

Ing. Miroslav Behúl

Autoreferát dizertačnej práce

**ŠTÚDIUM DOPOVANÝCH DIAMANTOVÝCH VRSTIEV PRE OBLASŤ
ELEKTROCHEMICKÝCH APLIKÁCIÍ**

**STUDY OF DOPED DIAMOND LAYERS FOR ELECTROCHEMICAL
APPLICATIONS**

na získanie

akademickej hodnosti philosophiæ doctor (PhD.)

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

Bratislava, 2017

**SLOVENSKÁ TECHNICKÁ UNIVERZITA
V BRATISLAVE
FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A INFORMATIKY**

Ing. Miroslav Behúl

Autoreferát dizertačnej práce

**ŠTÚDIUM DOPOVANÝCH DIAMANTOVÝCH VRSTIEV PRE OBLASŤ
ELEKTROCHEMICKÝCH APLIKÁCIÍ**

**STUDY OF DOPED DIAMOND LAYERS FOR ELECTROCHEMICAL
APPLICATIONS**

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

v doktorandskom študijnom programe elektronika a fotonika

Bratislava, 2017

Dizertačná práca bola vypracovaná v dennej forme doktorandského štúdia

Na Ústave elektroniky a fotoniky FEI STU v Bratislave

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

Školiteľ: Ing. Marian Vojs, PhD.
Ústav elektroniky a fotoniky FEI STU v Bratislave
Ilkovičova 3, 812 19 Bratislava

Oponenti: doc. Ing. Alexander KROMKA, DrSc.
Oddělení optických materiálů, Fyzikální ústav AV ČR, v. v. i.
Cukrovarnická 10, 162 53 Praha 6, Česká republika

prof. Ing. Lubomír Čaplovič, PhD.
Ústav materiálů MTF so sídlom v Trnave
Ulica Jána Bottu č. 2781/25, 917 24 Trnava

Autoreferát bol rozoslaný

Obhajoba dizertačnej práce sa koná: 2017 o h.

na Ústave elektroniky a fotoniky FEI STU v Bratislave
Ilkovičova 3, 812 19 Bratislava

prof. Dr. Ing. Miloš Oravec

Obsah

1.	Úvod.....	6
2.	Ciele dizertačnej práce	7
3.	Zhrnutie dosiahnutých výsledkov	8
3.1.	Výroba a analýza elektród.....	8
3.2.	Štúdium odolnosti BDD elektród v koróznom prostredí.....	10
3.3.	Senzorické vlastnosti BDD elektród	13
3.4.	Povrchová modifikácia BDD elektród	20
4.	Hlavné vedecké prínosy dizertačnej práce	29
5.	Záver.....	30
6.	Resume	31
7.	Použitá literatúra	32
8.	Zoznam publikácií autora.....	33

1. Úvod

Diamant zohrával rolu v dejinách ľudstva už v prvom tisícročí pred našim letopočtom, v tom čase najmä ako tajomná rarita, ktorej boli prisudzované magické a liečivé vlastnosti. Použitie diamantu pre technológie sa vďaka jeho unikátnym fyzikálnym a chemickým vlastnostiam začalo skúmať v prvej polovici dvadsiateho storočia. Na začiatku osemdesiatych rokov dvadsiateho storočia boli publikované významné výsledky experimentov z Japonského národného inštitútu pre výskum anorganických materiálov, ktoré demonštrovali syntézu diamantu chemickou depozíciou z pár (CVD). Po tomto objave našiel diamant široké uplatnenie zahŕňajúce aplikácie v strojárstve, elektronike a senzorike. Okrem štandardných aplikácií, akými boli usmerňovacie diódy a tranzistory sa diamant začal používať aj v širokospektrálnych radiačných senzoroach, v mikro-elektro-mechanických systémoch (MEMS) a v elektrochemických a biologických senzoroach. Elektrochemické aplikácie diamantu pritiahli pozornosť vedcov najmä v deväťdesiatych rokoch dvadsiateho storočia, kedy sa začal diamant dopovať bórom, čo spôsobilo zmenu elektrických vlastností diamantu. Pri použití bórom dopovaného diamantu (BDD) ako elektrochemickej elektródy bola dosiahnutá vyššia citlivosť a selektívnosť v porovnaní s nedopovaným diamantom, pričom vlastnosti nedopovaného diamantu akými sú mechanická stabilita a chemická inertnosť ostali zachované [1] - [3].

Diamant napriek veľkým očakávaniam nedosiahol významný podiel v priemysle, a ročný obrat neprekonal hranicu 2 miliardy EUR. Z pôvodných predpokladov, medzi ktoré patrilo najmä nahradenie kremíka ako kľúčového materiálu pre elektroniku diamantom, sa nakoniec presadili najmä radiačné a elektrochemické senzory. Práve vývoj elektrochemických senzorov na detekciu elektroaktívnych látok a elektród na degradáciu mikropolutantov patrí medzi najperspektívnejšie oblasti, v ktorých sa diamant môže presadiť nie len na poli vedeckého skúmania, ale aj v bežnom živote [3].

Táto práca sa venuje štúdiu bórom dopovaných diamantových vrstiev pre oblasť elektrochemických aplikácií.

2. Ciele dizertačnej práce

Tézy dizertačnej práce zahŕňajú komplexný proces počnúc prípravou a modifikáciou bórom dopovaných diamantových vrstiev až po elektrochemickú analýzu so zameraním na senzoriku. Ciele dizertačnej práce sú sformulované do nasledujúcich bodov:

- Preskúmať depozíciu tenkých vrstiev na báze bórom dopovaného diamantu na rôznych substrátoch
- Charakterizovať deponované vrstvy Ramanovou spektroskopiou, SEM a testovať vybrané elektrochemické vlastnosti
- Analyzovať elektrochemické vlastnosti diamantových elektród a korelovať ich s depozičnými podmienkami a vlastnosťami vrstiev
- Vyhodnotiť vplyv modifikácie a nano-štruktúrovania povrchu diamantových elektród na elektrochemické vlastnosti

3. Zhrnutie dosiahnutých výsledkov

3.1. Výroba a analýza elektród

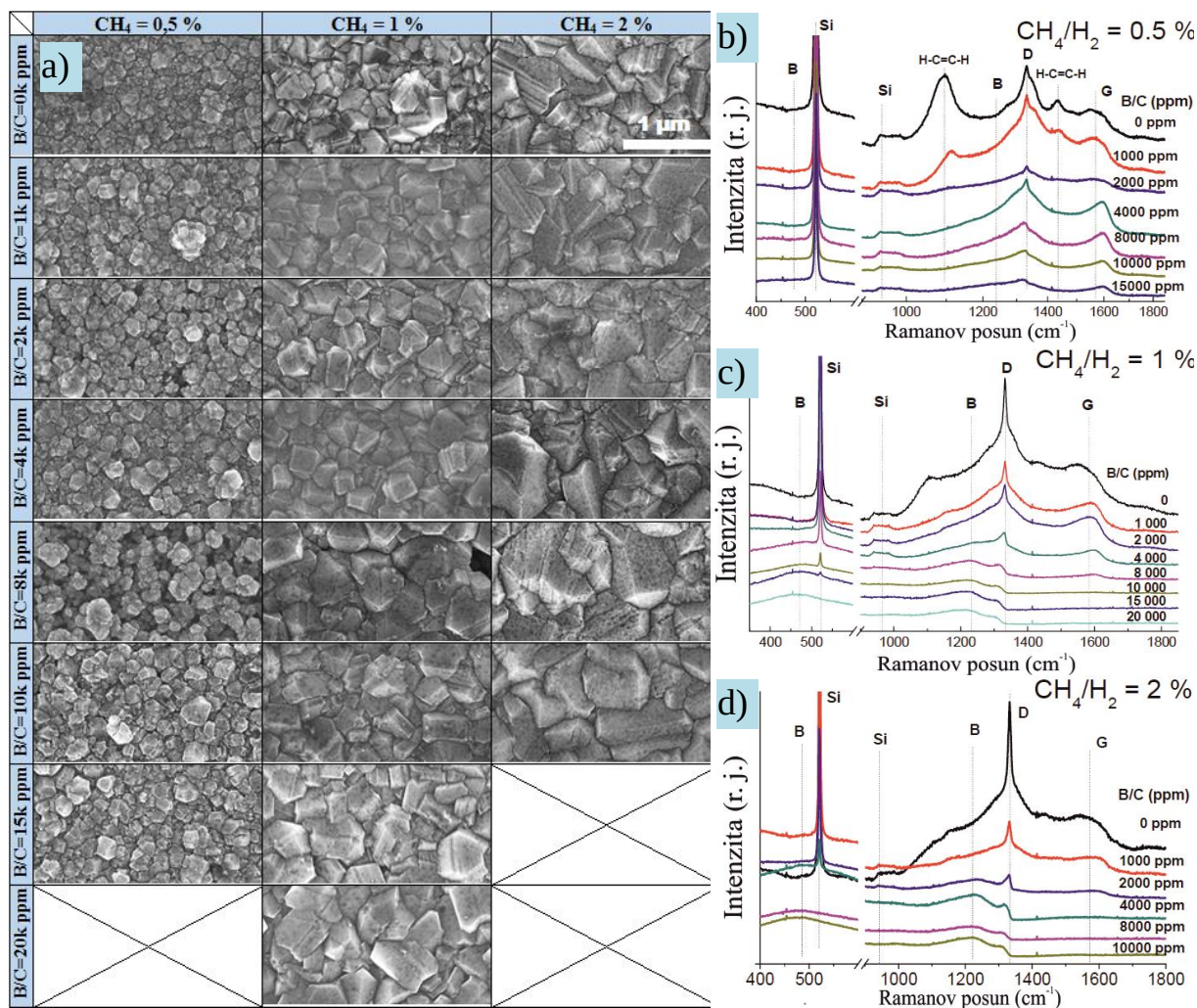
Pre potreby experimentov sme vyrobili sériu BDD elektród s rôznym pomerom depozičných plynov TMB / CH₄ / H₂. Ako substráty pre depoziáciu BDD sme použili kremíkové dosky (6'' n-typ (100)) s hrúbkou 625 µm napílené na štvorce s plochou 10 x 10 mm² a 30 x 30 mm². Na povrchu Si sme vytvorili vrstvu SiO₂ slúžiacu ako izolácia medzi kremíkom a BDD. V ďalšom kroku boli substráty nukleované 40 minút v ultrazvukovom kúpeli v suspenzii 50 mg nanodiamantového prášku (priemer < 10 nm, CAS No. 7782 - 40 - 3, Sigma Aldrich) v 1 000 ml demineralizovanej vody (18 MΩ). Rast BDD bol uskutočnený v HF CVD reaktore s dvojitém predpätím podporovanou plazmou v zmesi plynov CH₄, H₂ a TMB pri konštantnom tlaku 3 000 Pa a čase dve hodiny. Počas depoziácie boli vzorky uložené v komore na molybdénovom stolčeku umiestnenom 10 mm pod volfrámovými vláknami. Teplota držiaka substrátov (660 °C ± 20 °C) bola monitorovaná počas procesu rastu termočlánkom. BDD s CH₄/H₂ = 0,5 % a B/C 20 000, CH₄/H₂ = 2 % a B/C = 15 000 a 20 000 ppm neboli deponované kvôli obmedzeniam v nastavení prietoku plynov v reaktore. BDD vrstvy boli analyzované rastrovacím elektrónovým mikroskopom (SEM) JEOL 7500F (**Obr. 1 a**) a Ramanovým spektroskopom s laserom λ = 633 nm (**Obr. 1 b** – **d**). Dopácia diamantu bórom je v typickom Ramanovom spektre BDD reprezentovaná dvoma maximami pri Ramanovom posune 500 cm⁻¹ a 1 220 cm⁻¹, ktoré súvisia so zabudovaním bóru do diamantovej mriežky. Maximum pri Ramanovom posune 500 cm⁻¹ súvisí s lokálnymi vibračnými módi bórových párov a maximum pri 1 220 cm⁻¹ súvisí s vysoko bórom dopovaným polykryštalickým diamantom. Ostré maximum pri Ramanovom posune 1 333 cm⁻¹ je typické pre sp³ väzby (diamant). Široké maximum pri 1 580 cm⁻¹ hovorí o prítomnosti grafítických sp² väzieb. Tieto väzby sa nachádzajú prevažne na hraniciach zŕn, kryštalitov a v inter- a intra-granulárnych defektoch. Pre NCD vrstvu sú typické aj menej výrazné vrcholy pri Ramanovom posune 1 150 cm⁻¹ a 1 450 cm⁻¹ prislúchajúce transpolyacetylénovým väzbám. Kremík je známy výrazným maximom pri Ramanovom posune 521 cm⁻¹ a spektrálnym pásmom pri 950 cm⁻¹, ktoré je špecifické pre druhú harmonickú zložku kremíka [4].

Príprava makro-elektrod:

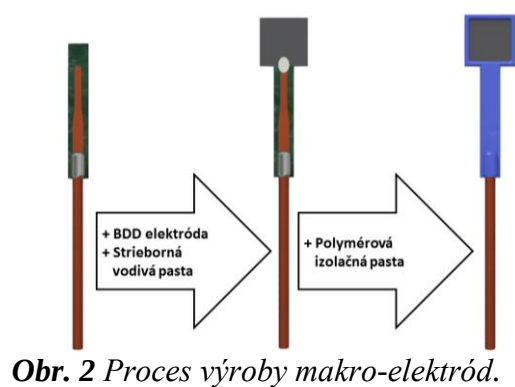
BDD s plochou 1 x 1 cm² boli upevnené na držiaky elektród vyrobené spojením vyleptanej a narezanej dosky plošných spojov a medeného drôtu s priemerom 2,2 mm a dĺžkou 45 mm. Následne bol BDD spojený vodivou cestou s držiakom elektródy použitím striebornej vodivej pasty. Pri finalizácii bola celá elektróda s výnimkou medeného kontaktu a aktívnej časti elektródy pokrytá dvoma vrstvami polymérovej izolačnej pasty (**Obr. 2**).

Príprava mikro-elektrod:

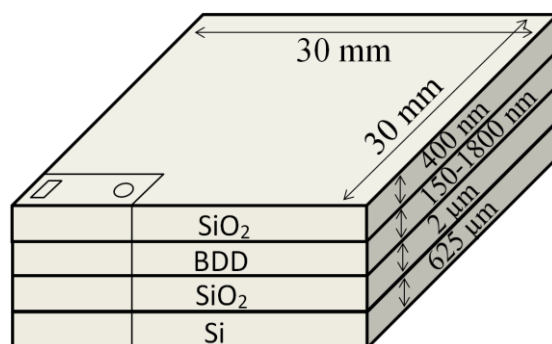
Na povrchu narasteneho BDD bola vytvorená SiO₂ vrstva, do ktorej bola vyleptaná aktívna plocha senzora kruhového tvaru s priemerom 740 µm a obdĺžniková plocha pre nakontaktovanie vzorky. Substráty s narastenými vrstvami boli narezané na časti s plochou 10 x 4 mm² (**Obr. 3**). Ďalšie kroky boli rovnaké ako pri príprave makro-elektrod.



Obr. 1 Analýza BDD vrstiev rastrovacím elektrónovým mikroskopom (a) a Ramanovou spektroskopiou (b - d)



Obr. 2 Proces výroby makro-elektrod.

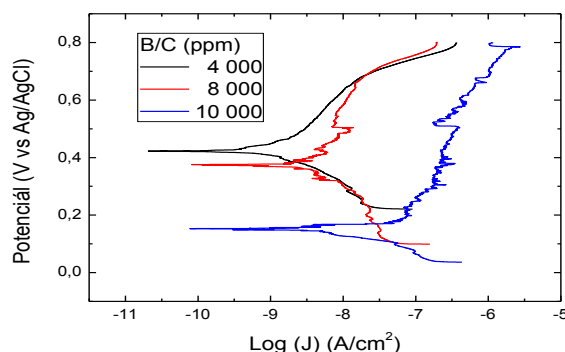


Obr. 3 Schematické zobrazenie vrstiev mikro-elektrod.

3.2. Štúdium odolnosti BDD elektród v koróznom prostredí

Vplyv koncentrácie bóru

Na **Obr. 4** sú zobrazené potenciodynamické polarizačné priebehy vzoriek BDD/Si s $\text{CH}_4/\text{H}_2 = 2\%$ s rôznou koncentráciou B/C. Nárast koncentrácie bóru mal za následok pokles korózneho potenciálu a nárast korózneho prúdu, čo poukazuje na pokles odolnosti voči korózii. Príčinou tohto javu sú pravdepodobne defekty v diamantovej štruktúre vznikajúce pri vysokom množstve bóru zabudovaného v diamantovej mriežke ako aj pri kovovej vodivosti vysoko dopovaných BDD [5].



Obr. 4 Potenciodynamické polarizačné priebehy vzoriek s rôznou koncentráciou bóru meraných v roztoku 1 M H_2SO_4 + 1 M NaCl [5].

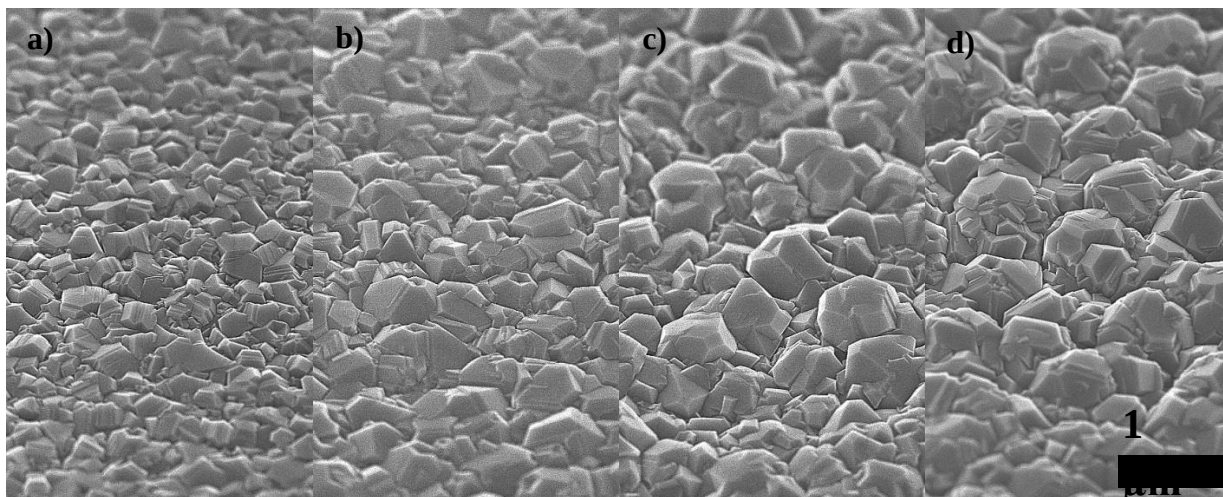
V **Tab. 1** sa nachádzajú parametre elektrochemickej korózie BDD vzoriek porovnané s nedopovaným diamantom B/C = 0 ppm. V závislosti od pomeru B/C, BDD vykazujú 2-6 krát nižší korózný potenciál, 33 krát vyššiu koróznú prúdovú hustotu a 8 krát nižší polarizačný odpor. Pokles odolnosti BDD voči korózii sa prejavuje aj nárastom rýchlosti korózie [5].

Tab. 1 Údaje elektrochemickej korózie získané z potenciodynamických polarizačných priebehov [5].

B/C (ppm)	E_{corr} (mV)	J_{corr} / (nA / cm^2)	R_p ($\text{M}\Omega \text{ cm}^2$)	CR (nm/rok)
0	444	1,2	18	48
4 000	423	1,5	23	80
8 000	374	4	18	230
10 000	151	40	2	236

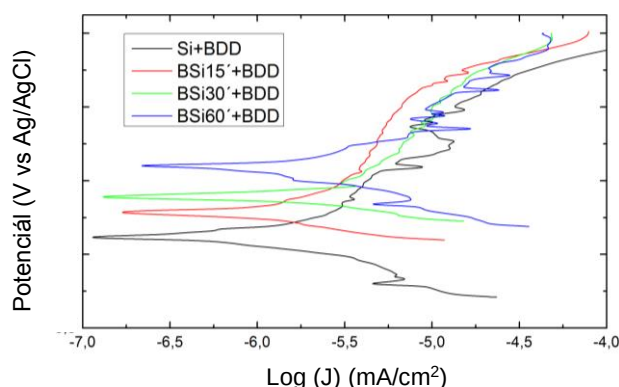
Vplyv členitosti povrchu BDD

Na **Obr. 5** sú zobrazené SEM snímky BDD vrstiev narastených na leštenom kremíkovom substráte (**Obr. 5 a**) a na čiernom kremíku s rôznym časom leptania (**Obr. 5 b** – **d**). Vo všetkých prípadoch bolo pozorované súvislé a homogénne pokrytie kremíkových substrátov bórom dopovaným diamantom. S nárastom hĺbky zaleptania čierneho kremíka narastala veľkosť a členitosť narastených BDD zrn, čím sme získali sériu vzoriek na štúdium vplyvu morfológie povrchu na elektrochemickú koróziu BDD vrstiev [6].



Obr. 5 SEM snímky BDD pokrytého kremíkového substrátu a) a substrátu čierneho kremíka (b-d) s časom leptania b) 15, c) 30, d) 60 minút [6].

Na **Obr. 6** sú zobrazené potenciodynamické polarizačné krivky vzoriek s rôznou morfológiou povrchu. Posun polarizačných kriviek BDD narastených na substrátoch čierneho kremíka s dlhším časom leptania smerom ku vyšším koróznym potenciálom poukazuje na výrazné zlepšenie odolnosti voči korózii. V prípade BDD+BSi60', korózný potenciál narástol o 194 mV. Tento jav je pravdepodobne spôsobený väčšími BDD kryštálmi s menším obsahom hraníc zŕn, pre ktoré je typický vyšší obsah amorfného uhlíka a sp^2 väzieb. Na druhej strane, nižšia hustota korózneho prúdu a vyšší polarizačný odpor boli získané na BDD na leštenom kremíku, čo je tiež s najvyššou pravdepodobnosťou dôsledkom väčšej plochy hraníc kryštálov a z toho vyplývajúcou zníženou vodivosťou vrstvy. V **Tab. 2** sú zobrazené parametre elektrochemickej korózie kremíka a čierneho kremíka pokrytého bórom dopovaným diamantom. Vzorky sú porovnané s parametrami čistého kremíka a diamantu s parametrom B/C = 0 ppm. BDD vykazujú o 630 mV nižší korózný potenciál, podobný korózný prúd a o $8.5 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$ vyšší polarizačný odpor, čo je pravdepodobne zapríčinené prímiesou bóru v diamante [6].



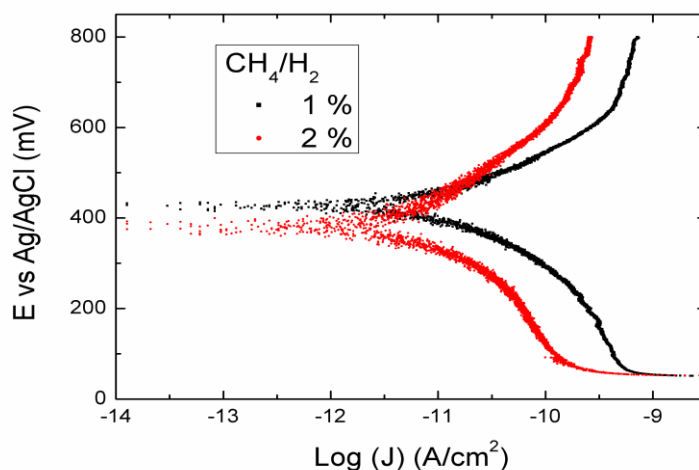
Obr. 6 Potenciodynamické polarizačné priebehy vzoriek s rôznou morfológiou povrchu meraných v roztoku $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ M NaCl}$ [6].

Elektroda	E_{corr} (mV)	J_{corr} (nA/cm^2)	R_p ($\text{M}\Omega \text{ cm}^2$)
Si + BDD	245	1	23,7
BSi15'+BDD	316	1	22,8
BSi30'+BDD	354	2	15,6
BSi60'+BDD	439	2	18,8
Si + Diamant	444	1	14,2
Kremík	-96	2	0,022

Tab. 2 Údaje elektrochemickej korózie získané z potenciodynamických polarizačných priebehov [6].

Vplyv pomeru CH₄ / H₂

Na Obr. 7 sú zobrazené potenciodynamické polarizačné krivky BDD vzoriek získané v roztoku 1 M H₂SO₄ + 1 M NaCl. Posun polarizačnej krivky BDD vzorky rastenej pri vyššom pomere CH₄ / H₂ smerom k nižším koróznym potenciálom poukazuje na pokles odolnosti voči korózii s nárastom zložky CH₄. Toto je pravdepodobne spôsobené vyššou koncentráciou bóru v depozičnej zmesi plynov potrebnej k zachovaniu pomeru B/C. Vyššia koncentrácia bóru zapríčiňuje defekty v diamantovej štruktúre, a spolu s vyššou koncentráciou CH₄ zvyšuje množstvo sp² nediamantových fáz uhlíka [7].



Obr. 7 Potenciodynamické polarizačné krivky BDD vzoriek získané v roztoku 1 M H₂SO₄ + 1 M NaCl [7].

V Tab. 3 sú zobrazené parametre elektrochemickej korózie BDD vzoriek s rôznou koncentráciou CH₄/H₂. Zmena koncentrácie CH₄ v H₂ z 2 % na 1 % zapríčinila zanedbateľný pokles E_{corr} a J_{corr}. Môžeme preto predpokladať, že nárast pomeru CH₄/H₂ má negatívny, avšak nie zásadný vplyv na koróznou odolnosť BDD [7].

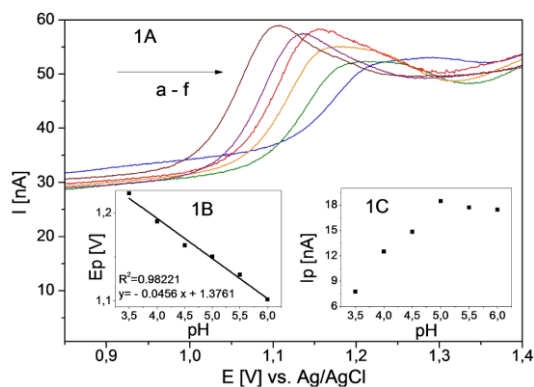
Tab. 3 Údaje z elektrochemickej korózie získané z potenciodynamických polarizačných kriviek [7].

Vzorka	E _{corr} (mV)	J _{corr} (nA/cm ²)	C. R. (nm/rok)
BDD 1 %	425	1,86	110
BDD 2 %	379	1,89	112
Diamant	444	1	N/A
Kremík	-96	2	N/A
Grafit	253	N/A	148 770

3.3. Senzorické vlastnosti BDD elektród

Ciprofloxacín

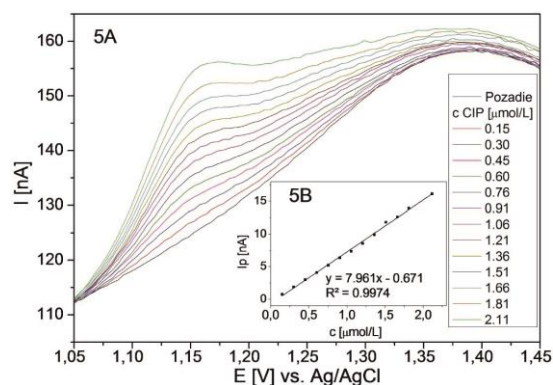
V tomto experimente sme použili mikro-elektrody s koncentráciou CH_4 v $\text{H}_2 = 1\%$ a $\text{B/C} = 0, 2\,000, 4\,000, 8\,000, 10\,000, 15\,000$ a $20\,000$ ppm. Na začiatku experimentu sme optimalizovali pH octanového tlmivého roztoku kde sme zistili že zvyšovanie pH spôsobuje posun potenciálu maxima pre CIP do zápornejších hodnôt (**Obr. 8**).



Obr. 8 SW voltampérogramy ciprofloxacínu ($3,02\ \mu\text{mol/L}$) získaných v $0,1\ \text{mol/L}$ OTR pri rôznom pH (1A): a) 6,0; b) 5,5; c) 5,0; d) 4,5; e) 4,0 a f) 3,5. Vnorené grafy: (1B) závislosť E_p od pH a (1C) závislosť výšky maxima od pH [8].

Smernica priamky (**Obr. 8** 1B) $45,6\ \text{mV}$ je blízko k teoretickej hodnote z Nerstovej rovnice $59\ \text{mV}$, ktorá korešponduje s rovnovážnym oxidačným procesom CIP na BDD elektróde. Vychádzajúc zo závislosti I_c od pH (**Obr. 8** 1C) sme v ďalších experimentoch použili OTR s pH 5. Pri týchto podmienkach bolo zaznamenané oxidačné maximum pri potenciáli $1,15\ \text{V}$. V katodickom smere redukčné maximum nebolo pozorované, z čoho môžeme usúdiť, že reakcia je ireverzibilná [8].

Vychádzajúc zo šírky a výšky prúdových maxím pre CIP sme zistili že BDD elektródy s nízkou koncentráciou bóru vykazujú malú alebo žiadnu prúdovú odozvu. S nárastom koncentrácie bóru na $15\,000\ \text{ppm}$ bola už prúdová odozva pre CIP vhodná na vyhodnotenie a ďalšie spracovanie nameraných údajov. Najvyššia prúdová odozva na CIP bola zaznamenaná na elektróde s najvyššou koncentráciou bóru ($20\,000\ \text{ppm}$). Táto elektróda bola následne vybraná v nasledujúcich experimentoch [8]. Následne prebehlo optimalizovanie meracích podmienok (M. Radičová, A. Vojs Staňová, PriF UK). Uvádzame len výsledné kalibračné merania metódou štandardného prídavku (**Obr. 9**).



Obr. 9 SW voltampérogramy získané pri rôznych koncentráciách CIP v octanovom tlmivom roztoku (0,1 mol/L) pri pH 5 (5A). Vnorený graf: (5B) závislosť prúdu pozadia od koncentrácie ciprofloxacínu [8].

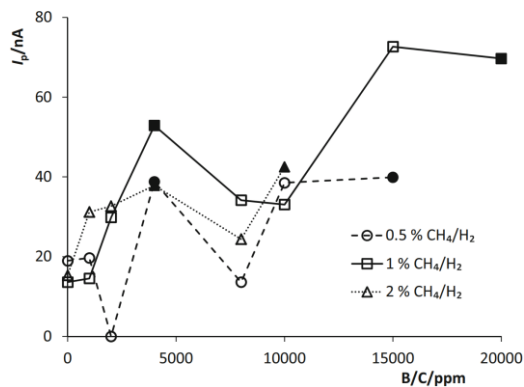
Opakovateľnosť navrhnutej metódy bola analyzovaná dvadsiatimi za sebou nasledujúcimi SWV meraniami pri koncentrácii ciprofloxacínu 1,21 $\mu\text{mol/L}$. Relatívna smerodajná odchýlka (RSD) 2,4 % poukazuje na pomerne dobrú opakovateľnosť metódy a zanedbateľnú adsorpciu analytu alebo produktov elektrochemickej oxidácie na povrchu BDD [8].

Zoptimalizovaná elektrochemická metóda bola použitá k analýze ľudského moču získaného od zdravých dobrovoľníkov metódou štandardných prídavkov. Moč predstavuje komplikovanú maticu obsahujúcu veľké množstvo elektroaktívnych látok, a preto sa štandardne vyžaduje komplikovaná predpríprava vzorky moču na meranie. V našom experimente bola vzorka moču 0,2 ml len zriedená v 20 ml OTR a následne analyzovaná [8].

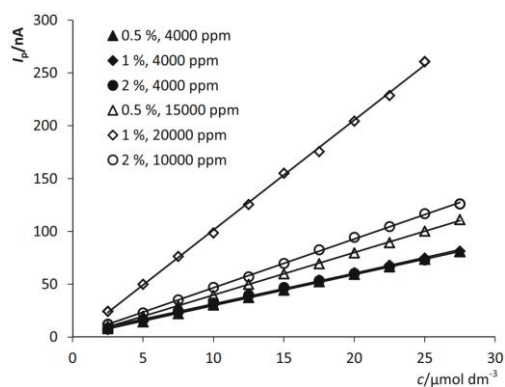
V nasledujúcom experimente sme skúmali vplyv najvýraznejších interferentov a to kyseliny askorbovej, kyseliny močovej a dopamínu na detekciu CIP. Experimenty sme uskutočnili v OTR pri koncentračnom pomere CIP voči interferujúcim látkam 1:1, 1:2, 1:5, 1:10 a 1:20. Do vzorky moču bez prítomnosti CIP sme pridali CIP v koncentráciách 0,91; 1,21 a 1,51 $\mu\text{mol/L}$. Výťažnosť SWV vyvinutej metódy sa pohybovala v rozsahu od 97 % do 102 %, čo poukazuje na jej použiteľnosť pre stanovenie CIP v komplexných biologických vzorkách [8].

Linuron

Elektrochemické merania diferenčnou pulznou voltampérometriou (DPV) v potenciálovom rozsahu od 400 mV do 1600 mV, $v = 50\text{mVs}^{-1}$, výškou pulzu 70 mV a šírkou pulzu 20 ms boli uskutočnené v Britton-Robinson tlmivom roztoku (B-R) pH 2. Na **Obr. 10** je zobrazený vývoj závislosti medzi výškou maxima pre LIN (I_p) a koncentráciou bóru pre všetky pomery CH_4/H_2 . Je zrejmé, že I_p rastie s nárastom B/C, tento trend však nie je jednoznačný. Najvyšší I_p bol pozorovaný v prípade najvyššej koncentrácie bóru pre všetky koncentrácie CH_4/H_2 . Lokálny nárast I_p bol pozorovaný aj na elektródach s B/C = 4 000 ppm [9].

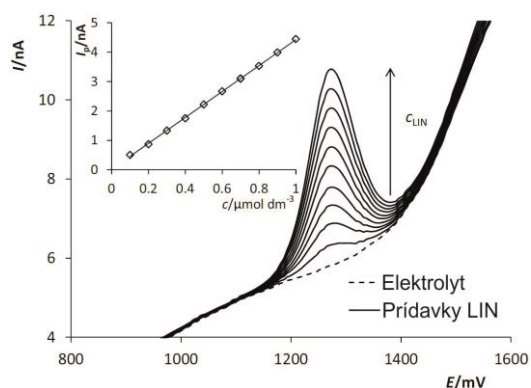


Obr. 10 Závislosť B/C na výšku maxima LIN pre všetky pomery CH_4/H_2 [9].



Obr. 11 Kalibračné krivky pre LIN namerané na vybraných BDD elektródach [9].

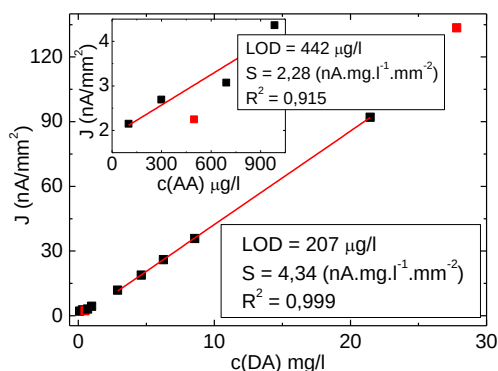
Na **Obr. 11** sú zobrazené kalibračné krivky v rozsahu koncentrácií LIN od 2,5 do 27,5 $\mu\text{mol/L}$. Smernice kalibračných kriviek rastú s nárastom koncentrácie bóru čo poukazuje na nárast citlivosti elektród. Opakovateľnosť merania bola uskutočnená v pri koncentrácií LIN 10 $\mu\text{mol/L}$. Dosiahnuté hodnoty RSD(11) nepresiahli 3 %. Najnižšia medza detekcie (8,81 nmol/L) bola dosiahnutá na elektróde s B/C = 4 000 ppm (2 % CH_4/H_2) (**Obr. 12**) [9].



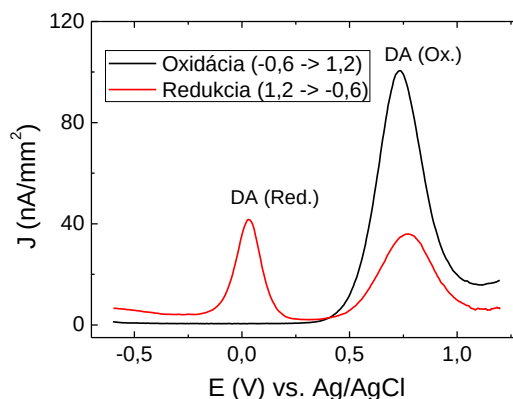
Obr. 12 Koncentračná závislosť LIN zaznamenaná na BDD elektróde s B/C = 4 000 ppm a $\text{CH}_4/\text{H}_2 = 2\%$. Metóda DPV, elektrolyt B-R (pH 2) [9].

Dopamín

V rámci rozsahu meraných koncentrácií dopamínu 100 $\mu\text{g/L}$ – 27 mg/L sme pozorovali dva lineárne rozsahy, prvý od 100 $\mu\text{g/L}$ do 1 mg/L a druhý od 1 mg/L do 27 mg/L (**Obr. 13**). Na **Obr. 14** sú porovnané SW voltampérogramy merané v katodickom a v anodickom smere. Vyššiu prúdovú odozvu na DA sme zaznamenali v anodickom smere, preto sme ďalej pracovali len s anodickými maximami [10].

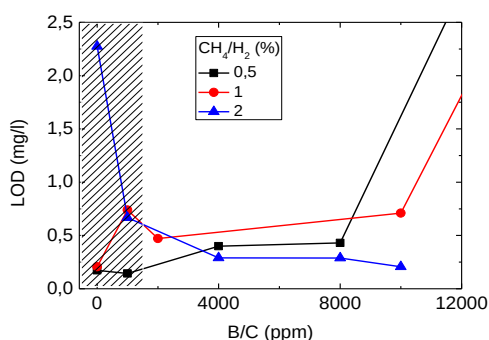


Obr. 13 Dva lineárne rozsahy pre elektródu B/C = 10 000 ppm, CH₄/H₂ = 0,5 % [10].

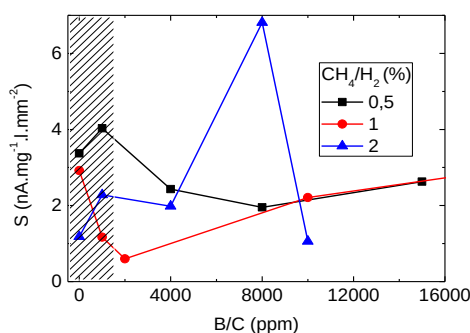


Obr. 14 Porovnanie oxidačného a redukčného priebehu pri koncentrácii DA 22 mg/L [10].

Na **Obr. 15** je zobrazená závislosť medze detekcie a na **Obr. 16** je zobrazená závislosť citlivosti elektród od pomeru B/C v plynnej fáze. Vyšrafovaná časť predstavuje oblasť, v ktorej bol pomer B/C ovplyvnený pamäťovým efektom aparatury HF CVD. Vynímajúc túto oblasť boli najlepšie výsledky dosiahnuté na elektródach B/C = 8 000 a 10 000 ppm a CH₄/H₂ = 2 %. Najnižšiu medzu detekcie 208 $\mu\text{g/l}$ sme pozorovali na elektróde s B/C = 10 000, CH₄/H₂ = 2 % a najvyššiu citlivosť 6,81 $\text{nA.mg}^{-1} \text{l.mm}^{-2}$ sme pozorovali na elektróde B/C = 8 000, CH₄/H₂ = 2 %. Medza detekcie 208 $\mu\text{g/L}$ nie je postačujúca pre stanovenie DA v ľudskom moči a v krvi kde je koncentrácia DA 1,3 - 13, resp. 1 000 krát nižšia [10].



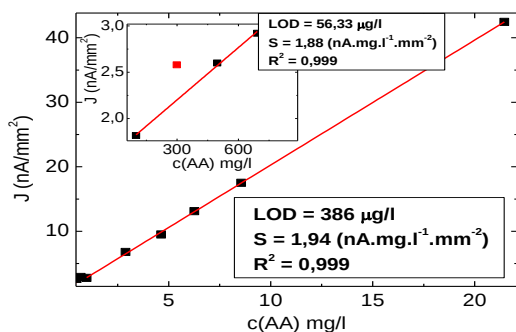
Obr. 15 Závislosť medze detekcie (LOD) dopamínu od pomeru B/C [10].



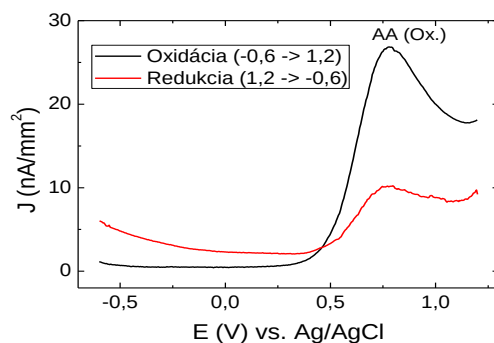
Obr. 16 Závislosť citlivosti detekcie dopamínu od pomeru B/C [10].

Kyselina askorbová

V rámci rozsahu meraných koncentrácií kyseliny askorbovej (AA) 100 ng/L - 27 mg/L sme pozorovali dva lineárne rozsahy, prvý od 100 ng/L do 1 mg/L a druhý od 1 mg/L do 27 mg/L (**Obr. 17**). Na **Obr. 18** sú porovnané SW voltampérogramy merané v katodickom a anodickom smere. V katodickom smere sme nezaregistrovali redukčné maximum, preto sme ďalej pracovali len s anodickými maximami.

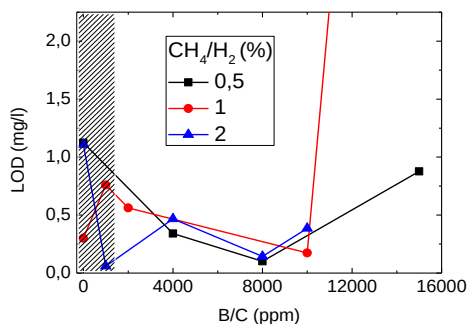


Obr. 17 Dva lineárne rozsahy pre elektródu B/C = 10 000 ppm, CH₄/H₂ = 0,5 %.

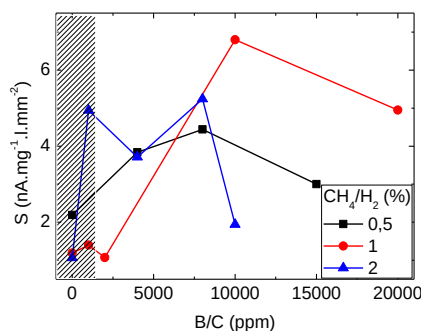


Obr. 18 Porovnanie oxidačného a redukčného priebehu pri koncentrácii AA 22 mg/L.

Na **Obr. 15** je zobrazená závislosť medze detekcie pre AA od pomeru B/C v plynnej fáze. Najnižšia medza detekcie 102 µg/L bola dosiahnutá na elektróde s B/C = 8 000 ppm a CH₄/H₂ = 0,5 %. Nárast medze detekcie bol pozorovaný pri koncentrácii B/C vyššej ako 10 000 ppm. Na **Obr. 16** je zobrazená závislosť citlivosti elektród od pomeru B/C v plynnej fáze. Najvyššiu citlivosť 6,8 nA.mg⁻¹.l.mm⁻² dosiahla elektróda s parametrami B/C = 8 000, CH₄/H₂ = 2 %. Nárast citlivosti po hodnotu B/C = 8 000 ppm súvisí s nárastom vodivosti elektród spôsobenej vyššou koncentráciou dopantu. Pri pomere B/C vyššom ako 10 000 dochádza k poklesu citlivosti BDD elektród čo môže súvisieť s degradáciou kryštalickej kvality diamantovej vrstvy. Berúc do úvahy všetky skúmané parametre boli najlepšie výsledky boli pozorované na elektróde s B/C = 8 000 ppm a CH₄/H₂ = 2 %.



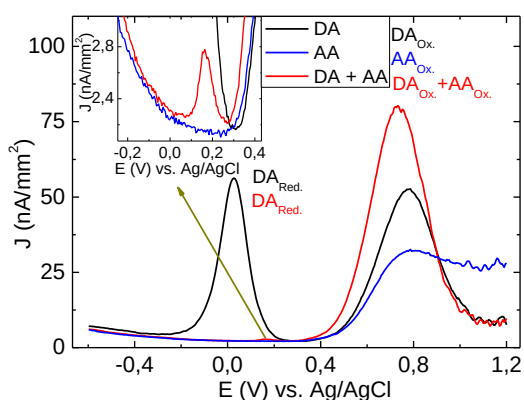
Obr. 19 Závislosť limitu detekcie AA od koncentrácie bóru v diamante.



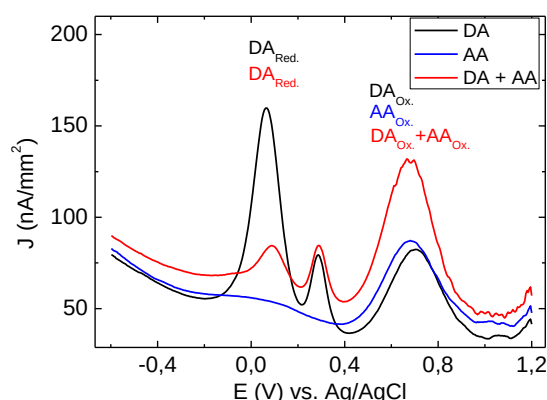
Obr. 20 Závislosť citlivosti detekcie AA od pomeru B/C.

Simultánna detekcia dopamínu a kyseliny askorbovej

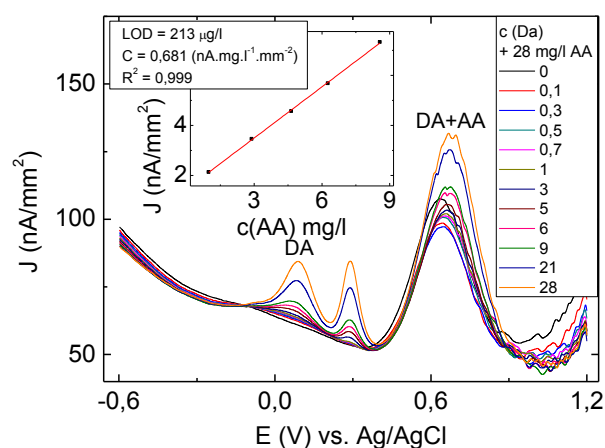
V experimente bola použitá BDD elektróda s $B/C = 8\,000$ ppm a $CH_4/H_2 = 2\%$. Oxidačné maximum DA a AA sme zaznamenali pri potenciáli $0,63 \pm 0,02$ V. Vzhľadom na zhodný oxidačný potenciál nebolo možné simultánne detegovať DA a AA. Pridanie DA do roztoku s AA spôsobilo vznik a nárast spoločného maxima (**Obr. 21**). Pri samostatnej detekcii DA sme v anodickom smere SWV zaznamenali redukčné aj oxidačné maximum. V prípade AA sme pozorovali len oxidačné maximum. Pri simultánnej detekcii vzniklo spoločné oxidačné maximum pre DA a AA a redukčné maximum DA bolo výrazne potlačené (**Obr. 21**). V katodickom smere útlm redukčného maxima DA nebol natoľko výrazný (**Obr. 22**), preto sme sa pre zostavenie kalibračnej krivky rozhodli použiť práve redukčné maximá DA. Na elektróde s $B/C = 8\,000$ ppm a $CH_4/H_2 = 2\%$ sme dosiahli medzu detekcie $213\text{ }\mu\text{g/L}$ pre DA v prítomnosti 28 mg/L AA (**Obr. 23**) [11].



Obr. 21 SW voltampérogramy pre samostatné a simultánne meranie DA a AA snímané v anodickom smere na elektróde $B/C = 8\,000$ ppm a $CH_4/H_2 = 2\%$ [11].



Obr. 22 SW voltampérogramy pre samostatné a simultánne meranie DA a AA snímané v katodickom smere na elektróde $B/C = 8\,000$ ppm a $CH_4/H_2 = 2\%$ [11].



Obr. 23 Kalibračná krivka pre DA v prítomnosti AA uskutočnená v katodickom anodickom smere na elektróde $B/C = 8\,000$ ppm a $CH_4/H_2 = 2\%$ [11].

Simultánna detekcia kadmia, olova a zinku

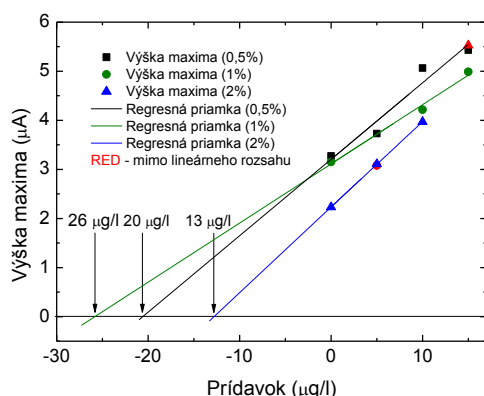
Pred samotným experimentom sme na základe optimalizačných experimentov identifikovali optimálne parametre SWV nasledovne: frekvencia = 90 Hz, amplitúda = 20 mV a depozičný čas = 4 minúty. Bizmut slúžil na naviazanie iónov ťažkých kovov na povrch BDD. Koncentrácia bizmutu bola zoptimalizovaná pre každú elektródu individuálne. Následne sme testovali spoľahlivosť metódy štandardných prídavkov tak, že sme merali vzorku so známou koncentráciou kovov (5 µg/L). Najlepšie výsledky boli dosiahnuté na elektróde CH₄/H₂ = 2 %, kde sme namerali koncentráciu zinku 9 µg/L, olova 3,5 µg/L a kadmia 1,4 µg/L. Ako môžeme vidieť v **Tab. 4**, spoľahlivosť metódy je zásadne ovplyvnená parametrom linearity kalibračných kriviek (R²) [12].

Tab. 4 Koncentrácie zinku, olova a kadmia získané metódou štandardných prídavkov v roztoku so známou koncentráciou 5 µg/L pre každý z kovov [12].

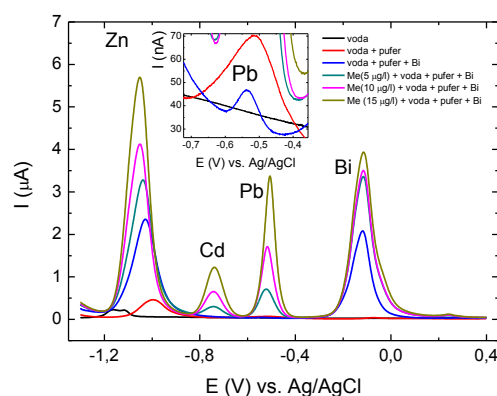
Zinok			Olovo		Kadmium	
CH ₄ /H ₂	C (µg/L)	R ²	C (µg/L)		C (µg/L)	R ²
0,5%	12,5	0,985	2,5	0,5%	12,5	0,985
1%	12,4	0,992	2,9	1%	12,4	0,992
2%	9	0,997	3,5	2%	9	0,997

C – nameraná koncentrácia, ND – nedetegované

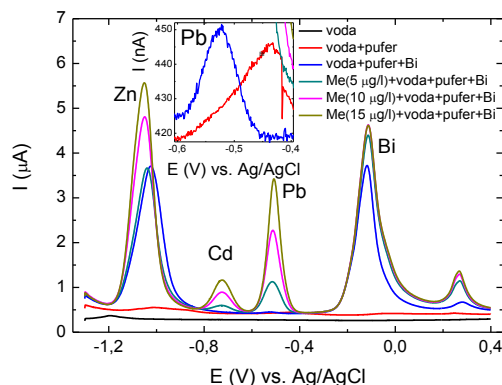
Meranie reálnej vzorky odobratej z vodovodného potrubia umiestneného na FEI STU ukázalo výraznú prúdovú odozvu na zinok pre všetky typy elektród. Použitím metódy viacnásobného štandardného prídavku sme určili koncentráciu zinku 26 µg/L na elektróde s koncentráciou CH₄/H₂ = 0,5 %, 20 µg/L na elektróde s pomerom CH₄/H₂ = 1 % a 13 µg/L na elektróde s koncentráciou CH₄ v H₂ = 2 % (**Obr. 24**). Uvedené koncentrácie zinku sú pod limitom stanoveným vládou Slovenskej republiky 3mg/L a zodpovedajú realite vzhľadom na prítomnosť pozinkovaných potrubí. Prúdové maximum pre olovo bolo zaznamenané, avšak pre nízky prúd (20 nA) nebolo možné metódou štandardných prídavkov stanoviť koncentráciu olova. Prúdové maximum pre kadmium nebolo pozorované čo odpovedá predpokladu podľa ktorého sa kadmium v pitnej vode nenachádza v medziach detekcie BDD elektród. Prúd pozadia elektród sa menil so zmenou pomeru plynov CH₄/H₂ prítomných pri depozícii BDD. Najnižší prúd pozadia (30 nA) bol pozorovaný pri elektróde s koncentráciou CH₄ v H₂ = 2 % (**Obr. 25**). Elektróda s koncentráciou CH₄ v H₂ = 1 % mala prúd pozadia 400 nA (**Obr. 26**) a elektróda s koncentráciou CH₄ v H₂ = 0,5 % mala prúd pozadia 2 µA (**Obr. 27**) [12].



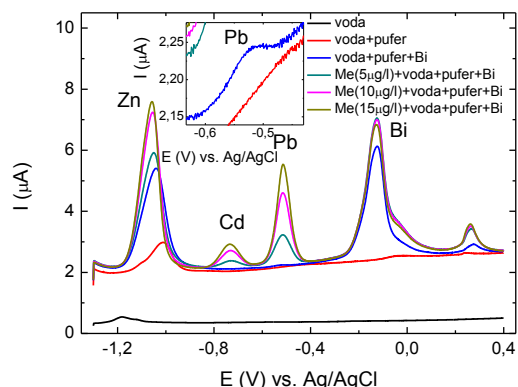
Obr. 24 Stanovenie koncentrácie zinku v pitnej vode metódou štandardných prídavkov [12].



Obr. 25 Voltampérogramy získané zo SWV meraní v pitnej vode na elektróde s koncentráciou CH₄ v H₂ = 2 % [12].



Obr. 26 Voltampérogramy získané zo SWV meraní v pitnej vode na elektróde s koncentráciou $\text{CH}_4/\text{H}_2 = 1\%$ [12].



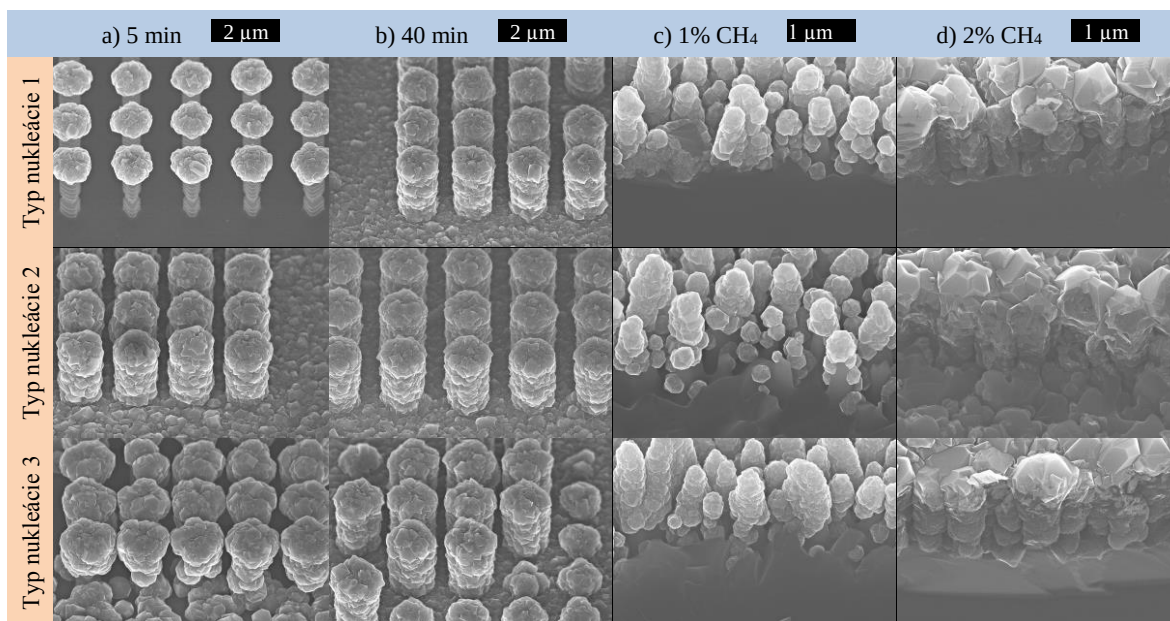
Obr. 27 Voltampérogramy získané zo SWV meraní v pitnej vode na elektróde s koncentráciou $\text{CH}_4/\text{H}_2 = 0,5\%$ [12].

V meraniach uskutočnených v odpadovej vode odobratej z čistiare odpadových vôd sme nepozorovali prúdové maximá pre skúmané kovy. Dôvodom mohla byť nízka koncentrácia skúmaných analytov. Prúd pozadia klesal s nárastom pomeru CH_4/H_2 podobne ako v prípade voltampérogramov uskutočnených v pitnej vode [12].

3.4. Povrchová modifikácia BDD elektród

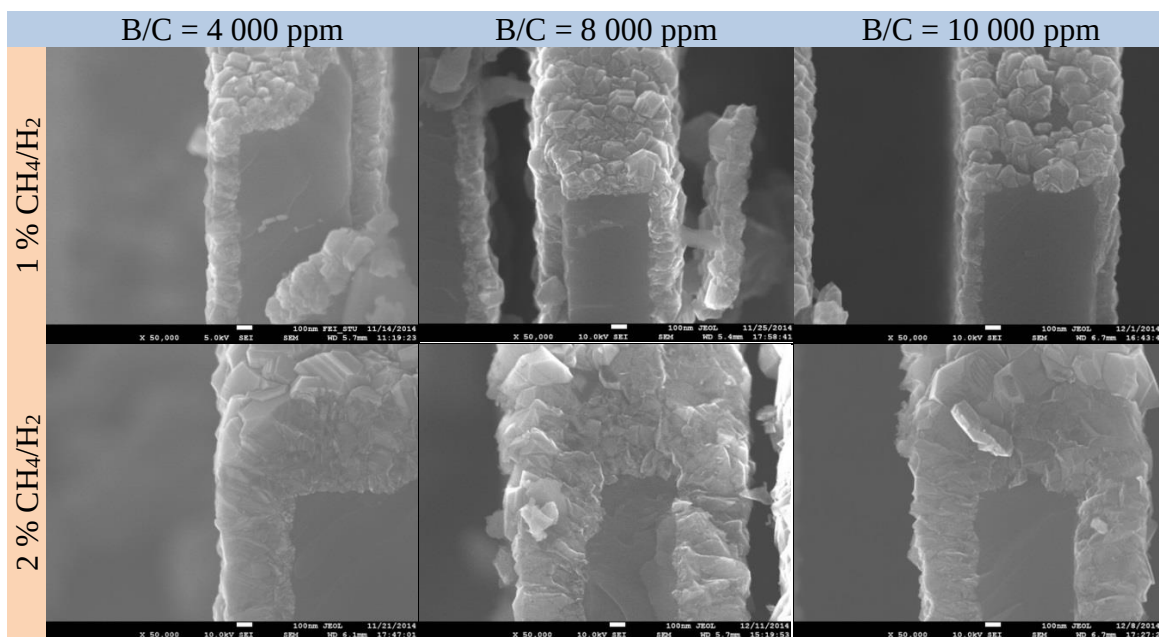
Depozícia BDD na štruktúrovaný kremíkový substrát

Na **Obr. 28** sú zobrazené SEM snímky BDD vrstiev narastených na kremíkových stĺpkoch (**Obr. 28 a - b**) a na čiernom kremíku (**Obr. 28 c - d**) pri rôznych typoch a časoch nukleácie. BDD vzorky s parametrom $\text{CH}_4 / \text{H}_2 = 2\%$ narastené na Si substráte s dĺžkou nukleácie 40 minút mali porovnateľné výsledky zobrazujúce súvislé a homogénne prekrytie kremíkového substrátu pre všetky typy nukleácie. Pri 5-minútovej nukleácii bolo súvislé a homogénne pokrytie pozorované len na vzorkách opracovaných v kyslíkovej plazme. Diamant narastený na kremíku po päťminútovej nukleácii typu 1 bol pozorovaný len na hranách štruktúr. Na vrchu stĺpcových štruktúr s priemerom $5\text{ }\mu\text{m}$ a menším sa tak vytvorilo súvislé pokrytie pripomínajúce „diamantové čiapky“. Tento jav mohol byť zapríčinený rastom diamantu na hranách štruktúr, kde bola dosiahnutá dostatočná hustota nukleácie, pričom hlbšie sa nukleačný roztok nedostal. „Diamantové čiapky“ môžu nájsť využitie pri produkcií 3D P - N prechodov alebo vo fotonike. V prípade rastu BDD na čierny kremík môžeme vidieť, že pri $\text{CH}_4/\text{H}_2 = 2\%$ narástli väčšie kryštály [13].



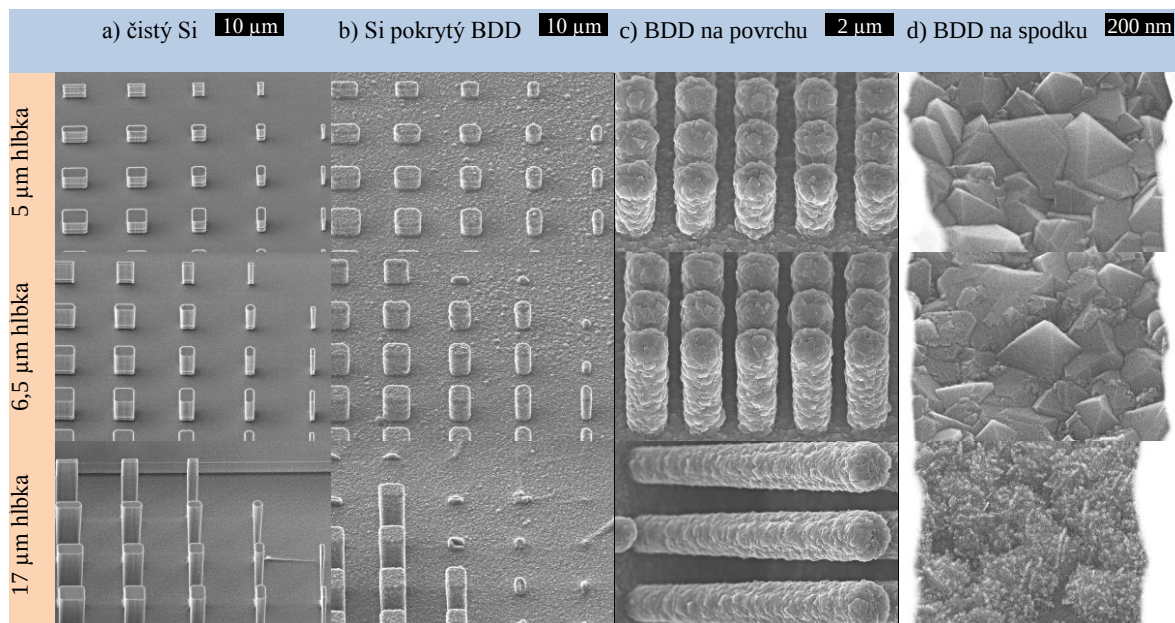
Obr. 28 SEM snímky Si+BDD štruktúr s rôznymi typmi nukleácie a rôznymi časmi t_n ($B/C = 10\,000$ ppm). Stĺpec a), b) BDD na Si stĺpoch, $CH_4/H_2 = 2\%$, $t_n = 5$ min. a 40 min. Stĺpec c), d) prierez BDD narasteneho na BSi, $t_n = 40$ min., $CH_4/H_2 = 1\%$ a 2% . Mierky pre všetky SEM snímky sú zobrazené na vrchu stĺpcov [13].

Na **Obr. 29** môžeme pozorovať vplyv zmeny koncentrácie plynov CH_4/H_2 z 1% na 2% na veľkosť diamantových zŕn a na hrúbku BDD vrstvy. Na kremíkových stĺpikoch bol pozorovaný nárast hrúbky BDD vrstvy z 200 nm na 600 nm. Tento jav je spôsobený prítomnosťou väčšieho množstva aktivovaných uhlíkových častíc v plynnej zmesi pri koncentrácii CH_4 v $H_2 = 2\%$. V prípade BDD vrstiev s koncentráciou CH_4 v $H_2 = 1\%$ boli ojedinele pozorované nepokryté časti kremíka. Vplyv zmeny parametra B/C v plynnej fáze na pokrytie a homogenitu BDD vrstiev nebol pozorovaný [13].



Obr. 29 Prierez kremíkovými stenami prerastenými s BDD [13].

Pri štruktúrach s priemerom menším ako 500 nm dochádzalo počas leptania k čiastočnej až úplnej deštrukcii (**Obr. 30 a**)). Ďalšia deštrukcia najtenších štruktúr bola spôsobená ultrazvukom počas nukleácie (**Obr. 30 b**)), čo poukazuje na potrebu použitia bezultrazvukovej nukleačnej metódy. Na **Obr. 30 d**) je zobrazený súvisle nadeponovaný BDD na dne hrebeňových štruktúr so vzdialenosťou stien 1 μm . Nesúvislá ultrananokryštalická BDD vrstva bola pozorovaná len medzi hrebeňovými štruktúrami s výškou 17 μm [13].



Obr. 30 SEM snímky bórom dopovaným diamantom pokrytých Si štruktúr s rôznou hĺbkou zaleptania. Depozičné parametre $B/C = 10\,000\text{ ppm}$, $\text{CH}_4/\text{H}_2 = 2\%$ a čas nukleácie = 40 min. Stĺpec a) Si stĺpiky pred depozíciou BDD, b) Si stĺpiky po depozícii BDD, c) vrchy stĺpikov s priemerom a rozstupom 1 μm , d) BDD medzi hrebeňovými štruktúrami. Mierky pre všetky SEM snímky sú zobrazené na vrchu stĺpcov [13].

Depozícia BDD na štruktúrovaný diamant

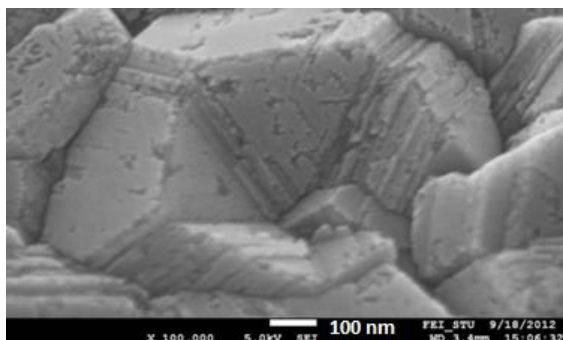
Na Fyzikálnom ústave Akadémie vied Českej republiky boli pripravené substráty so štruktúrovanou povrchovou vrstvou intrinického mikrokryštalického diamantu rastenou na Si substráte. Depozícia intrinického mikrokryštalického diamantu (i-MCD) s hrúbkou 2 μm bola realizovaná chemickou depozíciou z pár aktivovanou mikrovlnnou plazmou (MW CVD). Na povrchu i-MCD bola následne vytvorená maska pozostávajúca z nanočastíc zlata s priemerom 14 nm, cez ktorú boli reaktívnym iónovým leptaním vyleptané štruktúry. Štruktúrovaný i-MCD bol prerastený bórom dopovaným diamantom s koncentráciou $B/C = 10\,000\text{ ppm}$ a $\text{CH}_4/\text{H}_2 = 0,5\%$ použitím chemickej depozície z pár aktivovanej žeravými vláknami (HF CVD) (**Obr. 31**).



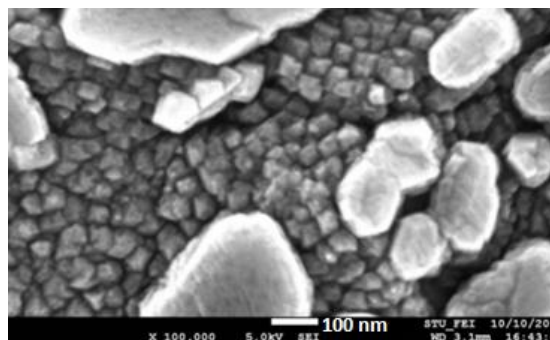
Obr. 31 Proces prípravy štruktúrovaného BDD.

Pripravené nanoštruktúrované elektródy (nano-BDD) (**Obr. 33**) sme porovnali s nasledujúcimi elektródami:

- **BDD** - neštruktúrovaná elektróda (**Obr. 32**).
- **DS 110** (uhlíková) komerčne dostupná elektróda od firmy DropSens, s referenčnou a pracovnou elektródou na čípe.
- **DS 110_CNT** komerčne dostupná elektróda od firmy DropSens pozostávajúca z uhlíkových nanorúrok, s referenčnou a pracovnou elektródou na čípe.

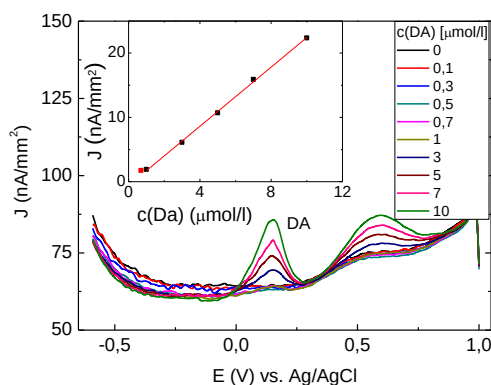


Obr. 32 Neštruktúrovaný i-MCD prerastený s BDD.

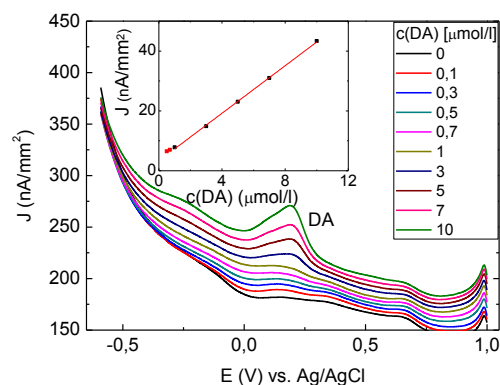


Obr. 33 Štruktúrovaný i-MCD prerastený s BDD.

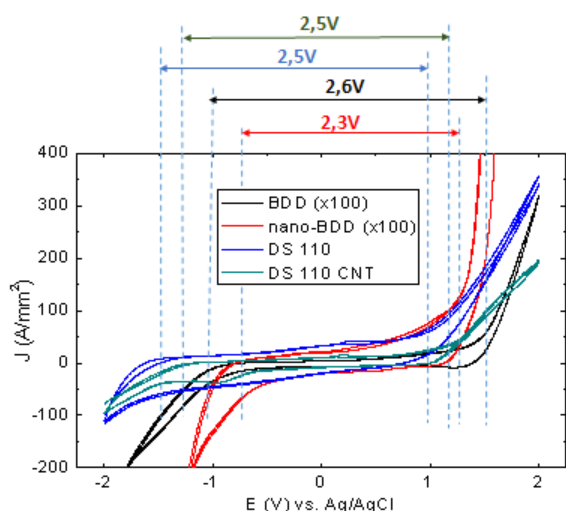
Štruktúrovaná BDD elektróda (**Obr. 35**) použitá na detekciu dopamínu dosiahla dvojnásobne vyššiu citlivosť a spoľahlivosť (RSD) v porovnaní s neštruktúrovanou BDD (**Obr. 34**) elektródou. V porovnaní s DS 110 resp. DS110_CNT dosiahol štruktúrovaný BDD 4x, resp. 34x nižšiu LOD a 4x, resp. 2x vyššiu citlivosť (**Tab. 5**). Oxidačné maximá DA boli zásadne ovplyvnené interferenciou s prúdovou odozvou na oxidáciu tlmivého roztoku, preto boli vyhodnocované redukčné maximá, kde tento jav nebol významný. Štruktúrované elektródy vykazovali takmer štvornásobne vyššie prúdové pozadie v porovnaní s neštruktúrovanými elektródami. Toto indikuje nárast kapacity dvojvrstvy spôsobenej zväčšením plochy, čo pozoroval aj Yapeng [14]. Zanin [15] zaznamenal na štruktúrovanej elektróde až 450 násobný nárast kapacity dvojvrstvy. Komerčné uhlíkové DS elektródy vykazovali 100x vyššie prúdové pozadie v porovnaní s neštruktúrovanou BDD elektródou (**Obr. 36**). Stabilita DS elektród zásadne klesala po prvých meraniach, pričom boli viditeľné úlomky z aktívnej časti DS elektród na dne meracej kadičky. Degradácia DS elektród negatívne ovplyvnila opakovateľnosť a pravdepodobne sa negatívne podieľala aj na ostatných skúmaných parametroch [16] (**Obr. 37**).



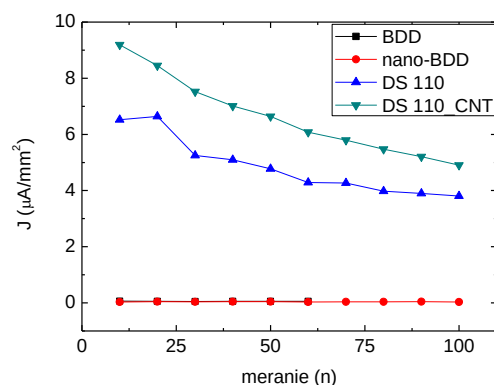
Obr. 34 SWV (redukcia) a kalibračná krivka pre BDD, koncentrácie DA 0,1 - 10 $\mu\text{mol/L}$ [16].



Obr. 35 SWV (redukcia) a kalibračná krivka pre nano-BDD, koncentrácie DA 0,1 - 10 $\mu\text{mol/L}$ [16].



Obr. 36 Meranie pozadia v čistom McIlvainovom roztoku [16].



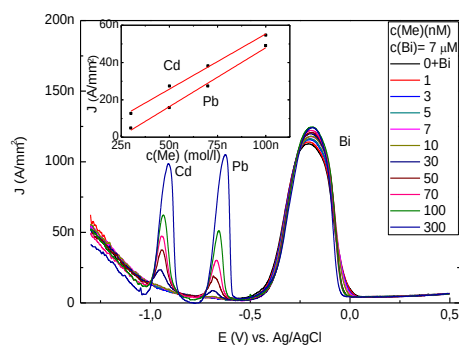
Obr. 37 Opakovateľnosť merania (BDD elektródy pri 30 $\mu\text{mol/L}$ a DS elektródy pri 300 $\mu\text{mol/L}$) [16].

Tab. 5 Súhrn parametrov elektród pre meranie dopamínu [16].

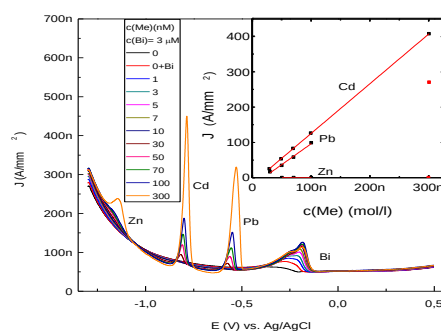
Parameter (DA)*	BDD	Nano BDD	DS 110	DS 110_CNT
LOD	0,403	0,318	2,513	10,839
C	5,3	9,2	2,3	4,3
R ²	0,9989	0,9993	0,9995	0,9903
RSD (%)	5,112	10,542	17,555	15,549

*LOD – limit detekcie ($\mu\text{mol/L}$), C – citlivosť ($\text{nA} \cdot \mu\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{mm}^{-2}$), R² – linearita, RSD – relatívna smerodajná odchýlka zo 60 meraní

Štruktúrovaná BDD elektróda (**Obr. 39**) použitá na detekciu kadmia dosiahla 4,2x nižší LOD a 2,4x vyššiu citlivosť v porovnaní s neštruktúrovanou BDD elektródou (**Obr. 38**). Štruktúrovanie malo negatívny vplyv na opakovateľnosť, ktorá sa zhoršila 3,3 násobne (**Obr. 41**). Pri detekcii olova sme zaznamenali porovnateľný LOD, dvojnásobne vyššiu citlivosť a 14x horšiu opakovateľnosť vyjadrenú relatívnou smerodajnou odchýlkou (RSD) (**Tab. 6**). Zinok bol detekovateľný len na nanoštruktúrovanej elektróde. Na DS elektródach bolo detegované len kadmium. V porovnaní s DS 110 resp. DS110_CNT dosiahol štruktúrovaný BDD 88x, resp. 106x nižší LOD a 206x, resp. 256x vyššiu citlivosť. Pri meraní kovov bola pozorovaná podobná degradácia DS elektród ako pri meraní dopamínu [16].

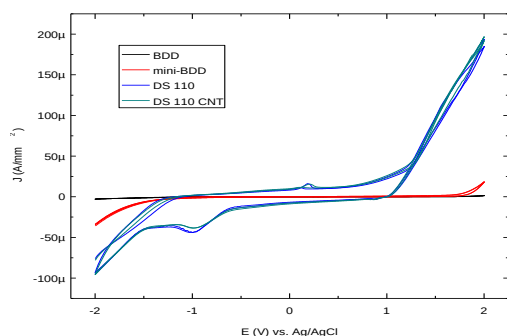


Obr. 38 SWV voltampérogram a kalibračná krivka BDD elektródy pre koncentračný rozsah Zn, Cd a Pb



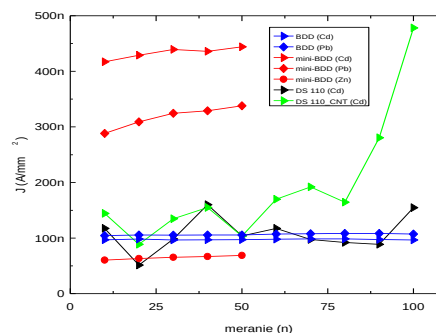
Obr. 39 SWV voltampérogram a kalibračná krivka nano-BDD elektródy pre koncentračný rozsah Zn, Cd a Pb

1-300 nmol/L [16].



Obr. 40 Meranie pozadia v OTR [16].

1-300 nmol/L [16].



Obr. 41 Opakovateľnosť pre 50 resp. 100 SWV meraní [16].

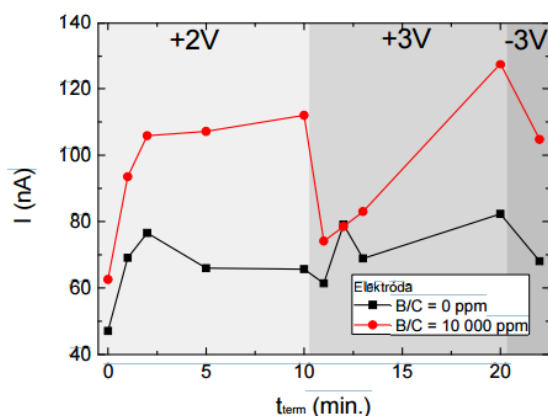
Tab. 6 Súhrn parametrov elektród na meranie ťažkých kovov [16].

	Kadmium				Olovo		Zinok
	BDD	nano BDD	DS 110	DS110_CNT	BDD	nano BDD	nano BDD
LOD	8,104	1,952	170,700	207,1	7,664	10,033	6,665
C	1,373	3,295	0,016	0,013	1,470	2,739	0,293
R ²	0,995	0,999	0,964	0,966	0,995	0,992	0,996
RSD	0,727	2,420	36,83	22,334	0,472	6,146	4,999

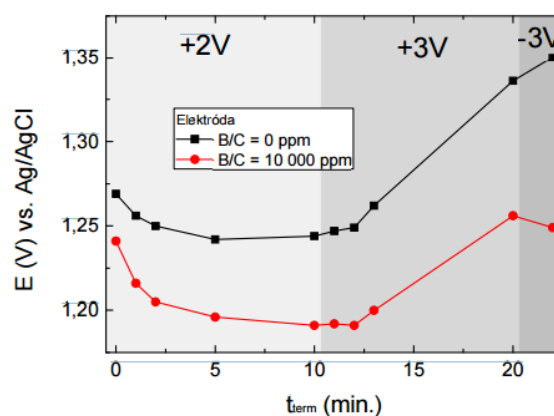
*LOD – medza detekcie (nmol/L), C – citlivosť (nA. nmol⁻¹.l.mm⁻²), R² – linearita, RSD – relatívna smerodajná odchýlka

Terminácia

Na BDD elektródach bol skúmaný vplyv povrchovej elektrochemickej terminácie kyslíkom a vodíkom na senzorické vlastnosti pre detekciu ciprofloxacínu. Terminácia kyslíkom bola uskutočnená pri aplikovanom napätí +2 V a následne +3 V na BDD elektródach s koncentráciou B/C = 0 ppm a B/C = 10 000 ppm. SWV merania boli uskutočnené po 1, 2, 3, 5 a 10 minútach terminácie v 0,5 M H₂SO₄. Terminácia vodíkom bola uskutočnená pri aplikovanom napätí -3 V na BDD elektróde po dobu dvoch minút. Vplyv terminácie bol testovaný na potenciostate Autolab PGSTAT 128N použitím cyklickej voltampérometrie a square wave voltampérometrie v roztoku pozostávajúcom z octanového tlmivého roztoku (pH 3,6; 100 mmol/L) a ciprofloxacínu pri koncentrácií 10 mg/L [17]. Ciprofloxacín bol detegovaný pri koncentrácií 10 mg/L na oboch testovaných elektródach. Dopovaná elektróda v porovnaní s nedopovanou elektródou vykazovala 1,3 násobne vyššiu prúdovú odozvu pred kyslíkovou termináciou a 1,7 násobne vyššiu prúdovú odozvu po desiatich minútach terminácie kyslíkom (**Obr. 42**). Výrazný vplyv terminácie kyslíkom bol zaznamenaný v prvých dvoch minútach terminácie a prejavil sa 1,6 násobným nárastom prúdovej odozvy pri nedopovanej elektróde a 1,7 násobným nárastom prúdovej odozvy pri dopovanej elektróde. Posun maxima smerom k záporným hodnotám o 19 mV pri nedopovanej elektróde (B / C = 0) a 36 mV pri dopovanej elektróde (B / C = 10 000 ppm) (**Obr. 43**). Po dvoch minútach nárast prúdovej odozvy ako aj zmena polohy maxima kulminovali, čo je možné vysvetliť vytvorením súvislej karbonylovej C=O vrstvy na povrchu BDD. Pokles prúdovej odozvy pri zmene napätia terminácie z +2 V na +3 V nebol objasnený. Terminácia BDD vodíkom sa prejavila poklesom prúdovej odozvy, čo je možné vysvetliť opätovným formovaním C-H väzieb na povrchu BDD. Táto skutočnosť zároveň potvrdzuje lepšie senzorické vlastnosti kyslíkom terminovaných BDD elektród v porovnaní s vodíkovou termináciou pre prípad detekcie ciprofloxacínu [17].

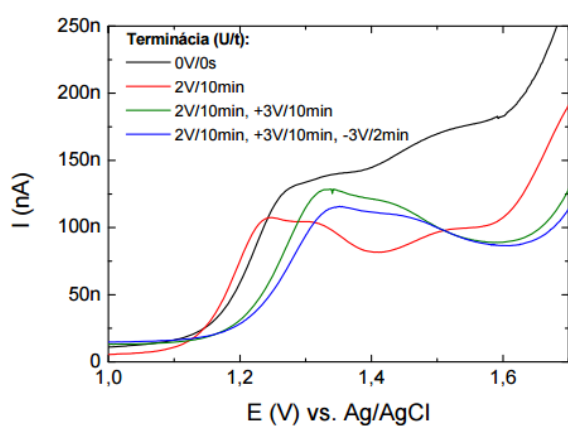


Obr. 42 Vplyv času a napätia aplikovanom pri terminácii na prúdovú odozvu ciprofloxacínu [17].

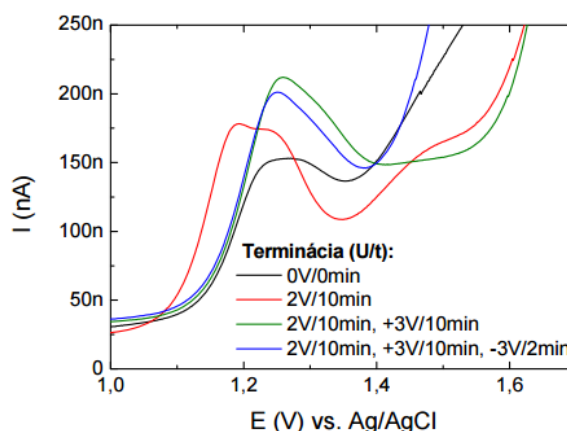


Obr. 43 Vplyv času a napätia aplikovanom pri terminácii na polohu maxima ciprofloxacínu [17].

Z SW meraní **Obr. 44** a **Obr. 45** možno pozorovať druhé maximum ciprofloxacínu, ktoré bolo posunuté približne o 100 mV voči prvému maximu smerom ku kladným napätiam. Druhé maximum bolo najlepšie pozorovateľné po prvých desiatich minútach terminácie kyslíkom pri napätí 2 V. Ďalším pôsobením kyslíkovej terminácie pri 3 V dochádza k posunu maxima na pôvodnú hodnotu napätia a k ďalšiemu zvýšeniu prúdovej odozvy. Vplyv terminácie sa prejavil výraznejšie na elektróde s vyššou koncentráciou bóru, čo je spôsobené väčším množstvom porúch (sp^2) na hraniciach zŕn, kde dochádza k výraznejšej oxidácii analytu [17].



Obr. 44 SW merania na elektróde s parametrom B/C = 0 ppm [17].

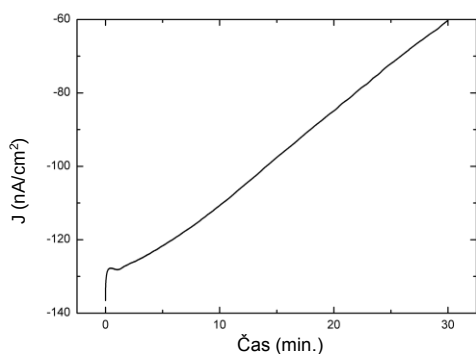


Obr. 45 SW merania na elektróde s parametrom B/C = 10 000 ppm [17].

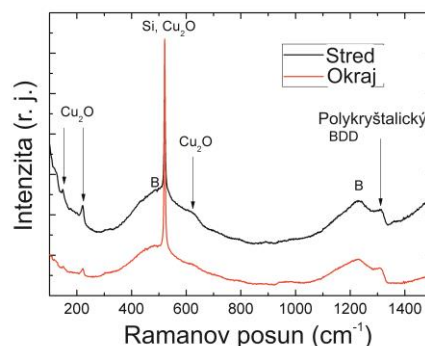
Elektrodepozícia oxidu meďného

Elektrodepozícia Cu_2O kryštálov bola uskutočnená v roztoku 100 mmol/L octanu sodného $C_2H_3NaO_2$ a 100 mmol/L octanu meďnatého $Cu(CH_3COO)_2$ na potenciostate BioLogic SP-150. Za účelom presného nastavenia napätia bolo použité trojelektrodové zapojenie pozostávajúce z pracovnej BDD elektródy, platínovej pomocnej elektródy a Ag / AgCl referenčnej elektródy. SEM snímky Cu_2O kryštálov boli získané rastrovaciu elektrónovou mikroskopiou (JEOL 7500F). Analýza Ramanovou spektroskopiou bola uskutočnená použitím He-Ne lasera s vlnovou dĺžkou 633 nm [18].

Časový priebeh prúdovej hustoty v procese elektrodepozície Cu_2O je zobrazený na **Obr. 46**. Pokles prúdovej hustoty je zapríčinený prekrytím viac vodivej BDD vrstvy s menej vodivými Cu_2O kryštálmi. **Obr. 47** zobrazuje Ramanove spektrum Cu_2O častíc deponovaných na povrchu BDD. Ramanove maximá pri 146, 214, 517, a 628 cm^{-1} znamenajú prítomnosť Cu_2O . Ramanove maximum pri 500 cm^{-1} prislúcha lokálnym vibračným módom bórových párov a maximum pri 1320 cm^{-1} pochádza z polykryštalického diamantu vo vysoko dopovaných diamantových vrstvách. Dopácia bórom je v Ramanovom spektre reprezentovaná dvoma širokými pásmi približne pri 500 cm^{-1} a $1\,220\text{ cm}^{-1}$, ktoré súvisia so zabudovaním bóru do diamantovej mriežky. Ostré maximum pri 521 cm^{-1} prislúcha Si substrátu [18].

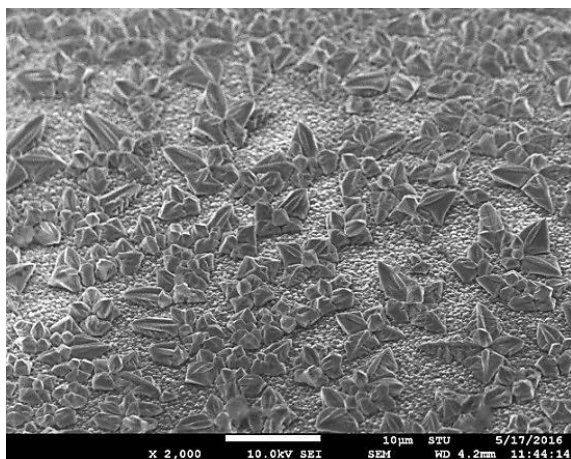


Obr. 46 Zmena prúdovej hustoty počas elektrodepozície Cu_2O pri konštantnom napätí 100 mV [18].

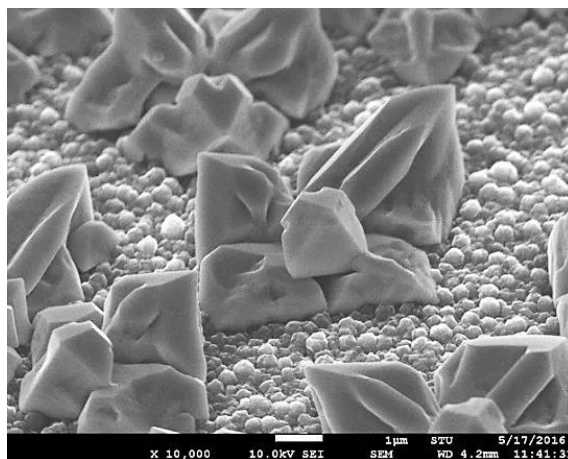


Obr. 47 Ramanove spektrum Cu_2O častíc na BDD meraných v strede a na okraji vzorky [18].

Na **Obr. 48** a **Obr. 49** sú zobrazené SEM snímky Cu_2O kryštálov s veľkosťou v rozsahu od $1\text{ }\mu\text{m}$ do $2\text{ }\mu\text{m}$. Kryštály Cu_2O mali tendenciu sa usporadúvať do tvarov pripomínajúcich kvety.



Obr. 48 SEM snímka kryštálov Cu_2O deponovaných na BDD [18].



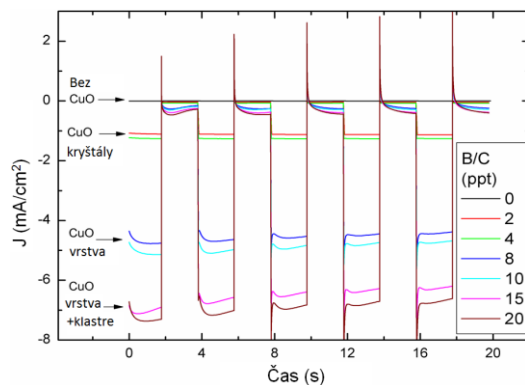
Obr. 49 Detail kryštálov Cu_2O deponovaného na BDD [18].

Elektrodepozícia oxidu meďnatého

Elektrodepozícia CuO kryštálov bola uskutočnená v roztoku 100 mmol/L octanu sodného $\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$ a 100 mmol/L octanu meďnatého $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ na potenciostate BioLogic SP-150. Trojelektrodové zapojenie pozostávalo z pracovnej BDD elektródy, platínovej pomocnej elektródy a Ag / AgCl referenčnej elektródy. Elektrodepozícia CuO bola uskutočnená použitím potenciodynamické pulznej elektrodepozície pozostávajúcej z piatich

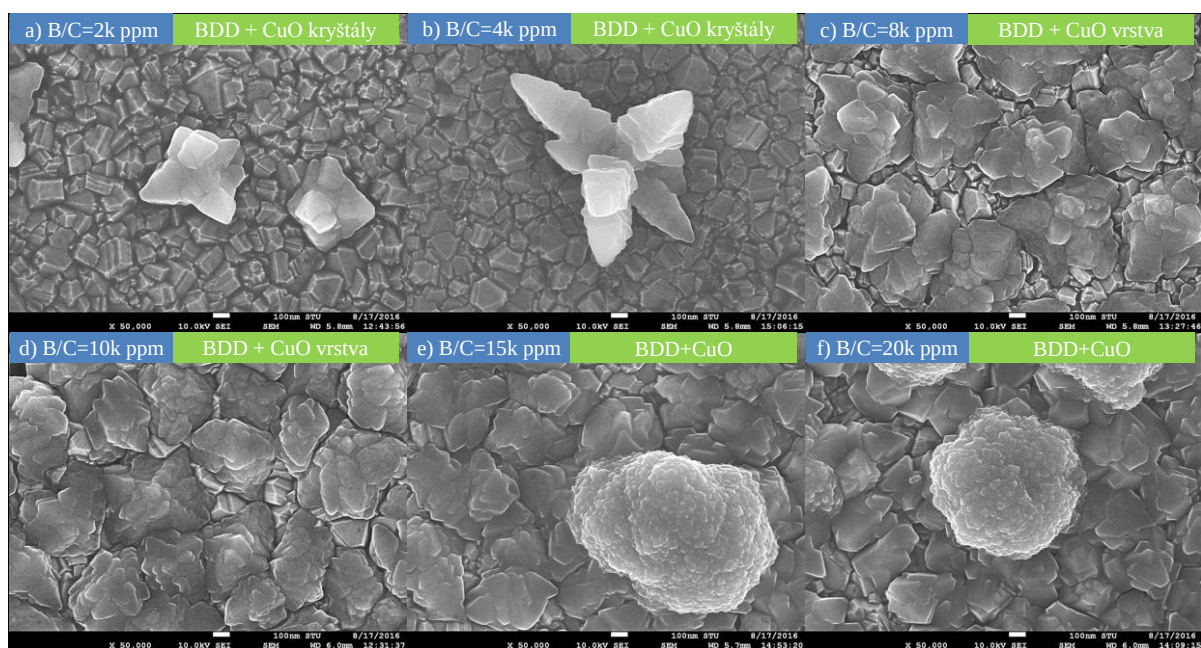
pulzov s amplitúdou -1 V, dĺžkou trvania pulzu 2 sekundy a periódou 4 s. SEM snímky Cu₂O kryštálov boli získané rastrovacím elektrónovým mikroskopom JEOL 7500F [19].

Časový priebeh prúdovej hustoty pri procese elektrodepozície CuO je zobrazený na **Obr. 50**. S nárastom koncentrácie bóru narastala rýchlosť elektrochemických reakcií na povrchu elektródy čo sa prejavilo nárastom prúdovej hustoty. Pokles prúdovej hustoty na jednotlivých elektródach je aj v tomto prípade zapríčinený pokrytím viac vodivej BDD vrstvy s menej vodivými CuO kryštálmi [19].



Obr. 50 Priebeh pulznej elektrodepozície CuO. ppt – Parts Per Thousand [19].

Na **Obr. 51** je zobrazený povrch BDD elektród po elektrodepozícii. Na elektróde s parametrom B/C = 0 ppm nebola pozorovaná žiadna zmena, čo je možné vysvetliť nedostatočnou vodivosťou diamantovej vrstvy. Na elektródach s parametrom B/C = 2 000 ppm a 4 000 ppm boli pozorované kryštály CuO. Elektródy s parametrom B/C = 8 000 a vyšším boli takmer úplne prekryté vrstvou CuO, pričom na elektródach s parametrom B/C = 15 000 ppm a vyšším sa navyše vytvárali klastre guľovitého tvaru. Morfológia CuO hviezdicových útvarov na **Obr. 51 b)** korešponduje s morfológiou CuO útvarov, ktoré pripravil Yongqian Wang a kolektív [19].



Obr. 51 SEM snímky zobrazujúce kryštály CuO deponované na BDD s rôznym pomerom B/C (mierka 100 nm) [19].

4. Hlavné vedecké prínosy dizertačnej práce

- Zistili sme, že dopovanie diamantu bórom nemá zásadný vplyv na jeho odolnosť voči korózii. Rýchlosť korózie BDD je rádovo v desiatkach nanometrov za rok v 1 M roztoku $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ M NaCl}$, ktorý simuluje vysoko korózne prostredie. BDD elektródy sú teda dlhodobo a bez zmeny kvality použiteľné v elektrochemických aplikáciách v náročných korózných prostrediach.
- Experimentálne sme dokázali možnosť použitia BDD pre stanovenie ciprofloxacínu a dopamínu v prítomnosti kyseliny askorbovej v moči.
- Experimentálne sme preukázali možnosť použitia BDD pre simultánnu detekciu zinku, olova a kadmia v pitnej vode.
- Zistili sme, že najlepšie výsledky pri stanovení skúmaných analytov dosiahli elektródy s B/C od 4 000 do 20 000 ppm a $\text{CH}_4/\text{H}_2 = 1 \%$ a 2% .
- Zistili sme, že použitie HF CVD technológie umožňuje rast homogénnej diamantovej vrstvy na kremíkové štruktúry s rozmermi už od stoviek nanometrov.
- Štruktúrovaním BDD vrstiev sme dosiahli 2 - 3 násobný nárast citlivosti elektród v závislosti od skúmaného analytu.
- Zistili sme, že vystavenie kremíkoveho substrátu kyslíkovej plazme zvyšuje účinnosť nukleácie diamantových zárodkov a tak zvyšuje homogenitu depozície BDD. Použitie takejto predúpravy má význam najmä pri depozícii BDD na štruktúrovaný kremík kde sa nachádzajú ťažšie prístupné miesta ako sú napríklad steny štruktúr, ale aj na porézne substráty.
- Po terminácii BDD elektród kyslíkom sme dosiahli dvojnásobné zvýšenie citlivosti na ciprofloxacín. Elektródy nebolo možné elektrochemicky opäť terminovať vodíkom v dostatočnej miere pre dosiahnutie hydrofóbných vlastností.
- Možnosť elektrodepozície oxidov medi sme úspešne demonštrovali s oxidom meďným a oxidom meďnatým. Použitie takýchto elektród môže byť zaujímavé pre fotoelektrochemické aplikácie a zvýšenie citlivosti elektród na vybrané analyty.

5. Záver

Cieľom dizertačnej práce bola charakterizácia elektrochemických vlastností bórom dopovaného diamantu pre oblasť elektrochemických aplikácií. Prípravu bórom dopovaných diamantových elektród sme uskutočnili chemickou depozíciou z pár aktivovanou žeravými vláknami na leštené a na štruktúrované kremíkové substráty pri rôznych pomeroch depozičných plynov CH_4 / H_2 / TMB. BDD vrstvy sme analyzovali rastrovaciou elektrónovou mikroskopiou a Ramanovou spektroskopiou. Meracie techniky potvrdili súvislé a homogénne prekrytie kremíka bórom dopovaným diamantom. Za účelom nakontaktovania vzoriek boli navrhnuté a vyrobené elektródové držiaky a bol zoptimalizovaný ich výrobný proces.

V prvej časti sme analyzovali odolnosť BDD elektród v agresívnom koróznom prostredí. Potenciodynamické testy ukázali, že dopovanie diamantu bórom nemá zásadný vplyv na jeho koróznou odolnosť. Rýchlosť korózie sa pohybovala v rozmedzí od desiatok po stovky nanometrov za rok v roztoku $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ M NaCl}$. Všetky testované BDD elektródy sú tak použiteľné na dlhodobé senzorické aplikácie aj v náročných korózných prostrediach. Negatívny vplyv na koróznou odolnosť BDD malo zvyšovanie koncentrácie TMB a CH_4 voči H_2 počas depozície. Nárast členitosti povrchu BDD v prípade čierneho kremíka sa naopak prejavil nárastom korózneho potenciálu. Najlepšie korózne parametre sme dosiahli na elektróde s parametrom $\text{B/C} = 4\,000$ a $\text{CH}_4/\text{H}_2 = 1 \%$.

Ďalšia časť experimentov bola venovaná skúmaniu senzorických vlastností BDD. Elektródy boli testované na detekciu a stanovenie ciprofloxacínu, linuronu, dopamínu, kyseliny askorbovej a ťažkých kovov (kadmium, olovo, zinok). Najlepšie výsledky boli dosiahnuté na elektródach s pomerom B/C vyšším ako $4\,000 \text{ ppm}$ a CH_4/H_2 1% a 2% . Na elektróde $\text{B/C} = 8\,000 \text{ ppm}$ a $\text{CH}_4/\text{H}_2 = 2 \%$ sme v prítomnosti 28 mg/L AA dosiahli medzu detekcie pre DA $213 \mu\text{g/L}$ ($1,39 \mu\text{mol/L}$) čo sa považuje za hornú hranicu, v ktorej sa dopamín vyskytuje v ľudskom organizme. V súčasnom výskume sa medza detekcie pre DA v prítomnosti AA uvádza v rozmedzí od desiatok po stovky nmol/L . Pri stanovení ciprofloxacínu sme zaznamenali najlepšie výsledky na elektróde s $\text{B/C} = 20\,000 \text{ ppm}$ a $\text{CH}_4/\text{H}_2 = 1 \%$, kde sme dosiahli medzu detekcie $16 \mu\text{g/L}$ (50 nmol/L). V súčasnom výskume sa medza detekcie pre CIP uvádza v rozmedzí od jednotiek po tisíce nmol/L . Výťažnosť SWV vyvinutej metódy pre stanovenie ciprofloxacínu v moči sa pohybovala od 97% do 102% . Najnižšia medza detekcie pre linuron $8,81 \text{ nmol/L}$ bola dosiahnutá na elektróde s koncentráciou $\text{B/C} = 4\,000 \text{ ppm}$ a $\text{CH}_4/\text{H}_2 = 2\%$. Vyvinuli sme metódu pre simultánne stanovenie zinku, olova a kadmia v reálnej vzorke pitnej vody. Vo vzorke pitnej vody bez ďalšej úpravy sme detegovali zinok a olovo.

V poslednej časti experimentu sme sa venovali povrchovej modifikácii BDD elektród za účelom zlepšenia senzorických vlastností. Štruktúrovaný substrát z kremíka a intrinického diamantu sme prerástli bórom dopovaným diamantom, čím sme vytvorili štruktúrovanú, bórom dopovanú diamantovú vrstvu. Štruktúrovaním sme dosiahli 2 - 3 násobný nárast citlivosti elektród, v závislosti od analytu. Pokles medze detekcie na štruktúrovanej elektróde sa najvýraznejšie prejavil pri detekcii kadmia, kde sme dosiahli štvornásobný pokles. Jedným z najvýznamnejších prínosov predmetnej dizertačnej práce je možnosť detekcie zinku na relatívne nízkych koncentračných úrovniach (desiatky nmol/L) na štruktúrovaných elektródach. Pre DA, Zn, Cd a Pb sme tak dosiahli medze detekcie 318 nmol/L ; $6,67 \text{ nmol/L}$; $1,95 \text{ nmol/L}$ a $10,03 \text{ nmol/L}$, ktoré zodpovedajú požiadavkám praxe a sú porovnateľné s aktuálnym výskumom. Po terminácii elektród kyslíkom sme dosiahli dvojnásobné zvýšenie citlivosti na ciprofloxacín. Elektródy nebolo možné elektrochemicky opäť terminovať vodíkom. Možnosť elektrodepozície oxidov medi sme úspešne demonštrovali v prípade oxidu meďného a oxidu meďnatého.

6. Resume

The aim of this work was the characterization of the electrochemical properties of boron doped diamond with focus on the sensorics. Hot filament chemical vapor deposition was used for deposition of boron doped diamond electrodes on the polished and on the structured silicon substrates using various ratios of deposition gasses $\text{CH}_4 / \text{H}_2 / \text{TMB}$. Deposited BDD layers were analyzed by scanning electron microscopy and by Raman spectroscopy. Measurement techniques have confirmed a continuous and homogeneous overlap of silicon substrates with BDD. Electrode holders were designed and manufactured for simple and reliable use of BDD electrodes in electrochemical measurements.

In the first part of this work we test BDD electrodes for use in high corrosion environment which was simulated by $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ M NaCl}$. Potenciodynamic measurements have shown that boron doping doesn't have a considerable influence on the stability in corrosion environment. The corrosion rate was in the range of tens to hundreds of nanometers per year. Thus, all measured the samples are suitable for long term sensoric applications in strong corrosion environments. Corrosion stability was decreased by increase of TMB and CH_4 gasses during the deposition process. Increase of size of crystals and roughness caused positive increase of corrosion potential. Best corrosion parameters were obtained on electrode with the lowest B/C (4 000 ppm) and CH_4/H_2 (1 %) parameter.

Next part of the experiments was focused on the study of sensoric properties of BDD. The electrodes were tested for detection and determination of ciprofloxacin, linuron, dopamine, ascorbic acid and heavy metals (cadmium, lead, zinc). Best results were obtained on electrodes with B/C parameter in range from 4 000 ppm to 20 000 ppm and CH_4/H_2 from 1 % to 2 %. On the electrode with B/C = 8 000 ppm and $\text{CH}_4/\text{H}_2 = 2 \%$ we obtained limit of detection for dopamine $213 \mu\text{g/L}$ ($1.39 \mu\text{mol/L}$) in the presence of 28 mg/L ascorbic acid. The achieved limit of detection for dopamine represents the highest concentrations which are present in human urine. In current research is the limit of detection of dopamine in presence of ascorbic acid in the range from tens to hundreds nmol/L . For detection of ciprofloxacin, the best results were observed in case of electrode with $\text{B/C} = 20\,000 \text{ ppm}$ a $\text{CH}_4/\text{H}_2 = 1 \%$, where the limit of detection $16 \mu\text{g/L}$ (50 nmol/L) was obtained. In current research is the limit of detection of ciprofloxacin in the range from ones to thousands nmol/L . The recovery of the SWV developed method for determination of ciprofloxacin in the urine was in the range from 97 % to 102 %. The lowest limit of detection for linuron 8.81 nmol/L was achieved on the electrode with $\text{B/C} = 4\,000 \text{ ppm}$ and $\text{CH}_4/\text{H}_2 = 2\%$. Zinc, lead and cadmium were simultaneously measured in real sample of tap water where we determined concentration of zinc and identified the presence of lead.

The last part of this work is focused on the surface modification of BDD electrodes in order to increase sensoric properties. The silicon structured substrates and intrinsic diamond structured substrates were overgrown with boron doped diamond in order to obtain structured boron doped diamond layer. With structured electrodes we obtained 2 – 3 times higher sensitivity, depending on the analyte. The highest influence of structuring on the limit of detection was observed for detection of cadmium, where we achieved four times better results. Zinc was observed only on the structured electrodes for used concentrations. Thus, we obtained results for DA, Zn, Cd and Pb 318 nmol/L ; 6.67 nmol/L , 1.95 nmol/L and 10.03 nmol/L respectively, which are usable for real applications and comparable with current research. After termination of the electrodes with oxygen we obtained two times higher sensitivity of electrode for ciprofloxacin. It was not possible to electrochemically termite the electrode with hydrogen again. We successfully demonstrated possibility of electrodeposition of cuprous oxide and cupric oxide on boron doped diamond electrodes.

7. Použitá literatúra

- [1] WATANABE, T., SHIMIZU, T. K., TATEYAMA, Y., KIM, Y., KAWAI, M. a EINAGA, Y. 2010. Giant electric double-layer capacitance of heavily boron-doped diamond electrode. *Diamond and Related Materials* [online]. 2010, roč. 19, č. 7–9, s. 772–777. ISSN 09259635. Dostupné na: doi:10.1016/j.diamond.2010.02.022
- [2] BEHÚL, M. 2014. Diamantové vrstvy pre aplikácie v bioelektronike : diplomová práca, Bratislava : FEI STU, 2014, 57 s.
- [3] SUSSMANN, S. R. 2009, CVD Diamond for Electronic Devices and Sensors, 2009 , 596 s. ISBN: 978-0-470-06532-7.
- [4] MICHNIAK, P. 2016, Carbon nanomaterials for electrochemistry : dizertačná práca. Bratislava : FEI STU, 2016, 83 s.
- [5] BEHÚL, M., VOJS, M., MARTON, M., MICHNIAK, P., VLAIC, C. A., PEIPMANN, R., BUND, A., SCHAAF, P., REDHAMMER, R. 2016. Influence of boron doping level on diamond thin films corrosion behavior. *Proceedings of the International Conference Modern Electrochemical Methods XXXVI*. Ústí nad Labem : Best servis. 2016. ISBN 978-80-905221-4-5, s. 15-17.
- [6] BEHÚL, M., VOJS, M., MICHNIAK, P., MARTON, M., VLAIC, C. A., PEIPMANN, R., HERZ, A., WANG, D., SCHAAF, P., BUND, A., REDHAMMER, R. 2015. Electrochemical corrosion of boron doped diamond films and influence of surface morphology. *Zborník 18. Škola vákuovej techniky*. Bratislava : Slovenská vákuová spoločnosť, 2015. ISBN 978-80-971179-6-2, s. 85-88.
- [7] BEHÚL, M., VOJS, M., MARTON, M., ŘEHÁČEK, V., REDHAMMER, R. 2016. Influence of CH₄/H₂ deposition parameter on diamond thin films corrosion behavior. *Zborník 19. Škola vákuovej techniky*, Bratislava : Slovenská vákuová spoločnosť, 2016. ISBN 978-80-971179-7-9, s. 103-106.
- [8] RADÍČOVÁ, M., BEHÚL, M., MARTON, M., VOJS, M., BODOR, R., REDHAMMER, R. a VOJS STAŇOVÁ, A. 2017. Heavily Boron Doped Diamond Electrodes for Ultra Sensitive Determination of Ciprofloxacin in Human Urine. *Electroanalysis* [online]. 2017. ISSN 15214109. Dostupné na: doi:10.1002/elan.201600769
- [9] ŠELEŠOVSKÁ, R., ŠTĚPÁNKOVÁ, M., JANÍKOVÁ, L., NOVÁKOVÁ, K., VOJS, M., MARTON, M. a BEHÚL, M. 2016. Surface and electrochemical characterization of boron-doped diamond electrodes prepared under different conditions. *Monatshefte für Chemie* [online]. 2016, roč. 147, č. 8. ISSN 00269247. Dostupné na: doi:10.1007/s00706-015-1640-3
- [10] BEHÚL, M., VOJS, M., MICHNIAK, P. 2012. Využitie bórom dopovaných diamantových vrstiev na detekciu dopamínu. *Zborník vybraných prác ŠVOČ 2012*. ISBN 978-80-227-3697-8, s. 301-306.
- [11] BEHÚL, M., VOJS, M., MICHNIAK, P., VESELÝ, M., REDHAMMER, R. 2014. Simultánne stanovenie dopamínu a kyseliny askorbovej bórom dopovanými diamantovými elektródami. *Zborník 17. škola vákuovej techniky*. Bratislava : Slovenská vákuová spoločnosť, 2014. ISBN 978-80-971179-4-8, s. 51-54.
- [12] BEHÚL, M., VOJS, M. 2015, Boron doped diamond electrodes for simultaneous detection of cadmium, lead and zinc in real water samples. In *ELITECH'15 [elektronický zdroj] : 17th Conference of doctoral students. Bratislava, Slovak Republic, 2015*. Bratislava: Nakladateľstvo STU, 2015, ISBN 978-80-227-4358-7.
- [13] BEHÚL, M., VOJS, M., MICHNIAK, P., MARTON, M., ŘEHÁČEK, V., WANG, D., HERZ, A., SCHAAF, P. a REDHAMMER, R., 2015. Influence of the nucleation process on the properties of boron doped diamond films deposited on structured silicon. *NANOCON 2015 - 7th International Conference on Nanomaterials - Research and Application, Conference Proceedings*. Ostrava: Tanger, 2015, roč. 1, s. 14–17.
- [14] HE, Y., HUANG, W., CHEN, R., ZHANG, W. a LIN, H. 2015. Improved electrochemical performance of boron-doped diamond electrode depending on the structure of titanium substrate. *Journal of Electroanalytical Chemistry* [online]. 2015. ISSN 15726657. Dostupné na: doi:10.1016/j.jelechem.2015.08.017.
- [15] ZANIN, H., MAY, P. W., FERMIN, P. W. PLANA, D., VIEIRA, S. M. C., MILNE, W. I. a CORAT, E. J., 2014. Porous boron-doped diamond/carbon nanotube electrodes. *ACS Applied Materials and Interfaces* [online]. 2014, roč. 6, č. 2, s. 990–995. ISSN 19448244. Dostupné na: doi:10.1021/am4044344
- [16] BEHÚL, M., VOJS, M., MICHNIAK, P., Senzorické vlastnosti tvarovaných bórom dopovaných diamantových vrstiev. In *ŠVOČ 2013 [elektronický zdroj] : Zborník vybraných prác, Bratislava, 23. apríl 2012*. Bratislava : FEI STU, 2013.
- [17] BEHÚL, M., VOJS, M., MICHNIAK, P., VOJS STAŇOVÁ, A., RADÍČOVÁ, M. 2015. Vplyv povrchovej terminácie bórom dopovaných diamantových elektród na detekciu ciprofloxacinu. In *Analytical methods and human health [elektronický zdroj] : 20th International conference. Patince, Slovakia. June 15-18, 2015*. Bratislava : Comenius University, 2015, ISBN 978-80-971179-5-5, s. 71-74.
- [18] BEHÚL, M., VOJS, M., MARTON, M., MICHNIAK, P., KURNIAWAN, M., PEIPMANN, R., VLAIC, C. A., BUND, A., SCHAAF, P. 2016. Electrodeposition of cuprous oxide on boron doped diamond electrodes. *Proceedings of ADEPT 2016*, Žilina : University of Žilina, 2016. ISBN 978-80-554-1226-9. s. 115-118.
- [19] BEHÚL, M., VOJS, M., MARTON, M., MICHNIAK, P., KURNIAWAN, M., PEIPMANN, R., VLAIC, C. A., BUND, A., REDHAMMER, R. 2017. Influence of boron concentration in diamond electrodes on electrodeposition of cupric oxide. *Proceedings of ADEPT 2017*. Žilina : University of Žilina, 2017. ISBN 978-80-554-1342-6. 72-75.

8. Zoznam publikácií autora

ACB Vysokoškolské učebnice vydané v domácich vydavateľstvách

- ACB01 MACKULAK, Tomáš [24 %] - TICHÝ, Jozef [6 %] - HANUSOVÁ, Anna [1 %] - ŠPALKOVÁ, Viera [1 %] - VOJS, Marian [3 %] - MARTON, Marián [3 %] - **BEHÚL, Miroslav [3 %]** - GÁL, Miroslav [18 %] - SEMERÁD, Milan [3 %] - TAKÁČOVÁ, Alžbeta [9 %] - RYBA, Jozef [6 %] - GRABIC, Roman [1 %] - VOJS STAŇOVÁ, Andrea [22 %]. *Environmentálne vedy - výskyt a možnosti degradácie polutantov*. 1. vyd. Bratislava FCHPT STU v Bratislave 2016. 368 s. ISBN 978-80-89597-33-8.

ADC Vedecké práce v zahraničných karentovaných časopisoch

- ADC01 RADIČOVÁ, Monika [35 %] - **BEHÚL, Miroslav [10 %]** - VOJS, Marian [5 %] - BODOR, Róbert [20 %] - VOJS STAŇOVÁ, Andrea [30 %]. Voltammetric determination of erythromycin in water samples using a boron-doped diamond electrode. In *Physica Status Solidi B - Basic Solid State Physics*. Vol. 252, No. 11 (2015), s. 2608-2613. ISSN 0370-1972. V databáze: CC: 000364690400043.
- ADC02 ŠELEŠOVSKÁ, Renáta [15 %] - ŠTĚPÁNKOVÁ, Michaela [15 %] - JANÍKOVÁ, Lenka [15 %] - NOVÁKOVÁ, Kateřina [15 %] - VOJS, Marian [15 %] - MARTON, Marián [15 %] - **BEHÚL, Miroslav [10 %]**. Surface and electrochemical characterization of boron-doped diamond electrodes prepared under different conditions. In *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly*. Vol. 147, Iss. 8 (2016), s. 1353-1364. ISSN 0026-9247. V databáze: CC: 000380695200006.
- ADC03 RADIČOVÁ, Monika - **BEHÚL, Miroslav** - MARTON, Marián - VOJS, Marian - BODOR, Róbert - REDHAMMER, Robert - VOJS STAŇOVÁ, Andrea. Heavily Boron Doped Diamond Electrodes for Ultra Sensitive Determination of Ciprofloxacin in Human Urine. In *Electroanalysis*. Vol. 29, s. 1612-1617, ISSN 1040-0397, jún 2017.

AFC Publikované príspevky na zahraničných vedeckých konferenciách

- AFC01 **BEHÚL, Miroslav [30 %]** - VOJS, Marian [10 %] - MICHNIAK, Pavol [10 %] - MARTON, Marián [10 %] - ŘEHÁČEK, Vlastimil [10 %] - WANG, Dong [10 %] - HERZ, Andreas [10 %] - SCHAAF, Peter [5 %] - REDHAMMER, Robert [5 %]. Influence of the nucleation process on the properties of boron doped diamond films deposited on structured silicon. In *NANOCON 2015 : 7th International conference on nanomaterials. Brno, Česká republika. October 14th - 16th, 2015*. Ostrava : Tanger, 2016, S. 85-88. ISBN 978-80-87294-63-5. V databáze: SCOPUS: 2-s2.0-84962890410.
- AFC02 **BEHÚL, Miroslav [35 %]** - VOJS, Marian [10 %] - MARTON, Marián [10 %] - MICHNIAK, Pavol [10 %] - VLAIC, Codruta Aurelia [10 %] - PEIPMANN, Ralf [10 %] - BUND, Andreas [5 %] - SCHAAF, Peter [5 %] - REDHAMMER, Robert [5 %]. Influence of boron doping level on diamond thin films corrosion behavior. In *Proceedings of the International Conference Modern Electrochemical Methods XXXVI, Jetřichovice, Czech Republic, May 23rd - May 27th, 2016*. 1. vyd. Best servis : Ústí nad Labem, 2016, S. 15-17. ISBN 978-80-905221-4-5. V databáze: WOS: 000389898200002.
- AFC03 MICHNIAK, Pavol [30 %] - VOJS, Marian [20 %] - **BEHÚL, Miroslav [10 %]** - VESELÝ, Marián [10 %] - TVAROŽEK, Vladimír [5 %] - VINCZE, Andrej [5 %] - WILKE, Marcus [5 %] - KUPS, Thomas [5 %] - ROSSBERG, Diana [5 %] - SCHAAF, Peter [5 %]. 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.
- AFC04 MICHNIAK, Pavol [50 %] - MARTON, Marián [25 %] - **BEHÚL, Miroslav [10 %]** - REDHAMMER, Robert [5 %] - VANKO, Gabriel [10 %]. Analysis of carbon nanowalls prepared by hot filament chemical vapour deposition. In *NANOCON 2015 : 7th International conference on nanomaterials. Brno, Česká republika. October 14th - 16th, 2015*. Ostrava : Tanger, 2016, S. 143-148. ISBN 978-80-87294-63-5. V databáze: SCOPUS: 2-s2.0-84962921103.

- AFC05 RADIČOVÁ, Monika [50 %] - **BEHÚL, Miroslav [10 %]** - VOJS, Marian [10 %] - BODOR, Róbert [10 %] - VOJS STAŇOVÁ, Andrea [20 %]. Application of boron doped diamond electrodes for square-wave voltammetric analysis of antibiotics in water samples. 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. 190-193. ISBN 978-80-905221-3-8. V databáze: WOS: 000358792900043.
- AFC06 RADIČOVÁ, Monika [20 %] - MLADONICZKÁ, K. [10 %] - BODOR, Róbert [10 %] - **BEHÚL, Miroslav [10 %]** - VOJS, Marian [10 %] - REDHAMMER, Robert [5 %] - VOJS STAŇOVÁ, Andrea [35 %]. Using of boron doped diamond electrodes for degradation of antibiotics in water samples. In *Proceedings of the International Conference Modern Electrochemical Methods XXXVI, Jetřichovice, Czech Republic, May 23rd - May 27th, 2016*. 1. vyd. Best servis : Ústí nad Labem, 2016, S. 176-180. ISBN 978-80-905221-4-5. V databáze: WOS: 000389898200041.
- AFC07 ŠTĚPÁNKOVÁ, Michaela [10 %] - ŠELEŠOVSKÁ, Renáta [10 %] - JANÍKOVÁ, Lenka [10 %] - VOJS, Marian [20 %] - MARTON, Marián [15 %] - **BEHÚL, Miroslav [15 %]** - NOVÁKOVÁ, Kateřina [10 %] - CHÝLKOVÁ, Jaromíra [10 %]. Lab-made sensors based on boron-doped diamond for determination of herbicide linuron. 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. 236-240. ISBN 978-80-905221-3-8. V databáze: WOS: 000358792900053.
- AFC08 VOJS, Marian [30 %] - **BEHÚL, Miroslav [20 %]** - MICHNIAK, Pavol [10 %] - ŘEHÁČEK, Vlastimil [10 %] - MARTON, Marián [10 %] - TVAROŽEK, Vladimír [10 %] - VESELÝ, Marián [10 %]. 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 příspěvky na domácích vědeckých konferenciích

- 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. Senzorické vlastnosti tvarovaných bórom dopovaných diamantových vrstiev. In *ŠVOČ 2013 [elektronický zdroj] : Zborník vybraných prác, Bratislava, 23. apríl 2012*. Bratislava : FEI STU, 2013.
- AFD03 **BEHÚL, Miroslav [34 %]** - VOJS, Marian [33 %] - MICHNIAK, Pavol [33 %]. Bórom dopované diamantové vrstvy pre detekciu feroxyanidu 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.
- AFD04 **BEHÚL, Miroslav [70 %]** - VOJS, Marian [30 %]. Boron doped diamond electrodes for simultaneous detection of cadmium, lead and zinc in real water samples. In *ELITECH'15 [elektronický zdroj] : 17th Conference of doctoral students. Bratislava, Slovak Republic, May 25, 2015*. 1. vyd. Bratislava : Nakladateľstvo STU, 2015, CD-ROM, [4] s. ISBN 978-80-227-4358-7.
- AFD05 **BEHÚL, Miroslav [25 %]** - VOJS, Marian [20 %] - MICHNIAK, Pavol [20 %] - MARTON, Marián [5 %] - VESELÝ, Marián [5 %] - REDHAMMER, Robert [5 %] - HERZ, Andreas [5 %] - WANG, Dong [5 %] - VLAIC, Codruta Aurelia [5 %] - SCHAAF, Peter [5 %]. 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.

- AFD06 **BEHÚL, Miroslav [40 %]** - VOJS, Marian [20 %] - MICHNIAK, Pavol [20 %] - VOJS STAŇOVÁ, Andrea [10 %] - RADIČOVÁ, Monika [10 %]. 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.
- AFD07 **BEHÚL, Miroslav [25 %]** - VOJS, Marian [20 %] - MICHNIAK, Pavol [10 %] - MARTON, Marián [10 %] - VLAIC, Codruta Aurelia [5 %] - PEIPMANN, Ralf [5 %] - HERZ, Andreas [5 %] - WANG, Dong [5 %] - SCHAAF, Peter [5 %] - BUND, Andreas [5 %] - REDHAMMER, Robert [5 %]. Electrochemical corrosion of boron doped diamond films and influence of surface morphology. In *18. škola vákuovej techniky : Nanosvet s vákuom. Štrbské Pleso, Slovakia. 8. - 11. október 2015*. 1. vyd. Bratislava : Slovenská vákuová spoločnosť, 2015, S. 85-88. ISBN 978-80-971179-6-2.
- AFD08 **BEHÚL, Miroslav [20 %]** - VOJS, Marian [15 %] - MARTON, Marián [15 %] - MICHNIAK, Pavol [15 %] - KURNIAWAN, Mario [15 %] - PEIPMANN, Ralf [5 %] - VLAIC, Codruta Aurelia [5 %] - BUND, Andreas [5 %] - SCHAAF, Peter [5 %]. Electrodeposition of cuprous oxide on boron doped diamond electrodes. In *ADEPT 2016 : 4th International conference on advances in electronic and photonic technologies. Tatranská Lomnica, Slovakia. June 20-23, 2016*. 1. vyd. Žilina : University of Žilina, 2016, S. 115-118. ISBN 978-80-554-1226-9.
- AFD09 **BEHÚL, Miroslav [50 %]** - VOJS, Marian [20 %] - MARTON, Marián [15 %] - ŘEHÁČEK, Vlastimil [10 %] - REDHAMMER, Robert [5 %]. Influence of CH₄/H₂ deposition parameter on diamond thin films corrosion behavior. In *19. Škola vákuovej techniky : Vákuum a nové materiály. Štrbské Pleso, Slovensko. 9.-12. november 2016*. Bratislava : Slovenská vákuová spoločnosť, 2016, S. 103-106. ISBN 978-80-971179-7-9.
- AFD10 **BEHÚL, Miroslav [40 %]** - VOJS, Marian [10 %] - MARTON, Marián [10 %] - MICHNIAK, Pavol [10 %] - KURNIAWAN, Mario [10 %] - PEIPMANN, Ralf [5 %] - VLAIC, Codruta Aurelia [5 %] - BUND, Andreas [5 %] - REDHAMMER, Robert [5 %]. Influence of boron concentration in diamond electrodes on electrodeposition of cupric oxide. In *ADEPT 2017 : 5th International conference on advances in electronic and photonic technologies. Podbanské, Slovakia. June 19-22, 2017*. 1. vyd. Žilina : University of Žilina, 2017, S. 72-75. ISBN 978-80-554-1342-6.
- AFD11 HANUSOVÁ, Anna [30 %] - MACKULÁK, Tomáš [20 %] - DRTIL, Miloslav [5 %] - VOJS STAŇOVÁ, Andrea [15 %] - **BEHÚL, Miroslav [15 %]** - VOJS, Marian [15 %]. Degradácia mikropolutantov vo vodách pomocou bórom dopovaných elektród. In *Analytical methods and human health [elektronický zdroj] : 20th International conference. Patince, Slovakia. June 15-18, 2015*. Bratislava : Comenius University, 2015, CD-ROM, s. 284-287. ISBN 978-80-971179-5-5.
- AFD12 ILIŤ, Tomáš [60 %] - VALKO, Pavol [20 %] - VOJS, Marian [5 %] - **BEHÚL, Miroslav [5 %]** - MARTON, Marián [5 %] - SKURATOV, Vladimír A. [5 %]. Electrical measurement of an ion induced thermomagnetic effect on a nanosecond time scale. In *APCOM 2016 : Proceedings of 22nd international conference on applied physics of condensed matter. Štrbské Pleso, Slovak Republic, June 22-24, 2016*. 1. vyd. Bratislava : Slovenská technická univerzita v Bratislave, 2016, S. 293-298. ISBN 978-80-227-4572-7.
- AFD13 JANČO, Marek [30 %] - VOJS, Marian [35 %] - **BEHÚL, Miroslav [15 %]** - MARTON, Marián [5 %] - ŘEHÁČEK, Vlastimil [5 %] - MICHNIAK, Pavol [5 %] - REDHAMMER, Robert [5 %]. Příprava samonosných diamantových nosníků. In *18. škola vákuovej techniky : Nanosvet s vákuom. Štrbské Pleso, Slovakia. 8. - 11. október 2015*. 1. vyd. Bratislava : Slovenská vákuová spoločnosť, 2015, S. 66-69. ISBN 978-80-971179-6-2.
- AFD14 KRČOVÁ, Katarína [15 %] - RADIČOVÁ, Monika [30 %] - **BEHÚL, Miroslav [10 %]** - VOJS, Marian [10 %] - BODOR, Róbert [5 %] - VOJS STAŇOVÁ, Andrea [30 %]. Využitie voltampérometrických techník a hmotnostnej spektrometrie na identifikáciu a stanovenie kofeínu v čajoch. In *Analytical methods and human health [elektronický zdroj] : 20th International conference. Patince, Slovakia. June 15-18, 2015*. Bratislava : Comenius University, 2015, CD-ROM, S. 177-180. ISBN 978-80-971179-5-5.

- AFD15 LEŠTINSKÁ, Lenka [10 %] - RADÍČOVÁ, Monika [35 %] - **BEHÚL, Miroslav [10 %]** - VOJS, Marian [10 %] - BODOR, Róbert [10 %] - VOJS STANOVA, Andrea [25 %]. Využitie square-wave voltampérometrie v analýze antibiotík vo vodných vzorkách na bórom dopovaných diamantových elektródach. In *Študentská vedecká konferencia PriF UK 2015 : zborník recenzovaných príspevkov, 22. apríl 2015, Bratislava*. 1. vyd. Bratislava : Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, 2015, S. 1023-1028. ISBN 978-80-223-3859-2.
- AFD16 LEŠTINSKÁ, Lenka [30 %] - RADÍČOVÁ, Monika [20 %] - **BEHÚL, Miroslav [10 %]** - VOJS, Marian [10 %] - BODOR, Róbert [10 %] - VOJS STANOVA, Andrea [20 %]. Analýza biogénnych aminor s využitím voltampérometrických techník a hmotnostnej spektrometrie. In *Študentská vedecká konferencia PriF UK 2015 : zborník recenzovaných príspevkov, 22. apríl 2015, Bratislava*. 1. vyd. Bratislava : Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, 2015, S. 1017-1022. ISBN 978-80-223-3859-2.
- AFD17 MARTON, Marián [50 %] - VOJS, Marian [10 %] - MICHNIAK, Pavol [10 %] - **BEHÚL, Miroslav [10 %]** - BABCHENKO, Oleg [10 %] - REDHAMMER, Robert [10 %]. Linear antenna MWCVD technique for large area diamond thin film deposition. In *ADEPT 2016 : 4th International conference on advances in electronic and photonic technologies. Tatranská Lomnica, Slovakia. June 20-23, 2016*. 1. vyd. Žilina : University of Žilina, 2016, S. 19-22. ISBN 978-80-554-1226-9.
- AFD18 MARTON, Marián [50 %] - VOJS, Marian [15 %] - MICHNIAK, Pavol [15 %] - **BEHÚL, Miroslav [15 %]** - REDHAMMER, Robert [5 %]. Depozícia diamantových vrstiev LA-MWCVD technikou. In *19. Škola vákuovej techniky : Vákuum a nové materiály. Štrbské Pleso, Slovensko. 9.-12. november 2016*. Bratislava : Slovenská vákuová spoločnosť, 2016, S. 58-61. ISBN 978-80-971179-7-9.
- AFD19 MARTON, Marián [55 %] - VOJS, Marian [10 %] - MICHNIAK, Pavol [10 %] - **BEHÚL, Miroslav [10 %]** - MIKOLÁŠEK, Miroslav [10 %] - REDHAMMER, Robert [5 %]. Large area deposition of boron doped diamond films by linear antenna MWCVD. In *ADEPT 2017 : 5th International conference on advances in electronic and photonic technologies. Podbanské, Slovakia. June 19-22, 2017*. 1. vyd. Žilina : University of Žilina, 2017, S. 154-157. ISBN 978-80-554-1342-6.
- AFD20 MICHNIAK, Pavol [40 %] - **BEHÚL, Miroslav [30 %]** - VOJS, Marian [20 %] - REDHAMMER, Robert [10 %]. 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.
- AFD21 MICHNIAK, Pavol [30 %] - VOJS, Marian [20 %] - MARTON, Marián [10 %] - SZABÓ, Ondrej [10 %] - **BEHÚL, Miroslav [10 %]** - VESELÝ, Marián [5 %] - REDHAMMER, Robert [5 %] - GRIESELER, Rolf [5 %] - SCHAAF, Peter [5 %]. 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.
- AFD22 MICHNIAK, Pavol [40 %] - **BEHÚL, Miroslav [20 %]** - MARTON, Marián [15 %] - VOJS, Marian [15 %] - VESELÝ, Marián [5 %] - REDHAMMER, Robert [5 %]. 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.
- AFD23 MICHNIAK, Pavol [30 %] - MARTON, Marián [15 %] - VOJS, Marian [15 %] - **BEHÚL, Miroslav [10 %]** - VESELÝ, Marián [5 %] - REDHAMMER, Robert [5 %] - VINCZE, Andrej [5 %] - KROMKA, Alexander [5 %] - IŽÁK, Tibor [5 %] - VACIK, J. [5 %]. Analysis of boron 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.

- AFD24 MICHNIAK, Pavol [40 %] - **BEHÚL, Miroslav [20 %]** - VOJS, Marian [15 %] - MARTON, Marián [15 %] - VESELÝ, Marián [5 %] - REDHAMMER, Robert [5 %]. Použitie bórom dopovaných diamantových vrstiev v eletrochémií. In *18. škola vákuovej techniky : Nanosvet s vákuom. Štrbské Pleso, Slovakia. 8. - 11. október 2015*. 1. vyd. Bratislava : Slovenská vákuová spoločnosť, 2015, S. 61-65. ISBN 978-80-971179-6-2.
- AFD25 MICHNIAK, Pavol [40 %] - MARTON, Marián [20 %] - **BEHÚL, Miroslav [10 %]** - VOJS, Marian [10 %] - VANKO, Gabriel [10 %] - VESELÝ, Marián [5 %] - REDHAMMER, Robert [5 %]. Uhlíkové nanosteny ako nukleačná vrstva pre rast diamantových vrstiev. In *19. Škola vákuovej techniky : Vákuum a nové materiály. Štrbské Pleso, Slovensko. 9.-12. november 2016*. Bratislava : Slovenská vákuová spoločnosť, 2016, S. 100-102. ISBN 978-80-971179-7-9.
- AFD26 MIKOLÁŠEK, Miroslav [65 %] - **BEHÚL, Miroslav [15 %]** - HURAN, M. [5 %] - ŘEHÁČEK, Vlastimil [10 %] - RACKO, Juraj [5 %]. Photoelectrochemical and photovoltaic energy generation by utilization of amorphous silicon carbide. In *ADEPT 2016 : 4th International conference on advances in electronic and photonic technologies. Tatranská Lomnica, Slovakia. June 20-23, 2016*. 1. vyd. Žilina : University of Žilina, 2016, S. 47-50. ISBN 978-80-554-1226-9.
- AFD27 RADIČOVÁ, Monika [30 %] - LEŠTINSKÁ, Lenka [20 %] - **BEHÚL, Miroslav [10 %]** - VOJS, Marian [10 %] - BODOR, Róbert [10 %] - VOJS STAŇOVÁ, Andrea [20 %]. Možnosti square-wave voltampérometrie a hmotnostnej spektrometrie pri identifikácii a stanovení biogénnych aminov v kyslej kapuste. In *Analytical methods and human health [elektronický zdroj] : 20th International conference. Patince, Slovakia. June 15-18, 2015*. Bratislava : Comenius University, 2015, CD-ROM, S. 86-91. ISBN 978-80-971179-5-5.
- AFD28 VANČO, Ľubomír [20 %] - VOJS, Marian [20 %] - KADLEČÍKOVÁ, Magdaléna [20 %] - MICHNIAK, Pavol [20 %] - **BEHÚL, Miroslav [20 %]**. 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.
- AFD29 VOJS, Marian [15 %] - **BEHÚL, Miroslav [15 %]** - MICHNIAK, Pavol [15 %] - ŘEHÁČEK, Vlastimil [15 %] - TVAROŽEK, Vladimír [10 %] - VESELÝ, Marián [10 %] - ROSSBERG, M. [10 %] - SCHAAF, Peter [10 %]. 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.
- AFD30 VOJS, Marian [15 %] - **BEHÚL, Miroslav [15 %]** - MICHNIAK, Pavol [15 %] - ŘEHÁČEK, Vlastimil [15 %] - MARTON, Marián [15 %] - VESELÝ, Marián [15 %] - KROMKA, Alexander [10 %]. 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.
- AFD31 VOJS, Marian [30 %] - **BEHÚL, Miroslav [20 %]** - MARTON, Marián [10 %] - MICHNIAK, Pavol [10 %] - ŘEHÁČEK, Vlastimil [10 %] - KROMKA, Alexander [5 %] - STAŇOVÁ, Andrea [5 %] - BANDŽUCHOVÁ, Lenka [5 %] - ŠVORC, Ľubomír [5 %]. 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.
- AFD32 VOJS, Marian [15 %] - MACKULAK, Tomáš [15 %] - HANUSOVÁ, Anna [15 %] - **BEHÚL, Miroslav [15 %]** - MARTON, Marián [10 %] - MICHNIAK, Pavol [10 %] - PERUTKA, Michal [10 %] - REDHAMMER, Robert [10 %]. Bórom dopovaný diamant - materiál pre efektívnu degradáciu mikropolutantov v odpadových vodách. In *18. škola vákuovej techniky : Nanosvet s vákuom. Štrbské Pleso, Slovakia. 8. - 11. október 2015*. 1. vyd. Bratislava : Slovenská vákuová spoločnosť, 2015, S. 53-56. ISBN 978-80-971179-6-2.

- AFD33 VOJS, Marian [45 %] - SURANYOVÁ, B. [10 %] - PEČO, Ján [10 %] - **BEHÚL, Miroslav [10 %]** - MARTON, Marián [10 %] - MICHNIAK, Pavol [10 %] - REDHAMMER, Robert [5 %]. Degradation of synthetic organic dyes in water by boron doped diamond electrodes. In *ADEPT 2016 : 4th International conference on advances in electronic and photonic technologies. Tatranská Lomnica, Slovakia. June 20-23, 2016*. 1. vyd. Žilina : University of Žilina, 2016, S. 31-34. ISBN 978-80-554-1226-9.
- AFD34 VOJS, Marian [45 %] - JANČO, Marek [5 %] - **BEHÚL, Miroslav [10 %]** - MARTON, Marián [10 %] - ŘEHÁČEK, Vlastimil [10 %] - MICHNIAK, Pavol [10 %] - REDHAMMER, Robert [5 %] - DRŽÍK, Milan [5 %]. Diamantové vrstvy ako MEMS senzory. In *19. Škola vákuovej techniky : Vákuum a nové materiály. Štrbské Pleso, Slovensko. 9.-12. november 2016*. Bratislava : Slovenská vákuová spoločnosť, 2016, S. 54-57. ISBN 978-80-971179-7-9.
- AFD35 VOJS STAŇOVÁ, Andrea [50 %] - RADIČOVÁ, Monika [20 %] - **BEHÚL, Miroslav [5 %]** - MARTON, Marián [5 %] - GRABIC, Roman [5 %] - MACKULAK, Tomáš [5 %] - VOJS, Marian [10 %]. Vysokorozlišovacia hmotnostná spektrometria pri identifikácii produktov elektrochemickej degradácie liečiv. In *19. Škola vákuovej techniky : Vákuum a nové materiály. Štrbské Pleso, Slovensko. 9.-12. november 2016*. Bratislava : Slovenská vákuová spoločnosť, 2016, S. 111-114. ISBN 978-80-971179-7-9.
- AFD36 MIKOLÁŠEK, Miroslav - ONDREJKA, Peter – CHYMO, Filip - NOVÁK, Patrik - BENKO, Peter - **BEHÚL, Miroslav** - HARMATHA, Ladislav - ŘEHÁČEK, Vlastimil. Electrodeposition of Cu₂O structures for solar energy conversion applications. In *ADEPT 2017 : 5th International conference on advances in electronic and photonic technologies. Podbanské, Slovakia. June 19-22, 2017*. 1. vyd. Žilina : University of Žilina, 2017, S. 146-149. ISBN 978-80-554-1342-6.

AFG Abstrakty príspevkov zo zahraničných konferencií

- AFG01 **BEHÚL, Miroslav [30 %]** - VOJS, Marian [15 %] - MICHNIAK, Pavol [10 %] - MARTON, Marián [10 %] - ŘEHÁČEK, Vlastimil [10 %] - WANG, Dong [5 %] - HERZ, Andreas [10 %] - SCHAAF, Peter [5 %] - REDHAMMER, Robert [5 %]. Influence of the nucleation process on the properties of boron doped diamond films deposited on structured silicon. In *Proceedings of Abstracts, 7th International Conference NANOCON 2015, October 14 – 16 2015, Brno*. 1. vyd. Ostrava : Tanger, 2015, [1] s. ISBN 978-80-87294-59-8.
- AFG02 **BEHÚL, Miroslav [30 %]** - VOJS, Marian [15 %] - MARTON, Marián [15 %] - MICHNIAK, Pavol [15 %] - KURNIAWAN, Mario [10 %] - PEIPMANN, Ralf [5 %] - VLAIC, Codruta Aurelia [5 %] - BUND, Andreas [5 %]. Influence of boron concentration in diamond electrodes on electrodeposition of cupric oxide. In *NANOCON 2016 : List of abstracts : 8th International conference on nanomaterials - research & application. Brno, Czech Republic. October 19-21, 2016*. Brno : TANGER, 2016, S. 85. ISBN 978-80-87294-68-0.
- AFG03 MICHNIAK, Pavol [30 %] - VOJS, Marian [30 %] - **BEHÚL, Miroslav [10 %]** - ŘEHÁČEK, Vlastimil [10 %] - VESELÝ, Marián [5 %] - TVAROŽEK, Vladimír [5 %] - IŽÁK, Tibor [5 %] - KROMKA, Alexander [5 %]. 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.] : IUVESTA, 2013, s.2533-2534.
- AFG04 MICHNIAK, Pavol [50 %] - MARTON, Marián [25 %] - **BEHÚL, Miroslav [10 %]** - REDHAMMER, Robert [5 %] - VANKO, Gabriel [10 %]. Analysis of carbon nanowalls 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, [1] s. ISBN 978-80-87294-59-8.
- AFG05 VOJS, Marian [40 %] - MACKULAK, Tomáš [10 %] - HANUSOVÁ, Anna [10 %] - **BEHÚL, Miroslav [10 %]** - PERUTKA, Michal [10 %] - MARTON, Marián [10 %] - GRABIČ, Roman [10 %]. Electrochemical degradation of drugs in waste water by boron doped diamond electrode. In *Proceedings of Abstracts, 7th International Conference NANOCON 2015, October 14 – 16 2015, Brno*. 1. vyd. Ostrava : Tanger, 2015, [1] s. ISBN 978-80-87294-59-8.

AFH Abstrakty príspevkov z domácich konferencií

- AFH01 RADIČOVÁ, Monika [35 %] - MLADONICZKÁ, Kvetoslava [15 %] - BODOR, Róbert [10 %] - **BEHÚL, Miroslav [10 %]** - VOJS, Marian [5 %] - REDHAMMER, Robert [5 %] - VOJS STAŇOVÁ, Andrea [20 %]. Voltampérometrické stanovenie makrolidových antibiotík v odpadových vodách. In *Zborník abstraktov zo XIV. medzinárodnej konferencie "Súčasný stav a perspektívy analytickej chémie v praxi" ACP 2016, Bratislava, 3.-6.5.2016 [elektronický zdroj]*. 1. vyd. Bratislava : Nakladateľstvo STU, 2016, S. 171-172. ISBN 978-80-227-4556-7.
- AFH02 VOJS, Marian [10 %] - MARTON, Marián [10 %] - **BEHÚL, Miroslav [10 %]** - MICHNIAK, Pavol [10 %] - ŠVORC, Ľubomír [10 %] - JANÍKOVÁ, Lenka [10 %] - MACKUEAK, Tomáš [10 %] - BIROŠOVÁ, Lucia [10 %] - VOJS STAŇOVÁ, Andrea [10 %] - REDHAMMER, Robert [10 %]. 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.

BEE Odborné práce v zahraničných zborníkoch (konferenčných aj nekonferenčných)

- BEE01 **BEHÚL, Miroslav [30 %]** - VOJS, Marian [20 %] - MARTON, Marián [20 %] - MICHNIAK, Pavol [20 %] - VOJS STAŇOVÁ, Andrea [10 %]. A study on electrolytic corrosion of boron-doped diamond electrodes. In *Proceedings of the International Conference Modern Electrochemical Methods XXXVII, Jetřichovice, Czech Republic, May 15th - May 19th, 2017*, S. 14-18. ISBN 978-80-905221-5-2.
- BEE02 MARTINKOVÁ, Pavlína - ŠELEŠOVSKÁ, Renáta - CHÝLKOVÁ, Jaromíra - **BEHÚL, Miroslav**. Comparison Study of Voltammetric Determination of Dantrolene using Boron-Doped Diamond Electrodes with Different Content of Boron. In *Proceedings of the International Conference Modern Electrochemical Methods XXXVII, Jetřichovice, Czech Republic, May 15th - May 19th, 2017*, S. 142-146. ISBN 978-80-905221-5-2.
- BEE03 RADIČOVÁ, Monika [30 %] - LEŠTINSKÁ, Lenka [10 %] - **BEHÚL, Miroslav [10 %]** - MARTON, Marián [10 %] - VOJS, Marian [10 %] - BODOR, Róbert [10 %] - VOJS STAŇOVÁ, Andrea [20 %]. Voltammetric determination of biogenic amines in sauerkraut juice. In *CECE 2015 : 12th International interdisciplinary meeting on bioanalysis. Brno, Czech Republic. September 21-23, 2015*. Brno : Institute of Analytical Chemistry of the CAS, 2015, S. 179-182. ISBN 978-80-904959-3-7.

BEF Odborné práce v domácich zborníkoch (konferenčných aj nekonferenčných)

- BEF01 **BEHÚL, Miroslav [40 %]** - VOJS, Marian [25 %] - MICHNIAK, Pavol [25 %] - VESELÝ, Marián [5 %] - REDHAMMER, Robert [5 %]. 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 KRČOVÁ, Katarína [20 %] - LEŠTINSKÁ, Lenka [20 %] - RADIČOVÁ, Monika [20 %] - VOJS STAŇOVÁ, Andrea [20 %] - **BEHÚL, Miroslav [10 %]** - VOJS, Marian [10 %]. Analýza a identifikácia kofeínu vo vybraných vzorkách čajov technikami HPLC-MS a EC-MS. 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. 134-137. ISBN 978-80-971179-4-8.
- BEF03 MICHNIAK, Pavol [40 %] - **BEHÚL, Miroslav [20 %]** - VOJS, Marian [20 %] - MARTON, Marián [10 %] - VESELÝ, Marián [5 %] - REDHAMMER, Robert [5 %]. 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.

BEF04 RADIČOVÁ, Monika [35 %] - LEŠTINSKÁ, Lenka [20 %] - VOJS STAŇOVÁ, Andrea [20 %] - **BEHÚL, Miroslav [15 %]** - VOJS, Marian [10 %]. Analýza erytromycínu off-line kombináciou square wave voltampérometrie a hmotnostnej spektrometrie. 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. 138-141. ISBN 978-80-971179-4-8.

BEF05 VOJS, Marian [40 %] - **BEHÚL, Miroslav [15 %]** - MARTON, Marián [15 %] - MICHNIAK, Pavol [15 %] - PERUTKA, Michal [5 %] - VESELÝ, Marián [5 %] - REDHAMMER, Robert [5 %]. 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 RADIČOVÁ, Monika [20 %] - MARTON, Marián [5 %] - BODOR, Róbert [5 %] - VOJS, Marian [20 %] - REDHAMMER, Robert [5 %] - **BEHÚL, Miroslav [10 %]** - MLADONICZKÁ, Kvetoslava [5 %] - VOJS STAŇOVÁ, Andrea [30 %]. Using of a high resolution mass spectrometry for the identification of electrochemical degradation products of selected drugs. In *IMSC 2016 : Book of abstracts : 21st International mass spectrometry conference. Toronto, Canada. August 20-26, 2016*. [Toronto] : Canadian Society for Mass Spectrometry, 2016, S. 609.

BFA02 VOJS, Marian [35 %] - MACKULAK, Tomáš [25 %] - VOJS STAŇOVÁ, Andrea [10 %] - MARTON, Marián [10 %] - **BEHÚL, Miroslav [10 %]** - GRABIČ, Roman [10 %]. Electrochemical degradation of legal and illegal drugs in waste water by boron doped diamond electrode. In *IWEPNM 2015 : 29th International winterschool on electronic properties of novel materials. Kirchberg, Austria. 7-14 March, 2015*. Berlin : Technische Universität Berlin, 2015, S. 163-164.

BFA03 VOJS STAŇOVÁ, Andrea [35 %] - RADIČOVÁ, Monika [25 %] - LEŠTINSKÁ, Lenka [10 %] - **BEHÚL, Miroslav [10 %]** - MICHNIAK, Pavol [10 %] - VOJS, Marian [10 %]. 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 [30 %] - **BEHÚL, Miroslav [20 %]** - MICHNIAK, Pavol [20 %] - ŘEHÁČEK, Vlastimil [10 %] - REDHAMMER, Robert [10 %] - IŽÁK, Tibor [5 %] - KROMKA, Alexander [5 %]. 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

ACB	Vysokoškolské učebnice vydané v domácich vydavateľstvách	1
ADC	Vedecké práce v zahraničných karentovaných časopisoch	3
AFC	Publikované príspevky na zahraničných vedeckých konferenciách	8
AFD	Publikované príspevky na domácich vedeckých konferenciách	36
AFG	Abstrakty príspevkov zo zahraničných konferencií	5
AFH	Abstrakty príspevkov z domácich konferencií	2
BEE	Odborné práce v zahraničných zborníkoch (konferenčných aj nekonferenčných)	3
BEF	Odborné práce v domácich zborníkoch (konferenčných aj nekonferenčných)	5
BFA	Abstrakty odborných prác zo zahraničných podujatí (konferencie...)	3
GII	Rôzne publikácie a dokumenty, ktoré nemožno zaradiť do žiadnej z predchádzajúcich kategórií	1
Súčet		67