



**ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE**

---

Fakulta elektrotechnická  
Katedra kybernetiky

**Nanokompozity na bázi nanokrystalického diamantu  
a anorganických nanočástic pro biomedicínské aplikace**

**Nanocomposites based on nanocrystalline diamond and inorganic  
nanoparticles for biomedical applications**

Diplomová práce

Studijní program: Biomedicínské inženýrství a informatika  
Studijní obor: Biomedicínské inženýrství

Vedoucí práce: Ing. Jan Vlček

**Bc. Jiří Caha**

---

**Praha 2014**

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

**Student:** Bc. Jiří Č a h a

**Studijní program:** Biomedicínské inženýrství a informatika (magisterský)

**Obor:** Biomedicínské inženýrství

**Název tématu:** Nanokompozity na bázi nanokrystalického diamantu a anorganických nanočástic pro biomedicínské aplikace

### Pokyny pro vypracování:

1. Rešerše na téma nanokrystalický diamant (příprava, vlastnosti a aplikace), anorganické nanočástice (Ag, oxidy Fe a ferity, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, up conversion systémy - příprava, vlastnosti a aplikace) a jejich kompozity.
2. Stručná rešerše v oblasti použitých experimentálních metod – depozice z chemických par (CVD, MW PECVD), rentgenová difrakce (XRD), mikroskopie atomárních sil (AFM), skenovací elektronová mikroskopie (SEM).
3. Příprava nanostruktur pomocí MW PECVD.
4. Charakterizace připravených nanostruktur (SEM, AFM, XRD).
5. Interpretace experimentálních dat, sepsání diplomové práce, sepsání publikace.


### Seznam odborné literatury:

- [1] Tan M.C.: Nanostructured Materials for Biomedical Applications. 2009
- [2] Dykman et al: Chem. Soc. Rev., 2012, 41, 2256
- [3] Li et al: Chem. Soc. Rev., 2012, 41, 2590
- [4] Roca et al: J. Phys. D: Appl. Phys.2009, 42, 22402
- [5] Chatterjee et al: Small 2010, 6, 2781
- [6] Koizumi S., Nebel C. and Nesládek M.: Physics and Applications of CVD Diamond, Wiley - VCH, 2008, ISBN 3527408010
- [7] Vlček J. et al: Journal of Materials Research, Vol. 27, No. 5 (Mar 14, 2012) 863-867
- [8] Taylor A. et al: Diamond & Related Materials 20 (2011) 613-615
- [9] Fendrych F. et al: Journal of Physics D: Applied Physics 43 (2010) 374018 (6pp)

**Vedoucí diplomové práce:** Ing. Jan Vlček

**Platnost zadání:** do konce letního semestru 2013/2014



  
doc. Dr. Ing. Jan Kybic  
vedoucí katedry

  
prof. Ing. Pavel Ripka, CSc.  
děkan

V Praze dne 16. 9. 2013

## Prohlášení autora práce

Prohlašuji, že jsem předloženou práci vypracoval samostatně a že jsem uvedl veškeré použité informační zdroje v souladu s Metodickým pokynem o dodržování etických principů při přípravě vysokoškolských závěrečných prací.

V Praze dne 2. 9. 2014

Čaha  
Podpis autora práce

## Poděkování

Chtěl bych touto cestou vyjádřit svůj dík Ing. Janu Vlčkovi za odborné vedení mé diplomové práce a hodnotné rady. Také děkuji RNDr. Ladislavu Feketemu, Ph.D. za pomoc a rady při práci s AFM, dále Mgr. Alici Mantlíkové za cenné rady a velkou pomoc s měřením na SEM. Nemalý dík také patří RNDr. Janě Vejpravové, Ph.D. za poskytnutí magnetických nanočástic a hodnotné rady při organizaci experimentů a samozřejmě nemohu zapomenout poděkovat Ing. Františku Fendrychovi, Ph.D., který mě přivedl na pracoviště AVČR a umožnil mi tak se této problematice věnovat.

# Abstrakt

Tato diplomová práce se zabývá přípravou nové generace funkčních nanokompozitů, které kombinují unikátní vlastnosti nanokrystalického diamantu a anorganických nanočástic. Nanokompozitní materiál na bázi nanokrystalického diamantu a magnetických nanočástic byl připravován na elektrochemicky leštěném křemíkovém substrátu, metodou depozice z plynné fáze (CVD), použitím plynné směsi  $\text{CH}_4/\text{H}_2$ . Magnetické nanočástice použité v nanokompozitu byly částice kobalt feritu ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) o střední velikosti 6 nm. Diagnostika nanokompozitu byla provedena mikroskopií atomárních sil (AFM), skenovací elektronovou mikroskopií (SEM) a Ramanovou spektroskopií. Připravený nanokompozitní materiál má RMS drsnost povrchu  $\approx 20$  nm a celistvou vrstvu nanodiamantu o tloušťce  $\approx 180$  nm. Ramanovo spektrum potvrzuje přítomnost  $\text{sp}^3$  vazeb ve struktuře nanokompozitu. Teplota povrchu substrátu při depozici z plynné fáze byla 568 °C.

## Klíčová slova

nanokrystalický diamant, grafen, CVD, AFM, SEM, Ramanova spektroskopie

# Abstract

This thesis deals with preparation of a new generation of functional nanocomposites, which combine the unique properties of nanocrystalline diamond and inorganic nanoparticles. The nanocomposite material based on nanocrystalline diamond and magnetic nanoparticles was prepared on top of the electrochemically polished silicon substrate, by chemical vapour deposition (CVD) using a gaseous mixture of  $\text{CH}_4/\text{H}_2$ . Magnetic nanoparticles used in the nanocomposite were particles of cobalt ferrite ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) with a mean size of 6 nm. Diagnostic measurements of nanocomposite were performed by atomic force microscopy (AFM), scanning electron microscopy (SEM) and Raman spectroscopy. The prepared nanocomposite material has a RMS roughness of 20 nm and a compact layer of nanodiamond with thickness  $\approx$  180 nm. Raman spectrum confirmed the presence of  $\text{sp}^3$  bonds in the structure of nanocomposite. Surface temperature of the substrate during chemical vapour deposition was 568 °C.

## Key words

nanocrystalline diamond, graphene, CVD, AFM, SEM, Raman spectroscopy

## Obsah

Úvod .....	10
1 Uhlíkové nanostruktury.....	11
1.1 Grafen .....	12
1.2 Diamant .....	14
1.3 Příprava uhlíkových nanostruktur pomocí depozice z plynné fáze.....	16
1.3.1 Proces růstu diamantu .....	18
1.3.2 Metody produkce diamantu technikou depozice z plynné fáze .....	21
2 Anorganické nanočástice.....	24
2.1 Magnetické nanočástice.....	26
2.1.1 Základy magnetismu .....	26
2.1.2 Projevy magnetismu nanočástic .....	28
2.1.3 Aplikace a syntéza magnetických nanočástic.....	29
2.1.4 Kobalt ferit - $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .....	31
3 Nanokompozitní materiály.....	32
3.1 Diamantové kompozity s vysokou tvrdostí .....	32
3.2 Biokompatibilní diamantové kompozity .....	33
3.3 Diamantové kompozity s vysokou tepelnou vodivostí .....	33
4 Diagnostika nanokompozitních materiálů .....	35
4.1 Fyzikální vlastnosti a morfologie povrchu.....	35
4.1.1 AFM mikroskopie .....	35
4.1.2 Skenovací elektronová mikroskopie .....	39
4.2 Chemické složení .....	43
4.2.1 Ramanova spektroskopie .....	43
5 Cíle práce .....	46
6 Experimentální část .....	47
6.1 Použitý materiál a chemikálie .....	47
6.2 Přístrojové vybavení .....	48
6.3 Postup depozice základních podkladových diamantových vrstev na aparatuře MW PECVD .....	48
6.4 Diagnostika mikroskopií AFM.....	51
6.5 Diagnostika mikroskopií SEM .....	56
6.6 Postup přípravy funkčních nanokompozitů diamantu a magnetických částic.....	58
6.7 Diagnostika Ramanovou spektroskopií .....	59
7 Výsledky a diskuze .....	61
7.1 Optimalizace procesu depozice základních diamantových vrstev.....	61

7.1.1 AFM snímky základních diamantových vrstev .....	62
7.1.2 SEM snímky základních diamantových vrstev.....	68
7.2 Příprava a charakterizace funkčních nanokompozitů .....	70
7.2.1 Charakterizace nanokompozitu s magnetickými nanočásticemi o koncentraci $C_{Fe}=0.1 \text{ mgml}^{-1}$ .....	71
7.2.2 Charakterizace nanokompozitu s magnetickými nanočásticemi o koncentraci $C_{Fe}=1 \text{ mgml}^{-1}$ .....	74
7.2.3 Charakterizace kompozitů s magnetickými nanočásticemi Ramonovou spektroskopií .....	76
Závěr .....	77
9 Reference .....	79



# Seznam zkratek

---

---

AFM	Mikroskopie atomárních sil (Atomic Force Microscopy)
CCD	Charge-Coupled Device
CVD	Depozice z plynné fáze (Chemical Vapour Deposition)
DFL	Rozdíl energií mezi levou a pravou stranou horního segmentu fotodiody
DNA	Deoxyribonukleová kyselina
FL	Rozdíl energií mezi levou a pravou stranou dolního segmentu fotodiody
HFCVD	Depozice z plynné fáze aktivovaná žhavicím vláknem (Hot-Filament CVD)
LED	Dioda emitující světlo (Light Emitting Diode)
MFM	Mikroskopie magnetických sil (Magnetic Force Microscopy)
MWCVD	Depozice z plynné fáze aktivovaná mikrovlnným elektromagnetickým zářením (MicroWave CVD)
NCD	Nanokrystalický diamant (Nano-Crystalline Diamond)
NIR	Elektromagnetické záření v oblasti blízké infračervenému spektru (Near Infrared)
PECVD	Depozice z plynné fáze aktivovaná výbojem plazmatu (Plasma-Enhanced CVD)
RDX	Výbušnina známá také jako Cyklonit, Hexogen nebo T <sub>4</sub> (Research Department Explosive)
RMS	Kvadratický průměr (Root Mean Square)
SECM	Skenovací elektrochemická mikroskopie (Scanning ElectroChemical Microscopy)
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie (Scanning Electron Microscopy)
SPM	Mikroskopie skenující sondou (Scanning Probe Microscopy)
SThM	Teplotní skenovací mikroskopie (Scanning Thermal Microscopy)
STM	Skenovací tunelová mikroskopie (Scanning Tunneling Microscopy)
TNT	Trinitrotoluen
UV	Elektromagnetické záření v oblasti ultra fialového spektra (Ultra Violet)
VIS	Elektromagnetické záření v oblasti viditelného spektra (Visible)
XRD	Rentgenová krystalografie

---

# Úvod

Nanokrystalický diamant a anorganické nanočástice jsou již řadu let intenzivně zkoumanými materiály. Nanokrystalický diamant je pro své unikátní elektrické, optické a mechanické vlastnosti předním materiálem pro řadu moderních a budoucích aplikací. Díky možnosti dopování a vytvoření n- i p- typu vodivosti, jsou zejména NCD (Nano-Crystalline Diamond) vrstvy v poslední době experimentálně využívány jako materiál vhodný pro elektrotechnické aplikace. Krystaly diamantu jsou v nanorozměrové škále také biokompatibilní, takže tenké vrstvy nanokrystalického diamantu mohou najít uplatnění jako biokompatibilní vrstvy pro implantáty nebo jako materiál vhodný pro biosenzory/biočipy a elektrochemické senzory.

Anorganické nanočástice a konkrétně ty magnetické, jsou také intenzivně studovaným materiálem pro biomedicínské aplikace. Řada studií již dokázala, že magnetické nanočástice jsou skvělými kandidáty pro terapii rakoviny, cílený transport léčiv, separaci nukleových kyselin, detekci metabolitů nebo jako nové kontrastní látky v zobrazovací metodě magnetické rezonance.

Nová generace funkčních nanokompozitů, která kombinuje vlastnosti výše uvedených skupin materiálů, je předmětem této práce. Nanokompozitní materiál s vlastnostmi nanodiamantu a magnetických nanočástic má velkou perspektivu zejména v oboru biomedicíny a analytické chemie. Možná uplatnění bychom mohli spatřit například v implantátech pokrytých tenkou vrstvou funkčního nanokompozitního materiálu či dalších biokompatibilních nanoelektrotechnických zařízeních. V oblasti analytické chemie spočívá možné uplatnění například v reverzibilních biosenzorech.

# 1 Uhlíkové nanostruktury

Pod pojmem uhlíkové nanostruktury lze hledat široké spektrum materiálů nabízející unikátní vlastnosti, které bychom od jedné z nejběžnějších a nejrozšířenějších modifikací uhlíku, jakou je grafit, nečekali. Potenciál využití uhlíkových nanostruktur zasahuje do mnoha oblastí průmyslu a vědy, jakými jsou například elektronika, medicína či kompozitní materiály.

Základní rozlišení v uhlíkových modifikacích nanostruktur, ale i makrostruktur spočívá v různé elektronové konfiguraci, resp. hybridizaci  $sp$  orbitalů uhlíku. Uhlík je až čtyřvazný, ale v základním stavu s elektronovou konfigurací dle zápisu  ${}_6\text{C}: 1s^2 2s^2 2p^2$ , má pouze dva nespárované valenční elektrony. Tvořil by tak pouze dvě kovalentní vazby a nenaplnil by svůj elektronový oktet. K vytvoření nebo k samotné existenci uhlíkových nanostruktur je třeba troj nebo čtyřvazný uhlík. Navýšení počtu nespárovaných valenčních elektronů a vytvoření nových energeticky rovnocenných vazeb na atomu uhlíku, jako je tomu v molekule metanu  $\text{CH}_4$ , lze vysvětlit hybridizací.

Hybridizací se myslí směšování dvou nebo více orbitalů podobné energie a vhodné symetrie na stejném atomu, za vzniku nových tzn. hybridních orbitalů. Hybridních orbitalů je několik, avšak pro vznik uhlíkových nanostruktur nás budou zajímat pouze hybridizace typu  $sp^2$  a  $sp^3$ .

Hybridizace  $sp^2$  se účastní jeden orbital  $2s$  a dva orbitaly  $2p$  atomu uhlíku, za vzniku tří energeticky rovnocenných orbitalů  $sp^2$ . Dle teorie VSEPR (valence shell electron pair repulsion) lze na základě odpudivých interakcí mezi elektronovými páry kovalentních vazeb i volnými elektronovými páry, které obklopují centrální atom, předpovědět geometrii molekuly. Podle tohoto modelu sdílejí atomy v molekule elektrony překryvem atomových orbitalů a z elektrostatických důvodů budou vazebné i volné elektronové páry od sebe co nejdále. Máme-li tedy atom uhlíku s hybridizací  $sp^2$ , pak tři nově vzniklé orbitaly budou směřovat do vrcholů rovnostranného trojúhelníku (trigonální uspořádání vazeb), aby byl dodržen princip minimální elektronové repulze. Osy orbitalů  $sp^2$  jsou tedy v jedné rovině a svírají navzájem úhel  $120^\circ$ . Uhlík s touto hybridizací umožňuje tvorbu tří kovalentních vazeb. Uhlíkovou modifikací s touto hybridizací je např. grafit.

Hybridizace  $sp^3$  se účastní jeden orbital 2s a tři orbitaly 2p atomu uhlíku, za vzniku čtyř energeticky rovnocenných orbitalů  $sp^3$ . Tato hybridizace tedy umožňuje tvorbu čtyř kovalentních vazeb. Geometrie molekuly s touto hybridizací má tvar čtyřstěnu (tetraedr) s centrálním atomem uprostřed a ligandy v jeho vrcholech. Osy orbitalů  $sp^3$  svírají navzájem úhel  $109,5^\circ$ . Uhlíková modifikace s hybridizací  $sp^3$  je diamant.

Máme-li mluvit o uhlíkových strukturách v nanorozměru je tu nanodiamant (s krystaly do 100nm velikosti) s hybridizací  $sp^3$ , grafen s hybridizací  $sp^2$  a mnohé další.

Uhlíkové nanostruktury jsou v dnešní době intenzivně zkoumanými materiály, některé se pokusíme v následujících odstavcích popsat.

## **1.1 Grafen**

Grafen je v podstatě základní vrstva grafitu, tedy vrstva atomů uhlíku s  $sp^2$  hybridizací v šestiúhelníkové struktuře o tloušťce jednoho atomu. Jedná se o nejtenčí známý materiál, který lze s jistou rezervou považovat za dvourozměrný. Mnoho vrstev grafenu naskládaných na sebe pak vytváří strukturu známou jako grafit.

První zmínku o možné existenci grafenu, lze najít v teoretické práci na grafit z roku 1947 od Phillipa Wallace.[1] Grafen jako materiál, který výjimečně dobře vede elektrický proud byl předpovězen v teoretické práci už v roce 1984.[2] Experimentálně izolovat grafen se podařilo Andre Geimovi a Kostya Novoselovi až v roce 2004, za což dostali v roce 2010 Nobelovu cenu za fyziku.[3]

Po objevu fullerenů (1985) a nanotrubic (1991) je grafen dalším alotropem uhlíku, který po roce 2004 způsobil ve vědecké sféře velkou vlnu nadšení a ještě větší medializaci po udělení Nobelovy ceny. Z objevu fullerenů a uhlíkových nanotrubic sice zatím nevzešlo mnoho převratných implementací ani nových technologií, ale přesto je nadšení z grafenu zcela na místě.[4] Je třeba si uvědomit, že první tranzistor byl po objevu křemíku v roce 1824 vyroben až v roce 1947, tedy po 123 letech. Bude tedy nějaký čas trvat než uvidíme přelomové aplikace materiálů jako grafen či nanotrubice.[5] V následujícím odstavci se

pokusíme shrnout některé vlastnosti grafenu, které do budoucna přislíbují technologický posun.

Oblast ve které se soustředí asi nejvíce výzkumu, se zabývá elektrickými vlastnostmi grafenu. Už jsem zmínil, že grafen je materiál skvěle vedoucí elektrický proud. Měrný elektrický odpor grafenu je  $1 \mu\Omega\text{cm}$ , [5] což je v porovnání s nejlepším kovovým vodičem, stříbrem ( $1,58 \mu\Omega\text{cm}$ ) [6], o 35 % méně. Vodivost materiálu je ovlivňována několika vnitřními a vnějšími faktory. Parametry vlastní samotnému materiálu přímo ovlivňující vodivost materiálu je hustota nosičů elektrického náboje a jejich pohyblivost. A je to právě pohyblivost nosičů elektrického náboje v čem grafen vyniká a kvůli čemu se do budoucna předpokládá, že grafen nahradí křemík v elektrotechnice.

Rychlost s jakou se nosiče elektrického náboje pohybují skrz daný materiál je totiž zásadní vlastnost materiálů polovodičových součástek jako tranzistory, které jsou základem integrovaných obvodů. Velikost tohoto parametru byla pro grafen, při pokojové teplotě, stanovena na hodnotě kolem  $200\,000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , což je o několik řádů více než u křemíku. [5] Ve stejném zdroji se však zároveň uvádí, že dále chemicky neupravená vrstva grafenu se chová jako „polovodič“ s nulovou energetickou bariérou mezi valenčním a vodivostním pásem, jinými slovy se chová jako kov.

K dosažení výše zmíněné hodnoty rychlosti přenosu elektrického náboje v grafenu, je však potřeba překonat ještě řadu překážek. Kupříkladu je problematické experimentálně připravit naprosto čistou vrstvu grafenu bez vad a nebo připravit vrstvu grafenu aniž by byla uchycena na nějakém substrátu. Tyto a další obtíže prozatím degradují reálné elektrické vlastnosti grafenu.

Další výjimečné vlastnosti grafenu, které nepřímo souvisí s oblastí elektroniky, jsou tepelné vlastnosti tohoto materiálu. Bylo zjištěno, že tepelná vodivost grafenu je mnohem vyšší než u kteréhokoliv jiného alotropu uhlíku ( $> 5000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ). [7] Tato vlastnost pouze navyšuje potenciál grafenu v elektrotechnických aplikacích. Protože stále narůstající hustota elektrických obvodů zároveň zvyšuje požadavky na odvod tepla, je vysoká tepelná vodivost důležitým parametrem zajišťující spolehlivost elektronického zařízení.

Uvádí se i další zajímavé vlastnosti z hlediska možných aplikací. Z měření mechanických vlastností například vyplývá, že Youngův modul grafenu má hodnotu  $E = 1 \text{ TPa}$ , což z něj dělá materiál pevnější než například ocel.[8] Díky tomu grafen jistě nalezne uplatnění v různých kompozitních materiálech. Grafen dále vyniká i v jeho optických vlastnostech. Hodnota transmitance grafenu byla stanovena na hodnotě  $T = 97,7 \%$ . [9] Vzhledem k elektrickým vlastnostem, se tak grafen stává vhodným materiálem pro aplikace v oblasti optoelektroniky (dotykové obrazovky, LED, solární články).

Další věcí která grafenu pomohla k tak rychlému a rozsáhlému rozmachu v oblasti výzkumu, je překvapivě jednoduchá, efektivní a levná technika s jakou se Novoselovi a Geimovi povedlo grafen připravit. Stačila jim k tomu více méně obyčejná lepicí páska, kterou používali k očištění povrchu krystalů grafitu. Kdy opakovaným odlupováním vrstvy grafitu izolovali grafen. Díky velmi malým nárokům na instrumentaci a vybavení byl grafen dostupný pro každé vědecké pracoviště na světě. Jakkoliv je však tato metoda efektivní, nelze s ní deterministicky ovládat výslednou orientaci ani tvar grafenových vrstev. Tudíž na ní nemůžeme spoléhat ve smyslu zajištění produkce grafenu pro technologické aplikace, které vyžadují koherentní strukturu ve větším měřítku.[10] Ve stejném zdroji jsou popsány další techniky výroby grafenu, které by mohly naplnit výše uvedené požadavky. Grafen různých kvalit se povedl připravit metodou depozice z chemických par (CVD) na povrchu různých kovů (Ni, Cu, Ir, Ru) či metodou grafitizace krystalů karbidu křemíku (SiC).[10] Další metoda, kterou se povedlo připravit grafen vychází z faktu, že uhlíková nanotrubička není nic jiného než sbalená vrstva grafenu. Příprava grafenu tedy spočívá v provedení opačného procesu, v rozbalování nanotrubic.[11]

## **1.2 Diamant**

Je krystalickou formou uhlíku v krychlové krystalografické soustavě. Typ této krystalové mřížky je dán  $sp^3$  orbitalovou hybridizací, která byla popsána v úvodu této kapitoly. Podobně jako ostatní modifikace uhlíku, má i diamant vyjímečné fyzikální vlastnosti. Jednak je to jeho dobře známá vysoká tvrdost (diamant je na vrcholu Mohsovy stupnice

tvrdosti s tvrdostí 10), tepelná vodivost ( $2000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ), vysoká rezistivita ( $10^{13} \text{ } \Omega\text{cm}$ ), vysoká inertnost či biokompatibilita.[12]

Abychom však mohli využít všech vlastností diamantu, musí být v různých formách vhodných pro konkrétní aplikace. Zároveň přírodní diamant je příliš drahý na to, abychom ho mohli využívat ve velkém měřítku v průmyslu. Objevovaly se tak přirozeně snahy vyrobit umělý diamant. Z hlediska aplikací jsou však vhodnější částice nanodiamantu, tedy částice které mají alespoň jeden rozměr do velikosti 100 nm. A právě nanodiamanty se náhodně podařilo vyrobit v bývalém Sovětském svazu v rozmezí 19 let hned dvakrát. Nejprve se to podařilo skupině pod vedením Volkova, Danilenka a Elina v roce 1963 a poté v roce 1982 skupině pod vedením Stavera a Lyamkina.[13] Jak už bylo naznačeno, obě tyto skupiny objevily proces výroby nanodiamantů náhodou a to při výzkumu směřovaném na výrobu diamantů, kdy se snažili napodobit podmínky při kterých vzniká přírodní diamant. Tzn. vystavením nediamantových uhlíkových modifikací vysokému tlaku a teplotě. Oblast stability pro diamant je v rozmezí tlaku 16,5-10 GPa a teploty 3400-2900 K. Nejčastěji se těchto podmínek dodnes dosahuje detonací výbušnin TNT<sup>1</sup> (která zároveň funguje jako zdroj uhlíku) a RDX<sup>2</sup>. Přesný proces tvorby nanodiamantu však není znám, protože detonace probíhá za vysokých teplot a tlaků, zároveň je velmi krátká a nestabilní. Z těchto důvodů je obtížné stanovit ideální počáteční podmínky a tím pádem co nejvíce zefektivnit výrobu nanodiamantů.[14] I přesto je však tato metoda uspokojivá a lze s ní produkovat krystaly nanodiamantů o velikosti kolem 5 nm.[15] Další možnou technikou syntézy nanodiamantů je ultrazvuková kavitace grafitové suspenze v organickém rozpouštědle.

Díky své inertnosti, malé velikosti a biokompatibilitě, jsou nanodiamanty vhodným materiálem pro biologické aplikace.[15] U nanodiamantu pro biologické aplikace bylo také nutné posoudit jeho cytotoxické působení, případné toxikologické a alergické reakce, karcinogenní reakce atd. Katarzyna Bakowicz a Stanislaw Mitura ve své práci zkoumali toxicitu nanodiamantu in vitro a in vivo v krysách. V obou případech neregistrovali nepříznivý vliv diamantu.[15] V jiné studii s názvem "Are Diamond Nanoparticles Cytotoxic?" pod vedením Amandy M. Schrand, zkoumali cytotoxicitu diamantových nanočástic v rozměrech od 2 do 10 nm. Biokompatibilita těchto částic byla zkoumána na jejich interakci s různými

---

<sup>1</sup> Trinitrotoluen

<sup>2</sup> Výbušnina RDX (Research Department Explosive), známá také jako Cyklonit, Hexogen nebo T<sub>4</sub>.

typy buněk. Výsledky pak ukazují, že nanodiamant zůstává uvnitř buňky inertním. Současně pak v této práci ještě úspěšně testovali buněčný růst na substrátu pokrytém tenkou vrstvou nanodiamantu, čímž nanodiamant potvrdili jako materiál biologicky kompatibilní.[16]

Další možnou formou nanodiamantu je tenká polykrystalická vrstva na povrchu nějakého substrátu, připravená metodou CVD (depozice z plynné fáze). Tato metoda tedy umožnila využití diamantu a jeho vlastností v dalších oblastech aplikací, jako např. elektronika či pokrývání povrchu implantátů. Takto připravený film nanodiamantu již byl použit na pokrytí náhrady dolní čelisti, umělých srdečních chlopní či kloubních náhrad.[17] Bližší specifikací problematiky pokrývání implantátů nanodiamantem se zabývala studie "Diamond as a scaffold for bone growth". Došlo se zde k závěru, že nanodiamant je dokonce bioaktivní a podporuje rychlejší osseointegraci, než implantáty bez pokrytí a autoři navrhuji, že nanodiamant je vhodný pro in vivo implantace.[17]

### ***1.3 Příprava uhlíkových nanostruktur pomocí depozice z plynné fáze***

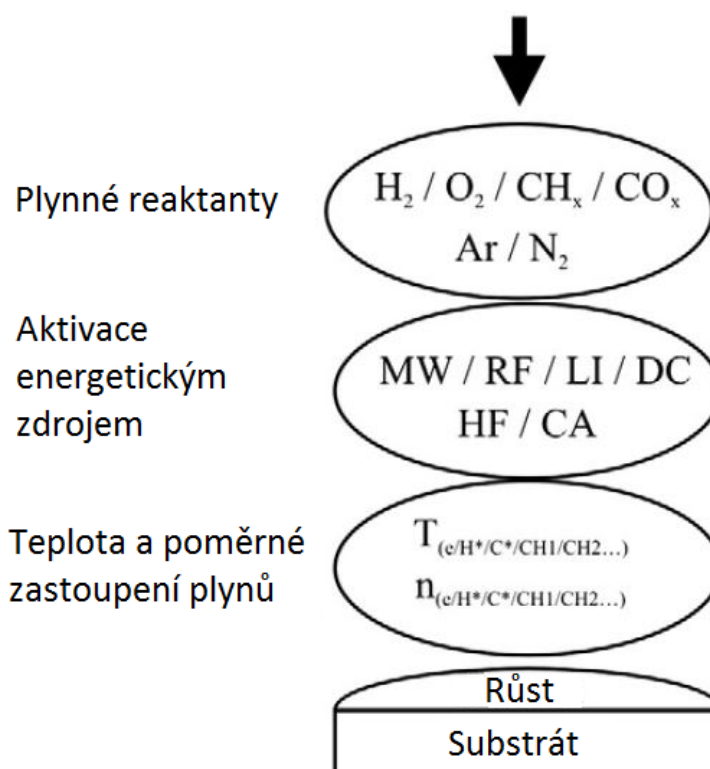
Metoda známá jako CVD (Chemical Vapour Deposition) nebo česky depozice z plynné fáze, je metodou s širokým spektrem uplatnění. Metoda CVD je často používána v polovodičovém průmyslu, stejně jako ve výzkumu pro přípravu uhlíkových nanostruktur (grafen, uhlíkové nanotrubičky, diamant). Proto se tuto metodu a její vývoj pokusím přiblížit v oblasti přípravy diamantu a jeho tenkých vrstev, kde je její uplatnění nejběžnější.

Už jsem zmínil, že první umělé diamanty se podařilo vyrobit za vysokého tlaku a teploty, tedy za podmínek, ve kterých vzniká diamant přírodní. Proces této přípravy je však příliš nákladný a neumožňuje vyrobit diamant ve formě, ve které lze z diamantu vytěžit nejvíce (tenké vrstvy). Vznikla tak myšlenka přípravy diamantu způsobem postupného přidávání atomů uhlíku do výchozí matrice. Pokud by se toho povedlo docílit z plynné fáze (tzn. za nízkého tlaku), vedlo by to k jistým výhodám z hlediska ceny na energiích a vybavení. Tyto myšlenky vedly k experimentům uskutečněným v 60. letech dvacátého století, kde se za sníženého tlaku pomocí tepelné dekompozice plynů s obsahem uhlíku, podařilo nechat narůst umělý diamant na povrchu přírodních diamantů zahřátých na teplotu 900 °C.[12]



V počátcích těchto experimentů byla rychlost růstu diamantu bohužel nízká a míra znečištění grafitovou fází naopak vysoká. V následujících letech přišlo několik průlomů, které definují základní specifikace růstu nanodiamantů depozicí z plynné fáze, které jsou používány dodnes. Především jde o objev, že přítomnost vodíku během depozice vede k leptání uhlíkových  $sp^2$  vazeb, čímž se zamezuje tvorbě grafitu. Dalším důležitým zjištěním bylo, že diamant lze nechat narůst i na nediamantovém substrátu. Společně s těmito objevy a experimenty zkoumajícími různé energetické zdroje potřebné pro spuštění chemických procesů odpovědných za růst diamantu, vznikla celá řada CVD technik pro růst diamantu.

Na obrázku 1 je vyobrazen diagram vyjadřující základní volitelné parametry ovlivňující proces růstu diamantu technikou CVD. První úroveň ukazuje příklady plynů, které lze pro růst diamantu použít. Ve druhé úrovni jsou uvedeny možné zdroje energie spouštějící chemické procesy růstu, následované samotnými parametry depozice jako teplota a poměrné zastoupení zvolených plynů.



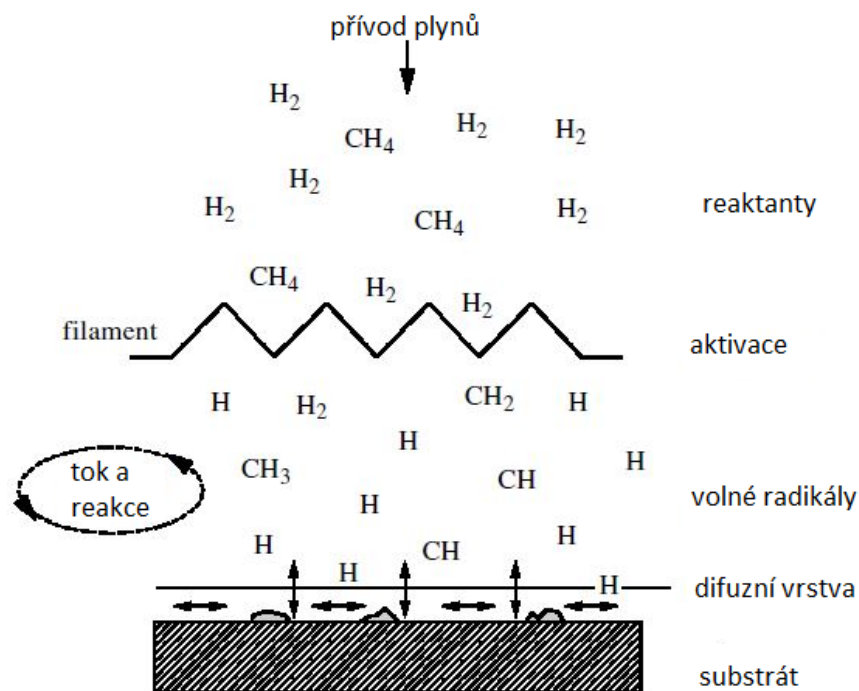
**Obrázek 1: Diagram parametrů odpovídajících za růst diamantu při CVD [18]**

Ačkoliv existuje celá řada CVD technik pro růst diamantu, jejich hlavní principy jsou stejné a liší se pouze ve více či méně významných detailech. Všechny CVD techniky

na přípravu tenkých vrstev diamantu vyžadují nějakou formu energetického zdroje pro "aktivaci" plynů v depoziční komoře. Dalším společným rysem je, že plynný prekurzor s obsahem uhlíku (zpravidla  $\text{CH}_4$ ), je nutné v depoziční komoře naředit vodíkem ( $\text{H}_2$ ), typicky v objemovém poměru 1 %  $\text{CH}_4$  ku 99 %  $\text{H}_2$ . [19]

### 1.3.1 Proces růstu diamantu

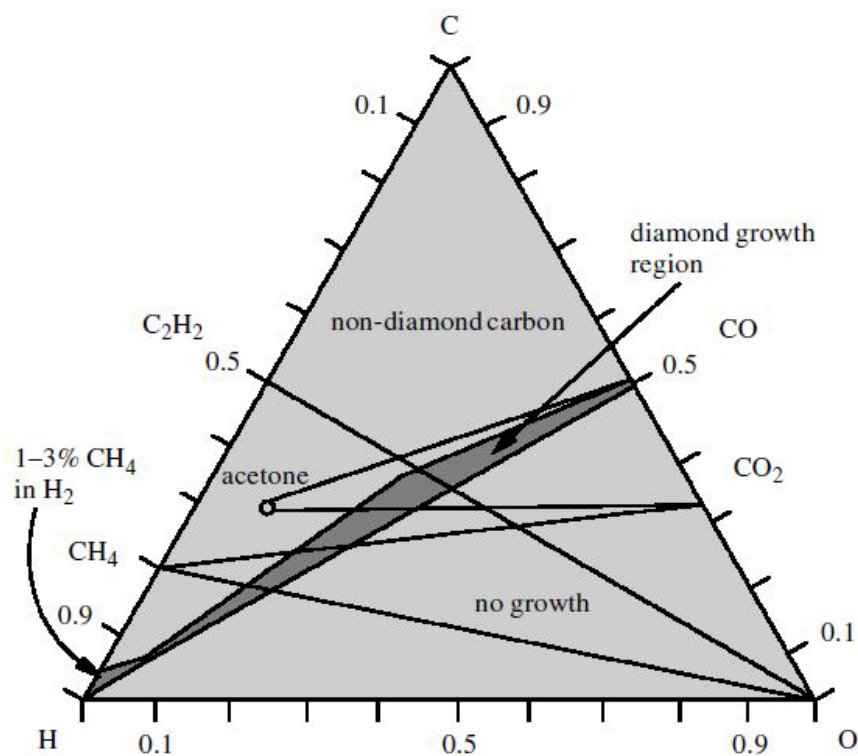
V této kapitole budeme popisovat základní chemické procesy skrývající se za depozicí z plynné fáze na povrch pevné látky. Obrázek 2 naznačuje schéma chemických a fyzikálních procesů vyskytujících se při depozici diamantu. Už jsme zmínili, že směs plynů přítomnou v depoziční komoře, je třeba odpovídajícím způsobem nejprve "aktivovat" než začne difundovat směrem k povrchu substrátu. Jak naznačuje obrázek 1, aktivaci lze v závislosti na zvolené metodě CVD vytvořit mikrovlnami (MW), radiofrekvenčním zdrojem (RF), laserem (LI), stejnosměrným proudem (DC), žhavicím vláknem (HF) či chemickou aktivací (CA).



Obrázek 2: Schéma procesů vyskytujících se při depozici diamantu (aktivace pomocí HF – žhaveného vlákna) [12]

Onou aktivací se má na mysli excitace molekul plynů, která má za následek jejich rozštěpení na reaktivní radikály a atomy, vytvoření iontů a elektronů, a zahřátí plynu na vysokou teplotu. Než tyto volné radikály začnou interagovat s povrchem substrátu a podporovat tak růst diamantu, nadále se míchají a podstupují řadu chemických reakcí.

Důležitý krok k většímu pochopení procesu růstu diamantu, udělal v roce 1991 Bachmann ve studii "Towards a General Concept of Diamond Chemical Vapor Deposition". V této studii byl definován tzv. "Bachmannův trojúhelníkový diagram", viz. obrázek 3. Z něho vyplývalo, že nezávisle na použité metodě CVD nebo směsi plynů, může diamant růst pouze v úzkém pásu definujícím poměrné zastoupení C-H-O v plynné fázi.

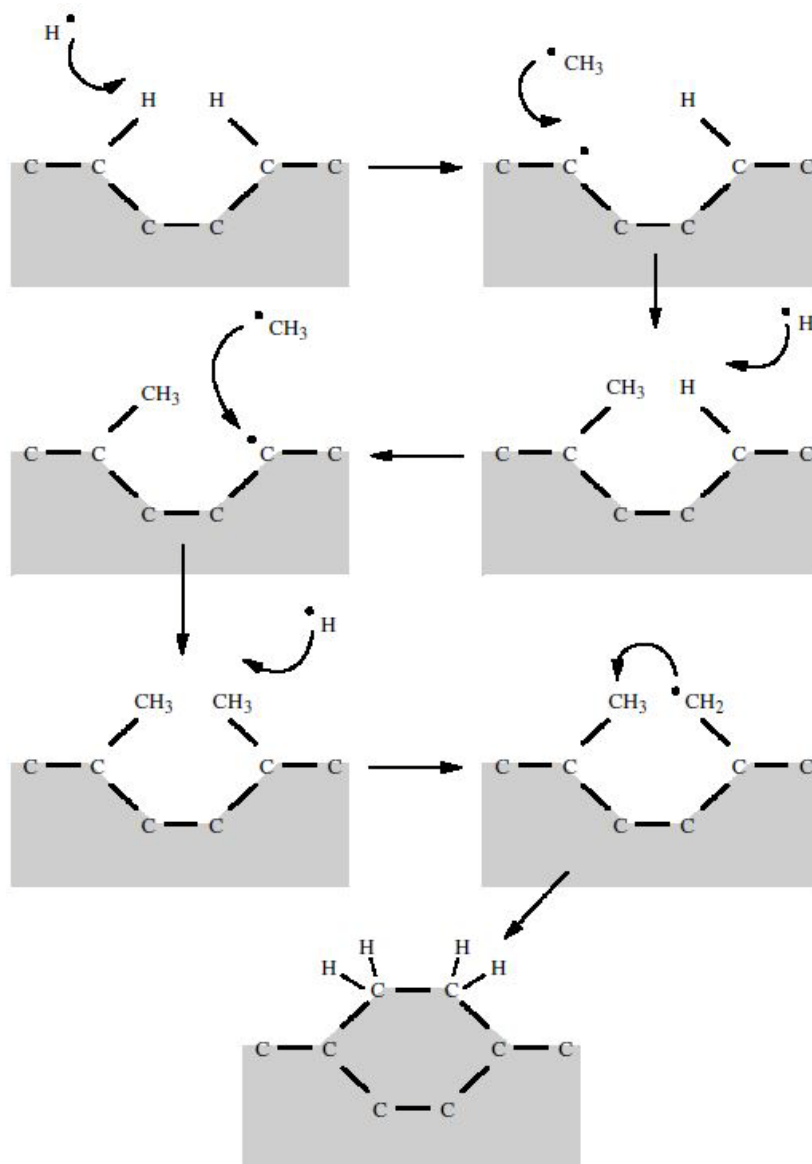


Obrázek 3: Bachmannův trojúhelníkový diagram [12]

Bachmann tedy přišel na to, že diamant poroste pouze v případech, když směs plynů bude v okolí stejného poměrného zastoupení atomů uhlíku a kyslíku, nebo ve směsích plynu s 1-3% zastoupením metanu ve vodíku (levý dolní roh diagramu).

V současné době je nejběžnější používanou směsí plynů  $\text{CH}_4$  a  $\text{H}_2$ . Předpokládá se, že volné atomy vodíku jsou v chemických procesech růstu diamantu nejdůležitějším prvkem, který řídí celou reakci. Jeho vysoká koncentrace ve směsi je tak zásadní pro získání kvalitní

diamantové vrstvy.[12] Důležitost vodíku a jeho úlohu nejlépe pochopíme bližším vysvětlením procesů předcházejících přidání atomů uhlíku do diamantové struktury substrátu. Jakým způsobem přibližně dochází k přidání atomů uhlíku je vidět na obrázku 4.



**Obrázek 4:** Schéma procesu růstu diamantu prostřednictvím vazby methylové skupiny [12]

Jak už bylo několikrát řečeno, diamant je vázaný  $sp^3$  vazbami, avšak na jeho povrchu se vyskytují volné kovalentní vazby, které je potřeba zaplnit, aby během depozice nedocházelo k rekonstrukci povrchu na grafit. Toto zajistí atomy vodíku a udrží tak mřížku diamantu stabilní. Z obrázku 4 můžeme pozorovat, že další atom vodíku může reagovat s atomem vodíku na povrchu za vzniku  $H_2$ , čímž uvolní kovalentní vazbu, která se s jistotou

pravděpodobností obsadí uhlovodíkem  $\text{CH}_3$ . Přidá se tak do mřížky atom uhlíku. Stejný proces nahrazování vodíku methylem časem nastane i na kovalentní vazbě vedlejšího uhlíku. Další reakce volného atomu vodíku s methylovou skupinou vytvoří reaktivní radikál  $\text{CH}_2$ , který se naváže na sousední methylovou skupinu, čímž konečně dojde k uzavření dvou atomů uhlíku do mřížky diamantu.

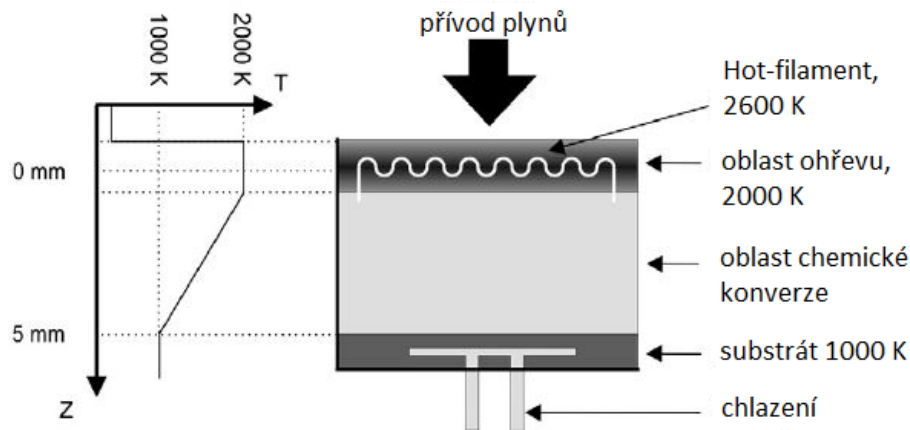
Vodík tedy v průběhu depozice zamezuje grafitizaci povrchu, zamezuje tvorbě dlouhých uhlovodíků, které by se nakonec deponovali na povrch diamantu a inhibovali jeho růst a v neposlední řadě se také podílí na tvorbě methylových skupin, jejichž prostřednictvím je možný růst diamantu.[12]

Měli bychom zdůraznit, že proces růstu diamantu na obrázku 4 je velice zjednodušený. Přesné mechanismy jsou závislé na chemickém složení směsi plynů, zvolené metodě CVD či prostorové orientaci krystalu povrchu samotného diamantu.[12]

### **1.3.2 Metody produkce diamantu technikou depozice z plynné fáze**

CVD metod na přípravu diamantových vrstev je celá řada. Nejvíce se od sebe liší použitým druhem energetického zdroje pro aktivaci směsi plynů, takže podle toho tyto metody také rozlišujeme.

Hot filament CVD (HFCVD) je jednou z prvních metod použitých k růstu diamantu za nízkého tlaku. Využívá vakuové komory a vakuového systému vývěv. Do této komory je pak přiváděna směs plynů o průtoku, typicky kolem několika stovek kubických centimetrů za minutu. Aktivace plynu je prováděna kovovým žhavicím vláknem (wolfram, tantal), které je zahřáté na teplotu nad  $2000\text{ }^\circ\text{C}$ . Při této teplotě lze zajistit produkci atomárního vodíku a potřebných uhlovodíkových částic. Možné schéma HFCVD je znázorněno na obrázku 5.



Obrázek 5: Schéma metody HFCVD [18]

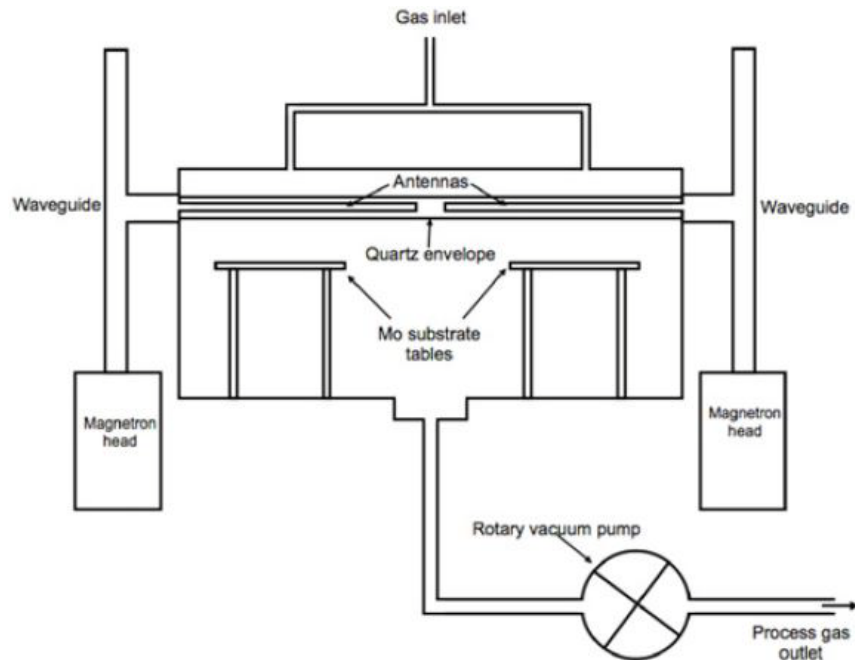
Metoda HFCVD je relativně levná a lze s ní dosáhnout přiměřeně kvalitních tenkých vrstev polykrystalického diamantu. Nevýhodou této metody je však nezanedbatelná reaktivnost vlákna s uhlíkem obsaženým ve směsi. To neodvratně vede např. ke změně rezistivity vlákna a tudíž ke krácení jeho životnosti. Zároveň je obtížné vyhnout se kontaminaci diamantové vrstvy atomy ze žhavicího vlákna. Z tohoto důvodu není metoda HFCVD vhodná pro použití v elektronických aplikacích.[12]

Plasma Enhanced CVD (PECVD) je metodou využívající plazmu k aktivaci jednotlivých komponent v pracovní směsi, která stejně jako v jiných metodách vede k syntéze diamantu. Vygenerovat plazmu (ionizovat směs plynů) lze elektrickým polem v různých podobách. Nejčastěji v podobě vysokofrekvenčního elektromagnetického záření o frekvenci do několika MHz (u metody RFCVD) či mikrovlnného elektromagnetického záření o frekvenci typicky 2,45 GHz (u metody MWCVD).[18] Stejný zdroj uvádí i možnost generování plazmatu s pomocí laseru.

Velkou výhodou oproti metodě HFCVD je jednoduše fakt, že zde není žádné žhavicí vlákno, které by nás omezovalo ve volbě plynů v pracovní směsi a zároveň je odstraněn problém možné kontaminace substrátu. Z těchto a dalších důvodů jsou metody CVD využívající plazmu velice rozšířené.

Celý vývoj a optimalizace techniky CVD je směřován k větším plochám depozice a snížení teploty substrátu během depozice. Současný stav těchto parametrů dosud významně omezuje využití této metody v elektrotechnickém průmyslu a zdravotnictví. V současné době

se však v tomto směru udělal krok dopředu sestavením unikátní mikrovlnné PECVD aparatury, umožňující růst diamantu při teplotě substrátu 450 °C na ploše 300 mm x 500 mm.[20] V tomto systému je homogenita mikrovlnného plazmatu na velké ploše dosažena pomocí systému několika rovnoběžných mikrovlnných antén. Schéma této aparatury je možné vidět na obrázku 6.



**Obrázek 6: Schéma MWCVD aparatury [21]**

Aby byl diamant materiálem široce využívaným v průmyslu, je třeba vedle optimalizace parametrů během depozice, také snižovat ekonomické náklady této technologie.

## 2 Anorganické nanočástice

Nároky současných a budoucích technologií vyžadují materiály se stále lepšími vlastnostmi. Obor nanotechnologie se již řadu let snaží těmto nárokům a vědeckým ambicím vyhovět. Je tak vyvíjeno velké úsilí na objevování nových technik na přípravu různých nanomateriálů. Konkrétně nanočástice a jejich kompozity jsou jedním z nástrojů k vytvoření technologií a zařízení nové generace. Opět platí, že mluvíme-li o nanočásticích, máme na mysli částice o velikosti do 100 nm a s odlišnými vlastnostmi, než jaké mají v makro rozměrech. V tomto smyslu lze říci, že nanotechnologie už byla využívána ve 4. století v říši Římské. Z tohoto období například pocházejí známé Lykurgovy poháry, obrázek 7.



Obrázek 7: Lykurgovy poháry

Na poháru je zajímavé, že pokud jej pozorujeme v odraženém světle (např. během dne), je zelený. Umístíme-li však zdroj světla dovnitř poháru, je červený. Chemická analýza skla ze kterého jsou poháry vyrobeny ukázala, že jinak obyčejné sklo obsahuje také malé množství zlata a stříbra ve formě nanokrystalů o rozměru kolem 70 nm.

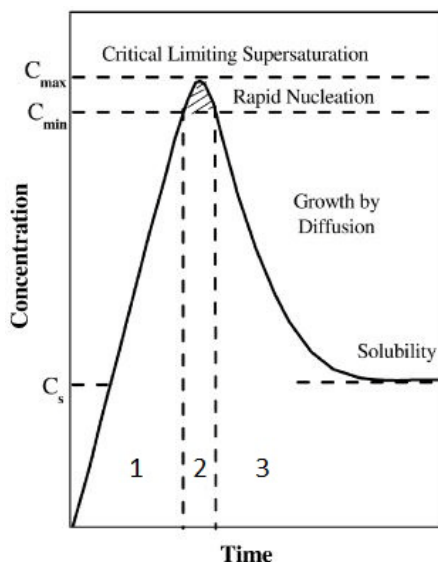
Co tedy způsobuje tak výrazné změny v chování a vlastnostech částic, pokud je zmenšíme do nanometrového měřítka. Zásadním krokem ke změně fyzikálních a chemických vlastností částice, je její dostatečné zmenšení na takovou úroveň, aby její chování neodpovídalo zákonitostem klasické fyziky, nýbrž zákonitostem kvantové mechaniky. Na takto zmenšenou částici pak lze nahlížet podobně jako na atom, tedy jako na objekt s diskrétními elektronovými stavy, definovanými vlnovou funkcí. V takových objektech se pak zvyšuje vliv povrchových atomů na chování celé částice, čímž mění její vlastnosti a způsoby



jakými interaguje s okolím. Proto jsou optické, tepelné, elektrické a další vlastnosti nanočástic závislé na jejich velikosti a tvaru.[22]

Technik na přípravu anorganických nanočástic je celá řada. Nicméně téměř všechny lze zahrnout do dvou skupin. A sice do metod fyzikálních a metod chemické syntézy. Fyzikální metody pro přípravu nanomateriálů jsou také známé jako metody "shora dolů". Tento přístup obecně zahrnuje rozklad větších kusů materiálu na nanočástice. Docílit toho lze například odpařováním kovů či vysoko-energetickým mletím. Největším problémem těchto metod je rozmanitost ve velikosti a tvarech získaných částic, čímž je obtížné připravit částice o požadovaných rozměrech. Produkty z těchto metod je také obtížné reprodukovat.[23]

Chemické metody známé také jako "zdola nahoru", jsou stále více využívány než metody fyzikální. Principiální rozdíl v tomto přístupu spočívá v manipulaci se samotnými atomy a molekulami, za účelem vytvoření větších nanostruktur. Metody typu zdola nahoru, umožňují lépe kontrolovat distribuci velikosti nanočástic. K získání základní souhrnné představy o procesech skrývajících se za chemickými metodami přípravy nanočástic, jsou zásadní pojmy nukleace a růst krystalů a LaMer diagram. Tento tzv. LaMer diagram (obrázek 8), znázorňuje podmínky pro nukleaci na průběhu koncentrace v roztoku v závislosti na čase.



Obrázek 8: LaMer diagram znázorňující podmínky pro nukleaci [24]

Vznik krystalizačních jader (nukleí) je podmíněn setkáním více částic rozpuštěné látky (ionty nebo molekuly), ale spojení těchto částic je brzděno snahou systému o vyrovnání koncentrace v celém objemu. Vznik stabilního zárodku je podmíněn snížením volné energie, která je funkcí objemu a povrchu zárodku. V roztocích nenasycených nebo nasycených znamená vznik zárodků značné zvýšení volné energie, takže jakékoliv seskupení částic rozpuštěné látky se ihned rozpadá.[25] Z toho důvodu nemohou samovolně vznikat termodynamicky stabilní zárodky nanočástic, dokud rozpuštěné látky roztok nepřesytí. Přesycení roztoku je znázorněno na obrázku 8 v rozmezí koncentrací  $C_{\min}$  -  $C_{\max}$ . V tomto rozmezí koncentrací probíhá rychlá nukleace velkého množství krystalizačních jader. Tento proces je doprovázen zmenšováním koncentrace rozpuštěných látek, čímž je proces nukleace brzděn. Jakmile se krátký proces nukleace zastaví, krystalizační jádra začnou růst vlivem difuze rozpuštěných látek.[23]

Kinetika nukleace a růstu nanočástic je ve skutečnosti mnohem komplikovanější a je ovlivňována nejen použitou metodou přípravy, ale i samotnými částicemi podstupující chemickou syntézu. Existuje však obecně přijatý předpoklad potřebný pro úspěšnou syntézu různých monodisperzních koloidních roztoků. Jde o to zabezpečit, aby fáze nukleace a proces růstu byly vzájemně odděleny.[24]

Už jsme zmínili, že vlastnosti nanočástic jsou závislé na tvaru a velikosti, z toho důvodu je homogenita připravených nanočástic velmi důležitá. Kupříkladu u nanočástic pro biomedicínské aplikace je monodisperzita jednou z hlavních podmínek.[23] V této diplomové práci se využívali magnetické nanočástice, budou tudíž detailněji popsány níže, zejména v oblasti biomedicíny.

## **2.1 Magnetické nanočástice**

### **2.1.1 Základy magnetismu**

Vlastnosti materiálu ať už na makroskopické nebo mikroskopické úrovni jsou atomového původu. Závisí tedy na struktuře a vzájemných interakcích mezi atomy a molekulami materiálu. Konkrétně magnetické vlastnosti materiálu jsou určeny především elektrony atomů. Jejich orbitální pohyb, spin a vnější magnetické pole ovlivňující pohyb

elektronů kolem jádra definují magnetický moment  $\mu$  každého atomu. Projev magnetismu, čili magnetizace  $M$ , je potom dán součtem magnetických momentů všech atomů ku objemu látky  $V$ :

$$\vec{M} = \frac{\sum_{i=1}^n \vec{\mu}_i}{V}. \quad (1)$$

S magnetizací souvisí další makroskopická veličina, kterou je magnetická susceptibilita  $\chi$ . Je definována poměrem magnetizace a intenzitou vnějšího magnetického pole  $H$ , které tuto magnetizaci indukuje:

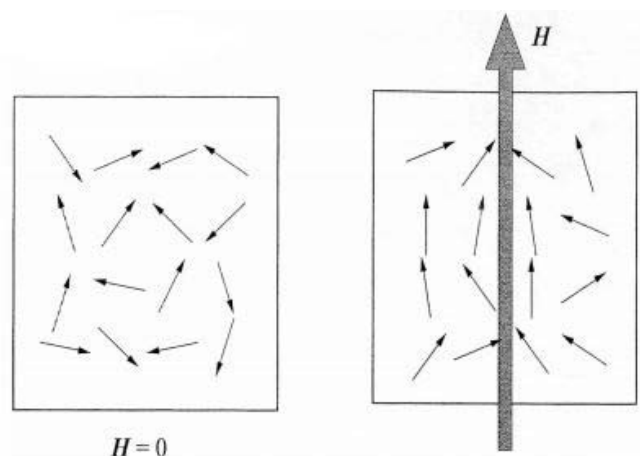
$$\chi = \frac{M}{H}. \quad (2)$$

Magnetická susceptibilita je tedy bezrozměrná veličina, udávající míru magnetizace materiálu jako reakci na vnější magnetické pole. Na základě hodnot magnetické susceptibility lze rozdělit magnetické materiály do tří hlavních skupin na látky diamagnetické, paramagnetické a feromagnetické. Látky diamagnetické jsou charakteristické tím, že indukovaný magnetický moment má opačnou orientaci než vnější magnetické pole a nedochází u nich ke spontánní magnetizaci. Paramagnetické látky jsou, stejně jako diamagnetické, magneticky neuspořádané, tzn. že dílčí magnetické momenty nevytváří domény se shodnou orientací a nedochází tak ke spontánní magnetizaci (dílčí magnetické momenty společně neinteragují). Pro paramagnetické látky je charakteristické, že jejich magnetická susceptibilita je kladná, ale mění se s teplotou  $T$  dle Curieho zákona:

$$\chi_p = \frac{C}{T}, \quad (3)$$

kde  $C$  je Curieho konstanta. Důsledkem této závislosti je snížení indukované magnetizace. To je způsobeno náhodnými tepelnými fluktuacemi, které podporují neuspořádanost směrů magnetických momentů uvnitř paramagnetické látky. Na obrázku 9

je pak názorně vidět, že vnější magnetické pole způsobí pouze částečné uspořádání dílčích momentů uvnitř paramagnetické látky.



Obrázek 9: Vliv teplotních fluktuací na indukovanou magnetizaci uvnitř paramagnetické látky [26]

Feromagnetické látky už můžeme označit jako materiály magneticky uspořádané, ve kterých lze pozorovat spontánní magnetizaci i bez vnějšího magnetického pole. To je způsobeno interakcemi mezi atomy s paralelními orientacemi magnetických momentů, které vytvářejí tzv. domény (tj. skupiny magnetických momentů se shodnou orientací). Při teplotě 0 K, je míra uspořádání magnetických momentů nejvyšší.[27] V takovém případě lze dosáhnout nejsilnější možné indukované magnetizace pro daný feromagnetický materiál. Z předchozího je patrné, že i feromagnetické látky jsou ovlivňovány teplotou. Zvyšováním teploty se vlivem tepelných fluktuací magnetizace snižuje, dokud neklesne až na nulu a feromagnetický materiál se stane paramagnetickým. Tento jev nastane při vysoké teplotě známé jako Curieho teplota, která je charakteristická pro každý feromagnetický materiál.

### 2.1.2 Projevy magnetismu nanočástic

Projevy magnetismu, které lze pozorovat pouze u nanočástic a zároveň důvod proč jsou magnetické nanočástice tak intenzivně studovaným materiálem, je superparamagnetismus.

Dříve než-li přejdeme k projevům superparamagnetismu, je vhodné si definovat jednodoménové nanočástice. Velké feromagnetické částice jsou rozděleny na oblasti

(domény), ve kterých jsou totožně orientované magnetické momenty. Nicméně vzájemně mezi sebou mají jednotlivé domény v krystalu orientaci odlišnou. Budeme-li takovou částici zmenšovat, narazíme na tzv. kritickou úroveň velikosti, pod kterou již vytváření domén není energeticky výhodné. Tato velikost je závislá na materiálu, ale typicky se pohybuje kolem 10-20 nm.[28] Jednodoménová nanočástice se tedy skládá z atomů se shodně orientovanými magnetickými momenty.

Výsledná orientace jednodoménové nanočástice je dána její magnetickou anisotropií, která zároveň definuje energetickou bariéru. Tato bariéra částici neumožňuje změnit orientaci magnetizace. Pokud je však nanočástice natolik malá, že energie teplotních fluktuací převyší energii magnetické anisotropie, dochází ke spontánním změnám orientace vlivem tepla. Tento jev se nazývá superparamagnetismus. Díky této vlastnosti je každá částice zastoupena velmi silným magnetickým momentem, který lze snadno ovlivnit již slabým vnějším magnetickým polem (vysoká hodnota magnetické susceptibility). Nanočástice s projevy superparamagnetismu také vykazují zanedbatelnou hysterezi, koercivitu a nižší náchylnost na shlukování už za pokojové teploty.[28]

Časový interval s jakým se mění orientace magnetizace nanočástice vlivem teploty je definována relaxačním časem  $\tau$ :

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{K_{eff} V}{k_B T}\right), \quad (4)$$

kde  $\tau_0$  je materiálová konstanta (typicky v rozmezí od  $10^{-9}$  s do  $10^{-11}$  s pro superparamagnetické systémy)[27],  $K_{eff}$  je konstanta efektivní anisotropie,  $V$  je objem částice,  $k_B$  je Boltzmannova konstanta a  $T$  je teplota. Z výše uvedeného stavu vyplývá, že relaxační čas  $\tau$  je funkcí teploty.

### 2.1.3 Aplikace a syntéza magnetických nanočástic

Díky výše uvedeným vlastnostem naleznou magnetické nanočástice široké uplatnění v biomedicině či magnetických paměťových médiích. Byla již připravena řada magnetických

nanočástic o různém složení a fázích. Mezi příklady lze uvést oxidy železa jako  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , čisté kovy Fe a Co, spinely  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nebo slitiny jako  $\text{CoPt}_3$  a  $\text{FePt}$ . [28] Existuje i mnoho metod na přípravu magnetických nanočástic, které umožňují kontrolovat velikost i tvar částic a současně produkovat stabilní a monodisperzní preparát. Jako příklady často používaných metod můžeme uvést koprecipitaci (spolusrážení reaktantů), teplotní dekompozici či redukci, hydrotermální syntézu a laserovou pyrolýzu. [29]

Důležitým předpokladem k úspěšným aplikacím koloidních částic je ochrana a stabilita takových částic. Kovové nanočástice mají bohužel tendenci se shlukovat, což časem vede ke ztrátě jejich vlastností. Zejména nanočástice čistých kovů jako Fe, Co a Ni jsou zároveň velmi náchylné na oxidaci. Magnetické nanočástice je dále třeba chránit proti erozi v kyselém nebo zásaditém prostředí. Ochrana a chemická stabilizace nanočástic je tak důležitou součástí každé metody syntézy. Vytvořit vhodnou ochranu kolem magnetické nanočástice lze navázáním organických polymerů nebo anorganických složek (např. oxid křemičitý, uhlík, vzácné kovy jako zlato nebo stříbro) na jejím povrchu. [28] V biomedicínských aplikacích je použití magnetických nanočástic podmíněno jejich biokompatibilitou. Modifikace povrchu tak umožní použití i magnetických nanočástic z jinak toxických materiálů (např.  $\text{FePt}$ ).

Jedním z nejčastěji využívaných materiálů v oblasti biomedicínských aplikací jsou ferity  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Železo a jeho oxidy jsou v těle dobře metabolizovány, uskladňovány a transportovány bílkovinami jako feritin, transferin či hemosiderin. Tyto částice jsou tedy v biologickém prostředí výborně snášeny. [30] Díky tomu mají ferity široké lékařské uplatnění jak v in vitro, tak in vivo prostředí.

Příkladem uplatnění magnetických nanočástic v in vivo prostředí je cílený transport léčiv. Modifikací nanočástice lze na jejím povrchu vytvořit funkční skupiny, na které lze navázat potřebné léčivo. Takto upravené nanočástice se injekčně vpraví do krevního řečiště, odkud se s pomocí vnějšího magnetického pole navedou do požadovaného místa, kde se lék z částice, enzymaticky nebo změnou fyziologických podmínek, uvolní. Tohoto principu lze využít například k cílenému doručení cytostatik v nádorové léčbě. [31] Současná protinádorová chemoterapie je léčba necílená, proto cytostatika postihují i zdravé buňky a u pacientů se objevují nežádoucí účinky. Další uplatnění magnetických nanočástic v nádorové

terapii spočívá v hypertermii a termoablaci, tedy ničení nádorových tkání působením tepla. V této terapeutické metodě se využívá tepelná energie, kterou generují magnetické nanočástice pokud je vystavíme oscilujícímu magnetickému poli. Ukázalo se, že výkon rozptýlený magnetickými nanočásticemi ve střídavém magnetickém poli s frekvencí kolem 400 kHz a intenzitou  $10 \text{ kA m}^{-1}$ , odpovídá 10 až 100 W na gram nanočástic.[32] Tyto konkrétní parametry byly navrženy jako vhodné pro termoablaci karcinomu prsu. Jako poslední příklad aplikace magnetických nanočástic v in vivo prostředí můžeme zmínit kontrastní látku pro magnetickou rezonanci, s jejímž použitím se o 60 % zvýšil kontrast snímku jater, oproti klinicky používaným kontrastním látkám.[29]

V in vitro prostředí naleznou magnetické nanočástice uplatnění především v tzv. biomagnetické separaci. Základem je opět modifikace částice, na jejíž povrch lze navázat libovolné funkční skupiny reagující s konkrétním analytem v roztoku. Lze tak velmi efektivně izolovat např. specifické proteiny nebo DNA.[28]

#### **2.1.4 Kobalt ferit - $\text{CoFe}_2\text{O}_4$**

V této diplomové práci jsme pracovali s nanočásticemi kobalt feritu ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ). Důvod jejich použití oproti široce rozšířeným oxidům železa, jednoduše spočívá v lepších vlastnostech kobalt feritu. Tento materiál vykazuje dobrou chemickou stabilitu (v porovnání s  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), vysokou úroveň magnetizace, vysokou magnetickou anisotropii a zároveň nepředstavuje riziko pro biologické prostředí.[33] Nanočástice kobalt feritu jsou tak vhodnější pro aplikace, které vyžadují vyšší hodnotu magnetizace a koercivity.[34]

## 3 Nanokompozitní materiály

Už jsme zmínili, že díky svým výjimečným vlastnostem má diamant široké spektrum uplatnění. Využití diamantu lze ještě dále rozšířit v kompozitních materiálech. Kompozity můžeme definovat jako heterogenní systémy tvořené minimálně dvěma fázemi, obvykle rozdílného chemického složení, ale hlavně s rozdílnými fyzikálními a mechanickými vlastnostmi. Takový systém může nabýt nových vlastností, které nemá žádná z jeho substancí sama o sobě.

Mezi vlastnosti diamantu, které se snažíme přenést do kompozitních materiálů patří především inertnost, tvrdost (na Mohsově stupnici má hodnotu 10), tepelná vodivost ( $2000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) a biokompatibilita polykrystalického nanodiamantu.

### 3.1 Diamantové kompozity s vysokou tvrdostí

Krystaly diamantu jsou běžně používány k přesnému obrábění a broušení jiných materiálů. Používá se také jako indentor ve statické zkoušce tvrdosti materiálů, známé jako zkouška tvrdosti podle Vickerse. Nicméně samostatný krystal diamantu je zároveň relativně křehký (s lomovou houževnatostí  $K_{IC} = 3\text{-}5 \text{ MPa m}^{1/2}$ ), pokud je namáhán v paralelním směru s rovinami krystalu.[35] To přirozeně omezuje použití samostatných krystalů diamantu v náročném prostředí. Vznikla tak řada studií na přípravu kompozitů s polykrystalickým diamantem s cílem zlepšit lomovou houževnatost a zároveň zachovat tvrdost kompozitu. Jednou z možností je kompozit polykrystalického diamantu s příměsí niklu, kobaltu a nanočástic karbidu wolframu.[36]

Další možnost spočívá v přípravě kompozitu diamantu a částic karbidu titanu.[35] Tento kompozit vykazuje vyšší odolnost proti dekompozici za vysokých teplot, nežli kompozity s příměsí kobaltu a niklu. Vickersova tvrdost  $H_V$  tohoto kompozitu dosahuje hodnot až 45 GPa a hodnoty lomové houževnatosti  $K_{IC}$  dosahují hodnot až  $14 \text{ MPa m}^{1/2}$ .



### **3.2 Biokompatibilní diamantové kompozity**

Už jsme zmínili biokompatibilitu polykrystalického nanodiamantu a rozsáhlé možnosti jeho využití. Diamant vzbuzuje pozornost i jako nový elektrodový materiál. V podobě tenké diamantové vrstvy dopované např. borem, k zajištění dostatečné elektrické vodivosti.[37] Díky inertnosti diamantu mohou podobné elektrody operovat i v chemicky agresivních prostředích.

Byla také připravena elektroda z nanokompozitního materiálu na bázi polykrystalického diamantu a nanočástic titanu.[38] Z měření elektrických vlastností (Van der Pauwovou metodou) vyplynulo, že tento systém se chová jako polovodič s rezistivitou, za pokojové teploty, v rozmezí 5 a 10  $\Omega$  cm. Elektrody z tohoto kompozitu vykazují obdobné analytické výsledky v organických i anorganických sloučeninách ve srovnání s klasickými elektrodami na bázi uhlíku. Vzhledem ke biokompatibilitě se tento kompozit ukazuje jako vhodný materiál pro uplatnění v senzorech pro klinické, environmentální a potravinové rozborů.[38]

### **3.3 Diamantové kompozity s vysokou tepelnou vodivostí**

V neustále rozvíjejícím se elektrotechnickém průmyslu jsou kladeny stále vyšší nároky na výkon a s tím související komplikace s rozvodem ztrátového tepla. Běžně používaným materiálem tepelných výměníků je měď s tepelnou vodivostí 401  $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ . Ve výzkumu se tak vytváří velké úsilí na přípravu kompozitů na bázi diamantu, vhodných k použití v elektrotechnice a s vysokou tepelnou vodivostí.

Jedním z takových materiálů je kompozit diamantových částic s tenkou vrstvou wolframu na povrchu, které byly smíchány s částicemi hliníku a posléze společně slinovány za vysoké teploty a tlaku (650 °C, 67 MPa).[39] Tepelná vodivost takového materiálu dosahuje hodnot až 599  $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ . V jiné studii se podařilo připravit podobný kompozit diamantu s hliníkem, pouze povrch diamantových částic byl modifikován titanem. V tomto případě

se však nepodařilo dosáhnout tak vysoké hodnoty tepelné vodivosti (475  $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ ).[40] Jiný přístup lze také nalézt v kompozitu diamantu a karbidu křemíku (SiC). Ten se povedl připravit

např. reakcí křemíku v plynné fázi s částicemi diamantu.[41] Takto připravený kompozit vykazuje hodnoty tepelné vodivosti až  $562 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Disponuje také nízkou hustotou ( $3,32 \text{ g cm}^{-3}$ ), což je žádoucí u materiálů na rozvod a přenos tepla.[41]

## 4 Diagnostika nanokompozitních materiálů

Zkoumat vlastnosti materiálů v řádu několika nanometrů nebylo, s výjimkou elektronové mikroskopie, až do roku 1981 možné. V tomto roce byla vědci H. Rohrerem a G. Binnigem představena nová mikroskopická metoda, známá jako skenovací tunelová mikroskopie (Scanning Tunneling Microscopy, STM). Tato nová metoda znamenala počátek revoluce v oblasti mikroskopie a zároveň zavedení zcela nové skupiny mikroskopických technik označovaných jako mikroskopie skenující sondou (Scanning Probe Microscopy, SPM).[42] Dalšími metodami spadajícími do skupiny SPM jsou např., mikroskopie atomárních sil (Atomic Force Microscopy, AFM), skenovací elektrochemická mikroskopie (Scanning ElectroChemical Microscopy, SECM), skenovací tepelná mikroskopie (Scanning Thermal Microscopy, SThM) nebo mikroskopie magnetických sil (Magnetic Force Microscopy, MFM).[42] Díky těmto a mnoha dalším metodám SPM je možné charakterizovat fyzikální, ale i chemické vlastnosti povrchu zkoumaného materiálu ve velmi vysokém rozlišení. Všechny tyto metody jsou založeny na přímém měření specifické interakce sondy (typicky hrot) s povrchem vzorku.[43] V konečném důsledku je tedy rozlišení dané SPM aparatury závislé na rozměru použitého hrotu. Nevýhoda diagnostických metod SPM spočívá v omezení velikosti plochy měření povrchu vzorku. Kupříkladu při měření metodou AFM se maximální plocha měření pohybuje typicky v řádu desítek nebo stovek  $\mu\text{m}^2$ . [44] Dalšími metodami, které mají výsadní postavení pro stanovení morfologie povrchu nanostruktur jsou metody elektronové mikroskopie. V diagnostice chemického složení nanostruktur je pak hojně využívána Ramanova spektroskopie.

### 4.1 Fyzikální vlastnosti a morfologie povrchu

#### 4.1.1 AFM mikroskopie

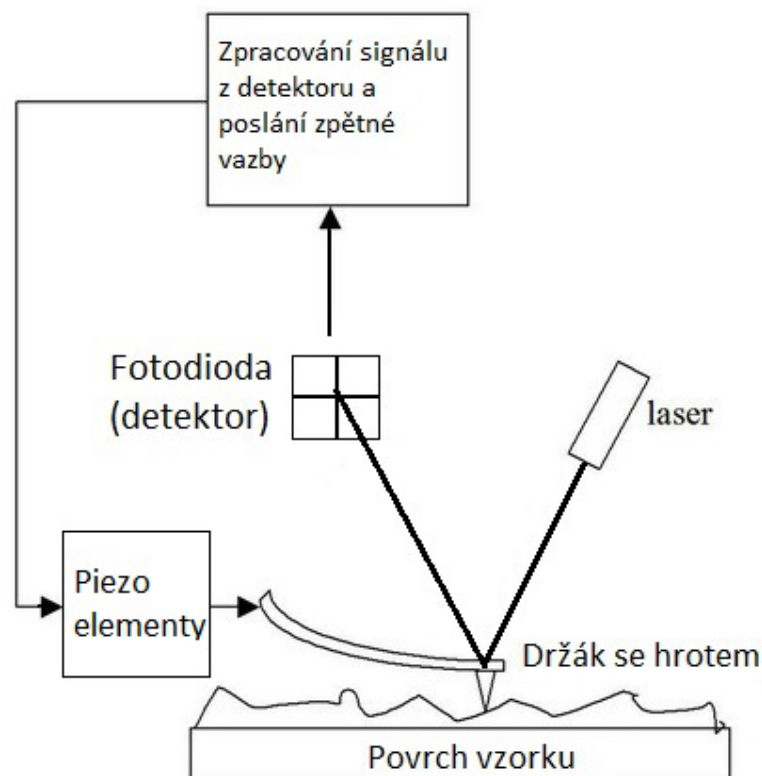
Jak už jsme naznačili v předchozím odstavci, AFM spadá do metodiky mikroskopie skenující sondou. Je založena na mapování atomárních sil na povrchu vzorku, čímž se získávají informace o morfologii povrchu. Přímou vychází ze skenovací tunelové mikroskopie, kdy byly během měření pozorovány systematické odchylky hrotu. Za zdroj sil působících na hrot byly posléze určeny elektromagnetické interakce mezi atomy hrotu a vzorku.[45]

Díky tomuto objevu bylo možné provádět měření morfologie povrchu s rozlišovací schopností několika nanometrů nejen na elektricky vodivých, ale i nevodivých vzorcích.

Základní princip mikroskopie atomárních sil je znázorněn na obrázku 10. Funkci AFM lze v zásadě definovat na třech základních principech:

- a) piezoelektrické elementy
- b) senzor ohybu nosníku
- c) zpětná vazba

Piezoelektrický element je v podstatě převodník elektrického napětí na mechanický pohyb a obráceně. Jedná se o piezoelektrický jev, což je schopnost některých látek generovat elektrické napětí při jejich deformaci a naopak schopnost měnit svou geometrii, pokud na dvě protější strany takového materiálu přiložíme napětí. V AFM může být takových piezoelementů několik v podobě malých válečků (typicky z piezokeramiky). Tyto piezokeramické válečky jsou pak společně propojeny a umožňují pohyb nosíku s hrotem po povrchu vzorku ve směru os x,y,z.



Obrázek 10: Schématický diagram AFM

Senzor ohybu nosníku k zaznamenání okamžité polohy hrotu, je v AFM tvořen systémem nosníku s hrotem a optické soustavy laseru a fotodiody. Laserový paprsek je směřován na vrchní část ramene nosníku, odkud se odráží do soustavy zrcátek, které ho směřují do 4-segmentové fotodiody. Je zásadní, aby před začátkem měření byla soustava zkalibrována tak, aby paprsek odražený z rovnovážné polohy ramene nosníku, dopadal do středu fotodiody. V ideálním případě to znamená, že energie dopadajícího laseru je ve všech segmentech fotodiody rovnocenná.

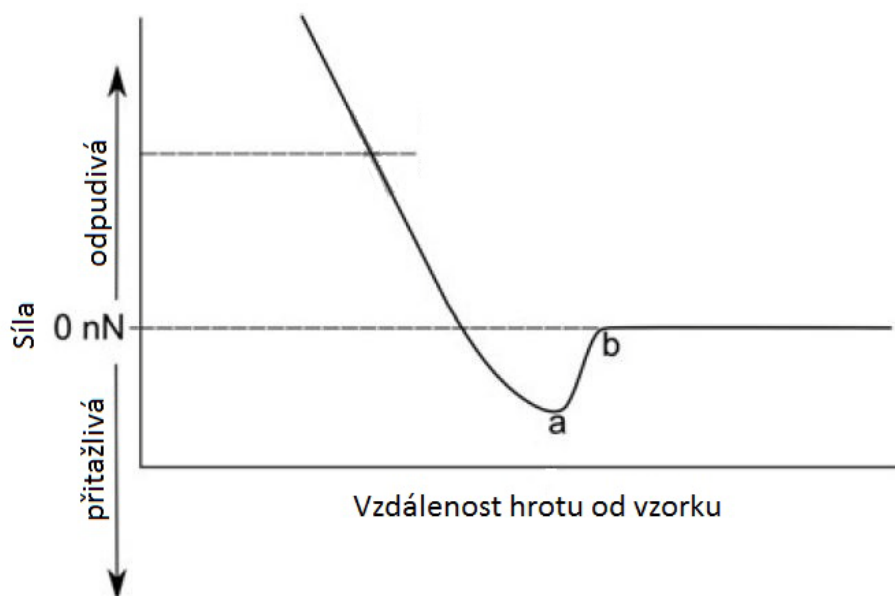
Systém zpětné vazby pak zajišťuje spolupráci těchto dvou mechanismů. Během procesu měření se hrot pohybuje v těsné blízkosti nad vzorkem, přičemž je poloha hrotu vychylována atomárními silami. Toto vychýlení způsobí změnu úhlu dopadu a odrazu laserového paprsku, což se projeví také v rozložení energie v jednotlivých segmentech fotodiody. Signál z fotodiody je zpracován zpětnou vazbou a veden do soustavy piezoelementů. Na základě informací ze zpětné vazby je na soustavu piezoelementů přivedeno takové elektrické napětí, které odpovídá posunu nosníku s hrotem do výchozí polohy. A právě monitorováním napětí dodávaného do piezoelementů, se mapuje struktura zkoumaného povrchu.[44]

Síly působící na hrot jsou různého původu, nejčastěji se však jedná o Van der Waalsovy a Pauliho síly.

Van der Waalsovy síly jsou nejvýznamnější ve větších vzdálenostech hrotu od vzorku (přibližně v intervalu od 1 nm do 10 nm).[46] Jedná se o soubor slabých přitažlivých interakcí mezi atomy na elektrostatickém základě. Podstatou těchto sil je interakce dvou elektrických dipólů, které vznikají při těsném přiblížení dvou atomů.

Pauliho síly se uplatňují pouze na malých vzdálenostech a jsou vždy odpudivé. Pauliho síla je kvantově mechanického původu a zabraňuje dvěma elektrostaticky se přitahujícím částicím zaujmout stejnou polohu.

Grafické znázornění působení atomárních sil na hrot v závislosti na vzdálenosti od vzorku je na obrázku 11.



Obrázek 11: Silově - vzdálenostní křivka [44]

Z obrázku 11 můžeme vycházet při definování různých metod měření. Metod měření je mnoho, v principu je však lze rozdělit do dvou skupin - kontaktní a oscilační mód.

V kontaktním módu je hrot v přímém kontaktu s povrchem měřeného vzorku a pohybuje se v oblasti odpudivých sil. Nespornou výhodou této metody je vysoké rozlišení. Vzhledem k tomu, že hrot je zde v neustálém kontaktu s povrchem vzorku, působí na hrot i laterální síly, čímž je více namáhán. Může tak častěji dojít k poškození hrotu nebo vzorku. Další komplikace v kontaktním módu nastávají při práci za standardních atmosférických podmínek, kdy se mezi hrotem a vzorkem vytvoří malá vrstva kapaliny. Vlivem kapaliny působí na hrot kapilární síla ( $>nN$ ) ve směru k povrchu vzorku, která může mít destruktivní vliv jak na hrot tak na vzorek.[44] Kde je však kontaktní mód téměř výhradně využíván, je ve vodném prostředí, kde se kapilární síly nevyskytují.

Při měření v oscilačním módu je nosník s hrotem nucen kmitat, typicky s pomocí dalšího piezoelementu, na jeho rezonanční frekvenci. Oscilační mód operuje v oblasti přitažlivých sil, jejichž působením se v závislosti na vzdálenosti od povrchu mění amplituda a frekvence oscilací. Různé formy oscilačních módů spočívají především v různých hodnotách amplitudy oscilací. Jednou z forem oscilačního měření je i tzv. pokleповý mód, kde je amplituda oscilací dostatečně vysoká na to, aby se hrot v krátkých intervalech dotkl povrchu

(pracuje tedy jak v oblasti přitažlivých sil, tak v oblasti odpuzivých sil). Smysl oscilačních metod spočívá především ve snížení sil jinak odpovědných za znehodnocení vzorku nebo zničení hrotu v kontaktním módu. Zároveň ale poskytují dostatečně vysoké rozlišení pro diagnostiku nanostruktur.

Vzhledem k fyzikálním odlišnostem v kontaktních a oscilačních módech měření, jsou na nosníky hrotů kladeny různé nároky. Nosníky určené pro měření v kontaktním módu jsou více pružné (s konstantou pružnosti  $< 1 \text{ N m}^{-1}$ ) a jsou vyráběny nejčastěji z křemíku nebo nitridu křemičitého. Na druhé straně od nosníků určených pro měření v oscilačních módech, které jsou vyráběny nejčastěji z křemíku, se vyžaduje vyšší tuhost (konstanta pružnosti  $> 10 \text{ N m}^{-1}$ ) a vysoké hodnoty rezonanční frekvence (kolem 200 kHz – 400 kHz).[44] Tvary a rozměry nosníků a hrotů se různí v závislosti na materiálu a výrobním procesu. Typické hodnoty rozměrů nosníku bývají v rozmezí 100  $\mu\text{m}$  – 200  $\mu\text{m}$  na délku, 10  $\mu\text{m}$  – 40  $\mu\text{m}$  na šířku a s tloušťkou do 2  $\mu\text{m}$ . [46] Rozměr hrotu ve špičce je typicky kolem 10 nm v poloměru.

Při měření morfologie povrchu zkoumaného materiálu se tak musí dobře zvážit, jaký mód měření a typ hrotu bude nejvhodnější. Kupříkladu pro měření tenkých vrstev polykrystalického nanodiamantu je, vzhledem k jeho tvrdosti, vhodnější oscilační mód s nižší amplitudou oscilací a pomalejší rychlostí skenování. K prodloužení životnosti hrotu je také možné hrot pokrýt tenkou vrstvou diamantu. Kromě standardních nosníků s hroty vyrobených z křemíku nebo nitridu křemičitého, lze dnes pořídit i nosníky s hroty celé vyrobené z polykrystalického nanodiamantu metodou CVD.[47]

#### 4.1.2 Skenovací elektronová mikroskopie

Teoretická mez rozlišovací schopnosti v klasické světelné mikroskopii je definována Abbeho vztahem:

$$d = \frac{0.61\lambda}{n \cdot \sin \alpha}, \quad (5)$$

kde  $\lambda$  je vlnová délka použitého světla,  $n$  je index lomu prostředí mezi pozorovaným objektem a čočkou objektivu a  $\alpha$  je polovina otvorového úhlu objektivu. Rovnici (5) je možné ještě zjednodušit, aniž bychom se dopustili větší chyby, dosazením jedničky za součin  $n \cdot \sin \alpha$  ve jmenovateli, který je konstantou dané optické soustavy známou jako numerická apertura. Z Abbeho vztahu pak vyplývá, že maximální rozlišovací schopnost světelného mikroskopu je dána přibližně polovinou vlnové délky použitého světla. Tudiž použitím světla z viditelného spektra a teoreticky dokonalé optické soustavy bez žádných optických vad, lze dosáhnout rozlišovací schopnosti maximálně okolo 300 nm.

K efektivnímu pozorování morfologie nanostruktur je třeba daleko větší rozlišovací schopnosti, které lze docílit např. použitím elektromagnetického záření s kratší vlnovou délkou. Tohoto předpokladu využívá elektronová mikroskopie, kde se místo viditelného světla používá proud urychlených elektronů. Elektrony jsou částice splňující korpuskulárně-vlnový dualismus a lze tedy vypočítat jejich vlnovou délku dle de Broglieho vztahu:

$$\lambda = \frac{h}{mv}, \quad (6)$$

kde  $h$  je Planckova konstanta,  $m$  hmotnost elektronu a  $v$  rychlost elektronu. Elektrony urychlené elektrickým napětím  $U$ , získají kinetickou energii dle vztahu:

$$eU = \frac{1}{2}mv^2, \quad (7)$$

kde  $e$  je náboj elektronu,  $U$  urychlovací napětí,  $m$  hmotnost elektronu a  $v$  rychlost elektronu. Vyjádřením rychlosti elektronu z rovnice (7) a jejím dosazením do de Broglieho vztahu (6), získáme vztah pro výpočet vlnové délky elektronu urychleného napětím  $U$ :

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meU}}. \quad (8)$$

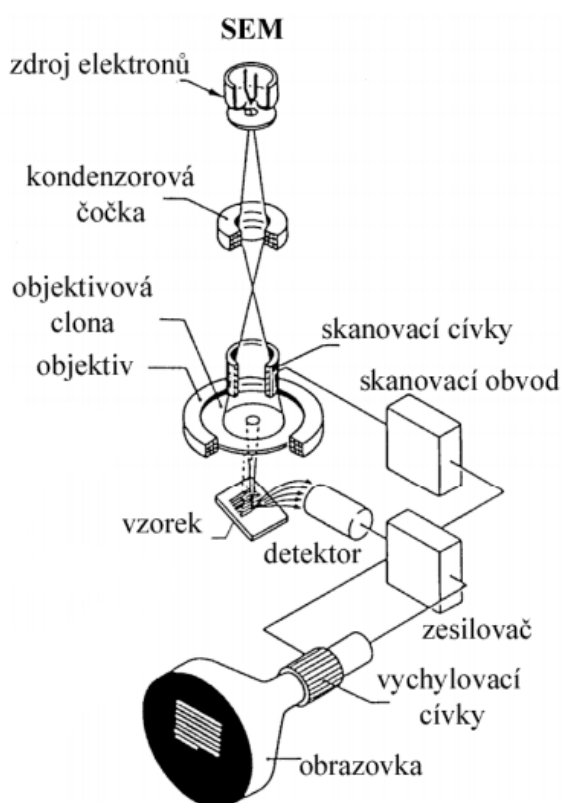
Po dosazení konstant  $h = 6.626 \cdot 10^{-34}$  J s,  $m = 9.1 \cdot 10^{-31}$  kg a  $e = 1.6 \cdot 10^{-19}$  C získáme:



$$\lambda = \frac{1.226}{\sqrt{U}} \cdot \quad (9)$$

Z výsledného vztahu (9) vyplývá, že vlnová délka elektronů je nepřímo závislá na urychlovacím napětí.

Skenovací elektronový mikroskop (SEM) je určený k pozorování povrchu zkoumaného vzorku. Ve smyslu interakce primárních urychlených elektronů se zkoumanou látkou, je konstrukce skenovacího elektronového mikroskopu (viz. obrázek 12) podobná té světelného mikroskopu v dopadajícím světle. To znamená, že primární elektrony dopadají na povrch vzorku a jejich interakcí s hmotou zkoumané látky vznikají signály potřebné pro vytvoření obrazu nebo ke zjištění prvkového složení vzorku.



**Obrázek 12: Schéma skenovacího elektronového mikroskopu [48]**

Zdrojem elektronů (elektronové dělo) byla v minulosti katoda z wolframu nebo hexaboridu lanthanu ( $\text{LaB}_6$ ). Takovou katodou procházel elektrický proud následkem čehož byla zahřívána a docházelo k termoemisi elektronů z jejího povrchu. Velkou nevýhodou

těchto termoemisních zdrojů byla jejich nízká životnost v řádech desítek až stovek hodin.[46] Další metodou emisí elektronů, která našla uplatnění v elektronové mikroskopii je tzv. autoemise. Proti autoemisní katodě z kovového studeného vlákna odleptaného do hrotu se umístí anoda s vysokým napětím, která je schopna vytrhávat elektrony z jejího povrchu. Na podobném principu funguje i Schottkyho katoda, která je společně s autoemisními katodami upřednostňována v měření SEM. Všechna elektronová děla pak vyžadují různé hodnoty vakua, aby svazek elektronů nebyl vychylován.

Součástí osvětlovací soustavy elektronového mikroskopu je soustava elektromagnetických čoček, jejichž úlohou je fokusovat co největší množství primárních elektronů do jednoho místa a zároveň upravovat požadovanou hodnotu rozlišení, která u SEM s urychlovacím napětím do 30 kV dosahuje až 0.5 nm.[48] K oskenování vybrané plochy povrchu vzorku pak slouží další soustava elektromagnetických čoček (viz. skenovací čočky obr. 12), které fokusovaný primární svazek před dopadem na povrch vychylují. Nedílnou součástí osvětlovací soustavy SEM jsou tzv. stigmátory, což je opět soustava cívek umístěných v objektivu s cílem korigovat vady elektromagnetických čoček.[46]

Nad vzorkem vzniká několik signálů, avšak signály nesoucí informace o topografii povrchu jsou hlavně sekundární elektrony a zpětně odražené elektrony.[48] K zobrazení povrchu vzorku se však používají především sekundární elektrony (jde o elektrony vyražené z látky primárním svazkem). Zpětně odražené elektrony mají mnohem větší energii a jejich signál se používá spíše ke zjištění prvkového složení vzorku (jde v podstatě o primární elektrony vychýlené protonovými jádry v látce).

K detekci sekundárních elektronů se nejčastěji používají detektory typu Everhart - Thornley, tvořené scintilátorem a fotonásobičem. Vzhledem k nižší energii sekundárních elektronů je od těchto detektorů vyžadována vysoká citlivost (signál se pohybuje v rozmezí 1 pA až 1 nA). [48]

Uplatnění SEM je zejména v biologii, lékařských vědách, mikroelektronice nebo metalografii. Některé vzorky je však nutné na měření SEM připravit. Kupříkladu biologické vzorky obsahující větší zastoupení vodu podléhají ve vakuu urychlenému vysušování a deformaci. Takové vzorky je tak třeba odpovídajícím způsobem nejen fixovat, ale také vysušit a pokovit.[46]

V případě měření nevodivých materiálů jako je např. vrstva polykrystalického nanodiamantu, dochází k nedostatečnému odvádění elektronů z povrchu, důsledkem čehož vznikají oblasti s velkým povrchovým nábojem a výrazně se snižuje kvalita obrazu. Tento rušivý jev se označuje jako nabíjení povrchu. Snižít projevy nabíjení povrchu nevodivých materiálů lze jeho pokovení nebo snížením urychlovacího napětí, ovšem za současného snížení rozlišovací schopnosti.

## 4.2 Chemické složení

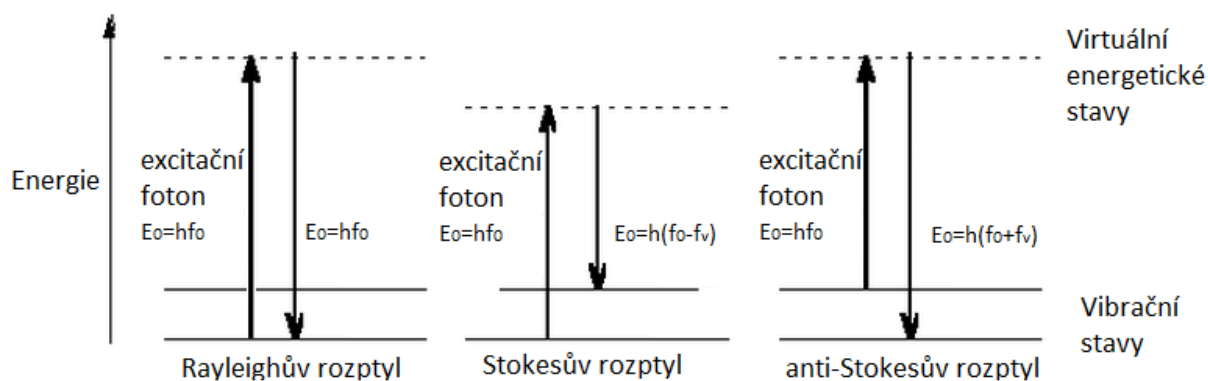
### 4.2.1 Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie je nedestruktivní metoda elektromagnetické spektroskopie, jejímž základem je neelastický rozptyl monochromatického záření ve struktuře zkoumané látky. Během této interakce dochází k výměně energie mezi fotony a molekulami takovým způsobem, že emitované (rozptýlené) fotony mají jinou vlnovou délku než fotony původního záření. Tyto rozdíly jsou v Ramanově spektroskopii způsobeny předáním energie vibračním a rotačním stavům molekul a jejich měřením jsme schopni identifikovat složení a molekulární strukturu látek.[49]

Představme si molekulu, kterou excitujeme fotonem o energii dané vztahem:

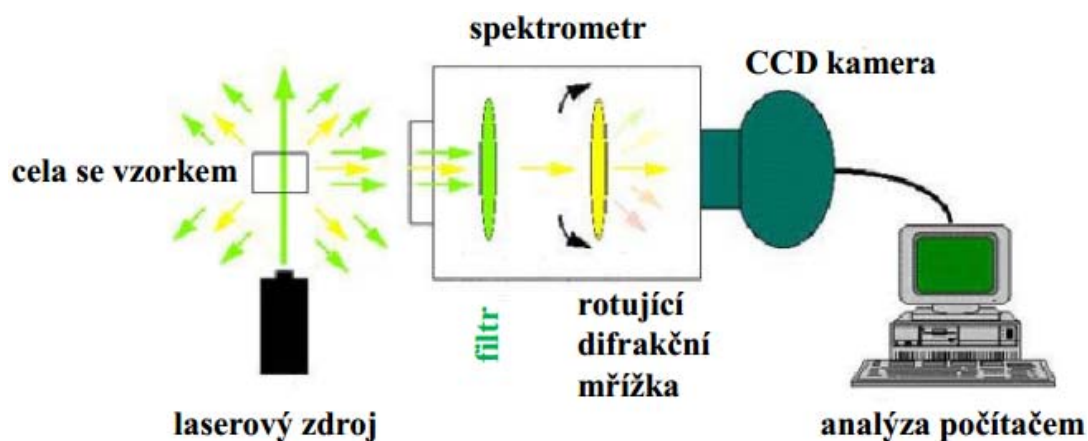
$$E_0 = hf_0, \quad (10)$$

kde  $h$  je Planckova konstanta a  $f_0$  frekvence excitačního fotonu. Při relaxaci molekuly do nižšího energetického stavu je emitován foton. Pokud má emitovaný foton nezměněnou frekvenci ( $f_0$ ), jde o tzv. Rayleighův rozptyl, který nenesé žádnou informaci o vibrační energii molekuly. Pokud má však emitovaný foton vyšší nebo nižší frekvenci, jde o tzv. Ramanův rozptyl a foton nese informaci o vibrační energii molekuly ( $f_v$ ). Nižší frekvence ( $f_0-f_v$ ) pak odpovídají Stokesovu rozptylu a vyšší frekvence ( $f_0+f_v$ ) odpovídají anti-Stokesovu rozptylu.[50] Na obrázku 13 je znázorněn Rayleighův a Ramanův rozptyl.



Obrázek 13: Rayleighův a Ramanův rozptyl [51]

Technika Ramanovy spektroskopie využívá laseru jako zdroje monochromatického záření v oblasti blízkého infračerveného (NIR), viditelného (VIS) a ultrafialového (UV) spektra ke změnám vibračních stavů molekul.[50] Základní uspořádání Ramanova spektrometru je uvedeno na obrázku 14.



Obrázek 14: Základní uspořádání Ramanova spektrometru [49]

Laserovým zdrojem je osvícen vzorek, kde dochází k rozptylu záření, které je vedeno do spektrometru. Ve spektrometru je nejprve potřeba odfiltrovat fotony Rayleighova rozptylu, jejichž intenzita je přibližně  $10^5$ - $10^{12}$  krát vyšší než intenzita Ramanových linií.[50] Monochromátor pak přivede fotony dle vlnové délky na detektor (typicky CCD kamera).

Ramanovu spektrometrii lze použít k analýze pevných látek, plynů i kapalin. Našla uplatnění například v přímých aplikacích klinické a medicínské praxe k rychlé identifikaci patogenních mikroorganismů.[49] Ramanova spektroskopie je také už standardním

nedestruktivním nástrojem pro charakterizaci krystalického, nanokrystalického a amorfního uhlíku.[52]

Typické Ramanovo spektrum polykrystalického nanodiamantu se skládá ze tří významných signálů. Typicky ostrý signál na ramanově posunu  $1332\text{ cm}^{-1}$  je charakteristický pro diamant ( $\text{sp}^3$  vazby), a následně signály neuspořádaného grafitu označovaných jako G band (grafitová fáze,  $1580\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ ) a D band (neuspořádaný nanokrystalický grafit, kolem  $1350\text{ cm}^{-1}$ ).[52] V případě charakterizace tenkých vrstev polykrystalického nanodiamantu se Ramanova spektroskopie také používá ke stanovení poměru grafitické a diamantové fáze.

## 5 Cíle práce

Cílem práce je příprava nového funkčního nanokompozitu, který kombinuje výše popsané unikátní vlastnosti nanokrystalického diamantu a magnetických nanočástic. Hlavním úkolem je optimalizace parametrů přípravy sandwichových struktur nanokrystalického diamantu a anorganických nanočástic pomocí metody depozice z plynné fáze. Dalším úkolem této práce je provést charakterizaci fyzikálních a chemických vlastností připraveného nanokompozitu pomocí mikroskopie atomárních sil, skenovací elektronové mikroskopie a Ramanovi spektroskopie.

Pro práci není důležité předložit veškeré dostupné charakterizace materiálu, nýbrž využít vybrané diagnostické metody k optimalizaci postupu přípravy sandwichové struktury, která bude v budoucnu nápomocná pro další výzkum.

## 6 Experimentální část

V procesu přípravy funkčních nanokompozitů jsme nejprve provedli optimalizaci parametrů depozice základní podkladové vrstvy NCD. Optimální depozice je taková, během které naroste celistvá vrstva NCD o dostatečné tloušťce, současně za co možná nejnižší teploty povrchu substrátu. Optimální parametry jsme vybrali na základě diagnostiky základních podkladových vrstev NCD. Následně jsme podle optimálních parametrů připravili nanokompozity a opět provedli diagnostiku.

Vysvětlené postupy, včetně konkrétních hodnot parametrů depozice a výsledků měření jsou uvedeny v následujících kapitolách.

Experimenty byly prováděny na Fyzikálním ústavu AV ČR.

### 6.1 Použitý materiál a chemikálie

Základní materiály a chemikálie, které jsme používali k přípravě funkčního nanokompozitu byly:

- elektrochemicky leštěné křemíkové substráty o velikosti  $1 \times 1 \text{ cm}^2$
- vodný roztok s nanočásticemi diamantu o střední velikosti 5 nm a s koncentrací  $0.2 \text{ g l}^{-1}$
- roztok hexanu ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ ) s magnetickými nanočásticemi kobaltferitu ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) o velikosti 6 nm a s koncentrací roztoku 10 mg železa na 1 ml roztoku
- hexan ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ )
- destilovaná voda ( $\text{H}_2\text{O}$ )
- aceton ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ )
- metan ( $\text{CH}_4$ )
- vodík ( $\text{H}_2$ )

- Argon (Ar)

## **6.2 Přístrojové vybavení**

- spin coater Laurell
- ultrazvuková lázeň
- pyrometr dual wavelength Williamson
- aparatura MW (microwave) PECVD SEKI Technotron AX5010
- AFM mikroskop NTEGRA Prima
- SEM mikroskop TESCAN MIRA3
- Ramanův spektrometr Renishaw

## **6.3 Postup depozice základních podkladových diamantových vrstev na aparatuře MW PECVD**

Jako základ pro růst diamantu jsme použili křemíkový substrát, který má dostatečně vysokou hodnotu teploty tání a koeficient teplotní roztažnosti podobný diamantu. Pro zajištění kvalitního a homogenního růstu diamantu bylo třeba křemíkový substrát odpovídajícím způsobem připravit.

Příprava substrátu spočívá v:

- odmaštění povrchu substrátu
- „seeding“ diamantových nanočástic na povrch čistého substrátu

Odstranění tuků, prachových částic a dalších nečistot jsme provedli v ultrazvukové lázni v kádince s acetonem. Po očištění substrátu je třeba na jeho povrch nanést homogenní vrstvu diamantových nanočástic, které poslouží jako nukleační zárodky pro růst souvislé



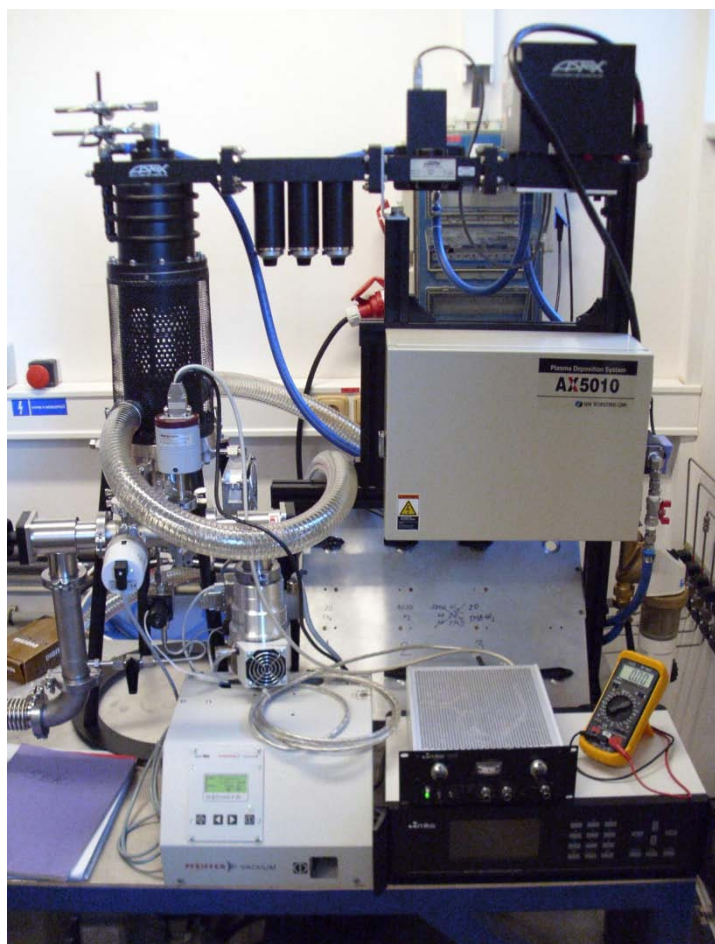
vrstvy diamantu. Tento proces se označuje jako tzv. „seeding“. Seeding jsme provedli s pomocí spin coateru Laurell, viz. obrázek 15.



**Obrázek 15: Spin coater Laurell**

Na obrázku 15 můžeme vidět označené místo pro vzorek, který je na podložce spin coateru fixován podtlakem. Fixovaný substrát se v dalším kroku zakápně roztokem diamantových nanočástic. Smysl spin coateru spočívá v roztočení fixovaného substrátu, čímž se odstředivou silou odstraní z povrchu substrátu přebytečný roztok a větší částice diamantu. Zajistí se tak homogenní pokrytí křemíkového substrátu diamantovými nanočásticemi. V posledním kroku před samotnou depozicí jsme hrotem pinzety odstranili malou část diamantových nanočástic, „nakreslením“ kříže na povrchu substrátu. V místech, kde jsme pinzetou odstranili diamantové nanočástice, nenaroste během depozice z plynné fáze žádný diamant, tudíž později bude možné změřit tloušťku vrstvy mikroskopem AFM.

Pro růst tenké vrstvy nanodiamantu jsme použili aparaturu MW PECVD, viz obrázek 16. K aktivaci plynné fáze byl tedy použit výboj plazmatu, generovaný mikrovlnným elektromagnetickým zářením.

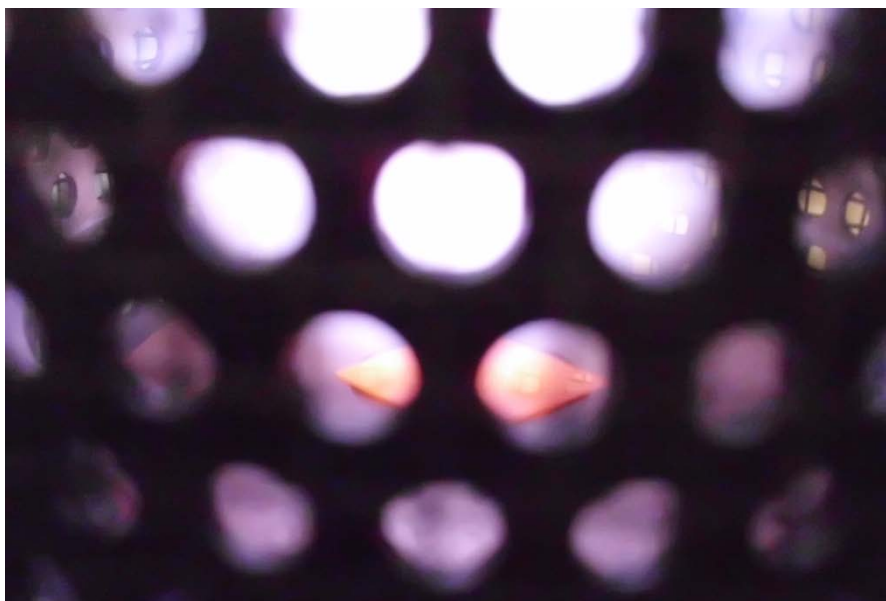


**Obrázek 16: Aparatura MW PECVD pro růst diamantových vrstev**

Po umístění křemíkového substrátu do depoziční (vakuové) komory, je třeba komoru nejprve odčerpat na tlak řádově  $10^{-3}$  mbar. K odčerpání komory byla použita dvoustupňová olejová vývěva. Opakovaným odčerpáváním a proplachováním komory argonem, je možné komoru vyčistit od zbytkové atmosféry vzduchu.

Po odčerpání komory je dalším krokem nastavení průtokoměrů pro plynou směs. Pro všechny depozice jsme používali směs vodíku s 1% zastoupením metanu o průtocích  $297 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  pro vodík a  $3 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  pro metan. Před otevřením přívodu plynů do komory, bylo třeba přepnout proporcionální ventil, který škrcením potrubí k vývěvě reguluje stálý tlak plyné směsi v komoře. Mikrovlnné záření generující plazmatický výboj je vlnovodem přivedeno do komory. Zažehnutí plazmatu nevyžaduje tak velký výkon magnetronu, pokud je v komoře nižší tlak. V našich experimentech jsme proto při vytváření plazmatického výboje nastavili tlak v komoře na 10 mbar a výkon magnetronu na 400 W. Po zažehnutí výboje jsme

pak zvyšovali tlak a výkon na požadované hodnoty depozice. Na obrázku 17 je vidět detailní snímek na substrát v komoře během depozice.



Obrázek 17: Pohled na křemíkový substrát a výboj plazmatu během depozice ve vakuové komoře

Rozsah depozičních parametrů, kde bylo hledáno optimum, pro vytvoření základní podkladové vrstvy nanodiamantu na křemíkovém substrátu, je uveden v tabulce 1. Konkrétní parametry a podmínky všech depozicí jsou uvedeny v tabulce 3 v kapitole Výsledky a diskuze.

Tabulka 1: Rozsah použitých depozičních parametrů pro přípravu základních podkladových vrstev nanodiamantu

Parametr	Hodnota
CH <sub>4</sub>	297 cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup>
H <sub>2</sub>	3 cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup>
Tlak v komoře	40-60 mbar
Mikrovlnný výkon	800-1200 W
Doba depozice	1 h

#### 6.4 Diagnostika mikroskopii AFM

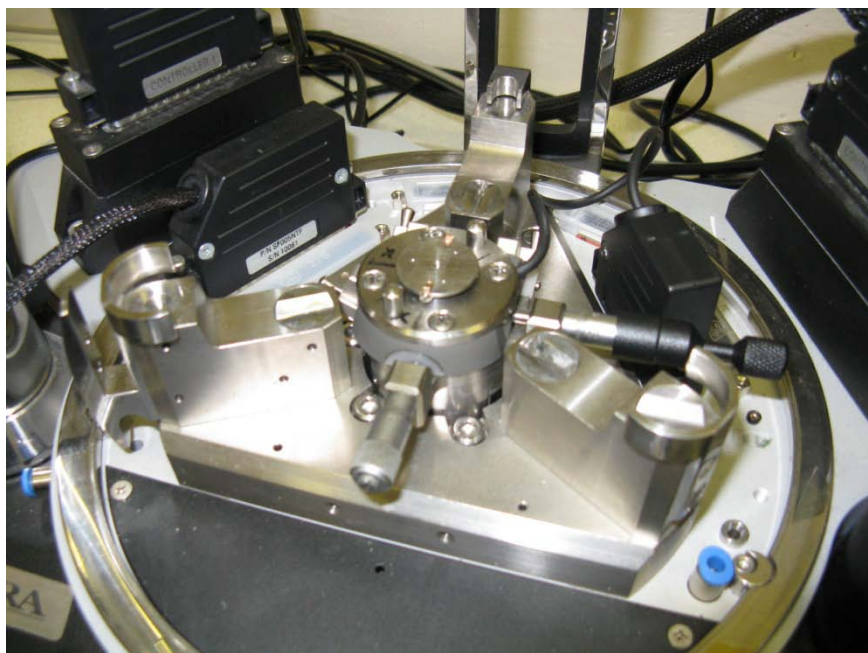
Nastavení mikroskopu AFM bylo u měření jak základních podkladových vrstev, tak u měření konečných sandwichových struktur kompozitů stejné. Všechna měření byla současně prováděna v suchém atmosférickém prostředí.

Měření morfologie povrchu a tloušťku připravených diamantových vrstev jsme prováděli na mikroskopu AFM NTMDT NTEGRA Prima (obr. 18). Jedná se o multifunkční mikroskop, jenž je kompatibilní s více jak 40 různými metodami mikroskopie se skenující sondou.



**Obrázek 18: AFM mikroskop NTMDT NTEGRA Prima**

Naše vzorky bylo nutné před měřením nejprve imobilizovat oboustranně lepící páskou na keramické destičce, rozměrově kompatibilní s fixačním místem na stolečku mikroskopu (obr. 19).



**Obrázek 19: Stoleček mikroskopu s místem pro fixaci vzorku**

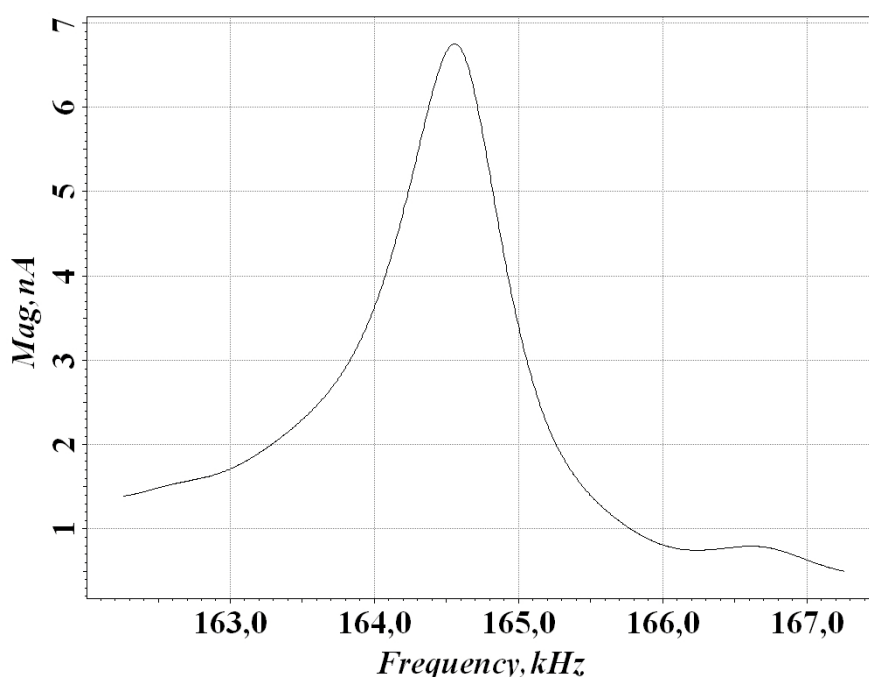
Dalším krokem před samotným měřením bylo vložení AFM sondy (hrotu a jeho nosníku) do držáku skenovací hlavy mikroskopu. Konstrukce skenovací hlavy (obr. 20) v sobě obsahuje šrouby pro upevnění držáku hrotu, centrování diody a laseru, samotný laser a diodu.



**Obrázek 20: Skenovací hlava mikroskopu**

Dalším krokem je nasazení skenovací hlavy na stoleček mikroskopu. V následujících krocích už práce souvisí se softwarovým vybavením mikroskopu, program Nova verze 1.0.26. Po nasazení skenovací hlavy na stoleček mikroskopu je třeba laser vycentrovat na nosník hrotu tak, aby bylo dosaženo maximální hodnoty odražené energie paprsku na diodu. Po nalezení maximální energie odraženého laseru ve fotodiodě, je dále nutné centrovat diodu tak, aby dopadající paprsek laseru směřoval do středu 4-segmentové fotodiody. V programovém prostředí to znamená nalézt takovou polohu fotodiody, ve které jsou parametry DFL a FL<sup>3</sup> ideálně nulové.

V obecném postupu přípravy AFM mikroskopu před měřením, je dalším krokem nalezení rezonanční frekvence používaného nosníku s hrotem. V programovém prostředí pouze zadáme interval frekvencí kde má hledat rezonanci, ten uvádí výrobce hrotů pro jeho daný typ. Výstupem hledání je graf vykreslující závislost amplitudy oscilací na frekvenci kmitů (obr. 21).



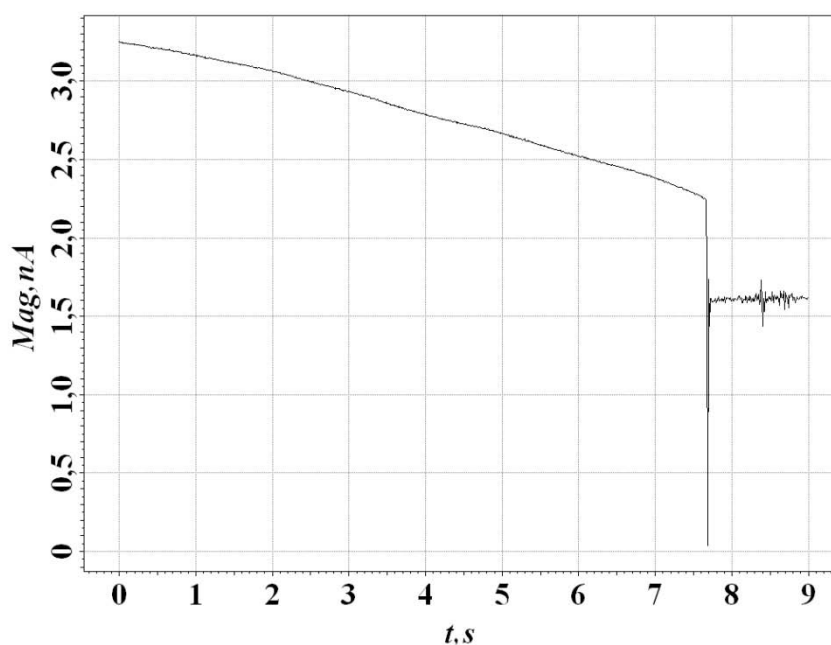
**Obrázek 21: Ukázka výstupu z hledání rezonanční frekvence nosníku s hrotem**

Po nalezení rezonanční frekvence, je dalším krokem v obecném postupu optimalizovat magnitudu oscilací hrotu. Tato hodnota je specifická pro daný typ mikroskopu,

<sup>3</sup> Parametry značí rozdíl energií dopadajícího záření mezi pravou a levou stranou fotodiody. DFL pro horní segment, FL pro dolní segment.

daný typ hrotu a další. Obecně však platí, že amplitudu kmitů hrotu je vhodné nastavit na dostatečně malou hodnotu, aby v případě vyšší rychlosti přibližování hrotu ke vzorku, stačila elektronika zpětné vazby včas zareagovat a nedošlo tak k nežádoucímu kontaktu hrotu s povrchem vzorku. Pro naše měření jsme stanovili optimální magnitudu oscilací na 3.6. Před samotným měřením je ještě potřeba definovat hodnotu parametru setpoint<sup>4</sup>, který jsme v našem měření stanovili na hodnotu 1.2.

Možný průběh přibližování hrotu do pracovní polohy je znázorněn na obrázku 22. Ve zlomovém bodě grafu se hrot dostal do oblasti přitažlivých sil, čímž se skokově snížila magnituda oscilací hrotu až pod hodnotu parametru setpoint. V tento moment zareagovala zpětná vazba, která hrot navrátila do nastavené polohy.



Obrázek 22: Průběh závislosti amplitudy kmitů na čase přibližování hrotu do pracovní polohy

Samotné měření jsme prováděli převážně v pokleповém módu. Velikost skenované plochy vzorku byla stanovena na  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  a na  $256 \times 256$  bodů. Rychlost skenování jsme vzhledem k měřenému materiálu stanovili na 0.33 Hz na jeden řádek.

K měření jsme používali křemíkové hroty s rezonanční frekvencí v intervalu 137-140 kHz.

<sup>4</sup> Setpoint udává amplitudu oscilací během měření a zároveň je to výchozí hodnota pro zpětnou vazbu. Obecně platí, že hodnota parametru Setpoint je kolem 50-60% magnitudy při měření neorganických materiálů a kolem 80-90% v případě měření organických materiálů.

Měření mikroskopii AFM jsme používali pro zkoumání morfologie povrchu diamantových vrstev. Konkrétními parametry morfologie byla tloušťka vrstvy a drsnost povrchu udávanou pod parametrem RMS (Root Mean Square). Drsnost povrchu určená metodou RMS udává střední kvadratickou odchylku jednotlivých naměřených výšek od průměrné hodnoty všech naměřených výšek. RMS Drsnost povrchu lze vypočítat dle vztahu:

$$R_{rms} = \sqrt{\sum_{n=1}^N \frac{(Z_n - \bar{Z})^2}{N}}, \quad (11)$$

kde  $Z_n$  je hodnota naměřené výšky jednoho bodu,  $\bar{Z}$  střední hodnota výšek všech bodů měření a  $N$  je celkový počet bodů v měřené oblasti vzorku. Díky druhé mocnině ve výpočtu RMS drsnosti povrchu, mají větší odchylky vyšší váhu na konečnou hodnotu drsnosti povrchu.

## **6.5 Diagnostika mikroskopii SEM**

Práce se skenovacím elektronovým mikroskopem byla prováděna ve stejném základním nastavení u všech měřených vzorků. Základním nastavením se má na mysli stejné urychlovací napětí primárního elektronového svazku a stejné tlakové podmínky v komoře se vzorky.

Měření povrchu připravených diamantových vrstev a kompozitů jsme prováděli na elektronovém mikroskopu typu TESCAN MIRA3 (obr. 23). Elektronovým zdrojem byla u tohoto mikroskopu Schottkyho katoda s urychlovacím napětím až 30 kV. Elektronový tubus pracoval za vysokého vakua ( $3 \times 10^{-7}$  Pa). Rozsah nastavitelného pracovního tlaku v komoře se pohyboval v rozmezí 0.005-150 Pa. Práce se skenovacím mikroskopem byla z velké části automatizovaná a probíhala převážně pomocí softwarového vybavení firmy TESCAN.





**Obrázek 23: Elektronový mikroskop TESCAN MIRA3 [53]**

Prvním krokem v obecném postupu práce při měření našich vzorků, byla jejich fixace oboustrannou lepící páskou na měřicí stolek. Žádné další úpravy povrchu vzorku jsme neprováděli. Po zajištění vzorku v komoře mikroskopu, následovalo automatické odčerpání komory pomocí turbomolekulární a suché vývěvy na tlak  $p_{\text{komořa}}=10^{-2}$  Pa.

Další kroky nastavení mikroskopu před samotným měřením spočívali v práci se stigmátory, automatickým a manuálním centrováním elektronového svazku a hodnotou pracovní vzdálenosti<sup>5</sup>, dokud obraz nebyl dostatečně ostrý. Tento proces optimalizace nastavení soustavy elektromagnetických čoček a centrování primárního svazku, byl opakován při měření každého vzorku.

Pro pozorování topografie povrchu vzorku jsme využívali sekundárních elektronů, detekovaných In-Beam<sup>6</sup> detektorem typu Everhart-Thornley. Z měření skenovacím

---

<sup>5</sup> Parametr udávající vzdálenost vzorku od elektromagnetické čočky objektivu.

<sup>6</sup> In-Beam detektor je umístěn v čočce objektivu a poskytuje lepší rozlišení při nižší hodnotě urychlovacího napětí.

elektronovým mikroskopem jsme byli schopni charakterizovat topografii deponovaných vrstev diamantu. Zajímala nás především celistvost vrstev.

**Tabulka 2: Přehled podmínek a základních parametrů měření**

<b>Parametr</b>	<b>Hodnota</b>
Tlak v komoře	$10^{-2}$ Pa
Urychlovací napětí	15 kV
Pracovní vzdálenost	3-5 mm
Detektor	In-Beam
Velikost skenované plochy	$\approx 0.5 \times 0.5 - 1.5 \times 1.5 \mu\text{m}^2$

## **6.6 Postup přípravy funkčních nanokompozitů diamantu a magnetických částic**

V přípravě funkčních nanokompozitů jsme vycházeli ze základních vrstev polykrystalického nanodiamantu na křemíkovém substrátu. Z výsledků diagnostických měření AFM, SEM a změřených podmínek (teplota povrchu substrátu) během depozice, jsme vybrali optimální parametry přípravy diamantových vrstev technikou CVD. Optimální jsou pro nás takové podmínky depozice, kdy za co nejnižší teploty naroste celistvá vrstva nanodiamantu o dostatečné tloušťce. Konkrétní hodnoty optimálních parametrů depozice jsou uvedeny v kapitole Výsledky a diskuze.

Připravili jsme další sadu vrstev NCD za optimálních podmínek (konkrétní hodnoty budou uvedeny v kapitole Výsledky a diskuze), stejným postupem jaký je uveden v kapitole 6.3.

Na povrch připravených vrstev polykrystalického nanodiamantu jsme nanесли naředěný roztok magnetických nanočástic kobalt feritu. Homogenního rozložení magnetických nanočástic jsme dosáhli použitím spin coateru, stejně jako v procesu seedingu. Takto upravené vzorky byly vloženy zpět do depoziční komory PECVD a za stejných podmínek jsme nechali narůst druhou vrstvu polykrystalického nanodiamantu.

Pro porovnání jsme připravili dvě naředěné koncentrace původního roztoku magnetických nanočástic kobalt feritu o koncentraci železa  $C_{\text{Fe}}=10 \text{ mg ml}^{-1}$ .

- a) 10  $\mu\text{l}$  původního roztoku nanočástic bylo zředěno v 1 ml hexanu. Původní roztok jsme tak naředili 100x, tudíž koncentrace prvního naředěného roztoku je  $C_{\text{Fe}}=0.1 \text{ mg ml}^{-1}$ .
- b) 100  $\mu\text{l}$  původního roztoku nanočástic bylo zředěno v 1 ml hexanu. Původní roztok jsme tak naředili 10x, tudíž koncentrace druhého naředěného roztoku je  $C_{\text{Fe}}=1 \text{ mg ml}^{-1}$ .

Pro přípravu diamantových kompozitů jsme tedy museli přerušit depozici diamantu kvůli aplikaci homogenní vrstvy magnetických částic. Aplikace magnetických nanočástic by se však dala provést i jiným způsobem, který je uveden ve studii pod vedením Marie L. Terranovi.[38] V této práci vytvářeli kompozit diamantu a částic titanu. Do depoziční komory, během růstu diamantu, byly vháněny nanočástice titanu proudem argonu. Dosáhli tak homogenní distribuce částic titanu v diamantové matici, aniž by museli přerušovat depozici diamantu.

Shrnutý postup přípravy nanokompozitů na bázi polykrystalického nanodiamantu a magnetických nanočástic, je znázorněn na obrázku 24.



**Obrázek 24: Postup přípravy nanokompozitu**

Již zhotovené kompozity jsme opět diagnostikovali na AFM, SEM a Ramanově spektroskopii.

## 6.7 Diagnostika Ramanovou spektroskopií

Ramanova spektroskopie byla prováděna excitačním laserem o vlnové délce  $\lambda=488 \text{ nm}$  na ramanově spektrometru Renishaw. Ramanovou spektroskopií jsme chtěli

především potvrdit přítomnost krystalického diamantu v připravených kompozitech, jenž má charakteristický ramanův posun na  $1332\text{ cm}^{-1}$ .

## 7 Výsledky a diskuze

### 7.1 Optimalizace procesu depozice základních diamantových vrstev

Cílem optimalizace procesu depozice diamantových vrstev bylo naleznout ideální podmínky procesu CVD, které poskytují homogenní růst diamantové vrstvy a celistvé pokrytí substrátu, za současného snížení teploty substrátu na minimum. Snížení teploty na minimum je důležité ze dvou důvodů. Jednak chceme předejít degradaci struktury magnetických nanočástic a dále je nízká teplota zásadní pro zajištění kompatibility s různými uvedenými aplikacemi.

V kapitole 6.3 byl naznačen proces hledání ideálních podmínek depozice. Provedli jsme řadu depozic diamantu za různého mikrovlnného výkonu a rozdílných hodnot tlaků plyné směsi. Čas depozice 1 h byl u všech vzorků totožný pro zajištění jednoduché reprodukovatelnosti výsledků. Soupis všech deponovaných vrstev pro jednotlivé podmínky depozice včetně jejich charakteristik RMS drsnosti povrchu a tloušťky, respektive rychlosti růstu, je uveden v tabulce 3.

Tabulka 3: Přehled podmínek pro všechny základní depozice, včetně jejich charakteristik

		P (W)				
		800	900	1000	1100	1200
p (mbar)	40	RMS = 12 nm 37 nm/hod t = 547°C	12 37 562	12 41 569	12 30 572	X
	50	11 71 568	13 92 591	12 112 605	14 137 618	14 148 625
	60	17 194 586	16 180 612	15 249 634	20 276 656	15 240 668

První parametr pod označením RMS, udává drsnost povrchu deponované vrstvy, druhá hodnota značí tloušťku diamantové vrstvy a poslední hodnota t, je povrchová teplota substrátu měřená během depozice pyrometrem Williamson.

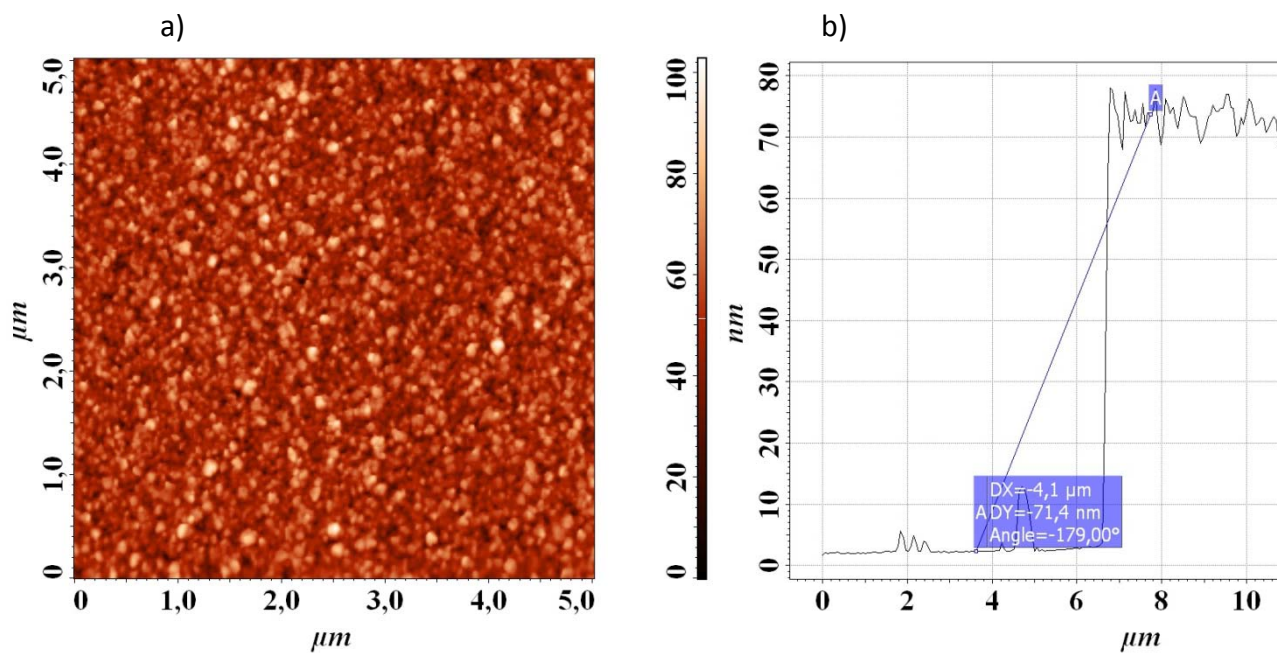
Z tabulky 3 je patrné, že depozice s výkonem 1200 W a tlakem 40 mbar nebyla vůbec provedena. Důvod proč jsme se rozhodli tuto depozici vyřadit souvisí s tím, že tlak v komoře a mikrovlnný výkon má přímý vliv na distribuci tepla uvnitř depoziční komory. Za nižšího tlaku má výboj plazmatu větší objem, tudíž je větší část tepla distribuována do okolí, především pak do pláště depoziční komory. A protože se stoupajícím výkonem magnetronu stoupá i teplota plazmatu, měli jsme již při výkonu 1200 W a nižším tlaku 40 mbar obavu, že teplo by mohlo nepříznivým způsobem ovlivňovat depoziční komoru a její krytí.

Snaha snížit teplotu depozice vychází z možného narušení struktury magnetických nanočástic kobalt feritu, čímž by došlo ke změně jejich magnetických vlastností.

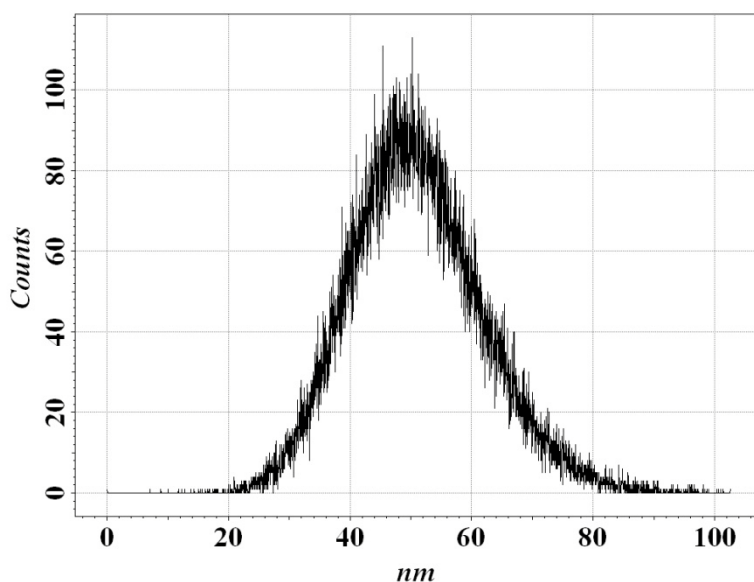
Ideální podmínky depozice jsme stanovili na základě měření teploty povrchu substrátu během depozice, morfologie povrchu z měření AFM a topografie povrchu z měření SEM. Jako optimální jsme určili depozici za výkonu 800 W a tlaku 50 mbar při teplotě povrchu substrátu 568 °C. Tato depozice probíhala za nejnižší teploty povrchu substrátu, která současně poskytla dostatečně tlustou a celistvou vrstvu nanodiamantu. Toto rozhodnutí se pokusíme podložit výsledky z měření v následujících podkapitolách.

### **7.1.1 AFM snímky základních diamantových vrstev**

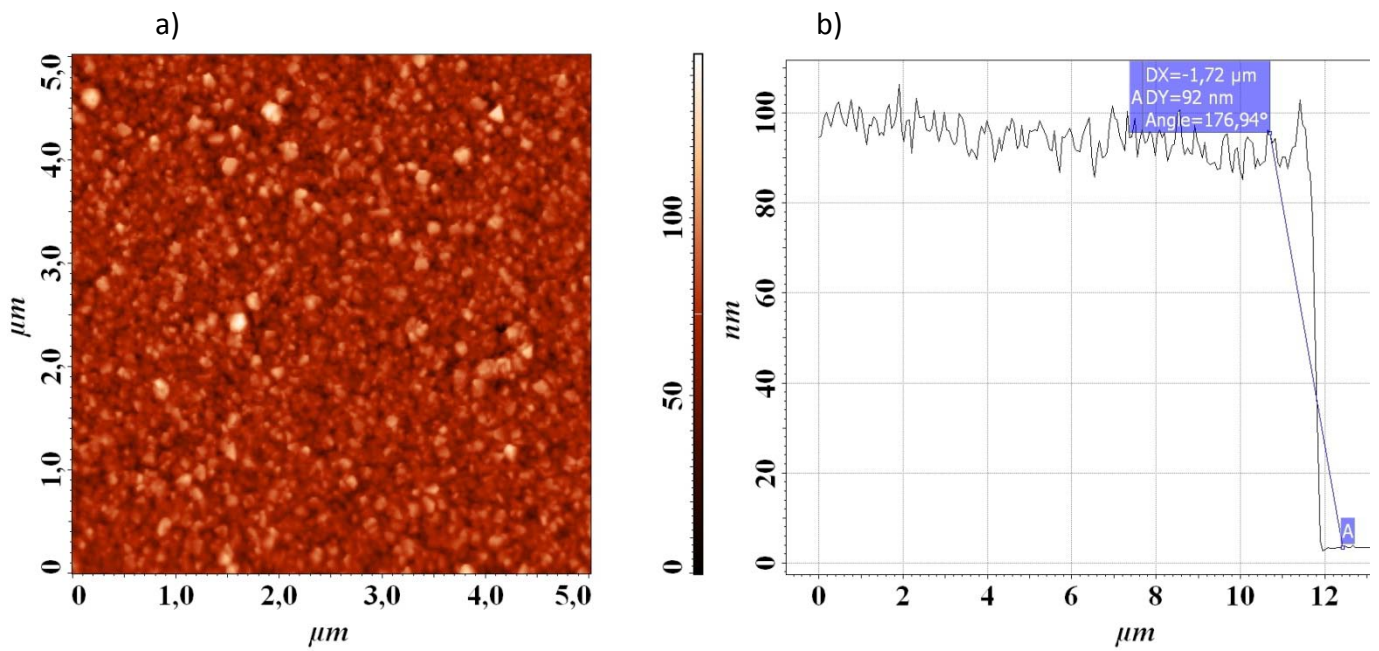
Naším prvotním předpokladem bylo získat základní vrstvu diamantu o tloušťce přibližně 100 nm, s co nejmenší možnou drsností a nízkou teplotou depozice. Z toho důvodu zde nevedeme snímky ze všech měření, ale pouze ty, které přibližně odpovídají zmíněnému předpokladu. To znamená depozice s tlakem 50 mbar a výkonem 800-1200 W. U jednotlivých obrázků uvedeme topografický záznam zkoumané plochy, grafické znázornění místa pro měření tloušťky vrstvy, histogram naměřených výšek a hodnotu RMS drsnosti povrchu vzorku, vypočítaného ze statistických údajů histogramu.



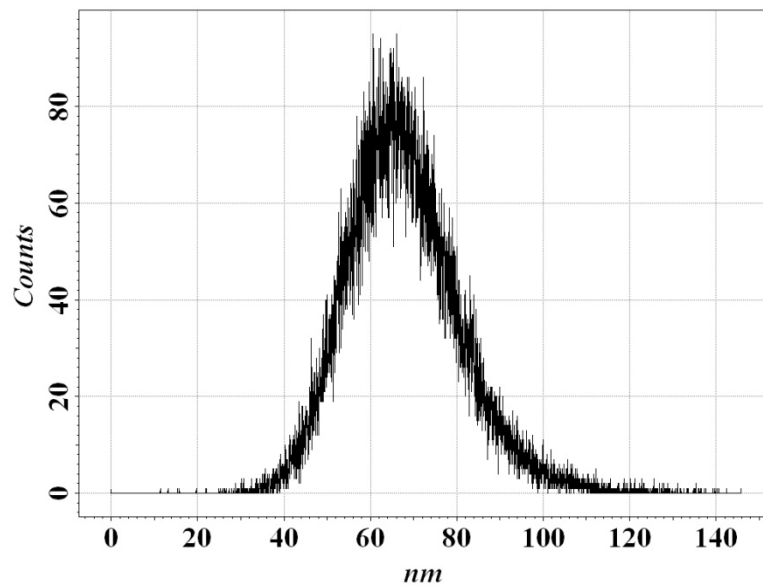
c) Root Mean Square = 11 nm



Obrázek 25: Snímky z měření AFM charakterizující základní vrstvu diamantu z depozice 50 mbar a 800 W; a) topografický záznam zkoumané plochy; b) tloušťka vrstvy - DY; c) histogram naměřených výšek a hodnota RMS drsnosti

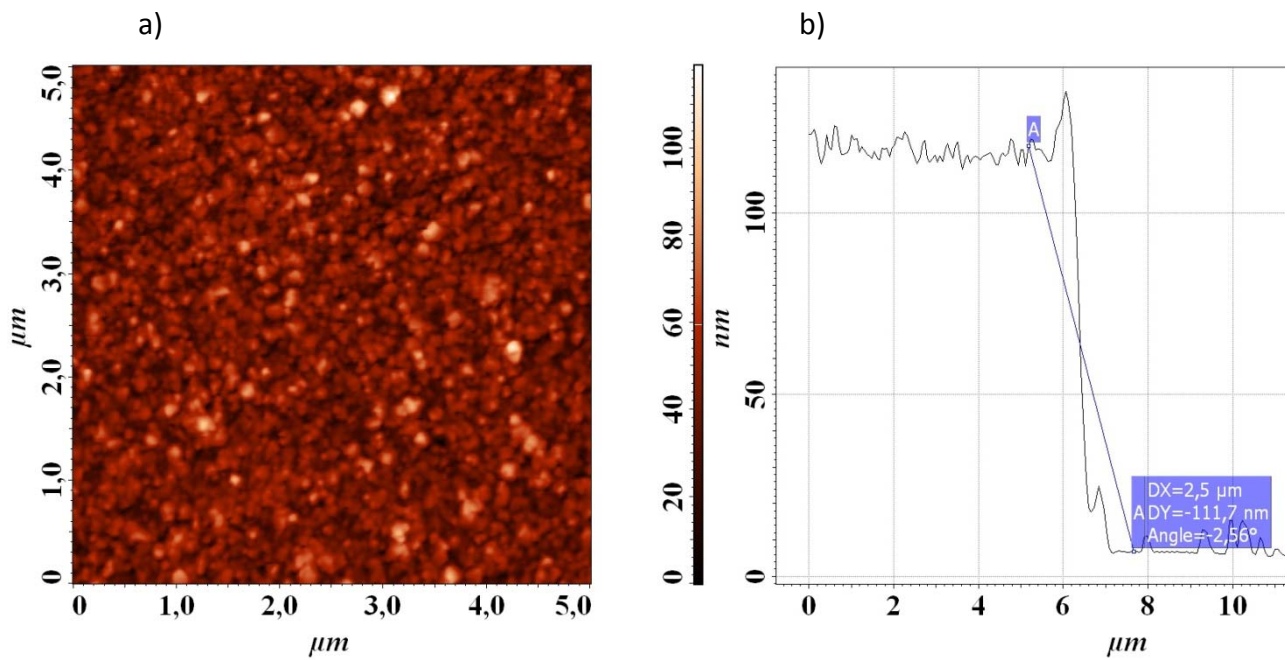


c) Root Mean Square = 13 nm

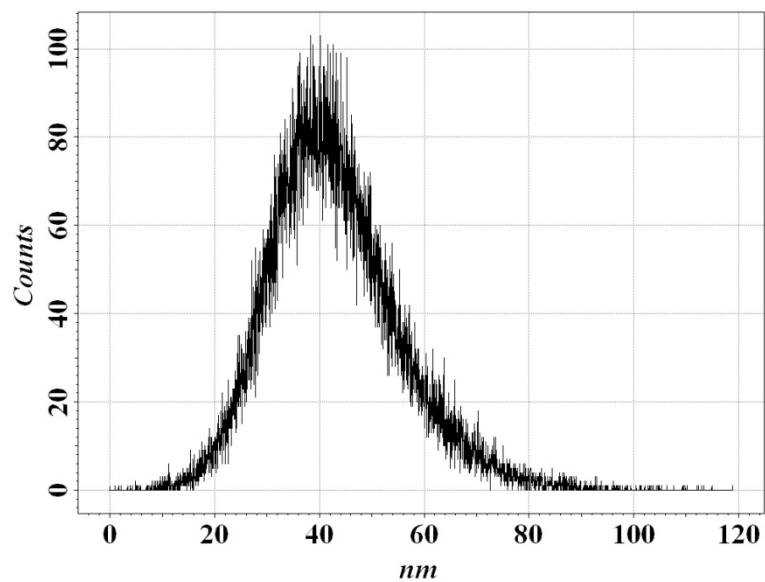


Obrázek 26: Snímky z měření AFM charakterizující základní vrstvu diamantu z depozice 50 mbar a 900 W; a) topografický záznam zkoumané plochy; b) flouščka vrstvy DY; c) histogram naměřených výšek a hodnota RMS drsnosti

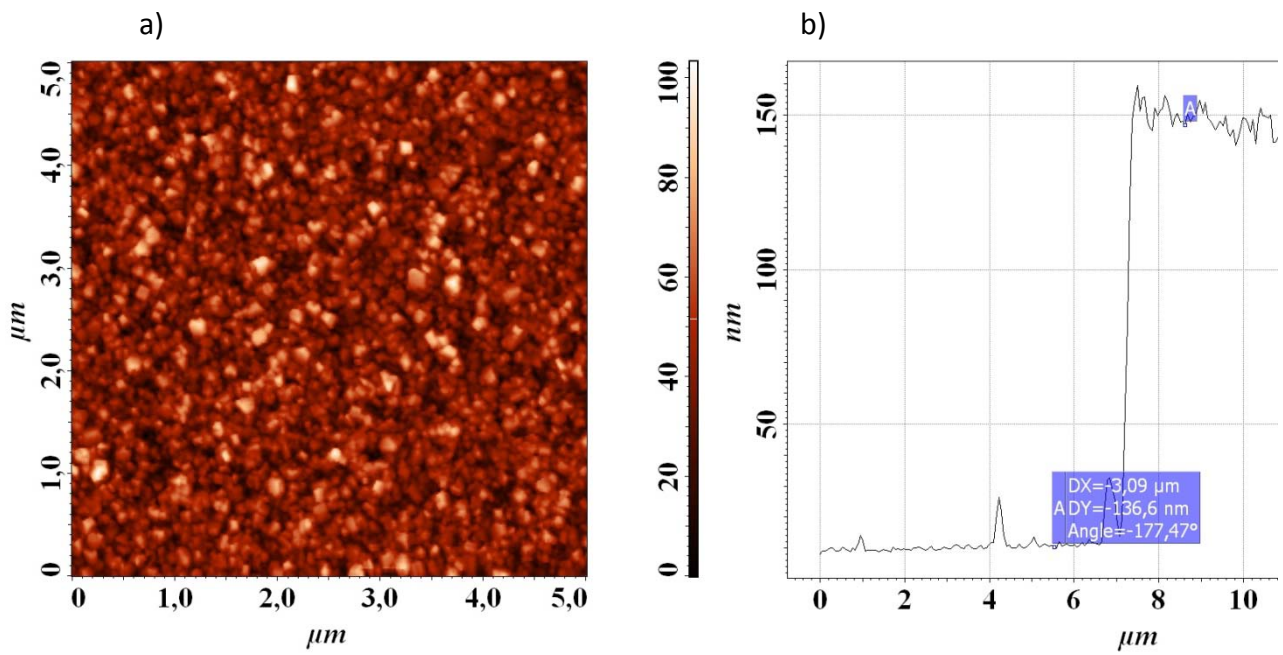




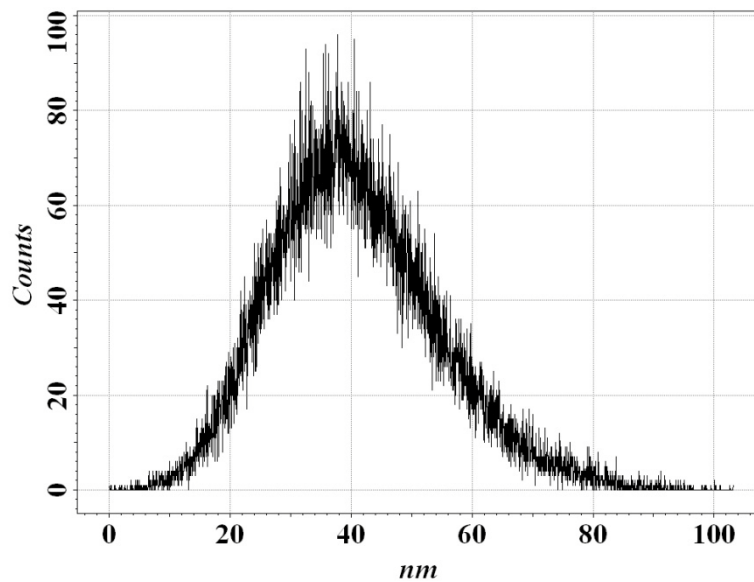
c) Root Mean Square = 12 nm



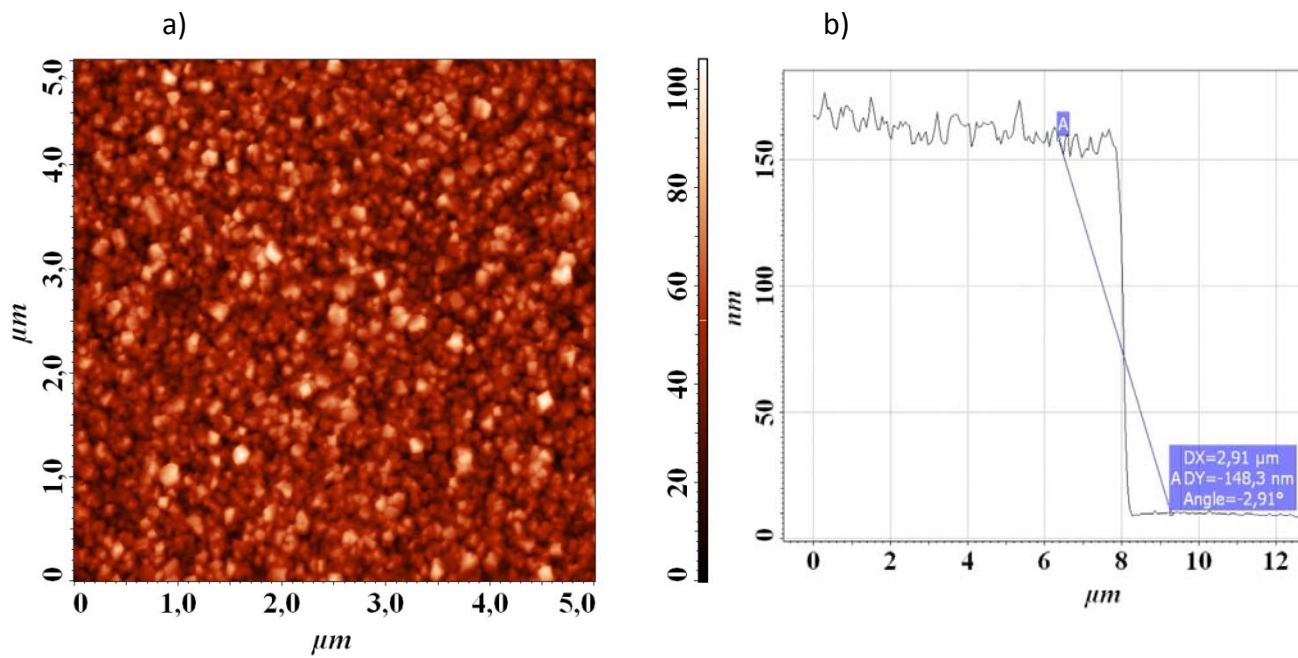
Obrázek 27: Snímky z měření AFM charakterizující základní vrstvu diamantu z depozice 50 mbar a 1000 W; a) topografický záznam zkoumané plochy; b) tloušťka vrstvy - DY; c) histogram naměřených výšek a hodnota RMS drsnosti



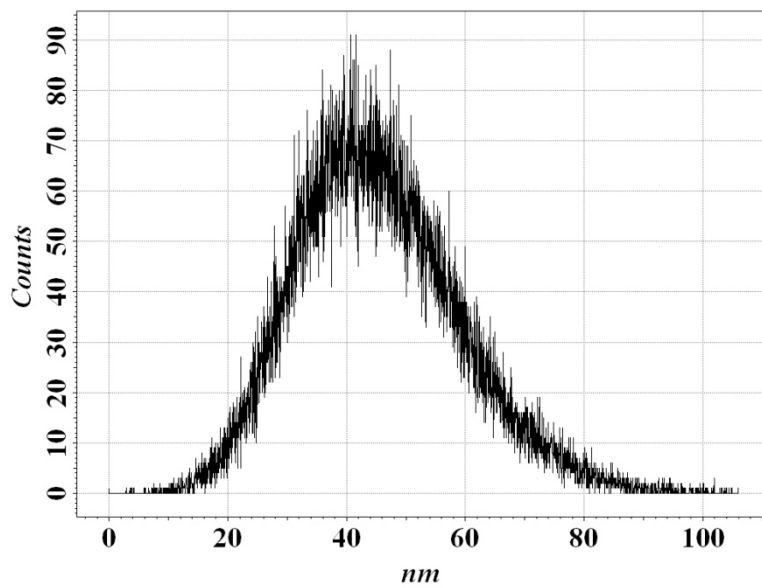
c) Root Mean Square = 14 nm



Obrázek 28: Snímky z měření AFM charakterizující základní vrstvu diamantu z depozice 50 mbar a 1100 W; a) topografický záznam zkoumané plochy; b) tloušťka vrstvy - DY; c) histogram naměřených výšek a hodnota RMS drsnosti



c) Root Mean Square = 14 nm

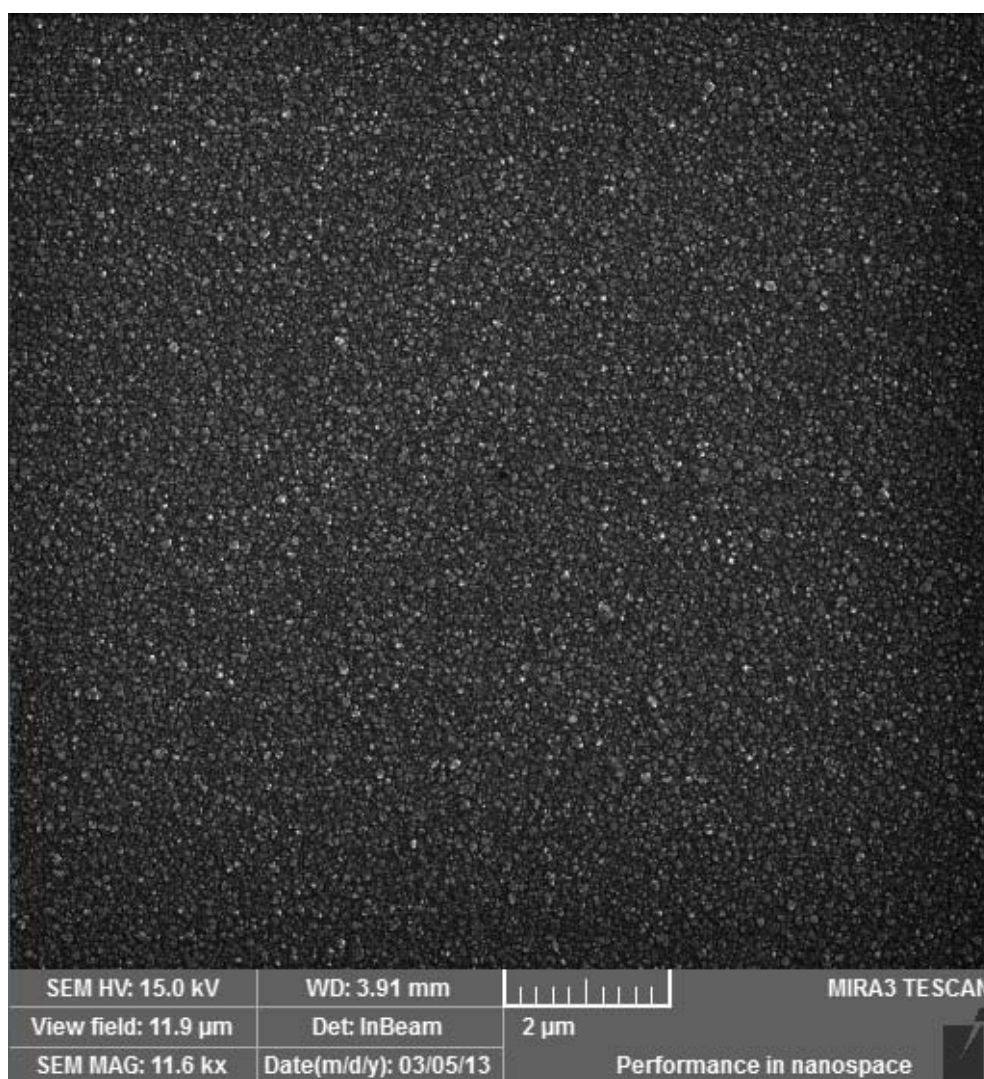


Obrázek 29: Snímky z měření AFM charakterizující základní vrstvu diamantu z depozice 50 mbar a 1200 W; a) topografický záznam zkoumané plochy; b) tloušťka vrstvy -  $\Delta Y$ ; c) histogram naměřených výšek a hodnota RMS drsnosti

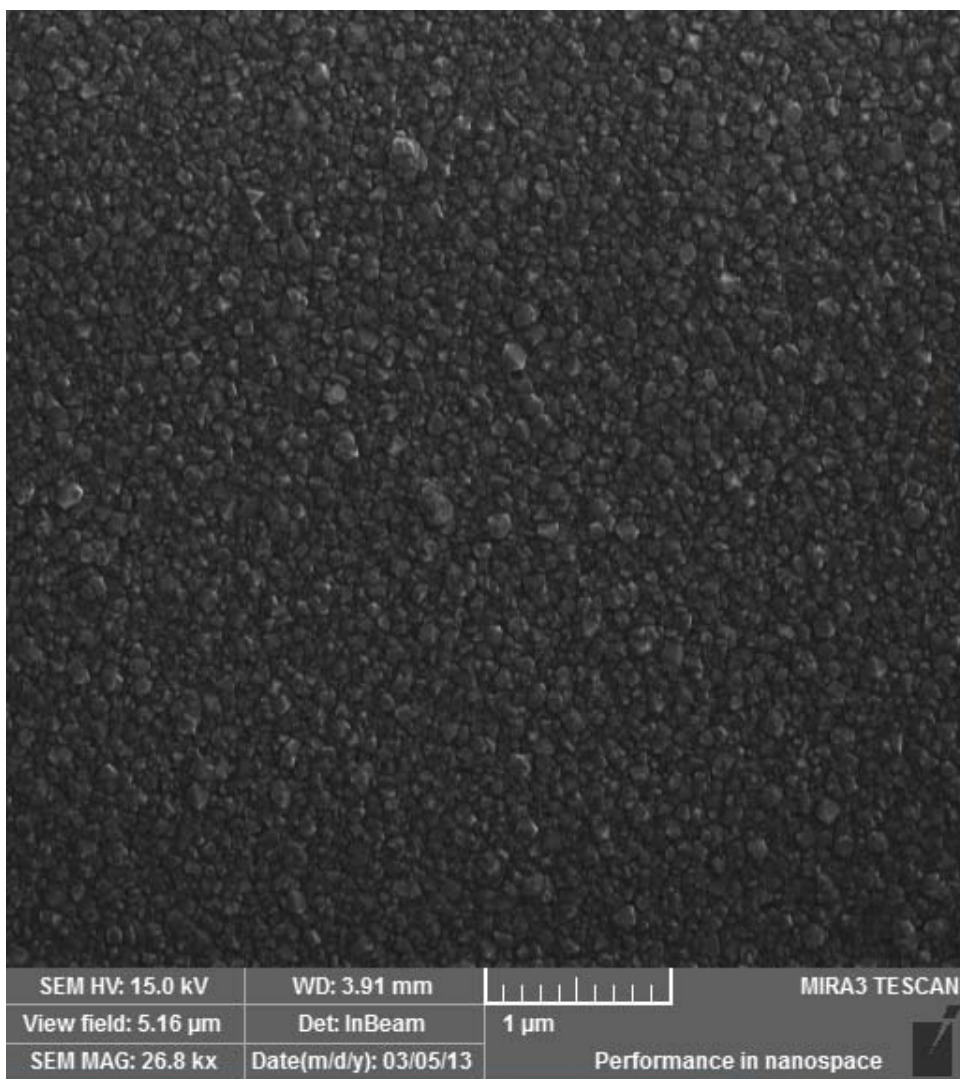
### 7.1.2 SEM snímky základních diamantových vrstev

Z měření AFM jsme získali morfologické údaje o základních vrstvách diamantu, ale vzhledem k omezení velikosti plochy pozorování povrchu, je obtížné potvrdit celistvost diamantové vrstvy. Měření SEM nám umožňuje pozorovat topografii povrchu vzorku v celém jeho rozsahu.

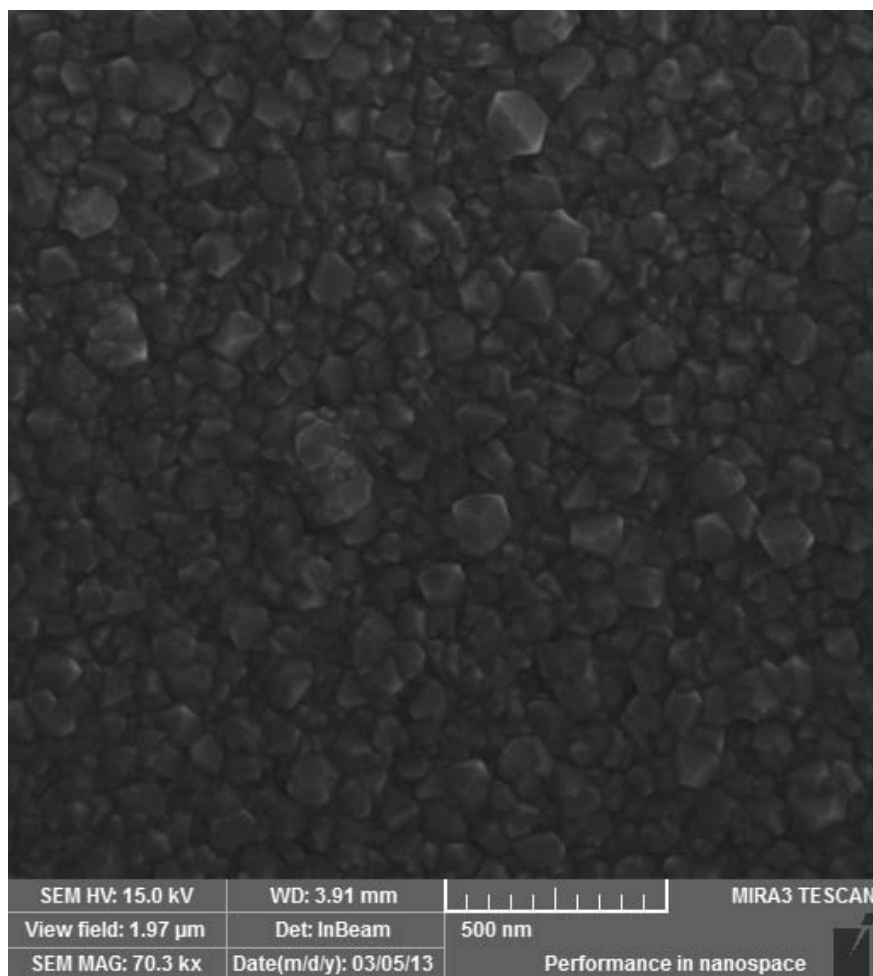
V následujících obrázcích z měření SEM, se pokusíme dokázat celistvost diamantové vrstvy z optimální depozice (50 mbar a 800 W). Celistvost diamantové vrstvy byla zkoumána na třech úrovních zvětšení, vždy na několika různých místech vzorku.



Obrázek 30: Topografický snímek povrchu základní vrstvy diamantu z depozice 50 mbar a 800 W; kde *SEM HV* je urychlovací napětí primárního svazku, *WD* pracovní vzdálenost, *View field* velikost zorného pole, *Det* typ detektoru a *SEM MAG* zvětšení mikroskopu



Obrázek 31: Topografický snímek povrchu základní vrstvy diamantu z depozice 50 mbar a 800 W; kde *SEM HV* je urychlovací napětí primárního svazku, *WD* pracovní vzdálenost, *View field* velikost zorného pole, *Det* typ detektoru a *SEM MAG* zvětšení mikroskopu



**Obrázek 32:** Topografický snímek povrchu základní vrstvy diamantu z depozice 50 mbar a 800 W; kde *SEM HV* je urychlovací napětí primárního svazku, *WD* pracovní vzdálenost, *View field* velikost zorného pole, *Det* typ detektoru a *SEM MAG* zvětšení mikroskopu

Na obrázcích 30-32 jsme dokázali, že vrstva diamantu z depozice 50 mbar a 800 W, je celistvá a růst diamantu byl homogenní, bez výskytu děr ve vrstvě. Vrstva diamantu z této depozice je dostatečně tlustá (70 nm), má nejnižší naměřenou hodnotu RMS drsnosti a zároveň má substrát nízkou teplotu během depozice (568 °C). Můžeme tak tuto depozici potvrdit jako optimální pro přípravu funkčních nanokompozitů.

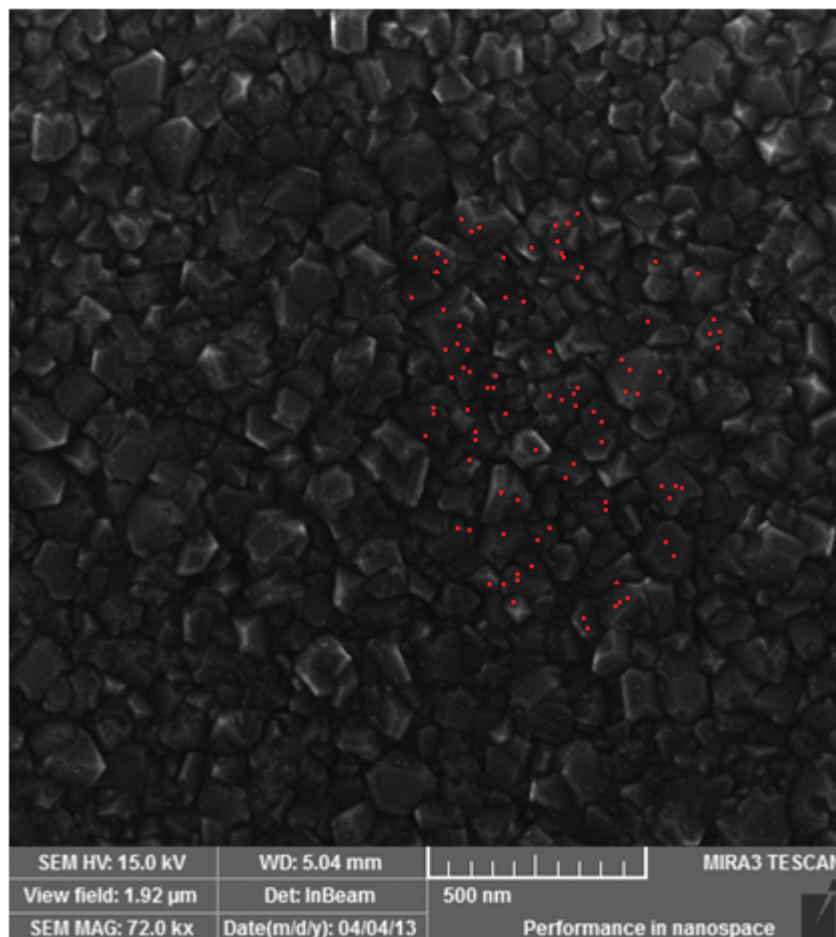
## **7.2 Příprava a charakterizace funkčních nanokompozitů**

V kapitole 6.6 jsme uvedli, že na přípravu nanokompozitů byly použity dvě naředěné koncentrace roztoku magnetických nanočástic v hexanu,  $C_{Fe}=0.1 \text{ mgml}^{-1}$  a  $C_{Fe}=1 \text{ mgml}^{-1}$ . Dvojích koncentrací jsme použili pro ověření, zda-li přítomnost magnetických nanočástic

výraznějším způsobem neovlivňuje růst diamantové vrstvy. Nanokompozity byly připraveny dle parametrů optimální depozice základní vrstvy diamantu. U nanokompozitů jsme prováděli měření AFM pro definování RMS drsnosti povrchu a tloušťky dvou vrstev diamantu. Na SEM měření lze pozorovat topografii povrchu i přítomnost magnetických nanočástic. Měření topografie na SEM jsme prováděli před i po druhé depozici diamantové vrstvy.

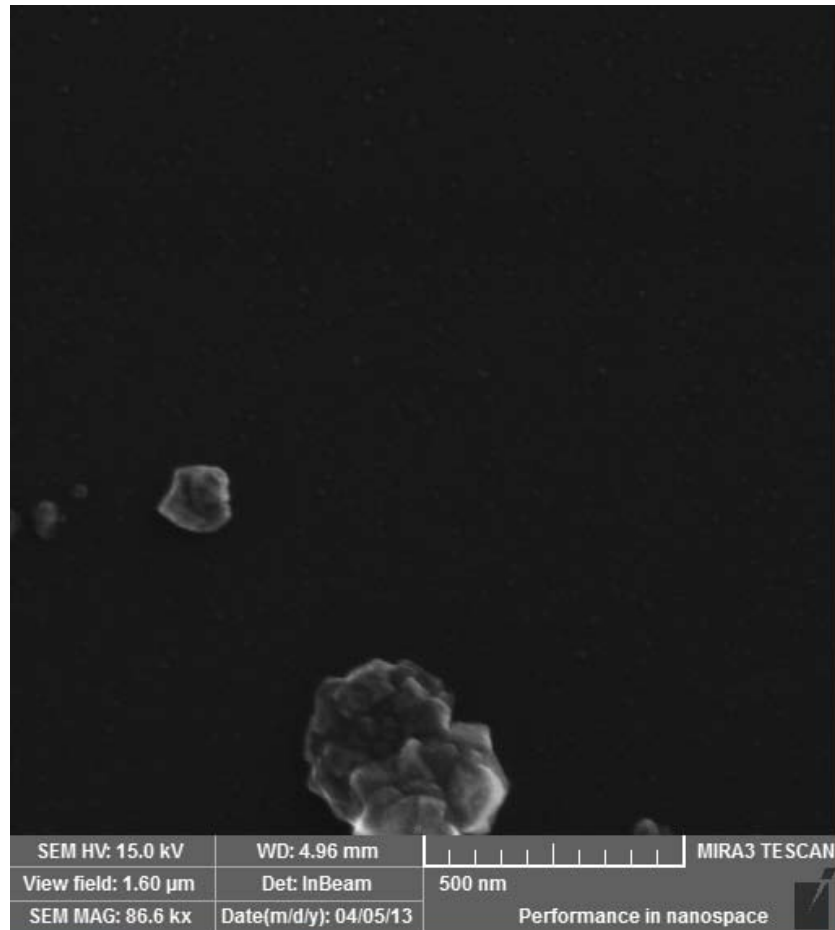
### 7.2.1 Charakterizace nanokompozitu s magnetickými nanočásticemi o koncentraci $C_{Fe}=0.1 \text{ mgml}^{-1}$

Na obrázku 33 je zobrazena základní vrstva diamantu pokrytá magnetickými nanočásticemi kobalt feritu (několik jich je zvýrazněno červenou barvou). Ze snímku je patrné, že pokrytí magnetickými nanočásticemi je skutečně homogenní.



Obrázek 33: Topografický snímek povrchu základní vrstvy diamantu s homogenním pokrytím magnetickými nanočásticemi kobalt feritu, o koncentraci  $C_{Fe}=0.1 \text{ mgml}^{-1}$

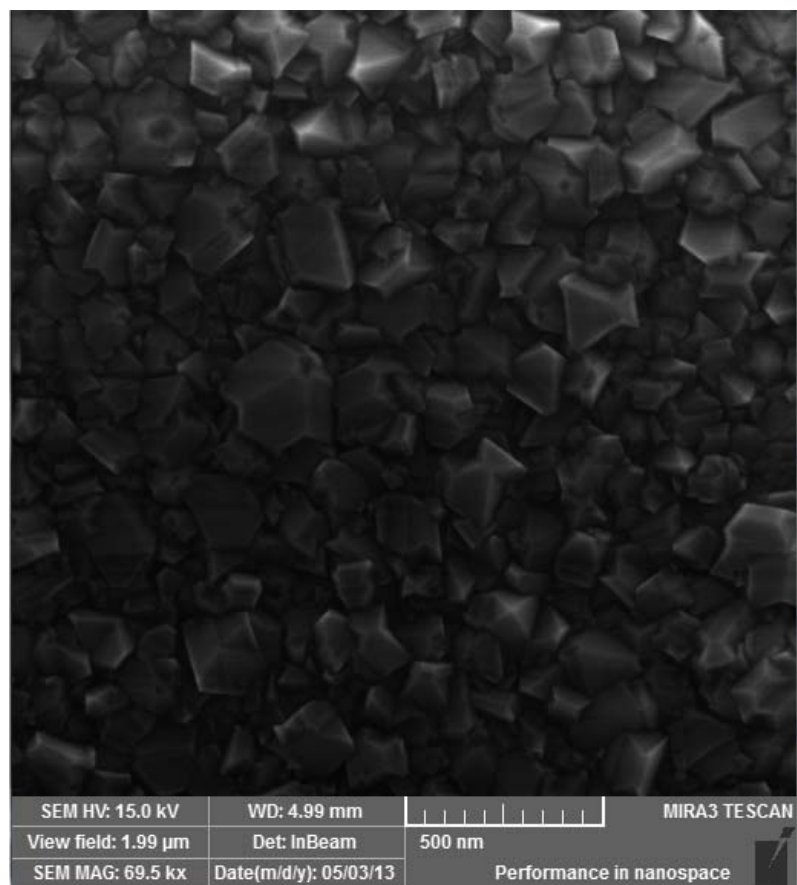
Samotné magnetické nanočástice nemusejí být v diamantové matrici tolik patrné, proto přikládáme další snímek (obr. 34), tentokrát z rýhy kde byl odstraněn seeding diamantových nanočástic a proto zde žádný diamant nenarostl.



**Obrázek 34: Snímek magnetických nanočástic na povrchu křemíkového substrátu**

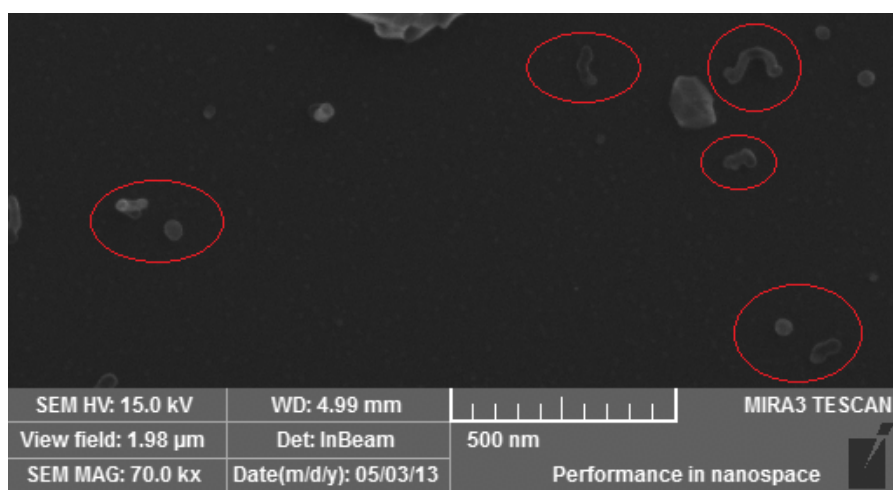
Následující snímky už pocházejí z měření nanokompozitu, to znamená sandwichové struktury dvou vrstev diamantu. Na obrázku 35 můžeme vidět povrch nanokompozitu s druhou vrstvou diamantu. Na povrchu už nejsou přítomné magnetické nanočástice z důvodu jejich překrytí.





**Obrázek 35: Topografický snímek povrchu kompozitu se dvěma vrstvami diamantu**

Co se skutečně stalo s magnetickými nanočásticemi by vyžadovalo další měření, ovšem útvary na obrázku 36 naznačují, že jistý zlomek nanočástic mohl být vlivem tepla během depozice "slinut".

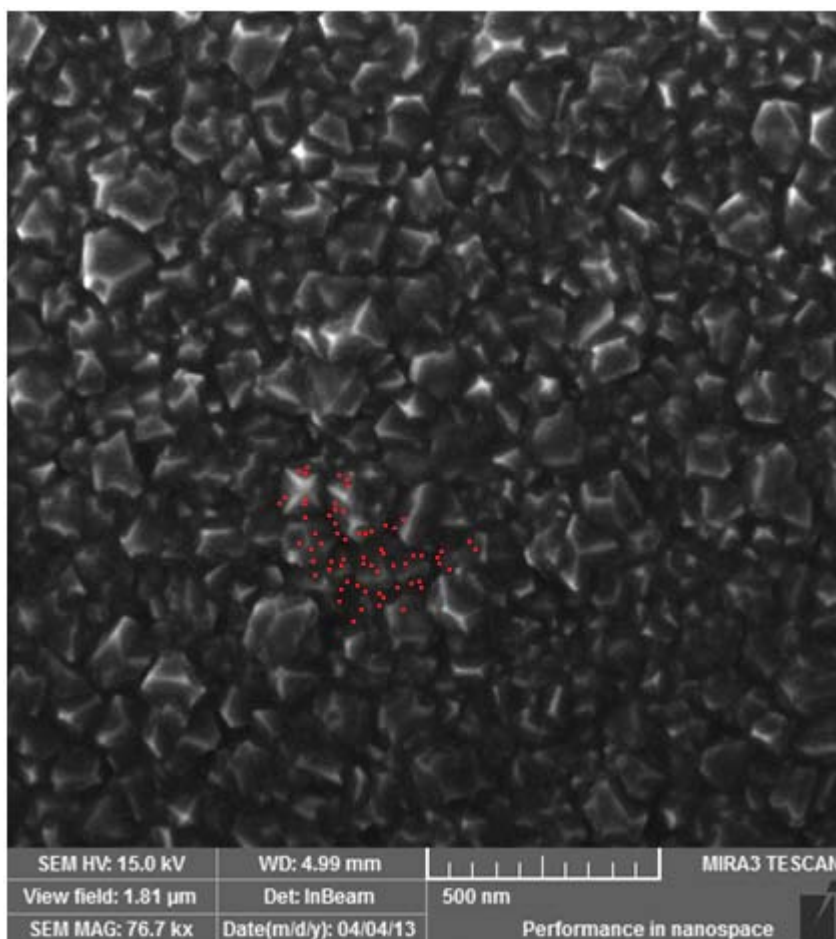


**Obrázek 36: Snímek magnetických nanočástic na povrchu křemikového substrátu a označených útvarů, které v rýze vznikly po depozici druhé vrstvy diamantu**

Z měření AFM tohoto kompozitu byla zjištěna RMS drsnost povrchu 19.6 nm a tloušťka vrstvy diamantu  $\approx$  150-180 nm. Ze změřené tloušťky vyplývá, že tato koncentrace magnetických nanočástic nijak neovlivňuje růst druhé vrstvy diamantu.<sup>7</sup>

### 7.2.2 Charakterizace nanokompozitu s magnetickými nanočásticemi o koncentraci $C_{Fe}=1 \text{ mgml}^{-1}$

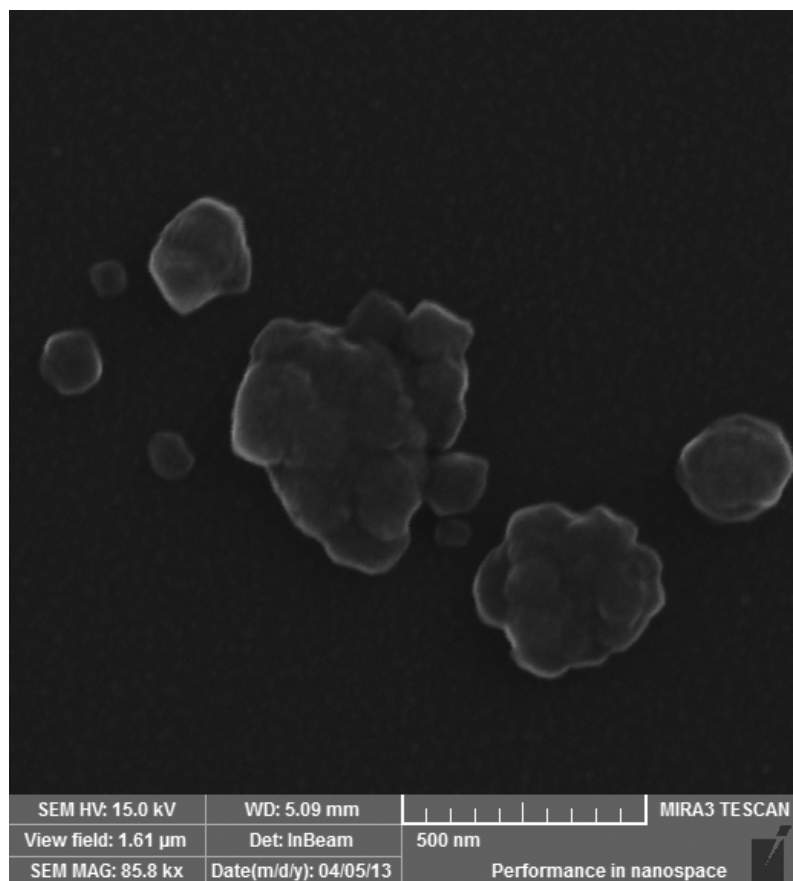
Základní vrstva diamantu s vyšší koncentrací magnetických nanočástic je na obrázku 37.



**Obrázek 37:** Topografický snímek povrchu základní vrstvy diamantu s homogenním pokrytím magnetickými nanočásticemi kobalt feritu, o koncentraci  $C_{Fe}=1 \text{ mgml}^{-1}$

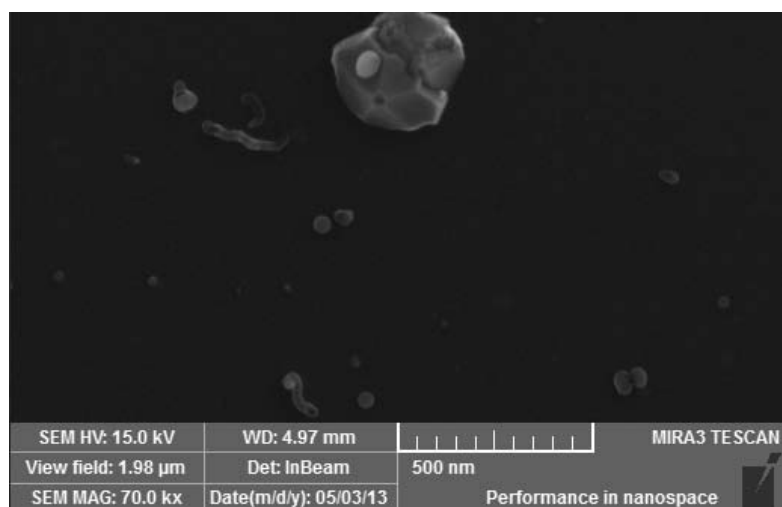
Opět přikládáme snímek (obr. 38) z rýhy, kde je vyšší koncentrace kobalt feritu zřetelnější.

<sup>7</sup> Tloušťka základní podkladové vrstvy byla 71 nm



**Obrázek 38: Snímek magnetických nanočástic na povrchu křemíkového substrátu**

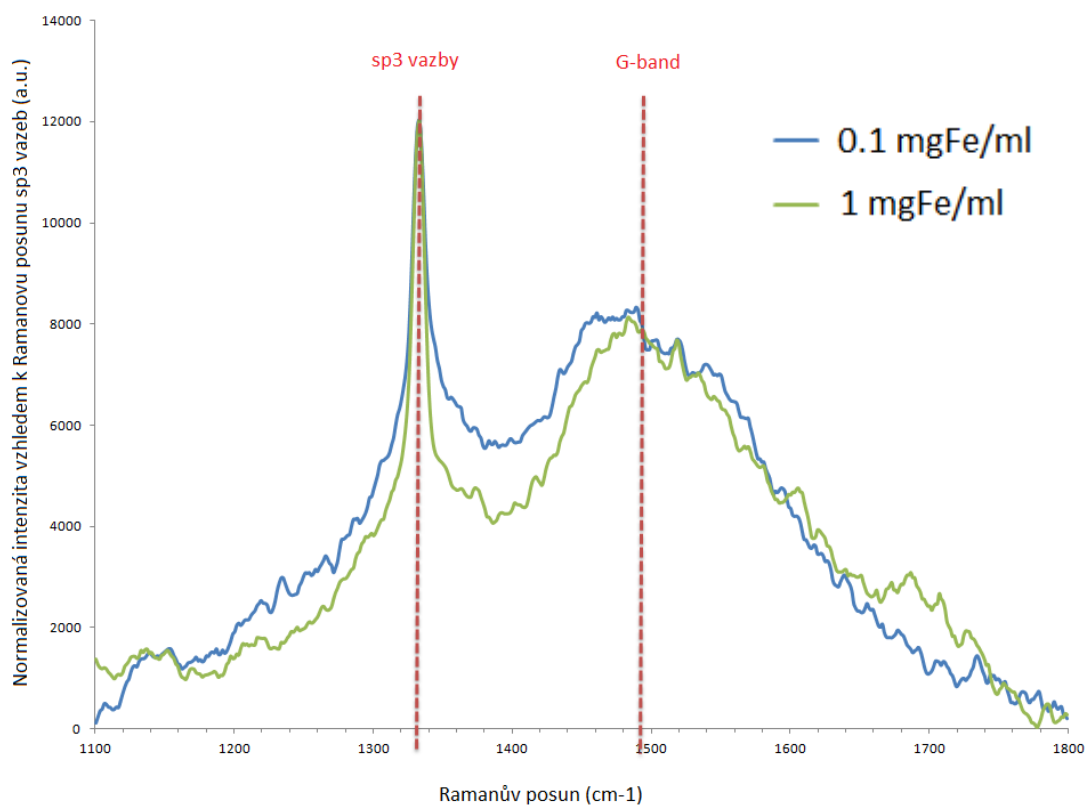
Po depozici druhé vrstvy diamantu jsme na jejím povrchu, stejně jako u nižší koncentrace, nenalezli žádné magnetické nanočástice. Stejně tak přikládáme snímek (obr. 39) z rýhy, kde vznikly totožné útvary.



**Obrázek 39: Snímek neznámých útvarů na povrchu křemíkového substrátu, které v rýze vznikly po depozici druhé vrstvy diamantu**

Z měření AFM tohoto kompozitu byla zjištěna RMS drsnost povrchu  $\approx 20$  nm a tloušťka vrstvy diamantu  $\approx 185$ - $205$  nm. Ze změřených charakteristik můžeme usuzovat, že ani vyšší koncentrace magnetických nanočástic negativním způsobem neovlivňuje růst druhé vrstvy diamantu.

### 7.2.3 Charakterizace kompozitů s magnetickými nanočásticemi Ramonovou spektroskopií



**Obrázek 40: Ramanovo spektrum nanokompozitů s různou koncentrací magnetických nanočástic**

Přítomnost kvalitního nanokrystalického diamantu v našich nanokompozitech je dokázána ostrým signálem na Ramanově posunu  $1332\text{ cm}^{-1}$ . Druhým charakteristickým signálem diamantových vrstev je na Ramanově posunu kolem  $1500\text{ cm}^{-1}$ , který značí signál z grafitové fáze  $\text{sp}^2$  vazeb (G-band). Intenzitu signálu bylo třeba normalizovat vzhledem k signálu z diamantové fáze ( $\text{sp}^3$  vazeb), protože signál z  $\text{sp}^2$  vazeb je 50x-230x silnější.[52]

## Závěr

Práce byla zaměřena na přípravu nového nanokompozitu na bázi nanokrystalického diamantu a magnetických nanočástic a jeho diagnostice. Podařilo se nám popsat optimalizovaný proces přípravy nanokompozitního materiálu a provést diagnostická měření v souladu s cíly diplomové práce.

Hlavními sledovanými parametry v procesu přípravy a diagnostiky kompozitů byla povrchová teplota substrátu, tloušťka vrstvy diamantu (respektive rychlost růstu diamantové vrstvy), drsnost povrchu a celistvost diamantové vrstvy.

V první fázi experimentů jsme připravili pro optimalizaci depozičního procesu řadu základních vrstev diamantu na křemíkovém substrátu metodou depozice z plynné fáze. Ve druhé fázi byla provedena rozsáhlá charakteristika všech připravených diamantových vrstev a na základě vyhodnocení dat z měření byly vybrány optimální podmínky depozice. Ve třetí fázi experimentů byly připraveny nanokompozitní materiály na bázi nanokrystalického diamantu a magnetických nanočástic. Poslední fáze pak zahrnovala další diagnostiky, tentokrát již výsledných sandwichových struktur.

Nanokompozitní materiály byly připravovány v depoziční aparatuře PECVD SEKI Technotron AX5010. Jejich diagnostika byla prováděna na mikroskopu atomárních sil, skenovací elektronové mikroskopii a Ramanově spektroskopii. Z výsledků měření vyplývá, že připravený nanokompozitní materiál je tvořen kompaktní vrstvou polykrystalického nanodiamantu o tloušťce přibližně 180 nm a s drsností povrchu přibližně 20 nm, čímž je křemíkový substrát izolován od okolního prostředí. Dále z měření vyplývá, že nezávisle na koncentraci magnetických nanočástic je morfologie povrchu nanokompozitních materiálů stejná. Depozice diamantových vrstev probíhala za teploty povrchu substrátu 568 °C.

Výsledky experimentů mohou posloužit jako pevný základ pro další výzkum, například v doktorandském studiu. Zůstala například nezodpovězena otázka detailního měření magnetických vlastností vytvořených nanokompozitů. Další nezodpovězenou otázkou je míra biokompatibility nebo elektrochemické vlastnosti nanokompozitního materiálu.

Od zadání diplomové práce, kde se v bodě 4 píše: "charakterizace připravených nanostruktur (SEM, AFM, XRD)", jsme se odchýlili provedením měření Ramanovou spektroskopií, namísto XRD (Rentgenová krystalografie). Důvodem pro tuto změnu bylo upřednostnění informace o přítomnosti nanokrystalického diamantu v nanokompozitním materiálu, kterou poskytuje Ramanova spektroskopie. Rentgenovou krystalografií lze kupříkladu zjistit velikost krystalů nanodiamantu nebo upřednostňovanou orientaci krystalů nanodiamantu. Ostatních bodech byla diplomová práce provedena v souladu se zadáním.

## 9 Reference

- [1] WALLACE, P. The Band Theory of Graphite. *Physical Review*. 1947, roč. 71, č. 9, s. 622-634. DOI: 10.1103/PhysRev.71.622.
- [2] SEMENOFF, Gordon. Condensed-Matter Simulation of a Three-Dimensional Anomaly. *Physical Review Letters*. 1984, roč. 53, č. 26, s. 2449-2452. DOI: 10.1103/PhysRevLett.53.2449.
- [3] THE UNIVERSITY OF MANCHESTER. *Manchester 1824: The University of Manchester*[online]. 2012 [cit. 2013-11-11]. Dostupné z: <http://www.graphene.manchester.ac.uk/story/timeline/>
- [4] WARNER, Jamie H, Fransizka SCHAFFEL, Mark RUMMELI a Alicja BACHMATIUK. *Graphene: fundamentals to applications* [online]. First edition. [cit. 2014-01-01]. ISBN 978-012-3945-938. Dostupné z: <http://books.google.cz/books?id=RqOUsiWTZAIC&printsec=frontcover&dq=graphene&hl=cs&sa=X&ei=YMWAUpqkFqC4gTw24GoDg&ved=0CGAQ6AEwBA#v=onepage&q&f=false>
- [5] CHOI, W. a J. LEE. *Graphene: Synthesis and Applications*. USA: CRC Press, 2012, ISBN 978-1-4398-6187-5. Dostupné z: [http://books.google.cz/books?id=KAvWE-qn9IIC&printsec=frontcover&dq=graphene&hl=en&sa=X&ei=DPp0UrmOG5HMswb9m4GABA&sqi=2&redir\\_esc=y#v=onepage&q=graphene&f=false](http://books.google.cz/books?id=KAvWE-qn9IIC&printsec=frontcover&dq=graphene&hl=en&sa=X&ei=DPp0UrmOG5HMswb9m4GABA&sqi=2&redir_esc=y#v=onepage&q=graphene&f=false)
- [6] KVÍTEK, Emil. *Materiály pro elektrotechniku* [online]. Pardubice, 2007 [cit. 2013-11-22]. Dostupné z: [http://www.graphene.manchester.ac.uk/story/properties/](http://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=materialy%20pro%20elektrotechniku%20emil%20kvitek&source=web&cd=2&ved=0CDMQFjAB&url=http%3A%2F%2Fwww.kvetakov.net%2Fdownload.php%3Ffile%3D.%2FUEIKMT%2F%2FIs%2FIMPEE%2FSkripta_materialy.pdf&ei=tVSPUp2_D5HJsgah7YHACQ&usg=AFQjCNE5hSEBLYFDrHtuN3OBykwGt6jknw&sig2=1VoBSHOV_kF9X2cd9WOqSg&bvm=bv.56988011,d.Yms. Skripta. Univerzita Pardubice.</a></li><li>[7] THE UNIVERSITY OF MANCHESTER. <i>Manchester 1824: The University of Manchester</i>[online]. 2012 [cit. 2013-11-11]. Dostupné z: <a href=)
- [8] LEE, C., X. WEI, J. W. KYSAR a J. HONE. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science*. 2008-07-18, roč. 321, č. 5887, s. 385-388. DOI: 10.1126/science.1157996.
- [9] BONACCORSO, F., Z. SUN, T. HASAN a A. C. FERRARI. Graphene photonics and optoelectronics. *Nature Photonics*. 2010-8-31, roč. 4, č. 9, s. 611-622. DOI: 10.1038/NPHOTON.2010.186.

- [10] AVOURIS, Phaedon a Christos DIMITRAKOPOULOS. Graphene: synthesis and applications. *Materials today*. 2012, roč. 15, č. 3, s. 87-91. ISSN: 1369-7021. Dostupné z: [http://ac.els-cdn.com/S1369702112700445/1-s2.0-S1369702112700445-main.pdf?\\_tid=d1a04e1e-551e-11e3-981a-00000aacb362&acdnat=1385307840\\_b86864f53e81d2b2aedebd7e607a1ad1](http://ac.els-cdn.com/S1369702112700445/1-s2.0-S1369702112700445-main.pdf?_tid=d1a04e1e-551e-11e3-981a-00000aacb362&acdnat=1385307840_b86864f53e81d2b2aedebd7e607a1ad1)
- [11] KOSYNKIN, Dmitry V., Amanda L. HIGGINBOTHAM, Alexander SINITSKII, Jay R. LOMEDA, Ayrat DIMIEV, B. Katherine PRICE a James M. TOUR. Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons. *Nature*. 2009-4-16, roč. 458, č. 7240, s. 872-876. DOI: 10.1038/nature07872.
- [12] MAY, Paul W. Diamond thin films: a 21st-century material. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical & Engineering Sciences*. 2000, roč. 358, č. 1766, s. 473-495. DOI: 10.1098/rsta.2000.0542. Dostupné z: <http://rsta.royalsocietypublishing.org/content/358/1766/473.full.pdf>
- [13] DANILENKO, VV. On the history of the discovery of nanodiamond synthesis. *PHYSICS OF THE SOLID STATE*. 2004, roč. 46, č. 4, s. 595-599. DOI: 10.1134/1.1711431.
- [14] DANILENKO, VV. Specific features of synthesis of detonation nanodiamonds. *Combustion Explosion and Shock Waves*. 2005, roč. 41, č. 5, s. 577-588. DOI: 10.1007/s10573-005-0072-5
- [15] KRUEGER, Anke. New Carbon Materials: Biological Applications of Functionalized Nanodiamond Materials. *Chemistry: A European Journal*. 2008, roč. 14, č. 5, s. 1382-1390. DOI: 10.1002/chem.200700987
- [16] SCHRAND, Amanda M., Houjin HUANG, Cataleya CARLSON, John J. SCHLAGER, Eiji ŌSAWA, Saber M. HUSSAIN a Liming DAI. Are Diamond Nanoparticles Cytotoxic?. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2007, roč. 111, č. 1, s. 2-7. DOI: 10.1021/jp066387v
- [17] FOX, Kate, Joseph PALAMARA, Roy JUDGE a Andrew D. GREENTREE. Diamond as a scaffold for bone growth. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 2013, roč. 24, č. 4, s. 849-861. DOI: 10.1007/s10856-013-4860-2
- [18] SCHWANDER, Michael a Knut PARTES. A review of diamond synthesis by CVD processes. *Diamond and Related Materials*. 2011, roč. 20, č. 9, s. 1287-1301. DOI: 10.1016/j.diamond.2011.08.005
- [19] FU, Yongqing, Chang Q SUN, Hejun DU a Bibo YAN. From diamond to crystalline silicon carbonitride: effect of introduction of nitrogen in CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> gas mixture using MW-PECVD. *Surface and Coatings Technology*. 2002, roč. 160, 2-3, s. 165-172. DOI: 10.1016/S0257-8972(02)00418-8.
- [20] TAYLOR, Andrew, František FENDRYCH, Ladislav FEKETE, Jan VLČEK, Vladimíra ŘEZÁČOVÁ, Václav PETRÁK, Jaroslav KRUCKÝ, Miloš NESLÁDEK a Michael LIEHR. Novel high frequency



- pulsed MW-linear antenna plasma-chemistry: Routes towards large area, low pressure nanodiamond growth. *Diamond and Related Materials*. 2011, roč. 20, č. 4, s. 613-615. DOI: 10.1016/j.diamond.2011.01.003.
- [21] FENDRYCH, Frantisek, Andrew TAYLOR, Ladislav PEKSA, Irena KRATOCHVILOVA, Jan VLCEK, Vladimira REZACOVA, Vaclav PETRAK, Zdenek KLUIBER, Ladislav FEKETE, Michael LIEHR a Milos NESLADEK. Growth and characterization of nanodiamond layers prepared using the plasma-enhanced linear antennas microwave CVD system. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2010, roč. 43, č. 37. DOI: 10.1088/0022-3727/43/37/374018.
- [22] EDITED BY CLAUDIA ALTAVILLA, Enrico Ciliberto. *Inorganic nanoparticles synthesis, applications, and perspectives*. Boca Raton, FL: CRC Press, 2010. ISBN 978-143-9817-629
- [23] FUENTE, Jesus M a V GRAZU. *Nanobiotechnology: inorganic nanoparticles vs organic nanoparticles*. Elsevier, 2012, s. 35. ISBN 0124157696
- [24] RAO, C, Achim MÜLLER a A CHEETHAM. *Nanomaterials chemistry: recent developments and new directions*. Weinheim: Wiley-VCH, 2007. ISBN 3527316647
- [25] VÁVRA, Václav a Zdeněk LOSOS. Vznik krystalů: Krystalizační jádro - nukleus. MASARYKOVA UNIVERZITA. *Multimediální studijní texty z mineralogie pro bakalářské studium* [online]. 11.1.2013 [cit. 2013-12-05]. Dostupné z: [http://mineralogie.sci.muni.cz/kap\\_2\\_1\\_krystalizace/krystal\\_jadro.htm](http://mineralogie.sci.muni.cz/kap_2_1_krystalizace/krystal_jadro.htm)
- [26] TUČEK, Jiří. *Magnetismus nanomateriálů a měření jejich magnetických vlastností* [online]. Olomouc, 6.11.2013 [cit. 2013-12-08]. Dostupné z: <http://fyzika.upol.cz/cs/system/files/download/vujtek/texty/zanan-mag.pdf>. Přednáška. Univerzita Palackého.
- [27] BITTOVÁ, Barbara. *Superparamagnetismus v nanomateriálech* [online]. Praha [cit. 2013-12-08]. Id:45054. Dostupné z: <https://is.cuni.cz/webapps/zzp/detail/45054/>. Bakalářská práce. Univerzita Karlova. Vedoucí práce Jana Poltnerová Vejpravová
- [28] LU, An-Hui, E. L. SALABAS a Ferdi SCHÜTH. Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application. *Angewandte Chemie International Edition*. 2007-02-12, roč. 46, č. 8, s. 1222-1244. DOI: 10.1002/anie.200602866. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/anie.200602866>
- [29] ROCA, A G, R COSTO, A F REBOLLEDO, S VEINTEMILLAS-VERDAGUER, P TARTAJ, T GONZÁLEZ-CARREÑO, M P MORALES a C J SERNA. Progress in the preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2009-11-21, roč. 42, č. 22. DOI: 10.1088/0022-3727/42/22/224002
- [30] SHIVANG, R. Dave a Gao XIAOHU. Monodisperse magnetic nanoparticles for biodetection, imaging, and drug delivery: a versatile and evolving technology. *WILEY INTERDISCIPLINARY*

- REVIEWS: NANOMEDICINE AND NANOBIO TECHNOLOGY. 2009, roč. 1, č. 6, s. 583-609. DOI: 10.1002/wnan.51
- [31] BARRETO, José A., William O'MALLEY, Manja KUBEIL, Bim GRAHAM, Holger STEPHAN a Leone SPICCIA. Nanomaterials: Applications in Cancer Imaging and Therapy. *Advanced Materials*. 2011-03-25, roč. 23, č. 12, H18-H40. DOI: 10.1002/adma.201100140.
- [32] HERGT, Rudolf, Silvio DUTZ, Robert MÜLLER, Matthias ZEISBERGER, Holger STEPHAN a Leone SPICCIA. Magnetic particle hyperthermia: nanoparticle magnetism and materials development for cancer therapy. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2006-09-27, roč. 18, č. 38, S2919-S2934. DOI: 10.1088/0953-8984/18/38/S26
- [33] REPKO, Anton, Daniel NIŽŇANSKÝ a Jana POLTIEROVÁ-VEJPRAVOVÁ. A study of oleic acid-based hydrothermal preparation of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*. 2011, roč. 13, č. 10, s. 5021-5031. DOI: 10.1007/s11051-011-0483-z.
- [34] BITTOVA, B., J. POLTIEROVA VEJPRAVOVA, M.P. MORALES, A.G. ROCA a A. MANTLIKOVA. Relaxation phenomena in ensembles of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2012, roč. 324, č. 6, s. 1182-1188. DOI: 10.1016/j.jmmm.2011.11.005.
- [35] WANG, Haikuo, Duanwei HE, Chao XU, Mingjun TANG, Yu LI, Haini DONG, Chuanmin MENG, Zhigang WANG a Wenjun ZHU. Nanostructured diamond-TiC composites with high fracture toughness. *Journal of Applied Physics*. 2013, roč. 113, č. 4. DOI: 10.1063/1.4789004. Dostupné z: <http://link.aip.org/link/JAPIAU/v113/i4/p043505/s1>
- [36] ASHKINAZI, E. E., A. A. SHUL'ZHENKO, V. G. GARGIN, A. N. SOKOLOV, L. I. ALEKSANDROVA, V. N. TKACH, V. G. RAL'CHENKO, V. I. KONOV, A. P. BOL'SHAKOV, S. G. RYZHKOV, R. K. BOGDANOV, A. P. ZAKORA a M. V. SUPRUN. Diamond polycrystalline composite material with dispersion-hardened nickel-based additive. *Journal of Superhard Materials*. 2013, roč. 35, č. 5, s. 327-329. DOI: 10.3103/S1063457613050092.
- [37] GRANGER, Michael C., Malgorzata WITEK, Jishou XU, Jian WANG, Mateusz HUPERT, Amy HANKS, Miles D. KOPPANG, James E. BUTLER, Guy LUCAZEAU, Michel MERMOUX, Jerzy W. STROJEK a Greg M. SWAIN. Standard Electrochemical Behavior of High-Quality, Boron-Doped Polycrystalline Diamond Thin-Film Electrodes. *Analytical Chemistry*. 2000, roč. 72, č. 16, s. 3793-3804. DOI: 10.1021/ac0000675
- [38] TERRANOVA, Maria Letizia, Susanna PICCIRILLO, Vito SESSA, Dario COMPAGNONE, Patrizio SBORNICCHIA a Marco ROSSI. Electrochemical behaviour of electrodes assembled with Ti-containing diamond films. *Diamond and Related Materials*. 2001, roč. 10, 3-7, s. 627-630. DOI: 10.1016/S0925-9635(00)00435-0.
- [39] TAN, Zhanqiu, Zhiqiang LI, Genlian FAN, Qiang GUO, Xizhou KAI, Gang JI, Lanting ZHANG a Di ZHANG. Enhanced thermal conductivity in diamond/aluminum composites with a tungsten

- interface nanolayer. *Materials*. 2013, roč. 47, 3-7, s. 160-166. DOI: 10.1016/j.matdes.2012.11.061
- [40] XUE, C., J.K. YU, Genlian FAN, Qiang GUO, Xizhou KAI, Gang JI, Lanting ZHANG a Di ZHANG. Enhanced thermal conductivity in diamond/aluminum composites: Comparison between the methods of adding Ti into Al matrix and coating Ti onto diamond surface. *Surface and Coatings Technology*. 2013, roč. 217, 3-7, s. 46-50. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2012.11.070.
- [41] YANG, Zhenliang, Xinbo HE, Mao WU, Lin ZHANG, An MA, Rongjun LIU, Haifeng HU, Yudi ZHANG a Xuanhui QU. Fabrication of diamond/SiC composites by Si-vapor vacuum reactive infiltration: Comparison between the methods of adding Ti into Al matrix and coating Ti onto diamond surface. *Ceramics International*. 2013, roč. 39, č. 3, s. 3399-3403. DOI: 10.1016/j.ceramint.2012.08.084
- [42] WICKRAMASINGHE, H.K. Progress in scanning probe microscopy. *Acta Materialia*. 2000, roč. 48, č. 1, s. 347-358. DOI: 10.1016/S1359-6454(99)00303-1
- [43] LACINA, Karel, Petr SKLÁDAL a Géza NAGY. Skenovací elektrochemická mikroskopie. *Chemické listy*. 2012, roč. 106, č. 4, s. 253-263. Dostupné z: [http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2012\\_04\\_253-263.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2012_04_253-263.pdf)
- [44] EATON, Peter Jonathan a Paul WEST. *Atomic force microscopy*. New York: Oxford University Press, 2010, viii, 248 p. ISBN 01-995-7045-0.
- [45] MACHALA, L., M. VŮJTEK a M. MAŠLÁŇ. *Mikroskopie skenující sondou*. Univerzita Palackého Olomouc, 2003.
- [46] KUBÍNEK, Roman. *Jak měřit "NANO": Nástroje pro měření a vyhodnocování nanostruktur*. Univerzita Palackého v Olomouci, 2010. Dostupné z: [http://fyzika.upol.cz/cs/system/files/download/vujtek/granty/merit\\_nano.pdf](http://fyzika.upol.cz/cs/system/files/download/vujtek/granty/merit_nano.pdf)
- [47] Advanced Diamond Technologies, inc. [online]. [cit. 2013-12-22]. Dostupné z: <http://www.thindiamond.com/>
- [48] NEBESÁŘOVÁ, Jana. Elektronová mikroskopie pro biology. *Parazitologický ústav: Biologické centrum AV ČR*[online]. České Budějovice, 2002 [cit. 2013-12-23]. Dostupné z: <http://www.paru.cas.cz/lem/book/>
- [49] DRAŠAR, Pavel, Vladimír POUZAR, Tomáš ELBERT a Zdeněk HAVLAS. Ramanova spektroskopie: Speciální analýza přírodních látek. *Vysoká škola chemicko-technologická v Praze* [online]. 25.11.2013 [cit. 2013-12-26]. Dostupné z: <http://www.vscht.cz/lam/new/SpAnalPL-3.pdf>
- [50] DENDISOVÁ, Marcela, Pavel ŽVÁTORA a Pavel MATĚJKA. Ramanova spektroskopie: Úvod - princip Ramanovy spektroskopie. *Vysoká škola chemicko-technologická* [online]. [cit. 2013-12-26]. Dostupné z: <http://www.vscht.cz/anl/lach2/RAMAN.pdf>

- [51] Raman Spectroscopy: Raman Tutorial. *Kaiser: Optical Systems, inc.* [online]. [cit. 2013-12-26]. Dostupné z: [http://www.kosi.com/Raman\\_Spectroscopy/rtr-ramantutorial.php?ss=800](http://www.kosi.com/Raman_Spectroscopy/rtr-ramantutorial.php?ss=800)
- [52] FERRARI, A. a J. ROBERTSON. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B*. 2000, roč. 61, č. 20, s. 14095-14107. DOI: 10.1103/PhysRevB.61.14095.
- [53] MIRA3 LM. TESCAN ORSAY HOLDING. *TESCAN: Performance in nanospace* [online]. [cit. 2013-12-28]. Dostupné z: <http://www.tescan.com/cz/produkty/mira-feg-sem/mira3-lm>