

Ing. Pavol Michniak

Autoreferát dizertačnej práce

## UHLÍKOVÉ NANOMATERIÁLY V ELEKTROCHÉMII

## CARBON NANOMATERIALS FOR ELECTROCHEMISTRY

na získanie akademickej hodnosti philosophiæ doctor (PhD.)

v doktorandskom študijnom programe **Elektronika a fotonika** v študijnom odbore **5.2.13 elektronika** 

Bratislava, február 2016

# SLOVENSKÁ TECHNICKÁ UNIVERZITA V BRATISLAVE FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A INFORMATIKY

Ing. Pavol Michniak

Autoreferát dizertačnej práce

## UHLÍKOVÉ NANOMATERIÁLY V ELEKTROCHÉMII

## CARBON NANOMATERIALS FOR ELECTROCHEMISTRY

**na získanie** akademickej hodnosti philosophiæ doctor (PhD.)

v doktorandskom študijnom programe elektronika a fotonika

Bratislava, február 2016

# Dizertačná práca bola vypracovaná v dennej forme doktorandského štúdia

Na	Ústave elektroniky a fotoniky FEI STU v Bratislave
Predkladatel':	Ing. Pavol Michniak 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. Andrej Vincze, PhD. Medzinárodné laserové centrum
	Ilkovičova 3, 841 04 Bratislava
Oponenti:	prof. Ing. Ľubomír Čaplovič, PhD.
	Ústav materiálov, MtF STU so sídlom v Trnave
	RNDr. Martin Hulman, PhD.
	Elektrotechnický ustav SAV
Autoreferát bol roz	oslaný
Obhajoba dizertačn	e <b>j práce sa koná:</b> 2016 o h.
na	Ústave elektroniky a fotoniky FEI STU v Bratislave Ilkovičova 3, 812 19 Bratislava

prof. Dr. Ing. Miloš Oravec

1	ÚVOD4
2	CIELE DIZERTAČNEJ PRÁCE5
3	ZHRNUTIE DOSIAHNUTÝCH VÝSLEDKOV6
3.1	Bórom dopované diamantové štruktúry
3.2	Elektrochemické merania pomocou bórom dopovaných diamantových štruktúr10
3.3	Uhlíkové nanostenné štruktúry
4	HLAVNÉ VEDECKÉ PRÍNOSY DIZERTAČNEJ PRÁCE22
5	ZÁVER
6	<b>RESUME</b>
7	POUŽITÁ LITERATÚRA25
8	ZOZNAM PUBLIKÁCIÍ AUTORA26

#### 1 Úvod

Požiadavky ľudstva na rýchlejšie, spoľahlivejšie a bezpečnejšie uspokojovanie ľudských potrieb spôsobili inovácie v rôznych oblastiach vedy a priemyslu. Na tento účel je potrebné produkovať nové progresívne materiály. Jedným z nich sú materiály založené na báze uhlíka. Chemické a fyzikálne vlastnosti tohto prvku spôsobili schopnosť vytvorenia rozličných chemických väzieb medzi dvoma atómami tohto prvku, alebo medzi uhlíkovým a iným atómom z periodickej tabuľky prvkov. V prvom prípade sú vytvorené uhlíkové materiály v elementárnej forme ako amorfný uhlík, grafit, grafén, uhlíkové nanorúrky a nanosteny, fulerény a diamant. V druhom prípade môžu byť vytvorené rôzne plyny, anorganické a organické uhlíkové chemické zlúčeniny. Uhlík je veľmi dôležitý pre moderný priemysel.

Moderný životný štýl prináša so sebou aj riziká znečistenia životného prostredia nežiadúcimi látkami z priemyslu a poľnohospodárstva. Veľmi dôležité znečistenie je práve znečistenie vody rôznymi látkami. Významným ukazovateľom znečistenia sú ťažké kovy, ktorých obsah sa zvyšuje so spaľovaním fosílnych palív, ťažbou a spracovaním nerastných surovín a s produkciou a používaním rôznych tovarov a materiálov. Okrem ťažkých kovov znečistenie vôd spôsobuje aj nebezpečný odpad (čistiace prostriedky, riedidlá), hnojivá, pesticídy a herbicídy, lieky, antibiotiká a iné anorganické a organické molekuly. Niektorých organické molekuly sú dôležité pre fungovanie biologických procesov. Napríklad prítomnosť neutrotransmitera dopamínu je dôležitá pre správne fungovanie ľudského nervového systému a jeho absencia alebo nízka koncentrácia spôsobuje choroby ako Parkinsonova choroba a schizofrénia. Nízka hladina kyseliny askorbovej (vitamín C) v ľudskom tele spôsobuje choroby ako skorbut, anémia a atrofia. Transferín je glykoproteín syntetizovaný v pečeni, viaže železo a prispieva k jeho prenosu v ľudskom organizme. Meraním a analyzovaním týchto látok v ľudskej krvi a/alebo moči je možné včas zisťovať príčiny rozličných chorôb a rozdielne analytické metódy môžu byť použité pre detekciu a monitorovanie rôznych látok. Pre tento účel sú veľmi perspektívne elektrochemické analytické metódy, hlavne pre ich relatívnu jednoduchosť a rýchlosť [1]. Pre tieto merania sú dôležité elektródy s vhodnými materiálovými vlastnosťami a práve rôzne uhlíkové nanomateriály môžu byť na tento účel použité. Pred ich použitím v reálnych aplikáciách je dôležitá príprava týchto nanomateriálov, ich analýza, príprava elektród z týchto materiálov a ich testovanie v laboratórnych podmienkach. Okrem zisťovania prítomnosti rôznych látok je dôležité aj ich odstraňovanie zo životného prostredia. Dizertačná práca sa venuje hlavne dvom uhlíkovým formám, a to diamantovým a uhlíkovým nanostenným štruktúram (CNWs – Carbon Nanowalls).

Diamantové vrstvy, hlavne bórom dopovaný diamant, majú veľký význam v elektrochémii na meranie koncentrácie ťažkých kovov v kvapalných vzorkách, hlavne pre ich široký potenciálový rozsah a dobrú opakovateľnosť merania. Detekcia ťažkých kovov je založená na princípe Square-Wave voltampérometrie s prídavkom Bi ako náhrada doteraz používanej metódy s ortuťovou kvapkou, ktorá spôsobovala znečisťovanie životného prostredia pre toxicitu ortuti [2]. Okrem toho niekoľko výskumných skupín študuje elektrochemické vlastnosti BDD elektród a ich aplikácie v elektrosyntéze, úprave vody, elektroanalýze anorganických a organických zlúčenín [3, 4] v oblasti monitorovania životného prostredia (detekcia ťažkých kovov vo vodách, detekcia liečiv, detekcia pesticídov, selektívny rast buniek a pod. [5, 6]). Dôležitým pokrokom je ich integrácia do kompaktných celkov v on-line čipe na detekciu v reálnych environmentálnych podmienkach [7].

Aktuálne je výskum zameraný aj na produkciu uhlíkových nanostenných štruktúr (CNWs), ktoré majú rovnako ako diamant veľký potenciál pre ich použitie v budúcnosti. CNW štruktúry majú nanostennú štruktúru pozostávajúcu z grafénových vrstiev. To spôsobuje, že tieto vrstvy majú veľký povrch vzhľadom k objemu materiálu, čo ich predurčuje pre použitie v rôznych aplikáciách [8]. Metódy prípravy diamantových a CNW štruktúr sú založené na princípe chemickej depozície z pár, ktoré využívajú spôsoby ako HF CVD, MW CVD a pod. k aktivácii plynov, hlavne metánu a vodíka [9-12].

### 2 Ciele dizertačnej práce

Ciele dizertačnej práce boli určené a rozdelené do dvoch základných skupín, a to bórom dopované diamantové a uhlíkové nanostenné štruktúry (CNWs).

Bórom dopované diamantové štruktúry

- Preskúmať nové trendy prípravy bórom dopovaného diamantu a jeho použitia v elektrochémii
- Na základe zistení pripraviť sériu bórom dopovaných diamantových vzoriek pri rozdielnych podmienkach rastu a analyzovať ich rozdielnymi analytickými metódami ako elektrónová mikroskopia, röntgenová difrakcia, hmotnostná spektrometria sekundárnych iónov a Ramanova spektroskopia
- Vyvinúť elektródy na báze bórom dopovaného diamantu pre elektrochemické merania
- Skúmať a optimalizovať podmienky rastu pre elektródy použité na zisťovanie ťažkých kovov, dopamínu, kyseliny askorbovej a transferínu

Štruktúry uhlíkových nanostien

- Preskúmať nové trendy prípravy uhlíkových nanostien metódami založenými na chemickej depozícii s pár (CVD)
- Pripraviť uhlíkové nanostenné štruktúry metódou CVD aktivovanej žeravenými vláknami pri rozdielnych podmienkach a analyzovať ich
- Skúmať základné elektrochemické vlastnosti týchto štruktúr a ich potenciálne aplikácie pre zisťovanie ťažkých kovov

#### 3 Zhrnutie dosiahnutých výsledkov

#### 3.1 Bórom dopované diamantové štruktúry

Chemická depozícia z pár aktivovaná žeravými vláknami (HF CVD) umiestnená na Ústave elektroniky a fotoniky FEI STU bola použitá na vytvorenie bórom dopovaného diamantu [13] (Obr. 1). Vzorky boli počas procesu rastu umiestnené približne 10 mm pod piatimi volfrámovými vláknami hrúbky 0,8 mm, ktoré boli predtým skarbonizované. Tlak v aparatúre bol 3 000 Pa.

Ako substrát pre vytvorenie diamantových štruktúr bol použitý Si (100) s 2 μm hrubou vrstvou SiO<sub>2</sub> (CVD, Oxford PlasmaLab 80). Proces depozície je možné opísať v troch základných krokoch:

- a) Proces nukleácie. Vzorky boli ponorené počas 40 minút v ultrazvukovom kúpeli v roztoku demineralizovanej vody (1 000 ml) a diamantového prášku <10 nm (CAS No. 7782-40-3, 50 mg, Sigma Aldrich)</li>
- b) Proces rastu. 120 minút procesu rastu pri rôznych prietokoch plynov CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> a TMB + H<sub>2</sub>. Tlak v reaktore bol 3 000 Pa a teplota substrátov bola  $650 \pm 20$  °C
- c) Vodíková terminácia povrchu. Počas jedného vákuového cyklu bola na konci rastu BDD vykonaná vodíková terminácia povrchu diamantu počas 10 minút, tlaku 3 000 Pa a teplote 650 ± 20 °C



**Obr. 1** HF CVD Reaktor

Boli pripravené tri rozdielne série BDD s rozdielnym pomerom CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> (2, 1 a 0,5 %). Pre každú sériu boli pripravené BDD s rozdielnym pomerom B/C počas procesu rastu (0, 1 000, 2 000, 4 000, 8 000, 10 000, 15 000 and 20 000 ppm). BDD s CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> = 0,5 % a B/C 20 000 neboli narastené kvôli zlým podmienkam pre rast diamantových štruktúr. BDD s CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> = 2 % a B/C = 15 000 a 20 000 ppm neboli deponované kvôli obmedzeniam v nastavení prietoku plynov v reaktore.

Rastrovacia elektrónová mikroskopia (SEM JEOL JSM 7500F) umiestnená na ÚEF FEI STU bola použitá na určenie morfológie povrchu a hrúbky narastených vrstiev. Povrchy substrátov boli rovnomerne pokryté diamantovou vrstvou (Obr. 2a). Rýchlosť rastu vyplývajúca z týchto meraní sa zvyšuje so zvyšujúcim sa pomerom  $CH_4/H_2$ , pretože prítomnosť väčšieho množstva atómov uhlíka spôsobí rýchlejší rast. Rýchlosť je tiež ovplyvnená pomerom B/C, čo je hlavne ukázané pre série vzoriek s  $CH_4/H_2 = 1$  a 2 % (Obr. 2b).



**Obr. 2** a) SEM snímka v priereze štruktúry BDD s CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>= 2% B/C = 0 ppm B/C b) Vplyv parametrov B/C a CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> na hrúbku vrstiev

Kryštalografická štruktúra BDD štruktúr bola analyzovaná metódou röntgenovej difrakcie XRD (X-Rays Diffraction) na TU Ilmenau v Nemeckej spolkovej republike. V XRD spektrách (Obr. 3) vrchol pri  $\theta$ =44 prináleží k difrakcii od kryštalografickej roviny (111) a vrchol pri  $\theta$ =76 k difrakcii od kryštalografickej roviny (200) [14]. Z nameraných XRD spektier môže byť vypočítaná veľkosť kryštalitov [15]. Veľkosť týchto kryštalitov je v rozsahu od 20 do 25 nm a len minimálne rastie so zvyšujúcimi sa pomermi CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> a B/C. Najmenšie veľkosti kryštalitov boli vypočítané pre sériu BDD s CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> = 0,5 %.



Obr. 3 XRD spektrá BDD a vypočítaná veľkosť kryštalitov

BDD štruktúry boli analyzované metódou Ramanovej spektroskopie na ÚEF FEI STU (HORIBA JOBIN YVON LABRAM 300) s použitým He-Ne laserom s  $\lambda$ =633 nm (Obr. 4). Dopácia bórom je v ramanovom spektre reprezentovaná dvomi spektrálnymi pásmami pri približne 500 cm<sup>-1</sup> a 1 220 cm<sup>-1</sup>, ktoré sú priradené inkorporovanému bóru do diamantovej mriežky [16] a ich intenzita sa zvyšuje s rastúcim pomerom B/C, až kým nie sú v Ramanovom spektre dominantné pri vysokej koncentrácii

bóru. Maximum pri 500 cm<sup>-1</sup> reprezentuje lokálne vibračné módy párov atómov bóru [17]. Spektrálny vrchol pri 1 332 cm<sup>-1</sup> reprezentuje polykryštalický diamant a v spektrách je viditeľný hlavne pre BDD s nízkou koncentráciou bóru. Nevýrazné spektrálne čiary pri 1 110 cm<sup>-1</sup> a 1 430 cm<sup>-1</sup> sú spájané s transpolyacetýlenovými (trans-(CH)<sub>x</sub>) chemickými väzbami na hraniciach kryštálových zŕn [16] a sú viditeľné pre BDD s CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> = 0,5% @ B/C 0 a 1 000 ppm. Ostrý spektrálny vrchol pri 521 cm<sup>-1</sup> a spektrálne pásmo pri 950 cm<sup>-1</sup> patrí k použitému Si/SiO<sub>2</sub> substrátu. Zmena ich intenzít je spôsobená zmenou hrúbky a optickej priehľadnosti vrstiev.



Obr.4 Porovnanie Ramanových spektier pre BDD štruktúry s rôznym pomerom CH4/H2 a B/C

V Ramanovej spektroskopii poloha spektrálnej čiary pri 500 cm<sup>-1</sup> v týchto štruktúrach nie je pevná, ale mení sa v závislosti od pomeru B/C a pomocou Lorenzovej a Gaussovej matematickej funkcie môže byť určená presná hodnota tejto polohy (W v cm). Z nej môže byť vypočítaná koncentrácia bóru pomocou vzťahu [17]:

$$[B]_{cm}^{-3} = 8.44 \times 10^{30} \exp(-0.048 W)(cm^{-1})$$
(1)

Výpočet koncentrácie bóru z Ramanových spektier je možné použiť iba pre BDD štruktúry s  $B/C = 4\ 000\ ppm$  a vyššie, kvôli problémom s presným určením polohy daného vrcholu pri nízkych koncentráciách bóru. Vplyv vypočítanej koncentrácie bóru je ukázaný na obr. 7 spolu s analýzou pomocou iných analytických metód. Bola vykonaná aj analýza Ramanovou spektroskopiou s  $\lambda = 325\ nm$  a 442 nm na Akadémii vied Českej republiky a táto analýza sa nachádza v úplnej verzii dizertačnej práce.

Analýza BDD štruktúr s CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> = 1% pomocou hmotnostnej spektrometrie sekundárnych iónov (SIMS) bola vykonaná v Medzinárodnom laserovom centre v Bratislave. Táto metóda je určená na chemickú analýzu a používa Bi<sup>+</sup> zdroj primárnych iónov kombinovaných s odprašovacím zdrojom (Cs<sup>+</sup>) na vytvorenie hĺbkového profilu [18]. Dodatočná kalibrácia hĺbky krátera bola vykonaná meracím systémom Dektak [19]. Konverzia výsledkov zo SIMS (počet iónov/s) na koncentráciu bóru [20] bola vykonaná použitím hodnoty RSF =  $10^{24}$  cm<sup>-3</sup>, určenú zo známych a publikovaných údajov [21]. Prítomnosť iónov vodíka, bóru, uhlíka, kyslíka a dusíka (ako ión CN<sup>-</sup>) v hĺbkovom profile BDD vzorky CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>=1% B/C 10 000 ppm je zobrazená na obr. 5a. Prítomnosť iónov O, H a N je pravdepodobne spôsobená prítomnými nečistotami v diamantovej štruktúre. Porovnanie koncentrácie

bóru pre rôzne B/C je zobrazená na obr. 5b. Porovnanie výsledkov metódy SIMS s inými analytickými metódami je na obr. 7.



**Obr. 5** a) Hĺbkový profil SIMS vzorky B/C 10 000 ppm s vypočítanou koncentráciou bóru b) SIMS hĺbkové profily vzoriek s rozdielnym pomerom B/C

Elektrické a elektronické vlastnosti ako plošná a objemová koncentrácia voľných nosičov náboja, plošný odpor, merný elektrický odpor, Hallov koeficient a pohyblivosť voľných nosičov náboja boli namerané vo štvorelektródovom "van der Pauw" zapojení [22]. Objemová koncentrácia voľných nosičov náboja a merný elektrický odpor boli vypočítané z plošného odporu pomocou hrúbky vrstiev (Obr. 2). Plošný odpor a merný elektrický odpor klesajú s rastúcim pomerom B/C. Väčšie množstvo bóru vytvorí väčšie množstvo voľných nosičov elektrického náboja. Hallov koeficient klesá s rastúcim pomerom B/C v rozsahu od 30 cm<sup>2</sup>C<sup>-1</sup> do 3.10<sup>-3</sup> cm<sup>2</sup>C<sup>-1</sup>. Pohyblivosť voľných nosičov náboja je v rozsahu od 50 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> do 2.10<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> (Obr. 6).



**Obr.6** a) plošná koncentrácia voľných nosičov náboja b) plošný odpor c) Objemová koncentrácia voľných nosičov náboja d) merný elektrický odpor BDD štruktúr



Obr.6 e) Hallov koeficient a f) pohyblivosť voľných nosičov náboja BDD štruktúr

Porovnanie koncentrácie bóru v BDD štruktúrach získaných metódami Ramanovej spektroskopie, SIMS, Halovými meraniami a neutrónovej hĺbkovej profilometrie [23] (NDP – Neutron Depth Profiling) je zobrazené na obr. 7. NDP merania boli vykonané vo výskumnom centre Rež pri Prahe v Českej republike. Hallove merania môžu zisťovať iba koncentráciu voľných nosičov elektrického náboja a tie boli uvažované ako atómy bóru. Najvyššia koncentrácia bóru bola analyzovaná SIMS meraniami, pretože je to najcitlivejšia analytická metóda z použitých analytických metód pre detekciu bóru. Koncentrácia bóru v BDD štruktúrach sa pohybuje v rozsahu od 10<sup>19</sup> do 10<sup>22</sup> cm<sup>-3</sup>. Koncentrácia bóru v BDD štruktúrach s B/C = 0 ppm je spôsobená pamäťovým efektom bóru v HF CVD reaktore. Ak aj bór, resp. plyny obsahujúce bór nie sú prítomné v reaktore, po ich použití už nie je možné vytvoriť intrinzické diamantové štruktúry



**Obr. 7** Porovnanie koncentrácie bóru určenej rôznymi analytickými metódami (čiary v grafe sú pomocné)

#### 3.2 Elektrochemické merania pomocou bórom dopovaných diamantových štruktúr

Z bórom dopovaných diamantových štruktúr boli pripravené elektródy pre elektrochemické merania rôznych látok. Postup prípravy elektród je opísaný v úplnej verzii dizertačnej práce. Princíp detekcie ťažkých kovov je založený na Square Wave voltampérometrii [1]. Roztok z kyseliny octovej a octanu sodného bol použitý ako octanový tlmivý roztok. Ťažké kovy boli prítomné v 0,1 mol/l HNO<sub>3</sub>. Pred každým meraním prebehlo čistenie počas niekoľkých cyklov v tlmivom roztoku a prebehol aj optimalizačný proces merania. Merania prebiehali v rozsahu potenciálov od -1,75 do +0,5 V. Najskôr prebehlo meranie bez Bi a ťažkých kovov a následne bol pridaný Bi a postupne boli pridávané ťažké kovy (Pb, Cd a Zn). Bi je dôležitý pre naviazanie iónov ťažkých kovov na povrch BDD a ich následne uvoľnenie pri špecifickom potenciáli v nadväzujúcom kroku merania. Z nameraných údajov sa

pomocou metódy konštantného prídavku zostrojí kalibračná krivka a sú vypočítané limity detekcie a citlivosť elektródy pre dané analyty.

Limit detekcie (Obr. 8) a citlivosť (Obr. 9) boli vypočítané z kalibračných kriviek. Na elektródach s  $CH_4/H_2 = 0,5\%$  @ B/C = 1 000 a 2 000 ppm,  $CH_4/H_2 = 1$  % @ B/C = 0 a 1 000 ppm a  $CH_4/H_2=2\%$  @ B/C = 0 ppm ťažké kovy neboli detegované, alebo detekčný limit bol výrazne vyšší ako pre elektródu s  $CH_4/H_2=0,5\%$  @ B/C = 0 ppm, čo je elektróda s najvyšším vypočítaným limitom detekcie. Tento jav bol pravdepodobne spôsobený nedostatkom bóru v diamantovej štruktúre.

Najnižší limit detekcie pre Pb a Cd bol vypočítaný pre elektródu s CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>=1 % @ B/C = 10 000 ppm. Pre Zn je to elektróda s CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> = 2 % @ B/C = 10 000 ppm. Limit detekcie všeobecne klesá s rastúcim pomerom B/C až do hodnoty B/C = 10 000 ppm. Pre vyššie hodnoty pomeru B/C je pravdepodobne diamantová štruktúra poškodená a začína byť nahradzovaná štruktúrou karbidu bóru, čo sa prejavuje zhoršením limitu detekcie. Tento jav nebol potvrdený pre detekciu Zn s CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> = 2 % pre Cd s CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> = 1 %. Elektróda s B/C = 10 000 ppm @ CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> = 1 % sa javí ako najlepšia elektróda pre detekciu ťažkých kovov, aj keď najnižší limit detekcie bol vypočítaný pre elektródu s CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> = 2 % @ B/C = 10 000 ppm. Pre túto elektródu však bol limit detekcie pre Cd a Pb výrazne horší.



Obr.8 Závislosť limitu detekcie na ťažké kovy BDD elektród od pomeru B/C a CH4/H2

Závislosť citlivostí elektród na individuálnu detekciu ťažkých kovov od depozičných podmienok je viac viditeľná ako závislosť pre detekčné limity. To znamená, že citlivosť na jeden druh ťažkého kovu výraznejšie závisí od citlivosti ďalších ťažkých kovov pre danú elektródu. Najcitlivejšia elektróda pre sériu s CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> = 2 % je elektróda s B/C = 1 000 ppm. Pre sériu s CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> = 0,5 a 1 % sú najcitlivejšie elektródy s B/C = 10 000 ppm. Analýzou limitov detekcie a citlivostí elektród na ťažké kovy sa práve elektróda s CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> = 1 % @ B/C=10 000 ppm javí ako najlepšia elektróda pre nasledovný výskum.



Obr. 9 Citlivosť BDD elektród na ťažké kovy v závislosti od depozičných podmienok BDD

Individuálna detekcia dopamínu je tiež založená na princípe Square Wave voltampérometrie. Merania prebehli v koncentráciách od 0 do 28 mg/l a v rozsahu potenciálov od -0,6 do +1,2 V pre oxidáciu. Roztok z Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, kysliny citrónovej a demineralizovanej vody bol použitý ako tlmivý roztok. ("McIlvaine", pH = 5). V rovnakom roztoku bol rozpustený aj dopamínový prášok a tento roztok spolu s dopamínom bol postupne dávkovaný počas procesu merania. Podobným postupom ako pri detekcii ťažkých kovov boli vypočítané limity detekcie (Obr. 10a) a citlivosti (obr. 10b) pre rôzne BDD elektródy. Limit detekcie rastie so zvyšujúcim sa pomerom B/C pri BDD s  $CH_4/H_2 = 0.5$  % a 1 % a klesá pri BDD s CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> = 2 %. Najnižší limit detekcie pre dopamín bol dosiahnutý pri elektróde  $CH_4/H_2 = 2\%$  @ B/C = 10 000 ppm a bol 3.4 krát nižší ako pre BDD s  $CH_4/H_2 = 1\%$  @ B/C = 10 000 ppm. V reálnych vzorkách je aj najnižší limit detekcie LOD = 208 µg/l nepostačujúci, pretože koncentrácia dopamínu v ľudskom moči je 1,3 až 13 krát nižšia a v ľudskej krvi až 1 000 krát nižšia. Napriek tomu má optimalizácia elektrochemických vlastností BDD pre detekciu dopamínu význam, pretože sa často vyskytuje s rôznymi inými látkami. Najcitlivejšia elektróda pre dopamín je BDD s CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> = 2% @ B/C = 8 000 ppm (S=6.81 nA.mg<sup>-1</sup>.l.mm<sup>-2</sup>). Celkovo sa BDD elektródy s CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> 2% @ B/C 8 000 a 10 000 ppm javia ako najvhodnejšie elektródy pre následný výskum detekcie na dopamín.



Obr. 10 a) Limit detekcie a b) citlivosť na dopamín v závislosti od depozičných podmienok BDD

Na podobnom princípe ako detekcia dopamínu je založená aj detekcia kyseliny askorbovej (Vitamín C). Najnižší limit detekcie (Obr. 11a) bol dosiahnutý pre BDD elektródu s  $CH_4/H_2 = 2\%$ @ B/C = 1 000 ppm. Koncentrácia kyseliny askorbovej v ľudskom moči je až 1 000 krát vyššia a v ľudskej krvi až 10 000 krát vyššia a preto je možné BDD elektródy využiť pre reálne aplikácie. Najcitlivejšia elektróda je BDD s  $CH_4/H_2$  1 % @ B/C 10 000 ppm (Obr. 11b).



**Obr. 11**) a) Limit detekcie a b) citlivosť na kyselinu askorbovú v závislosti od depozičných podmienok BDD

Princíp detekcie transferínu je založený na oxidácii, resp. redukcii Fe a preto je možné v základných experimentoch nahradiť transferín molekulou ferokyanidu Fe(CN)<sub>6</sub>, hlavne pre náklady na merania kvôli vysokej cene transferínu. Merania koncentrácie ferokyanidu prebiehali v 1 mmol/l "McIlwaine" tlmivom roztoku (pH=5) metódou cyklickej voltampérometrie v rozsahu potenciálov od -2 V do + 2 V. Rôzny pomer B/C spôsobí v cyklických voltampérogramoch posun maxima oxidačného a redukčného vrcholu (Obr. 12a), čo znamená zníženie rozdielu potenciálov s rastúcim pomerom B/C (Obr. 12b). Tento jav je pravdepodobne spôsobený zvýšením transportu elektrónov vyplývajúceho zo zvýšenia koncentrácie voľných nosičov elektrického náboja vplyvom zvýšenia pomeru B/C počas procesu rastu.



**Obr. 12** a) CV analýza ferokyanidu BDD elektród s CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>= 0,5 % a b) rozdiel potenciálov medzi oxidačným a redukčným vrcholom

Bórom dopovaná diamantová elektróda bola použitá ako perspektívny nástoj pre určenie aplodipínu. Štúdium cyklickej voltampérometrie naznačuje, že elektrochemická oxidácia amplodipínu je ireverzibilná s jasne viditeľným vrcholom pri potenciáli +0,75 V (vs. Ag/AgCl/3 M KCl elektróda) v Britton–Robinsonovom tlmivom roztoku pri pH 5. Bol tiež skúmaný vplyv elektrolytu, pH a rýchlosti snímania na priebeh merania. Elektródová reakcia amplodipínu na povrchu bórom dopovanej diamantovej elektródy bola spôsobená kontrolovaným difúznym procesom. Pri optimalizovaných podmienkach merania a za použitia diferenčnej pulznej voltampérometrie bola prúdová odozva

amplodipínu zisťovaná v koncentračnom rozsahu 0.2–38  $\mu$ M s dvoma lineárnymi rozsahmi od 0,2 do 6  $\mu$ M ( $R^2 = 0,996$ ) a od 6 do 38  $\mu$ M ( $R^2 = 0,998$ ) s limitom detekcie 0,07  $\mu$ M (28,6  $\mu$ g L<sup>-1</sup>) a s dobrou opakovateľnosťou merania (relatívna štandardná odchýlka 3,6% pri 9,9  $\mu$ M pre 20 meraní). Praktická využiteľnosť navrhnutej metódy bola ukázaná pri posudzovaní celkového množstva amplodipínu v liekoch s dostatočnou výťažnosťou v rozsahu od 101,3 do 104,1 %. Biologická relevantnosť navrhnutého postupu merania bola ukázaná analýzou modelovaného ľudského moču s primeranou výťažnosťou (94,1 % a 105,7 %). Bolo tiež ukázané, že navrhnutá metóda pri niektorých typoch analýzy môže byť obmedzovaná prítomnosťou prebytočného množstva niektorých chemických zlúčenín vyskytujúcich sa bežne v ľudskom moči (kyselina močová, dopamín, kyselina askorbová a glukóza). Navrhnutá metóda merania s bórom dopovanými diamantovými elektródami predstavuje efektívny a alternatívny nástroj namiesto bežne používaných elektródových materiálov ako sklený uhlík a chemicky modifikované elektródy pre elektrochemické zisťovanie amplodipínu [24].

Bola tiež skúmaná elektrochemická reakcia metalfetamínu na bórom dopovanej diamantovej elektróde (CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> = 2% @ B/C = 10 000 ppm) metódou cyklickej voltampérometrie. Pre metalfetamín je charakteristický ireverzibilný oxidačný vrchol pri vysokom kladnom elektrickom potenciáli + 1,23 V (vs. Ag/AgCl/3 M KCl elektróda) v Britton–Robinsonovom tlmivom roztoku pri pH 10. Diferenčná pulzná voltampérometrická metóda bola navrhnutá ako citlivá metóda na určenie metalfetamínu v lineárnych koncentračných rozsahoch od 0,07 do 80  $\mu$ M s limitom detekcie 0.05  $\mu$ M (7.46  $\mu$ g L<sup>-1</sup>) a dobrou opakovateľnosť ou merania (relatívna štandardná odchýlka 2,8 % pri 20  $\mu$ M pre 6 meraní). Vplyv rušivých látok (bežných zlúčenín v moči) sa javil ako zanedbateľný, čo potvrdzuje priaznivú selektívnosť tejto metódy. Praktická využiteľnosť tejto metódy bola preukázaná pri skúmaní obsahu metalfetamínu v modelovanom ľudskom moči s dobrou presnosťou (výťažnosti boli od 93,4 % do 97,6%). Navrhnutý postup merania by mohol predstavovať vhodnú alternatívu k iným analytickým metódam pre určenie nízkych koncentrácií metalfetamínu v biologických vzorkách moču pri drogovo závislých osobách [25].

Senzor založený na bórom dopovanej diamantovej elektróde  $(CH_4/H_2 = 0.5\%)$ @B/C = 10 000 ppm) bol použitý ako citlivý nástroj pre voltampérometrickú analýzu herbicídu s názvom "picloram" na báze pyridínu. Cyklická voltampérometria a diferenčná pulzná voltampérometria boli použité pre skúmanie elektrochemických vlastností a kvantifikácie tohto herbicídu. Pre tento herbicíd je charakteristický jeden ireverzibilný oxidačný signál pri veľmi kladnom elektrickom potenciále (približne +1.5 V vs. Ag/AgCl/3 mol L<sup>-1</sup> KCl). Kyselina sírová (1 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) bola použitá ako vhodný podporný roztok. Boli optimalizované parametre diferenčnej pulznej voltampérometrie a daná voltampérometrická metóda poskytovala vysokú opakovateľnosť merania (relatívna štandardná odchýlka pre 20 meraní pri koncentrácii daného herbicídu 50  $\mu$ mol L<sup>-1</sup> bola 2,58 %), lineárny koncentračný rozsah od 2,5 do 90,9  $\mu$ mol L<sup>-1</sup> a nízky limit detekcie (LOD =  $1.64 \mu mol L^{-1}$ ). Praktická využiteľnosť tejto metódy bola s postačujúcimi výsledkami overená analýzou vzoriek vody obsahujúcej tento herbicíd [26].

Bol skúmaný vplyv rôznej koncentrácie bóru v bórom dopovanom diamante na povrchovú funkcionalizáciu povrchu prostredníctvom elektrochemickej redukcie diazóniových solí. Účinnosť štiepenia 4-nitrofenyl skupiny sa zvyšuje s množstvom bóru (pomer B/C od 0 do 20 000 ppm). Kontrolované štiepenie látky nitrofenyl diazonium bolo použité k regulácii množstva znehybnených jednovláknových DNA reťazcov na povrchu BDD a na následnú hybridizáciu v závislosti od množstva bóru. Štiepené dusíkové chemické reťazce boli elektrochemicky redukované na amínové zlúčeniny. Následná funkcionalizácia zavádza kyselinu jantárovú do karboxylových skupín pre následné naviazanie amino-ukončených DNA reťazcov. Navrhnutý postup otvára nové pohľady pre návrh a kontrolu funkcionalizácie dopovaného diamantového povrchu pre konštrukciu testov DNA hybridizácie [27].

Jednoduchá, rýchla a citlivá elektroanalytická metóda pre priamu kvantifikáciu kyseliny listovej bola vykonaná metódou Square-wave voltampérometrie pomocou bórom dopovanej diamantovej elektródy (CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> = 1% @ B/C = 20 000 ppm). Elektrochemická reakcia kyseliny listovej bola skúmaná cyklickou voltampérometriou a je pre ňu typický ireverzibilný oxidačný vrchol pri +0,78 V (vs. Ag/AgCl) v Britton–Robinsonovom tlmivom roztoku pri pH 5. pomocou optimalizovaných parametrov tejto metódy bol zistený lineárny koncentračný rozsah v rozsahu od 0,1 do 167 µmol L<sup>-1</sup> s limitom detekcie 30 µmol L<sup>-1</sup> s dobrou opakovateľnosťou merania. Bol tiež skúmaný vplyv niektorých iných chemických zlúčenín na túto reakciu. Táto metóda bola úspešne použitá na meranie kyseliny listovej v liečivách. Vzhľadom na to, že kyselina listová je dôležitá pre ľudský organizmus, bórom dopované diamantové elektródy môžu byť použité ako vhodný nástroj pre jej zisťovanie elektrochemickými metódami [28].

#### 3.3 Uhlíkové nanostenné štruktúry

Uhlíkové nanosteny (CNWs- Carbon nanowalls) boli najskôr narastené na troch typoch substrátov počas jedného procesu rastu: Kremíkový substrát Si (100), štruktúra SiO<sub>2</sub>/Si s 2 µm hrubou oxidovou vrstvou a štruktúra diamant/SiO<sub>2</sub>/Si s hrúbkou diamantu 470 nm a hrúbkou oxidovej vrstvy 410 nm. CNWs boli tiež úspešne narastené na Ni, W, Ta a Mo. Proces rastu CNWs pozostával z nasledovných krokov: vákuové vyčerpanie reaktora, jeho naplnenie na tlak 3 kPa plynnou zmesou CH<sub>4</sub>:H<sub>2</sub> (pomer prietoku plynov bol 3:300 sccm), následné rozžeravenie volfrámových vlákien a zohriatie substrátov na teplotu približne 650 °C, teda podmienok pre rast diamantových štruktúr. Potom bol zastavený prívod vodíka a tlak v reaktore postupne po 45 minútach klesol na 200 Pa. CNWs štruktúry boli formované len z prítomného metánu v aparatúre. V neskorších experimentoch bolo zistené, že nastavenie podmienok pre rast diamantu nie je potrebné pre rast CNW štruktúr.

Analýza rastrovacou elektrónovou mikroskopiou (SEM) potvrdila úspešný rast uhlíkových nanostenných štruktúr na všetkých skúmaných povrchoch s podobnými výsledkami. SEM snímka štruktúry CNWs/diamant/SiO<sub>2</sub>/Si (Obr. 13a) potvrdzuje, že povrch vzorky je rovnomerne pokrytý CNW štruktúrami. Pohľad pri priereze vzorky (obr. 13b) bol použitý na určenie hrúbky vzoriek danej štruktúry. Hrúbka CNW vrstvy bola 5 100 nm, čo zodpovedá rýchlosti rastu na úrovni 6,8 µm/hod.



**Obr. 13** a) SEM snímka povrchu štruktúry CNWs/diamant/SiO<sub>2</sub>/Si a b) pohľad pri priereze vzorky štruktúry CNWs/diamant/SiO<sub>2</sub>/Si



**Obr. 14** Porovnanie Ramanových spektier CNWs štruktúr deponovaných na rôznych substrátoch (diamant/SiO<sub>2</sub>/Si, SiO<sub>2</sub>/Si, Si)

V Ramanových spektrách uhlíkových nanostien (Obr. 14) sú viditeľné rôzne spektrálne čiary a pásma. Spektrálne G-pásmo pri 1 580 cm<sup>-1</sup> je spôsobené sp<sup>2</sup> vibráciami v hexagonálnej uhlíkovej mriežke, zatiaľ čo D a D' pásma pri 1 330 a 1 620 cm<sup>-1</sup> reprezentujú poruchy grafitických rovín [29]. D a D' pásma naznačujú, že uhlíkové nanosteny majú nanokryštalickejšiu štruktúru, t.j. ich výraznejšie intenzity naznačujú menšie veľkosti nanokryštálov a prítomnosť grafénových hrán [30]. V Ramanových spektrách je tiež viditeľné 2D spektrálne pásmo (pri 2 667 cm<sup>-1</sup>), D+G spektrálne pásmo (pri 2 920 cm<sup>-1</sup>) a 2D' spektrálne pásmo (pri 3 240 cm<sup>-1</sup>) [31]. 2D Spektrálne pásmo je charakteristické pre viacvrstvové grafénové štruktúry. Jeho pozícia, pomer intenzít I<sub>G</sub>/I<sub>2D</sub> a FWHM meraného spektrálneho pásma naznačujú, že sa jedná od 2 do 10 vrstvovú grafénovú štruktúru CNWs [32], [33]. Približná veľkosť kryštalitov uhlíkových nanostien môže byť vypočítaná z pomeru intenzít I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> podľa vzťahu:

$$L_a(nm) = \frac{560}{E_{laser}^4} \times \left(\frac{I_D}{I_G}\right)^{-1}$$
(2)

kde  $E_{laser}$  je exitačná energia použitého lasera v eV. Vzhľadom k tomu, že v praktických aplikáciách sa udáva vlnová dĺžka použitého lasera ( $\lambda_{laser}$ ) v nm, môže byť rovnica prepísaná na [34]:

$$L_{a}(nm) = (2,4 \times 10^{-10}) \times \lambda_{laser}^{4} \times \left(\frac{I_{D}}{I_{G}}\right)^{-1}$$
(3)

Analýzou Ramanovej spektrokopie uhlíkových nanostien pripravených na rôznych substrátoch boli zistené iba minimálne rozdiely medzi použitými substrátmi. Najväčšia veľkosť kryštalitov  $L_a=18,32$  nm bola vypočítaná pre CNWs na štruktúre SiO<sub>2</sub>/Si a najmenšie na kremíkovom substráte  $L_a=16,29$  nm (Tab. 1).

<b>1 ab. 1</b> v pryv typu substratu na pomer 1D/1G a verk				
Substrát	I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>	La (nm)		
Si	2,35	16,29		
SiO <sub>2</sub> /Si	2,09	18,32		
Diamant/SiO <sub>2</sub> /Si	2,28	16,79		

**Tab. 1** Vplyv typu substrátu na pomer I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> a veľkosť L<sub>a</sub>

CNW štruktúry boli tiež deponované na Si (100) substráte počas 30 minút pri rozdielnych depozičných podmienkach.

- Pomer prietoku plynov CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>, kedy prietok metánu bol nastavený na 15 sccm a prietok vodíka sa menil od 0 do 300 sccm.
- Tlak v reaktore bol 500, 1000 a 1500 Pa
- Teplota substrátu približne 660, 720 a 760 °C.
- Negatívne predpätie substrátu 0, -50, -100, -200, -220 V
- Pozícia substrátu. V niekoľkých experimentoch boli CNW štruktúry deponované na zadnej strane Si substrátu, ktorý bol podložený rovnako Si substrátom (Obr. 15)



Obr. 15 Rast CNWs štruktúr na spodnej strane substrátu

Pripravené CNWs štruktúry boli analyzované Rastrovacou elektrónovou mikroskopiou (SEM) a Ramanovou spektroskopiou. Snímky z elektrónového mikroskopu CNW štruktúr deponovaných pri rozdielnom pomere CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> ukazujú homogénnu vrstvu zloženú z malých stočených viacvrstvových grafénových vločiek (Obr. 16). Výraznejšie rozdiely sú viditeľné pri CNWs deponovaných pri vyšších prietokoch vodíka, kedy sú deponované menej poškodené CNWs s väčšou veľkosťou kryštalitov L<sub>a</sub>, ako neskôr potvrdzuje aj analýza Ramanovou spektroskopiou.



**Obr. 16** SEM snímky CNWs štruktúr deponovaných pri rozdielnom pomere CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> a) 15:0 b) 15:15 c) 15:150 d) 15:300 sccm



**Obr. 17** Ramanové spektrá CNWs štruktúr deponovaných pri rozdielnom pomere (CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> – 15/x), (BS znamená zadná strana substrátu)

Postupne v priebehu procesu rastu grafénové útvary nepokračujú vo vertikálnom raste bez defektov. Tieto defekty spôsobujú ukončenia a vytváranie nových zárodkov pre rast grafénových vrstiev. Z toho vyplýva, že štruktúra CNW pozostáva z grafénových domén veľkosti desiatok nanometrov. Ich hranice a ukončenia prerušujú hexagonálnu štruktúru požadovanú pre 2D spektrálne pásmo v Ramanovej spektrokopii. Preto v Ramanových spektrách je viditeľná nižšia intenzita 2D spektrálneho pásma a vyššia hodnota FWHM ako pre jednovrstvový grafén. Pomer  $I_D/I_G$  určených z Ramanovho spektra CNWs štruktúr deponovaných na zadnej strane substrátu je približne 2 a vypočítaná približná veľkosť kryštalitov je 19,23 nm.

Rast CNW štruktúr pozostáva tiež z rastu skrútených grafénových štruktúr spôsobeného vnútorným napätím kvôli defektom vo viacvrstvových grafénových doménach. Bez preddefinovanej orientácie rovného povrchu ako pri raste niekoľko málo vrstvových grafénových štruktúr na medenom povrchu, rast vertikálnych CNW štruktúr je založený na priestorovej difúzii rôznych uhlíkových foriem. Prichádzajúce uhlíkové molekuly pri CVD procese rastu môžu nájsť priaznivé miesta pre rast grafénových domén alebo ukončenie týchto štruktúr [35], [36].

Množstvo defektov CNWs sa znižuje s rastúcim prietokom vodíka (Obr. 18a). Tento jav je v prípade vysokého prietoku metánu pravdepodobne spôsobený tým, že prívod aktivovaných uhlíkových molekúl zo žeravených vlákien k oblasti povrchu substrátu je príliš vysoký a oblasť okolo CNWs je pomerne zaplnená. Taktiež rýchlosť leptania amorfných uhlíkových fáz je menšia pre menšie množstvo atomárneho vodíka. Z toho dôvodu prebieha ukončovanie grafénových kryštálov rýchlejšie, čo vedie k rastu CNWs s menšou veľkosťou kryštalitov. Znižujúca sa koncentrácia metánu spôsobená zvyšovaním prietoku vodíka vedie k rastu väčších CNW štruktúr a nižšiemu pomeru I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>. Ak počas rastu nie je prítomný vodík v reaktore, G a D' spektrálne vrcholy sa spoja a vytvoria široké spektrálne pásmo, ktoré znamená menej kryštalický charakter CNWs a väčšie množstvo prítomných amorfných štruktúr.

Táto teória pre rast uhlíkových foriem bola následne podporená aj experimentami s aplikovaným negatívnym elektrickým predpätím na substrát (Obr. 18c). Vo všeobecnosti platí, že negatívne elektrické predpätie urýchľuje uhlíkové ióny smerujúce k povrchu substrátu. [37]. Pre vysoké elektrické predpätie (-200,-220 V) je v Ramanových spektrách pozorovaný vysoký pomer I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>, ktorý naznačuje menšie veľkosti kryštalitov v CNW štruktúre.

Vplyv teploty substrátu je ukázaný na obr. 18d. Vyššia teplota substrátu znižuje množstvo defektov CNW štruktúry. V tomto prípade to môže byť preto, že vyššia teplota volfrámových vlákien spôsobí výraznejšie rozloženie plynov na ióny (hlavne vodíka) a tým spôsobí nižší rast amorfných foriem, ktoré sú zodpovedné za defekty výslednej štruktúry. Vplyv tlaku plynov a reaktore je ukázaný na obr. 18b, ale výraznejšia závislosť vlastností CNW štruktúr od tlaku nebola pozorovaná.



d) teploty na pomer I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> a veľkosť L<sub>a</sub>

Ramanove spektrá CNW štruktúr deponovaných na zadnej strane substrátu ukázali menšie D a D' vrcholy (Obr. 18 300 BS) a pomer  $I_D/I_G$  pod 1. CNW štruktúra s najmenším množstvom defektov a najväčšími kryštalitmi bola deponovaná na zadnej strane Si substrátu pri prietoku vodíka viac ako 225 sccm (Obr.19). Pre nižšie prietoky vodíka boli na zadnej strane substrátu získané kvalitatívne porovnateľné výsledky s vrchnou stranou substrátu. Dôležitým rozdielom je rýchlosť rastu týchto štruktúr, ktorá je spodnej strane substrátu nižšia. Tento jav bol pravdepodobne spôsobený nižším prívodom iónov obsahujúcich uhlík dostatočne podporujúcich rast, ale prívod vodíka ostal zachovaný.



**Obr. 19** SEM snímky CNWs štruktúr deponovaných na spodnej strane Si substrátu pri  $CH_4/H_2 = 15/300$  sccm

CNW štruktúry boli tiež použité na prípravu elektród pre elektrochemické merania. Tieto merania prebiehali na trojelektródom potenciostate, (rovnako ako pri BDD elektródach počas 5 cyklov) cyklickej voltampérometrie v rozsahu merania od -2 do 2 V v 0,1 mol/l roztoku demineralizovanej vody a síranu sodného (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ph = 2,5). Pre všetky CNW štruktúry je typická veľká šírka potenciálového okna a tá závisí od podmienok depozície CNWs. Širšie potenciálové okno bolo získané pre CNW štruktúry s vyšším pomerom I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>, teda pri štruktúrach s viac defektami a menšou veľkosťou kryštalitov. CNW štruktúry deponované pri nulovom alebo minimálnom prietoku vodíka a vysokom elektrickom predpätí na substráte s najvyššou poruchovosťou štruktúry majú približne o 0,2 V širšie potenciálové okno ako CNW štruktúry z najmenšou poruchovosťou. Veľmi zaujímavé je tiež porovnanie Ramanových spektier s elektrochemickou analýzou pre CNW štruktúry deponované pri negatívnom elektrickom prepätí na substráte – 100 V (Obr.20c). Ramanovo spektrum pre túto štruktúru ukazuje najmenšiu poruchovosť, čo sa prejavilo najmenšou šírkou potenciálového okna. Tento pozorovaný jav môže súvisieť s vyšším pomerom povrchu k objemu materiálu tohto vo väčšej miere nanoštrukturovanom povrchu a vo vyššej prítomnosti rozdielnych amorfných uhlíkových foriem. Porovnanie medzi CNW štruktúrami deponovanými na vrchnej a spodnej strane substrátu ukázalo zvýšenie maximálneho anodického potenciálu pre CNWs deponované na spodnej strane substrátu (Obr.20d). Tieto výsledky ukazujú, že CNW štruktúry pripravené metódou HF CVD majú veľký potenciál pre použitie v budúcnosti pre rôzne aplikácie



**Obr. 20** Cyklická voltampérometria CNWs štruktúr vytvorených pri rozdielnych parametroch depozície a) prietok plynov  $CH_4/H_2$  b) teplota c) elektrické predpätie na substráte a d) pozícia substrátu

Štruktúra CNW/diamant/SiO<sub>2</sub>/Si bola použitá na prípravu elektród pre elektrochemické merania koncentrácie ťažkých kovov. Bol použitý rovnaký princíp merania ako pri BDD elektródach [2]. Vo výslednom voltampérograme (Obr.21) sú viditeľné iba vrcholy pre Cd a Pb. Zn nebol detegovaný, pravdepodobne pre nízku koncentráciu Bi. Limit detekcie (LOD) pre Cd bol určený na hodnote 25,88 nmol/l (2,91 µg/l) a pre Pb na hodnote 19,38 nmol/l (4,03 µg/l). Citlivosť (S) pre Cd bola určená na hodnote 1,405 nA.nmol<sup>-1</sup>.l.mm<sup>-2</sup> (158 nA.ng<sup>-1</sup>.l.mm<sup>-2</sup>) a pre Pb na hodnote 1,657 nA.nmol<sup>-1</sup>.l.mm<sup>-2</sup> (344 nA.ng<sup>-1</sup>.l.mm<sup>-2</sup>). V porovnaní s BDD sú CNW elektródy horšie elektródy na meranie koncentrácie ťažkých kovov, ale dosiahnuté LOD pre Cd a Pb sú pod maximálnou povolenou koncentráciou Pb a Cd v povrchových vodách podľa platného zákona Slovenskej republiky[38].



**Obr. 21** Square wave voltampérogram pre meranie koncentrácie ťažkých kovov pomocou CNW štruktúry

### 4 Hlavné vedecké prínosy dizertačnej práce

Príprava a analýza bórom dopovaných diamantových štruktúr

- Chemická depozícia z pár aktivovaná žeravenými vláknami (HF CVD) bola úspešne použitá pre depozíciu bórom dopovaných polykryštalických diamantových tenkých vrstiev pri rozdielnych depozičných podmienok. Pomocou tejto metódy je možné narásť BDD štruktúry pri rozdielnych úrovniach dopácie bóru.
- Štúdium morfológie a hrúbky vrstiev metódou SEM ukázalo závislosť hrúbok vrstiev na pomere prietoku plynov CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> a pomere B/C. Hrúbka vrstiev BDD výrazne rastie s vyšším prietokom plynov CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> a mierne rastie s rastúcim pomerom B/C.
- Štúdium kryštalickej štruktúry metódou XRD ukázalo závislosť veľkosti kryštálov, hlavne na
  pomere prietoku plynov CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>. Vyšší pomer CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> počas depozície zvyšuje výslednú
  veľkosť kryštálov polykryštalických BDD tenkých vrstiev. Pomer B/C ovplyvňuje veľkosť
  kryštálov len minimálne.
- Vykonané analýzy metódami Ramanova spektroskopia, SIMS, NDP a Hallove merania ukázali zvyšovanie koncentrácie bóru v BDD so zvyšujúcim sa pomerom B/C. Úroveň dopácie bóru bola určená v rozsahu od 10<sup>19</sup> do 10<sup>22</sup> cm<sup>-3</sup>. Najvyššia koncentrácia bóru bola určená metódou SIMS pre vysokú citlivosť tejto metódy. Ramanova spektroskopia deteguje len aktívne nosiče elektrického náboja a žiadne viazané atómy bóru, t.j. atómy B v oblasti hraníc zŕn a preto vypočítaná úroveň B dopácie je nižšia. Ovplyvňovanie výsledných vlastností BDD zmenou depozičných podmienok pri procese rastu je možné.
- Pamäťový efekt reaktoru na bór spôsobil, že koncentrácia bóru pre BDD štruktúry deponované pri nulovom pomere B/C bola na úrovni 10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup>. Preto nie je možné deponovať intrinzický diamant v danom HF CVD reaktore.
- Elektrické vlastnosti BDD vrstiev silne závisia od depozičných podmienok. Elektrický odpor BDD štruktúr klesá s rastúcou koncentráciou bóru od 1.10<sup>1</sup> do 2.10<sup>-2</sup> ohm.cm. Pre pohyblivosť nosičov náboja nebola sledovaná žiadna závislosť.

Elektrochemické merania pomocou bórom dopovaných diamantových elektród.

- Bórom dopované diamantové tenké vrstvy deponované metódou HF CVD pri rozdielnych podmienkach depozície a vyplývajúcich rozdielnych dopácií bórom sú vhodné pre prípravu vhodných elektród pre elektrochémiu. Tieto elektródy boli použité na meranie koncentrácie rôznych látok.
- Vo všeobecnosti platí, že najvyššia citlivosť elektród bola pozorovaná pre elektródy s najvyššou elektrickou vodivosťou. Pre limit detekcie nebola pozorovaná priama závislosť a jeho hodnota bola pravdepodobne ovplyvnená kvalitou a množstvom povrchových aktívnych miest na substráte.
- Prítomnosť ťažkých kovov (Zn, Cd a Pb) môže byť zisťovaná pomocou Square-wave voltampérometrie s použitím BDD elektród. Najlepšie hodnoty pre limit detekcie a citlivosť boli zistené pre BDD elektródu s CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> = 1% @ B/C = 10000.
- Prítomnosť dopamínu môže byť úspešne zisťovaná metódou Square-wave voltampérometrie s použitím BDD elektród. Elektródy s B/C = 8000 a 10000 ppm @ CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> = 2% majú najlepšie hodnoty pre limit detekcie a citlivosť pre dopamín.
- Prítomnosť kyseliny askorbovej môže byť úspešne zisťovaná metódou Square-wave voltampérometrie s použitím BDD elektród. Najnižší limit detekcie má BDD elektróda s  $CH_4/H_2 = 2 \%$  @ B/C = 1 000 ppm a najcitlivejšia je elektróda s  $CH_4/H_2 = 1 \%$  @ B/C = 10 000 ppm.

- Prítomnosť ferokyanidu môže byť úspešne zisťovaná metódou Square-wave voltampérometrie s použitím BDD elektród. Dosiahnuté výsledky naznačujú, že BDD elektródy s vysokou koncentráciou bóru sú vhodné pre výrobu citlivejších a efektívnejších elektródových systémov pre detekciu transferínu.
- BDD elektróda s CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>= 0,5 % @ B/C = 10 000 ppm môže byť použitá pre úspešné určenie aplodipínu. Daný postup s BDD elektródou reprezentuje efektívny a alternatívny nástroj pre nahradenie bežne používaných elektród zo skleného uhlíka a chemicky modifikovaných elektród.
- Elektrochemická reakcia metalfetamínu môže byť sledovaná metódou cyklickej voltampérometrie s použitím BDD elektródy (CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> = 2% @ B/C = 10 000 ppm). Navrhnutý postup by mohol predstavovať alternatívu k iným analytickým metódam pre stanovenie nízkych koncentrácií metalfetamínu v biologických vzorkách.
- Samonosný senzor založený na bórom dopovanom diamante (CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> = 0,5%, B/C @ 10 000 ppm) môže byť použitý ako citlivý nástroj pre voltametrickú analýzu herbicídu pikloram. Navrhnutá voltampérometrická metóda poskytuje vysokú opakovateľnosť merania, lineárny koncentračný rozsah a nízky limit detekcie.
- Ovplyvňovanie úrovne dopácie bóru môže byť použité pre kontrolované štiepenie látky nitrofenyl diazonium potrebnej pre reguláciu množstva znehybnených jednovláknových DNA reťazcov na povrchu BDD elektródy. Navrhnutý postup otvára nové pohľady pre návrh a kontrolu funkcionalizácie dopovaného diamantového povrchu pre DNA hybridizačné testy.
- Jednoduchá, rýchla a citlivá elektroanalytická metóda pre priamu kvantifikáciu kyseliny listovej bola vykonaná Square-wave voltampérometriou pomocou bórom dopovanej diamantovej elektródy (CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> = 1% @ B/C = 20 000 ppm). Vzhľadom na to, že kyselina listová je dôležitá pre ľudský organizmus, bórom dopované diamantové elektródy môžu byť použité ako vhodný nástroj pre jej zisťovanie elektrochemickými metódami

Príprava a analýza uhlíkových nanostien a ich aplikácie v elektrochémii

- Metóda HF CVD bola použitá pre úspešný rast uhlíkových nanostenných štruktúr (CNWs). Štruktúra pripravených CNWs bola ovplyvnená depozičnými podmienkami pri procese rastu a preto je možné efektívne ovplyvňovať vlastnosti CNWs počas procesu ich depozície.
- Dosiahnutými výsledkami bolo dokázané, že rast CNWs je možný aj bez prítomnosti katalyzátora a materiál substrátu nemá žiadny vplyv na výsledné vlastnosti materiálu.
- Poruchy v štruktúre a veľkosť kryštálov výrazne závisí od pomeru prietoku plynov CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>, elektrickom predpätí substrátu a teplote substrátu pri depozícii, zatiaľ čo depozičný tlak iba minimálne ovplyvňuje výslednú štruktúru. Dosiahnuté výsledky naznačujú, že je možné zlepšiť kryštalickú štruktúru CNWs pomocou vhodného elektrického predpätia na substráte.
- Elektrochemické elektródy pripravené z CNW tenkých vrstiev majú široké potenciálové okno (približne 3,5 V). Štruktúry deponované pri nízkom alebo žiadnom prietoku vodíka a vysokom elektrickom predpätí na substráte majú najvyššiu poruchovosť štruktúry a tiež majú o približne 0,2 V širšie potenciálové okno ako CNWs s väčšími kryštálmi a menšou poruchovosť ou štruktúry.
- Ťažké kovy môžu byť úspešne elektrochemicky detegované použitím elektród z CNW tenkých vrstiev pripravených metódou HF CVD. Dosiahnuté limity detekcie sú horšie ako pre BDD elektródy, ale stále sú pod maximálnou koncentráciou v povrchových vodách určených vládou Slovenskej republiky.

## 5 Záver

Predložená dizertačná práca sa venuje príprave a analýze uhlíkových nanomateriálov. Pre významnejšie použitie nanomateriálov je potrebné lepšie pochopenie ich vlastností a kontrolovaný rast týchto štruktúr. V súčasnosti je boom okolo nanomateriálov na báze uhlíka. Aj elektrochémia je oblasť, kde majú uhlíkové nanomateriály potenciál, hlavne pre vlastnosti ako šírka potenciálového okna a výborná opakovateľnosť meraní. V predloženej dizertačnej práci sa zaoberáme hlavne dvoma nanomateriálmi: diamantom a uhlíkovými nanostenami. Teoretická časť dizertačnej práce sa venuje vlastnostiam, metódam produkcie a aplikáciám daných uhlíkových nanomateriálov. Prvá časť v experimentálnej časti je zameraná na prípravu bórom dopovaných diamantových vrstiev metódou chemickej depozície z pár aktivovanej žeravenými vláknami a ich analýzou analytickými metódami ako elektrónová mikroskopia, Ramanova spektroskopia, Röntgenová difrakcia, hmotnostná spektroskopia sekundárnych iónov, neutrónová hĺbková profilometria a Hallove merania. V nasledujúcej časti je opísaný vplyv rozličných depozičných parametrov pripravených bórom dopovaných diamantových vrstiev hlavne na elektrotechnické merania ťažkých kovov, dopamínu, kyseliny askorbovej a ferokyanidu. Posledná experimentálna časť je zameraná na uhlíkové nanosteny, ich prípravou pri rôznych depozičných podmienkach, analýzou základných morfologických a elektrochemických vlastností

#### 6 Resume

Present thesis deals with preparation and analysis of carbon nanomaterials. Better understanding of material properties on nanoscale and controlled growth are necessary for their significant use. Currently a boom is connected to carbon based nanomaterials. Carbon nanomaterials have a potential to be used also in electrochemistry, mainly due to their properties as a wide potential window and excellent reproducibility of measurements. The submitted PhD thesis deals with two nanomaterials: diamond and carbon nanowalls. The theoretical part of PhD thesis is about properties, methods to produce and applications of these carbon nanomaterials. First experimental part is devoted to preparation of boron doped diamond layers by hot filament chemical vapour deposition and their analysis by analytical methods as electron microscopy, Raman spectroscopy, X- rays diffraction, Secondary ion mass spectroscopy, Neutron depth profiling and Hall constant measurements. Influence of different deposition parameters to electrochemical measurements of heavy metals, dopamine, ascorbic acid and ferrocyanide is also described. The last experimental part is focused to carbon nanowalls, their preparation under different deposition conditions and analysis of their basic morphological and electrochemical properties.

#### 7 Použitá literatúra

- Kvetoslava Markušová: Elektrochemické metódy. 1. vyd. Košice: Univerzita Pavla Jozefa Šafárika, 2003. 146 s.: (Vysokoškolské učebné texty: Prírodovedecká fakulta). - ISBN 80-7097-513-X
- [2] V. Rehacek et al., Electrochimica Acta 63 (2012)192-196
- [3] M. Panizza, G. Cerisola, *Electrochimica Acta 51* (2005) 191
- [4] M.C. Granger et, al., Anal. Chem. 72 (2000) 3793
- [5] N. S. Lawrence et al., Talanta 69 (2006) 829-834
- [6] Z. Zou et al., Sensors and Actuators B 134 (2008) 18–24
- [7] Y. Zhou, J. Zhi, Talanta 79 (2009) 1189–1196
- [8] T. Itoh, Thin Solid Films 519 (2011) 4589-4593
- [9] S. Y. Kim et al., Materials Research Bulletin 58 (2014) 112–116
- [10] M. Mozetic et al., Applied Surface Science 333 (2015) 207-213
- [11] D.H. Seo, S. Kumar, K. Ostrikov, Carbon 49 (2011) 4331-4339
- [12] M. Mesko et al, Phys. Status Solidi B 249 12 (2012) 2625-2628
- [13] A. Kromka et al., Surface Engineering 19 (2003) 417 420
- [14] X. Liu et al., Diamond and Related Materials 16 (2007) 1463-1470
- [15] Laue, M., Proc. Acad. Bavarian Sci. (1912) 363-373
- [16] V. Malcher et al., Current Applied Physics 2 (2002) 201-204
- [17] M. Bernard et al., Diamond and Related Materials 13 (2004), 282-286
- [18] A. Vincze et al., Applied Surface Science 252 (2006), 7279-7282
- [19] J. Bruncko et al., *Thin Solid Films 520* (2011), 866-870
- [20] M. Jelinek et al., Applied Physics A: Materials Science and Processing 110 (2014), 883-888
- [21] R.G. Wilson, Ion Proc. 143 (1995) http://www.eag.com/mc/sims-rsf-tables.html
- [22] R. Kinder et al., J. Electr. Eng. 64 (2013) 106-111
- [23] A. Taylor et al., Diamond and Related Materials 47 (2014) 27-34
- [24] Ľ. Švorc et al., Journal of Electroanalytical Chemistry 728 (2014) 86-93
- [25] Ľ. Švorc et al., Journal of Electroanalytical Chemistry 717-718 (2014) 34-40
- [26] L. Bandžuchová et al., International Journal of Environmental Analytical Chemistry 94 (2014), 943-953
- [27] Ľ. Švorc et al., ACS Applied Materials and Interfaces 7 (2015) 18949-18956
- [28] K. Cinková et al., Analytical Letters 49, (2016), 107-121
- [29] N. Larouche, B. L. Stansfield, Carbon 48 (2010) 620-629
- [30] D.H. Seo, S. Kumar, K. Ostrikov, Carbon 49 (2011) 4331-4339
- [31] Chia-Hao Tu et al., Carbon 54 (2013) 234–240
- [32] V. Singh et al., Progress in Materials Science 56 (2011) 1178–1271
- [33] A.C. Ferrari, Solid State Communications 143 (2007) 47–57
- [34] M. A. Pimenta et al., Phys. Chem. Chem. Phys. 9 (2007) 1276–1291
- [35] Slovenská republika: Nariadenie vlády Slovenskej republiky- Zákon č. 354/2004 Zbierky zákonov
- [36] Shinsuke Mori et al., Diamond and Related Materials 20 (2011) 1129–1132
- [37] Chia-Hao Tu et al., Carbon 54 (2013) 234 240
- [38] M. Marton et al., Vacuum 82 (2008) 154–157
- [39] K. Cinková et al., Analytical Letters 49 (2016) 107-121

#### 8 Zoznam publikácií autora

#### ADC Vedecké práce v zahraničných karentovaných časopisoch

- ADC01 BANDŽUCHOVÁ, Lenka ŠVORĆ, Ľubomír VOJS, Marian MARTON, Marián MICHNIAK, Pavol CHÝLKOVÁ, Jaromíra. Self-assembled sensor based on boron-doped diamond and its application in voltammetric analysis of picloram. In *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. Vol. 94, iss. 9 (2014), s. 943-953. ISSN 0306-7319.
- ADC02 MARTON, Marián VOJS, Marian KOTLÁR, Mário MICHNIAK, Pavol VANČO, Ľubomír - VESELÝ, Marián - REDHAMMER, Robert. Deposition of boron doped diamond and carbon nanomaterials on graphite foam electrodes. In *Applied Surface Science*. Vol. 312 (2014), s.139-144. ISSN 0169-4332.
- ADC03 MARTON, Marián VOJS, Marian ZDRAVECKÁ, Eva HIMMERLICH, Marcel HAENSEL, Thomas KRISCHOK, Stefan KOTLÁR, Mário MICHNIAK, Pavol REDHAMMER, Robert VESELÝ, Marián. Raman Spectroscopy of Amorphous Carbon Prepared by Pulsed Arc Discharge in Various Gas Mixtures. In *Journal of Spectroscopy*. Vol. 2013 (2013), s.Art. No. 67079, [5] s. ISSN 2314-4920.
- ADC04 ŠVORC, Ľubomír VOJS, Marian MICHNIAK, Pavol MARTON, Marián RIEVAJ, Miroslav BUSTIN, Dušan. Electrochemical behavior of methamphetamine and its voltammetric determination in biological samples using self-assembled boron-doped diamond electrode. In *Journal of Electroanalytical Chemistry*. Vol. 717-718 (2014), s. 34-40. ISSN 1572-6657.
- ADC05 ŠVORC, Ľubomír CINKOVÁ, Kristína SOCHR, Jozef VOJS, Marian -MICHNIAK, Pavol - MARTON, Marián. Sensitive electrochemical determination of amlodipine in pharmaceutical tablets and human urine using a boron-doped diamond electrode. In *Journal of Electroanalytical Chemistry*. Vol. 728 (2014), s. 86-93. ISSN 1572-6657.
- ADC06 ŠVORC, Ľubomír JAMBREC, Daliborka VOJS, Marian BARWE, Stefan CLAUSMEYER, Jan MICHNIAK, Pavol MARTON, Marián SCHUHMANN, Wolfgang. Doping Level of Boron-Doped Diamond Electrodes Controls the Grafting Density of Functional Groups for DNA Assays. In *ACS Applied Materials & Interfaces*. Vol. 7, iss. 34 (2015), s. 18949-18956. ISSN 1944-8244. DOI: 10.1021/acsami.5b06394.
- ADC07 VANČO, Ľubomír KADLEČÍKOVÁ, Magdaléna BREZA, Juraj BELÁNYIOVÁ, Eva - MICHNIAK, Pavol - REHÁKOVÁ, Milena - ČEPPAN, Michal. Raman mapping as a tool for discrimination of blue writing inks and their cross lines. In *Vibrational Spectroscopy*. Vol. 79, (2015), p. 11-15. ISSN 0924-2031.
- ADC08 CINKOVÁ, Kristína ŠVORC, Ľubomír ŠATKOVSKÁ, Petra VOJS, Marian MICHNIAK, Pavol MARTON, M. Simple and Rapid Quantification of Folic Acid in Pharmaceutical Tablets using a Cathodically Pretreated Highly Boron-doped Polycrystalline Diamond Electrode. In Analytical Letters, Vol. 49 Iss. 1 (2016), pp. 107-121. DOI: 10.1080/00032719.2014.999272

#### ADD Vedecké práce v domácich karentovaných časopisoch

 ADD01 VANČO, Ľubomír - KADLEČÍKOVÁ, Magdaléna - BREZA, Juraj - MICHNIAK, Pavol - ČEPPAN, Michal - REHÁKOVÁ, Milena - BELÁNYIOVÁ, Eva - BUTVINOVÁ, Beata. Differentiation of selected blue writing inks by surface-enhanced Raman spectroscopy. In *Chemical Papers*. Vol. 69, Iss. 4 (2015), s. 518-526. ISSN 0366-6352. V databáze: CC: 000350745200004.

#### AEC Vedecké práce v zahraničných recenzovaných vedeckých zborníkoch, monografiách

AEC01 BANDŽUCHOVÁ, Lenka - ŠVORC, Ľubomír - VOJS, Marian - MARTON, Marián - MICHNIAK, Pavol - CHÝLKOVÁ, Jaromíra. Possibilities of voltammetric determination of pyridine herbicide picloram using boron-doped diamond electrodes. In *Sensing in Electroanalysis, Vol. 8.* Pardubice : University Press Centre, 2014, s. 265-284. ISBN 978-80-7395-782-7.

#### AFC Publikované príspevky na zahraničných vedeckých konferenciách

- AFC01 KADLEČÍKOVÁ, Magdaléna VANČO, Ľubomír BREZA, Juraj BUTVINOVÁ, Beata -MICHNIAK, Pavol. Application of Nanostructures in Surface Enhanced Raman Spectroscopy of Colour Materials. In NANOCON 2013 : 5th International Conference. Brno, Czech Republic, October 16 - 18, 2013. Ostrava : TANGER, 2013, s.CD ROM, [5] p. ISBN 978-80-87294-44-4.
- AFC02 MARTON, Marián VOJS, Marian KOTLÁR, Mário MICHNIAK, Pavol VESELÝ, Marián - REDHAMMER, Robert. Study of Electrochemical Corrosion of a-C:N Thin Films. In XII. Pracovní setkání fyzikálních chemiků a elektrochemiků : Brno, Czech Republic, 30.-31.5.2012. Brno : Mendelova univerzita v Brně, 2012, s.344-346. ISBN 978-80-7375-618-5.
- AFC03 MARTON, Marián KOTLÁR, Mário MICHNIAK, Pavol WILKE, Marcus GRIESELER, Rolf HOPFELD, Marcus SCHAAF, Peter VESELÝ, Marián. Incorporation of Copper Nanoparticles into DLC Films during Growth by DC PE-CVD Method. In *Materials for Energy and Power Engineering : Ilmenau, Germany, 4-7 September 2012*. Ilmenau : Technische Universität, 2012, s.85-89. ISBN 978-3-86360-035-8.
- AFC04 MICHNIAK, Pavol JURÁK, Matej VOJS, Marian VESELÝ, Marián VINCZE, Andrej -REDHAMMER, Robert - ROSSBERG, M. - SCHAAF, Peter. Characterisation of Boron Doped Diamond for Trace Metal Detection. In XII. Pracovní setkání fyzikálních chemiků a elektrochemiků : Brno, Czech Republic, 30.-31.5.2012. Brno : Mendelova univerzita v Brně, 2012, s.349-350. ISBN 978-80-7375-618-5.
- AFC05 MICHNIAK, Pavol VOJS, Marian BEHÚL, Miroslav VESELÝ, Marián TVAROŽEK, Vladimír - VINCZE, Andrej - WILKE, Marcus - KUPS, Thomas - ROSSBERG, Diana -SCHAAF, Peter. Boron Doped Diamond for Trace Metal Detection. In *Materials for Energy* and Power Engineering : Ilmenau, Germany, 4-7 September 2012. Ilmenau : Technische Universität, 2012, s.61-66. ISBN 978-3-86360-035-8.
- AFC06 ŠVORC, Ľubomír JAMBREC, Daliborka VOJS, Marian BARWE, Stefan CLAUSMEYER, Jan MICHNIAK, Pavol MARTON, Marián SCHUHMANN, Wolfgang. The Effect of Boron Doping Levels on the Surface Functionalization of Diamond Electrodes. Electrochemical Grafting of Aryldiazonium Salts and DNA Hybridization Efficiency. In Sborník přednášek mezinárodní odborné konference XXXV. Moderní elektrochemické metody : 18.-22. května 2015, Jetřichovice, Česká republika. 1. vyd. Ústí nad Labem : Best servis Ústí nad Labem, 2015, S. 241-245. ISBN 978-80-905221-3-8. V databáze: WOS: 000358792900054.

- AFC07 VINCZE, Andrej MICHNIAK, Pavol HAŠKO, Daniel DOBROČKA, Edmund -VARGA, Marián - MICHALKA, Miroslav. Diamond Thin Film Development and Analysis on Various Substrates. In Proceedings of the 2nd Winter Education Seminar : Rokytnice nad Jizerou, Czech Republic, February 16 - 18, 2011. Prague : FZÚ AV ČR, 2011, s.38-44. ISBN 978-80-260-0911-5.
- AFC08 VOJS, Marian BEHÚL, Miroslav MICHNIAK, Pavol ŘEHÁČEK, Vlastimil -MARTON, Marián - TVAROŽEK, Vladimír - VESELÝ, Marián. Boron Doped Diamond Electrodes for Determination of Biological Molecules. In XII. Pracovní setkání fyzikálních chemiků a elektrochemiků : Brno, Czech Republic, 30.-31.5.2012. Brno : Mendelova univerzita v Brně, 2012, s.355-356. ISBN 978-80-7375-618-5.

#### AFD Publikované príspevky na domácich vedeckých konferenciách

- AFD01 BEHÚL, Miroslav VOJS, Marian MICHNIAK, Pavol. Využitie bórom dopovaných diamantových vrstiev na detekciu dopamínu. In ŠVOČ 2012 [elektronický zdroj] : Zborník vybraných prác, Bratislava, 25. apríl 2012. Bratislava : FEI STU, 2012, s.CD-ROM, s. 301-306. ISBN 978-80-227-3697-8.
- AFD02 BEHÚL, Miroslav VOJS, Marian MICHNIAK, Pavol. Bórom dopované diamantové vrstvy pre detekciu ferokyanidu použitím cyklickej voltampérometrie. In ŠVOČ 2014 [elektronický zdroj] : Zborník vybraných prác 2014, Bratislava, 29. apríl 2014. 1.vyd. Bratislava : FEI STU, 2014, CD-ROM, s. 199-202. ISBN 978-80-227-5154-5.
- AFD03 BEHÚL, Miroslav VOJS, Marian MICHNIAK, Pavol MARTON, Marián VESELÝ, Marián REDHAMMER, Robert HERZ, Andreas WANG, Dong VLAIC, Codruta Aurelia SCHAAF, Peter. Preparation of boron doped diamond thin films on the structured silicon substrates for electrochemical applications. In *ADEPT 2015 : 3rd international conference on advances in electronic and photonic technologies*. Štrbské Pleso, High Tatras, Slovakia. June 1-4, 2015. 1. vyd. Žilina : University of Žilina, 2015, S. 156-159. ISBN 978-80-554-1033-3.
- AFD04 BEHÚL, Miroslav VOJS, Marian MICHNIAK, Pavol VOJS STAŇOVÁ, Andrea RADIČOVÁ, Monika. Vplyv povrchovej terminácie bórom dopovaných diamantových elektród na detekciu ciprofloxacínu. In Analytical methods and human health [elektronický zdroj] : 20th International conference. Patince, Slovakia. June 15-18, 2015. Bratislava : Comenius University, 2015, CD-ROM, S. 71-74. ISBN 978-80-971179-5-5.
- AFD05 KOTLÁR, Mário VOJS, Marian MARTON, Marián MICHNIAK, Pavol -VESELÝ, Marián - REDHAMMER, Robert - DONOVAL, Daniel. Syntéza uhlíkových nanorúrok. In Fotonika 2012 : 7.výročný vedecký seminár Medzinárodného laserového centra. Bratislava, 9. 2. 2012. Bratislava : STU v Bratislave, 2012, s.65-67. ISBN 978-80-970493-3-1.
- AFD06 MARTON, Marián VOJS, Marian KOTLÁR, Mário MICHNIAK, Pavol FLICKYNGEROVÁ, Soňa VESELÝ, Marián REDHAMMER, Robert. Preparation of Copper Doped DLC Films by DC PE-CVD Method. In APCOM 2012. Applied Physics of Condensed Matter : Proceedings of the 18th International Conference. Štrbské Pleso, Slovak Republic, June 20-22, 2012. 1. vyd. Bratislava : STU v Bratislave, 2012, s.215-218. ISBN 978-80-227-3720-3.
- AFD07 MARTON, Marián VOJS, Marian KOTLÁR, Mário MICHNIAK, Pavol VESELÝ, Marián REDHAMMER, Robert DONOVAL, Daniel. Tvarovanie a nanoštruktúrovanie diamantových a DLC vestiev pre elektronické aplikácie. In *Fotonika 2012*

: 7.výročný vedecký seminár Medzinárodného laserového centra. Bratislava, 9. 2. 2012. Bratislava : STU v Bratislave, 2012, s.68-70. ISBN 978-80-970493-3-1.

- AFD08 MARTON, Marián VOJS, Marian KOTLÁR, Mário MICHNIAK, Pavol VESELÝ, Marián REDHAMMER, Robert. Effect of DC Plasma Etching Properties on the Diamond Thin Film Surface Structure. In ADEPT 2013 : 1st International Conference on Advances in Electronic and Photonic Technologies. Nový Smokovec, High Tatras, Slovakia, June 2-5, 2013. 1. vyd. Žilina : University of Žilina, 2013, s.140-144. ISBN 978-80-554-0689-3.
- AFD09 MICHNIAK, Pavol VINCZE, Andrej. Princíp činnosti hmotnostnej spektrometrie sekundárnych iónov. In *ŠVOČ 2008 : Zborník víťazných prác. Bratislava, Slovak Republic, 23.4.2008.* Bratislava : STU v Bratislave FEI, 2008, s.CD-Rom. ISBN 978-80-227-2865-2.
- AFD10 MICHNIAK, Pavol VARGA, Marián VINCZE, Andrej. Príprava a analýza diamantovej štruktúry. In *ŠVOČ 2011 : Študentská vedecká a odborná činnosť. Zborník vybraných prác. Bratislava, Slovak Republic, 4.5.2011*. Bratislava : STU v Bratislave FEI, 2011, s.191-196. ISBN 978-80-227-3508-7.
- AFD11 MICHNIAK, Pavol VESELÝ, Marián VINCZE, Andrej. Boron Doped Diamond Thin Layers. In *ELITECH'12 [elektronický zdroj] : 14th Conference of Doctoral Students. Bratislava, Slovak Republic, 22 May 2012.* Bratislava : Nakladateľstvo STU, 2012, s.CD-ROM, [3] s. ISBN 978-80-227-3705-0.
- AFD12 MICHNIAK, Pavol MARTON, Marián VOJS, Marian KOTLÁR, Mário VESELÝ, Marián REDHAMMER, Robert DONOVAL, Daniel VINCZE, Andrej. Príprava diamantových vrstiev a ich analýza. In *Fotonika 2012 : 7.výročný vedecký seminár Medzinárodného laserového centra. Bratislava, 9. 2. 2012.* Bratislava : STU v Bratislave, 2012, s.71-73. ISBN 978-80-970493-3-1.
- AFD13 MICHNIAK, Pavol BEHÚL, Miroslav VOJS, Marian REDHAMMER, Robert.
   Bórom dopované diamantové vrstvy pre detekciu ťažkých kovov. In 15. Škola vákuovej techniky. Progresívne materiály a vákuum : Štrbské Pleso, Slovak Republic, 8-11 November 2012. Bratislava : Slovenská vákuová spoločnosť, 2012, s.23-26. ISBN 978-80-971179-0-0.
- AFD14 MICHNIAK, Pavol VOJS, Marian VESELÝ, Marián VINCZE, Andrej WILKE, Marcus KUPS, Thomas SCHAAF, Peter ROSSBERG, Diana. Characterisation of Boron Doped Diamond Thin Films. In APCOM 2012. Applied Physics of Condensed Matter : Proceedings of the 18th International Conference. Štrbské Pleso, Slovak Republic, June 20-22, 2012. 1. vyd. Bratislava : STU v Bratislave, 2012, s.153-156. ISBN 978-80-227-3720-3.
- AFD15 MICHNIAK, Pavol VOJS, Marian MARTON, Marián VESELÝ, Marián. Carbon Nanowalls Prepared in HF CVD Reactor. In *ELITECH'13 [elektronický zdroj] : 15th Conference of Doctoral Students; Bratislava, Slovakia, 5 June 2013.* 1. vyd. Bratislava : Nakladateľstvo STU, 2013, s.CD-ROM, [3] s. ISBN 978-80-227-3947-4.
- AFD16 MICHNIAK, Pavol VOJS, Marian MARTON, Marián SZABÓ, Ondrej BEHÚL, Miroslav - VESELÝ, Marián - REDHAMMER, Robert - GRIESELER, Rolf - SCHAAF, Peter. Boron doped diamond thin films - structural and electrical properties. In ADEPT 2014 : 2nd International Conference on Advances in Electronic and Photonic Technologies; Tatranská Lomnica, Slovakia; June 1-4, 2014. 1.vyd. Žilina : University of Žilina, 2014, s. 192-195. ISBN 978-80-554-0881-1.

- AFD17 MICHNIAK, Pavol BEHÚL, Miroslav MARTON, Marián VOJS, Marian VESELÝ, Marián REDHAMMER, Robert. Carbon Nanowalls Prepared by Hot Filament CVD for Electrochemical Sensor Applications. In ADEPT 2013 : 1st International Conference on Advances in Electronic and Photonic Technologies. Nový Smokovec, High Tatras, Slovakia, June 2-5, 2013. 1. vyd. Žilina : University of Žilina, 2013, s.20-23. ISBN 978-80-554-0689-3.
- AFD18 MICHNIAK, Pavol MARTON, Marián VOJS, Marian VESELÝ, Marián REDHAMMER, Robert. Effect of HFCVD Deposition Conditions on the Properties of Carbon Nanowalls. In VESELÝ, Marián.16. Škola vákuovej techniky. Perspektívne vákuové metódy a technológie : zborník, Štrbské Pleso, Slovak Republic, 10 -13 október 2013. 1. vyd. Bratislava : Slovenská vákuová spoločnosť, 2013, s.69-73. ISBN 978-80-971179-2-4.
- AFD19 MICHNIAK, Pavol MARTON, Marián VOJS, Marian BEHÚL, Miroslav VESELÝ, Marián REDHAMMER, Robert VINCZE, Andrej KROMKA, Alexander IŽÁK, Tibor VACIK, J. Analysis of baron dopation in polycrystalline diamond thin films. In ADEPT 2015 : 3rd international conference on advances in electronic and photonic technologies. Štrbské Pleso, High Tatras, Slovakia. June 1-4, 2015. 1. vyd. Žilina : University of Žilina, 2015, S. 214-217. ISBN 978-80-554-1033-3.
- AFD20 VANČO, Ľubomír KADLEČÍKOVÁ, Magdaléna MICHNIAK, Pavol. Identifikácia vybraných červených farbív metódou povrchovo zosilnenej Ramanovej spektroskopie. In 15. Škola vákuovej techniky. Progresívne materiály a vákuum : Štrbské Pleso, Slovak Republic, 8-11 November 2012. Bratislava : Slovenská vákuová spoločnosť, 2012, s.83-86. ISBN 978-80-971179-0-0.
- AFD21 VANČO, Ľubomír VOJS, Marian KADLEČÍKOVÁ, Magdaléna MICHNIAK, Pavol - BEHÚL, Miroslav. Enhancement of raman scattering in abrupt silver films deposited by thermal evaporation. In ADEPT 2015 : 3rd international conference on advances in electronic and photonic technologies. Štrbské Pleso, High Tatras, Slovakia. June 1-4, 2015. 1. vyd. Žilina : University of Žilina, 2015, S. 124-127. ISBN 978-80-554-1033-3.
- AFD22 VINCZE, Andrej MICHNIAK, Pavol VARGA, Marián DOBROČKA, Edmund MICHALKA, Miroslav VESELÝ, Marián. Príprava a analýza diamantových vrstiev. In Vákuum a progresívne materiály. Vacuum and Advanced Materials : Škola vákuovej techniky. 8.-11.september 2011, Štrbské Pleso. Bratislava : Slovenská vákuová spoločnosť, 2011, s.64-68. ISBN 978-80-969435-9-3.
- AFD23 VINCZE, Andrej MICHNIAK, Pavol VARGA, Marián DOBROČKA, Edmund -UHEREK, František. Development of Diamond Thin Films on Various Substrates. In 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, s.82-85. ISBN 978-80-554-0386-1.
- AFD24 VOJS, Marian MARTON, Marián MICHNIAK, Pavol KOTLÁR, Mário -VESELÝ, Marián - REDHAMMER, Robert - DONOVAL, Daniel. Elektrochemické senzory na báze uhlíkových vrstiev. In Fotonika 2012 : 7.výročný vedecký seminár Medzinárodného laserového centra. Bratislava, 9. 2. 2012. Bratislava : STU v Bratislave, 2012, s.74-76. ISBN 978-80-970493-3-1.
- AFD25 VOJS, Marian MICHNIAK, Pavol ŘEHÁČEK, Vlastimil TVAROŽEK, Vladimír VESELÝ, Marián REDHAMMER, Robert IŽÁK, Tibor KROMKA, Alexander. Fabrication of Nanostructured Boron Doped Diamond Films for Electrochemical

Applications. In 15. Škola vákuovej techniky. Progresívne materiály a vákuum : Štrbské Pleso, Slovak Republic, 8-11 November 2012. Bratislava : Slovenská vákuová spoločnosť, 2012, s.53-57. ISBN 978-80-971179-0-0.

- AFD26 VOJS, Marian BEHÚL, Miroslav MICHNIAK, Pavol ŘEHÁČEK, Vlastimil TVAROŽEK, Vladimír VESELÝ, Marián ROSSBERG, M. SCHAAF, Peter. Boron Doped Diamond Electrodes for the Dopamine Identification by Anodic Stripping Voltammetry. In APCOM 2012. Applied Physics of Condensed Matter : Proceedings of the 18th International Conference. Štrbské Pleso, Slovak Republic, June 20-22, 2012. 1. vyd. Bratislava : STU v Bratislave, 2012, s.149-152. ISBN 978-80-227-3720-3.
- AFD27 VOJS, Marian BEHÚL, Miroslav MICHNIAK, Pavol ŘEHÁČEK, Vlastimil -MARTON, Marián - VESELÝ, Marián - KROMKA, Alexander. Structured Boron Doped Diamond Electrodes for Determination of Dopamine. In ADEPT 2013 : 1st International Conference on Advances in Electronic and Photonic Technologies. Nový Smokovec, High Tatras, Slovakia, June 2-5, 2013. 1. vyd. Žilina : University of Žilina, 2013, s.135-139. ISBN 978-80-554-0689-3.
- AFD28 VOJS, Marian BEHÚL, Miroslav MARTON, Marián MICHNIAK, Pavol ŘEHÁČEK, Vlastimil KROMKA, Alexander STAŇOVÁ, Andrea BANDŽUCHOVÁ, Lenka ŠVORC, Ľubomír. Carbon Nanotechnology: Health and Environmental Applications. In VESELÝ, Marián.16. Škola vákuovej techniky. Perspektívne vákuové metódy a technológie : zborník, Štrbské Pleso, Slovak Republic, 10 -13 október 2013. 1. vyd. Bratislava : Slovenská vákuová spoločnosť, 2013, s.113-114. ISBN 978-80-971179-2-4.
- AFD29 VOJS, Marian MARTON, Marián MICHNIAK, Pavol KROMKA, Alexander -BANDŽUCHOVÁ, Lenka - ŠVORC, Ľubomír - WEBER, Bedřich - DONOVAL, Daniel -REDHAMMER, Robert. Aplikácie uhlíkových nanomateriálov pre environmentálnu oblasť a na ochranu zdravia. In *EE časopis pre elektrotechniku, elektroenergetiku, informačné a komunikačné technológie : konferencia ELOSYS, Trenčín, 15.-18.10.2013.* Roč. 19, mimoriadne č (2013), s.68-71. ISSN 1335-2547.
- AFD30 VOJS, Marian MICHNIAK, Pavol ŘEHÁČEK, Vlastimil MARTON, Marián VESELÝ, Marián REDHAMMER, Robert. Selective area deposition of diamond thin films for advanced devices structures. In ADEPT 2014 : 2nd International Conference on Advances in Electronic and Photonic Technologies; Tatranská Lomnica, Slovakia; June 1-4, 2014. 1.vyd. Žilina : University of Žilina, 2014, s. 237-240. ISBN 978-80-554-0881-1.

#### AFG Abstrakty príspevkov zo zahraničných konferencií

- AFG01 MICHNIAK, Pavol VOJS, Marian BEHÚL, Miroslav ŘEHÁČEK, Vlastimil VESELÝ, Marián TVAROŽEK, Vladimír IŽÁK, Tibor KROMKA, Alexander. Determination of Heavy Metals on a Nanostructured Boron-Doped Diamond Electrode. In *IVC 19th International Vacuum Congress : Paris, France, September 9-13, 2013.* [s.l.] : IUVSTA, 2013, s.2533-2534.
- AFG02 MICHNIAK, Pavol MARTON, Marián BEHÚL, Miroslav REDHAMMER, Robert
   VANKO, Gabriel. Analysis of carbon nanowals prepared by hot filament chemical vapour deposition. In *Proceedings of Abstracts, 7th International Conference NANOCON 2015, October 14 16 2015, Brno.* 1. vyd. Ostrava : Tanger, 2015, [6] s. ISBN 978-80-87294-59-8.
- AFG03 VOJS, Marian MICHNIAK, Pavol ŘEHÁČEK, Vlastimil MARTON, Marián VAVRINSKÝ, Erik VESELÝ, Marián TVAROŽEK, Vladimír REDHAMMER, Robert. The Influence of Boron Content on Electroanalytical Detection of Zn, Cd and Pb Using BDD

Electrodes. In JVC-14. Programme and Book of Abstracts : 14th Joint Vacuum Conference. 12th European Vacuum Conference. 11th Annual Meeting of the German Vacuum Society. 19th Croatian-Slovenian Vacuum Meeting. Dubrovnik, Croatia, June 4-8, 2012. Zagreb : Croatian Vacuum Society, 2012, s.135-136. ISBN 978-953-98154-1-5.

#### AFH Abstrakty príspevkov z domácich konferencií

- AFH01 MARTON, Marián VANČO, Ľubomír VOJS, Marian KOTLÁR, Mário MICHNIAK, Pavol VESELÝ, Marián REDHAMMER, Robert. Study of carbon nanowalls early growth stage and its optical and electrical properties. In ADEPT 2014 : 2nd International Conference on Advances in Electronic and Photonic Technologies; Tatranská Lomnica, Slovakia; June 1-4, 2014. 1.vyd. Žilina : University of Žilina, 2014, S. 279-282. ISBN 978-80-554-0881-1.
- AFH02 MICHNIAK, Pavol MARTON, Marián VOJS, Marian VESELÝ, Marián REDHAMMER, Robert. Effect of HFCVD Deposition Condition on the Morphology and Structure of Carbon Nanowall Thin Films. In 8th Solid State Surfaces and Interfaces : Extended Abstract Book. Smolenice Castle, Slovak Republic, November 25-28, 2013. Bratislava : Comenius University, 2013, s.109-110. ISBN 978-80-223-3501-0.
- AFH03 VOJS, Marian MARTON, Marián BEHÚL, Miroslav MICHNIAK, Pavol ŠVORC, Ľubomír JANÍKOVÁ, Lenka MACKUĽAK, Tomáš BIROŠOVÁ, Lucia VOJS STAŇOVÁ, Andrea REDHAMMER, Robert. Využitie bórom dopovaných elektród v analytickej chémii. In Analytical methods and human health [elektronický zdroj] : 20th International conference. Patince, Slovakia. June 15-18, 2015. Bratislava : Comenius University, 2015, CD-ROM, s. 56-57. ISBN 978-80-971179-5-5.

# BEF Odborné práce v domácich nerecenzovaných zborníkoch (konferenčných aj nekonferečných)

- BEF01 BEHÚL, Miroslav VOJS, Marian MICHNIAK, Pavol VESELÝ, Marián REDHAMMER, Robert. Simultánne stanovenie dopamínu a kyseliny askorbovej bórom dopovanými diamantovými elektródami. In 17. škola vákuovej techniky [elektronický zdroj] : Analýza materiálov vo vákuu. Material analysis in vacuum : Zborník. 2-5 Október 2014, Štrbské Pleso, Slovakia. 1. vyd. Bratislava : Slovenská vákuová spoločnosť, 2014, USB kľúč, s. 51-54. ISBN 978-80-971179-4-8.
- BEF02 MICHNIAK, Pavol BEHÚL, Miroslav VOJS, Marian MARTON, Marián VESELÝ, Marián - REDHAMMER, Robert. Detection of trace metals on boron doped diamond electrodes with different boron concentration. In 17. škola vákuovej techniky [elektronický zdroj] : Analýza materiálov vo vákuu. Material analysis in vacuum : Zborník. 2-5 Október 2014, Štrbské Pleso, Slovakia. 1. vyd. Bratislava : Slovenská vákuová spoločnosť, 2014, USB kľúč, s. 55-58. ISBN 978-80-971179-4-8.
- BEF03 VOJS, Marian BEHÚL, Miroslav MARTON, Marián MICHNIAK, Pavol PERUTKA, Michal - VESELÝ, Marián - REDHAMMER, Robert. Degradation of synthetic organic dyes in water by boron doped diamond electrodes. In 17. škola vákuovej techniky [elektronický zdroj] : Analýza materiálov vo vákuu. Material analysis in vacuum : Zborník. 2-5 Október 2014, Štrbské Pleso, Slovakia. 1. vyd. Bratislava : Slovenská vákuová spoločnosť, 2014, USB kľúč, s. 20-23. ISBN 978-80-971179-4-8.

#### BFA Abstrakty odborných prác zo zahraničných podujatí (konferencie...)

BFA01 VOJS STAŇOVÁ, Andrea - RADIČOVÁ, Monika - LEŠTINSKÁ, Lenka - BEHÚL, Miroslav - MICHNIAK, Pavol - VOJS, Marian. Nanostructured boron doped diamond films for detection of erythromycin in water samples. In *IWEPNM 2015 : 29th International*  winterschool on electronic properties of novel materials. Kirchberg, Austria. 7 -14 March, 2015. Berlin : Technische Universität Berlin, 2015, S. 164.

# GII Rôzne publikácie a dokumenty, ktoré nemožno zaradiť do žiadnej z predchádzajúcich kategórií

GII01 VOJS, Marian - BEHÚL, Miroslav - MICHNIAK, Pavol - ŘEHÁČEK, Vlastimil -REDHAMMER, Robert - IŽÁK, Tibor - KROMKA, Alexander. Determination of Dopamine on a Nanostructured Boron-Doped Diamond Electrode. In IWEPNM 2013 : 27th International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials Molecular Structures. Kirchberg, Austria, 2-9 March 2013, 2013, s.176.

#### Štatistika: kategória publikačnej činnosti

ADC	Vedecké práce v zahraničných karentovaných časopisoch	8
ADD	Vedecké práce v domácich karentovaných časopisoch	1
AEC	Vedecké práce v zahraničných recenzovaných vedeckých	1
	zborníkoch, monografiách	
AFC	Publikované príspevky na zahraničných vedeckých konferenciách	8
AFD	Publikované príspevky na domácich vedeckých konferenciách	30
AFG	Abstrakty príspevkov zo zahraničných konferencií	3
AFH	Abstrakty príspevkov z domácich konferencií	3
BEF	Odborné práce v domácich nerecenzovaných zborníkoch	3
	(konferenčných aj nekonferečných)	
BFA	Abstrakty odborných prác zo zahraničných podujatí (konferencie)	1
GII	Rôzne publikácie a dokumenty, ktoré nemožno zaradiť do žiadnej z	1
	predchádzajúcich kategórií	
Súčet		59