

## 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 wiązane 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 CHx 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.