

Studium vlivu aditiv na morfologii kovových vrstev připravených elektrochemickou/elektroforetickou depozicí

Pavel Mynarčík

Bakalářská práce



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav fyziky a mater. inženýrství

akademický rok: 2015/2016

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Pavel Mynářčík**
Osobní číslo: **T15670**
Studijní program: **B2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Materiálové inženýrství**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Studium vlivu aditiv na morfologii kovových vrstev připravených elektrochemickou/elektroforetickou depozicí**

Zásady pro vypracování:

1. Studium uvedené odborné literatury.
2. Vypracování literární rešerše.
3. Experimentální měření.
4. Vyhodnocení experimentálně získaných dat.
5. Vypracování bakalářské práce.
6. Příprava multimediální prezentace k bakalářské práci.



Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

1. Samec Z.: Elektrochemie, skripta PřF UK, Praha, 1999.
2. Dvořák J., Koryta J., Kavan L.: Principles of Electrochemistry. John Wiley, 1993.
3. Zýka J. a kol.: Analytická příručka, SNTL, Praha, 1988.
4. Štulík K., Barek J.: Elektrochemické analytické metody. Skriptum, SPN Praha, 1985.
5. Dvořák J., Koryta J., Boháčková V.: Elektrochemie. Academia, Praha, 1975.
6. Wang J.: Analytical Electrochemistry. Wiley-VCH, New York 2000.
7. Barek J., Opekar F., Štulík K.: Elektroanalytická chemie. Karolinum, Praha 2004.
8. Relevantní primární literatura na Web of Science.

Vedoucí bakalářské práce:

Mgr. Vladimír Halouzka, Ph.D.

Ústav fyziky a mater. inženýrství

Datum zadání bakalářské práce:

15. ledna 2016

Termín odevzdání bakalářské práce:

20. května 2016

Ve Zlíně dne 22. února 2016



doc. Ing. František Buňka, Ph.D.
děkan



doc. Mgr. Aleš Mráček, Ph.D.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno: MYNARCÍK PAVEL

Obor: MATERIÁLOVÉ INŽENÝRSTVÍ

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60³⁾ odst. 2 a 3 mohu užit své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 19.5.2016

Mynarcík Pavel

¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací.

(1) Vysoká škola nevydělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

²⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

³⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložil, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlídí k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Předkládaná bakalářská práce podává informace o principu fungování elektrochemické a elektroforetické depozice kovových vrstev a o elektrodových materiálech využívaných při těchto metodách. Dále přibližuje aplikaci deponovaných kovových vrstev v povrchem zesílené Ramanově spektroskopii. Experimentálně byl zjišťován vliv aditiv na morfologii stříbrné vrstvy deponované na křemíkový substrát. Jako aditiva byly použity acetonitril, etylenglykol, metanol a isopropylalkohol, vždy v různém poměru s vysoce čistou vodou. Výsledky experimentu byly zdokumentovány na skenovacím elektronovém mikroskopu.

Klíčová slova: elektrodepozice, SERS, morfologie, vliv aditiv, EEPD, stříbro, SEM

ABSTRACT

This bachelor thesis provides information about principles of electrochemical/electrophoretic deposition of metal layers and about electrode materials used in these deposition methods. The thesis also discusses the application of deposited layers in the surface-enhanced Raman spectroscopy. By several experiments was investigated the influence of additives on a morphology of silver layer deposited on a silicon substrate. Used additives were acetonitrile, ethylene glycol, methanol and isopropanol, always in different mixture ratio with high purity water. The results of the experiments were documented on scanning electron microscope.

Keywords: electrodeposition, SERS, morphology, influence of additives, EEPD, silver, SEM

Děkuji Univerzitě Tomáše Bati ve Zlíně za možnost zde studovat a za skvělý přístup během studia. Dále chci poděkovat vedoucímu mé bakalářské práce, Mgr. Vladimíru Halouzkovi, PhD., za perfektní vedení, rady a podnětné připomínky, Centru polymerních systémů Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně za umožnění přístupu k elektronovému mikroskopu a v neposlední řadě děkuji mé drahé ženě za podporu a trpělivost při psaní bakalářské práce.

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

OBSAH

| | |
|---|-----------|
| ÚVOD | 8 |
| I TEORETICKÁ ČÁST | 9 |
| 1 DEPOZICE KOVŮ | 10 |
| 1.1 ELEKTROCHEMICKÁ DEPOZICE | 11 |
| 1.2 ELEKTROFORETICKÁ DEPOZICE | 13 |
| 1.3 APLIKACE DEPONOVANÝCH VRSTEV PRO SERS | 14 |
| 2 ELEKTRODOVÉ MATERIÁLY | 16 |
| 2.1 UHLÍK | 16 |
| 2.1.1 Diamant | 17 |
| 2.1.2 Grafit | 18 |
| 2.1.3 Skelný uhlík | 19 |
| 2.2 KŘEMÍK | 20 |
| 2.2.1 Amorfnní křemík..... | 22 |
| 2.2.2 Krystalický křemík..... | 23 |
| II PRAKTICKÁ ČÁST | 25 |
| 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST | 26 |
| 3.1 PODMÍNKY PŘI DEPOZICI KOVU | 26 |
| 3.2 CHARAKTERISTIKA ADITIV | 27 |
| 3.2.1 Metanol | 27 |
| 3.2.2 Acetonitril | 28 |
| 3.2.3 Etylenglykol | 29 |
| 3.2.4 Aceton | 29 |
| 3.2.5 Isopropylalkohol | 30 |
| 3.3 ZPŮSOB VYHODNOCOVÁNÍ VZORKŮ | 31 |
| 4 VÝSLEDKY | 32 |
| 4.1 METANOL..... | 32 |
| 4.2 ACETONITRIL | 33 |
| 4.3 ETYLENGLYKOL | 35 |
| 4.4 ACETON | 37 |
| 4.5 ISOPROPYLALKOHOL | 38 |
| ZÁVĚR | 40 |
| SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY | 41 |
| SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK | 45 |
| SEZNAM OBRÁZKŮ | 46 |
| SEZNAM TABULEK | 48 |

ÚVOD

Pokovování předmětů s využitím elektrického proudu je proces známý lidstvu již dvě století, a to od doby, kdy byla objevena elektrochemická depozice mědi na ocelové dílce. Od těchto počátků došlo k velkému rozvoji elektrochemie a pokovování se stalo nedílnou součástí procesu výroby kovových dílů. V současné době lze však znalostí z elektrochemie využít i k jiným účelům, než je nanesení ochranné vrstvy k zabránění vzniku koroze. Pomocí elektredepozice jsou například pokovovány tištěné spoje v elektronice, nanesením vrstvy drahého kovu na levný substrát se vyrábí cenově dostupnější šperky (typicky pozlacením mosazného podkladu ve finálním tvaru) nebo „nanesením krátkých drátů Ni, Co, Fe (případně jejich vzájemných kombinací) lze dosáhnout zajímavých magnetických vlastností. Takovéto nanodráty nanesené nejčastěji na polovodivém substrátu (např. křemíkovém) lze využít pro výrobu paměťových úložišť, RAM zařízení nebo pro výrobu zařízení pro přenos a zpracování signálu. Hlavní výhodou těchto zařízení jsou jejich malé rozměry a obvykle nízká energetická náročnost.“ [1].

Při elektrochemické depozici vstupuje do procesu mnoho proměnných parametrů, jako je složení elektrolytu, materiál elektrod, velikost a průběh napětí, doba působení elektrického proudu či teplota elektrolytu, čehož lze cíleně využít. Pomocí různých druhů aditiv, přidaných do elektrolytu, lze dosáhnout rozdílné morfologie deponované kovové vrstvy. Záleží přitom nejen na druhu aditiva, ale velký vliv má poměr, v jakém je smícháno s vodou. Při vhodně zvolených podmínkách velikosti a době průchodu stejnosměrného napětí lze s některými aditivami dosáhnout velice jemné a rovnoměrné vrstvy kovu na povrchu substrátu, dokonce lze do značné míry ovlivnit i tvar deponovaných částic. Takové vrstvy lze s výhodou použít pro povrchem zesílenou Ramanovu spektroskopii (SERS).

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 DEPOZICE KOVŮ

Existuje hned několik metod povrchové úpravy předmětů nanesením kovové vrstvy, od poměďování ocelových plátů válcováním až po žárové zinkování. Tato bakalářská práce se ovšem zabývá jinou technologií, kterou je depozice kovů pomocí elektrolýzy. Elektrolýtická depozice kovů je založena na chemické reakci na rozhraní elektrod a elektrolytu, stimulované průchodem elektrického proudu. Jde o proces podobný tomu, který probíhá v galvanickém článku, avšak v opačném smyslu, generováním napětí se docílí požadovaných chemických změn. Z výše uvedených informací vyplývá principiální omezení použitelnosti elektrolýtické depozice pouze pro vodivé materiály. Podle způsobu přenosu částic z elektrolytu na elektrodu rozlišujeme metody depozice – elektrochemická a elektroforetická.

V elektrotechnice se používá mnoho druhů elektrod, lišících se nejen materiálem, ale hlavně svou funkcí. „Podle toho, zda kov elektrody se přímo zúčastňuje elektrochemické reakce, nebo slouží jen jako vodič zprostředkující výměnu elektronů při oxidačně-redukčním ději a podle druhu fází, jež se stýkají, rozlišujeme různé typy elektrod.“ [2]. Základní rozdělení je následující: Elektrody typu kov-roztok vlastních iontů kovu, nekov-roztok vlastních iontů nekovu, iontově selektivní elektrody a elektrody oxidačně redukční. Pro tuto bakalářskou práci byly použity elektrody oxidačně redukční, které jsou pro depozici kovů nejvhodnější.

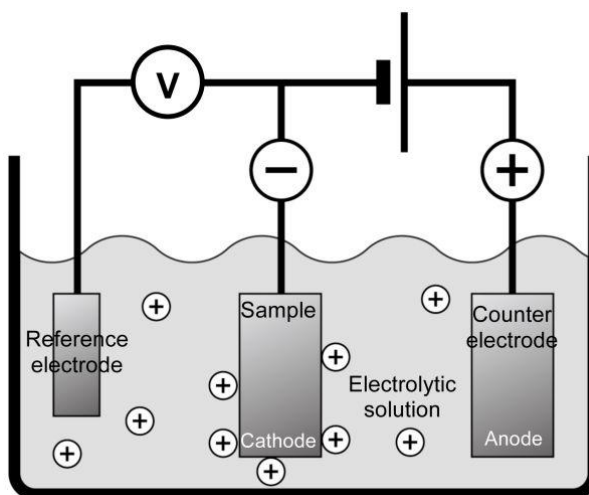
Na průběh depozice kovů má přirozeně vliv elektrolyt. Ten musí být, stejně jako elektrody, schopný vést elektrický proud, což znamená přítomnost dostatečného množství volných iontů v něm. Jsou to právě ionty, které v elektrolytu umožňují vedení elektrického proudu, tedy nikoliv volné elektrony jako v případě kovů. Proto se elektrolyt řadí mezi vodiče II. řádu (přenos náboje pomocí iontů). Vlastnosti elektrolytu jsou charakterizovány disociační konstantou, která vyjadřuje sílu elektrolytu. S rostoucí disociační konstantou roste i síla elektrolytu. K výpočtu disociační konstanty slouží vztah (1):

$$K = \frac{a_A \cdot a_B}{a_{AB}} \quad (1)$$

kde a_A , a_B vyjadřují aktivitu iontů složky A, B v elektrolytu, a_{AB} je rovnovážná aktivita látky disociované v elektrolytu. Za silné elektrolyty se považují ty roztoky, v kterých jsou molekuly výchozí látky plně disociovány v rozpouštědle.

1.1 Elektrochemická depozice

Principem elektrochemické depozice je přenos atomů mezi elektrodami pomocí elektrického proudu v prostředí elektrolytu. Na začátek je vhodné uvést na pravou míru význam pojmů anoda a katoda. Mohlo by být matoucí striktně definovat jednu elektrodu jako katodu na základě jejího aktuálního náboje, protože v závislosti na tom, kterým směrem proud prochází, se mění i náboj na dané elektrodě. Proto bylo zavedeno označení katoda pro tu elektrodu, na které probíhá redukční reakce, a anoda pro elektrodu, na které probíhá oxidační reakce. Celý proces se skládá ze tří stádií a je schematicky znázorněn na obrázku (Obr. 1, zde v uspořádání s referenční elektrodou, která slouží pro kontrolu procesu).



Obr. 1 Schéma elektrochemické depozice [3]

V první fázi dochází ke změně oxidačního čísla atomů na jedné elektrodě, pokud je elektrodou anoda, dochází k jejich oxidaci (atom zvyšuje své oxidační číslo odevzdáním elektronů). V momentě změny oxidačního čísla nastává další fáze elektrochemické depozice, kterou je přechod atomů do elektrolytu formou kladně či záporně nabitých iontů (náboj iontů opět závisí na redukci/oxidaci). Interakce s elektrolytem je možná díky tomu, že elektrolyt obsahuje volné ionty, které mohou zprostředkovávat výměnu nábojů při reakcích mezi elektrodami. Atom deponovaného kovu je k druhé elektrodě přitahován vlivem rozdílných elektrických potenciálů na elektrodách, vzniklých procházejícím proudem. V poslední fázi elektrochemické depozice se atomy ve formě iontů dostávají elektrolytem až k druhé elektrodě s opačným nábojem, než mají ionty, kde disociují z elektrolytu a oxidací či redukcí mění svůj náboj, resp. oxidační číslo, a tvoří na elektrodě požadovaný povlak.

Množství látky vyloučené na elektrodě je dáno Faradayovými zákony elektrolýzy. Podle prvního Faradayova zákona elektrolýzy je hmotnost vyloučené látky přímo úměrné velikosti a době působení procházejícího elektrického proudu a elektrochemickému ekvivalentu látky (2):

$$m = A \cdot I \cdot t, \quad (2)$$

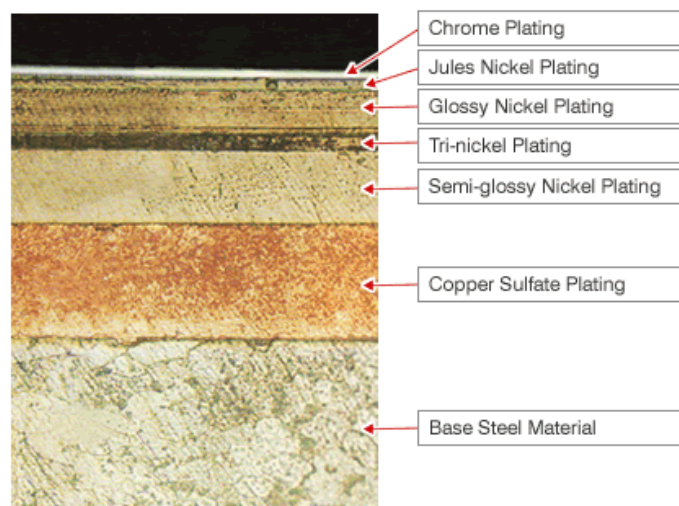
kde A je elektrochemický ekvivalent látky [$\text{kg} \cdot \text{C}^{-1}$], I je velikost elektrického proudu [A] a t je doba působení elektrického proudu [s].

Elektrochemický ekvivalent látky lze spočítat pomocí druhého Faradayova zákona elektrolýzy (3):

$$A = \frac{M}{F \cdot z}, \quad (3)$$

kde M je molární hmotnost látky [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$], F je Faradayova konstanta ($F = 9,6485 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$), z je počet elektronů náležících jednomu iontu.

Vrstvy vzniklé elektrochemickou depozicí jsou využívány jak v průmyslu, tak pro vědecké účely. Příkladem průmyslové aplikace je antikorozní ochrana povrchu kovových výrobků, kdy nanesená vrstva je chemicky odolnější, než pokovovaný výrobek. Toto řešení dovoluje zhotovit například výrobek z oceli s nižší korozní odolností, jejíž cena je výrazně nižší, než cena korozivzdorné oceli, protože potřebnou ochranu povrchu zajistí nanesení vrstvy chromu (chrom, díky své schopnosti se rychle pasivovat, má vysokou chemickou odolnost). Využívá se také kombinace různých kovů, které se nanáší ve vrstvách a tím vzniká vícevrstevný povlak (Obr. 2).



Obr. 2 Ochranný povlak tvořený více vrstvami [4]

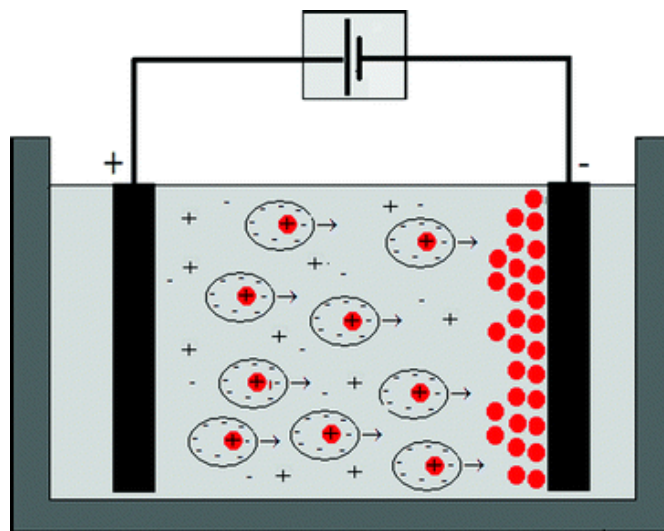
1.2 Elektroforetická depozice

Elektroforetická depozice je depozice koloidních částic (nanočástic), rozptýlených v elektrolytu, na jednu z elektrod. Na rozdíl od elektrochemické depozice zde nedochází k odštěpování atomů ve formě iontů, ale jsou odštěpovány celé nanočástice s vhodným potenciálem. Pohyb koloidních částic v elektrolytu je možný díky ději, zvaném elektroforéza, který je popsán jako „Pohyb částic s elektrickou dvojrůstvou vlivem elektrického pole. Rozdělením elektrické dvojrůstvy obklopující částici získává částice s přilínající vrstvou náboj a v elektrickém poli se pohybuje k příslušné elektrodě; zbytek difuzní vrstvy se pohybuje k elektrodě opačného znaménka.“ [5]. Rychlost pohybu částice při elektroforéze se řídí vztahem (4):

$$v = C \cdot E \cdot \zeta \cdot \frac{\epsilon_r \cdot \epsilon_0}{\eta} \quad (4)$$

kde C je konstanta vyjadřující tvar částice a tloušťku elektrické dvojrůstvy, E je intenzita elektrického pole [$\text{V} \cdot \text{m}^{-1}$], ζ je elektrokinetický potenciál [V], ϵ_r je relativní permitivita prostředí [$\text{F} \cdot \text{m}^{-1}$], ϵ_0 je permitivita vakua [$\text{F} \cdot \text{m}^{-1}$] a η je viskozita prostředí [$\text{Pa} \cdot \text{s}$].

Proces elektroforetické depozice je na obrázku (Obr. 3).



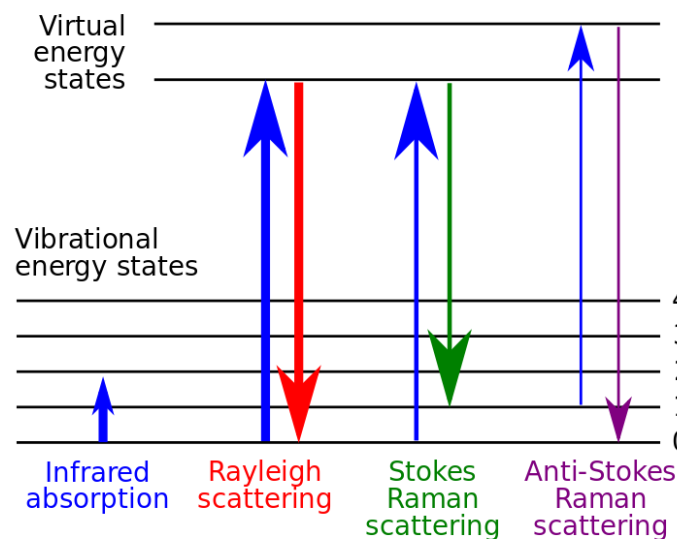
Obr. 3 Proces elektroforetické depozice [6]

Pomocí elektroforetické depozice lze nanášet všechny vodivé částice, tedy nejen kovy, ale například i pigmenty, polymery, keramické částice a další.

1.3 Aplikace deponovaných vrstev pro SERS

SERS, neboli surface-enhanced Raman spectroscopy (povrchem zesílená Ramanova spektroskopie), je modifikace Ramanovy spektroskopie, díky které lze dosáhnout mnohem většího Ramanova rozptylu, toto zesílení se pohybuje v řádu až 10^6 . Ramanova spektroskopie je založena na neelastickém rozptylu záření (Ramanův rozptyl). Při dopadu laserového paprsku na vzorek dochází k několika možným způsobům interakce paprsku se vzorkem (vizualizace interakcí viz Obr. 4):

1. Převážná část paprsku vzorkem projde
2. Menší podíl záření je vzorkem absorbován
3. Přibližně 10^{-4} fotonů je rozptýleno elasticky (dochází k tzv. Rayleighovu rozptylu)
4. Velmi malá část (asi 10^{-8}) fotonů podléhá neelastickému Ramanovu rozptylu, kdy dochází k vyzáření Stokesových a anti-Stokesových fotonů



Obr. 4 Ramanova spektroskopie: interakce laserového paprsku se vzorkem [7]

„Podstatou Ramanova rozptylu je zářivý dvoufotonový přechod mezi dvěma stacionárními vibračními stavy molekuly, jejichž energie jsou E_1 a E_2 , vyvolaný interakcí s fotonem dopadajícího záření o frekvenci $\nu_0 > |E_2 - E_1| / h$, kde h je Planckova konstanta, a provázený vyzářením fotonu rozptýleného záření o frekvenci ν_R .“ [8]. Na základě vzniklého posunu mezi frekvencemi záření laseru a vyzářených fotonů lze určit energetické

rozdíly mezi energetickými hladinami, ve kterých se molekula nacházela před a po exci-
taci. Jak známo, ze znalosti rozdílů mezi energetickými hladinami lze určit, o jakou látku
se jedná, a přesně k tomuto účelu je Ramanova spektroskopie využívána. Ramanova
spektroskopie má však svá omezení, především je to nízká hodnota Ramanova rozptylu
malých částic. Tento nedostatek lze eliminovat právě metodou SERS, pomocí níž lze dí-
ky zesílení Ramanova rozptylu detekovat i jednotlivé molekuly sledované látky. Zesílení
Ramanova rozptylu se děje dvěma mechanismy: elektromagnetickým a chemickým. Vli-
vem elektromagnetické interakce fotonů s kovem na povrchu dochází k rezonanční exci-
taci částic, známých jako plasmony, díky čemuž je laserový paprsek výrazně zesílen [9].
„Chemický mechanismus (nebo také molekulární) zvyšuje polarizovatelnost molekuly v
důsledku její silné interakce s kovovým povrchem.“ [10].

Nejčastějšími povrchy pro metodu SERS jsou ještě stále koloidní roztoky vhodných
kovů (s výhodou se používá zlato a stříbro). Mezi přednosti koloidních roztoků patří
především jejich výroba, která je levná a nevyžaduje složité výrobní postupy (např. stří-
brný koloid se vyrábí redukcí dusičnanu stříbrného). Bohužel vlastnosti těchto koloidů
nejsou ideální, jak uvádí zpráva z Oddělení fyziky biomolekul Fyzikálního ústavu Uni-
verzity Karlovy: „Nevýhodou chemických koloidů je nestabilita jejich povrchových
vlastností (typ a koncentrace reziduálních iontů, povrchový potenciál atp.), která vede k
velké nestabilitě systémů a nereprodukovatelnosti získaných výsledků.“ [10]. Kvůli těm-
to nevýhodám se hledají jiné varianty SERS-aktivních povrchů a jednou z možných cest
jsou právě kovové částice deponované na pevném podkladu. Skutečnost, že povrch je
nikoli koloidní, ale pevný, zajišťuje nejen stabilní vlastnosti povrchu, ale navíc se takové
povrchy dají opakovaně připravovat ve stejné kvalitě s definovanými vlastnostmi. Dí-
ky tomu lze získat reprodukovatelné výsledky ze spektrometrických měření. V současné
době se zkoumají kombinace pevných povrchů např. z křemíkových a uhlíkových wafe-
rů, skleněných desek nebo hliníkových plíšků, na které se deponují kovy jako stříbro,
zlato či měď.

2 ELEKTRODOVÉ MATERIÁLY

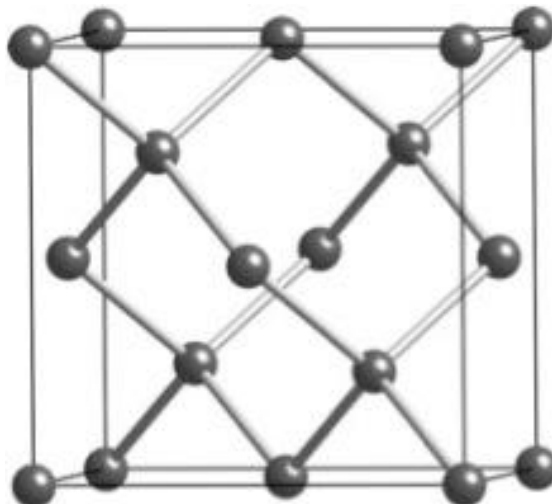
Jako elektrodový materiál se využívá množství prvků a sloučenin, podmínkou pro jejich použití je splnění určitých fyzikálních, chemických a mechanických vlastností. Základní podmínkou pro použití materiálu coby elektrody je, aby vykazoval dostatečně velkou elektrickou vodivost. Bez splnění této podmínky by nemohlo dojít k přenosu náboje. Dalším podstatným požadavkem na elektrodový materiál je jeho chemická odolnost v daném prostředí. Materiál nemusí být zcela inertní, ale pokud bude reagovat s okolím velmi ochotně, bude docházet k rychlému úbytku elektrody, což není při praktickém použití žádoucí. Při použití elektrody v prostředí s vyššími teplotami je dobré zajistit, aby elektroda byla vyrobena z materiálu s dostatečnou tepelnou odolností. Toho se dá dosáhnout volbou materiálu s výrazně vyšším bodem tání, než je teplota prostředí. Při průmyslovém nasazení přichází na řadu také ekonomický aspekt výroby elektrod, proto jsou takové elektrody vyráběny z materiálů, které jsou snadno zpracovatelné a relativně levné.

2.1 UHLÍK

Uhlík je jedním z nejrozšířenějších prvků na Zemi a pro lidstvo je důležitý, mimo jiné, tím, že je základním stavebním prvkem všech organických sloučenin a tím pádem všech živých organismů. Uhlík se řadí mezi nekovové prvky, v periodické soustavě prvků se nachází v IV. A. skupině a druhé periodě, má čtyři valenční elektrony a relativní atomovou hmotnost 12,0107. Vzhledem k polymorfismu uhlíku jsou jeho vlastnosti závislé na konkrétní alotropické modifikaci a budou zmíněny u popisu jednotlivých modifikací. Alotropické modifikace se dělí do dvou základních skupin – přírodní a laboratorně vytvořené. Mezi přírodní modifikace uhlíku patří grafit, diamant, chaoit, lonsdaelit. Kromě přírodních modifikací je známo velké množství laboratorně připravených forem uhlíku, jsou to zejména grafen, skelný uhlík, fulleren, fullerit, grafyn, amorfni uhlík, Q-uhlík, uhlíkové trubice (CNT) nebo uhlíková nanopěna. Z krystalografického hlediska může uhlík jak krystalizovat, tak setrvat v amorfní podobě. Krystalické alotropické modifikace jsou čtyři a mají různou elektronovou konfiguraci (navíc orbitály nejsou standardní, ale hybridní) – diamant (sp^3 hybridizace), grafit (sp^2 hybridizace), karbyn (sp^1 hybridizace) a fullereny (sp^2 hybridizace) [11]. Využití uhlíku je vzhledem k počtu jeho modifikací velmi široké, od tuhy v tužce po nanomateriály.

2.1.1 Diamant

Diamant je nejtvrděší formou přírodního uhlíku. Krystalická mřížka této alotropické modifikace uhlíku se nazývá kubická diamantová, struktura této mřížky je znázorněna na obrázku (Obr. 5).

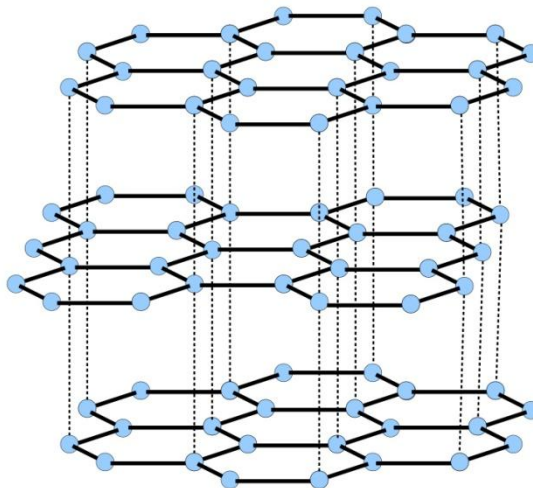


*Obr. 5 Krystalická mřížka
diamantu [12]*

V přírodní formě se používá ve šperkařském průmyslu, kde se dále upravuje broušením do požadovaného tvaru. Diamant lze vyrobit také laboratorní cestou, potom má díky nižší ceně v porovnání s přírodním diamantem velké uplatnění v průmyslových odvětvích. Diamant vyniká svými mechanickými vlastnostmi, jmenujme některé z nich: Youngův modul pružnosti 1220 GPa, pevnost v tahu 1,2 GPa, pevnost v tlaku 110 GPa, tvrdost dosahuje hodnoty 10000 HV (nebo také podle Mohsovy stupnice tvrdosti stupně 10) [13]. Pro tyto vlastnosti se používá např. jako indentor při zkoušce tvrdosti dle Vickerse, abrazivum v diamantových leštících pastách či pracovní plochy řezných, vrtných a brusných nástrojů. Za povšimnutí stojí také jeho tepelná vodivost, která je s hodnotou 20 W/cm·K až čtyřikrát vyšší než tepelná vodivost mědi [14]. Vzhledem k ceně jak přírodního, tak uměle vyrobeného diamantu se však jako tepelný vodič diamant nepoužívá. Speciální aplikací jsou elektrody vyrobené z borem dopovaného diamantu (BDDE), které vykazují vysokou chemickou stabilitu (odolávají pasivaci), mechanickou odolnost a biokompatibilitu. BDDE se používají např. k čištění odpadních vod nebo jako elektrochemické senzory [15].

2.1.2 Grafit

Grafit je přírodní alotropickou modifikací uhlíku. Jeho vlastnosti jsou diametrálně odlišné od diamantu, což je způsobeno jinou krystalickou mřížkou. Grafit krystaluje v těsně uspořádané hexagonální krystalické mřížce, jak je vidět na obrázku (Obr. 6).

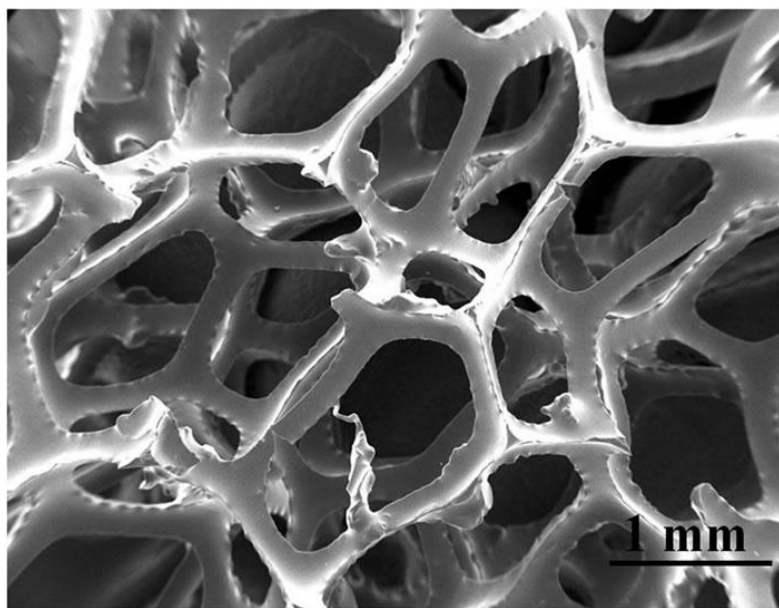


*Obr. 6 Krystalická mřížka
grafitu [16]*

Vzhledem k typu mřížky a k faktu, že jednotlivé atomové vrstvy jsou k sobě vázány pouze slabými van der Waalsovými silami, nepřekvapí fyzikální vlastnosti grafitu. Díky těmto slabým vazbám mezi vrstvami se od sebe vrstvy snadno oddělují nebo se po sobě posouvají. Grafit vyniká zejména svou nízkou tvrdostí 1 – 2 dle Mohsovy stupnice, hustota grafitu se pohybuje v rozmezí od 2,09 g/cm³ do 2,23 g/cm³. [17]. Pevnost grafitu je silně závislá na směru působení napětí, přesto pevnost vykazuje obecně nízké hodnoty, například pevnost v tahu se pohybuje v rozmezí 10 – 30 MPa. Grafit dobře vede elektrický proud díky vysoké hodnotě elektrické vodivosti (řádově 10⁴ S/m) a nízké hodnotě měrného elektrického odporu (řádově 10⁻⁴ Ω·m). Stejně tak jeho tepelné vlastnosti naznačují možnost využití grafitu jako elektrody. Tepelná vodivost grafitu nabývá hodnot 140 – 500 W/m·K a měrná tepelná kapacita je rovna hodnotě 846 J/kg·K [18], teplota tání je potom s hodnotou 3550 °C dokonce vyšší než u diamantu. Grafit má mnoho způsobů využití, jmenujme například tuhy v tužkách, elektrody tavné, elektrolytické i v elektromotorech, je součástí maziv a také se z něj vyrábí moderátorové tyče do jaderných reaktorů.

2.1.3 Skelný uhlík

Patří mezi uměle připravené modifikace uhlíku. Vyrábí se tepelným zpracováním (karbonizací) kopolymerních pryskyřic (např. fenol-formaldehydové pryskyřice) v rozmezí teplot 1000-3000 °C [19]. Jeho sktruktura je neuspořádaná (amorfní) a obsahuje póry (Obr. 7).

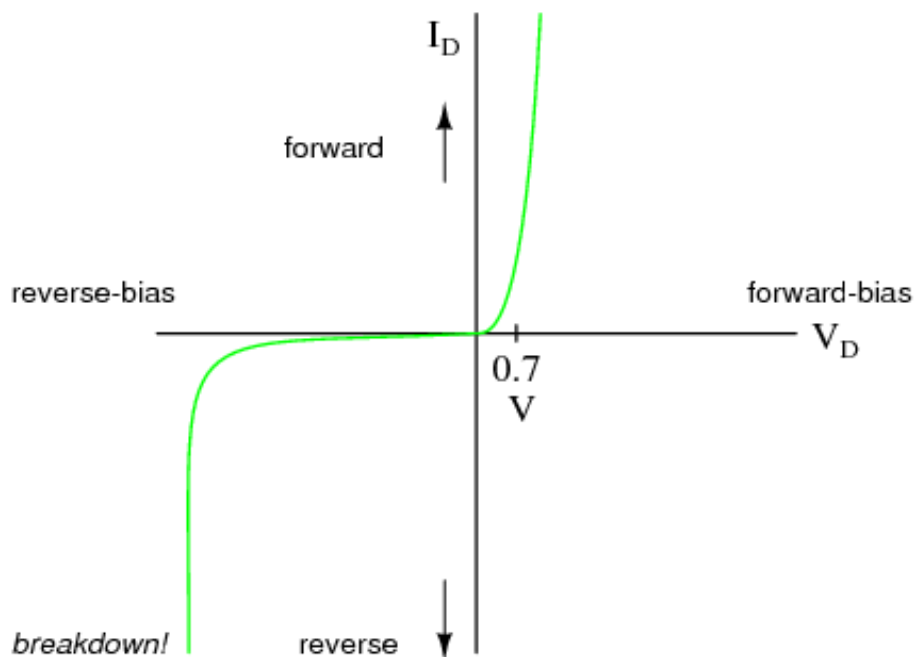


Obr. 7 Struktura skelného uhlíku na TEM [20]

Tato mikroporozita je příčinou několika žádoucích vlastností skelného uhlíku, jmenujme zejména nízkou hustotu (1,3-1,5 g/cm³) [19], v porovnání s diamantem nižší tepelnou a elektrickou vodivost či nízkou propustnost pro plyny a kapaliny [21]. Skelný uhlík je jednou z negrafitovatelných modifikací uhlíku, to znamená, že i za vysokých teplot, přesahujících 3000 °C, nepodléhá transformaci v krystalický grafit [22]. Díky tomu si i při takto vysoké teplotě udržuje stálé vlastnosti. V literatuře lze dohledat následující informace o mechanických vlastnostech skelného uhlíku. Youngův modul pružnosti se pohybuje v rozmezí od 21,3 GPa do 30,7 GPa, mez kluzu nabývá hodnot od 1,8 GPa do 3,9 GPa [23] a pevnost v ohybu 206 MPa [24]. Mechanické vlastnosti se mohou různit v závislosti na tepelném zpracování vzorku, klesají s rostoucí teplotou tepelného zpracování. Důvod, proč se skelný uhlík uplatňuje ve stále větším množství, je jeho vysoká chemická odolnost. Ze všech alotropických forem uhlíku vykazuje skelný uhlík nejvyšší odolnost vůči oxidaci kyslíkem, oxidem uhličitým a vodní párou [22]. Pro svou chemickou odolnost je využíván pro výrobu laboratorního vybavení nebo elektrod pro elektrochemický průmysl.

2.2 KŘEMÍK

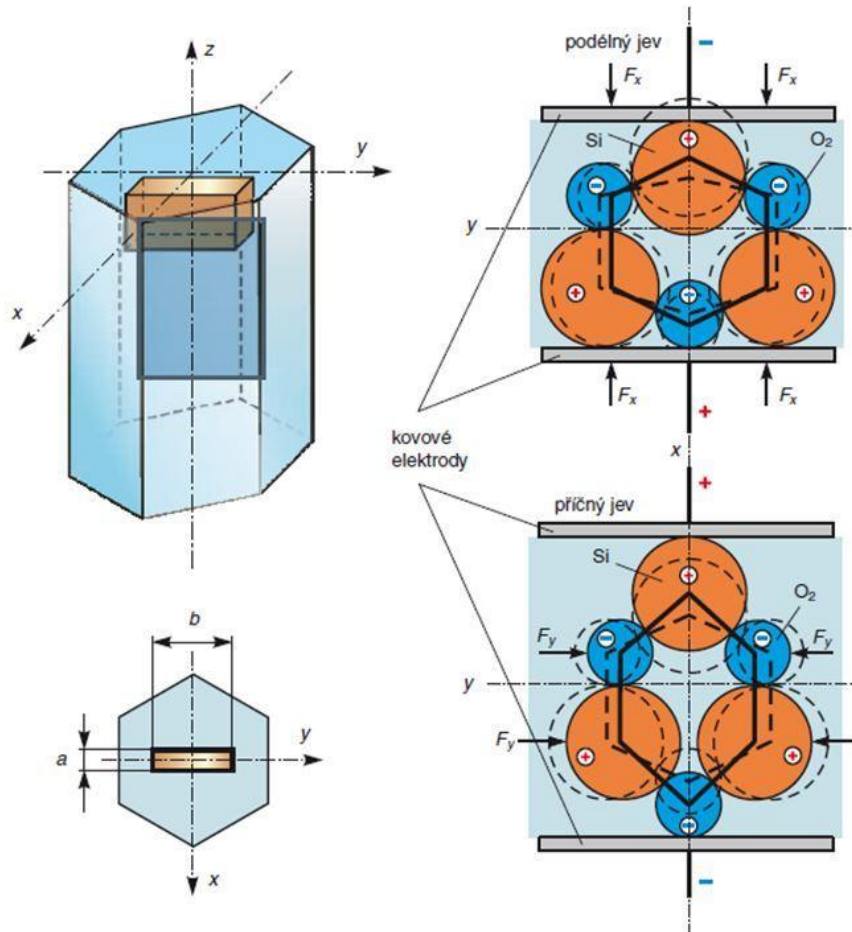
Křemík se řadí mezi nejhojněji zastoupené prvky na Zemi (2. nejzastoupenější prvek v zemské kůře). Nutno ale podotknout, že křemík se volně v přírodě nevyskytuje jako čistý prvek, nýbrž ve formě sloučenin, nejčastěji formou tzv. silikátů čili sloučenin oxidu křemičitého a dalších prvků. Křemík je diamagnetická látka s hustotou $2,329 \text{ g/cm}^3$. Při pohledu do periodické tabulky prvků lze zjistit následující charakteristiky křemíku: atom křemíku se nachází v IV. A skupině a třetí periodě, skládá se z čtrnácti protonů a nejčastěji z 28 neutronů, atomová hmotnost činí 28,0855 a má poměrně nízkou elektronegativitu 1,8. Díky nízké elektronegativitě vykazuje křemík vysokou afinitu ke kyslíku. Křemík patří do nepočtené skupiny metaloidů neboli polokovů, které kombinují některé vlastnosti kovů (např. kovový lesk, kujnost) a nekovů (např. nízká tepelná vodivost) a navíc mají své specifické vlastnosti, z nichž nejvýznamnější je polovodivost elektrického proudu. Polovodičové chování křemíku lze vidět na volt-ampérové charakteristice křemíkové diody (Obr. 8).



Obr. 8 Volt-ampérová charakteristika křemíkové diody [25]

Další významnou elektrickou vlastností křemíku je piezoelektrický jev. „Je to schopnost krystalu generovat elektrické napětí při jeho deformování, nebo také jev opačný,

kdy je na krystal přiloženo napětí a on se tvarově deformuje.“ [26]. Toto chování lze ovšem pozorovat pouze u krystalického křemíku. Princip piezoelektrického jevu je popsán na obrázku (Obr. 9), jak je vidět, krystal může být ovlivněn jak v příčném, tak v podélném směru.

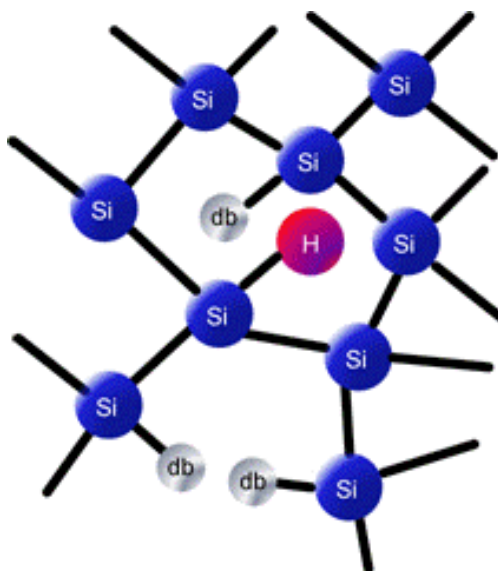


Obr. 9 Piezoelektrický jev krystalu Si [27]

Jak už bylo naznačeno, i křemík, stejně jako uhlík, vykazuje alotropii své struktury. Ovšem v porovnání s uhlíkem má pouze dvě alotropické modifikace – amorfni a krystalickou, přičemž krystalická modifikace může být tvořena jak polykrystaly, tak monokrystalem. V závislosti na vnitřním uspořádání křemíku se různí i některé jeho vlastnosti, které budou přiblíženy v následujících podkapitolách.

2.2.1 Amorfni křemík

Amorfni křemík je méně častá modifikace křemíku se specifickými, avšak pro svou aplikaci klíčovými, vlastnostmi. Periodicitu vnitřního uspořádání amorfního křemíku lze vysledovat pouze na krátké vzdálenosti. „Důvodem neperiodicity jsou nenasyčené vazby křemíku (poruchy). Poruchy jsou rozloženy ve vzorku homogenně. Nenasyčené vazby a-Si jsou nežádoucí, proto se vzorky pasivují vodíkem a získává se tak a-Si:H (hydrogenizovaný amorfni křemík)“ [28]. Struktura amorfního hydrogenizovaného křemíku je na obrázku (Obr. 10), kde jsou patrné jak nenasyčené vazby křemíku (v obrázku označeny jako db), tak navázaný vodík na jednu z těchto vazeb.



Obr. 10 Struktura amorfního hydrogenizovaného Si [29]

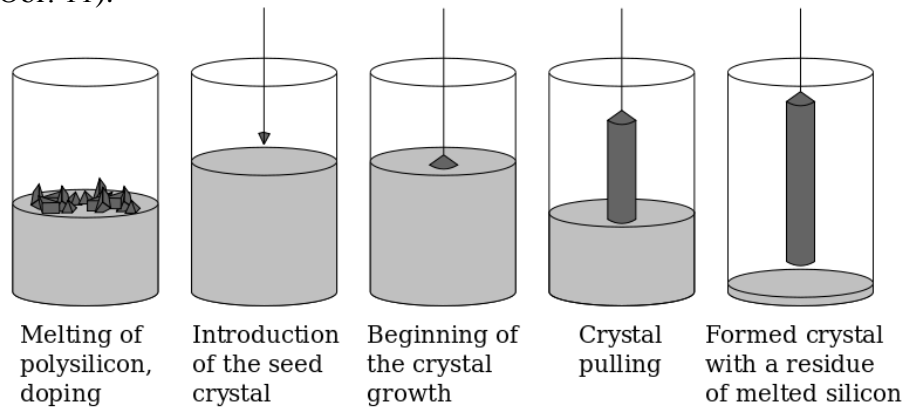
Hydrogenizovaný amorfni křemík vykazuje vyšší absorpční koeficient slunečního záření v porovnání s krystalickým křemíkem, a to až desetinásobné hodnoty [28]. Tento fakt přímo předurčuje amorfni hydrogenizovaný křemík k výrobě fotovoltaických panelů, protože při zachování stejné efektivity lze vyrobit tenčí panely mnohem tenčí. Fotovoltaické panely z hydrogenizovaného amorfního křemíku se dokonce vyrábí ve formě flexibilních folií a mohou být aplikovány na rozmanitý podklad.

2.2.2 Krystalický křemík

Krystalický křemík tvoří kubickou diamantovou mřížku s kovalentními vazbami mezi atomy (viz kapitola 2.1.1, Obr. 5). Stejně jako u diamantu podléhají orbitály krystalického křemíku hybridizaci, konkrétně hybridizaci typu sp^3 . Z mechanických vlastností krystalického křemíku zmiňme Youngův modul pružnosti 130 – 188 GPa [30], který je přibližně desetkrát menší než u diamantu. Teplota tání křemíku je výrazně nižší, než v případě alotropických modifikací uhlíku, činí 1414 °C [31]. Krystalický křemík je chemicky poměrně odolný, reaguje se směsí kyseliny dusičné a fluorodíkové, se zásaditými roztoky (hydroxidy, alkálie) a může oxidovat za působení vzdušného kyslíku. Vzhledem k tomu, že krystalický křemík bývá z velké části využíván v elektrotechnice a elektronice, je zapotřebí vyrobit ho ve vysoké čistotě. Nečistoty, přítomné ve struktuře byt' v minimálním množství, způsobují nežádoucí odlišnosti v chování polovodičových součástek, proto se krystalický křemík produkuje v čistotě alespoň „šestidevítkové“ neboli 99,9999% obsahu Si ve struktuře. Způsobů výroby čistého křemíku je hned několik, jejich základní rozdělení spočívá v tom, jaký křemík chceme vyrobit. Krystalický křemík totiž může existovat ve formě polykrystalické a monokrystalické, přičemž každá forma má své odlišné výrobní postupy.

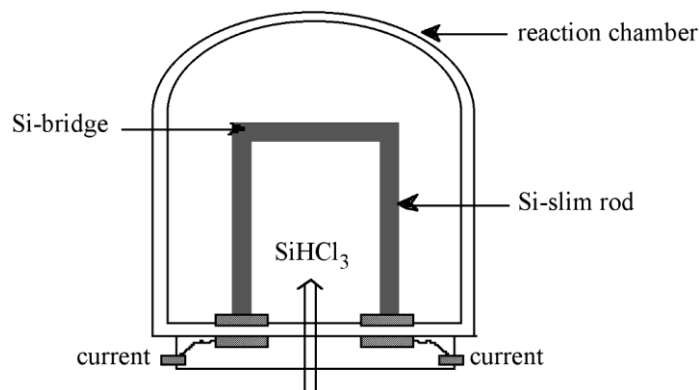
Monokrystalický křemík se nejčastěji vyrábí Czochralského metodou. Metoda spočívá v krystalizaci taveniny na zárodečném krystalu, který má předem definovanou krystalografickou orientaci. Vsázku tvoří polykrystalický křemík, který je vložen do kelímku z křemenného skla, může obsahovat dopující prvky. „Poté, co je křemíková vsádka roztavena a proudění taveniny je stabilní, je monokrystalický zárodek přibližován k tavenině, až dojde k dotyku. V okamžiku, kdy se zárodek dotkne taveniny, dochází k teplotnímu šoku, který je doprovázen vznikem dislokací. Ty se šíří dále do krystalu v průběhu jeho růstu. Po zahřátí zárodka a ustavení fázového rozhraní krystal-tavenina je zárodek tažen směrem vzhůru. Na fázovém rozhraní dochází ke krystalizaci.“ [32]. Proces je ukončen rychlým vytažením monokrystalu z taveniny, kdy se vytvoří zúžený konec obsahující dislokace. Tento konec je následně odřezán a nepoužívá se pro výrobu polovodičových součástek. Monokrystaly válcového tvaru vyrobené Czochralského metodou mohou nabývat rozměrů až dva metry délky a 300 mm v průměru. Válce se nakonec řezou na tenké desky, které jsou vyleštěny. Vyleštěné desky, tzv. wafery, se již mohou použít pro výrobu polovodičových součástek.

Proces Czochralského metody výroby monokrystalu křemíku je znázorněn na následujícím obrázku (Obr. 11).



Obr. 11 Czochralského metoda [33]

Polykrystalický křemík je produkován převážně pomocí Siemensova procesu. Prvním krokem je vyrobení plynu obsahujícího křemík, tímto plynem může být například trichlorsilan nebo chlorid křemičitý. Tento plyn se následně vhání do reakční komory (viz Obr. 8). V reakční komoře jsou umístěny tyče z vysoce čistého křemíku, které jsou pomocí elektrického proudu zahřívány na teplotu alespoň 1100 °C. Při průchodu plynu přes tyto tyče dochází k chemické reakci na povrchu tyčí, trichlorsilan se redukuje na čistý křemík za vzniku kyseliny chlorovodíkové a chloridu zinečnatého. Čistý křemík z trichlorsilanu se vylučuje ve formě vysoce čistého polykrystalického křemíku na povrch tyčí v reakční komoře. Siemensova metoda je schematicky znázorněna na obrázku (Obr. 12). Polykrystalický křemík se používá na výrobu fotovoltaických panelů a elektronických součástek, avšak v porovnání s monokrystalickým křemíkem jsou výrobky z polykrystalického křemíku cenově dostupnější.



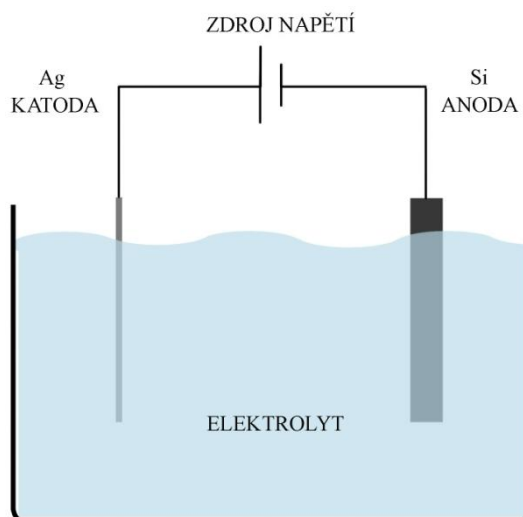
Obr. 12 Siemensova metoda výroby polykrystalického křemíku [34]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Podmínky při depozici kovu

Pro experiment byla vybrána metoda elektrochemické depozice. Aparatura pro depozici byla sestavena z kádinky o objemu 25 ml, anody ze stříbrného drátu průměru 0,3 mm a čistotě 99,99 % (Sigma Aldrich), katody z křemíkové destičky o rozměrech 29 x 10 x 0,4 mm (šířka, výška, tloušťka), čistotě 99,9 % (ON Semiconductors) s leštěným povrchem a stabilizovaného laboratorního zdroje stejnosměrného napětí, přičemž vzdálenost mezi elektrodami byla 10 mm. Povrch křemíkové destičky byl před depozicí zbaven případných nečistot sonifikací v dichlormetanu. Schematický náčrt aparatury je uveden na obrázku (Obr. 13).



Obr. 13 Schéma depoziční soustavy

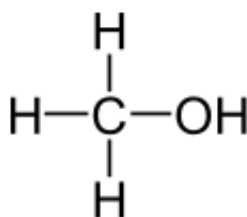
Depozice byla prováděna při různých parametrech, měnila se hodnota napětí, čas průchodu elektrického proudu a složení elektrolytu. Objem elektrolytu byl vždy 25 ml, měnil se poměr daného aditiva a vody. Charakteristika aditiv, včetně parametrů depozice při jejich použití, je uvedena v kapitole 3.2. Použitá voda byla deionizovaná s definovanou hodnotou elektrické vodivosti $18,2 \text{ m}\Omega^{-1}$. Po ukončení depozice byly vzorky vyjmuty z elektrolytu, opláchnuty destilovanou vodou a osušeny proudem vzduchu. Celkem bylo pro vyhodnocení morfologie deponované vrstvy připraveno 60 vzorků.

3.2 Charakteristika aditiv

U všech aditiv byly hodnoty napětí a časů zvoleny tak, aby docházelo k depozici stříbra na křemíkový substrát. Tyto hodnoty byly určeny na základě předcházejících experimentů, při kterých se nesledoval vliv aditiv na morfologii, ale pouze zdali dochází k depozici. Při těchto experimentech se došlo k závěru, že depozice nejlépe probíhá za napětí 5-15 V a při čase průchodu proudu od 1 do 20 minut.

3.2.1 Metanol

Metanol (Sigma Aldrich) je nejjednodušší alkohol, jeho strukturní vzorec je na obrázku (Obr. 14). Za běžných podmínek je metanol bezbarvá těkavá kapalina, hořlavá a toxická (metabolizuje na formaldehyd a kyselinu mravenčí). Metanol má následující vlastnosti: molární hmotnost 32,04 g/mol, hustotu 791 kg/m³, bod varu 64,7 °C a hodnotu dielektrické konstanty 32,7. Parametry depozice při použití metanolu jsou uvedeny v tabulce (Tab. 1).



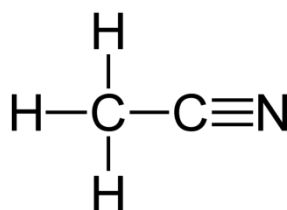
Obr. 14 Strukturní vzorec metanolu [35]

| VZOREK | NAPĚTÍ [V] | ČAS [MIN] | VODA [ML] |
|--------|------------|-----------|-----------|
| MET_01 | 5 | 10 | 20 |
| MET_02 | 15 | 10 | 20 |
| MET_03 | 15 | 5 | 20 |
| MET_04 | 15 | 10 | 5 |
| MET_05 | 10 | 10 | 5 |
| MET_06 | 10 | 15 | 5 |
| MET_07 | 10 | 20 | 5 |
| MET_08 | 15 | 5 | 5 |
| MET_09 | 5 | 5 | 5 |
| MET_10 | 5 | 10 | 5 |
| MET_11 | 5 | 15 | 5 |
| MET_12 | 10 | 5 | 5 |

Tab. 1 Parametry depozice při použití metanolu

3.2.2 Acetonitril

Acetonitril (SigmaAldrich) je nejjednodušší zástupce nitrilů. Jedná se o bezbarvou kapalinu, jejíž molární hmotnost je 41,05 g/mol, hustota 786 kg/m³ a bod varu 81,5 °C. Je hořlavý a toxický (podléhá metabolické přeměně na kyanovodík). Vyznačuje se poměrně vysokou dielektrickou konstantou s hodnotou 38,8. Acetonitril dobře disociuje ionty v elektrolytu. Strukturální vzorec acetonitrilu je na obrázku (Obr. 15). Parametry depozice při použití acetonitrilu jsou v tabulce (Tab. 2).



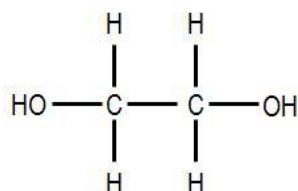
Obr. 14 Strukturální vzorec acetonitrilu [36]

| VZOREK | NAPĚTÍ [V] | ČAS [MIN] | VODA [ML] |
|--------|------------|-----------|-----------|
| ACN_01 | 15 | 5 | 5 |
| ACN_02 | 10 | 5 | 5 |
| ACN_03 | 10 | 10 | 5 |
| ACN_04 | 15 | 10 | 5 |
| ACN_05 | 5 | 1 | 0 |
| ACN_06 | 5 | 5 | 0 |
| ACN_07 | 5 | 10 | 0 |
| ACN_08 | 10 | 1 | 0 |
| ACN_09 | 10 | 5 | 0 |
| ACN_10 | 10 | 10 | 0 |
| ACN_11 | 15 | 10 | 12,5 |
| ACN_12 | 15 | 5 | 12,5 |
| ACN_13 | 10 | 5 | 12,5 |
| ACN_14 | 10 | 10 | 12,5 |
| ACN_15 | 10 | 1 | 12,5 |
| ACN_16 | 5 | 5 | 12,5 |
| ACN_17 | 5 | 1 | 12,5 |
| ACN_18 | 15 | 1 | 12,5 |
| ACN_19 | 15 | 1 | 20 |
| ACN_20 | 15 | 5 | 20 |
| ACN_21 | 10 | 1 | 20 |
| ACN_22 | 10 | 5 | 20 |

Tab. 1 Parametry depozice při použití acetonitrilu

3.2.3 Etylenglykol

Etylenglykol (Sigma Aldrich) je bezbarvá toxická kapalina s výrazně vyšším bodem varu, než mají ostatní použitá aditiva, o hodnotě 197,3 °C. Jeho molární hmotnost je 62,07 g/mol, hustota 1113 kg/m³ a dielektrická konstanta 37. Strukturální vzorec etylenglykolu je na obrázku (Obr. 16). Parametry depozice při použití metanolu jsou uvedeny v tabulce (Tab. 3).



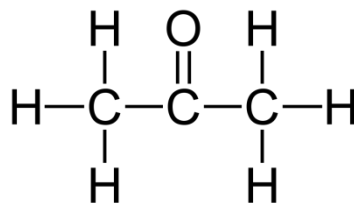
Obr. 16 Strukturální vzorec etylenglykolu [37]

| VZOREK | NAPĚTÍ [V] | ČAS [MIN] | VODA [ML] |
|--------|------------|-----------|-----------|
| EG_01 | 15 | 5 | 24,5 |
| EG_02 | 15 | 5 | 12,5 |
| EG_03 | 15 | 10 | 0 |
| EG_04 | 15 | 20 | 0 |
| EG_05 | 15 | 10 | 5 |
| EG_06 | 15 | 5 | 10 |
| EG_07 | 15 | 5 | 10 |
| EG_08 | 10 | 5 | 10 |
| EG_09 | 10 | 10 | 10 |
| EG_10 | 10 | 5 | 10 |

Tab. 3 Parametry depozice při použití etylenglykolu

3.2.4 Aceton

Aceton (Sigma Aldrich) je hořlavá a toxická bezbarvá kapalina a je poměrně reaktivní s organickými látkami. Vybrané vlastnosti acetonu: molární hmotnost 58,08 g/mol, hustota 791 kg/m³, bod varu 56 °C a dielektrická konstanta 20,7. Strukturální vzorec acetonu je na obrázku (Obr. 17). Parametry depozice při použití acetonu jsou uvedeny v tabulce (Tab. 4).



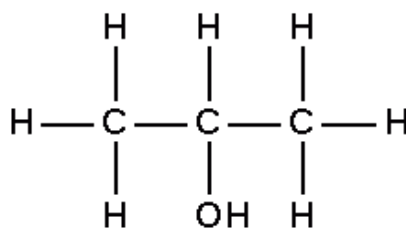
Obr. 17 Strukturální vzorec
acetonu [38]

| VZOREK | NAPĚTÍ [V] | ČAS [MIN] | VODA [ML] |
|--------|------------|-----------|-----------|
| ACE_01 | 15 | 15 | 0 |
| ACE_02 | 15 | 5 | 5 |
| ACE_03 | 10 | 5 | 5 |
| ACE_04 | 10 | 10 | 5 |
| ACE_05 | 15 | 5 | 12,5 |
| ACE_06 | 15 | 5 | 12,5 |

Tab. 4 Parametry depozice při
použití acetonu

3.2.5 Isopropylalkohol

Isopropylalkohol je hořlavá a toxická bezbarvá kapalina, ve srovnání s ostatními používanými aditivami má nejnižší dielektrickou konstantu s hodnotou 17,9. Dále jsou jeho vlastnosti: molární hmotnost 60,10 g/mol, hustota 786 kg/m³ a bod varu 82,6 °C. Strukturální vzorec isopropylalkoholu je uveden na obrázku (Obr. 18). Parametry depozice při použití isopropylalkoholu jsou uvedeny v tabulce (Tab. 5).



Obr. 18 Strukturální vzorec
isopropylalkoholu [39]

| VZOREK | NAPĚTÍ [V] | ČAS [MIN] | VODA [ML] |
|---------|------------|-----------|-----------|
| IPAL_01 | 15 | 5 | 12,5 |
| IPAL_02 | 15 | 5 | 5 |
| IPAL_03 | 15 | 10 | 5 |
| IPAL_04 | 15 | 10 | 20 |
| IPAL_05 | 15 | 15 | 20 |
| IPAL_06 | 15 | 5 | 20 |
| IPAL_07 | 10 | 20 | 20 |
| IPAL_08 | 5 | 20 | 20 |

*Tab. 5 Parametry depozice při
použití isopropylalkoholu*

3.3 Způsob vyhodnocování vzorků

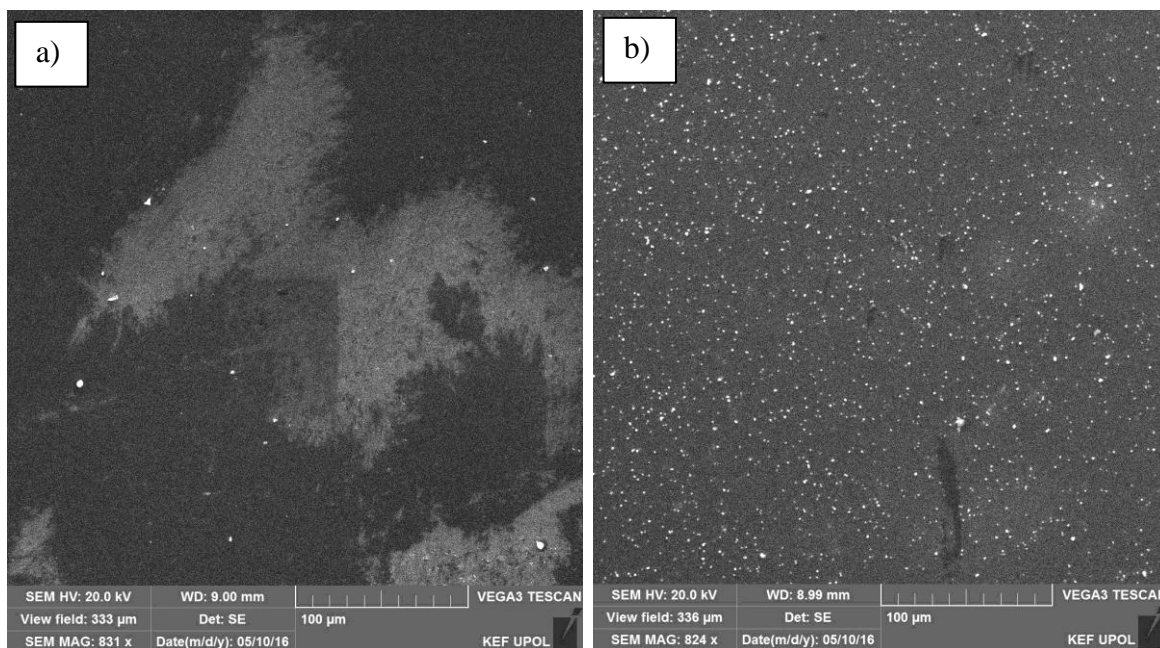
Vyhodnocení morfologie deponované kovové vrstvy bylo provedeno pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM) Phenom Pro od společnosti PhenomWorld. Mikroskop pracuje na principu detekce zpětně odražených elektronů a s urychlovacím napětím 10 kV. Vzorky byly pozorovány při zvětšení od 270x až do 10000x.

4 VÝSLEDKY

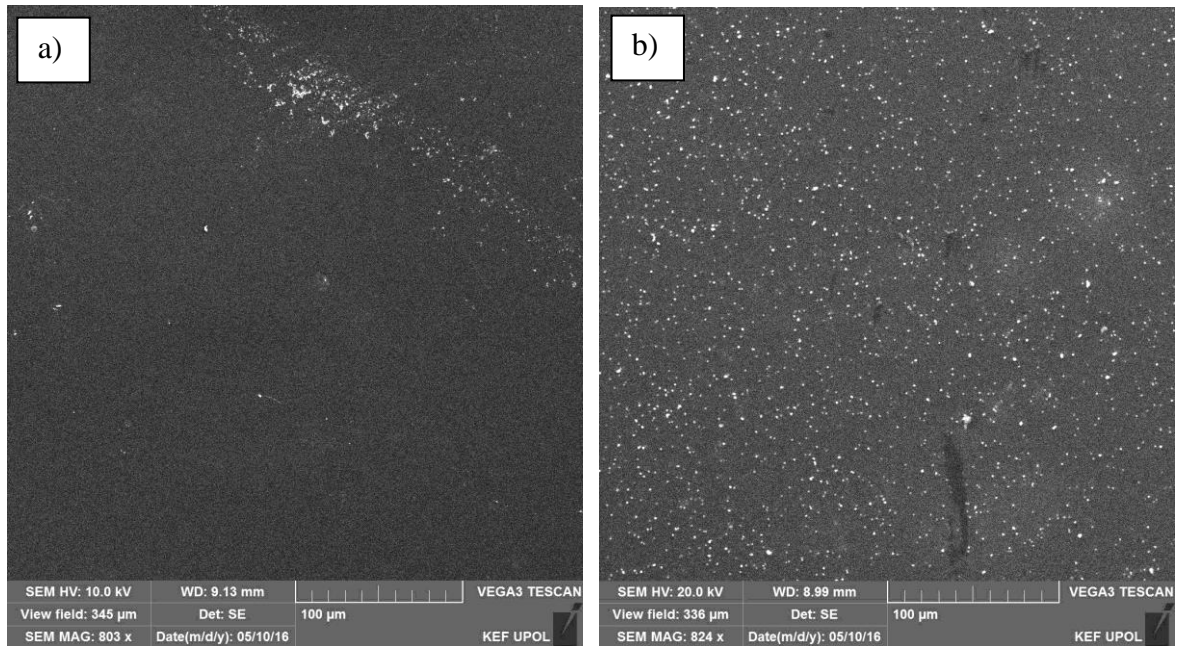
Na vzorcích byla hodnocena morfologie kovové vrstvy v závislosti na podmínkách depozice. Vyhodnocen byl tvar, rozmístění, velikost a množství deponovaných částic stříbra, výsledky jsou doplněny snímky ze SEM. Částice stříbra jsou na snímcích viditelné jako světlé částice.

4.1 Metanol

Při použití metanolu docházelo k tvorbě kulovitých částic o rozměru jednotek μm , které se vyskytovaly ve větší míře separovaně, méně již ve shlucích. Bylo pozorováno, že při stejném složení roztoku (poměr metanolu a vody 4:1) a stejném napětí (5 V) dochází k větší tvorbě částic při delší době průchodu elektrického proudu, jak dokládá srovnání vzorků MET_09 (doba depozice 5 minut) a MET_10 (doba depozice 10 minut) (Obr. 19). Vliv velikosti napětí se ukázal být takový, že při shodném poměru metanolu a vody (4:1) a době průchodu elektrického proudu (10 minut) se deponovaly částice lépe při menším napětí, což je vidět při porovnání množství částic na vzorcích MET_05 (napětí 10 V) a MET_10 (napětí 5 V) (Obr. 20).



Obr. 19 Srovnání množství částic v závislosti na době průchodu el. proudu. a) MET_09 b) MET_10

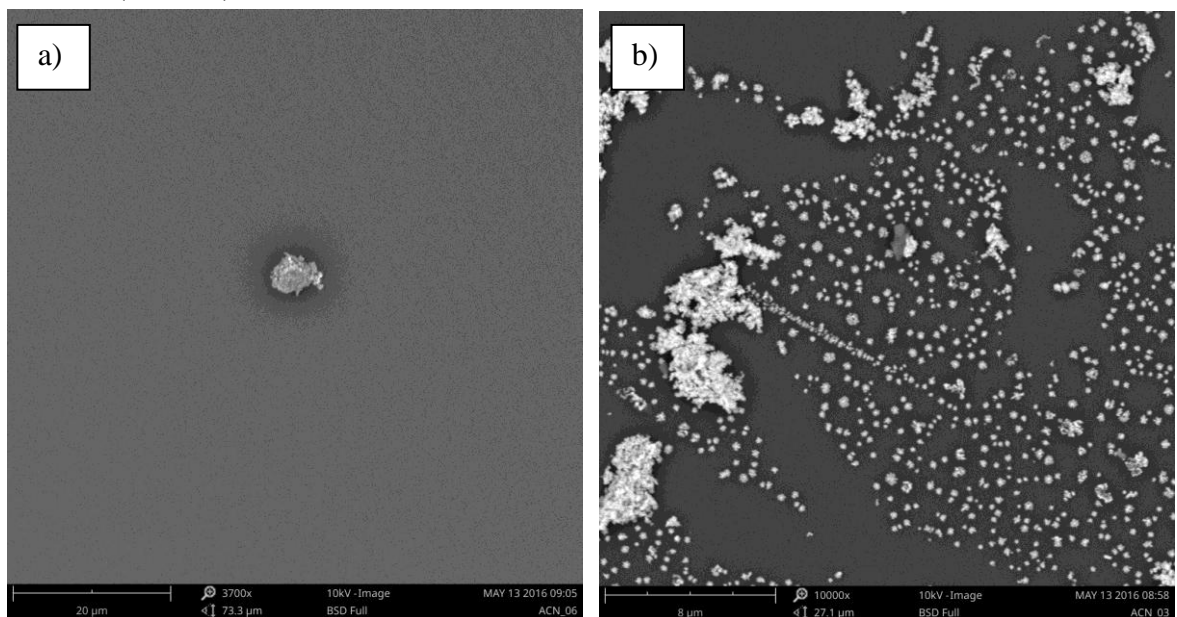


Obr. 20 Srovnání množství částic v závislosti na velikosti napětí.

a) MET_05 b) MET_10

4.2 Acetonitril

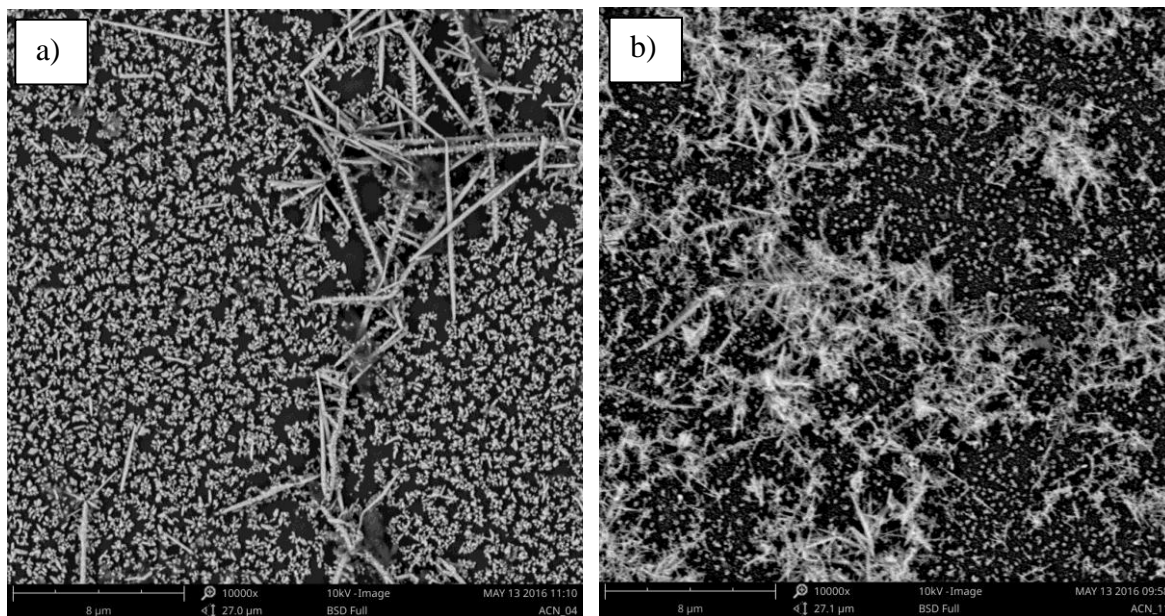
Pokud byl elektrolyt složen pouze z čistého acetonitrilu, docházelo pouze k náhodné tvorbě velice malého množství stříbrných částic, avšak přidáním malého množství vody (už při poměru acetonitrilu s vodou 4:1) se na křemíkovém substrátu deponovaly ve velkém množství jemné částice ve tvaru vloček, viz srovnání vzorků ACN_06 (poměr acetonitrilu a vody 1:0, 5 V, 5 min) a ACN_03 (poměr acetonitrilu a vody 4:1, 10 V, 10 min) na obrázku (Obr. 21).



Obr. 21 Srovnání množství částic v závislosti na složení elektrolytu.

a) ACN_06 b) ACN_03

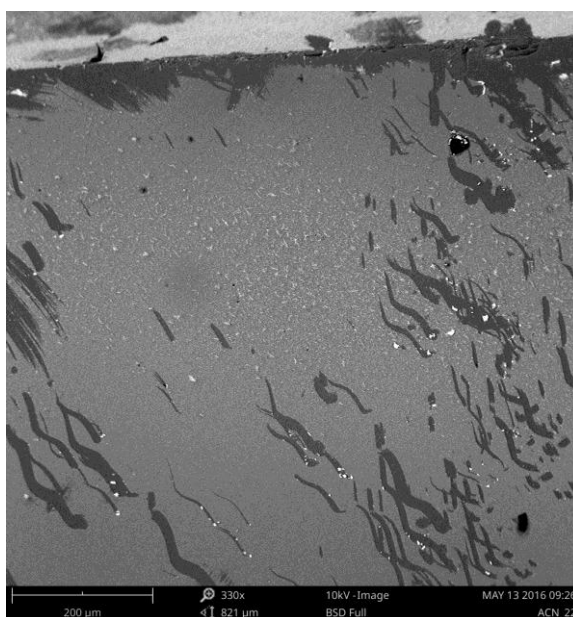
Ukázalo se, že proces depozice s použitím acetonitrilu je citlivý na vysoké napětí v kombinaci s dlouhým depozičním časem, při napětí 15 V a délce depozice 10 min se částice stříbra začínaly formovat do tvaru jehlic, jak je patrné ze snímků vzorků ACN_04 a ACN_11 (Obr. 22).



Obr. 22 Tvorba jehlic při vysokém napětí a dlouhém času depozice.

a) ACN_04 b) ACN_11

Deponovaná vrstva stříbra patrně není, v případě depozice v elektrolytu s acetonitrem, odolná vůči porušení působením vnější síly. Na více vzorcích docházelo k poškození vrstvy, stříbrné částice byly „setřeny“ a zůstaly na povrchu ve formě shluku částic, jak lze pozorovat na příloženém snímku vzorku ACN_22 (Obr. 23).



Obr. 23 Porušení deponované vrstvy na vzorku ACN_22

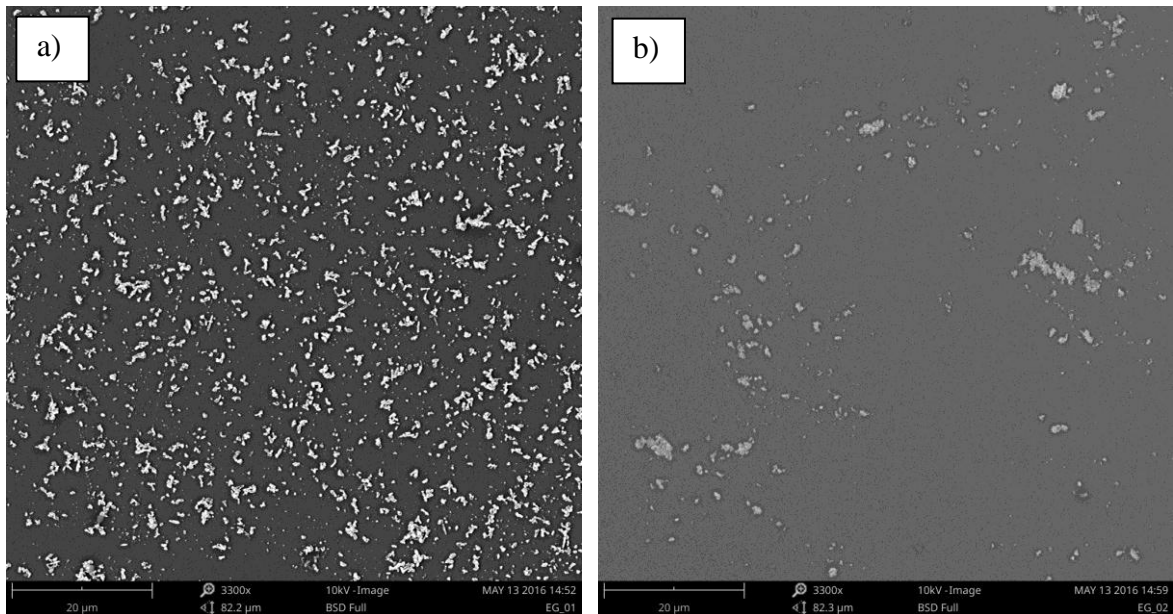
4.3 Etylenglykol

Tvorba stříbrných částic byla do značné míry závislá na koncentraci etylenglykolu v elektrolytu, množství vzniklých částic bylo nepřímo úměrné koncentraci etylenglykolu. Depozicí v čistém etylenglykolu bez přídavku vody částice stříbra téměř nevznikaly, jak dokládá snímek vzorku EG_03, u kterého probíhala depozice při napětí 15 V po dobu 10 minut, obsahující pouze jednu patrnou částici stříbra (Obr. 24).



Obr. 24 Povrch vzorku EG_03

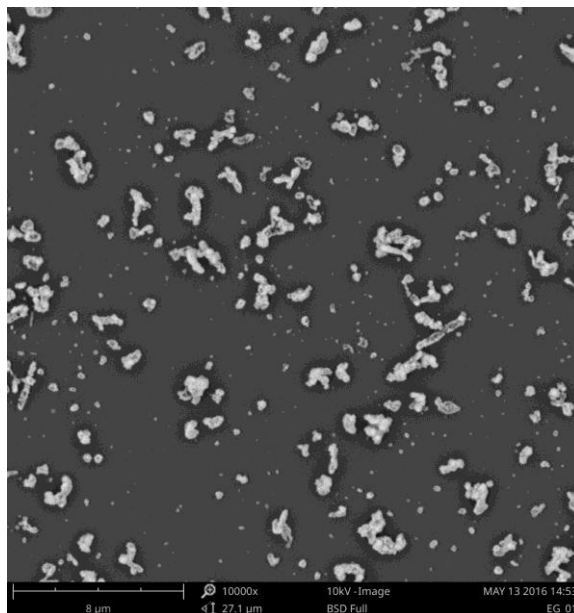
Následující sada snímků (Obr. 25) dokumentuje popsáný jev nepřímé úměry množství stříbrných částic na koncentraci etylenglykolu v elektrolytu. Trend je ukázán na vzorcích EG_01 (poměr etylenglykolu a vody 1:49) a EG_02 (poměr etylenglykolu a vody 1:1), jejichž depozice vzorků probíhala při shodném napětí 15 V a shodné délce depozice 5 minut.



Obr. 25 Vliv koncentrace etylenglykolu v elektrolytu na množství částic.

a) EG_01 b) EG_02

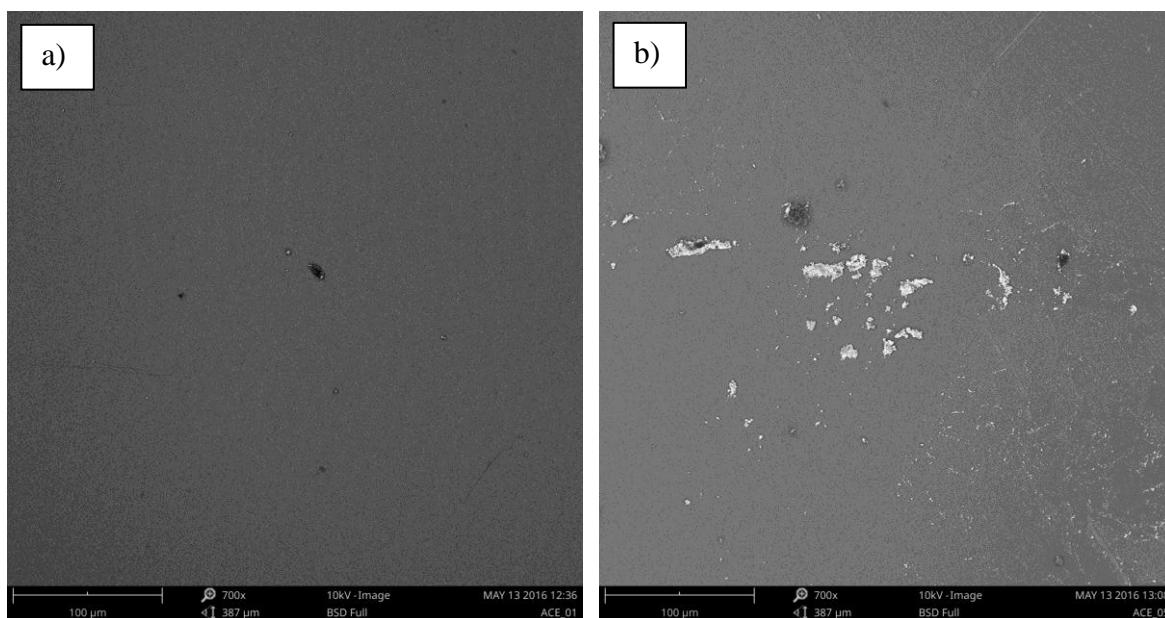
Na snímku vzorku EG_01 při zvětšení 10000x (Obr. 26) je dobře patrný tvar stříbrných částic, vznikajících při použití etylenglykolu. Částice se formovaly do kulovitých a protažených tvarů, přičemž lze pozorovat, že se vyskytovaly jak separovaně, tak v menších shlucích.



Obr. 26 Tvar částic stříbra při použití etylenglykolu

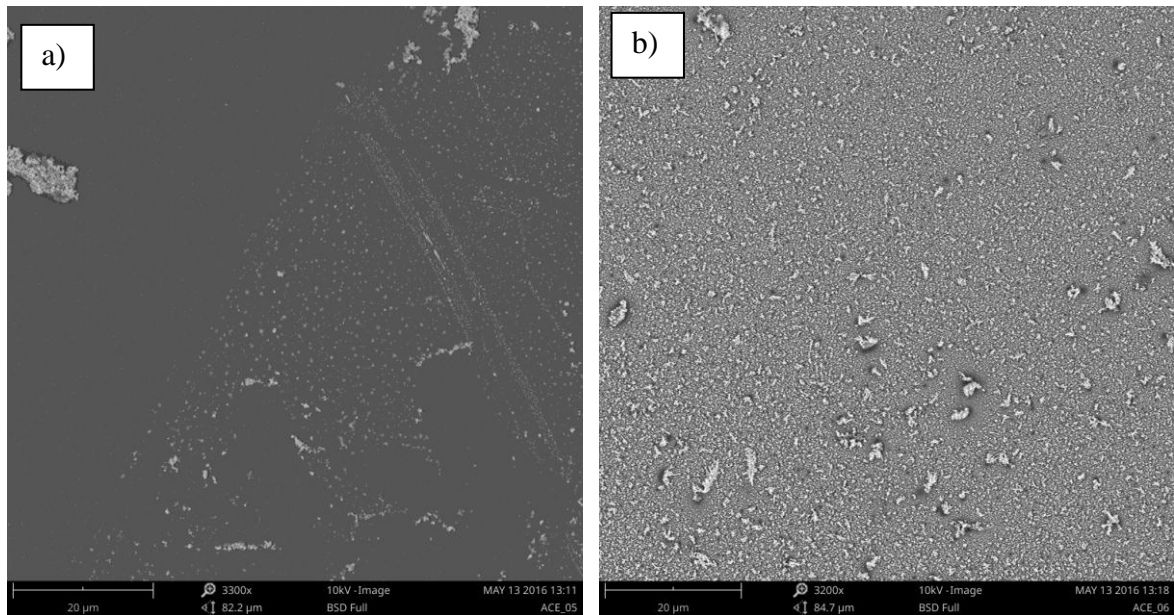
4.4 Aceton

Aceton se ukázal jako nevhodné aditivum, i přes různé kombinace napětí, koncentrace a doby depozice vznikalo stále malé množství částic stříbra. Vzniklé částice byly velice malé, nepravidelných tvarů, na některých vzorcích vznikaly jehlice. Nicméně byl vypořádan trend mírného nárůstu množství deponovaných částic s klesající koncentrací acetonu v elektrolytu. Pro příklad jsou uvedeny snímky vzorků ACE_01 a ACE_05 (Obr. 27), podmínky depozice pro vzorek ACE_01 byly: poměr acetonu a vody 1:0, napětí 15 V a doba depozice 15 minut; pro vzorek ACE_05: poměr acetonu a vody 1:1, napětí 15 V a doba depozice 5 minut. Jak je vidět, i přes výrazně vyšší dobu depozice u vzorku ACE_01 došlo ke vzniku pouze minimálního množství částic stříbra.



Obr. 27 Vliv koncentrace acetonu v elektrolytu na množství částic. a) ACE_01 b) ACE_05

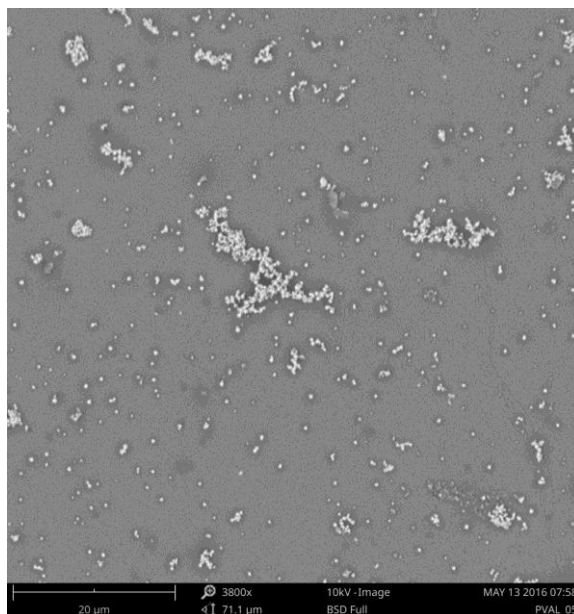
Při použití acetonu v elektrolytu byl také studován vliv vzdálenosti elektrod na morfologii deponované vrstvy. U vzorku ACE_05 byla ponechána vzdálenost mezi elektrodami 10 mm jako u ostatních vzorků při celém experimentu, pro vzorek ACE_05 však byla zvolena vzdálenost menší, o hodnotě 3 mm. Depozice probíhala jak u vzorku ACE_05, tak u vzorku ACE_06 za stejných podmínek koncentrace acetonu v elektrolytu (poměr acetonu a vody 1:1), napětí (15 V) a doby depozice (5 minut). Výsledky tohoto experimentu jsou na obrázku (Obr. 28). Je zřejmé, že depozice probíhá rychleji při menší vzdálenosti elektrod.



Obr. 28 Vliv vzdálenosti mezi elektrodami na morfologii deponované vrstvy. a) ACE_05 b) ACE_06

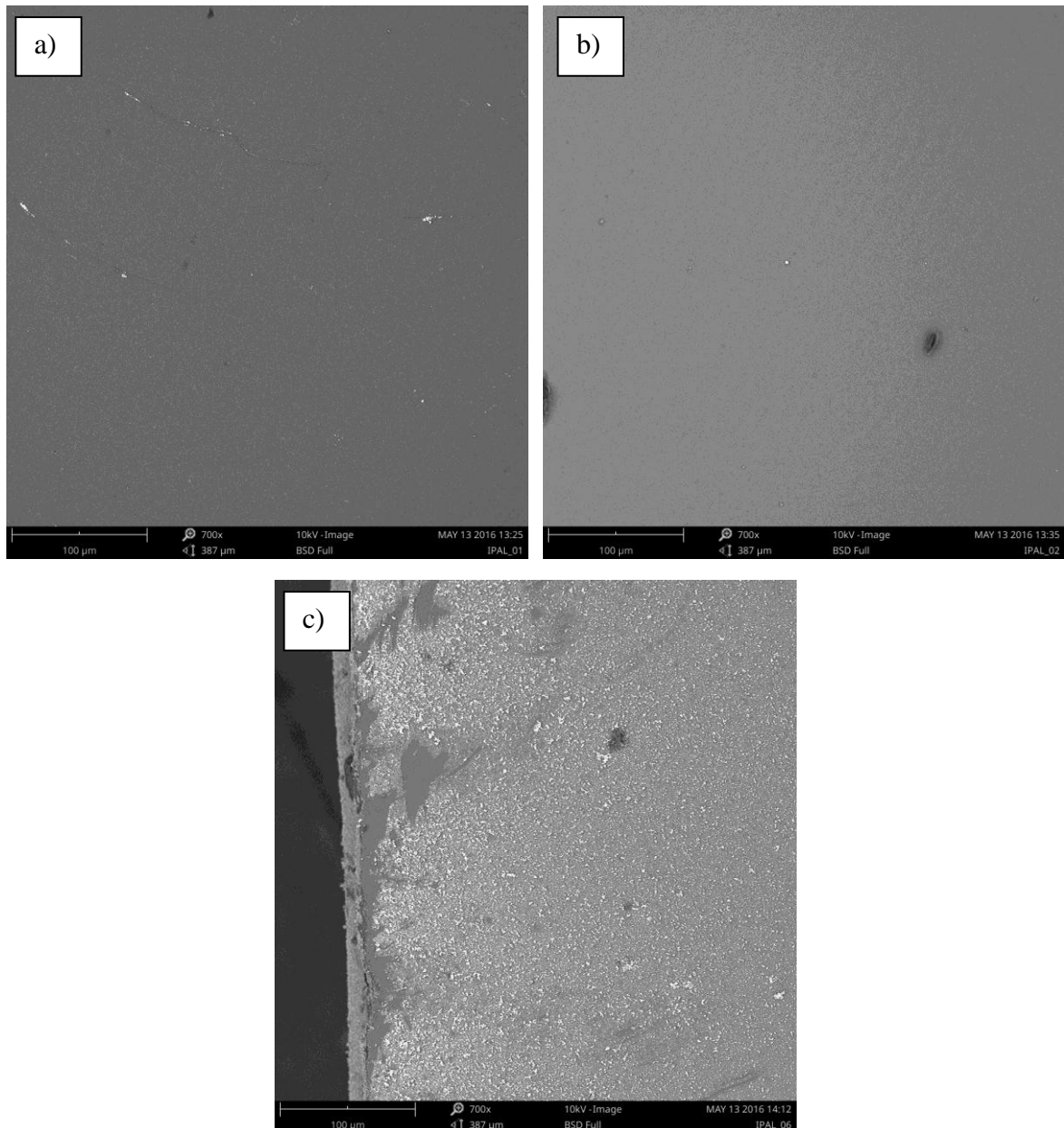
4.5 Isopropylalkohol

Částice vznikaly téměř výlučně v kulovitě tvaru, oproti ostatním aditivům byla u isopropylalkoholu zpozorována značná symetrie kulovitých částic. Částice měly tendenci se shlukovat, přičemž i ve shluku si zachovávaly kulovitý tvar a nepodléhaly deformaci. Tvar částic je zobrazen na snímku vzorku IPAL_05 (Obr. 29), u nějž byly depoziční podmínky stanoveny následovně: poměr isopropylalkoholu a vody 1:4, napětí 15 V, doba depozice 15 minut.



Obr. 29 Tvar částic stříbra při použití isopropylalkoholu

Vznik stříbrných částic byl podmíněn nízkou koncentrací isopropylalkoholu v elektrolytu, nejlepších výsledků bylo dosaženo při poměru isopropylalkoholu a vody 1:4, kdy se tvořilo největší množství částic. Vliv koncentrace je znázorněn na vzorcích IPAL_01, IPAL_02 a IPAL_06 (Obr. 30). Při stejných hodnotách napětí (15 V) a doby depozice (5 minut) se měnil u vzorků poměr isopropylalkoholu s vodou následovně: 1:1 (IPAL_01), 4:1 (IPAL_02), 1:4 (IPAL_06).



Obr. 30 Vliv koncentrace isopropylalkoholu na množství částic.
a) IPAL_01 b) IPAL_02 c) IPAL_06

ZÁVĚR

V rámci experimentů bylo vyhodnoceno celkem 60 vzorků křemíkového substrátu s deponovanou vrstvou stříbra na povrchu. Během experimentů byl zvládnut a optimalizován proces elektrochemické depozice.

V průběhu experimentů bylo zjištěno, že na průběh depozice má vliv několik faktorů, především: velikost vloženého napětí, doba průchodu elektrického proudu, druh aditiva a koncentrace aditiva v elektrolytu. Nezanedbatelný vliv na depozici má také vzdálenost mezi elektrodami, tento jev byl při experimentech eliminován nastavením konstantní vzdálenosti a její průběžnou kontrolou.

Velikost napětí a doba průchodu elektrického proudu měly následující dopad na morfologii vzniklých vrstev. Se vzrůstajícími hodnotami napětí a doby průchodu probíhala depozice stříbra rychleji a docházelo k tvorbě většího množství částic, avšak kombinace vysokého napětí (15 V) a dlouhého depozičního času (15 a více minut) měla za následek degradaci deponované vrstvy. Degradace se projevovala vznikem částic ve tvaru jehlic, nerovnoměrnou velikostí částic a většinou i shlukováním částic do větších nepravidelných útvarů.

U všech aditiv byla pozorována podobná závislost vzniku vrstvy na koncentraci aditiva v elektrolytu. Při použití čistého aditiva zpravidla nedocházelo k tvorbě částic, nebo vznikalo velice malé množství částic o malém rozměru s nahodilým rozmístěním ve struktuře. S klesající koncentrací aditiva v elektrolytu rostlo množství deponovaných částic, a to až do poměru vody a aditiva 4:1. Pokud byl elektrolyt tvořen pouze deionizovanou vodou či deionizovanou vodou s minimálním množstvím aditiva (poměry vody a aditiva 1:0 až 5:1), množství deponovaných částic se opět snižovalo až k náhodnému výskytu částic stříbra ve struktuře.

Volba druhu aditiva se projevovala na tvaru vzniklých částic, přičemž tvar byl pro dané aditivum charakteristický, od značně symetrických kulovitých částic v případě isopropylalkoholu přes nepravidelné útvary u acetonu po vločkové částice u acetonitrilu.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] JINDROVÁ, E. *Příprava samoorganizovaných nanostrukturovaných oxidických vrstev*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2014. 43 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Vít Jan, Ph.D.
- [2] ŠIMEK, L., HRNČIŘÍK, J. *Fyzikální chemie I*. Zlín: UTB – Academia Centrum Zlín, 2005, s. 144. Kapitola 5.6.7 Typy elektrod. ISBN 80-7318-324-2.
- [3] LUPU, N. *Electrodeposited Nanowires and their Applications*. Rijeka: InTech, 2010, 236 s. ISBN 978-953-7619-88-6.
- [4] *Corrosion Protection Measures - Metal Coating – I* [online]. [cit. 2016-05-05]. Dostupné z: <http://www.misumi-techcentral.com/tt/en/surface/2011/03/>
- [5] BARTOVSKÁ, L., ŠIŠKOVÁ, M. *Co je co v povrchové a koloidní chemii* [online]. Praha: Vydavatelství VŠCHT Praha, 2005. Dostupné z: http://147.33.74.135/knihy/uid_es-001/ebook.autori.htm
- [6] AMMAM, M. Electrophoretic deposition under modulated electric fields. *RSC Advances*. 2012, č. 2, s. 7633 – 7646. ISSN 2046-2069
- [7] *Raman Spectroscopy* [online]. [cit. 2016-05-07]. University of Arizona. Dostupné z: <http://www.geo.arizona.edu/xtal/geos306/geos306-12.htm>
- [8] DENDISOVÁ, M., ŽVÁTORA, P., MATĚJKA, P. *Ramanova spektroskopie* [online]. [cit. 2016-05-07]. Návod do předmětu Laboratoř z analytické chemie II, VŠCHT Praha. Dostupné z: <http://old.vscht.cz/anl/lach2/RAMAN.pdf>
- [9] LE RU, E. C., ETCHEGOIN, P. G. *Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*. Oxford: Elsevier, 2009, 663 s. ISBN 978-0-444-52779-0.
- [10] *Povrchem zesílený Ramanův rozptyl (SERS) biomolekul* [online]. [cit. 2016-05-07]. Univerzita Karlova, Fyzikální ústav, Oddělení fyziky biomolekul. Dostupné z: <http://fu.mff.cuni.cz/biomolecules/problems/sers/>
- [11] PANDOLFO, A. G., HOLLENKAMP, A. F. Carbon properties and their role in supercapacitors. *Journal of Power Sources*. 2006, č. 157, s. 11 – 27. ISSN 0378-7753. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775306003442>
- [12] *Why is graphite soft and diamond hard?* [online]. [cit. 2016-04-30]. Dostupné z: <http://research.mrl.ucsb.edu/~barton/materials.html>

- [13] *Principle Properties of Diamond* [online]. [cit. 2016-04-30] Dostupné z: <http://www.chm.bris.ac.uk/motm/diamond/diamprop.htm>.
- [14] *Chemistry of Diamond* [online]. [cit. 2016-04-30]. Dostupné z: <http://chemistry.about.com/cs/geochemistry/a/aa071801a.htm>
- [15] MUSILOVÁ, J., BAREK, J., PECKOVÁ, K. Použití diamantových filmových elektrod dopovaných borem pro stanovení organických látek. *Chemické listy*. 2009, č. 103, s. 469 – 478. ISSN 1213-7103
- [16] *Copy of Carbon Nanotubes* [online]. [cit. 2016-04-30]. Dostupné z: <https://prezi.com/4nkdfzhnpnxz/copy-of-carbon-nanotubes/>
- [17] *Graphite* [online]. [cit. 2016-04-30]. Dostupné z: <http://www.mindat.org/min-1740.html>
- [18] SMALC, M., SHIVES, G., CHEN, G., GUGGARI, S., NORLEY, J., REYNOLDS III, R. A. Thermal Performance of Natural Graphite Heat Spreaders. *ASME InterPack*, 2005.
- [19] SCHUELLER, O. J. A, S. T. BRITTAIN, C. MARZOLIN, G. M. WHITESIDES. Fabrication and Characterization of Glassy Carbon MEMS. *Chemistry of Materials*. 1997, č. 9, s. 1399 – 1406. ISSN 0897-4756. Dostupné z: https://apps.webofknowledge.com/full_record.do?product=UA&search_mode=GeneralSearch&qid=1&SID=T2Ds4UY2JUmoqiDF1bO&page=1&doc=6
- [20] SILVEIRA, W, G. FALK. Production of MgO-X Refractory Material with Cellular Matrix by Colloidal Processing. *Low Carbon Economy*, 2012, č. 3, s. 83 – 91. ISSN 2158-7019. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/14786430410001720363>
- [21] HRAZDÍRA, M. *Materiály na bázi uhlíku a jejich využití*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2010. 51 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Lenka Klakurková Ph.D.
- [22] HARRIS, P. J. F. Fullerene-related structure of commercial glassy carbons. *Philosophical Magazine*. 2004, č. 84, s. 3159 – 3167. ISSN 1478-6443. Dostupné z: https://apps.webofknowledge.com/full_record.do?product=UA&search_mode=GeneralSearch&qid=3&SID=T2Ds4UY2JUmoqiDF1bO&page=1&doc=1

- [23] IWASHITA, N., SWAIN, M. V., FIELD, J. S., OHTA, N., BITOH, S. Elasto-plastic deformation of glass-like carbons heat-treated at different temperatures. *Carbon*. 2001, č. 39, s. 1525 – 1532. ISSN 0008-6223. Dostupné z: https://apps.webofknowledge.com/full_record.do?product=UA&search_mode=GeneralSearch&qid=6&SID=T2Ds4UY2JUmoqiDF1bO&page=1&doc=1
- [24] GARION, C. Mechanical Properties for Reliability Analysis of Structures in Glassy Carbon. *World Journal of Mechanics*. 2014, č. 4, s. 79 – 89. ISSN 2160-0503. Dostupné z: <http://dx.doi.org/10.4236/wjm.2014.43009>
- [25] *Introduction to Diodes and Rectifiers* [online]. [cit. 2016-05-01]. Dostupné z: <http://www.allaboutcircuits.com/textbook/semiconductors/chpt-3/introduction-to-diodes-and-rectifiers/>
- [26] KOUKOLÍK, V. *Využití piezoelektrického jevu v praxi*. Plzeň: Západočeská univerzita v Plzni, Fakulta elektrotechnická, 2013. 75 s. Vedoucí bakalářské práce Doc. Ing. Eva Kučerová, CSc.
- [27] *Snímače mechanického namáhání – piezoelektrický jev* [online]. [cit. 2016-05-01]. Dostupné z: <https://eluc.kr-olomoucky.cz/verejne/lekce/1590>
- [28] VÁLEK, J. *Studium degradace tenkých vrstev*. Brno: Masarykova univerzita, Pedagogická fakulta, 2009. 74 s. Vedoucí diplomové práce doc. RNDr. Petr Sládek, CSc.
- [29] BOEHME, C. *Mapping of Recombination Mechanisms in Hydrogenated Amorphous Silicon with Coherent Spin Control -- a 21st Century Approach to Unsolved 20th Century Solar Cell Efficiency Challenges* [online]. [cit. 2016-05-01]. Dostupné z: <https://acswebcontent.acs.org/prfar/2011/Paper11605.html>
- [30] HOPCROFT, M. A., NIX, W. D., KENNY, T. W. What is the Young's Modulus of Silicon?. *Journal of Microelectromechanical Systems*. 2010, č. 19, s. 229 – 238. ISSN 1057-7157
- [31] HULL, R. *Properties of Crystalline Silicon*. Stevenage: The Institution of Engineering and Technology, 1999. ISBN 978-0-85296-933-5.
- [32] PÁLENÍČEK, M. *Detekce a studium krystalových defektů v Si deskách pro elektroniku*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2012. s. 22. Vedoucí diplomové práce Ing. Michal Urbánek, Ph.D.

- [33] *Czochralski Process* [online]. [cit. 2016-05-01]. Dostupné z: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Czochralski_Process.svg
- [34] *Semiconductor Grade Silicon* [online]. [cit. 2016-05-01]. Dostupné z: <http://cnx.org/contents/bGvrPT9L@3/Semiconductor-Grade-Silicon>
- [35] *Skeletal formula of methanol with some explicit hydrogens added* [online]. [cit. 2016-05-14]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Methanol#/media/File:Methanol_Lewis.svg
- [36] *Skeletal formula of acetonitrile with all explicit hydrogens added* [online]. [cit. 2016-05-14]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/Acetonitrile#/media/File:Acetonitrile-2D-flat.png>
- [37] *Ethylene glycol and its toxic acid metabolites* [online]. [cit. 2016-05-14]. Dostupné z: <http://www.derangedphysiology.com/main/core-topics-intensive-care/acid-base-disturbances/Chapter%206.1.6/ethylene-glycol-and-its-toxic-acid-metabolites>
- [38] *Acetone* [online]. [cit. 2016-05-14]. Dostupné z: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Acetone-2D-flat.png>
- [39] *Molécula de isopropanol* [online]. [cit. 2016-05-14]. Dostupné z: https://es.wikibooks.org/wiki/Disolventes_en_la_Industria_Química/Alcoholes#/media/File:2-propanol.png

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

SERS Surface-enhanced Raman Spectroscopy (povrchem zesílená Ramanova spektroskopie).

SEM Rastrovací elektronový mikroskop.

TEM Transmisní elektronový mikroskop.

SEZNAM OBRÁZKŮ

| | |
|--|----|
| Obr. 1. Schéma elektrochemické depozice..... | 11 |
| Obr. 2. Ochranný povlak tvořený více vrstvami..... | 12 |
| Obr. 3. Proces elektroforetické depozice..... | 13 |
| Obr. 4. Ramanova spektroskopie: interakce laserového paprsku se vzorkem..... | 14 |
| Obr. 5. Krystalická mřížka diamantu..... | 17 |
| Obr. 6. Krystalická mřížka grafitu..... | 18 |
| Obr. 7. Struktura skelného uhlíku na TEM..... | 19 |
| Obr. 8. Volt-ampérová charakteristika křemíkové diody..... | 20 |
| Obr. 9. Piezoelektrický jev krystalu Si..... | 21 |
| Obr. 10. Struktura amorfního hydrogenizovaného Si..... | 22 |
| Obr. 11. Czochralského metoda..... | 24 |
| Obr. 12. Siemensova metoda výroby polykrystalického křemíku..... | 24 |
| Obr. 13. Schéma depoziční soustavy..... | 26 |
| Obr. 14. Strukturní vzorec metanolu..... | 27 |
| Obr. 15. Strukturní vzorec acetonitrilu..... | 28 |
| Obr. 16. Strukturní vzorec etylenglykolu..... | 29 |
| Obr. 17. Strukturní vzorec acetonu..... | 30 |
| Obr. 18. Strukturní vzorec isopropylalkoholu..... | 30 |
| Obr. 19. Srovnání množství částic v závislosti na době průchodu el. proudu. a) MET_09 b) MET_10..... | 32 |
| Obr. 20. Srovnání množství částic v závislosti na velikosti napětí. a) MET_05 b) MET_10..... | 33 |
| Obr. 21. Srovnání množství částic v závislosti na složení elektrolytu. a) ACN_06 b) ACN_03..... | 33 |
| Obr. 22. Tvorba jehlic při vysokém napětí a dlouhém času depozice. a) ACN_04 b) ACN_11..... | 34 |

| | |
|---|----|
| Obr. 23. Porušení deponované vrstvy na vzorku ACN_22..... | 34 |
| Obr. 24. Povrch vzorku EG_03..... | 35 |
| Obr. 25. Vliv koncentrace etylenglykolu v elektrolytu na množství částic. a) EG_01 b) EG_02..... | 36 |
| Obr. 26. Tvar částic stříbra při použití etylenglykolu..... | 36 |
| Obr. 27. Vliv koncentrace acetonu v elektrolytu na množství částic. a) ACE_01 b) ACE_05..... | 37 |
| Obr. 28. Vliv vzdálenosti mezi elektrodami na morfologii deponované vrstvy. a) ACE_05 b) ACE_06..... | 38 |
| Obr. 29. Tvar částic stříbra při použití isopropylalkoholu..... | 38 |
| Obr. 30. Vliv koncentrace isopropylalkoholu na množství částic. a) IPAL_01 b) IPAL_02 c) IPAL_06..... | 39 |

SEZNAM TABULEK

| | |
|---|----|
| Tab. 1. Parametry depozice při použití metanolu..... | 27 |
| Tab. 2. Parametry depozice při použití acetonitrilu..... | 28 |
| Tab. 3. Parametry depozice při použití etylenglykolu..... | 29 |
| Tab. 4. Parametry depozice při použití acetonu..... | 30 |
| Tab. 5. Parametry depozice při použití isopropylalkoholu..... | 31 |