalického podkladu <sup>[142]</sup>, viz **Obr. 5.10**.

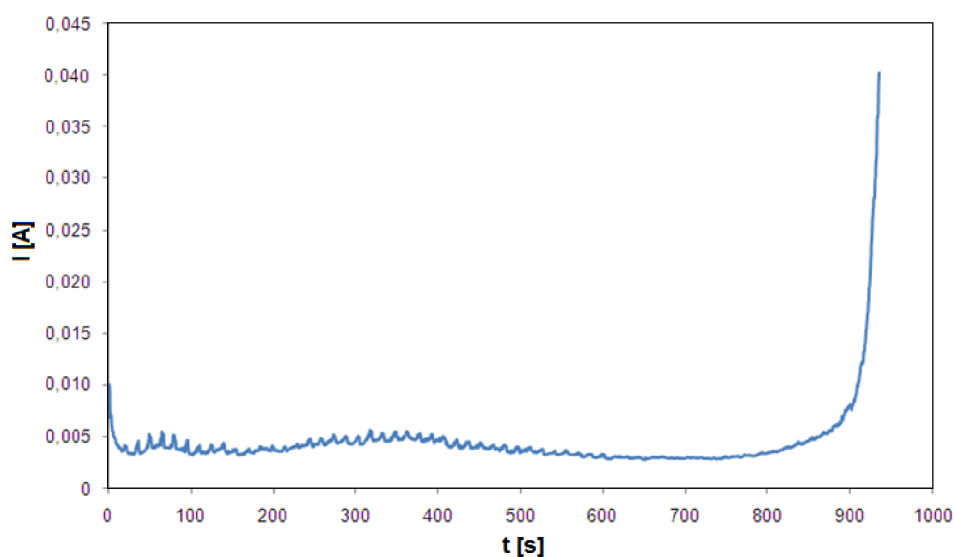


**Obr. 5.10** Delaminace porézní keramiky vlivem defektu vrstvy.

Při absenci materiálových vad byl nástup proudové křivky při kontaktu bariéry s kovem mnohem strmější, téměř kolmý, viz **Obr. 5.11**. Tímto způsobem je možné detekovat jednak bod, kdy se rozpouští oxidová bariéra, ale také kvalitu deponované vrstvy. Kolmý nárůst proudu ukazuje, že se v jednom okamžiku rozpustila bariéra na velké ploše oproti stavu, kdy proud pozvolna narůstá. Rovněž ukazuje, že vrstvy jsou bez defektů a rozhraní mezi metalickou a hliníkovou vrstvou je ostré.

Úspěšné rozpouštění oxidové bariéry je velmi závislé na homogenitě a kvalitě připravených vrstev. Stejně tak na včasném zastavení reakce po nárůstu proudu, protože jinak dojde k rozpouštění metalického podkladu stejně jako v případě zlata. Na zlatých vrstvách připravených na VUT nebo UPT se touto metodou nepodařilo uspokojivě vytvořit žádnou použitelnou masku. Sander <sup>[140]</sup> ve své práci popisuje podobné chování proudové křivky na zlatě, jako je na **Obr. 5.11**. Bohužel ve své práci nediskutuje podmínky přípravy vrstev ani úspěšnost experimentů. Výsledků dosažených za podmínek na **Obr. 5.11** bylo dosahováno pouze na Pt vrstvách, které byly připraveny ve

spolupráci s Katalánskou Univerzitou Rovira i Virgili jako senzory pro detekci plynů. Úspěšnost experimentů byla ovšem pod 10 % a po spotřebování materiálu bylo potřeba vyvinout metodu, která by dosahovala vyšší úspěšnosti v odstranění bariéry.



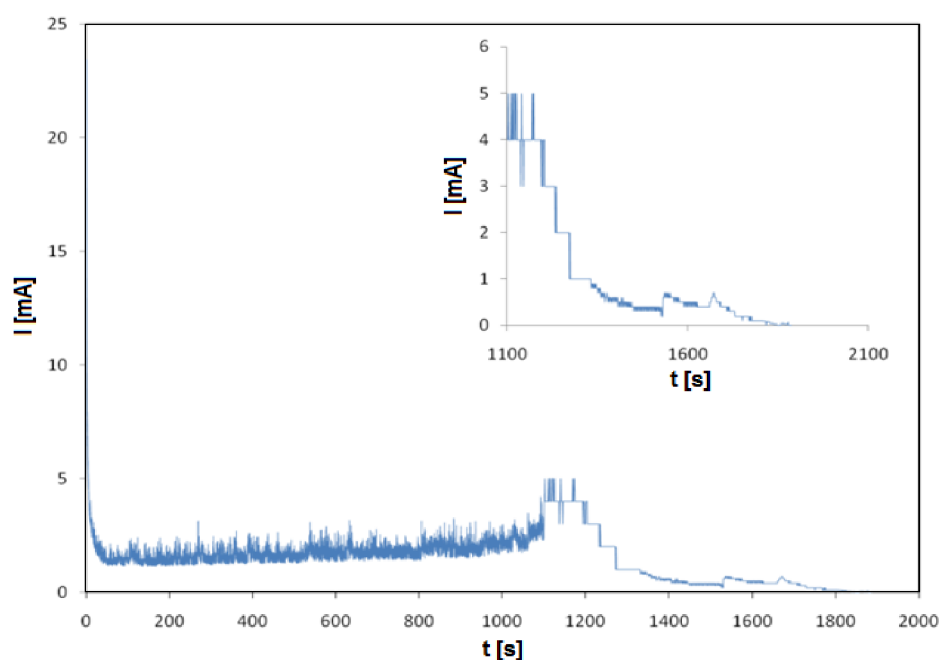
**Obr. 5.11** Závislost proudu na čase během anodizace tenké Al vrstvy, prudký nárůst je způsoben homogenním rozpuštěním oxidové bariéry na platinové vrstvě.

V publikaci <sup>[44]</sup> zabývající se problematikou separace porézní keramiky bez nutnosti rozpouštění zbývajících hliníku byla poprvé prezentována metoda ztenčování porézní bariéry. Princip metody spočívá v postupném snižování anodizačního napětí z původní hodnoty až na 0 V. Poté je na systém aplikováno reverzní napětí, které způsobí deformaci a delaminaci bariéry vlivem generování oxidových aniontů na metalickém rozhraní. Tyto ionty začnou unikat přes ztenčenou bariéru, kterou penetrují a současně rozšiřují. Tím je zeslabeno rozhraní kov/oxid a maska se separuje od hliníkového základu. Tato metoda nebyla prozatím více publikována pro řešení problému v tenkovrstvých aplikacích.

Metoda byla experimentálně odzkoušena a modifikována pro potřeby tenkovrstvých systémů v publikaci <sup>[143]</sup> a ukázala se jako slibná. Pro testování byla použita 200 nm silná napařená Au vrstva na n-typu Si waferu s  $\text{SiO}_2$  vrstvou a 20 nm adhezivní vrstvou Ti. Na ni byla napařena 1  $\mu\text{m}$  silná Al vrstva. Hliníková vrstva byla anodizována dle obvyklých parametrů, anodizační napětí 40 V, 0,3 M šřavelová kyselina s teplotou 17 °C <sup>[105]</sup>. Experimenty byly prováděny v systému s řízenou cirkulací elektrolytu při 80  $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Průběh anodizace hliníkové vrstvy můžeme vidět na proudově-časové závislosti na **Obr. 5.12**. Formování nanopórů probíhalo standardním způsobem s přibližně konstantní fází proudu 2  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , což je hodnota typická pro anodizaci za těchto podmínek.

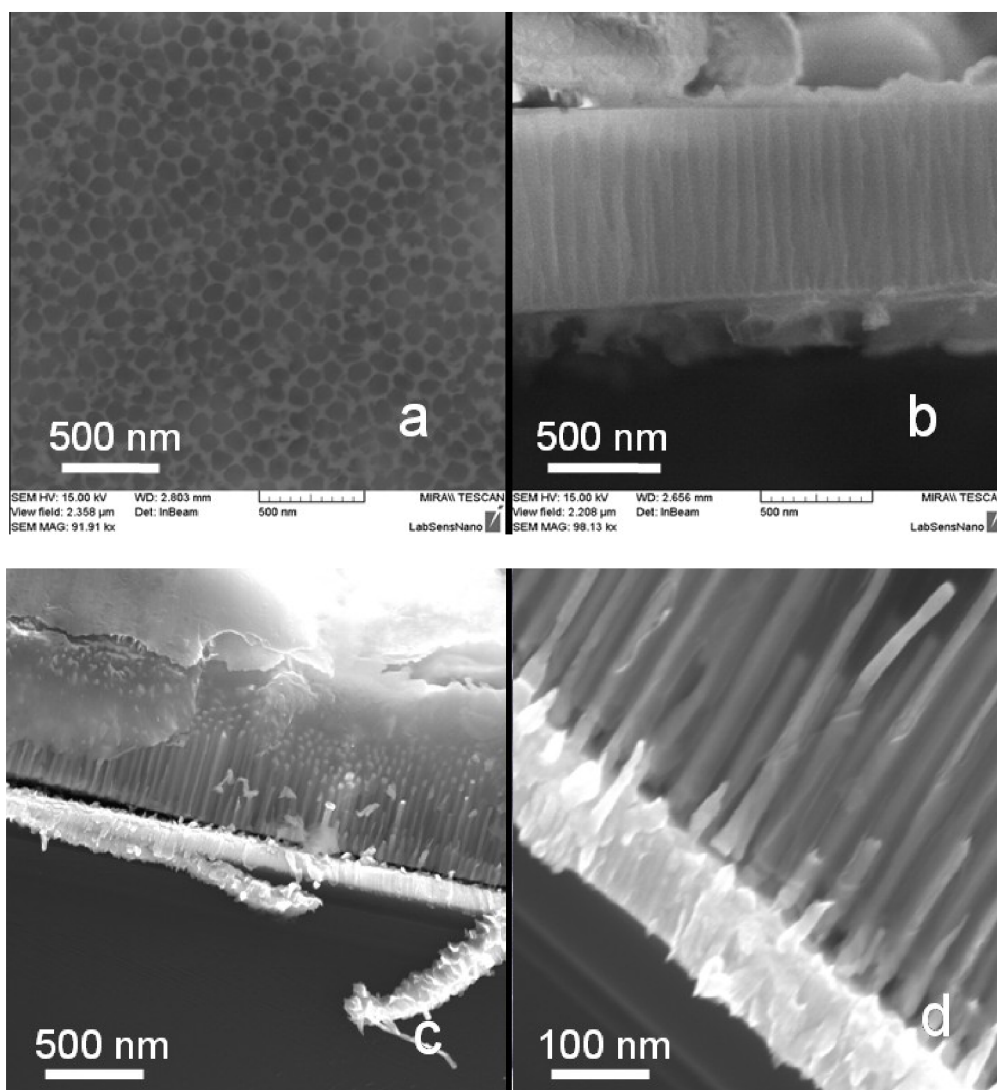
Proces růstu trval přibližně 1100 sekund, kdy byl zaznamenán nárůst proudu a tím zahájení rozpouštění oxidové bariéry na náhodně velké ploše. Aby bylo zabráněno tomuto samovolnému procesu, bylo aplikováno postupné snižování anodizačního napětí a to v rozmezí  $0,1\text{--}5\text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ . To musí být aplikováno těsně před začátkem rozpouštění. Stanovení tohoto bodu je velmi komplikované a vyžaduje pro každou novou vrstvu sérii testovacích měření. Oxidová bariéra je postupně ztenčována a současně spotřebovává pro růst zbytky Al nacházející se v oblasti mezi oxidem a Au vrstvou. Při kontaktu s Au vrstvou dochází k postupné generaci většího množství kyslíkových iontů vlivem rozkladu vody obsažené v elektrolytu, které katalyzují rozpouštění oxidové bariéry. Napětí je sníženo až na hodnotu  $1\text{--}5\text{ V}$  dle použitého elektrolytu, kde je proces rozpouštění bariéry dokončován ještě dalších  $10\text{--}500\text{ s}$ .



**Obr. 5.12** Průběh anodizačního proudu při formování nanoporézní masky, pokles potenciálu o  $0,1\text{ V}$ . V detailu je vidět průběh při aplikaci postupného snižování anodizačního napětí o  $0,5\text{ V}$ .

V tomto případě byla připravena struktura s rozpuštěnou oxidovou vrstvou po celé ploše. Díky postupně snižované rychlosti reakce rozpouštění oxidové vrstvy a jejímu ztenčení nebyl pozorován efekt delaminace vzniklé masky od Au vrstvy. Touto metodou byly připraveny struktury o průměru pórů  $30\text{--}80\text{ nm}$  a vzdáleností pórů  $40\text{--}80\text{ nm}$ , viz **Obr. 5.13 a)**. Na **b)** můžeme v dolní části vidět odstraněnou oxidovou bariéru, v detailu pak na **Obr. 5.14**. Do takto připravené struktury byla provedena elektrochemická depozice zlata z roztoku obsahujícího  $6\text{ g}\cdot\text{l}^{-1}\text{ K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$  a  $2,32\text{ g}\cdot\text{l}^{-1}\text{ H}_3\text{BO}_3$  ve  $100\text{ ml}$  demi vody. Proudová hustota byla  $0,25\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  a doba depozice  $10\text{ s}$  v konstantním proudovém režimu. Po odstranění masky byly výsledkem zlaté nanotyčinky kopírující parametry masky s proměnnou délkou  $500\text{ nm} - 1\text{ }\mu\text{m}$ . Jak je

patrně z řezu struktury na části **Obr. 5.13 b**), vrchní část struktury nemá homogenní uspořádání a vyskytují se zde opět slepé nanopóry. To ovšem nemá vliv na uspořádání zlatých nanostruktur rostoucích směrem vzhůru, viz **Obr. 5.13 c**), V detailu **d**) je vidět spojení mezi jednotlivými nanotyčinkami a zlatou vrstvou. Takto připravená struktura může být použita pro další modifikace nebo aplikace v elektrochemii.

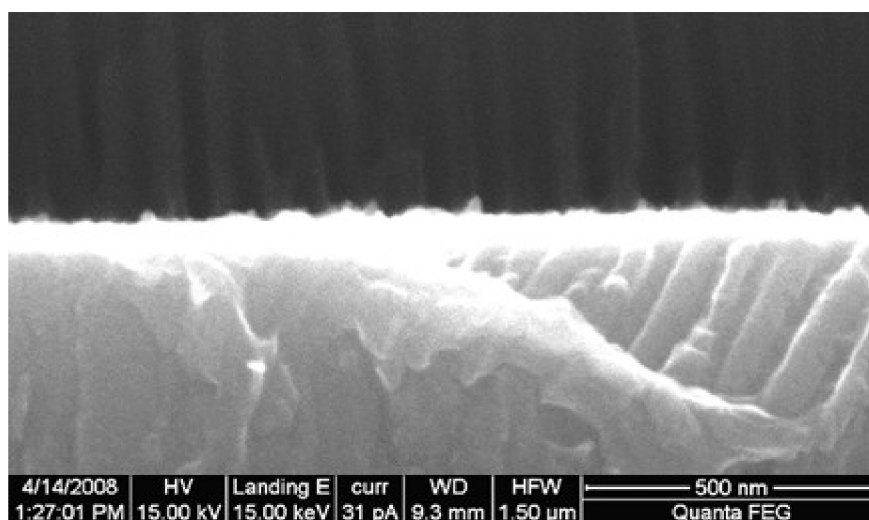


**Obr. 5.13** SEM snímky vyrobené tenkovrstvé nanoporézní struktury na metalickém substrátu. Povrch: a) v řezu s odstraněnou oxidovou bariérou, b) deponovanými zlatými nanočásticemi, c) a v detailu d).

Princip metody lze teoreticky popsat díky závislosti dle vztahů (26) a (27). Na základě dosažení snížené hodnoty napětí vychází kalkulovaná tloušťka bariéry 1,4–7 nm v porovnání s tloušťkou stěny formované při 40 V v rozmezí 25–30 nm. Za předpokladu, že bariéra je ztenčena současně s jejím kontaktem se zlatou vrstvou, dojde k její penetraci. Bohužel je potřeba říci, že i tato metoda je značně závislá na homogenitě deponované zlaté a hliníkové vrstvy. Klíčovým parametrem je rovnoměrné

rozložení proudové hustoty během anodizace. Dále je to stanovení přesného času aplikace snižování anodizačního napětí. V případě zahájení snižování napětí až po zvýšení proudu nemá snižování již žádný efekt. Při aplikaci snižování napětí dlouho před kontaktem oxidové bariéry se zlatou vrstvou dojde sice ke ztenčení bariéry, ale mezi oxidovou vrstvou zůstane zbytková vrstva hliníku. V této práci byla experimentálně stanovena jako optimální rychlost  $0,5 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Stanovení závislosti zahájení snižování napětí je problematické vzhledem k nestabilitě parametrů depozice a tloušťce hliníkové vrstvy a musí být pro každou vrstvu stanoveno experimentálně. Principiálně lze tuto metodu aplikovat i na Pt vrstvu, kde je pravděpodobné, že bude mít lepší výsledky. I v dnešní době je publikováno mnoho prací, které raději využívají zlatem pokovenou nanoporézní masku<sup>[57; 107; 120]</sup> nebo nanoporézní polymer<sup>[89]</sup> jako náhradu za přímo deponované tenkovrstvé masky na substrátu. Je třeba kriticky poznamenat, že tato metoda nemůže plně nahradit mnohem homogennější penetrace oxidové bariéry například pomocí oxidů jako  $\text{WO}_3$ , která se stává trendem posledních let. Výhoda této metody spočívá v alternativní možnosti přípravy zlatých nanostruktur na metalické vrstvě deponované na křemíkovém substrátu a v určitém snížení kritické závislosti na kvalitě depozice. Tento způsob by mohl naznačit potenciální další aplikace v mikroelektronice.



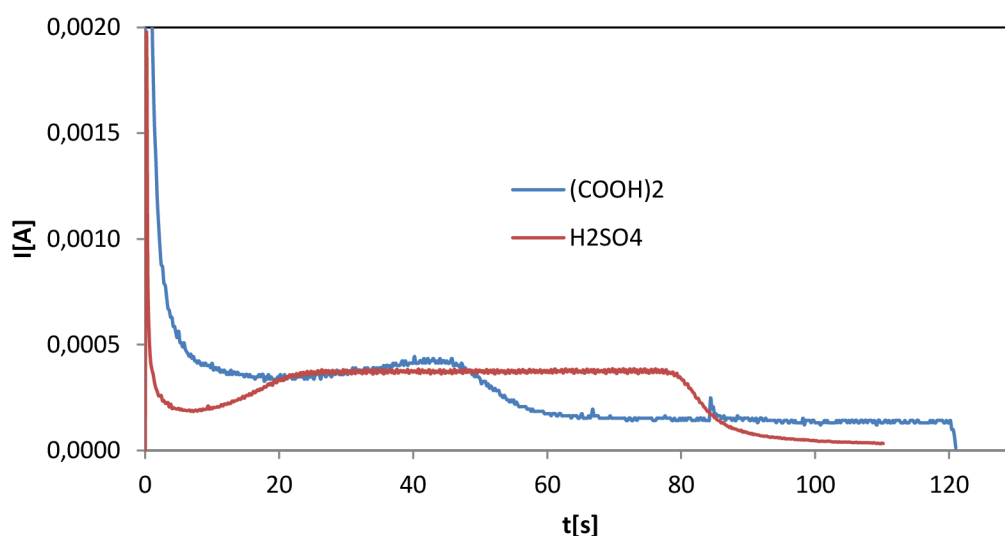
Obr. 5.14 SEM detail nanoporézní masky s odstraněnou oxidovou bariérou.

### 5.1.5 Výroba na Ti

Jako alternativa pro produkci perforované nanoporézní keramiky nezávislé na perfektních vlastnostech deponovaných vrstev byly provedeny experimenty s anodizací napařené 100 nm Al vrstvy na vrstvě 100 nm Ti, která byla nanášena magnetronovým napařováním i napařováním. Jak bylo popsáno v teoretickém úvodu, při anodizaci má

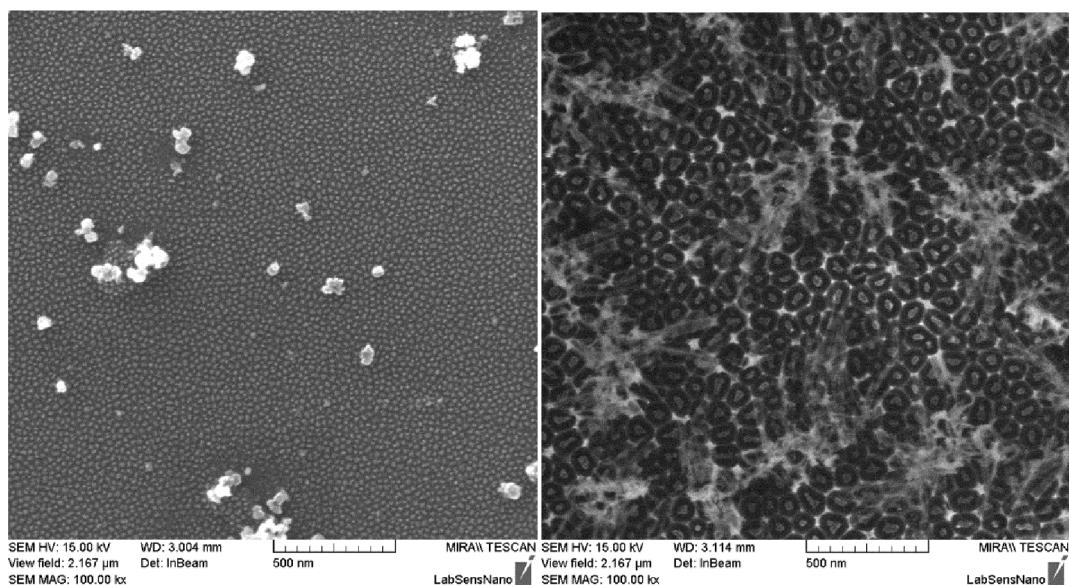
titan díky své vyšší iontové vodivosti schopnost vytvářet oxidy, které ve formě nanoteček nebo nanotyčinek prorostou skrz oxidovou bariéru [34; 35].

Anodizace systému Al/Ti probíhala za podobných podmínek jako anodizace v předchozích případech. Rozdíl je v situaci, kdy se oxidová bariéra dotkne Ti vrstvy. V tu chvíli dojde k postupnému poklesu anodizačního napětí, viz **Obr. 5.15**. V této fázi dochází k prorůstání  $\text{TiO}_2$  struktur do jednotlivých pórů. Doba vzniku nanoporézní masky a začátku formování  $\text{TiO}_2$  struktur je přesně vymezena. Pokračováním anodizace dochází k růstu oxidových struktur, jejichž konečná výška je přímo úměrná použitému anodizačnímu napětí.

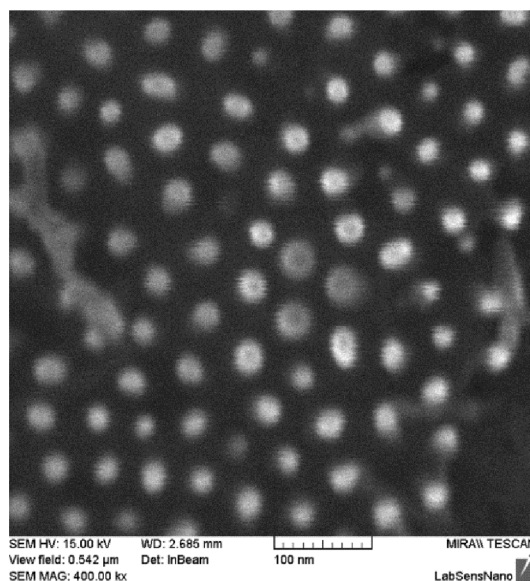


**Obr. 5.15** Průběh anodizačního proudu při formování porézní masky na 100 nm Al s  $\text{TiO}_2$  nanotečkami v 2 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  při 20 V, 0,3 M  $(\text{COOH})_2$  při 40 V.

Cílem této práce bylo vytvořit perforovanou nanoporézní masku s velmi dobrou adhezí k vodivému povrchu. Byly provedeny experimenty s výrobou masek ve dvou roztocích, a to 2 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 0,3 M  $(\text{COOH})_2$  s napětím 20 V, resp. 53 V. V obou případech byly použity optimální podmínky z předchozích experimentů. Tloušťka porézní keramiky byla 120 nm. Výsledkem byla vždy homogenně uspořádaná nanoporézní keramika s pravidelně perforovanými nanopóry a  $\text{TiO}_2$  nanotečkami. Velikost a distribuce  $\text{TiO}_2$  nanoteček odpovídá použitému anodizačnímu napětí, kde velikost nanoteček kopíruje průměr jednotlivých nanopórů, což odpovídá již dříve dosaženým výsledkům na jiných pracovištích. [30]. Pro další praktická použití byly vyráběny dva typy  $\text{TiO}_2$  nanostruktur s průměry 15 nm a 50 nm, viz **Obr. 5.16**. Proces růstu oxidových nanoteček byl vždy zastaven až po úplném poklesu anodizačního proudu do 2. klidové hladiny po 5 s, resp. 20 s, z důvodu homogenizace oxidové struktury, hlavně její výšky a spolehlivé penetraci všech nanopórů, které dosáhly oxidové vrstvy. Detail oxidové struktury lze vidět na **Obr. 5.17**.



**Obr. 5.16** SEM snímek s TiO<sub>2</sub> nanotečkami vyrobenými ve 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vlevo, a v 0,3 M (COOH)<sub>2</sub> vpravo.

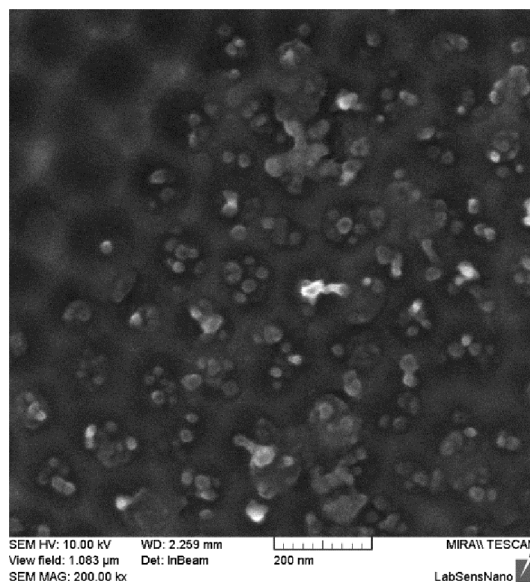


**Obr. 5.17** SEM detail TiO<sub>2</sub> nanoteček připravených v 0,2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> při 20 V.

Dalším krokem bylo selektivní odleptání oxidových teček a vytvoření vodivého spojení mezi Ti vrstvou a elektrolytem. Dle literatury <sup>[49]</sup> autor uvádí, že TiO<sub>2</sub> nanotečky lze selektivně odleptat z porézní masky pomocí Standar Clean Solution - SC1, což je roztok obsahující NH<sub>4</sub>OH (27%) + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) + H<sub>2</sub>O v poměru 1:1:5, běžně používaný pro čištění křemíkových waferů. V literatuře je dále uvedeno, že leptací teplota má být 22 °C, kde nad tuto teplotu již roztok ztrácí selektivitu, a leptací doba 5–10 minut dle velikosti struktury.



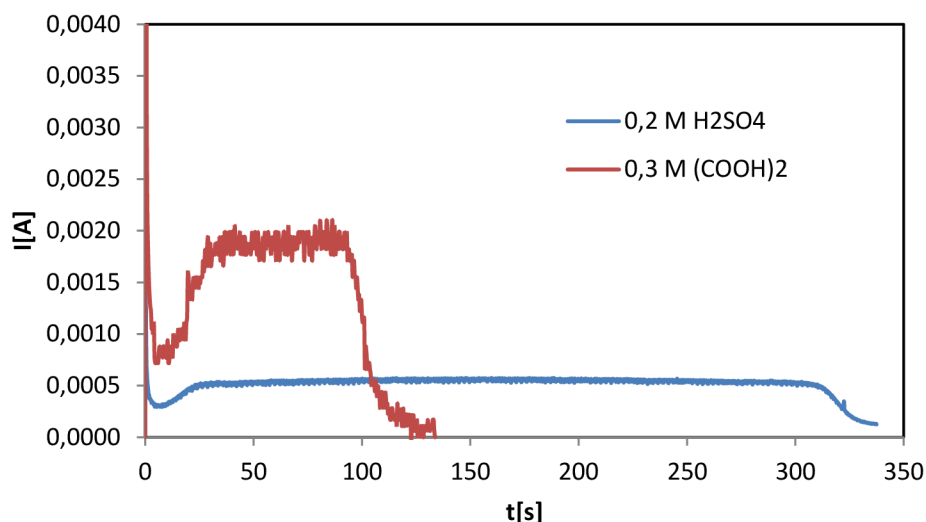
Byly provedeny pokusy s leptací dobou 5, 10, 20, 30, 45 a 60 minut. Bohužel  $\text{TiO}_2$  nanostruktury nebyla odleptány. Po 50 minutách začalo docházet k naleptání oxidové masky. Rovněž pokusy se změnou poměru roztoku až k 1:1,5:5, s přidáváním  $\text{H}_2\text{O}_2$  pro zvýšení reaktivity SC1 nevedly k požadovanému výsledku. Byly rovněž porovnávány obě Ti vrstvy, a to naprášená a napařená, ovšem bez rozdílu reakce na SC1. Byla proto testována selektivita, tj. po odleptání masky byla Ti vrstva s nanotečkami leptána v SC1. Po hodině leptání byly stále pozorovány  $\text{TiO}_2$  struktury na povrchu **Obr. 5.18**. Problém tkví pravděpodobně v tom, že autor v publikaci nediskutuje, v jaké krystalické fázi byly vzniklé oxidové nanotečky, popřípadě v jakém poměru byly zastoupeny jednotlivé fáze (amorfní, anatas, rutil). Přestože se nepodařilo odleptat vzniklé oxidové nanotečky, byly později vzhledem k polovodivým vlastnostem  $\text{TiO}_2$  využity pro depozici metalických nanočástic, jak je diskutováno v kapitole 5.2.3.



**Obr. 5.18** SEM snímek povrchu Ti po odleptání  $\text{TiO}_2$ , leptání pomocí SC1.

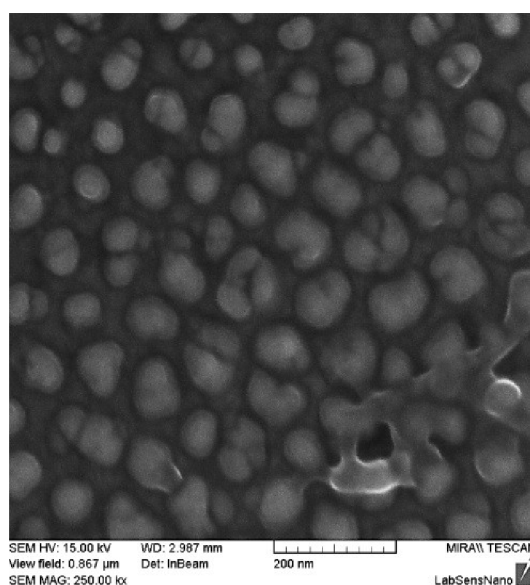
### 5.1.6 Výroba na wolframu

Další alternativou ze skupiny anodizovatelných kovů byl wolfram. V našem případě byly použity křemíkové substráty s 200 nm vrstvou termálního  $\text{SiO}_2$  a 100 nm silnou naprášenou vrstvou wolframu (UPT, Akademie věd ČR). Příprava nanoporézní masky pomocí anodizace hliníku na wolframu je téměř totožná. Anodizační křivka, viz **Obr. 5.19**, je stejná jako při použití popsaných podmínek u 100 nm vrstvy Ti, tedy obsahuje část formování porézní struktury, kontaktu oxidové bariéry a penetrace bariéry oxidem wolframu, což je symbolizováno proudovým poklesem přibližně na desetinu hodnoty proudu.



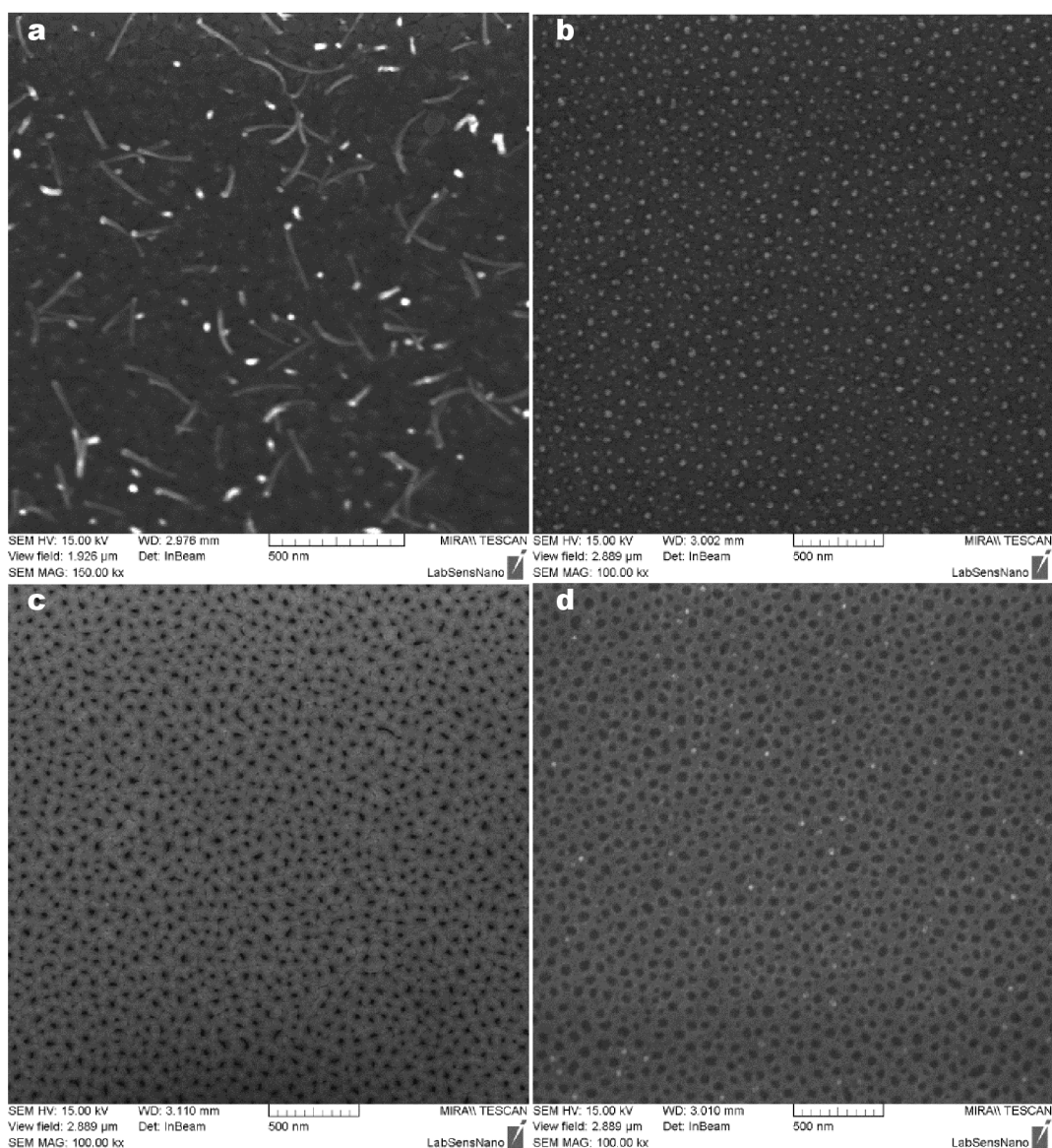
**Obr. 5.19** Průběh anodizačního proudu při formování porézní masky na 100 nm Al s WO<sub>3</sub> nanotečkami v 0,3 M (COOH)<sub>2</sub> při 40 V a 0,2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> při 20 V.

V tomto případě byla anodizována opět 100 nm napařená vrstva Al na magnetronově naprášené 100 nm vrstvě W. Anodizace probíhala za standardních podmínek uvedených v experimentální části 4.3. Oproti titanu byla pozorována na vzorcích vyšší reaktivita wolframu, která se projevovala expanzí oxidových struktur WO<sub>3</sub> ve formě nanodrátů na povrch nanoporézní masky, viz **Obr. 5.21 a**). Po odleptání již tyto struktury pozorovány nebyly. Dá se předpokládat, že došlo k jejich odlomení od matečních oxidových struktur kulovitého tvaru zobrazených v detailu na následujícím obrázku.



**Obr. 5.20** SEM detail WO<sub>3</sub> oxidových struktur po odleptání porézní masky.

Byl testován vliv doby formování oxidových  $\text{WO}_3$  nanostruktur na adhezi masky. Bylo ověřeno, že ideální doba pro ukončení anodizace je 1–2 minuty po zahájení formování  $\text{WO}_3$  nanostruktur, což je dostatečný čas pro vytvoření široké základny a penetraci oxidové bariéry v dostatečné míře a plném průměru nanopórů. Překročení této doby vede k formování větších oxidů a zmenšování rozhraní mezi nanoporézní maskou a wolframovou vrstvou. Negativně se to může projevit po odstranění oxidových nanoteček delaminací masky od W vrstvy. Oxidové  $\text{WO}_3$  nanotyčinky dosahovaly rozměrů odpovídající geometrickým parametrům nanoporézní masky, tj. opět 50 nm v případě anodizace v 0,3 M  $(\text{COOH})_2$ , viz Obr. 5.21 b).



**Obr. 5.21** SEM snímky  $\text{WO}_3$  struktur: předeponované tyčinky a), oxidová struktura po odleptání masky b), porézní maska po odleptání  $\text{WO}_3$  c), W vrstva bez  $\text{WO}_3$  nanoteček s odleptanou maskou d).

Jako selektivní leptadlo byl dle literatury vybrán fosfátový pufr s pH 7,0 při teplotě leptání 25 °C [144]. Reakční schopnosti leptadla byly popsány v literatuře na základě standardních chemických potenciálů vody, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a WO<sub>3</sub> [145]. Porézní maska je rozpustná ve velmi silných zásadách a kyselinách, v neutrálních vodných roztocích je stabilní. Naopak WO<sub>3</sub> je v neutrálních vodných roztocích dobře rozpustný na základě jeho standardního chemického potenciálu. Výsledkem je dokonale selektivně odleptaná oxidová vrstva WO<sub>3</sub>, viz **Obr. 5.21 d**), bez vlivu nebo narušení porézní masky **c**) s dobrou adhezí k wolframové vrstvě [146].

Dále byl zkoumán vliv délky leptání na výslednou strukturu. Oxidové struktury WO<sub>3</sub> byly úspěšně odleptány za 15 minut. Překročení této doby až na 30 minut nemělo žádný negativní efekt na nanoporézní strukturu a její adhezi k W vrstvě. Použití tohoto kovu se ukázalo být spolehlivou metodou pro vytvoření uspořádané masky na vodivém substrátu.

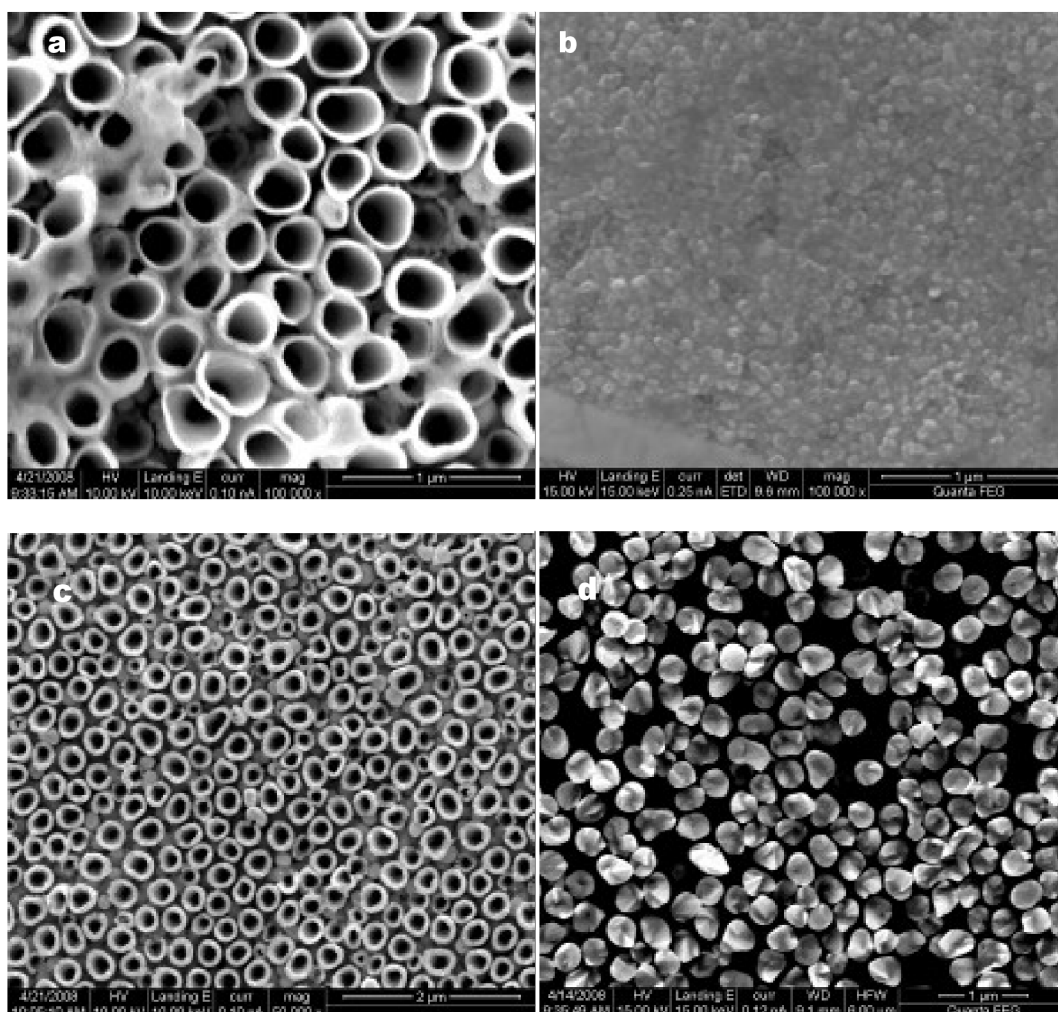
## 5.2 Depozice nanostruktur

### 5.2.1 Depozice do nanoporézní membrány

Paralelně s výrobou nanoporézní keramiky probíhaly experimenty s depozicemi kovů do těchto struktur. Bylo ověřeno použití vyrobené nanoporézní membrány jako vhodného substrátu pro výrobu kovových nanodrátů a nanotyčinek. Jako první struktury byly použity separované 100 μm silné nanoporézní masky vyrobené z hliníkové folie. Po odleptání oxidové bariéry byla na jednu stranu masky naprášena 250 nm vrstva zlata. Tím byl vytvořen vodivý kontakt a vrstva pro depozice kovů [63; 102].

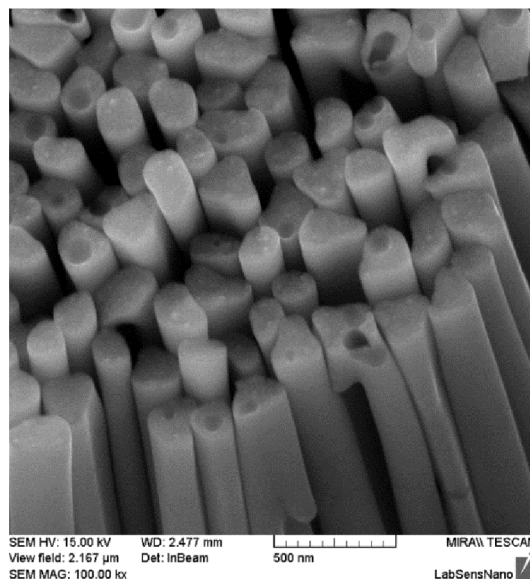
Parametry depozice pro jednotlivé nanostruktury jsou popsány v **Tabulka 3**. Bylo zjištěno, že metodou elektrodpozice pomocí masky lze vytvářet různé typy nanostruktur, jako jsou nanotyčinky nebo nanotrubičky s různou tloušťkou stěn, viz **Obr. 5.22 c) a d)**. Byly vytvořeny oba typy nanočástic z niklu a zlata. Vytvoření určitého typu nanostruktury závisí na použité masce a podmínkách elektrodpozice. Čím větší je průměr pórů v masce, tím větší je pravděpodobnost, že se přes masku vytvoří nanotrubičky. Při velmi malých průměrech nanopórů (do 50 nm) vznikají téměř vždy nanotyčinky. Dalším velice důležitým parametrem diskutovaným v literatuře [63] je pH použitého elektrolytu. Při nízkých hodnotách pH vznikají nanotyčinky a při vysokých hodnotách vznikají naopak nanotrubičky. Hodnota pH, při které vznikají nanotrubičky, překračuje hodnoty pH pro elektrodpozici niklu doporučené literaturou. Jako příčinu vzniku nanotrubiček byla v literatuře diskutována souvislost s uvolňováním plynného vodíku na katodě (tedy kovové vrstvě na dně pórů), na který má vliv změna hodnoty pH elektrolytu. V literatuře by rovněž diskutován vliv proudové hustoty na typ nanostruktury, který ovšem nebyl prokázán. Nebyla také zjištěna žádná souvislost mezi

různými hodnotami proudové hustoty a formováním nanostruktur, což ovšem nekorresponduje s provedenými experimenty v této práci, kde byl vliv proudové hustoty na distribuci a homogenitu nanostruktur potvrzen, viz následující kapitola.



**Obr. 5.22** SEM snímky niklových (a, b) a zlatých (c, d) nanotubic (a, c) a nanotyčinek (b, d).

Zajímavým zjištěním bylo, že variací výše zmíněných parametrů nebylo dosaženo výroby palladiových nanotubic, viz **Obr. 5.23**. Palladium za určitých okolností může fungovat jako katalyzátor vodíku tím, že odebírá jeho elektron a tak zvyšuje svou vodivost. Tyto nanotyčinky byly připravovány jako strukturovaný povrch pro vodíkový senzor. Pozdější měření ve spolupráci s FCH VUT však neprokázaly zlepšení detekce pomocí strukturovaného povrchu <sup>[136; 137; 143]</sup>.



Obr. 5.23 SEM snímek palladiových nanotyčinek.

### 5.2.2 Depozice do tenkovrstvé nanoporézní masky na vodivém metalickém substrátu

Vzhledem k budoucímu plánovanému použití nanostrukturovaných povrchů především v oblasti biodetekce látek jako jsou purinové báze DNA a peptidy, byly všechny následující depozice prováděny se zaměřením na výrobu zlatého nanostrukturovaného povrchu elektrod. Problémovým aspektem takových experimentů byla časová náročnost vzhledem k výše popsaným komplikacím s výrobou kvalitní nanoporézní masky vhodné pro elektrodopozici, jejíž příprava trvá řádově desítky minut.

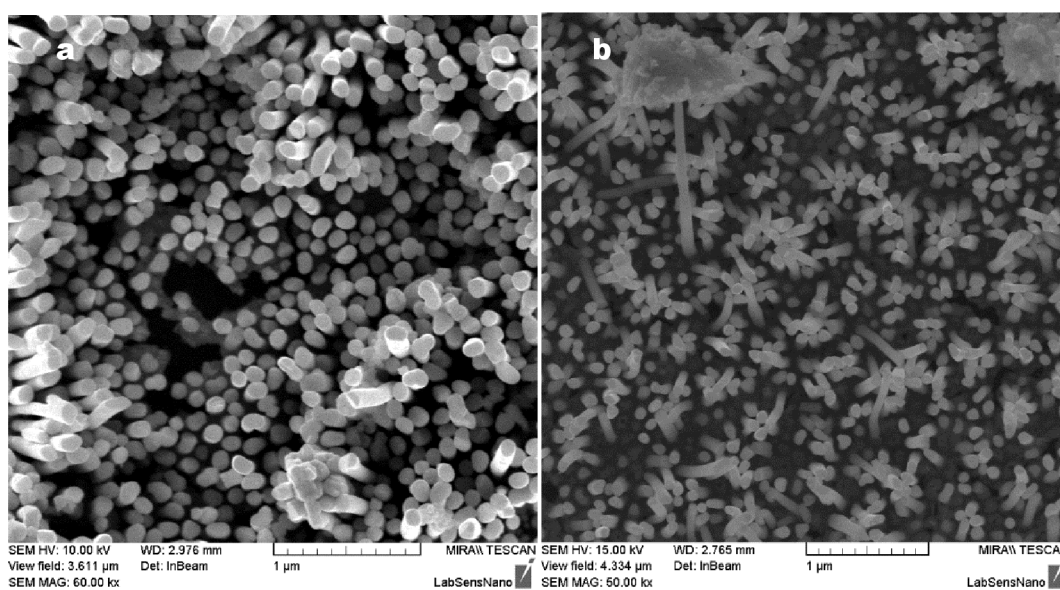
Veškeré experimenty byly prováděny v aparatuře s kontrolovanou cirkulací elektrolytu s průměrem deponované plochy 3 mm. Pro depozice byla používána výhradně zlatá tryska jako pomocná anoda, viz **Obr. 4.2** a **Obr. 4.3**. Depozice byly prováděny dle podmínek uvedených v **Tabulka 3**. V průběhu experimentů se ukázala jako problémová vzdálenost pomocné elektrody od deponovaného vzorku. Při běžné vzdálenosti přibližně 3–4 mm byly pozorovány výrazné rozdíly v délce deponovaných nanostruktur na okraji a ve středu vzorku. Rozdíl byl v některých případech až dvojnásobný. Po zvýšení vzdálenosti mezi pomocnou elektrodou a vzorkem až na 20 mm tento problém vymizel.

Výsledky a možnosti přípravy zlatých nanodrátů v tenkovrstvé masce byly publikovány v několika pracích [143; 147; 148]. Nanoporézní maska byla z důvodu porovnatelnosti parametrů bez závislosti na vlivu její tloušťky vyráběna z 1 µm silné vrstvy napařeného hliníku. Výsledná tloušťka masky odpovídala 110–130 nm. Výsledné nanostruktury měly geometrické parametry odpovídající parametrům masky připravené v 0,3 M (COOH)<sub>2</sub> při 40 V. Tato maska byla zvolena z důvodu možného zanedbání

rozdílů v její tloušťce vzhledem k průměru nanopórů 40–50 nm. Průměr deponovaných nanotyčinek byl 30–65 nm a závisel na kvalitě a homogenitě rozložení průměrů jednotlivých nanopórů.

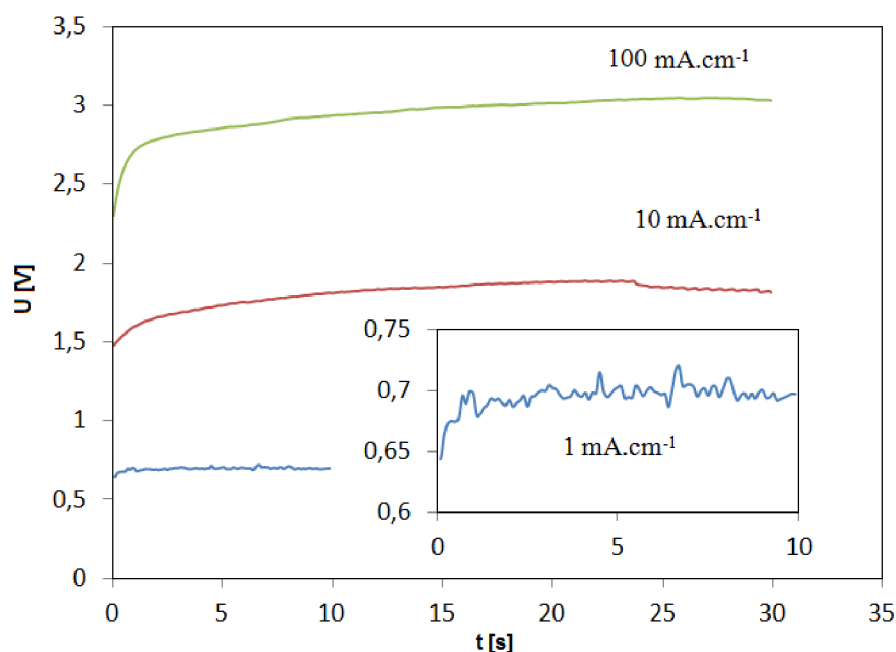
Byl porovnán vliv typu a koncentrace elektrolytu. V případě tenkovrstvého systému nebyl nikdy pozorován výskyt nanotrubic, jak tomu bylo v případě masky vyrobené z Al folie. Veškeré vyrobené struktury byly ve formě zárodečných nanoteček, nanotyčinek nebo nanodrátů. V tomto případě byl hlavním parametrem pro srovnání depoziční proud. Byly použity proudové hustoty: 1, 10 a 100 mA.cm<sup>-1</sup>. Srovnání jednotlivých napěťových průběhů je na **Obr. 5.25**, který ukazuje logaritmický nárůst napětí při zahájení depozice a postupné ustálení na hodnotách 0,7, 1,7 a 3 V. Jedná se o nízko napěťovou reakci, kdy depoziční potenciál po ustálení nepřesahuje jednotky voltů. Dle literatury <sup>[114]</sup> je pro galvanickou depozici podstatná energie daná volnou energií daného kovu, která je nutná pro formování zárodečných krystalů na povrchu katody. Obecně při nedostatečné energii dochází k pomalému formování krystalů provázeného lokálními depozicemi a vznikem oblastí s absencí deponovaného materiálu za oscilace potenciálu. Naopak při vysoké energii dochází k velmi rychlé nukleaci a formování rovnoměrného pokrytí katody deponovaným materiálem.

Oscilace potenciálu se v tomto případě projevila při hodnotách pod 1 mA.cm<sup>-1</sup>. Při této hodnotě doházelo ke tvorbě velkých krystalů v nanoporézní masce bez formování požadovaných nanostruktur. Jako nejlepší pro homogenní vyplnění nanoporézní masky se ukázaly hodnoty proudové hustoty okolo 100 mA.cm<sup>-1</sup>, viz **Obr. 5.24 b**), oproti strukturám, které rostly při hodnotách 10 mA.cm<sup>-1</sup>, viz **Obr. 5.24 a**).



**Obr. 5.24** SEM snímky zlatých nanostruktur na metalickém substrátu při depozici v 10 a 100 mA.cm<sup>-1</sup>.

Pokrytí při vyšších hustotách odpovídalo téměř celému povrchu bez výskytu výrazných ploch bez nanotyčinek. Při vyšších proudových hustotách než  $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-1}$  docházelo často k delaminaci masky nebo přímo k jejímu lokálnímu rozlomení nebo vytržení ze struktury vlivem působení vysokého potenciálu. Na snímcích je zřetelně vidět i nehomogenní rozložení i v oblasti délky nanotyčinek. Ze snímků jsou dále patrná předeponovaná místa. To lze přisuzovat patrně lokálním poruchám v nanoporézní masce spojenými s nehomogenní distribucí proudu.



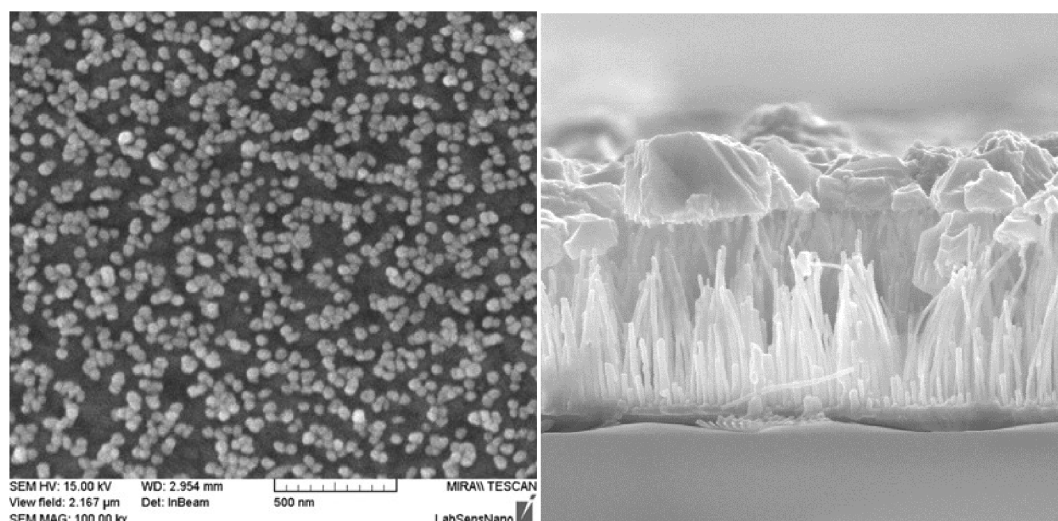
**Obr. 5.25** Závislost depozičního napětí na čase při výrobě zlatých nanostruktur do připravené keramiky pro 1, 10 a  $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-1}$ , v detailu pak oscilace napětí pro  $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

Dále byla zkoumána závislost délky nanostruktur na jejich stabilitě a tvaru vzhledem k délce depozice. Při aplikaci velmi krátkých depozičních časů 1–5 sekund bylo dosaženo výroby nanočástic tvarem odpovídajícím nanotečkám. Experimentálně bylo ověřeno, že  $1,2 \mu\text{m}$  maska se při proudové hustotě  $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-1}$  vyplní za 30 s, což odpovídá rychlosti zhruba  $40 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ . Při delších depozicích byly pozorovány předeponované útvary, a to krystaly zlata hříbovitého tvaru na povrchu porézní masky, kde zůstaly i po jejím rozpuštění, viz **Obr. 5.26**. Tyto útvary se ovšem lokálně objevovaly i při depozičních časech kratších než 30 s, což je přisuzováno lokálním poruchám v struktuře substrátu nebo masky.

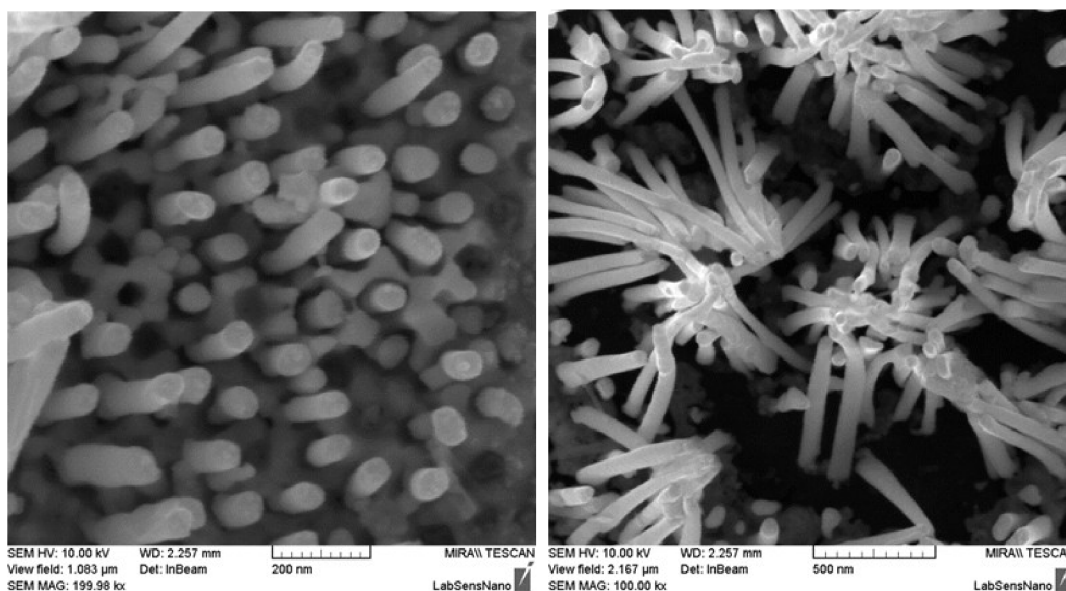
U struktur delších než 500–600 nm byl pozorován jev nestability. Zatímco v nanoporézní masce se každá nanotyčinka jeví jako samostatná, po odleptání masky dochází vlivem vysokého poměru délky k průměru nanotyčinky k jejímu pádu, který v kontextu se stejným chováním ostatních nanotyčinek ve struktuře vytváří klastry nanotyčinek, viz **Obr. 5.27**. Klastry mají velikost od 1 do několika mikrometrů



čtverečních. Radikálně to mění morfologii povrchu, kdy už nelze jednoduše spočítat geometrické parametry prostým vyjádřením průměru, délky a vzájemnou vzdáleností mezi nanotyčinkami. Je potřeba brát v úvahu celkovou velikost klastrů. Jako hranice nestability, tj. vzniku klastrů zlatých nanotyčinek, byl experimentálně stanoven poměr průměru k délce na 1:10.



**Obr. 5.26** SEM snímky zlatých nanostruktur v závislosti na době depozice vlevo při 5 s depozici a vpravo při 30 s depozici při proudové hustotě  $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

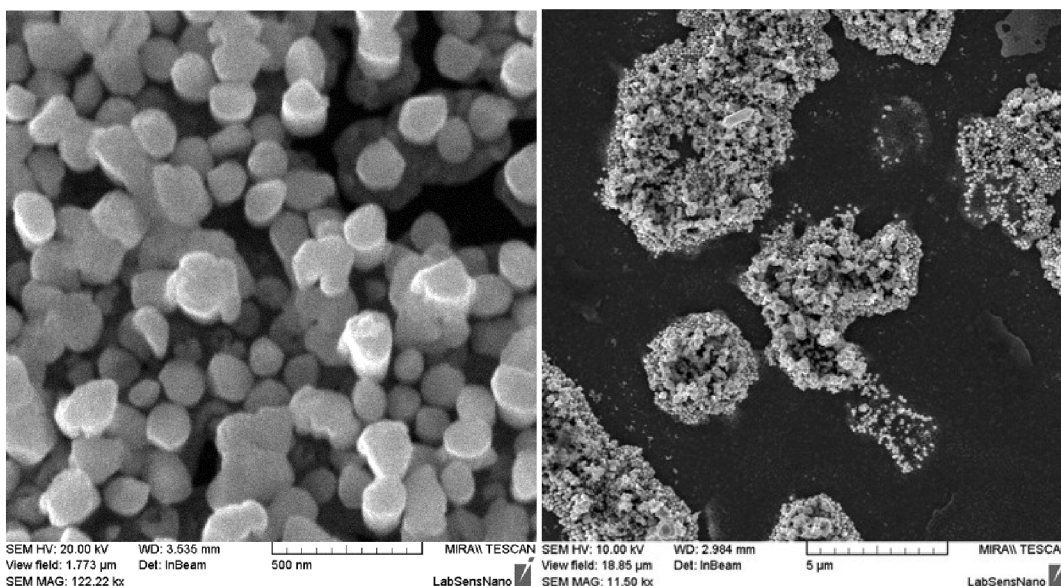


**Obr. 5.27** SEM snímky zlatých nanostruktur v částečně odleptané masce (vlevo) a po jejím odleptání (vpravo).

### 5.2.3 Depozice na $\text{TiO}_2$

V rámci experimentů s vytvářením nanoporézní masky byla testována možnost depozice zlatých nanotyčinek přímo na  $\text{TiO}_2$  nanotečkách. V oxidových strukturách

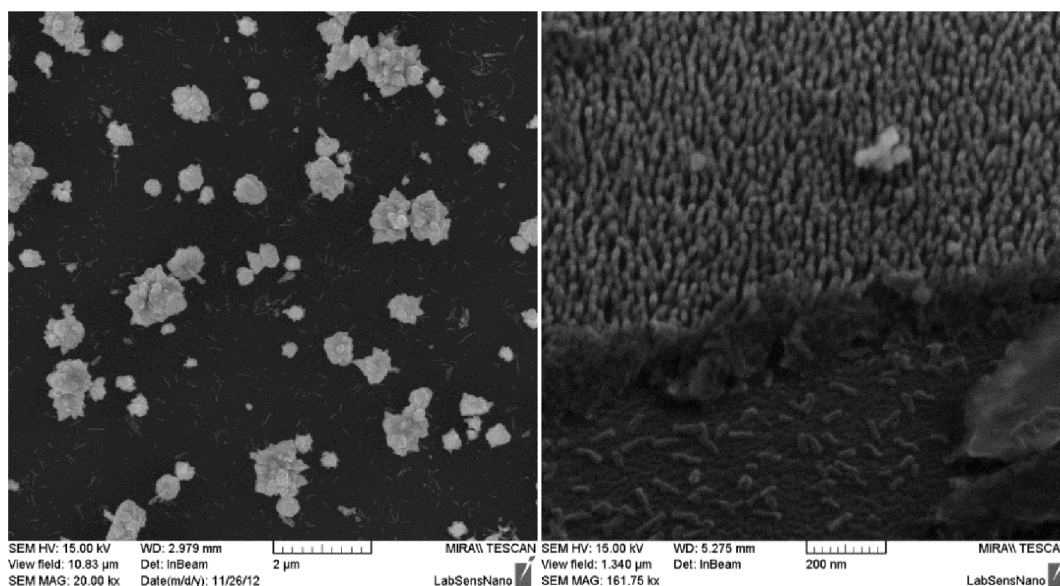
TiO<sub>2</sub> byla dle dostupné literatury [10; 30; 149] prokázána kromě přítomnosti amorfni oxidové fáze i přítomnost rutilu a anatasu, které dávají při určité koncentraci TiO<sub>2</sub> vlastnosti polovodiče. Byly připraveny dva druhy substrátu v 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a v 0,3 M (COOH)<sub>2</sub> na 120 nm silné nanoporézní folii. V obou případech byl zkoumán vliv proudové hustoty na formování zlatých nanotyčinek. V případě substrátu vyrobených v (COOH)<sub>2</sub> nebyl při nízkých hustotách proudu 10 mA.cm<sup>-1</sup> pozorován vznik žádných útvarů v nanoporézní masce. Většina zlata byla redukována na povrchu díky lokálnímu rozpuštění masky a kontaktu elektrolytu s Ti vrstvou. Při zvýšení proudové hustoty na hodnotu 100 mA.cm<sup>-1</sup> byly pozorovány oblasti s výskytem nanotyčinek odpovídajících parametrům masky. Při bližším zkoumání bylo ovšem zjištěno, že se jedná pouze o lokální depozice v oblastech se zjevnými poruchami Ti vrstvy. Na místě se nacházel velký krystalický útvar Au a okolo něj oblast s nanotyčinkami různých délek. Z toho důvodu bylo použití větších TiO<sub>2</sub> nanoteček (nad 20 nm) pro depozice shledáno jako nevhodné, viz **Obr. 5.28**.



**Obr. 5.28** SEM snímky lokální depozice zlatých nanostruktur na TiO<sub>2</sub> strukturách vyrobených v 0,3 M (COOH)<sub>2</sub> vpravo. Průměr nanotyčinek (80 nm) je vidět v detailu (vlevo).

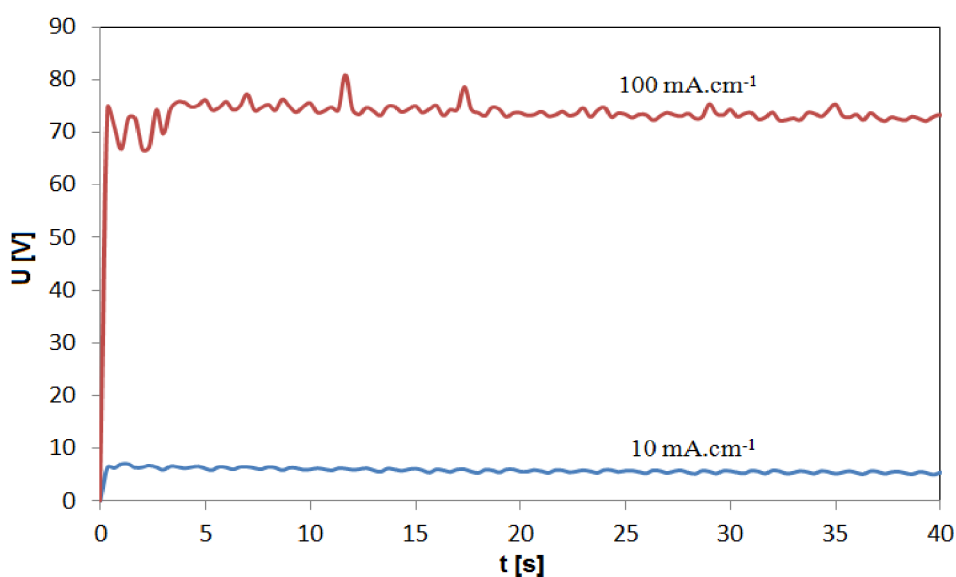
Naproti tomu při použití malých oxidových nanostruktur o velikosti 10–15 nm bylo dosaženo depozice nanotyčinek rovnoměrně po celém povrchu. Při nízké proudové hustotě byly nanotyčinky sice deponovány po celém povrchu elektrody, ale pouze na vybraných oxidových nanotečkách s efektem predeponování materiálu ven z masky, viz **Obr. 5.29** vlevo. Tento jev přisuzujeme stejně jako v předchozím případě depozice na Au substrátu nehomogennímu rozložení náboje a efektu nenulové rezistivity jednotlivých oxidových nanoteček. Vzhledem k rozdílným průměrům jednotlivých nanopórů v masce lze předpokládat i rozdílné tvary a velikosti TiO<sub>2</sub> nanoteček, viz **Obr. 5.16** a **Obr. 5.17**, a tudíž i rozdílnou rezistivitu, která má při nízkých hodnotách

proudové hustoty významný vliv. Při zvyšování proudové hustoty až nad hodnoty  $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-1}$  byl eliminován vliv rezistivity  $\text{TiO}_2$  nanoteček. Výsledkem bylo rovnoměrné pokrytí povrchu Au nanotyčinkami, viz **Obr. 5.29** vpravo. Další zvyšování proudové hustoty již nemělo další efekt. Nad  $500 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-1}$  vzniká riziko poškození a delaminace masky.



**Obr. 5.29** SEM snímky zlatých nanostruktur na  $\text{TiO}_2$  strukturách v  $\text{H}_2\text{SO}_4$  při proudové hustotě 1 mA (vlevo) a 10 mA (vpravo).

Na **Obr. 5.30** vidíme průběh depozičního napětí. Oscilace napětí jsou patrné v obou depozičních případech. Dále je také patrné na rozdíl od depozice na vodivém substrátu, že depozice probíhá za vysokého potenciálu v hodnotě desítek voltů až 70 V.

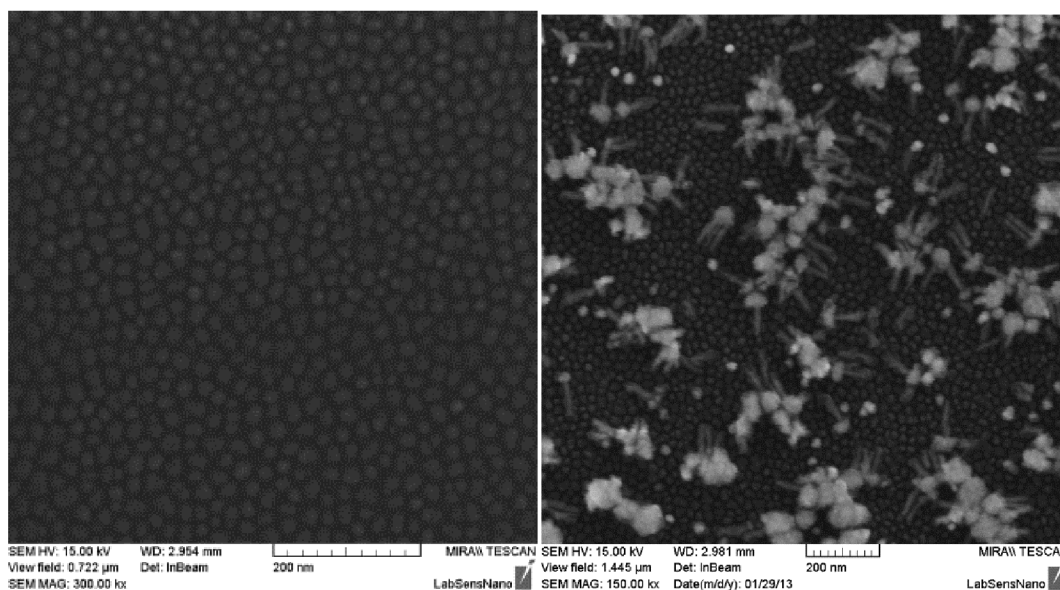


**Obr. 5.30** Závislost depozičního napětí na čase při výrobě zlatých nanostruktur do připravené keramiky při  $10$  a  $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

Je důležité zdůraznit, že využití  $\text{TiO}_2$  pro penetraci oxidové bariéry a současně jako základny pro depozici zlatých nanočástic nebylo v současnosti blíže publikováno. Tato problematika je aktuálně předmětem dalšího intenzivního výzkumu v oblasti potencionální aplikace ve spektrofotometrii stejně tak jako hledání způsobu snížení rezistivity větších oxidových struktur. Jednou z možností, jak toho dosáhnout, je rekrystalizace  $\text{TiO}_2$  pomocí žíhání ve vakuu.

### 5.2.4 Depozice na wolframu a $\text{WO}_3$ nanostrukturách

V rámci experimentů se zlatými vrstvami, které dlouhodobě vykazovaly problémovost při vytváření nanostrukturovaného povrchu, byla hledána alternativa pro masovou produkci. Ta je nutná vzhledem k množství testů a měření při praktickém použití v detekci biolátek. Jako perspektivní možnost se ukázalo použití wolframu jako vodivého substrátu pro depozici a výrobu nanoporézní masky. Byly stejně jako v předchozím případě testovány možnosti depozice přímo na oxid. Zde bylo aplikací proudové hustoty  $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-1}$  na 120 nm silné masce dosaženo pouze lokálního pokrytí na některých  $\text{WO}_3$  nanotečkách.

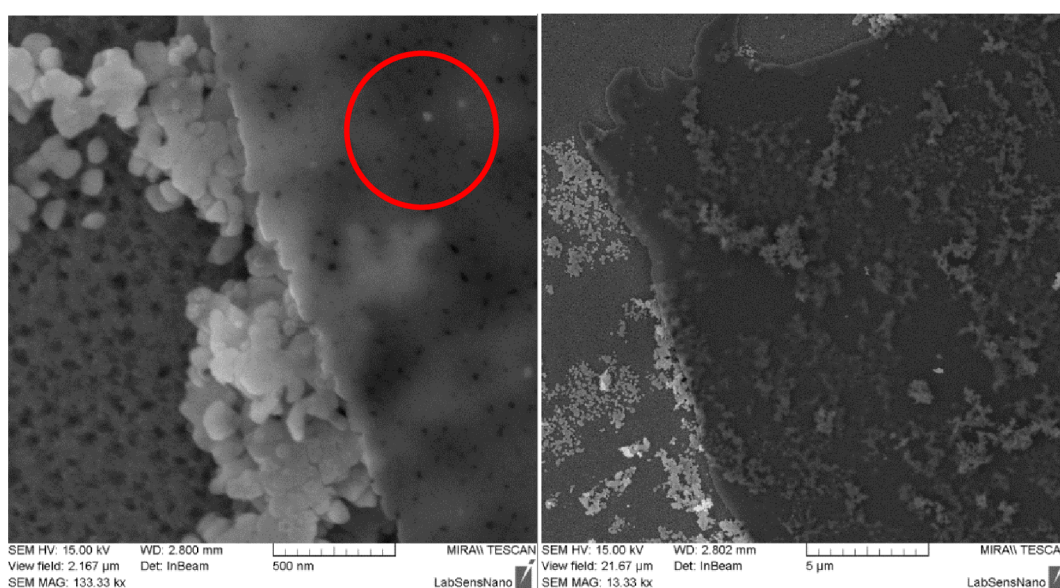


**Obr. 5.31** SEM snímky  $\text{WO}_3$  nanoteček před depozicí (vlevo) a zlatých nanostruktur na  $\text{WO}_3$  nanotečkách deponovaných kontinuální depozicí (vpravo).

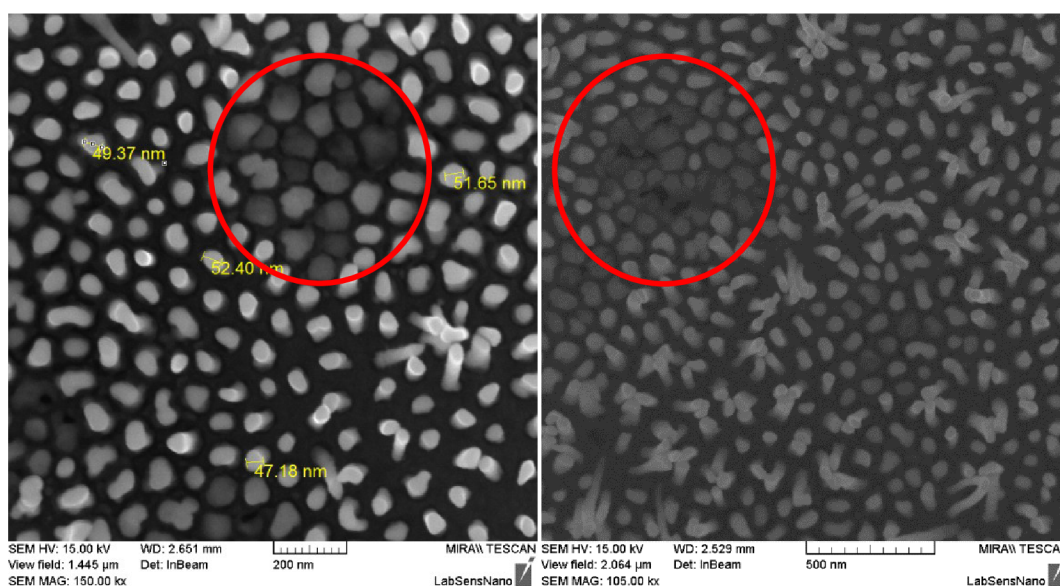
Dalším krokem bylo využití wolframového substrátu s odstraněnými  $\text{WO}_3$  oxidy, jak bylo popsáno v kapitole 5.1.6. Pro depozice zlata byly použity parametry uvedené v experimentální části v **Tabulka 3**. Depozice probíhala v galvanostatickém režimu s hodnotami proudové hustoty od  $1\text{--}100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Jako klíčovým parametrem pro úspěšné použití se ukázala doba expozice masky vůči roztoku elektrolytu  $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ . Elektrodepozici je vždy nutné zahájit ihned po kontaktu s povrchem vzorku. V opačném případě dochází k podleptání a ztrátě kontaktu mezi maskou a vodivým povrchem, který

nelze detekovat v průběhu depozice, protože depozice probíhá standardně difúzí skrz porézní masku. Na povrchu je vidět vyplnění některých pórů zlatem, viz **Obr. 5.32** vlevo. V jamkách po odstraněných  $\text{WO}_3$  nanotečkách se formují zárodečné krystaly zlata, které vlivem delaminace masky nekontrolovatelně rostou ve vzniklém prostoru mezi maskou a W povrchem, viz **Obr. 5.32** vpravo.

Před depozicí musí následovat dokonalé vysušení masky. Ve vzorcích, které byly deponovány těsně po rozpuštění  $\text{WO}_3$  nanoteček, nebylo pozorováno žádné formování zlatých nanotyčinek, popřípadě docházelo k situaci popsané výše, viz **Obr. 5.32**. Naopak na všech vzorcích, které byly před depozicí kontrolovány pomocí SEM, byly později vytvořeny zlaté nanotyčinky. Při dodržení výše popsaných podmínek je výsledkem depozice homogenní vyplnění všech jamek na substrátu. Nevýhodou galvanostatické depozice byla nehomogenní délka nanotyčinek. Vyrobené nanotyčinky dosahovaly průměru 40–60 nm s průměrem základny 1,5 násobku průměru tyčinky. Délka nanotyčinek byla různá od vyplněných jamek, tj. nulová délka, viz **Obr. 5.33** v detailu, až po předeponované nanotyčinky. Změnami proudové hustoty nebylo dosaženo podstatného zlepšení homogenity délky nanotyčinek.



**Obr. 5.32** SEM snímky zlaté struktury, efekt dlouhé expozice elektrolytu v porézní masce. Podleptání a depozice pod porézní masku v detailu (vlevo) a makrosnímek (vpravo).



**Obr. 5.33** SEM snímky zlatých nanostruktur na W vrstvě po odleptání  $\text{WO}_3$  nanoteček deponovaných kontinuální depozicí (vpravo), v detailu rozšířené základny nanotyčinek (vlevo).

### 5.2.5 Pulzní depozice

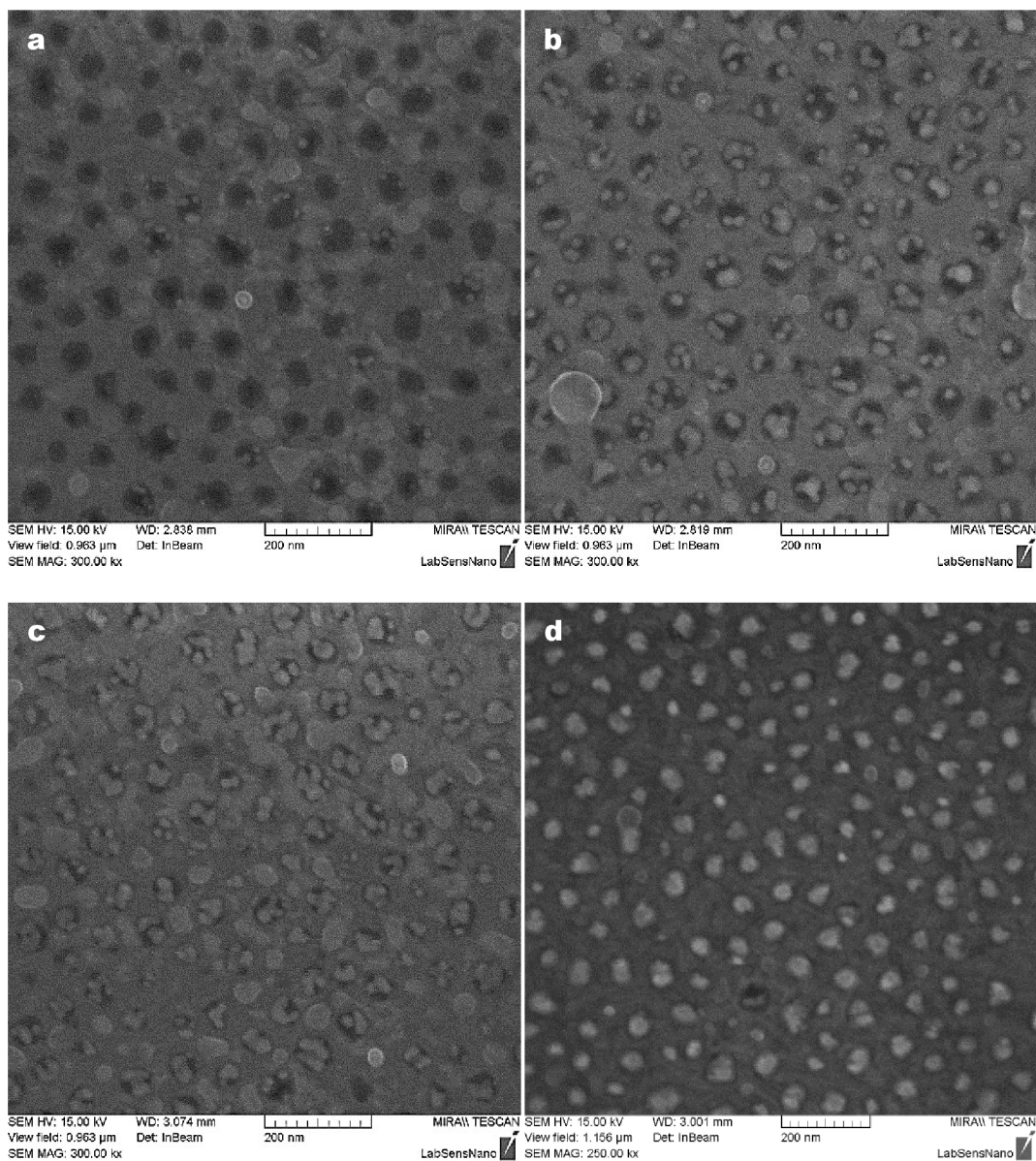
Pro řešení problémů spojených s nehomogenní délkou nanotyčinek na deponované ploše byla použita metoda pulzní depozice, která dle literatury dosahuje lepších parametrů v homogenitě deponovaných nanostruktur <sup>[128]</sup>.

Pro charakterizaci kinetiky pulzní depozice byly stanoveny parametry jednotlivých pulzů. Byl testován vliv délky pulzů 100 a 200 ms, kdy 100 ms bylo experimentálně stanoveno jako limitní hodnota délky pulsu, kterou je systém schopen generovat. Relaxační doba byla stanovena na 2 s, kde předpokládáme přechod systému do klidového stavu a regeneraci koncentrace iontů uvnitř nanopórů <sup>[128]</sup>. Výška pulzu byla nastavena na 1 mA. Celková délka experimentu byla definována na 2 a 4 pulsy. Pro depozice byly použity struktury připravené v 0,3 M  $(\text{COOH})_2$  při 53 V, s průměrem porů 40–60 nm a šířkou jamek (oblast po odleptání  $\text{WO}_3$  nanoteček) 50–80 nm.

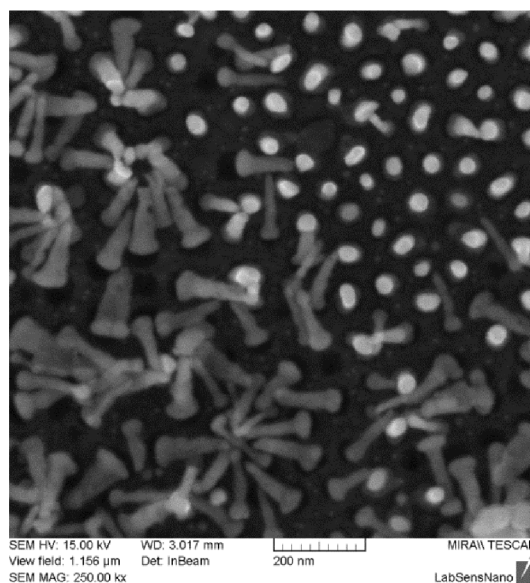
Výsledkem bylo postupné vyplňování jamek formujícími se zárodečnými krystaly zlata o velikostech méně než 10 nm, které byly pozorovány především u okrajů jamek, viz **Obr. 5.34 a**). Zajímavé je srovnání depozice 4x100 ms pulzy, viz **Obr. 5.34 b**), a depozici 2x200 ms pulzy, viz **Obr. 5.34 c**). Teoreticky bychom předpokládali stejné pokrytí, ovšem v praxi se ukázalo, že dva delší pulsy zaplnily přibližně 50 % základen deponovaným zlatem. V ostatních případech, bylo pozorováno srůstání jednotlivých separovaných krystalů v jeden celistvý útvar. Při použití dvojnásobného počtu 100 ms pulzů byly stále patrné samostatné zárodečné krystaly. Na **Obr. 5.34 d**) pak vidíme homogenní vyplnění všech jamek deponovaným zlatem a zformování zárodků nanotyčinek. Z toho lze usoudit, že hlavním řídicím parametrem u pulzní depozice je

délka jednotlivých pulzů, která ovlivňuje množství vyloučeného materiálu více než počet pulzů.

Další studium zvyšování počtu pulzů vedlo k postupnému zaplnění masky deponovaným zlatem. Výsledkem byly nanotyčinky s celkovou délkou 120 nm s průměrem odpovídajícím průměru pórů v masce 40–60 nm se stabilní základnou.

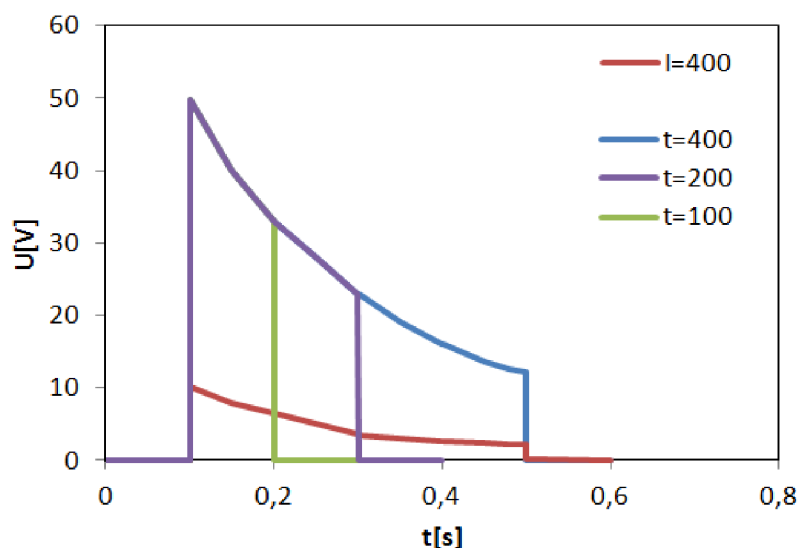


**Obr. 5.34** SEM snímky formování dendritických základen zlatých nanotyčinek uvnitř W jamek. 100 ms 2 pulzy a) 4 pulzy b) a 200 ms 2 pulzy c) a 4 pulzy d).



**Obr. 5.35** SEM snímky formování zlatých nanotyčinek uvnitř W jamek.

Bylo provedeno srovnání tvaru jednotlivých pulzů trvajících 100, 200 a 400 ms. Z grafu na **Obr. 5.36** bylo zjištěno, že všechny pulzy mají pro jeden typ masky totožný průběh lišící se pouze délkou trvání pulzu. Při sepnutí obvodu došlo ke vzniku napěťového píku s hodnotou 50 V, což byla hodnota odpovídající napěťovému limitu zdroje. To bylo pravděpodobně způsobeno pomalou odezvou řídicího programu a rychlostí použitého zdroje.



**Obr. 5.36** Průběh pulzní depozice pro  $t=100$ , 200 a 400 ms pulzy. Průběh napětí na 1 k $\Omega$  rezistoru pro výpočet hodnoty proudu ( $I=400$ ).

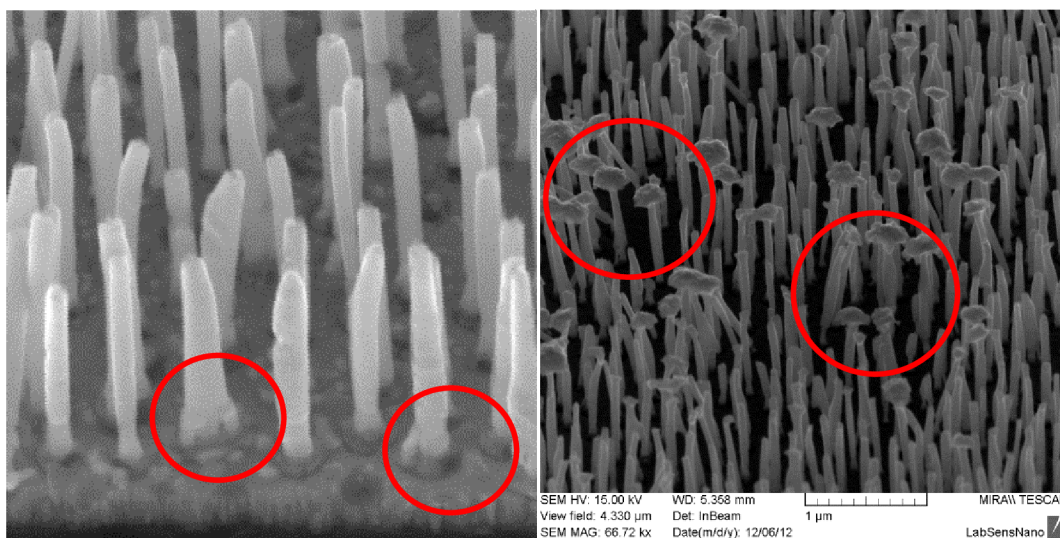
Velikost počátečního napěťového píku se ukázala jako klíčová pro formování nanostruktur. Toto bylo v praxi ověřováno na jiném pracovišti na systému s rychlou odezvou řídicího programu, kde nebyla potvrzena depozice do nanoporézní masky. Na



původním zdroji Agilent to bylo potvrzeno experimentem se snížením limitu zdroje na 5 V (typická ustálená hodnota galvanostatické depozice), kdy nebyla opět zaznamenána žádná depozice nanotyčinek.

Bylo provedeno testování prodloužení doby pulsu na 400 a 500 ms, kde mezi těmito hodnotami začalo docházet k přechodu depozice do ustáleného stavu a zároveň k poklesu napětí z původních 50 V až na hodnoty 12–13 V. Pro záznam průběhu proudu bylo použito sledování hodnoty napětí v sérii se vzorkem připojeným 1 k $\Omega$  rezistoru. Dle Ohmova zákona lze při dané hodnotě rezistoru přímo odečítané hodnoty převádět na mA. Ze záznamu depozice se 400 ms pulzy byla hodnota proudu 10,2 mA při náběžné hraně pulzu a 2,3 mA při sestupné.

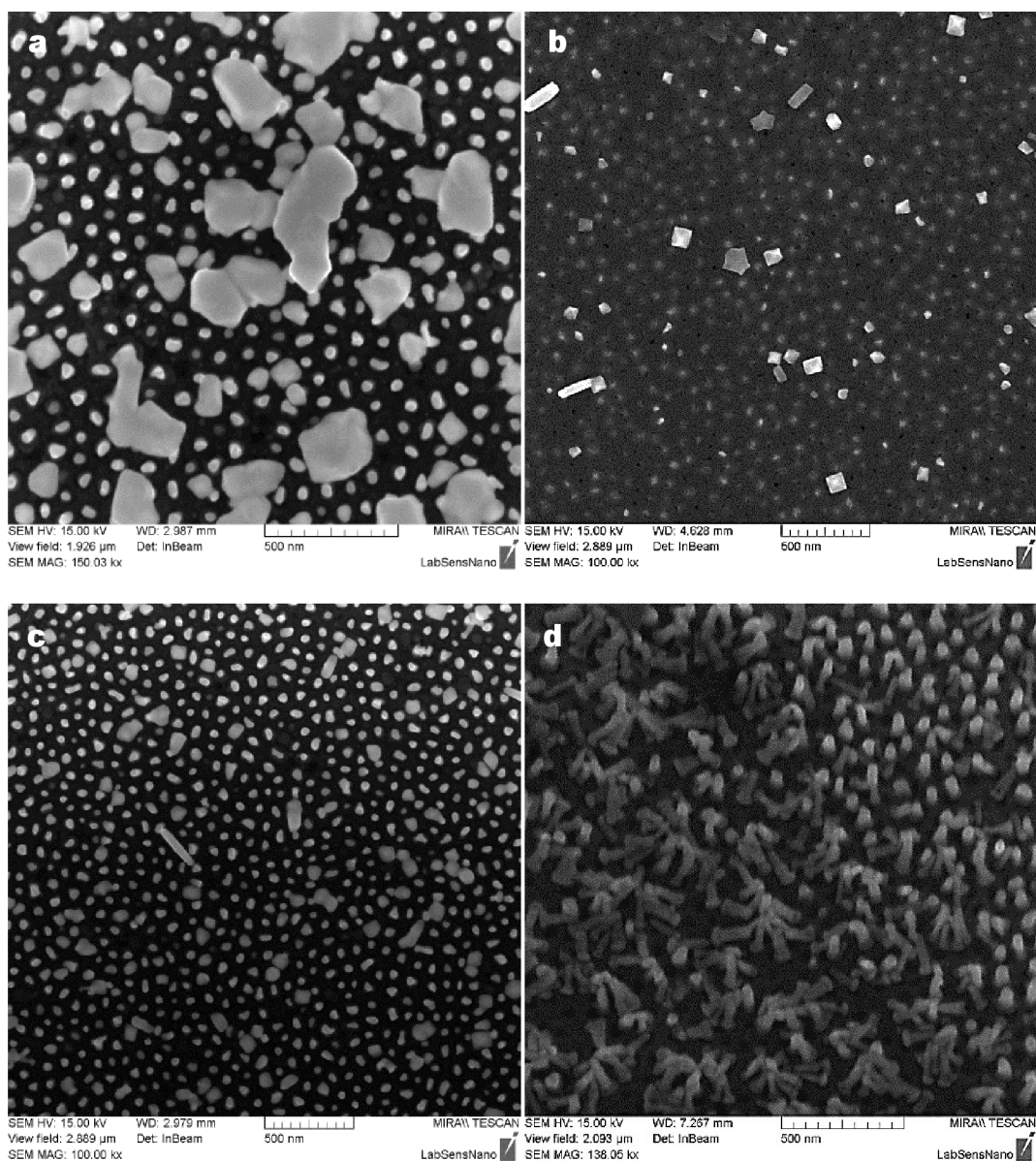
Ve spolupráci s Dr. A. Mozalem byly testovány parametry pulzní depozice s hodnotou proudu 1 mA, šířkou pulzu 400 ms a jejich počtem v rozptěti 100–500 pulzů a dále techniky přípravy homogenní struktury nanotyčinek v maskách s tloušťkou více než 1  $\mu\text{m}$  a průměrem pórů nad 100 nm. Výsledkem byly stabilní struktury s poměrem délky k průměru větší než 10:1. Na takto velkých nanostrukturách bylo možné pozorovat dendritické uspořádání základů jednotlivých nanotyčinek vzniklých při formování základny nanotyčinek, viz **Obr. 5.37** vlevo.



**Obr. 5.37** SEM snímky formování dendritických základů zlatých nanotyčinek (vlevo) uvnitř W jamek, snímek lokální předeponice a volných ploch po 150 pulzech délky 400 ms (vpravo).

Při depozicích do masek s póry delšími než 500  $\mu\text{m}$ , docházelo velmi často k lokálnímu předeponování masky a vakancím deponovaného materiálu, tj. k výskytu jednotlivých základů bez deponovaného materiálu, viz **Obr. 5.37** vpravo pro masku s tloušťkou nad 1  $\mu\text{m}$  a **Obr. 5.38 a)** pro masky s tloušťkou 120 nm. U silnější masky bylo jako řešení zvoleno mechanické stírání předeponovaného materiálu vzhledem k dostatečné tvrdosti nanoporézní masky a odolnosti proti otěru. Poté byly stejné

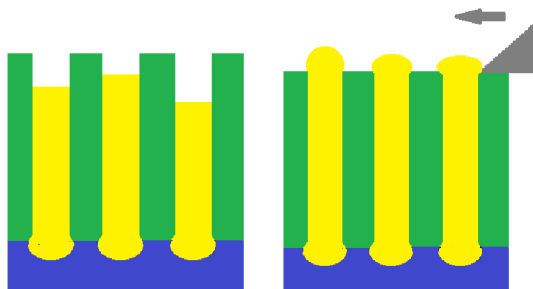
podmínky s rozdílným počtem pulzů opakovány. Při druhém, ojedinele třetím opakování byly veškeré póry zaplněny. Použití leptadel zlata, jako např. Gold Etchant (Nickel compatible) od firmy Sigma Aldrich nebylo pro tyto účely vhodné vzhledem k nehomogenitě povrchového předeponování a riziku rozpouštění zlata uvnitř masky.



**Obr. 5.38** SEM snímky zlatých struktur deponovaných na W substrát pomocí stírací metody. Předeponované zlato na povrchu masky a), po setření b), po odstranění masky c) a lokální nestabilita deponovaných Au nanotyčinek d).

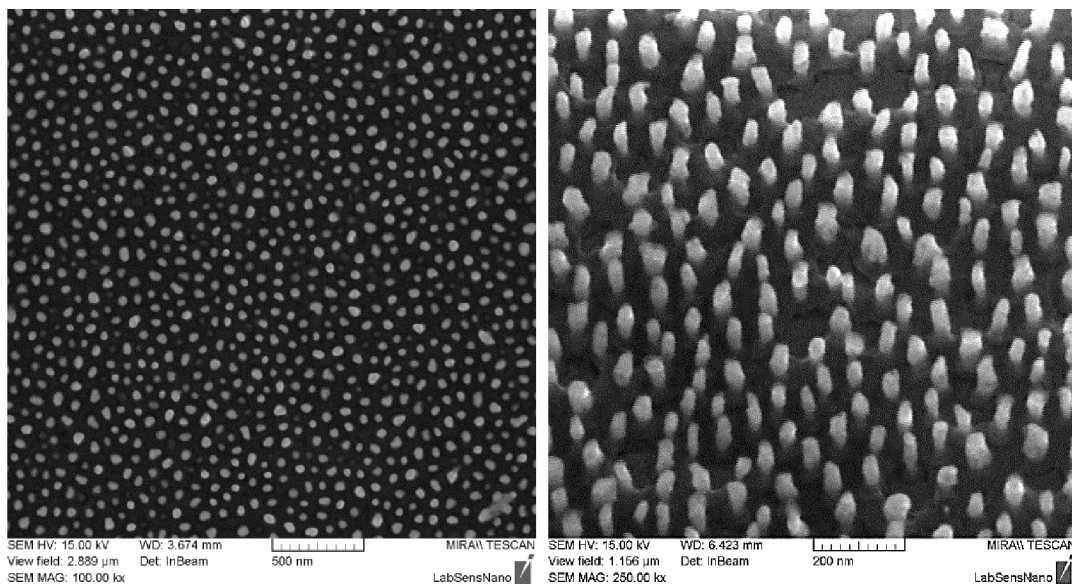
V případě tenké 120 nm masky docházelo při mechanickém stírání k častému setření celé masky nebo naopak k nedokonalému setření předeponovaného zlata z povrchu, viz **Obr. 5.38 b**), které zůstávalo zachyceno na nanotyčinkách i po rozpouštění masky, viz **Obr. 5.38 c**). Dalším problémem byla nestabilita vytvořených zlatých nanotyčinek po aplikaci stírání předeponovaného zlata nebo naopak vytržení části nanotyčinky přímo

z masky, viz **Obr. 5.38 d**). Tato metoda se ukázala jako nevhodná pro použití u tenkých masek. Možným řešením by mohlo být použití vakuového žhání před depozicí pro zlepšení adheze mezi vytvořenou maskou a wolframovou vrstvou. Místo metody stírání musela být použita metoda s definovaným konečným počtem pulzů, která zaplní masku v jedné fázi bez opakování, jak je vyobrazeno na **Obr. 5.39**.



**Obr. 5.39** Schéma pulzní depozice s konečným počtem pulsů (vlevo) a metodou stírání (vpravo).

Pro metodu konečných pulzů byla stanovena jako optimální hodnota délky pulzu 400 ms, doba relaxace 2 s a nastavená hodnota proudu  $10 \text{ mA} \cdot \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ . Po sérii experimentů se 120 nm maskou připravenou v 0,3 M  $(\text{COOH})_2$  a anodizačním napětí 53 V, bylo dosaženo optimálního počtu pulsů 23. Na vzorcích nebyly pozorovány jamky bez deponovaných nanotyčinek ani oblasti s gradienty délek nanotyčinek. Výsledkem byly rovnoměrně rozložené nanotyčinky se stejnou délkou odpovídající 100 nm a průměru 40–60 nm, viz **Obr. 5.40**.

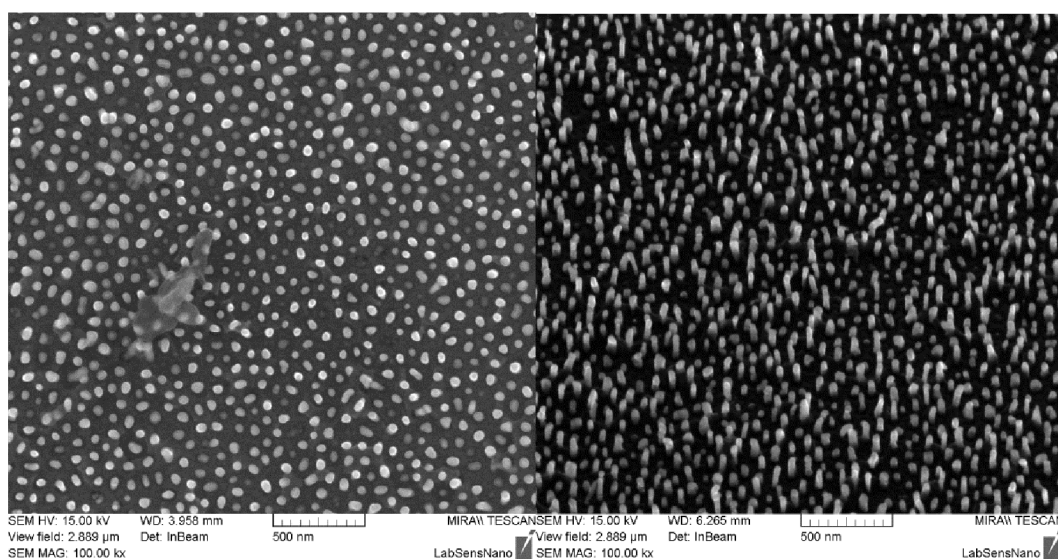


**Obr. 5.40** SEM snímky zlatých struktur deponovaných na W substrát pomocí metody konečných pulzů (23): pohled shora (vlevo) a pod úhlem 30° (vpravo).

Na základě těchto poznatků je možné zhodnotit obě metody. Metoda stírání je vhodná pro masky s větší tloušťkou (více než 1  $\mu\text{m}$ ) s dobrou adhezí k povrchu. Tato metoda je nezávislá na počtu pulzů a je ji možné opakovat až do dosažení kompletního zaplnění porézní masky. Jejími nevýhodami jsou časová náročnost (nutnost násobné manipulace se vzorkem) a riziko mechanického poškození. Metoda depozice konečným počtem pulzů je naopak vhodná pro velmi tenké masky s nedostatečnou adhezí. Její nevýhoda je závislost homogenity vytvořené nanostruktury na parametrech depozice, tvaru pulzu a jejich konečném počtu.

V rámci práce na depozici Au nanotyčinek na W substrát byla provedena kontrolní EDX analýza přítomnosti deponovaného materiálu a jeho poměrného zastoupení. Výsledky prvkové analýzy jsou shrnuty v příloze A, včetně kvantitativního zastoupení jednotlivých prvků. Přítomnost Au byla potvrzena. Vzhledem k rozměrům nanotyčinek a velikosti interakční oblasti RTG signálu (viz kapitoly 2.2.5 a 2.2.6) byl pozorován efekt změny pracovní vzdálenosti (z angl. work distance, WD) na změnu kvantitativního zastoupení jednotlivých prvků ve vzorku. Změnou WD o 100 nm, což byl rozdíl mezi měřením prováděným vzhledem k vrcholu nanotyčinek a W substrátu, byl rozdíl podílu Au téměř 2,35 %, což je více než dvojnásobná hodnota oproti chybě uváděné výrobcem (<1%). Předpokladem je, že u delších nanotyčinek bude chyba narůstat.

Pro Košickou technickou univerzitu byly pomocí výše popsané metody konečných pulzů testovány možnosti depozice stříbrných nanotyčinek. Byly aplikovány stejné parametry pro velikost pulzu jako pro zlato s počtem opakování 22 pulzů s parametry depozice pro Ag, viz **Tabulka 3**. Průměry vytvořených nanotyčinek dosahovaly stejných hodnot, tj. 40–60 nm, viz **Obr. 5.41** vlevo.

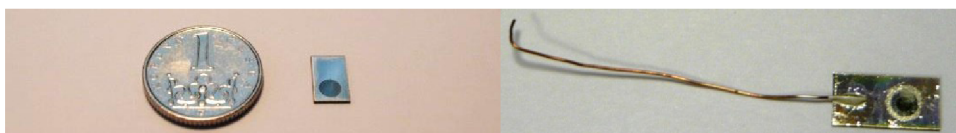


**Obr. 5.41** SEM snímky Ag struktur deponovaných na W substrát pomocí metody konečných pulzů shora (vlevo) a pod úhlem 30° (vpravo)

Dosažená homogenita délky jednotlivých nanotyčinek byla na velmi nízké úrovni a délka se pohybovala v rozptěti 20–100 nm, viz **Obr. 5.41** vpravo. Zde předpokládáme nutnost modifikace pulzních parametrů či v dalším případě úpravu parametrů depoziční lázně (zejména teplota a pH).

### 5.3 Návrh elektrody a její modifikace

Pro praktická elektrodová měření nanostrukturovaných povrchů bylo zhotoveno několik elektrod na křemíkovém substrátu s různými funkčními vrstvami popsány v předešlých kapitolách. Rozměr elektrod byl 4x8 mm s průměrem detekční plochy 3 mm, viz **Obr. 5.42**. Vodivý kontakt byl proveden pomocí vodivého lepidla na bázi vodivé pryskyřice EPOTEC. Ostatní části elektrody včetně přívodního drátu byly izolovány pomocí polymethylmetakrylátu (PMMA) s dobou vytvrzení 2 hodiny.



**Obr. 5.42** Planární elektroda s vývodem pro kontakt s plochou 3 mm.

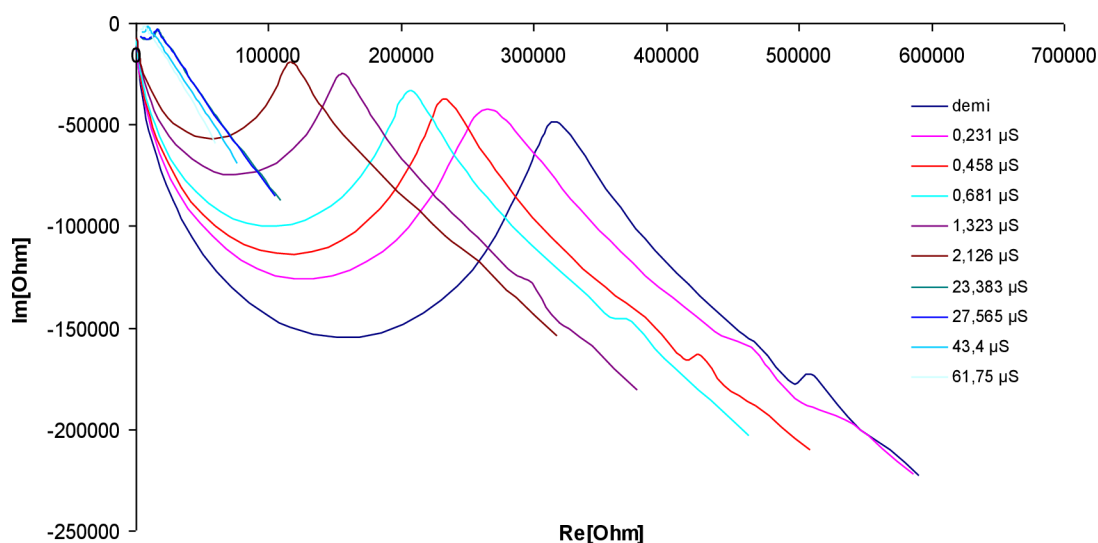
### 5.4 Charakterizace nanostrukturovaných povrchů pomocí elektrochemických metod

#### 5.4.1 Stanovení vlivu geometrie nanostruktur na elektrochemická měření

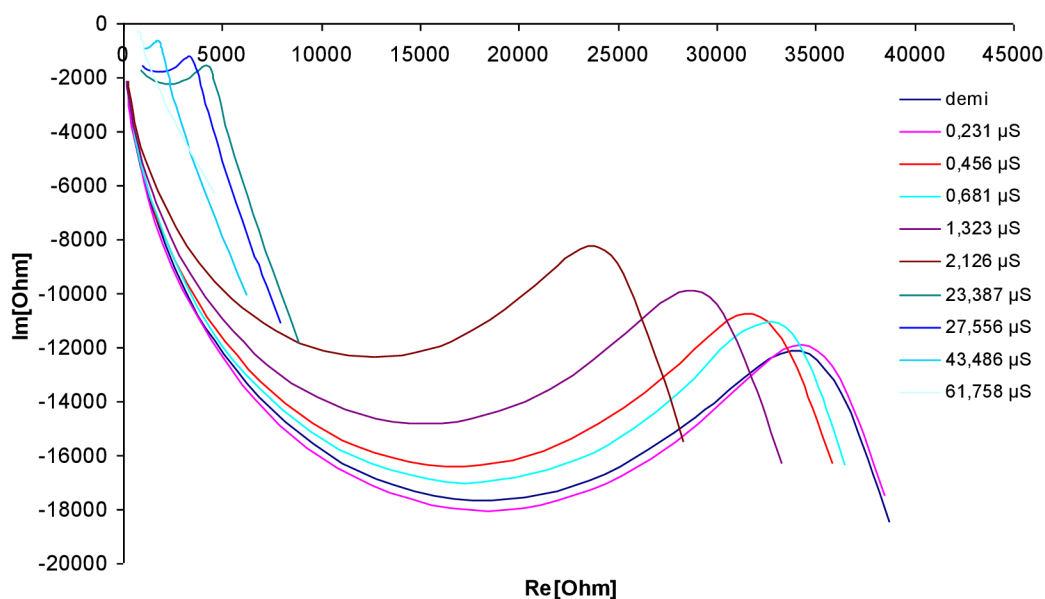
První charakterizační měření byla prováděna na zlatých nanostrukturovaných elektrodách na zlatém napařeném substrátu o průměru 3 mm pomocí dvouelektrodového měření na přístroji Agilent 4284A. Pro srovnání byly použity holé napařené zlaté elektrody se stejným průměrem. Pro první charakterizaci byly používány vodivostní roztoky firmy Eutech Co. na bázi anorganické soli KCl o definovaných vodivostech 0,23  $\mu\text{S}$  až 61  $\mu\text{S}$ . Vyšší vodivostní standarty nebyly použity, jelikož systém signalizoval zkrat. Pro měření byla použita jako pomocná holá Pt elektroda. Naměřená impedanční spektra můžeme vidět na **Obr. 5.43** pro nanostrukturované elektrody a na **Obr. 5.44** pro holé elektrody. V naměřených impedančních spektrech znázorněných v Nyquistově grafu byly vždy pozorovány následující části: 1) půlkruh odpovídající přenosu náboje, 2) impedanční minimum zobrazující přechod z difúzní části do přenosové části, 3) vzrůstající křivka odpovídající difúzi iontů. Porovnáním jednotlivých impedančních spekter bylo zjištěno, že u všech elektrod klesá poloměr půlkruhu s narůstající vodivostí roztoků.

Z obou grafů je patrný rozdíl křivek mezi nanostrukturovanou elektrodou a bez modifikace povrchu. Elektroda s deponovanými nanočásticemi dosáhla mnohem

horších vodivostních vlastností oproti snímačům bez nanočástic, které byly navíc zatíženy velkou chybou při měření v oblasti nízkých frekvencí, která se projevovala nestabilitou v difúzní části spektra. Při porovnání reálných hodnot impedančních minim je patrné, že nanostrukturovaná elektroda dosahuje až desetinásobně vyšších hodnot impedance než holá elektroda v celém měřeném koncentračním spektru. U holé elektrody byl pozorován průběh difúzní části se sklonem přibližně  $45^\circ$ , což odpovídá teoretickým předpokladům. U nanostrukturované elektrody byl sklon difúzní části vyšší než  $45^\circ$  což ukazuje na větší kapacitní chování difúzní vrstvy než u hladké elektrody.



Obr. 5.43 Nyquistův diagram nanostrukturované elektrody.



Obr. 5.44 Nyquistův diagram holé zlaté elektrody.

Jelikož v literatuře je dosud velmi málo popsán způsob vyhodnocování parametrů snímačů pomocí EIS na základě sledování množství analyzované látky, byly částečně převzaty a nově stanoveny postupy pro hodnocení jednotlivých snímačů [68; 150; 151]. Jedním z možných srovnávacích přístupů je posun lokálního minima po reálné ose a porovnání hodnot lokálního minima vzhledem k měřené koncentraci elektrolytu. Další možností je srovnání hodnoty frekvence lokálního minima vzhledem ke koncentraci a jako poslední pak proložení naměřených hodnot Randelsovým obvodem. Ten nemusí být vždy vhodnou volbou, a je proto potřeba najít nejvhodnější obvod s co nejmenším množstvím obvodových prvků.

Jak bylo popsáno v práci [3-5], nanostrukturovaný povrch lze využít pro detekci DNA fragmentů nebo těžkých kovů. Hlavní ideou této práce bylo zvětšit detekční plochy pracovní elektrody pomocí nanomechanizovaného povrchu a testování takto upravených elektrod pro detekci výše popsáných látek. Jak vyplývá z předchozích měření, prostým vytvořením nanomechanizovaného povrchu a geometrickým navýšením plochy není dosaženo snížení impedance elektrody a zvýšení aktivní plochy povrchu, resp. zvětšení plochy vstupující do reakce s elektrolytem v porovnání s hladkými holými elektrodami [143]. Jedním z možných navržených řešení byla změna geometrických parametrů elektrod [152] a tím i změna tvaru a rozložení difúzní vrstvy na povrchu elektrody.

Jak bylo diskutováno v kapitole 2.2.2, v okamžiku umístění elektrody do elektrolytu dojde k vytvoření dvojvrstvy na jejich rozhraní. Potenciál dvojvrstvy, která je tvořena vrstvou iontů, vyrovnává klidový potenciál vložené elektrody a lze ji pak popsat parametry odporu přenosu náboje a kapacitou dvojvrstvy, což jsou klíčové parametry pro popis chování a vlastností elektrody [60; 66; 80]. Samotnou tloušťku dvojvrstvy lze spočítat jako tzv. Debayovu délku pro elektrolyty a koloidní suspenze  $\kappa^{-1}$ :

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 k_B T}{2 N_A e^2 I}}, \quad (28)$$

kde  $I$  je iontová síla elektrolytu [ $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ],  $\varepsilon_0$  je permitivita vakua,  $\varepsilon_r$  je relativní permitivita,  $k_B$  je Boltzmanova konstanta,  $T$  je absolutní teplota,  $N_A$  je Avogadrova konstanta a  $e$  je elementární náboj.

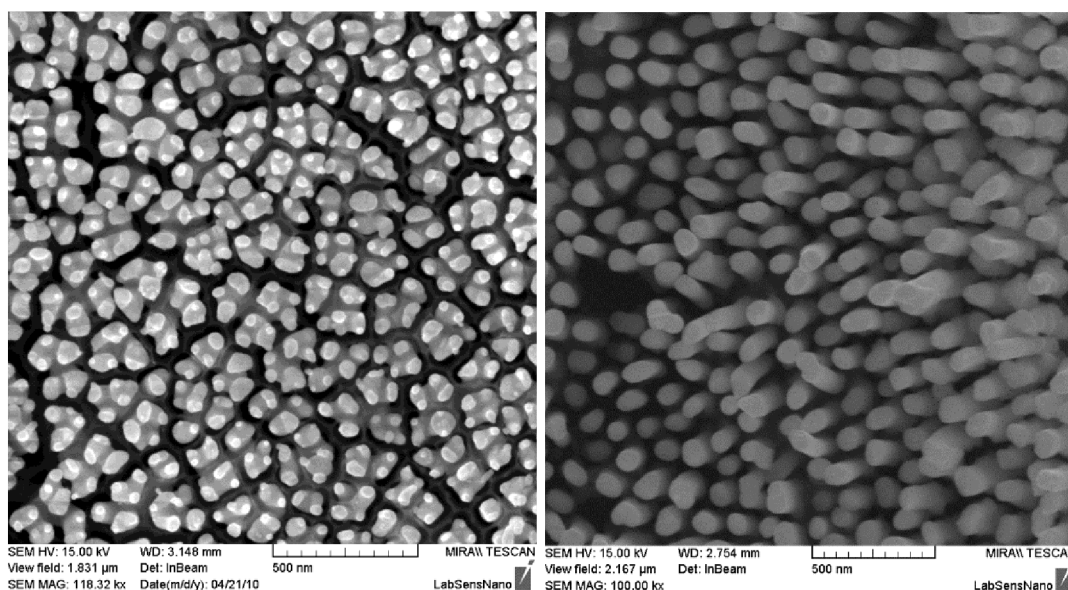
Pro symetrické monovalentní elektrolyty lze tento vzorec upravit na:

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 RT}{2 F^2 C_0}}, \quad (29)$$

kde  $R$  je plynová konstanta,  $F$  je Faradayova konstanta,  $C_0$  je molární koncentrace elektrolytu [67]. Je předpokladem, že efekt nanomechanizace povrchu se projeví v okamžiku změny tvaru dvojvrstvy na základě povrchového reliéfu elektrody.

Na základě poznatků z literatury [62; 153; 154] se rovněž předpokládá, že difúzní vrstva na nanostrukturovaném povrchu je tvořena systémem jednotlivých semisférických vrstev kopírujících povrch jednotlivých elementů povrchu. Efekt nanostruktur by se tedy měl projevit, pokud vzájemný přesah semisférických částí difúzní vrstvy bude menší než polovina jejich poloměru. V opačném případě se předpokládá chování povrchu podobné jako u homogenní holé elektrody, kde je do elektrochemické výměny zapojena pouze část povrchu [153; 155].

Pro ověření této teorie byly vyrobeny 3 sady elektrod na 200 nm silném naprášeném platinovém substrátu s 20 nm titanovou adhezí vrstvou na křemíkovém substrátu. Napařená 1  $\mu\text{m}$  vrstva byla anodizována za podmínek 40 V, 0,3 M  $(\text{COOH})_2$  a teploty 17  $^{\circ}\text{C}$  postupem uvedeným v kapitole 5.1.3 [137]. Do takto připravené porézní masky byla provedena depozice zlata dle podmínek uvedených v publikacích [58; 63; 137]. Průměr deponovaných nanotyčinek byl 30–80 nm. Jejich délka byla ovlivněna nastavenou proudovou hustotou. Pro formování krátkých nanotyčinek nepřesahujících poměrem délka/průměr 3:1 byla použita proudová hustota 7  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-1}$  a depoziční čas 10 s. Stejná doba depozice byla použita pro formování nanotyčinek s poměrem délka/průměr 1:10 při proudové hustotě 70,7  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-1}$  [59]. Po depozici byly všechny elektrody opláchnuty deionizovanou vodou [57]. Výsledné nanostruktury mají rozdílnou distribuci nanotyčinek, jak je vidět na Obr. 5.45. Na povrchu elektrody s krátkými nanotyčinkami jsou vidět hranice jednotlivých krystalů podkladové platinové vrstvy, kde nebyl zaznamenán růst nanotyčinek, což zřejmě souvisí s povrchovými nečistotami mezi naprášením platinové vrstvy a zlata. Pro elektrochemická měření byly vytvořené povrchy připraveny do podoby elektrod dle postupu uvedeného v kapitole 4.5.1.



**Obr. 5.45** SEM snímek povrchu nanostrukturovaných elektrod připravených elektrochemickou depozicí o proudové hustotě 7  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-1}$  (vlevo) a 70,7  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-1}$  (vpravo).

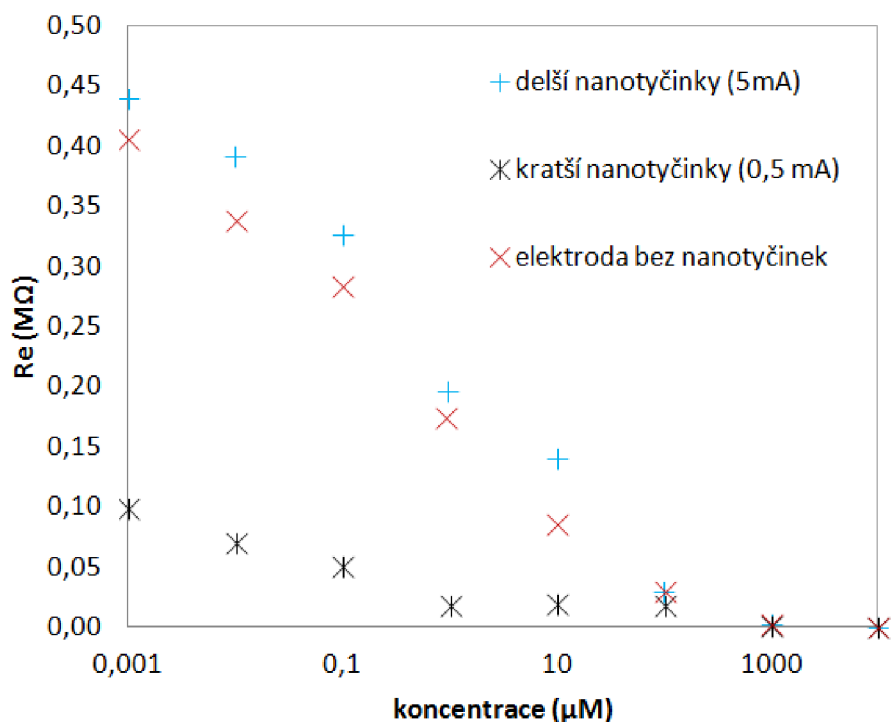


Pro samotné EIS měření byl vybrán jako nový elektrolyt roztok síranu draselného o koncentracích: 0,01  $\mu\text{M}$ , 0,1  $\mu\text{M}$ , 1  $\mu\text{M}$ , 10  $\mu\text{M}$ , 100  $\mu\text{M}$ , 1 mM, 10 mM. Výhoda tohoto roztoku je, že netvoří na rozdíl od KCl chloridové komplexy se zlatem, které by mohly negativně ovlivnit výsledná měření narušením struktury zlata. Měření probíhala v tříelektrodovém systému s pomocnou platinovou a Ag/AgCl 3 M KCl referenční elektrodou, díky které lze lépe stanovit chování pracovních elektrod. Před každým měřením bylo provedeno elektrochemické čištění pomocí cyklické voltametrie (CV) rychlými cykly (scan rate 1  $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ ) v potenciálovém rozsahu +0,5 až -0,5 V. Měřený roztok byl desorbován pomocí probublání roztoku dusíkem. Měření probíhalo ve frekvenčním rozsahu 0,1 Hz – 1 MHz s amplitudou signálu 60 mV. Tato velikost amplitudy byla oproti běžně používané hodnotě 10 mV vybrána kvůli zvýšení stability signálu převážně v oblasti vlivu difúze.

Naměřená spektra v celém koncentračním profilu jsou v příloze B. Jako metodika pro nalezení rozdílů v chování jednotlivých typů elektrod bylo zvoleno porovnání lokálních maxim Nyquistova digramu, které odpovídá přechodu mezi oblastí vlivu difúze a přenosu náboje na dvojvrstvě, resp. vlivu dvojvrstvy. Tato metodika byla v upravené podobě použita v práci (Hubálek)<sup>[68]</sup> pro charakterizaci vodivostních snímačů s interdigitální strukturou. Lokální maximum je dáno součtem  $R_s$  a  $R_{ct}$ , s minimálním podílem imaginární složky závislé na koncentraci, kde  $R_{ct}$  je parametr závislý na elektrochemických vlastnostech elektrody a jejím chování.

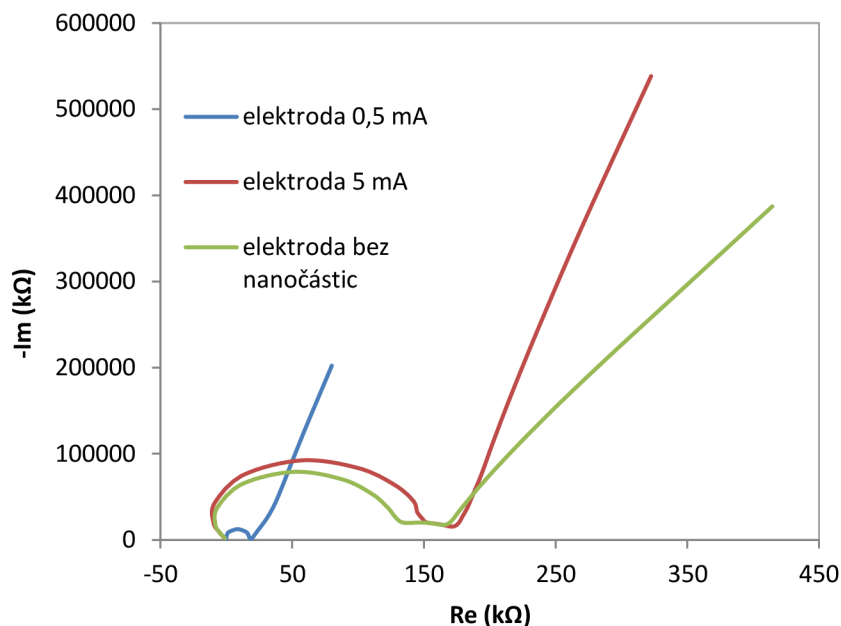
Na **Obr. 5.46** můžeme vidět srovnání lokálních maxim Nyquistova diagramu korespondujících s přechodem elektrody mezi fázemi přenosu náboje a difúzní části. Je zde patrné, že hodnota lokálního maxima holé elektrody a elektrody s delšími nanotyčinkami jsou podobná. Hodnoty lokálních maxim elektrody s kratšími nanotyčinkami jsou výrazně nižší.

Pro přehlednost a lepší srovnání je potřeba rozdělit chování elektrod na dvě oblasti: na oblast nízké koncentrace do 10  $\mu\text{M}$ , kde je patrný výrazný rozdíl chování elektrod, a oblast, kde se nepředpokládá vliv nanostruktur díky velikosti dvojvrstvy. Pro koncentraci  $\text{K}_2\text{SO}_4$  1  $\mu\text{M}$  je kalkulovaná délka dvojvrstvy 361 nm. To přesahuje trojnásobně vzdálenost mezi jednotlivými nanotyčinkami. Přesto při této hodnotě dochází k poklesu hodnoty maxima na nanostrukturovaných elektrodách na rozdíl od holé elektrody, kde je průběh lineární v celém koncentračním spektru.



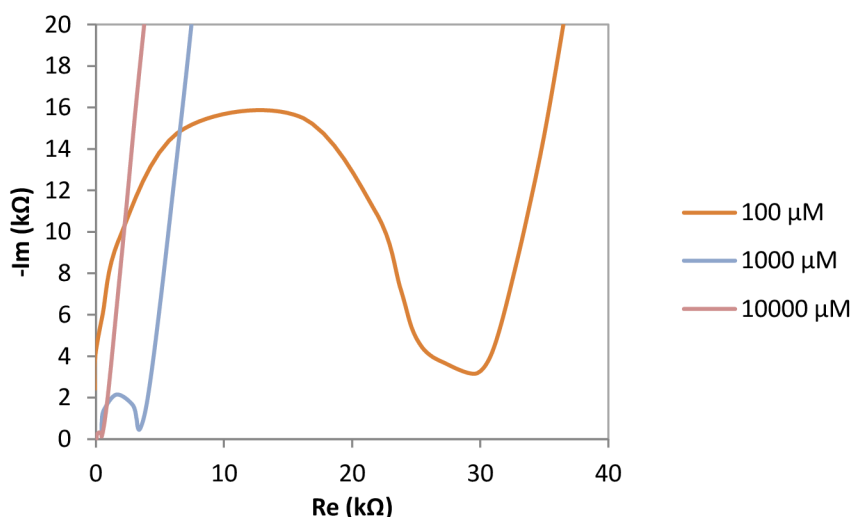
**Obr. 5.46** Srovnání lokálních maxim z Nyquistových diagramů pro holou elektrodu, nanostrukturovanou elektrodu s dlouhými nanotyčinkami a s krátkými nanotyčinkami v závislosti na koncentraci elektrolytu. Měřeno ve frekvenčním rozsahu 0,1-1000 Hz a amplitudě signálu 60 mV.

Na **Obr. 5.47** můžeme vidět srovnání spekter jednotlivých elektrod při koncentraci 1  $\mu\text{M}$ . Srovnáme-li průběhy pro holou elektrodu a nanostrukturovanou s dlouhými nanotyčinkami, tak v oblastech vlivu odporu přenosu náboje jsou polokružnice téměř totožné a jejich hodnoty na nízké koncentraci se vzájemně překrývají. Rozdíl vzniká při přechodu do oblasti vlivu difúze, kde je patrný rozdíl v úhlu sklonu vůči reálné ose. Na rozhraní se objevuje další kapacita společná pro všechny typy elektrod v podobě segmentu kružnice s velkým poloměrem. Tuto společnou kapacitu lze považovat za parazitní kapacitu  $\text{SiO}_2$  vrstvy vyskytující se u všech typů elektrod. Tato kapacita je zřetelná na nízkých koncentracích do hodnoty 100  $\mu\text{M}$ , kde se postupně stává součástí první polokružnice. Se zvyšující se koncentrací dochází k sloučení obou polokružnic v jednu. Obě nanostrukturované elektrody mají totožný úhel sklonu difúzní části, který je výrazně větší než  $45^\circ$  oproti holé elektrodě, která má úhel blízký  $45^\circ$ . To ukazuje na kapacitní chování nanostrukturovaných elektrod, což může být spojováno s kapacitou nanostruktur<sup>[156]</sup>.



**Obr. 5.47** Srovnání Nyquistových diagramů pro holou elektrodu a nanostrukturované elektrody s dlouhými nanotyčinkami a s krátkými nanotyčinkami pro koncentrace  $1 \mu\text{M}$ . Měřeno ve frekvenčním rozsahu 0,1-1000 Hz a amplitudě signálu 60 mV.

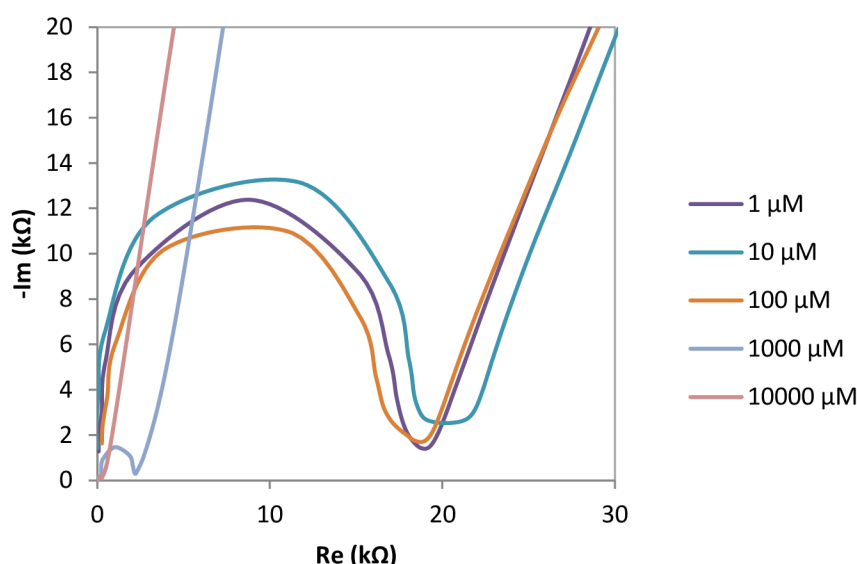
Jak je patrné ze srovnání jednotlivých průběhů naměřených při koncentracích od 0,1–10 mM (**Obr. 5.48-Obr. 5.50**), vliv nanomechanizovaného povrchu vůči hladké elektrodě klesá.



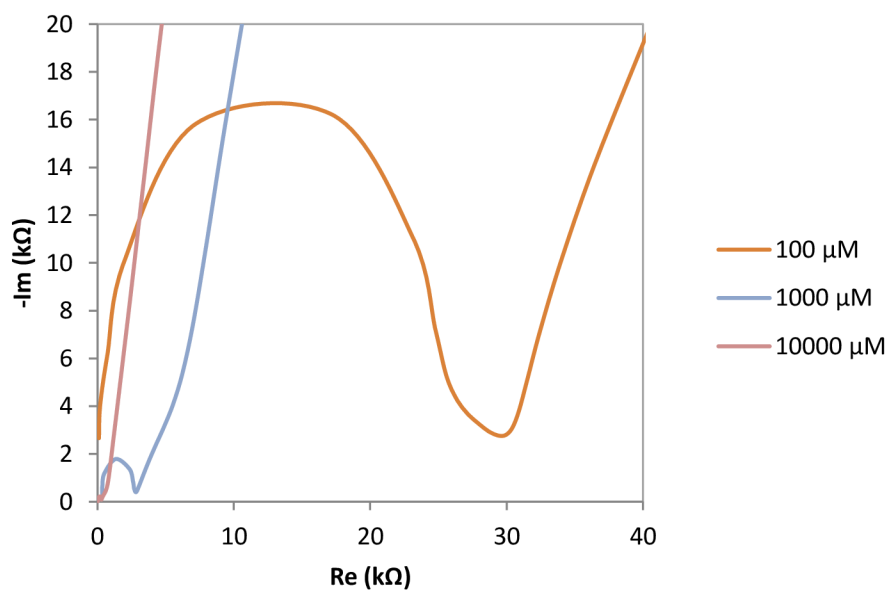
**Obr. 5.48** Srovnání Nyquistových diagramů pro nanostrukturovanou elektrodu s dlouhými nanotyčinkami při koncentracích elektrolytu 0,1, 1 a 10 mM. Měřeno ve frekvenčním rozsahu 0,1-1000 Hz a amplitudě signálu 60 mV.

Kalkulovaná délka dvojrstvy se při těchto hodnotách koncentrace elektrolytu pohybuje v rozpětí 3,6–36 nm. Hodnota lokálního minima elektrody s krátkými

nanotyčinkami je menší oproti zbylým dvěma typům pro celý rozsah koncentrací. U holé elektrody ovšem dochází k postupnému zvětšování úhlu difúzní složky svíraného s reálnou osou. To má pravděpodobně souvislost s povrchovým reliéfem a tudíž se zvyšováním vlivu parazitní kapacity. U elektrod s krátkými nanotyčinkami došlo při koncentracích 1, 10 a 100  $\mu\text{M}$  téměř k překryvu naměřených spekter. Tento jev nebyl u ostatních typů elektrod pozorován.



**Obr. 5.49** Srovnání Nyquistových diagramů pro nanostrukturovanou elektrodu s krátkými nanotyčinkami při koncentracích elektrolytu 0,1, 1 a 10 mM. Měřeno ve frekvenčním rozsahu 0,1-1000 Hz a amplitudě signálu 60 mV.

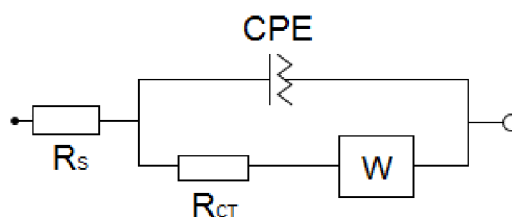


**Obr. 5.50** Srovnání Nyquistových diagramů pro holou elektrodu při koncentracích elektrolytu 0,1, 1 a 10 mM. Měřeno ve frekvenčním rozsahu 0,1-1000 Hz a amplitudě signálu 60 mV.

Jak je patrné z předchozích srovnání, vliv velikosti zlatých nanostruktur se projevil pouze v elektrolytech s velmi nízkou koncentrací, kde byl oproti předpokladům nanostrukturovaný povrch obsažen v rámci dvojvrstvy (velikost nanostruktur  $< \lambda a$ ) a tudíž by měl být jeho vliv minimální. Toto se prokázalo pouze u povrchů s velmi dlouhými tyčinkami, u kterých se předpokládá interakce s elektrolytem pouze na omezené ploše. Naopak z uvedených měření vyplývá, že povrch strukturovaný pouze v omezeném rozsahu má výrazný vliv na chování difúzní vrstvy a celkovou impedanci elektrody. Důvod tohoto chování je prozatím předmětem dalšího intenzivního studia.

### 5.4.2 Simulace náhradních elektrických obvodů

Pro další popis chování elektrod a nalezení rozdílů bylo nutné vybrat vhodný náhradní obvod. V literatuře je běžně jako simulovaný obvod uváděn základní Randelsův obvod s implementovaným Warburgovým členem <sup>[157]</sup>, či o něco vhodnější případ se členem CPE namísto  $C_{dl}$  prvku <sup>[89; 158]</sup>. Jedna z modifikací obvodu je znázorněna na **Obr. 5.51**. Tento obvod byl v literatuře s úspěchem použit pouze v případě všesměrového chování difúze, což u nanostrukturovaných povrchů na planárních elektrodách nebylo dosaženo<sup>[89]</sup>.

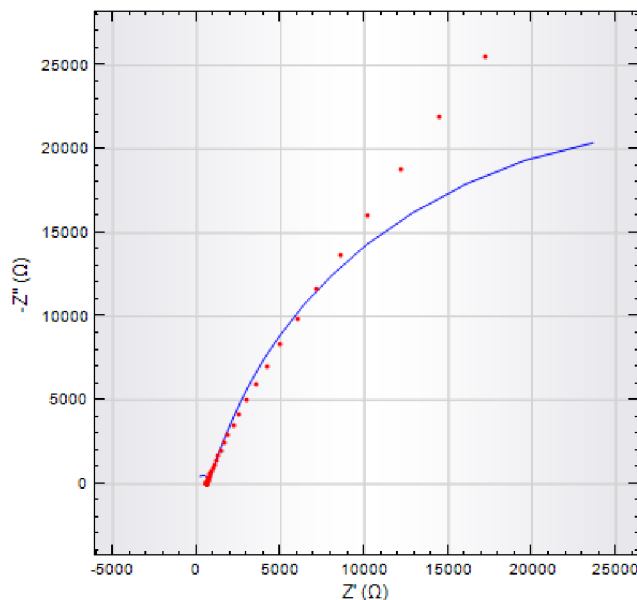


**Obr. 5.51** Náhradní obvodový model s Warburgovým členem používaným pro simulace parametrů.

Warburgův element je koncipován pro nekonečnou délku difúzní vrstvy a jeho projevem v simulovaném obvodu je převedení hodnot difúzní části do podoby přímky. CPE prvek pak ovlivňuje jeho odlišnou fázi od  $45^\circ$ . V případě, že difúze je konečné délky, je omezena do semisférické podoby nebo se v ní objevují prvky směrové (lineární) difúze a dochází k její tvarové modifikaci <sup>[159]</sup>. Pak použití výše popsaného obvodu pro simulace parametrů náhradního obvodu je zatíženo značnou chybou přesahující stovky procent, viz **Obr. 5.52**.

Přestože je tento model běžně citován a používán pro simulace obvodových parametrů, byly publikovány práce s odlišným přístupem. V literatuře <sup>[81; 108] [160]</sup> byla publikována možnost nahrazení Warburgova elementu pomocí CPE prvku. Výhody použití CPE prvku byly částečně diskutovány v teoretické části práce, v tomto případě umožnily lépe simulovat difúzní část v celém koncentračním profilu. Další publikované práce, které se zabývaly simulací nanostrukturovaných elektrod, často nahrazovaly

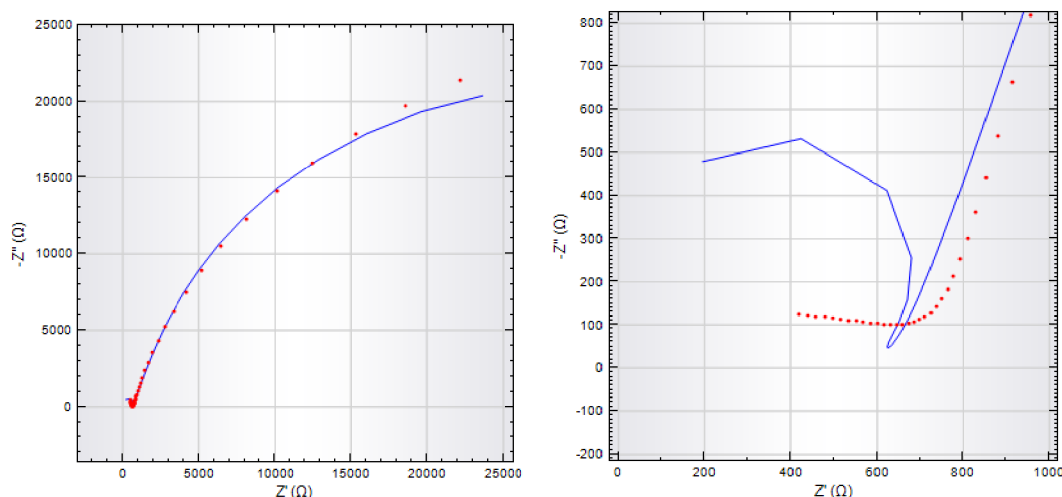
většinu kapacitních prvků nacházejících se v náhradním obvodu pomocí CPE prvků [158; 161; 162]. To na jednu stranu vede ke snížení chybovosti, zpřesnění simulovaných hodnot vůči naměřeným, na druhou stranu převaha nelineárních CPE prvků vede k dosti komplikované interpretaci výsledků, nehledě na obtíže při výpočtu kapacity dvojvrstvy.



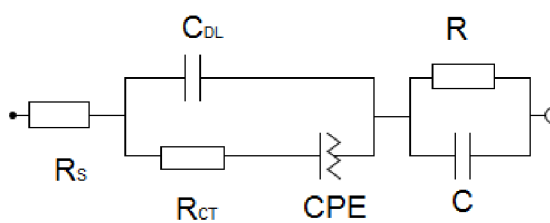
**Obr. 5.52** Nyquistův diagram pro nanostrukturovaný povrch měřený v koncentraci 0,1 M (modrá) a simulované hodnoty na základě náhradního obvodu **Obr. 5.51** (červeně).

Pro validaci byly provedeny srovnávací simulace s obvodem, kde je  $C_{dl}$  prvek nahrazen dalším CPE prvkem. V rámci simulace parametrů difúzní části se ukázal jako mnohem vhodnější, ovšem při detailu oblasti s vlivem přenosu náboje je vidět znatelný rozdíl v simulovaných a reálných hodnotách, viz **Obr. 5.53**.

V tomto případě bylo potřeba nalézt vhodnější náhradní obvod pro výpočet hodnoty  $C_{dl}$ . Všechny provedené simulace a kalkulace parametrů náhradních elektrických obvodů byly provedeny v softwaru NOVA 1.8 firmy MetroOhm EcoChemie. Ekvivalentní obvod byl vybrán na základě podobných měření provedených na nanostrukturovaných elektrodách [73; 155; 156]. Základní Randelsův obvod byl modifikován nahrazením Warburgova prvku CPE prvkem a pro popis kapacitního chování difúzní části byl přidán sériový R/C prvek, viz **Obr. 5.54**. Prvek  $R_s$  zde představuje odpor měřeného roztoku,  $C_{dl}$  kapacitu dvojvrstvy, prvek  $R_{ct}$  odpor přenosu náboje a CPE je model chování difúze. Sériový RC člen byl přidán jako odezva na strukturovanost povrchu, jeho nehomogenitu a z toho plynoucí parazitní kapacity [74].

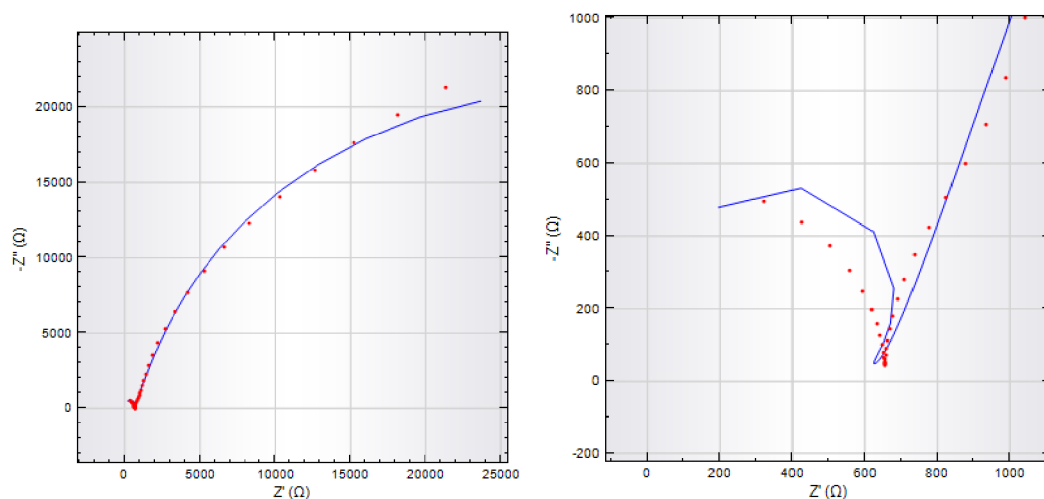


**Obr. 5.53** Nyquistův diagram pro nanostrukturovaný povrch měřený v koncentraci 0,1 M (modrá) a simulované hodnoty na základě náhradního obvodu s náhradou  $C_{dl}$  prvku CPE (červeně). Vlevo celkový pohled, vpravo detail oblasti přenosu náboje.

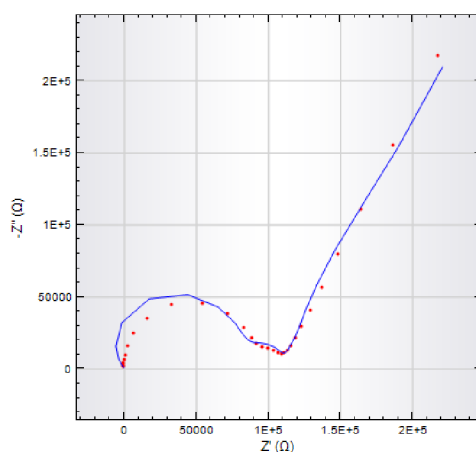


**Obr. 5.54** Ekvivalentní obvod navržený pro charakterizaci nanostrukturovaného povrchu.

Navržený obvod dosahuje podobných hodnot při simulaci difúzní části chování elektrody, na druhou stranu je mnohem přesnější v oblasti přenosu náboje oproti předchozím citovaným náhradním obvodům, viz **Obr. 5.55**. Navržený obvod rovněž reflektuje pomocí přidaného RC členu i sekundární kapacitu na rozhraní vlivu dvojvrstvy a difúze, viz **Obr. 5.56**. Problematická se ukázala simulace hodnot v oblasti velmi vysokých frekvencí (více než 250 kHz), kde navržený obvod vykazoval chybu větší než 10 %. Simulované hodnoty obvodových prvků pro všechny tři typy elektrod jsou vyobrazeny v **Tabulka 5** pro elektrodu s krátkými nanotyčinkami, v **Tabulka 6** pro elektrodu dlouhými a pro holou elektrodu v **Tabulka 7**.



**Obr. 5.55** Nyquistův diagram pro nanostrukturovaný povrch měřený v koncentraci 0,1 M (modrá) a simulované hodnoty na základě náhradního obvodu **Obr. 5.54** (červeně). Vlevo celkový pohled, vpravo detail oblasti přenosu náboje.



**Obr. 5.56** Nyquistův diagram pro nanostrukturovaný povrch měřený v koncentraci 0,1 μM (modrá) a simulované hodnoty na základě náhradního obvodu **Obr. 5.54** (červeně).

**Tabulka 5** Parametry náhradního obvodu pro elektrodu s krátkými nanotyčinkami.

C(μM)	R <sub>s</sub> (kΩ)	C <sub>dl</sub> (nF)	R <sub>ct</sub> (kΩ)	R (kΩ)	C (pF)	CPE (nMHo)	n
0,001	-0,742	29,8	15	94,1	74,1	1340	0,704
0,01	-1	27,2	11,3	66,1	60,4	1280	0,687
0,1	-0,682	36,2	9,08	43,6	88,5	1120	0,723
1	-0,112	77	7,9	19,3	118	910	0,779
10	-0,264	96,1	4,6	20,8	98,9	894	0,787
100	-0,0176	161	4,25	19,5	98,4	881	0,820
1000	0,182	170,2	2,42	2,13	714	836	0,821
10000	0,0302	135	0,659	0,255	5934	780	0,828



Tabulka 6: Parametry náhradního obvodu pro elektrodu s dlouhými nanotyčinkami.

C(μM)	R <sub>s</sub> (kΩ)	C <sub>dl</sub> (nF)	R <sub>ct</sub> (kΩ)	R (kΩ)	C (pF)	CPE (nMho)	n
0,001	-2,18	14,2	48,3	405	38,2	389	0,816
0,01	-2,06	15,6	43,3	361	46,9	422	0,735
0,1	-2,55	17,1	25,7	309	33,8	404	0,799
1	-2,14	14,7	24,1	157	40,6	370	0,826
10	-2,46	12,7	17,3	132	34	381	0,801
100	-0,478	18,3	5,42	27,5	63	385	0,827
1000	0,344	94,7	3,17	3,18	455	313	0,802
10000	0,0591	111	2,16	0,452	3050	310	0,790

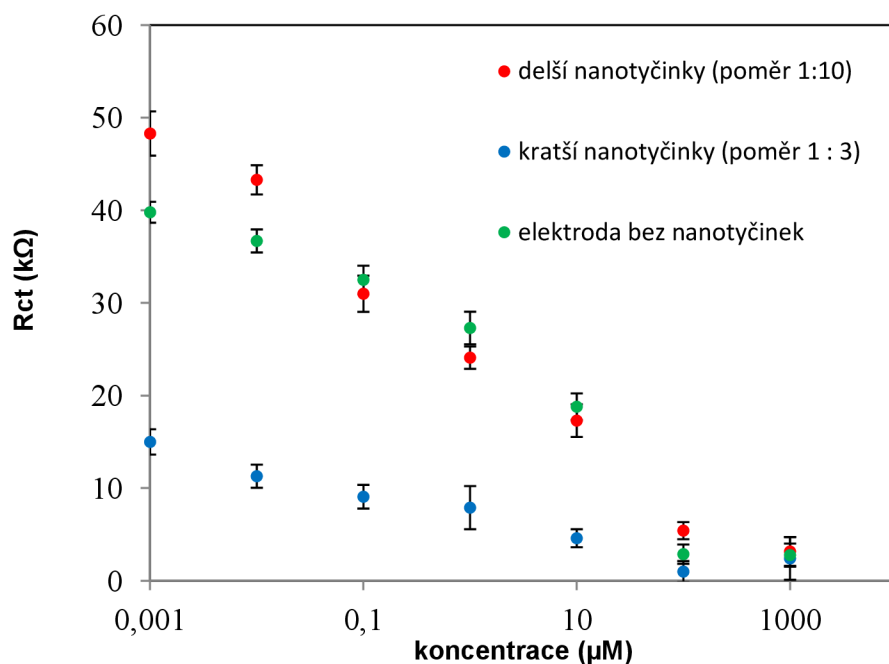
Tabulka 7: Parametry náhradního obvodu pro elektrodu bez nanočástic.

C(μM)	R <sub>s</sub> (kΩ)	C <sub>dl</sub> (nF)	R <sub>ct</sub> (kΩ)	R (kΩ)	C (pF)	CPE (nMho)	n
0,001	-2,13	12,6	39,8	366	41,3	679	0,624
0,01	-1,98	10,5	36,7	303	43,2	605	0,636
0,1	-2,08	8,52	32,5	295	42	549	0,644
1	-1,74	7,04	27,3	137	46,6	642	0,647
10	-1,48	7,61	18,8	87,6	51	736	0,632
100	0,339	23,7	2,88	28,3	59,7	1200	0,604
1000	274	105	2,78	2,66	554	1460	0,742
10000	31,9	124	0,647	0,301	4790	1120	0,837

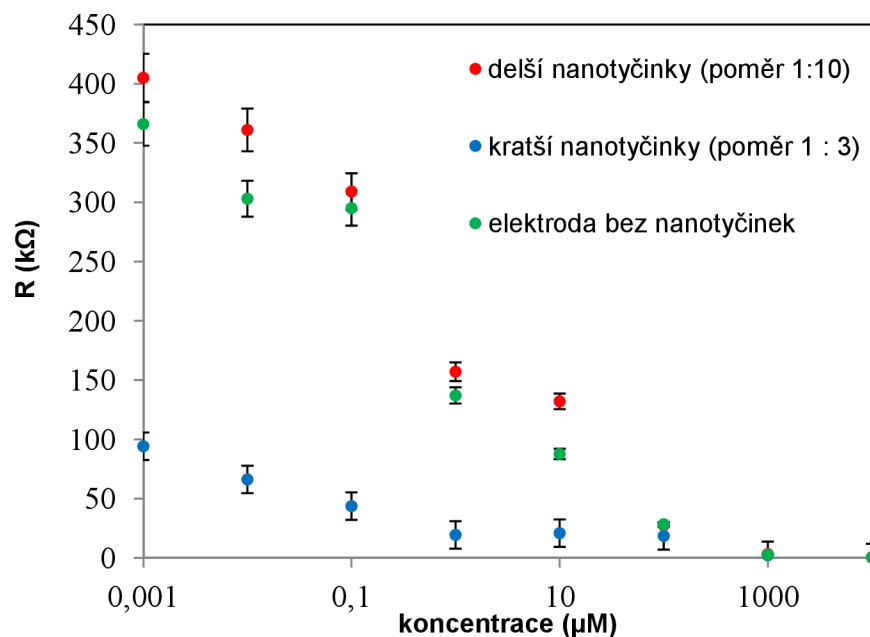
Jednou z možností, jak charakterizovat rozdílné chování mezi jednotlivými typy elektrod, je srovnání simulovaných hodnot  $R_{ct}$ . Průběh simulovaných hodnot pro všechny typy měřených elektrod v závislosti na koncentraci je zobrazen na Obr. 5.57. Průběh  $R_{ct}$  je podobný průběhu lokálních maxim na Obr. 5.46. Chyba! Nenalezen zdroj odkazů., což odpovídá teorii, kde reálná hodnota impedance lokálního maxima odpovídá součtu impedance roztoku  $R_s$  a odporu přenosu náboje  $R_{ct}$ . Hodnotově však tomuto maximu odpovídá součet hodnot  $R_{ct}$  a  $R$ . Parametr  $R$ , jehož hodnoty mají stejný charakter průběhu jako  $R_{ct}$  a více odpovídají hodnotám lokálních maxim, je zobrazen na Obr. 5.58.

V simulovaných hodnotách je parametr  $R_s$  při koncentracích 0,001–10 μM uveden v záporných hodnotách. To je způsobeno měřením impedance na nízkých koncentracích elektrolytu. Tento jev se zvyšující koncentrací postupně vymizí. Simulované hodnoty parametru  $R_{ct}$  ukazují na postupné snižování rozdílu mezi elektrodami se vzrůstající koncentrací až do koncentrace 0,1 M, kde rozdíly prakticky vymizí. Průběh tohoto parametru má logaritmický charakter. V literatuře <sup>[66]</sup> je dáována hodnota  $R_{ct}$  do přímé souvislosti s velikostí elektroaktivní plochy, což potvrzují uvedená měření. V literatuře je rovněž diskutován vliv částic na povrchu elektrody, které svou nedostačenou

vodivosti popř. elektrickým spojením mezi povrchem a částicí, sice zvětšují geometrický povrch, ale nevstupují do elektrochemických dějů <sup>[163]</sup>. To vede ke vzniku hypotézy, že důvodem stejných či horších elektrochemických parametrů nanostrukturované elektrody s dlouhými nanotyčinkami v porovnání s holou elektrodou je pravděpodobně rozdílná vodivost nanotyčinek vzhledem k jejich délce.



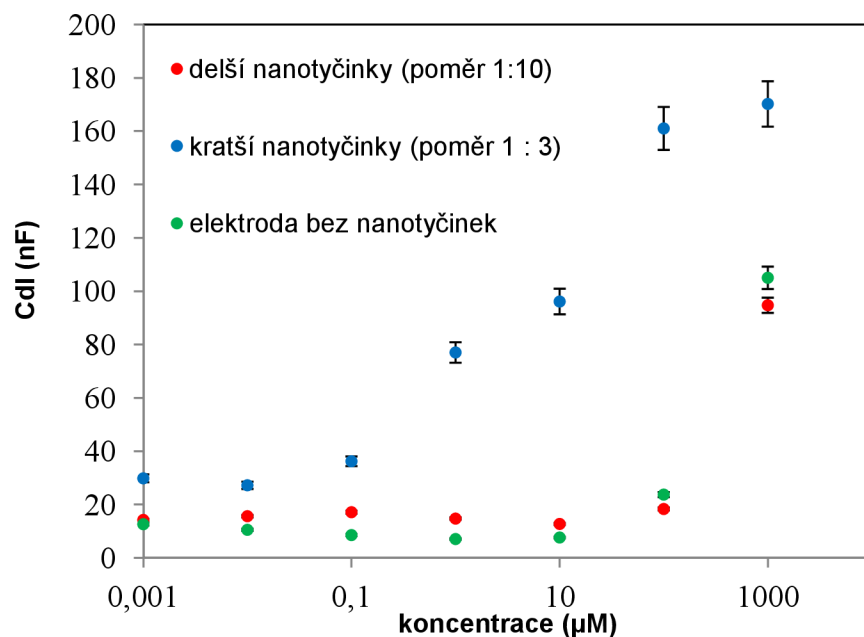
**Obr. 5.57** Závislost simulovaných hodnot  $R_{ct}$  na koncentraci  $K_2SO_4$  se stanovenou relativní směrodatnou odchylkou menší než 2.35.



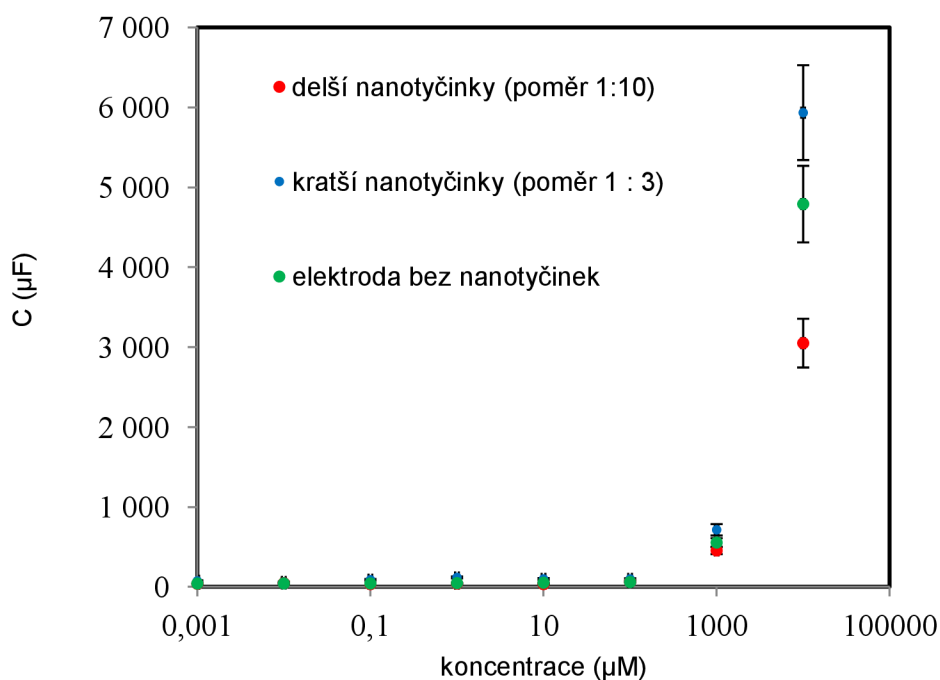
**Obr. 5.58** Závislost simulovaných hodnot  $R$  na koncentraci  $K_2SO_4$  se stanovenou relativní směrodatnou odchylkou menší než 3,5.

Na **Obr. 5.59** jsou vyobrazeny simulované hodnoty  $C_{dl}$  pro všechny typy elektrod. Průběh pro nanostrukturovanou elektrodu s dlouhými nanotyčinkami je opět v podstatě totožný s hodnotami pro holou elektrodu s malým rozdílem v řádu 5 nF oblasti 0,01 až 10  $\mu M$ . Do koncentrace 10  $\mu M$  mají obě elektrody přibližně stále stejnou hodnotu kapacity dvojrstvy. Ta pak začne výrazněji růst s dalším zvýšením koncentrace na 100  $\mu M$ . Nejvýraznější je rozdíl hodnot nanostrukturované elektrody s krátkými nanotyčinkami na koncentracích 0,1–1000  $\mu M$ . Zde dosahuje rozdíl hodnot až 80 nF. Od koncentrace elektrolytu 10 mM jsou pak hodnoty  $C_{dl}$  pro všechny typy elektrod podobné s minimálním rozdílem hodnot. Naopak při koncentraci 1 mM dojde k řádovému nárůstu hodnoty kapacity  $C$  (jednotky nF) viz **Obr. 5.60**. Vzájemným porovnáním hodnot kapacity  $C$  je zřejmé, že elektroda s krátkými nanotyčinkami má přibližně dvojnásobnou hodnotu  $C$  oproti ostatním typům elektrod.

Z uvedených parametrů vyplývá, že hlavní oblast vlivu nanostruktur se nachází v oblasti nízkých koncentrací do 1 mM a je závislá na velikosti, tvaru a rozložení nanotyčinek. Na základě známé závislosti kapacity na velikosti plochy a faktu, že tloušťka dvojrstvy je pro určitou koncentraci látky stejná, lze tvrdit, že velikost naměřené kapacity je přímo úměrná velikosti elektroaktivní plochy elektrody.



**Obr. 5.59** Závislost simulované hodnoty obvodového prvku  $C_{dl}$  na koncentraci  $K_2SO_4$  se stanovenou nejvyšší hodnotou směrodatné odchylky 9,85.



**Obr. 5.60** Závislost simulované hodnoty obvodového prvku  $C$  na koncentraci  $K_2SO_4$  se stanovenou nejvyšší hodnotou směrodatné odchylky 3,2

### 5.4.3 Voltametrická měření a určování aktivní plochy senzoru

V rámci měření na zlatých nanostrukturách bylo provedeno i měření aktivního elektrochemického povrchu elektrody pomocí Randels-Ševčíkovy metody [164; 165].

Měření probíhalo na rozsahu potenciálů od -0,3 V do 0,6 V při pěti různých rychlostech skenování (10, 20, 30, 40, 50 mV/s). Měření bylo prováděno v roztoku 0,1 M KCl s přídavkem  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , jehož výsledné koncentrace byly 2,5, 5 a 7,5 mM a tvořil reversibilní systém. Difúzní koeficient KCl byl z tabulek určen jako  $6.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pro redukovanou formu a  $7,62 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pro oxidovanou formu. Na **Obr. 5.61** můžeme vidět naměřené typické charakteristiky pro nanostrukturovanou elektrodu s krátkými nanotyčinkami. Z naměřených voltamogramů bylo pomocí softwaru NOVA 1.8 provedeno odečtení jednotlivých píků. Vzhledem k tomu, že hodnota výšky jednotlivých píků je závislá na skenovací rychlosti, byly pro porovnání vytvořeny závislosti výšky anodických píků na skenovací rychlosti pro použité koncentrace  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , viz **Obr. 5.62**. Vidíme, že závislost je lineární. Směrnice průběhu roste se zvětšující se koncentrací  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . To odpovídá rostoucí hodnotě píků.

Po dosazení difúzního koeficientu do rovnice:

$$A = \frac{I_p}{2,687 \cdot 10^5 n^{1/2} D^{1/2} \nu^{1/2} c} \quad (30)$$

a hodnot jednotlivých parametrů:

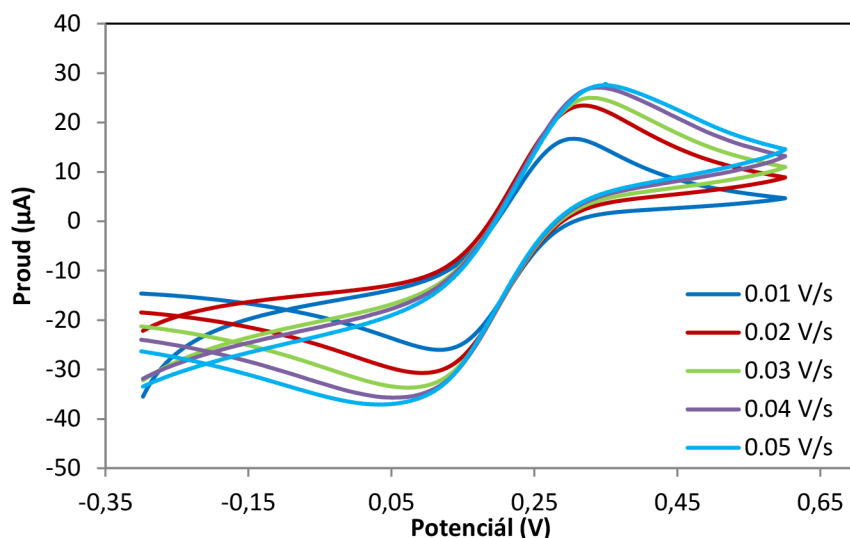
$$\nu = 0,05 \text{ V/s}, n = 1, c = 7,5 \text{ mM}, I_p = 1,60 \cdot 10^{-4} \text{ A}$$

pak dostáváme:

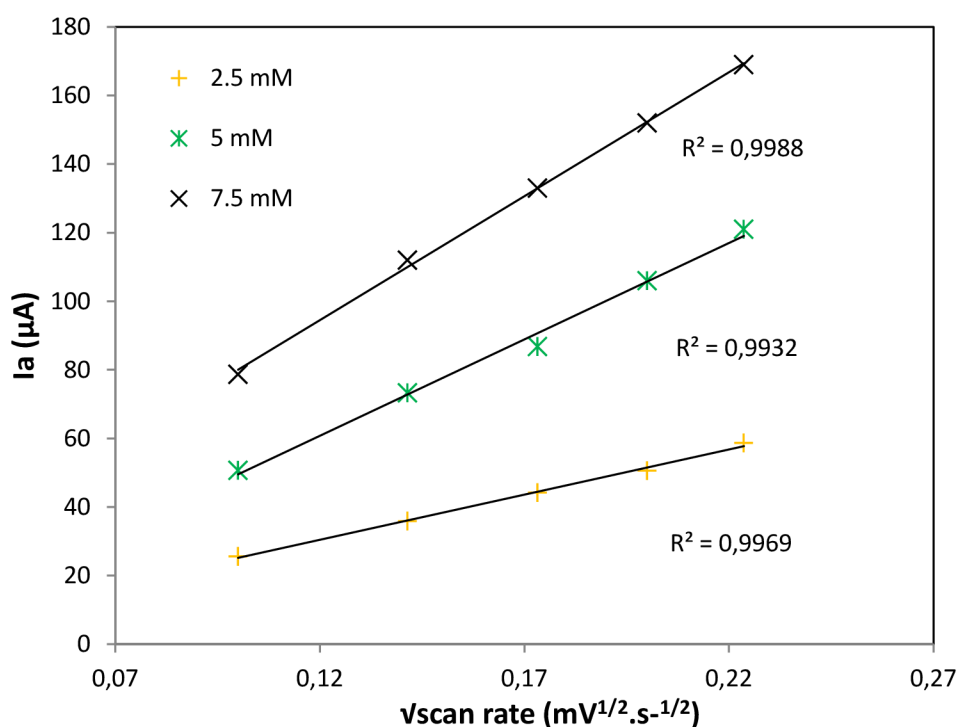
$$A = \frac{1,60 \cdot 10^{-4}}{2,687 \cdot 10^5 \sqrt{1^3} \sqrt{7,62 \cdot 10^{-6}} \sqrt{0,05 \cdot 7,5 \cdot 10^{-3}}} = 12,89 \text{ mm}^2.$$

Byly vypočteny velikosti aktivních ploch pro jednotlivé elektrody. V případě holé nemodifikované elektrody byl zjištěn rozptyl hodnot od 1,09–7,2  $\text{mm}^2$ . Geometrická plocha pro holou elektrodu o průměru 3 mm je 7,06  $\text{mm}^2$ . Pro nanostrukturované elektrody s dlouhými nanotyčinkami byly spočítané hodnoty plochy 1,1–6,9  $\text{mm}^2$ . U nanostrukturovaných snímačů s krátkými nanotyčinkami to bylo 5,6–14  $\text{mm}^2$ .

Výsledný rozptyl hodnot lze připsat špatné adhezi zlatých nanotyčinek a samotných zlatých vrstev. Předpokládá se, že docházelo v průběhu měření k rozpouštění části vrstev a tím pádem ke snížení elektroaktivní plochy u všech snímačů. Vzhledem k nestabilitě struktur a jejich pravděpodobnou reakcí s elektrolytem nelze tyto hodnoty a způsob určování aktivní plochy brát v úvahu pro její přesné určení. Řešením by mohlo být použití jiného reverzibilního systému, elektrolytu a parametrů pro cyklickou voltametrii.



**Obr. 5.61** Cyklický voltamogram charakterizující elektrodu s krátkými nanotyčinkami měřené v 2,5 mM  $K_3[Fe(CN)_6]$ .



**Obr. 5.62** Závislost hodnot anodických piků na hodnotě skenovací rychlosti s kalkulovanou hodnotou korelačních koeficientů.

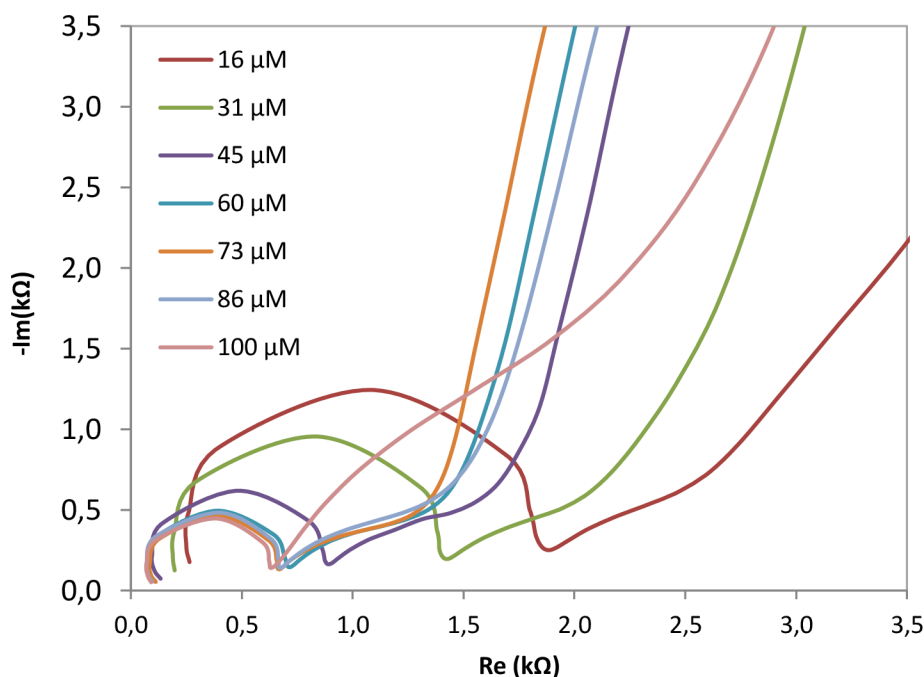
#### 5.4.4 Detekce guaninu pomocí nanostrukturovaného povrchu

Jako ukázka aplikace nanostrukturovaných elektrod bylo provedeno měření koncentrace purinové báze DNA guaninu na zlatých nanostrukturovaných elektrodách<sup>[90]</sup>. Byla testována možnost kvantitativního měření guaninu a to na základě poznatků vyšší elektrochemické reaktivity v porovnání s ostatními DNA bázemi a schopnosti

tvořit hydroxylové přechody a komplexy kovů [91; 92; 166]. Jak bylo uvedeno ve vybraných pracích, EIS může být lepší metoda pro detekci adsorpce biomolekul na povrchu elektrod než DPV. Detekce guaninu na různých typech nanostrukturovaných elektrod je hojně studována [167; 168], včetně hledání nejnižších limitů detekce, obvykle v řádech nM [5; 169].

V tomto případě je ukázán vliv adsorpce guaninu na simulované parametry, především na hodnotu  $C_{dl}$ . Díky vysoké afinitě biomolekul ke zlatu existuje předpoklad plné saturace povrchu (pokrytí) biomolekulami při dostatečné koncentraci biomolekul v roztoku. V praxi by pak tyto molekuly sloužily jako elektrotransmitery a bylo by díky tomu možné měřit přímo impedanci biomolekul, popř. dalších navázaných složek [4; 169]. Guanin je velmi špatně rozpustný ve vodě, proto byl nejdříve připraven jako 0,8 mM roztok v 3 ml hydroxidu amonného, což později nepatrně zvyšovalo vodivost finálního roztoku [114; 170].

Měření bylo prováděno s postupnými přídávky (100  $\mu$ l) guaninu o koncentraci 0,8 mM v  $K_2SO_4$  pufru. Výsledné EIS spektra jsou zobrazeny na **Obr. 5.63**.



**Obr. 5.63** Nyquistův diagram průběhu impedance na nanostrukturované elektrodě s postupnými přídávky guaninu v 0,1 M  $K_2SO_4$  pufru.

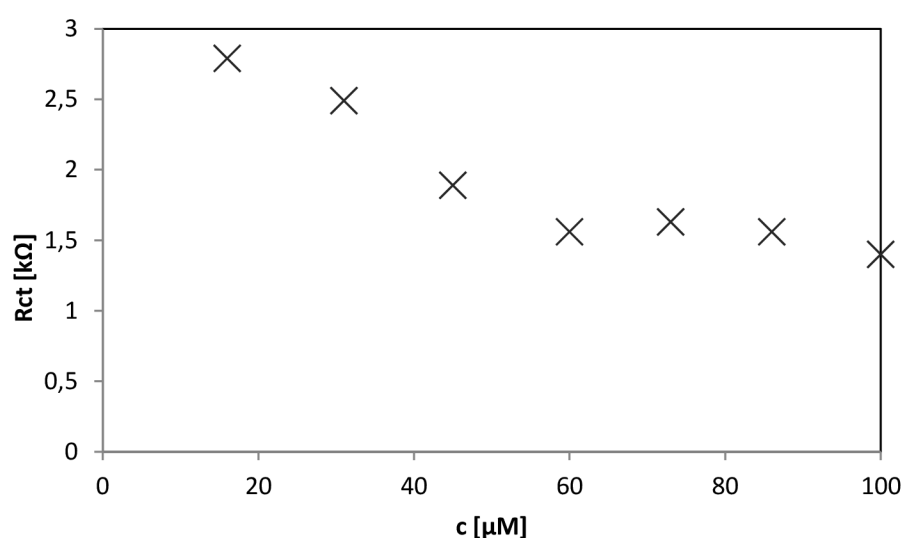
Pomocí náhradního elektrického obvodu diskutovaného na **Obr. 5.54** byly simulovány jednotlivé parametry. Jejich výsledek je uveden v **Tabulka 8**. Od prvního přídávku mají simulované hodnoty lineární charakter a lze je použít jako kalibrační data pro stanovení množství analytu v roztoku vzhledem k jeho koncentraci. Při koncentraci 40–60  $\mu$ M docházelo k postupnému poklesu hodnoty  $R_{ct}$  do relativně konstantní

hodnoty. Od této chvíle předpokládáme vytvoření kompaktní vrstvy guaninu. Se zvyšujícími se přidavky dochází pak už ke zvyšování celkové vodivosti roztoku. Koncentraci 60  $\mu\text{M}$  bylo tedy možné považovat za horní limit detekce guaninu v roztoku viz **Obr. 5.64**. Dalším parametrem, podle kterého lze sledovat formování biovrstvy, je  $C_{dl}$ . V celém měřeném koncentračním spektru dochází k nárůstu hodnoty  $C_{dl}$ , což odpovídá teoretickým předpokladům. Při koncentraci guaninu 86  $\mu\text{M}$  dochází při dalším přidavku již pouze k minimální změně kapacity, kde předpokládáme úplné zformování biovrstvy na povrchu elektrody, čemuž odpovídá i rapidní změna průběhu difúzní části u následujícího přidavku **Obr. 5.63**.

Na tomto experimentu bylo ukázáno několik možností měření biologicky aktivních látek. Jednou z možností je kvantitativní stanovení množství analytu porovnáním změny impedance. Jako další je sledování růstu adsorbované biovrstvy pomocí parametrů  $C_{dl}$  a  $R_{ct}$ .

**Tabulka 8:** Simulované hodnoty náhradního obvodu pro hodnoty postupné adsorpce guaninu na nanostrukturovanou elektrodu.

c [ $\mu\text{M}$ ]	$R_s$ [ $\Omega$ ]	$C_{dl}$ [nF]	$R_{ct}$ [k $\Omega$ ]	CPE [nMho]	n[]	R [k $\Omega$ ]	C [pF]
0	455	6,65	11	431	0,82	10,5	146
16	207	23,5	2,79	683	0,797	2,64	699
31	144	31,1	2,49	844	0,79	1,9	929
45	106	40	1,89	952	0,779	1,27	1500
60	101	57	1,56	1210	0,766	1,08	1510
73	80,9	72	1,63	1740	0,72	0,754	2240
86	70,9	88,6	1,56	1960	0,729	0,76	2170
100	65,8	93	1,4	2330	0,716	0,781	2190



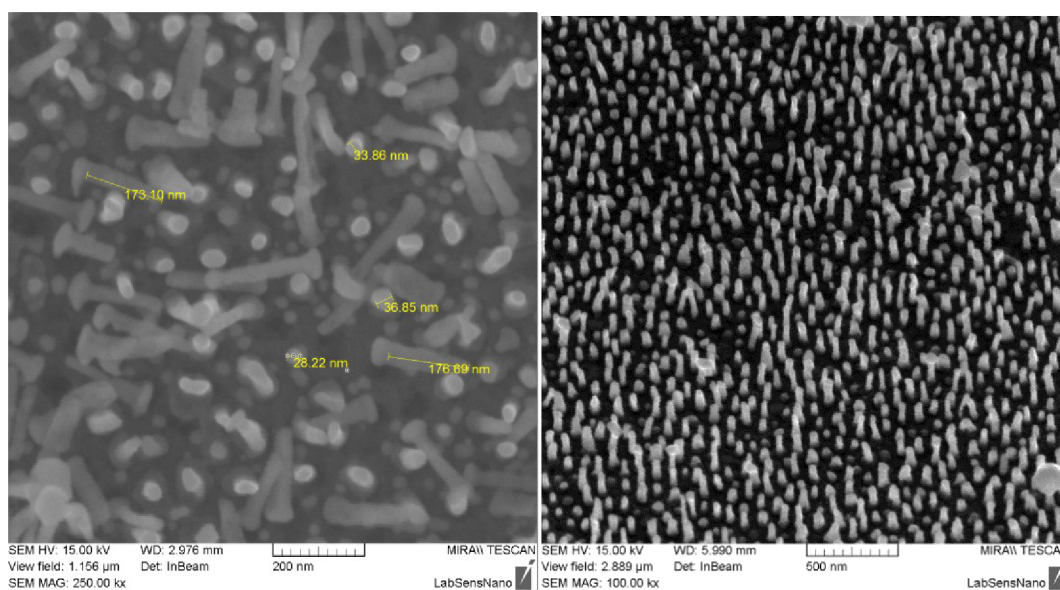
**Obr. 5.64** Srovnání hodnot parametru  $R_{ct}$  vzhledem ke koncentraci guaninu.



### 5.4.5 Měření glutationu na zlatých nanoelektrodách

Jako příklad potencionální aplikace v biosenzorice můžeme uvést pokročilou modifikaci nanostrukturované elektrody vytvořením a sledováním růstu kompaktní biovrstvy z tripeptidu glutationu na jejím povrchu. Detekce glutationu (GSH) má velmi perspektivní využití v medicínských oborech. Změny koncentrace GSH v lidském organismu mohou být prvotním znakem mnoha závažných onemocnění, jako jsou Parkinsonova nebo Alzheimerova choroba, různé typy karcinomů, arteriosklerózy, diabetu nebo artritidy. GSH má ve své struktuře jednu volnou –SH thiolovou vazbu, která umožňuje jeho snadné navázání na zlato. Pro detekci GSH se běžně používají voltametrická metoda diferenčně pulzní nebo cyklická voltametrie. V tomto případě byla zvolena méně častá metoda impedanční spektroskopie. Nejde v první řadě o detekci tripeptidu samotného, ale o detekci změn vlastností Au elektrody při jeho navazování na povrch až po detekci kompaktní vrstvy GSH [171; 172].

Bylo vytvořeno pole nanotyčinek o délce 170 nm a průměru 35 nm, viz **Obr. 5.65**. Takto připravené nanostruktury společně s hladkou napařenou Au vrstvou byly modifikovány ve vodném roztoku GSH o koncentraci 0,3 M po dobu 4, 8, 12, 24 a 48 hodin [173].

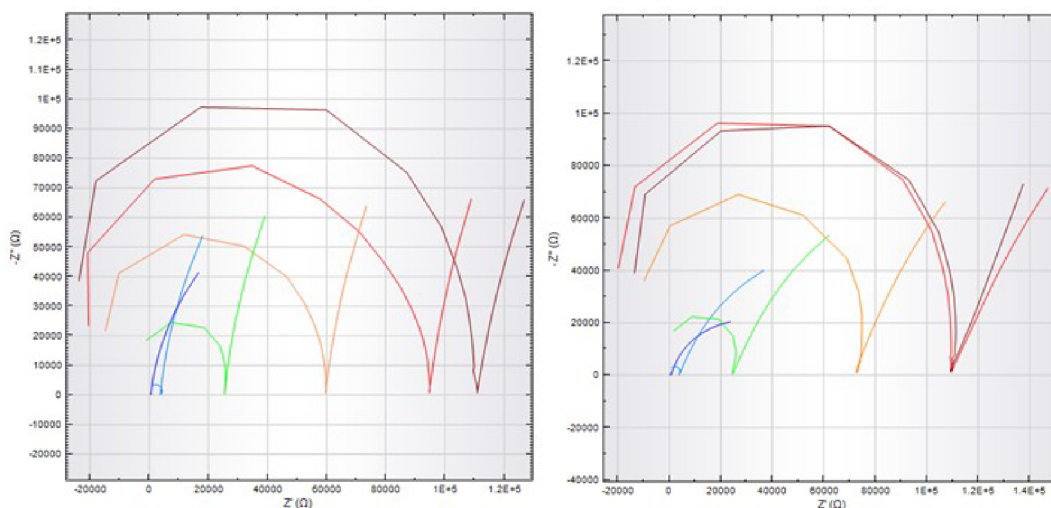


**Obr. 5.65** SEM snímek zlatých nanotyčinek vytvořených na wolframovém substrátu.

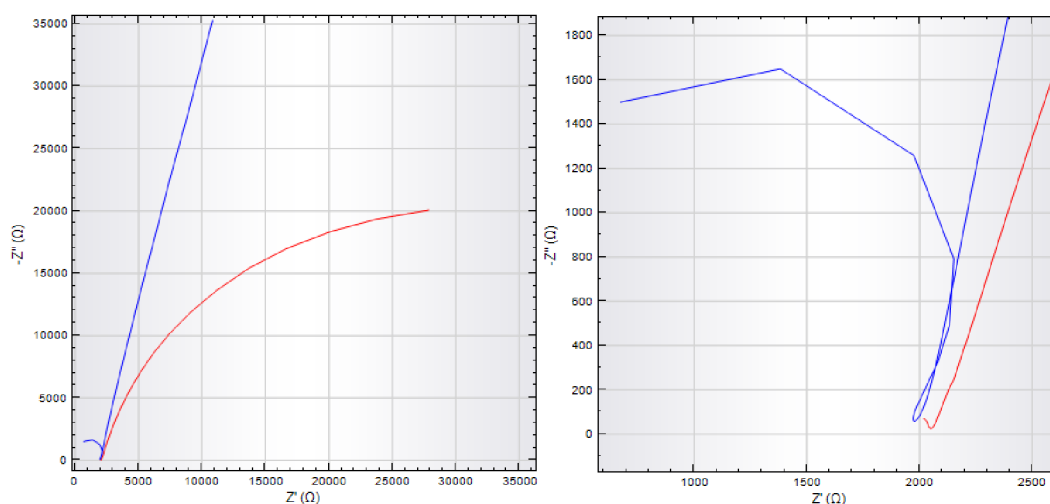
Nejprve byly vyrobené elektrody porovnány před modifikací v závislosti na chování ve fosfátovém pufru o různých koncentracích 0,5 M až 5 μ M. Na nízkých koncentracích do 0,5 mM není patrný výrazný rozdíl v Nyquistově diagramu u obou typů elektrod, až na menší hodnotu impedance lokálního minima nanostrukturované elektrody proti holé **Obr. 5.66**. Rozdíl je viditelný až při následujícím zvýšení koncentrace pufru. Difúzní část je postupně omezována: z původního rovného charakteru přímky přechází do

segmentu kružnice, viz **Obr. 5.67**. Je zde patrný výrazný rozdíl oproti chování nanostrukturovaného povrchu vyrobeném na W povrchu v porovnání se zlatým povrchem.

Postupné zakřivení difúzní části grafu je pak nejvíce patrné, pokud srovnáme průběhy obou typů elektrod při koncentraci 0,5 M. Reálná hodnota impedance lokálního maxima je v podstatě totožná. Hlavní rozdíl je v difúzní části. Na nanostrukturované elektrodě se objevuje segment sekundární kružnice tvořené body naměřené v difúzní oblasti. Z detailu je pak patrné, že vliv difúze je dominantní v téměř celém frekvenčním rozsahu pro nanostrukturovanou elektrodu. Tento tvar difúzní části lze vysvětlit velmi výrazným omezením všesměrové difúze do elektrolytu, která je v případě holé elektrody omezena planárním uspořádáním. U nanostrukturované elektrody předpokládáme přítomnost lineární difúze mezi jednotlivými prvky nanostrukturovaného povrchu, jak bylo teoreticky popsáno v literatuře <sup>[69]</sup>.

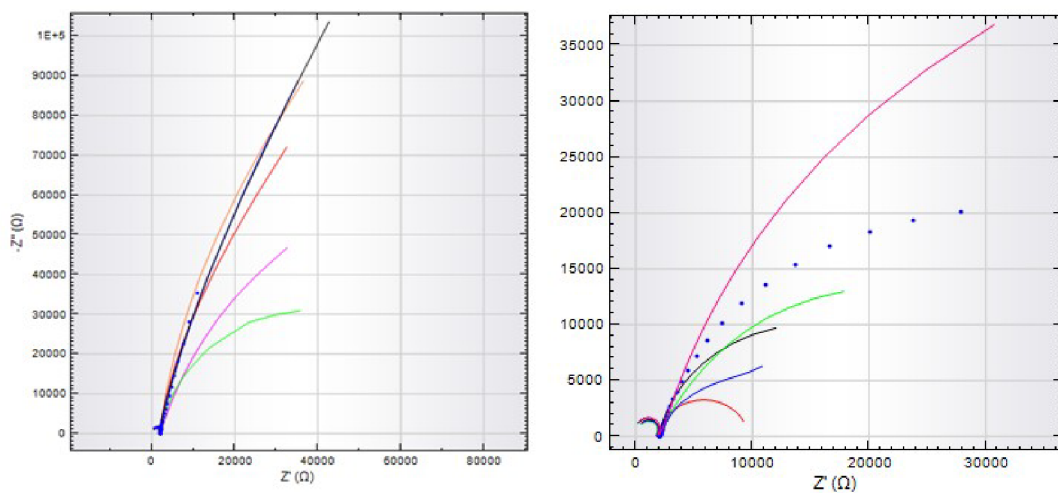


**Obr. 5.66** Graf závislosti impedance čisté zlaté (vlevo) a nanostrukturované elektrody (vpravo) na koncentraci fosfátového pufru (0,5 M tmavě modrá; 0,05 M světle modrá; 0,005 M zelená; 0,0005 M oranžová; 0,00005 M červená a 0,00005 M hnědá).



**Obr. 5.67** Graf závislosti impedance čisté zlaté a nanostrukturované elektrody na koncentraci fosfátového pufru (0,5 M) pro holou elektrodu (tmavě modrá) a pro nanostrukturovanou elektrodu (červená).

Na Nyquistových diagramech naměřených na elektrodách po akumulaci GSH je vyznačeno chování elektrod v různých časech akumulace GSH. Je zde patrný vliv formování GSH vrstvy na difuzní část spektra **Obr. 5.68**. V obou případech po první 4 hodinové akumulaci dojde ke skokové změně charakteru difuzní části, která v případě holé elektrody po 12 hodinách vyrovná průběh difuzní části spektra původní nemoifikované plochy a dále neroste. V tomto okamžiku lze předpokládat navazování GSH za ukončené a vznik kompaktní vrstvy GSH. Na nanostrukturované elektrodě dochází ke dvěma změnám. První má stejný charakter stejný jako u holé elektrody. Po 12 hodinách akumulace GSH dochází k dramatickému poklesu difuzní části a vytvoření druhé polokružnice. Po dalších akumulacích dochází k jejímu postupnému narovnání zpět do původního profilu. Tento jev je předmětem dalšího studia. Existuje zde předpoklad vzniku tzv. Bounded diffusion neboli vázané difúze, jejíž vznik je vysvětlován pronikáním signálu do velmi tenké vrstvy, kde dochází k lineární difúzi konečnou délkou. Výsledkem je pokles impedance při  $\omega=0$  k reálné hodnotě impedance  $R_0$ , která je definována jako odpor této tenké vrstvy. Na nanostrukturované elektrodě s 12 hodinovou akumulací GSH lze hodnotu  $R_0$  přibližně určit na 10 kΩ, prodloužení sekundární půlkružnice k reálné ose.



**Obr. 5.68** Graf závislosti impedance čisté zlaté a nanostrukturované elektrody na době akumulace GSH. Pro 4 (zelená), 8 (fialová), 12 (červená), 24 (černá) a 48 (oranžová) hodin a bez akumulace (tečkovaně).

## 6 ZÁVĚR

V uvedené práci bylo popsáno několik metod výroby nanostrukturovaného povrchu pomocí elektrochemické depozice kovových iontů do připravené nevodivé nanoporézní masky z oxidu hlinitého v tenkovrstvých technologiích. Jednou z výhod popsané metody je jednoduchá a rychlá výroba přímo na vodivém povrchu vzorku, možnost miniaturizace a implementace výroby uspořádaných nanostruktur v senzorce.

Bylo popsáno několik způsobů přípravy nanoporézní masky na různých typech vodivého substrátu, a to především na zlato, platinu, titan a wolfram. Pro výrobu nanoporézní masky na výše uvedených substrátech byla použita anodická oxidace tenké hliníkové vrstvy. Optimální metodou pro depozici hliníkové vrstvy bylo zvoleno vakuové napařování vzhledem k jeho možnostem tvorby homogennější struktury oproti naprašování. Jako klíčové pro úspěšné použití metody anodizace se ukázalo odstranění oxidové bariéry na spodní straně (dně) nanoporézní aluminové membrány.

V případě zlata byla vyvinuta metodika postupného snižování anodizačního napětí, která ovlivňuje tloušťku vrstvy a následně vede k samovolnému rozpouštění oxidové bariéry. Touto technikou byla vyrobena 1  $\mu\text{m}$  nanoporézní maska s průměrem póru 40–70 nm. Tato metoda eliminuje nutnost chemického leptání oxidové bariéry a tím změnu geometrických parametrů vyrobené masky. V praxi se ovšem i tato optimalizace výroby ukázala jako silně závislá na homogenitě deponovaných vrstev. Metoda nebyla ještě v případě tenkých vrstev jinde publikována. Z experimentálního hlediska byla možnost výroby průchozí masky na zlatém substrátu prokázána. Pro masovou výrobu v oblasti senzorky se však stále jedná o komplikovaný proces.

Dále byla potvrzena možnost tvorby aluminové nanoporézní masky na tenkých kovových vrstvách se schopnostmi otevření oxidové bariéry pomocí tvorby vlastních oxidových nanostruktur, konkrétně Ti a W. Na titanové vrstvě nebyla prokázána dříve publikovaná schopnost rozpouštědla SC1 odstranit vzniklé oxidy na dně nanoporézní masky. U wolframu byly vzniklé oxidy odstraněny pomocí fosfátového pufru s pH 7,0. V obou případech byly vyrobeny nanoporézní masky s tloušťkou 120 nm (v případě výchozí tloušťky hliníku 100 nm) a průměry nanopórů 15–80 nm.

Připravené struktury nanoporézní masky byly použity pro depozici kovových nanotyčinek. V případě depozic na zlatý substrát byl potvrzen vliv proudové hustoty na homogenní pokrytí povrchu elektrody. Doba depozice pak ovlivňovala délku nanotyčinek. Byl rovněž diskutován vliv délky nanotyčinek na jejich stabilitu. Jako mezní hodnota stability se ukázal být poměr délky nanotyčinky k jejímu průměru menší než 10:1. V případě titanové vrstvy byla prokázána schopnost homogenní depozice nanotyčinek pouze na  $\text{TiO}_2$  do velikosti 15–20 nm při aplikaci proudové hustoty vyšší

než  $140 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Na oxidech větší velikosti než 20 nm byla depozice nanotyčinek pozorována jen v omezeném rozsahu. Tento poznatek nebyl prozatím jinde publikován.

Na wolframovém substrátu byly pomocí galvanické pulzní depozice vyrobeny zlaté struktury o velikosti nanoteček  $<10 \text{ nm}$  až po nanotyčinky o délce 120 nm až  $1 \mu\text{m}$  a průměru 30–60 nm. Pro homogenní depozici nanotyčinek byly vyvinuty dvě metody: stírání a metoda konečných pulzů, každá vhodná pro jinou tloušťku masky. Jako klíčový parametr se ukázala být výška počátečního depozičního píku a jejich celkový počet. Dále je velmi důležité dokonalé vysušení masky před pulzní galvanickou depozicí a minimální doba kontaktu elektrolytu s povrchem vzorku.

Pro charakterizaci nanostrukturovaných povrchů byla použita metoda EIS. Pomocí ní byly charakterizovány 3 typy zlatých elektrod: elektrody s dlouhými či krátkými nanotyčinkami a holá zlatá elektroda. Pomocí srovnání simulovaných parametrů  $R_{ct}$  a  $C_{dl}$  byl prokázán významný vliv nanostrukturovaného povrchu elektrochemická měření a vliv nanostruktur na velikost elektroaktivní plochy. Měření neprokázala výrazné ovlivnění impedance nanostrukturovaného povrchu s dlouhými nanotyčinkami, je předpoklad dalších vlivů omezujících jejich účinnost. Jejich charakter odpovídal chování holé elektrody. Naopak elektroda s krátkými nanotyčinkami vykazovala výrazně odlišné chování v oblasti nízkých měřených koncentrací  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Byla kalkulována velikost dvojvrstvy a její vliv na EIS měření na nanostrukturách. Byla potvrzena změna v chování EIS při tloušťce dvojvrstvy korelující se vzdáleností jednotlivých nanotyčinek. Další změny impedance na vyšších koncentracích nebyly pozorovány. Pomocí Randels-Ševčíkovy rovnice byl prokázán přímý vliv nanostruktur na zvětšení elektrochemické aktivní plochy. Tyto výsledky dosud nebyly jinde publikovány.

V rámci práce byla testována možnost využití nanostrukturovaných povrchů pro detekci adsorpce guaninu pomocí EIS. Adsorpce a vytvoření vrstvy na povrchu bylo prokázáno, stejně tak jako možnost měřit impedanci samotných biomolekul. Jako další byla testována schopnost navazování glutationu na zlaté nanotyčinky. Zde byl pozorován pomocí EIS vznik biovrstvy na holé elektrodě. Na nanostrukturované elektrodě nebyl tento jev s jistotou potvrzen.

Publikované i dosud jinde neuvedené poznatky z této práce již slouží jako podklady pro výzkum v několika oblastech sensoriky. Perspektivní pokračování tohoto výzkumu jsou aplikace tenkovrstvé porézní masky ve výrobě širokého spektra nanostrukturovaných povrchů pro elektrochemické a plynové senzory, jejich miniaturizace a integrace přímo na čipu. Jedním z hlavních navazujících úkolů bude zkoumání vodivostních vlastností deponovaných nanostruktur a možností zvýšení jejich vodivosti vzhledem k povrchu elektrody. V současnosti již probíhá intenzivní výzkum

v oblasti fluorescenční biosenzorů, a to depozice kovových nanoteček či nanoslupek na TiO<sub>2</sub> kvantové tečky pro zvýšení jejich fluorescence.

## LITERATURA

- [1] KANG, TAEJOON, SEUNG MIN YOO, MIJEONG KANG, HYOBAN LEE, et al. *Single-step multiplex detection of toxic metal ions by Au nanowires-on-chip sensor using reporter elimination*. *Lab on a Chip*, 2012, 12(17), 3077-3081.
- [2] ZHANG, PENGJIE, GUANGQING XU, JUN LV, JIEWU CUI, et al. *Fabrication of Au nanowire array for anodic stripping voltammetry determination of trace Pb<sup>2+</sup> ions*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2012, 685(0), 91-96.
- [3] GASPARAC, RAHELA, BRADFORD J. TAFT, MELISSA A. LAPIERRE-DEVLIN, ADAM D. LAZARECK, et al. *Ultrasensitive Electrocatalytic DNA Detection at Two- and Three-Dimensional Nanoelectrodes*. *Journal of the American Chemical Society*, 2004/10/01 2004, 126(39), 12270-12271.
- [4] GRIESHABER, D., R. MACKENZIE, J. VOROS a E. REIMHULT. *Electrochemical biosensors - Sensor principles and architectures*. *Sensors*, Mar 2008, 8(3), 1400-1458.
- [5] CASTILLO, G., L. TRNKOVA, R. HRDY a T. HIANIK. *Impedimetric Aptasensor for Thrombin Recognition Based on CD Support*. *Electroanalysis*, May 2012, 24(5), 1079-1087.
- [6] CHOMOUCKA, J., J. PRASEK, P. BUSINOVA, J. DRBOHLAVOVA, et al. *Simultaneous Detection of Purine Bases on Cu<sub>2</sub>O Nanoparticles Based Electrochemical Biosensor*. In *2012 Ieee Sensors Proceedings*. 2012, p. 1208-1211.
- [7] KEATING, C. D. a M. J. NATAN. *Striped Metal Nanowires as Building Blocks and Optical Tags*. *Advanced Materials*, 2003, 15(5), 451-454.
- [8] PRASEK, J., D. HUSKA, O. JASEK, L. ZAJICKOVA, et al. *Carbon composite micro- and nano-tubes-based electrodes for detection of nucleic acids*. *Nanoscale Research Letters*, May 2011, 6.
- [9] CHIREA, MARIANA, VLADIMIR GARCÍA-MORALES, JOSÉ A. MANZANARES, CARLOS PEREIRA, et al. *Electrochemical Characterization of Polyelectrolyte/Gold Nanoparticle Multilayers Self-Assembled on Gold Electrodes*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005/11/01 2005, 109(46), 21808-21817.
- [10] DRBOHLAVOVA, J., J. CHOMOUCKA, R. HRDY, J. PRASEK, et al. *Effect of Nucleic Acid and Albumin on Luminescence Properties of Deposited TiO<sub>2</sub> Quantum Dots*. *International Journal of Electrochemical Science*, Feb 2012, 7(2), 1424-1432.
- [11] *Encyklopedia G.W.. EU*. Edtion ed.: Mediasat Poland Sp. ISBN 83-89651-46-7.
- [12] BUSINOVA, P., J. CHOMOUCKA, J. PRASEK, R. HRDY, et al. *Polymer-Coated Iron Oxide Magnetic Nanoparticles - Preparation and Characterization*. Edtion ed., 2011. 565-570 p. ISBN 978-80-87294-27-7.
- [13] MAGAT, M., J. PEKAREK, R. VRBA a TANGER LTD. *Characterization and Field Emission Properties of Fields of Nanotubes*. Edtion ed., 2011. 696-700 p. ISBN 978-80-87294-27-7.
- [14] MAGAT, M., R. VRBA, J. PEKAREK a R. FICEK. *Capacitive Pressure Sensor Modeling*. edited by C. REIG, D. ZAMMITMANGION a P. DINI. Edtion ed., 2009. 81-85 p. ISBN 978-1-4244-5043-5.
- [15] PEKAREK, J., R. FICEK, R. VRBA, M. MAGAT, et al. *Electrodes Modified by Carbon Nanotubes for Pressure Measuring*. Edtion ed., 2009. 629-633 p. ISBN 978-1-4244-4260-7.
- [16] BIANCO, A. [online]. 03/08/2013 [cit. 2013-08-03]. Dostupné z: <http://www-ibmc.u-strasbg.fr/ict/article83.html>
- [17] BUSINOVA, P., J. PRASEK, J. CHOMOUCKA, J. DRBOHLAVOVA, et al. *Voltammetric Sensor for Direct Insulin Detection*. In R. WALCZAK a J. DZIUBAN eds. *26th European Conference on Solid-State Transducers, Eurosensors 2012*. 2012, vol. 47, p. 1235-1238.
- [18] PRASEK, J., J. DRBOHLAVOVA, J. CHOMOUCKA, J. HUBALEK, et al. *Methods for carbon nanotubes synthesis-review*. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(40), 15872-15884.
- [19] VARGHESE, O. K., P. D. KICHAMBRE, D. GONG, K. G. ONG, et al. *Gas sensing characteristics of multi-wall carbon nanotubes*. *Sensors and Actuators B-Chemical*, Dec 2001, 81(1), 32-41.
- [20] RICHTER, H. J. *The transition from longitudinal to perpendicular recording*. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2007, 40(9), R149.
- [21] EGHTEDARI, MOHAMMAD, ALEXANDER ORAEVSKY, JOHN A. COPLAND, NICHOLAS A. KOTOV, et al. *High Sensitivity of In Vivo Detection of Gold Nanorods Using a Laser Optoacoustic Imaging System*. *Nano Letters*, 2007/07/01 2007, 7(7), 1914-1918.



- [22] MURRAY, BENJAMIN J., ERICH C. WALTER a REGINALD M. PENNER. *Amine Vapor Sensing with Silver Mesowires*. Nano Letters, 2004/04/01 2004, 4(4), 665-670.
- [23] SYSOEV, V. V., B. K. BUTTON, K. WEPSIEC, S. DMITRIEV, et al. *Toward the nanoscopic "electronic nose": Hydrogen vs carbon monoxide discrimination with an array of individual metal oxide nano- and mesowire sensors*. Nano Letters, Aug 2006, 6(8), 1584-1588.
- [24] WANG, D. H., R. KOU, M. P. GIL, H. P. JAKOBSON, et al. *Templated synthesis, characterization, and sensing application of macroscopic platinum nanowire network electrodes*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, Nov 2005, 5(11), 1904-1909.
- [25] ZHENG, G. F., F. PATOLSKY, Y. CUI, W. U. WANG, et al. *Multiplexed electrical detection of cancer markers with nanowire sensor arrays*. Nature Biotechnology, Oct 2005, 23(10), 1294-1301.
- [26] LIEBER, C. M. a Z. L. WANG. *Functional nanowires*. Mrs Bulletin, Feb 2007, 32(2), 99-108.
- [27] YE, J. I., M. B. ZIMM a A. L. ZIMMERMAN. *Nanowiring of a redox enzyme by metallized peptides*. Biosensors & Bioelectronics, Dec 2005, 21(6), 973-978.
- [28] WANAKAYA, A. K., W. CHEN, N. V. MYUNG a A. MULCHANDANI. *Nanowire-based electrochemical biosensors*. Electroanalysis, Mar 2006, 18(6), 533-550.
- [29] BASU, MANJU, SARA SEGGERSON, JOSHUA HENSHAW, JUAN JIANG, et al. *Nano-biosensor development for bacterial detection during human kidney infection: Use of glycoconjugate-specific antibody-bound gold NanoWire arrays (GNWA)*. Glycoconjugate Journal, 2004, 21(8), 487-496.
- [30] DRBOHLAVOVA, J., M. VOROZHTSOVA, R. HRDY, R. KIZEK, et al. *Self-ordered TiO<sub>2</sub> quantum dot array prepared via anodic oxidation*. Nanoscale Research Letters, Feb 2012, 7.
- [31] TILKE, A. T., F. C. SIMMEL, H. LORENZ, R. H. BLICK, et al. *Quantum interference in a one-dimensional silicon nanowire*. Physical Review B, Aug 2003, 68(7).
- [32] KHANAL, D. R., J. W. L. YIM, W. WALUKIEWICZ a J. WU. *Effects of quantum confinement on the doping limit of semiconductor nanowires*. Nano Letters, May 2007, 7(5), 1186-1190.
- [33] ELFSTROM, N., R. JUHASZ, I. SYCHUGOV, T. ENGFELDT, et al. *Surface charge sensitivity of silicon nanowires: Size dependence*. Nano Letters, Sep 2007, 7(9), 2608-2612.
- [34] MOZALEV, A., M. SAKAIRI, I. SAEKI a H. TAKAHASHI. *Nucleation and growth of the nanostructured anodic oxides on tantalum and niobium under the porous alumina film*. Electrochimica Acta, 2003, 48(20-22), 3155-3170.
- [35] MOZALEV, A., A. J. SMITH, S. BORODIN, A. PLIHAUKA, et al. *Growth of multioxide planar film with the nanoscale inner structure via anodizing Al/Ta layers on Si*. Electrochimica Acta, Jan 2009, 54(3), 935-945.
- [36] MACÁK, JAN M., HIROAKI TSUCHIYA a PATRIK SCHMUKI. *High-Aspect-Ratio TiO<sub>2</sub> Nanotubes by Anodization of Titanium*. Angewandte Chemie International Edition, 2005, 44(14), 2100-2102.
- [37] WOOD, G. C. a J. P. O'SULLIVAN. *The anodizing of aluminium in sulphate solutions*. Electrochimica Acta, 1970, 15(12), 1865-1876.
- [38] SHINGUBARA, S. *Fabrication of nanomaterials using porous alumina templates*. Journal of Nanoparticle Research, Apr 2003, 5(1-2), 17-30.
- [39] YAKOVLEVA, N. M., A. N. YAKOVLEV a E. A. CHUPAKHINA. *Structural analysis of alumina films produced by two-step electrochemical oxidation*. Thin Solid Films, 2000, 366(1-2), 37-42.
- [40] MASUDA, H., K. YADA a A. OSAKA. *Self-ordering of cell configuration of anodic porous alumina with large-size pores in phosphoric acid solution*. Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters, Nov 1998, 37(11A), L1340-L1342.
- [41] JESSENSKY, O., F. MULLER a U. GOSELE. *Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina*. Applied Physics Letters, Mar 1998, 72(10), 1173-1175.
- [42] HRDY, R., HUBALEK, J. *Using a Porous Alumina Film as a Mask for Formation of Ordered Nanostructures by Deposition Technique*. Acta Metallurgica Slovaca, 2007, 13(3), 155-158.
- [43] SURGANOV, V. F., G. G. GOROKH, A. M. MOZALEV, A. A. POZNYAK, et al. *Method of Determining the Dissolution Rate of Anodic Oxide-Films During Aluminum Anodizing*. Industrial Laboratory, Nov 1987, 53(11), 1062-1063.
- [44] SANTOS, A., L. VOJKUVKA, J. PALLARÉS, J. FERRÉ-BORRULL, et al. *In situ electrochemical dissolution of the oxide barrier layer of porous anodic alumina fabricated by hard anodization*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2009, 632(1-2), 139-142.
- [45] VRUBLEVSKY, I., V. PARKOUN, J. SCHRECKENBACH a WERNER A. GOEDEL. *Dissolution behaviour of the barrier layer of porous oxide films on aluminum formed in*
-

- phosphoric acid studied by a re-anodizing technique*. Applied Surface Science, 2006, 252(14), 5100-5108.
- [46] OH, JIHUN a CARL V. THOMPSON. *Selective Barrier Perforation in Porous Alumina Anodized on Substrates*. Advanced Materials, 2008, 20(7), 1368-1372.
- [47] MOZALEV, A., H. HABAZAKI a J. HUBALEK. *The superhydrophobic properties of self-organized microstructured surfaces derived from anodically oxidized Al/Nb and Al/Ta metal layers*. Electrochimica Acta, Nov 2012, 82, 90-97.
- [48] CALAVIA, R., A. MOZALEV, R. VAZQUEZ, I. GRACIA, et al. *Fabrication of WO<sub>3</sub> nanodot-based microsensors highly sensitive to hydrogen*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2010, 149(2), 352-361.
- [49] PARK, S. H., S. KIM, D. J. LEE, S. YUN, et al. *Selective Wet-Chemical Etching of the Barrier Layer during Formation of Porous Anodic Aluminum Oxide Template*. Journal of the Electrochemical Society, 2009, 156(11), K181-K185.
- [50] MATEJKA, F., BRZOBOHATY, J. . *Technologie mikroelektronických obvodů*. Edtion ed.: Mor. Tiskařské závody Gottwaldov, 1984. ISBN 55-612-84.
- [51] *Multiple layer, tungsten/titanium/titanium nitride adhesion/diffusion barrier layer structure for gold-base microcircuit interconnection*. ROBERTS, B. E., DALTON, C. M., BLACK, J. C. . Dostupné z <http://www.freepatentsonline.com/4753851.html>
- [52] PIERCE, R., JR. a J. VAUGHAN. *Using Oxygen Partial Pressure to Improve Chromium Thin Film Adhesion to Alumina Substrates*. Components, Hybrids, and Manufacturing Technology, IEEE Transactions on, 1983, 6(2), 202-208.
- [53] ALI, M. BEN, F. BESSUEILLE, J. M. CHOVELON, A. ABDELGHANI, et al. *Use of ultra-thin organic silane films for the improvement of gold adhesion to the silicon dioxide wafers for (bio)sensor applications*. Materials Science and Engineering: C, 2008, 28(5-6), 628-632.
- [54] GIRAY, KARTOPU a YALÇIN ORHAN. *Fabrication and Applications of Metal Nanowire Arrays Electrodeposited in Ordered Porous Templates*. In., 2010.
- [55] HERNÁNDEZ-RAMÍREZ, FRANCISCO, ALBERT TARANCÓN, OLGA CASALS, JORDI RODRÍGUEZ, et al. *Fabrication and electrical characterization of circuits based on individual tin oxide nanowires*. Nanotechnology, 2006, 17(22), 5577.
- [56] DE LEO, MANUELA, ALEXANDER KUHN a PAOLO UGO. *3D-Ensembles of Gold Nanowires: Preparation, Characterization and Electroanalytical Peculiarities*. Electroanalysis, 2007, 19(2-3), 227-236.
- [57] JI, CHUNXIN a PETER C. SEARSON. *Synthesis and Characterization of Nanoporous Gold Nanowires*. The Journal of Physical Chemistry B, 2003/05/01 2003, 107(19), 4494-4499.
- [58] JIA, ZHENG, JING LIU a YANBIN SHEN. *Fabrication of a template-synthesized gold nanorod-modified electrode for the detection of dopamine in the presence of ascorbic acid*. Electrochemistry Communications, 2007, 9(12), 2739-2743.
- [59] HÄKKINEN, HANNU, ROBERT N. BARNETT a UZI LANDMAN. *Gold Nanowires and Their Chemical Modifications*. The Journal of Physical Chemistry B, 1999/10/01 1999, 103(42), 8814-8816.
- [60] BISQUERT, J. a A. COMPTE. *Theory of the electrochemical impedance of anomalous diffusion*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2001, 499(1), 112-120.
- [61] TOMCIK, P., S. JURSA, D. BUSTIN a V. TVAROZEK. *Microelectrode arrays with interacting diffusion layers: Fabrication and characterization*. Chemicke Listy, 1998, 92(8), 626-632.
- [62] STULIK, K., C. AMATORE, K. HOLUB, V. MARECEK, et al. *Microelectrodes. Definitions, characterization, and applications (Technical Report)*. Pure and Applied Chemistry, Aug 2000, 72(8), 1483-1492.
- [63] KLOSOVA, K. a J. HUBALEK. *Advanced electrodes with nanostructured surfaces for electrochemical microsensors*. Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science, Jun 2008, 205(6), 1435-1438.
- [64] MACDONALD, J. ROSS. *Impedance spectroscopy*. Annals of Biomedical Engineering, 1992/05/01 1992, 20(3), 289-305.
- [65] MACDONALD, J. ROSS a WILLIAM B. JOHNSON. *Fundamentals of Impedance Spectroscopy*. In *Impedance Spectroscopy*. John Wiley & Sons, Inc., 2005, p. 1-26.
- [66] BARSOUKOV, E, MACDONALD, J. R. *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications - Edition 2*. Edtion ed. Hoboken, New Jersey: A John Wiley & Sons, Inc., 2005. ISBN 0-471-64749-7.
- [67] ISRAELACHVILI, N. J. *Intermolecular and Surface Forces (Third Edition)* In.: Academic Press Inc, 1985.
-

- [68] J., HUBÁLEK. *Chemical microsensor. Precise Conductivity Measurements using Planar Electrodes, PhD Thesis.* VUT v Brně, 2003.
- [69] LASIA, A. *Electrochemical Impedance Spectroscopy and Its Applications.* edited by B.E. CONWAY, BOCKRIS, J. AND WHITE, R.E. EDTS. Edtion ed.: Kluwer Academic/PlenumPublishers, 1999.
- [70] MACDONALD, JAMES ROSS. *Impedance spectroscopy: old problems and new developments.* *Electrochimica Acta*, 1990, 35(10), 1483-1492.
- [71] SULKA, G. D., V. MOSHCHALOKOV, G. BORGHS a J. P. CELIS. *Electrochemical impedance spectroscopic study of barrier layer thinning in nanostructured aluminium.* *Journal of Applied Electrochemistry*, Jul 2007, 37(7), 789-797.
- [72] GIRGINOV, A., A. POPOVA, I. KANAZIRSKI a A. ZAHARIEV. *Characterization of complex anodic alumina films by electrochemical impedance spectroscopy.* *Thin Solid Films*, Dec 2006, 515(4), 1548-1551.
- [73] TENA-ZAERA, R., J. ELIAS, C. LEVY-CLEMENT, I. MORA-SERO, et al. *Electrodeposition and impedance spectroscopy characterization of ZnO nanowire arrays.* *Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science*, Oct 2008, 205(10), 2345-2350.
- [74] CHENG, H. M., W. H. CHIU, C. H. LEE, S. Y. TSAI, et al. *Formation of Branched ZnO Nanowires from Solvothermal Method and Dye-Sensitized Solar Cells Applications.* *Journal of Physical Chemistry C*, Oct 2008, 112(42), 16359-16364.
- [75] WENG, H. A., C. C. WU, C. G. CHEN, C. C. HO, et al. *Preparation and properties of gold nanoparticle-electrodeposited titanium substrates with Arg-Gly-Asp-Cys peptides.* *Journal of Materials Science-Materials in Medicine*, May 2010, 21(5), 1511-1519.
- [76] KLOSOVA, K. *Uspořádané nanostruktury pro elektrochemické senzory.* Masarykova Universita, 2010.
- [77] AGARWAL, P., M. E. ORAZEM a L. H. GARCJARUBIO. *Measurement Models for Electrochemical Impedance Spectroscopy .1. Demonstration of Applicability.* *Journal of the Electrochemical Society*, Jul 1992, 139(7), 1917-1927.
- [78] RAISTRICK, IAN D., DONALD R. FRANCESCHETTI a J. ROSS MACDONALD. *Theory.* In *Impedance Spectroscopy.* John Wiley & Sons, Inc., 2005, p. 27-128.
- [79] JORCIN, JEAN-BAPTISTE, MARK E. ORAZEM, NADINE PÉBÈRE a BERNARD TRIBOLLET. *CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy.* *Electrochimica Acta*, 2006, 51(8-9), 1473-1479.
- [80] HENDERSON, D. a J. Z. WU. *Electrochemical Properties of the Double Layer of an Ionic Liquid Using a Dimer Model Electrolyte and Density Functional Theory.* *Journal of Physical Chemistry B*, Mar 2012, 116(8), 2520-2525.
- [81] CHANG, J. H., J. PARK, Y. K. PAK, J. J. PAK, et al. *Fitting improvement using a new electrical circuit model for the electrode-electrolyte interface.* Edtion ed., 2007. 572-574 p. ISBN 978-1-4244-0791-0.
- [82] OLDHAM, KEITH B. *The RC time "constant" at a disk electrode.* *Electrochemistry Communications*, 2004, 6(2), 210-214.
- [83] MCKUBRE, MICHAEL C. H. a DIGBY D. MACDONALD. *Measuring Techniques and Data Analysis.* In *Impedance Spectroscopy.* John Wiley & Sons, Inc., 2005, p. 129-204.
- [84] ORAZEM, MARK E. a BERNARD TRIBOLLET. *Electrochemical Impedance Spectroscopy.* Edtion ed.: John Wiley & Sons, Inc., 2008. i-xxxii p. ISBN 9780470381588.
- [85] HSU, C. H. a F. MANSFELD. *Technical Note: Concerning the Conversion of the Constant Phase Element Parameter Y0 into a Capacitance.* *Corrosion*, 2001/09/01 2001, 57(9), 747-748.
- [86] KIM, CHANG-HEE, SU-IL PYUN a JONG-HUY KIM. *An investigation of the capacitance dispersion on the fractal carbon electrode with edge and basal orientations.* *Electrochimica Acta*, 2003, 48(23), 3455-3463.
- [87] MULDER, W. H., J. H. SLUYTERS, T. PAJKOSSY a L. NYIKOS. *Tafel Current at Fractal Electrodes - Connection with Admittance Spectra.* *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Jun 1990, 285(1-2), 103-115.
- [88] SCHILLER, C. A. a W. STRUNZ. *The evaluation of experimental dielectric data of barrier coatings by means of different models.* *Electrochimica Acta*, 2001, 46(24-25), 3619-3625.
- [89] RAMULU, T. S., R. VENU, B. SINHA, B. LIM, et al. *Nanowires array modified electrode for enhanced electrochemical detection of nucleic acid.* *Biosensors and Bioelectronics*, 2013, 40(1), 258-264.
- [90] REN, XIANGLING, FANGQIONG TANG, RUI LIAO a LIN ZHANG. *Using gold nanorods to enhance the current response of a choline biosensor.* *Electrochimica Acta*, 2009, 54(28), 7248-7253.

- [91] TRNKOVA, L., M. STUDNICKOVA a E. PALECEK. *Electrochemical-Behavior of Guanine and Its Derivatives .1. Fast Cyclic Voltammetry of Guanosine and Calf Thymus DNA*. Bioelectrochemistry and Bioenergetics, 1980, 7(4), 643-658.
- [92] PALECEK, E., F. JELEN a L. TRNKOVA. *Cyclic Voltammetry of DNA at a Mercury-Electrode - an Anodic Peak Specific for Guanine*. General Physiology and Biophysics, 1986, 5(3), 315-329.
- [93] KYNCLOVÁ, H. *Charakterizace nanostrukturovaných elektrod pro elektrochemické biosenzory: diplomová práce*. VUT v Brně, 2012.
- [94] Voltampérometrie s lineární premenným potenciálom a cyklická voltampérometrie 2006 EuroChem Group Portals Dostupné z [http://www.eurochem.cz/polavolt/obecne/zaklady/markusova/elektrochem\\_met/02/02.htm](http://www.eurochem.cz/polavolt/obecne/zaklady/markusova/elektrochem_met/02/02.htm)
- [95] LAPIERRE-DEVLIN, MELISSA A., CAMILLE L. ASHER, BRADFORD J. TAFT, RAHELA GASPARAC, et al. *Amplified Electrocatalysis at DNA-Modified Nanowires*. Nano Letters, 2005/06/01 2005, 5(6), 1051-1055.
- [96] WILSON, NEIL R. a JULIE V. MACPHERSON. *Carbon nanotube tips for atomic force microscopy*. Nat Nano, 2009, 4(8), 483-491.
- [97] NEBESÁROVÁ, J., VANCOVA, M. *Elektronová mikroskopie pro biology*. Edtion ed. České Budějovice, 2002.
- [98] JEFFERSON, D. A., A. I. KIRKLAND, D. TANG, J. UPPENBRINK, et al. *Direct Observation of Surface Modifications in the Transmission Electron-Microscope*. edited by H.Y. ELDER. Edtion ed., 1990. 59-64 p. ISBN 0-7503-0064-7.
- [99] KAGE, S., K. KUDO, A. KAIZOJI, J. RYUMOTO, et al. *A simple method for detection of gunshot residue particles from hands, hair, face, and clothing using scanning electron microscopy/wavelength dispersive X-ray (SEM/WDX)*. Journal of Forensic Sciences, Jul 2001, 46(4), 830-834.
- [100] Virtual Classroom Biologic Radboud Universiteit Nijmegen Dostupné z <http://www.vcbio.science.ru.nl/en/fesem/info/principe/>
- [101] GOLDSTEIN, J., NEWBURY, D.E., JOY, D.C., LYMAN, C.E., ECHLIN, P., LIFSHIN, E., SAWYER, L., MICHAEL, J.R. *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis Third Edition*. Edtion ed.: Springer, 2006. ISBN 978-1-4615-0215-9.
- [102] KLOSOVA, K., HRDY, R., HUBALEK, J. *New Approach to Electrochemical Sensor Electrodes Construction*. In *Proceedings of Junior Scientist Conference 2006*. Vienna University of Technology, 2006, p. 139 – 140.
- [103] BEDLEK, M. *Elektrochemická příprava fluorescenčního senzoru s vysoce uspořádaným nanostrukturovaným povrchem*. VUT v Brně, 2013.
- [104] HRDY, R., HUBALEK, J. *Selfordered Pore Structure of Anodized Alumina Thin Film on Si Substrate*. In *Technical digest of EDS 05*. Brno, Czech Republic, 2005.
- [105] LI, A. P., F. MULLER, A. BIRNER, K. NIELSCH, et al. *Hexagonal pore arrays with a 50-420 nm interpore distance formed by self-organization in anodic alumina*. Journal of Applied Physics, Dec 1998, 84(11), 6023-6026.
- [106] MASUDA, H. a K. FUKUDA. *Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a 2-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina*. Science, Jun 1995, 268(5216), 1466-1468.
- [107] NIELSCH, K., J. CHOI, K. SCHWIRN, R. B. WEHRSPHORN, et al. *Self-ordering regimes of porous alumina: The 10% porosity rule*. Nano Letters, Jul 2002, 2(7), 677-680.
- [108] SHARMA, GAURAV, MICHAELV PISHKO a CRAIGA GRIMES. *Fabrication of metallic nanowire arrays by electrodeposition into nanoporous alumina membranes: effect of barrier layer*. Journal of Materials Science, 2007/07/01 2007, 42(13), 4738-4744.
- [109] SULKA, GRZEGORZ D. *Highly Ordered Anodic Porous Alumina Formation by Self-Organized Anodizing*. In *Nanostructured Materials in Electrochemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008, p. 1-116.
- [110] VOJKUVKA, L., L. F. MARSAL, J. FERRÉ-BORRULL, P. FORMENTIN, et al. *Self-ordered porous alumina membranes with large lattice constant fabricated by hard anodization*. Superlattices and Microstructures, 2008, 44(4-5), 577-582.
- [111] WANG, A. W. a R. M. WHITE. *Thin-film anodized aluminum on an acoustic sensor*. In M. LEVY, S.C. SCHNEIDER a B.R. MCAVOY eds. *1995 Ieee Ultrasonics Symposium Proceedings, Vols 1 and 2*. New York: I E E E, 1995, p. 437-440.
- [112] WIRTZ, M. a C. R. MARTIN. *Template-Fabricated Gold Nanowires and Nanotubes*. Advanced Materials, 2003, 15(5), 455-458.
-

- [113] YAKOVLEVA, N. M., A. N. YALOVLEV a E. A. CHUPAKHINA. *Structure of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films prepared by two-step anodization*. Inorganic Materials, Jul 1998, 34(7), 711-713.
- [114] ZHANG, XINYI, DAN LI, LAURE BOURGEOIS, HUANTING WANG, et al. *Direct Electrodeposition of Porous Gold Nanowire Arrays for Biosensing Applications*. ChemPhysChem, 2009, 10(2), 436-441.
- [115] MEI, FANG a DONGLU SHI. *Electroless plating of thin silver films on porous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrate and the study of deposition kinetics*. Tsinghua Science and Technology, 2005, 10(6), 680-689.
- [116] ZHANG, J. P., J. E. KIELBASA a D. L. CARROLL. *Controllable fabrication of porous alumina templates for nanostructures synthesis*. Materials Chemistry and Physics, Jul 2010, 122(1), 295-300.
- [117] CHEN, RUIZHI, DONGSHENG XU, GUOLIN GUO a LINLIN GUI. *Silver telluride nanowires prepared by dc electrodeposition in porous anodic alumina templates*. Journal of Materials Chemistry, 2002, 12(8), 2435-2438.
- [118] SAUER, G., G. BREHM, S. SCHNEIDER, K. NIELSCH, et al. *Highly ordered monocrystalline silver nanowire arrays*. Journal of Applied Physics, Mar 2002, 91(5), 3243-3247.
- [119] KARTOPU, G., O. YALCIN, K. L. CHOY, R. TOPKAYA, et al. *Size effects and origin of easy-axis in nickel nanowire arrays*. Journal of Applied Physics, Feb 2011, 109(3).
- [120] NAGAURA, T., F. TAKEUCHI, Y. YAMAUCHI, K. WADA, et al. *Fabrication of ordered Ni nanocones using a porous anodic alumina template*. Electrochemistry Communications, May 2008, 10(5), 681-685.
- [121] TRESBACK, J. S., A. L. VASILIEV, N. P. PADTURE, S. Y. PARK, et al. *Characterization and electrical properties of individual Au-NiO-Au heterojunction nanowires*. Ieee Transactions on Nanotechnology, Nov 2007, 6(6), 676-681.
- [122] OROPEZA, CATHERINE. *A New Approach to Evaluate Fracture Strength of UV-Liga Fabricated Nickel Specimen*. Louisiana, State University, 2002.
- [123] EVANS, P. R., W. R. HENDREN, R. ATKINSON a R. J. POLLARD. *Nickel-coated gold-core nanorods produced by template assisted electrodeposition*. Journal of the Electrochemical Society, 2007, 154(9), K79-K82.
- [124] GOROKH, G., A. MOZALEV, D. SOLOVEI, V. SAKHARUK, et al. *Synthesis of nickel nanowires in anodic alumina pores*. Edition ed. Sevastopol: Weber Publishing Co, 2006. 673-674 p. ISBN 966-7968-89-8.
- [125] WEBER, D., Y. MOURZINA, D. BRUGGEMANN a A. OFFENHAUSSER. *Large-Scale Patterning of Gold Nanopillars in a Porous Anodic Alumina Template by Replicating Gold Structures on a Titanium Barrier*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, Feb 2011, 11(2), 1293-1296.
- [126] KARTOPU, G., S. HABOUTI a M. ES-SOUNI. *Synthesis of palladium nanowire arrays with controlled diameter and length*. Materials Chemistry and Physics, 2008, 107(2-3), 226-230.
- [127] ZOVAL, J. V., J. LEE, S. GORER a R. M. PENNER. *Electrochemical preparation of platinum nanocrystallites with size selectivity on basal plane oriented graphite surfaces*. Journal of Physical Chemistry B, Feb 1998, 102(7), 1166-1175.
- [128] CHANDRASEKAR, M. S. a MALATHY PUSHPAVANAM. *Pulse and pulse reverse plating—Conceptual, advantages and applications*. Electrochimica Acta, 2008, 53(8), 3313-3322.
- [129] MORADI, MAHMOOD, MINA ZAMANIAN a MOHAMMAD NOORMOHAMMADI. *Fabrication of various electrical resistances producing Zn nanowires and subsequent oxidation fabricating ZnO nanowires in PAA template by periodic and pulsed electrochemical deposition*. Journal of Nanostructure in Chemistry, 2013/03/13 2013, 3(1), 1-6.
- [130] SKLAR, G. P., K. PARAMGURU, M. MISRA a J. C. LACOMBE. *Pulsed electrodeposition into AAO templates for CVD growth of carbon nanotube arrays*. Nanotechnology, Aug 2005, 16(8), 1265-1271.
- [131] KARAMI, H. a H. BABAEI. *Electroplating Nanostructured Hard Gold through the Pulse Galvanostatic Method*. International Journal of Electrochemical Science, Jan 2012, 7(1), 601-614.
- [132] GEREIN, N. J. a J. A. HABER. *Effect of ac electrodeposition conditions on the growth of high aspect ratio copper nanowires in porous aluminum oxide templates*. Journal of Physical Chemistry B, Sep 2005, 109(37), 17372-17385.
- [133] AMRAN, T. S. T., M. R. HASHIM, N. K. ALI, H. YAZID, et al. *The role of pulse time T<sub>off</sub> on porous silicon as template for Au nanoparticles by using integrated electrochemical technique*. In *Enabling Science and Nanotechnology (ESciNano), 2012 International Conference on*. 2012, p. 1-2.

- [134] OHGAI, T., K. HASHIGUCHI, T. MORIMURA, K. TAKAO, et al. *Fabrication of Co/Cu Multilayered Nanowires Using a Pulsed Current Deposition Technique*. In J.F. NIE a A. MORTON eds. *Prism 7, Pts 1-3*. 2010, vol. 654-656, p. 1728-1731.
- [135] ERDEM, A., F. KURALAY, H. E. CUBUKCU, G. CONGUR, et al. *Sensitive sepiolite-carbon nanotubes based disposable electrodes for direct detection of DNA and anticancer drug-DNA interactions*. *Analyst*, 2012, 137(17), 4001-4004.
- [136] KLOSOVA, K., HRDY, R., HUBALEK, J. *New Microelectrodes for Electrochemical Application with Nanomachined Surface*. In *Proceedings of the International Conference NANO'06*. Brno, 2006, p. 210-214.
- [137] HUBALEK, J., R. HRDY a M. VOROZHTSOVA. *A new tool for the post-process modification of chips by nanostructures for chemical sensing*. In J. BRUGGER a D. BRIAND eds. *Proceedings of the Eurosensors Xxiii Conference*. Amsterdam: Elsevier Science Bv, 2009, vol. 1, p. 36-39.
- [138] CHENG, DALTON F., MAKOTO YAGIHASHI a ATSUSHI HOZUMI. *Lamination of Alumina Membranes to Polymer Surfaces: Thick, Hard, Transparent, Crack-Free Alumina Films on Polymers with Excellent Adhesion*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011/07/27 2011, 3(7), 2224-2227.
- [139] GARCIA-VERGARAI, S. J., L. IGLESIAS-RUBIANESI, C. E. BLANCO-PINZON, P. SKELDON, et al. *Mechanical instability and pore generation in anodic alumina*. *Proceedings of the Royal Society a-Mathematical Physical and Engineering Sciences*, Aug 2006, 462(2072), 2345-2358.
- [140] SANDER, M. S. a L. S. TAN. *Nanoparticle arrays on surfaces fabricated using anodic alumina films as templates*. *Advanced Functional Materials*, May 2003, 13(5), 393-397.
- [141] CROUSE, M. M., A. E. MILLER, D. T. CROUSE a A. A. IKRAM. *Nanoporous alumina template with in situ barrier oxide removal, synthesized from a multilayer thin film precursor*. *Journal of the Electrochemical Society*, 2005, 152(10), D167-D172.
- [142] YANG, YANG, HUILAN CHEN, YONGFENG MEI, JIANBIN CHEN, et al. *Anodic alumina template on Au/Si substrate and preparation of CdS nanowires*. *Solid State Communications*, 2002, 123(6-7), 279-282.
- [143] HRDY, R., M. VOROZHTSOVA, J. DRBOHLAVOVA, J. CHOMOUCKA, et al. *Metal Nanostructures Surface Modifications*. Edition ed. Slezska: Tanger Ltd, 2011. 834-839 p. ISBN 978-80-87294-24-6.
- [144] IGLESIAS-RUBIANES, L., P. SKELDON, G. E. THOMPSON, H. HABAZAKI, et al. *History effects in anodic oxidation of Al-W alloys*. *Philosophical Magazine A*, 2001/06/01 2001, 81(6), 1579-1595.
- [145] POURBAIX, M. *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions Second English Edition*. Edition ed.: National Association of Corrosion Engineers, 1974. ISBN 0915567989.
- [146] OH, JHUN. *Porous anodic aluminum oxide scaffolds; formation mechanisms and applications*. Massachusetts Institute of Technology, 2010.
- [147] HRDY, R., M. VOROZHTSOVA, J. PRASEK, J. CHOMOUCKA, et al. *Advanced templates-base technique for preparation of nanomechanized sensors surface*. In., 2011, p. 554-557.
- [148] HRDY, R., H. KYNCLOVA, J. DRBOHLAVOVA, V. SVATOS, et al. *Electrochemical Impedance Spectroscopy Behaviour of Guanine on Nanostructured Planar Electrode*. *International Journal of Electrochemical Science*, Apr 2013, 8(4), 4384-4396.
- [149] DRBOHLAVOVA, J., J. CHOMOUCKA, R. HRDY, J. PRASEK, et al. *Template Based Fabrication of Titania Quantum Dots Array*. Edition ed., 2011. 362-366 p. ISBN 978-80-87294-27-7.
- [150] TATARKOVIC, M., G. BRONCOVA a M. KRONDAK. *Electrochemical Impedance Spectroscopy and Its Application in Chemical Analysis*. *Chemicke Listy*, 2012, 106(11), 1067-1074.
- [151] YOGESWARAN, UMASANKAR a SHEN-MING CHEN. *A Review on the Electrochemical Sensors and Biosensors Composed of Nanowires as Sensing Material*. *Sensors*, 2008, 8(1), 290-313.
- [152] GILLIAM, R. J., D. W. KIRK a S. J. THORPE. *Effect of electrode size on catalytic activity*. *Electrochemistry Communications*, 2007, 9(5), 875-878.
- [153] STULIK, K. *Electrochemical Detection for Flow-Analysis and Liquid-Chromatography - Present Status and Some Roads to the Future*. *Analytica Chimica Acta*, Feb 1993, 273(1-2), 435-441.

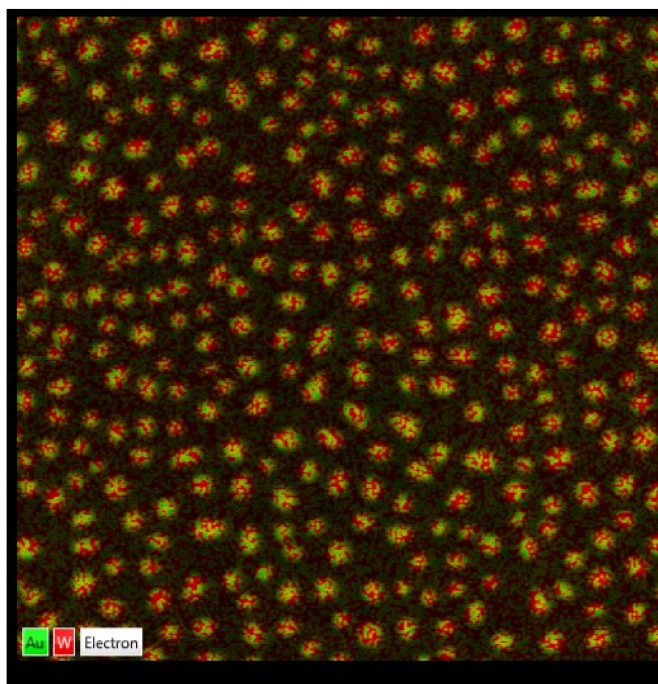
- [154] LEE, IMSHIK, KWONG-YU CHAN a DAVID LEE PHILLIPS. *Atomic force microscopy of platinum nanoparticles prepared on highly oriented pyrolytic graphite*. *Ultramicroscopy*, 1998, 75(2), 69-76.
- [155] WANG, L., J. S. ZHAO, X. M. HE, J. G. REN, et al. *Investigation of Modified Nature Graphite Anodes by Electrochemical Impedance Spectroscopy*. *International Journal of Electrochemical Science*, Jan 2012, 7(1), 554-560.
- [156] SARAC, A. S., M. ATEŞ a B. KILIC. *Electrochemical impedance spectroscopic study of polyaniline on platinum, glassy carbon and carbon fiber microelectrodes*. *International Journal of Electrochemical Science*, Jul 2008, 3(7), 777-786.
- [157] BEN-YOAV, HADAR, PETER H. DYKSTRA, WILLIAM E. BENTLEY a REZA GHODSSI. *A microfluidic-based electrochemical biochip for label-free diffusion-restricted DNA hybridization analysis*. *Biosensors and Bioelectronics*, 2012, 38(1), 114-120.
- [158] ROMER, W. a C. STEINEM. *Impedance analysis and single-channel recordings on nano-black lipid membranes based on porous alumina*. *Biophysical Journal*, Feb 2004, 86(2), 955-965.
- [159] SILVA, T. H., V. GARCIA-MORALES, C. MOURA, J. A. MANZANARES, et al. *Electrochemical impedance spectroscopy of polyelectrolyte multilayer modified gold electrodes: Influence of supporting electrolyte and temperature*. *Langmuir*, Aug 2005, 21(16), 7461-7467.
- [160] SKALE, S., V. DOLECEK a M. SLEMNIK. *Substitution of the constant phase element by Warburg impedance for protective coatings*. *Corrosion Science*, Mar 2007, 49(3), 1045-1055.
- [161] KLOSOVA, K., N. SERRANO, O. SALYK a L. TRNKOVA. *Template-Assisted Fabrication and Characterization of Nanostructured Copper Electrode for Adenine Detection*. *Current Nanoscience*, Dec 2011, 7(6), 984-994.
- [162] RIVEROS, G., H. GOMEZ, R. SCHREBLER, R. E. MAROTTI, et al. *An in situ EIS study during the electrochemical growth of copper nanowires into porous polycarbonate membranes*. *Electrochemical and Solid State Letters*, 2008, 11(3), K19-K23.
- [163] AURBACH, D., J. S. GNANARAJ, M. D. LEVI, E. A. LEVI, et al. *On the correlation among surface chemistry, 3D structure, morphology, electrochemical and impedance behavior of various lithiated carbon electrodes*. *Journal of Power Sources*, Jul 2001, 97-8, 92-96.
- [164] PRASEK, J., L. TRNKOVA, I. GABLECH, P. BUSINOVA, et al. *Optimization of Planar Three-Electrode Systems for Redox System Detection*. *International Journal of Electrochemical Science*, Mar 2012, 7(3), 1785-1801.
- [165] ADEKUNLE, A. S., J. G. AYENIMO, X. Y. FANG, W. O. DOHERTY, et al. *Electrochemical Response and Impedimetric Behaviour of Dopamine and Epinephrine at Platinum Electrode Modified with Carbon Nanotubes-Gold Nanocomposite*. *International Journal of Electrochemical Science*, Jul 2011, 6(7), 2826-2844.
- [166] CHOMOUCKA, J., J. PRASEK, P. BUSINOVA, L. TRNKOVA, et al. *Novel Electrochemical Biosensor for Simultaneous Detection of Adenine and Guanine Based on Cu<sub>2</sub>O Nanoparticles*. In R. WALCZAK a J. DZIUBAN eds. *26th European Conference on Solid-State Transducers, Eurosens 2012*. 2012, vol. 47, p. 702-705.
- [167] OLIVEIRA-BRETT, A. M., L. A. DA SILVA a C. M. A. BRETT. *Adsorption of guanine, guanosine, and adenine at electrodes studied by differential pulse voltammetry and electrochemical impedance*. *Langmuir*, Mar 2002, 18(6), 2326-2330.
- [168] ZHANG, XIAOYAN, XIAN LIANG, MAI XU, XIA BAO, et al. *Electrodeposit nano-copper oxide on glassy carbon electrode for simultaneous detection of guanine and adenine*. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2012, 42(6), 375-381.
- [169] LI, C. Z., Y. L. LIU a J. H. T. LUONG. *Impedance sensing of DNA binding drugs using gold substrates modified with gold nanoparticles*. *Analytical Chemistry*, Jan 2005, 77(2), 478-485.
- [170] ARGUELHO, MLPM, JDPH ALVES, N. R. STRADIOTTO, V. LACERDA, et al. *Electrochemical and Theoretical Evaluation of the Interaction Between DNA and Amodiaquine. Evidence of the Guanine Adduct Formation*. *Quimica Nova*, 2010, 33(6), 1291-1296.
- [171] KIM, S., J. I. KIM, H. R. PARK, M. K. KIM, et al. *Electrochemical Detection of Glutathione on SAMs on Gold Using an Electroactive Quinoid-Type Molecule*. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, Nov 2009, 30(11), 2574-2576.
- [172] HARFIELD, J. C., C. BATCHELOR-MCAULEY a R. G. COMPTON. *Electrochemical determination of glutathione: a review*. *Analyst*, 2012, 137(10), 2285-2296.
- [173] ZHOU, ANHONG, QINGJI XIE, YAOHUI WU, YAN CAI, et al. *Study of the Adsorption of Glutathione on a Gold Electrode by Using Electrochemical Quartz Crystal Impedance, Electrochemical Impedance Spectroscopy, and Cyclic Voltammetry*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2000, 229(1), 12-20.

## SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

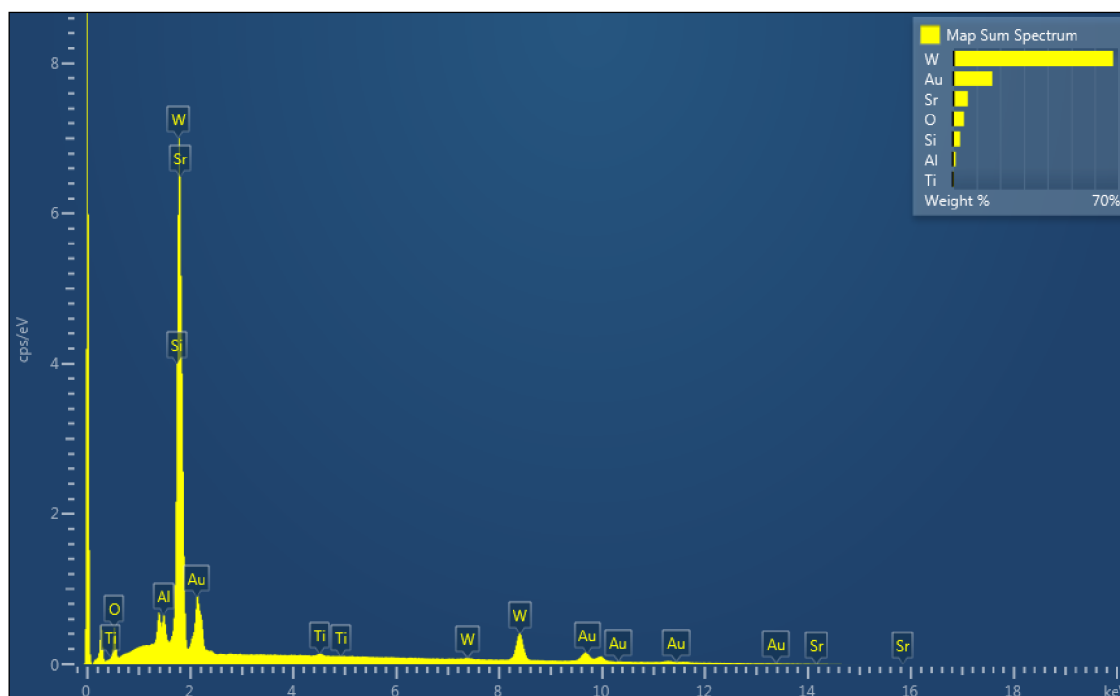
$C_{dl}$	kapacita dvojvrstvy
CNTs	uhlíkové nanotrubičky
CPE	konstantní fázový prvek
CVD	Chemical vapour deposition
DNA	deoxyribonukleová kyselina
DPV	Diferenčně pulsní voltametrie
EDX	energie disperzní rentgenová analýza
EIS	Elektrochemická impedanční spektroskopie
FeroFeri	hexakvano železitan/železnatan draselný
GSH	glutathion
MPST	merkaptopropyl-trimethoxysilan
PMMA	polymetyl-meta-krylát
PVD	Physical vapour deposition
$R_{ct}$	odpor přenosu náboje
RGDC	arginine-glycine-asparagine-cysteine peptid
$R_s$	impedance roztoku
RTG	Röntgenovo záření
SC1	Standart Clean Solution
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
WD	Pracovní vzdálenost
WDX	vlnově disperzní systém



## PŘÍLOHA A



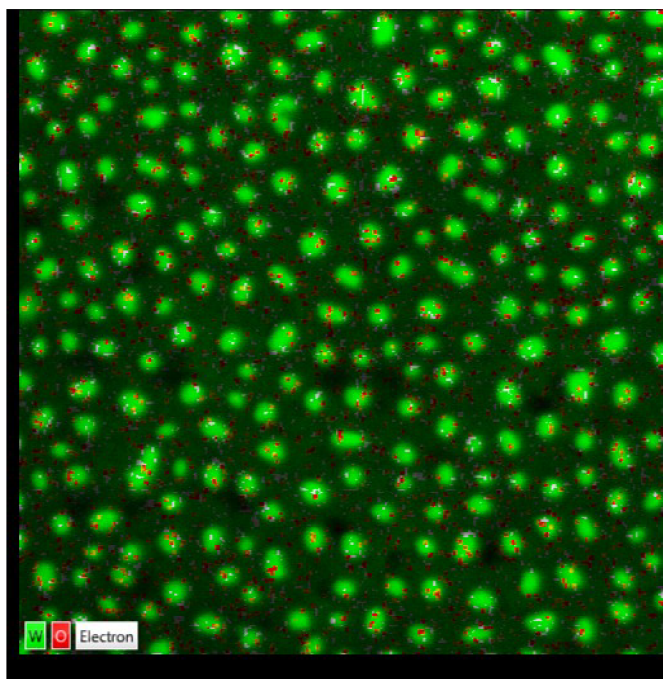
Mapa prvkového rozložení W povrchu se 100 nm Au nanotyčinkami při WD na konci Au nanotyčinek .



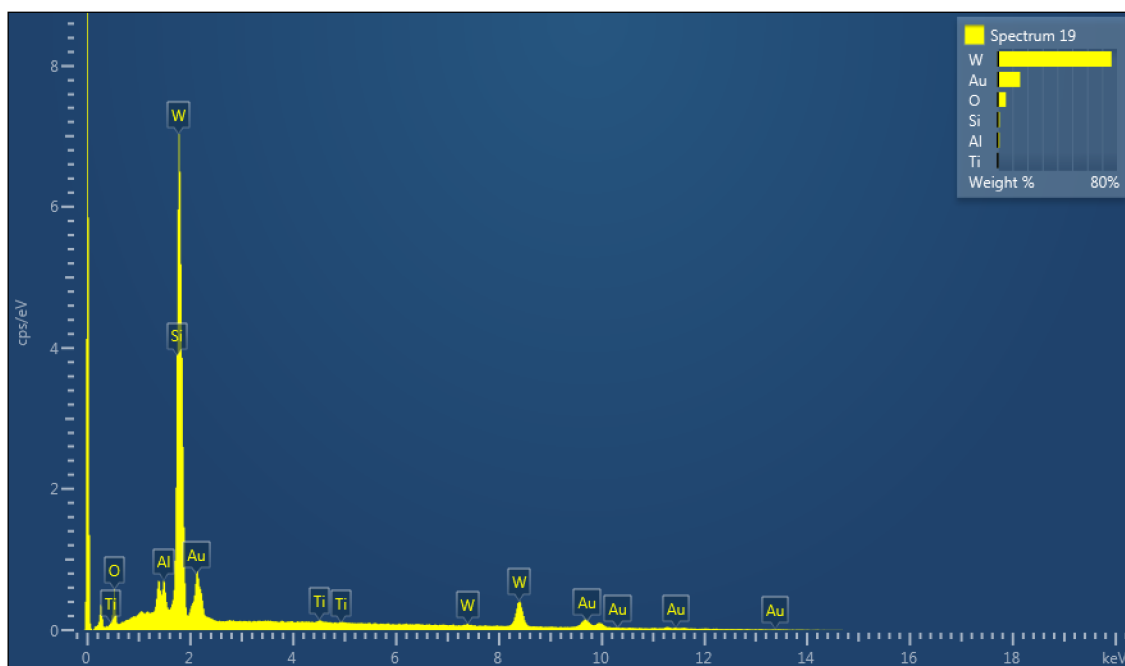
Spektrum prvků detekované na W povrchu se 100 nm Au nanotyčinkami při WD na konci Au nanotyčinek

Element	Line Type	Apparent Concentration	k Ratio	Wt%	Wt% Sigma	Standard Label	Factory Standard
O	K series	0.43	0.00146	4.82	0.18	SiO <sub>2</sub>	Yes
Al	K series	0.18	0.00129	1.28	0.07	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Yes
Si	K series	0.26	0.00207	1.94	0.16	SiO <sub>2</sub>	Yes
W	M series	7.12	0.07124	74.54	0.47	W	Yes
Au	M series	1.10	0.01099	17.43	0.47	Au	Yes
Total:				100.00			

Kvantitativní analýza W povrchu se 100 nm Au nanotyčinkami WD na konci Au nanotyčinek



Mapa prvkového rozložení W povrchu se 100 nm Au nanotyčinkami při WD na povrchu W substrátu.

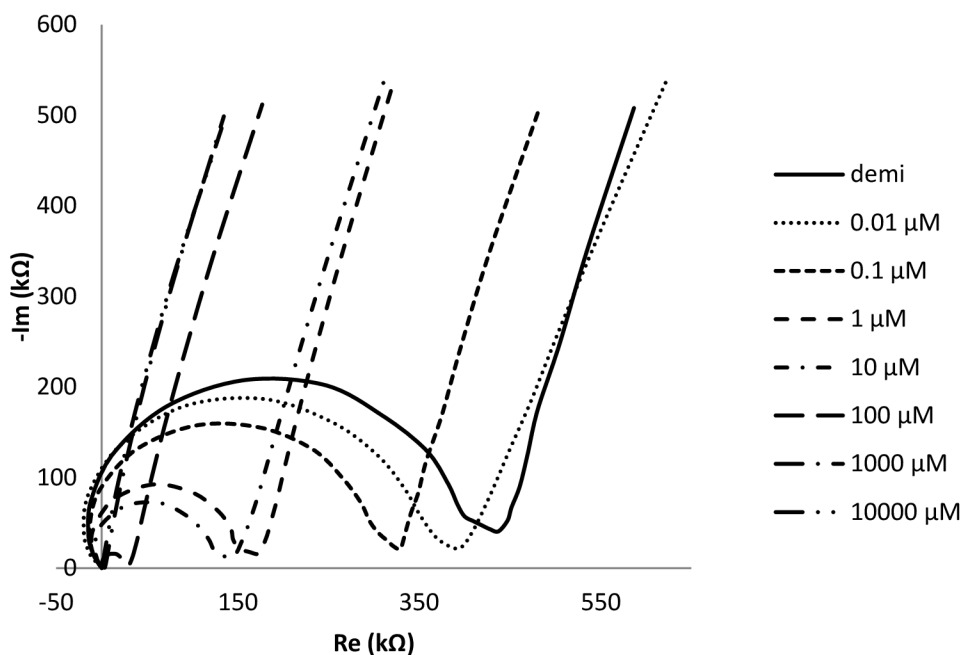


Spektrum prvků detekované na W povrchu se 100 nm Au nanotyčinkami při WD na povrchu W substrátu

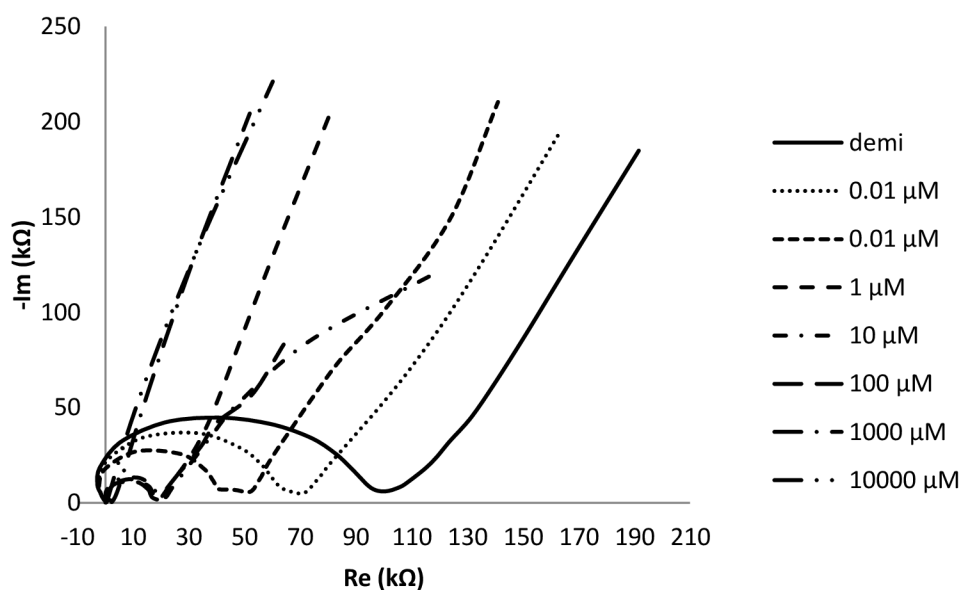
Element	Line Type	Apparent Concentration	k Ratio	Wt%	Wt% Sigma	Standard Label	Factory Standard
O	K series	0.50	0.00168	5.55	0.19	SiO2	Yes
Al	K series	0.19	0.00134	1.33	0.06	Al2O3	Yes
Si	K series	0.18	0.00146	1.38	0.15	SiO2	Yes
Ti	K series	0.04	0.00039	0.37	0.11	Ti	Yes
W	M series	7.24	0.07237	76.28	0.48	W	Yes
Au	M series	0.94	0.00938	15.08	0.46	Au	Yes
Total:				100.00			

Kvantitativní analýza W povrchu se 100 nm Au nanotyčinkami WD na povrchu W substrátu

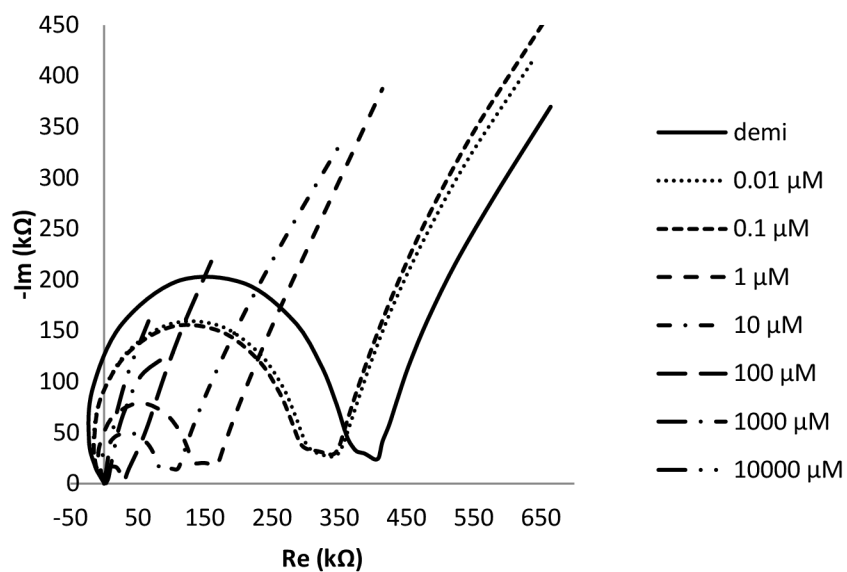
## PŘÍLOHA B



Nyquistovy diagramy průběhu impedance elektrod s delšími nanočásticemi v závislosti na koncentraci  $\text{K}_2\text{SO}_4$  pufru.



Nyquistovy diagramy průběhu impedance elektrod s kratšími nanočásticemi v závislosti na koncentraci  $\text{K}_2\text{SO}_4$  pufru.



Nyquistovy diagramy průběhu impedance elektrod bez nanočástic v závislosti na koncentraci K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pufru.

## SEZNAM VYBRANÝCH PUBLIKACÍ

### 2013

HRDÝ, R.; KYNCLOVÁ, H.; DRBOHLAVOVÁ, J.; SVATOŠ, V.; CHOMOUCKÁ, J.; PRÁŠEK, J.; BUŠINOVÁ, P.; PEKÁREK, J.; TRNKOVÁ, L.; KIZEK, R.; HUBÁLEK, J. Electrochemical Impedance Spectroscopy Behaviour of Guanine on Nanostructured Planar Electrode. *International Journal Of Electrochemical Science*, 2013, roč. 8, č. 4, s. 4384-4396. ISSN: 1452- 3981.

### 2012

DRBOHLAVOVÁ, J.; CHOMOUCKÁ, J.; HRDÝ, R.; PRÁŠEK, J.; HUBÁLEK, J. Optical detection system based on titania quantum dots modified with gold nanoshells. In *NANOCON 2012 - sborník příspěvků. TANGER spol. s r.o.*, 2012. s. 1-5. ISBN: 978-80-87294-27- 7.

CASTILLO, G.; TRNKOVÁ, L.; HRDÝ, R.; HIANIK, T. Impedimetric Aptasensor for Thrombin Recognition Based on CD Support. *Electroanalysis*, 2012, roč. 24, č. 5, s. 1079-1087. ISSN: 1040- 0397.

HRDÝ, R.; HUBÁLEK, J.; KYNCLOVÁ, H.; BUŠINOVÁ, P.; DRBOHLAVOVÁ, J.; CHOMOUCKÁ, J.; PRÁŠEK, J. Electro Impedance Spectroscopy Characterization Of Nanostructured Electrochemical Sensors. In *XII. Pracovní setkání fyzikálních chemiků a elektrochemiků - sborník příspěvků*. Brno: 2012. s. 73-74. ISBN: 978-80-7375-618- 5.

DRBOHLAVOVÁ, J.; MACHÁČKOVÁ, M.; HRDÝ, R.; SALYK, O.; KIZEK, R.; HUBÁLEK, J. Self- Ordered TiO<sub>2</sub> Quantum Dot Array Prepared via Anodic Oxidation. *Nanoscale Research Letters*, 2012, roč. 7, č. 123, s. 1-4. ISSN: 1931- 7573.

DRBOHLAVOVÁ, J.; CHOMOUCKÁ, J.; HRDÝ, R.; PRÁŠEK, J.; JANŮ, L.; RYVOLOVÁ, M.; ADAM, V.; KIZEK, R.; HALASOVÁ, T.; HUBÁLEK, J. Effect of Nucleic Acid and Albumin on Luminescence Properties of Deposited TiO<sub>2</sub> Quantum Dots. *International Journal Of Electrochemical Science*, 2012, roč. 7, č. 2, s. 1424-1432. ISSN: 1452- 3981..

HRDÝ, R.; KYNCLOVÁ, H.; DRBOHLAVOVÁ, J.; CHOMOUCKÁ, J.; PRÁŠEK, J.; SOLOVEI, D.; BUŠINOVÁ, P.; PEKÁREK, J.; HUBÁLEK, J. Characterization of Ordered Metal Gold Nanowires Fabrication Property Via Hexagonal Ordered Nanoporous Alumina. In *NANOCON 2012 - Conference Proceedings*. Ostrava: *TANGER Ltd.*, 2012. s. 1-6. ISBN: 978-80-87294-32- 1.

### 2011

HRDÝ, R.; MACHÁČKOVÁ, M.; DRBOHLAVOVÁ, J.; CHOMOUCÁ, J.; PRÁŠEK, J.; HUBÁLEK, J. Metal Nanostructures Surface Modifications. In *Conference Proceedings of Metal 2011*, Brno. Brno: 2011. s. 834-839. ISBN: 978-80-87294-24-6.

HRDÝ, R.; MACHÁČKOVÁ, M.; PRÁŠEK, J.; CHOMOUCÁ, J.; DRBOHLAVOVÁ, J.; HUBÁLEK, J. Advanced Templates- base Technique for Preparation of Nanomechanized Sensors Surface. In *Proceeding of 34th International Spring Seminar on Electronic Technology. 2011. Electronics Technology (ISSE)*, 2011 34th International Spring Seminar on Electronics. 2011. s. 554-557. ISBN: 978-1-4577-2112-0. ISSN: 2161-2528.

#### 2010

HRDÝ, R.; VOROZHTSOVA, M.; DRBOHLAVOVÁ, J.; PRÁŠEK, J.; HUBÁLEK, J. Electrochemical transducer utilizing nanowires surface. In *ISSE 2010 - 33rd International Spring Seminar on Electronics Technology: Polymer Electronics and Nanotechnologies: Towards System Integration - Conference Proceedings. Warsaw*: 2010. s. 510-514. ISBN: 978-1-4244-7849-1.

HRDÝ, R.; VOROZHTSOVA, M.; PRÁŠEK, J.; HUBÁLEK, J. Impact of Nanomachined Surfaces Application in the Electrochemical Measurement. In *X. Pracovní setkání fyzikálních chemiků a elektrochemiků. Brno: Mendelova univerzita v Brně*, 2010. s. 87-89. ISBN: 978-80-7375-396-2.

#### 2009

VOROZHTSOVA, M.; HRDÝ, R.; HUBÁLEK, J. Vertically Aligned Nanostructures for Electrochemical Sensors. In *Conference proceedings NANOCON 2009. Ostrava*: 2009. s. 1-6. ISBN: 978-80-87294-12-3.

VOROZHTSOVA, M.; HRDÝ, R.; HUBÁLEK, J. Nová konstrukce mikrosenzoru vodíku za využití nanotechnik. In *IX. Pracovní setkání chemiků a elektrochemiků. Brno: Mendelova zemědělská a lesnická univerzita v Brně*, 2009. s. 144-146. ISBN: 978-80-7375-309-2.

HRDÝ, R.; MACHÁČKOVÁ, M.; DRBOHLAVOVÁ, J.; HUBÁLEK, J. Fabrication of Anodized Porous Alumina on Thin Film Annealed at Different Temperatures. In *EDS 09 IMAPS CS International Conference Proceedings. Brno: Ing. Zdeněk Novotný, CSc.*, 2009. s. 214-218. ISBN: 978-80-214-3717-3.

DRBOHLAVOVÁ, J.; HRDÝ, R.; ADAM, V.; KIZEK, R.; HUBÁLEK, J. Preparation and Properties of Various Magnetic Nanoparticles. *Sensors*, 2009, roč. 2009 (9), č. 4, s. 2352-2362. ISSN: 1424- 8220.

HRDÝ, R.; VOROZHTSOVA, M.; HUBÁLEK, J. Fabrication of Nanomachined Surface for Electrochemical Sensing Transducer. *In IX. Pracovní setkání fyzikálních chemiků a elektrochemiků*. Brno: Mendelova zemědělská a lesnická univerzita v Brně, 2009. s. 53-54. ISBN: 978-80-7375-309- 2.

#### **2008.**

HRDÝ, R.; HUBÁLEK, J. Nanomachined surface for electrochemical sensor applications. *Acta Metallurgica Slovaca*, 2008, roč. 13, č. 6, s. 306-310. ISSN: 1335-1532.

#### **2007**

HRDÝ, R.; HUBÁLEK, J. Nanoparticle Surface for Electrochemical Sensors Application. Brno: VUT v Brně FSI, 2007. s. 96-96.

HRDÝ, R.; HUBÁLEK, J. Using a Porous Alumina Film as a Mask for Formation of Ordered Nanostructures by Deposition Technique. *Acta Metallurgica Slovaca*, 2007, roč. 13, č. 2, s. 155-158. ISSN: 1335- 1532.

HRDÝ, R.; HUBÁLEK, J. Sensors Application of Porous Alumina in Thin Film Technology. *In EDS ' 07 IMAPS CS INTERNATIONAL CONFERENCE PROCEEDINGS*. Brno: Ing. Zdeněk Novotný CSc. Brno, 2007. s. 206-209. ISBN: 978-80-214-3470- 7.

HRDÝ, R.; HUBÁLEK, J.; KLOSOVÁ, K. New type of micro sensor with active nanoparticle surface. *In EMPS 2007 conference proceedings. 1. Oulu: IMAPS Nordic*, 2007. s. 195-198. ISBN: 978-952-99751-1- 2.

#### **2006**

HRDÝ, R., HUBÁLEK, J. Selfordered Hexagonal Pore Structure of Anodized Alumina Deposited on Si Substrate. *In Proceedings of the 12. Conference STUDENT EEICT 2006*, Volume 2. Brno, Česká Republika: Ing. Zdeněk Novotný CSc, Ondráčkova 105, Brno, 2006. s. 130 ( s.)ISBN: 80-214-3161- X.

HUBÁLEK, J.; KLOSOVÁ, K.; HRDÝ, R. Template based technique for thin-film high surface formation by nanopillars. *In Proceedings EDS 06 IMAPS Cs International Conference*. Ing. Zdeněk Novotný, 2006. s. 577 ( s.)ISBN: 80-214-3246- 2.



KLOSOVÁ, K.; HRDÝ, R.; HUBÁLEK, J. New Approach to Electrochemical Sensor Electrode Construction. *In Proceedings of Junior Scientist Conference 2006. Vienna University of Technology*, 2006. s. 139 ( s.)ISBN: 3-902463-05- 8.

**2005**

HRDÝ, R., HUBÁLEK, J. Selfordered Pore Structure of Anodized Alumina Thin Film on Si Substrate. *In Electronic Devices and Systems IMAPS CS International Conference 2005*. Ing. Zdeněk Novoný, CSc., 2005. s. 300 ( s.)ISBN: 80-214-2990- 9.

## CURICULUM VITAE



Jméno a Příjmení: Ing. Radim Hrdý  
Adresa: Körnerova 4, Brno 602 00  
Telefon: +420 777 587 386  
Email: [hrdy@feec.vutbr.cz](mailto:hrdy@feec.vutbr.cz)

### Vzdělání

- 2006 – 2013 Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav mikroelektroniky, obor Mikroelektronika a elektrotechnologie, kombinované doktorské studium.
- 2001 – 2006 Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, obor Elektrovýroba a management, prezenční magisterské studium, ukončeno státní závěrečnou zkouškou.

### Profesní zkušenosti

- 2008 – 2013 Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav mikroelektroniky  
*Pozice:* Technicko hospodářský pracovník  
*Výuka předmětů:* Mikrosenzory a mikromechanické systémy, Biosenzory  
*Vědecko-výzkumná činnost:* návrh a vývoj výroby elektrochemických senzorů
- 2010 – 2013 Středoevropský technologický institut – (CEITEC), Vysoké učení technické v Brně  
*Pozice:* Technicko hospodářský pracovník - Submikronové systémy a nanosoučástky

### Ocenění

- 2012 Setkání elektrochemiků a fyzikálních chemiků – první místo
- 2011 34th International Spring Seminar on Electronics Technology - Excellent Presentation Award for Young Scientists
- 2008 Setkání elektrochemiků a fyzikálních chemiků - sekce mladých – třetí místo
- 2006 Soutěž Student EEICT 2006 – třetí místo
- Junior Scientist Conference Viena 2006 – první místo

### Projekty

- 2009-2010 PRAŠEK, J.; HRDÝ, R.; CHOMOUCKÁ, J. Charakterizace uhlíkových nanotrubic pro elektrody elektrochemických senzorů, GP102/09/P640, zahájení: 01.01.2009, ukončení: 31.12.2010.
- 2008-2012 HUBALEK, J.; HRDY, R.; PRAŠEK, J. Miniaturizované inteligentní systémy a nanostrukturované elektrody pro chemické, biologické a farmaceutické aplikace (NANIMEL), GA102/08/1546, zahájení: 01.01.2008, ukončení: 31.12.2012.
- HUBALEK, J.; HRDY, R.; PRAŠEK, J. Nové konstrukce a využití nanobiosenzorů a nanosenzorů v medicíně (NANOSEMED), KAN208130801, zahájení: 01.01.2008, ukončení: 31.12.2012

### Vybrané produkty

HRDÝ, R.; HUBÁLEK, J.: Rozdělovač 1; Rozdělovač kapalin pro depoziční zařízení. Ústav mikroelektroniky, laboratoř 0. 65, Technická 3058/10, 616 00, Brno, Česká republika. URL: <http://www.umel.feec.vutbr.cz/LabSensNano/products.aspx?id=20>. (funkční vzorek)

HRDÝ, R.; HUBÁLEK, J.: Mikromanipulátor; Mikromanipulátor pro fotolitografii. Ústav mikroelektroniky, laboratoř 0. 65, Technická 3058/10, 616 00, Brno, Česká republika. URL:

<http://www.umel.feec.vutbr.cz/LabSensNano/product.aspx?id=16>. (funkční vzorek)

HRDÝ, R.; HUBÁLEK, J.: nanoelektroda; Nanomechanizovaná elektroda pro elektrochemická měření. Laboratoř 0.66 UMEL, VUT, Technická 10, Brno. URL: <http://www.umel.feec.vutbr.cz/LabSensNano/products.aspx?id=18>. (funkční vzorek)

HRDÝ, R.; HUBÁLEK, J.: Hrotové měření; Hrotové zařízení pro lokální depozice a měření na čipu. Ústav mikroelektroniky, laboratoř 0. 65, Technická 3058/10, 616 00, Brno, Česká republika. URL: <http://www.umel.feec.vutbr.cz/LabSensNano/products.aspx?id=17>. (funkční vzorek)

HRDÝ, R.; DRBOHLAVOVÁ, J.; SVATOŠ, V.; KYNCLOVÁ, H.; HUBÁLEK, J.: Nanostructured working electrode; Nanostrukturovaná pracovní elektroda pro elektrochemické senzory Ústav mikroelektroniky, laboratoř 0. 65, Technická 3058/10, 616 00, Brno, Česká republika. URL: <http://www.umel.feec.vutbr.cz/LabSensNano/products.aspx?id=51>. (funkční vzorek)

HRDÝ, R.; KYNCLOVÁ, H.; HUBÁLEK, J.; PRÁŠEK, J.; DRBOHLAVOVÁ, J.: Nanoporézní elektroda; Nanoporézní elektroda. Ústav mikroelektroniky, laboratoř 0. 65, Technická 3058/10, 616 00, Brno, Česká republika. URL: <http://www.umel.feec.vutbr.cz/LabSensNano/products.aspx?id=50>. (funkční vzorek)

HRDÝ, R.; PRÁŠEK, J.; HUBÁLEK, J.; DRBOHLAVOVÁ, J.: zalévací forma; Zalévací forma pro výrobu nanoporézních membrán Ústav mikroelektroniky, laboratoř 0. 65, Technická 3058/10, 616 00, Brno, Česká republika. URL: <http://www.umel.feec.vutbr.cz/LabSensNano/products.aspx?id=58>. (funkční vzorek)

HRDÝ, R.; HUBÁLEK, J.; DRBOHLAVOVÁ, J.: Poloautomatická hlava; Poloautomatická anodizační hlava. Ústav mikroelektroniky, laboratoř 0. 65, Technická 3058/10, 616 00, Brno, Česká republika. URL:

<http://www.umel.feec.vutbr.cz/LabSensNano/products.aspx?id=53>. (funkční vzorek)

HRDÝ, R.; HUBÁLEK, J.; KYNCLOVÁ, H.; PEKÁREK, J.: Nanopovrch pro plyny; Nanostrukturovaná elektroda pro měření plynů na bázi polovodivých oxidů. LabSensNano, UMEL. URL: <http://labsensnano.umel.feec.vutbr.cz/products.aspx?id=60>. (funkční vzorek)

HRDÝ, R.; HUBÁLEK, J.: anodicell; Anodizační cela. Ústav mikroelektroniky, laboratoř 0. 65, Technická 3058/10, 616 00, Brno, Česká republika. URL: <http://www.umel.feec.vutbr.cz/LabSensNano/products.aspx?id=19>. (funkční vzorek)