Fakulta elektrotechniky a informatiky
Ústav elektroniky a fotoniky

Marián Varga

Autoreferát dizertačnej práce

Diamond in nanotechnology

(Diamant v nanotechnológii)

na získanie vedecko-akademickej hodnosti: philosphiae doctor (PhD.)
v odbore doktorandského štúdia:

5-2-13	**Elektronika**
študijný program	**Mikroelektronika**

Bratislava, december 2012

Dizertačná práca bola vypracovaná v internej forme doktorandského štúdia na Ústave elektroniky a fotoniky FEI STU Bratislava.

Predkladateľ: Ing. Marián Varga
Ústav elektroniky a fotoniky FEI STU v Bratislave
Ilkovičova 3, 812 19, Bratislava

Školitelia: doc. Ing. Marian Veselý, PhD.
Ústav elektroniky a fotoniky FEI STU v Bratislave
Ilkovičova 3, 812 19, Bratislava

Ing. Alexander Kromka, PhD
Fyzikální ústav Akadémie věd Českej Republiky, v. v. i.
Cukrovarnícka 10/112, 162 00, Praha 6

Oponenti: prof. Ing. Štefan Luby, DrSc., Dr.h.c.
Sekretariát UčS SAV, Mgr. Lucia Kuchtová
Pavilón kvantových technológií, Fyzikálny ústav SAV
Dúbravská cesta 9, 845 11 Bratislava 45

doc. Ing. Ľubomír Čaplovič, PhD.
Slovenská technická univerzita v Bratislave
Materiálovotechnologická fakulta so sídlom v Trnave
J. Bottu 25, 917 24 Trnava

Autoreferát bol rozoslaný: .....

Obhajoba dizertačnej práce sa koná: .....

pred komisiou pre obhajobu dizertačnej práce v odbore doktorandského štúdia vymenovanou predsedom spoločnej odborovej komisie dňa .....

v odbore 5-2-13 **Elektronika**

študijný odbor **Mikroelektronika**

na Fakulte elektrotechniky a informatiky STU, Ilkovičova 3, 812 19, Bratislava

doc. RNDr. Gabriel Juhás, PhD.
dekan FEI STU

Obsah

1 ÚVOD **3**

2 CIELE DIZERTAČNEJ PRÁCE **5**

3 ZHRNUTIE DOSIAHNUTÝCH VÝSLEDKOV **6**

4 ZÁVER **21**

5 RESUMÉ **22**

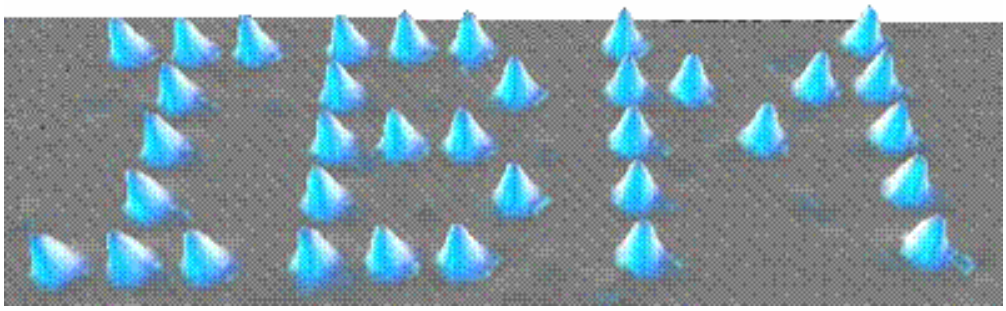
POUŽITÁ LITERATÚRA **24**

PUBLIKAČNÁ ČINNOSŤ AUTORA **26**

Úvod

Výrazné pokroky v nanotechnólogii a aplikáciách z nanomateriálov sa dosiahli až v posledných 2-3 desaťročiach, ale samotná myšlienka je už omnoho staršia. Vízia nanotechnológie bola prvýkrát načrtnutá už 29. decembra 1959 na výročnom zasadnutí Americkej fyzikálnej spoločnosti v Technologickom Inštitúte v Californii (Caltech), kde americký fyzik Richard P. Feynman, (nositeľ Nobelovej ceny za fyziku z roku 1965), prekvapil svet otázkou: "Prečo by sme nemohli napísať celých 24 zväzkov Encyklopédie Britannica na špendlíkovú hlavičku?". Jeho skutočne historická prednáška na tému "*There's Plenty of Room at the Bottom*", sa zaoberala tým, že v budúcnosti by bolo možné vybudovať miniatúrne zariadenie, ktoré bude schopné manipulovať s jednotlivými atómami [1].

Napriek tomu, že Feynmanova kniha je považovaná za predzvesť nanotechnológie, „apoštolom“ jeho vízií sa stal až kontraverzný americký fyzik K. Eric Drexler. Ten v roku 1980 popularizoval slovo "nanotechnológia", keď hovoril o budovaní niekoľko nanometrov veľkých motorov, robotických rúk, a dokonca aj o počítačoch, oveľa menších ako bunka [2]. V knihe "*Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology* " vyvinul myšlienku nanotechnologickej revolúcie, ktorá popisuje svet miniatúrnych umelých systémov (nanorobotov), tie sa podobajú na živé organizmy a budú nielen schopné reprodukcie, ale aj vzájomnej komunikácie a sebazdokonaľovania a ich veľkosť sa bude líšiť len na molekulárnej úrovni [3]. Vo vedeckom svete sa Feynman a Drexler často považovali za bláznov, ale keď začiatkom 90-tych rokov nastal rýchly rozvoj v oblasti nových technológií a výskumný tím z firmy IBM napísal svoje logo 35-timi izolovanými atómami xenónu na niklovú dosku pomocou skenovacieho tunelového mikroskopu, vedci im začali dávať za pravdu [4, 5] (Obr. 1).



Obr. 1 *Logo firmy IBM napísané na niklovej doske 35-timi izolovanými atómami xenónu za pomoci skenovacieho tunelového mikroskopu [6].*

Samotné chápanie a následné uplatnenie nanotechnológií umožňuje lepšie ovládanie technologických vlastností, čo vedie k celonárodnému záujmu a zlepšovaniu kvality života. S pokračujúcim vývojom nanotechnológií ako celku sa vyžadujú stále vyššie a vyššie nároky na vlastnosti a kvalitu materiálov. Aj keď v nanotechnológii neexistuje obmedzenie pre použitie akéhokoľvek typu materiálu, jedným z najperspektívnejších typov sa stále zdajú byť nanomateriály na báze uhlíka. Nanouhlíky môžu byť na molekulárnej úrovni viazané viacerými spôsobmi, to im zaručuje rozmanité vlastnosti. Jedinečné vlastnosti týchto tzv. alotropických foriem uhlíka (grafit, diamant, amorfný uhlík, nanotrubičky, fulerény, nanopena, pyrolitický uhlík, ...), predurčujú tento prvok pre mnoho perspektívnych aplikácií.

Už dlhé roky je v oblasti nanotechnológií veľký záujem práve o diamant. Pred viac ako 10-timi rokmi bolo predpovedané, že "Kremíkové obdobie" bude nahradené "Diamantovým obdobím", a to v najbližších 2-3 desaťročiach. Je to vďaka porovnateľným vlastnostiam syntetického, a teda relatívne ľahko dostupného diamantu s prírodným diamantom. Vo všeobecnosti vďaka unikátnym vlastnostiam diamantu (Tab. 2.1 v kapitole 2) je tento materiál veľmi sľubný pre rôzne aplikácie ako napríklad senzory, chladiče, optické zrkadlá, chemická a radiačná ochranná vrstva, studená katóda, tkanivové inžinierstvo, atď. Už niekoľko rokov sa diamantové vrstvy úspešne používajú v strojárstve na rezných nástrojoch alebo ako biologicky kompatibilné ochranné vrstvy zdravotníckych komponentov. Relatívne novými oblasťami v diamantovej technológii sú: nízko teplotný rast diamantových vrstiev na veľkých plochách, opto-elektronické aplikácie, biomedicína či kompozitné materiály. Hlavnými problémami pre dosiahnutie úspešných výsledkov v týchto oblastiach, sú požiadavky na vysokú elektrickú či optickú kvalitu vrstiev, priľnavosť diamantových vrstiev na rôzne typy substrátov a ich teplotné obmedzenie ako aj dosiahnutie 3D rastu.

Vzhľadom k týmto skutočnostiam, prebieha po celom svete intenzívny výskum v diamantovej technológii. Okrem základnej problematiky technológie prípravy diamantových vrstiev sa táto práca zaoberá najmä ich optickou kvalitou a následnou aplikáciou v podobe fotonických kryštálov, planárnych vlnovodov a prípravou nanokompozitných materiálov na báze uhlíka.

Práca bola riešená na Ústave elektroniky a fotoniky Fakulty elektrotechniky a informatiky Slovenskej technickej univerzity v Bratislave, a na Fyzikálnom ústave Českej akadémie vied v Prahe.

Ciele dizertačnej práce

A) diamantová technológia

- oboznámiť sa s históriou, súčasným stavom a perspektívnymi víziami najmä v oblasti diamantovej nanotechnológie
- preskúmať vplyv nukleácie na rast diamantových vrstiev pomocou rôznych depozičných systémov (HFCVD a MWCVD)
- analyzovať pred-úpravu a rast diamantových vrstiev na tzv. mäkkých substrátoch s vysokou tepelnou vodivosťou (meď)

B) štúdium optických vlastností diamantu a jeho aplikácia v optike

- preskúmať nízko teplotnú depozíciu diamantových vrstiev
- analyzovať vplyv depozičných podmienok na optickú kvalitu diamantových vrstiev
- vyšetriť možné aplikácie využitia opticky kvalitných diamantových vrstiev

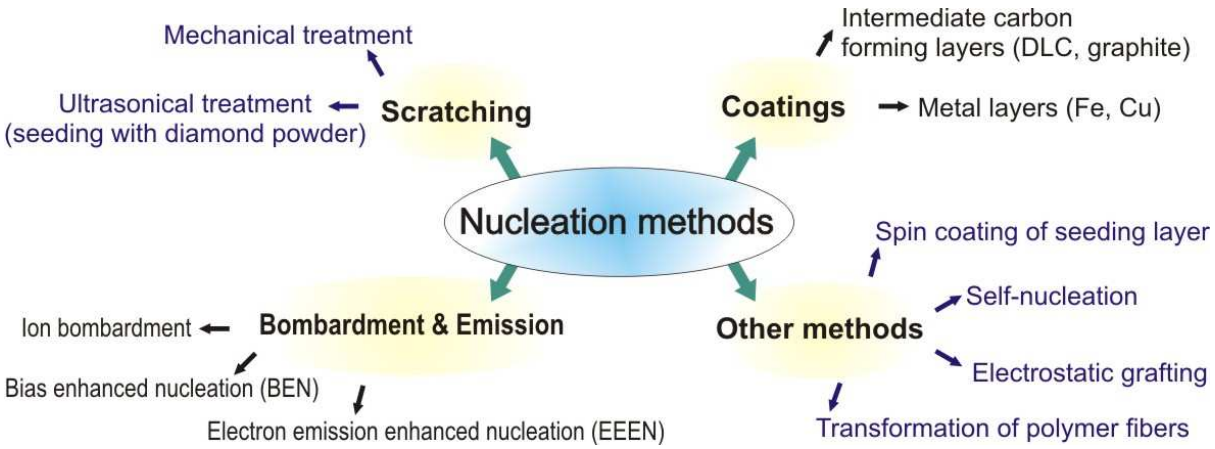
C) uhlíkové nanokompozity

- pripraviť kompozitné štruktúry na báze uhlíka
- otestovať odolnosť substrátov v závislosti na depozičných podmienkach
- preskúmať vplyv zloženia plynov na depozíciu diamantových vrstiev

Zhrnutie dosiahnutých výsledkov

3.1 Predpätím podporená nukleácia

Vo všeobecnosti môžeme povedať, že príprava syntetických diamantových vrstiev pozostáva z dvoch základných krokov, a tie sú a) nukleácia a b) samotný rast vrstvy [11, 15]. Na Obr. 2 sú schematicky znázornené najbežnejšie používané nukleačné techniky. V princípe nukleáciu môžeme pokladať za nutnú pred-úpravu substrátov pre rast diamantových vrstiev. Jedná sa o vytvorenie zárodkov urýchľujúcich rast diamantovej vrstvy. Práve od veľkosti a hustoty vytvorených zárodkov závisia vlastnosti konečnej diamantovej vrstvy. Nukleácia vplýva na orientáciu, adhéziu a transparentnosť diamantovej vrstvy a veľkosti jednotlivých zárodkov ovplyvňujú napríklad výslednú drsnosť nadeponovanej diamantovej vrstvy. Rýchlosť rastu vrstvy sa zvýši, keď sa vytvorí súvislá diamantová vrstva, čo je v podstate proces kryštalizácie, postupujúci cez nukleáciu, nasledovanú trojrozmerným rastom rôznych mikrokryštálikov až do bodu, kedy sa jednotlivé kryštáliky spoja do súvislej vrstvy.

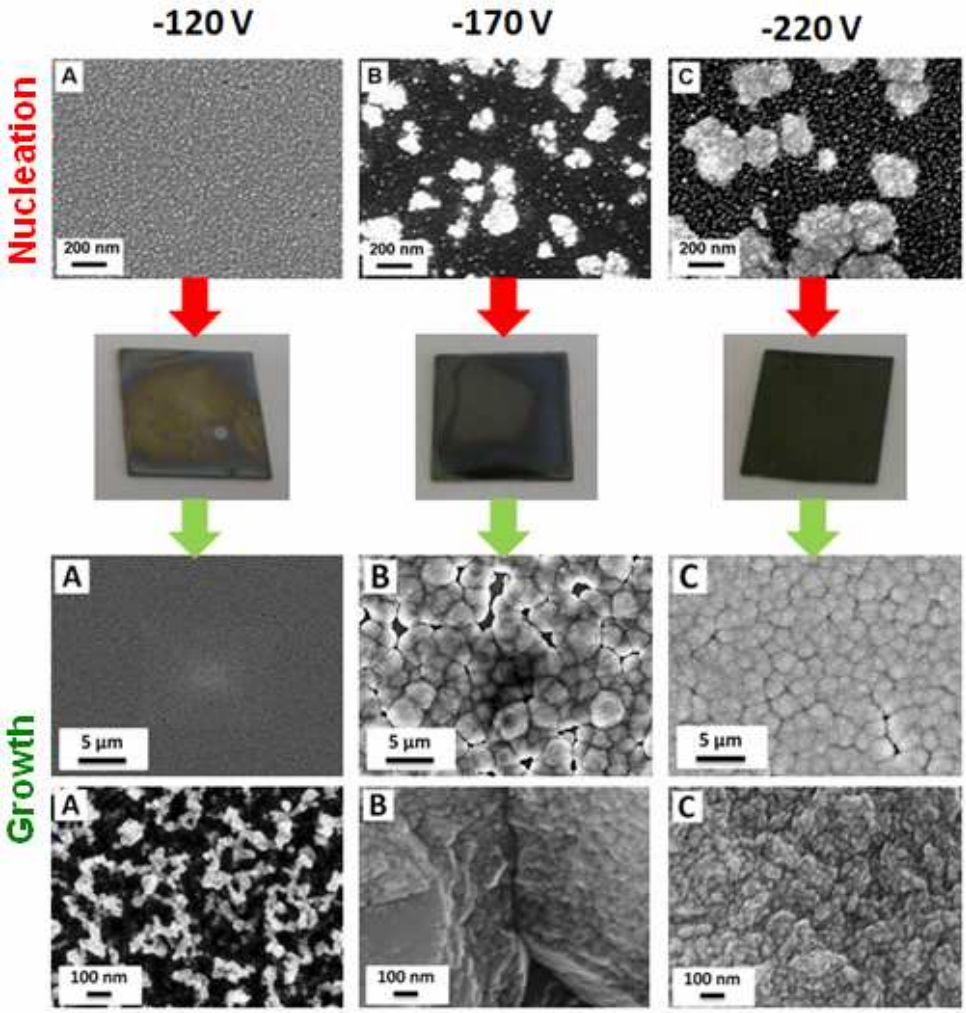


Obr. 2 *Schematické znázornenie najčastejšie používaných nukleačných techník [14].*

Prvá kapitola experimentálnej časti (kapitola 6) je zameraná na niektoré z najčastejšie používaných nukleačných techník, a to konkrétne na predpätím podporenú nukleáciu (BEN), ultrazvukové zárodkovanie v roztoku so samotným diamantovým práškom taktiež s rôznymi prímesami kovových častíc a nukleáciu pomocou polymérnych vlákien.

Predpätím podporená nukleácia (najčastejšie využívaná pri raste diamantových vrstiev metódou HFCVD – žeravenými vláknami podporená chemická depozícia z pár) síce dosahuje vysokú nukleačnú hustotu zárodkov, ale veľkou nevýhodou tejto metódy je, že je použiteľná len pre vodivé, resp. polovodivé substráty, a aj to len v 2D priestore. V každom prípade, ale

môžeme povedať, že pri vhodne použitých substrátoch a vhodne nastavených podmienkach, je touto metódou možné dosiahnuť vysokú hustotu zárodkov (až 10^{12} cm^{-2}). Samozrejme, na hustotu nukleácie výrazne vplýva doba trvania nukleačného procesu, koncentrácia metánu ako aj veľkosť použitého predpätia. Výsledky vplyvu negatívneho predpätia na nukleáciu a následný rast diamantových vrstiev (rovnaké depozičné podmienky pre všetky vzorky) sú znázornené v podobe optických snímkov na Obr. 3.



Obr. 3 *SEM snímky vzoriek nukleovaných 2 hodiny v HFCVD reaktore pri rôznych hodnotách predpätia* ***a)*** *– 120 V,* ***b)*** *– 170 V a* ***c)*** *– 220 V (prvý riadok), optické snímky vzoriek po raste (druhý riadok) a SEM snímky vzoriek po raste diamantovej vrstvy (tretí a štvrtý riadok) [9].*

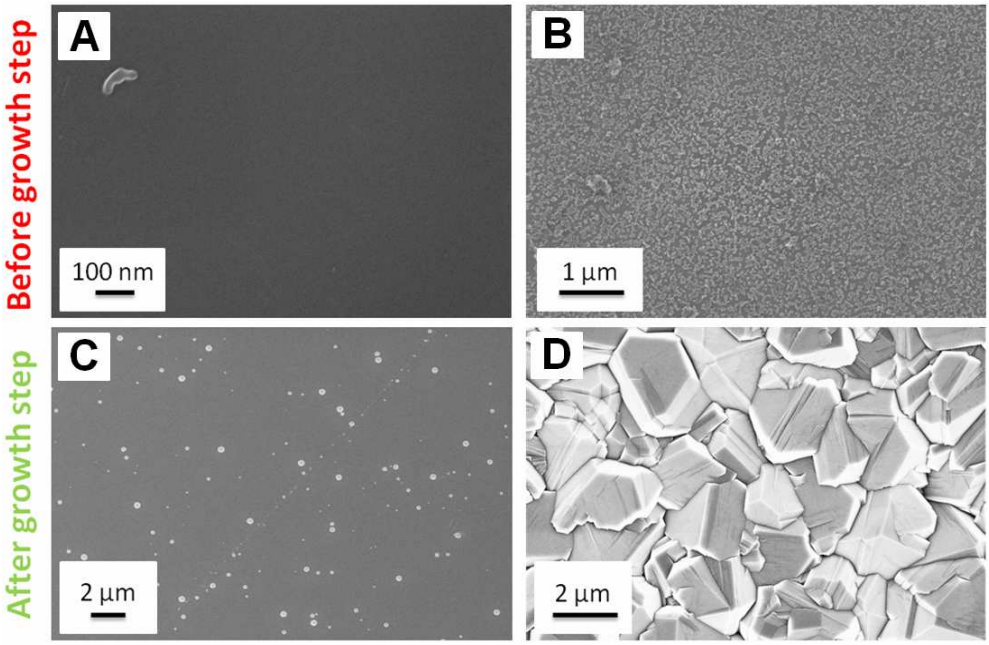
Z výsledkov je zrejmé, že aj keď pri použití nižšieho predpätia (-120 V) je nukleácia súvislá a homogénna, nie je postačujúca pre dosiahnutie súvislej diamantovej vrstvy pri daných depozičných podmienkach. Najsúvislejšia diamantová vrstva bola dosiahnutá pri použití najvyššej hodnoty predpätia pre nukleáciu (-220 V).

Rovnaký výsledok bol dosiahnutý aj pri časovej závislosti nukleácie, resp. pri zvyšujúcej sa koncentrácii metánu, čím dlhšie proces prebiehal, resp. čím bola koncentrácia vyššia, tým jednoduchšie a rýchlejšie súvislá diamantová vrstva narástla.

Podobne dopadli aj experimenty s rôznou koncentráciou metánu a dobou nukleácie. S rastúcim časom, resp. zvyšujúcou sa koncentráciou metánu bolo vytvorených viac a viac uhlíkových atómov (prekurzorov), čo zvýšilo východiskový stav pre ďalší rast diamantových vrstiev. Bohužiaľ výsledky stále neboli dostatočne uspokojivé a zároveň aj potreba deponovania diamantových vrstiev na nevodivé substráty viedli k tomu, že ďalšie experimenty boli vykonané pomocou nukleácie z roztoku s diamantovým práškom za pomoci ultrazvuku.

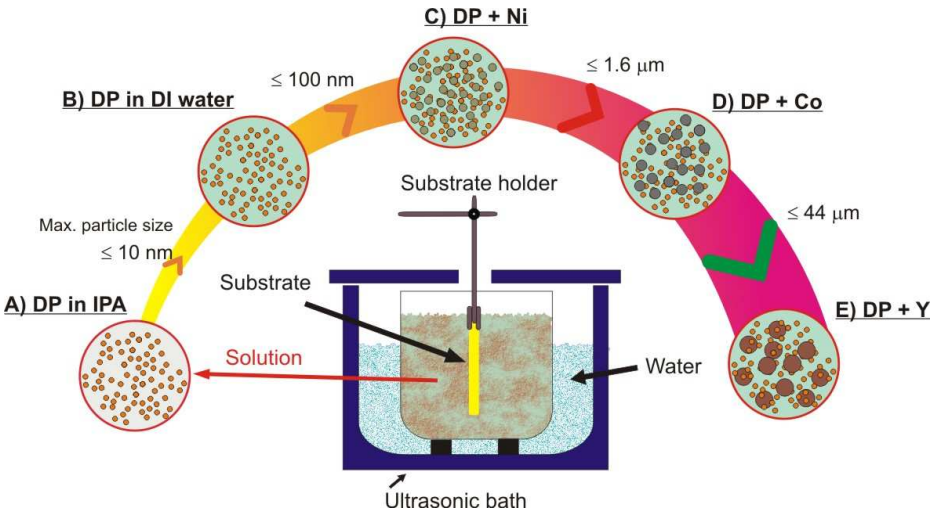
3.2 Nukleácia diamantovým práškom pomocou ultrazvuku

V súčasnej dobe sa nukleácia diamantovým práškom pomocou ultrazvuku považuje za najprogresívnejšiu a najuniverzálnejšiu techniku predprípravy vzoriek pre rast diamantových vrstiev. Okrem toho, že je jednoduchá a použiteľná na veľkú skupinu rôznych substrátov, taktiež umožňuje za určitých podmienok dosiahnutie veľmi vysokej hustoty tvorby zárodkov podobne, ako pri metóde BEN [12, 13]. Na Obr. 4, sú pre porovnanie znázornené SEM snímky čistej a nukleovanej kremíkovej vzorky, ako aj SEM snímky príslušných vzoriek po depozícii.



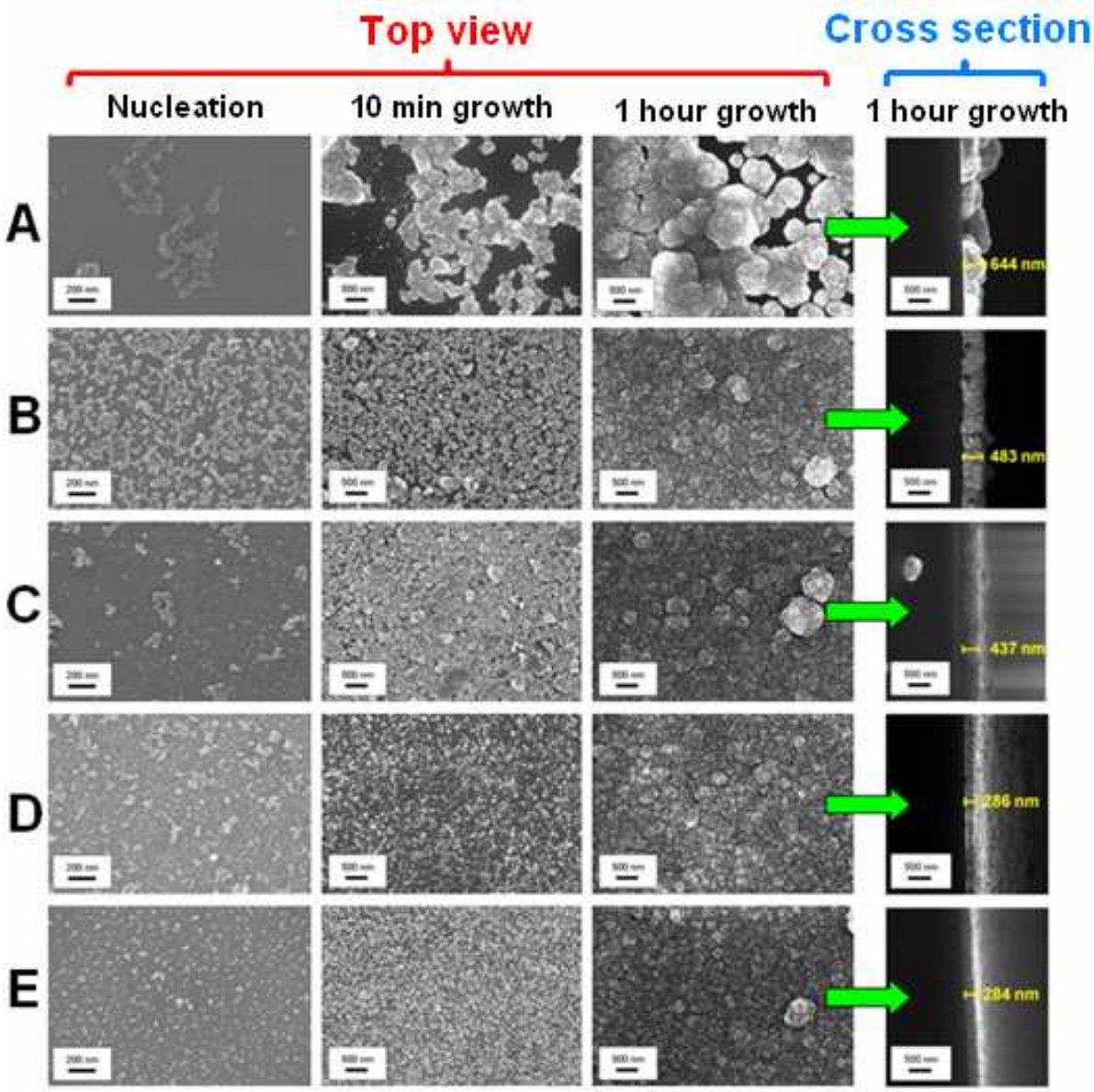
Obr. 4 *SEM snímky* ***a)*** *čistého kremíka* ***b)*** *nukleovaného kremíka diamantovým práškom v ultrazvuku po dobu 30 minút,* ***c)*** *čistého kremíka po raste a* ***d)*** *nukleovaného kremíka po raste.*

Aj keď sú výsledky nukleácie touto metódou prevažne veľmi uspokojivé, hustotu zárodkov pripravených takýmto spôsobom je možné ešte zvýšiť prídavkom kovových nanočastíc do nukleačného roztoku. Touto problematikou sa podrobnejšie zaoberá kapitola 6.1.3. Pri experimentoch boli použité roztoky s kovovými časticami niklu, kobaltu a ytria s rôznymi veľkosťami zŕn (Obr. 5). Okrem toho sa tiež skúmal vplyv použitej kvapaliny (izopropylalkohol a deionizovaná voda) na hustotu nuklácie.



Obr. 5 *Schematické znázornenie pripravených nukleačných roztokov s rôznymi časticami s rozdielnou veľkosťou zŕn [14].*

Z následných analýz takto pripravených vzoriek vyplynulo, že najvyššia hustota nukleácie bola dosiahnutá pri použití roztoku s prídavkom niklových nanočastíc . Najhoršie výsledky boli dosiahnuté pri použití čistého diamantového prášku v izopropylalkohole. Po depozícii v MWCVD aparatúre (doba depozície bola 1 hodina) narástla pri všetkých 4 roztokoch, v ktorých bola použitá deionizovaná voda, súvislá diamantová vrstva. Avšak morfológia a rýchlosť rastu vrstvy boli silne ovplyvnené použitým typom nukleačného roztoku. Pri vzorkách B a C, ktoré boli nukleované v roztokoch s časticami výlučne nano rozmerov, bola rýchlosť rastu vrstvy skoro dvojnásobná oproti vzorkám D a E, kde boli použité kovové častice mikro rozmerov. Avšak vyššia homogenita a nižšia povrchová drsnosť boli dosiahnuté práve pri vzorkách D a E. Vo všeobecnosti môžeme povedať, že kombinácia diamantového nano-prášku a kovových mikro-častíc zvyšuje povrchovú drsnosť substrátu, čím sa vytvára väčšie množstvo zárodkov, resp. energeticky výhodných centier pre rast diamantovej vrstvy. Na druhej strane prítomnosť častíc kobaltu a ytria spôsobuje predĺženie inkubačnej doby rastu. Snímky vzoriek po nukleácii, po desať minútovom a hodinovom raste diamantových vrstiev, sú pre všetky použité roztoky porovnané na Obr. 6.



Obr. 6 *SEM snímky vzoriek priamo po nukleácii, po 10 minútovom a hodinovom raste (stĺpce 1-3) a SEM snímky v reze po hodinovom raste v MWCVD reaktore (stĺpec 4).*

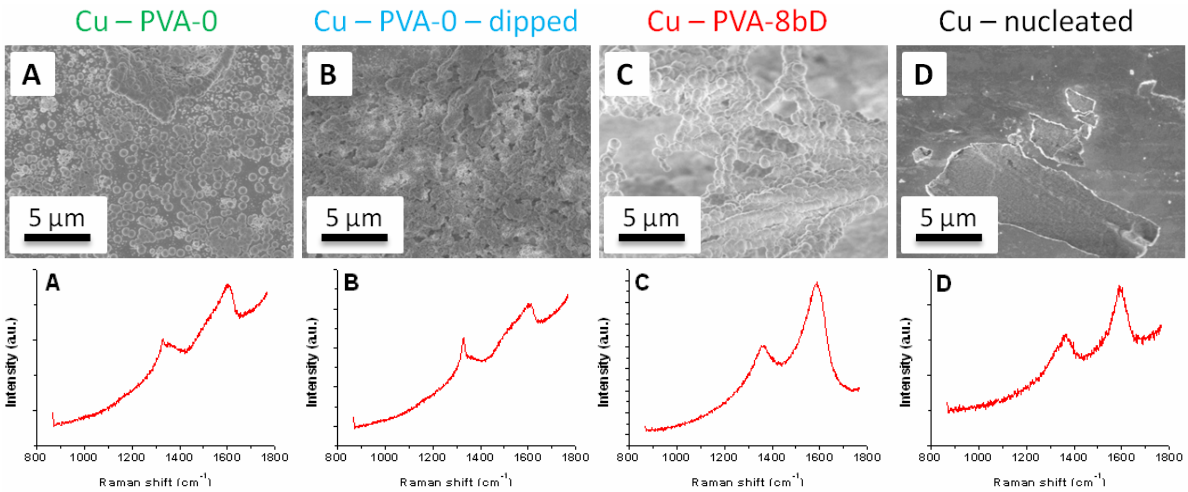
Aj napriek univerzálnosti a vysokej kvalite tejto nukleačnej metódy sa nájdu materiály, ktoré nie je možné nukleovať týmto spôsobom. Jedná sa o mechanicky mäkké (hliník, germánium, rôzne ultra tenké kovové vrstvy, ...), resp. nestabilné materiály (polyméry), ktoré sa môžu počas nukleačného procesu zničiť. Ďalším problémom môže byť zlá adhézia diamantovej vrstvy k povrchu substrátu alebo veľký rozdiel v tepelnej rozťažnosti použitých materiálov. Práve problémom, depozície na nediamantové materiály s vysokou tepelnou rozťažnosťou, sa zaoberá nasledujúca kapitola 6.1.4.

3.3 Nukleácia pomocou polymérnych vlákien

Úspešné využitie polymérnych kompozitov otvorilo cestu pre používanie organických nanovlákien pre rast diamantových vrstiev. Vlákna z čistého polyvinylacetátu (PVA) a kompozitné materiály z PVA s rôznou koncentráciou diamantového prášku boli pri experimentoch použité ako nukleačný základ pre depozíciu diamantu na medených tyčiach. Priemer nanovlákien bol približne 100 nm. Ako referencia bola použitá medená tyčka nukleovaná diamantovým práškom v ultrazvuku (vzorka D). Po depozícii bola na všetkých typoch substrátov prítomná diamantová vrstva. V prípade vzorky D vrstva delaminovala ihneď po vychladení vzoriek. Na ostatných vzorkách sa diamantová vrstva zachovala. Odlišná morfológia diamantových vrstiev bola spôsobená rôznou pred-úpravou substrátov.

Navyše, v prípade vzorky C, kde bola použitá polymérna matrica s najvyššou koncentráciou diamantového prášku, sa sformovali samonosné diamantové vlákna. Jedná sa o komplexný efekt zahŕňajúci prítomnosť diamantových častíc a termodynamických podmienok vedúcich k veľkému rozdielu tlakov na povrchu vlákien, čo je spôsobené veľkým polomerom zakrivenia vlákien.

Aj keď diamantové vrstvy neboli plne súvislé a vrstvy mali vysokú drsnosť (vzorky A, B a C), vo všetkých prípadoch sa preukázalo, že použitie polymérnych kompozitov ako nukleačný základ pre rast diamantových vrstiev na medi, je vysoko perspektívne. Analýzy vzoriek v podobe SEM snímkov a Ramanových spektier sú zobrazené na Obr. 7.

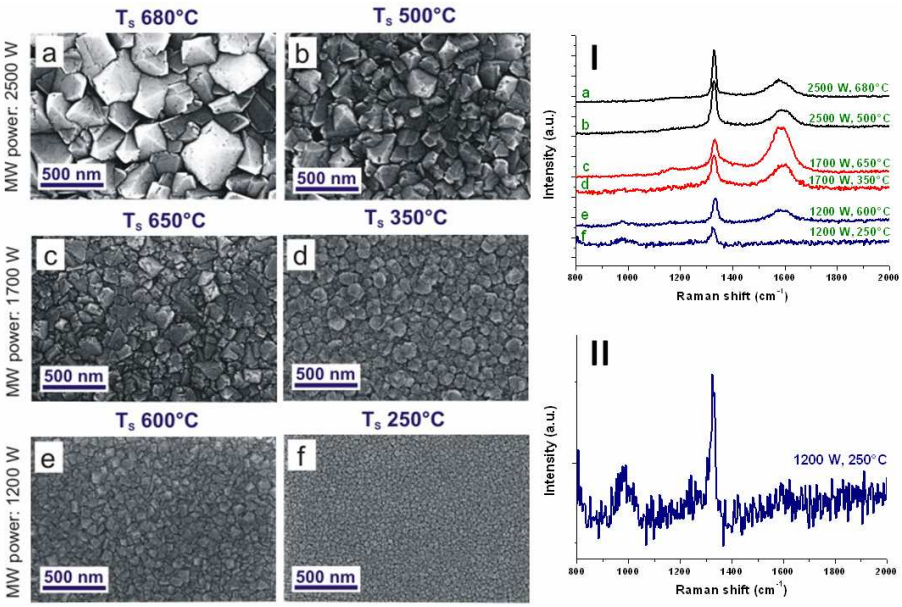


Obr. 7 *SEM snímky a Ramanove spektrá rôzne predpripravených vzoriek po depozícii diamantu.*

3.4 Nízkoteplotný rast diamantových vrstiev

Zvyčajne, keď sa jedná o rast syntetických mikrokryštalických diamantových (MCD) vrstiev CVD technikou, je pri bežných depozičných podmienkach potrebná vysoká procesná teplota (800-900 °C). Tento teplotný faktor je limitujúcim pre použitie mnohých typov substrátov s nízkym bodom topenia. V súčasnosti je ale veľká snaha znížiť teplotu procesu rastu diamantových vrstiev, a zároveň zvýšiť oblasť depozície, čo by viedlo k rozšíreniu aplikačných možností aj na tepelne citlivé a rozmerovo väčšie substráty (10-tky cm^2), napríklad pre tzv. Grazing-Angle Reflectance (GAR) alebo Attenuated Total Reflectance (ATR) spektroskopia podobne [17, 18].

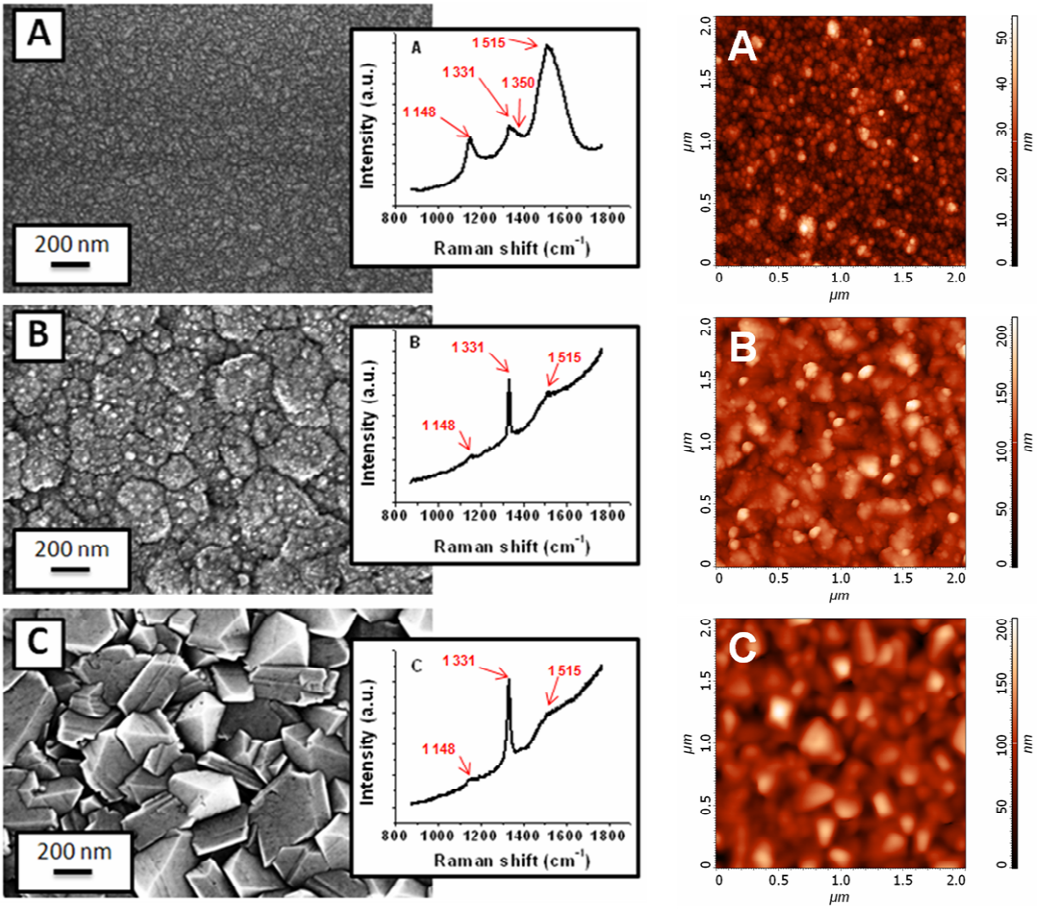
Vo všeobecnosti existujú dva známe spôsoby ako dosiahnuť nízko-teplotný rast diamantových vrstiev. Prvý spôsob je dosiahnuteľný zmenou a optimalizáciou depozičných parametrov (tlak, výkon, pomer plynov, atď.) pri použití štandardnej CH_4/H_2 zmesi plynu a zároveň úpravou chemických procesov v plazme pridaním rôznych plynných zmesí. Najčastejšie sa jedná o plyny obsahujúce kyslík (CO, CO_2) [19-21]. Druhý spôsob je založený na použití nového plazmatického depozičného systému ako napríklad mikrovlnné CVD systémy s lineárnymi anténami, ktoré sa vyznačujú studenou plazmou vďaka väčšej vzdialenosti horúcej plazmy od substrátov [10]. Ďalšími dôležitými parametrami sú pracovný tlak a použitý mikrovlnný výkon. Nízkoteplotná depozícia diamantových vrstiev v takomto systéme je bližšie opísaná v kapitole 7.1.



Obr. 8 *SEM snímky diamantových vrstiev narastených pri rôznych depozičných teplotách (T_s) a mikrovlnných výkonoch (ľavý stĺpec), prislúchajúce Ramanove spektrá (I) s zvýrazneným Ramanovým spektrom pre vzorku deponovanú pri najnižšej teplote (II)[16].*

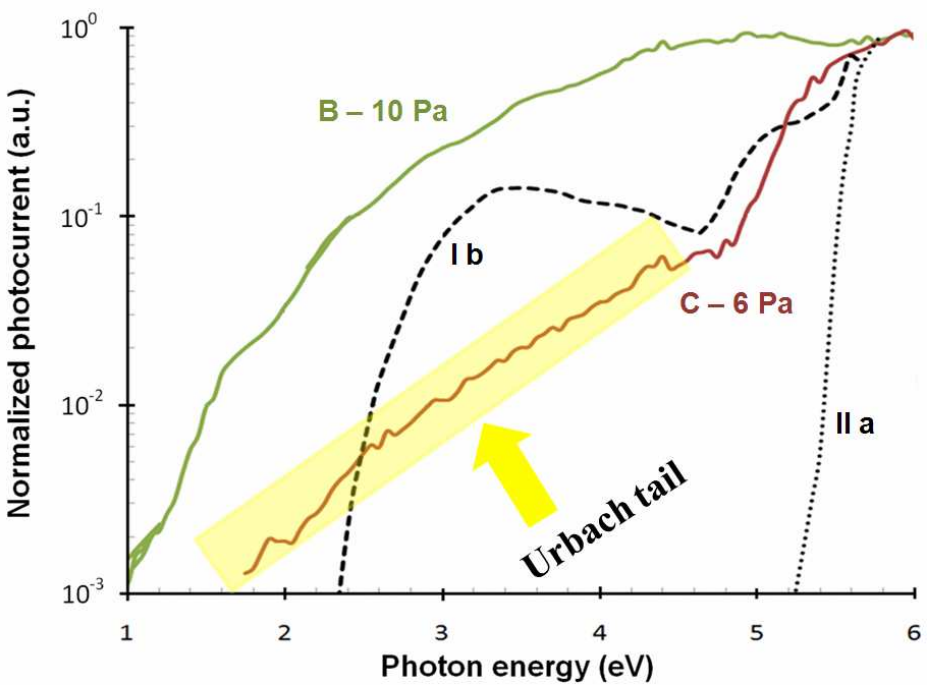
3.5 Štúdium optických vlastností diamantových vrstiev

Ako už bolo spomenuté (kapitola 2.1.5 v dizertačnej práci), synteticky pripravené diamantové vrstvy majú využitie v mnohých aplikáciách. Každá jedna aplikácia vyžaduje, aby diamantová vrstva spĺňala určité požiadavky, resp. mala vhodné vlastnosti. Vo všeobecnosti sa jednotlivé vlastnosti vrstvy navzájom ovplyvňujú, ale prispôsobením depozičných podmienok je prakticky vždy možné docieliť zlepšenie konkrétnej z nich. Napríklad, pre využitie diamantovej vrstvy v strojárstve ako ochrannej vrstvy pre rezné a brúsne nástroje sa dôraz kladie na hrúbku a drsnosť vrstvy a nie na jej optické vlastnosti, kým v prípade opticky zameraných aplikácií je uprednostnená práve optická kvalita vrstvy pred jej ostatnými parametrami. Štúdiom optických vlastností diamantových vrstiev deponovaných pri rôznych podmienkach sa zaoberá kapitola 7.2. Rôzna morfologická štruktúra D vrstiev bola dosiahnutá znižovaním pracovného tlaku pri depozícii (200, 10 a 6 Pa), čo malo za následok zväčšovanie veľkosti diamantových zŕn a tým zvýšenie pomeru sp^3 ku sp^2 fázam. Na Obr. 9 sú znázornené SEM snímky, Ramanove spektrá a snímky z AFM meraní pre jednotlivé vrstvy.



Obr. 9 *SEM snímky, Ramanove spektrá a AFM snímky diamantových vrstiev deponovaných pri rôznom pracovnom tlaku: A – 200 Pa, B – 10 Pa, C – 6 Pa.*

Aj keď zo SEM snímkov je badateľný výrazný rozdiel medzi jednotlivými vzorkami, Ramanove spektrá vzoriek B a C sú prakticky identické, a teda nie je možné na základe týchto meraní jednoznačne porovnať optickú kvalitu týchto vrstiev. Podobný výsledok bol dosiahnutý aj pri meraní optickej absorpcie diamantových vrstiev metódou PDS (Photo-thermal Deflection Spectroscopy). Sľubnou metódou sa ukázalo byť tzv. meranie DBP (Dual Beam Photocurrent Spectroscopy), ktorým sa podarilo úspešne rozlíšiť jednotlivé diamantové vrstvy z hľadiska optickej kvality. Porovnanie nameraných spektier vzoriek B a C metódou DBP s meraniami na diamantovom monokryštále s nízkym (IIa) a vysokým (Ib) obsahom dusíka je uvedené na Obr. 10. Vzorka A s vysokým obsahom sp^2 väzieb nebola UV fotocitlivá [16]. Z grafu je vidieť, že DBP spektrum IIa diamantu má jasne definovaný foto-ionizačný prah pri 5,5 eV, ktorý súvisí s elektronickými prechodmi medzi valenčným a vodivostným pásom. V prípade monokryštálu diamantu typu Ib, je DBP spektrum silne ovplyvnené foto-ionizáciou elektrónov z dusíka s foto-ionizačnou energiou približne 2,4 eV [23]. Dominantné poruchové stavy pri vzorke B (charakteristický tvar s foto-ionizačným prahom v blízkej IR oblasti) je možné priradiť nediamantovým sp^2 fázam uhlíka [22]. Vzorka C vykazuje foto-ionizačný prah až v UV oblasti nad 5 eV. Pod 5 eV foto-ionizačný prah exponenciálne klesá s energiou fotónov a je možné ho priradiť k elektronickým prechodom v súvislosti so štrukturálnymi poruchami (Urbachova hrana) [24].

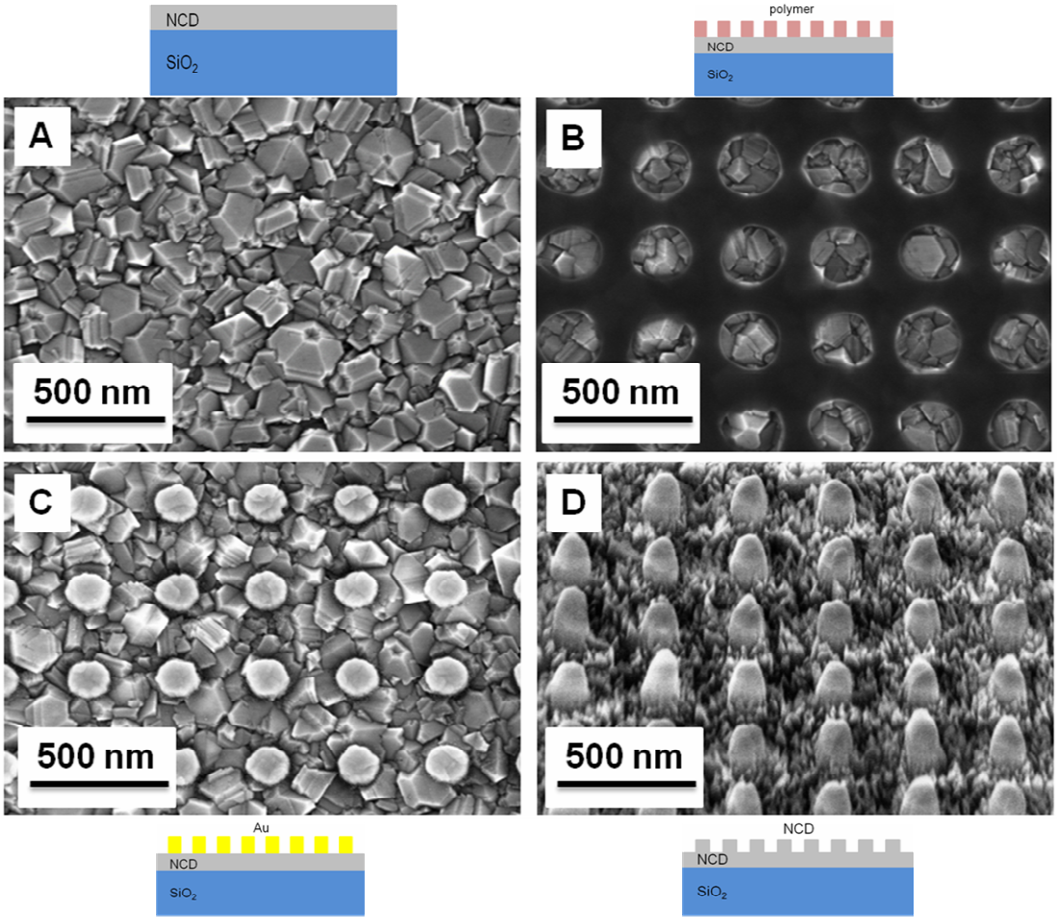


Obr. 10 *Porovnanie nameraných spektier vzoriek B a C metódou DBP s meraniami na diamantovom monokryštále s nízkym (IIa) a vysokým (Ib) obsahom dusíka. Vzorka A s vysokým obsahom sp^2 väzieb nebola UV fotocitlivá [16].*

3.6 Štúdium dvojdimenzionálnych fotonických kryštálov na báze nanokryštalického diamantu

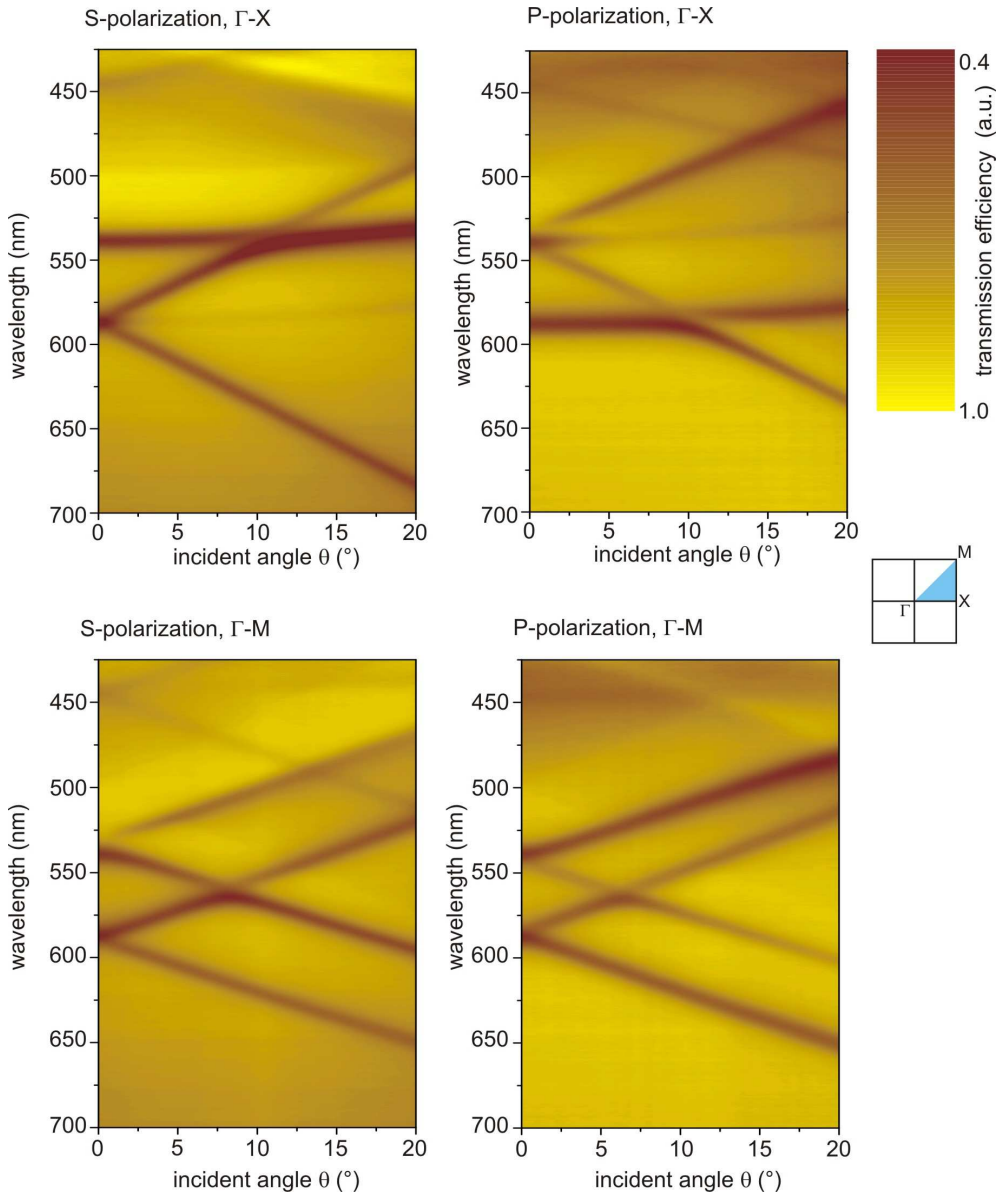
Fotonické kryštály patria v dnešnej dobe medzi atraktívne optické elementy a delia sa na jedno-, dvoj- a troj-dimenzionálne štruktúry. Tie jedno-dimenzionálne sa už vo veľkej miere využívajú v podobe tenkých vrstiev ako nízko alebo vysoko reflexné povlaky na optických šošovkách a zrkadlách, kým dvoj-dimenzionálne sú ešte len na počiatku komerčného využitia. Sklbenie takéhoto atraktívneho optického elementu a perspektívneho materiálu, akým diamant je, sú zárukou na vytvorenie unikátneho optického prvku s veľkým využitím.

Detailnou prípravou tejto štruktúry sa zaoberá kapitola 7.3. Príprava začína namodelovaním vhodnej štruktúry pomocou softvéru RSoft DiffractMOD. Kapitola ďalej pokračuje opisom technologického postupu na výrobu fotonického kryštálu na báze nanokryštalického diamantu deponovanom na kremenné sklo. Schematické zobrazenie jednotlivých krokov a ilustratívne SEM snímky sú zobrazené na Obr. 11.



Obr. 11 *Schematické znázornenie výroby fotonického kryštálu na báze nanokryštalického diamantu s príslušnými SEM snímkami po jednotlivých krokoch* ***a)*** *deponovaná NCD vrstva,* ***b)*** *elektrónová litografia,* ***c)*** *lift-off proces s použitím zlatej masky,* ***d)*** *RIE plazmatické leptanie [25].*

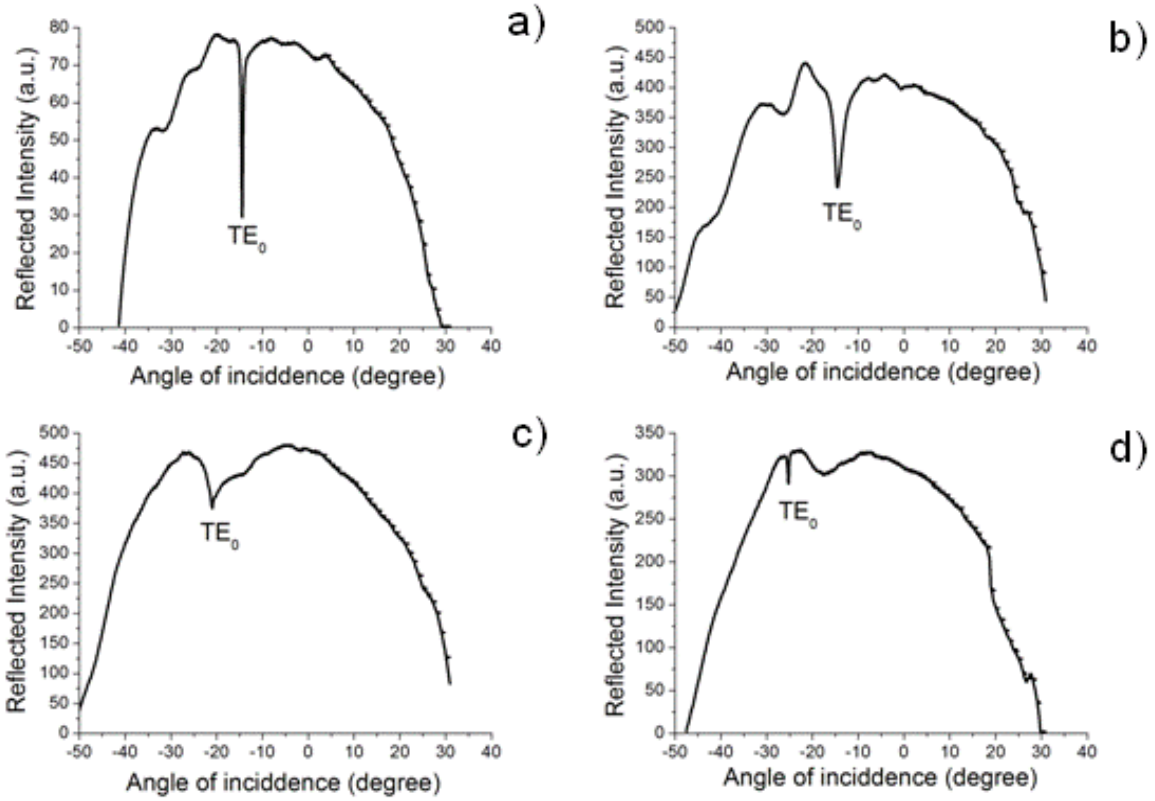
Fotonické vlastnosti štruktúry boli zmerané tak, že vzorka sa osvietila v oboch kryštalografických rovinách bielym svetlom pod uhlom 0-20°. Svetlo prechádzajúce skrz vzorku bolo zbierané optickým vláknom. Vlnová dĺžka interagujúca s fotonickou štruktúrou sa následne vyviazala von, čo sa prejavilo hlbokým minimom v transmisnom spektre. Aj napriek tomu, že takto vyrobená fotonická štruktúra nie úplne korešpondovala s navrhnutým modelom kvôli drobným limitáciám v technologickom procese, fotonické zväzky vychádzajúce z Γ-bodu (θ=0°) pri dvoch rôznych vlnových dĺžkach (540 a 585 nm) sa dajú jednoznačne rozoznať na Obr. 12.



Obr. 12 *Diagramy znázorňujúce vyžarovanie fotonickej štruktúry detekované pozdĺž Γ-X a Γ-M kryštálových smerov pri oboch polarizáciách (S a P) [25].*

3.7 Diamantová vrstva ako planárny optický vlnovod

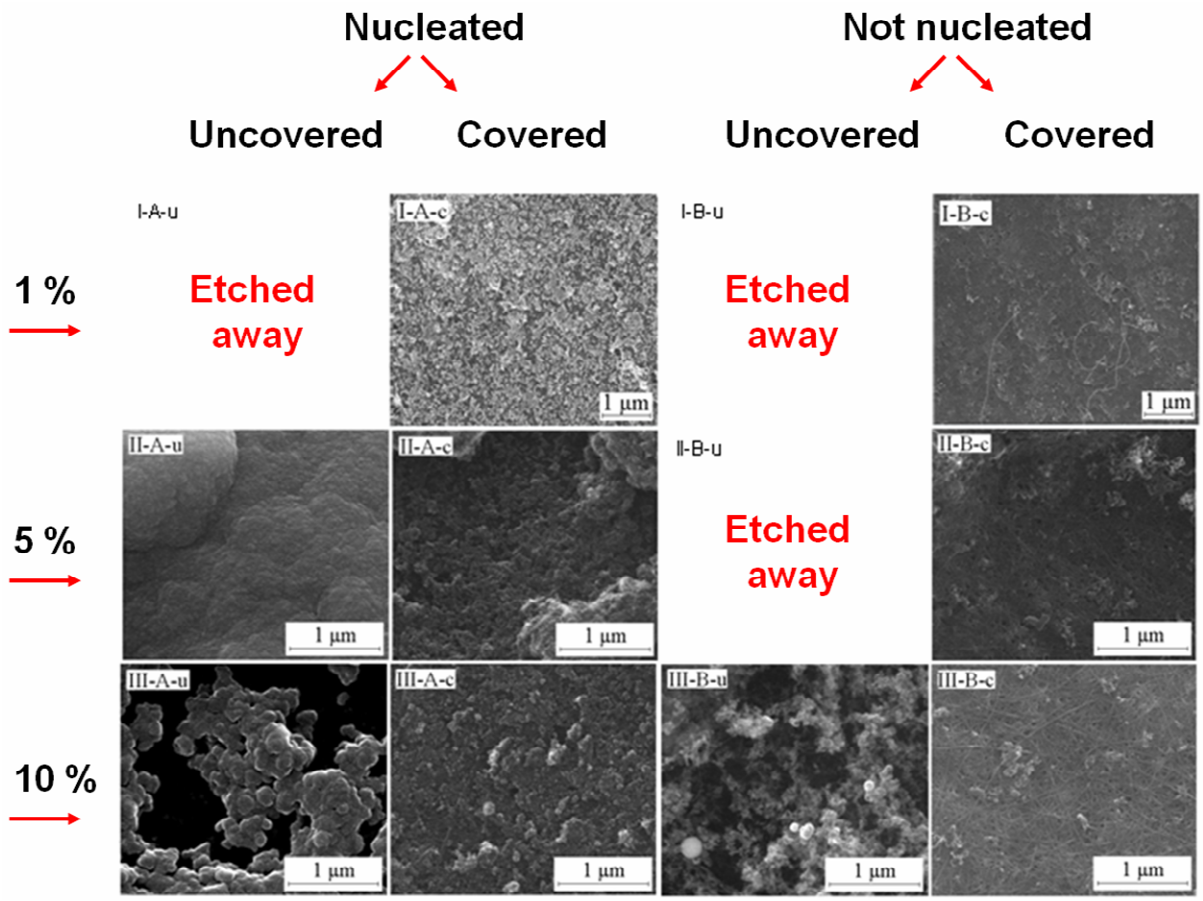
Jednou zo základných požiadaviek na funkčnosť ľubovoľnej štruktúry ako planárneho vlnovodu je zabezpečenie kontrastu indexu lomu medzi jednotlivými materiálmi. Okrem toho, že diamant je možné použiť aj v podmienkach nevyhovujúcich pre mnohé iné materiály, jeho optické vlastnosti a vysoký index lomu sú veľmi perspektívne pre použitie diamantovej vrstvy aj ako planárneho vlnovodu. Ďalšími nutnými podmienkami pre funkčnosť vlnovodu sú dostatočná hrúbka diamantovej vrstvy (závisí od použitej vlnovej dĺžky naväzovaného svetla), nízka hodnota absorpcie (potlačuje útlm šírenia svetla) ako aj zabezpečenie, čo možno najnižšej drsnosti povrchu vrstvy (eliminuje rozptyl svetla na rozhraní). Návrh modelu, následná realizácia ako aj optické merania planárnych vlastností takéhoto vlnovodu sú podrobne opísané v kapitole 7.4. Vlnovodné vlastnosti pripravenej diamantovej vrstvy boli potvrdené naviazaním štyroch vlnových dĺžok (viď Obr. 13). Okrem toho index lomu pripravenej nanokryštalickej diamantovej vrstvy bol vyhodnotený ako veľmi blízky k indexu lomu prírodného diamantu.



Obr. 13 *Spektrá TE vlnovodných módov pre vrstvu nanokryštalického diamantu pri rôznych vlnových dĺžkach* ***a)*** *632.8 nm,* ***b)*** *964 nm,* ***c)*** *1311 nm a* ***d)*** *1552 nm*

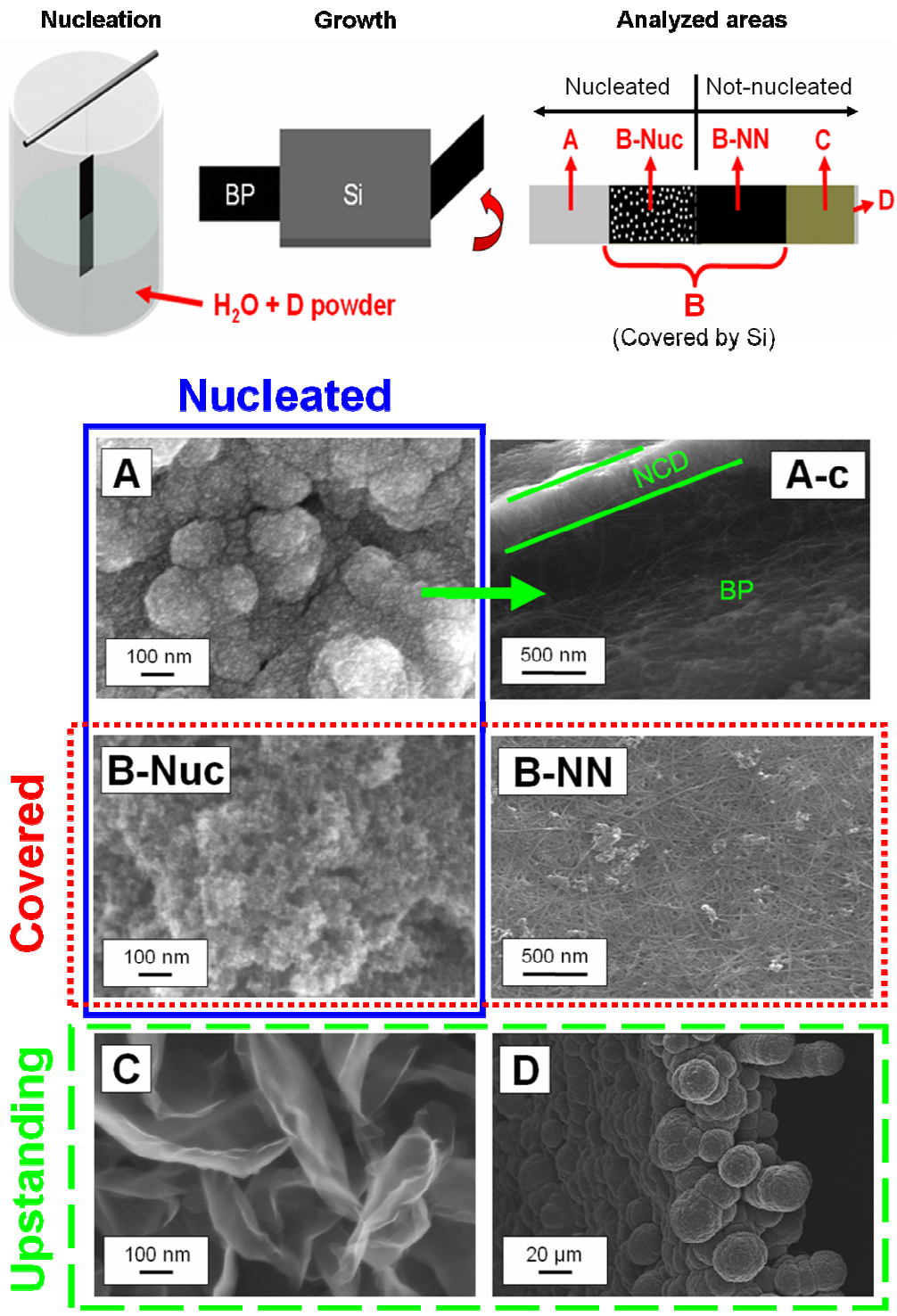
3.8 Príprava uhlíkových nanokompozitných materiálov

Unikátne vlastnosti jednotlivých alotropických foriem uhlíka viedli k snahe vytvoriť kompozitnú štruktúru, ktorá by dokázala ich vlastnosti navzájom skombinovať. Kapitola 8 sa zaoberá prípravou, analýzami a meraniami elektrickej a tepelnej vodivosti pripravených uhlíkových nanokompozitných materiálov. V prvej časti (kapitola 8.1) sa dôraz kladie na štúdium vhodných depozičných podmienok v HFCVD reaktore pre prerastenie tzv. SWCNT (Single-Wall Carbon NanoTube) papiera diamantom. Vo všeobecnosti vysoká depozičná teplota potrebná pre rast diamantových vrstiev HFCVD metódou a vysoká koncentrácia vodíka v pracovnej atmosfére sú deštruktívne pre jednostenné uhlíkové nanotrubičky. Optimalizáciou koncentrácie metánu vo vodíku pri depozícii diamantu sa dosiahlo zníženie teploty v systéme a taktiež sa eliminovalo leptanie nanotrubičiek rýchlym vytvorením tenkej ochrannej diamantovej vrstvy na ich povrchu. Súčasne sa testoval aj vplyv predúpravy substrátov na rast diamantovej vrstvy. SEM snímky prerastených substrátov z uhlíkových nanotrubičiek pri rôznej koncentrácii metánu počas depozície sú znázornené na Obr. 14.



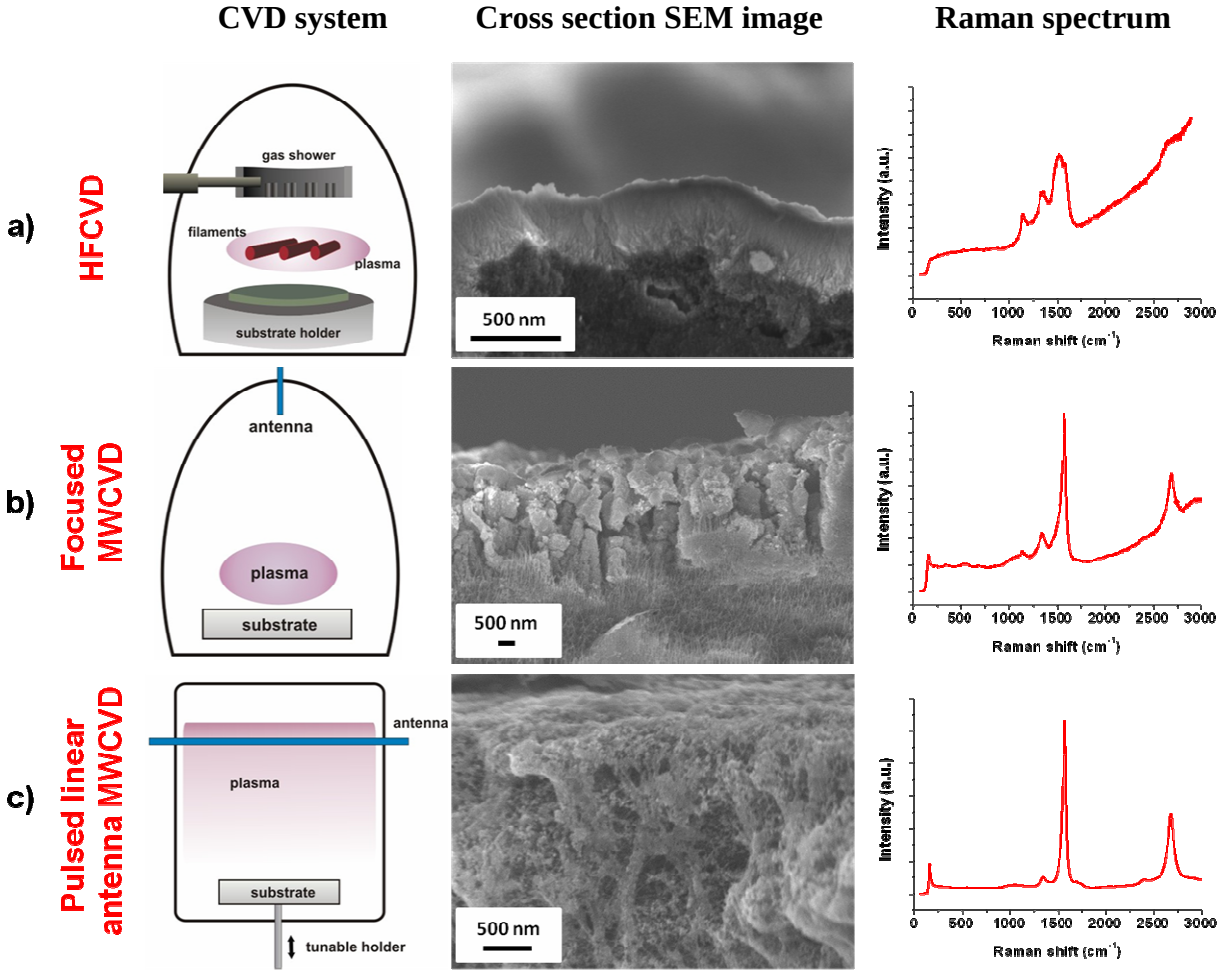
Obr. 14 *SEM snímky prerastených substrátov z uhlíkových nanotrubičiek v závislosti od koncentrácie metánu vo vodíkovej atmosfére počas depozície [7].*

Rast rôznych uhlíkových foriem na substráte z uhlíkových nanotrubičiek bol dosiahnutý odlišným spôsobom predúpravy substrátu ako aj inou pozíciou substrátu počas depozície. Detaily sú podrobnejšie opísané v kapitole 8.2.



Obr. 15 *Technologický postup predúpravy substrátu z uhlíkových nanotrubičiek a schematické označenie jednotlivých oblastí je znázornené na obrázku hore a SEM snímky príslušnej povrchovej morfológie po depozícii v závislosti od predúpravy a pozície substrátu sú znázornené dole (Obr. A-c je SEM snímok v priečnom reze oblasti A)[8].*

V poslednej kapitole (kapitola 8.3) sú porovnané tri rôzne depozičné systémy (HFCVD, fokusovaná MWCVD a mikrovlnný CVD systém s lineárnymi anténami). Kým pri prvých dvoch spomenutých systémoch sa podarilo pripraviť vždy len rôzne dvoj-vrstvové uhlíkové štruktúry, v treťom depozičnom systéme sa vďaka studenej plazme dosiahla integrácia diamantových sp^3 fáz aj do objemu substrátu z uhlíkových nanotrubičiek (Obr. 16).



Obr. 16 *Schematické znázornenie rôznych depozičných systémov a porovnanie dosiahnutých výsledkov po depozícii diamantu na substrát z uhlíkových nanotrubičiek,* ***a)****CVD systém so žeravenými vláknami,* ***b)*** *fokusovaný MWCVD systém,* ***c)*** *mikrovlnný CVD systém s lineárnymi anténami [26].*

Ďalšou optimalizáciou depozičných parametrov (jedná sa hlavne o pomer jednotlivých plynných zložiek v pracovnej atmosfére - $CH_4/CO_2/H_2$) v CVD systéme s lineárnymi anténami boli pripravené flexibilné uhlíkové nanokompozitné štruktúry s rôznou elektrickou a tepelnou vodivosťou (kapitola 8.3)

Záver

V predloženej práci bol najprv skúmaný vplyv nukleácie na rast diamantových vrstiev na rôznych typoch substrátov za použitia viacerých depozičných systémov. Zvýšenie hustoty nukleácie sa podarilo dosiahnuť pridaním nediamantových (kovových) častíc do vodného roztoku s diamantovým práškom. Pri použití polymérnych vlákien ako nukleačnej vrstvy bol dosiahnutý rast a zároveň zvýšenie adhézie diamantovej vrstvy na medenom substráte. Štúdiom a následnou optimalizáciou depozičných podmienok boli úspešne narastené diamantové vrstvy za nízkej teploty. Znížením tlaku počas depozície sa podarilo zvýšiť optickú kvalitu diamantových vrstiev a následne to potvrdiť meraním pomocou DBP spektroskopie. Depozíciou opticky kvalitných diamantových vrstiev sa podarilo vyrobiť funkčný fotonický kryštál a optický planárny vlnovod na báze nanokryštalického diamantu. V poslednom tematickom okruhu sa podarilo úspešne pripraviť rôzne uhlíkové nanokompozitné štruktúry a zmenou depozičných parametrov regulovať ich vlastnosti.

Hlavné prínosy dizertačnej práce

- zvýšenie hustoty nukleácie pridaním nediamantových (kovových) častíc do roztoku s diamantovým práškom (nukleačná hustota až 10^{12} cm^{-2})
- úspešné prerastenie medených substrátov za pomoci polymérnych vlákien použitých ako nukleačná vrstva
- nízko-teplotný veľkoplošný rast diamantovej vrstvy z $CH_4/CO_2/H_2$ plynnej zmesi (depozičná teplota bola 250 °C)
- zvýšenie optickej kvality diamantovej vrstvy pri znížení pracovného tlaku (depozičný tlak 6 Pa)
- aplikácia DBP spektroskopie na vyhodnotenie optickej kvality diamantových vrstiev
- úspešná výroba fotonických kryštálov a optických planárnych vlnovodov na báze nanokryštalického diamantu
- optimalizácia depozičných parametrov na výrobu rôznych 2D uhlíkových nanokompozitných štruktúr
- úspešná výroba 3D uhlíkového nanokompozitného materiálu za využitia pulzného mikrovlnného CVD systému s lineárnymi anténami

Resumé

The present work deals with various types of nucleation methods and their effect on the diamond thin film growth on various types of substrates using various deposition systems. A nucleation density increase by addition of nickel particles in an aqueous solution with diamond powder was achieved. Use of polymer fibres as a nucleation for diamond growth was demonstrated and an adhesion increase of the diamond film on a copper substrate was achieved. Study and deposition conditions optimization lead to a successfully diamond growth at low temperatures. By decrease of the working pressure during deposition a diamond film optical quality has increased which was confirmed by DBP spectroscopy. Deposition of high optical quality diamond film allowed to produce a functional photonic crystal and optical planar waveguides based on nanocrystalline diamond. Finally a successful preparation of various carbon nanocomposite structures was performed and change of their properties with deposition conditions was accomplished.

Major outcomes of this research can be summarized as follows:

- enhanced nucleation density by a mixture of diamond powder with non-diamond (metallic) particles (nucleation density up to 10^{12} cm^{-2})
- successful 3D overcoating of copper substrate by diamond using a polymer composite in a nucleation step
- low temperature diamond deposition on glass over large areas from $CH_4/CO_2/H_2$ gas mixture (diamond deposition temperature of about 250 °C)
- optimization of high optical quality diamond film deposition (low pressure deposition at 6 Pa)
- application of dual beam photocurrent spectroscopy as a powerful technique for evaluation of optical quality nanocrystalline diamond film (Urbach tail under discussion)
- nanocrystalline diamond optical quality confirmation by production of functional photonic crystals (spectral position of leaky modes is controlled by dimensions and a refractive index of the diamond based PhC)
- NCD optical quality confirmation by production of optical planar waveguides (NCD films supported one mode at all the applied wavelengths)

- growth process optimization for a production of various carbon structures in two-layer compartment (SWCNT/nanocrystalline diamond film or carbon nanowalls or amorphous carbon)
- successful diamond ingrowths into a SWCNT paper. Formation of 3D carbon nanocomposite (SWCNT/NCD) by linear antenna plasma MWCVD system.

Použitá literatúra

[1] R.P. Feynman, "There's Plenty of Room at the Bottom." *Journal of Microelectromechanical Systems*, Vol. 1, No. 1, March 1992, pp. 60-66, doi:10.1109/84.128057

[2] http://crnano.org/whatis.htm

[3] http://e-drexler.com/p/06/00/EOC_Cover.html

[4] P. Ball, "Feynman's fancy", *Chemical world*, Vol. 6, 2009, pp. 58-62

[5] J.N. Lalena and D.A. Cleary, "Principles of Inorganic Materials Design," 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, 2010, pp. 532-534

[6] M. Eigler, E.K. Schweizer, "Positioning single atoms with a scanning tunneling microscope", *Nature 344*, (1990), pp. 524-526

[7] M. Varga, M. Kotlar, V. Vretenar, T. Izak, J. Soltys, A. Kromka, M. Vesely, "Influence of nucleation and methane concentration on buckypapers exposed to hot filament chemical vapor deposition process", *Proceedings of the 2nd Winter Education Seminář*, Rokytnice nad Jizerou, 16.-18.2.2011, Prague: FZÚ AV ČR, 2011, ISBN 978-80-260-09115 pp. 57-62

[8] M. Varga, M. Kotlar, V. Vretenar, T. Izak, M. Ledinsky, M. Michalka, V. Skakalova, A. Kromka, M. Vesely, "HFCVD growth of various carbon nanostructures on SWCNT paper controlled by surface treatment", *Physica Status Solidi B 249 (12)*, (2012), pp. 2399-2403

[9] T. Izak, M. Marton, M.Varga, M. Vojs, M. Vesely, R. Redhammer, M. Michalka, "Bias enhanced nucleation of diamond thin films in a modified HFCVD reactor", *Vacuum 84 (1)*, (2009), pp. 49-52

[10] A. Kromka, O. Babchenko, T. Izak, K. Hruska, B. Rezek, "Linear antenna microwave plasma CVD deposition of diamond films over large areas", *Vacuum 86 (6)*, (2012), pp. 776-779

[11] M. Varga, M. Vojs, M. Marton, L. Michalikova, M. Vesely, "Growth of Diamond Thin Films on Carbon Nanoparticles", *Applied Physics of Condensed Matter : Proceedings of the 15th International Workshop*, Bystrá, Slovak Republic, 24.-26.6.2009, pp. 261-264

[12] O.A. Williams, O. Douhéret, M. Daenen, K. Haenen, E. Õsawa, M. Takahashi, "Enhanced diamond nucleation on monodispersed nanocrystalline diamond," *Chemical Physics Letters*, vol. 445, no. 4-6, 2007, pp. 255-258

[13] A. Kromka, B. Rezek, Z. Remes, M. Michalka, M. Ledinsky, J. Zemek, J. Potmesil, M. Vanecek, *Chemical Vapor Deposition 14*, Issue 7-8, (2008), pp. 181-186

[14] A. Kromka, O. Babchenko, T. Izak, S. Potocky, M. Varga, B. Rezek, A. Sveshnikov, P. Demo,"Diamond based materials for biomedical applications" (Chapter 10 - Diamond nucleation and seeding techniques for tissue regeneration), Woodhead Publishing Series in Biomaterials No. 55, Edited by R. Narayan, University of North Carolina, USA (ISBN 0 85709 340 1, ISBN-13: 978 0 85709 340 0), to be printed in March 2013

[15] T. Ižák, M. Marton, M. Vojs, M. Veselý, R. Redhammer, M. Varga, "Nucleation analysis of synthetic diamond on Si substrates", *Proceedings of ELITECH conference*, (2008), ISBN 978-80-227-2878-2 – CD – Rom

[16] T. Izak, O. Babchenko, M. Varga, S. Potocky, A. Kromka, "Low temperature diamond growth by linear antenna plasma CVD over large area", *Physica Status Solidi B 249 (12)*, (2012), pp. 2600-2603

[17] O. Babchenko, Z. Remes, T. Izak, B. Rezek, A. Kromka, "Deposition of nanocrystalline diamond films on temperature sensitive substrates for infrared reflectance spectroscopy", Phys. Stat. Sol. b 248 (11), (2011), pp. 2736-2739

[18] A. Kromka, O. Babchenko, T. Izak, S. Potocky, M. Davydova, N. Neykova, H. Kozak, Z. Remes, K. Hruska, B. Rezek, "Pulsed linear antenna microwave plasma - a step ahead in large area material depositions and surface functionalization", *Conference Proceedings of 3rd International Conference – NANOCON*, 21-23.9.2011, Brno, Czech Republic, ISBN 978-80-87294-23-9

[19] J.R. Petherbridge, P.W. May, M.N.R. Ashfold, "Modeling of the gas-phase chemismy in C-H-O gas mixtures for diamond chemical vapor deposition", *Journal of Applied Physics 89*, (2001), pp. 5219-5223

[20] Ch.F. Chen, S.H. Chen, H.W. Ko, S.E. Hsu, "Low temperature growth of diamond films by microwave plasma chemical vapor deposition using CH4+CO2 gas mixtures", *Diam. Rel. Mat. 3 (4-6)*, (1994), pp. 443-447

[21] J. Stiegler, T. Lang, M.N. Ferguson, Y. Kaenel, E. Blank, "Low temperature limits of diamond film growth by microwave plasma-assisted CVD", *Diamond and Related Materials 5 (3-5)*, (1996), pp. 226-230

[22] P. Achatz, J.A. Garrido, M. Stutzmann, O.A. Williams, D.M. Gruen, A. Kromka, D. Steinmuller,"Optical properties of nanocrystalline diamond thin films," *Appl. Physics Letters 88*, 2006, p. 101908

[23] Z. Remes, R. Petersen, K. Haenen, M. Nesladek, M. Dolieslaeger, "Mechanism of photoconductivity in intrinsic epitaxial CVD diamond studied by photocurrent spectroscopy and photocurrent decay measurements," *Diam. and Related Materials 14*, 2005, pp. 556-560

[24] R.A. Street, "Hydrogenated amorphous silicon," *Cambridge Univ. press*, (1991), pp. 88-94

[25] M. Varga, L. Ondic, K. Hruska, Z. Remes, A. Kromka, I. Pelant, M. Vesely, "Investigation of two-dimensional photonic crystal based on nanocrystalline diamond", *Progresívne materiály a vákuum (Progressive materials and vacuum)*, 8.-11.11.2012, Štrbské Pleso, Bratislava: Slovenská vákuová spoločnosť, 2012, ISBN 978-80-971179-0-0, s. 94-99

[26] M. Varga, M. Kotlar, V. Vretenar, T. Izak, V. Skakalova, A. Kromka, M. Vesely, "SWNT paper overgrown or ingrown with diamond in various plasma systems", presented in *E-MRS 2012 Fall meeting*, 17.-21.9.2012, Warsaw University of Technology, Warsaw, Poland

Publikačná činnosť autora

Články v karentovaných časopisoch:

[1] **M. Varga**, M. Kotlar, V. Vretenar, T. Izak, M. Ledinsky, M. Michalka, V. Skakalova, A. Kromka, M. Vesely, "HFCVD growth of various carbon nanostructures on SWCNT paper controlled by surface treatment", *Physica Status Solidi B 249 (12)* ,(2012), pp. 2399-2403

[2] **M. Varga**, T. Izak, A. Kromka, M. Vesely, K. Hruska, M. Michalka, "Study of diamond film nucleation by ultrasonic seeding in different solutions", *Central European Journal of Physics 10*, No. 1, (2012), pp. 218–224

[3] **M. Varga**, M. Vojs, M. Marton, L. Michalikova, M. Vesely, R. Redhammer, M. Michalka, "Diamond thin film nucleation on silicon by ultrasonication in various mixtures", *Vacuum 86*, Issue 6, (2012), pp. 681-683

[4] **M. Varga**, Z. Remes, O. Babchenko, A. Kromka, "Optical study of defects in nano-diamond films grown in linear antenna microwave plasma CVD from H2/CH4/CO2 gas mixture", *Physica Status Solidi B 249 (12)*, (2012), pp. 2635-2639

[5] T. Izak, O. Babchenko, **M. Varga**, S. Potocky, A. Kromka, "Low temperature diamond growth by linear antenna plasma CVD over large area", *Physica Status Solidi B 249 (12)*, (2012), pp. 2600-2603

[6] T. Izak, M. Marton, **M. Varga**, M. Vojs, M. Vesely, R. Redhammer, M. Michalka, "Bias enhanced nucleation of diamond thin films in a modified HFCVD reactor", *Vacuum*, Vol. 84, Issue 1, (2009), pp. 49-52

[7] T. Izak, M. Marton, M. Vojs, R. Redhammer, **M. Varga**, M. Vesely, "A Raman Spectroscopy Study on Differently Deposited DLC Layers in Pulse Arc System", *Chemical Papers 64 (1)*, (2010), pp. 46-50

[8] M. Marton, D. Kovalcik, M. Vojs, E. Zdravecka, **M. Varga**, L. Michalikova, M. Vesely, R. Redhammer, P. Pisecny, "Electrochemical Corrosion Behavior of Amorphous Carbon Nitride Thin Films", *Vacuum 86*, (2012), pp. 696-698

[9] M. Marton, E. Zdravecka, M. Vojs, T. Izak, M. Vesely, R. Redhammer, **M. Varga**, A. Satka, "Study of Adhesion of Carbon Nitride Thin Films on Medical Alloy Substrates", *Vacuum 84*, (2009), pp. 65-67

[10] M. Marton, D. Kovalcik, E. Zdravecka, **M. Varga**, L. Gajdosova, E. Vavrinsky, M. Vesely, R. Redhammer, M. Hopfeld, "The Influence of Substrate Bias on Nanohardness of a-C:N Films", *Chemické listy 105 S*, (2011), pp. 832-833

[11] L. Ondic, O. Babchenko, **M. Varga**, A. Kromka, J. Ctyroky, I. Pelant, "Diamond photonic crystal slab: Leaky modes and modified photoluminescence emission of surface-deposited quantum dots", *Scientific Reports 2 (914)*, (2012), pp. 1-6

Vedecké práce v domácich nekarentovaných časopisoch

[1] **M. Varga**, M. Vojs, M. Marton, P. Kubík, M. Veselý, "Effect of Annealing on the Structural and Electrical Properties of Diamond Thin Films", *Posterus*, ISSN 1338-0087, (2009), http://www.posterus.sk/?m=200908

Publikované príspevky na zahraničných vedeckých konferenciách

[1] **M. Varga**, M. Vojs, V. Řeháček, M. Veselý, M. Michalka, A. Kromka, "Determination of Zn, Cd, Pb by Bi-Coated Microelectrode Array Based on B Doped Nanocrystalline Diamond and Diamond-Like Carbon Thin Films", *54. Internationales Wissenschaftliches Kolloquium : Information Technology and Electrical Engineering - Devices and Systems, Materials and Technologies for the Future*, Ilmenau, Germany, 7.-10.9.2009, Ilmenau : Technische Universität Ilmenau, 2009. - ISBN 978-3-938843-44-4. - S. 213-214

[2] **M. Varga**, M. Kotlár, V. Vretenár, T. Ižák, J. Šoltýs, A. Kromka, M. Veselý, "Influence of Nucleation and Methane Concentration on Buckypapers Exposed to Hot Filament Chemical Vapor Deposition Process", *Proceedings of the 2nd Winter Education Seminar*, Rokytnice nad Jizerou, February 16 - 18, 2011. - Prague : FZÚ AV ČR, 2011. - ISBN 978-80-260-0911-5. - S. 57 – 62

[3] A. Vincze, P. Michniak, D. Hasko, E. Dobrocka, **M. Varga**, M. Michalka, "Diamond Thin Film Development and Analysis on Various Substrates", Proceedings of the 2nd Winter Education Seminar - Rokytnice nad Jizerou, Czech Republic, 16-18.2.2011, Prague, ISBN 978-80-260-0911-5, pp. 38-44

[4] Z. Remes, O. Babchenko, N. Neykova, **M. Varga**, "Photothermal and photocurrent spectroscopy of wide band gap nanocrystalline semiconductors", *Proceedings of 3rd International Conference Nanocon*, (2011), ISBN 978-8-087294-23-9

[5] O. Babchenko, **M. Varga**, H. Kozak, Z. Remes, A. Kromka, "Nanocrystalline diamond films: novel platform for advanced optic elements", presented in: *4th International Conference NANOCON*, 23.-25.10.2012, Hotel Voronez I, Brno, Czech Republic

[6] **M. Varga**, L. Ondic, K. Hruska, J. Potmesil, J. Libertinova, A. Kromka, Z. Remes, "Photonic structures and their preparation", *Proceedings of the 3rd Winter Education Seminar 2012*, Rokytnice nad Jizerou, Czech Republic, 1.-4.2.2012, p. 171, ISBN 978-80-260-3425-4

[7] **M. Varga**, M. Kotlar, V. Vretenar, M. Ledinsky, M. Michalka, A. Kromka, M. Vesely, "Nanocomposite materials: CVD growth of diamond film on buckypaper substrate", presented in: *XXVI International winterschool on electronic properties of novel materials IWEPNM*, 3.-10.3.2012, Kirchberg/Tirol, Austria

[8] M. Davydova, T. Izak, **M. Varga**, O. Babchenko, A. Kromka, "Growth rate enhancement and morphology engineering of diamond films by adding CO2 or N2 in hydrogen rich gas chemistry", *22nd Joint Seminar Development of Materials Science in Research and Education*, Eds. Z. Kozisek, K. Nitsch, 3.-7.9.2012, Lednice, Czech Republic, p. 30, ISBN 978-80-260-2357-9

[9] A. Kromka, O. Babchenko, T. Izak, **M. Varga**, M. Kratka, B. Rezek, "Diamond films deposited by oxygen-enhanced linear plasma chemistry", *22nd Joint Seminar Development of Materials Science in Research and Education*, Eds. Z. Kozisek, K. Nitsch, 3.-7.9.2012, Lednice, Czech Republic, p. 44, ISBN 978-80-260-2357-9

Publikované príspevky na domácich vedeckých konferenciách

[1] **M. Varga**, M. Vesely, S. Bederka, T. Izak, M. Marton, R. Redhammer, “Chemical Vapor Deposition Reactors for Diamond Synthesis at FEI STU“, In: *ELITECH ´08* : PhD Students Conference. Bratislava, Slovak Republic, (2008), ISBN 978-80-227-2878-2. - CD-Rom

[2] **M. Varga**, M. Vojs, M. Marton, L. Michalikova, M. Vesely, "Growth of Diamond Thin Films on Carbon Nanoparticles", *Applied Physics of Condensed Matter: Proceedings of the 15th International Workshop*, Bystrá, Slovak Republic, 24.-26.6.2009, pp. 261-264

[3] **M. Varga**, M. Vojs, M. Marton, L. Michalikova, M. Vesely, R. Redhammer, M. Michalka, "Substrate seeding by ultrasonication with diamond powder and diamond film growth", *Proceedings of the 16th International APCOM Workshop*, (2010), pp. 219-223

[4] **M. Varga**, L. Ondic, K. Hruska, Z. Remes, A. Kromka, I. Pelant, M. Vesely, "Investigation of two-dimensional photonic crystal based on nanocrystalline diamond", *Progresívne materiály a vákuum (Progressive materials and vacuum)*, 8.-11.11.2012, Štrbské Pleso, Bratislava: Slovenská vákuová spoločnosť, 2012, ISBN 978-80-971179-0-0, s. 94-99

[5] E. Sipos, M. Vojs, M. Vesely, **M. Varga**, M. Marton, "Contact angle measurements", *Proceedings of SVT*, (2009), ISBN 978-80-969435-5-5, pp. 67-73

[6] T. Ižák, M. Marton, M. Vojs, M. Veselý, R. Redhammer, **M. Varga**, "Nucleation analysis of synthetic diamond on Si substrates", *Proceedings of ELITECH conference*, (2008), ISBN 978-80-227-2878-2 – CD – Rom

[7] **M. Varga,** M. Vesely, Š. Bederka, J. Janik, M. Marton, R. Redhammer, "Simulation of Temperature Conditions in HF CVD Apparatus", *APCOM 2008 Applied Physics of Condensed*

Matter - Proceedings of the 14th International Workshop, Bystrá, Slovak Republic, 25.-27.6.2008. ISBN 978-80-227-2902-4. - S. 232-236

[8] **M. Varga,** M. Vojs, M. Marton, M. Veselý, "Effect of Annealing on the Structural and Electrical Properties of Diamond Thin Films", *ELITECH `09 - 11th Conference of Doctoral Students*, Bratislava, Slovak Republic, 25.5.2009, ISBN 978-80-227-3091-4. - CD-Rom

[9] J. Janík, **M. Varga,** "Uhlíkové nanorúrky (CNT) a automatizované meranie elektrónovej emisie z vrstiev pokrytých CNT", *Vákuum pre nanotechnológie - Škola vákuovej techniky*, Štrbské Pleso, 28.-31.5.2009, Bratislava - Slovenská vákuová spoločnosť, (2009), ISBN 978-80-969435-5-5. - S. 28-31

[10] T. Ižák, M. Marton, P. Gábriš, M. Vojs, M. Veselý, **M. Varga,** R. Redhammer, "Raman Spectroscopy Study of Differently Deposited Diamond-Like Carbon Layers", *APCOM 2008 - Applied Physics of Condensed Matter - Proceedings of the 14th International Workshop*, Bystrá, Slovak Republic, 25.-27.6.2008, ISBN 978-80-227-2902-4. - S. 92-95

[11] M. Marton, M. Vojs, T. Ižák, M. Veselý, R. Redhammer, **M. Varga,** L. Michalíková, "Biocompatible Thin Films for Artificial Joints", *APCOM 2008 - Applied Physics of Condensed Matter - Proceedings of the 14th International Workshop*, Bystrá, Slovak Republic, 25.-27.6.2008, ISBN 978-80-227-2902-4. - S. 138-141

[12] M. Marton, D. Kovalčík, M. Vojs, M. Veselý, R. Redhammer, **M. Varga,** T. Ižák, L. Michalíková, "Raman Spectroscopy Study of Diamond Like Carbon and Carbon Nitride Thin Films", *APCOM 2009 - Applied Physics of Condensed Matter - Proceedings of the 15th International Workshop*, Bystrá, Slovak Republic, 24.-26.6.2009, Žilina, 2009, - S. 265-269

[13] M. Marton, M. Vojs, M. Veselý, R. Redhammer, **M. Varga,** E. Zdravecká, "Štúdium adhézie DLC a CNx vrstiev na substrátoch z medicínskych zliatin", *Vákuum pre nanotechnológie - Škola vákuovej techniky*, Štrbské Pleso, 28.-31.5.2009, - Bratislava, Slovenská vákuová spoločnosť, 2009, ISBN 978-80-969435-5-5. - S. 58-61

[14] M. Vojs, E. Šipoš, V. Řeháček, M. Marton, **M. Varga,** M. Veselý, "A Study of Bismuth-Film Electrodes for the Determination of Trace Metals by Anodic Stripping Voltammetry", *APCOM 2010 - Applied Physics of Condensed Matter - Proceedings of the 16th International Conference*, Malá Lučivná, Slovak Republic, 16.-18.6.2010. - Bratislava : Nakladateľstvo STU, 2010, ISBN 978-80-227-3307-6. - S. 224-227

[15] M. Marton, D. Kovalčík, E. Zdravecká, **M. Varga,** L. Gajdošová, M. Veselý, R. Redhammer, "Effect of Substrate Bias on Electrochemical Corrosion of Amorphous Carbon Nitride Thin Films", *APCOM 2011- Applied Physics of Condensed Matter - Proceedings of the 17th International Conference*, Nový Smokovec, Slovak Republic, June 22-24, 2011, Žilina - Žilinská univerzita, 2011, ISBN 978-80-554-0386-1. - S. 77-81

[16] M. Marton, D. Kovalčík, **M. Varga,** M. Kotlár, M. Veselý, R. Redhammer, "Štúdium elektrochemickej korózie a-C:N vrstiev", *Vákuum a progresívne materiály - Vacuum and Advanced Materials - Škola vákuovej techniky*, 8.-11.september 2011, Štrbské Pleso, Bratislava - Slovenská vákuová spoločnosť, 2011, ISBN 978-80-969435-9-3. - S. 56-59

[17] P. Michniak, **M. Varga,** A. Vincze, "Príprava a analýza diamantovej štruktúry", *ŠVOČ 2011 - Študentská vedecká a odborná činnosť*, Zborník vybraných prác, Bratislava, Slovak Republic, 4.5.2011, STU v Bratislave FEI, 2011, ISBN 978-80-227-3508-7. - S. 191-196

[18] A. Vincze, P. Michniak, **M. Varga,** E. Dobročka, F. Uherek, "Development of Diamond Thin Films on Various Substrates", *APCOM 2011 - Applied Physics of Condensed Matter - Proceedings of the 17th International Conference*, Nový Smokovec, Slovak Republic, June 22-24, 2011, Žilina - Žilinská univerzita, 2011. - ISBN 978-80-554-0386-1. - S. 82-85

[19] A. Vincze, P. Michniak, **M. Varga,** E. Dobročka, M. Michalka, M. Veselý, "Príprava a analýza diamantových vrstiev", *Vákuum a progresívne materiály - Vacuum and Advanced Materials - Škola vákuovej techniky*, 8.-11.september 2011, Štrbské Pleso, Bratislava - Slovenská vákuová spoločnosť, 2011, ISBN 978-80-969435-9-3. - S. 64-68

[20] A. Kromka, O. Babchenko, T. Izak, **M. Varga**, S. Potocky, B. Rezek, "Large area growth of functional and electronic-grade diamond thin films-Today´s reality", *Škola vákuovej techniky – Progresívne materiály a vákuum (Progressive materials and vacuum)*, (2012), pp. 11-14, ISBN 978-80-971179-0-0

Meno autora: Ing. Marián Varga

Názov práce: Diamond in nanotechnology (Diamant v nanotechnológii)
Náklad: 10 ks
Dizertačná práca spolu s autoreferátom je uložená na Fakulte elektrotechniky a informatiky STU v Bratislave
Termín vytlačenia: december 2012