

POLITECHNIKA POZNAŃSKA
WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I FIZYKI TECHNICZNEJ
INSTYTUT BADAŃ MATERIAŁOWYCH I INŻYNIERII KWANTOWEJ
ZAKŁAD SPEKTROSKOPII OPTYCZNEJ

Badanie właściwości strukturalnych i powierzchniowych cienkich warstw diamentowych metodami spektroskopowymi

Rozprawa doktorska

Anna Dychalska



Promotor
dr hab. Mirosław Szybowicz, prof. PP

2020

*Pragnę złożyć serdeczne podziękowania mojemu promotorowi **dr. hab. Mirosławowi Szybowiczowi, prof. PP** za wszechstronną naukową pomoc udzielaną mi podczas powstawania tej pracy, a także za dobre słowo i okazaną troskę.*

*Podziękowania składam również: **dr inż. Emilii Piosik, dr. hab. inż. Wojciechowi Koczorowskiemu,** oraz **dr. Markowi Trzcinskiemu** za wykonane pomiary, cierpliwą współpracę i cenne wskazówki.*

Zespołowi CVD Diamond Group z The University of Bristol oraz zespołowi Naukowców z Instytutu Fizyki Uniwersytetu Kazimierza Wielkiego w Bydgoszczy dziękuję za umożliwienie syntezy warstw diamentowych i dostarczone materiałów do badań.

Dziękuję wszystkim pracownikom Wydziału Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej za życzliwość i pomoc w realizacji tej pracy.

*Na koniec pragnę serdecznie podziękować swoim Bliskim za otrzymane wsparcie, w szczególności **Markowi, Anecie, Emilii** oraz **Marcinowi**.*

Spis treści

Przedmowa.....	1
Streszczenie.....	2
Abstract.....	4
Wstęp.....	7
1. Podstawowe właściwości strukturalne warstw diamentowych CVD.....	10
1.1. Potencjał aplikacyjny materiałów bazujących na warstwach diamentowych.....	11
1.2. Techniki syntezy warstw diamentowych.....	12
1.3. Właściwości strukturalne warstw diamentowych CVD.....	15
1.3.1 Struktura monokryształu diamentu.....	16
1.3.2 Struktura monokryształu grafitu.....	19
1.3.3 Węgiel amorficzny.....	20
1.3.4 Trans-Poliacetylen.....	22
1.4. Właściwości powierzchniowe warstw diamentowych.....	23
2. Metodologia badań.....	25
2.1. Spektroskopia Ramana materiałów węglowych.....	25
2.1.1 Charakteryzacja „czystości” diamentu.....	30
2.1.2 Naprężenia.....	31
2.1.3 Wielkość i uporządkowanie struktur węgla amorficznego.....	32
2.1.4 Dyspersja pasm D i G.....	35
2.1.5 Stosunek m/I_G	39
2.2. Elektronowa mikroskopia skaningowa.....	41
2.3. Mikroskop sił atomowych.....	41
2.4. Rentgenowska spektrometria fotoelektronów.....	42
2.5. Pomiar kąta zwilżania.....	44
3. Parametry techniczne procesu osadzania warstw diamentowych.....	45
4. Wyniki pomiarów.....	46
4.1. Wyznaczanie podstawowych parametrów warstw diamentowych MCD, NCD.....	46
4.1.1 Morfologia powierzchni oraz wielkość kryształitów diamentowych.....	46
4.1.2 Analiza widma Ramana warstw diamentowych MCD, NCD.....	48
4.2. Charakteryzacja węgla amorficznego w warstwach diamentowych MCD i NCD.....	58
4.2.1 Analiza parametrów spektralnych pasma diamentowego.....	58
4.2.2 Analiza parametrów spektralnych pasma G i D.....	59
4.2.3 Dyspersja pasm G, D, jako wyznacznik uporządkowania struktur węglowych.....	62
4.3. Trans-Poliacetylen na granicach ziaren warstw diamentowych.....	71
4.4. Kompozycja warstw MCD i NCD.....	78

4.4.1	Dystrybucja struktur węglowych w warstwach diamentowych MCD i NCD	82
4.4.2	Porównanie rozkładów faz amorficznych sp^2 i sp^3 oraz struktur trans-poliacetyleny w warstwach diamentowych MCD i NCD.....	106
4.5.	Właściwości powierzchniowe warstw mikro i nano diamentowych.....	112
4.5.1	Zwilżalność powierzchni diamentowych MCD i NCD	112
4.5.2	Kompozycja chemiczna obszarów przypowierzchniowych warstw MCD i NCD	113
4.5.3	Wpływ struktury diamentu na parametr m/I_G	119
5.	Dyskusja	123
	Podsumowanie	126
	Literatura.....	127
	Spis ilustracji.....	138
	Spis tabel.....	141
	Dorobek naukowy	142

Przedmowa

Niniejsza rozprawa doktorska została zrealizowana w ramach Interdyscyplinarnego Studium Doktoranckiego: Nauka o Materiałach (ISD NoM), prowadzonego w języku angielskim na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej. Studium ISD NoM było finansowane w ramach projektu: Inżynier Przyszłości, Wzmocnienie Potencjału Dydaktycznego Politechniki Poznańskiej.

Badania ramanowskiego rozpraszania światła, jak również pomiary kąta zwilżania zostały przeprowadzone w Instytucie Badań Materiałowych i Inżynierii Kwantowej, w Zakładzie Spektroskopii Optycznej. Również część pomiarów ramanowskich, jak i synteza warstw diamentowych, została zrealizowana podczas trzymiesięcznego stażu naukowego w School of Chemistry, na Uniwersytecie w Bristolu. Część materiału badawczego została również wykonana w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Kazimierza Wielkiego w Bydgoszczy.

Badania z wykorzystaniem techniki mikroskopii sił atomowych zostały wykonane we współpracy z dr inż. Emilią Piosik, w Instytucie Badań Materiałowych i Inżynierii Kwantowej, w Zakładzie Mikro i Nanostruktur. Natomiast pomiary skaningową mikroskopią elektronową zostały wykonane we współpracy z dr. hab. inż. Wojciechem Koczorowskim w Wielkopolskim Centrum Zaawansowanych Technologii w Poznaniu. Z kolei badania za pomocą techniki rentgenowskiej spektroskopii elektronów były zrealizowane na Uniwersytecie Technologiczno-Przyrodniczym w Bydgoszczy dzięki współpracy z dr. Markiem Trzcinskim.

Streszczenie

Przedmiotem badań niniejszej rozprawy doktorskiej są właściwości strukturalne i powierzchniowe warstw diamentowych CVD (ang. Chemical Vapor Deposition) o różnych wielkościach krystalitów diamentowych, ze szczególnym uwzględnieniem różnic wynikających z występowania odmiennych form fazy amorficznej węgla na granicach ziaren.

Właściwości fizykochemiczne struktur diamentowych takie jak: wysoka twardość i wysoki współczynnik przewodzenia ciepła, szeroka przerwa energetyczna, możliwość domieszkowania czy obojętność chemiczna i stabilność biologiczna pretendują te materiały do wykorzystania w elektronice wysokiej mocy, półprzewodnikach w biosensorach, w mikro-biosensorach, jako materiały kompozytowe czy też ochronne pokrycia materiałów i narzędzi tnących.

W ramach badań szczegółowo scharakteryzowano zawartość oraz stopień uporządkowania fazy niediamentowej, a także udział poszczególnych form klastrów węgla w fazie amorficznej. Było to możliwe dzięki zastosowaniu techniki spektroskopii Ramana z wykorzystaniem wielu linii wzbudzeń, które to pozwoliło na badanie dyspersji poszczególnych pasm ramanowskich.

Spektroskopia Ramana posłużyła do badania właściwości strukturalnych i tak stwierdzono, że w przybliżeniu procentowa zawartość krystalicznego diamentu w badanych warstwach wynosiła od 14% - dla warstw nanodiamentowych, do 91% - dla warstw mikrokrystalicznych. Zaobserwowano silny związek pomiędzy wielkością ziaren diamentowych, a procentowym udziałem innych form węgla niż diament, niezależnie od warunków technologicznych poszczególnych procesów osadzania warstw diamentowych.

Dla poszczególnych próbek przeprowadzono również analizę kompozycji z wyszczególnieniem szacunkowych zawartości fazy krystalicznej i amorficznej diamentu, zawartości grafitopodobnego węgla oraz łańcuchów trans-poliacetyleny. Oszacowane wartości porównano z danymi uzyskanymi techniką XPS i uzyskano wysoką zgodność wyników. Ponadto pokazano, że to warstwa nanodiamentowa uzyskana techniką mikrofalową ma najbardziej zbliżoną kompozycję do warstwy czystego tetraedrycznego węgla amorficznego. Również duże podobieństwo do warstw czystych węgli amorficznych zaobserwowano dla próbek mikrokrystalicznych, choć wykazywały one mniejsze zawartości węgla w postaci łańcuchów olefinowych. Pozostałe warstwy nanokrystaliczne wykazywały duży udział klastrów nanografitowych, których to zawartość zwiększa się wraz ze zmniejszaniem rozmiaru ziaren diamentowych.

Z przeprowadzonych badań wynika, że wraz ze zmniejszaniem się ziaren diamentowych postępuje grafityzacja węgla amorficznego znajdującego się na granicy ziaren. Jest to najprawdopodobniej związane z większym stężeniem metanu w gazach reakcyjnych, jako że nie obserwowano takiego porządkowania się struktur węgla dla nanodiamentowej warstwy uzyskanej mikrofalową techniką CVD.

Ponadto stwierdzono, że obecność nanokrystalicznych ziaren diamentowych silnie wzmacnia syntezę struktur trans-poliacetyleny, zwłaszcza o bardzo krótkich łańcuchach. Analiza widm Ramana pozwoliła stwierdzić również, że dla warstw nanodiamentowych zmienia się charakter łańcuchów trans-poliacetyleny w porównaniu do warstw mikrokrystalicznych i w próbkach tych obserwuje się oprócz długich łańcuchów również ekstremalnie krótkie struktury.

Dodatkowo, wykorzystanie techniki mapowania spektroskopią Ramana dostarczyło informacji na temat dystrybucji węgla amorficznego oraz innych form węgla, naprężeń czy też

defektów, względem morfologii powierzchni. Szczegółowa analiza wzajemnych relacji pomiędzy różnymi parametrami, a rozkładem granic ziaren pozwoliła stwierdzić, iż zwiększone koncentracje fazy amorficznego diamentu obserwuje się na ścianach krystalitów diamentowych, natomiast występowanie grafitopodobnego węgla oraz łańcuchów trans-poliacetyleny jest ściśle związane z granicami ziaren. Ze względu na to przypuszcza się, że wodór występujący w wiązaniach z węglem o hybrydyzacjach sp^3 i sp^2 będzie preferencyjnie występował odpowiednio głównie na ziarnach diamentowych i na granicach ziaren.

Stwierdzono, że na intensywność tła fotoluminescencji w widmie Ramana, często wiążanego z zawartością wodoru w warstwach amorficznego węgla, ma największy wpływ wielkość klastrów węglowych oraz duża niejednorodność fazy węgla amorficznego. Jednocześnie dla warstw wytworzonych w tym samym reaktorze udało się powiązać intensywność tła fotoluminescencji z koncentracją wiązań CH_x wyznaczoną na podstawie pomiarów XPS. Charakteryzacja właściwości powierzchniowych warstw metodą kąta zwilżania pokazała natomiast, że na końcową zwilżalność powierzchni wpływ będzie miał przede wszystkim stosunek wiązań wodoru to wiązań tlenowych znajdujących się na powierzchni diamentowej.

Abstract

The theme of this doctoral dissertation are structural and surface properties of diamond layers deposited by Chemical Vapour Deposition with different grain size, with particular emphasis on non-diamond phase in grain boundaries.

The physicochemical properties of diamond structures, such as: high hardness, high thermal conductivity, wide energy gap, the possibility of doping or chemical inertness and biological stability, pretend these materials for application in high-power electronics, semi-converters in biosensors, in micro-biosensors, as composite materials or protective coating for cutting tools.

The research covers in detail characterization of the content and order of non-diamond phase, as well as the estimation of relative concentration of different forms of carbon clusters in the amorphous phase. This was possible thanks to utilization of the multi-wavelength Raman spectroscopy, which allowed to study the dispersion bands in Raman spectra.

Raman spectroscopy was also used to study the structural properties and it was found out that the percentage of crystalline diamond in the investigated samples ranged approximately from 14% for the nanodiamond layers, to 91% for the microcrystalline layers. A strong relationship was observed between the size of diamond grains and the relative concentration of non-diamond forms of carbon, regardless of the deposition conditions.

The composition analysis was also carried out for individual samples, detailing the estimated content of the crystalline diamond and amorphous phases, the content of graphite-like carbon and trans-polyacetylene chains. Data obtained by Raman spectroscopy were compared with the compositions estimated by XPS technique and a high agreement of those results was obtained. Moreover, it was shown that the nanodiamond layer obtained with the microwave plasma CVD technique has the most similar composition to the pure tetrahedral amorphous carbon layer. Also, a great similarity to the layers of pure amorphous carbons was observed for microcrystalline samples, although they showed lower carbon content in the form of olefinic chains. The remaining nanocrystalline layers showed a large share of nanographite clusters, the content of which increases with the reduction of diamond grains.

The conducted research shows that the graphitization of amorphous carbon at the grain boundary progresses along with the reduction of diamond grains. It is most likely related to the increase in methane concentration in the reaction gases, as no such ordering of the carbon structures was observed for the nanodiamond layer obtained by the microwave CVD technique.

Moreover, it was found that the presence of nanocrystalline diamond grains strongly enhances the synthesis of trans-polyacetylene structures, especially the one with very short chains. The analysis of Raman spectra also showed that for the nanodiamond layers the nature of the trans-polyacetylene is different compared to the microcrystalline layers, in nanocrystalline layers apart from long chains also extremely short structures are present.

In addition, the utilization of the Raman mapping technique allowed to collect information in relation to the surface morphology about distribution of amorphous carbon and other forms of carbon, stresses or defects. Detailed analysis of the mutual relations between various parameters and the distribution of grain boundaries allowed to conclude that high concentrations of the amorphous diamond phase are dominant at the facets of diamond crystallites, while the presence of graphite-like carbon and trans-polyacetylene chains is closely related to the grain boundaries. In

this view, it is presumed that the hydrogen bonded to the sp^3 and sp^2 hybridized carbon will preferentially be present mainly at the diamond grains and at the grain boundaries, respectively. On the other hand, for the nanodiamond layers, the clusters formation of structures with similar properties of both the diamond and non-diamond phases was observed on the surface.

It was found that the intensity of the photoluminescence background in the Raman spectrum, often related to the hydrogen content in the amorphous carbon layers, was greatly influenced by the size of the carbon clusters and the high heterogeneity of the amorphous carbon phase. On the other hand, in the case of diamond layers produced in the same reactor, it was possible to associate the intensity of the photoluminescence background with the concentration of CH_x bonds determined by XPS measurements. Characterization of the surface properties of diamond layers by the contact angle method showed that the final surface wettability is mainly influenced by the ratio of hydrogen bonds to oxygen bonds coverage on the diamond surface.

Skróty

NCD	nanokrystaliczna warstwa diamentowa
MCD	mikrokrystaliczna warstwa diamentowa
HF CVD	technika CVD z wykorzystaniem gorącego włókna
MW CVD	mikrofalowa technika CVD
a-C	węgiel amorficzny
ta-C	tetraedryczny węgiel amorficzny
faza sp^2	węgiel amorficzny o hybrydyzacji sp^2
t-Pa	trans-poliacetylen
PL	fotoluminescencja
$Q(A)$	współczynnik czystości diamentu, oznaczający zawartość krystalicznej formy diamentu w warstwie
$Pos(G)$	położenie pasma G
FWHM(G)	szerokość połówkowa pasma G
gs	średnia wielkość ziaren diamentowych
nc	relatywny udział klastrów olefinowych
nr	relatywny udział klastrów pierścieniowych
ng	relatywny udział klastrów grafitowych
$disp(G)$	współczynnik dyspersji pasma G
m/I_G	stosunek współczynnika kierunkowego liniowo odciętego tła PL do intensywność pasma G w widmie Ramana
I_D/I_G	stosunek intensywności pasma D do pasma G w widmie Ramana
La	wielkość kryształitów grafitowych w płaszczyźnie lub wielkość klastrów węgla amorficznego
Efekt PC	efekt uwięzienia/ograniczenia fononu
VDOS	gęstość stanów wibracyjnych

Wstęp

Cienkie warstwy diamentowe CVD (ang. Chemical Vapor Deposition) to materiały cieszące się od kilkunastu lat dużym zainteresowaniem badaczy, ze względu na szerokie spektrum właściwości fizykochemicznych jakie oferują. Dodatkowo, możliwe jest modelowanie właściwości warstwy diamentowej CVD poprzez zmianę samej struktury na etapie osadzania, sterując wielkością ziaren diamentowych, rodzajem i stopniem domieszkowania. Dzięki temu materiały te mogą zostać wykorzystane do zastosowań w systemach z pogranicza takich dziedzin jak: biotechnologia, nanotechnologia i elektronika.

Jednym z czynników silnie determinującym właściwości warstw diamentowych jest wielkość uzyskanych krystalitów. Ze względu na charakter procesu wzrostu warstwy diamentowe, prócz krystalicznej fazy węgla o hybrydyzacji sp^3 , zawierają również inne struktury węglowe. W ogólności można stwierdzić, że diament CVD to kompozycja krystalitów oraz amorficznego diamentu, a także struktur grafitopodobnych [1]. Odmienne właściwości warstw o różnych ziarnach diamentowych przypisuje się głównie różnicy w zawartości fazy amorficznej węgla. Jednakże wiadome jest, że sam węgiel amorficznych może występować w różnych formach o zgoła odmiennych właściwościach w zależności od stopnia uporządkowania, czy też wysycenia wodorem. Z punktu widzenia modelowania właściwości fizykochemicznych, kluczowe jest zrozumienie wzajemnych relacji jakie istnieją pomiędzy strukturą diamentu, a strukturą węgla amorficznego oraz wpływu morfologii warstwy na ich dystrybucję. Celem pracy jest zbadanie jak zmienia się charakter fazy amorficznej i krystalicznej węgla o hybrydyzacji sp^2 w warstwach diamentowych w zależności od rozmiaru krystalitów diamentowych.

Choć zarówno same warstwy diamentowe jak i materiały węgla amorficznych do tej pory były niejednokrotnie szczegółowo charakteryzowane pod kątem właściwości fizycznych, czy też zawartości defektów i zanieczyszczeń, to istnieje niewiele prac skupiających się na badaniu struktury węgla amorficznych stanowiących „zanieczyszczenia” w diamencie. Dotychczas stwierdzono jedynie, że w warstwach o nanometrycznych ziarnach diamentowych węgiel amorficzny ma tendencję do przyjmowania bardziej uporządkowanej formy [2]. Autorzy uznali, że obserwowana grafityzacja na granicach ziaren była spowodowana warunkami samego procesu osadzania, natomiast nie jest do końca jasna rola jaką odgrywa zwiększenie się ogólnej objętości granic ziaren.

Dlatego też, w ramach tej rozprawy doktorskiej warstwy diamentowe poddano szczegółowej analizie pod kątem występowania poszczególnych struktur węglowych, z uwzględnieniem nie tylko różnych hybrydyzacji węgla, ale również różnych form klastrów węglowych, czy też ich wielkości. Badania obejmowały również analizę wpływu wielkości oraz dystrybucji granic ziaren na występowanie poszczególnych form węgla.

W ostatnich latach obserwuje się również wzmożone zainteresowanie właściwościami powierzchniowymi warstw diamentowych, ze względu na silną zależność właściwości takich jak: powinowactwo elektronowe, przewodnictwo powierzchniowe czy hydrofilowość od rodzaju molekuly terminującej powierzchnię diamentu [3,4]. Dotychczasowe badania pokazały, że w zależności od tego, czy powierzchnia będzie terminowana wodorem czy tlenem warstwa diamentowa będzie wykazywać ujemne bądź dodatnie powinowactwo elektronowe, jak również zmieni się charakter zwilżania powierzchni.

Obecność wodoru na granicach ziaren oraz na powierzchni diamentowej jest naturalną konsekwencją mechanizmu wzrostu warstwy diamentowej, która to polega wpiertw na adsorpcji molekuł CH_x , a następnie abstrakcji kolejnych atomów wodoru z powierzchni przez atomowy wodór znajdujący się w gazie reakcyjnym. Wodór odgrywa kluczową rolę w stabilizacji nanokrystalitów warstw diamentowych poprzez wysycenie wiązań węgla o hybrydyzacji sp^3 . Nanometryczne klastry diamentów terminowane wodorem są faworyzowane energetycznie w porównaniu z klastrami grafitowymi o podobnych rozmiarach [5].

Inkorporacja wodoru w warstwę oraz jego wpływ na właściwości zostały dobrze zbadane dla warstw materiałów uwodornionego amorficznego węgla, które to mogą zawierać nawet do 45% wodoru. Jednakże, niewiele jest wciąż wiadomo na temat dystrybucji wodoru, jego koncentracji czy też lokalizacji w warstwach diamentowych. Badania wykonane dotychczas pokazały, że wodór w warstwach diamentowych CVD jest inkorporowany głównie na granicach ziaren w całej objętości warstwy oraz może występować w niewielkich ilościach w formie wtrąceń w samych ziarnach [6,7]. Równocześnie stwierdzono, że największa koncentracja atomów wodoru występuje na powierzchniach warstw, nawet w przypadku niewielkiej chropowatości i ziaren diamentowych tak dużych jak 50 μm .

Również obrana technika osadzania, a także warunki procesu mogą silnie determinować ostatecznie uzyskaną strukturę węgla czy wysycenie wodorem. W pracy [8] pokazano, że domieszkowane azotem warstwy diamentowe o nanometrycznych krystalitach w porównaniu z polikrystalicznymi warstwami zawierały dużo większe ilości wodoru. Obserwowano również zwiększenie koncentracji wodoru w warstwach diamentowych uzyskanych techniką mikrofalową CVD [5]. W ogólności badacze obserwują różną zależność koncentracji wodoru w warstwach w zależności od zawartości CH_4 w gazach reakcyjnych, obserwowany jest zarówno spadek H% wraz z wzrostem CH_4 jak i wzrost [9,10].

W większości prac obserwowano większe koncentracje wodoru dla warstw o mniejszych krystalitach diamentowych [5,8,11,12], jednakże obserwowano również odstępstwa od tej prawidłowości [10]. Powodem tych rozbieżności może być występowanie w mikrokrystalicznych i nanokrystalicznych warstwach diamentowych innych form wiązań wodoru z węglem przy jednoczesnym zastosowaniu technik pomiarowych o różnej czułości na hybrydyzacje węgla sp^2 czy sp^3 . Dodatkowo, w warstwach nanokrystalicznych obserwuje się duże zawartości polimerowych łańcuchów trans-poliacetyleny, z którym to może być powiązany wzrost zawartości wodoru.

Jednym z celów pracy jest oszacowanie koncentracji wodoru w warstwach diamentowych w zależności od wielkości krystalitów diamentowych oraz określenie miejsc preferencyjnego występowania wodoru w postaci wiązań z węglem o hybrydyzacjach sp^2 i sp^3 . W celu wyjaśnienia mechanizmu tych różnic postanowiono zbadać zależność pomiędzy oszacowaną zawartością wodoru, a koncentracją i strukturą łańcuchów trans-poliacetyleny. W ramach badań nad właściwościami powierzchniowymi warstw diamentowych analizowano również wpływ morfologii jak i kompozycji chemicznej powierzchni na ostatecznie uzyskane właściwości fizyczne badanych warstw.

Główną techniką badawczą zastosowaną w ramach tej pracy była spektroskopia Ramana, która to umożliwia szeroką charakteryzację strukturalną materiałów węglowych. Wielu badaczy zakładało, że spektroskopia Ramana z wykorzystaniem źródła wzbudzenia z zakresu UV będzie preferowaną, niedestruktywną techniką do wyznaczania zawartości wodoru w materiałach węglowych [13]. Jednakże ze względu na kosztowność optyki zastosowanej w eksperymencie i

laserów generujących linie z zakresu UV, a także ryzyko uszkodzenia lub indukowania zmian strukturalnych w próbce poprzez osiąganą dużą gęstość mocy w plamce pomiarowej, technika ta do tej pory się nie przyjęła.

Jednakże być może istnieje możliwość pośredniego powiązania widma Ramana z koncentracją wodoru w warstwie, tak jak to wykazano w przypadku warstw amorficznych węgla. Marchon [14] pokazał, że istnieje relacja pomiędzy znormalizowaną intensywnością tła fotoluminescencji PL (ang. Photoluminescence), a zawartością wodoru w próbce. Z kolei Bergman [15] zauważyła, że w przypadku warstw diamentowych o dużej zawartości fazy niediamentowej obserwuje się bardzo podobny kształt pasm PL. Powiązanie cech tła PL z zawartością wodoru w warstwach diamentowych byłoby pożądane, ponieważ dawałoby możliwość wyznaczenia podczas jednych pomiarów ramanowskich wszystkich niezbędnych parametrów potrzebnych do dalszej analizy wyników eksperymentalnych. Dlatego też, w ramach tej rozprawy doktorskiej podjęto próbę wyznaczenia zależności pomiędzy intensywnością znormalizowanego tła PL, a koncentracją wiązań CH_x dla badanych warstw diamentowych otrzymanych techniką CVD.

Celem niniejszej rozprawy doktorskiej jest rozstrzygnięcie następujących zagadnień:

- jaki jest stopień uporządkowania fazy amorficznej węgla w próbkach mikro i nano krystalicznych, w zależności od wielkości ziaren diamentowych, czystości diamentu, czy szacunkowej zawartości wodoru;
- jaki jest udział poszczególnych klastrów węglowych oraz fazy amorficznej o hybrydyzacji węgla sp³ w próbkach diamentowych mikro i nano krystalicznych oraz w jaki sposób udziały te korelują z wielkością ziaren diamentowych czy czystością diamentu;
- jakie są różnice w postaci węgla amorficznego znajdującego się w warstwach diamentowych mikro i nano krystalicznych, a czystymi warstwami amorficznego węgla;
- jaką postać w próbkach MCD i NCD mają struktury trans-poliacetyleny oraz jaki jest mechanizm powstawania tych struktur na granicach ziaren diamentowych;
- jaki jest całkowity udział węgla amorficznego o hybrydyzacji węgla sp², sp³, trans-poliacetyleny oraz krystalicznego diamentu w warstwach mikro i nano krystalicznych oraz jaka jest dystrybucja tych struktur względem morfologii powierzchni warstw;
- w jaki sposób parametry warstw takie jak wielkość krystalitów diamentowych czy czystość diamentu wpływają na właściwości powierzchniowe warstw mikro i nano krystalicznych oraz ich kompozycję chemiczną;
- w jaki sposób kompozycja chemiczna warstw wpływa na jej właściwości powierzchniowe.

1. Podstawowe właściwości strukturalne warstw diamentowych CVD

Jedną z najpowszechniej stosowanych metod syntezy warstw diamentowych dla zastosowań w przemyśle i nauce jest technika osadzania z fazy gazowej CVD. Synteza warstw diamentowych CVD jest procesem złożonym i zależnym od wielu parametrów, takich jak: ciśnienie gazów reakcyjnych, temperatura, rodzaj podłoża, odległość podłoża od włókna, stosunek stężeń gazów reakcyjnych [16]. Kontrola procesu, choć trudna, to umożliwiła uzyskanie warstw charakteryzujących się różnymi właściwościami. Jednym z najważniejszych parametrów warstw jest wielkość kryształitów diamentowych, z którą to z kolei pośrednio jest związana obecność innych struktur węglowych.

Warstwy diamentowe z różną wielkością kryształitów od mikro (MCD – ang. Microcrystalline Diamond) poprzez nano (NCD – ang. Nanocrystalline Diamond) do ultranano-kryształitów (UNCD – ang. Ultrananocrystalline Diamond) mogą wykazywać inne właściwości fizyczne i chemiczne. Jest to spowodowane w dużej mierze różną objętością dodatkowej frakcji fazy węgla amorficznego, znajdującej się na granicy ziaren kryształitów, w lukach czy też na powierzchni. Dodatkowo, sama faza amorficzna węgla może różnić się stopniem uporządkowania, rodzajem hybrydyzacji węgla, strukturą przestrzenną, czy też stopniem pasywacji wiązań niewysyconych węgla atomami wodoru lub innymi atomami/związkami.

Węgiel amorficzny inkorporowany w warstwę diamentową, w zależności od ilości oraz formy, wpływa na takie właściwości materiału jak: szerokość przerwy energetycznej, przewodnictwo elektryczne i temperaturowe, twardość oraz właściwości optyczne. Dlatego też, warstwy diamentowe CVD mogą wykazywać właściwości od typowych dla monokryształu diamentu w przypadku struktury MCD, poprzez właściwości charakterystyczne dla warstw z inkluzjami grafitu, aż do warstw UNCD wykazujących właściwości zbliżone do „czystych” warstw węgla amorficznych.

W kolejnych podrozdziałach zostaną opisane nie tylko potencjalne zastosowania warstw diamentowych, czy techniki syntezy, ale również właściwości strukturalne poszczególnych form węgla występujące w warstwach diamentowych CVD.

1.1. Potencjał aplikacyjny materiałów bazujących na warstwach diamentowych

Diament posiada „ekstremalne” właściwości fizyczne i chemiczne. Najważniejsze z nich zostały przedstawione w *Tabeli 1*. To właśnie ich kombinacja powoduje, że wachlarz potencjalnych zastosowań materiałów bazujących na warstwach diamentowych jest bardzo szeroki. W rozdziale tym zostaną omówione najważniejsze możliwe aplikacje diamentu oraz warstw diamentowych w kontekście poszczególnych właściwości fizycznych i chemicznych.

Tabela 1 Zestawienie właściwości fizycznych i chemicznych diamentu.

Bardzo wysoka twardość	90 GPa/ $1 \cdot 10^4$ kg/mm ²
Moduł Younga	1,22 GPa
Duży współczynnik przewodnictwa cieplnego RT	$2 \cdot 10^3$ W/m·K
Transparentność optyczna w szerokim zakresie	od UV do IR
Niski współczynnik rozszerzalności cieplnej	$0,8 \cdot 10^{-6}$ K ⁻¹
Opór elektryczny	10^{-3} Ω·cm - 10^{16} Ω·cm
Obojętność chemiczna i stabilność biologiczna	
Wykazuje niskie lub „negatywne” powinowactwo elektronowe	
Możliwe przewodnictwo powierzchniowe typu p	

Idealny monokryształ diamentu, składający się z wiązań kowalencyjnych o hybrydyzacji sp^3 , krystalizujący w układzie sieci regularnej, charakteryzuje się wysokim przewodnictwem cieplnym, wysoką stabilnością biologiczną oraz obojętnością chemiczną. Zwłaszcza te dwie ostatnie cechy powodują, że w dziedzinie elektrochemii diament znajduje zastosowanie jako elektrody, elektrochemiczne detektory, sensory promieniowania (dozymetry, monitory wiązki fluorescencji) [17,18]. Dodatkowo, warstwy diamentowe terminowane odpowiednio wodorem bądź tlenem wykazują różne właściwości elektryczne czy adhezyjne, dlatego też mogą być wykorzystywane jako biochemiczne sensory, selektywne bioznaczniki i komponenty dostarczania leków (jako nanoczątki diamentu) [19,20].

Dzięki krótkim wiązaniom i ciasnemu upakowaniu w strukturze sieci, diament jest ekstremalnie twardym materiałem, z jednoczesną optyczną transparentnością w szerokim zakresie promieniowania elektromagnetycznego. Dlatego też, diament lub pokrycia diamentowe, znajdują zastosowanie w optyce jako soczewki, pryzmaty, kryształy ATR, jako okna dla promieniowania X czy też podczerwieni – również w systemach ultra wysokich próżni [21,22].

Wysoka twardość diamentu oraz możliwość uzyskania dla warstw diamentowych niskich współczynników tarcia oraz chropowatości powierzchni, powoduje, że w dziedzinie mechaniki diament jest wykorzystywany jako narzędzia tnące, skalpele, noże, pokrycia i komponenty odporne na ścieranie [23]. Dodatkowo, warstwy NCD i UNCD, ze względu na jednorodne właściwości mechaniczne w zakresie wielkości rzędu 100 nm oraz małą chropowatość powierzchni, mogą zostać wykorzystane w mikro-elektro-mechanicznych systemach MEMS (ang. microelectromechanical systems) [24,25].

Mała masa atomowa oraz silne wiązania węgla powodują wysokie częstotliwości drgań sieci krystalicznej, dlatego też diament jest dobrym przewodnikiem ciepła. Z tego powodu, diament jest wykorzystany nie tylko jako baza past termoprzewodzących, ale również jako radiatory ciepła w układach elektroniki wysokiej mocy, w np. laserach diodowych [26].

Naturalny diament jest izolatorem elektrycznym o szerokiej przerwie energetycznej (5,47 eV), jednakże właściwości elektryczne mogą być modyfikowane poprzez domieszkowanie warstw diamentowych. Ciężkie domieszkowanie borem powoduje powstawanie superprzewodnictwa (rezystancja rzędu $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$). Zauważono również, że diament którego powierzchnia jest terminowana wodorem, w odpowiednich warunkach wykazuje negatywne powinowactwo elektryczne oraz przewodnictwo powierzchniowe typu p (bez domieszkowania) [27]. Dzięki temu, warstwy diamentowe mogą znaleźć zastosowanie w szerokiej gamie urządzeń elektrycznych, od mikroelektroniki wysokiej mocy, poprzez zimne katody, tranzystory pola emisyjnego FET, elektrody, aż po przetworniki elektryczne w biosensorach [27–29].

Na koniec, powszechnie występujące w warstwach diamentowych defekty punktowe, wakanse azotowe NV (ang. Nitrogen Vacancy), stanowią stabilne centra barwne o wysokiej efektywności luminescencji (70%) i czasie życia 3 ns. Dlatego też, mogą one znaleźć zastosowanie w dziedzinie metrologii kwantowej jako pojedyncze kubity w komunikacji, czy też w obliczeniach kwantowych [30,31].

Choć, jak widać, diament ma bardzo duży potencjał aplikacyjny, to jednak wciąż badacze zmagają się z wieloma trudnościami. Jednym z trudniejszych celów jest ograniczenie, bądź też kontrola, generacji defektów oraz fazy sp^2 w warstwach, które to silnie modyfikują mikrostrukturę, utrudniając tym samym efektywną aplikację materiałów diamentowych.

Z kolei z punktu widzenia zastosowań elektrycznych homoepitaksjalnych warstw diamentowych, dąży się wciąż do zwiększania efektywności domieszkowania i zmniejszenia wpływu zanieczyszczeń i defektów. Trwają również wciąż intensywne poszukiwania efektywnej domieszki typu n dla warstw diamentowych. Natomiast w przypadku dużych, pojedynczych krystalitów diamentowych badacze starają się zwiększać ich jakość poprzez kontrolowanie domieszki podłoża oraz gęstości defektów podłoża.

W przypadku systemów MEMS konieczne jest wciąż lepsze zrozumienie związku pomiędzy warunkami wzrostu warstwy, a nanostrukturą oraz właściwościami fizycznymi.

Również dalsze badania nad funkcjonalizacją powierzchni mają kluczowe znaczenie dla potencjalnych aplikacji w biomedycynie, gdzie sfunkcjonalizowana powierzchnia diamentu musi umożliwić konkretne interakcje z wybranymi molekułami [32].

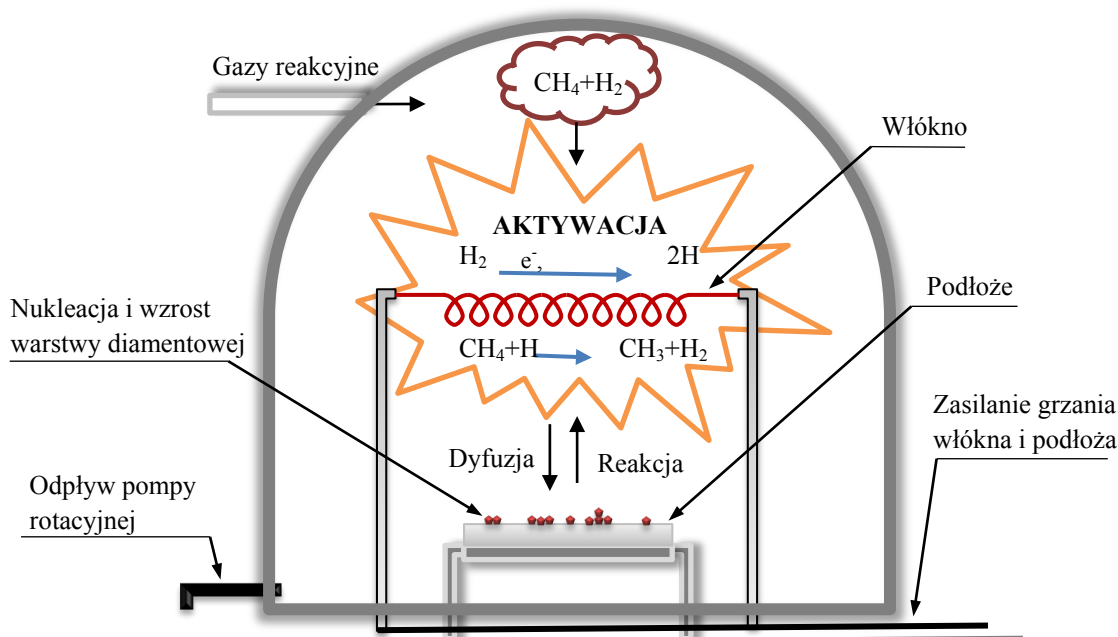
1.2. Techniki syntezy warstw diamentowych

Metoda syntezy diamentu z wykorzystaniem gorącego włókna HF CVD (ang. Hot Filament), to obok takich metod jak synteza w wysokich temperaturach i ciśnieniach HP-HT (ang. High Pressure and High Temperature), czy też synteza z fazy gazowej z wykorzystaniem płomienia lub plazmy mikrofalowej MP CVD (ang. Microwave Plasma), jest jedną z najpowszechniej stosowanych technik otrzymywania struktur diamentowych.

Idea syntezy diamentu z fazy gazowej polega na aktywacji gazu roboczego przy pomocy grzania oporowego włókna (metoda HF CVD - aktywacja termiczna) lub poprzez oddziaływanie promieniowaniem mikrofalowym (MW CVD - aktywacja plazmowa).

Mieszanka gazów roboczy składa się głównie z wodoru (99,5-96,0%) oraz metanu (0,5-4,0%), czasem dodatkowo stosuje się również niewielkie ilości gazów stabilizujących proces, takich jak np. argon. Podczas syntezy ciśnienie gazów jest utrzymana na poziomie 20-100 mbar, a temperatura włókna około 2000°C. W wyniku dostarczonej energii molekularny wodór rozpada się

na bardzo reaktywne atomy reagujące z metanem, tworząc różnego rodzaju rodniki węglowodorowe. W ten sposób aktywowany gaz przemieszcza się w wyniku dyfuzji w kierunku podłoża, również grzanego (500-1200°C), jak to pokazano na Rys. 1.



Rys. 1 Komora reakcyjna HFCVD z przykładowymi parametrami pracy.

Podłoża stosowane w syntezie CVD muszą mieć wysoki punkt topnienia (dla zadanego ciśnienia procesu), wyższy niż wymagany zakres temperatur dla wzrostu diamentu (700-1100°C). W związku z tym tworzywa sztuczne oraz metale z relatywnie niską temperaturą topnienia takie jak aluminium nie nadają się na podłoża.

Proces osadzania fazy diamentowej i nie diamentowej zazwyczaj w początkowym etapie syntezy polega na formowaniu się węglików w międzyfazowej warstwie, na której to dopiero zacznie narastać diament krystaliczny. Dlatego dobrze jest, jeśli materiał docelowo wykorzystywany jako podłoże, umożliwi formowanie się węglików. Również, co może wydawać się paradoksalne, niewskazane jest, aby materiał był zbyt reaktywny, dotyczy to metali przejściowych (żelazo, kobalt), dla których to węgiel wykazuje wysoką wzajemną rozpuszczalność. Materiały takie jak krzem, molibden czy też wolfram formują węgliki, ale tylko w międzyfazowej warstwie, ponieważ wykazują tylko umiarkowaną wzajemną rozpuszczalność z węglem w warunkach typowych dla procesu CVD. Warstwa węglików może być opisana jako swojego rodzaju „klej”, który to sprzyja wzrostowi diamentu, jak również poprawia adhezję warstwy diamentowej znosząc częściowo naprężenia powstające na granicy podłoże-warstwa [33].

Podłoże, aby zapewnić efektywny wzrost kryształu diamentu, musi dostarczyć odpowiedniej ilości miejsc nukleacji. Z tego powodu wybór podłoża diamentowego bywa problematyczny. Defektowanie powierzchni podłoża może dostarczyć miejsc nukleacji dla wzrastającego kryształu diamentu. W celu zwiększania ilości zarodki diamentowych, przed procesem syntezy, podłoża są zarysowywane proszkiem diamentowym o granulacji rzędu mikrometrów (można również stosować TaC, SiC) co pozwala osiągnąć gęstość nukleacji na poziomie 10^7 - 10^8 cm⁻² [34].

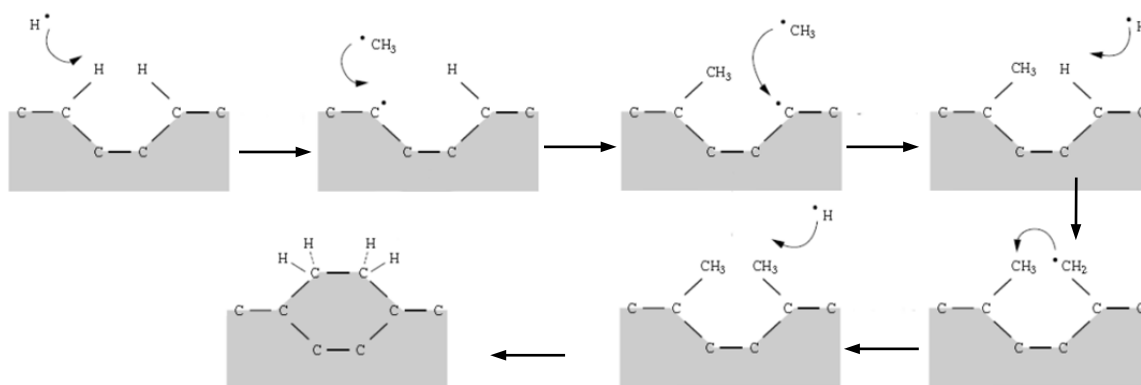
Ponieważ obszar stosowanych temperatur i ciśnień syntezy diamentu pokrywa się z obszarem stabilności fazy grafitowej, to podczas procesu osadzania wytwarzane są również innego rodzaju struktury węglowe o wiązaniach o hybrydyzacji sp^1 , sp^2 , ale także sp^3 w postaci amorficznej. Jednakże na skutek 30-krotnie szybszego wytrawiania przez wodór atomowy fazy grafitowej, w porównaniu do fazy diamentowej, możliwe jest w odpowiednich warunkach, wytworzenie warstw praktycznie czystego diamentu.

Synteza diamentu jest bardzo skomplikowanym procesem, ale w uproszczeniu można traktować ją jako dwustopniowy proces [35]:

- trawienie ($nC(\text{grafit}) + mH \rightarrow C_nH_m$)
- wzrost ($C_nH_m \rightarrow nC(\text{diament}) + mH$),

gdzie n i m to liczba, odpowiednio atomów węgla i wodoru.

Ponieważ atomy wodoru są bardzo reaktywne można przyjąć, że w początkowej fazie, na prawie całej powierzchni podłoża zaadsorbowany jest wodór, tak jak to pokazano na *Rys. 2*. Następnie muszą zachodzić kolejne reakcje usuwania wodoru powierzchniowego (np. przez atom wodoru z gazu) oraz adsorpcji rodników CH_3 , CH_2 , by kolejne atomy węgla mogły być dołączone do zarodki diamentowych. Wodór atomowy pełni więc funkcję nie tylko wytrawiania fazy grafitowej, ale także katalizatora procesu wzrostu kryształitów.



Rys. 2 Modelowy przykład reakcji możliwych podczas syntezy diamentu (na podstawie [33]).

1.3. Właściwości strukturalne warstw diamentowych CVD

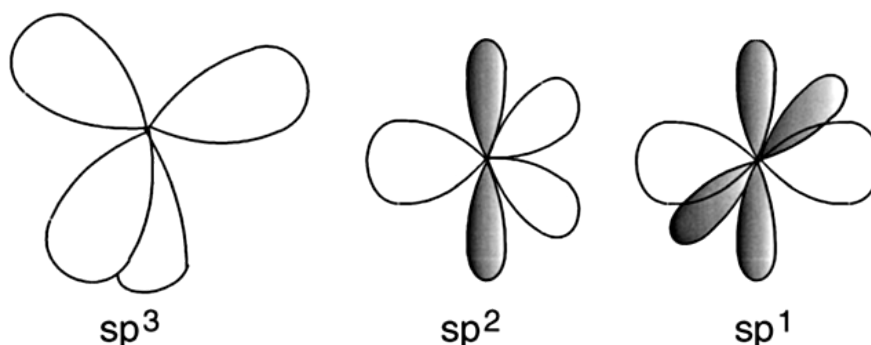
Warstwy diamentowe CVD ze względu na osadzanie w warunkach stabilnych dla syntezy grafitu, zazwyczaj oprócz krystalicznej fazy węgla sp^3 , zawierają również inne struktury węglowe w postaci czy to wtrąceń, czy też inkluzji w granicach ziaren. Dodatek węgla amorficznego w warstwie będzie modyfikował właściwości elektryczne, jak również właściwości mechaniczne. Węgiel amorficzny może występować w różnej formie uporządkowania, jak również może zawierać dowolne hybrydyzacje węgla.

Konfiguracja elektronowa atomu węgla w stanie podstawowym to $1s^2 2s^2 2p^2$, natomiast w stanie wzbudzonym: $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$. Cztery elektrony walencyjne umożliwiają tworzenie wiązań chemicznych poprzez takie hybrydyzacje jak sp^3 , sp^2 , sp^1 , jak to pokazano na Rys. 3.

W przypadku struktury diamentu, a także diamentopodobnego węgla amorficznego, każdy z 4 elektronów walencyjnych atomu węgla formuje kierunkowy orbital sp^3 poprzez hybrydyzację orbitali atomowych $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$. Tak powstała hybryda ma geometrię tetraedru, o kątach $109^\circ 28'$ pomiędzy poszczególnymi ramionami. Czołowe przekrywanie się orbitali sp^3 z orbitalami sąsiednich atomów węgla prowadzi do powstawiania silnych wiązań typu σ .

W konfiguracji charakterystycznej dla grafitu, trzy z czterech elektronów walencyjnych węgla formują, poprzez hybrydyzację orbitali atomowych $2s$, $2p_x$, $2p_y$, kierunkowe orbitale sp^2 , tworząc hybrydę o geometrii trygonalnej. W strukturze takiej wiązania σ pomiędzy trzema sąsiednimi atomami węgla powstają w jednej płaszczyźnie, a kąt pomiędzy sąsiednimi atomami wynosi 120° . Czwarty elektron związany z orbitalem atomowym $2p_z$ prostopadłym do płaszczyzny wiązań σ , nie bierze udziału w hybrydyzacji. W przypadku struktury grafitu orbitale $2p_z$ sąsiednich atomów węgla nakładają się bocznie, formując tym samym orbital molekularny π . Orbitale π sąsiednich płaszczyzn grafitu oddziałują na siebie słabszymi wiązaniami typu π , tworząc tym samym charakterystyczną „stosową” strukturę krystaliczną grafitu.

Z kolei w przypadku hybrydyzacji sp^1 dwa z czterech elektronów walencyjnych poprzez hybrydyzację orbitali atomowych $2s$, $2p_x$ formują orbitale sp , umożliwiając tym samym tworzenie liniowych wiązań typu σ wzdłuż osi x . Natomiast dwa pozostałe elektrony z orbitali atomowych $2p_y$, $2p_z$ (zaciemnione orbitale na Rys. 3), poprzez boczne przekrywanie się z orbitalami p sąsiednich atomów węgla formują dwa orbitale π w kierunkach y i z .



Rys. 3 Możliwe hybrydyzacje wiązań atomów węgla [13].

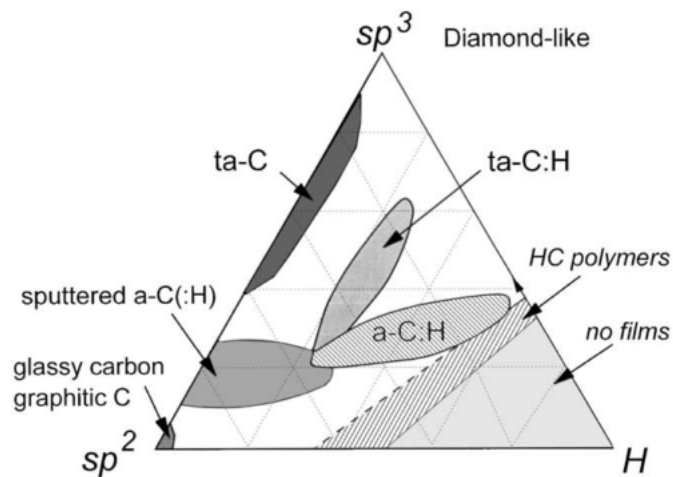
Węgiel o hybrydyzacji sp^3 tworzy krótkie kierunkowe wiązania σ dlatego też zawartość tej frakcji będzie wpływać silnie na właściwości mechaniczne warstw. Ponieważ stan elektronu na

orbitalu π w skali energii leży bliżej przerwy energetycznej niż stan elektronu na orbitalu σ , to właśnie zawartość i stopień uporządkowania węgla o hybrydyzacji sp^2 będą głównie determinować właściwości elektryczne materiału.

W ogólności węgiel o każdej hybrydyzacji może występować w formie zarówno krystalicznej jak i amorficznej, dodatkowo również zawartość wodoru w warstwach będzie modyfikować ich właściwości. Również przestrzenne rozłożenie struktur grafitowych może prowadzić do powstawania grup materiałów o odmiennych właściwościach. Z tego też powodu bogactwo materiałów węglowych jest ogromne, od dobrze znanych wszystkim form alotropowych węgla takich jak: grafit, diament, poprzez „egzotyczne” materiały typu grafen, nanorurki, fulereny, nanodiamenty, do warstw typu amorficznego węgla a-C (ang. amorphous carbon), diamentopodobnego węgla amorficznego DLC (ang. Diamondlike Carbon), warstw typu polimerowego, szklanego węgla (ang. glassy carbon), czy też jednowymiarowych łańcuchów węgla sp^1 , tzw. karbin (alotropowej odmianie węgla o strukturze pilialkinu).

Różnorodność materiałów węglowych może być zobrazowana za pomocą diagramu trójfazowego (Rys. 4), po raz pierwszy zaproponowanego przez Jacoba i Mollera [36], a będącego sukcesywnie rozszerzonego przez kolejnych badaczy. Wykres ten podkreśla dwa główne czynniki determinujące właściwości materiałów węglowych - udział frakcji sp^2/sp^3 oraz zawartość wodoru.

Na Rys. 4 prawą część wykresu zamykają materiały polimerowe takie jak węglowodorowy polimer - polietylen (ang. polyethylene $(CH_2)_n$) oraz poliacyetylen (ang. polyacetylene $(CH)_n$). Powyżej tego limitu atomy węgla nie formują już ciągłych sieci, a jedynie pojedyncze molekuly.



Rys. 4 Diagram trójfazowy materiałów węglowych [37]. Naroża diagramu odpowiadają takim strukturom jak diament, grafit i węglowodory.

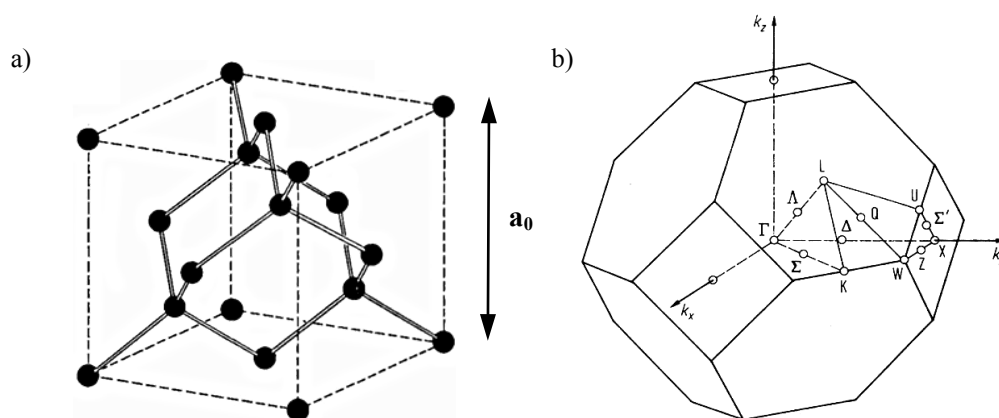
W kolejnych podrozdziałach zostaną pokrótce omówione najważniejsze właściwości strukturalne poszczególnych struktur węglowych.

1.3.1 Struktura monokryształu diamentu

Diament krystalizuje w układzie regularnym i może być opisany jako dwie przenikające się podsieci, regularne powierzchniowo centrowane (fcc), przesunięte względem siebie wzdłuż głównej przekątnej komórki elementarnej (Rys. 5). Baza komórki elementarnej diamentu składa się z dwóch identycznych atomów węgla w pozycjach $(0,0,0)$ oraz $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$.

W układzie takim każdy atom węgla jest związany w konfiguracji tetraedru z 4 najbliższymi sąsiadami przeciwnej podsieci. Ze względu na mały rozmiar atomów węgla, a także gęstość upakowania, kryształ diamentu ma największą gęstość atomów spośród wszystkich kryształów objętościowych. Stała kryształu (długość krawędzi sześciangu, Rys. 5 a)) wynosi $a_0=3,57 \text{ \AA}$, choć wielkość ta może się nieznacznie zmieniać w zależności od temperatury oraz poziomu zanieczyszczeń, czy też zawartości izotopów węgla.

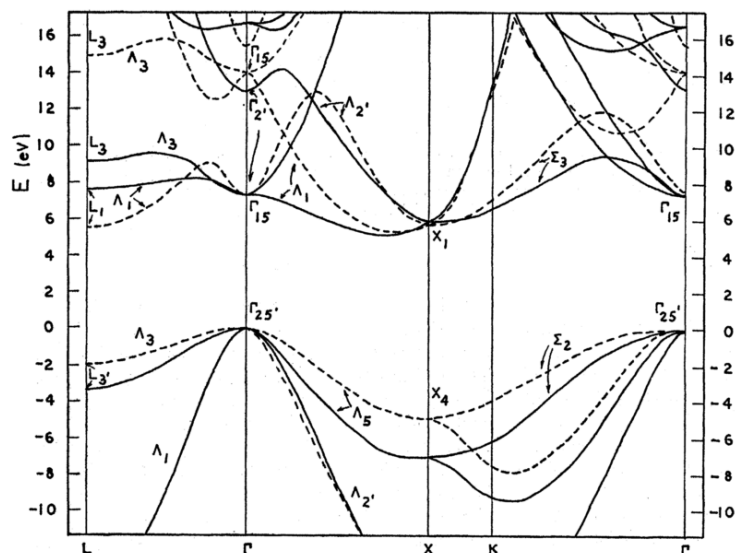
Wiązania w kryształach diamentu mają długość $1,549 \text{ \AA}$, a kąt pomiędzy atomami C wynosi 109° . Dzięki tak krótkim wiązaniom, oraz gęstemu upakowaniu atomów węgla, propagacja fononów przez sieć kowalencyjną odbywa się bardzo wydajnie. Z tego powodu diament, w temperaturze pokojowej, odznacza się najwyższą przewodnością cieplną spośród wszystkich znanych kryształów objętościowych.



Rys. 5 a) Struktura krystaliczna diamentu, oraz b) konstrukcja pierwszej strefa Brillouina struktury fcc.

Krótkie, pojedyncze wiązania węgla prowadzą również do przekrywania się orbitali elektronowych atomów biorących udział w wiązaniu i dużej separacji pomiędzy energią orbitalu wiążącego, a energią orbitalu antywiążącego. Rezultatem tego jest bardzo duża, skośna przerwa energetyczna w temperaturze pokojowej - Rys. 6 (około $5,47 \text{ eV}$, dla porównania dla krzemu to tylko $1,12 \text{ eV}$), co czyni diament atrakcyjnym materiałem półprzewodnikowym. Jednocześnie gęste upakowanie sieci diamentu, wraz z niewielkim rozmiarem atomów węgla powoduje, że ciężko jest wprowadzić inny rodzaj atomu w sieć krystaliczną w formie podstawnikowej. Problemem jest również to, że poziomy donorowe lub akceptorowe często są zbyt głębokie lub zbyt płytkie, aby stanowić efektywne materiały półprzewodnikowe. Dlatego też, domieszkowanie diamentu jest trudnym zadaniem i niewiele atomów może stanowić potencjalną domieszkę (tylko B, N, Si, P, Ni, Li, Na i S [53, 54]).

Najczęstszym domieszkowaniem diamentu, również spotykanym w naturalnych kryształach, jest domieszkowanie borem, co generuje przewodnictwo typu p. Jednocześnie do tej pory nie udało się uzyskać efektywnej domieszki typu n. Domieszkowanie azotem, które to również występuje w naturalnych kryształach diamentu, co prawda generuje pasmo donorowe, jednakże pasmo to znajduje się 2 eV poniżej pasma przewodnictwa.



Rys. 6 Struktura pasmowa diamentu dla wektorów falowych k równoległych do głównych osi krystalograficznych [38]. Punkty X, L, K odpowiadają granicom pierwszej strefy Brillouin'a w kierunkach $\langle 001 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ oraz $\langle 110 \rangle$.

Kolejnym ważnym zagadnieniem, również z punktu widzenia potencjalnego zastosowania w elektronice warstw diamentowych, jest stopień zdefektowania i zanieczyszczenia sieci krystalicznej diamentu. Warstwy diamentowe różnią się pod wieloma względami od naturalnego kryształu diamentu, z powodu syntetycznej metody ich wzrostu. Dlatego też warstwy diamentowe posiadają własne charakterystyczne defekty i zanieczyszczenia, nie występujące w naturalnych kryształach. W wyniku procesu CVD powstają takie defekty jak [39–41]:

- defekty punktowe sieci, czyli wakanse oraz wtrącenia w postaci atomów domieszkowych w formie podstawnikowej;
- defekty objętościowe sieci: agregaty wakansów oraz inkluzje (np. grafit);
- defekty liniowe: dyslokacje sieci;
- defekty powierzchniowe: błędy ułożenia, granice ziaren mikro zbliźniczenia.

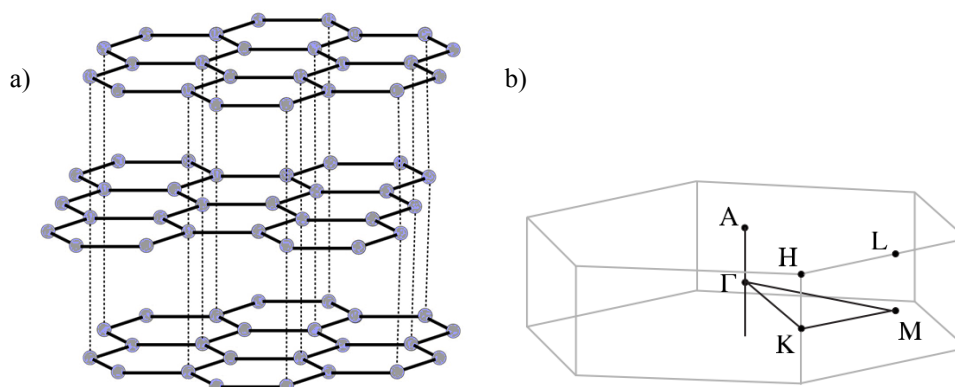
Ze względu na dużą przerwę energetyczną diamentu, odpowiadającą promieniowaniu z zakresu głębokiego ultrafioletu (5,51 eV to 225 nm), czysty diament jest transparentny dla światła widzialnego i wydaje się być bezbarwnym kryształem. Natomiast kryształy diamentu posiadające zabarwienie są wynikiem występowania niewielkiej ilości defektów lub zanieczyszczeń w sieci diamentowej. Takie luminescencyjne defekty są w stanie absorbować albo emitować fotony o pewnych zakresach liczb falowych. Dlatego też, można spotkać diamenty o zabarwieniach niebieskim (wtrącenia boru), żółte (azot), brązowe (defekty sieci), zielone (nikiel), ale również czerwone, różowe czy pomarańczowe. Takie defekty luminescencyjne zwane są centrami barwnym.

Szczególnie interesującym defektem punktowym jest centrum barwne NV, powstające na skutek wprowadzenia atomu azotu w formie podstawnikowej w sieć diamentową oraz jednoczesne występowanie przylegającego wakansu w sieci diamentowej. Centrum barwne NV może występować w dwóch stanach, jako neutralne NV⁰ (ZPL 2,156 eV, 575 nm) oraz ujemnie naładowane NV⁻ (ZPL 1,945 eV, 637 nm).

1.3.2 Struktura monokryształu grafitu

Heksagonalny grafit ma strukturę zbudowaną z płaszczyzn, w których każdy atom węgla tworzy z trzema sąsiadami dwa wiązania pojedyncze i jedno podwójne, formując dwuwymiarową sieć „plastra miodu” (pierścienie aromatyczne, 6 atomowe). Sąsiednie płaszczyzny oddziałujące ze sobą słabymi wiązaniami typu π , tworzą postać równoległych płaszczyzn (Rys. 7). Komórka elementarna grafitu składa się z 4 atomów, po dwa od każdej z płaszczyzn. Strefa Brillouina, w ujęciu trójwymiarowym, stanowi heksagonalny cylinder (Rys. 7 b)).

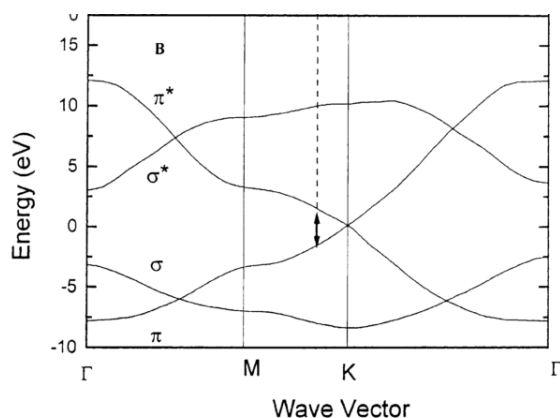
Najmniejsza odległość pomiędzy związanymi atomami węgla struktury grafitowej to 1,42 Å, natomiast odległość pomiędzy kolejnymi płaszczyznami może wynosić od 3,354 Å dla monokryształu grafitu typu ABAB, do 3,7 Å dla innych typów grafitu [42].



Rys. 7 a) Struktura krystaliczna grafitu oraz b) konstrukcja pierwszej strefy Brillouina.

Ze względu na występowanie w graficie silnych wiązań σ wewnątrz płaszczyzn i słabych wiązań typu van der Waals'a pomiędzy warstwami, wykazuje on anizotropię właściwości mechanicznych oraz elektrycznych. Grafit wykazuje wysoką wytrzymałość mechaniczną wzdłuż równoległych płaszczyzn, jednocześnie same płaszczyzny mogą łatwo przemieszczać się względem siebie poprzez poślizg, powodując że grafit jest doskonałym materiałem smarującym.

Pojedyncza płaszczyzna grafitu jest półprzewodnikiem z zerową przerwą energetyczną w punkcie K (Rys. 8). Natomiast w trójwymiarowym ujęciu grafit jest anizotropowym metalem, gdzie przewodnictwo może odbywać się pomiędzy płaszczyznami dzięki zdelokalizowanym elektronom π . Rezystancja elektryczna w kierunku równoległym do ułożenia stosów jest stukrotnie większa niż w kierunku równoległym do płaszczyzn [43].



Rys. 8 Struktura pasmowa grafitu [13].

Ze względu na łatwość zrywania wiązań typu π (energia wiązań pomiędzy płaszczyznami 0,5 eV [44]), występuje wiele pochodnych materiałów bazujących na strukturze grafitu. Dzieląc płaszczyzny grafitu na coraz mniejsze fragmenty można uzyskać struktury o różnym stopniu uporządkowania dalekiego i średniego zasięgu, ale z jednoczesnym zachowaniem pierścieni aromatycznych w postaci niewielkich płaszczyzn. Taki fragment grafitu o skończonych wymiarach nazywany jest klastrem grafitowym (małe grona atomów) lub nanografitowym.

Wprowadzenie naprężeń ścinających do struktury grafitu może również powodować powstawanie lokalnie defektów błędu ułożenia objawiających się występowaniem grafitu typu ABCABC. W strukturach tych, co trzecia płaszczyzna znajduje się dokładnie w osi atomów węgla sąsiednich płaszczyzn, grafit ten należy do romboidalnego układu krystalograficznego. Możliwe jest również występowanie struktur turbostratycznych, w których nie jest zachowana żadna regularność występowania kolejnych równoległych płaszczyzn. Struktury te powstają głównie w technikach syntezy w niskich temperaturach (do 1300°C) i mogą zostać częściowo przekształcone w regularnie ułożony grafit poprzez wygrzewanie w wysokich temperaturach [45].

Dalsze zwiększanie dystorsji wiązań w strukturze grafitu prowadzi do rozrywania wiązań oraz formowania się pierścieni niearomatycznych, a także łańcuchów węgla. Zmianie ulega zarówno uporządkowanie krótkiego jak i dalekiego zasięgu, a materiał zmienia postać z krystalicznej na amorficzną. W skrajnych przypadkach struktura pierścieniowa może zostać całkowicie zastąpiona łańcuchami węglowymi. Struktury te, zwane w ogólności węglem amorficznym, zostaną dokładniej opisane w kolejnym podrozdziale.

1.3.3 Węgiel amorficzny

Różnorodność właściwości elektrycznych i mechanicznych jakie oferują materiały węglowe wynika nie tylko z możliwości występowania węgla w postaci trzech form hybrydyzacji, ale również z faktu tworzenia odmian struktur o różnym stopniu uporządkowania, od materiałów krystalicznych, nanokrystalicznych, aż do form amorficznych.

Węgiel amorficzny a-C to niekrystaliczna faza węgla, która może mieć niemal dowolny stosunek wiązań węgla o hybrydyzacjach sp^2/sp^3 , dlatego też będzie wykazywać właściwości pośrednie pomiędzy tymi charakterystycznymi dla diamentu, a grafitu. Jeśli w materiale występuje znaczny udział frakcji wiązań węgla o hybrydyzacji sp^3 , to taką metastabilną formę węgla amorficznego nazywa się często węglem diamentopodobnym DLC. W przypadku gdy faza sp^3 węgla stanowi powyżej 60%, materiał ten dla odróżnienia nazywa się czasem tetraedrycznym amorficznym węglem (ta-C). Do materiałów DLC zaliczmy formy amorficznego węgla a-C, ta-C oraz ich uwodornione odpowiedniki a-C:H, ta-C:H [13].

Węgiel amorficzny ma zazwyczaj postać cienkich warstw osadzonych, podobnie jak diament CVD, na podłożach krzemowych. Istnieje wiele technik syntezy materiałów a-C umożliwiających uzyskanie warstw o pożądanym zawartościach poszczególnych faz węgla, czy też o różnym stopniu uporządkowania i wysycenia wodorem. Do najpowszechniej stosowanych technik syntezy a-C zalicza się wyładowanie z łuku (ang. cathodic arc), napyłanie poprzez bombardowanie pręta grafitowego wiązką jonów (ang. sputtering), osadzanie pulsacyjnym laserem, jak również technika osadzania wzmocnionego plazmą CVD (ang. plasma enhance) [13].

W Tabeli 2 dla porównania zestawiono najważniejsze właściwości takich materiałów jak monokryształ diamentu i grafit, jak również różne postacie węgla amorficznych. Na podstawie zbioru tych właściwości można wnioskować, że w przypadku materiałów DLC wraz ze wzrostem zawartości fazy sp^3 oraz wodoru zwiększa się przerwa energetyczna materiału, jednak jednocześnie większa zawartość wodoru powoduje, że materiał staje się mniej gęsty.

Tabela 2 Właściwości różnych materiałów węglowych (na podstawie [13]).

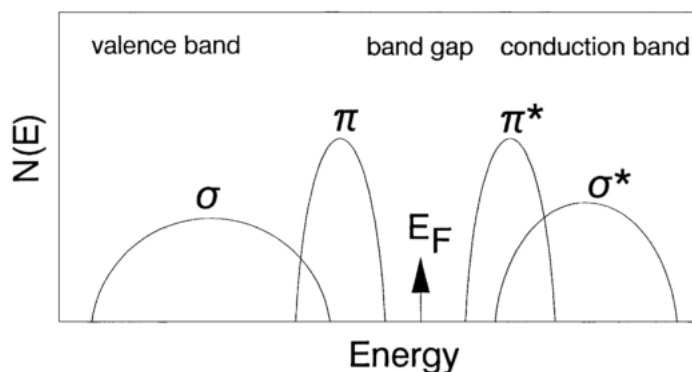
	Sp^3 %	H %	E_g (eV)	Gęstość (g/cm ⁻³)	Twardość (GP)
Diament	100	0	5,5	3,5	100
Grafit	0	0	0,0	2,3	-
a-C	<5	0	0,01-0,70	1,3-2,2	3
a-C:H	40-60	30-50	1,1-4,0	1,2-2,2	<10-20
ta-C	80-88	0	2,5	3,1	80
ta-C:H	70	30	2,0-2,5	2,4	50
Polietylen	100	67	6,0	0,9	0,01

Początkowo uważano, że różnice w fizycznych właściwościach poszczególnych materiałów a-C wynikają wyłącznie z różnic w koncentracji wiązań C-C i C-H. Jednak takie podejście uniemożliwiało wytłumaczenie dlaczego choć warstwy węgla amorficznych bywają materiałami twardymi, to jednak mogą mieć stosunkowo niewielką przerwę energetyczną (materiały ta-C w Tabeli 2).

Inne materiały półprzewodnikowe takie jak amorficzny krzem a-Si czy german a-Ge, w których występują wyłącznie wiązania o hybrydyzacji sp^3 nie wykazują takiego zachowania, dlatego też Robertson [46] doszedł do wniosku, że muszą być za to odpowiedzialne istniejące w a-C oddziaływania typu π .

Model Robertsona przewiduje, że klastry grafitowe mają tendencje do układania się planarnie tak, aby maksymalizować interakcje orbitali π . Jednocześnie w przypadku a-C faworyzowane energetycznie są pierścienie sześciowęglowe [47], co prowadzi do tworzenia dużych struktur klastrowych i wprowadzenia uporządkowania średniego zasięgu [48]. W konsekwencji tych oddziaływań w materiale a-C faza węgla sp^2 formuje grafitowe klastry osadzone w matrycy wiązań sp^3 .

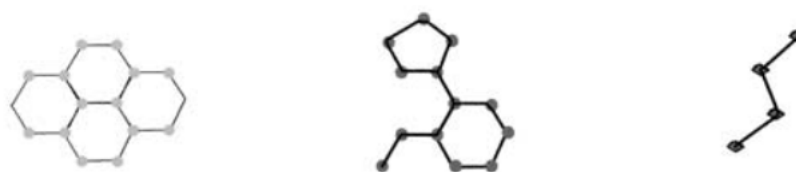
Na Rys. 9 przedstawiono ideowo w jaki sposób wiązania typu π kontrolują właściwości optyczne materiału. Zapełnione pasmo walencyjne (stany wiążące σ) oraz puste pasmo przewodnictwa (stany antywiązące σ^*) są od siebie odseparowane szeroką przerwą energetyczną rzędu 6 eV. Jednak słabsze wiązania π fazy węgla sp^2 tworzą z kolei stany wiążące π i antywiązące π^* głównie wewnątrz przerwy energetycznej σ - σ^* , formując krawędzie przerwy (band edges). Przerwa energetyczna jest więc kontrolowana przez klastry związane wiązaniami π , powodując mniejszą przerwę energetyczną niż byłaby spodziewana dla wiązań węgla typu σ . Dodatkowo w układzie takim, przerwa energetyczna związana z węglem o hybrydyzacji sp^3 działa jak bariera potencjału, powodując, że stany π są zlokalizowane w obrębie swoich klastrów.



Rys. 9 Schemat przedstawiający gęstość stanów elektronowych sieci krystalicznej węgla dla stanów σ i π (na podstawie [13]).

Słabą stroną modelu Robertsona jest jednak pominięcie wpływu dystorsji klastrów, dystrybucji wielkości klastrów, czy też zaniedbanie faktu, iż orbitale π sąsiednich klastrów mogą nie być do siebie równoległe. To powoduje niedoszacowanie poziomu nieuporządkowania, a co za tym idzie przeszacowanie wielkości klastrów grafitowych. Pomimo tej wady, model ten dobrze tłumaczy między innymi szybką i słabo zależną od temperatury fotoluminescencję, co może być związane z rekombinacją pary elektron-dziura która zachodzi w powiązanych klastrach węgla [49].

Wraz ze zmniejszaniem się wielkości pierścieni grafitowych dochodzi do utraty periodyczności struktury, następuje zerwanie wiązań i powstanie izolowanych pierścieni o zmiennej ilości atomów. Dalsze zrywanie wiązań prowadzi do zaniknięcia całkowicie struktur pierścieniowych, a węgiel amorficzny ma teraz postać łańcuchów. Można więc, dla amorficznych węgli, wyróżnić trzy stopnie uporządkowania oraz odpowiadające im podstawowe typy klastrów grafitowych o zbliżanej geometrii i właściwościach. Do typów tych zaliczamy wspomnianie już wcześniej klastry nanokrystalicznego grafitu, czyli skończone fragmenty sieci grafitowej, skondensowane aromatyczne pierścienie oraz olefinowe łańcuchy (posiadające wiązania podwójne) [37]. Struktury te zostały modelowo przedstawiane na *Rys. 10*.



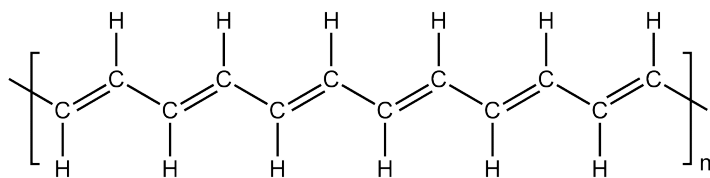
Rys. 10 Modelowe przedstawienie klastrów nanografitu, skondensowanych pierścieni oraz łańcuchów olefinowych [13].

1.3.4 Trans-Poliacetylen

Zarówno w warstwach diamentowych CVD jak i materiałach a-C stwierdzono obecność inkluzji podstawowych polimerów takich jak trans-izomer poliacytylenu (trans-CH_x) zwanych również t-Pa (ang. trans-polyacetylene).

Formą stabilną termodynamicznie poliacytylenu jest konfiguracja trans, w której podstawnikami są atomy wodoru ustawianiu naprzemiennie względem płaszczyzny wiązania wielokrotnego. Poliacytylen jest polimerem przewodzącym, a jego struktura meru ma postać

$[-CH=CH-]_n$. Przykładowa liniowa struktura została pokazana na Rys. 11. Podobnie jak w przypadku grafitu, składa się ona z wiązań węgla o hybrydyzacji sp^2 . Struktura ta nie ma jednak geometrii pierścienia, wiązania π wiążą teraz atomy wodoru, a nie płaszczyzny grafitowe, tworząc tym samym łańcuchy. Elektrony tworzące wiązania π są zdelokalizowane, dzięki czemu możliwe jest przewodnictwo elektryczne wzdłuż całej długości polimeru.



Rys. 11 Segment liniowej struktury *trans*-poliacetyleny $[CH]_n$.

Również w przypadku warstw diamentowych CVD zostało zasugerowane, że krótkie (do 20 jednostek $C=C$) segmenty t-Pa mogą być formowane na granicy ziaren diamentów podczas procesu syntezy [10,50,51]. Jednocześnie w przypadku warstw diamentowych stwierdzono, że zawartość t-Pa wzrasta wraz z zmniejszaniem się ziaren diamentowych i dla warstw NCD i UNCD osiąga koncentrację większe niż te zazwyczaj spotykane w materiałach a-C. Potencjalnie więc, segmenty t-Pa mogą formować się w granicach ziaren oraz na powierzchni warstw nanodiamentów.

Warto jeszcze nadmienić, że prócz łańcuchów t-Pa w materiałach węglowych mogą być obecne również liniowe łańcuchy o hybrydyzacji sp^1 tzw. karbin (ang. carbyne), w formie polien (polyyne) $(-C\equiv)_n$, lub polikumulen (polycumulene) $(=C=)_n$. Jednakże związki te są bardzo niestabilne w obecności wodoru, dlatego też w technice CVD ich ilości są marginalne.

1.4. Właściwości powierzchniowe warstw diamentowych

Właściwości strukturalne warstw diamentowych, jak już zostało to omówione powyżej, zależą od takich paramentów jak: stosunek sp^3/sp^2 , zawartość wodoru oraz uporządkowanie struktur węglowych. Natomiast właściwości powierzchniowe zależą będą głównie od rodzaju morfologii powierzchni oraz rodzaju molekuł znajdujących się na powierzchni. Orientacja krystalograficzna warstwy diamentowej będzie również wpływać na takie właściwości warstwy jak przewodnictwo cieplne i elektryczne, właściwości optyczne czy mechaniczne [52].

Atomy czystej powierzchni diamentu, podobnie jak w przypadku innych kowalencyjnych ciał stałych, tworzyć będą niewysyczone wiązania. Przy braku odpowiednich terminujących związków dochodzi do rekonstrukcji powierzchni poprzez dimeryzację atomów węgla, która to skutkuje minimalizują energią powierzchni. W ten sposób tworzy się struktura powierzchni atomów węgla z wiązaniami typu π , o symetrii (2×1) .

Jeśli jednak dostępne są odpowiednie molekuły dochodzi do terminacji powierzchni, czyli inaczej pasywacji wiązań niewysyczonych węgla znajdujących się na powierzchni warstwy diamentowej. Ilość i rodzaj wiązań powstających na powierzchni w wyniku terminacji, będzie zależał nie tylko od rodzaju molekuł, ale również od morfologii powierzchni. Różne orientacje krystalograficzne wykazują bowiem różny sposób wiązania zarówno wodoru jak i tlenu [53,54]. Dlatego też istotne jest, przy ocenie właściwości powierzchniowych, określenie jakie orientacje płaszczyzn krystalograficznych dominują w badanej próbce. Ma to znaczenie głównie dla warstw

diamentowych MCD. W przypadku NCD i UNCD wraz ze zmniejszaniem się kryształitów diamentowych, zazwyczaj zanika również wyraźna orientacja krystalograficzna i struktura powierzchni nie ma już dobrze zdefiniowanych ścian.

W normalnych warunkach osadzania powierzchnia kryształu diamentu będzie zdominowana przez 3 podstawowe orientacje płaszczyzn krystalograficznych: (100), (111) oraz (110) z niewielkim dodatkiem (113). Powierzchnie (100) i (111) są najwolniej wzrastającymi płaszczyznami, dlatego też w przeciwieństwie do płaszczyzn szybciej rosnących, nie wyrastają spoza kryształu i tworzą ostateczną formę ścian kryształitów [54,55]. Płaszczyzna (111) dodatkowo jest naturalną płaszczyzną łupliwości dla złamań w kryształach diamentu, co jest kolejnym powodem przewagi tego ukierunkowania kryształitów.

Terminacja tlenem, grupami karboksylowymi, czy też grupami hydroksylowymi, to powszechne występujące terminacje w naturalnych diamentach oraz w tych wytworzonych techniką HPHT. Jednak warstwy diamentowe CVD, ze względu na obecność atomowego wodoru w gazie reakcyjnym, są niejako naturalnie terminowane wodorem. Atomy wodoru terminują powierzchnię wzrastającej warstwy diamentowej dzięki czemu utrzymuje wiązania węgla o hybrydyzacji sp^3 i przeciwdziałają formowaniu się hybrydyzacji sp^2 w trakcie rekonstrukcji powierzchni.

Za względu na dużą różnicę gęstości elektronów pomiędzy objętością materiału, a próżnią, stany elektronowe na powierzchni, czy też na granicy faz między dwoma różnymi materiałami, mogą się znacząco różnić od stanów istniejących w objętości materiału. Z tego powodu zmiany struktury czy wiązań chemicznych w obrębie powierzchni materiału będą miały duży wpływ na właściwości elektryczne materiału.

Efekt zakrzywienia pasma przewodnictwa jest często obserwowany na granicy faz półprzewodników, kiedy to poziomy energetyczne elektronów zmieniają się przy przejściu z objętości materiału do powierzchni wskutek zmiany ładunku elektrycznego na powierzchni. Konsekwencją tego zjawiska jest występowanie ujemnego, bądź dodatniego powinowactwa elektronowego materiału, odpowiednio NEA i PEA (ang. Negative Electron Affinity, Positive Electron Affinity).

Powierzchnia terminowana wodorem wykazuje rzeczywiste NEA rzędu $-1,3$ eV spowodowane polaryzacją wiązań C-H, dzięki niższej elektroujemności wodoru ($\chi_H=2,20$) w porównaniu do atomu węgla ($\chi_C=2,55$) [56]. Formujące się wzdłuż wiązań C-H dipole powodują przesunięcie poziomu energetycznego próżni poniżej minimum pasma przewodnictwa. Dodatkowo, obecność adsorbentów na powierzchni diamentu terminowanej wodorem prowadzi do powierzchniowego przewodnictwa typu p.

2. Metodologia badań

Główną techniką badawczą wykorzystaną podczas realizacji badań w ramach tej rozprawy doktorskiej była spektroskopia Ramana. Dodatkowo, jako metody uzupełniające zastosowano techniki badawcze takie jak: spektroskopię promieniowania gamma, pomiar kąta zwilżania, mikroskopię elektronową oraz mikroskopię sił atomowych.

W rozdziale tym zdecydowano się skupić na bardziej praktycznych informacjach dotyczących pomiarów oraz analizy wyników uzyskanych dla materiałów węglowych, niż na podstawach teoretycznych danych zjawisk. Wyczerpujący opis podstaw fizycznych zastosowanych technik, można znaleźć w wielu doskonałych opracowaniach [57–60].

2.1. Spektroskopia Ramana materiałów węglowych

Spektroskopia Ramana jest jedną z najpowszechniej wykorzystywanych technik do charakteryzacji materiałów węglowych i ma już bardzo długą tradycję. Technika ta pozwala nie tylko jednoznacznie odróżnić od siebie różne formy węgla, ale również umożliwia wszechstronną charakteryzację takich właściwości warstw diamentowych jak: czystość fazy diamentowej, poziom naprężeń, wielkość ziaren diamentowych, a także badanie dystrybucji tych parametrów w obrębie próbki.

W niniejszym rozdziale zostaną poruszone tylko najważniejsze zagadnienia teoretyczne związane z zjawiskiem rozpraszania Ramana, niezbędne dla lepszego zrozumienia uzyskanych wyników. Opis w ujęciu klasycznym zostanie całkowicie pominięty, zainteresowanych odsyłając do wspomnianych już opracowań.

W ujęciu kwantowym rozpraszanie Ramana w kryształach to oddziaływanie fotonu z fononami optycznymi sieci krystalicznej, skutek którego to padający foton oddaje część energii sieci krystalicznej, a emitowany foton ma energię mniejszą niż foton padający (przejście stokesowskie). Jeśli istnieje niezerowa gęstość fononów w kryształach to w wyniku rozpraszania możliwa jest również emisja fotonu o energii większej niż foton padający (przejście antystokesowskie). Warunki konieczne do wystąpienia procesu rozpraszania Ramana pierwszego rzędu w kryształach o nieskończonych wymiarach, wynikające z zasady zachowania pędu oraz energii, można zapisać jako [61]:

$$\mathbf{k} = \mathbf{k}' \pm \mathbf{K} \quad (1)$$

$$\omega = \omega' \pm \Omega \quad (2)$$

gdzie \mathbf{k} i ω , \mathbf{k}' i ω' oraz $\mathbf{K}=2\pi/\Lambda$ i Ω to wektory falowe i częstotliwości odpowiednio fotonu padającego, rozproszonego oraz wektor falowy fononu i częstotliwość drgań sieci krystalicznej.

Innymi słowy można powiedzieć, że w procesie niesprężystego rozpraszania fotonu o początkowym wektorze falowym \mathbf{k} i końcowym \mathbf{k}' , generowany jest (+) lub pochłaniany (-) fonon o wektorze falowym \mathbf{K} . Znak + lub - w równaniach odpowiada przejściom stokesowskim lub antystokesowskim.

W przypadku kryształów ze względu na periodyczny charakter struktury, wektor falowy fononu może przyjmować wartości tylko z przedziału $-\pi/a < \mathbf{K} < \pi/a$ (granice pierwszej strefy Brillouina), gdzie a to stała sieci krystalicznej (dla diamentu $a=0,35$ nm). Dlatego też, w przypadku

diamentu maksymalna wartość wektora falowego fononu optycznego jest 3 rzędy wielkości większa niż wartość wektora falowego promieniowania padającego z zakresu widzialnego.

Ponieważ częstość promieniowania elektromagnetycznego w zakresie widzialnym jest dużo większa niż częstość drgań sieci krystalicznej ($\omega \gg \Omega$), można przyjąć że $\omega \approx \omega'$, stąd również $\lambda \approx \lambda'$. W praktyce oznacza to, że równanie (1) jest spełnione tylko dla bardzo małych wartości wektora falowego fononu optycznego, w przybliżeniu dla $K \approx 0$. Dlatego też, w rozpraszaniu Ramana na idealnym kryształcie mogą brać udział tylko fonony z centrum strefy Brillouina, w punkcie Γ dla których $K \approx 0$, (Rys. 8 i Rys. 12).

Jednakże w przypadku gdy w kryształcie występują defekty, obniżenie symetrii, lub zostają osiągnięte skrajnie małe wielkości krystalitów, możliwe jest złagodzenie, czy też wręcz złamanie zasady zachowania wektora falowego (złamanie reguły wyboru $K=0$) [61]. W takim przypadku w nieelastycznym rozpraszaniu światła będą brać udział również fonony spoza centrum strefy Brillouina.

Wraz z zmniejszaniem się wielkości ziaren, w materiałach krystalicznych dochodzi do utraty uporządkowania dalekiego zasięgu. Utrata symetrii translacyjnej, charakterystycznej dla kryształu, powoduje, że drgania optyczne stają się zlokalizowane zamiast być rozciągnięte na całą sieć krystaliczną. Ponieważ rozpraszanie fononów na granicach jest bardzo silne, można wnioskować, że wzbudzenie wibracyjne nanokrystalitów będzie ograniczone do pojedynczych domen krystalicznych. Takie ograniczenie fononu, tylko do objętości danego nanokrystalitu, nazywa się efektem uwięzienia fononu PC (ang. Phonon Confinement Effect). Konsekwencją tego zjawiska jest złamanie reguły wyboru $K=0$ ze względu na zasadę nieoznaczoności, gdyż wektor falowy może być określony z dokładnością do co najwyżej $\Delta K = \Delta p / \hbar \geq (2L)^{-1}$ [62], gdzie L to średnica nanosfery/domeny, w której zlokalizowany jest fonon (dla struktur węglowych $\Delta K = 2\pi/L$ [63,64]). Z zasady nieoznaczoności wynika również, że im mniejszy rozmiar domeny tym większy zakres różnych fononów może brać udział w procesie rozproszenia Ramana. Jeśli zaś długość koherencji jest wystarczająco mała, widmo Ramana staje się poszerzonym widmem gęstości stanów wibracyjnych VDOS (ang. Vibrational Density Of States VDOS) [65]).

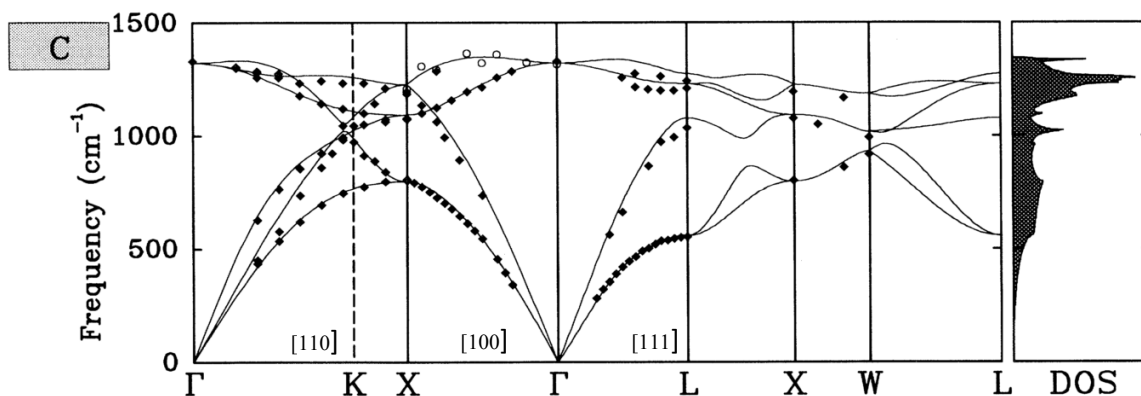
W widmie Ramana efekt PC manifestuje się również jako asymetryczne poszerzenie pasm wzbudzeń oscylacyjnych z jednoczesnym przesunięciem w stronę mniejszych liczb falowych. Poszerzenie to wynika z krótszego czasu życia fononu, wskutek rozpraszania na granicach krystalitów mniejszych niż droga zaniku fononu. Asymetria linii zaś pojawia się również na skutek wkładu w rozpraszanie Ramana fononów z dala od centrum strefy Brillouina.

Zjawisko to zostało opisane po raz pierwszy dla amorficznego krzemu a-Si [62], ale było obserwowane również dla innych materiałów takich jak grafit [63,66] czy BN [67]. Również w przypadku bardzo małych ziaren diamentowych NCD i UNCD obserwowany był efekt PC [68]. W przypadku nanodiamentów stwierdzono, że na asymetryczny charakter linii ma wpływ dodatkowo najprawdopodobniej obecność węgla amorficznego na granicach nanokrystalitów, który to modyfikuje właściwości dielektryczne oraz elastyczne struktur [69].

Efekt PC jest tym silniejszy im mniejsze są krystality diamentowe i jest wyraźnie obserwowany dla warstw z ziarnem mniejszymi niż 10 nm [64]. Eksperymentalnie efekt ten udało się zaobserwować dla klastrów diamentowych o wielkościach 4–6 nm [70]. Z kolei Sun i inni [71] zaobserwowali w widmie Raman UV zarówno asymetryczne poszerzenia, jak i przesunięcie linii diamentowej dla warstw NCD o krystalitach o wymiarach od 35 nm do 120 nm.

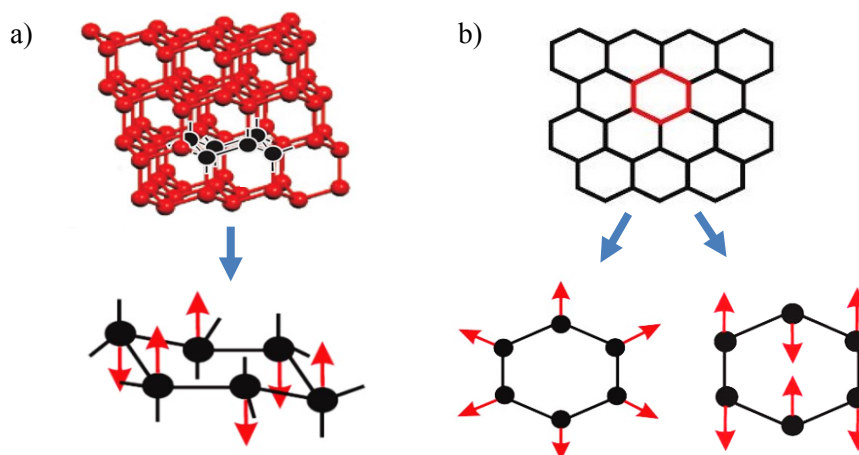
Widmo Ramana warstw diamentowych CVD

Dla warstw diamentowych MCD o dużych krystalitach reguła wyboru $K=0$ powinna być jednak zachowana, dlatego też w widmie Ramana diamentu obserwowany będzie tylko potrójnie zdegenerowany fonon z centrum strefy Brillouina (Rys. 12), w położeniu $1332,5 \text{ cm}^{-1}$. Linia ta jest związana z drganiami o symetrii F_{2g} dwóch przenikających się podsieci regularnych (patrz Rys. 13) [72].



Rys. 12 Widmo fononowe diamentu (linie ciągłe) wraz z danymi eksperymentalnymi (punkty), dla wektorów falowych k równoległych do głównych osi krystalograficznych [73]. Punkty X, L, K odpowiadają granicom strefy w kierunkach $\langle 001 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ oraz $\langle 110 \rangle$. Z prawej strony przedstawiono gęstość stanów wibracyjnych (DOS).

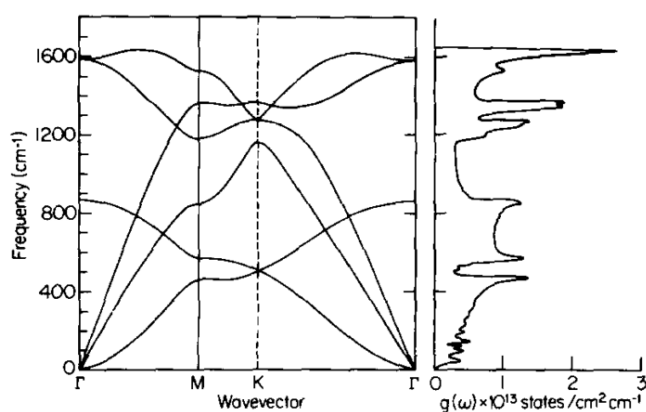
Dla monokryształu diamentu drgania te odpowiadają jednemu drganiu podłużnemu (singlet) i dwóm zdegenerowanym drganiom poprzecznym (dublet) (Rys. 12). Szerokość połówkowa mierzona w połowie wysokości pasma czyli FWHM tej linii, dla dobrej jakości diamentu wynosi typowo $1,7-5,0 \text{ cm}^{-1}$ [72,74].



Rys. 13 Drgania sieci krystalicznej diamentu o symetrii: a) F_{2g} oraz b) drgania grafitu o symetriach A_{1g} i E_{2g} .

Z kolei w przypadku materiałów grafitopodobnych, charakteryzujących się wiązaniami węgla o hybrydyzacji sp^2 i występowaniem zarówno bardzo silnych jak i bardzo słabych wiązań, w widmie oscylacyjnym kryształu będą występować zarówno nietypowo niskie jak i wysokie częstotliwości. Zgodnie z widmem fononowym przedstawionym na Rys. 14, w widmie Ramana

monokryształu grafitu aktywne są dwa mody E_{2g} w położeniach 42 i 1581 cm^{-1} . Pasma o niższej liczbie falowej jest związane z drganiami ścinającymi pomiędzy płaszczyznami grafitowymi połączonymi wiązaniami typu π , jednakże w klasycznych układach ramanowskich nie jest rejestrowane. Natomiast pasmo w położeniu 1580 cm^{-1} to pasmo G (ang. Graphitic), związane z drganiami rozciągającymi wiązań typu σ w obrębie płaszczyzn [63]. W przypadku gdy struktura grafitu odbiega od idealnego kryształu, pasmo G ulega poszerzeniu i może występować w położeniu 1500-1600 cm^{-1} . Dodatkowo, wraz z wzrostem dystorsji pierścieni grafitowych w widmie Ramana może pojawić się pasmo D (ang. Disorder). Pasma D odpowiada drganiom oddychającym (ang. breathing mode) o symetrii A_{1g} w pierścieniu aromatycznym węgla i jest związane ze zjawiskiem podwójnego rezonansu. Pasma G zaś pochodzi od drgań rozciągających E_{2g} wszystkich par węgla o hybrydyzacji sp^2 , zarówno tworzących pierścienie jak i łańcuchy [3] (patrz Rys. 13).



Rys. 14 Widmo fononowe pojedynczej płaszczyzny grafitu. Z prawej strony przedstawiono gęstość stanów oscylacyjnych (DOS) [76].

Węgiel amorficzny może zawierać dowolne ilości wiązań węgla o hybrydyzacjach sp^2 czy sp^3 , jednakże amorficzna postać sp^3 w widmie Ramana powinna ujawnić się bezpośrednio tylko dla wzbudzeń w głębokim ultrafiolecie (244 nm), w postaci szerokiego pasma T w obszarze spektralnym 1050-1100 cm^{-1} . Dzieje się tak, ponieważ widzialne promieniowanie nie wzbudza elektronów do wyżej leżących w skali energii stanów σ , gdy tymczasem promieniowanie o energii 5,1 eV wzbudza elektrony do stanów σ zarówno w fazie sp^2 jak i sp^3 .

W widmie Ramana warstw diamentowych (głównie w NCD, UNCD) można czasem również obserwować dodatkowe pasma w pozycjach 1150 i 1480 cm^{-1} , są one często uznawane za pierwszy dowód na istnienie ziaren diamentowych o rozmiarze rzędu kilkudziesięciu nanometrów. Niektórzy badacze przypisują te pasma do nanokrystalicznej lub amorficznej diamentowej fazy węgla [77,78], ponieważ bardzo małe ziarna powinny złagodzić warunki rozpraszania i umożliwić obserwację gęstości stanów wibracyjnych VDOS.

Dla diamentu VDOS jest zdominowany przez punkt L strefy Brillouina (1260 cm^{-1}) i punkt X (1175 cm^{-1}), co powoduje, że mogą być obserwowane jako szerokie pasmo z centrum w położeniu 1200 cm^{-1} [65]. Położenie pasm 1150 i 1480 cm^{-1} jednocześnie odpowiada częstotliwości drgań trans-poliacetyleny, dlatego też najprawdopodobniej głównie pochodzą one od struktur t-Pa znajdujących się na granicy ziaren diamentowych. Pasma t-Pa1 (1150 cm^{-1}) pochodzi od drgań zginających C-H, a pasmo t-Pa2 (1450 cm^{-1}), od drgań rozciągających C=C. Możliwe jest jeszcze

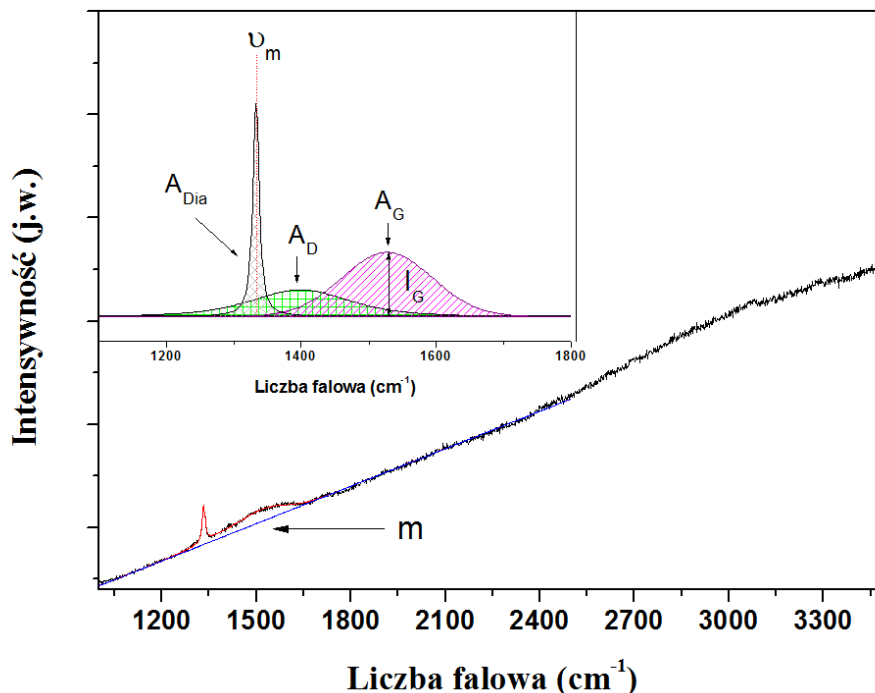
występowanie trzeciego pasma t-Pa3 w położeniu $\sim 1240\text{ cm}^{-1}$ za które odpowiedzialne są drgania rozciągające C-C, jednakże pasmo to jest rzadko obserwowane ze względu na bardzo małą intensywność.

Parametry spektralne widm Ramana

Podobnie jak w innych technikach spektroskopowych, do opisu widm stosuje się takie podstawowe parametry spektralne pasm jak: położenie pasma ν , szerokość konturu pasma w połowie jego wysokości FWHM (Full Width at Half Maximum), intensywność I (ang. Intensity) - czyli wysokość konturu pasma mierzona od jego tła; intensywność integralna A (ang. Area) - czyli całkowite pole powierzchni ograniczone konturem i tłem pasma.

Dodatkowym parametrem widma mogącym wnieść istotne informacje na temat badanego materiału, a często ignorowanym przez badaczy, jest tło będące rodzajem widma ciągłego, w przypadku spektroskopii Ramana pochodzenia luminescencyjnego. Choć nierzadko tło utrudnia analizę wyników eksperymentalnych, to jednocześnie zmiany w jego charakterze mogą informować pośrednio o istnieniu dodatkowych poziomów w przerwie energetycznej czy też redukcji gęstości defektów będących odpowiedzialnych za rekombinacje bezpromienistą.

Widmo Ramana warstw diamentowych z dodatkiem węgla sp^2 zostało przedstawione na Rys. 15 i jak widać jest ono sumą krzywych opisujących pasma diamentowe, oraz pasma G i D. Ponieważ poszczególne pasma pochodzące od węgla w widmie Ramana częściowo się przykrywają, w celu analizy podstawowych parametrów spektralnych należy najpierw dokonać dekompozycji funkcji opisujących kontur pasm na poszczególne komponenty.



Rys. 15 Widmo Ramana warstwy diamentowej CVD, w powiększeniu pokazano poszczególne składowe widma: pasmo diamentowe, pasmo D i pasmo G. Na wykresie literami A_{Dia} , A_D , A_G , oznaczono odpowiednie intensywności integralne pasm, oraz I_G intensywność pasma G i ν_m położenia linii diamentowej. Niebieska linia jest prostą odcinającą tło o równaniu $I=mv+b$, gdzie m to współczynnik kierunkowy prostej.

W przypadku materiałów węglowych najczęściej stosowanymi profilami są funkcje: Lorentza dla pasma diamentowego i pasma D, oraz funkcja Gaussa lub BWF (Breit Winger Fano) dla pasma G. Dopasowanie funkcją BWF pozwala na zachowanie asymetrycznego kształtu pasma G, który jest zgodny z teoretycznym kształtem tego komponentu. Jednakże, funkcja ta ma również tendencję do częściowego odtwarzania tła PL, a więc w konsekwencji prowadzi do gorszej odtwarzalności procedury dopasowania dla różnych próbek, a także problemów z determinacją parametrów związanych bezpośrednio z tłem.

Niezależnie od fizycznego sensu pasm D i G, które to zostały szeroko przedyskutowane w kontekście procedury dopasowania krzywych w pracy Mallet-Ladeira [79], na zmianę kształtu pasm w widmie Ramana mogą mieć wpływ takie czynniki jak: temperatura, naprężenia, nieuporządkowanie, inkluzje i niejednorodna dystrybucja w warstwie węgla amorficznego, uwodornienie wiązań niewysyconych [80]. Dlatego też, aby zapewnić jak najlepsze dopasowanie do punktów eksperymentalnych oraz aby uniknąć problemów z determinacją nachylenia tła PL, zdecydowano się na zastosowanie dla wszystkich komponentów widma, funkcji Pseudo-Voigt będącej liniową kombinacją krzywych Lorentza i Gaussa.

Aparatura pomiarowa

Pomiary rozpraszania Ramana w zakresie widzialnym oraz bliskiej podczerwieni wykonano za pomocą układu eksperymentalnego składającego się z systemu mikroramanowskiego inVia firmy Renishaw, współpracującego z mikroskopem konfokalnym Leica. Dwa źródła wzbudzenia w układzie, laser argonowy oraz laser półprzewodnikowy, umożliwiły wzbudzenie przejść oscylacyjnych odpowiednio długościami fali 488 nm, 514,5 nm, oraz 785 nm.

Dodatkowe pomiary w zakresie UV zostały wykonane na bliźniaczym systemie Renishaw 2000 wyposażonym w źródło promieniowania 325 nm, podczas stażu naukowego na Uniwersytecie w Bristolu, w School of Chemistry.

Badanie przestrzennego rozkładu poszczególnych struktur w warstwie diamentowej możliwe było dzięki funkcji mapowania w programie sterującym Wire 3.0, dołączonym do układu eksperymentalnego. Program ten, sterując stolikiem przesuwającym wykorzystującym elementy piezoelektryczne, umożliwia precyzyjną zmianę położenia badanej próbki w płaszczyznach x, y, z, co 1 μm . W ramach przedstawionych badań, wykonano mapowanie prostokątne o wymiarach 20 μm \times 20 μm , pomiar widm Ramana był wykonywany co 1 μm .

W kolejnych rozdziałach zostaną zaprezentowane najważniejsze parametry umożliwiające wyznaczanie właściwości strukturalnych materiałów węglowych i diamentowych, na podstawie danych uzyskanych wyłącznie techniką Ramana.

2.1.1 Charakteryzacja „czystości” diamentu

Główną różnicą pomiędzy widmem Raman warstwy polikrystalicznej warstwy diamentu, a widmem monokrystalicznego diamentu, jest obecność dodatkowych pasm D i G związanych z występowaniem innych struktur węglowych. Jednakże, dla dobrej jakości diamentu pasma te mogą być nieobecne. Dlatego też, stosunek intensywności pasma diamentowego do pasm grafitowych może służyć jako wyznacznik jakości otrzymanej próbki.

Dla wzbudzenia laserem argonowym intensywność rozpraszania grafitu jest w przybliżeniu 75 razy większa niż diamentu [1]. W celu oszacowania zawartości inkluzji węgla amorficznego,

wygodnie jest więc posłużyć się współczynnikiem idealności $Q(A)$ (ang. Quality Factor), który to jest zdefiniowany jako [81]:

$$Q(A) = \frac{A_{Dia}}{A_{Dia} + A_{sp^2}/75} \times 100\% \quad (3)$$

gdzie: A_{Dia} to intensywność integralna pasma diamentowego, A_{sp^2} to suma intensywności integralnych wszystkich komponentów widma związanych z fazą sp^2 (wszystkich pozostałych komponentów widma). Współczynnik idealności $Q(A)$ mówi więc zatem w przybliżeniu jaki procent warstwy stanowi faza krystalicznego diamentu.

2.1.2 Naprężenia

Poziom naprężenia w warstwie diamentowej może manifestować się jako przesunięcie, poszerzenie czy też rozszczepienie pasma diamentowego, ponieważ zarówno pozycja jak i kształt linii diamentowej są bardzo czułe na zmiany długości wiązań, czy też symetrii kryształu. W przypadku anizotropowego naprężenia, zaburzenia sieci krystalograficznej mogą prowadzić do częściowego lub całkowitego zniesienia potrójnej degeneracji fononu optycznego. W konsekwencji, w odpowiednich warunkach może być obserwowane rozszczepianie pasma diamentowego. W przypadku, gdy struktura diamentowa jest poddawana hydrostatycznemu naprężeniu, symetria jest jednak zachowana i zmianie ulega jedynie energia fononu, co objawia się przesunięciem linii diamentowej.

Zakłada się, że warstwy diamentowe CVD osadzone na niediamentowych podłożach są w stanie naprężeń dwuosiowych wskutek zarówno termicznego jak i sieciowego niedopasowania struktur diamentu i podłoża. Jednakże, aby móc zaobserwować wyraźne rozszczepianie na singlet oraz na podwójnie zdegenerowany dublet, poziom naprężeń musi być wysoki (7 GPa) [82].

Dodatkowo, intensywność rozpraszania poszczególnych gałęzi fononów optycznych silnie zależy od kierunku wektora polaryzacji promieniowania padającego względem kierunku krystalograficznego sieci diamentowej [64]. Dlatego też, dla układu eksperymentalnego o idealnej geometrii backscattering, dublet fononowy powinien być nieaktywny w widmie Ramana dla powierzchni diamentowej o orientacji (001) [83].

W ogólności, gdy dublet i singlet linii diamentowej są wyraźnie rozróżnialne (z pozycjami odpowiednio ν_d , ν_s), wielkość naprężeń można oszacować na podstawie przesunięcia linii diamentowej zgodnie z [82]:

$$\sigma_s = -1,08(\vartheta_s - \vartheta_0), \quad (4)$$

$$\sigma_d = -0,384(\vartheta_d - \vartheta_0); \quad (5)$$

gdzie ν_0 to położenie nienaprężonej linii diamentowej, a wielkości σ_s , i σ_d reprezentują naprężenia dwuosiowe wyrażone w GPa.

Warstwy diamentowe mają jednak zazwyczaj stosunkowo niski poziom naprężenia i nie jest możliwe odseparowanie dubletu i singletu. Dlatego też, w przypadku braku widocznego rozszczepiania przyjmuje się, że położenie pasma znajduje się pomiędzy pozycjami ν_s i ν_d , a naprężenia można oszacować z pomocą wzoru Ralchenko [84]:

$$\sigma = -0,567(\vartheta_m - \vartheta_0); \quad (6)$$

gdzie: ν_m to mierzone położenie linii diamentowej, a σ naprężenie wyrażone w GPa. Gdy linia diamentowa znajduje się w położeniu $1332,5 \text{ cm}^{-1}$ całkowity poziom naprężenia jest równy zeru, przesunięcie linii w stronę wyższych liczb falowych oznacza naprężenia ściskające, a w stronę niższych - rozciągające.

Głównym źródłem naprężeń własnych w warstwie diamentowej są różnice w współczynnikach rozszerzalności cieplnej podłoża i warstwy diamentowej oraz występowanie defektów typu wakanse, wtrącenia, defekty sieci. Pierwszy przyczynik powstaje pod koniec procesu osadzania warstwy, gdy podczas ochładzania materiały kureją się w różnym stopniu [85,86]. Drugi zaś powstaje na etapie samego formowania granic ziaren, gdy ma miejsce inkorporacja zanieczyszczeń [87]. Dlatego też, ostateczna wartość naprężeń w warstwie diamentowej CVD będzie silnie zależać od parametrów samego procesu wzrostu, takich jak: temperatura [88–90], skład gazów reakcyjnych [77,91], koncentracja domieszki [92], typ podłoża oraz grubość warstwy diamentowej [86,93–95]. Wpływ wielkości ziaren diamentowych na poziom naprężeń jest raczej marginalny w porównaniu do wpływu od innych czynników w warstwach polikrystalicznych MCD.

Innym wskaźnikiem obecności naprężeń w warstwie może być wartość FWHM linii diamentowej. Poszerzanie linii może być spowodowane pojawieniem się anizotropowego naprężenia (nierozróżnialne rozszczepianie) albo niejednorodną dystrybucją poziomu naprężeń w warstwie [96].

Duża wartość FWHM linii diamentowej może świadczyć również o wysokim poziomie naprężeń wewnętrznych spowodowanych występowaniem defektów w sieci krystalicznej, które to skracają czas życia fononów i w rezultacie poszerzają obserwowaną linię diamentową. Dlatego też, FWHM linii diamentowej wskazuje również na jakość struktury uzyskanej warstwy diamentowej [87].

2.1.3 Wielkość i uporządkowanie struktur węgla amorficznego

Trzy najważniejsze parametry umożliwiające określenie struktury materiału węglowego to: położenie pasma G, FWHM pasma G oraz stosunek intensywności (jako wysokości pasma w maksimum, a nie powierzchnia pod konturem pasma) pasma D do G - I_D/I_G . Ze względu na pochodzenie pasma D jedynie od form pierścieniowych węgla sp^2 , stosunek I_D/I_G może wskazywać na stopień uporządkowania struktury węglowej, jak również na wielkość samych kryształitów grafitowych [37,72].

Wielkość kryształitów grafitowych w płaszczyźnie (lub wielkość klastrów węglowych) wyznaczona za pomocą spektroskopii Ramana może być zdefiniowana jako wielkość domeny koherentnie rozpraszającej promieniowanie, inaczej odcinek ograniczenia fononu (ang. phonon confinement length).

Tuinstra i Koenig jako pierwsi powiązali stosunek I_D/I_G z wielkością klastrów grafitowych (prawo TK) dla długości fali 514,5 nm [42,72]. Kolejni badacze pokazali, że stosunek intensywności pasm D i G zależy również od energii promieniowania wzbudzającego, (zarówno rozumiany jako stosunek intensywności [97] jak i intensywności integralnych [98]).

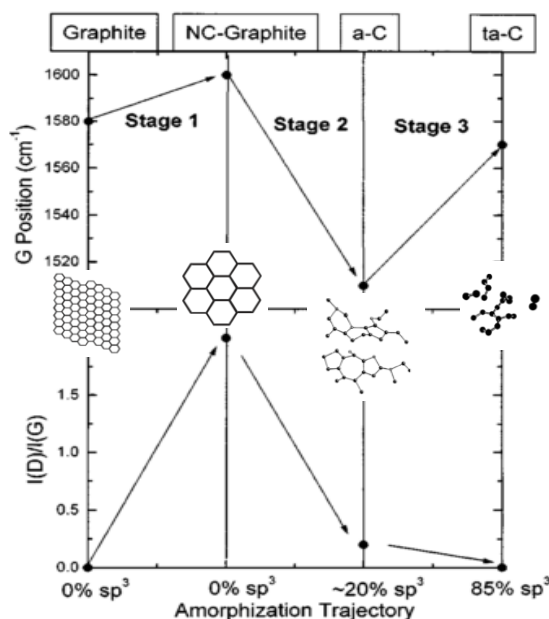
Mallet-Ladeira w pracy [79] zaadoptował znaną postać prawa TK, tak aby zawierała również zależność od energii, uwzględniając jednocześnie preferowane użycie intensywności, a nie intensywności integralnych:

$$L_a(nm) \approx 4,4 \left(\frac{I_D}{I_G}\right)^{-1} \cdot \left(\frac{2,41}{E_L(eV)}\right)^4 = 4,4 \left(\frac{I_D}{I_G}\right)^{-1} \quad (7)$$

Dla widm uzyskanych wzbudzeniem o długości fali 514,5 nm, zależność ta przechodzi w znaną postać prawa TK (prawa strona równania). Granicą stosowalności tej zależności jest osiągnięcie rozmiarów L_a mniejszych niż 2 nm, gdy struktur stają się silnie nieuporządkowane. Dla materiałów o wysokim stopniu nieuporządkowania, czyli dla węgla amorficznych zależność ta (dla 514,5 nm) przyjmuje postać [37]:

$$L_a(nm) \approx 1,35 \left(\frac{I_D}{I_G}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

Faza amorficzna węgla o hybrydyzacji sp^3 dla wzbudzenia w zakresie widzialnym nie jest obserwowana w widmie Ramana, jednakże zawartość tej fazy wpływa na położenie pasma G. Dlatego też można powiedzieć, że widmo Ramana uzyskane dla wzbudzenia w zakresie widzialnym zależy bezpośrednio od uporządkowania fazy sp^2 węgla i tylko pośrednio od zawartości amorficznej fazy sp^3 . Jednakże zgodnie z założeniami modelu klastrowego węgla amorficznych, powinna istnieć zależność pomiędzy stopniem uporządkowania fazy sp^2 , a zawartością fazy sp^3 . Ferrari i Robertson [37] na podstawie danych doświadczalnych szerokiej gammy materiałów węglowych powiązali ze sobą parametry pasma G oraz stosunek I_D/I_G z koncentracją fazy sp^3 . Dzięki temu możliwe było wykreślenie tak zwanej trójstopniowej trajektorii amorfizacji materiałów węglowych, przedstawianej na Rys. 16. Analiza tego wykresu umożliwia, przy spełnieniu pewnych warunków, oszacowanie zawartości fazy sp^3 , a także stopnia uporządkowania wszystkich form węgla amorficznego (a-C, ta-C i ich uwodornionych odpowiedników).



Rys. 16 Trajektoria amorfizacji materiałów węglowych wraz z schematycznym przedstawieniem poszczególnych rodzajów klastrów węglowych (na podstawie [37]).

Zgodnie z modelem trójstopniowej amorfizacji możliwe jest określenie na podstawie zmierzonych parametrów spektralnych pasma G i D jaki typ klastrów węglowych przeważa w próbce oraz jaka jest przybliżona zawartość amorficznej fazy sp^3 . Dla kolejnych etapów trajektorii wraz ze wzrostem nieuporządkowania struktur węglowych postać klastrów węgla zmienia się zgodnie z:

1. grafit \rightarrow nanokrystaliczny grafit (nc-G);
2. nc-G \rightarrow amorficzny węgiel (a-C);
3. a-C \rightarrow tetraedyczny amorficzny węgiel (ta-C).

Podczas pierwszego etapu amorfizacji, obserwowana zmiana położenia pasma G jest w rzeczywistości spowodowana pojawieniem się pasma D' (1620 cm^{-1}) w postaci nieznacznego poszerzenia pasma G. Pasma to, jest charakterystyczne dla struktur grafitowych o niewielkich rozmiarach krystalitów i pojawia się na skutek złamania reguły wyboru $K=0$, które to umożliwia aktywację fononów o wyższych częstościach (Rys. 14). Główną zmianą strukturalną na etapie pierwszym jest przejście od monokrystalicznej formy grafitu do polikrystalicznej. Stopniowo następuje utrata trójwymiarowego uporządkowania, jednak wciąż praktycznie nie występują wiązania węgla o hybrydyzacji sp^3 . Wielkość krystalitów grafitowych L_a jest większa niż 2 nm, dlatego też na etapie pierwszym modelu trójstopniowej amorfizacji obowiązuje zależność TK (9).

Etap drugi trajektorii amorfizacji odpowiada przejściu od form nanokrystalicznego węgla (klastry nc-G) do struktur całkowicie nieuporządkowanych pierścieni sześciowęglowych lub pierścieni o innej liczbie węgli.

W przypadku grafitu pojawienie się pasma D świadczyło o wprowadzeniu nieuporządkowania, jednak na etapie drugim trajektorii amorfizacji większa intensywność pasma D oznacza większe uporządkowanie struktur węgla. Dzieje się tak, ponieważ wzrost wielkości kątów pomiędzy wiązaniami, a także obecność pierścieni nie-sześciowęglowych powoduje „zmiękczenie” gęstości stanów oscylacyjnych. Ilość uporządkowanych pierścieni maleje, a co za tym idzie

również intensywności pasma D powinna maleć. Na drugim etapie modelu trójstopniowej amorfizacji I_D/I_G jest więc proporcjonalnie do ilości uporządkowanych pierścieni oraz wielkości klastrów.

Ponieważ zwiększenie ilości defektów prowadzi do zmniejszania wielkości klastrów nanografitowych L_a poniżej wartości 2 nm, równanie TK przestaje być słuszne, a zaczyna obowiązywać zależność (8). Na tym etapie pojawiają się również wiązania węgla o hybrydyzacji sp^3 , choć wciąż są to niewielkie koncentracje, poniżej 20%.

Na ostatnim etapie amorfizacji faza sp^2 w formie pierścieni przechodzi w łańcuchy, stany π stają się coraz bardziej zlokalizowane w olefinowych łańcuchach, a ostatecznie w dimerach węglowych sp^2 zawieszonych w matrycy fazy sp^3 . Przesuwanie się położenia pasma G w stronę wyższych liczb falowych wraz z wzrostem zawartości fazy sp^3 jest spowodowane zmianą konfiguracji węgla - z pierścieni na grupy olefinowe, które to leżą wyżej. Efekt ten powinien być silniejszy niż wpływ niżej położonych modów fazy węgla sp^3 na położenie pasma G. Pod koniec ostatniego etapu modelu trójstopniowej amorfizacji struktura pierścieniowa zanika całkowicie, a więc również pasmo D przestaje być obecne w widmie Ramana.

Omówiona powyżej trajektoria amorfizacji materiałów węglowych dotyczyła węgla amorficznego nieterminowanych wodorem. Obecność wodoru w strukturach węgla amorficznych wpływa głównie na modyfikację sieci wiązań C-C. Uzyskanie większej koncentracje wiązań węgla o hybrydyzacji sp^3 w uwodornionych węglach jest spowodowane głównie wysycaniem wiązań C=C i tworzeniem grupy CH_x, aniżeli samym wzrostem koncentracji wiązań C-C. Większość fazy sp^3 stanowią wiązania C-H i dlatego też obserwuje się stosunkowo niewielką twardość a-C:H, nawet przy wysokich koncentracjach fazy sp^3 . Dodatkowo wzrost zawartości wodoru powoduje redukcję wielkości pierścieni.

W przypadku uwodornionych węgla amorficznych na etapie trzecim trajektorii amorfizacji położenie pasma G przesuwają się w stronę mniejszych wartości liczb falowych ponieważ struktura ta bardziej przypomina łańcuchy t-Pa (1480 cm^{-1}) aniżeli dimery C-C (1630 cm^{-1}). Dodatkowo również mieszanie się z niżej położonymi modami fazy sp^3 może być przyczyną dlaczego obserwuje się odwrotną tendencję położenia pasma G dla ta-C i ta-C:H. Głównym efektem obecności znacznych zawartości wodoru w warstwach a-C w widmie Ramana jest wzrost intensywności tła PL [37].

Wadą modelu trajektorii amorfizacji jest założenie, że mamy do czynienia z jednym rodzajem struktur węglowych, gdy tymczasem istnieje wiele dowodów na to, że w większości materiałów amorficznego węgla koegzystują jednocześnie wszystkie trzy typy klastrów [99,100]. Model ten był wielokrotnie wykorzystywany przez badaczy w celu oszacowania zawartości poszczególnych wiązań czy też stopnia uporządkowania struktur węgla amorficznych.

2.1.4 Dyspersja pasm D i G

Jak pokazało w ostatnich czasach wielu badaczy [100–102], nieoceniona do szerokiej charakteryzacji materiałów węglowych jest spektroskopia Ramana z wykorzystaniem wielu źródeł wzbudzeń, tzw. MW Raman (ang. Multi-Wavelength Raman spectroscopy). Technika ta umożliwia nie tylko obserwację pasm przekrywanych przez inne komponenty, czy też tło luminescencyjne, ale także badanie dyspersji pasm D i G oraz t-Pa.

W materiałach węgla amorficznych obserwowana dyspersja pasm pochodzących od struktur charakteryzujących się wiązaniami typu π - pasm G i t-Pa, związana jest z rezonansowym efektem Ramana oraz obecnością w warstwach klastrów lub łańcuchów o różnych rozmiarach [103]. Z kolei za dyspersyjny charakter pasma D odpowiedzialny jest podwójny rezonansowy efekt Ramana, a zajście tego procesu warunkowane jest między innymi występowaniem defektów w pierścieniach węglowych.

Szczegółowy opis procesu rezonansowego rozpraszania Ramana wraz z odpowiednimi rachunkami można znaleźć w książkach [104,105], w rozdziale tym przedstawiono jedynie uproszczony opis.

Rozpraszanie Ramana w półprzewodnikach może zachodzić pośrednio poprzez oddziaływanie elektronu z fotonem. Padający foton przenosi elektron do poziomu wirtualnego (anihilacja fotonu), z którego to następuje (kreacja fononu) powrót elektronu do stanu podstawowego i emisja promieniowania (kreacja fotonu). Jednakże jeśli energia promieniowania padającego jest większą niż energia pasma zabronionego, to może nastąpić przejście elektronu z pasma walencyjnego do stanu rzeczywistego w paśmie przewodnictwa [104]. Zjawisko to prowadzi do dużego wzmocnienia przekroju czynnego na rozpraszanie (Raman cross-section) i nazywane jest rezonansowym efektem Ramana [106].

W przypadku podwójnego rezonansowego rozpraszania Ramana elektron również zostaje wzbudzony do stanu rzeczywistego (pierwszy proces rezonansowy), jednakże następnie, na skutek oddziaływania z siecią krystaliczną (generacja fononu), zostaje przeniesiony na inny poziom rzeczywisty (drugi proces rezonansowy). Dopiero z tego poziomu elektron na skutek interakcji z fononem lub z defektem powraca do stanu podstawowego emitując promieniowanie. W przypadku podwójnego rezonansu zmiana długości fali wzbudzającej spowoduje wybranie innego fononu, który to zmaksymalizuje przekrój czynny na rozpraszanie Ramana prowadząc nie tylko do wzrostu intensywności, ale również do dyspersji pasma [107].

Przerwa energetyczna materiałów węglowych przyjmuje wartości od 0,0 eV do 5,5 eV, ten przedział pokrywa się z zakresem stosowanych energii wzbudzeń w spektroskopii Ramana UV-Vis-NIR. Jednocześnie w materiałach węgla amorficznych wielkość oraz rodzaj klastrów węglowych wpływa silnie zarówno na energię przejścia π - π^* jak i na położenia pasma G w widmie Ramana (tutaj rozumianego jako pasmo od fazy węgla sp^2 , a nie pasma grafitowego). Jeżeli więc w materiale istnieją struktury węglowe o różnej wielkości i uprządkowaniu, to przy zastosowaniu różnych energii wzbudzeń, pasmo G może zmieniać swoje położenie. Takie zachowanie dyspersyjne pasma G będzie związane z selektywnym rezonansowym wzbudzaniem struktur o różnej wielkości [103,108,109].

Warto podkreślić, że pasmo G grafitu czy też nc-G nie wykazuje dyspersji. Dyspersja w graficie nie jest możliwa ponieważ pasmo G jest aktywnym ramanowsko modem fononowym kryształu. W nc-G, pasmo G przesuwają się nieznacznie w stronę wyższych liczb falowych na skutek zjawiska PC, ale nie zmienia położenia wraz z zmianą energii wzbudzenia, jako że wciąż jest cechą gęstości stanów. Tak więc dyspersja pasma G pojawia się tylko dla nieuporządkowanych węgla, ponieważ dopiero wtedy istnieje pewien zakres konfiguracji z różną, lokalną przerwą energetyczną.

Oprócz pasm D i G również pasma pochodzące od t-Pa wykazują zależność położenia pasma od częstotliwości promieniowania padającego. Łańcuchy t-Pa formują system sprzężonych wiązań π z przerwą energetyczną, która maleje wraz z zwiększającą się długością łańcuchów. Jeśli istnieje duża dystrybucja długości łańcuchów t-Pa w próbce, to łańcuchy z różną ilością

nieprzerwanych sprzężonych jednostek sp^2 są rezonansowo wzbudzone dla różnych energii światła padającego.

Energia oscylacji struktur t-Pa jest również zależna od długości wiązań. Dla krótszych łańcuchów obserwowane będzie przesunięcie energii w stronę wyższych liczb falowych. Dzięki temu możliwe jest wyznaczenie na podstawie położenia pasm t-Pa (położenia oznaczone jako tPa1 i tPa2) przybliżonej liczby jednostek N składającej się na łańcuchy, stosując wzory [10]:

$$N = \frac{600}{tPa1(N) - 1060}; \quad N = \frac{500}{tPa2(N) - 1410} \quad (9)$$

Model trójfazowy węgla amorficznych.

Badanie dyspersji pasm pozwala na uzyskanie wielu cennych informacji na temat struktury badanego materiału węglowego. Współczynnik dyspersji *Disp* jest zdefiniowany jako współczynnik proporcjonalności liniowej zależności położenia pasma od energii wzbudzenia, wyrażony w cm^{-1}/eV lub cm^{-1}/nm . Dla materiałów węgla amorficznych zależność położenia pasma G - ω_G od długości fali λ może być opisany wzorem:

$$\omega_G(\lambda) = Disp \times \lambda + b \quad (10)$$

gdzie *Disp* i *b* to współczynnik nachylenia oraz punkt przecięcia regresji liniowej położenia pasma G w funkcji długości fali promieniowania wzbudzającego.

W niedawno opublikowanej pracy Zhang [100] zaprezentował model diagramu trójfazowego dla amorficznych węgla. W modelu tym przyjął, że równocześnie mogą występować wszystkie trzy postacie węgla amorficznego, takie jak nano-krystaliczny grafit *ng*, skondensowane aromatyczne pierścienie *nr* oraz klastry olefinowych łańcuchów *nc*. Położenie pasma G dla różnych energii wzbudzających odzwierciedla względny ważony udział poszczególnych frakcji węgla amorficznego. Model ten wiąże dyspersję pasma G z udziałem poszczególnych frakcji węgla amorficznego oraz pozwala oszacować zawartość amorficznego węgla sp^3 i wodoru, zarówno dla uwodornionych jak i niewodornianych węgla amorficznych.

Punktem wyjścia modelu jest założenie, że w przypadku jednoczesnego istnienia trzech typów klastrów węgla sp^2 intensywność I_G pasma G będzie sumą poszczególnych wkładów od każdej z struktur [100]:

$$I_G(\omega, \lambda) = I_{kg}(\omega, \lambda) + I_{kr}(\omega, \lambda) + I_{kc}(\omega, \lambda) \quad (11)$$

gdzie I_{kg} , I_{kr} , I_{kc} to intensywność pasm pochodzących odpowiednio od klastrów *ng*, *nr*, *nc*, ω to wypadkowe położenie pasma G obserwowane w widmie Ramana, a λ to długość fali wzbudzającej.

Dalsze kluczowe założenia modelu to:

- w amorficznych węglach koegzystują trzy rodzaje klastrów sp^2 , a położenie pasma G jest średnią ważoną częstości rezonansowych (ω_i) poszczególnych klastrów sp^2 ;

- wagi (n_i) poszczególnych klastrów nie zależą lub słabo zależą od długości fali wzbudzającej, jednocześnie wagi te w przybliżeniu odpowiadają względnej zawartości poszczególnych klastrów sp^2 ;
- częstotliwości rezonansowe (ω_i) są liniowymi funkcjami energii wzbudzenia.

Zależność częstotliwości rezonansowej poszczególnych struktur węglowych od długości fali wzbudzenia można więc opisać jako:

$$\omega_i(\lambda) = k_i\lambda + b_i \quad (12)$$

gdzie: k_i , b_i to stałe, o indeksach $i=g, r, c$, odpowiadających strukturom grafitu (g), skondensowanych pierścieni aromatycznych (r), oraz łańcuchów (c). Stała k_i jest jednocześnie współczynnikiem dyspersji poszczególnych struktur węglowych.

Dla szerokiej gammy materiałów węglowych stwierdzono, że pasmo G wykazuje liniową dyspersję względem długości fali wzbudzającej oraz współczynnik dyspersji koreluje silnie z mikrostrukturą próbek [110,111]. Można przyjąć więc, że na dyspersję pasma G mają wpływ wszystkie trzy typy struktur węglowych zgodnie z:

$$Disp = ng k_g + nrk_r + nck_c \quad (13)$$

gdzie ng , nr , nc to wagi odpowiednich klastrów, a k_g , k_r , k_c , to indywidualne dyspersje odpowiednich klastrów węglowych. Poszczególne wagi można obliczyć za pomocą wzorów:

$$n_g = \frac{Disp \times \lambda_0 - \omega_0 + b}{\Omega_g - \omega_0} \quad (14); \quad n_r = \frac{Disp - k_c + n_g(k_c - k_g)}{k_r - k_c} \quad (15);$$

$$n_c = \frac{Disp - k_r + n_g(k_r - k_g)}{k_c - k_r} \quad (16)$$

gdzie: $Disp$ i b to współczynnik nachylenia oraz punkt przecięcia prostej z równania (10). Wielkości λ_0 , ω_0 , Ω_g , k_g , k_r , k_c to stałe wyznaczone eksperymentalnie dla a-C i a-C:H (patrz *Tabela 3*).

Tabela 3 Wartości stałych dla modelu dyspersji liniowej (na podstawie [100]).

Typ	k_g	k_r (cm^{-1}/nm)	k_c	λ_0 nm	ω_0 cm^{-1}	Ω_g
a-C	0,04	-0,26	-0,52	750	1455	1600
a-C:H	0,04	-0,25	-0,39	750	1455	1600

Badając zależność położenia pasma G w funkcji długości fali promieniowania wzbudzającego można określić relatywne udziały poszczególnych klastrów węglowych obecnych w warstwie. Dodatkowo Zhang [100], na podstawie dostępnych danych dla dużej grupy materiałów

węglowych, powiązał wielkość dyspersji pasma G z zawartością amorficznego węgla o hybrydyzacji sp^3 :

$$sp^3 = 2,3 \times |Disp(G)| \quad (17)$$

gdzie $Disp(G)$ to dyspersja pasma G wyrażona w (cm^{-1}/nm). W przypadku warstw a-C:H zawartość fazy sp^3 jest ściśle powiązana z zawartością wiązań C-H, dlatego też oszacowana na podstawie wzoru (17) koncentracja fazy sp^3 powinna być również proporcjonalna do zawartości wodoru w próbce dla materiałów węgla amorficznych.

2.1.5 Stosunek m/I_G

Molekuła (system optyczny) po zaabsorbowaniu energii dąży do odzyskania równowagi termicznej poprzez oddanie energii za pośrednictwem procesu promienistego lub bezpromienistego. Fotoemisja jest jednym z możliwych mechanizmów powrotu ośrodka optycznego do energetycznej równowagi. Gdy wzbudzenie systemu optycznego następuje wskutek oddziaływania ze światłem, a rezultatem jest emisja promieniowania, to w ogólności mamy do czynienia z fotoluminescencją.

W procesie absorpcji promieniowania, gdy elektron zostaje przeniesiony do stanu wzbudzonego, przez system optyczny zostaje wyindukowany elektryczny moment dipolowy μ , który to można schematycznie opisać jako parę elektron-dziura. Prawdopodobieństwo przejścia promienistego można wyrazić za pomocą funkcji [61]:

$$|R|^2 = \left| \int \psi_E^* \mu \psi_G d\tau \right|^2 \propto B \quad (18)$$

gdzie Ψ_G i Ψ_E to odpowiednio stan podstawowy i wzbudzony, $d\tau$ to element objętości, μ - operator dipolowego momentu elektrycznego, a B to współczynnik Einsteina emisji spontanicznej. Funkcja prawdopodobieństwa determinuje reguły wyboru przejścia, jeśli jej wartość jest równa zero to przejście jest zabronione, jeśli większe – dozwolone.

Wprowadzenie zanieczyszczeń lub kompleksów zanieczyszczeń w strukturę krystaliczną diamentu powoduje wprowadzenie dodatkowych poziomów w przerwę energetyczną diamentu. Jeśli prawdopodobieństwo przejścia nie jest zerowe oraz istnieje wystarczająca koncentracja tego typu centrów ($>10^{17}$ centrów na cm^{-3}), a także alternatywne mechanizmy niepromieniste nie są wysoce prawdopodobne, fotoluminescencja może być obserwowana w widmie Ramana jako bardzo szerokie pasma o dużej intensywności. Położenie tych pasm będzie odzwierciedlać różnicę energii pomiędzy stanem wzbudzonym i podstawowym danego centrum optycznego.

W układzie pomiarowym ramanowskiego rozpraszania światła promieniowanie lasera będzie również wzbudzać istniejące w warstwie centra luminescencyjne, dzięki czemu możliwa jest jednoczesna obserwacja pasm ramanowskich jak i pasm PL, głównie w postaci tła oraz bardzo intensywnych linii o dużych częstościach. Analizy tła widma umożliwiają uzyskanie wielu przydatnych informacji nawet dla pomiarów przeprowadzanych w temperaturze pokojowej.

W przypadku monokryształu diamentu defekty punktowe oraz agregaty powodują powstawanie wąskich pasm luminescencyjnych, a w materiałach amorficznych typu DLC obserwuje się tylko szerokie pasma luminescencyjne, z powodu ciągłego rozkładu stanów w

przerwie, które są typowe dla materiałów amorficznych. Z kolei warstwy diamentowe CVD zazwyczaj wykazują cechy charakterystyczne dla obu typów materiałów.

Istnieje wiele centrów optycznych, niektóre z nich są spotykane zarówno w naturalnych diamentach jak i w syntetycznych, a niektóre są charakterystyczne tylko dla warstw diamentowych CVD. Do najczęściej występujących zliczają się wspomniane już centra związane z wakansiem azotowym, obserwowane w położeniach 1,945 eV oraz 2,154 eV, a także wakans krzemowy w położeniu 1,681 eV.

Z kolei dla węgla amorficznych charakterystyczne jest występowanie w widmie Ramana szerokiego pasma luminescencyjnego w położeniu około 2 eV. W przypadku warstw a-C w przeciwieństwie do innych materiałów amorficznych takich jak np. a-Si nie obserwuje się silnej zależności intensywności PL od temperatury. Jest to prawdopodobnie spowodowane uwięzieniem fotogenerowanej pary elektron-dziura w obrębie pojedynczych klastrów, które to redukuje prawdopodobieństwo rekombinacji niepromienistej.

Dodatkowo, Marchon w swoich badaniach nad a-C:H [14] zauważył, że koncentracja wodoru w próbkach silnie wpływa na kształt pasma PL ~2 eV. Pokazano również, że współczynnik nachylenia m prostej odcinającej tło w widmie Ramana w zakresie 1000-2000 cm^{-1} , odniesiony do intensywności pasma G, tak zwany parametr m/I_G (zwany czasem parametrem S), może służyć do szybkiej oceny koncentracji H w warstwach a-C:H [14,112,113]. Eksperymentalnie wyznaczona zależność pomiędzy koncentracją wodoru wyrażoną w%, a parametrem m/I_G wyrażonym w μm dla warstw węgla amorficznych jest opisana wzorem:

$$H = 21,7 - 16,6 * \log\left(\frac{m}{I_G} [\mu\text{m}]\right) \quad (19)$$

Parametr m/I_G może wskazywać na koncentrację wodoru w próbkach a-C:H, ponieważ pasywacja wiązań niewysyconych węgla atomami wodoru powinna prowadzić do redukcji gęstości defektów. Z tego powodu jednak parametr ten musi być stosowany ostrożnie, zwłaszcza w analizie wygrzewanych materiałów węglowych. Pokazano bowiem [114–116], że termicznie indukowany wzrost wartości m/I_G może oznaczać również redukcję niepromienistej rekombinacji poprzez zmniejszenie się gęstości defektów. Dodatkowo, pasywacja niewysyconych wiązań może również zachodzić na skutek łączenia się w klastry słabo związanych struktur węgla sp^2 [117], co również może prowadzić do wzrostu wartości tego parametru [118].

Również w przypadku warstw diamentowych CVD wielokrotnie było obserwowane rozległe pasmo PL w pozycji ~2,0 eV i o szerokości ~0,8 eV, choć w krystalicznym diamencie nie istnieje żaden defekt, któremu by odpowiadała ta energia przejścia. Bergman i pozostali [87] przypisała to pasmo do oddziaływania linii ZPL 2,16 eV centrum azotowego z wibracjami sieci (ang. vibronic interaction). Jednakże nie wykluczono, że na powstawanie tego pasma może mieć również wpływ obecność fazy sp^2 w warstwach diamentowych CVD, zważywszy na to, że nie obserwuje się tak szerokiego pasma w przypadku izolowanych zarodki diamentowych [119]. Dlatego też, w ramach rozprawy doktorskiej z uwagi na znaczne udziały fazy amorficznej węgla w warstwach diamentowych CVD analizie zostanie poddany również parametr m/I_G .

2.2. Elektronowa mikroskopia skaningowa

Elektronowa mikroskopia skaningowa SEM (ang. Scanning Electron Microscope) umożliwia obrazowanie powierzchni materiałów z dużo większą zdolnością rozdzielczą niż przy wykorzystaniu tradycyjnej mikroskopii optycznej. Jest to możliwe dzięki zastosowaniu skupionej wiązki elektronów o energiach rzędu kilkudziesięciu eV, która ulega załamaniu na powierzchni badanego materiału.

Ponieważ wysokoenergetyczna wiązka elektronów może powodować wybijanie elektronów z powierzchni badanego materiału, w przypadku izolatorów elektrycznych może dochodzić do dodatniego ładowania się powierzchni, co skutkuje zniekształcaniem uzyskanego obrazu. Dlatego też, wskazane jest, aby próbka była przewodząca, natomiast próbki rezystywne, pokrywa się cienką warstwą metalu (ok. 10 nm), typowo stosuje się złoto lub platynę.

W ramach rozprawy doktorskie obrazowanie techniką SEM zostało wykonane za pomocą mikroskopu skaningowego FEI Helios NanoLab 660 tool. Mikrografy SEM były uzyskiwane dla energii wiązki elektronów do 20 kV.

Wielkość średnią ziaren diamentowych na powierzchni oszacowano za pomocą techniki przecięć (ang. the intercept technique), polegającej na pomiarze ilości wzniesień wzdłuż prostej linii o znanej długości. W celu zwiększenia miarodajności pomiarów, średnią wielkość wyznaczono na podstawie linii poprowadzonych w pięciu losowych miejscach na poszczególnych obrazach SEM.

2.3. Mikroskop sił atomowych

Obrazowanie z wykorzystaniem mikroskopii sił atomowych AFM (ang. Atomic Force Microscopy) pozwala nie tylko na określenie wielkości krystalitów, czy przebiegu granic ziaren, ale również na wnioskowanie o chropowatość powierzchni. W technice AFM sonda skanująca dzięki oddziaływaniom sił atomowych pomiędzy ostrzem sondy, a molekułami badanej powierzchni jest w stanie obrazować lokalne różnice w wysokości powierzchni z subatomową dokładnością.

Istnieje wiele odmian techniki AFM, w trybie przerywanego kontaktu TM (ang. Tapping Mode) sonda zostaje wprawiona w ruch drgający i „opukuje” badaną próbkę. Oddziaływania atomowe z powierzchnią będą modyfikować zarówno amplitudę drgań jak i opóźnienie fazy drgań dźwigni względem siły pobudzającej. Dodatkowo, układ sprzężenia zwrotnego koryguje wysokość sondy nad powierzchnią próbki, jednocześnie rejestrując różnice w wysokości skanowanego obszaru.

Oprócz informacji na temat lokalnych różnic w wysokości próbki bardzo cenne są również dane na temat opóźnienia faz. Opóźnienie faz powstaje na skutek różnic w dyssypacji energii pomiędzy ostrzem dźwigni, a różnymi obszarami obrazowanej próbki [23]. Wielkość przesunięcia fazy może być rezultatem takich właściwości powierzchni jak: wysokości struktur, kompozycja chemiczna, tarcie, adhezja, twardość, właściwości wiskoelastyczne, czy obecność adsorbentów na powierzchni.

Dla chropowatych warstw diamentowych CVD, topograficzny kontrast fazowy powinien być zawsze obecny, ponieważ adhezja ostrza dźwigni jest wzmocniona w regionach zwiększonego kontaktu. Również obecność adsorbatów może wpływać na wielkość obserwowanego przesunięcia fazowego [6]. W przypadku warstw diamentowych adsorbaty znajdujące się na powierzchni

powinny rozpraszać więcej energii i w konsekwencji tłumić oscylacje sondy silniej niż obszary próbki w których znajduje się „czysty” diament (moduł Younga diamentu $E_y=1220$ GPa [25]). Również same granice ziaren warstw diamentowych, ze względu na obecność amorficznego węgla ($E_y<300$ GPa) czy też trans-poliacetyleny ($E_y=40-100$ GPa) [26]), powinny być bardziej „miękkie” i mocniej tłumić drgania dźwigni [10]. Dlatego też, obraz kontrastu fazowego umożliwia analizę lokalnych różnic w właściwościach powierzchniowych i ułatwia detekcję granic ziaren diamentowych, które to nie zawsze są oczywiste w obrazie topografii [24].

Pomiary AFM zostały wykonane za pomocą mikroskopu Bruker Innova SPM w trybie przerywanego kontaktu, w temperaturze pokojowej (19-21°C). Dane na temat wysokości (topografia) oraz przesunięcia fazowego sygnałów zadanego i mierzonego (różnica faz) były zbierane jednocześnie, za pomocą krzemowej sondy (Si typu p) o stałej sprężystości w zakresie 20-80 N·m⁻¹ i o częstotliwości rezonansowej 200-400 kHz. Do analizy chropowatości wykorzystano parametr *RMS* (ang. Root Mean Square), czyli średnia kwadratowa/pierwiastek ze średniej arytmetycznej kwadratów wartości wysokości z zadanego obszaru.

W ramach niniejszej rozprawy doktorskiej obraz topografii posłużyły do oceny zarówno średniej wielkości ziaren diamentowych jak i chropowatości *RMS*. Natomiast obraz przesunięć fazowych posłużył do analizy dystrybucji fazy nie-diamentowej oraz do oceny najmniejszych struktur znajdujących się na powierzchni badanych warstw diamentowych. Obraz fazowy umożliwił również, w przypadku niektórych próbek, wnioskowanie na temat przeważającej orientacji krystalitów diamentowych.

2.4. Rentgenowska spektrometria fotoelektronów

Rentgenowska spektroskopia fotoelektronów XPS (ang. X-ray Photoelectron Spectroscopy) jest metodą umożliwiającą badanie kompozycji atomowej powierzchni, jak również określenie stanów chemicznych lub elektrycznych poszczególnych pierwiastków. Technika ta polega na wybijaniu wiązką promieniowania rentgenowskiego elektronów rdzeni atomowych, a następnie analizie ich energii. Różna energia wiązań poszczególnych molekuł pozwala zidentyfikować obecne w próbce pierwiastki, a nieznaczne zmiany w energii wiązań mogą wskazywać na różnice w stanach elektronowych/chemicznych w sąsiedztwie badanych molekuł. Dzięki temu widmo XPS dostarcza dowodów na funkcjonalizację powierzchni i pozwala wnioskować jaki rodzaj molekuł jest odpowiedzialnych za ten proces.

Technika XPS, jest techniką powierzchniową, umożliwia badanie materiału do co najwyżej kilku warstw (do 10 nm). Kolejnym ograniczeniem jest brak możliwości bezpośredniej obserwacji atomów wodoru czy helu, ze względu na posiadanie przez te pierwiastki tylko jednego elektronu rdzenia. Dodatkowo, w przypadku próbek nieprzewodzących, podobnie jak to miało miejsce w technice SEM, elektrony opuszczające powierzchnię na skutek wzbudzenia promieniowaniem X nie mogą być uzupełnione. Wskutek dodatniego ładowania się powierzchni powstaje różnica potencjałów pomiędzy próbką, a spektrometrem. Pole to powoduje wzrost energii potrzebnej na dotarcie elektronów do detektora, przesuwając tym samym położenie charakterystycznych linii energii nawet o 150 eV. W celu neutralizacji efektu ładowania się powierzchni można „ostrzeliwać” próbkę działem jonowym, tym samym zwracając elektrony, lub użyć przewodzącego pierwiastka takiego jak złoto czy srebro jako linii odniesienia.

Również niewielkie zmiany w chemicznym otoczeniu próbki mogą skutkować zmianą energii wiązań elektronu rdzenia, powodując powstawanie chemicznego przesunięcia rzędu 0,1-10,0 eV. Takie przesunięcie może być użyte do analizy struktury chemicznej pierwiastków obecnych w materiale. W ogólności wzrost ujemnego ładunku w atomie objawia się przesunięciem w stronę niższych energii wiązań. Z kolei przesunięcie w kierunku wyższych energii może wskazywać na dodatni stan oksydacji, z powodu dodatkowego kolumbowskiego przyciągania pomiędzy wybitym elektronem, a mniej ekranowanym rdzeniem jądra [59]. Dla przykładu pasmo C1s węglowodorów w przybliżeniu znajduje się w pozycji 285 eV, jednakże gdy węgiel jest związany z atomem tlenu, wzrost transferu ładunku z dala od atomu węgla w stronę wiązania C-O powoduje zwiększenie energii o 1,0-1,5 eV. W przypadku molekuly C=O ładunek odsunięty od atomu węgla jest jeszcze większy i w rezultacie energia wiązania przesuwa się o 2-3 eV powyżej pasma 285 eV.

Spektroskopia XPS może być wykorzystana do ustalenia rodzaju hybrydyzacji wiązań węgla w materiałach węglowych takich jak grafit, czy nanodiamentowych. Materiały pośrednie pomiędzy diamentem, a grafitem będą miały szersze pasmo C1s, na które to będą składały się zarówno pasmo pochodzące od wiązań węgla o hybrydyzacji sp^2 jak i sp^3 , a czasem również sp^1 . Ze względu na różnicę długości wiązań węgla w fazie sp^2 i sp^3 występuje niewielkie przesunięcie poziomu rdzenia C rzędu 0,9 eV pomiędzy tymi hybrydyzacjami.

W celu oszacowania zawartości poszczególnych hybrydyzacji węgla oraz określenie stanów oksydacyjnych na powierzchni próbek diamentowych, szczegółowej analizie widma XPS poddano pasmo charakterystyczne C1s. Pasma C1s materiałów węglowych może być znacznie poszerzone oraz przesunięte ze względu na wymienione już wcześniej czynniki. Dlatego też, w ramach pracy zdecydowano się posłużyć względnymi odległościami energetycznymi pomiędzy poszczególnymi hybrydyzacjami zamiast bezwzględnych wartościami energii. Ponieważ linia C1s grafitu występuje dla niższych energii wiązania niż w przypadku diamentu, subpasmo o najmniejszej energii przypisano fazie sp^2 , natomiast w pozycji 0,7-0,9 eV powyżej tej wartości ustalano położenie subpasma C-C sp^3 .

W celu dekompozycji pasm na składowe komponenty tło było odcinane każdorazowo liniowo w celu zachowania powtarzalności procedury dopasowania. Podobnie jak w przypadku widm ramanowskich zdecydowano się na zastosowanie funkcji Pseudo-Voigt w procedurze dopasowania krzywych składowych. W takim układzie wkład od funkcji Gaussa będzie obrazował poszerzenie aparaturowe pasma, chemiczne nieuporządkowanie, interakcje fononowe, natomiast funkcja Lorentza opisywać będzie skończony czas życia dziury w rdzeniu podczas procesu fotojonizacji. Dodatkowo, dla każdej z próbek były stosowane te same wyjściowe parametry dopasowania, dzięki temu zapewniając porównywalność wyników niezależnie od rzeczywistego pochodzenia/fizycznego znaczenia pasm.

Pomiary XPS wykonano w systemie ultra wysokiej próżni. Ciśnienie podczas pomiarów było utrzymywane na poziomie $\leq 2 \cdot 10^{-10}$ mbar. Monochromatyczne źródło promieniowania rentgenowskiego Al $K\alpha$ ($h\nu=1486,6$ eV) zostało użyte do wzbudzenia fotoelektronów z powierzchni próbek. Energia fotoelektronów była mierzona przy pomocy hemisferycznego analizatora VG-Scienta R-3000. Krok energii ustawiono na $\Delta E=50$ meV.

W celu uniknięcia uszkodzenia powierzchni, a także zapobieżenia transformacji wiązań węgla o hybrydyzacji sp^3 w sp^2 , warstwy diamentowe przed wykonaniem pomiarów XPS nie były

oczyszczane wg. standardowej procedury dla tego typu pomiarów, czyli przemywanie wiązką jonów argonu czy wygrzewane.

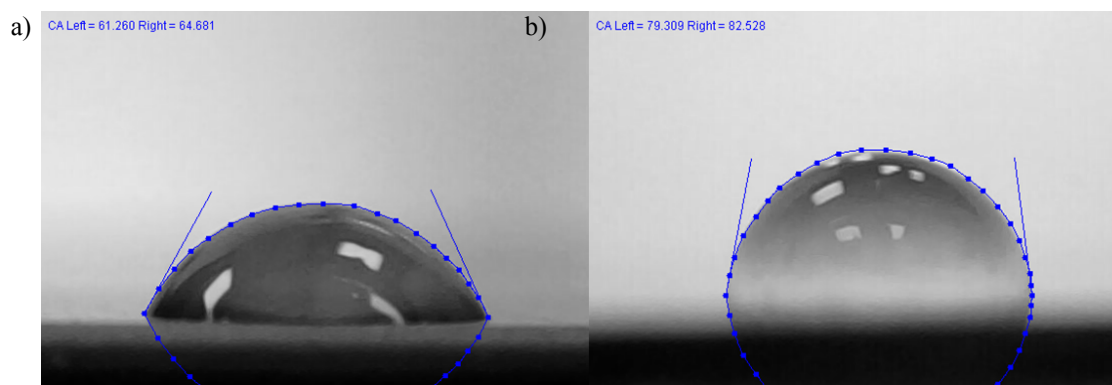
2.5. Pomiar kąta zwilżania

Pomiar Kąta zwilżania CA (ang. Contact Angle) jest jedną z najprostszych i najszybszych technik pozwalających określić właściwości powierzchniowe warstw diamentowych. Dzięki silnej zależności zwilżalności od rodzaju molekuly terminującej (pasywującej wiązania niewysyczone) powierzchnię diamentową, za pomocą pomiarów CA można również oszacować rodzaj i stopień wysycenia powierzchni. Typ molekuly terminującej będzie również wpływać na takie właściwości warstwy jak: powinowactwo elektryczne czy przewodnictwo powierzchniowe [3,4].

Dwie najczęściej badane terminacje powierzchni diamentu to pasywacja wodorem i tlenem. Zgodnie z danymi literaturowymi takie powierzchnie wykazują przeciwstawne właściwości. Terminacja wodorem pozwala otrzymać przewodnictwo powierzchniowe typu p oraz hydrofobowy charakter powierzchni, natomiast terminacja tlenem zapewnia powierzchnię nieprzewodzącą elektrycznie o hydrofilowym czy nawet super-hydrofilowym charakterze. Dlatego też, na podstawie pomiarów CA można wstępnie wnioskować na temat właściwości elektrycznych powierzchni.

Zwilżalność materiałów będzie zależeć również od morfologii powierzchni, czyli od wielkości oraz geometrii struktur (orientacja krystalograficzna) tworzących powierzchnię. Z reguły materiały o większej chropowatości mają tendencję do wykazywania większej zwilżalności (mniejsze CA) na skutek oddziaływania kropli z strukturą porowatą [120]. W ogólności więc można stwierdzić, że im większa parametr *RMS* powierzchni tym większa będzie zwilżalność przy tej samej terminacji.

Do pomiarów CA wykorzystano układ pomiarowy (wykonany w ramach nadzorowanej pracy inżynierskiej) składający się z cyfrowego mikroskopu Delta Optica (powiększenie x300), precyzyjnego stolika przesuwczego oraz mikropipety (o pojemności do 2 μ l). Pomiary wykonano przy pomocy wody oczyszczonej za pomocą systemu Milli-Q. Po wykonaniu zdjęć, pomiaru kąta zwilżania dokonano za pomocą programu ImageJ, stosując dedykowany moduł DropSnake. Pomiary wykonywano każdorazowo kilkakrotnie w różnych obszarach próbki, wynik ostateczny jest średnią arytmetyczną wszystkich pomiarów. Za błąd pomiarowy przyjęto zaś odchylenie standardowe. Przykładowy pomiar CA dla warstw hydrofilowej i hydrofobowej przedstawiono odpowiednio na *Rys. 17 a)* i *b)*.



Rys. 17 Przykłady pomiarów CA dwóch próbek diamentowych o różnym stopniu hydrofilowości a) i b).

3. Parametry techniczne procesu osadzania warstw diamentowych

W pracy tej nie wykonano szczegółowej analizy wpływu warunków syntezy na właściwości warstw diamentowych, ze względu na złożoność procesu (17 różnych parametrów). Skupiono się raczej na związku pomiędzy finalnie uzyskaną wielkością krystalitów diamentowych, a właściwościami tychże warstw.

Wszystkie warstwy diamentowe zostały osadzone na podłożach krzemowych Si(100) typu n, za pomocą technik HF CVD, lub tak jak w przypadku próbki kwf, techniką MW CVD. Próbki zostały wykonane w trzech różnych reaktorach. Próbki oznaczone indeksem A zostały wykonane na Uniwersytecie w Bristolu, School of Chemistry, pozostałe zaś próbki (grupy dpk i kwf), wykonano w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Kazimierza Wielkiego w Bydgoszczy.

Parametry osadzania zostały tak dobrane, aby zmieniać stopniowo wielkość krystalitów, przy jednoczesnym względnym zachowaniu podobnej grubości warstw, dlatego też głównym zmienianym parametrem procesu było stężenie metanu w gazach reakcyjnych (Tabela 4). Ewentualna zmiana grubości warstw jest związana z faktem, iż przy wyższym stężeniu CH₄% prędkość wzrostu warstwy jest wyższa. Dla CH₄=1% to około 0,5 μm/1h, a dla stężenia CH₄=2% to już 1 μm/1h [121].

Wielkość krystalitów będzie zależeć zarówno od stężenia CH₄ jak i od czasu trwania samego procesu syntezy, co widać na podstawie próbki A11. Po mimo zwiększenia stężenia CH₄%, dla warstwy tej ostatecznie uzyskano większe krystality, niż dla próbki A1.

Tabela 4 Parametry syntezy próbek diamentowych osadzonych na podłożach Si(100) typu n.

Nazwa próbki	Czas syntezy h	CH ₄ ±0,1%	Ciśnienie mbar	Temp. podłoża K	Temp. włókna K
A1	6,0	1,0%	27	900	2000
A9	4,0	2,4%	27	900	2000
A11	2,5	2,4%	27	900	2000
A24	1,0	2,4%	27	900	2000
A25	1,0	2,9%	27	900	2000
A26	1,0	3,4%	27	900	2000
A27	1,0	3,8%	27	900	2000
dpk36	23,0	3,0%	60	1010	2300
dpk37	10,0	3,0%	100	1010	2300
kwf	10,0	1% CH ₄ /4%H ₂ /95%Ar	130	1070	800W(moc mikrofal)

4. Wyniki pomiarów

Rozdział ten w pierwszej kolejności skupia się na badaniu wpływu wielkości ziaren diamentowych oraz wpływu rodzaju oraz ilości fazy węgla amorficznego, na kształt i ilość komponentów występujących w widmie Ramana. Dzięki temu w kolejnych krokach możliwe będzie analizowanie wpływu takich wielkości charakterystycznych dla próbek jak: współczynnik idealności $Q(A)$, parametr m/I_G , stosunek intensywności I_D/I_G , czy zależność położenia pasma G od FWHM pasma G.

4.1. Wyznaczanie podstawowych parametrów warstw diamentowych MCD, NCD

Na podstawie analizy morfologii powierzchni została oceniona nie tylko wielkość krystalitów, ale również ich preferencyjne ukierunkowanie oraz charakter granic ziaren. Natomiast widma Ramana, w pierwszej kolejności, posłużyły do oceny pochodzenia poszczególnych pasm oraz analizy jakościowej właściwości strukturalnych warstw diamentowych. Analiza ilościowa została przeprowadzona w kolejnych rozdziałach rozprawy doktorskiej.

4.1.1 Morfologia powierzchni oraz wielkość krystalitów diamentowych

W ramach badań przeprowadzonych w tej rozprawie doktorskiej przeprowadzono analizę morfologii powierzchni technikami SEM oraz AFM. Technika SEM, ze względu na dużo krótszy czas pomiarów niż AFM, pozwala zbadać dużo większe obszary próbki, dzięki czemu możliwe jest wiarygodniejsze oszacowanie średnich wielkości krystalitów w warstwach. Z kolei technika AFM umożliwia dokładniejszą analizę w niewielkim obszarze oraz wnioskowanie na temat różnic w właściwościach mechanicznych w obrębie badanego pola. Dlatego też, wyniki pomiarów AFM zostaną zaprezentowane w rozdziale 4.4 w ramach analizy dystrybucji struktur węglowych.

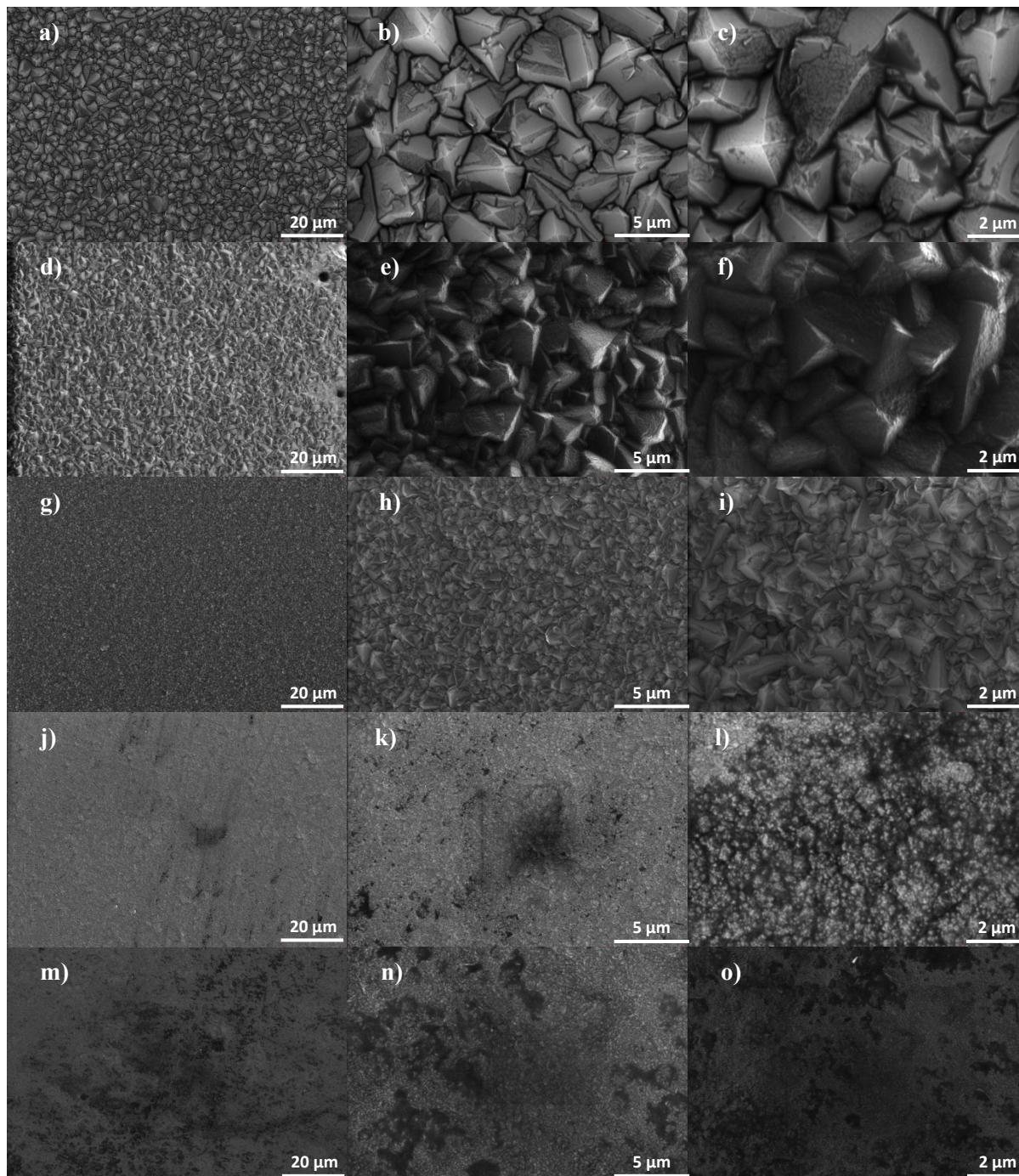
Na *Rys. 18* przedstawiono przykładowe obrazy uzyskane za pomocą pomiarów SEM. Próbki zostały wytworzone przy różnym stężeniu CH_4 w gazach reakcyjnych. Jak widać, wraz z wzrostem stężenia CH_4 podczas syntezy, ziarna diamentowe mają tendencję do zmniejszania rozmiarów. Wyjątek stanowi próbka A11, dla której to uzyskano największe krystality. Jest to prawdopodobnie związane z wymianą włókna grzejącego na nowe, przed procesem osadzania próbki A11, na skutek czego synteza zachodziła wydajniej.

Co więcej, obrazy uzyskane przy najwyższym stężeniu CH_4 (próbki A26 i A27) nie mają wyraźnej struktury krystalicznej, przypominają obrazy uzyskane dla warstw NCD w pracy [122]. Próbka A25 ma zaś strukturę pośrednią pomiędzy tymi charakterystycznymi dla warstw MCD i NCD. Wraz ze wzrostem stężenia CH_4 , ziarna nie tylko zmniejszają się, ale również stają się mniej zdefiniowane, o ile dla próbek A1 i A11 możliwe jest wnioskowanie o ukierunkowaniu ziaren (tekstura (111) dla obu próbek), o tyle poczynając od warstwy A25 trudno jest rozróżnić płaszczyzny wzrostu krystalitów.

Co równie interesujące, w przypadku warstwy A1 na *Rys. 18 f)* na powierzchni ścian krystalitów można zaobserwować drobne struktury tworzące wrażenie „futrzonej” tekstury. Mogą być to nanokrystality diamentu narastające na większych krystalitach lub węgiel amorficzny osadzający się nie tylko na granicy ziaren, ale również na całej powierzchni warstwy. Podobne

struktury były również obserwowane dla warstw diamentowych wytworzonych MP CVD z użyciem mieszanki gazów Ar/CH₄/H₂ i zostały zidentyfikowane jako nanocząstki diamentu [123].

Analiza SEM sugeruje, że zwiększenie koncentracji metanu powoduje drastyczną zmianę w morfologii powierzchni oraz w wielkości ziaren diamentowych. Z obrazów NCD wynika również, że warstwy te mają większą objętość granic ziaren oraz większe zdefektowanie powierzchni, co również zostało zauważone w pracy [16].



Rys. 18 Obrazy SEM próbki a)-c) A11 (CH₄=2,4%), d)-f) A1 (CH₄=1%), g)-i) A25 (CH₄=2,9%), j)-l) A26 (CH₄=3,4%) oraz m)-o) A27 (CH₄=3,8%).

Obrazy SEM posłużyły do wyznaczenia wielkości ziaren diamentowych dla różnych warstw, wyniki przedstawiono w *Tabeli 5*. Wyniki te są zbliżone do wartości uzyskanych z wykorzystaniem pomiarów AFM.

Tabela 5 Zestawienie szacowanych wielkości ziaren diamentowych dla poszczególnych próbek, wyznaczonych na podstawie obrazów SEM i AFM.

Próbka	RMS (z AFM)	Wielkość ziaren diamentowych (μm)				
	(μm)	min	max	średnia	odchylenie	Technika
A1	0,150	0,600	4,000	2,000	0,800	SEM
A11	0,300	0,670	6,000	2,500	0,600	SEM
A25	-	0,100	1,300	0,500	0,100	SEM
A26	0,120	0,080	0,200	0,170	0,100	SEM
A27	0,084	0,050	0,230	0,060	0,020	SEM
dpk36	0,200	0,055	0,600	1,500	1,000	AFM
dpk37	0,080	0,200	1,200	1,000	0,500	AFM
kwf	0,020	0,025	0,350	0,035	0,010	AFM

4.1.2 Analiza widma Ramana warstw diamentowych MCD, NCD

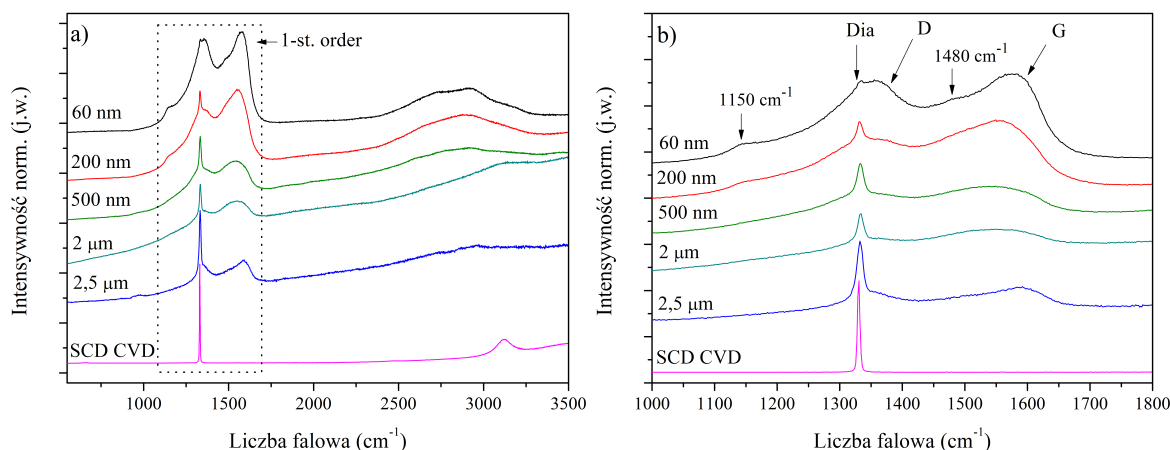
Technika pomiarowa rozpraszania Ramana jest szczególnie wygodna w przypadku materiałów węglowych typu DLC, ponieważ umożliwia między innymi, poprzez zastosowanie różnych długości światła wzbudającego, badać większość cech strukturalnych określających właściwości badanego materiału. Charakterystyczne dla materiałów węglowych pasma D i G będą zmieniać swoje parametry spektralne wraz ze zmianą uporządkowania struktury.

Na *Rys. 19* zestawiono uzyskane widma Ramana dla warstw diamentowych zaprezentowanych na *Rys. 18*, dodatkowo dla porównania przedstawiono również widmo monokryształu diamentu (kolor różowy). Idealny kryształ diamentu będzie posiadał tylko ostrą linię w położeniu $1332,5\text{ cm}^{-1}$ pochodzącą od krystalicznej fazy sp^3 , co widać właśnie na przykładzie zaprezentowanego widma porównawczego. Wraz ze zmniejszaniem się ziaren diamentowych spodziewany jest wzrost objętości granic ziaren, a co za tym idzie również wzrost zawartości fazy sp^2 .

Rzeczywiście, pomiary ramanowskie potwierdzają tę prawidłowość, jak widać na *Rys. 19* wraz z zmniejszaniem ziaren, pasma D i G stopniowo zaczynają dominować nad innymi komponentami widma. Dla zakresu widzialnego światła wzbudającego, linia diamentowa przestaje być niemalże odróżnialna od reszty komponentów widma Ramana w przypadku warstwy z wielkością ziaren diamentowych 60 nm (próbka A27). Wraz z spadkiem wielkości ziaren diamentowych można również obserwować wyostanie się pasm w położeniach 1150 i 1480 cm^{-1} przypisywanych do struktur trans-poliacetyleny.

Na widmach z *Rys. 19 a)* można również obserwować zachowanie się tła PL w zakresie do 3500 cm^{-1} . Szerokie pasma pojawiające się w przedziale $2500\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ mogą pochodzić zarówno od nadtonu pasma D, czy G, lub od modów kombinacyjnych tych pasm, jak również mogą być związane z drganiami wiązań CH_x o hybrydyzacjach sp^2 , sp^3 . Pasma te jednak są z reguły trudne do jednoznacznego odseparowania. Widmo monokryształu diamentu z kolei, posiada w tym

zakresie, tylko niewielkie pasmo, które to najprawdopodobniej pochodzi od wakansów azotowych obecnych w kryształach w postaci wtrąceń.



Rys. 19 Widma Ramana warstw diamentowych CVD z różną średnią wielkością ziaren a) cały obszar widma, b) powiększenie obszaru widma pierwszego rzędu. Kolor linii: 60 nm-czarny, 200 nm-czerwony, 2 μm-zielony, 2,5 μm-niebieski, monokryształ diamentu – różowy. Długość fali źródła wzbudzającego 488 nm.

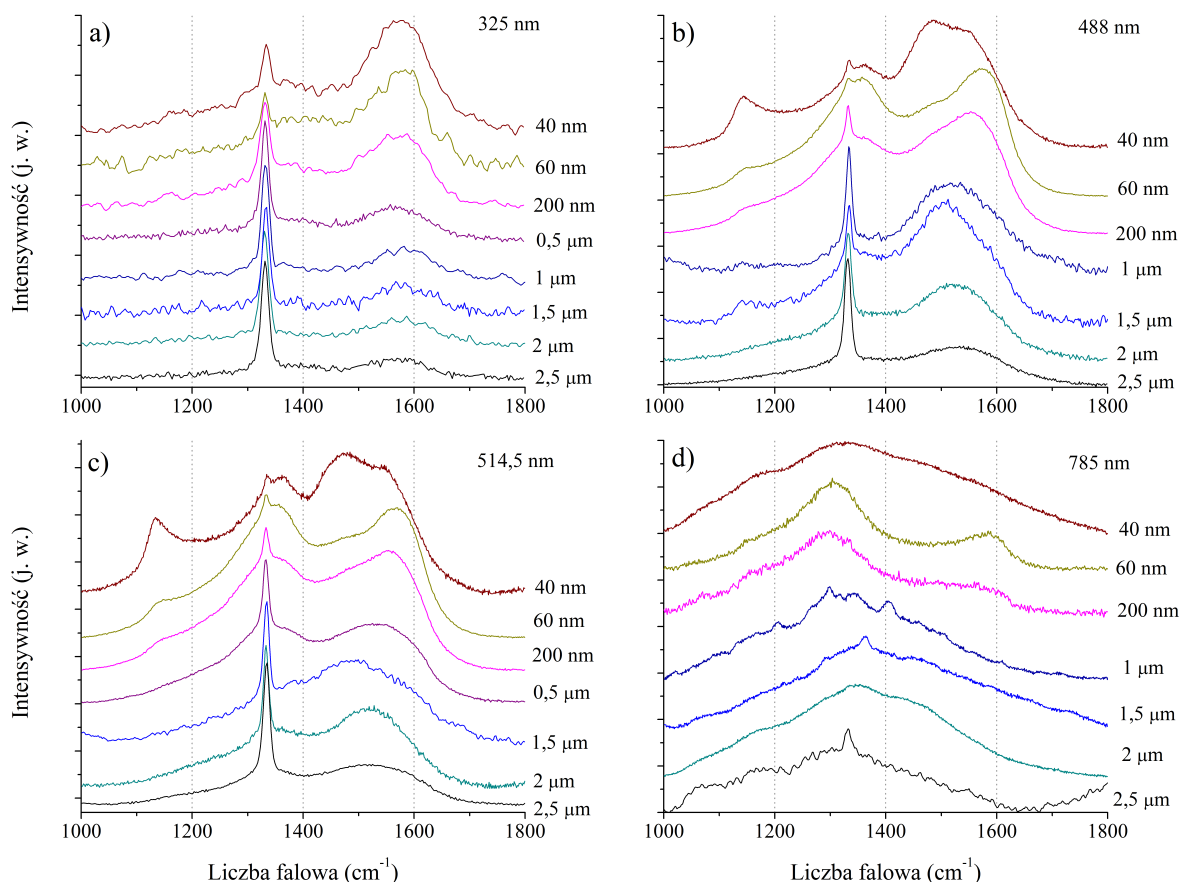
Z powodu częściowego przekrywania linii diamentowej przez pasma G, D i t-Pa, w badaniu warstw NCD bardzo przydatne jest wykorzystanie linii wzbudzającej z zakresu UV (Rys. 20 a). Wykorzystanie krótszej długości fali wzbudzającej jest korzystne nie tylko ze względu na większy przekrój czynny fazy sp^3 , co jest szczególnie przydatne w przypadku dużej zawartości fazy sp^2 , ale również ze względu na redukcję tła luminescencyjnego obecnego w widmie Ramana badanej warstwy.

Z kolei widma Ramana, otrzymane z wykorzystaniem źródła wzbudzenia z zakresu widzialnego, są najczęściej stosowanymi do analizy szerokiej gammy materiałów węglowych, w tym również trans-poliacetyleny. Dlatego też, do analizy strukturalnej warstw wykorzystano linie 488 i 514,5 nm (odpowiednio Rys. 20 b) i c). Dodatkowo, widma dla długości fali 514,5 nm zostały wykorzystane do oszacowania wielkości $Q(A)$, I_D/I_G , m/I_G . Przy analizie pasma G również korzystano z danych dla tej linii wzbudzającej, ponieważ jest to długość fali najczęściej wykorzystywana w innych pracach, dzięki czemu wyniki są bardziej porównywalne do danych literaturowych.

Najniższą wykorzystaną energią wzbudzenia była linia 785 nm. Pomiar z wykorzystaniem tej długości fali są trudne, ze względu na dużą czułość na defekty [124], dlatego też widma zebrane z różnych punktów próbek mogą bardzo się od siebie różnić. Jednakże użycie tej długości fali pomaga określić, które z warstw mają podobną strukturę fazy węgla sp^2 . Na Rys. 20 d) widma warstw o wielkościach krystalitów 40 nm oraz 2 μm (próbki kwf i A1) są bardzo podobne, co świadczy o tym, że pomimo odmiennego charakteru warstw (NCD i MCD), uzyskano w tych warstwach podobną postać fazy amorficznej węgla. Również warstwy 60 oraz 200 nm (próbki A27 i A26) mają podobny charakter, zbliżony wyglądem do widm struktur grafitowych. Dodatkowo, dla wymienionych powyżej warstw nie obserwowano dużych różnic w widmach wykonanych w różnych miejscach próbki, co sugeruje ich wysoką jednorodność.

Porównując uzyskane widma dla różnych długości fali światła wzbudzającego na Rys. 20 można stwierdzić, że dla linii UV analiza pasma diamentowego, jak i również analiza zawartości procentowej fazy amorficznej węgla, jest najłatwiejsza w ocenie. Widma uzyskane dla wzbudzeń

laserowych 488 i 514,5 nm pozwalają z kolei oszacować zawartość oraz postać struktur t-Pa. Na koniec linia wzbudzająca 785 nm pozwala ocenić stopień uporządkowania fazy amorficznej węgla.

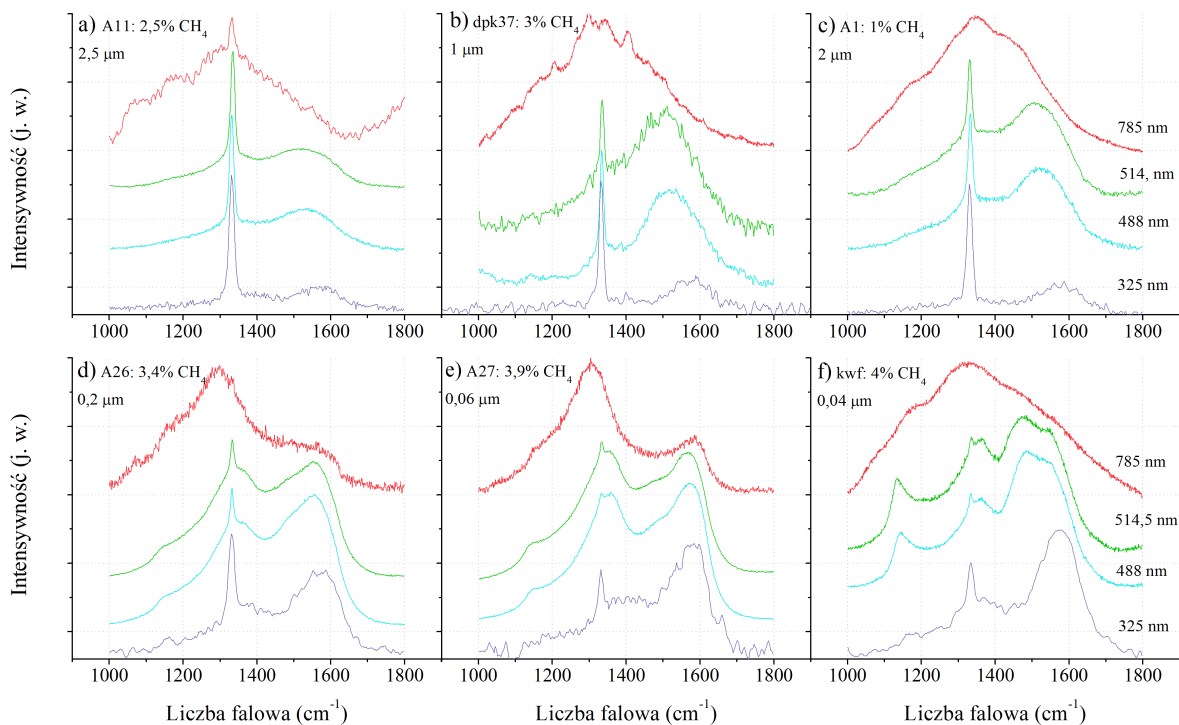


Rys. 20 Zestawienie widm Ramana próbek o różnej wielkości krystalitów uzyskanych z wykorzystaniem różnej długości fali wzbudzającej, a) 325 nm, b) 488 nm, c) 514,5 nm, d) 785 nm

Stosowanie wielu linii wzbudzających umożliwia również badanie dyspersji poszczególnych komponentów widma i tym samym pozwala określić charakter dodatkowych składników warstw diamentowych, czy też ich stopień uporządkowania. Na Rys. 21 przedstawiono jak zmieniają się widma poszczególnych warstw wraz ze zmianą długości fali. Pozwala to wstępnie określić, które z warstw wykazują dyspersję poszczególnych pasm.

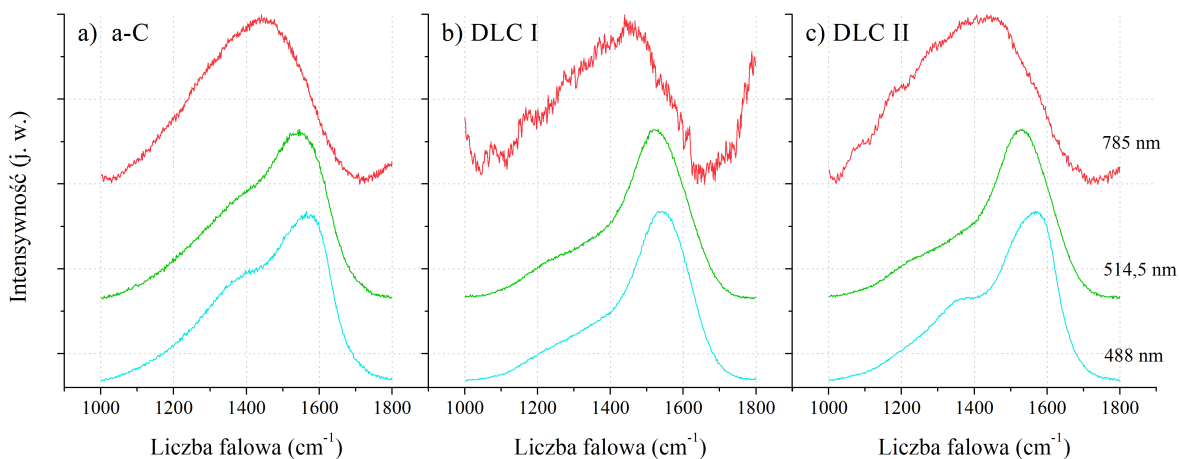
W przypadku wszystkich warstw diamentowych można obserwować dyspersję pasma D, dodatkowo dla próbek MCD pasmo to zanika w przypadku zastosowania linii wzbudzenia UV. Z kolei dla próbek NCD wyraźnie obserwowalna jest dyspersja pasma w obrębie 1150-1250 cm⁻¹

Pochodzenie tego pasma jest skądinąd kontrowersyjnie, jako iż jest ono wyraźnie obserwowane wyłącznie w nanokrystalicznych warstwach diamentowych CVD, co więcej jego intensywność zwiększa się wraz ze zmniejszaniem się ziaren diamentowych.



Rys. 21 Widma Ramana próbek z różną wielkością krytalitów a) 2,5 μm , b) 1 μm , c) 2 μm , d) 0,2 μm , e) 60 nm, f) 40 nm, dla długości fali 785, 514,5, 488, 325 nm odpowiednio kolor czerwony, zielony, niebieski i fioletowy.

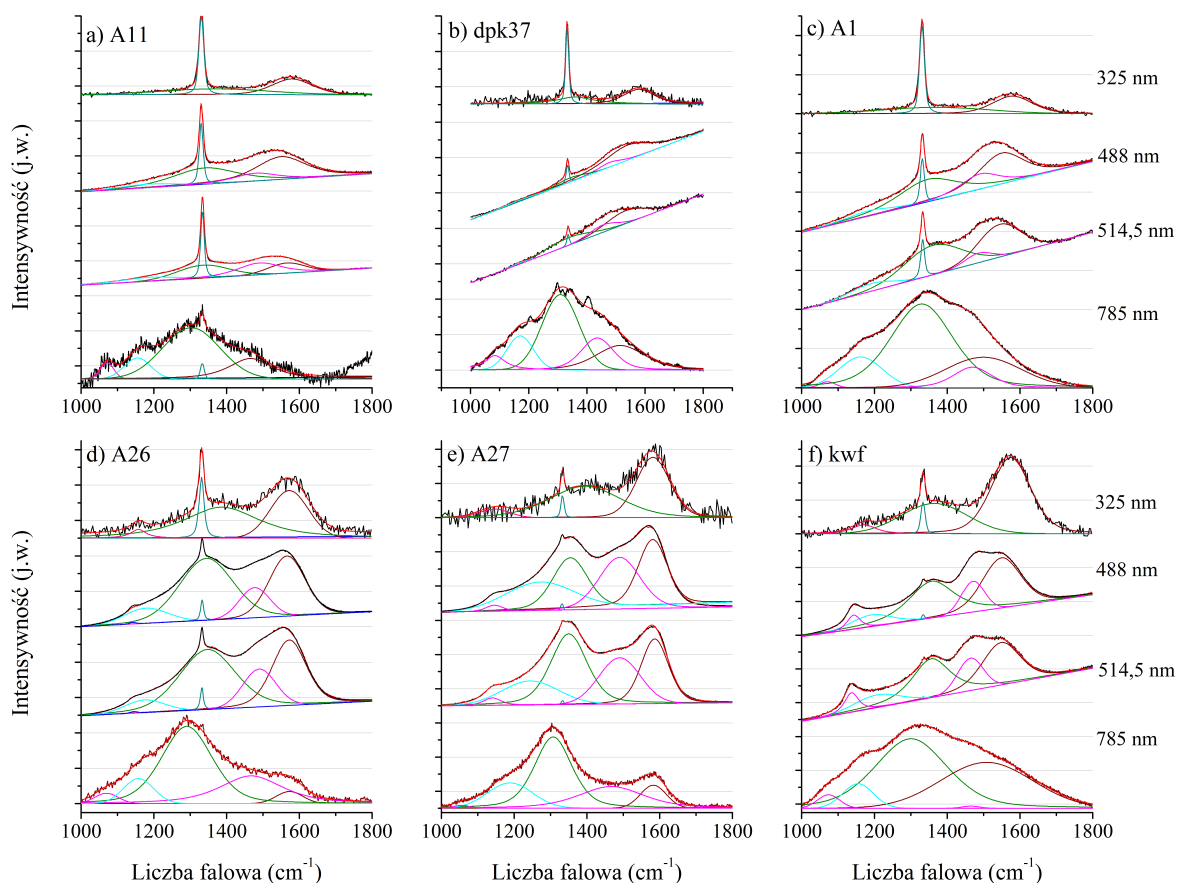
W celu porównania warstw diamentowych CVD z innymi materiałami węglowymi na Rys. 22 przedstawiono widma uzyskane dla warstw „czystych” węgla amorficznego, a-C, DLCI i DLCII, charakteryzujących się różnymi stosunkami faz sp^3/sp^2 . Widma te, w pierwszym przybliżeniu najbardziej przypominają widma uzyskane dla próbek A1 i kwf. W widmach tych nieobecne są, oprócz rzecz jasna linii diamentowej, pasma pochodzące od t-Pa, co wskazywałoby na brak tych struktur w węglach amorficznych. Ściślej rzecz biorąc, niewielkie ilości t-Pa zostały stwierdzone w materiałach DLC [125–127], jednakże zazwyczaj nie w takiej ilości jaka występuje w nanokrystalicznych warstwach diamentowych. Można przypuszczać, że ziarna diamentowe lub granice tych ziaren, gdy osiągają wielkość nano, działają jak swoiste centra formowania, silnie wzmacniają syntezę łańcuchów t-Pa.



Rys. 22 Widma Ramana struktur węgla amorficznego, a) a-C, b) DLCI $\sim 55\% \text{sp}^3$, c) DLCII $\sim 65\% \text{sp}^3$.

W celu dalszej analizy strukturalnej warstw diamentowych, dokonano dekompozycji widm na pasma składowe dla wszystkich linii wzbudzających. Na Rys. 23 przedstawiono przykładowe dopasowania krzywych. W ogólności dla próbek MCD zastosowano 5 pasm, dopowiadających: pasmom t-Pa (kolor różowy, pasmo t-Pa2 i t-Pa3), pasmom D i G (odpowiednio kolory zielony i brązowy), linii diamentowej (kolor niebieski), oraz pasmo w okolicach 1200 cm^{-1} o najprawdopodobniej mieszanym pochodzeniu (kolor jasnoniebieski, pasmo t-Pa1). W przypadku próbek NCD dodano jeszcze jedno pasmo t-Pa3, występujące w pozycji 1140 cm^{-1} . Dokładniejsza analiza pochodzenia tego dodatkowego pasma zostanie przedstawiona w rozdziale 4.3, podczas badania dyspersji poszczególnych pasm trans-poliacetyleny.

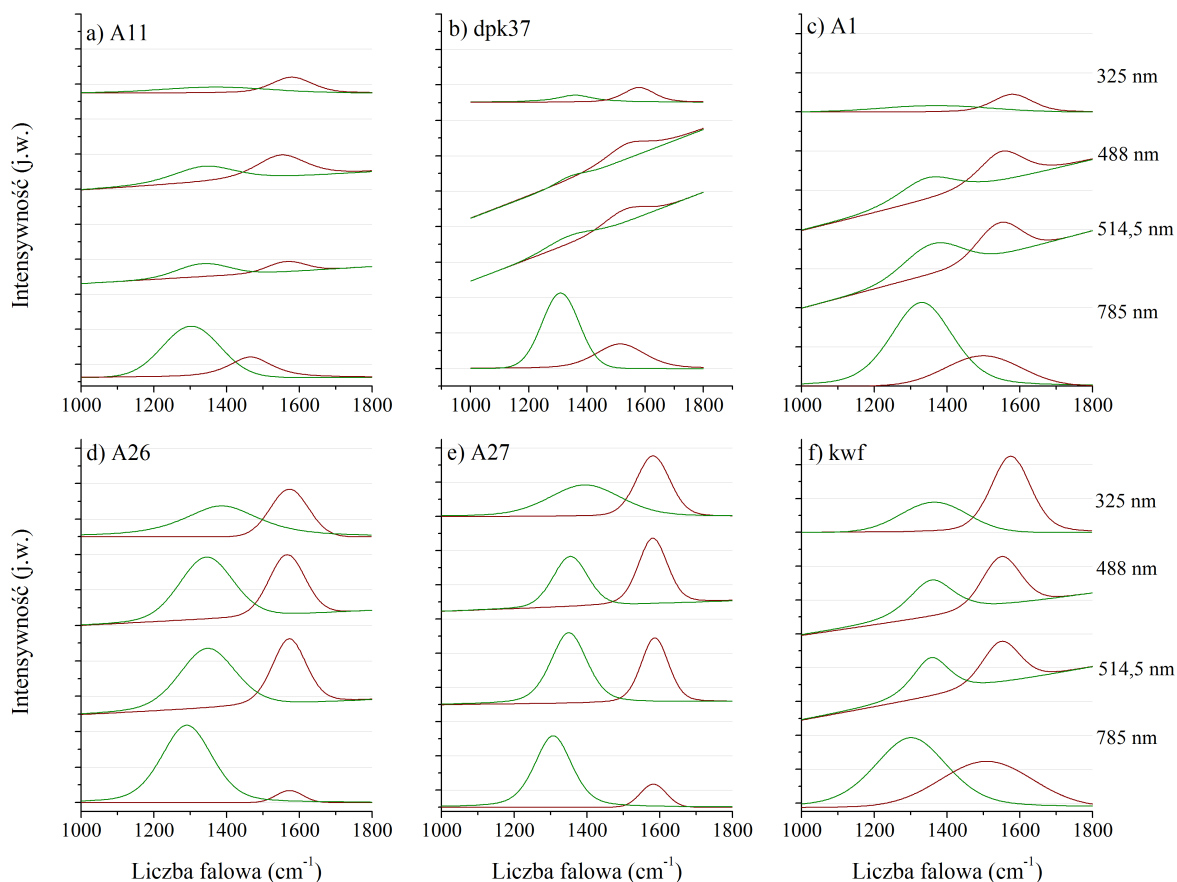
Dla warstw MCD zdecydowano się również na dopasowanie pasma t-Pa2 (1480 cm^{-1}), nawet w przypadku, gdy jego występowanie nie było oczywiste na podstawie przebiegu widm. Założono bowiem, że w obecności struktur krystalicznych w procesie syntezy, formowanie łańcuchów t-Pa zachodzi w sposób ciągły, stopniowo zwiększając efektywność wraz ze spadkiem wielkości ziaren diamentowych. Również w pracy [50] pokazano, że w warstwach MCD rzeczywiście występują struktury t-Pa, wykorzystując technikę powierzchniowo wzmocnionej spektroskopii Ramana SERS (ang. Surface Enhanced Raman Spectroscopy).



Rys. 23 Dekompozycja widm Ramana uzyskanych dla warstw o różnych wielkościach ziaren. Pasma związane z t-Pa- kolor różowy, pasmo D zielony, pasmo G brązowy, pasmo $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ - cyjan, linia diamentowa niebieski

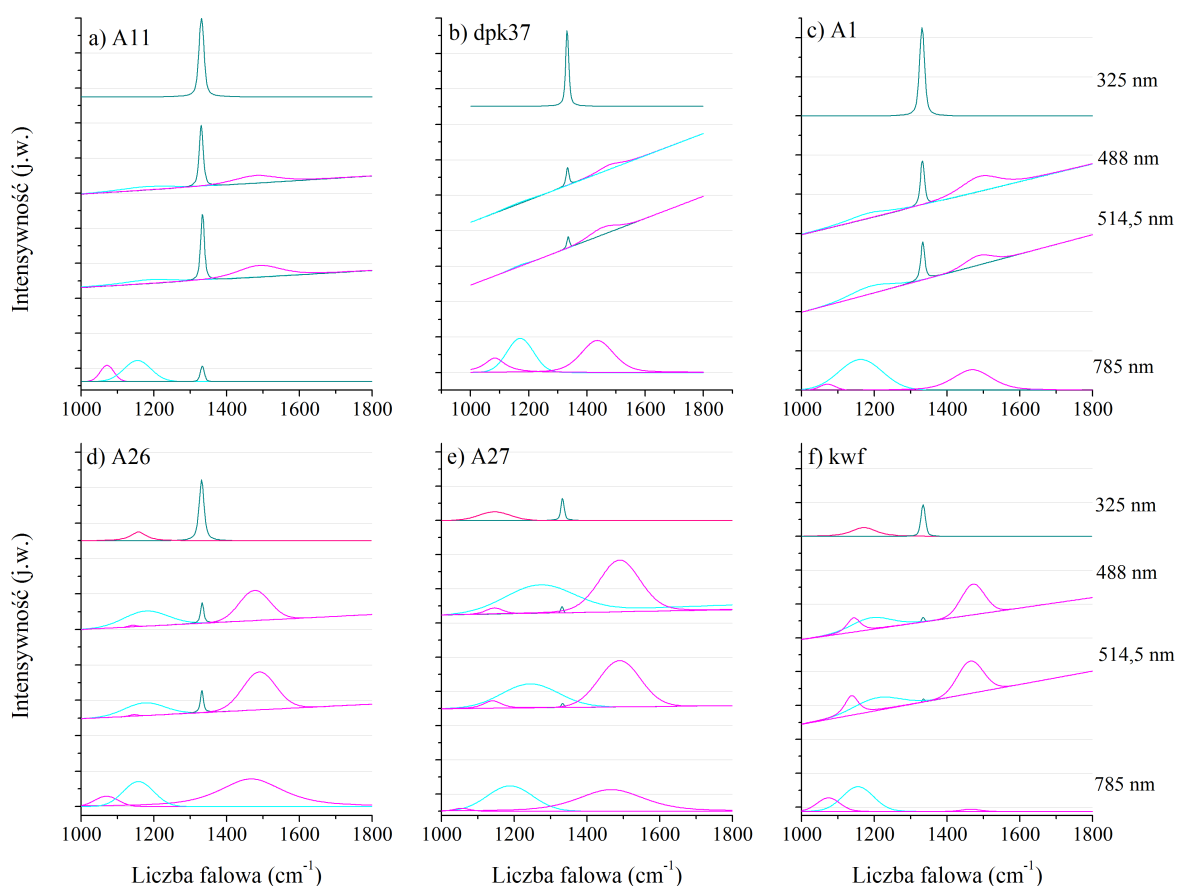
Na Rys. 24 oraz Rys. 25 przedstawiono odseparowane komponenty widm odpowiednio na pasma typowe dla wszystkich materiałów węglowych (pasma D i G), oraz pasma charakterystyczne dla warstw diamentowych CVD (pasmo diamentowe i pasma t-Pa1, t-Pa2, t-Pa3). Pierwszą cechą, która odróżnia zachowanie się pasm węglowych warstw MCD i NCD (Rys. 24), jest prawie całkowity zanik pasma D w przypadku użycia światła wzbudzającego w zakresie UV dla MCD. Może to świadczyć o dużym udziale pierścieni, niekoniecznie o charakterze aromatycznym w przypadku warstw NCD (ilość węgla w pierścieniu $\neq 6$).

Można również zaobserwować, że dla warstw MCD pasmo G przesuwają się w stronę krótszych liczb falowych, a dla próbek NCD nie obserwuje się znacznych zmian pozycji. Wyjątkiem jest tutaj próbka kwf, która pomimo krystalitów diamentowych rzędu 40 nm, również wykazuje dyspersyjny charakter pasma G. Dla wszystkich próbek, bez względu na ich parametry, obserwuje się jednak zmianę wzajemnej relacji pasma D i G. Stosunek intensywności I_D/I_G osiąga największe wartości dla linii wzbudzającej 785 nm, a najmniejsze dla 325 nm. Jest to spowodowane faktem, iż fotony o niższej energii (laser 785 nm) selektywnie wzbudzają klastry ze słabymi wiązaniami π i z relatywnie niską energią oscylacyjną, np. struktury o charakterze aromatycznym. Wzrastająca energia fotonu powoduje z kolei wzbudzanie klastrów o zwiększonej ilości grup olefinowych (łańcuchowych) z większą energią drgań rozciągających wiązań C-C. Dla najwyższej energii wzbudzającej będą to pary C=C. Zachowanie się pasm D i G wskazuje na podobieństwo w charakterze fazy amorficznej węgla dla próbek MCD oraz próbki kwf.



Rys. 24 Komponenty widma Ramana związane jedynie z fazą węgla sp^2 , kolor zielony odpowiada pasmu D, kolor brązowy pasmu G.

W przypadku komponentów typowych dla warstw diamentowych (Rys. 25) przypisanie szerokich pasm do fazy sp^3 oraz t-Pa nie jest tak oczywiste. Powodem tego jest przekrywanie się obszarów występowania pasm t-Pa i poszerzonego widma gęstości stanów oscylacyjnych diamentu. VDOS struktury diamentowej jest zdominowany przez punkt L (1260 cm^{-1}) i punkt X (1175 cm^{-1}) strefy Brillouina, co powoduje, że teoretycznie może być obserwowany jako szerokie pasmo z centrum w $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$. Pasma oznaczone kolorem jasnoniebieskim na Rys. 25 wypadają odpowiednio w położeniach $\sim 1180\text{ cm}^{-1}$, oraz $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ dla warstw MCD i NCD, a dla próbki A27 nawet w położeniu $\sim 1260\text{ cm}^{-1}$. We wszystkich przypadkach pasmo to jest bardzo szerokie, a dla warstw NCD dodatkowo odznacza się dużą intensywnością. Struktury t-Pa co prawda posiadają w tym położeniu również pasmo pochodzące od drgań rozciągających C-C ($\sim 1240\text{ cm}^{-1}$), jednak w takim przypadku komponent ten powinien mieć intensywność dużo mniejszą niż obserwowane dla pasm 1140 i 1480 cm^{-1} [50].



Rys. 25 Komponenty widma Ramana związane z diamentem krystalicznym – kolor ciemnoniebieski, t-Pa – kolor różowy (t-Pa2 i t-Pa3), oraz pasmo od pochodzenia t-Pa/VDOS (t-Pa1) – kolor jasnoniebieski.

Ferrari i Robertson w pracy [128], argumentowali że pasmo to nie może pochodzić od VDOS diamentu, ponieważ w warstwach diamentowych nie obserwuje się pasma T związanego z amorficznym węglem o hybrydyzacji sp^3 . Warto jednak zauważyć, że pasmo T ma niewielką intensywność i jest ono słabo obserwowane w warstwach ta-C, nawet dla koncentracji fazy amorficznej sp^3 rzędu 72-90% [65,128,129] (Glikes obserwował pasmo T już przy koncentracji 50% [130] ale dla linii wzbudzającej 244 nm). Dodatkowo, pasmo T odnosi się do fazy ściśle amorficznej, natomiast dla warstw diamentowych spodziewane jest zachowanie krystalicznego

charakteru. W takim przypadku VDOS diamentu będzie przyjmował różną postać w zależności od wielkości krystalitu, tak jak pokazano to na *Rys. 26 a*).

Kolejnym argumentem przedstawionym w pracy [128] świadczącym przeciwko pochodzeniu tego pasma od VDOS jest to, iż intensywność pasma powinna teoretycznie rosnąć wraz ze zwiększaniem się energii wzbudzenia, tak jak linii diamentowej. Jednakże dane eksperymentalne pokazały, że dla diamentów DND (ang. Detonation Nanodiamond), tak małych jak około 3 nm, pasmo VDOS w zakresie 1150-1300 cm^{-1} było w praktyce najwyraźniej obserwowane dla długości fali wzbudzającej 532 nm, a nie dla 355 nm, czy też 244 nm [131].

Przeciwko pochodzeniu tego pasma od VDOS może również świadczyć obserwacja dyspersji pasma o liczbie falowej 1150 cm^{-1} [128]. W pracy tej jednak oceniano położenie poszczególnych komponentów, bez rozłożenia widma na składowe pasma. Istnieje więc prawdopodobieństwo, że na skutek przekrywania się w tym obszarze kilku komponentów, zarówno pochodzących od drgań łańcuchów t-Pa jak i od VDOS, położenie zostało ocenione nieprecyzyjnie.

W przypadku widm, zbadanych w ramach tej rozprawy doktorskiej, rzeczywiście jest obserwowana zmiana położenia pasma t-Pa1 (kolor jasnoniebieski *Rys. 25*) wraz z zwiększaniem energii wzbudzenia, za wyjątkiem właśnie linii UV (kolor malinowy na *Rys. 25 d-f*). Może to świadczyć o tym, że obserwowane dla wzbudzenia UV pasmo, to w rzeczywistości pasmo t-Pa3, a nie t-Pa1 (krzywa oznaczona kolorem różowym). Jednak w takim przypadku zaskakująca byłaby większa wartość szerokości połówkowej tego pasma (FWHM) oraz ogólny wzrost intensywności tego pasma. Dlatego też, pasmo obserwowane dla wzbudzenia UV to najprawdopodobniej superpozycja pasm t-Pa1 i t-Pa3 oraz ewentualnego pasma VDOS, jako emisji z punktu X. Natomiast punkt L (1260 cm^{-1}) mógłby być częściowo odtworzony przez szerokie pasmo D.

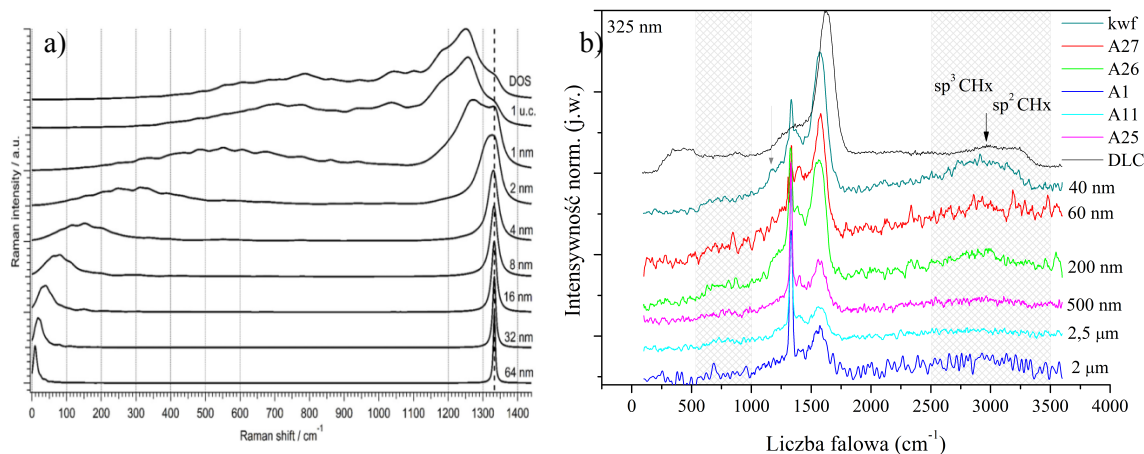
Choć teoretycznie VDOS struktury diamentowej pojawia się jako rezultat złamania reguły wyboru dla nanometrowych wielkości ziaren diamentowych, to Yoshikawa [70] nie zaobserwował go nawet dla ziaren tak małych jak 4–6 nm. Jedynym wyznacznikiem świadczącym o osiągnięciu tak małych rozmiarów był efekt asymetrycznego poszerzenia pasma diamentowego wraz z przesunięciem położenia pasma w stronę niższych liczb falowych.

Z kolei w pracy [131], VDOS rzeczywiście był obserwowany dla tak małych krystalitów diamentowych rzędu 4 nm (DND), natomiast nie był obserwowany dla diamentów HTHP o wielkości krystalitów około 23 nm. Wielkości ziaren diamentowych warstw zbadanych w ramach tej rozprawy doktorskiej, oszacowane na podstawie pomiarów AFM i SEM, znacznie przekraczają podane powyżej wartości. Jednakże nie można wykluczyć występowania również tak małych nanokrystalitów diamentowych w badanych warstwach, niewykrywalnych podczas pomiarów AFM, z powodu ograniczonej zdolności rozdzielczej AFM (do ok. 20 nm). W takim przypadku obserwowane widmo byłoby superpozycją sygnałów pochodzących od diamentu w postaci kryształu objętościowego oraz od struktur diamentu, o ciągle zachowanej strukturze krystalicznej, ale o wielkościach rzędu kilku nanometrów.

Alternatywnym wytłumaczeniem dużej intensywności pasma o liczbie falowej $\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ dla warstw NCD może być fakt występowania w tych próbkach diamentu heksagonalnego (pasmo 1325 cm^{-1}) [72,78], co mogłoby powodować częściową reprodukcję nieobecnego w procedurze dopasowania komponentu.

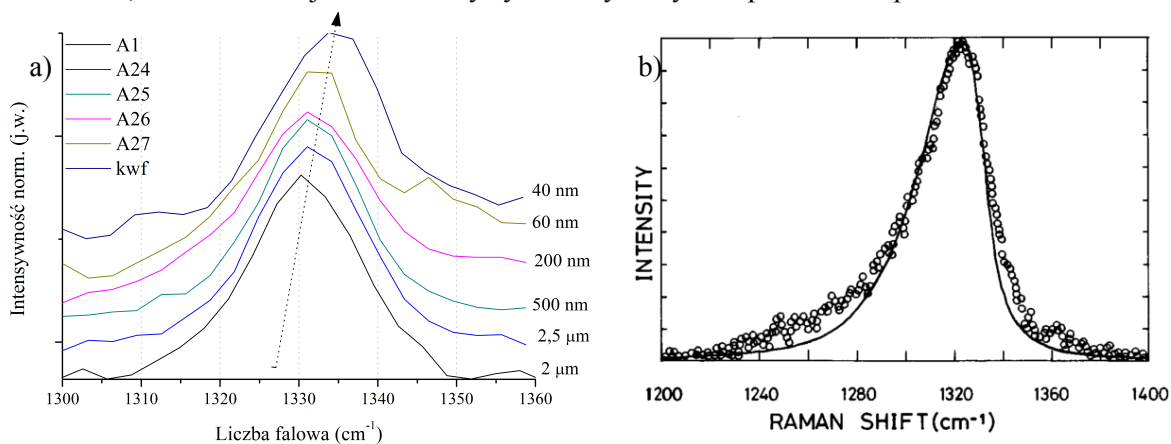
W celu dokładniejszej analizy pochodzenia pasma $\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ obserwowanego w widmach Ramana dla światła wzbudzającego w zakresie UV na *Rys. 26 b*) zestawiono widma warstw diamentowych w zakresie 100-3600 cm^{-1} wraz z przykładowym widmem warstwy DLC o

zawartości fazy amorficznej sp^3 70%. Dla warstw NCD obserwuje się poszerzenie pasm w zakresie występowania VDOS, jednocześnie dla wszystkich warstw diamentowych można zaobserwować szerokie pasmo o bardzo małej intensywności w regionie $500-1000\text{ cm}^{-1}$. Pasma to jest również obecne na Rys. 26 a) dla VDOS'u struktur sp^3 amorficznego węgla oraz dla wielkości krystalitów diamentowych odpowiadających jednej komórce elementarnej diamentu lub 1 nm. Co więcej, w pracy [65], również pasmo to było obserwowane i podobnie zostało przypisane jako pochodzące od VDOS'u diamentu.



Rys. 26 Zestawienie a) teoretycznych kształtów VDOS fazy sp^3 dla struktur amorficznych (DOS) oraz krystalicznych o różnej wielkości [131]; b) widm Ramana (325 nm) warstw diamentowych wraz z przykładowym widmem DLC o zawartości sp^3 50%.

Zachowanie się samego pasma diamentowego dla wzbudzenia w zakresie UV również może pomóc w ocenie pochodzenia pasma w położeniu $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$. Na Rys. 27 a) przedstawiono zestawienie linii diamentowych dla warstw o różnych średnich wielkościach krystalitów, po odcięciu tła oraz ich znormalizowaniu. Tak jak już wspomniano wcześniej, w przypadku nanometrycznych wielkości ziaren, linia diamentowa może zmieniać swój kształt wskutek efektu uwięzienia fononu. W przypadku zaprezentowanych próbek, nie obserwuje się przesunięcia linii diamentowej w stronę niższych wartości liczb falowych wraz ze zmniejszaniem się rozmiarów ziaren, lecz przeciwnie, w stronę wyższych. Jednocześnie dla próbki kwf oraz częściowo A27, a nawet A26, obserwowane jest charakterystyczne asymetryczne poszerzenie pasma.



Rys. 27 Kształt i położenie znormalizowanego pasma diamentowego a) dla warstw MCD i NCD zmierzonych linią 325 nm, b) dla warstwy NCD o wielkości ziaren $\sim 5,5\text{ nm}$ (na podstawie [70]).

Takie niespójne zachowanie się pasma diamentowego można wytłumaczyć tym, że z jednoczesną redukcją rozmiarów krystalitów diamentowych, nastąpiła również synteza innych form węgla w warstwach powodując powstawanie w niej naprężeń ściskających. Być może to właśnie z tego powodu efekt ten jest rzadko obserwowany w warstwach diamentowych zarówno HF jak i MW CVD, nawet o rozmiarach ziaren tak małych jak 20 nm [122,11,132].

Biorąc pod uwagę wszystkie przytoczone argumenty w przypadku warstw NCD założono że pasmo t-Pa1 może pochodzić nie tylko od struktur t-Pa, ale również od VDOSu, nanokrystalicznych struktur diamentowych.

Podsumowując analizę widm Ramana dla różnych linii wzbudzenia warstw MCD i NCD można stwierdzić że:

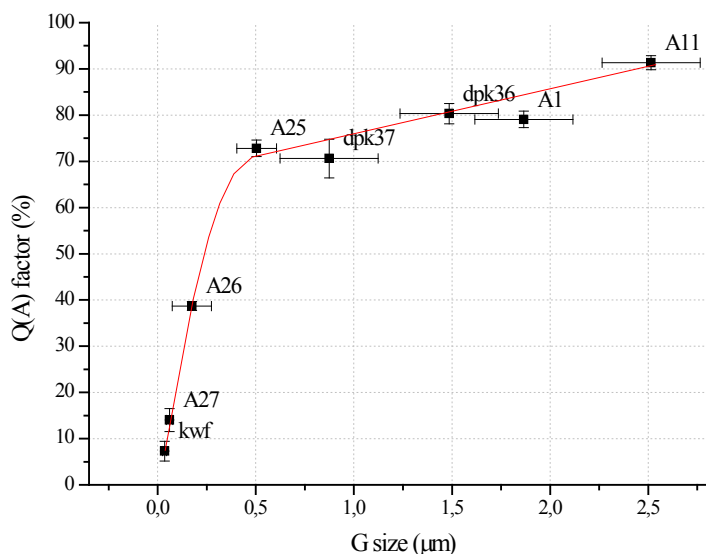
- postać węgla amorficznego w warstwach diamentowych jest inna w przypadku próbek A26 i A27;
- dla warstw NCD zaobserwowano silne pasma pochodzące od struktur t-Pa, wraz z dodatkowym pasmem t-Pa3;
- dla warstw NCD: A27 i kwf istnieją silne przesłanki by sądzić, że pasmo $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ obserwowane w widmie Ramana dla wzbudzenia linii laserowej UV, częściowo pochodzi od krystalitów diamentowych rzędu kilku nanometrów;
- efekt asymetrycznego poszerzenia linii diamentowej warstw NCD może być trudno obserwowany w warstwach CVD ze względu na obecność naprężeń powstających najprawdopodobniej na skutek znacznego udziału fazy niekrystalicznej diamentu.

4.2. Charakteryzacja węgla amorficznego w warstwach diamentowych MCD i NCD

4.2.1 Analiza parametrów spektralnych pasma diamentowego

Współczynnik idealności diamentu $Q(A)$ pozwala w przybliżeniu oszacować zawartość krystalicznego diamentu w warstwach MCD i NCD. Na Rys. 28 przedstawiono jak zmienia się współczynnik $Q(A)$ warstw wraz ze zmianą wielkości kryształitów diamentowych. Można wnioskować, że wraz ze zmniejszaniem się ziaren diamentowych udział innych struktur węglowych w warstwach rośnie. Dzieje się tak, ponieważ rośnie również objętość granic ziaren, tym samym dostarczając miejsc do formowania się węgla amorficznego oraz struktur t-Pa. Co ważne, nie obserwuje się żadnych odstępstw od trendu dla próbek wytworzonych przy innych parametrach osadzania, a więc bez względu na technikę syntezy zawsze zmniejszanie ziaren diamentowych warstwy skutkuje wzrostem frakcji niediamentowej.

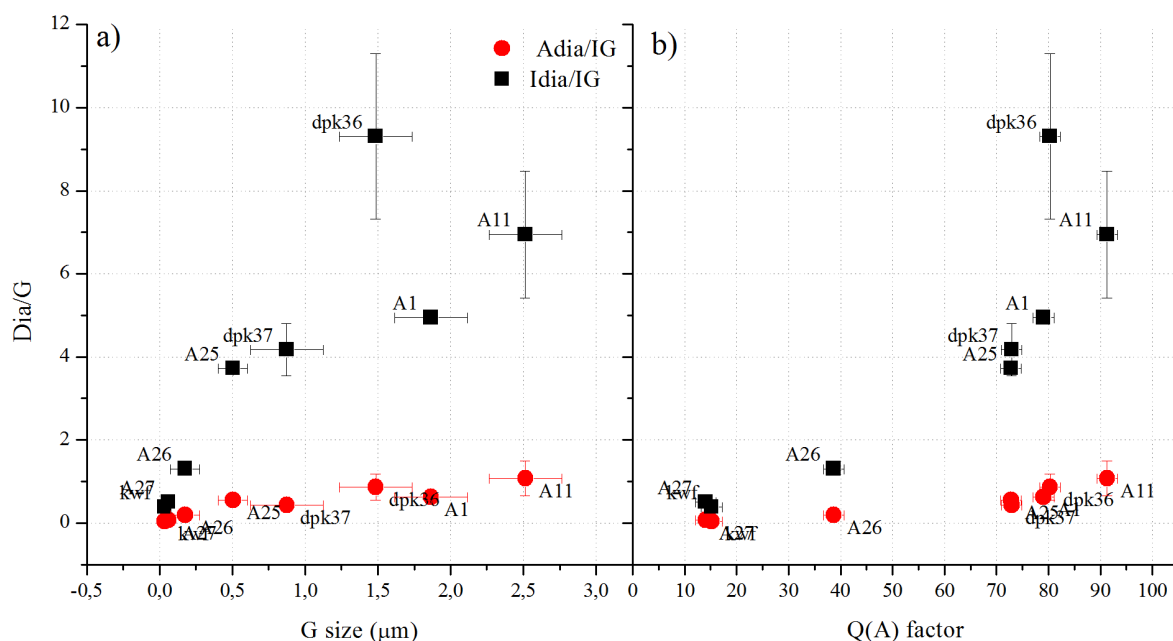
Interesujący jest również fakt występowania załamania w zależności, widocznej na Rys. 28. Wydaje się, że po osiągnięciu ziaren diamentowych poniżej 500 nm, dochodzi do gwałtownego przyrostu zawartości fazy niediamentowej w warstwach. Jest to najprawdopodobniej związane ze zwiększeniem stężenia CH_4 w gazach reakcyjnych.



Rys. 28 Wykres zależności współczynnika idealności diamentu od wielkości średniej kryształitów diamentowych warstwy.

Na Rys. 30 zaprezentowano jak będzie zmieniać się stosunek intensywności linii diamentowej i pasma G wraz ze zmianą wielkości ziaren, czy też czystości diamentu, oszacowany dla długości światła wzbudzającego 325 nm. Ponieważ współczynnik idealności diamentu wyznacza się dla długości fali wzbudzenia 514,5 nm, $Q(A)$ odzwierciedla procentową zawartość czystej fazy krystaliczne diamentu z uwzględnieniem również struktur t-Pa. Jednakże stosunek intensywności pasma diamentowego do pasma G lepiej odzwierciedla rzeczywisty stosunek fazy krystalicznej diamentu do fazy amorficznej węgla. Na wykresie tym zaprezentowano wartości oszacowane przy użyciu zarówno intensywności i intensywności integralnej pasm (odpowiednio kolor czarny, kolor czerwony). W obu przypadkach, wraz z malejącą wielkością ziaren, obserwuje

się wzrost udziału fazy węgla amorficznego, przy czym dla A_{dia}/A_G jest to zależność liniowa. Jak widać na podstawie *Rys. 30 a)* i *b)*, stosowanie I_{dia}/I_G pozwala lepiej zaobserwować występujące nawet niewielkie różnice pomiędzy próbkami w zawartości węgla amorficznego.



Rys. 29 Zależność stosunków intensywności (czarne kwadraty) oraz intensywności integralnej (czerwone koła) pasm diamentowego i pasma G w funkcji a) wielkości ziaren diamentowych, b) współczynnika Q idealności diamentu.

Z uwagi na bardzo duży rozrzut wartości naprężeń w obrębie zbadanych warstw diamentowych, analiza położenia oraz FWHM pasma diamentowego zostanie wykonana w odniesieniu do morfologii powierzchni próbki w badanym obszarze, w rozdziale 4.4.1.

4.2.2 Analiza parametrów spektralnych pasma G i D

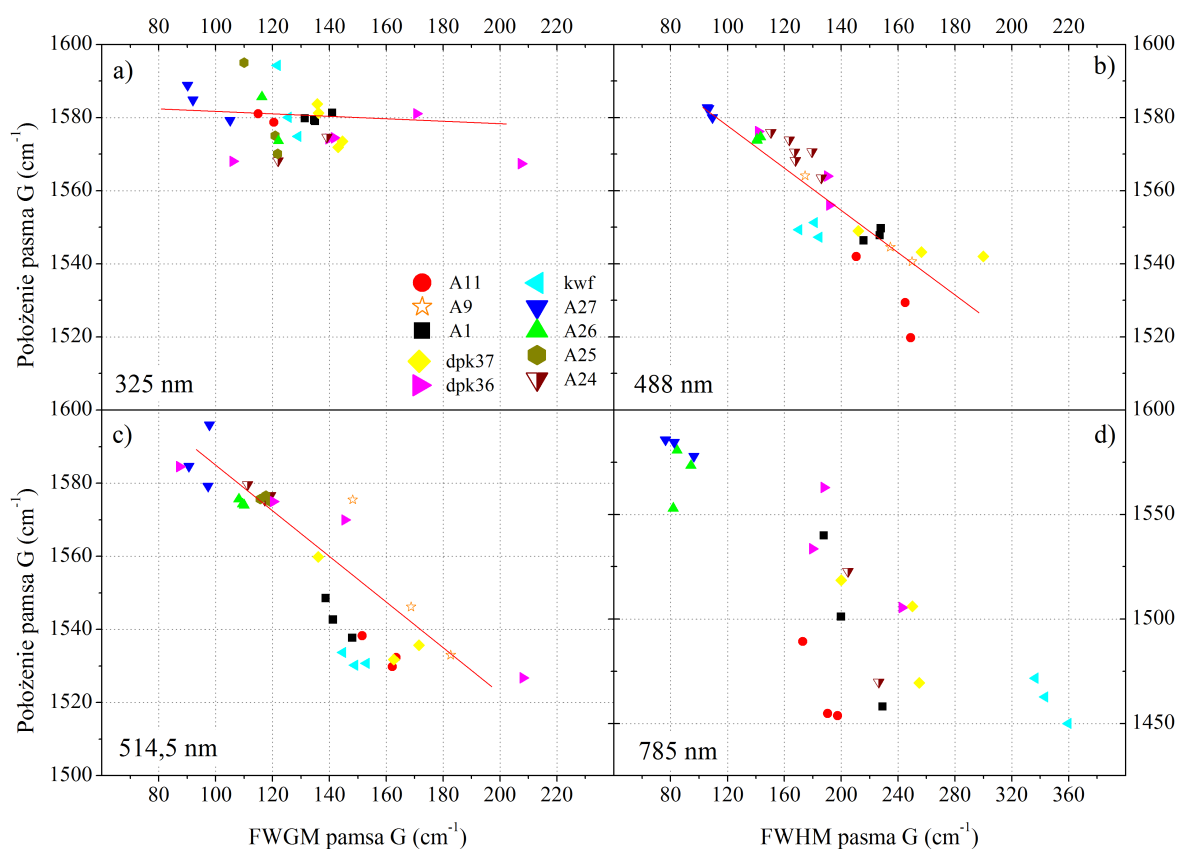
Można przypuszczać, że zawartość i stopień uporządkowania węgla amorficznego uzyskanego w procesie syntezy warstw diamentowych, będzie zmieniał się wraz z typem warstwy (MCD, NCD, UNCD) oraz wraz z ogólną zawartością węgla o hybrydyzacji sp^2 . Dlatego też, w celu analizy różnic strukturalnych pomiędzy próbkami MCD i NCD w rozdziale tym przedstawiono zachowanie się parametrów spektralnych pasm D i G dla warstw diamentowych CVD o różnych parametrach wzrostu.

W celu wstępnej ewaluacji stopnia uporządkowania struktur węglowych przydatne jest wykreślenie położenia pasma G w funkcji jego szerokości połówkowej FWHM [117]. Na *Rys. 30* przedstawiano zachowanie się pasma G dla każdej z 4 zastosowanych linii wzbudzających, dla zbioru wszystkich próbek. Można zaobserwować, że dla długości fali 325, 488 i 514,5 nm punkty pomiarowe tworzą trend liniowy, o zwiększającym się stopniu nachylenia wraz ze wzrostem długości fali. Tymczasem dla linii wzbudzającej 785 nm punkty są rozlokowane przypadkowo. Może być to związane ze wspomnianą już wcześniej czułością tej linii na defekty struktury lub wysoką niejednorodnością warstw diamentowych.

Dzięki jednoczesnemu określeniu zarówno położenia jak i szerokości połówkowej (FWHM) pasma G, możliwe jest określenie stopnia uporządkowania struktur węglowych. Jeśli

pasmo G jednocześnie ma $FWHM < 120 \text{ cm}^{-1}$ oraz jego położenie pokrywa się w przybliżeniu z teoretycznym położeniem pasma grafitu lub nanokrystalicznego grafitu, to rzeczywiście mamy do czynienia z przewagą zawartości wysoko uporządkowanych struktur. Samo położenie lub sama szerokość połówkowa pasma G nie dają takiej pewności, ponieważ wpływają na nie również inne parametry, takie jak: jednorodność materiału, naprężenia czy też grubość warstwy.

Dodatkowo wykres ten naturalnie grupuje materiały o podobnych właściwościach, tak samo jak miało to miejsce w przypadku wygrzewanych warstw a-C w pracy [117]. Jest to dowód na to, że w warstwach diamentowych pasmo G jest związane z występowaniem różnych struktur węgla amorficznego w warstwie. Na podstawie zależności dla wzbudzenia o liczbie falowej $514,5 \text{ nm}$ można w pierwszym przybliżeniu pogrupować warstwy na te zawierające głównie grafitopodobny węgiel ($Pos(G) > 1560 \text{ cm}^{-1}$ $FWHM(G) < 120 \text{ cm}^{-1}$) oraz na te zawierające węgiel zbliżony bardziej do formy amorficznej ($Pos(G) < 1560 \text{ cm}^{-1}$ $FWHM(G) > 120 \text{ cm}^{-1}$). Informacja ta będzie niezbędna do obliczeń wielkości klastrów struktur węglowych znajdujących się w warstwach diamentowych w dalszej części rozprawy.



Rys. 30 Wykresy zależności położenia pasma G w funkcji jego FWHM, wyznaczone dla długości linii wzbudzających a) 325 nm, b) 488 nm, c) 514,5 nm, d) 785 nm.

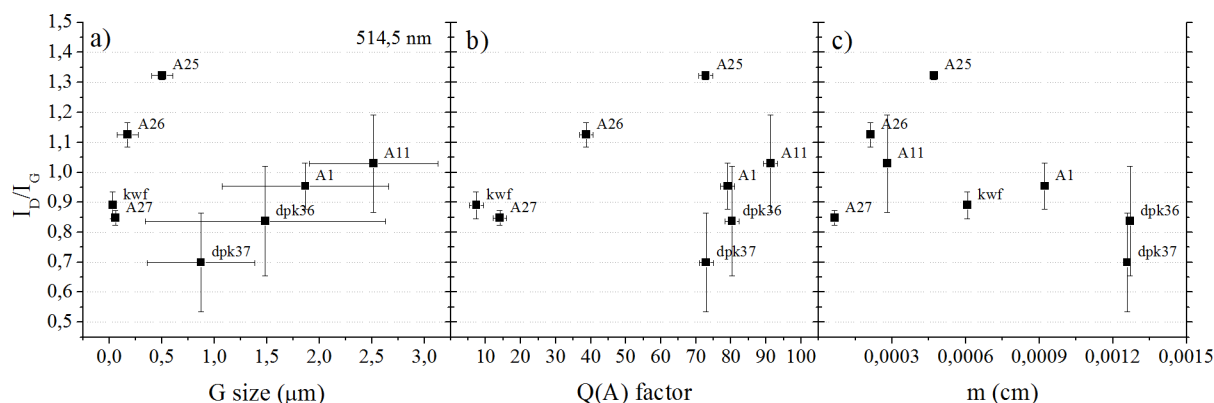
Stosunek intensywność pasm D do G - I_D/I_G , to obok takich wielkości jak położenie czy szerokość połówkowa pasma G, kolejny powszechnie wykorzystywany parametr do charakteryzacji materiałów węglowych. W rozprawie tej posługiwano się intensywnością jako wysokością pasma, podobnie jak autorzy pierwszych prac analizujących wielkość I_D/I_G [37,42].

Na Rys. 31 zaprezentowano w jaki sposób takie cechy warstw, jak wielkość ziaren diamentowych, współczynnik idealności diamentu oraz nachylenie tła PL, korelują ze stosunkiem

I_D/I_G . Na podstawie Rys. 31 a) i b) widać, iż dochodzi do rozdzielania warstw diamentowych względem wielkości kryształitów na dwie grupy. Obie grupy wykazują jednak wzrost stosunku I_D/I_G wraz ze wzrostem wielkości ziaren diamentowych.

W przypadku warstw o wielkościach ziaren diamentowych gs (ang. grain size) większych niż 500 nm wartości stosunku I_D/I_G znajdują się w przedziale 0,7-1,1, co przy zadanym położeniu pasma G odpowiadałoby przedziałowi II trajektorii amorfizacji (Rys. 16). Natomiast warstwy nanokrystaliczne ($gs < 500$ nm) przyjmują wartości I_D/I_G z przedziału 0,85-1,3. Oznaczałoby to, że podczas osadzania warstw, gdy przekroczono wartość graniczną wielkości ziaren, czy też czystości diamentu (wartości graniczne $gs=500$ nm i $Q(A)=70\%$), doszło do radykalnego zwiększenia uporządkowania fazy węgla sp^2 , skutkującego przejściem do I etapu trajektorii amorfizacji.

Uzyskanie warstw z $Q(A) \leq 70\%$, wiązało się ze zwiększeniem koncentracji CH_4 do co najmniej 2,9% dla warstw z grupy A. Od tej wartości najprawdopodobniej synteza grafitu zachodziła wydajniej, wskutek obniżenia zawartości wodoru. Znamienne jest to, że dla próbek dpk36 i dpk37 pomimo koncentracji $CH_4=3\%$, to dzięki wyższym wartościom zarówno temperatury procesu jak i ciśnienia, rodniki atomowe miały wciąż większą energię i wytrwały fazę sp^2 bardziej skutecznie.



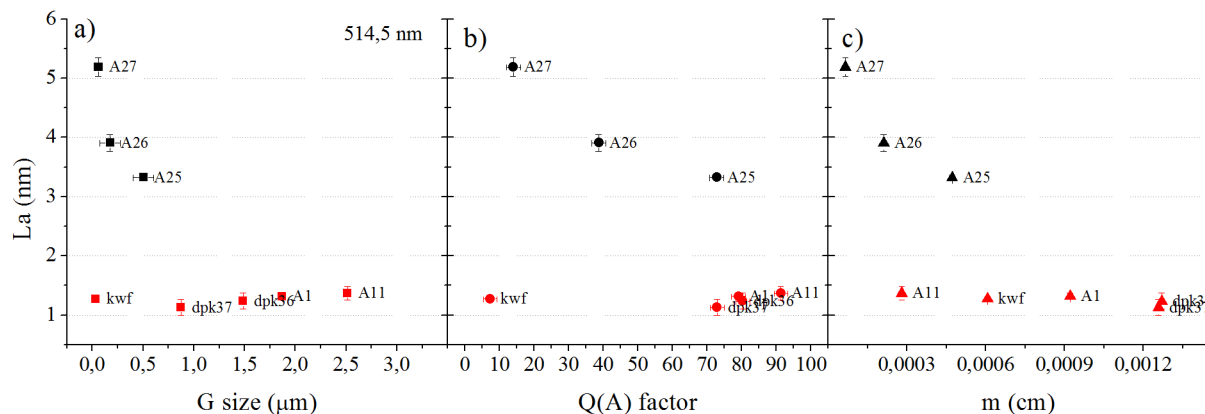
Rys. 31 Zależność stosunku intensywności pasm D do G od a) wielkości ziaren diamentowych, b) współczynnika Q idealności diamentu, c) współczynnika nachylenie tła m .

Ponieważ wartość stosunku I_D/I_G może również odzwierciedlać wielkość kryształitów grafitowych/klastrów struktur węgla amorficznego La , postanowiono zbadać jak właściwości strukturalne warstw diamentowych będą korelować z obliczonymi wartościami La . Jak już wspomniano we wstępie teoretycznym, prawo Tuinstra-Koenig doznaje załamania, gdy wielkość kryształitów grafitowych jest mniejsza niż 2 nm. Dlatego też, dla struktur które w pierwszym przybliżeniu na podstawie Rys. 30 zostały zakwalifikowane jako nc-G, zastosowano wzór TK (7), a dla struktur a-C wzór (8).

Na Rys. 32 zaprezentowano wyniki obliczeń, kolor czarny oznacza struktury nc-G, a czerwony a-C, występujące w warstwach diamentowych. W przypadku nc-G wielkość klastrów grafitowych maleje gwałtownie wraz z ogólnym zwiększaniem się wielkości kryształitów diamentowych. Jednocześnie wielkość klastrów węglowych niemalże nie zmienia się, gdy ziarna diamentowe osiągają wielkość powyżej 1 μm . Można zaobserwować jedynie niewielki wzrost wielkości La wraz z dalszym zwiększaniem się kryształitów diamentowych. Podobną zależność wykazuje również La od procentowej zawartości krystalicznej fazy diamentu. Najsilniejszy związek pomiędzy La , a nachyleniem tła PL jest ponownie obserwowany dla struktury nc-G,

natomiast dla struktur a-C, nie obserwuje się istotnej korelacji pomiędzy wielkością L_a , a nachyleniem tła PL.

Spośród wszystkich próbek, tylko warstwa kwf, wytworzona techniką MW CVD, odbiega nieznacznie od grup a-C i nc-G. Być może jest to spowodowane jeszcze innym charakterem uzyskanych struktur węglowych w tej warstwie, np. zbliżonym do struktur ta-C czy też ta-C:H.



Rys. 32 Zależność wielkości kryształitów/korelacji struktur węgla sp^2 od a) wielkości ziaren diamentowych b) współczynnika idealności $Q(A)$, c) współczynnika nachylenia tła m . Dla punktów czarnych L_a obliczono z zależności (7), a dla czerwonych z (8).

W podrozdziale tym stwierdzono że:

- w ogólności L_a maleje wraz ze zwiększaniem się kryształitów diamentowych, przy czym proces ten ma dość gwałtowny przebieg, aż do osiągnięcia rozmiaru ziaren diamentowych rzędu 1 μm ,
- w zakresie czystości diamentu 70-100% faza węgla sp^2 wykazuje bardzo małe i prawie niezmiennie wartości L_a ,
- istnieje korelacja pomiędzy stopniem nachylenia tła PL w widmie Ramana, a wielkością klastrów węglowych. Większą intensywność PL obserwuje się dla mniejszych klastrów węglowych, a zależność ta jest bardziej wyraźna dla struktur nanografitowych w porównaniu do struktur o większym nieuporządkowaniu.

4.2.3 Dyspersja pasm G, D, jako wyznacznik uporządkowania struktur węglowych.

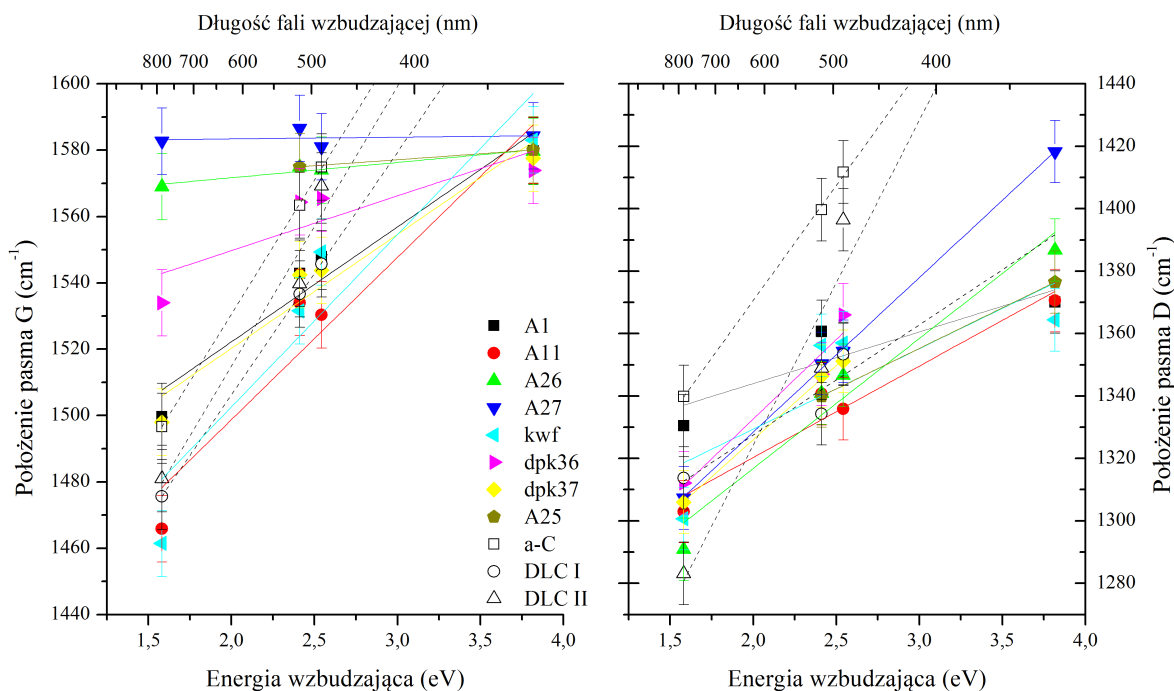
Zmiana położenia pasma w funkcji energii fali wzbudzającej pozwala na wyznaczenie przydatnej wielkości jaką jest współczynnik dyspersji $Disp$ (12). Wielokrotnie wielkość $Disp$ pasm G, D czy też pasm t-Pa, była wykorzystywana do charakteryzacji takich materiałów jak: nc-G, a-C, ta-C i ich uwodornionych odpowiedników, a także do charakteryzacji trans-poliacetyleny [10,125]. Jednakże analiza zachowania się współczynnika $Disp$ (G) (D) (t-Pa) do tej pory nie była przeprowadzona dla charakteryzacji inkluzji węgla znajdujących się w warstwach diamentowych.

Jak już wspomniano we wstępie, dyspersja pasm ramanowskich pojawia się na skutek dopasowania energii wzbudzenia do przerwy energetycznej konkretnego klastra, co powoduje wybranie odpowiedniego modu oscylacyjnego. Krótsze długości fal będą faworyzować oddziaływanie z mniejszymi klastrami, które to mają szerszą przerwę energetyczną.

Dyspersja pasma G rośnie wraz ze stopniem nieuporządkowania i jest najwyższa dla materiałów ta-C. Z kolei pasmo D, wykazuje odwrotne zachowanie i najsilniejszą dyspersję będzie wykazywać dla najbardziej uporządkowanych struktur grafitowych [37].

W przypadku dyspersji stosunków intensywność pasma D do G zaobserwowano, że wielkość ta maleje szybciej dla uporządkowanych struktur węglowych, jednocześnie dla bardzo nieuporządkowanych struktur a-C, stosunek I_D/I_G praktycznie w ogóle nie zmienia wartości wraz ze zmianą energii wzbudzenia. Dzieje się tak, ponieważ dla bardzo wysokich energii fotonów pasmo D pochodzi od wszystkich pierścieni sp^2 a nie tylko od aromatycznych klastrów.

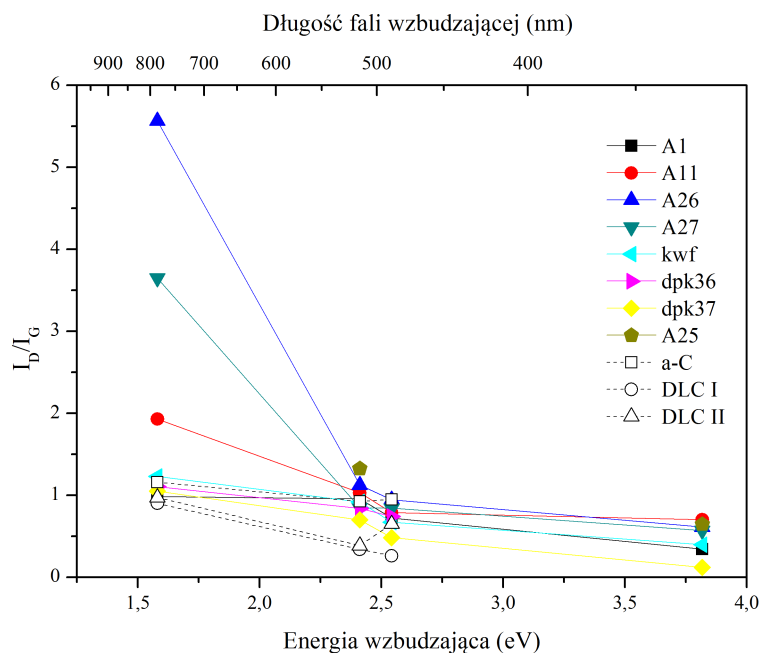
Na podstawie *Rys. 32* można stwierdzić, że spośród wszystkich warstw diamentowych największym uporządkowaniem fazy węgla a-C odznacza się próbka A27. Wykazuje ona bowiem niemalże zerową dyspersję pasma G, z jednoczesną silną dyspersją pasma D. Również zachowanie się wartości I_D/I_G (*Rys. 33*) potwierdza grafitowy charakter inkluzji węgla. W kolejnych warstwach stopniowo trend ten odwraca się i rośnie dyspersja pasma G z jednoczesnym spadkiem wartości zarówno dyspersji pasma D jak i I_D/I_G . Warstwy diamentowe A1, kwf, dpk36 i dpk37 nie wykazują prawie w ogóle zmian w wartości I_D/I_G wraz ze zmianą linii wzbudzającej, co potwierdza silnie nieuporządkowany charakter węgla znajdującego się na granicach ziaren tych warstw.



Rys. 32 Położenie pasma a) G i b) D w funkcji energii wiązki wzbudzającej dla warstw diamentowych o różnych parametrach.

Na *Rys. 32* i *Rys. 33* zaprezentowano również dla porównania zachowanie się pasm G i D próbek węgla amorficznych a-C, DLCI i DLCII. Nachylenie funkcji regresji liniowej (linia przerywana) jest wyraźnie większe niż w przypadku próbek diamentowych. Jednocześnie trend ten wskazuje, że dla długości fali wzbudzającej 325 nm, położenie pasma G powinno osiągać wartości 1635-1670 cm^{-1} . Takie wartości są charakterystyczne dla materiałów PLCH i ta-C, a więc o zawartości wiązań węgla o hybrydyzacji sp^3 powyżej 60% oraz dużej zawartości form olefinowych łańcuchów. Najbliżej podobnych wartości dyspersji znajduje się próbka kwf, co może świadczyć o tym, że w tym przypadku uzyskano najbardziej zbliżony charakter węgla amorficznego do ta-C.

Potwierdza to również przypuszczenia o odmiennym charakterze struktur węglowych w tej warstwie diamentowej, wysuniętych na podstawie analizy wielkości klastrow La (Rys. 32).



Rys. 33 Wykres zależności stosunku intensywności pasm D do G w funkcji energii promieniowania podającego dla warstw diamentowych o różnych parametrach.

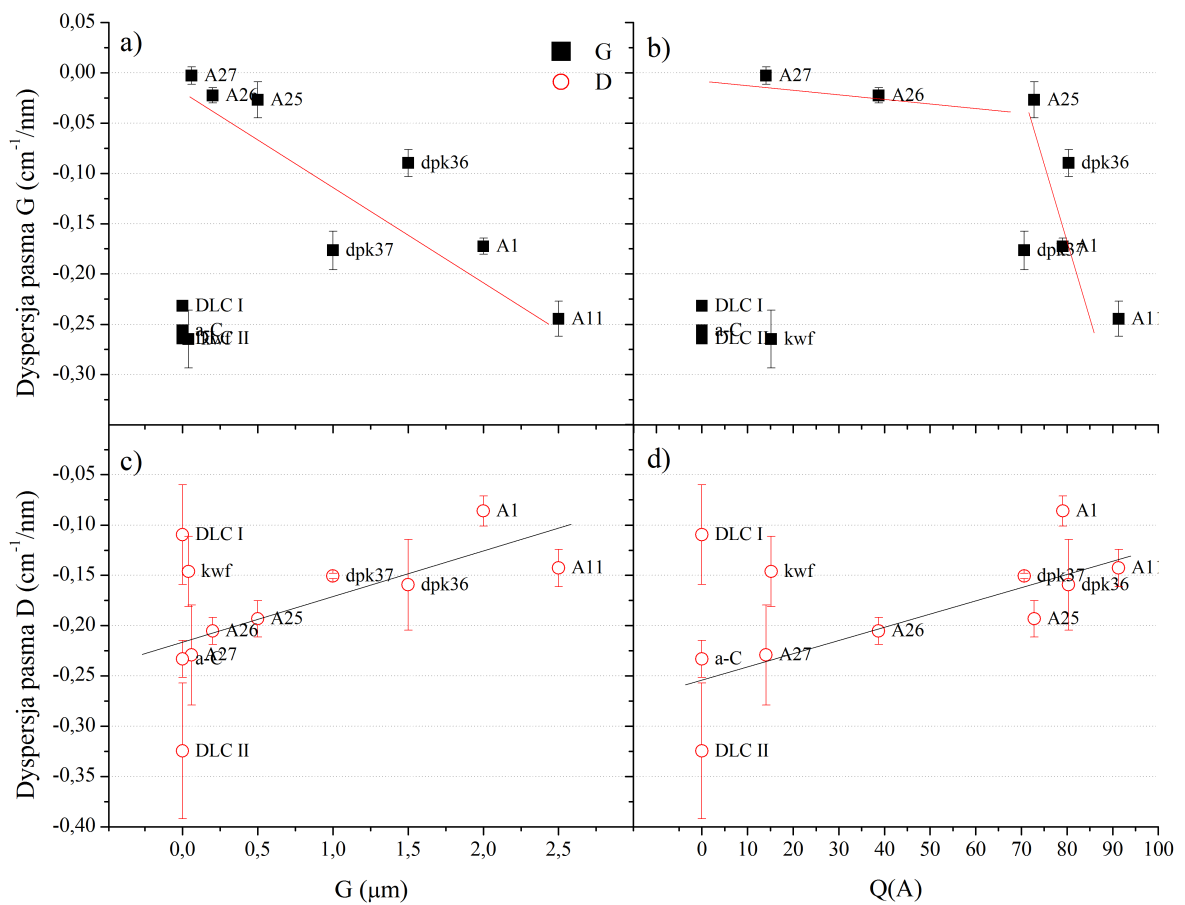
Na Rys. 34 przedstawiono zależność dyspersji pasm G i D od wielkości ziaren oraz współczynnika idealności diamentu. W przybliżeniu wzrost stopnia uporządkowania struktur węglowych, rośnie wraz ze zwiększaniem się krystalitów diamentowych. Również zachowanie się pasma D wraz z rosnącą jakością diamentu potwierdza ten trend. Dodatkowo, na podstawie zależności dyspersji pasma G od zawartości fazy krystalicznej sp^3 można zaobserwować, że występuje podział na dwa etapy. Do wartości ok. 70% krystalicznego diamentu w warstwie, struktury węglowe wykazują niewielki współczynnik dyspersji pasma G i wartość bezwzględna rośnie nieznacznie. Oznaczałoby to, że materiał w tym zakresie wartości $Q(A)$ znajduje się w 1 etapie trajektorii amorfizacji (Rys. 16). Natomiast, gdy zawartość diamentu w warstwie przekroczy 70%, wartość bezwzględna dyspersji pasma G zaczyna gwałtownie rosnąć, przechodząc do 2 etapu amorfizacji. Można stąd wyciągnąć wniosek, że im „czystsza” warstwa diamentowa, tym bardziej amorficzny charakter węgla występującego na granicach ziaren.

Rzeczywista dyspersja pasma G zachodzi tylko dla węgla z etapu 2 i 3 trajektorii amorfizacji. Grafit, ale i również węgiel szklisty, nie wykazują zjawiska dyspersji pasm ramanowskich. Niezerowa wartość dyspersji pasma G dla próbek A27, A26, A25 wynikać będzie zatem z występowania niewielkich frakcji amorficznych struktur węgla, które to dają wkład do ostatecznej wartości parametru $Disp(G)$.

Na Rys. 34 a) i b) umieszczono również wyniki uzyskane dla czystych węgla amorficznych, które dla ułatwienia prezentacji danych na wykresie, są traktowane jako warstwy o nieskończenie małych ziarnach diamentowych oraz o $Q(A)=0$. Jak widać na Rys. 34 a) i b) warstwy te wraz z próbką diamentowa kwf tworzą odseparowaną grupę materiałów. Grupa ta, z dużym prawdopodobieństwem, należałaby do III etapu trajektorii amorfizacji, a więc do materiałów o dużej zawartości węgla o hybrydyzacji sp^3 w formie krótkich łańcuchów. Szczególnie, w tym

momencie, widać jak istotny wpływ mają parametry procesu syntezy warstw diamentowych na jakość i strukturę warstwy. Pomimo kwalifikowania się próbki kwf do warstw NCD wykazuje ona diametralne inne właściwości strukturalne węgla niż pozostałe próbki NCD.

Komentarza wymagają jeszcze zilustrowane wartości błędów dyspersji pasma D oraz dość znaczny rozrzut tych wielkości dla próbek DLCI i DLCII. Duża niepewność dyspersji pasma D dla tych próbek może świadczyć o bardzo niejednorodnym rozkładzie struktur węglowych obecnych w warstwach. Dodatkowo, w przypadku próbki DLCII jednocześnie duża dyspersja zarówno pasma G jak i D może świadczyć o tym, że oprócz nieuporządkowanych tetraedrycznych struktur węglowych w warstwie tej obecne są również klastry pierścieni aromatycznych mocno zróżnicowane pod względem rozmiarów. Oczywiście, biorąc pod uwagę błąd wynikający z niedokładności dopasowania pasm G i D, można jedynie z pewnością stwierdzić, że struktury węglowe w próbce DLCII znajdują się bliżej drugiego etapu amorfizacji, niż te w próbce DLCI.



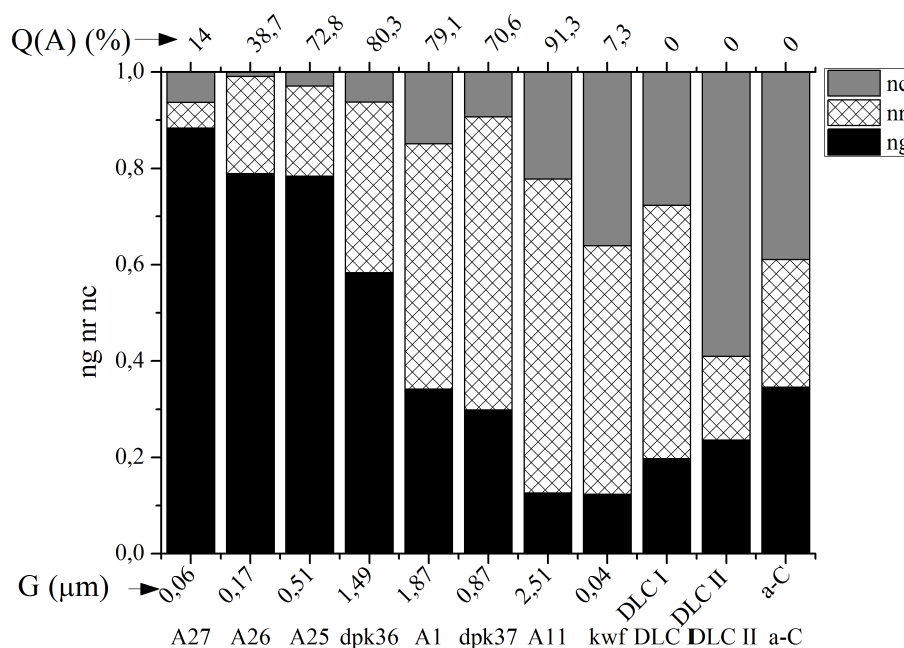
Rys. 34 Zależność dyspersji pasma G i D dla poszczególnych próbek odpowiednio w funkcji a), c) wielkości ziaren diamentowych, b), d) współczynnika idealności diamentu $Q(A)$.

Na podstawie wzorów (14)-(16) oraz Tabeli 3, obliczono dla uzyskanych współczynników dyspersji pasma G oraz punktu przecięcia z osią rzędnych (na podstawie Rys. 32), względne udziały frakcji klastrów grafitowych ng , aromatycznych pierścieni nr oraz olefinowych łańcuchów nc . Wyniki przedstawiono na diagramie, zaprezentowanym na Rys. 35, na którym to opisano również czystość diamentu jak i wielkość krystalitów diamentowych. Tylko dla próbki a-C, zastosowano podczas obliczeń współczynniki dla materiałów z bliską zeru zawartością wodoru,

jako że próbka ta została uzyskana techniką naporowywania z łuku elektrycznego katody grafitowej, w której to wodór nie jest wykorzystywany.

Warstwa diamentowa, dla której uzyskano najwyższą koncentrację klastrów grafitowych w fazie amorficznej węgla, to próbka A27. Najwięcej klastrów w postaci pierścieni aromatycznych posiada próbka A11, a w postaci łańcuchów olefinowych, warstwa kwf. Co więcej, próbki A11 i kwf pomimo wykazywania zgoła skrajnych wartości zarówno wielkości ziaren diamentowych jak i zawartości fazy krystalicznej sp^3 , wykazują bardzo podobną kompozycję frakcji węgla amorficznego. Być może jednym z powodów tego podobieństwa była wysoka zawartość wodoru w gazach reakcyjnych podczas procesu osadzania próbki A11 (Tabela 4). Możliwe, że wodór atomowy skuteczniej wytrawia klastry *ng* i jednocześnie sprzyja powstawaniu klastrów *nc*. Dodatkowo, powierzchnia próbki A11 ma preferencyjne ukierunkowanie krystalitów (111). Nie jest wykluczone, że podczas syntezy dla różnych kierunków wzrostu krystalitów pewne struktury węgla są preferencyjnie inkorporowane w obszar granic ziaren.

Próbki czystego węgla amorficznego, w porównaniu do warstw diamentowych, odznaczają się większym udziałem struktur łańcuchowych *nc*. Mają one również z reguły niższą koncentrację pierścieni. Co ciekawe, próbka kwf, posiadająca zbliżoną strukturę węgla amorficznego do struktur DLC, ma niższą koncentrację fazy grafitowej. Może to sugerować, że w odpowiednich warunkach możliwa jest synteza warstw diamentowych nie zawierających w ogóle grafitopodobnego węgla, ale jednocześnie posiadająca izolowane pierścienie i struktury łańcuchowe.



Rys. 35 Diagram koncentracji poszczególnych struktur węglowych *nc*, *nr*, *ng* w obrębie warstw diamentowych o różnym współczynniku *Q* idealności diamentu i różnej wielkości ziaren diamentowych, oraz w obrębie warstw DLC.

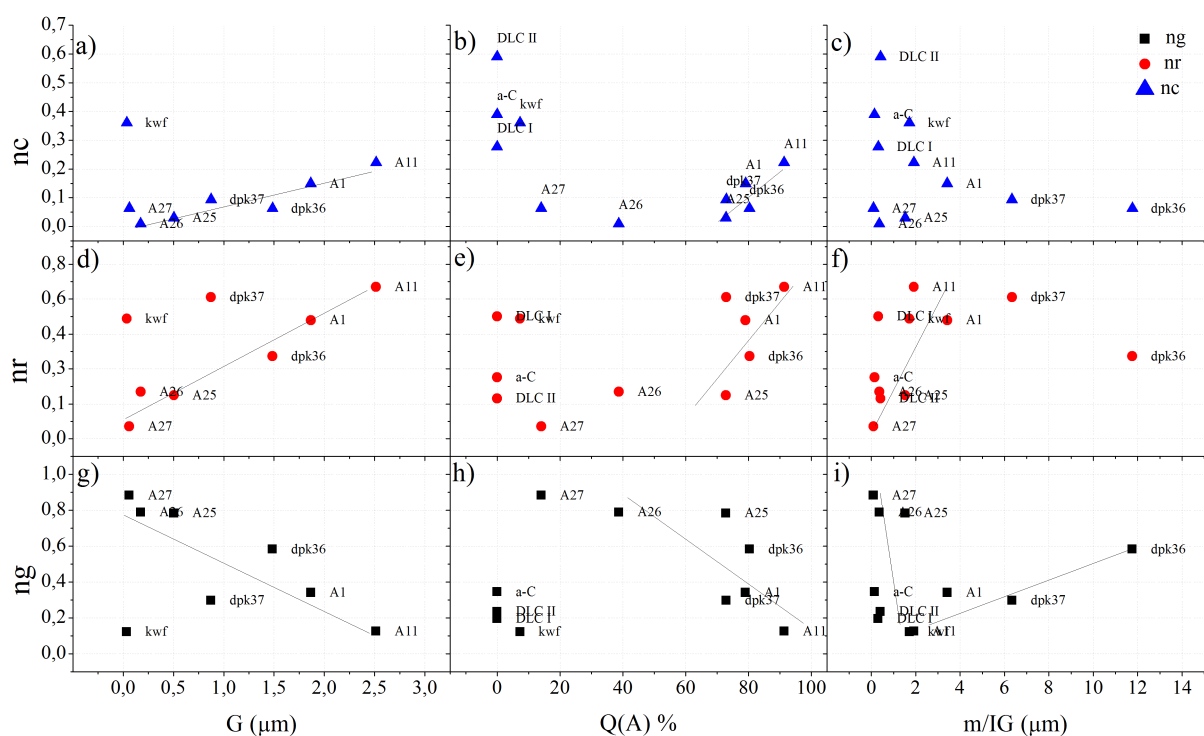
Na Rys. 36 zaprezentowano jak zmieniać się będą poszczególne względne frakcje węgla wraz ze zmianą takich parametrów jak: wielkość ziaren diamentowych, czystość diamentu oraz parametr m/I_G . W ogólności, wraz ze zmniejszaniem się ziaren diamentowych, maleje względny udział łańcuchów oraz pierścieni aromatycznych węgla, natomiast rośnie zawartość fazy

grafitowej. Pewnym wyjątkiem jest tu ponownie próbka kwf, która wykazuje charakter podobny do warstw a-C, DLCI i DLCII.

Zbliżoną tendencję wykazują zależności związane ze współczynnikiem idealności diamentu, dla nc i nr . Podobnie, jak w przypadku dyspersji pasma G (Rys. 32), stosunkowo gwałtowny wzrost tych frakcji następuje po osiągnięciu co najmniej 70% krystalicznego diamentu. Faza ng maleje zaś w przybliżeniu liniowo w całym zakresie wartości parametru $Q(A)$.

W przypadku parametru m/I_G , wraz z jego wzrostem, nie można stwierdzić jednoznacznego statystycznie trendu zmiany udziału klastrów nc w fazie amorficznej. Być może oznacza to, że na skuteczność syntezy łańcuchów mają wpływ inne czynniki niż zawartość wodoru w warstwie czy też gęstość defektów. Można jednak w przybliżeniu stwierdzić, że udział struktur pierścieniowych wzrasta liniowo wraz z wzrostem m/I_G , a struktur grafitowych maleje.

Wartości m/I_G oszacowane dla warstw dpk36 i dpk37 są znacznie większe niż dla pozostałych próbek. Próbki te, były wytworzone w innym reaktorze, dodatkowo w porównaniu do pozostałych warstw diamentowych odznaczały się większą grubością. Być może czynniki te mogły wpłynąć na ostatecznie uzyskane w nich właściwości strukturalne.



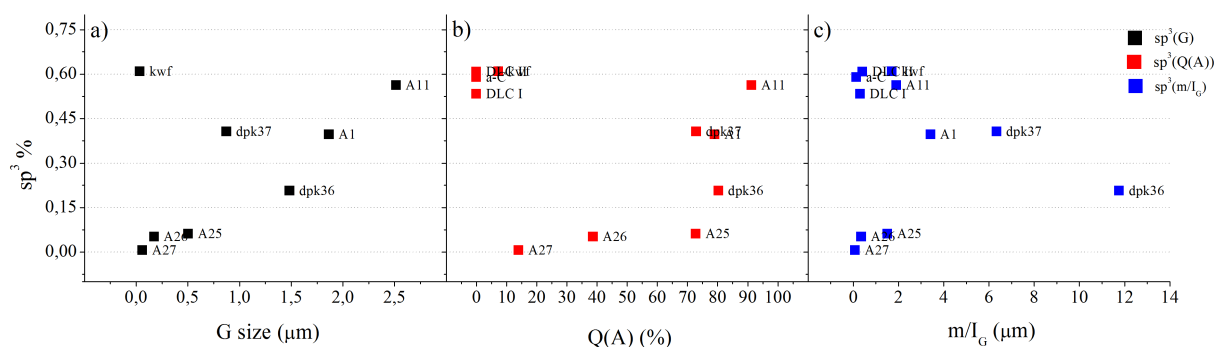
Rys. 36 Wykresy zależności zawartości poszczególnych struktur węgla amorficznego a)-c) nc , d)-f) nr , g)-i) ng od takich parametrów próbek jak wielkość kryształitów (pierwsza kolumna), współczynnik idealności diamentu (druga kolumna), parametr m/I_G (trzecia kolumna).

Zrozumienie zależności pomiędzy takimi właściwościami warstw diamentowych jak wielkość kryształitów czy zawartość fazy sp^2 , a zawartością fazy węgla amorficznego sp^3 czy też wodoru, jest istotna ze względu na silną modyfikację właściwości elektrycznych i powierzchniowych przez takie struktury. Dlatego też, zbadano zależność pomiędzy oszacowanymi wartościami sp^3 na podstawie wzoru (17), a parametrami warstwy. Na Rys. 37 a)-c) pokazano jak zmienia się udział amorficznego węgla o hybrydyzacji sp^3 . Należy jednak podkreślić, że wartości te odnoszą się jedynie do fazy amorficznej węgla znajdującej się w warstwie, w przybliżeniu

równiej całej warstwie pomniejszonej o fazę krystaliczną diamentu, (amorficzny węgiel $a\text{-C}(\%) = 100\% - Q(A)$, gdzie $Q(A)$ to współczynnik idealności diamentu). Dlatego też, całkowita zawartość amorficznego węgla o hybrydyzacji sp^3 w poszczególnych warstwach może być różna od przedstawionej na Rys. 37 a)-c).

Udział tetraedrycznego węgla amorficznego (oraz wodoru) rośnie wraz ze zwiększaniem się ziaren diamentowych oraz ze zwiększaniem ilości krystalicznych struktur sp^3 . Być może zależność pomiędzy wzrostem fazy amorficznej sp^3 , a krystalicznej sp^3 jest związana z mechanizmem syntezy. W czasie wzrostu krystalitów większe ziarna łamią się i rozpadają pod wpływem naprężeń oraz agresywnego środowiska, dając wkład do postaci amorficznej fazy diamentu.

Zależność względnego udziału amorficznej fazy sp^3 od parametru m/I_G , który również powinien być związany z ilością wodoru w warstwie, ponownie nie jest jednoznaczna, choć trend wskazywałby raczej na spadek udziału fazy sp^3 w ogólnej zawartości węgla amorficznego wraz ze wzrostem parametru m/I_G . Intensywność tła PL, które to jest proporcjonalne do parametru m/I_G , może być również związana z ilością pierścieni aromatycznych znajdujących się w warstwie lub z gęstością defektów.



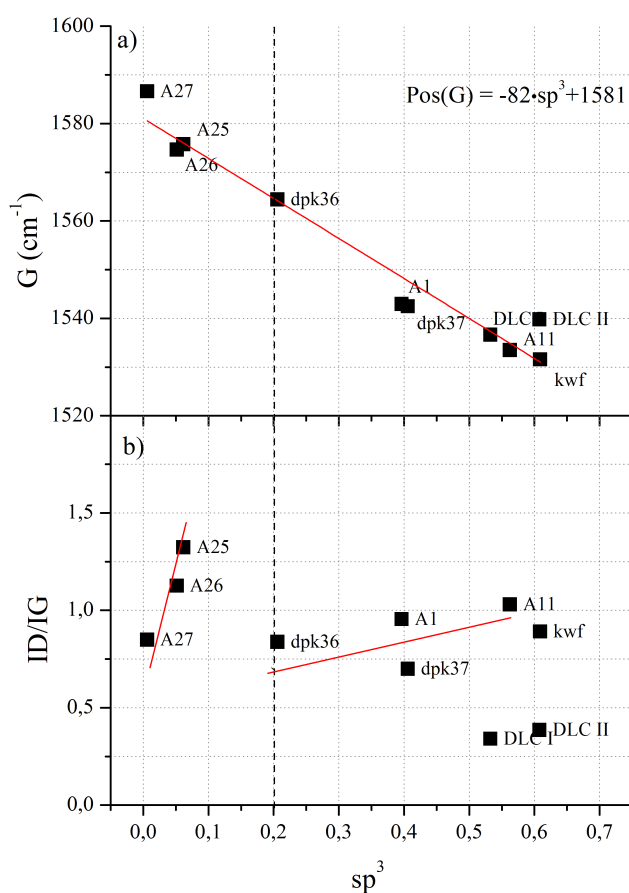
Rys. 37 Wykres zależności oszacowanych względnych udziałów węgla amorficznego sp^3 dla poszczególnych próbek, a) od wielkości krystalitów b) od współczynnik idealności diamentu, c) od parametru m/I_G .

Wielu badaczy wyznaczało zależność położenia pasma G oraz stosunek I_D/I_G od zawartości amorficznej fazy sp^3 . Taka zależność dla warstw diamentowych została przedstawiona na Rys. 38. Przerywaną linią zaznaczono domyślną granicę pomiędzy I i II etapem trajektorii amorfizacji na podstawie zawartości amorficznego węgla sp^3 . W porównaniu do wyników uzyskanych dla różnych materiałów węglowych, zaprezentowany przebieg ma bardziej liniowy charakter, choć zależność I_D/I_G (sp^3) również dzieli wykres na dwa etapy podobnie jak to pokazał Ferrari dla materiałów DLC [37]. Pierwszy raz również obserwuje się grupowanie próbki kwf z innymi warstwami diamentowymi, a nie jak dla wszystkich wcześniej badanych zależności, z materiałami typu DLC. Większe wartości parametru I_D/I_G dla kwf oznaczałoby, że pomimo podobnego składu, wielkość klastrów struktur węglowych w warstwie diamentowej jest większa, niż te w materiałach o strukturze a-C.

Na podstawie Rys. 38 a) wyznaczono przybliżoną zależność względnego udziału fazy sp^3 od położenia pasma G dla warstw diamentowych typu MCD i NCD. Zależność ta ma postać:

$$sp^3 = -0,012Pos(G) + 19 \quad (20)$$

Z uwagi na ewentualną czasochłonność pomiarów Ramana z wykorzystaniem wielu źródeł wzbudzeń, wyznaczona zależność (20) posłuży w rozdziale 4.4 do oszacowania zawartości fazy sp^3 dla map Ramana, w celu zbadania rozkładu poszczególnych struktur węglowych na powierzchniach diamentowych różnego typu.

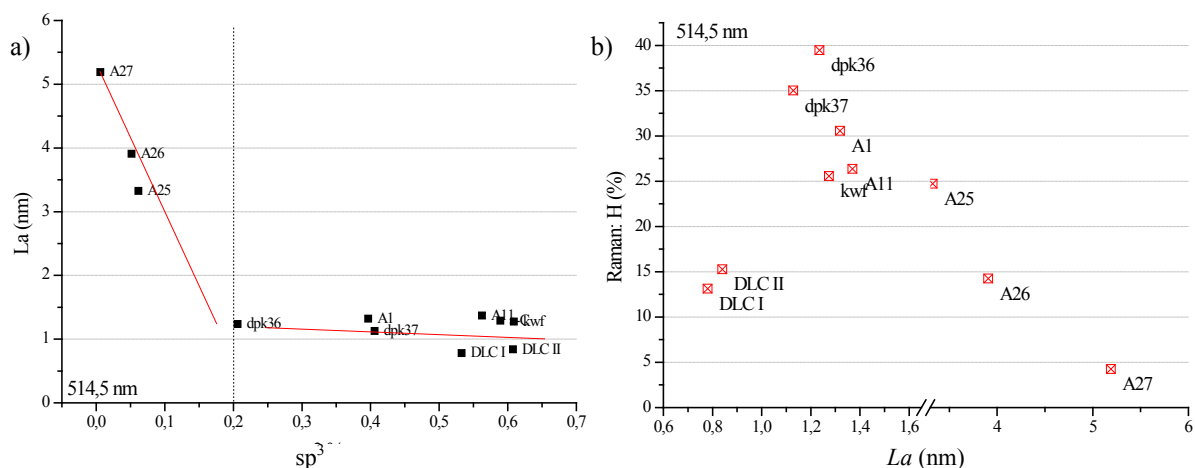


Rys. 38 Zależność a) położenia pasma G oraz b) stosunku intensywności I_D/I_G od zawartości fazy węgla amorficznego sp^3 .

Dwie ostatnie zbadane zależności to wpływ fazy węgla amorficznego sp^3 na wielkość klastrów węglowych La , zaprezentowaną na Rys. 39 a) oraz b) - wzajemna relacja pomiędzy oszacowaną zawartością wodoru na podstawie (19), a wielkością La . Wykres Rys. 39 a) naturalnie „łamie się” na dwa etapy o różnym uporządkowaniu struktur węglowych i podział ten wypada tak jak teoretyczny podział z trajektorii amorfizacji. Im mniej względnej frakcji tetraedrycznego węgla amorficznego w warstwie diamentowej, tym większe krystality lub klastry grafitowe. Po osiągnięciu 2 etapu amorfizacji nie obserwuje się już statystycznie znaczącego dalszego spadku wartości La .

Ponieważ wraz ze wzrostem zawartości sp^3 powinna również zwiększać się koncentracja wodoru, spodziewane jest, że dla mniejszych wartości La obserwowany będzie wzrost zawartości wodoru [126]. Rzeczywiście, jest to prawdą w przypadku warstw diamentowych przedstawionych na Rys. 39 b). Zależność ta jest silniej widoczna dla struktur nc-G, a po osiągnięciu La mniejszych niż około 1,5 nm, wzrost zawartości H następuje gwałtownie przy nawet niewielkich spadkach wielkości klastrów węglowych. Natomiast w przypadku warstw o strukturze DLC, oszacowane zawartości H są dużo mniejsze. Może to świadczyć o tym, że w przypadku warstw diamentowych uwodornienie fazy amorficznej sp^3 wodorem jest efektywniejsze lub też, iż częściowemu uwodornieniu ulega również frakcja krystaliczna sp^3 głównie na powierzchni i granicach ziaren. Jeszcze innym wytłumaczeniem może być wpływ samej zawartości krystalicznego diamentu na zachowanie się tła PL. Ta kwestia zostanie przedyskutowana w rozdziale 4.5 tejże rozprawy.

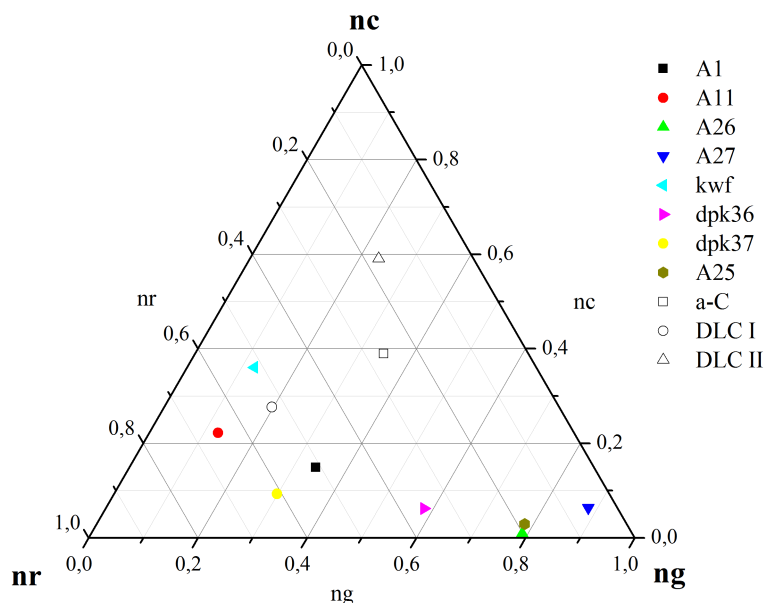
Ponieważ koncentracja wodoru jest oszacowana na podstawie wartości parametru m/I_G , oznacza to, że wraz ze spadkiem wielkości klastrów obserwuje się silniejszą fotoluminescencję. Jednym z możliwych powodów tego zjawiska jest, oprócz zwiększonej koncentracji wodoru, redukcja gęstości defektów.



Rys. 39 a) Zależność wielkości klastrów struktur węglowych od zawartości węgla amorficznego sp^3 oraz b) zależność koncentracji wodoru, oszacowanej na podstawie parametru m/I_G , od wielkości klastrów węglowych.

W ramach podsumowania tego podrozdziału, wykreślono na podstawie otrzymanych wyników analogicznie do [100], diagram potrójny faz węgla dla warstw diamentowych (Rys. 40). Wykres ten obrazuje jak będą zmieniały się wzajemne relacje koncentracji klastrów grafitowych ng , aromatycznych pierścieni nr oraz olefinowych łańcuchów nc . Naroża trójkąta oznaczają 100% zawartość danych struktur.

Interesujący jest fakt, iż w ramach wyżej opisanych badań zaobserwowano, że warstwy czystego węgla amorficznego składają w dużej mierze z łańcuchów, natomiast warstwy diamentowe zawierać będą dowolne względne udziały fazy grafitowej oraz pewne frakcje aromatycznych pierścieni. Oznacza to, że w procesie HF CVD dla parametrów osadzania badanych warstw, zaprezentowanych w tej rozprawie doktorskiej, preferencyjnie syntezowane są struktury nanografitu oraz węglowych pierścieni aromatycznych.



Rys. 40 Diagram potrójny koncentracji struktur węglowych nc , nr , ng dla poszczególnych warstw diamentowych oraz DLC.

Podsumowując, w rozdziale tym pokazano że:

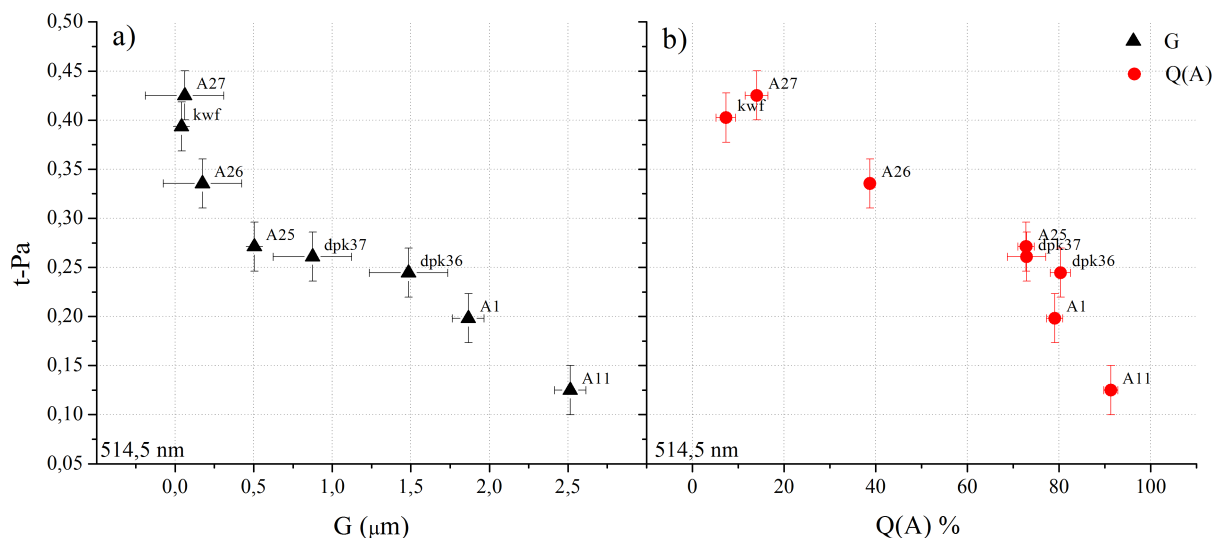
- warstwy diamentowe wytworzone w wysokim stężeniu $CH_4\%$ posiadają na granicach ziaren głównie struktury grafitowe (80%). Odznaczają się one dużym uporządkowaniem oraz stosunkowo dużą wielkością krystalitów grafitowych;
- wartością graniczną etapu I-II trajektorii amorfizacji dla warstw diamentowych jest występowanie nie więcej niż 70% czystego diamentu krystalicznego w warstwie;
- warstwy o ogólnie większej koncentracji fazy krystalicznej sp^3 mają również tendencje do posiadania jej większego relatywnego udziału w formie amorficznej;
- węgiel amorficzny znajdujących się w warstwach diamentowych w porównaniu do czystych materiałów DLC zawiera mniej frakcji łańcuchów;

4.3. Trans-Poliacetylen na granicach ziaren warstw diamentowych

Do oceny ilości procentowej struktur t-Pa posłużono się stosunkiem pomiędzy sumą intensywności wszystkich pasm pochodzących od t-Pa, do sumy intensywności całego widma z pominięciem linii diamentowej. Dlatego też, wartość ta będzie odnosiła się do całej warstwy pomniejszonej o oszacowaną zawartość krystalicznej fazy diamentowej, czyli $100\%-Q(A)$.

Podobnie, jak już zostało to wcześniej wielokrotnie zauważone [5,10,123,128], również w ramach tej rozprawy doktorskiej wykazano, że ilość struktur t-Pa znajdująca się w warstwach diamentowych rośnie wraz ze zmniejszaniem się ziaren diamentowych, jak również ze zwiększaniem się całkowitego udziału węgla amorficznego w warstwie (Rys. 41).

Warto podkreślić, że występowanie łańcuchów t-Pa jest charakterystyczne dla warstw diamentowych otrzymanych techniką CVD i nie obserwowano ich w warstwach diamentowych uzyskanych techniką Shock Synthesis, w której to nie stosuje się mieszanki węglowodorów i wodoru jako źródła atomów węgla. Dlatego też, zależność widoczna na Rys. 41 jest najprawdopodobniej spowodowana wzrostem stężenia metanu w gazach reakcyjnych.



Rys. 41 Zależność zawartości trans-poliacetyleny od a) wielkości kryształitów diamentowych, b) współczynnika idealności diamentu.

Podobnie jak w przypadku pasm D i G, zbadano również dyspersję pasm pochodzących od trans-poliacetyleny - Rys. 42. Pozycja pasm związanych z t-Pa zależy między innymi od ilości segmentów wchodzących w skład łańcucha, zgodnie z relacją (9). Dlatego też, pasma t-Pa1 i t-Pa2 powinny wykazywać podobną dyspersję.

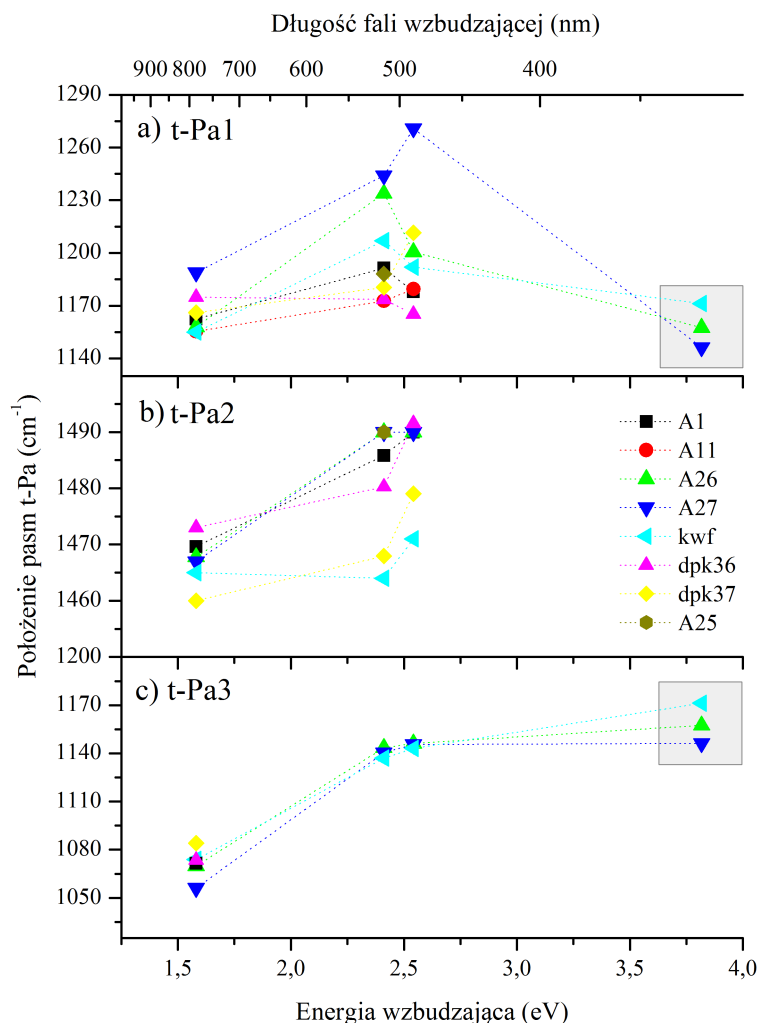
Pewnym problemem okazało się występowanie w próbkach o strukturze NCD dodatkowego pasma t-Pa3 o mniejszej intensywności niż pozostałe komponenty, ze względu na położenie pasma w 1140 cm^{-1} , które to pokrywają się z położeniem pasma struktury t-Pa1 dla warstw typu MCD. Pasma to występuje tylko dla warstw NCD i często jest przypisywane do drgań rozciągających C-H w łańcuchach t-Pa, ponieważ jego intensywność zazwyczaj rośnie wraz ze wzrostem koncentracji wodoru [5]. Gdyby przyjąć takie pochodzenie tego pasma, a pasmo t-Pa1, podobnie jak w pracy [128] przypisać do drgań C-C, to z powodu oczekiwanej dużo mniejszej intensywności pasma C-C, wyniki uzyskane dla zbadanych warstw sugerowałyby, że ilość wiązań C-H w łańcuchach o strukturze t-Pa jest dużo mniejsza niż wiązań C-C. Z kolei niewystępowanie tego pasma dla warstw typu DLC, sugerowałoby silny związek z samą strukturą nanokrystaliczną diamentu.

Możliwe jest również, że w przypadku warstw typu NCD dodatkowe pasmo t-Pa3 jest tak naprawdę subpasmem pasma t-Pa1. Zarówno pasmo t-Pa1 jak i t-Pa2 może składać się z dwóch subpasem, odpowiadających długim i krótkim strukturom sprzężonych łańcuchów o wiązaniach C-H oraz C=C [50]. Takie pochodzenie pasma t-Pa3 wskazywałoby na większą niejednorodność struktur t-Pa osiąganych przy nanometrycznych rozmiarach ziaren diamentowych. Rzeczywiście, na Rys. 42 a) jest obserwowana silniejsza dyspersja pasm t-Pa dla warstw, w których zaobserwowano pasmo t-Pa3.

Dla fali wzbudzenia 325 nm obserwowane jest tylko szerokie pasmo w położeniu $1150\text{-}1260\text{ cm}^{-1}$, występujące jedynie w przypadku warstw z wielkością ziaren poniżej 200 nm . Przypisanie tego pasma tylko do t-Pa1 lub t-Pa3 nie jest tak oczywiste, ze względu na większą wartość szerokości połówkowej pasma FWHM w widmie Ramana dla wzbudzenia linią UV w porównaniu z zakresem widzialnym oraz ze względu na potencjalne występowanie w tym obszarze VDOS'u dla bardzo małych kryształitów diamentowych. Dlatego też, na Rys. 42 zdecydowano się

przedstawić położenie tego pasma w zależności od energii wzbudzenia zarówno dla t-Pa1 jak i t-Pa3 (zaciemnione pola na Rys. 42 a) i c)).

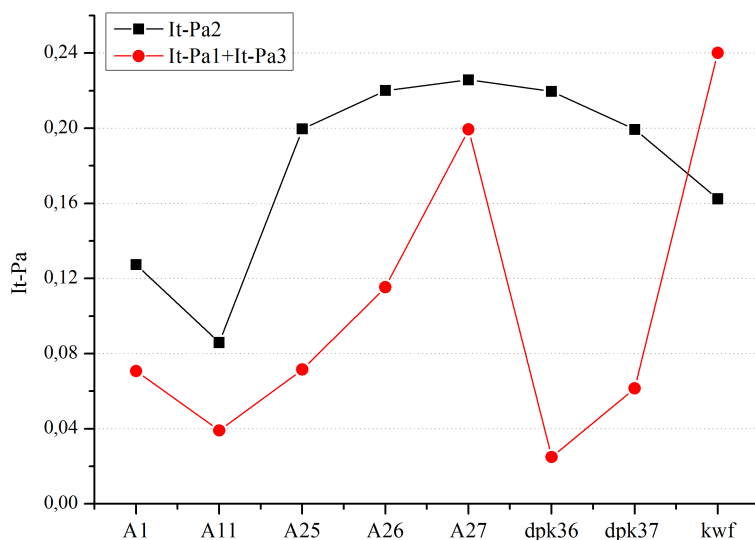
Porównując zachowanie się tych dwóch pasm w całym zakresie wzbudzenia Ramana od NIR do UV, można stwierdzić, że to zachowanie pasma t-Pa3 jest spójne z przewidywanym przesunięciem położenia pasma w stronę wyższych częstotliwości wraz z wzrostem energii wzbudzenia [110]. Zachowanie dyspersyjne wskazuje, że w widmie Ramana dla światła wzbudzającego UV obserwowane jest w głównej mierze t-Pa3 z możliwym poszerzeniem pasma pochodzącym od np. VDOS.



Rys. 42 Wykres zależności położenia pasm związanych z strukturami t-Pa od energii wzbudzającej lasera, a) pasmo t-Pa1, b) pasmo t-Pa2, c) pasmo t-Pa3.

Hipotezę tego samego pochodzenia pasm t-Pa1 i t-Pa3 potwierdza również zależność przedstawiona na Rys. 43, gdzie zaprezentowano jak zmieniają się procentowe udziały poszczególnych pasm t-Pa2 oraz sumy t-Pa1 i t-Pa3 dla różnych próbek. Dla próbek z grupy A oraz dpk36 można zaobserwować, że zarówno t-Pa2 jak i suma t-Pa1 i t-Pa3 wykazują taki sam trend, natomiast próbki dpk37 i kwf mają przeciwną tendencję. Dodatkowo, co interesujące w przypadku próbki kwf udział pasm Pa1 i t-Pa3 w widmie Ramana jest większy niż pasma t-Pa2. Może to świadczyć o tym, że dla próbki kwf rzeczywiście w regionie $\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ występuje VDOS lub że w próbce tej obecna jest większa ilość wiązań C-H/C-C w porównaniu do pozostałych warstw.

Również w pracy [123] zaobserwowano w regionie $1100\text{-}1210\text{ cm}^{-1}$ występowanie dwóch pasm i uznano, że są to najprawdopodobniej dwie konformacje tego samego związku, t-Pa. Z kolei w pracy [125], pasmo położone wyżej w liczbach falowych (tutaj t-Pa1) przypisano do drgań zginających CC-H w pierścieniach polifenylenowinylenowych (ang. p-phenylene vinylene).



Rys. 43 Zachowanie się pasm t-Pa2 oraz sumy pasm t-Pa1 i t-Pa3 dla różnych próbek.

Na podstawie położenia pasm t-Pa możliwe jest również szacunkowe określenie ilości jednostek (CH), z których składają się łańcuchy trans-poliacetyleny. Im większa liczba falowa położenia pasm t-Pa, tym krótsze łańcuchy zgodnie z relacją (9), wartości położenia pasm 1060 i 1410 cm^{-1} odpowiadałby nieskończenie długim łańcuchom t-Pa. Położenie pasma t-Pa2 sugerowałoby, że w przypadku próbki kwf łańcuchy składają się maksymalnie z około prawie 50 jednostek, a w pozostałych próbkach długość ta systematycznie się zmniejsza i dla warstw typu MCD łańcuch osiągają co najwyżej 19-25 jednostek. Dla próbki A27 najkrótsze łańcuchy to 3 jednostki (t-Pa1), najdłuższe zaś 8 (t-Pa3). Z kolei dla próbki kwf najkrótsze łańcuchy składają się z 5 jednostek. W warstwach MCD długość najkrótszych łańcuchów oszacowana na podstawie położenia pasma t-Pa1 to 6 jednostek.

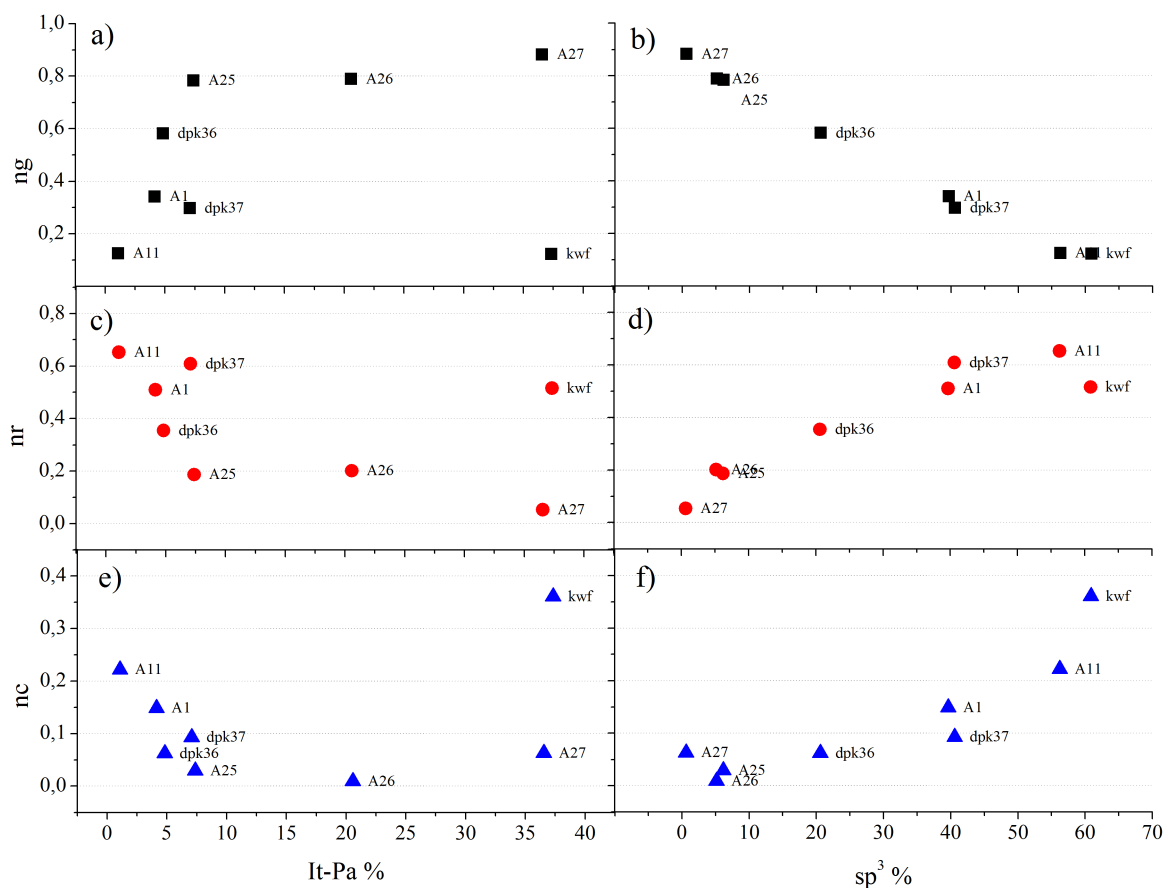
Oszacowane wartości długości łańcuchów t-Pa przez innych badaczy w warstwach diamentowych CVD to odpowiednio 6-15, 12 i 7 jednostek dla warstw MCD, NCD i UNCD [10]. W pracy [128] uzyskano zaś dla warstw UNCD 6-15 jednostek. Widać więc, że nie obserwuje się jednoznacznego związku pomiędzy długością łańcuchów t-Pa, a morfologią warstwy, choć wraz ze zmniejszaniem się krystalitów diamentowych istnieje tendencja do osiągania coraz krótszych struktur t-Pa. Również w ramach tej rozprawy doktorskiej stwierdzono, że warstwy NCD HF uzyskują nie tylko największy rozrzut wartości długości łańcuchów t-Pa, ale że również zawierają najkrótsze łańcuchy.

W warstwach diamentowych NCD zaobserwowano, że struktury t-Pa odznaczają się nietypową temperaturową stabilnością nawet do 850°C [50]. Zostało zasugerowane, że powodem takiej niezwyklej stabilności może być fakt, iż struktury te nie są typowymi czystymi łańcuchami t-Pa, a raczej wzajemnie połączonymi ze sobą łańcuchami. Innym wytłumaczeniem może być terminowanie przez struktury t-Pa nanokrystalitów diamentów. W takim układzie każdy drugi

węgiel z łańcucha łączyłby się z powierzchnią diamentową, a nie z atomami wodoru, jak to ma miejsce w czystym poliacyetylenie.

W ramach tej pracy postanowiono również sprawdzić czy oszacowane wartości t-Pa% korelują z relatywnymi frakcjami poszczególnych klastrów w warstwach diamentowych. Na Rys. 44 przedstawiono wpływ zawartości t-Pa (Rys. 44 a), c), e)) oraz fazy amorficznej sp^3 (Rys. 44 b), d), f)) na relatywny udział klastrów ng , nr i nc . Ponieważ struktury t-Pa to również łańcuchy olefinowe, spodziewany byłoby wzrost udziału struktur nc wraz ze wzrostem zawartości t-Pa w warstwie. Jednakże na podstawie Rys. 44 e), widać, że w przypadku warstw diamentowych odwrotna zależność jest obserwowana. Im więcej łańcuchów t-Pa w warstwie, tym większy relatywny udział klastrów grafitowych, a mniejszy pierścieni aromatycznych i łańcuchów w fazie amorficznej węgla.

Obserwowany jest natomiast spodziewany wzrost relatywnego udziału klastrów nc i nr wraz ze wzrostem relatywnej koncentracji fazy amorficznej węgla sp^3 , która to powstaje właśnie dzięki wzrostowi nieuporządkowania struktur węglowych i tworzeniu nowych wiązań [100]. Obserwowane zależności mogą być spowodowane wzrostem efektywności syntezy klastrów grafitowych w porównaniu z klastrami nc i nr , wraz ze zmniejszaniem się ziaren diamentowych.

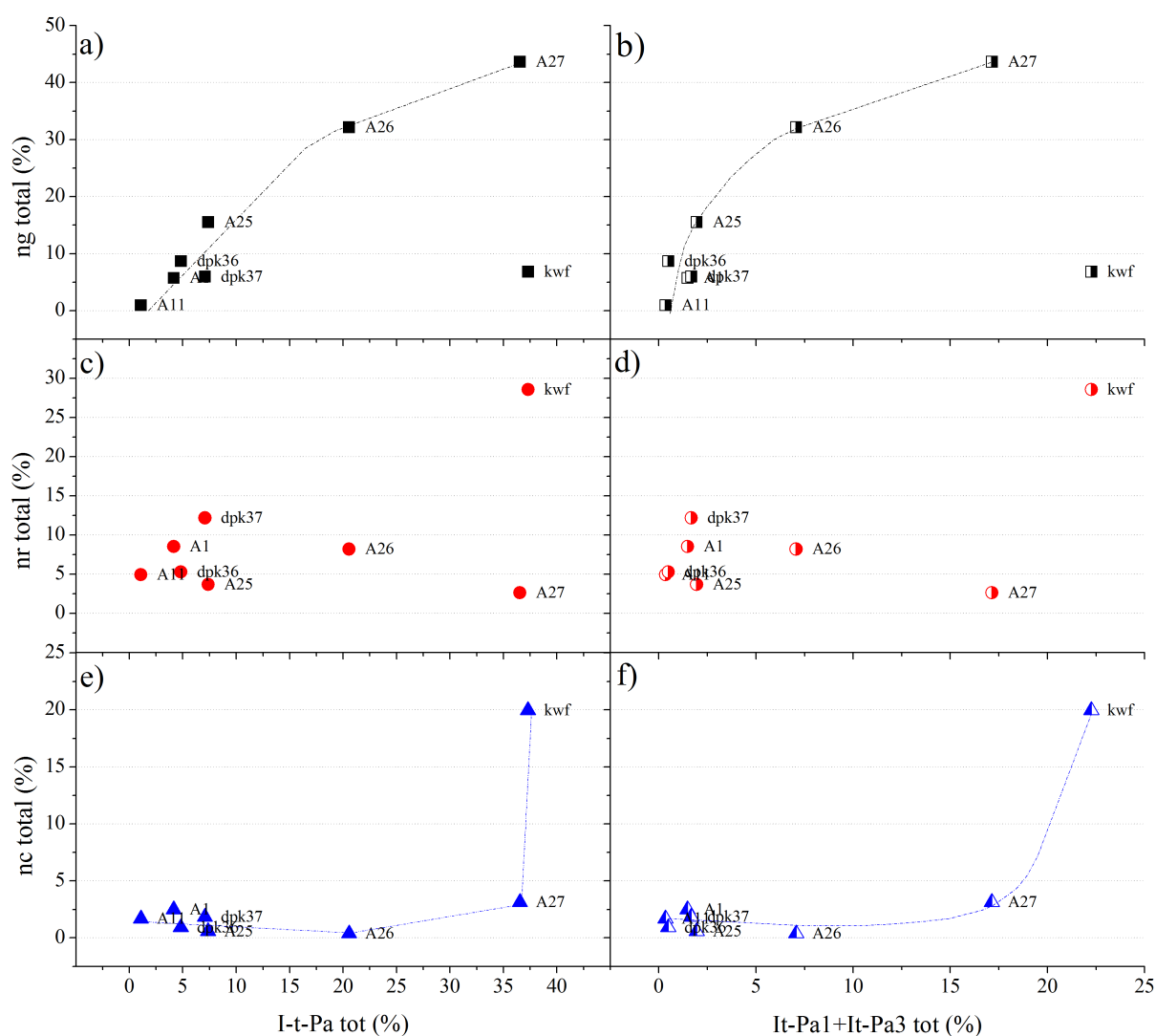


Rys. 44 Zależność relatywnych udziałów struktur węglowych a)-b) ng , c)-d) nr , e)-f) nc od zawartości trans-poliacyetyleny granicach ziaren (lewa strona) oraz fazy amorficznej węgla sp^3 (prawa strona).

Przedstawione na Rys. 44 relatywne udziały nc , nr i ng dotyczą tylko fazy węgla amorficznego, a nie całej próbki. W związku z tym, rzeczywista procentowa zawartość klastrów łańcuchowych w warstwach diamentowych byłaby proporcjonalna do $(100-Q(A)-t-Pa\%) \cdot nc$, tak

jak to pokazano na *Rys. 45*. Jeśli zostanie wzięta pod uwagę całkowita koncentracja poszczególnych klastrów, to rzeczywiście można zaobserwować pewien wzrost *nc* wraz z zawartością t-Pa. Zależność ta jest jednak lepiej widoczna, gdy pod uwagę zostaną wzięte tylko pasma t-Pa1 i t-Pa3. Może to wskazywać na częściowe odtwarzanie przez pasmo t-Pa2 innego komponentu widma. Warto wspomnieć też, że model Zhang'a opiera się na danych eksperymentalnych, dla których zazwyczaj nie dopasowywano pasm pochodzących od t-Pa [100]. Dlatego też, udziały klastrów *nc* może być zaniżony w stosunku do wartości, które by uzyskano bez dopasowania komponentu t-Pa2.

Na *Rys. 45*, wciąż można obserwować korelację pomiędzy zawartością t-Pa, a *ng*. Wyjątek stanowi próbka kwf. Może to oznaczać, że w przypadku technik MW CVD dzięki większej energii gazów reakcyjnych struktury *ng* są dużo wydajniej wytrawiane i jednocześnie przekształcane właśnie w struktury *nr* i *nc*.



Rys. 45 Relacja pomiędzy sumą intensywności wszystkich pasm t-Pa (lewa strona) oraz sumą pasm związanych tylko z drganiami rozciągającymi C-H i C-C (prawa strona), a całkowitą oszacowaną ilością klastrów a)-b) *ng*, c)-d) *nr*, e)-f) *nc*.

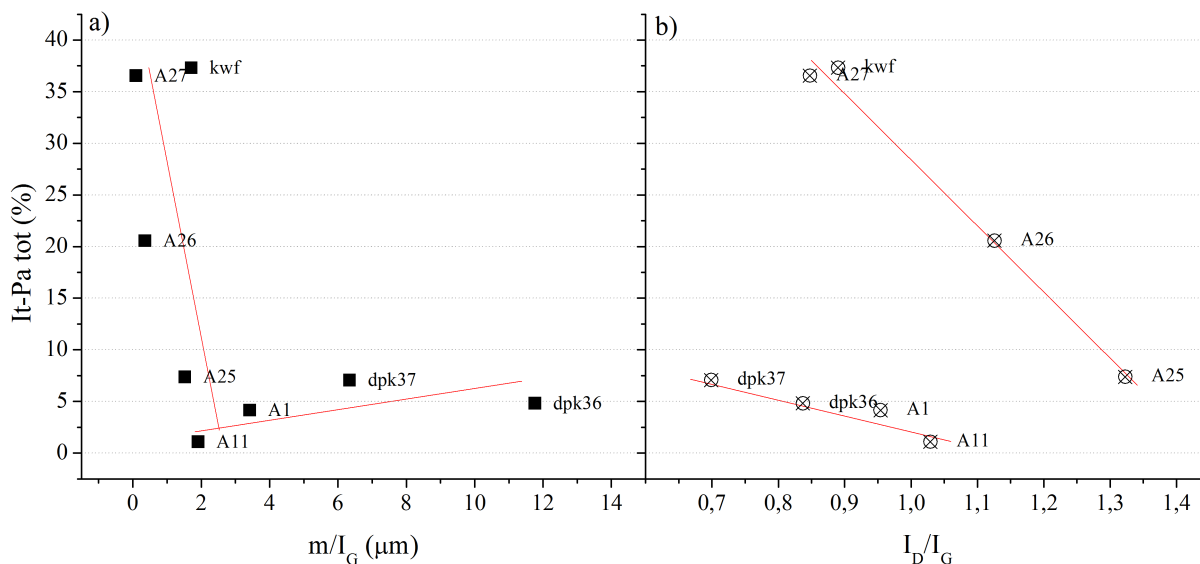
Teoretycznie, wraz ze wzrostem ilości łańcuchów t-Pa w warstwie powinna również rosnąć koncentracja wodoru. Dla warstw DLC nie tylko zauważono taką zależność, ale dodatkowo

stwierdzono jeszcze, że im dłuższe łańcuchy tym wyższa koncentracja wodoru oszacowana na podstawie pomiarów FTIR [126].

Choć w przypadku warstw diamentowych CVD obserwuje się wzrost koncentracji H wraz ze zmniejszaniem się rozmiarów ziaren diamentowych, to jednak nie musi to automatycznie oznaczać, że powodem tego jest zwiększanie ilości t-Pa. Zależność ta nie jest wcale tak oczywista, ponieważ t-Pa powinno odzwierciedlać raczej wiązania typu sp^2 C-H. Dodatkowo, wspomniana już wcześniej wysoka stabilność temperaturowa pasm t-Pa w warstwach diamentowych może rzeczywiście świadczyć o terminowaniu powierzchni diamentowej tymi strukturami i tym samym zmniejszeniu ilości wodoru w łańcuchach t-Pa.

Na Rys. 46 a) przedstawiono zależność koncentracji t-Pa od parametru m/I_G , który to powinien odzwierciedlać koncentrację wodoru w warstwach diamentowych. Wykres dzieli się na dwa obszary o przeciwnych tendencjach, dla wartości m/I_G do około 2 μm zawartość łańcuchów t-Pa maleje, a od 2 μm zaczyna rosnąć, jednak nie osiąga tak dużych wartości jak w pierwszym obszarze. Wy tłumaczeniem tego może być fakt obrazowania przez parametr m/I_G w większym stopniu wodoru w wiązaniach sp^3 niż sp^2 , co zresztą zostało zasugerowane w pracy [116]. W takim układzie warstwy, które wykazują wzrost parametru m/I_G wraz ze wzrostem zawartości t-Pa mogą posiadać łańcuchy t-Pa zakończone np. grupami CH_3 .

Pokazano również, że dla warstw DLC stosunek pasm I_D/I_G jest odwrotnie proporcjonalny do zawartości wodoru H/H+C, oszacowanej na podstawie badań z wykorzystaniem techniki IBA (ang. Ion Beam Analyses) [116]. Wartość stosunku I_D/I_G powinna więc w pewnym stopniu odzwierciedlać zarówno zawartość wiązań typu $\text{C}(sp^3)\text{-H}$ jak i $\text{C}(sp^2)\text{-H}$. Rzeczywiście, z zależności przedstawionej na Rys. 46 b) można wnioskować, że pomimo współlistnienia dwóch przedziałów wartości, zawartość t-Pa w ogólności rośnie wraz ze zmniejszaniem się wartości I_D/I_G , co zgodnie z interpretacją przedstawioną w [116] oznaczałoby wzrost całkowitej koncentracji wodoru.



Rys. 46 Zależność procentowej zawartości struktur trans-poliacetyleny od współczynnika m/I_G .

Trzeba jednak pamiętać, że wartości stosunku I_D/I_G , obrazuje tak naprawdę zmianę wielkości klastrów amorficznej fazy węgla, tak jak zostało to już opisane w rozdziale 4.2.3. Zmniejszanie się wielkości klastrów węglowych może być rzeczywiście związane z pasywacją

wodorem, jednakże może również być spowodowane innymi czynnikami. Dlatego też, nie można jednoznacznie rozstrzygnąć czy obserwowana zależność wynika z rzeczywistego wzrostu koncentracji wodoru w warstwie.

Również w pracy [9] dla warstw diamentowych CVD nie zauważono korelacji pomiędzy zawartością t-Pa jak i ogólną zawartością wiązań CHx, wyznaczoną na podstawie FTIR, w przeciwieństwie do trendu obserwowanego dla węgla amorficznych. Jednocześnie zauważono, że największe nachylenie tła PL było obserwowane dla warstwy, dla której stwierdzono najwyższą koncentrację wiązań CHx. Mogłoby to oznaczać również występowanie wodoru głównie w formie wiązań z C(sp³). Podobnie w pracy [5], choć stwierdzono wzrost koncentracji H (na podstawie danych z spektrometrii mas jonów wtórnych), wraz ze zmniejszaniem ziaren diamentowych to jednak nie zaobserwowano równoczesnej korelacji związanej z intensywnością pasma dla liczby falowej 1140 cm⁻¹ pochodzącego od struktury t-Pa. Wyniki te wskazują, że posługiwanie się jedynie pasmem t-Pa3, czy nawet sumą pasm pochodzących od struktur t-Pa, przy ocenie zawartości wodoru w warstwach diamentowych CVD jest obarczone dużym błędem.

Podsumowując analizę struktur t-Pa znajdujących się w warstwach diamentowych CVD można stwierdzić że:

- wraz ze zmniejszaniem się ziaren diamentowych dochodzi do zwiększenia efektywności syntezy struktur t-Pa. Może być to związane z większą koncentracją metanu w gazach reakcyjnych;
- wraz ze zmniejszaniem się krystalitów diamentowych obserwuje się tendencję do występowania większych różnic w długościach maksymalnych i minimalnych łańcuchów t-Pa w warstwach;
- pasma t-Pa1 i t-Pa3 najprawdopodobniej pochodzą głównie od drgań odpowiednio krótkich i długich łańcuchów trans-poliacetyleny;
- pasmo t-Pa3 ujawnia się w widmie Ramana warstw diamentowych NCD w przypadku równoczesnego występowania w warstwie bardzo długich i krótkich łańcuchów;
- obecność nanokrystalitów diamentowych najprawdopodobniej silnie wzmacnia syntezę zarówno bardzo długich jak i krótkich łańcuchów t-Pa.
- wraz ze wzrostem koncentracji t-Pa w warstwie obserwuje się również wzrost całkowitej koncentracji klastrów *nc* i *ng*. Jednocześnie nie obserwuje się wyraźnej zależności dla koncentracji *nr*;
- dla warstw NCD HF CVD obserwuje się spadek koncentracji t-Pa wraz wzrostem parametru *m/I_G*. Dla warstw MCD odwrotna zależność jest obserwowana, co może oznaczać terminację łańcuchów t-Pa związkami CHx.

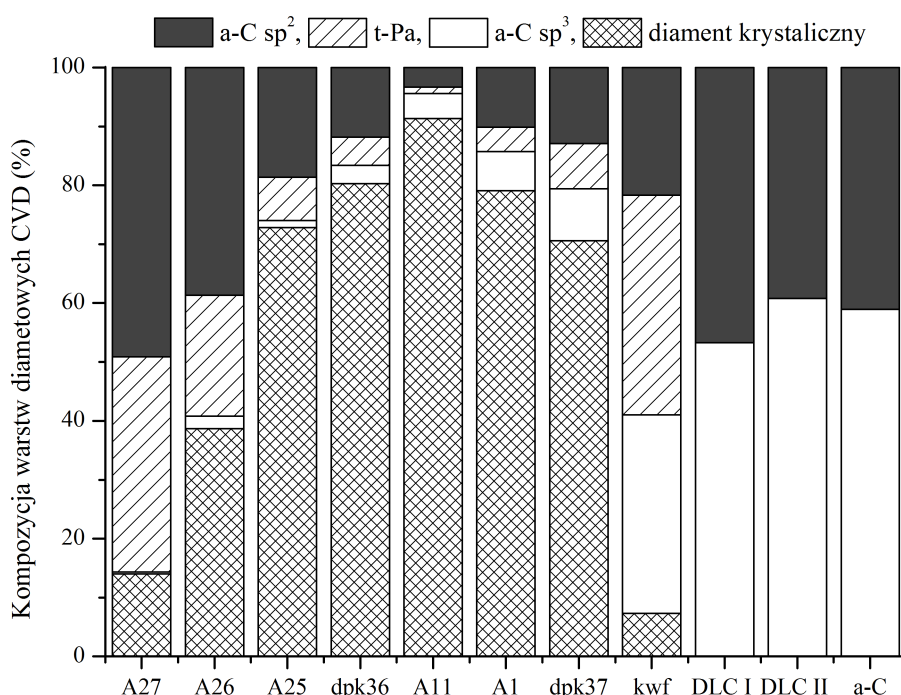
4.4. Kompozycja warstw MCD i NCD

Na podstawie wartości współczynnika idealności diamentu $Q(A)$, który to określa zawartość czystego krystalicznego diamentu w warstwie, obliczono przybliżony udział pozostałych struktur węglowych w badanych próbkach. Wyznaczone na podstawie parametru $Disp(G)$ wartości względnych udziałów faz sp² i sp³ węgla dotyczą tylko frakcji amorficznej. Jednocześnie, jak zostało już wcześniej zauważone [5], w przypadku warstw diamentowych, zwłaszcza o charakterze NCD, obserwuje się znaczne ilości struktur t-Pa. Dlatego też, zdecydowano się

również przyjąć, że frakcję t-Pa należy traktować jak wtrącenie w postaci odrębnej fazy. Ma to szczególnie uzasadnienie jeśli pasma t-Pa są wyraźnie odseparowane od pasm D i G i nie wpływają istotnie na ich kształt. Dodatkowym argumentem za tym dość skomplikowanym sposobem oszacowania zawartości poszczególnych struktur węglowych, jest niejasne pochodzenie pasma t-Pa1 i t-Pa3, których to nie możemy jednoznacznie przypisać do fazy sp^2 czy też sp^3 .

Na Rys. 47 przedstawiono w postaci wykresu słupkowego oszacowane całkowite udziały poszczególnych struktur węglowych dla badanych warstw diamentowych. Dla porównania załączono również wyniki dla warstw amorficznych węgla. Próbkę kwf ponownie wykazuje podobieństwo do warstw amorficznych węgla. Znamienne jest jednak to, iż nawet przy niewielkiej frakcji krystalicznego diamentu, który jest obecny w tej warstwie, występują znaczne ilości struktur t-Pa.

Na podstawie tego wykresy wyraźnie widać, że to wielkość ziaren diamentowych decyduje o ilości t-Pa w warstwie. Warstwy mogą mieć zbliżone wartości faz sp^2 i sp^3 , ale to warstwy o mniejszych krystalitach będą wykazywać większą zawartość struktur t-Pa. Obecność nanokrystalitów diamentowych silnie wzmacnia syntezę trans-poliacetyleny. Jednym z powodów może być automatycznie zwiększona ilość potencjalnych miejsc tworzenia się łańcuchów t-Pa wraz z zwiększeniem objętości granic ziaren. Jednocześnie takie łańcuchy, ze względu na częściowe wiązanie się z powierzchnią ścian ziaren diamentowych, powinny być uboższe w wodór. To również może stanowić częściowe wytłumaczenie dlaczego w przypadku warstw NCD HF nie obserwowano, w przypadku tej pracy, dużych zawartości H w warstwie.

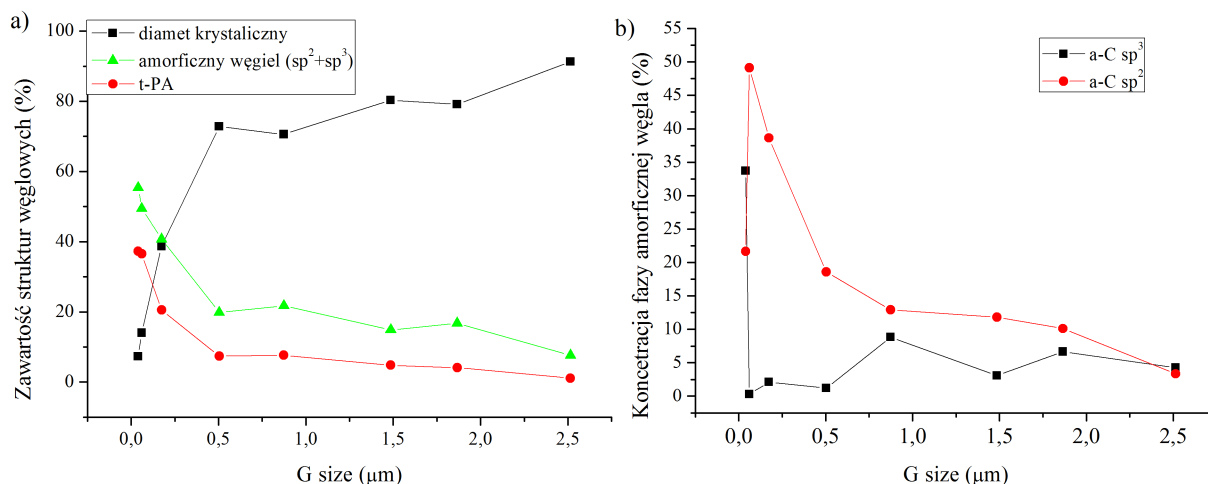


Rys. 47 Kompozycja warstw diamentowych CVD o różnej wielkości krystalitów oraz warstw amorficznego węgla, oszacowana na podstawie widm Ramana oraz parametru $Disp(G)$.

Wpływ wielkości krystalitów diamentowych na koncentrację poszczególnych struktur węglowych w warstwach diamentowych MCD i NCD został przedstawiony na Rys. 48 a) i b). Z pierwszego wykresu widać, że zarówno dla fazy amorficznej węgla jak i trans-poliacetyleny

obserwuje się powolny wzrost koncentracji wraz ze spadkiem wielkości kryształitów w warstwie, a po osiągnięciu ziaren diamentowych o rozmiarach 500 nm, następuje podobny wzrost skokowy tych wartości. Oznacza to, że za gwałtowny spadek czystości diamentu, odpowiedzialny jest wzrost udziału obu struktur, tzn. zarówno węgla amorficznego jak i struktury t-Pa, które są syntezowane wydajniej.

Na Rys. 48 b) przedstawiono z kolei jak zachowują się poszczególne struktury węgla amorficznego, czyli węgiel o hybrydyzacjach sp^2 i sp^3 . Faza sp^2 wykazuje jeszcze gwałtowniejszy przyrost, dla warstw diamentowych o kryształitach mniejszych niż 1 μm , tymczasem dla fazy sp^3 nie obserwuje się jednoznacznego trendu.



Rys. 48 Zależność zawartości poszczególnych struktur węglowych od wielkości ziaren diamentowych, a) dla krystalicznego diamentu, amorficznego węgla oraz t-Pa, b) dla amorficznego węgla w postaci sp^2 i sp^3 .

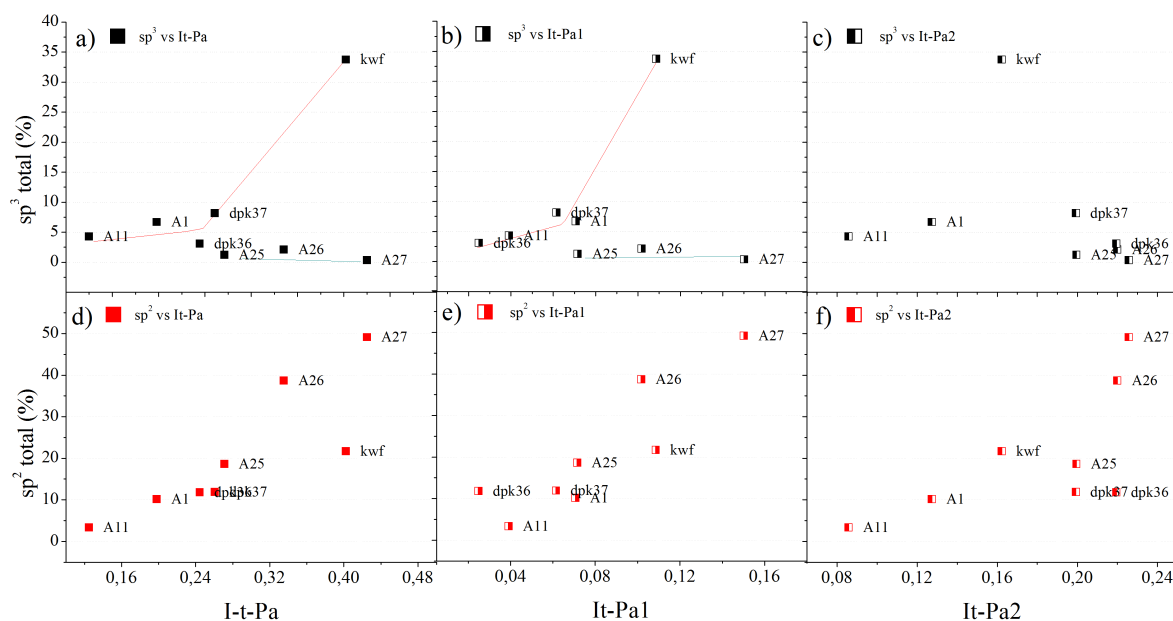
Relatywny udział frakcji sp^3 , oszacowany na podstawie wielkości parametru $Disp(G)$, odnosi się tylko do fazy amorficznej węgla znajdującej się w warstwie, a więc całkowita koncentracja $C(sp^3)$ będzie proporcjonalna do całej warstwy pomniejszonej o zawartość fazy krystalicznej diamentu i zawartość łańcuchów t-Pa, czyli: $sp^3_{tot} (\%) = ((100\% - Q(A) - t-Pa\%) \cdot sp^3)$.

Jak widać na Rys. 49 a)-c) można zaobserwować różny wpływ zawartości t-Pa na całkowitą koncentrację wiązań węgla amorficznego o hybrydyzacji sp^3 w zależności od przewagi występujących w warstwie struktur a-C czy też nc-G. W ogólności dla warstw o nieuporządkowanych strukturach węgla amorficznego, zawartość fazy sp^3 rośnie wraz ze wzrostem wiązań t-Pa (proste zaznaczone kolorem czerwonym), a dla warstw o dużym uporządkowaniu tychże struktur, nie obserwuje się żadnego wpływu (prosta zaznaczona kolorem zielonym).

W ogólności dla warstw DLC w których stwierdzono obecność struktur t-Pa, zazwyczaj również obserwuje się większą zawartość fazy sp^3 . Jak już zostało wcześniej wspomniane, jest to najprawdopodobniej związane z większą zawartością nieuporządkowanych klastrów nc. Jednak w przypadku warstw HF NCD, w których to węgiel amorficzny ma postać zbliżoną do nc-G, zawartość całkowita fazy sp^3 jest bardzo mała. Występuje wyraźny podział na łańcuchy t-Pa oraz grafitowo-podobny węgiel. Podział ten jest również wyraźnie widoczny w formie odseparowanych pasm t-Pa i G w widmach Ramana. Dla warstw HF MCD występuje nie tylko podobieństwo w postaci fazy amorficznej węgla do tej występującej w warstwach DLC, ale również w strukturze łańcuchów t-Pa.

Przyczynę obserwowanej różnicy w zachowaniu się warstw można zauważyć na *Rys. 49 b)* i *c)*, na których to porównano wpływ poszczególnych pasm t-Pa1 i t-Pa2 na koncentrację węgla amorficznego C(sp³). W przypadku warstw A1, A11 dpk36, dpk37 i kwf, obserwuje się wzrost koncentracji klastrów amorficznego węgla sp³ wraz ze wzrostem udziału pasma t-Pa1, ale nie udziałem pasma t-Pa2 (drżania C=C). Jak już zostało wspomniane, pasmo t-Pa1 pochodzi częściowo od drgań rozciągających C-H, a więc przy wysokich zawartościach sp³, rośnie nie tylko koncentracja wodoru w wiązaniach z C(sp³) ale również C(sp²).

Natomiast bez względu na rodzaj warstwy diamentowej, faza amorficzna sp² zawsze rośnie wraz ze wzrostem udziału każdego z pasm t-Pa (*Rys. 49 d-f)*). Oznacza to również, że zwiększenie efektywności syntezy węgla sp² dotyczy w równej mierze struktur węgla amorficznego jak i łańcuchów typu t-Pa.

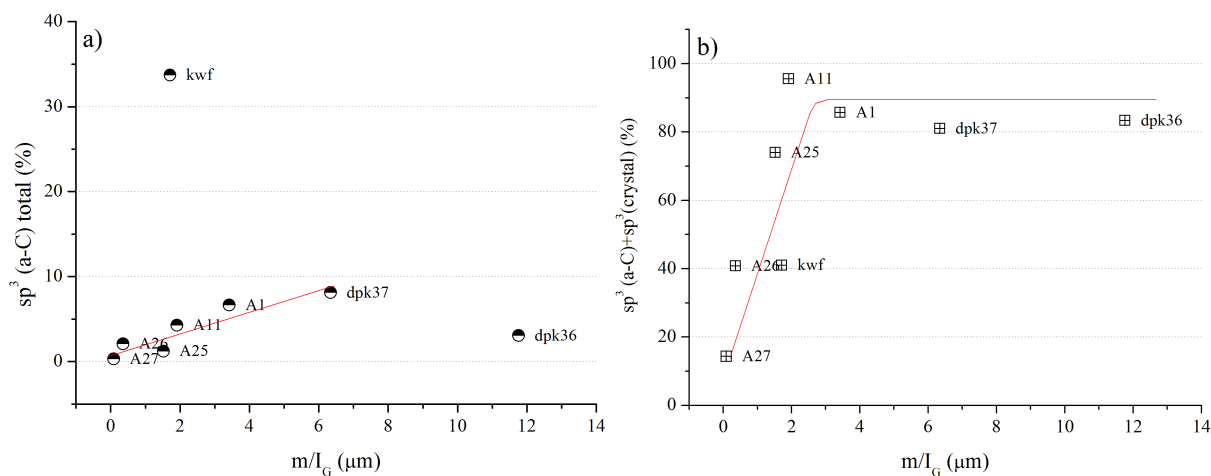


Rys. 49 Zależność koncentracji całkowitej faz a)-c) sp³ i d)-e) sp² od udziałów w widmie Ramana pasm transpoliacetyleny, odpowiednio: t-Pa (suma wszystkich pasm od transpoliacetyleny), t-Pa1 i t-Pa2.

Dla zbadanych warstw przedstawiono na *Rys. 50* zależność pomiędzy całkowitą zawartością fazy amorficznej sp³, a współczynnikiem m/I_G , który to wielokrotnie służył do oceny zawartości H w warstwach a-C:H. W przypadku większości warstw diamentowych MCD i NCD obserwuje się spodziewany wzrost fazy sp³ wraz ze wzrostem parametru m/I_G . Jedynie dla warstw kwf i dpk36 nie obserwuje się tego samego trendu. W przypadku próbki kwf dużo większa zawartość fazy sp³ przy jednoczesnym niskim parametrze m/I_G oznaczałoby, że większość wiązań amorficznego węgla sp³ wcale nie jest terminowana wodorem (tylko ok 5%). Jeśli zaś chodzi o warstwę dpk36, to bardzo duże wartości parametru m/I_G , przy jednocześnie małych koncentracjach sp³, mogą świadczyć o obrazowaniu przez ten parametr nie tylko koncentracji wodoru, ale również innych właściwości strukturalnych warstw.

Odstępstwa od trendu w przypadku tych dwóch warstw mogą świadczyć o tym, iż w warstwach diamentowych parametr m/I_G silnie zależy również od innych właściwości strukturalnych, takich jak np. zdefektowanie struktur krystalicznych. Co ciekawe, jeśli weźmie się pod uwagę wiązania węgla o hybrydyzacji sp³ występujące w postaci zarówno amorficznej jak i

krystalicznej, to również obserwuje się dla większych wartości m/I_G większe koncentracje fazy sp^3 , aż do wartości granicznej ok. 80% węgla sp^3 - Rys. 50 b). Powyżej tej wartości, nie obserwuje się już żadnej wyraźnej zależności pomiędzy koncentracją fazy sp^3 , a parametrem m/I_G .



Rys. 50 Zależność koncentracji całkowitej a) węgla amorficznego o hybrydyzacji sp^3 od parametru m/I_G , oraz b) węgla o hybrydyzacji sp^3 zarówno w postaci amorficznej jak i krystalicznej od parametru m/I_G .

Pokazano że:

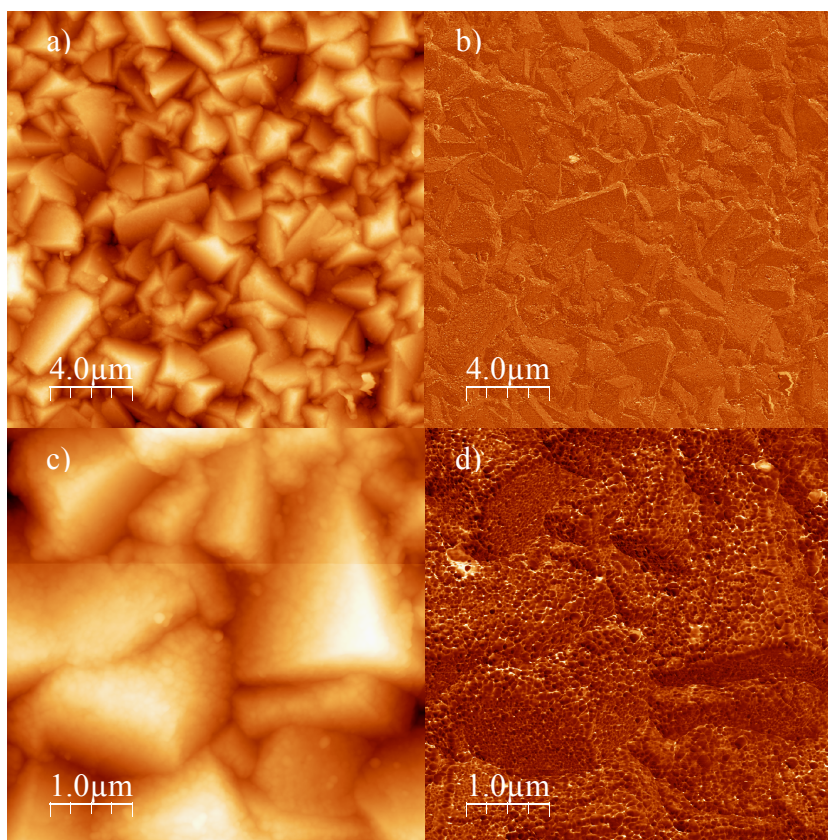
- warstwa NCD MW ma postać fazy węgla amorficznego najbardziej zbliżoną do czystych warstw a-C;
- wraz z osiągnięciem krystalitów diamentowych tak małych jak 0,5 μm efektywność formowania się fazy nie-diamantowej znacznie się zwiększa;
- już przy wielkościach $<1 \mu\text{m}$ obserwuje się znaczne zwiększenie syntezy fazy węgla amorficznego sp^2 , jednocześnie nie obserwuje się takiej zależności dla fazy amorficznej sp^3 ;
- mechanizm formowania się łańcuchów t-Pa jest głównie związany z występowaniem ziaren diamentowych rzędu kilkudziesięciu nanometrów;
- wykazano korelację pomiędzy koncentracją fazy amorficznej sp^2 , a zawartością łańcuchów t-Pa;
- podobną korelację zauważono dla fazy amorficznej sp^3 oraz udziału pasma t-Pa1 w widmie próbek MCD oraz MW NCD, przy ilości a-C $sp^3 > 5\%$,
- dla większości próbek obserwowano przy większych parametrach m/I_G większe całkowite koncentracje fazy amorficznej sp^3 .

4.4.1 Dystrybucja struktur węglowych w warstwach diamentowych MCD i NCD

W celu analizy rozkładu poszczególnych wielkości charakteryzujących właściwości warstw diamentowych, wykonano pomiary AFM, a następnie w tym samym obszarze wykonano mapowanie ramanowskie. Kombinacja tych dwóch technik umożliwiła wnioskowanie na temat rozkładu poszczególnych struktur węglowych względem cech charakterystycznych powierzchni diamentowych.

Na Rys. 51 przedstawiono obraz topografii oraz przesunięcia fazy dla próbki A1. Najjaśniejsze kolory na poszczególnych obrazach odpowiadają obszarom o największych

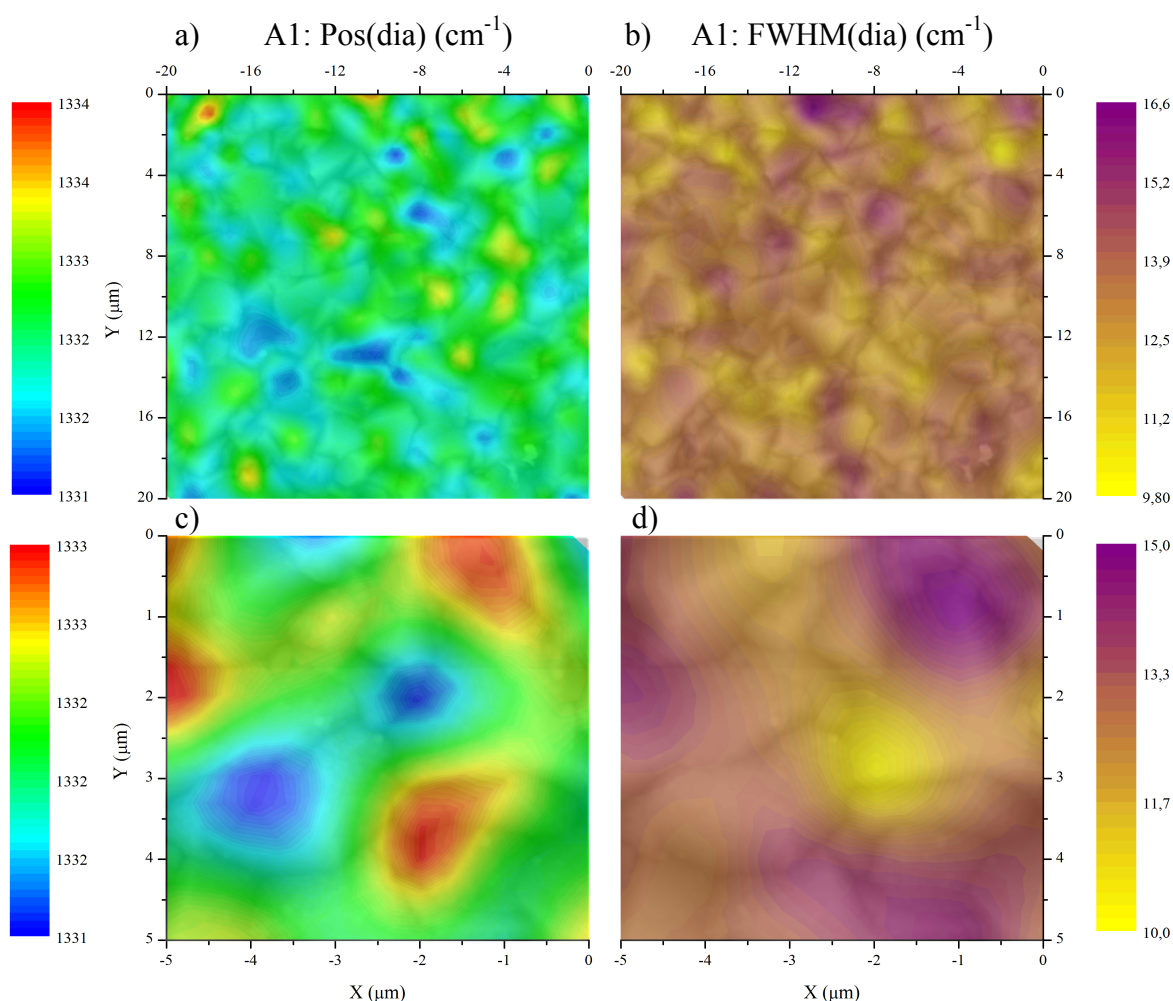
zarejestrowanych wartościach, odpowiednio wysokości powierzchni oraz przesunięcia faz sygnałów. Na podstawie *Rys. 51 a)* można stwierdzić, że w przypadku warstwy A1 krystality są dobrze zdefiniowane i mają poliedryczny charakter, a dominującym ukierunkowaniem krystalograficznym jest kierunek (111). Dodatkowo obraz przesunięcia faz ujawnił, że krystality te nie są całkowicie jednorodne. Widoczny jaśniejszy kolor na krawędziach krystalitów sugerowałaby w tych miejscach występowanie materiału o potencjalnie mniejszym module Younga w porównaniu z krystalitami. Tym materiałem najprawdopodobniej jest węgiel amorficzny. Na powiększaniu obrazu topografii oraz fazy (*Rys. 51 c-d)*) widać wyraźnie, że ściany krystalitów są pokryte małymi owalnymi strukturami, również obserwowanymi w obrazie SEM jako „futrasta” tekstura powierzchni (*Rys. 18*). Stanowią one najprawdopodobniej struktury tetraedrycznego węgla narastające na płaszczyznach większych kryształów, lub nanokrystality diamentowe, dookoła których gromadzi się faza amorficzna węgla. Podobne struktury były obserwowane w pracy [123], gdzie autorzy zasugerowali, że w procesie syntezy warstw diamentowych początkowo formują się mniejsze ziarna diamentowe, które to w czasie procesu wzrostu kryształu mają tendencję do „zlewania” się w większe i dobrze zdefiniowane formy.



Rys. 51 Obrazy AFM topografii oraz przesunięcia fazy warstwy diamentowej A1, a)-b) i c)-d) odpowiednio z obszaru 20x20 μm oraz jego przybliżenia 5x5 μm .

Porównując mapy ramanowskie położenia oraz FWHM pasma diamentowego (*Rys. 52*) z obrazami AFM, można stwierdzić, iż obszary naprężeń rozciągających (kolor niebieski na *Rys. 52 a*) przypadają głównie na płaszczyzny lub krawędzie drobniejszych krystalitów oraz na granicy większych krystalitów. Zaobserwowano również, że naprężenia ściskające (kolor żółty-czerwony) powstają głównie na granicach ziaren, w miejscach skupień wielu mniejszych krystalitów diamentowych (*Rys. 52 c*).

Jednocześnie, nie zaobserwowano ścisłej korelacji pomiędzy poziomem naprężeń, a wartością FWHM pasma diamentowego. To mogłoby sugerować, że przy niewielkim poziomie naprężeń w warstwie o charakterze głównie rozciągającym, FWHM linii diamentowej odzwierciedla w większej mierze niejednorodność warstwy, a nie poziom naprężeń. Najmniejsze wartości szerokości połówkowej pasma diamentowego wykazują stosunkowo niewielkie krystality (kolor żółty na *Rys. 52 b*), które to jednocześnie mają rozciągający charakter naprężeń.

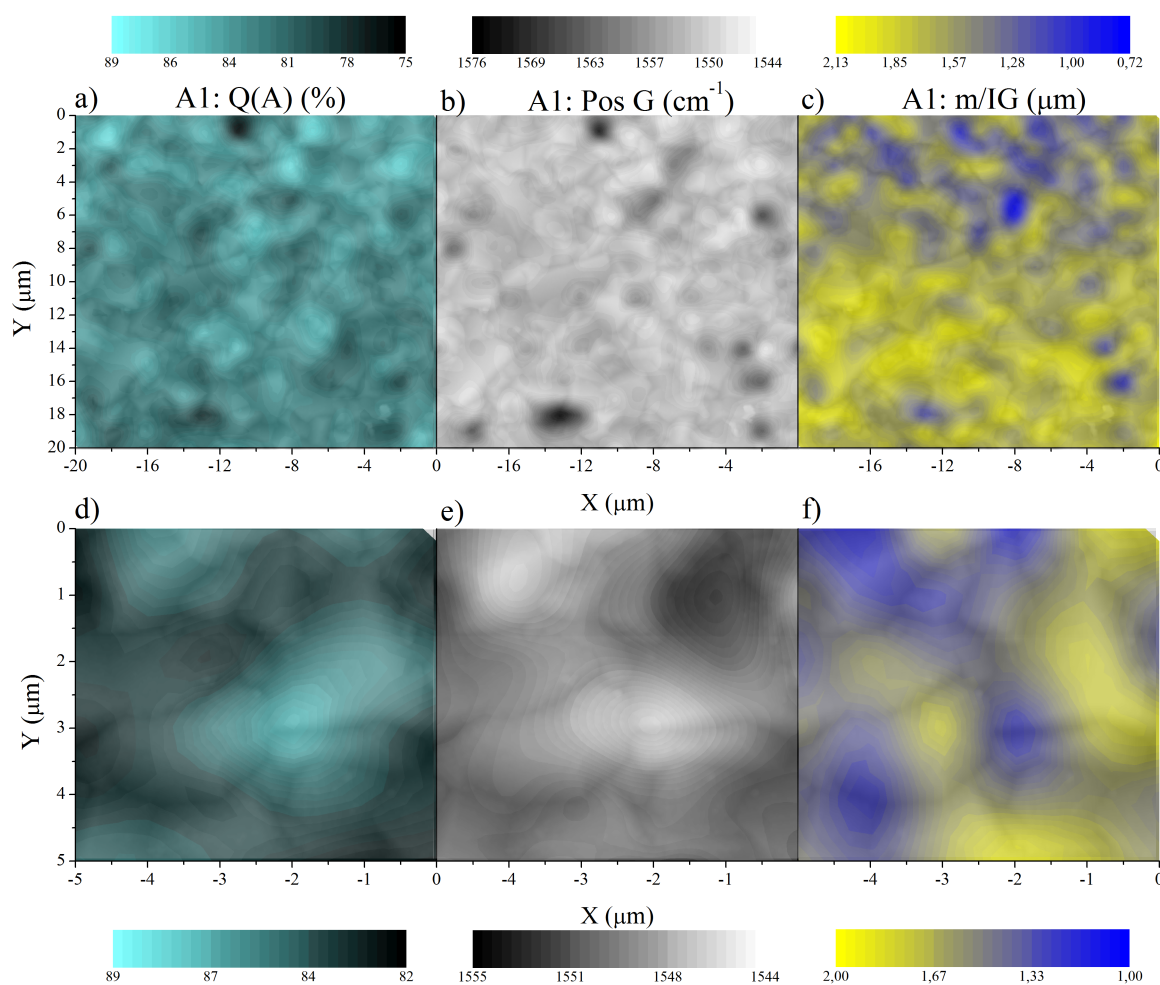


Rys. 52 Warstwa A1: mapy Ramana położenia oraz FWHM pasma diamentowego odpowiadające obszarom pomiarów AFM z *Rys. 51*, a)-b) $20 \times 20 \mu\text{m}$, oraz c)-d) $5 \times 5 \mu\text{m}$.

Z kolei na *Rys. 53* analogicznie przedstawiono rozkład współczynnika idealności diamentu, położenia pasma G oraz parametru m/I_G . Współczynnik $Q(A)$ będzie również pośrednio obrazować całkowitą zawartość węgla amorficznego w warstwie, zarówno o hybrydyzacji sp^2 jak i sp^3 , natomiast położenie pasma G, relatywny udział fazy węgla amorficznego sp^3 . Parametr m/I_G może zaś obrazować zarówno zawartość wodoru w wiązanych $\text{C}(\text{sp}^3)$, jak i gęstość defektów.

Na podstawie Rys. 53 a) można wnioskować, że „najczystszy” diament występuje w obrębie krystalitów (kolor jasnoniebieski), a pomiędzy ziarnami diamentowymi $Q(A)$ przyjmuje mniejsze wartości (kolor ciemniejszy), co oznacza większą koncentrację fazy amorficznej węgla. Potwierdza to, iż w ogólności węgiel amorficzny znajduje się głównie na granicach ziaren. Jednocześnie, należy zwrócić uwagę, że najniższe wartości położenia pasma G, nie pokrywają się z granicami ziaren, lecz z płaszczyznami krystalitów. Zgodnie z wyznaczoną relacją (11) oznacza to, iż na powierzchniach krystalitów rośnie udział fazy węgla amorficznego sp^3 w stosunku do sp^2 .

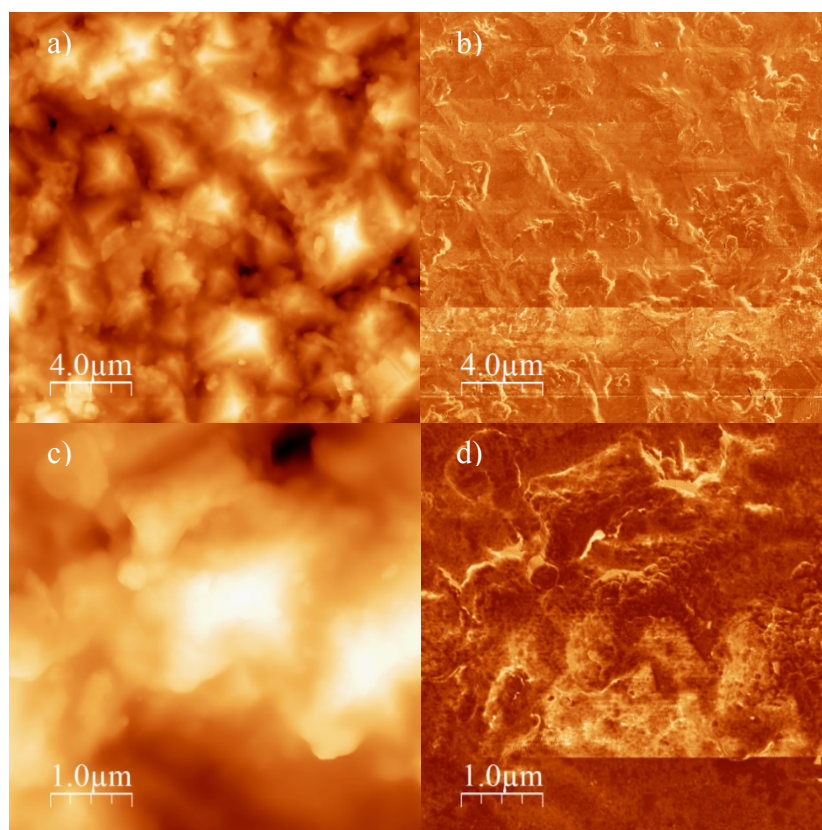
Jeśli udział amorficznego węgla sp^3 rośnie na płaszczyznach krystalicznych spodziewane byłoby, że również w tych samych miejscach powinna wystąpić większa koncentracja wodoru związanego z tą fazą węgla. Jednakże wielkość parametru m/I_G jako jedyna nie wykazuje wyraźnej korelacji z morfologią powierzchni, (ani z innymi parametrami strukturalnymi), przyjmuje wartości zarówno bardzo duże jak i bardzo małe na krystalitach (Rys. 53 c)). Widoczny jest jednak podział mapy na obszar niższych i wyższych wartości. Być może niższe wartości znajdują się bliżej jakiegoś znaczącego zdefektowania powierzchni. Potwierdza to znaczną czułość tego parametru również na zmiany strukturalne w obrębie warstwy. Jednocześnie nie można wykluczyć, że spadek wartości m/I_G jest związany z desorpcją wodoru powierzchniowego, w takim układzie zawartość sp^3 oszacowana na podstawie $Pos(G)$ dotyczyłaby wiązań niewysyconych wodorem.



Rys. 53 Warstwa Al1: mapy Ramana: a) współczynnika idealności diamentu $Q(A)$, b) położenia pasma G, c) parametru m/I_G , odpowiadające obszarom pomiarów AFM z Rys. 51, oraz ich powiększenia d), e), f).

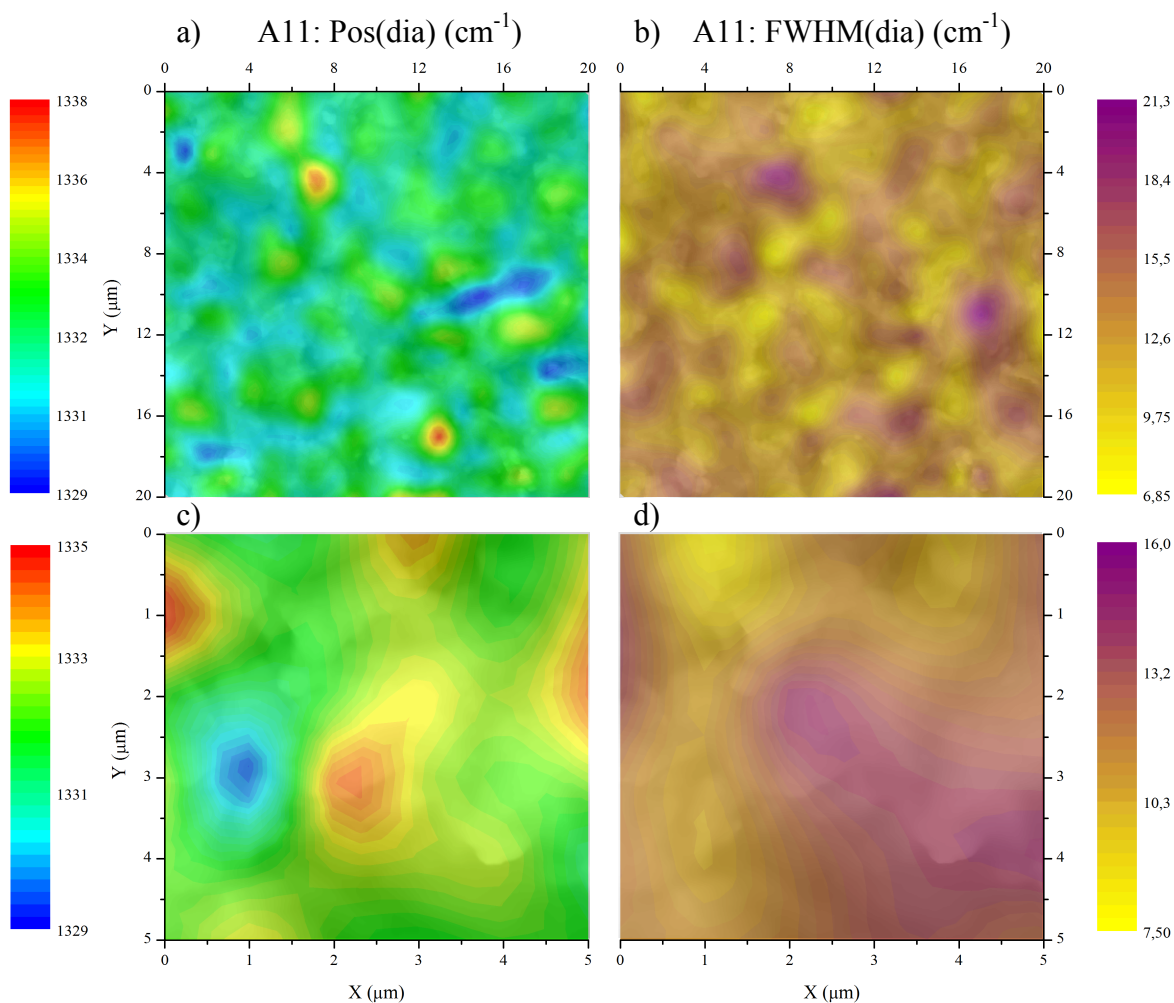
W przypadku warstwy diamentowej A11, obraz topografii powierzchni *Rys. 54* sugeruje również preferencyjne ukierunkowanie krystalitów (111). Krystality pomimo, że średnio większe niż w przypadku warstwy A1 są słabiej zdefiniowane na obrazach AFM, często składając się z nieregularnych struktur. Również obraz fazowy wskazuje na istnienie nieregularnych obiektów o odmiennych właściwościach mechanicznych czy wiskoelastycznych niż diament, gromadzących się na krawędziach krystalitów.

Na powiększeniu obrazu fazowego (*Rys. 54 d*) widać, że podobnie jak w przypadku warstwy A1 można odróżnić niewielkie sferyczne obiekty na powierzchniach krystalitów, tym razem jednak, zlewają się one w niejednorodną powierzchnię. Można przypuszczać również, że istnieją lokalne różnice w właściwościach mechanicznych na powierzchni diamentowej, związane z występowaniem fazy amorficznej węgla czy też obecnością adsorbentów.



Rys. 54 Obrazy AFM topografii oraz przesunięcia fazy warstwy diamentowej A11, a)-b) i c)-d) odpowiednio z obszaru 20x20 μm oraz jego przybliżenia 5x5 μm.

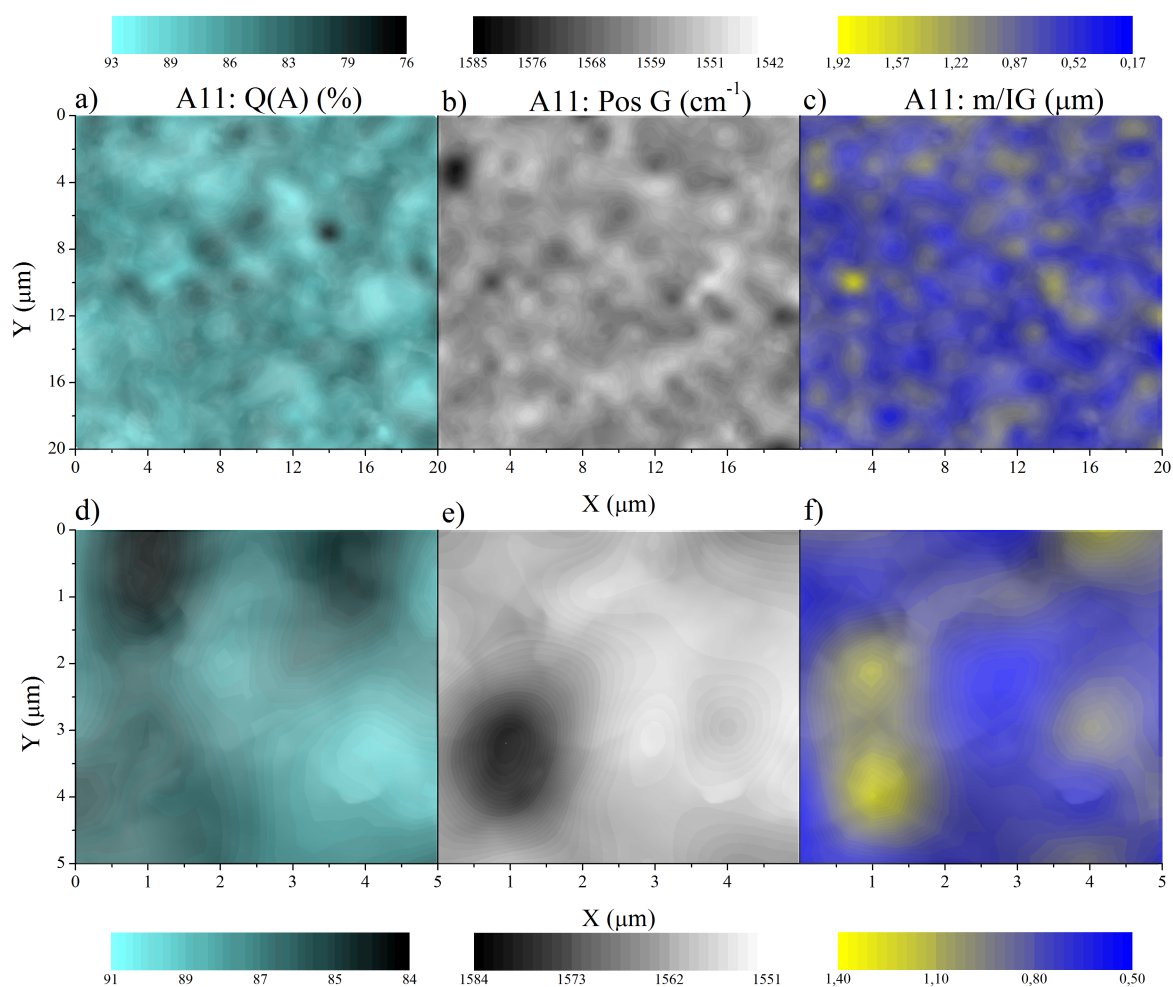
Również w przypadku próbki A11 naprężenia w warstwie mają głównie charakter rozciągający (Rys. 55), jednakże ich maksymalny poziom jest dużo wyższy. Dodatkowo, w przeciwieństwie do próbki A1, obszary maksymalnych naprężeń pokrywają się z największymi wartościami FWHM pasma diamentowego (Rys. 55 b)). Obserwowane duże wartości szerokości połowkowej pasma diamentowego wskazują na znaczne zdefektowanie struktury krystalicznej diamentu, a także przewagę naprężeń wewnętrznych w całkowitym obrazie naprężeń. Naprężenia rozciągające są zazwyczaj obserwowane dla zdefektowanych struktur i przyjmuje się, że wynikają one głównie z naprężeń wewnętrznych, spowodowanych powstawaniem defektów sieci podczas procesu wzrostu.



Rys. 55 Warstwa A11: mapy Ramana położenia oraz FWHM pasma diamentowego odpowiadające obszarom pomiarów AFM z Rys. 54, a)-b) 20x20μm, oraz c)-d) 5x5μm.

Mapy $Q(A)$ oraz pozycji pasma G warstwy A11 przedstawiono na Rys. 56 a)-b), podobnie jak w przypadku próbki A1, wskazują one na gromadzenie się fazy węgla amorficznego głównie na granicach ziaren, jednocześnie z tendencją do większego względnego udziału węgla o hybrydyzacji sp^3 na płaszczyznach i krawędziach kryształitów.

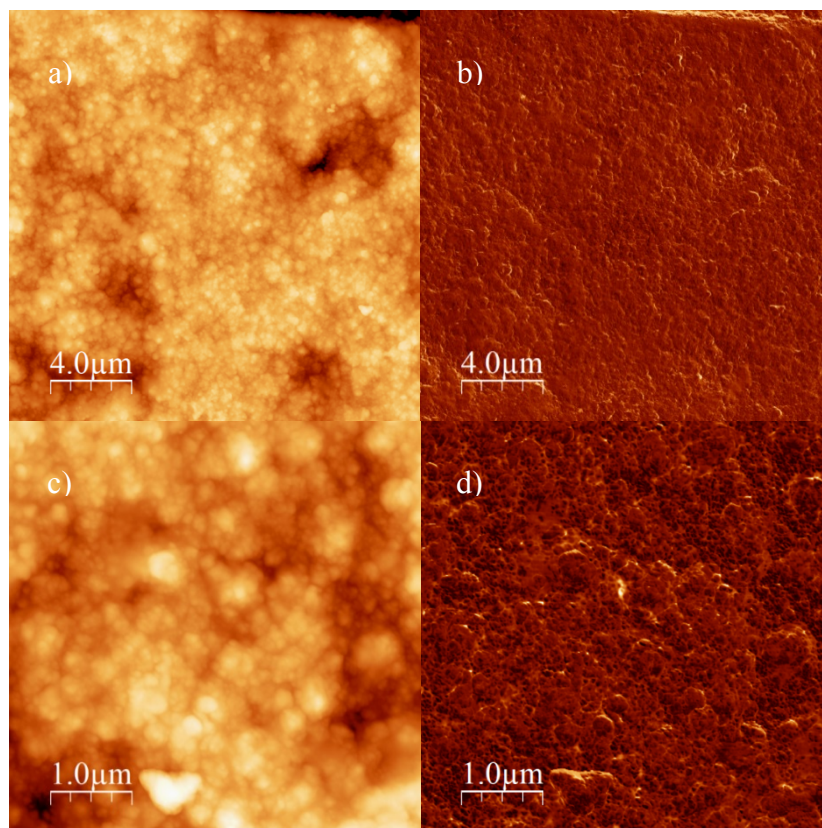
Nie zaobserwowano w przypadku tej próbki wyraźnych różnic w dystrybucji wartości m/I_G w różnych obszarach mapy. Najmniejsze wartości parametr ten przyjmuje głównie na granicach ziaren. To może oznaczać zarówno największą gęstość defektów jak również najmniejszą koncentrację wodoru w obszarach pomiędzy kryształitami diamentowymi. Nie oznacza to jednak, że maksymalna intensywność PL była zawsze obserwowana dla tych samych rejonów dla których wykazano największy udział węgla amorficznego sp^3 , Rys. 56 d)-e). Ponownie, brak pokrycia się rejonów o największych względnych udziałach fazy węgla sp^3 oraz parametru m/I_G może wynikać z innej terminacji węgla amorficznego w tych obszarach lub o obrazowania przez parametr m/I_G w większym stopniu zmian strukturalnych w tych obszarach.



Rys. 56 Warstwa A11: mapy Ramana: a) współczynnika idealności diamentu $Q(A)$, b) położenia pasma G, c) parametru m/I_G , odpowiadające obszarom pomiarów AFM z Rys. 54, oraz ich powiększenia d), e), f).

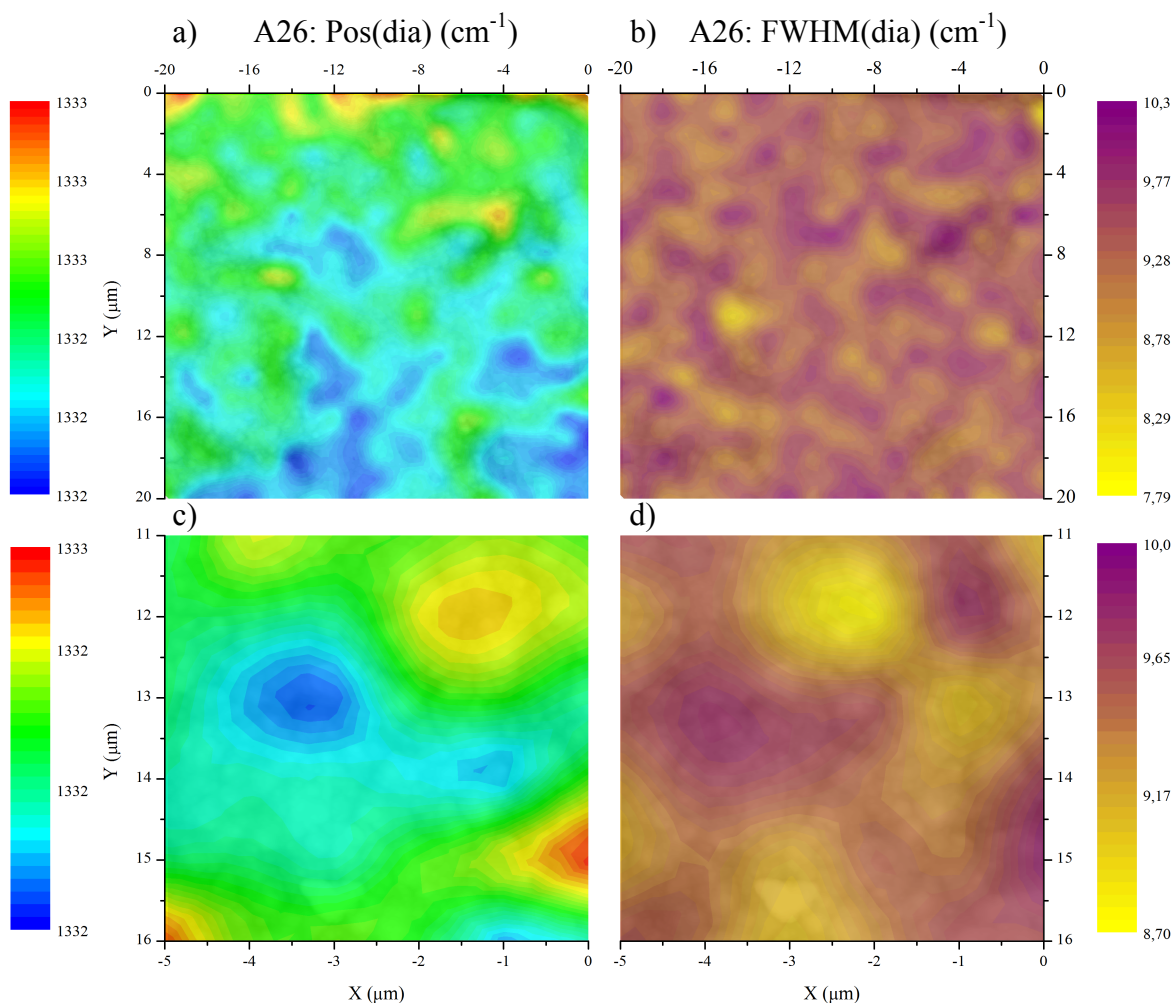
Topografia zbadanych warstw diamentowych NCD nie zawiera w swych obrazach zdefiniowanych krystalitów diamentowych, a raczej aglomeraty diamentowe o rozmiarach kilkudziesięciu nanometrów, tak jak to pokazano dla próbki A26 na *Rys. 57*. Tego typu morfologia warstwy diamentowej jest nazywana strukturą kwiatu kalafiora (ang. cauliflower diamond) i jest często obserwowana dla warstw NCD i UNCD [2,123,133]. Cechą charakterystyczną tej morfologii jest formowanie się okrągłych nanodiamentów w sferyczne skupiska, a nie jak to miało miejsce w przypadku warstw MCD, w poliedryczne struktury. Te sferyczne aglomeraty nanodiamentów często tworzą właśnie charakterystyczny wzór kwiatów kalafiora, a sama warstwa diamentowa wykazuje bardzo niską chropowatość powierzchni. W przypadku warstwy A26, obraz AFM (*Rys. 57*) nie wykazuje powtarzającego się wzoru kwiatu kalafiora, natomiast jest on widoczny na mikrografie SEM, który to obrazował większe pole powierzchni warstwy (*Rys. 18*).

Dodatkowo, obraz przesunięcia fazy, podobnie jak w przypadku próbek MCD wskazuje na istnienie sferycznych ziaren, na których to granicach obserwuje się jaśniejsze obszary mogące świadczyć o mniejszych wartościach modułu Younga. Jednakże w przypadku tej próbki powierzchnia jest stosunkowo jednorodna i gładka. Ziarna nie narastają na płaszczyznach większych krystalitów, a raczej tworzą jednolitą strukturalnie powierzchnię.



Rys. 57 Obrazy AFM topografii oraz przesunięcia fazy warstwy diamentowej A26, a)-b) i c)-d) odpowiednio z obszaru $20 \times 20 \mu\text{m}$ oraz jego przybliżenia $5 \times 5 \mu\text{m}$.

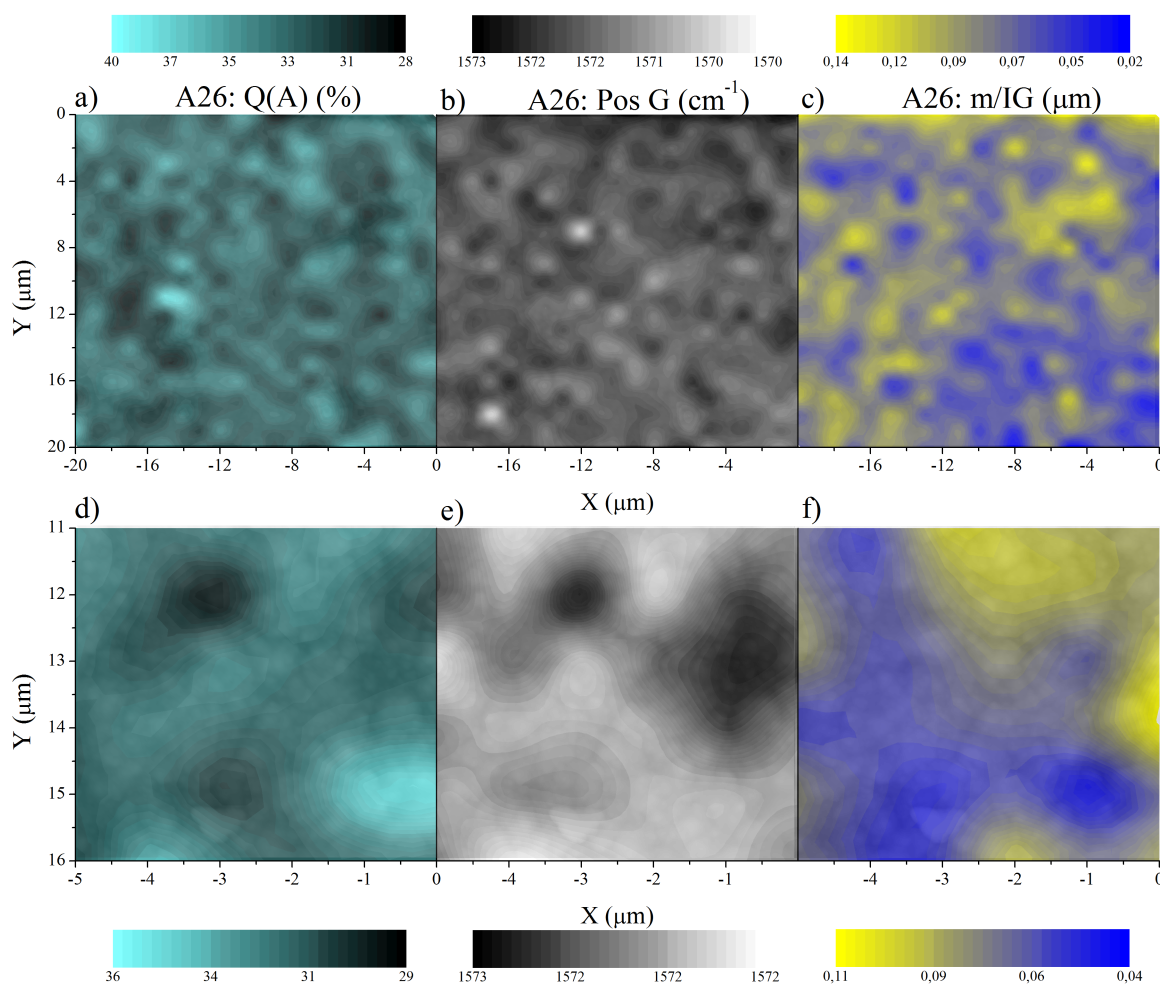
Ponieważ warstwa A26 jest bardziej jednorodna pod względem strukturalnym niż omówione warstwy MCD, można spodziewać się, że poziom naprężeń w warstwie będzie mniejszy. Rzeczywiście, tak jak to pokazano na Rys. 58, naprężenia o minimalnie rozciągającym charakterze dominują w warstwie, przebiegając wzdłuż większych skupisk aglomeratów, tworząc rozległe i w miarę jednorodne obszary. Również FWHM pasma diamentowego odznacza się niewielką wartością w porównaniu do próbek A1 i A11, co również wskazuje na niewielki rozrzut wielkości krystalitów. Nie zaobserwowano żadnego związku pomiędzy położeniem pasma diamentowego, a jego szerokością połówkową.



Rys. 58 Warstwa A26: mapy Ramana położenia oraz FWHM pasma diamentowego odpowiadające obszarom pomiarów AFM z Rys. 51, a)-b) 20x20μm, oraz c)-d) 5x5μm.

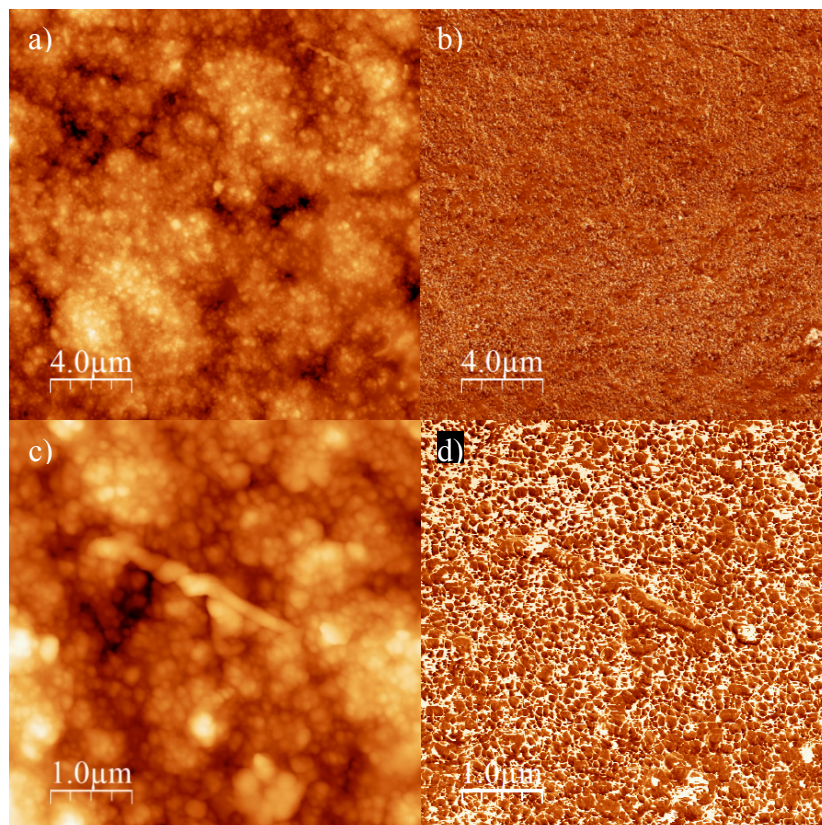
Ze względu na zbyt małą zdolność rozdzielczą spektroskopii Ramana, nie było możliwe określenie czy na granicach ziaren występują większe zawartości węgla amorficznego. Jednak, na podstawie Rys. 59 można stwierdzić, że nano- struktury diamentu o podobnych wartościach $Q(A)$ tworzą większe skupiska, formując pewnego rodzaju aglomeraty. Struktury te, analogicznie do dużych krystalitów diamentowych wykazują mniejsze liczby falowe położenia pasma G. Jednakże zmiany samego położenia pasma G w obrębie zbadanego pola są nie większe niż 3 cm^{-1} , co oznacza, że struktura fazy amorficznej węgla jest bardzo jednorodna i wysoce uporządkowana. Dla warstwy A26 nie obserwuje się praktycznie wariacji w relatywnym udziale fazy amorficznej węgla sp^3 .

Podobnie wartości parametru m/I_G również tworzą pewnego rodzaju skupiska materiału o zbliżonych właściwościach. W przypadku warstw A26 obszary o największym m/I_G zazwyczaj nie odpowiadają obszarom o największej koncentracji fazy amorficznej węgla. Warto jednak pokreślić, że w tym przypadku relatywny udział fazy sp^3 do sp^2 jest niewielki, podobnie jak wartości m/I_G , dlatego też wnioskowanie na temat wiązań CH_x może być obarczone dużym błędem.



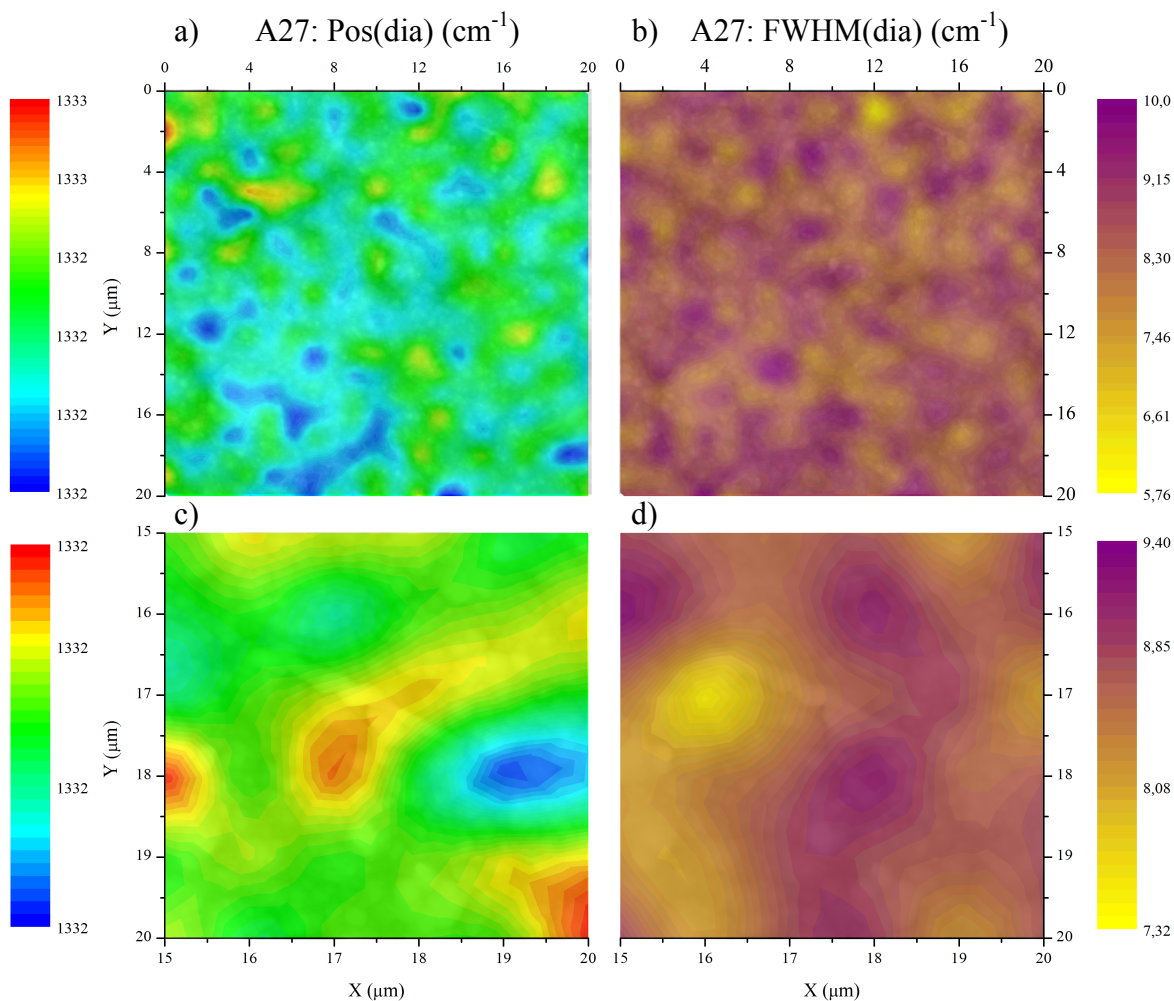
Rys. 59 Warstwa A26: mapy Ramana: a) współczynnika idealności diamentu $Q(A)$, b) położenia pasma G, c) parametru m/I_G , odpowiadające obszarom pomiarów AFM z Rys. 57 oraz ich powiększenia d),e),f).

Wyniki analizy AFM warstwy NCD A27 przedstawiano na Rys. 60 - obraz topografii oraz przesunięcia fazy. Warstw ta, w porównaniu do próbki A26, charakteryzuje się wyraźniejszymi skupiskami aglomeratów, przypominających w pewnym stopniu wzór nieregularnych kwiatów kalafiora, nawet na obrazie topografii AFM. Z obrazów fazowych wynika natomiast, że bardzo niewielkie ziarna diamentowe są otoczone znaczną ilością materiału, najprawdopodobniej węgla amorficznego, co szczególnie widoczne jest na Rys. 60 d). Potwierdza to również oszacowany współczynnik idealności diamentu $Q(A) \approx 16\%$ (dane z 3 losowych miejsc na próbce - Rys. 47, co oznacza że tylko 16% próbki stanowi diament krystaliczny. Również w przypadku tej warstwy NCD obserwuje się bardzo równomierną dystrybucję struktur węgla amorficznego.



Rys. 60 Obrazy AFM topografii oraz przesunięcia fazy warstwy diamentowej A27, a)-b) i c)-d) odpowiednio z obszaru $20 \times 20 \mu\text{m}$ oraz jego przybliżenia $5 \times 5 \mu\text{m}$.

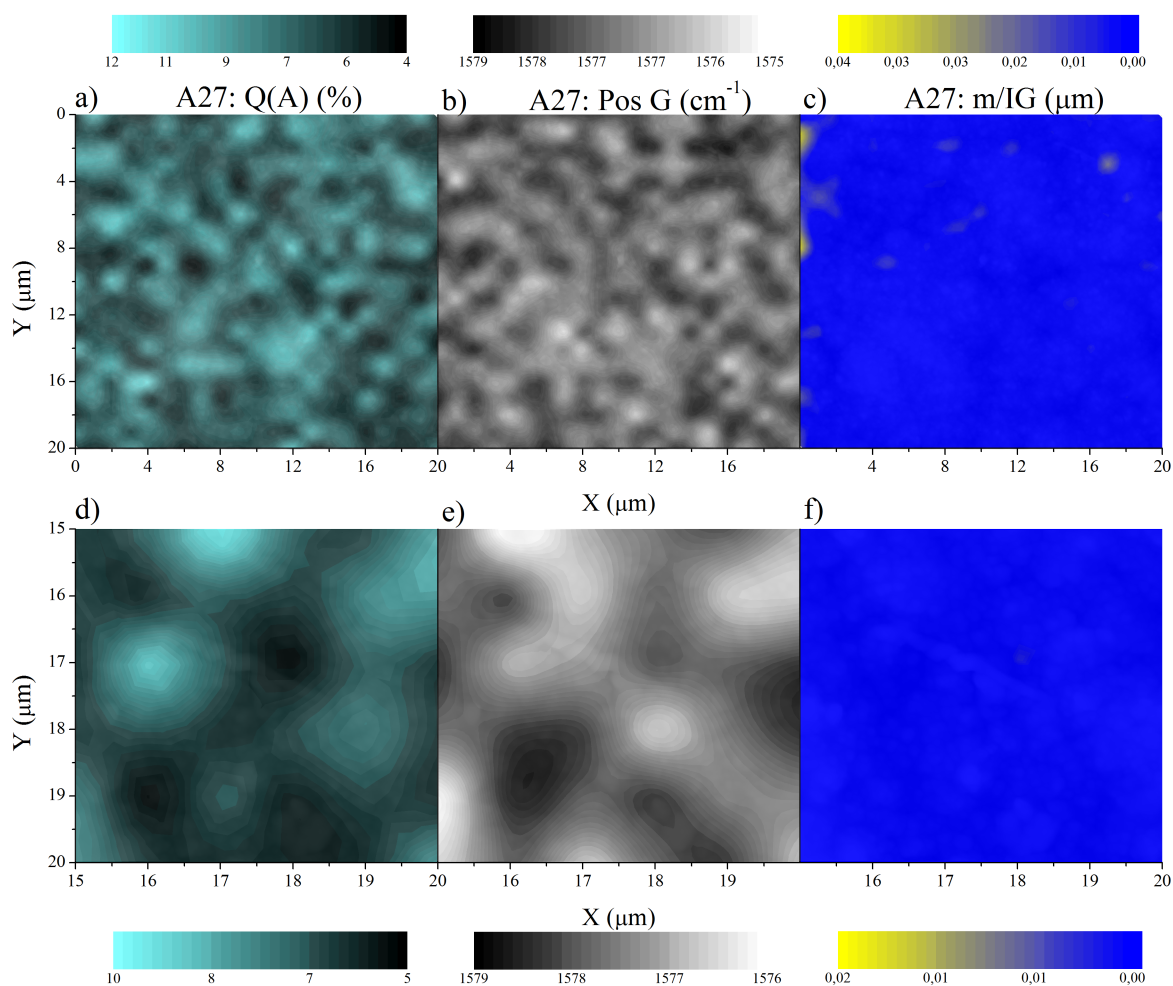
Niewielkie naprężenia rozciągające występują w obszarach skupisk aglomeratów diamentowych tym razem jednak z reguły pokrywają się z obszarami o największych wartościach FWHM pasma diamentowego (Rys. 61). Tym samym może to ponownie wskazywać na większy wpływ defektów wewnętrznych na całkowity charakter naprężeń (poszerzenie linii diamentowej wskutek skrócenia czasu życia fononu). Jednocześnie maksymalne wartości szerokości półwkowej linii diamentowej są niewielkie, co potwierdza wysoką jednorodność warstwy. Warstw diamentowa A27 charakteryzuje się najmniejszym poziomem naprężeń i jednocześnie najbardziej równomierną dystrybucją naprężeń w warstwie.



Rys. 61 Warstwa A27: mapy Ramana położenia oraz FWHM pasma diamentowego odpowiadające obszarom pomiarów AFM z Rys. 60, a)-b) 20x20 μm , oraz c)-d) 5x5 μm .

Obrazy prezentujące rozkład $Q(A)$, położenie pasma G oraz parametru m/I_G po powierzchni warstwy diamentowej A27 (Rys. 62) nie różnią się w swym charakterze od map uzyskanych dla próbki A26. Tu również aglomeraty nanokrystalitów diamentowych formują skupiska o podobnych wartościach wymienianych parametrów, przy czym obszary te często się pokrywają. W przypadku tej warstwy, podobnie jak to miało miejsce w warstwie A26, zaobserwowano mniejsze wartości liczb falowych położenia pasma G dla obszarów o większej czystości diamentu. Różnice w położeniu pasma G są jednak również stosunkowo niewielkie, co świadczy ponownie o wysokim stopniu uporządkowania fazy amorficznej węgla.

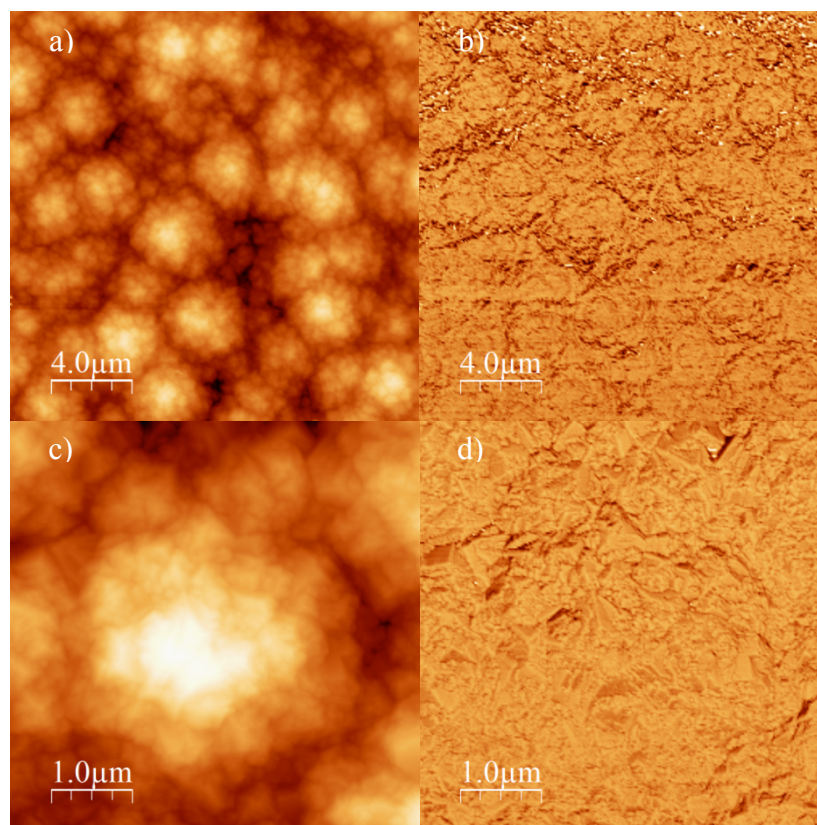
Z kolei parametr m/I_G , dla praktycznie całej mapy, osiąga wartości równe zero, wskazując tym samym na praktycznie brak wodoru związanego z C(sp³). Tak niewielka intensywność PL mogłaby również świadczyć o bardzo dużej gęstości defektów, która to uniemożliwiają rekombinację promienistą. Z uwagi jednak na niewielkie wartości FWHM pasma diamentowego, głównym powodem niskiej intensywności PL jest raczej wysoki stopień grafityzacji amorficznej fazy węgla, a w konsekwencji śladowe ilości amorficznej fazy sp³.



Rys. 62 Warstwa A27: mapy Ramana: a) współczynnika idealności diamentu $Q(A)$, b) położenia pasma G, c) parametru m/I_G , odpowiadające obszarom pomiarów AFM z Rys. 60 oraz ich powiększenia d), e), f).

Bardzo interesująca okazała się topografia próbki dpk36 (Rys. 63 a)), warstwa ta jako jedyna spośród wszystkich przebadanych, wykazuje wyraźny wzór typu kwiatu kalafiora. Jednakże struktury tej nie tworzą wcale drobniejsze i okrągłe nanokrystality diamentowe, a raczej nanodiamenty o dobrze zdefiniowanych krawędziach (Rys. 63 c)). Nie można wykluczyć, że warstwa ta ma tak naprawdę również strukturę poliedryczną, zamaskowaną poprzez jednorodnie narastające, dobrze zdefiniowane mniejsze krystality.

W trakcie krystalizacji fazy amorficznej węgla, nieuporządkowana faza sp^2 najpierw przekształca się w nieuporządkowane domeny sp^3 , które następnie stają się prekursorami wzrostu początkowo sferycznych krystalitów diamentowych [134]. Jednakże jeśli wytrawianie fazy węgla sp^2 zachodzi wystarczająco wydajnie, to klastry diamentowe mają tendencję do układania się w kształcie poliedrycznym, dając tym samym wkład do polikrystalicznego charakteru warstw diamentowych CVD. Być może w przypadku próbki dpk36 dwukrotnie wyższe ciśnienie procesu w porównaniu do warstw A26 i A27 spowodowało szybszy wzrost fazy krystalicznej. Wskazywałoby na to również fakt że podobne struktury zaobserwowano dla warstwy HF CVD o teksturze $\langle 100 \rangle$, która to charakteryzowała się również wysoką koncentracją wodoru [12]. Autorzy uznali, że było to spowodowane właśnie większą prędkością wzrostu warstwy, wskutek większego ciśnienia gazów reakcyjnych w porównaniu do pozostałych próbek.



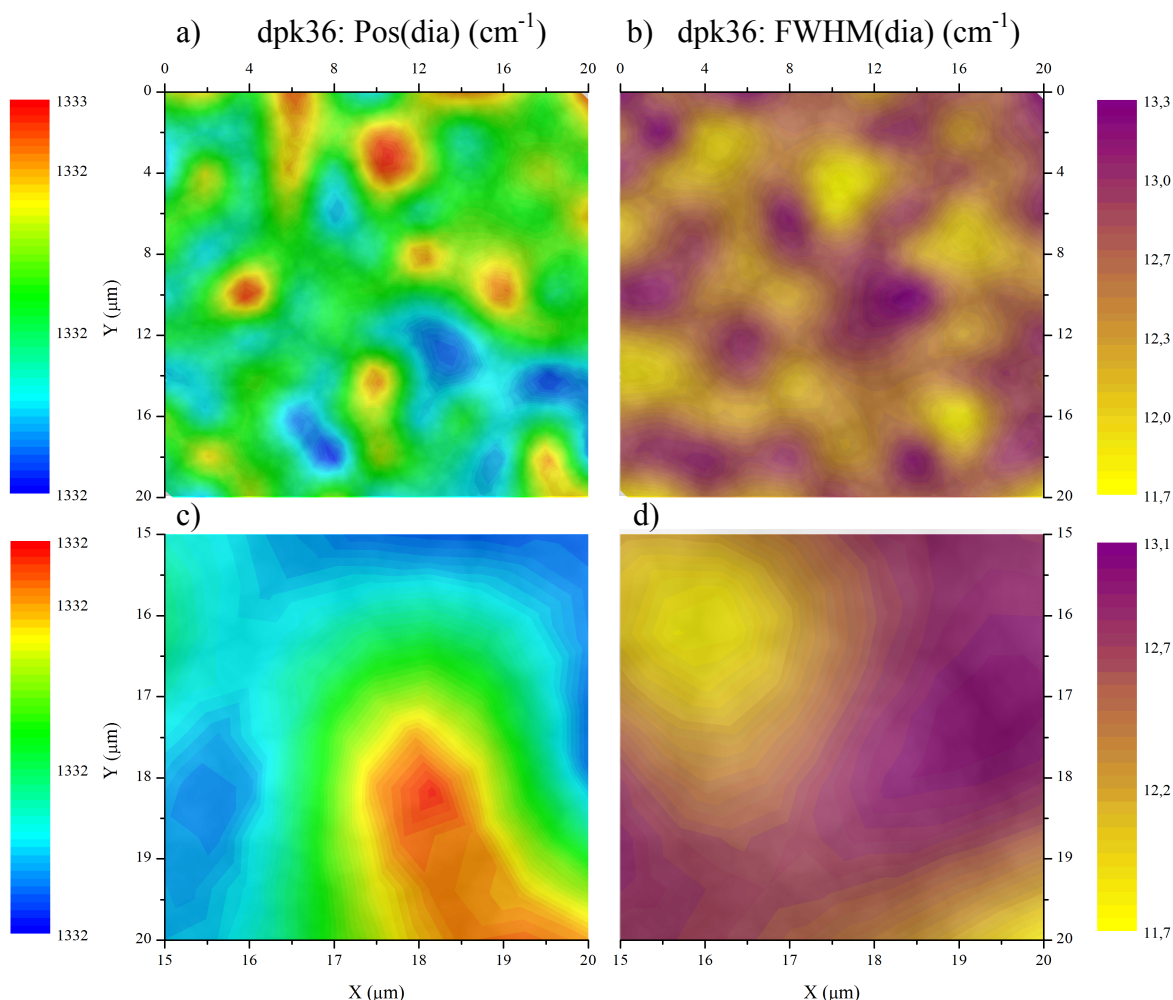
Rys. 63 Obrazy AFM topografii oraz przesunięcia fazy warstwy diamentowej dpk36, a)-b) i c)-d) odpowiednio z obszaru $20 \times 20 \mu\text{m}$ oraz jego przybliżenia $5 \times 5 \mu\text{m}$.

Zaobserwowane „kwiaty” skupisk krystalitów osiągają rozmiary nawet do $4 \mu\text{m}$, zaś pojedyncze krystality mogą być tak małe jak $0,25 \mu\text{m}$ (Rys. 63 c)), z tego też powodu błąd pomiaru wielkości ziaren jest dość spory. Za wielkość krystalitów przyjmowano całe struktury „kwiatów”. Co warto uwagi, na obrazach fazowych nie obserwuje się praktycznie żadnego rozróżnienia

właściwości mechanicznych, co oznaczałoby, że w przypadku tej próbki materiał pokrywający powierzchnię jest wysoce jednorodny, bądź też zupełnie nieobecny. Spozrzenie to potwierdza również oszacowany współczynnik $Q(A)$, który przyjmuje wartość powyżej 80%, co oznacza niewielki udział innych struktur węglowych.

Na obrazie *Rys. 64*, widać iż w warstwie dpk36 występują zarówno niewielkie naprężenia ściskające (kolor czerwony) jak i rozciągające (kolor niebieski). Co więcej, uzyskana mapa sugeruje, że naprężenia ściskające występują głównie w samych „kwiatach”, a naprężenia rozciągające tworzą pierścienie dookoła tych struktur (*Rys. 64 c*). Tendencja do powstawania naprężeń rozciągających na granicy większych krystalitów diamentowych jest odwrotna niż ta obserwowana dla próbki A1 i może być związana z potencjalnym ukierunkowaniem (100) warstwy dpk36. W takim układzie widoczne kwiaty to płaszczyzny (100), a na ich granicach występują właśnie sektory wzrostu (111).

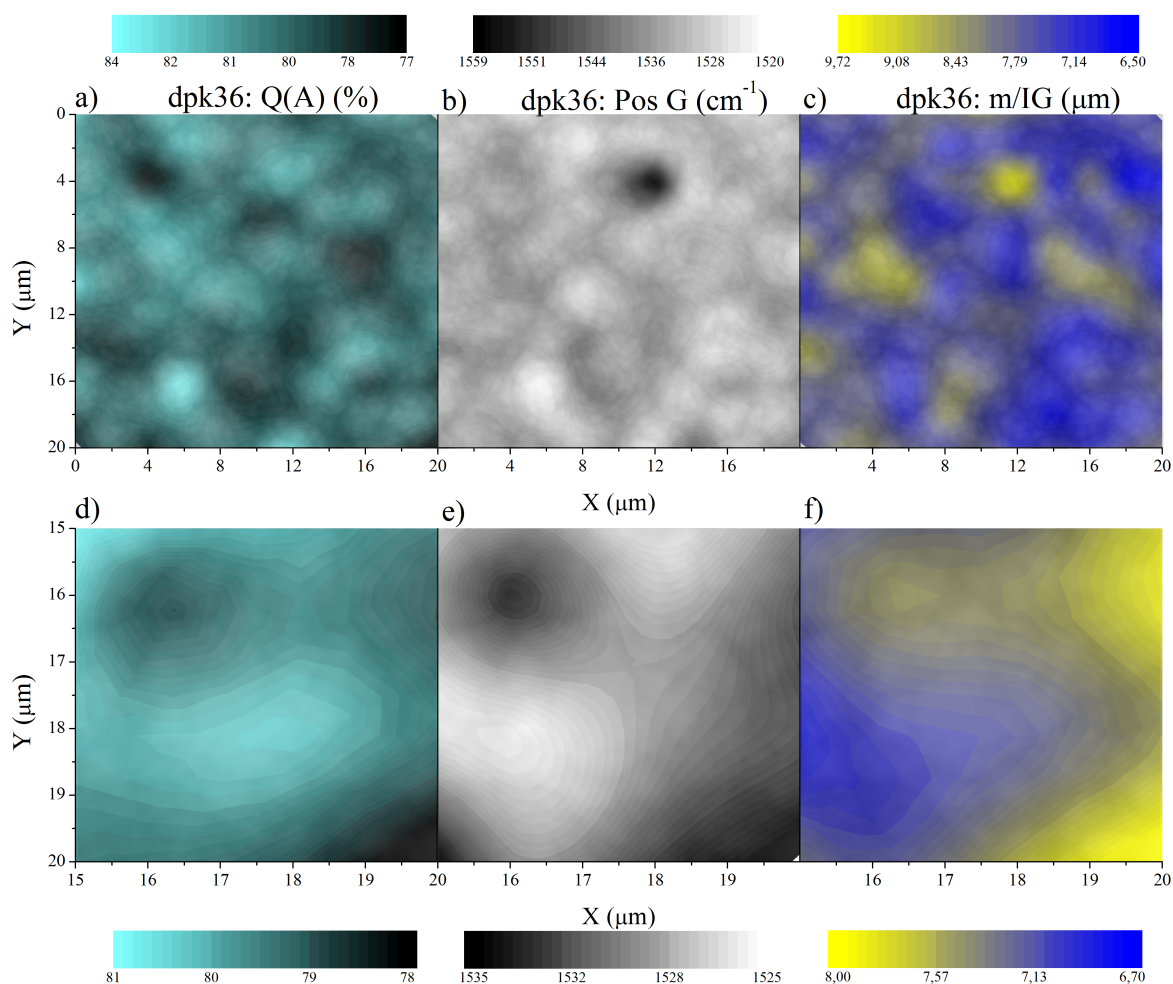
Zmiana wartości FWHM pasma diamentowego w ramach zbadanego obszaru była niewielka (2 cm^{-1}). Jednocześnie nie zaobserwowano jednoznacznego przekrywania się obszarów występowania największych wartości FWHM linii diamentowej z konkretnym typem naprężeń.



Rys. 64 Warstwa dpk36: mapy Ramana położenia oraz FWHM pasma diamentowego odpowiadające obszarom pomiarów AFM z *Rys. 63*, a)-b) $20 \times 20 \mu\text{m}$, oraz c)-d) $5 \times 5 \mu\text{m}$.

Analogicznie jak w przypadku pozostałych próbek MCD, rozkład wielkości świadczących o zawartości węgla sp^3 w formie zarówno krystalicznej jak i amorficznej ($Q(A)$ na Rys. 65), przyjmuje maksymalne wartości na samych „kwiatach” krystalitów. Również położenie pasma G, jest najniższe w obszarach najwyższych wartości $Q(A)$, a więc większy relatywny udział fazy amorficznej sp^3 powinien występować na dużych krystalitach.

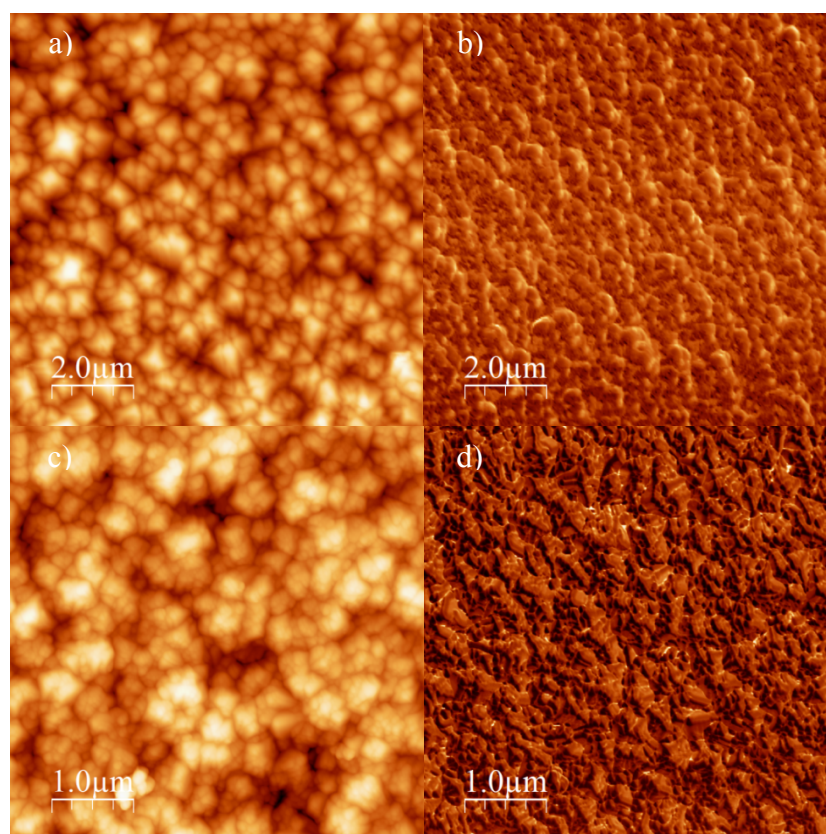
Co ciekawe na obrazach Rys. 65 b) i c) można zaobserwować obszar o maksymalnej wartości położenia pasma G i parametru m/I_G . Obszar ten pokrywa się również z punktem występowania naprężeń ściskających i jednocześnie nie objawia się w żaden sposób na mapie czystości diamentu. Musi to oznaczać, że jest to rodzaj jakiegoś wtrącenia w sieć krystaliczną, któremu towarzyszy również występowanie bardziej uporządkowanych struktur węgla. Ze względu na wzrost w tym obszarze parametru m/I_G do wartości $9,7 \mu\text{m}$, może być on związany z występowaniem wakansów azotowych, które to również mogą znacząco wpływać na rejestrowane tło PL. Spostrzeżenie to jest bardzo ważne w kontekście oszacowanych dużo większych wartości parametru m/I_G dla próbek dpk36 i dpk37. Warstwy te mogą osiągać dużo większą intensywność tła PL niż pozostałe próbki niekoniecznie ze względu na większą zawartość wodoru, ale ze względu na występujące w nich centra barwne.



Rys. 65 Warstwa dpk36: mapy Ramana: a) współczynnika idealności diamentu $Q(A)$, b) położenia pasma G, c) parametru m/I_G , odpowiadające obszarom pomiarów AFM Rys. 63 oraz ich powiększenia d),e),f).

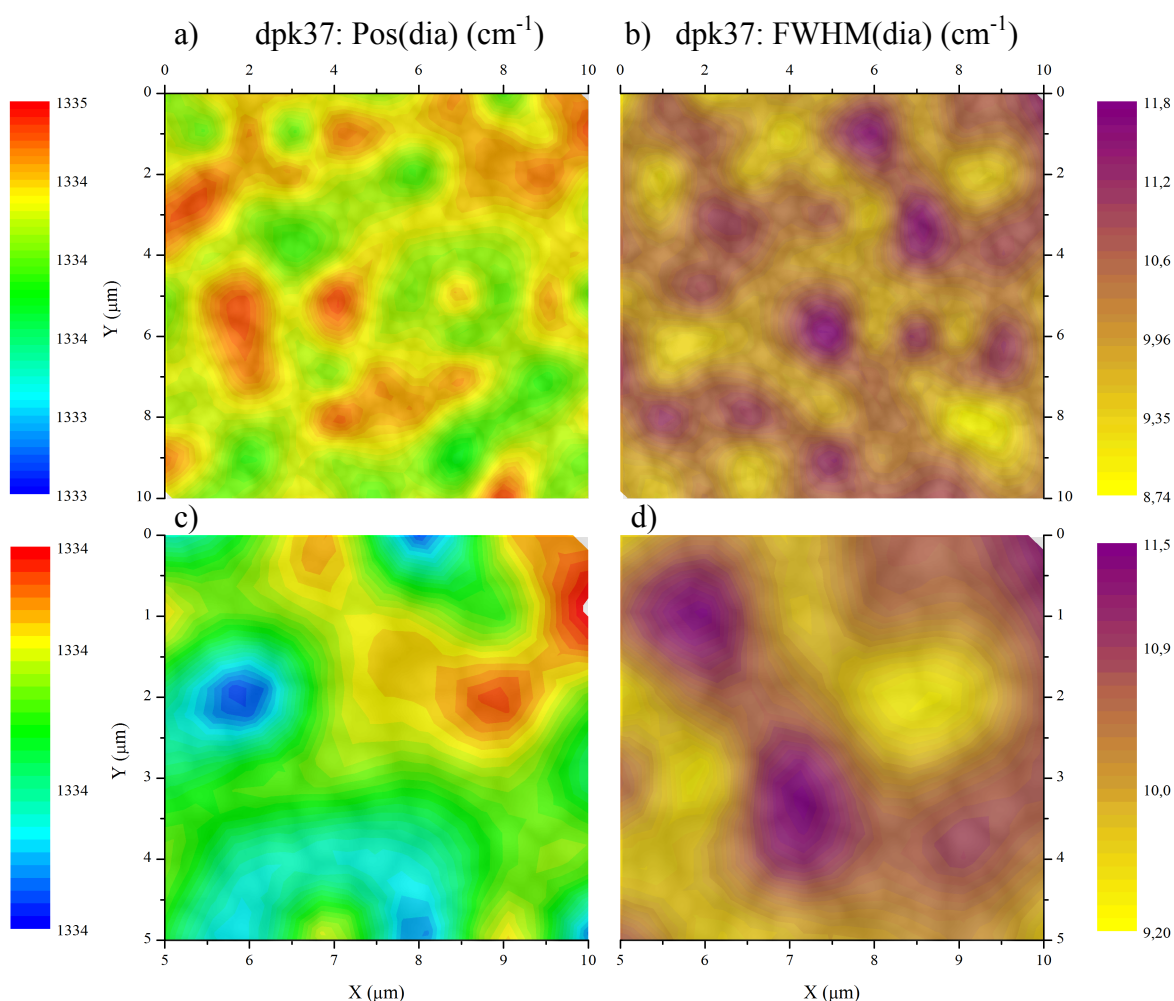
Próbka dpk37 została wytworzona w tym samym reaktorze co warstw dpk36 i choć nie jest w niej obecna struktura typu kwiatu kalafiora, to drobne krystality o rozmiarach rzędu 0,5-1,0 μm , tworzą podobne geometrycznie ziarna diamentowe, o stosunkowo dobrze zdefiniowanych krawędziach (Rys. 66). Jednocześnie jest to struktura zupełnie inna niż ta uzyskana dla warstw z grupy A.

Również, tak jak w przypadku próbki dpk36, obrazy fazowe nie rozróżniają większych obszarów o innych właściwościach, widoczne są jedynie niewielkie, jaśniejsze i ledwo rozróżnialne obszary na granicy ziaren. Na obrazie fazowym Rys. 66 d) można co prawda obserwować ciemniejsze punkty, jednakże są to najprawdopodobniej błędy odwzorowania sondy AFM, wskutek adsorpcji jakichś niewielkich zanieczyszczeń do ostrza sondy.



Rys. 66 Obrazy AFM topografii oraz przesunięcia fazy warstwy diamentowej dpk37, a)-b) i c)-d) odpowiednio z obszaru 20x20 μm oraz jego przybliżenia 5x5 μm .

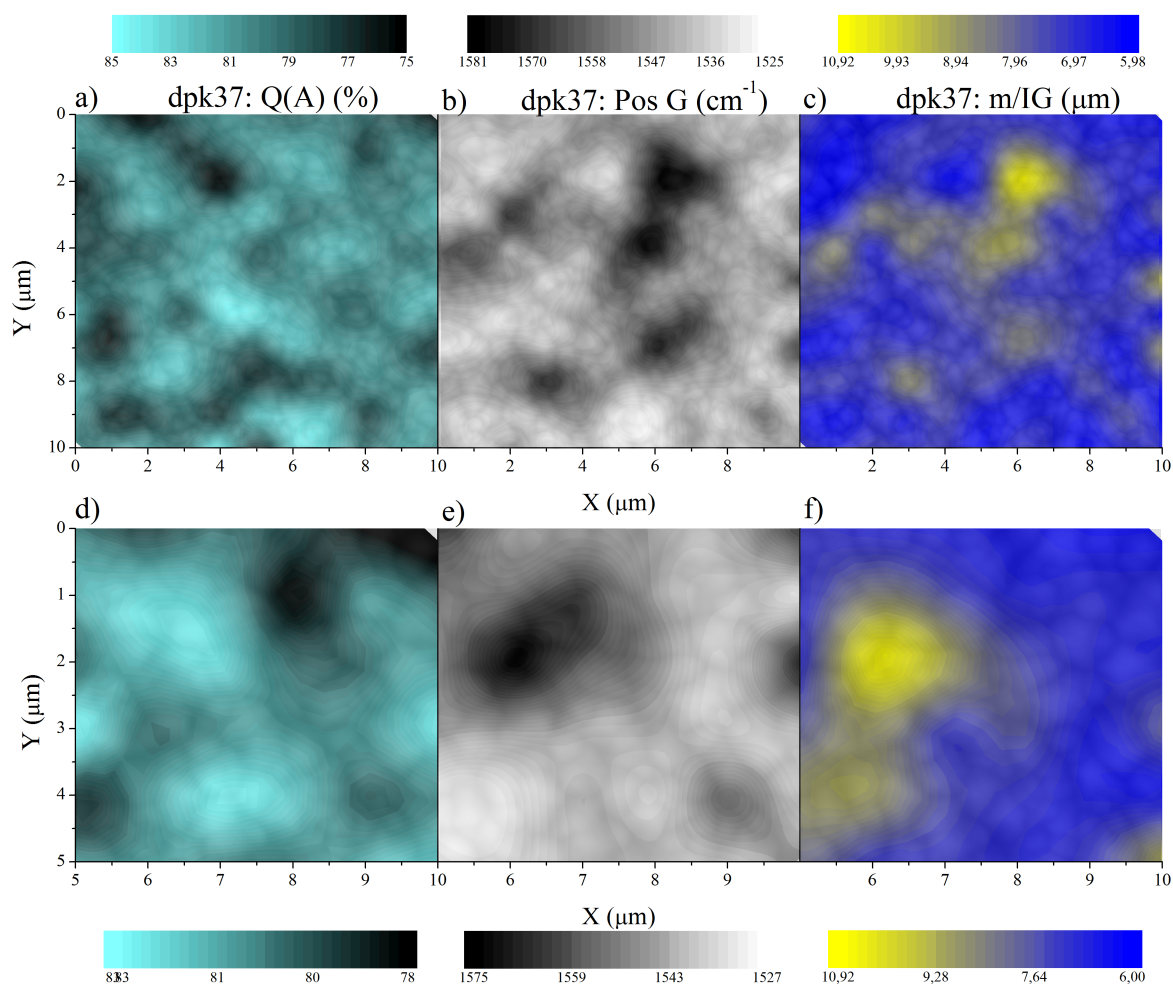
Obraz naprężeń warstwy dpk37 (Rys. 67) z kolei wskazuje na istnienie dużych naprężeń ściskających w znacznych obszarach próbki, które to tworzą niejako ogniska połączone siecią. Dodatkowo, wbrew oczekiwaniom najniższe wartości szerokości połowkowej diamentu z reguły pokrywają się właśnie z najbardziej naprężonymi obszarami. Może to oznaczać występowanie izotropowych naprężeń w warstwie i tym samym wskazywać na punktowy charakter występujących defektów. Próbka dpk37, jako jedyna spośród wszystkich zbadanych warstw wykazuje silne naprężenia ściskające, takie naprężenia mogłyby pojawić się np. w wyniku dużej gęstości defektów w postaci wtrąceń. Tak jak już wcześniej wspomniano, możliwe jest iż w próbce tej znajduje się duża koncentracja wakansów azotowych, mająca bezpośredni wpływ zarówno na strukturę krystaliczną jak i zachowanie się tła PL.



Rys. 67 Warstwa dpk37: mapy Ramana położenia oraz FWHM pasma diamentowego odpowiadające obszarom pomiarów AFM z Rys. 66, a)-b) 20x20μm, oraz c)-d) 5x5μm.

Stopień czystości diamentu warstwy dpk37 w zbadanym obszarze na Rys. 68 przyjmuje wartości z zakresu 85-75% i można zauważyć podobieństwo z mapą $Q(A)$ warstwy dpk36. Obszary o największym udziale fazy krystalicznej węgla sp^3 tworzą sferyczne skupiska. Dystrybucja zbadanych parametrów, wskazuje na tworzenie się skupisk krystalitów o podobnych właściwościach, tak jak to miało miejsce w przypadku próbek A26 i A27. Skupiska te odtwarzają niejako wzór kwiatu kalafiora obserwowanego dla dpk36, wzór ten jest jednocześnie nieobecny w obrazie topografii (Rys. 66 a) i c)).

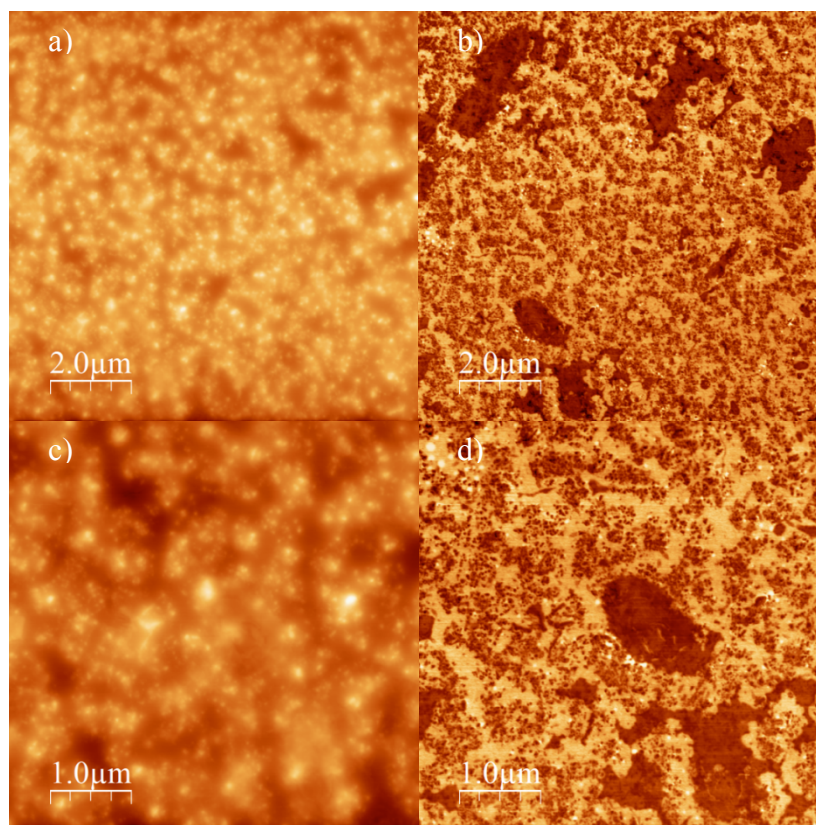
Położenie pasma G wykazuje największy rozrzut wartości spośród wszystkich próbek, w zakresie $1525-1581\text{ cm}^{-1}$. Oznacza to, że faza amorficzna węgla w próbce jest bardzo niejednorodna, nie zauważono również by grafitowy węgiel gromadził się w obszarach granic ziaren. Miejsce występowania najbardziej uporządkowanych struktur pokrywa się jednak z obszarem największych naprężeń ściskających na Rys. 67, a także największych wartości m/I_G . Podobnie jak było to spekulowane w przypadku próbki dpk36, być może obszar ten odpowiada defektom związanym z wtrąceniem, którym to towarzyszy inkorporacja klastrów grafitowych. Alternatywnym wytłumaczeniem może być fakt występowania naprężeń w tych obszarach, które to również mogą powodować przesunięcie pasma G [135].



Rys. 68 Warstwa dpk37: mapy Ramana: a) współczynnika idealności diamentu $Q(A)$, b) położenia pasma G, c) parametru m/I_G , odpowiadające obszarom pomiarów AFM z Rys. 66 oraz ich powiększenia d), e), f).

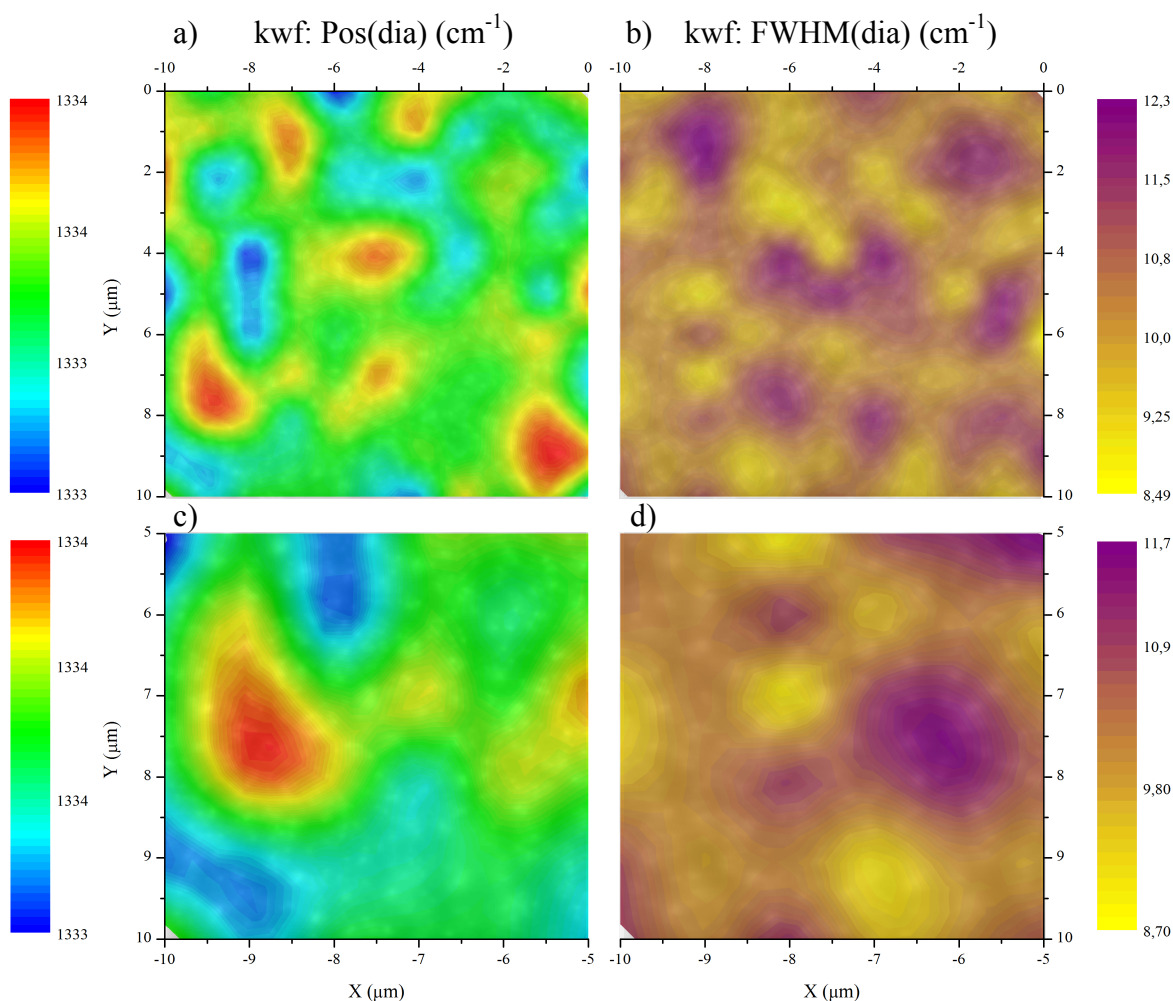
Ostatnią z próbek poddanych analizie dystrybucji parametrów strukturalnych jest warstwa kwf. Obrazy AFM zarówno topografii jak i fazy na Rys. 69, nie przypominają żadnego z do tej pory uzyskanych obrazów dla próbek MCD czy NCD. Powierzchnia warstwy odznacza się dużą gładkością. Próbka ta również nie tworzy skupisk diamentowych aglomeratów jak w przypadku innych warstw NCD, ale raczej stanowi jednorodnie rozproszone nanodiamenty w matrycy węgla amorficznego. Jasne punkty widoczne na Rys. 30 a) i c) to ziarna diamentowe o wielkości nawet tak małej jak 20 nm. Niewykluczone, że w przypadku tej warstwy, pomimo charakteru NCD zachowano strukturę fasetową, jednakże z uwagi na wielkość ziaren diamentowych nie można oszacować ewentualnego preferencyjnego ukierunkowania krystalitów diamentowych.

Również interesujący jest obraz przesunięcia fazy, drobne ciemne punkty rozproszone w pewnych skupiskach na tle jaśniejszego obszaru sugerują, że są to nanokrystaliny diamentowe „zanurzone” w materiale o niższym module Younga, np. amorficzny węgiel sp^3 lub sp^2 . Na obrazach tych widać również ciemniejsze i większe jednorodne obszary, które to nie pokrywają się całkowicie z żadnymi charakterystycznymi elementami obrazu topografii. Z tego powodu najprawdopodobniej są to widoczne lokalne zmiany w wiązaniach znajdujących się na powierzchni struktur nanodiamentowych np. pozbawiony wodoru ta-C, bądź a-C. Fakt dużej zawartości wodoru w tej próbce wskazywałby na to, że zaobserwowane jasne obszary mogą być związane z a-C:H, bądź ta-C:H, w których to „zawieszone” są nanokrystaliny diamentowe.



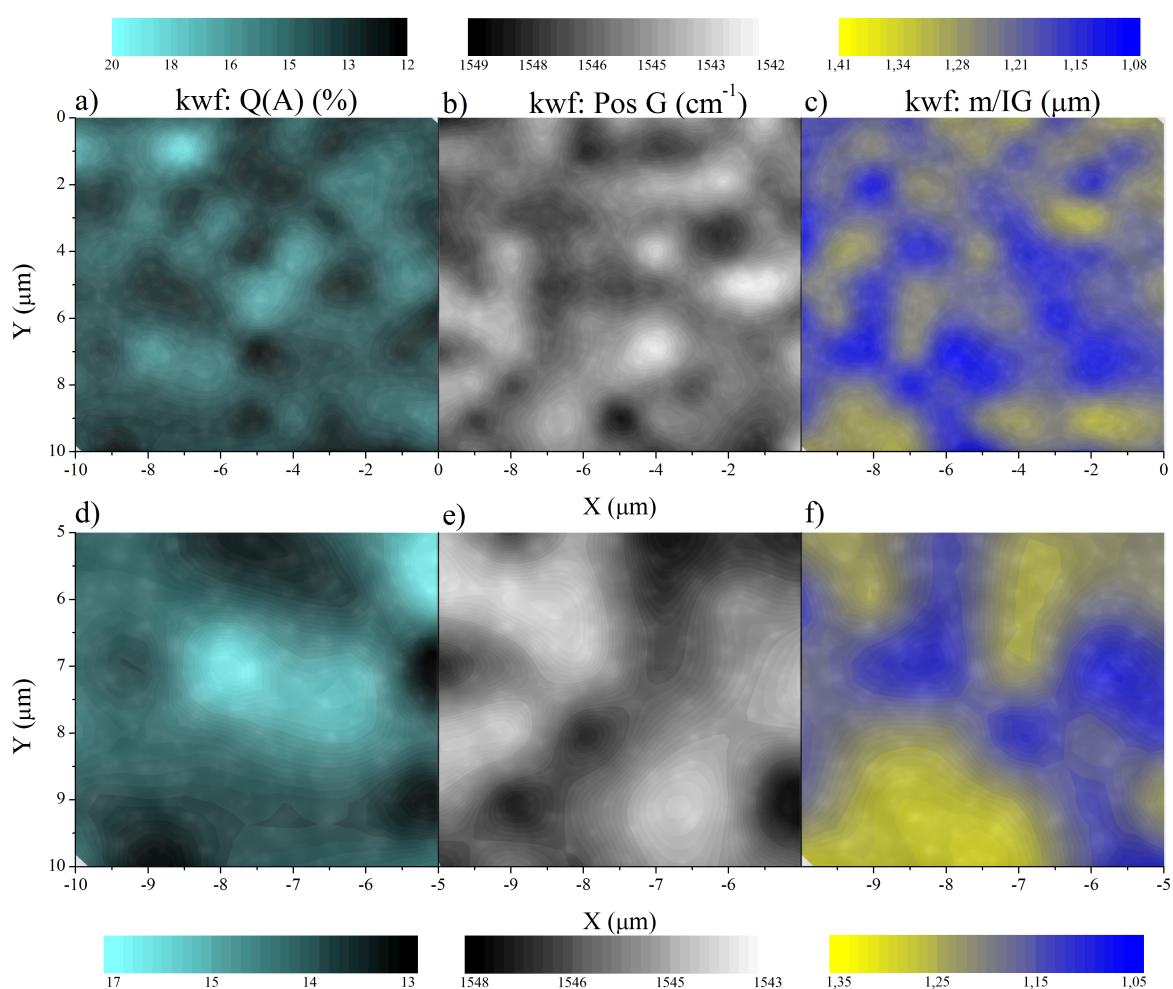
Rys. 69 Obrazy AFM topografii oraz przesunięcia fazy warstwy diamentowej kwf, a)-b) i c)-d) odpowiednio z obszaru $10 \times 10 \mu\text{m}$ oraz jego przybliżenia $5 \times 5 \mu\text{m}$.

Warstwa ta również odznacza się dużym poziomem naprężeń ściskających, co było już zasugerowane w rozdziale 4.2.1. Naprężenia, podobnie jak w przypadku dpk36, mają tendencję do tworzenia sieci łączącej obszary o podobnym poziomie naprężeń. Zachowanie się FWHM pasma diamentowego, nie jest jednak tak jednoznaczne i w warstwie występują również obszary gdzie najmniejsze wartości FWHM pokrywają się z najniższym poziomem naprężeń. To również wskazywałoby na to, że rzeczywiście w przypadku wyników pomiarów linią wzbudzającą 325 nm, na położenie pasma diamentowego oraz jego charakter miały duży wpływ naprężenia istniejące w warstwie.



Rys. 70 Warstwa kwf: mapy Ramana położenia oraz FWHM pasma diamentowego próbki kwf, odpowiadające obszarom pomiarów AFM z Rys. 68, a)-b) 20x20 μm , oraz c)-d) 5x5 μm .

Ponownie z uwagi na zbyt małą zdolność rozdzielczą spektrometrii Ramana, nie można stwierdzić w jakich obszarach znajduje się głównie faza amorficzna węgla. Natomiast porównując obrazy zawartości diamentu oraz pozycji pasma G (Rys. 71) widać, że niekoniecznie obszary o największej koncentracji diamentu pokrywają się z obszarami o największym udziale węgla w wiązaniach o hybrydyzacji sp^3 . Biorąc jednak pod uwagę fakt, że w obrębie mapy wartości $Pos(G)$ różnią się o zaledwie co najwyżej 7 cm^{-1} , postać węgla amorficznego jest również bardzo jednorodna, tak jak obserwowano dla innych warstw NCD. Jest to związane z samym charakterem warstwy, która ma wiele cech materiałów DLC, w której to węgiel amorficzny tworzy matrycę wiązań sp^2/sp^3 . Nie zauważono również żadnej wyraźnej korelacji pomiędzy cechami strukturalnymi warstwy, a maksymalnymi wartościami m/I_G w obrębie mapy.



Rys. 71 Warstwa kwf: mapy Ramana: a) współczynnika idealności diamentu $Q(A)$, b) położenia pasma G, c) parametru m/I_G , odpowiadające obszarom pomiarów AFM z Rys. 69 oraz ich powiększenia d), e), f).

Najbardziej różnorodne naprężenia występowały w warstwie A11 (zarówno naprężenia ściskające i rozciągające), również dla tej warstwy zaobserwowano największe FWHM pasma diamentowego nawet do 20 cm^{-1}). Jednakże miały one charakter punktowy i w ogólności warstwa ta nie znajdowała się pod wpływem silnych naprężeń. Całkowicie największy poziom naprężeń stwierdzono w warstwie dpk37, która to wykazywała w dużych obszarach próbki znaczne naprężenia ściskające. Najmniejsze naprężenia zarejestrowano zaś dla warstwy A27.

Dodatkowo, w próbkach z grupy A w ogólności stwierdzono większy udział naprężeń rozciągających, a dla próbek dpk36, dpk37 i kwf, naprężeń ściskających. Odmienny charakter naprężeń w tych warstwach może być spowodowany większym wpływem na naprężenia całkowite samego podłoża krzemowego, które to na skutek niedopasowania sieciowego krzemu i diamentu powoduje naprężenia ściskające. Inny powodem może być różnica w teksturze warstw diamentowych, bowiem również krystality diamentowe o różnym ukierunkowaniu wykazują inny charakter naprężeń. Dla domen diamentowych o ukierunkowaniu (111) obserwuje się zazwyczaj naprężenia rozciągające, a dla (100), ściskające [136], co pokrywa się preferencyjnymi kierunkami wzrostu warstw z grupy A i dpk. Jeszcze innym wytłumaczeniem może być obecność wtrąceń w postaci np. wspomnianego już azotu, w warstwach dpk36 i dpk37, tym bardziej że obserwowano wzrost naprężeń ściskających w warstwach diamentowych wraz z wzrostem koncentracji azotu [87].

Choć duże obszary próbek A26 i A27 wykazują naprężenia rozciągające, to jednak są to bardzo niewielkie wartości, rzędu 0,30 GPa. Natomiast warstwy A1 i A11 wykazują lokalnie większe wartości, odpowiednio nawet do 0,85 i 2,00 GPa. Luki i dyslokacji sieci diamentowej, a także granice ziaren, mogą powodować powstawanie naprężeń rozciągających w warstwie [96,137], jednakże w przypadku warstw A1 i A11 w takim przypadku spodziewane byłoby również pogorszenie lokalne jakości diamentu, czego się nie obserwuje. Częściowym wytłumaczeniem większego poziomu naprężeń rozciągających w warstwach MCD może być obecność dobrze rozróżnialnych krystalitów o ukierunkowaniu (111), gdzie tym czasem dla warstwy NCD A26 i A27 nie wyróżnia się żadnych faset krystalicznych.

Choć z jednej strony zaobserwowano zmniejszenie się poziomu naprężeń wewnętrznych w warstwach diamentowych wraz z wzrostem koncentracji wodoru w gazach reakcyjnych [91], to w innej pracy pokazano, że naprężenia wewnętrzne są zawsze rozciągające, a większa koncentracja wodoru powoduje ich wzrost [138]. Pokazano również, że wygrzewanie warstw diamentowych w plazmie wodorowej skutkuje zwiększeniem naprężeń rozciągających [138]. Jest to najprawdopodobniej spowodowane konwersją wiązań węgla o hybrydyzacji sp^2 w sp^3 wskutek wysycania wiązań wodorem, podobnie jak miało to miejsce w warstwach DLC. Dlatego też, możliwe że większe wartości naprężeń rozciągających warstw A1 i A11 wynikają również z większego stopnia wysycenia powierzchni wodorem, w porównaniu do warstw A26 i A27.

Co ciekawe z pomiarów SEM wynikałoby, że warstwy NCD miały bardziej zdefektowane powierzchnie niż warstwy MCD. Jednakże pomiary Ramana zarówno położenia jak i FWHM linii diamentowej nie wykazały większego zdefektowania struktury w przypadku warstw NCD. Teoretycznie jest możliwe, że w przypadku małych ziaren diamentowych mogłoby dojść do zniesienia „naprężeniowego” przesunięcia linii diamentowej na skutek jednoczesnego występowania efektu PC, jednakże w takim przypadku powinno być obserwowane również poszerzenie linii diamentowej.

Dlatego też, można przypuszczać że wraz z zwiększaniem stężenia CH_4 podczas syntezy, przy stałym ciśnieniu i tej samej temperaturze procesu, zwiększona koncentracja defektów typu wtrącenia węgla amorficznego nie jest główną przyczyną powstawania naprężeń. Choć wraz z zmniejszaniem krystalitów diamentowych zwiększa się inkorporacja innych struktur węglowych oraz zwiększa się objętość granic ziaren, to jednocześnie utrata poliedrycznego charakteru oraz większa jednorodność rozmiarów ziaren diamentowych końcowo pozwala uzyskać warstwy o końcowym mniejszym poziomie naprężeń.

Na podstawie analizy rozkładu współczynnika czystości diamentu oraz położenia pasma G można stwierdzić, że relatywny udział wiązań amorficznego węgla sp^3 osiąga większe wartości dla obszarów o również obserwowanej większej zawartości krystalicznego diamentu. Dla warstw MCD są to zazwyczaj ściany krystalitów diamentowych, a w przypadku NCD, agregaty nanodiamentów o zbliżonych właściwościach. Podobnie w pracy [136] w której to posłużono się korelacją wyników EELS i mapowania Ramana do określenia absolutnych wartości sp^3/sp^2 , stwierdzono występowanie fazy sp^3 głównie na ścianach krystalicznych. Ta obserwacja potwierdza również słuszność modelu wzrostu warstwy diamentowej, w której to faza amorficzna sp^3 staje się prekursorami wzrostu fazy krystalicznej diamentu [134]. Jednocześnie występowanie struktur sferycznych zarówno w przypadku warstw MCD i NCD wytworzonych przy różnych stężeniach CH_4 pokazuje, że mechanizm wzrostu niezależnie od warunków syntezy jest ten sam. Polega on na tworzeniu się mniejszych struktur stopniowo zlewających się, przy odpowiednich warunkach, w większe poliedryczne krystality, dające w końcowym etapie warstwę polikrystaliczną.

Podsumowując, zauważono że:

- naprężenia rozciągające w warstwach MCD są głównie związane z granicami ziaren lub małymi ziarnami diamentowymi, a w warstwach NCD z granicą tworzących się aglomeratów nanodiamentów o podobnych właściwościach strukturalnych;
- naprężenia ściskające w warstwach zarówno MCD i NCD są głównie związane z występowaniem niewielkich krystalitów diamentowych w granicach ziaren (próbka A1), bądź z defektami punktowymi w postaci np. wtrąceń;
- naprężenia ściskające w warstwach typu „kwiatu kalafiora” mają inny charakter i są związane z siecią łączących się dużych struktur;
- szerokość połówkowa pasma diamentowego w ogólności nie korelowała z wartościami naprężeń, co oznacza najprawdopodobniej ich izotropowy charakter lub też w większym stopniu obrazowanie przez FWHM pasma diamentowego niejednorodności warstwy;
- dla próbek dpk36 i dpk37 zaobserwowano również korelację pomiędzy występowaniem wysoko uporządkowanych struktur grafitopodobnych, a wzrostem intensywności PL. To może również oznaczać wpływ naprężeń istniejących w warstwie na położenie pasma G;
- dla pozostałych warstw MCD obserwowano większe wartości m/I_G na krawędziach i ścianach krystalitów diamentowych, a obniżone wartości w granicach ziaren. W przypadku warstw NCD nie obserwowano jednoznacznego trendu;
- w próbkach NCD o nawet nieznacznej zawartości fazy węgla amorficznego o hybrydyzacji sp^3 , nadal istnieją obszary preferencyjnego występowania tej fazy, pokrywające się z obszarami o większej zawartości krystalicznego diamentu.

4.4.2 Porównanie rozkładów faz amorficznych sp^2 i sp^3 oraz struktur trans-poliacetyleny w warstwach diamentowych MCD i NCD

Ponieważ na samo położenie pasma G mogą mieć również wpływ naprężenia istniejące w warstwie [135], to parametr $Disp(G)$ jest bardziej wiarygodny jeśli chodzi o ocenę całkowitej zawartości fazy amorficznej węgla sp^3 %. Dlatego też, zaprezentowane mapy nie mogą posłużyć do oceny rzeczywistej wartości sp^3 , a jedynie do różnic w rozkładzie pomiędzy badanymi próbkami.

W celu porównania morfologii powierzchni warstw diamentowych uzyskanych przy różnych parametrach syntezy, na Rys. 73 zestawiono dla zbadanych próbek obrazy topografii oraz przesunięcia fazy z pomiarów AFM na obszarze $1 \times 1 \mu m$. Na Rys. 73 o)-p) dla porównania zaprezentowano również obrazy uzyskane dla próbki monokryształu diamentu. Lewa strona obrazu prezentuje mapy topografii i przesunięcia fazy dla próbek MCD, a prawa strona dla warstwy NCD.

Szczególnie przydatne w ocenie różnic w dystrybucji poszczególnych struktur węgla są obrazy fazy, które to uwypuklają szczegóły struktury powierzchni nie zawsze widoczne w analizie topografii. Należy podkreślić, że choć obrazy fazy dla różnych warstw ze względu na różne parametry pomiarów nie są ze sobą porównywalne, to jednak nadal można wnioskować o różnicach w rozkładach struktur węglowych pomiędzy poszczególnymi próbkami.

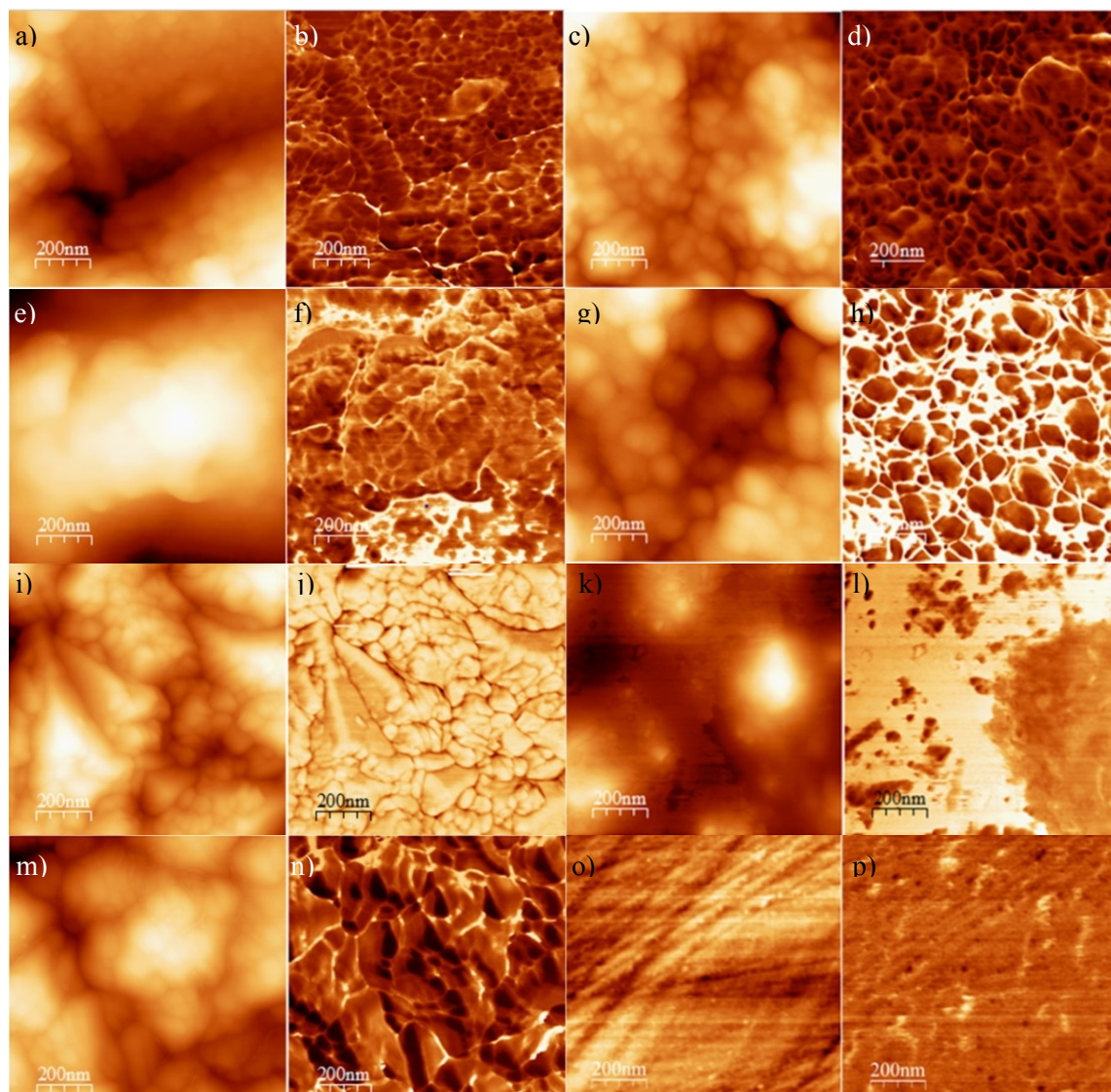
Za wyjątkiem próbki kwf oraz próbki monokryształu diamentu, na powierzchniach wszystkich warstw zaobserwowano małe ziarna, które to w przypadku próbek MCD mogą formować większe struktury krystaliczne (odpowiednio a)-b) i e)-f) na Rys. 72). Próbki A26 i A27 (odpowiednio c)-d) i g)-h) na Rys. 72) choć również zawierają niewielkie ziarna, to nie współtworzą one żadnych wyraźnie zdefiniowanych płaszczyzn czy struktur krystalicznych. Dodatkowo, w przypadku próbki A27, obraz fazowy wskazuje na dużą większą zawartość fazy amorficznej węgla w porównaniu z innymi próbkami. Dla próbek NCD można w ogólności stwierdzić bardziej równomierny rozkład fazy amorficznej, który można zobrazować jako ziarna diamentowe rozproszone w matrycy węgla o hybrydyzacji sp^2 i sp^3 .

Szczególnym przypadkiem tego jest próbka kwf, choć w obrazie topografii widoczne są bardzo niewielkie krystality, to obraz fazowy wskazuje na jednolitą pod względem właściwości mechanicznych powierzchnię. Widoczne ciemniejsze drobne struktury mogą implikować obecność w tych miejscach ultra-, nano- krystalitów, z kolei pozostałe jednorodne jaśniejsze i ciemniejsze obszary mogą wskazywać na lokalne różnice w zawartości wodoru, a także dużą zawartość fazy amorficznego węgla sp^3 .

Różnice w jasności pól mogą wynikać z lokalnych różnic w stopniu wysyceniem wodorem wiązań węgla o hybrydyzacji sp^3 . Materiał ta-C:H ma mniejszą twardość niż ta-C (patrz Tabela 2), dlatego też obszary o wysokiej zawartości wodoru powinny mieć większe przesunięcie fazy. Nie są to też najprawdopodobniej różnice między sp^2 a sp^3 , ponieważ po pierwsze nie są to znaczne różnice, a po drugie obszary mają bardzo regularne granice, bez widocznych lokalnych zmian topografii, jak było to obserwowane dla pozostałych warstw NCD.

Próbka dpk36, spośród wszystkich warstw, posiada najbardziej jednolity obraz fazy. Można dobrze rozróżnić poszczególne krystality czy też płaszczyzny. Jednocześnie obraz ten nie wskazuje na istnienie materiałów o różnej twardości. Może to wskazywać na to, że zbadany obszar ma wysoką czystość diamentu, lub że pokrycie amorficznym węglem jest bardzo jednorodne. W przypadku próbki A1, gdzie widoczne były wyraźne płaszczyzny krystalitów, węgiel amorficzny

był obserwowany zarówno na granicy małych sferycznych ziaren, jak i na krawędzi styku płaszczyzn krystalitów.



Rys. 72 Obrazy AFM topografii oraz przesunięcia fazy dla próbek: a-b) A1, c-d) A11, e-f) A26, g-h) A27, i-j) dpk36, k-l) kwf, m-n) dpk37, o-p) monokryształ diamentu.

Porównując uzyskane obrazy przesunięcia fazy, można określić wielkość najmniejszych obserwowanych obiektów znajdujących się na powierzchniach nie tylko warstw NCD, ale również warstw w których można było wyróżnić mikrometryczne krystality diamentowe. Wykonując pomiary, analogicznie jak to miało miejsce w szacowaniu średnich wielkości krystalitów na podstawie SEM, otrzymano odpowiednio wielkości najmniejszych struktur dla próbek: A1=23 nm, A11=25nm, A26=40 nm, A27=50 nm, kwf=20 nm, dpk36=60 nm, dpk37=100 nm.

Staje się jasne, że osiągnięcie najmniejszych średnich rozmiarów krystalitów diamentowych wcale nie wiąże się z osiągnięciem najmniejszych struktur w warstwie. Wręcz przeciwnie, duże, dobrze zdefiniowane krystality posiadają mniejsze struktury węglowe niż próbki A26 i A27. Może to tłumaczyć, dlaczego zaobserwowano występowanie większej frakcji węgla amorficznego sp^3 na ścianach krystalicznych. Sferyczne struktury formujące się na powierzchniach

krystalicznych posiadają również początkowo fazę sp^2 , jednakże pod koniec procesu syntezy, wskutek oddziaływania z wodorem atomowym, wiązania węgla amorficznego o hybrydyzacji sp^2 przekształcają się w sp^3 terminowane wodorem. Na granicach ziaren zaś, gdzie węgiel amorficzny znajduje się w głębszych i trudniej dostępnych rejonach warstwy, proces ten zachodzi dużo mniej wydajniej, skutkując zwiększoną ilością grafitopodobnej fazy węgla.

Opisany mechanizm tłumaczy również, dlaczego w ogólności w warstwach z dużymi krystalitami diamentowymi uzyskano większą całkowitą koncentrację wiązań węgla amorficznego o hybrydyzacji sp^3 . Warstwy MCD w porównaniu z warstwami NCD posiadały większą objętość łatwo dostępnych granic ziaren, oraz większe stężenie wodoru w gazach reakcyjnych.

Dla warstwy kwf, pomimo również charakteru NCD warstwy, uzyskano najmniejsze wartości struktur z obrazów fazowych spośród wszystkich próbek. Jednocześnie, to właśnie ta warstwa odznaczała się największą koncentracją amorficznego węgla o hybrydyzacji sp^3 . Być może technika MW CVD powoduje bardziej równomierny wzrost warstwy lub też, większa energia rodników wodoru umożliwia bardziej efektywne oddziaływanie z fazą sp^2 . Jedyne próbki niewpasowujące się w ten model to warstwy o wyraźnie innym charakterze morfologii powierzchni (dpk36, dpk37). Jest to zapewne związane z początkowym, już sferycznym kształtem, skutkującym wydajniejszym formowaniem się fazy sp^3 na dużo wcześniejszym etapie syntezy.

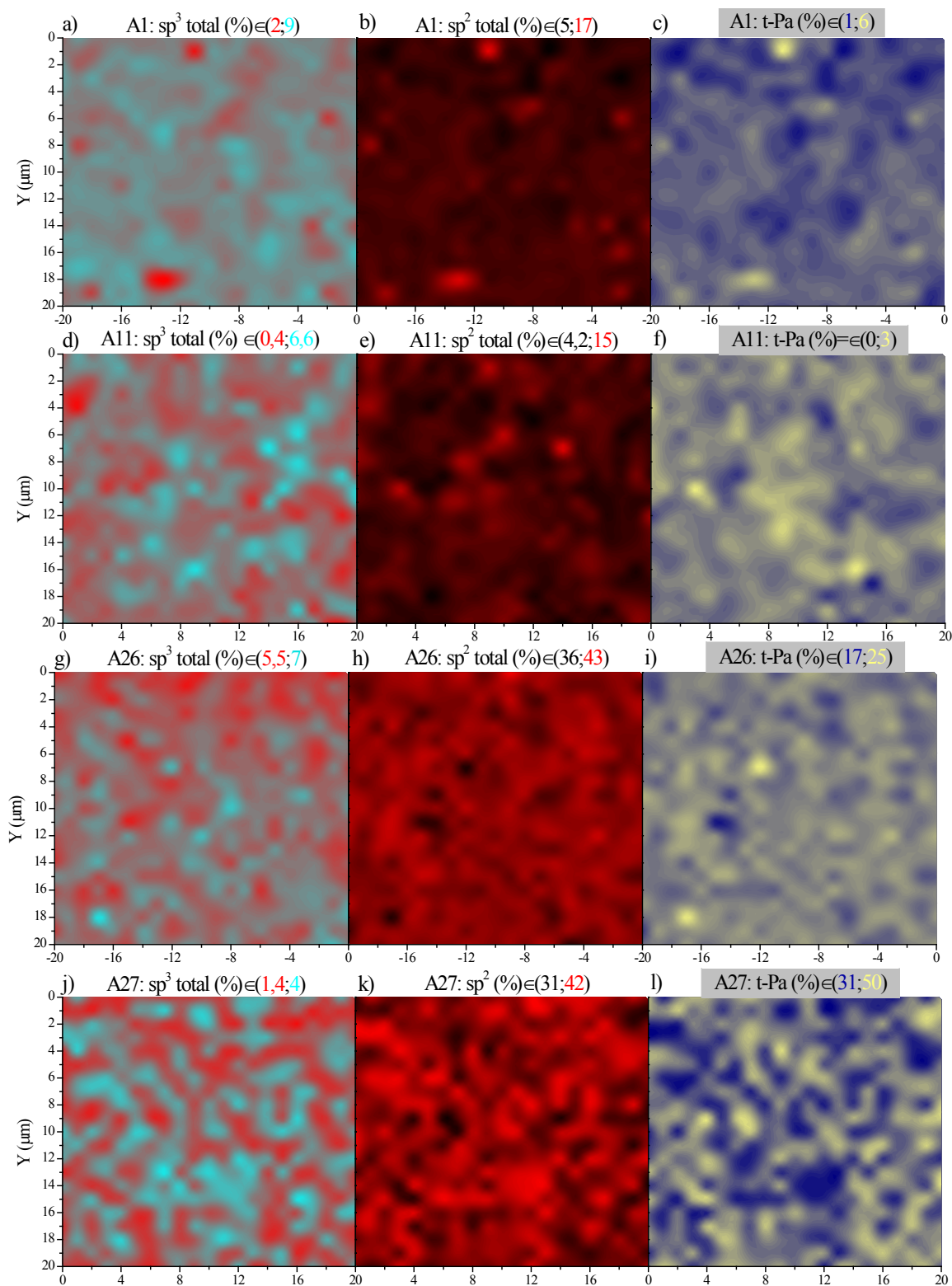
W celu porównania dystrybucji faz amorficznych sp^2 , sp^3 oraz t-Pa% pomiędzy warstwami o różnej morfologii powierzchni, na Rys. 73 przedstawiono mapy tych wielkości dla wszystkich zbadanych warstw diamentowych MCD oraz NCD. Ponieważ do oszacowania wartości sp^3 posłużono się wzorem (20), wyznaczonym na podstawie zależności $Pos(G)$ vs (sp^3) , uzyskane wartości mogą znacznie się różnić od tych uzyskanych za pomocą parametru $Disp(G)$. Dlatego też, w ramach tej analizy, porównywane będą raczej różnice w rozkładzie koncentracji faz, niż wartości rzeczywiste.

Spśród wszystkich próbek, warstwa dpk36, odznacza się największą jednorodnością rozłożenia maksymalnych wartości fazy sp^3 , natomiast najmniejsze wariacje w koncentracji były zaobserwowane dla próbki A26. Dla wszystkich warstw zaobserwowano również, że maksymalna koncentracja struktur t-Pa pokrywa się z miejscami najbogatszymi jednocześnie w fazę amorficzną sp^2 . Jest to szczególnie widoczne w warstwie kwf. Ta ważna obserwacja sugeruje, że powstawianie łańcuchów t-Pa jest silnie związane z występowaniem tej fazy, najprawdopodobniej w postaci zarówno pierścieni aromatycznych jak i klastrów grafitowych.

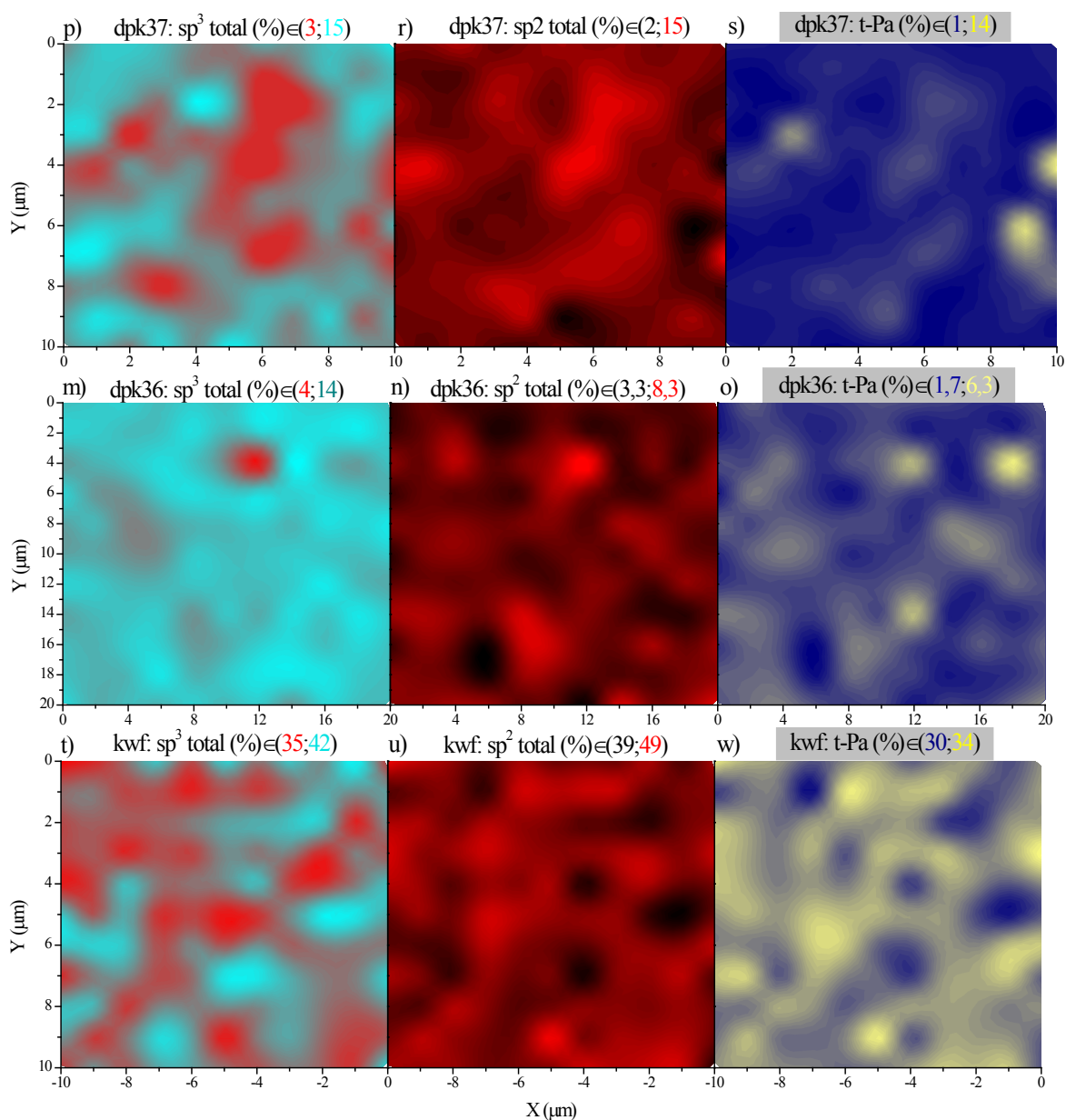
Porównując poszczególne mapy Rys. 73 z rozkładami naprężeń oraz parametrem m/I_G po powierzchni odpowiednich próbek (Rys. 52-Rys. 71), można zauważyć że dla warstw dpk36 i dpk37 obszary maksymalnych wartości m/I_G pokrywają się z obszarami maksymalnych koncentracji fazy węgla sp^2 oraz t-Pa. Jednocześnie w przypadku próbki dpk36 parametr m/I_G przyjmuje maksymalne wartości w miejscach występowania największych naprężeń ściskających. Podobne zachowanie wykazuje próbka dpk37, przy czym cała powierzchnia warstwy znajduje się pod wpływem naprężeń ściskających, a obniżone wartości znajdują się w obszarach większej koncentracji fazy sp^3 . To zachowanie ponownie sugeruje, że w przypadku warstw dpk36 i dpk37 uzyskiwane zdecydowanie większe wartości m/I_G niż w przypadku pozostałych próbek mogą być związane z obecnymi wtrąceniami np. azotowymi.

Natomiast dla pozostałych próbek obserwuje się w niektórych obszarach przekrywanie się maksymalnych wartości m/I_G z obszarami największych koncentracji fazy amorficznej sp^3 . W tych miejscach można się spodziewać, że rzeczywiście występuje wysycenie wiązań węgla sp^3

wodorem, natomiast w miejscach gdzie pomimo małych zawartości sp^3 obserwuje się większe m/I_G mogą manifestować się różnice strukturalne.

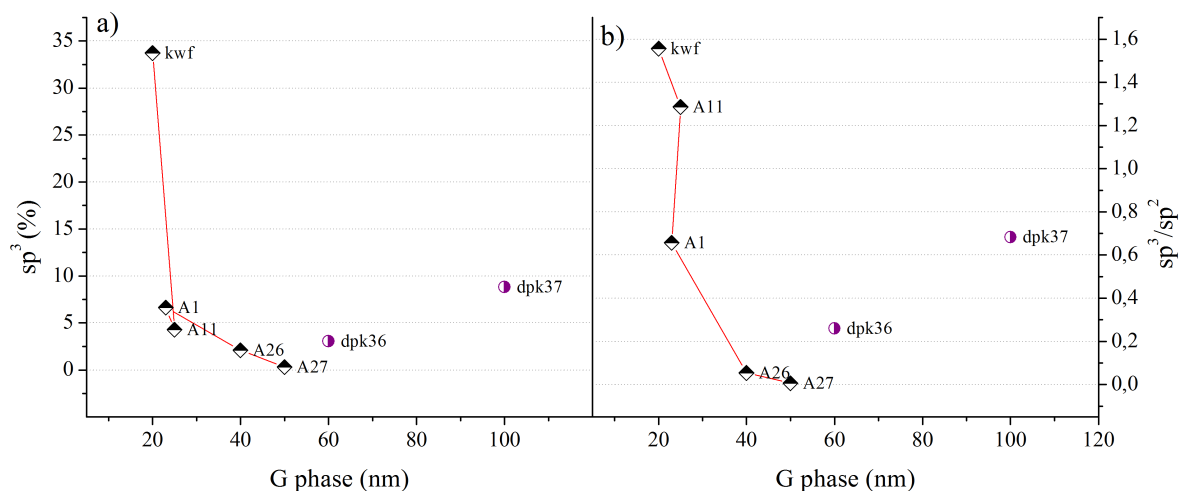


Rys. 73 Mapy dystrybucji odpowiednio węgla amorficznego sp^3 , sp^2 , $t\text{-Pa}$ dla próbek a-c) A1, d-f) A11, g-i) A26, j-l) A27, m-o) dpk36, p-r) dpk37. Ciąg dalszy na drugiej stronie.



Rys. 73 Mapy dystrybucji odpowiednio węgla amorficznego sp^3 , sp^2 , t-Pa dla próbek a-c) A1, d-f) A11, g-i) A26, j-l) A27, m-o) dpk36, p-r) dpk37.

Na zakończenie, na Rys. 74 przedstawiono jak zmienia się całkowita koncentracja fazy amorficznej sp^3 (wyznaczona z pomiarów dyspersji pasma G oraz stosunek faz amorficznych sp^3/sp^2 w zależności od najmniejszych zmierzonych struktur na podstawie obrazu kontrastu fazowego z Rys. 72. Tak jak już zostało omówione powyżej, koncentracja węgla amorficznego sp^3 jest silnie związana z występowaniem jak najmniejszych struktur węglowych. Wyjątkiem są próbki dpk36 i dpk37, które to w ogólności wykazywały największe rozmiary ziaren na granicach. Być może jest to związane z istnieniem granicznych wartości, dla których powyższe wnioski są prawdziwe. Gdy najmniejsze nanokrystality mają co najmniej 60 nm, nie ma już istotnych różnic w efektywności syntezy struktur sp^3 czy też wytrawiania struktur sp^2 węgla.



Rys. 74 Wykresy zależności a) koncentracji całkowitej fazy amorficznej sp^3 , b) stosunku sp^3/sp^2 od wielkości najmniejszych struktur obserwowanych w obrazie przesunięcia fazy AFM.

Podsumowując, można stwierdzić że:

- w przypadku dużych, dobrze zdefiniowanych krystalitów diamentowych, większy udział węgla amorficznego o hybrydyzacji sp^3 będzie zlokalizowany na ścianach krystalicznych, a fazy sp^2 w granicach ziaren;
- dla warstw NCD nie obserwuje się preferencyjnego powstawania wiązań o konkretnej hybrydyzacji węgla związanych z granicami ziaren, natomiast obserwuje się tworzenie większych skupisk nanokrystalicznych aglomeratów o podobnych właściwościach strukturalnych;
- węgiel amorficzny o hybrydyzacji sp^3 ma tendencję do powstawania na płaszczyznach kryształów, a grafitopodobny węgiel – na granicach ziaren, najprawdopodobniej z powodu tworzenia się subfazy nieuporządkowanego diamentu w postaci nanosfer rzędu ~ 20 nm, narastających na ścianach większych krystalitów.

4.5. Właściwości powierzchniowe warstw mikro i nano diamentowych

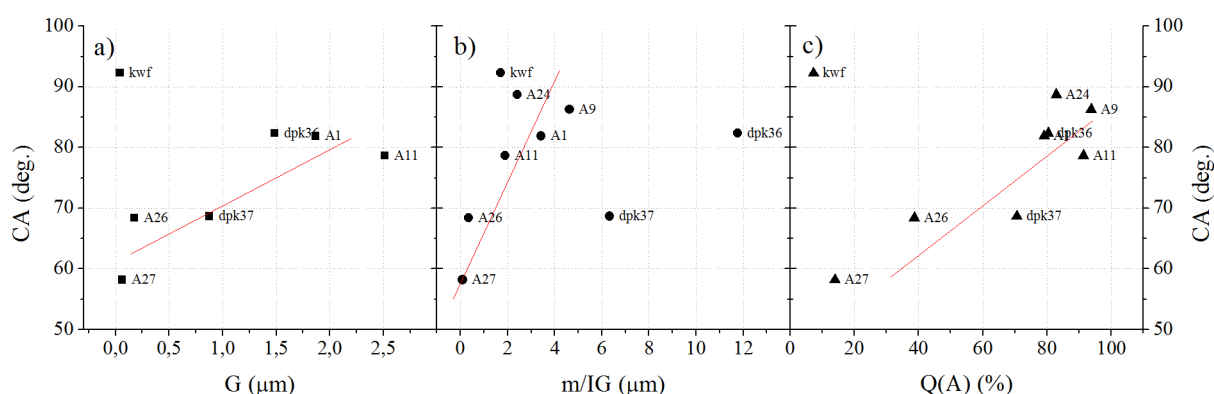
4.5.1 Zwilżalność powierzchni diamentowych MCD i NCD

W przypadku polikrystalicznych warstw diamentowych, nie istnieje wiele prac na temat wpływu samej wielkości ziaren diamentowych na takie właściwości powierzchniowe jak kompozycja chemiczna terminowej powierzchni oraz zwilżalność powierzchni. Zostało jednak pokazane, że niezależnie od wielkości ziaren diamentowych możliwe jest uzyskanie powierzchni zarówno o charakterze hydrofobowym jak i hydrofilowym, poprzez odpowiednio ekspozycję na plazmę wodorową lub tlenową [139]. Co więcej, pokazano również, że możliwe jest uzyskanie tak wysokich wartości CA jak 160° dzięki trójwymiarowemu kształtowaniu powierzchni Si oraz pokrycie warstwą UNCD.

Dlatego też, w celu odpowiedzi na pytanie w jaki sposób takie parametry warstw jak: wielkość ziaren, parametr m/I_G czy też współczynnik idealności diamentu $Q(A)$ wpływają na właściwości powierzchniowe, wykonano pomiary kąta zwilżania.

Jak widać na podstawie Rys. 75 a)-c) zarówno wraz z zwiększaniem ziaren diamentowych jak i wzrostem m/I_G , czy też wzrostem idealności diamentu, powierzchnie warstw mają generalnie tendencję do zwiększania hydrofobowego charakteru. Oznaczałoby to wzrost wysycenia powierzchni próbek wodorem w stosunku do tlenu. Jedyną próbką, której zachowanie odbiega od tego trendu, jest warstwa kwf. Pomimo rozmiarów nano warstwa ta charakteryzuje się podobnymi wartościami jak mikrokryształiczne próbki. Powodem tego może być fakt, że główną wielkością odpowiedzialną za hydrofobowość nie jest wcale zawartość fazy sp^2 , ani wielkość krystalitów, ale ostatecznie stopień wysycenia wodorem.

Warto również zauważyć, że wartości parametru m/I_G uzyskane dla próbek dpk36 i dpk37 kilkukrotnie przewyższają te osiągnięte dla pozostałych warstw. Jednocześnie kąt zwilżania nie odbiega znacząco od reszty wyników. Pomijając fakt prawie maksymalnego możliwego uzyskanego CA dla warstw diamentowych, wskazuje to na fakt iż stosunek m/I_G najprawdopodobniej odzwierciedla również inne właściwości warstwy, takie jak np. grubość.



Rys. 75 Zależność kąta zwilżania od parametrów a) wielkości ziaren warstw diamentowych, b) stosunku m/I_G , c) współczynnika Q idealności diamentu.

Porównując zależności CA zaprezentowane na Rys. 75 a)-c) można stwierdzić, że wraz ze wzrostem wielkości ziaren (czy chropowatością powierzchni), a także ilości krystalicznej fazy sp^3 , rośnie wartość CA. Jednakże parametry te nie definiują bezwzględnie zwilżalności powierzchni,

ponieważ dla próbki kwf, pomimo najmniejszej wielkości ziaren oraz najmniejszej ilości krystalicznego diamentu, CA osiąga największą wartość, wynoszącą ponad 90° . Oznacza to powierzchnię silnie hydrofobową, o potencjalnie występującym przewodnictwie powierzchniowym. Co ciekawe parametr m/I_G do wartości granicznych około $5 \mu\text{m}$ wydaje się mieć liniowy wpływ na zwilżalność powierzchni diamentowej, niezależnie od jej morfologii. Może to być spowodowane czułością tego parametru na wiązania znajdujące się na powierzchni próbki.

Dla próbek dpk36 i dpk37 uzyskano duże większe wartości m/I_G , zgodnie z interpretacją [14] oznaczałoby dużo większe ilości wodoru w objętości próbek. Jednakże w procesie syntezy warstw dpk36 i dpk37 obecne były pozostałości azotu, co mogło skutkować wprowadzeniem wtrąceń azotowych w sieć krystaliczną i w rezultacie silniejszą luminescencją.

Pozostaje pytanie, z jakiego powodu warstwy NCD HF pomimo podobnej procedury terminowania pod koniec procesu syntezy, wykazują inne właściwości zwilżania? Większa gładkość warstw, poprzez zmniejszenie się ziaren diamentowych może odgrywać tu rolę, jak również fakt niższego stężenia wodoru w gazach reakcyjnych. Wydaje się, że mniejsza koncentracja fazy amorficznej sp^3 wraz ze współistnieniem dużej frakcji grafitopodobnego węgla może powodować, że na etapie uwodorniania atomy H nie znajdują wystarczającej ilości wiązań niewysyconych na powierzchni. W przypadku techniki MW zapewne nie odgrywa to aż tak dużej roli, ze względu na dużą energię plazmy i ewentualne intensywne rozrywanie wiązań grafitowych na powierzchni.

Zauważono że:

- wraz z rosnącą wielkością ziaren diamentowych (chropowatość) warstwy wykazywały silniejszy charakter hydrofobowy;
- im większy udział krystalicznego diamentu w całkowitej objętości próbki, tym mniejsza zwilżalność powierzchni;
- większe wartości CA występowały dla próbek o większym parametrze m/I_G , przy czym jednocześnie próbki z grup A i dpk wykazywały inne przedziały wartości m/I_G
- najprawdopodobniej w przypadku warstw diamentowych CVD głównym czynnikiem determinującym zwilżalność powierzchni jest jej kompozycja chemiczna, aczkolwiek zarówno zawartość fazy sp^3 jak i wielkość ziaren diamentowych określa efektywność procesu funkcjonalizacji powierzchni.

4.5.2 Kompozycja chemiczna obszarów przypowierzchniowych warstw MCD i NCD

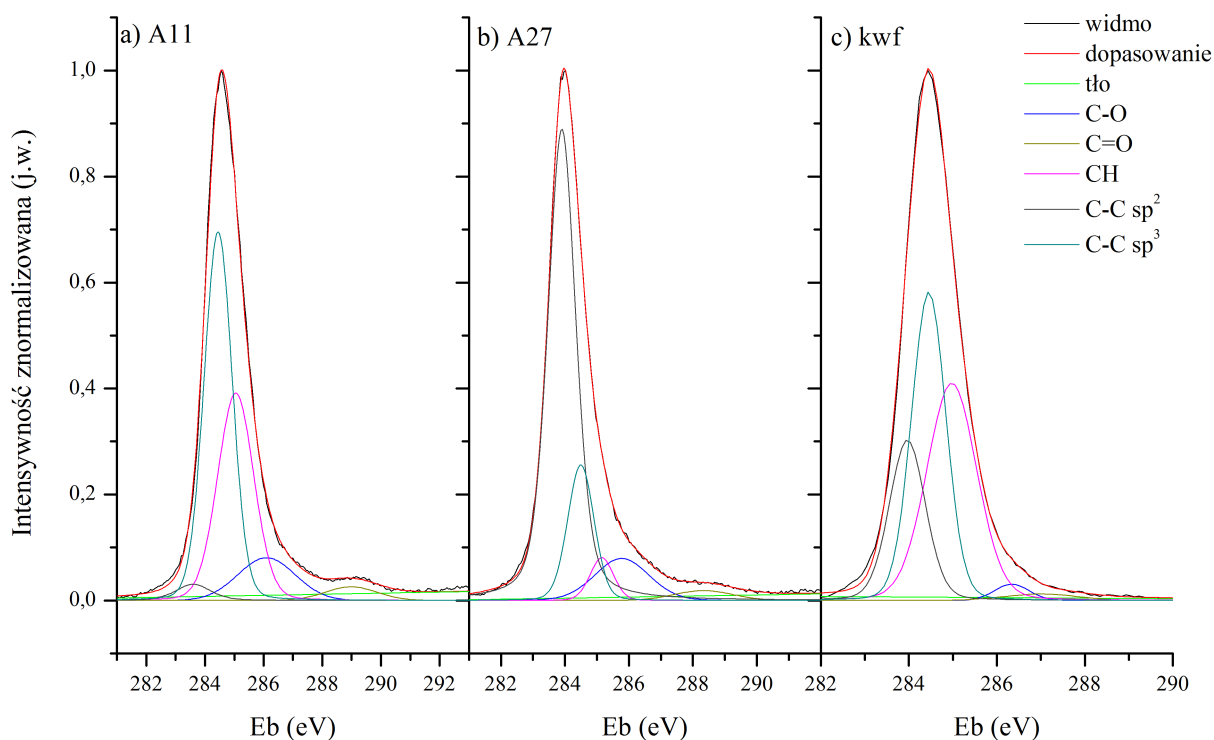
W celu zbadania kompozycji chemicznej powierzchni, a także sprawdzeniu dokładności oszacowania koncentracji poszczególnych faz węgla w warstwach diamentowych MCD i NCD wykorzystano analizę pasma C1s z widma XPS.

Przesunięcie poziomu rdzenia przez promieniowanie X odzwierciedla wiązania chemiczne każdego z elementów. Największe przesunięcie jest spowodowane potencjałem kolumbowskiem pochodzącym od jonowo naładowanych jąder przylegających atomów. Ponieważ węgiel jest homopolarny, występuje niewielkie przesunięcie poziomu rdzenia C, rzędu $0,9 \text{ eV}$ pomiędzy diamentem a grafitem. Jest to spowodowane krótszymi wiązaniami o hybrydyzacji sp^2 w stosunku do sp^3 , dlatego też faza sp^2 doznaje trochę głębszego potencjału w porównaniu z sp^3 . Dzięki temu możliwe jest, na podstawie pola powierzchni pod konturem pasma, określenie relatywnych procentowych udziałów poszczególnych elementów w próbce oraz oszacowanie frakcji sp^2/sp^3 .

Widma XPS pasma C1s wraz z rozłożeniem na składowe komponenty dla wybranych próbek a) HF MCD, b) HF NCD i c) MW NCD przedstawiono na Rys. 76. Podczas procedury dopasowania wszystkie krzywe mogły zmieniać swobodnie położenie, jednak ustalono, że odległość pomiędzy pasmami sp^2 i sp^3 musi znaleźć się w przedziale $0,90 \geq \Delta E_{sp^3-sp^2} \geq 0,70$, a odległość energii wiązań C-C sp^3 i CHx w przedziale $0,55 \geq \Delta E_{CHx-sp^3} \geq 0,45$.

W przypadku warstw diamentowych niepoddawanych żadnym procesom po etapie syntezy, ekspozycja na działanie atmosfery powoduje adsorpcję grup tlenowych na powierzchni. Pasma zaobserwowane w wyższych energiach ($\sim 286,2$ i $\sim 287,8$ eV) pochodzą odpowiednio od grup eterowych (C-O-C) i karbonylowych (C=O) [140]. W przypadku próbek A11 i A27 udział wiązań C-O i C=O był największy, jednakże dla pierwszej warstwy, obserwowany był jednocześnie większy udział wiązań CHx. Z kolei dla próbki kwf pasma wiązań tlenowych są dużo mniejszej intensywności, a pasmo CHx podobnej intensywności jak w przypadku próbki A11.

Dla wszystkich warstw obserwowano przesunięcie pasma sp^3 w stronę niższych energii względem położenia czystego diamentu (285,5eV). Takie przesunięcie jest często obserwowane dla uwodornionych warstw diamentowych, jako rezultat redukcji bariery energetycznej dla emisji elektronu z grup wiązań C-C [141]. W przypadku warstw A26 i A27 również obserwowano przesunięcie w stronę mniejszych energii, ale o znacznie mniejszych wartościach.



Rys. 76 Przykład dekompozycja widm C1s XPS warstw diamentowych a) A11, b) A27, c) kwf, na składowe komponenty wiązań C-O, C=O, CHx, C-C sp^2 , C-C sp^3 .

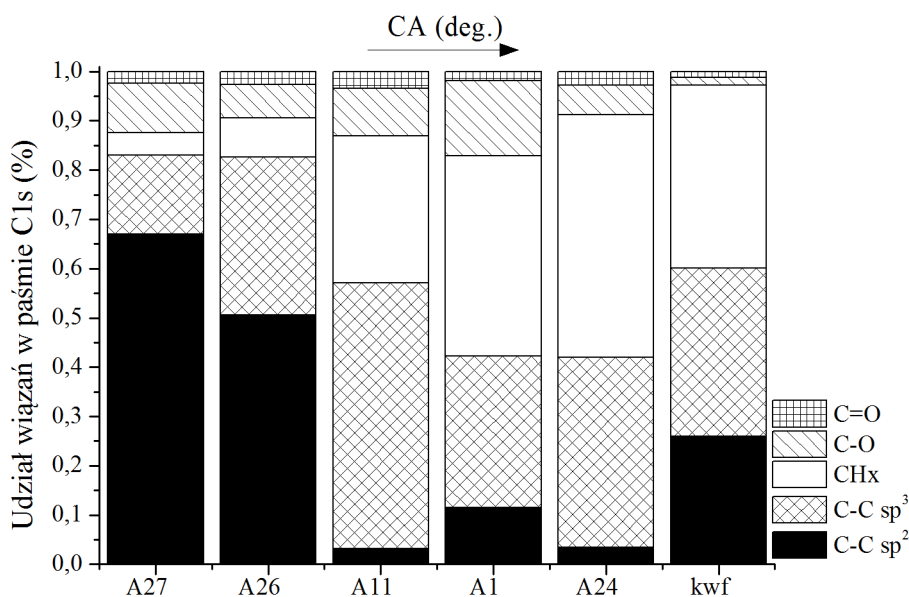
Na podstawie uzyskanych informacji z widm C1s (Rys. 76) sporządzono wykres (Rys. 77) porównujący kompozycję wiązań węglowych znajdujących się na powierzchni zbadanych próbek. Na powierzchniach próbek A27 i A26 można było zidentyfikować znaczne ilości wiązań węgla o hybrydyzacji sp^2 . Wiązania te mogą pochodzić zarówno od klastrów grafitowych, jak i od

częściowej dimeryzacji niewysyconych wiązań węglowych na powierzchni, ale również od struktur t-Pa znajdujących się na powierzchni warstwy.

Warstwy NCD niezależnie od techniki syntezy (w obrębie technik CVD) charakteryzują się wysokimi zawartościami struktur t-Pa. Ponieważ teoretycznie na każdy atom C w łańcuchu transpoliacetyleny średnio przypada jeden atom H, to wraz z zwiększaniem koncentracji t-Pa na powierzchni teoretycznie powinna rosnąć zwilżalność. Dlatego też dla próbek A26 i A27 udział wiązań t-Pa na powierzchni jest niewielki, lub tak jak już to wcześniej omówiono, dochodzi do terminacji powietrzni łańcuchami w taki sposób, że co drugi atom C w łańcuchu wiąże się z powierzchnią zamiast z wodorem.

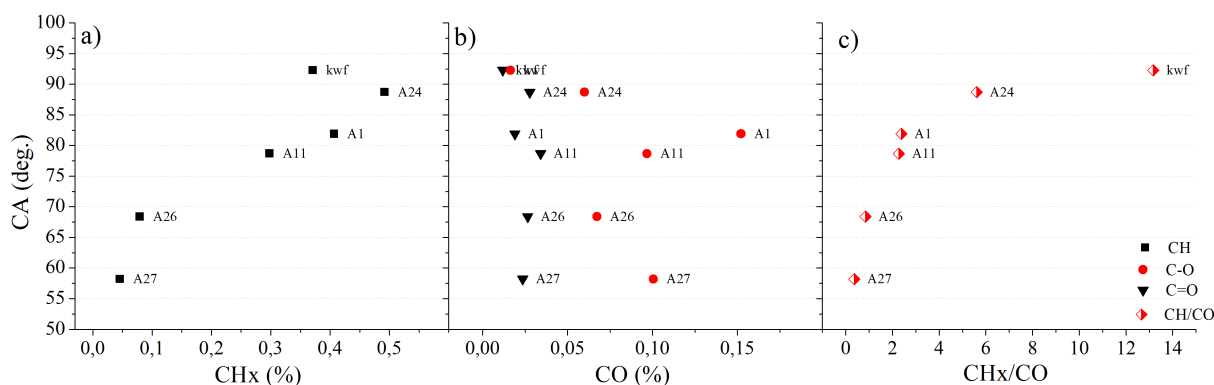
Kąt zwilżania wykazywał również delikatną tendencję rosnącą wraz ze wzrostem fazy sp^3 na powierzchni. Może wskazywać to na fakt, iż wodór obecny na powierzchni warstwy diamentowej jest związany głównie z węglem sp^3 . To również tłumaczyłoby powód, dla którego warstwy A26 i A27 wykazują hydrofilowy charakter, choć podobnie jak pozostałe próbki były poddane uwodornieniu. Próbka kwf różni się tu tym, iż pomimo niewielkiej frakcji krystalicznego diamentu zawiera największą ilość amorficznego sp^3 .

Ponieważ w ogólności terminowanie wodorem powierzchni powoduje spadek jej zwilżalności, a terminowanie tlenem jej wzrost, stosunek wiązań CH_x do wiązań grup tlenowych wydaje się być bardziej miarodajnym parametrem w ocenie właściwości powierzchniowych warstw diamentowych.



Rys. 77 Wykres udziału poszczególnych wiązań w paśmie C1s warstw diamentowych MCD i NCD.

Na Rys. 78 przedstawiono jak zmienia się zwilżalność warstw wraz z koncentracją poszczególnych wiązań z węglem. Obserwowany jest wzrost CA wraz z wzrostem CH_x , natomiast wraz z wzrostem wiązań tlenowych tendencja jest spadkowa i zdecydowanie mniej wyraźna niż w przypadku wiązań CH_x . Oszacowana koncentracja $C=O$ dla wszystkich warstw jest zbliżona, co implikuje, że nie mamy do czynienia z silną oksydacją warstw na skutek ekspozycji oddziaływania atmosferycznego.



Rys. 78 Wykres zależności kąta zwilżania od koncentracji wiązań a) CHx, b) C-O i C=O oraz c) stosunek CHx/CO, znajdujących się na powierzchni warstw diamentowych.

Dopiero zbadanie zależności CA od CHx/CO (Rys. 78 c)) pokazuje jednoznacznie, że najniższą zwilżalność powierzchni diamentowej uzyskuje się dzięki maksymalnemu wysyceniu wiązań węgla wodorem przy jednocześnie jak najmniejszej adsorpcji tlenu. Zależność ma charakter logarytmiczny, a plateau kąta zwilżania uzyskuje się przy wartościach $CHx/CO \geq 6$. Oznacza to, że aby w dalszym ciągu zwiększać hydrofobowość warstwy należałoby w znaczący sposób zmienić geometrię powierzchni.

Warto tutaj podkreślić, że choć w zakresie wielkości ziaren (czy też RMS powierzchni) zbadanych próbek, głównym czynnikiem determinującym bezpośrednio właściwości zwilżania jest udział poszczególnych wiązań, a nie morfologia, to jednak nie można pominąć wpływu samej morfologii na skuteczność terminowania wodorem na etapie końcowym syntezy warstwy diamentowej.

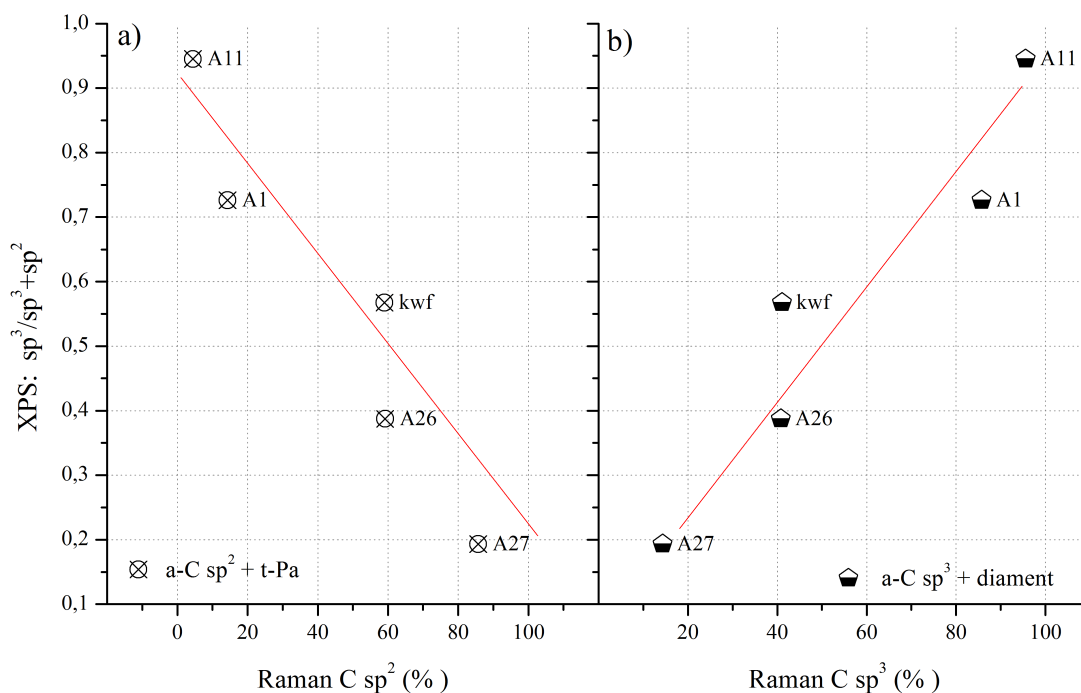
W celu zbadania poprawności oszacowanych wartości poszczególnych frakcji struktur węglowych w warstwach diamentowych, przeprowadzono pomiary XPS i poddano szczegółowej analizie pasmo C1s pod kątem zawartości wiązań węgla o różnych hybrydyzacjach.

Technika Ramana jest techniką pozwalającą badać materiał w na głębokość do kilku mikrometrów próbki, natomiast technika XPS jest ograniczona do maksymalnie około 10 nm przy powierzchni. Jednakże przy założeniu względnej jednorodności w przekroju warstw [142], wyniki uzyskane obiema metodami dla warstw „as deposited” powinny w jakiś sposób ze sobą korespondować. Niewątpliwie fakt, że zarówno pomiary XPS jak i Ramana w swoim charakterze uśredniają właściwości warstw odpowiednio z całej powierzchni (z pola plamki promieniowania X), czy z całej objętości (stożek objętości o podstawie pola plamki promieniowania laserowego) zwiększa ich wzajemną porównywalność.

Porównanie koncentracji oszacowanych faz węgla sp^3 i sp^2 obiema technikami przedstawiono na Rys. 79. Ponieważ widmo XPS w przeciwieństwie do widma Ramana materiałów węglowych z dużą czułością obrazuje również wiązania CHx i CO, postanowiono dla lepszego porównania posłużyć się tylko stosunkiem $sp^3/(sp^3+sp^2)$ wyznaczonym z C1s. Widma Ramana, choć mało czułe na wiązania CHx i CO, pozwalają za to rozróżniać struktury krystaliczne i amorficzne faz węgla, czy też struktury t-Pa. Dlatego też, do oszacowanych zawartości poszczególnych hybrydyzacji węgla na podstawie widm Ramana wliczono do fazy sp^2 również udział struktur t-Pa (%), a do fazy sp^3 udział krystalicznego diamentu. Jak widać na Rys. 79 takie podejście umożliwiło uzyskanie dużej zbieżności wyników uzyskanych obiema technikami. Wartości fazy sp^2 oszacowane na podstawie C1s XPS są nieznacznie większe niż te uzyskane z

widm Ramana, podobnie jak zaobserwowali to [143], niewielka różnica może wynikać z różnic w dystrybucji tej fazy na różnej głębokości próbki, lub z niepewności pomiarowej.

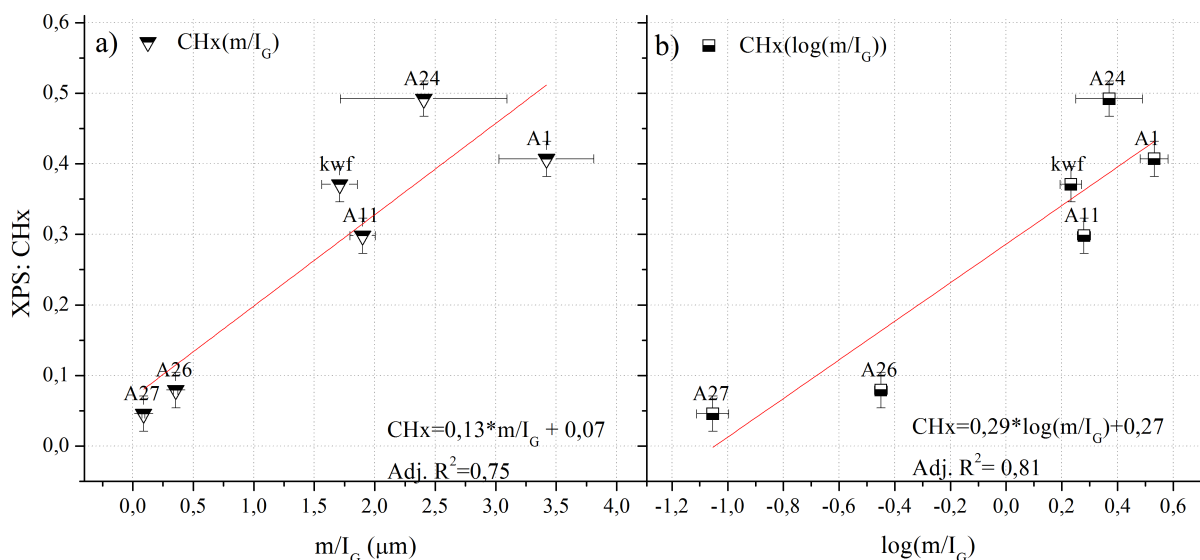
Wyniki przedstawione na Rys. 79 jednocześnie potwierdzają zasadność zastosowania modelu trójkowego węgla amorficznych w przypadku badania kompozycji węgla w warstwach diamentowych uzyskanych techniką CVD. Warto dodać, że stosunki faz sp^3/sp^2 znalezione w warstwach diamentowych za pomocą techniki NMR (ang. Nuclear Magnetic Resonance) wahają się w przedziałach 0,83-2,01 ($sp^3=45-67\%$) [144] czy nawet do 90% dla dobrej jakości warstw diamentowych CVD [145].



Rys. 79 Porównanie wyników uzyskanych technikami XPS i Raman. Zależność frakcji wiązań węgla o hybrydyzacji sp^3 na powierzchni od a) wiązań węgla o hybrydyzacji sp^2 znajdujących się w całej objętości próbki, b) wiązań węgla o hybrydyzacji sp^3 znajdujących się w całej objętości próbki

Ponieważ zaobserwowano korelację wartości kąta zwilżania z parametrem m/I_G dla próbek z grupy A i kwf, postanowiono zbadać, czy istnieje również zależność pomiędzy koncentracją wiązań CH_x , a wartością m/I_G . Jeśli parametr m/I_G rzeczywiście obrazuje zawartość wodoru w warstwie, taka zależność powinna się ujawnić.

Na Rys. 80 a) i b) przedstawiono odpowiednio jak zmienia się koncentracja wiązań CH_x na powierzchni warstwy diamentowej wraz z m/I_G oraz z $\log(m/I_G)$. Postanowiono przedstawić również zależność $CH_x(\log(m/I_G))$ ze względu na logarytmiczny charakter zależności $H(\%)$ od m/I_G w przypadku warstw DLC (wzór (19)). Niewątpliwie obserwuje się wzrost zawartości CH_x wraz z wzrostem znormalizowanej intensywności tła PL. Na Rys. 80 zamieszczono również równania dopasowania liniowego dla obserwowanych zależności.



Rys. 80 Wykres zależności procentowego udziału wiązań CHx w pasmie C1s XPS od a)parametru m/I_G , oraz b) od oszacowanej zawartości wodoru. Obie zależności są przedstawione wraz dopasowaniem liniowym.

Ponieważ zależność $H(m/I_G)$ wyznaczona dla materiałów a-C:H [14] ma postać logarytmiczną, w ramach tej pracy założono, że zależność ta powinna mieć analogiczną postać. Pozwoliło to jednocześnie uzyskać lepsze dopasowanie punktów do wyznaczonej funkcji. Równanie wiążące koncentrację wodoru w wiązaniach z C(sp³) i C(sp²) z parametrem m/I_G przyjmuje postać:

$$CHx = 0,29 + 0,27 \cdot \log\left(\frac{m}{I_G} [\mu m]\right) \quad (21)$$

Należy podkreślić, że wyznaczony związek pomiędzy szacunkową zawartością wiązań CHx, a znormalizowaną intensywnością PL dla warstw diamentowych CVD dotyczy wyłącznie warstw niedomieszkowanych oraz nie poddawanych żadnym procesom.

Podsumowując, na podstawie badań XPS stwierdzono że:

- w ogólności warstwy o wyższych koncentracjach wiązań CHx wykazywały mniejszą zwilżalność, jednakże to stosunek wiązań CHx do wiązań grup tlenowych okazał się być kluczowy;
- zależność CA(CHx/CO) ma charakter wykładniczy, a dla zbadanych warstw wyraźnie hydrofobowy charakter warstwy uzyskuje się dla siedmiokrotnie większego stężenia CHx od grup tlenowych;
- ostrożnie uwzględniając hybrydyzację wszystkich poszczególnych struktur węgla znajdujących się w warstwach diamentowych, kompozycja warstw oszacowana techniką Ramana zgadza się w wysokim stopniu z kompozycją oszacowaną na podstawie pomiarów XPS;
- parametr m/I_G dla warstw „as deposited” i niedomieszkowanych może odzwierciedlać zawartość wiązań CHx na powierzchni diamentowej;

- zbadane warstwy diamentowe są najprawdopodobniej stosunkowo jednorodne pod względem zawartości wiązań C-C o hybrydyzacjach sp^2 , sp^3 , oraz CH_x w przekroju.

4.5.3 Wpływ struktury diamentu na parametr m/I_G

W materiałach węgla amorficznych tła PL powstaje na skutek rekombinacji pary elektron-dziura w obrębie klastrów sp^2 znajdujących się w matrycy amorficznego węgla sp^3 . W zakresie niższych energii przerw energetycznych, intensywność PL jest determinowana przez gęstość centrów rekombinacji i ma tendencję do wzrostu wraz z wzrostem koncentracji H, najprawdopodobniej z powodu dłuższego zlokalizowania pary elektron-dziura w klastrze czy też z powodu redukcji centrów rekombinacji [113].

Z drugiej zaś strony, w materiałach krystalicznych możliwe jest powstawanie centrów barwnych związanych z wtrąceniami atomów np. azotu czy krzemu, które to również dają wkład do intensywności szerokiego pasma PL. Również zmiany strukturalne warstw mogą wpływać na wartości m/I_G , tak jak chociażby obserwowany wzrost na skutek redukcji gęstości defektów w wygrzewanych warstwach a-C [99].

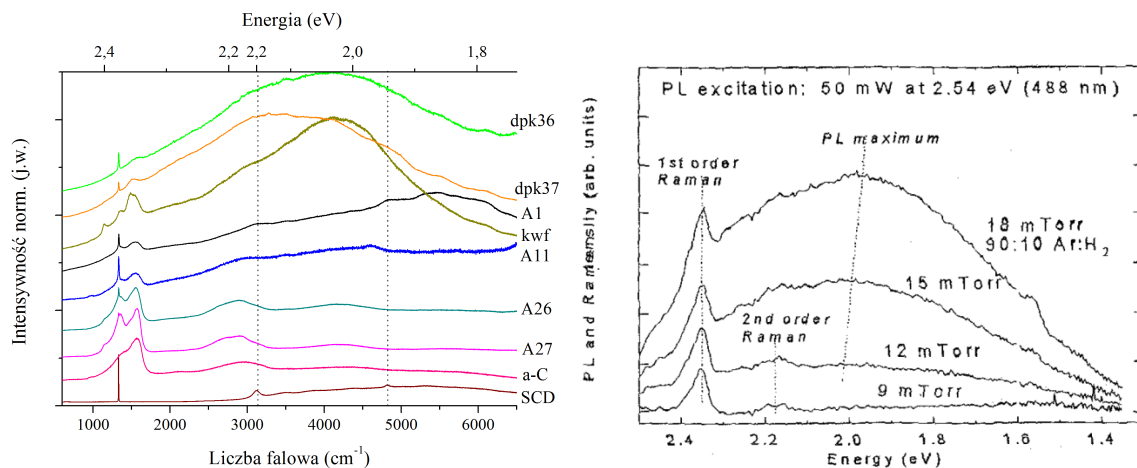
Dlatego też, w rozdział tym zostaną podniesione w krytyczny sposób ważne spostrzeżenia na temat wpływu innych czynników na kształt oraz intensywność pasma PL, a tym samym ostateczną uzyskaną wartość parametru m/I_G dla zbadanych warstw diamentowych MCD i NCD.

W celu porównania zachowania się tła PL pomiędzy różnymi warstwami diamentowymi, a także warstwą czystego węgla amorficznego oraz czystego monokryształu diamentu, na *Rys. 83 a*) zaprezentowano widmo w zakresie do 6500 cm^{-1} . Na *Rys. 83 b*) z kolei pokazano wyniki pomiarów tła PL dla warstw a-C o różnym stężeniu wodoru, z pracy [14]. Największe H% około 42%. Na *Rys. 83 a*) zaznaczono również energie związane z występowaniem centrów NV0 i NV'. Podobieństwo pomiędzy szerokim pasmem PL materiałów a-C, a warstw diamentowych staje się oczywiste, zwłaszcza dla warstw dpk36, dpk37 i kwf. Zauważono to również w pracy [119], gdzie powiązано występowanie szerokiego pasma PL z intensywnością pasma od sp^2 i stwierdzono, że wykazują one podobne zachowanie w czasie wzrostu warstwy diamentowej.

W przypadku próbek dpk36 i dpk37 wartości m/I_G były o rząd wielkości większe niż te obserwowane dla pozostałych warstw. Jednocześnie nie zaobserwowano znaczących różnic w zawartości i charakterze fazy amorficznej węgla, jak również w innych parametrach warstw. Zachowanie się dyspersyjne stosunku I_D/I_G sugerowałoby, że w próbkach tych osiągnięto największe nieuporządkowanie fazy amorficznej węgla, choć jednocześnie nie stwierdzono w nich dużych zawartości łańcuchów. Dla warstw tych natomiast uzyskano najmniejsze wartości oszacowanych wielkości klastrów węglowych, a analiza relatywnych udziałów klastrów węglowych wskazywałaby na przewagę w tych próbkach skondensowanych pierścieni aromatycznych. Dlatego też, przypuszczalnym powodem osiągnięcia tak dużych wartości m/I_G jest obecność bardzo małych pierścieni, które to zmniejszają prawdopodobieństwo, że para elektron-dziura dyfundują z dala od siebie i zrekombinują niepromieniście.

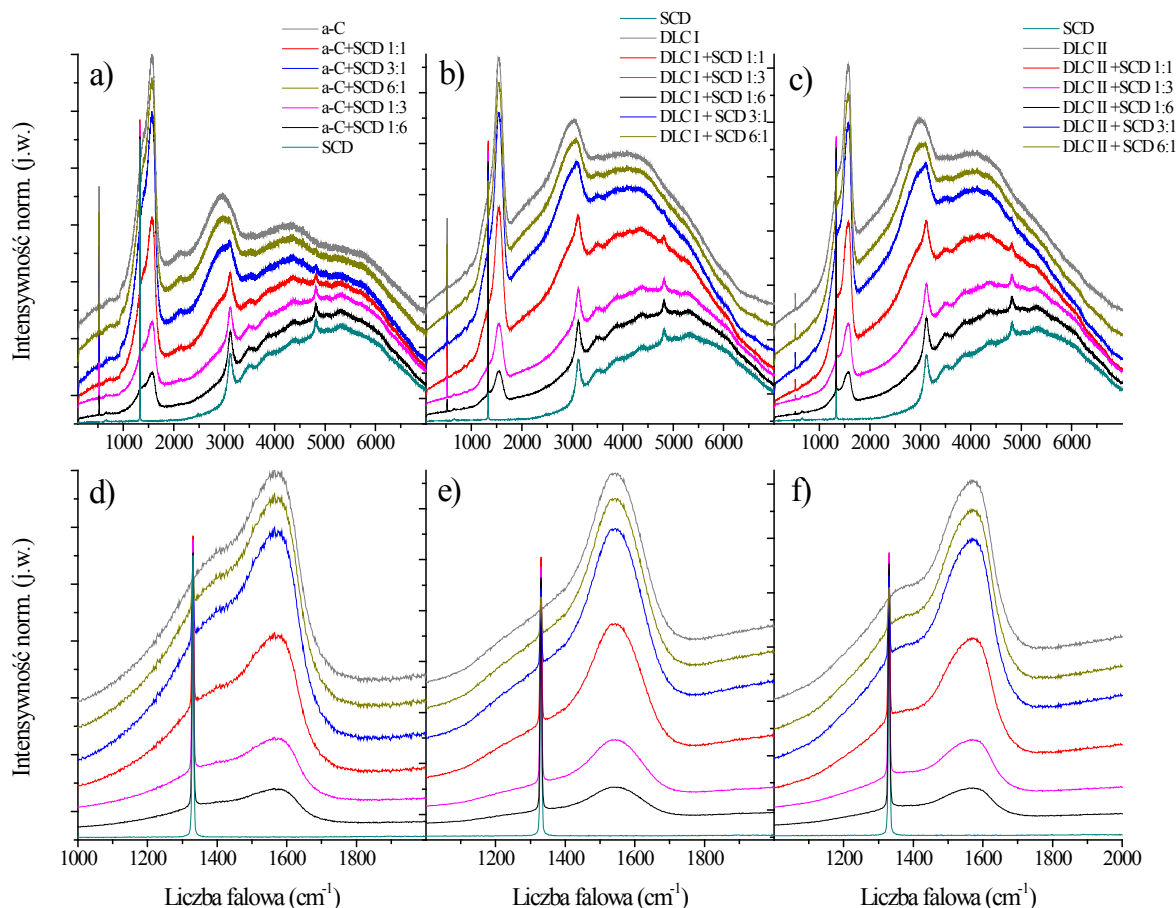
Warstwy dpk36 i dpk37 odznaczały się również największą niejednorodnością fazy węgla amorficznego, obserwowano zarówno wartość położenia pasma G charakterystyczne dla amorficznego węgla jak i dla struktur nanografitu. Tak duża różnorodność struktur węgla może powodować ciągły rozkład dodatkowych poziomów energetycznych w przerwie energetycznej, dając wkład właśnie do bardzo szerokiego pasma PL.

Niejednorodnie rozdystrybuowane fazy węgla amorficznego sp^2 i sp^3 może wskazywać na to, że faza sp^2 tworzy grafitowe klastry połączone wiązanymi π , osadzone w matrycy wiązań węgla o hybrydyzacji sp^3 . Zawartość wodoru próbkach dpk36 i dpk37 najprawdopodobniej jednak nie odgrywa kluczowej roli w pasywacji defektów, ponieważ nie stwierdzono znaczących różnic w koncentracji węgla amorficznego o hybrydyzacji sp^3 w porównaniu do pozostałych warstw. Również pomiary kąta zwilżania nie wskazywały na to by w próbkach tych była obecna większa koncentracja wodoru.



Rys. 81 Widma Ramana wraz z tłem luminescencyjnym uzyskanych dla a) różnych próbek dla linii wzbudzenia 488 nm, oraz analogiczne widma dla warstw a-C:H [14].

Warstwy diamentowe oprócz kryształitów diamentowych, a także takich struktur węglowych jak a-C, DLC, grafit, mogą również zawierać dodatkowo struktury t-Pa, oraz różnego rodzaju wtrącenia czy też defekty (związki krzemu, azotu itd.). Z tego względu w celu analizy ewentualnego wpływu sieci diamentowej oraz jej defektów na parametr m/I_G postanowiono posłużyć się modelowymi widmami Ramana warstw diamentowych, takimi które to składałyby się jedynie z idealnych kryształów diamentu oraz struktur węglowych typu a-C i DLC. W tym celu sumowano widmo monokryształu diamentu oraz widma uzyskane dla próbek a-C, DLCI i DLCII w różnych proporcjach, od czystego a-C czy DLC poprzez stosunki intensywność widma a-C do diamentu 1:1, 3:1 6:1 itd. (w sumowaniu dla uproszczenia pominięto w zupełności różny przekrój czynny na rozpraszanie poszczególnych struktur węglowych). Rezultaty tych operacji przedstawiono na Rys. 82. Górny wiersz przedstawia widma w zakresie występowania silnego tła luminescencyjnego, dolny zaś skupia się na widmie Ramana pierwszego rzędu. Widma tak uzyskane dość mocno przypominają rzeczywiste widma z Rys. 19, w szczególności dla próbek o dużej wielkości kryształitów.

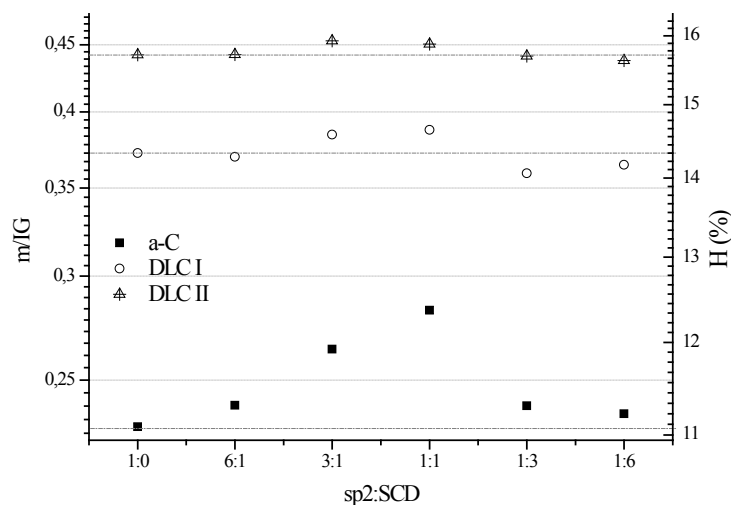


Rys. 82 Widma Ramana powstałe z sumowania widma monokryształu diamentu z widmami węgla amorficznych o różnej zawartości wiązań o hybrydyzacjach sp^3 : a) a-C: 0% sp^3 , b) DLC I: 55% sp^3 , c) DLC II: 65% sp^3 . Wykresy d-f) to odpowiednie przybliżenia widm w zakresie pierwszego rzędu.

Na Rys. 83 zobrazowano zachowanie się parametru m/I_G w przypadku warstw „idealnych” czyli takich które zawierałyby jedynie idealne struktury kryształów diamentu oraz domieszkę węgla amorficznego o różnym stopniu uporządkowania (o różnej zawartości wiązań tetraedrycznych w postaci amorficznej). Jeśli parametr m/I_G dobrze obrazuje tylko zawartość wodoru oraz nie jest proporcjonalny do żadnych defektów związanych z siecią krystaliczną diamentu, to najwyższy stosunek m/I_G powinien zostać uzyskany dla warstwy o najwyższej zawartości węgla amorficznego. Nie obserwujemy takiej zależności, w przypadku inkluzji w postaci a-C o bardzo małej zawartości węgla amorficznego o hybrydyzacji sp^3 , najwyższy parametr m/I_G uzyskano dla stosunków 1:1. Natomiast im wyższa zawartość amorficznego węgla o hybrydyzacji sp^3 tym mniejszy wpływ krystalicznego diamentu na ostateczną wartość m/I_G . Oznacza to, że w przypadku warstw diamentowych o wysokim stopniu nieuporządkowania fazy węgla amorficznego, współczynnik ten powinien wskazywać na rzeczywistą zawartość wodoru.

Dlatego też ocena zawartości wodoru dla warstw diamentowych które posiadają węgiel amorficzny o wysokim stopniu uporządkowania powinna być przeprowadzana z dużą ostrożnością. Dodatkowo, więcej granic ziaren oznacza również większą gęstość defektów, co powinno powodować spadek intensywności PL wskutek zwiększenia prawdopodobieństwa przejść bezpromienistych dla warstw nanokrystalicznych. Jednakże w ogólności warstwy NCD HF które

wykazywały mniejsze wartości m/I_G nie wykazywały jednocześnie większego zdefektowania niż warstwy MCD.



Rys. 83 Zależność parametru m/I_G od stosunku zawartości fazy węgla amorficznego do fazy monokrystalicznego diamentu wyznaczone na podstawie widm z Rys. 82.

Podsumowując poniższy rozdział można stwierdzić że:

- obserwowane wyraźnie większe wartości stosunków m/I_G mogą wynikać z osiągnięcia najmniejszych rozmiarów klastrów węglowych, bądź z największej niejednorodności fazy węgla amorficznego w warstwach;
- ze względu na strukturę krystaliczną diamentu, możliwe jest występowanie w warstwie wakansów azotowych, dające wkład do tła PL w postaci wąskich pasm NV0 i NV-. Dlatego też, przy szacowaniu zawartości wodoru na podstawie współczynnik m/I_G należy się upewnić, iż w warstwie nie znajdują się znaczące ilości wtrąceń azotowych.
- Wpływ samej struktury krystalicznej diamentu na wartość parametru m/I_G jest tym mniejszy im bardziej nieuporządkowany charakter węgla amorficznego znajdującego się w warstwie diamentowej.

5. Dyskusja

Przeprowadzone badania nad warstwami nano i mikro diamentowymi pokazały, że niezależnie od warunków procesu osadzania czystość diamentu maleje wraz z zmniejszaniem się ziaren diamentowych. Jest to najprawdopodobniej naturalna konsekwencja wzrostu objętości granic ziaren, które to stanowią miejsce powstawania innych formy węgla.

Oszacowane wartości procentowe krystalicznego diamentu w poszczególnych warstwach wahały się między 14-91% dla próbek o średnich wielkościach ziaren diamentowych od 0,04 μm do 2,50 μm . Jednocześnie nie obserwowano wzrostu naprężeń czy też zdefektowania sieci krystalicznej dla warstw o największej zawartości form amorficznych węgla. Jest to najprawdopodobniej spowodowane znikomym wpływem wtrąceń węgla amorficznego na poziom naprężeń w porównaniu z takimi czynnikami jak: grubość warstwy, wielkość i preferencyjne ukierunkowanie krystalitów diamentowych, czy też zawartość wodoru lub obecność wakansów azotowych. Warto dodać również, że w materiałach amorficznych takich jak: a-C, SiC, czy SiN, obecność wodoru może powodować redukcję poziomu naprężeń wewnętrznych. Jest to spowodowane relaksacją dystorsji wiązań wewnętrznych poprzez formowanie mikro-luk oraz pasywację wiązań niewysyconych, które w innym przypadku rekonstruowałyby powierzchnie, prowadząc tym samym do skrócenie wymiarów powierzchni warstwy [5].

Największe poszerzenie linii diamentowej obserwowano dla warstw MCD, najprawdopodobniej jednak wynika to z dużej niejednorodności wielkości krystalitów w mikrokrystalicznych warstwach w porównaniu do nanokrystalicznych próbek, aniżeli większym zdefektowaniem sieci krystalicznej.

Pokazano również na podstawie dyspersji pasma G, że nawet w próbkach odznaczających się stosunkowo wąskim pasmem G, postać węgla amorficznego jest niejednorodna i w ramach inkluzji mogą występować wszystkie rodzaje klastrów węglowych: nanografity, pierścienie aromatyczne i łańcuchy olefinowe. Dla warstw diamentowych w porównaniu do czystych warstw węgla amorficznych obserwuje się większy udział klastrów pierścieni aromatycznych, a mniejszy klastrów pierścieni olefinowych, jednocześnie dla warstw NCD HF CVD zaobserwowano bardzo duże ilości klastrów nanografitowych. Potwierdza to słuszność założeń inkorporacji różnego rodzaju struktur węglowych, a nie tylko jednej formy.

Pomimo tego, wciąż jednak możliwe jest stosowanie trajektorii amorfizacji, która w takim podejściu prezentuje uśrednione zachowanie się fazy amorficznej węgla. Na podstawie położenia pasma G oraz stosunku I_D/I_G można stwierdzić, że warstwy NCD HF CVD znajdują się na przełomie I-II etapu, warstwy mikrodiamentowe na II etapie, a warstwa NCD MW CVD na etapie III trajektorii amorfizacji węgla. Również oszacowane całkowite zawartość węgla amorficznego o hybrydyzacji sp^3 odpowiadają przewidywanym wartościom szacunkowym dla tych przedziałów (dla próbek HF CVD od 0 do 20%, dla próbki MW CVD 35%).

Pokazano również, że w ogólności dla warstw wytworzonych techniką HF CVD wraz ze zmniejszaniem wielkości ziaren diamentowych faza amorficzna węgla przyjmuje postać bardziej uporządkowaną, aż do momentu wytworzenia struktur nanokrystalicznego grafitu dla warstw o ziarnach diamentowych rzędu 60 nm. Nie jest to jednak prawidłowością w przypadku warstwy wytworzonej techniką MW CVD, która to zawiera fazę węgla amorficznego o właściwościach bardzo podobnych do ta-C. Co więcej wytworzenie w nanokrystalicznych warstwach diamentowych

MW CVD znacznej ilości frakcji węgla amorficznego o hybrydyzacji sp^3 jest najprawdopodobniej główną przyczyną obserwowania dla warstw wytworzonych techniką mikrofalową znacznie większych koncentracji wodoru niż w przypadku warstw uzyskanych techniką HF CVD [5].

Zgodnie z modelem Robertson'a to zawartości fazy sp^3 kontroluje stopień uporządkowania fazy sp^2 poprzez tworzenie matrycy, w której to osadzone są klastry grafitowe połączone wiązanymi π . Im większa zawartość wiązań węgla o hybrydyzacji sp^3 tym klastry węglowe osiągają mniejsze rozmiary i większy stopień nieuporządkowania. Rzeczywiście w przypadku zbadanych warstw obserwuje się odwrotnie proporcjonalną zależność pomiędzy stopniem grafityzacji fazy, a zawartością węgla amorficznego o hybrydyzacji sp^3 .

W przypadku warstw NCD stwierdzono, na podstawie zachowania się linii diamentowej oraz obecności szerokiego pasma w położeniu $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$, że istnieje duże prawdopodobieństwo występowania w warstwie również nanokrystalitów diamentowych rzędu kilku nanometrów. Z kolei dla warstw MCD na podstawie pomiarów AFM stwierdzono występowanie najmniejszych struktur nieuporządkowanego węgla w formie struktur sferycznych o rozmiarach $\sim 20\text{ nm}$ narastających na dużych krystalitach. Ze względu na brak jednoczesnej obserwacji charakterystycznego asymetrycznego poszerzenia linii diamentowej dla próbek MCD, struktury te stanowią najprawdopodobniej tetraedyczny uwodorniony węgiel, będący pozostałością prekursorów wzrostu warstwy, a nie nanokrystaliczny diament.

Stwierdzono również, że obecność nanokrystalicznych ziaren diamentowych silnie wzmacnia syntezę struktur trans-poliacetyleny, zwłaszcza o bardzo krótkich łańcuchach. Co więcej, pokazano że zarówno w technice HF CVD jak i MW CVD, synteza łańcuchów trans-poliacetyleny zachodzi równie wydajnie, co przypisano do kluczowej roli wielkości ziaren diamentowych w procesie formowania się struktur t-Pa. Jest to najprawdopodobniej główną przyczyną obserwowania dla warstw diamentowych większych koncentracji tych struktur niż w przypadku czystych warstw węgla amorficznych.

Jednocześnie, nie stwierdzono dla warstw charakteryzujących się wysokim stopniem grafityzacji węgla amorficznego aby koncentracja wodoru, oszacowana na podstawie parametru m/I_G czyli znormalizowanej do pasma G intensywności tła fotoluminescencji, rosła z zawartością struktur t-Pa. Teoretycznie, nie musi to jeszcze oznaczać w ogólności mniejszej zawartości wodoru, a jedynie mniejszą ilość wodoru w wiązaniach o hybrydyzacji sp^3 . Jednakże przeprowadzone pomiary kąta zwilżania oraz oszacowana zawartość wiązań CHx na podstawie pomiarów XPS, wskazują jednak na rzeczywiście niższe koncentrację wodoru osiągnięte w próbkach NCD HF CVD.

Jest to szczególnie ciekawe w kontekście badań przeprowadzonych przez Michaelson'a [5], które pokazały że zawartość wodoru w warstwach diamentowych rośnie wraz ze zmniejszaniem się ziaren diamentowych. Jednakże wyniki uzyskane techniką HR-EEL (ang. High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy) wskazywały paradoksalnie, że stosunek intensywności pasma C-H/C-C jest tym wyższy im większe krystality diamentowe. Badacze wstępnie zaproponowali wytłumaczenie tej sprzeczności na podstawie zmiany czułości detekcji wiązań C-H/C-C wraz z zmianą geometrii warstw nanodiamentowych. Jednakże prawdziwym powodem tej rozbieżności może być fakt występowania innego rodzaju wiązań wodoru z węglem, w przypadku warstw MCD. Drgania rozciągające obserwowane jako pasmo w pozycji 360 meV w HR-EEL mogą tak naprawdę pochodzić od wiązań wodoru z węglem o hybrydyzacji sp^3 , a nie sp^2 .

Z kolei dla warstwy NCD wytworzonej techniką MW CVD uzyskano wysoką wartość $H\sim m/I_G$ oraz jednocześnie obserwowano jedną z najwyższych koncentracji wiązań CHx, a także jedną z najwyższych koncentracji fazy węgla amorficznego sp^3 i struktur t-Pa, spośród wszystkich zbadanych warstw. Również fakt uzyskania mniejszej zwilżalności powierzchni oraz większej koncentracji wiązań CHx dla pozostałych próbek wykazujących wyższe zawartości węgla amorficznego o hybrydyzacji sp^3 świadczy o tym, że w warstwach diamentowych wodór łączy się głównie z węglem o hybrydyzacji sp^3 .

Dodatkowo, brak obserwacji wzrostu zawartości wodoru dla NCD HF CVD, pomimo obserwowania znacznej frakcji struktur t-Pa silnie przemawia za modelem terminowania powierzchni co drugim atomem węgla łańcuchami trans-poliacetyleny, czy też modelem wzajemnie łączących się łańcuchów węglowych sp^2 .

Największe wartości współczynnika m/I_G obserwowano dla próbek o najwyższym stopniu niejednorodności fazy amorficznej węgla i jednocześnie o najmniejszej wielkości klastrów węglowych. Jednocześnie próbki te nie zawierały największych zawartości amorficznego węgla sp^3 czy też wodoru spośród wszystkich przebadanych warstw. Dodatkowo wbrew oczekiwaniom, w przypadku tych próbek największe wartości intensywności PL uzyskiwano dla miejsc o najmniejszej koncentracji fazy sp^3 . To pokazuje, że wzrost efektywności PL zależy również od samej struktury węgla, bardzo małe pierścienie aromatyczne zmniejszają prawdopodobieństwo że para elektron-dziura dyfundują z dala od siebie i zrekombinują niepromieniście, choć mechanizm ten niekoniecznie musi być związany z obecnością wodoru.

Jednocześnie dla pozostałych zbadanych warstw uzyskano wysoką korelację wartości m/I_G z oszacowaną zawartością wiązań CHx. Świadczy to o tym, że parametr m/I_G może zostać wykorzystany do oceny różnic w zawartości wodoru w warstwach diamentowych o zbliżonych parametrach procesu osadzania.

Podsumowanie

Na podstawie badań przeprowadzonych w tej rozprawie doktorskiej stwierdzono że:

- Dla warstw o znikomej zawartości węgla amorficznego o hybrydyzacji sp^3 obserwowano wysoki stopień grafityzacji fazy węgla amorficznego. Jest to najprawdopodobniej spowodowane mniejszą zawartością wodoru w gazach reakcyjnych podczas procesu osadzania, a nie samą zmniejszającą się wielkością ziaren diamentowych.
- Duża zawartość węgla amorficznego o hybrydyzacji sp^3 zmniejsza stopień uporządkowania fazy grafitopodobnej.
- W porównaniu do czystych warstw węgla amorficznych warstwy diamentowe cechowały się mniejszym udziałem klastrów łańcuchów olefinowych, a większym udziałem klastrów pierścieni aromatycznych. To może być przyczyną obserwacji silniejszej fotoluminescencji w przypadku warstw diamentowych w porównaniu do warstw DLC.
- W procesie syntezy struktur trans-poliacetyleny o zarówno bardzo krótkich jak długich łańcuchach, kluczowa jest obecność nanokrystalitów diamentowych.
- Występowanie wodoru w warstwach diamentowych jest głównie związane z obecnością frakcji węgla amorficznego o hybrydyzacji sp^3 .
- Jednocześnie dla warstw mikrokrystalicznych zaobserwowano preferencyjne występowanie węgla amorficznego o hybrydyzacji sp^3 na ścianach krystalitów, a hybrydyzacji sp^2 w formie grafitopodobnej oraz trans-poliacetyleny na granicach ziaren.
- Współczynnik m/I_G może obrazować różnice w zawartości wodoru w poszczególnych warstwach diamentowych o zbliżonych parametrach. Jednakże ze względu na czułość tego parametru na pasywację defektów, czy też nieobrazowanie wodoru w wiązaniach C(sp^2), nie może być używany do oceny bezwzględnej koncentracji wodoru.

Prace badawcze przeprowadzone dotychczas pozwoliły na wyjaśnienie wielu zagadnień dotyczących wzajemnych relacji pomiędzy różnymi formami węgla w warstwach diamentowych. Dalsze rozszerzenie badań o pomiary z udziałem takich technik jak: NMR, SIMS czy HR TEM pozwoliłoby z większą dokładnością stwierdzić jakie są bezwzględne zawartości poszczególnych form węgla oraz wodoru w całej objętości warstw diamentowych. Dodatkowo technika HR TEM być może umożliwiłaby obserwację struktur łańcuchowych trans-poliacetyleny, czy też różnych form klastrów węglowych, co również byłoby dodatkowym potwierdzeniem uzyskanych do tej pory rezultatów.

Cenne byłyby również rozszerzenie badań o większą ilość próbek diamentowych uzyskanych różnymi technikami, czy też zbadanie w jaki sposób różne formy węgla będą ewoluować podczas wygrzewania, oksydacji czy też uwodorniania.

Niewątpliwie realizacja założonych celów badawczych umożliwiła lepsze zrozumienie zagadnień związanych z materiałami węglowymi, co w konsekwencji może w przyszłości przełożyć się na skuteczniejsze wdrażanie materiałów diamentowych do zastosowań w mikroelektronice, elektrochemii, czy optyce, dla zastosowań w nauce i przemyśle.

Literatura

- [1] R. Shroder, R. Nemanich, J. Glass, Analysis of the composite structures in diamond thin films by Raman spectroscopy, *Phys. Rev. B.* 41 (1990) 3738–3745. doi:10.1103/PhysRevB.41.3738.
- [2] A.F. Azevedo, S.C. Ramos, M.R. Baldan, N.G. Ferreira, Graphitization effects of CH₄ addition on NCD growth by first and second Raman spectra and by X-ray diffraction measurements, 17 (2008) 1137–1142. doi:10.1016/j.diamond.2008.01.034.
- [3] X. Pei, S. Cheng, Y. Ma, D. Wu, J. Liu, Q. Wang, Y. Yang, H. Li, Structure and wettability property of the growth and nucleation surfaces of thermally treated freestanding CVD diamond films, *Appl. Surf. Sci.* 346 (2015) 189–193. doi:10.1016/j.apsusc.2015.03.172.
- [4] Y. Kaibara, K. Sugata, M. Tachiki, H. Umezawa, H. Kawarada, Control wettability of the hydrogen-terminated diamond surface and the oxidized diamond surface using an atomic force microscope, *Diam. Relat. Mater.* 12 (2003) 560–564. doi:10.1016/S0925-9635(02)00373-4.
- [5] S. Michaelson, O. Ternyak, R. Akhvediani, A. Hoffman, A. Lafosse, R. Azria, O.A. Williams, D.M. Gruen, S. Michaelson, O. Ternyak, R. Akhvediani, A. Hoffman, Hydrogen concentration and bonding configuration in polycrystalline diamond films : From micro-to nanometric grain size, *J. Appl. Phys.* 102 (2014). doi:10.1063/1.2818372.
- [6] R.D. Maclear, J.E. Butler, S.H. Connell, B.P. Doyle, I.Z. Machi, D.B. Rebuli, J.P.F. Sellschop, E. Sideras-haddad, The distribution of hydrogen in polycrystalline CVD diamond, *Diam. Relat. Mater.* 8 (1999) 1615–1619. doi:10.1016/S0925-9635(99)00061-8.
- [7] G.D. P. Reichart, G. Datzmann, A. Hauptner, R. Hertenberger, C. Wild, Three-Dimensional Hydrogen Microscopy in Diamond, *Science* (80-.). 306 (2004) 1537–1540. doi:10.1126/science.1102910.
- [8] C.J. Tang, H. Hou, A.J.S. Fernandes, X.F. Jiang, J.L. Pinto, H. Ye, Investigation of bonded hydrogen defects in nanocrystalline diamond films grown with nitrogen/methane/hydrogen plasma at high power conditions, *J. Cryst. Growth.* 460 (2017) 16–22. doi:10.1016/j.jcrysgro.2016.12.050.
- [9] K. Teii, T. Ikeda, A. Fukutomi, K. Uchino, K. Teii, T. Ikeda, A. Fukutomi, K. Uchino, Effect of hydrogen plasma exposure on the amount of trans-polyacetylene in nanocrystalline diamond films, *J. Vac. Sci. Technol. B.* 24 (2006) 263–266. doi:10.1116/1.2163885.
- [10] F. Klauser, D. Steinmüller-Nethl, R. Kaindl, E. Bertel, N. Memmel, Raman studies of nano- and ultra-nanocrystalline diamond films grown by hot-filament CVD, *Chem. Vap. Depos.* 16 (2010) 127–135. doi:10.1002/cvde.200906827.
- [11] D. Ballutaud, T. Kociniewski, J. Vigneron, N. Simon, H. Girard, Hydrogen incorporation, bonding and stability in nanocrystalline diamond films, *Diam. Relat. Mater.* 17 (2008) 1127–1131. doi:10.1016/j.diamond.2008.01.067.
- [12] K.M. Mcnamara, K.K. Gleason, C.J. Robinson, Quantitative correlation of infrared absorption with nuclear magnetic resonance measurements of hydrogen content in diamond films, *J. Vac. Sci. Technol. A.* 10 (1992) 3143. doi:10.1116/1.577834.

- [13] J. Robertson, Diamond-like amorphous carbon, *Mater. Sci. Eng. R Reports*. 37 (2002) 129–281. doi:10.1016/S0927-796X(02)00005-0.
- [14] B. Marchon, J. Gui, K. Grannen, G.C. Rauch, J.W. Ager III, S.R.P. Silva, J. Robertson, Photoluminescence and Raman Spectroscopy in Hydrogenated Carbon Films, *IEEE Trans. Magn.* 33 (1997) 3148–3150. doi:10.1109/20.617873.
- [15] L. Bergman, *Photoluminescence and Raman Analysis of Impurities and Defects in Diamond Films*, 1995.
- [16] K. Fabisiak, R. Torz-Piotrowska, E. Stryga, M. Szybowicz, K. Paprocki, A. Banaszak, P. Popielarski, The influence of working gas on CVD diamond quality, *Mater. Sci. Eng. B*. 177 (2012) 1352–1357. doi:10.1016/j.mseb.2011.12.013.
- [17] Y. Zhang, N. Yang, M. Murugananthan, S. Yoshihara, Electrochemical degradation of PNP at boron-doped diamond and platinum electrodes, *J. Hazard. Mater.* 244-245 (2013) 295–302. doi:10.1016/j.jhazmat.2012.11.038.
- [18] L. Mosinska, K. Fabisiak, K. Paprocki, M. Kowalska, P. Popielarski, M. Szybowicz, Undoped CVD diamond films for electrochemical applications, *Electrochim. Acta*. 104 (2013) 481–486. doi:10.1016/j.electacta.2013.03.111.
- [19] C.E. Nebel, B. Rezek, D. Shin, H. Uetsuka, N. Yang, Diamond for bio-sensor applications, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 40 (2007) 6443–6466. doi:10.1088/0022-3727/40/20/S21.
- [20] A.E. Hadjinicolaou, R.T. Leung, D.J. Garrett, K. Ganesan, K. Fox, D.A.X. Nayagam, M.N. Shivdasani, H. Mef, M.R. Ibbotson, S. Praver, B.J.O. Brien, Biomaterials Electrical stimulation of retinal ganglion cells with diamond and the development of an all diamond retinal prosthesis, *Biomaterials*. 33 (2012) 5812–5820. doi:10.1016/j.biomaterials.2012.04.063.
- [21] R.A. Campos, V.J. Trava-airoldi, O.R. Bagnato, J.R. Moro, E.J. Corat, Development of nanocrystalline diamond windows for application in synchrotron beamlines, *Vacuum*. 89 (2013) 21–25. doi:10.1016/j.vacuum.2012.09.007.
- [22] Z. Remes, H. Kozak, B. Rezek, E. Ukraintsev, O. Babchenko, A. Kromka, H.A. Girard, J.C. Arnault, P. Bergonzo, Diamond-coated ATR prism for infrared absorption spectroscopy of surface-modified diamond nanoparticles, *Appl. Surf. Sci.* 270 (2013) 411–417. doi:10.1016/j.apsusc.2013.01.039.
- [23] X. Ding, M. Rahman, A study of the performance of cutting polycrystalline Al 6061 T6 with single crystalline diamond micro-tools, *Precis. Eng.* 36 (2012) 593–603. doi:10.1016/j.precisioneng.2012.04.009.
- [24] O. Auciello, S. Pacheco, A. V Sumant, C. Gudeman, S. Sampath, A. Datta, R.W. Carpick, V.P. Adiga, P. Zurcher, Z. Ma, H. Yuan, J.A. Carlisle, B. Kabius, J. Hiller, S. Srinivasan, Are Diamonds a MEMS' Best Friends?, *IEEE Microw. Mag.* 8 (2007) 61–75. doi:10.1109/MMM.2007.907816.
- [25] P. Olivero, S. Rubanov, P. Reichart, B.C. Gibson, S.T. Huntington, J.R. Rabeau, A.D. Greentree, J. Salzman, D. Moore, D.N. Jamieson, S. Praver, Characterization of three-dimensional microstructures in single-crystal diamond, *Diam. Relat. Mater.* 15 (2006) 1614–1621. doi:10.1016/j.diamond.2006.01.018.

- [26] V. V. Parashchuk, On efficiency of power diode lasers using diamond heat sinks, *Mater. Today Proc.* 3 (2016) S165–S170. doi:10.1016/j.matpr.2016.02.028.
- [27] R.S. Sussmann, ed., *CVD Diamond for Electronic Devices and Sensors*, John Wiley & Sons, Ltd, 2009.
- [28] D.M. Trucchi, C. Scilletta, E. Cappelli, P.G. Merli, S. Zoffoli, G. Mattei, P. Ascarelli, Optimization of the performance of CVD diamond electron multipliers, *Diam. Relat. Mater.* 15 (2006) 827–832. doi:10.1016/j.diamond.2005.12.038.
- [29] P. Gluche, S. Member, A. Aleksov, A. Vescan, W. Ebert, E. Kohn, Diamond surface-channel FET structure with 200 V breakdown voltage, *IEEE Electron Device Lett.* 18 (1997) 547–549. doi:10.1109/55.641441.
- [30] C.E. Nebel, Chapter 1 - General properties of diamond, in: *Nanodiamonds*, 6th ed., Elsevier Inc., 2017: pp. 1–24. doi:10.1016/B978-0-32-343029-6.00001-5.
- [31] M.L. Markham, J.M. Dodson, G.A. Scarsbrook, D.J. Twitchen, G. Balasubramanian, F. Jelezko, J. Wrachtrup, Materials CVD diamond for spintronics, *Diam. Relat. Mater.* 20 (2011) 134–139. doi:10.1016/j.diamond.2010.11.016.
- [32] R.J. Nemanich, J.A. Carlisle, A. Hirata, K. Haenen, CVD diamond—Research, applications, and challenges, *MRS Bull.* 39 (2014) 490–494. doi:10.1557/mrs.2014.97.
- [33] P.W. May, Diamond thin films: a 21st-century material, *Philos. Trans. R. Soc. London. A.* (2000) 437–495.
- [34] S.-T. Lee, Z. Lin, X. Jiang, CVD diamond films: nucleation and growth, *Mater. Sci. Eng. R Reports.* 25 (1999) 123–154. doi:10.1016/S0927-796X(99)00003-0.
- [35] R.F. Davis, *Diamond Films and Coatings*, Noyes Publications, New Jersey, 1993.
- [36] W. Jacob, W. Möller, On the structure of thin hydrocarbon films On the structure of thin hydrocarbon films, *Appl. Phys. Lett.* 63 (1993) 63–66. doi:10.1063/1.110683.
- [37] A.C. Ferrari, J. Robertson, Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, *Phys. Rev. B.* 61 (2000) 14095–14107. doi:10.1103/PhysRevB.61.14095.
- [38] L.R. Saravia, D. Brust, Band Structure and Interband Optical Absorption in Diamond, *Phys. Rev.* 170 (1968) 683–686. doi:10.1103/PhysRev.170.683.
- [39] A.T. Collins, The characterisation of point defects in diamond by luminescence spectroscopy, *Diam. Relat. Mater.* 1 (1992) 457–469. doi:10.1016/0925-9635(92)90146-F.
- [40] B.V. Spitsyn, L.L. Bouilov, B.V. Derjaguin, Vapor Growth Of Diamond On Diamond And Other Surfaces, *J. Cryst. Growth.* 52 (1981) 219–226. doi:10.1016/0022-0248(81)90197-4.
- [41] K.V. Ravi, Morphological instabilities in the low pressure synthesis of diamond, *Jounral Mater. Reaserch.* 7 (1992) 384–393. doi:10.1557/JMR.1992.0384.
- [42] F. Tuinstra, J.L. Koenig, Raman Spectrum of Graphite, *J. Chem. Phys.* 53 (1970) 1126–1130. doi:10.1063/1.1674108.

- [43] B. Trauzettel, Od grafitu do grafenu *, *Postępy Fiz.* 58 (2007).
- [44] J.W. McClure, Energy Band Structure of Graphite *, *IBM J.* 8 (1964) 255–261. doi:10.1147/rd.83.0255.
- [45] M. Inagaki, F. Kang, Chapter 2 - Fundamental Science of Carbon Materials, in: *Mater. Sci. Eng. Carbon Fundam.* (Second Ed., 2014: pp. 17–217. doi:10.1016/B978-0-12-800858-4.00002-4.
- [46] J. Robertson, Amorphous carbon, *Adv. Phys.* 35 (1986) 317–374. doi:10.1080/00018738600101911.
- [47] J. Robertson, Preparation and properties of amorphous carbon, *J. Non. Cryst. Solids.* 137-138 (1991) 825–830. doi:10.1016/S0022-3093(05)80247-9.
- [48] J. Robertson, Electronic processes in hydrogenated amorphous carbon, *J. Non. Cryst. Solids.* 200 (1996) 615–618. doi:10.1016/0022-3093(95)00775-X.
- [49] Rusli, G.A.J. Amaratunga, S.R.P. Silva, Photoluminescence in amorphous carbon thin films and its relation to the microscopic properties, *Thin Solid Films.* 270 (1995) 160–164. doi:10.1016/0040-6090(95)06911-9.
- [50] T. LopezRios, E. Sandre, S. Leclercq, E. Sauvain, Polyacetylene in diamond films evidenced by surface enhanced Raman scattering, *Phys. Rev. Lett.* 76 (1996) 4935–4938. doi:10.1103/PhysRevLett.76.4935.
- [51] D. Zhang, R.Q. Zhang, Signature of nanodiamond in raman spectra: A density functional theoretical study, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 9006–9013. doi:10.1021/jp046330d.
- [52] Q. Su, Y. Xia, L. Wang, J. Liu, W. Shi, Influence of texture on optical and electrical properties of diamond films, *Vacuum.* 81 (2007) 644–648. doi:10.1016/j.vacuum.2006.09.005.
- [53] D. Petrini, K. Larsson, A Theoretical Study of the Energetic Stability and Geometry of Hydrogen- and Oxygen-Terminated Diamond (100) Surfaces, *J. Phys. Chem. C.* 111 (2007) 795–801. doi:10.1021/jp063383h.
- [54] T. Liu, D. Raabe, W. Mao, S. Zaeferrer, Microtexture and Grain Boundaries in Freestanding CVD Diamond Films: Growth and Twinning Mechanisms, *Adv. Fuctional Mater.* 19 (2009) 3880–3891. doi:10.1002/adfm.200901231.
- [55] Z.Q. Xie, J. Bai, Y.S. Zhou, Y. Gao, J. Park, T. Guillemet, L. Jiang, X.C. Zeng, Y.F. Lu, Control of crystallographic orientation in diamond synthesis through laser resonant vibrational excitation of precursor molecules, *Sci. Rep.* 4 (2014) 1–7. doi:10.1038/srep04581.
- [56] F. Maier, J. Ristein, L. Ley, Electron affinity of plasma-hydrogenated and chemically oxidized diamond (100) surfaces, *Phys. Rev. B.* 64 (2001) 1–7. doi:10.1103/PhysRevB.64.165411.
- [57] T. Dieing, O. Hollricher, J. Toporski, eds., *Confocal Raman Microscopy*, Springer, New York, 2010. doi:10.1007/978-3-642-12522-5.

- [58] P.K. Chu, L. Li, Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films, *Mater. Chem. Phys.* 96 (2006) 253–277. doi:10.1016/j.matchemphys.2005.07.048.
- [59] A. Bratt, A.R. Barron, XPS of Carbon Nanomaterials, in: A.R. Barron (Ed.), *Phys. Methods Chem. Nano Sci.*, OpenStax, 2012: pp. 365–380. <http://cnx.org/content/col110699/1.14/>.
- [60] G.K.H. Pang, K.Z. Baba-Kishi, A. Patel, Topographic and phase-contrast imaging in atomic force microscopy, *Ultramicroscopy*. 81 (2000) 35–40. doi:10.1016/S0304-3991(99)00164-3.
- [61] M. Drozdowski, ed., *Spektroskopia ciała stałego, II*, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań, 2001.
- [62] H. Richter, Z.P. Wang, L. Ley, The One Phonon Raman Spectrum In Microcrystalline Silicon, *Solid State Commun.* 39 (1981) 625–629. doi:10.1016/0038-1098(81)90337-9.
- [63] R.J. Nemanich, S.A. Solin, First- and second-order Raman scattering from finite-size crystals of graphite, *Phys. Rev. B.* 20 (1979) 392–401. doi:10.1103/PhysRevB.20.392.
- [64] S. Praver, R.J. Nemanich, Raman spectroscopy of diamond and doped diamond., *Philos. Trans. A. Math. Phys. Eng. Sci.* 362 (2004) 2537–2565. doi:10.1098/rsta.2004.1451.
- [65] S. Praver, K.W. Nugent, D.N. Jamieson, J.O. Orwa, L.A. Bursill, J.L. Peng, The Raman spectrum of nanocrystalline diamond, *Chem. Phys. Lett.* 332 (2000) 93–97. doi:10.1016/S0009-2614(00)01236-7.
- [66] R.J. Nemanich, J.T. Glass, G. Lucovsky, R.E. Shroder, Raman scattering characterization of carbon bonding in diamond and diamondlike thin films, *J. Vac. Sci. Technol. A.* 6 (1988) 1783–1787. doi:10.1116/1.575297.
- [67] R.J. Nemanich, S.A. Solin, Richard M. Martin, Light scattering study of boron nitride microcrystals, *Phys. Rev. B.* 23 (1981) 6348–6356. doi:10.1103/PhysRevB.23.6348.
- [68] M. Yoshikawa, Y. Mori, M. Maegawa, G. Katagiri, H. Ishida, A. Ishitani, Raman scattering from diamond particles, *Appl. Phys. Lett.* 62 (1993) 3114–3116. doi:10.1063/1.109154.
- [69] A.K. Arora, T.R. Ravindran, G.L.N. Reddy, A.K. Sikder, Nature of confinement of phonons in nanocrystalline CVD diamond, *Diam. Relat. Mater.* 10 (2001) 1477–1485. doi:10.1016/S0925-9635(00)00616-6.
- [70] M. Yoshikawa, Y. Mori, H. Obata, M. Maegawa, G. Katagiri, H. Ishida, A. Ishitani, Raman scattering from nanometer-sized diamond, *Appl. Phys. Lett.* 67 (1995) 694. doi:10.1063/1.115206.
- [71] Z. Sun, J.R. Shi, B.K. Tay, S.P. Lau, UV Raman characteristics of nanocrystalline diamond films with different grain size, *Diam. Relat. Mater.* 9 (2000) 1979–1983. doi:10.1016/S0925-9635(00)00349-6.
- [72] D.S. Knight, W.B. White, Characterization of diamond films by Raman spectroscopy, *J. Mater. Res.* 4 (1989) 385–393. doi:10.1557/JMR.1989.0385.

- [73] P. Pavone, K. Karch, O. Schütt, D. Strauch, W. Windl, P. Giannozzi, S. Baroni, Ab initio lattice dynamics of diamond, *Phys. Rev. B.* 48 (1993) 3156–3163. doi:10.1103/physrevb.48.3156.
- [74] A.M. Zaitsev, *Optical Properties of Diamond*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2001. doi:10.1007/978-3-662-04548-0.
- [75] J. Filik, Raman spectroscopy: a the lightest touch, *Spectrosc. Eur.* 17 (2005) 10–16. doi:10.1088/0022-3727/46/12/122001.
- [76] P. Lespade, R. Al-Jishi, M.S. Dresselhaus, Model for Raman scattering from incompletely graphitized carbons, *Carbon N. Y.* 20 (1982) 427–431. doi:10.1016/0008-6223(82)90043-4.
- [77] L.C. Nistor, J. Van Landuyt, V.G. Ralchenko, E.D. Obraztsova, A.A. Smolin, Nanocrystalline diamond films: transmission electron microscopy and Raman spectroscopy characterization, *Diam. Relat. Mater.* 6 (1997) 159–168. doi:10.1016/S0925-9635(96)00743-1.
- [78] S.R.P. Silva, G.A.J. Amaratunga, E.K.H. Salje, K.M. Knowles, Evidence of hexagonal diamond in plasma-deposited carbon films, *J. Mater. Sci.* 29 (1994) 4962–4966. doi:10.1007/BF01151085.
- [79] P. Mallet-Ladeira, P. Puech, C. Toulouse, M. Cazayous, N. Ratel-Ramond, P. Weisbecker, G.L. Vignoles, M. Monthieux, A Raman study to obtain crystallite size of carbon materials: A better alternative to the Tuinstra-Koenig law, *Carbon N. Y.* 80 (2014) 629–639. doi:10.1016/j.carbon.2014.09.006.
- [80] J. Schwan, S. Ulrich, V. Batori, H. Ehrhardt, S. Silva, Raman spectroscopy on amorphous carbon films, *J. Appl. Phys.* 80 (1996) 440. doi:10.1063/1.362745.
- [81] F. Silva, A. Gicquel, A. Tardieu, P. Cledat, T. Chauveau, Control of an MPACVD reactor for polycrystalline textured diamond films synthesis: role of microwave power density, *Diam. Relat. Mater.* 5 (1996) 338–344. doi:10.1016/0925-9635(95)00428-9.
- [82] J.W. Ager, M.D. Drory, Quantitative measurement of residual biaxial stress by Raman spectroscopy in diamond grown on a Ti alloy by chemical vapor deposition, *Phys. Rev. B.* 48 (1993) 2601–2607. doi:10.1103/PhysRevB.48.2601.
- [83] S.A. Stuart, S. Prawer, P.S. Weiser, Growth-sector dependence of fine structure in the first-order Raman diamond line from large isolated chemical-vapor-deposited diamond crystals, *Appl. Phys. Lett.* 62 (1993) 1227–1229. doi:10.1063/1.108742.
- [84] V.G. Ralchenko, A.A. Smolin, V.G. Pereverzev, E.D. Obraztsova, K.G. Korotoushenko, V.I. Konov, Y. V. Lakhokin, E.N. Loubnin, Diamond deposition on steel with CVD tungsten intermediate layer, *Diam. Relat. Mater.* 4 (1995) 754–758. doi:10.1016/0925-9635(94)05299-9.
- [85] L. Chandra, M. Chhowalla, G.A.J. Amaratunga, T.W. Clyne, Residual stresses and debonding of diamond films on titanium alloy substrates, *Diam. Relat. Mater.* 5 (1996) 674–681. doi:10.1016/0925-9635(95)00431-9.

- [86] K. Fabisiak, J.-M. Philipoz, H. van den Bergh, The Raman spectroscopy of diamond films deposited on metal and insulator substrates with varying thermal expansion coefficient, *Diam. Relat. Mater.* 1 (1992) 77–82. doi:10.1016/0925-9635(92)90003-7.
- [87] L. Bergman, R.J. Nemanich, Raman and photoluminescence analysis of stress state and impurity distribution in diamond thin films, *J. Appl. Phys.* 78 (1995) 6709–6719. doi:10.1063/1.360495.
- [88] C. Li, H. Li, D. Niu, F. Lu, W. Tang, G. Chen, H. Zhou, F. Chen, Effects of residual stress distribution on the cracking of thick freestanding diamond films produced by DC arc jet plasma chemical vapor deposition operated at gas recycling mode, *Surf. Coatings Technol.* 201 (2007) 6553–6556. doi:10.1016/j.surfcoat.2006.09.073.
- [89] F. Long, Q. Wei, Z.M. Yu, J. Luo, X. Zhang, H. Long, X. Wub, Effects of temperature and Mo₂C layer on stress and structural properties in CVD diamond film grown on Mo foil, *J. Alloys Compd.* 579 (2013) 638–645. doi:10.1016/j.jallcom.2013.06.146.
- [90] K.H. Chen, Y.L. Lai, L.C. Chen, J.Y. Wu, F.J. Kao, High-temperature Raman study in CVD diamond, *Thin Solid Films.* 270 (1995) 143–147. doi:10.1016/0040-6090(95)06856-2.
- [91] N. Woehrl, V. Buck, Influence of hydrogen on the residual stress in nanocrystalline diamond films, *Diam. Relat. Mater.* 16 (2007) 748–752. doi:10.1016/j.diamond.2006.11.059.
- [92] N.G. Ferreira, E. Abramof, E.J. Corat, V.J. Trava-Airoldi, Residual stresses and crystalline quality of heavily boron-doped diamond films analysed by micro-Raman spectroscopy and X-ray diffraction, *Carbon N. Y.* 41 (2003) 1301–1308. doi:10.1016/S0008-6223(03)00071-X.
- [93] T. Guillemet, Z.Q. Xie, Y.S. Zhou, J.B. Park, A. Veillere, W. Xiong, J.M. Heintz, J.F. Silvain, N. Chandra, Y.F. Lu, Stress and phase purity analyses of diamond films deposited through laser-assisted combustion synthesis, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 3 (2011) 4120–4125. doi:10.1021/am201010h.
- [94] F. Chen, G. Xu, C. Ma, G. Xu, Thermal residual stress of polycrystalline diamond compacts, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 20 (2010) 227–232. doi:10.1016/S1003-6326(09)60126-6.
- [95] J.H. Jeong, S.Y. Lee, W.S. Lee, Y.J. Baik, D. Kwon, Mechanical analysis for crack-free release of chemical-vapor-deposited diamond wafers, *Diam. Relat. Mater.* 11 (2002) 1597–1605. doi:10.1016/S0925-9635(02)00105-X.
- [96] M.G. Donato, G. Faggio, M. Marinelli, G. Messina, E. Milani, A. Paoletti, S. Santangelo, A. Tucciarone, G.V. Rinati, A joint macro-/micro- Raman investigation of the diamond lineshape in CVD films: The influence of texturing and stress, *Diam. Relat. Mater.* 10 (2001) 1535–1543. doi:10.1016/S0925-9635(01)00366-1.
- [97] P. Mernagh, R.P. Cooney, R.A. Johnson, Raman Spectra Of Graphon Carbon Black, *Carbon N. Y.* 22 (1984) 2–5. doi:10.1016/0008-6223(84)90130-1.
- [98] L.G. Caçado, K. Takai, T. Enoki, M. Endo, Y.A. Kim, H. Mizusaki, A. Jorio, L.N. Coelho, R. Magalhães-Paniago, M.A. Pimenta, General equation for the determination of the crystallite size l_a of nanographite by Raman spectroscopy, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 1–4. doi:10.1063/1.2196057.

- [99] A. Dychalska, K. Fabisiak, K. Paprocki, W. Koczorowski, The effect of low temperature thermal treatment on structural and chemical composition of a-C film with nc-G admixture studied by Raman spectroscopy, *Diam. Relat. Mater.* 95 (2019) 44–54. doi:10.1016/j.diamond.2019.03.016.
- [100] L. Zhang, X. Wei, Y. Lin, F. Wang, A ternary phase diagram for amorphous carbon, *Carbon N. Y.* 94 (2015) 202–213. doi:10.1016/j.carbon.2015.06.055.
- [101] M. Couzi, J.-L. Bruneel, D. Talaga, L. Bokobza, A multi wavelength Raman scattering study of defective graphitic carbon materials: The first order Raman spectra revisited, *Carbon N. Y.* 107 (2016) 388–394. doi:10.1016/j.carbon.2016.06.017.
- [102] L. Lajaunie, C. Pardanaud, C. Martin, P. Puech, C. Hu, M.J.J. Biggs, R. Arenal, Advanced spectroscopic analyses on a:C-H materials: Revisiting the EELS characterization and its coupling with multi-wavelength Raman spectroscopy, *Carbon N. Y.* 112 (2017) 149–161. doi:10.1016/j.carbon.2016.10.092.
- [103] M. Yoshikawa, G. Katagiri, H. Ishida, A. Ishitani, T. Akamatsu, M. Yoshikawa, G. Katagiri, H. Ishida, A. Ishitani, Resonant Raman scattering of diamondlike amorphous carbon films, *Appl. Phys. Lett.* 52 (1988) 1639–1641. doi:10.1063/1.99060.
- [104] M. Cardona, ed., *Light Scattering in Solids I*, 2nd ed., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, 1983.
- [105] M. Cardona, G. Guntherodt, eds., *Light Scattering in Solids II*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, 1982.
- [106] K.W. Nugent, S. Prawer, Confocal Raman strain mapping of isolated single CVD diamond crystals, *Diam. Relat. Mater.* 7 (1998) 215–221. doi:10.1016/S0925-9635(97)00212-4.
- [107] A. Merlen, J. Buijnsters, C. Pardanaud, A. Guide, A Guide to and Review of the Use of Multiwavelength Raman Spectroscopy for Characterizing Defective Aromatic Carbon Solids: from Graphene to Amorphous Carbons, *Coatings*. 7 (2017) 55. doi:10.3390/coatings7100153.
- [108] M. Yoshikawa, G. Katagiri, H. Ishida, A. Ishitani, T. Akamatsu, Raman spectra of diamondlike amorphous carbon films, *J. Appl. Phys.* 64 (1988) 6464–6468. doi:10.1063/1.342063.
- [109] J.R.U. Shi, X. Shi, Z. Sun, S.P. Lau, B.K. Tay, H.S. Tan, Resonant Raman studies of tetrahedral amorphous carbon films, *Diam. Relat. Mater.* 10 (2001) 76–81. doi:10.1016/S0925-9635(00)00403-9.
- [110] A.C. Ferrari, J. Robertson, Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon, *Phys. Rev. B.* 64 (2001) 1–13. doi:10.1103/PhysRevB.64.075414.
- [111] C. Casiraghi, A.C. Ferrari, J. Robertson, Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons, *Phys. Rev. B.* 72 (2005) 1–14. doi:10.1103/PhysRevB.72.085401.
- [112] C. Casiraghi, F. Piazza, A.C. Ferrari, D. Grambole, J. Robertson, Bonding in hydrogenated diamond-like carbon by Raman spectroscopy, *Diam. Relat. Mater.* 14 (2005) 1098–1102. doi:10.1016/j.diamond.2004.10.030.

- [113] G. Adamopoulos, J. Robertson, N.A. Morrison, C. Godet, Hydrogen content estimation of hydrogenated amorphous carbon by visible Raman spectroscopy, *J. Appl. Phys.* 96 (2004) 6348–6352. doi:10.1063/1.1811397.
- [114] N.M.J. Conway, A.C. Ferrari, A.J. Flewitt, J. Robertson, W.I. Milne, A. Tagliaferro, W. Beyer, Defect and disorder reduction by annealing in hydrogenated tetrahedral amorphous carbon, *Diam. Relat. Mater.* 9 (2000) 765–770. doi:10.1016/S0925-9635(99)00271-X.
- [115] C. Pardanaud, C. Martin, G. Giacometti, P. Roubin, B. Pégourié, C. Hopf, T. Schwarz-selinger, Long-term H-release of hard and intermediate between hard and soft amorphous carbon evidenced by in situ Raman microscopy under isothermal heating G-band D-band, *Diam. Relat. Mater.* 37 (2013) 92–96. doi:10.1016/j.diamond.2013.05.001.
- [116] C. Pardanaud, C. Martin, P. Roubin, G. Giacometti, C. Hopf, T. Schwarz-selinger, W. Jacob, Raman spectroscopy investigation of the H content of heated hard amorphous carbon layers, *Diam. Relat. Mater.* 34 (2013) 100–104. doi:10.1016/j.diamond.2013.02.009.
- [117] F. Rose, N. Wang, R. Smith, Q. Xiao, H. Inaba, T. Matsumura, Y. Saito, Q. Dai, B. Marchon, F. Mangolini, R.W. Carpick, Complete characterization by Raman spectroscopy of the structural properties of thin hydrogenated diamond-like carbon films exposed to rapid thermal annealing, *J. Appl. Phys.* 116 (2014) 123516. doi:10.1063/1.4896838.
- [118] S.J. Henley, J.D. Carey, S.R.P. Silva, Room temperature photoluminescence from nanostructured amorphous carbon, *Appl. Phys. Lett.* 6236 (2012) 85–88. doi:10.1063/1.1839641.
- [119] L. Bergman, B.R. Stoner, K.F. Turner, J.T. Glass, R.J. Nemanich, Microphotoluminescence and Raman scattering study of defect formation in diamond films, *J. Appl. Phys.* 73 (1993) 3951–3957. doi:10.1063/1.352858.
- [120] R.N. Wenzel, Resistance Of Solid Surfaces To Wetting By Water, *Ind. Eng. Chem.* 28 (1936) 988–994. doi:10.1021/ie50320a024.
- [121] X. Li, J. Perkins, R. Collazo, R.J. Nemanich, Z. Sitar, Investigation of the effect of the total pressure and methane concentration on the growth rate and quality of diamond thin films grown by MPCVD, *Diam. Relat. Mater.* 15 (2006) 1784–1788. doi:10.1016/j.diamond.2006.09.008.
- [122] D. Ballutaud, F. Jomard, T. Kociniewski, E. Rzepka, H. Girard, S. Saada, Sp³/sp² character of the carbon and hydrogen configuration in micro- and nanocrystalline diamond, *Diam. Relat. Mater.* 17 (2008) 451–456. doi:10.1016/j.diamond.2007.10.004.
- [123] A.J.S. Fernandes, M.A. Neto, F.A. Almeida, R.F. Silva, F.M. Costa, Nano- and micro-crystalline diamond growth by MPCVD in extremely poor hydrogen uniform plasmas, *Diam. Relat. Mater.* 16 (2007) 757–761. doi:10.1016/j.diamond.2006.12.029.
- [124] P.W. May, J.A. Smith, K.N. Rosser, 785 nm Raman spectroscopy of CVD diamond films, *Diam. Relat. Mater.* 17 (2008) 199–203. doi:10.1016/j.diamond.2007.12.013.
- [125] M. Rybachuk, J.M. Bell, Electronic states of trans-polyacetylene, poly(p-phenylene vinylene) and sp-hybridised carbon species in amorphous hydrogenated carbon probed by resonant Raman scattering, *Carbon N. Y.* 47 (2009) 2481–2490. doi:10.1016/j.carbon.2009.04.049.

- [126] T. Oshiro, M. Yamazato, A. Higa, M. Toguchi, Raman Analysis of trans -Polyacetylene Chains in Hydrogenated Amorphous Carbon Films, *Japan Soc. Appl. Phys.* 46 (2007) 756–760. doi:10.1143/JJAP.46.756.
- [127] F. Piazza, A. Golanski, S. Schulze, G. Relihan, Transpolyacetylene chains in hydrogenated amorphous carbon films free of nanocrystalline diamond, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 358–360. doi:10.1063/1.1538349.
- [128] A.C. Ferrari, J. Robertson, Origin of the 1150-cm⁻¹ Raman mode in nanocrystalline diamond, *Phys. Rev. B.* 63 (2001) 2–5. doi:10.1103/PhysRevB.63.121405.
- [129] J. Wasyluk, T.S. Perova, D.W.M. Lau, M.B. Taylor, D.G. McCulloch, J. Stopford, Ultraviolet and visible Raman analysis of thin a-C films grown by filtered cathodic arc deposition, 19 (2010) 514–517. doi:10.1016/j.diamond.2010.01.019.
- [130] K.W.R. Gilkes, H.S. Sands, D.N. Batchelder, J. Robertson, W.I. Milne, Direct observation of sp³ bonding in tetrahedral amorphous carbon using ultraviolet Raman spectroscopy, *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997) 1–4. doi:10.1063/1.118798.
- [131] V.I. Korepanov, H. Hamaguchi, E. Osawa, V. Ermolenkov, I.K. Lednev, B.J.M. Etzold, O. Levinson, B. Zousman, C. Prakash, H. Chang, Carbon structure in nanodiamonds elucidated from Raman spectroscopy, *Carbon* N. Y. 121 (2017) 322–329. doi:10.1016/j.carbon.2017.06.012.
- [132] C. Baron, S. Ghodbane, a. Deneuille, E. Bustarret, L. Ortega, F. Jomard, Detection of CH_x bonds and sp² phases in polycrystalline and ta-C:H films from Raman spectra excited at 325 nm, *Diam. Relat. Mater.* 14 (2005) 949–953. doi:10.1016/j.diamond.2005.01.039.
- [133] P.W. May, W.J. Ludlow, M. Hannaway, P.J. Heard, J.A. Smith, K.N. Rosser, Raman and conductivity studies of boron-doped microcrystalline diamond, faceted nanocrystalline diamond and cauliflower diamond films, *Diam. Relat. Mater.* 17 (2008) 105–117. doi:10.1016/j.diamond.2007.11.005.
- [134] M. Ali, M. Ürgen, Surface morphology, growth rate and quality of diamond films synthesized in hot filament CVD system under various methane concentrations, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 8420–8426. doi:10.1016/j.apsusc.2011.04.097.
- [135] A.F. Azevedo, J.T. Matsushima, F.C. Vicentin, M.R. Baldan, N.G. Ferreira, Surface characterization of NCD films as a function of sp²/sp³ carbon and oxygen content, *Appl. Phys. Lett.* 255 (2009) 6565–6570. doi:10.1016/j.apsusc.2009.02.041.
- [136] J. Mossbrucker, J. Asmussen, 3-D determination of the location and absolute amount of sp² and sp³ bound carbon and stress components in CVD diamond films using multi-color polarized Raman spectroscopy, *Diam. Relat. Mater.* 8 (1999) 663–667. doi:10.1016/S0925-9635(98)00390-2.
- [137] K.H. Chen, Y.L. Lai, J.C. Lin, K.J. Song, L.C. Chen, C.Y. Huang, Micro-Raman for diamond film stress analysis, *Diam. Relat. Mater.* 4 (1995) 460–463. doi:10.1016/0925-9635(94)05319-7.
- [138] H. Li, B.W. Sheldon, A. Kothari, Z. Ban, B.L. Walden, Stress evolution in nanocrystalline diamond films produced by chemical vapor deposition, *J. Appl. Phys.* 100 (2006). doi:10.1063/1.2357992.

- [139] A.G. Montaña-Figueroa, J.J. Alcantar-Peña, P. Tirado, A. Abraham, E. de Obaldia, O. Auciello, Tailoring of Polycrystalline Diamond Surfaces from Hydrophilic to Superhydrophobic via Synergistic Chemical plus Micro-structuring Processes, *Carbon N. Y.* 139 (2018) 361–368. doi:10.1016/j.carbon.2018.06.062.
- [140] F.C. Tai, S.C. Lee, C.H. Wei, S.L. Tyan, Correlation between ID/G Ratio from Visible Raman Spectra and sp²/sp³ Ratio from XPS Spectra of Annealed Hydrogenated DLC Film, *Mater. Trans.* 47 (2006) 1847–1852. doi:10.2320/matertrans.47.1847.
- [141] B. Ren, J. Huang, H. Yu, W. Yang, L. Wang, Z. Pan, L. Wang, X-ray photoelectron spectroscopy, *Appl. Surf. Sci.* (2015). doi:10.1016/j.apsusc.2015.10.067.
- [142] C.A. Davis, G.A.J. Amaratunga, K.M. Knowles, Growth Mechanism and Cross-Sectional Structure of Tetrahedral Amorphous Carbon Thin Films, *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998) 13–16. doi:10.1103/PhysRevLett.80.3280.
- [143] J. Filik, P.W. May, S.R.J. Pearce, R.K. Wild, K.R. Hallam, XPS and laser Raman analysis of hydrogenated amorphous carbon films, *Diam. Relat. Mater.* 12 (2003) 974–978. doi:10.1016/S0925-9635(02)00374-6.
- [144] J.-B. Donnet, E. Fousson, L. Delmotte, M. Samirant, C. Baras, T. Kuan, C¹³ NMR characterization of nanodiamonds, *C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. IIC, Chim.* 3 (2000) 831–838. doi:10.1016/S1387-1609(00)01208-1.
- [145] K.M. McNamara, K.K. Gleason, D.J. Vestyck, J.E. Butler, Evaluation of diamond films by nuclear magnetic resonance and Raman spectroscopy, *Diam. Relat. Mater.* 1 (1992) 1145–1155. doi:10.1016/0925-9635(92)90088-6.

Spis ilustracji

Rys. 1 Komora reakcyjna HFCVD z przykładowymi parametrami pracy.	13
Rys. 2 Modelowy przykład reakcji możliwych podczas syntezy diamentu (na podstawie [33]).....	14
Rys. 3 Możliwe hybrydyzacje wiązań atomów węgla [13].....	15
Rys. 4 Diagram trójfazowy materiałów węglowych [37]. Naroża diagramu odpowiadają takim strukturom jak diament, grafit i węglowodory.	16
Rys. 5 a) Struktura krystaliczna diamentu, oraz b) konstrukcja pierwszej strefy Brillouina struktury fcc.	17
Rys. 6 Struktura pasmowa diamentu dla wektorów falowych k równoległych do głównych osi krystalograficznych [38]. Punkty X , L , K odpowiadają granicom pierwszej strefy Brillouina w kierunkach $\langle 001 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ oraz $\langle 110 \rangle$	18
Rys. 7 a) Struktura krystaliczna grafitu oraz b) konstrukcja pierwszej strefy Brillouina.	19
Rys. 8 Struktura pasmowa grafitu [13].....	19
Rys. 9 Schemat przedstawiający gęstość stanów elektronowych sieci krystalicznej węgla dla stanów σ i π (na podstawie [13]).....	22
Rys. 10 Modelowe przedstawienie klastrów nanografitu, skondensowanych pierścieni oraz łańcuchów olefinowych [13].....	22
Rys. 11 Segment liniowej struktury trans-poliacetyleny $[CH]_n$	23
Rys. 12 Widmo fononowe diamentu (linie ciągłe) wraz z danymi eksperymentalnymi (punkty), dla wektorów falowych k równoległych do głównych osi krystalograficznych [73]. Punkty X , L , K odpowiadają granicom strefy w kierunkach $\langle 001 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ oraz $\langle 110 \rangle$. Z prawej strony przedstawiono gęstość stanów wibracyjnych (DOS).	27
Rys. 13 Drgania sieci krystalicznej diamentu o symetrii: a) F_{2g} oraz b) drgania grafitu o symetriach A_{1g} i E_{2g}	27
Rys. 14 Widmo fononowe pojedynczej płaszczyzny grafitu. Z prawej strony przedstawiono gęstość stanów oscylacyjnych (DOS) [76].	28
Rys. 15 Widmo Ramana warstwy diamentowej CVD, w powiększeniu pokazano poszczególne składowe widma: pasmo diamentowe, pasmo D i pasmo G. Na wykresie literami A_{Dia} , A_D , A_G , oznaczono odpowiednie intensywności integralne pasm, oraz I_G intensywność pasma G i v_m położenia linii diamentowej. Niebieska linia jest prostą odcinającą tło o równaniu $I=mv+b$, gdzie m to współczynnik kierunkowy prostej.	29
Rys. 16 Trajektorie amorfizacji materiałów węglowych wraz z schematycznym przedstawieniem poszczególnych rodzajów klastrów węglowych (na podstawie [37]).....	34
Rys. 17 Przykłady pomiarów CA dwóch próbek diamentowych o różnym stopniu hydrofilowości a) i b).....	44
Rys. 18 Obrazy SEM próbki a)-c) A11 ($CH_4=2,4\%$), d)-f) A1 ($CH_4=1\%$), g)-i) A25 ($CH_4=2,9\%$), j)-l) A26 ($CH_4=3,4\%$) oraz m)-o) A27 ($CH_4=3,8\%$).	47
Rys. 19 Widma Ramana warstw diamentowych CVD z różną średnią wielkością ziaren a) cały obszar widma, b) powiększenie obszaru widma pierwszego rzędu. Kolor linii: 60 nm-czarny, 200 nm-czerwony, 2 μ m-zielony, 2,5 μ m- niebieski, monokrystal diamentu –różowy. Długość fali źródła wzbudzającego 488 nm. ...	49
Rys. 20 Zestawienie widm Ramana próbek o różnej wielkości kryształitów uzyskanych z wykorzystaniem różnej długości fali wzbudzającej, a) 325 nm, b) 488 nm, c) 514,5 nm, d) 785 nm.....	50
Rys. 21 Widma Ramana próbek z różną wielkością kryształitów a) 2,5 μ m, b) 1 μ m, c) 2 μ m, d) 0,2 μ m, e) 60 nm, f) 40 nm, dla długości fali 785, 514,5, 488, 325 nm odpowiednio kolor czerwony, zielony, niebieski i fioletowy.....	51
Rys. 22 Widma Ramana struktur węgla amorficznego, a) a-C, b) DLCI ~55% sp^3 , c) DLCII ~65% sp^3	51
Rys. 23 Dekompozycja widm Ramana uzyskanych dla warstw o różnych wielkościach ziaren. Pasma związane z t-Pa- kolor różowy, pasmo D zielony, pasmo G brązowy, pasmo ~1200 cm^{-1} - cyjan, linia diamentowa niebieski.....	52
Rys. 24 Komponenty widma Ramana związane jedynie z fazą węgla sp^2 , kolor zielony odpowiada pasmu D, kolor brązowy pasmu G.	53
Rys. 25 Komponenty widma Ramana związane z diamentem krystalicznym – kolor ciemnoniebieski, t-Pa - kolor różowy (t-Pa2 i t-Pa3), oraz pasmo od pochodzenia t-Pa/VDOS (t-Pa1) - kolor jasnoniebieski.....	54

Rys. 26 Zestawienie a) teoretycznych kształtów VDOS fazy sp^3 dla struktur amorficznych (DOS) oraz krystalicznych o różnej wielkości [131]; b) widm Ramana (325 nm) warstw diamentowych wraz z przykładowym widmem DLC o zawartości sp^3 50%.....	56
Rys. 27 Kształt i położenie znormalizowanego pasma diamentowego a) dla warstw MCD i NCD zmierzonych linią 325 nm, b) dla warstwy NCD o wielkości ziaren $\sim 5,5$ nm (na podstawie [70]).....	56
Rys. 28 Wykres zależności współczynnika idealności diamentu od wielkości średniej krystalitów diamentowych warstwy.....	58
Rys. 29 Zależność stosunków intensywności (czarne kwadraty) oraz intensywności integralnej (czerwone koła) pasm diamentowego i pasma G w funkcji a) wielkości ziaren diamentowych, b) współczynnika Q idealności diamentu.....	59
Rys. 30 Wykresy zależności położenia pasma G w funkcji jego FWHM, wyznaczone dla długości linii wzbudzających a) 325 nm, b) 488 nm, c) 514,5 nm, d) 785 nm.....	60
Rys. 31 Zależność stosunku intensywności pasm D do G od a) wielkości ziaren diamentowych, b) współczynnika Q idealności diamentu, c) współczynnika nachylenie tła m.....	61
Rys. 32 Położenie pasma a) G i b) D w funkcji energii wiązki wzbudzającej dla warstw diamentowych o różnych parametrach.....	63
Rys. 33 Wykres zależności stosunku intensywności pasm D do G w funkcji energii promieniowania podającego dla warstw diamentowych o różnych parametrach.....	64
Rys. 34 Zależność dyspersji pasma G i D dla poszczególnych próbek odpowiednio w funkcji a) ,c) wielkości ziaren diamentowych, b), d) współczynnika idealności diamentu $Q(A)$	65
Rys. 35 Diagram koncentracji poszczególnych struktur węglowych nc , nr , ng w obrębie warstw diamentowych o różnym współczynniku Q idealności diamentu i różnej wielkości ziaren diamentowych, oraz w obrębie warstw DLC.....	66
Rys. 36 Wykresy zależności zawartości poszczególnych struktur węgla amorficznego a)-c) nc , d)-f) nr , g)-i) ng od takich parametrów próbek jak wielkość krystalitów (pierwsza kolumna), współczynnik idealności diamentu (druga kolumna), parametr m/I_G (trzecia kolumna).....	67
Rys. 37 Wykres zależności oszacowanych relatywnych udziałów węgla amorficznego sp^3 dla poszczególnych próbek, a) od wielkości krystalitów b) od współczynnika idealności diamentu, c) od parametru m/I_G	68
Rys. 38 Zależność a) położenia pasma G oraz b) stosunku intensywności I_D/I_G od zawartości fazy węgla amorficznego sp^3	69
Rys. 39 a) Zależność wielkości klastrów struktur węglowych od zawartości węgla amorficznego sp^3 oraz b) zależność koncentracji wodoru, oszacowanej na podstawie parametru m/I_G , od wielkości klastrów węglowych.....	70
Rys. 40 Diagram potrójny koncentracji struktur węglowych nc , nr , ng dla poszczególnych warstw diamentowych oraz DLC.....	71
Rys. 41 Zależność zawartości trans-poliacetyleny od a) wielkości krystalitów diamentowych, b) współczynnika idealności diamentu.....	72
Rys. 42 Wykres zależności położenia pasm związanych z strukturami t-Pa od energii wzbudzającej lasera, a) pasmo t-Pa1, b) pasmo t-Pa2, c) pasmo t-Pa3.....	73
Rys. 43 Zachowanie się pasm t-Pa2 oraz sumy pasm t-Pa1 i t-Pa3 dla różnych próbek.....	74
Rys. 44 Zależność relatywnych udziałów struktur węglowych a)-b) ng , c)-d) nr , e)-f) nc od zawartości trans-poliacetyleny granicach ziaren (lewa strona) oraz fazy amorficznej węgla sp^3 (prawa strona).....	75
Rys. 45 Relacja pomiędzy sumą intensywności wszystkich pasm t-Pa (lewa strona) oraz sumą pasm związanych tylko z drganiami rozciągającymi C-H i C-C (prawa strona), a całkowitą oszacowaną ilością klastrów a)-b) ng , c)-d) nr , e)-f) nc	76
Rys. 46 Zależność procentowej zawartości struktur trans-poliacetyleny od współczynnika m/I_G	77
Rys. 47 Kompozycja warstw diamentowych CVD o różnej wielkości krystalitów oraz warstw amorficznego węgla, oszacowana na podstawie widm Ramana oraz parametru $Disp(G)$	79
Rys. 48 Zależność zawartości poszczególnych struktur węglowych od wielkości ziaren diamentowych, a) dla krystalicznego diamentu, amorficznego węgla oraz t-Pa, b) dla amorficznego węgla w postaci sp^2 i sp^3	80
Rys. 49 Zależność koncentracji całkowitej faz a)-c) sp^3 i d)-e) sp^2 od udziałów w widmie Ramana pasm trans-poliacetyleny, odpowiednio: t-Pa (suma wszystkich pasm od trans-poliacetyleny), t-Pa1 i t-Pa2.....	81

Rys. 50 Zależność koncentracji całkowitej a) węgla amorficznego o hybrydyzacji sp^3 od parametru m/I_G , oraz b) węgla o hybrydyzacji sp^3 zarówno w postaci amorficznej jak i krystalicznej od parametru m/I_G	82
Rys. 51 Obrazy AFM topografii oraz przesunięcia fazy warstwy diamentowej A1, a)-b) i c)-d) odpowiednio z obszaru $20 \times 20 \mu m$ oraz jego przybliżenia $5 \times 5 \mu m$	83
Rys. 52 Warstwa A1: mapy Ramana położenia oraz FWHM pasma diamentowego odpowiadające obszarom pomiarów AFM z Rys. 51, a)-b) $20 \times 20 \mu m$, oraz c)-d) $5 \times 5 \mu m$	84
Rys. 53 Warstwa A1: mapy Ramana: a) współczynnika idealności diamentu $Q(A)$, b) położenia pasma G, c) parametru m/I_G , odpowiadające obszarom pomiarów AFM z Rys. 51, oraz ich powiększenia d),e),f).....	85
Rys. 54 Obrazy AFM topografii oraz przesunięcia fazy warstwy diamentowej A11, a)-b) i c)-d) odpowiednio z obszaru $20 \times 20 \mu m$ oraz jego przybliżenia $5 \times 5 \mu m$	86
Rys. 55 Warstwa A11: mapy Ramana położenia oraz FWHM pasma diamentowego odpowiadające obszarom pomiarów AFM z Rys. 54, a)-b) $20 \times 20 \mu m$, oraz c)-d) $5 \times 5 \mu m$	87
Rys. 56 Warstwa A11: mapy Ramana: a) współczynnika idealności diamentu $Q(A)$, b) położenia pasma G, c) parametru m/I_G , odpowiadające obszarom pomiarów AFM z Rys. 54, oraz ich powiększenia d),e),f).....	88
Rys. 57 Obrazy AFM topografii oraz przesunięcia fazy warstwy diamentowej A26, a)-b) i c)-d) odpowiednio z obszaru $20 \times 20 \mu m$ oraz jego przybliżenia $5 \times 5 \mu m$	89
Rys. 58 Warstwa A26: mapy Ramana położenia oraz FWHM pasma diamentowego odpowiadające obszarom pomiarów AFM z Rys. 51, a)-b) $20 \times 20 \mu m$, oraz c)-d) $5 \times 5 \mu m$	90
Rys. 59 Warstwa A26: mapy Ramana: a) współczynnika idealności diamentu $Q(A)$, b) położenia pasma G, c) parametru m/I_G , odpowiadające obszarom pomiarów AFM z Rys. 57 oraz ich powiększenia d),e),f).....	91
Rys. 60 Obrazy AFM topografii oraz przesunięcia fazy warstwy diamentowej A27, a)-b) i c)-d) odpowiednio z obszaru $20 \times 20 \mu m$ oraz jego przybliżenia $5 \times 5 \mu m$	92
Rys. 61 Warstwa A27: mapy Ramana położenia oraz FWHM pasma diamentowego odpowiadające obszarom pomiarów AFM z Rys. 60, a)-b) $20 \times 20 \mu m$, oraz c)-d) $5 \times 5 \mu m$	93
Rys. 62 Warstwa A27: mapy Ramana: a) współczynnika idealności diamentu $Q(A)$, b) położenia pasma G, c) parametru m/I_G , odpowiadające obszarom pomiarów AFM z Rys. 60 oraz ich powiększenia d),e),f).....	94
Rys. 63 Obrazy AFM topografii oraz przesunięcia fazy warstwy diamentowej dpk36, a)-b) i c)-d) odpowiednio z obszaru $20 \times 20 \mu m$ oraz jego przybliżenia $5 \times 5 \mu m$	95
Rys. 64 Warstwa dpk36: mapy Ramana położenia oraz FWHM pasma diamentowego odpowiadające obszarom pomiarów AFM z Rys. 63, a)-b) $20 \times 20 \mu m$, oraz c)-d) $5 \times 5 \mu m$	96
Rys. 65 Warstwa dpk36: mapy Ramana: a) współczynnika idealności diamentu $Q(A)$, b) położenia pasma G, c) parametru m/I_G , odpowiadające obszarom pomiarów AFM z Rys. 63 oraz ich powiększenia d),e),f).....	97
Rys. 66 Obrazy AFM topografii oraz przesunięcia fazy warstwy diamentowej dpk37, a)-b) i c)-d) odpowiednio z obszaru $20 \times 20 \mu m$ oraz jego przybliżenia $5 \times 5 \mu m$	98
Rys. 67 Warstwa dpk37: mapy Ramana położenia oraz FWHM pasma diamentowego odpowiadające obszarom pomiarów AFM z Rys. 66, a)-b) $20 \times 20 \mu m$, oraz c)-d) $5 \times 5 \mu m$	99
Rys. 68 Warstwa dpk37: mapy Ramana: a) współczynnika idealności diamentu $Q(A)$, b) położenia pasma G, c) parametru m/I_G , odpowiadające obszarom pomiarów AFM z Rys. 66 oraz ich powiększenia d),e),f).....	100
Rys. 69 Obrazy AFM topografii oraz przesunięcia fazy warstwy diamentowej kwf, a)-b) i c)-d) odpowiednio z obszaru $10 \times 10 \mu m$ oraz jego przybliżenia $5 \times 5 \mu m$	101
Rys. 70 Warstwa kwf: mapy Ramana położenia oraz FWHM pasma diamentowego próbki kwf, odpowiadające obszarom pomiarów AFM z Rys. 68, a)-b) $20 \times 20 \mu m$, oraz c)-d) $5 \times 5 \mu m$	102
Rys. 71 Warstwa kwf: mapy Ramana: a) współczynnika idealności diamentu $Q(A)$, b) położenia pasma G, c) parametru m/I_G , odpowiadające obszarom pomiarów AFM z Rys. 69 oraz ich powiększenia d),e),f).....	103
Rys. 72 Obrazy AFM topografii oraz przesunięcia fazy dla próbek: a-b) A1, c-d) A11, e-f) A26, g-h) A27, i-j) dpk36, k-l) kwf, m-n) dpk37, o-p) monokryształ diamentu.....	107
Rys. 73 Mapy dystrybucji odpowiednio węgla amorficznego sp^3 , sp^2 , t-Pa dla próbek a-c) A1, d-f) A11, g-i) A26, j-l) A27, m-o) dpk36, p-r) dpk37.....	110
Rys. 74 Wykresy zależności a) koncentracji całkowitej fazy amorficznej sp^3 , b) stosunku sp^3/sp^2 od wielkości najmniejszych struktur obserwowanych w obrazie przesunięcia fazy AFM.....	111
Rys. 75 Zależność kąta zwilżania od parametrów a) wielkości ziaren warstw diamentowych, b) stosunku m/I_G , c) współczynnika Q idealności diamentu.....	112

Rys. 76 Przykład dekompozycja widm C1s XPS warstw diamentowych a)A11, b)A27, c) kwf, na składowe komponenty wiązań C-O, C=O, CHx, C-C sp², C-C sp³..... 114

Rys. 77 Wykres udziału poszczególnych wiązań w paśmie C1s warstw diamentowych MCD i NCD..... 115

Rys. 78 Wykres zależności kąta zwilżania od koncentracji wiązań a) CHx, b) C-O i C=O oraz c) stosunek CHx/CO, znajdujących się na powierzchni warstw diamentowych. 116

Rys. 79 Porównanie wyników uzyskanych technikami XPS i Raman. Zależność frakcji wiązań węgla o hybrydyzacji sp³ na powierzchni od a) wiązań węgla o hybrydyzacji sp² znajdujących się w całej objętości próbki, b) wiązań węgla o hybrydyzacji sp³ znajdujących się w całej objętości próbki 117

Rys. 80 Wykres zależności procentowego udziału wiązań CHx w paśmie C1s XPS od a)parametru m/I_G, oraz b) od oszacowanej zawartości wodoru. Obie zależności są przedstawione wraz dopasowaniem liniowym.. 118

Rys. 81 Widma Ramana wraz z tłem luminescencyjnym uzyskanych dla a) różnych próbek dla linii wzbudzenia 488 nm, oraz analogiczne widma dla warstw a-C:H [14]. 120

Rys. 82 Widma Ramana powstałe z sumowania widma monokryształu diamentu z widmami węgla amorficznych o różnej zawartości wiązań o hybrydyzacjach sp³: a) a-C: 0% sp³, b) DLCI: 55% sp³, c) DLCII: 65% sp³. Wykresy d-f) to odpowiednie przybliżenia widm w zakresie pierwszego rzędu..... 121

Rys. 83 Zależność parametru m/I_G od stosunku zawartości fazy węgla amorficznego do fazy monokrystalicznego diamentu wyznaczone na podstawie widm z Rys. 82..... 122

Spis tabel

Tabela 1 Zestawienie właściwości fizycznych i chemicznych diamentu..... 11

Tabela 2 Właściwości różnych materiałów węglowych (na podstawie [11]). 21

Tabela 3 Wartości stałych dla modelu dyspersji liniowej (na podstawie [95]). 38

Tabela 4 Parametry syntezy próbek diamentowych osadzonych na podłożach Si(100) typu n..... 45

Tabela 5 Zestawienie szacowanych wielkości ziaren diamentowych dla poszczególnych próbek, wyznaczonych na podstawie obrazów SEM i AFM..... 48

Dorobek naukowy

Publikacje

L. Mosinska, P. Popielarski, K. Fabisiak, A. Dychalska, *Effects of hydrogen termination of CVD diamond layers*, Opt. Mater. 101 (2020) 85-90. doi: 10.1016/j.optmat.2020.109676. Impact factor: 2.799.

S. Lepak-Kuc, K. Z. Milowska*, S. Boncel, M. Szybowicz, A. Dychalska, I. Jozwik, K. K. Koziol, M. Jakubowska, A. Lekawa-Raus *Highly Conductive Doped Hybrid Carbon Nanotube-Graphene Wires*, Acs. Appl. Mater. Inter. 11(36) (2019). doi: 10.1021/acsami.9b08198. Impact factor: 8.758.

K. Paprocki A. Dittmar-Wituski, M. Trzcinski, M. Szybowicz, K. Fabisiak, A. Dychalska, *The comparative studies of HF CVD diamond films by Raman and XPS*, Opt. Mater. 95 (2019). doi: 10.1016/j.optmat.2019.109251. Impact factor: 2.799.

A. Dychalska, K. Fabisiak, Kazimierz Paprocki, W. Koczorowski, M. Trzcinski, M. Szybowicz, *The effect of low temperature thermal treatment on structural and chemical composition of a-C film with nc-G admixture studied by Raman spectroscopy*, Diam. Relat. Mater. 95 (2019) 44–54. doi: 10.1016/j.diamond.2019.03.016. Impact factor: 2.650.

K. Paprocki, K. Fabisiak, A. Dychalska, M. Szybowicz, A. Dudkowiak, A. Iskaliyeva, *Impedance study of undoped, polycrystalline diamond layers obtained by HF CVD*, Appl. Phys. A. 123 (2017) 300. doi:10.1007/s00339-017-0899-0. Impact factor: 1.455.

A. Dychalska, K. Fabisiak, K. Paprocki, J. Makowiecki, A. Iskaliyeva, M. Szybowicz, *A Raman spectroscopy study of the effect of thermal treatment on structural and photoluminescence properties of CVD diamond films*, Mater. Des. 112 (2016) 320–327. doi:10.1016/j.matdes.2016.09.092.). Impact factor: 4,498.

A. Dychalska, K. Fabisiak, K. Paprocki, A. Dudkowiak, M. Szybowicz, *Temperature dependence of stress in CVD diamond films studied by Raman spectroscopy*, Mater. Sci. 33 (2015) 620–626. doi:10.1515/msp-2015-0064. Impact factor: 0.610.

A. Dychalska, P. Popielarski, W. Franków, K. Fabisiak, K. Paprocki, M. Szybowicz, *Study of CVD diamond layers with amorphous carbon admixture by Raman scattering spectroscopy*, Mater. Sci. Pol. 33 (2015) 799–805. doi:10.1515/msp-2015-0067. Impact factor: 0.610.

Monografie

M. Szybowicz, A. Nowicka, A. Dychalska, *Characterization of Carbon Nanomaterials by Raman Spectroscopy*, rozdział w książce naukowej: Characterization of Nanomaterials: Advances and Key Technologies, wydawnictwo Elsevier, ISBN: 9780081019733, data wydania: 18.06.2018.

M. Szybowicz, A. Dychalska, *Charakteryzacja struktur grafenowych na podłożach stałych metodami spektroskopowymi*, rozdział w monografii: Nauka i przemysł, metody spektroskopowe w praktyce nowe wyzwania i możliwości. ISBN 978-83-945225-0-6, pp. 212-223, Lublin 2016.

Konferencje

A. Dychalska, W. Koczorowski, K. Fabisiak, K. Paprocki, M. Szybowicz, *Micro-structural properties of CVD diamond films characterized by Raman mapping technique*, The 29th International Conference on Diamond and Carbon Materials, Dubrovnik 2018 (Croatia), Typ: prezentacja plakatu.

A. Dychalska, K. Paprocki, K. Fabisiak, W. Koczorowski, M. Szybowicz, *Obrazowanie rozkładu naprężeń w warstwach diamentowych CVD techniką spektroskopii Ramana*, Nauka i przemysł metody spektroskopowe w praktyce nowe wyzwania i możliwości, Lublin 2018. Typ: prezentacja ustna na konferencji krajowej.

A. Dychalska, K. Paprocki, K. Fabisiak, M. Szybowicz, *Badanie procesu grafityzacji w warstwach nano-diamentowych uzyskanych techniką CVD*, Nauka i przemysł metody spektroskopowe w praktyce nowe wyzwania i możliwości, Lublin 2017. Typ: prezentacja ustna na konferencji krajowej.

A. Dychalska, K. Paprocki, K. Fabisiak, M. Szybowicz, *The effect of post-growth treatment on structural properties of CVD diamond films*, NanoTech Poland 2017 Conference and Exhibition, Poznań, 2017 (Poland). Typ: prezentacja ustna na konferencji międzynarodowej.

A. Dychalska, K. Paprocki, K. Fabisiak, M. Szybowicz, *Badanie jakościowe materiałów węglowych za pomocą spektroskopii Ramana*, Nauka i przemysł metody spektroskopowe w praktyce nowe wyzwania i możliwości, Lublin 2016. Typ: prezentacja ustna na konferencji krajowej.

M. Szybowicz, A. Dychalska, *Charakteryzacja struktur grafenowych na podłożach stałych metodami spektroskopowymi*, Nauka i przemysł metody spektroskopowe w praktyce nowe wyzwania i możliwości, Lublin 2016, wykład. Typ: współautorstwo.

A. Dychalska, K. Paprocki, K. Fabisiak, M. Szybowicz, *Analiza strukturalna cienkich warstw diamentowych metodą spektroskopii Ramana*, Nauka i przemysł metody spektroskopowe w praktyce nowe wyzwania i możliwości, Lublin 2015. Typ: prezentacja ustna na konferencji krajowej.

A. Dychalska, J. Makowiecki, K. Paprocki, K. Fabisiak, M. Szybowicz, *Surface characterization of CVD diamond films by AFM imaging*, 7th International Conference on Scanning Probe Spectroscopy and Related Methods (SPS'15) Poznań, 2015 (Poland). Typ: prezentacja plakatu.

A. Frajta, A. Pruchlat, A. Dychalska, G. Szawiola, *Investigation of NV diamond's properties towards optically detected magnetic resonance*, 5th Summer Symposium on Nanomaterials and their application to Biology and Medicine, Zakopane 2015 (Poland), plakat. Typ: współautorstwo.

M. Szybowicz, A. Dychalska, T. Buchwald, K. Fabisiak, K. Paprocki, *Raman scattering study of CVD diamond thin films for use as a biosensor*, 4th International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, Sitges 2015, (Spain), plakat. Typ: współautorstwo.

A. Dychalska, T. Osmalek, A. Froelich, W. Białas, S. Tasarek, B. Milanowski, M. Szybowski, *Identification and qualitative analysis of drug by Raman microscopy based on Naproxen studies*, 4th Summer Symposium on Nanomaterials and their application to Biology and Medicine, Poznań 2014 (Poland), Typ: prezentacja plakatu.

A. Dychalska, K. Paprocki, K. Fabisiak, M. Szybowski, *Właściwości optyczne i elektryczne cienkowarstwowych struktur diamentowych do zastosowań jako przetworniki biosensoryczne*, Nauka i przemysł metody spektroskopowe w praktyce nowe wyzwania i możliwości, Lublin 2014. Typ: prezentacja ustna na konferencji krajowej.

R. Ranecki, M. Kamiński, M. Szybowski, A. Dychalska, M. Błaszczak, M. Lewandowski, T. Luciński, B. Susła, *Raman spectrum of magnetic [NiFe/Au/Co/Au]6 multilayers*, 8th International Conference: Electromagnetic Devices and Processes in Environment Protection ELMECO-8 AoS, Nałęczów 2014 (Poland), plakat. Typ: współautorstwo

Stáže

22.11-08.12.2018 – Uniwersytet w Sydney (The University of Sydney, Australia). W ramach projektu: Współpraca PUT – UTS akceleracją rozwoju naukowego. Program NAWA–Międzynarodowa wymiana stypendialna doktorantów i kadry akademickiej.

03.08 - 30.10.2015 – Uniwersytet w Bristolu, Szkoła Chemii, grupa badawcza CVD Diamond (The University of Bristol, School of Chemistry, CVD Diamond Group, UK). W ramach projektu: Inżynier Przyszłości, Wzmocnienie Potencjału Dydaktycznego Politechniki Poznańskiej.

Granty naukowe

Konkurs Preludium 13: „Wpływ procesu oksydacji na właściwości powierzchniowe i strukturalne cienkich warstw diamentowych CVD” (UMO-2017/25/N/ST7/01653), okres realizacji 22.02.2018 - 22.08.2020. Kierownik projektu.

Konkurs DSMK: „Badanie procesu grafityzacji materiałów węglowych pod wpływem temperatury” (06/65/DSMK/0005), okres realizacji 18.04–30.11.2017. Kierownik projektu.

Konkurs DSMK: „Wytwarzanie i charakteryzacja struktur do zastosowań w organicznej optoelektronice” (06/64/DSMK/0417): okres realizacji 27.01–30.11.2014. Wykonawca.

Nagrody

Nagroda Rektora Politechniki Poznańskiej za wybitne osiągnięcia naukowe w roku 2019 - nagroda zespołowa II stopnia.