

ROZPRAWA DOKTORSKA

Tytuł rozprawy w języku polskim: Metoda wytwarzania mikroczytników i elektrod elektrochemicznych przez selektywny wzrost polikrystalicznych warstw diamentowych maskowany warstwami dwutlenku krzemu

Tytuł rozprawy w języku angielskim: "Fabrication of microsensors and electrochemical electrodes by selective growth of polycrystalline diamond layers masked by silicon dioxide"

Promotor <i>podpis</i>	Drugi promotor <i>podpis</i>
dr hab.inż. Piotr Płotka	<Tytuł, stopień, imię i nazwisko>
Promotor pomocniczy <i>podpis</i>	Kopromotor <i>podpis</i>
dr hab.inż. Robert Bogdanowicz	<Tytuł, stopień, imię i nazwisko>

Gdańsk, rok 2018



POLITECHNIKA GDAŃSKA

Wydział Elektroniki,
Telekomunikacji
i Informatyki



mgr inż. Łukasz Gołuński

**„Metoda wytwarzania mikroczipów i elektrod elektrochemicznych
przez selektywny wzrost polikrystalicznych warstw diamentowych
maskowany warstwami dwutlenku krzemu”**

Rozprawa doktorska

Promotor:

dr hab. inż. Piotr Płotka

Promotor pomocniczy:

dr hab. inż. Robert Bogdanowicz

Wydział Elektroniki, Telekomunikacji i Informatyki
Politechnika Gdańska

Gdańsk, 2018



Serdeczne podziękowania składam mojemu promotorowi
dr hab. inż. Piotrowi Plotce
za nieustanne wsparcie i możliwość rozwoju.

Serdeczne podziękowania składam mojemu promotorowi pomocniczemu
dr hab. inż. Robertowi Bogdanowiczowi
za umożliwienie pracy w projektach z syntezą diamentu.

Prof. Marc Bockrath dziękuje za przyjęcie na staż naukowy
na University of California Riverside.

Dziękuje **prof. dr hab. inż. Tadeuszowi Ossowskiemu** oraz
dr Pawłowi Niedziałkowskiemu za merytoryczne wsparcie
w dziedzinie elektrochemii.

Dziękuje wszystkim koleżankom i kolegom
z **Katedry Systemów Mikroelektronicznych**,
a także z **Katedry Metrologii i Optoelektroniki**
za ich serdeczność, pomoc i wspaniałą atmosferę prac

Spis treści

Spis treści.....	1
Spis oznaczeń.....	3
1. Wprowadzenie.....	7
1.1. Motywacja i cel pracy.....	12
1.2. Teza.....	14
2. Mikroelektrody i matryce elektrod stosowanych w badaniach elektrochemicznych..	18
2.1. Mikroelektrody diamentowe.....	21
3. Synteza półprzewodnikowych warstw diamentowych.....	26
3.1. Krótki zarys historyczny syntezy warstw diamentowych.....	26
3.2. Wzrost warstw diamentowych w warunkach nierównowagi fazowej przy asyście plazmy mikrofalowej.....	28
3.3. Stanowisko technologiczne do syntezy warstw diamentowych.....	32
3.4. Przewodność elektryczna diamentu i złącza metal-diaament.....	33
3.4.1. Domieszkowanie diamentu.....	33
3.4.2. Złącze diament domieszkowany - metal.....	37
4. Pozostałe metody wytwarzania i wykorzystywane techniki pomiarowe.....	42
4.1. Pozostałe metody wytwarzania.....	42
4.2. Skaningowa mikroskopia elektronowa.....	43
4.3. Spektroskopia ramanowska.....	43
4.4. Mierzenie grubości warstw, uskoków na strukturach i gęstości zarodkowania..	48
4.5. Pomiary elektryczne – rezystancja i rezystywność.....	49
4.5.1. Pomiar rezystancji techniką dwupunktową.....	49
4.5.2. Sonda 4-ostrzowa.....	50
4.5.3. Linia transmisyjna (TLM).....	53
4.6. Techniki woltamperometryczne.....	55



4.6.1.	Woltamperometria cykliczna	55
4.6.2.	Różnicowa woltamperometria pulsowa	58
5.	Dobór technik przygotowania podłoża do wzrostu diamentu i sposoby nadawania zamierzonego kształtu warstwom diamentowym	60
5.1.	Zarodkowanie podłoża niediamentowych.....	60
5.2.	Parametry procesów do strukturyzacji przestrzennej diamentu	66
5.2.1.	Fotolitografia.....	66
5.2.2.	Osadzanie warstw metalicznych.	69
5.2.3.	Trawienia.....	71
5.3.	Eksperymentalne techniki nadawania kształtu elementom wykonanym z diamentu. 73	
5.3.1.	Nadawanie kształtu fazie z zarodkami.	75
5.3.2.	Nadawanie kształtu warstwie diamentowej.	79
6.	Projekt i wykonanie czujnika	87
6.1.	Właściwości warstw diamentowych o różnych parametrach syntezy.....	91
6.2.	Projekt poszczególnych elementów.....	96
6.2.1.	Znaki centrujące	96
6.2.2.	TLM.	98
6.2.3.	Obszar czujnika.....	101
6.3.	Wykonanie poszczególnych poziomów.	102
6.3.1.	Poziom izolacyjny.....	103
6.3.2.	Poziom ścieżek przewodzących.....	106
6.3.3.	Poziom diamentowych roboczych elektrod elektrochemicznych.	114
6.3.4.	Poziom kontaktów metalicznych.	117
6.3.5.	Podsumowanie procesu wytwarzania struktur w diamencie w skali mikrometrowej do zastosowań elektrochemicznych.....	120
7.	Badanie właściwości i działania czujnika.	122
7.1.	Struktury typu TLM.....	122

7.2. Pomiary woltamperometryczne.....	127
7.2.1. Okno elektrochemiczne i pojemność elektrody.....	128
7.2.2. Detekcja żelazocyjanków.....	132
7.2.3. Detekcja witaminy C i paracetamolu.....	136
8. Wnioski.....	140
Publikacje powstałe w ramach realizacji pracy doktorskiej.....	142
Literatura:	144
Spis ilustracji:	157
Spis tabel:	163

Spis oznaczeń.

E - Moduł Younga [Pa],

HV - Twardość w skali Vickersa [Pa],

λ - Długość fali [nm],

λ_c - Przewodnictwo cieplne [W/mK],

ω – Częstotliwość fali [Hz],

I_D – Pole pod wykresem piku odpowiadającemu pasmu D,

I_G - Pole pod wykresem piku odpowiadającemu pasmu G,

di – Współczynnik idealności hybrydyzacji wiązań w diamencie,

ω_w – Prędkość kątowa wirowania [obr/min],

ε_w – Przyspieszenie kątowe wirowania [obr/s²];

x – Powinowactwo elektronowe [eV],

Φ – Praca wyjścia [eV],

E – Energia [eV],

E – Potencjał elektrostatyczny [V],
 R – Rezystancja [Ω],
 V - Napięcie [V],
 i – Prąd [A],
 ρ – Rezystywność [Ωcm],
 ρ_c – Specyficzna rezystywność kontaktu [Ωcm^2],
 L_t – Długość transferu elektronu [m],
 l – Długość próbki [m],
 S – Pole powierzchni przekroju [m^2],
 t – Grubość warstwy [m],
 f_1, f_2 – Współczynniki korekcyjne,
 N – ilość elektronów
 α - współczynnik transferu
 R - stała gazowa [$\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$],
 F - stała Faradaya [C mol^{-1}],
 D - współczynnik dyfuzji [$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$],
 t, τ – Czas [s],
 T , – Temperatura [$^{\circ}\text{C}$],
 C – Pojemność elektrody [F],
 v – Szybkość zmian potencjału [V/s],
 $[\text{B}]/[\text{C}]$ – stosunek atomów boru do atomów węgla w plazmie [ppm].

1. Wprowadzenie.

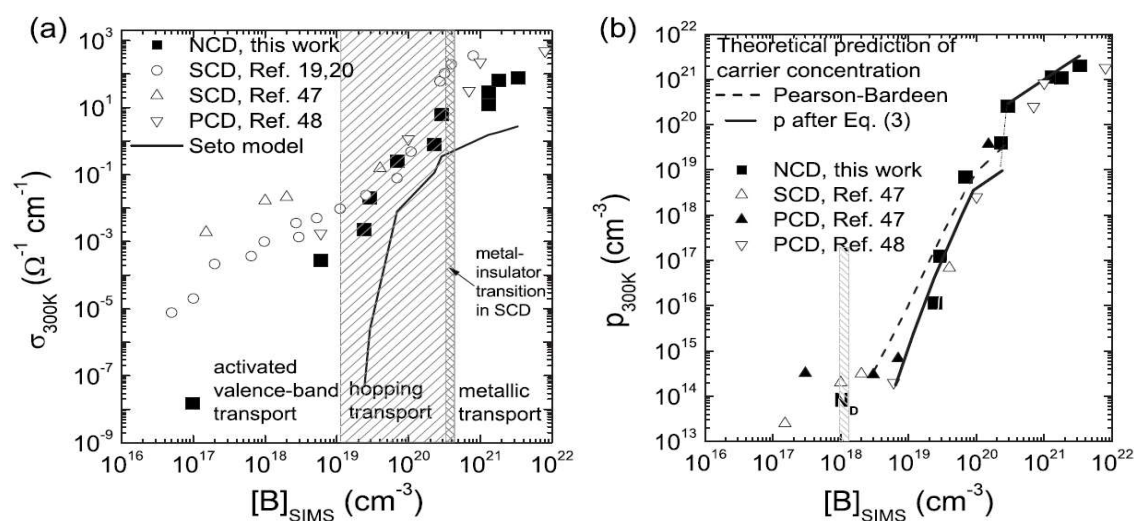
Sensoryka oparta o czujniki wykonane z diamentu poczyniła znaczące kroki w ostatnich latach [1]–[5]. Specyficzne właściwości diamentu: twardość ($HV = 115$ GPa, w skali Vickersa) moduł Younga ($E = 1,22$ GPa) [6], szeroki zakres transmisji promieniowania optycznego (od nadfioletu do dalekiej podczerwieni) [7], duże przewodnictwo cieplne ($\lambda_c = 20$ W/cmK) [6], [8]–[11] powodują, że diament jest bardzo atrakcyjnym materiałem do wielu zastosowań, m.in. w elektronice [9], [12]–[15], fotowoltaice [16]–[18],

Właściwość	Wartość
Wysoka twardość	Około 1×10^4 GPa
Odporność na rozciąganie	$>1,2$ GPa
Odporność na ściskanie	>110 GPa
Prędkość dźwięku	18000 m/s
Gęstość	$3,52$ g/cm ³
Moduł Younga	1,22 GPa
Współczynnik Poissona	0,2
Przewodność termiczna	20 W/cmK
Rozszerzalność termiczna	0,0000011 1/K
Temperatura Debye	2200 K
Optyczny współczynnik załamania (dla 591nm)	2,41
Współczynnik absorpcji (dla 364nm)	$0,07$ cm ⁻¹
Stała Dielektryczna	5,7
Maksymalna ruchliwość elektronów	2200 cm ² /Vs
Maksymalna ruchliwość dziur	1600 cm ² /Vs
Maksymalna prędkość unoszenia elektronów w polu elektrycznym	27000000 cm/s
Maksymalna prędkość unoszenia dziur w polu elektrycznym	10000000 cm/s
Przerwa energetyczna	5,45 eV
Rezystywność	10^{13} - 10^{16} Ω cm ¹

Tab. 1 Wybrane właściwości diamentu[6].

sensochemiczne [3], [19]–[21] oraz w systemach mikroelektromechanicznych (MEMS) [22]–[25], w powłokach trybologicznych i w warstwach rozpraszających ciepło [26]. Właściwości takie jak szeroka przerwa energetyczna (5,45 eV), wysoka stabilność chemiczna jak i relatywna łatwość modyfikacji powierzchni diamentu [27], pozwalają na detekcję i użycie związków chemicznych przy tak wysokich potencjałach dodatnich, że elektrody z innych materiałów ulegają rozkładowi.

Jednakże trudne warunki syntezy diamentu, a także wcześniej wspomniana wysoka odporność chemiczna i fizyczna [6], [8], [11], zdecydowanie utrudniają modyfikacje przestrzenne struktur wykonanych z diamentu. Dla zastosowań elektrochemicznych pożądane jest opracowanie nowych - prostszych w użyciu metod, które pozwoliłyby wytwarzać matrycę elektrod z dokładnością do pojedynczych mikrometrów. Jednocześnie należy zadbać, aby faza diamentowa nie zmieniała w trakcie obróbki swoich właściwości i pierwotnych parametrów. Ponadto, obszary, na których nie przewiduje się wzrostu warstwy diamentowej powinny cechować się jak najmniejszą liczbą niepożądanych ziaren diamentu występujących na ich powierzchni. Aby uzyskać możliwości sensoryczne diament powinien być przewodnikiem elektrycznym. Na zmianę właściwości elektrycznych diamentu, również polikrystalicznego, pozwala domieszkowanie. W tym celu podczas syntezy diament jest domieszkowany borem (BDD - boron doped diamond - diament domieszkowany borem). W zależności od koncentracji domieszki następuje zmiana mechanizmu przewodnictwa od półprzewodnikowego do półmetalicznego - Rys. 1.



Rys. 1a) Przewodność w temperaturze pokojowej (b) koncentracja nośników w zależności od poziomu domieszki Boru. Wartości z doniesień literaturowych zawartych w pracy W. Gajewski i in., „Electronic and optical properties of boron-doped nanocrystalline diamond films” [28].

Diament przy swoich parametrach jednocześnie zachowuje dużą stabilność chemiczną i wysoką bio-kompatybilność. Istnieje wiele metod wytwarzania diamentu [6], [29]. Autor wykorzystuje chemiczne osadzanie z fazy gazowej wspomagane plazmą mikrofalową (μ PACVD). Metoda ta pozwala na uzyskanie bardzo cienkich warstw polikrystalicznego diamentu na podłożach niediamentowych przy jednoczesnym domieszkowaniu *in-situ*. Osadzanie diamentu na niediamentowych podłożach wymaga odpowiedniego zarodkowania podłoża przed syntezą diamentu [30]. Zamiast o zarodkowaniu, czasami mówi się o nukleacji. Ściśle biorąc słowa te nie są to dokładnymi odpowiednikami znaczeniowymi, ale ich zamienne stosowanie wynika z tego, że nadal trwa dyskusja o fizycznej i chemicznej istocie procesu zarodkowania dla wytwarzania warstw diamentowych.

Zestaw wszystkich cech diamentu daje możliwość stworzenia niezwykle stabilnych chemicznie czujników i elektrod elektrochemicznych pracujących w agresywnych środowiskach [31]. Elektrody wykonane z domieszkowanego diamentu mogą pracować w zakresie wysokich dodatnich potencjałów niedostępnych dla elektrod wykonanych z innych materiałów. Zaletą zastosowania wielu mikroelektrod na ograniczonej powierzchni jest możliwość uczulenia poszczególnych mikroelektrod na różne, z góry określone związki chemiczne. Osiąga się to przez pokrycie powierzchni mikroelektrod przez bardzo cienkimi warstwami związków chemicznych o cząsteczkach tak dobranych, aby z jednej strony wiązały się chemicznie z elektrodą, a z drugiej strony przyłączały cząsteczki wykrywanej substancji. Jest to wygodne z punktu widzenia analiz chemicznych. Przy użyciu wielu odizolowanych elektrycznie elektrod na jednym podłożu można w ten sposób wykrywać różne związki chemiczne.

Wobec tego dużą zaletą jest wytworzenie wielu elektrod o małych rozmiarach. Dodatkową zaletą czujników o małych powierzchniach powinna być specyficzna charakterystyka sygnałów otrzymywanych z mikroelektrod, różniąca się od elektrod o dużej powierzchni. Jak wspomniano wyżej, możliwość wykorzystania różnych poziomów domieszkowania diamentu pozwala na otrzymywanie różnych warstw - niemal izolacyjnych, półprzewodnikowych i półmetalicznych. To z kolei wskazuje na możliwość wytworzenia całej struktury z jednego rodzaju materiału - diamentu z różnymi poziomami domieszkowania dla poszczególnych elementów: obszaru roboczego czujnika, ścieżek elektrycznych itd. Wynika z tego, że optymalnie skonstruowany czujnik lub elektroda elektrochemiczna powinny mieć strukturę stosu kilku cienkich warstw diamentowych.

Omawiane warstwy powinny być ograniczone przestrzennie, na przykład warstwa kontaktu elektrycznego dla doprowadzeń elektrycznych powinna zajmować tylko niewielką część powierzchni przyrządu.

Jednakże takie strukturyzowanie przestrzenne warstw polikrystalicznego diamentu w celu uzyskania określonych kształtów następuje dużo trudności. Najczęściej spotykaną w literaturze metodą określaną jako "top-down" jest trawienie warstwy diamentowej na sucho, przy wykorzystaniu reaktywnego trawienia jonowego (ang. Reactive Ion Etching (RIE)) [32]–[34], a także trawienie za pomocą termicznego i hipertermicznego atomowego tlenu (ang. Thermal and Hyperthermal Atomic Oxygen) [35]. Podczas trawienia diamentu na sucho najczęściej stosowanymi materiałami do maskowania trawienia są Al [32], Ni [33], a podłożem najczęściej jest krzem. Metody te jednak wpływają na zmianę stanu powierzchni diamentu. Oprócz chemisorpcji tlenu na powierzchni diamentu, będącej często pożądanym efektem, następuje zmiana morfologii powierzchni zwiększając zawartości fazy z hybrydyzacją orbitali sp^2 (niediamentowe fazy węgla) jak i występuje trawienie wzdłuż granic ziaren polikryształu, czego efektem jest nierówne wytrawienie powierzchni i brak gładkości linii rozdzielającej fazę diamentową od niediamentowej. Oprócz tego późniejsze usunięcie maskującego metalu z powierzchni warstwy diamentowej może przedstawiać pewną trudność prowadząc nawet do uszkodzeń warstwy. Oprócz technologii RIE znane są inne techniki "top-down" obróbki diamentu. Ablacja laserowa [36] ze względu na bardzo wysoką energię potrzebną do przeprowadzenia ablacji jest jedynie możliwa przy wykorzystaniu lasera femtosekundowego dużej mocy. Wysokie energie termiczne podczas trawienia mogą mieć wpływ na powstawanie niepożądanych faz przejściowych w diamencie. A. Stanishevsky stworzył wzory w warstwie diamentowej poprzez wykorzystanie zogniskowanej wiązki jonowej (ang. focused ion beam (FIB)) [37]. Niestety proponowana metoda powoduje również wpływ na stan, a zatem jakość powierzchni diamentu. Wykorzystanie FIB w asyście gazu (ang. gas assisted etching) zmniejsza dokładność otrzymanego wzoru.

Oprócz metod "top-down" stosowane są metody "bottom-up". Wśród metod "bottom-up" najczęściej publikowanymi metodami są metody związane z obróbką warstwy nukleacyjnej.

Wśród tych metod można wyróżnić nałożenie na podłoże fotorezystu wymieszanego z proszkiem diamentowym, a następnie przeprowadzenie standardowego procesu

fotolitografii [38]. To rozwiązanie ma wadę. Usunięcie fotorezystu wraz z proszkiem diamentowym wiązało się z zacieraniem powierzchni co skutkowało bardzo dużą gęstością zarodków na obszarach, w których nie był spodziewany wzrost diamentu, a także z krawędziami o dużej nierówności i o poszarpanych brzegach. Grupa pod przewodnictwem X. Jianga wyhodowała selektywnie, w rozumieniu ograniczenia powierzchni, diament wykorzystując ujemny potencjał przyłożony do podłoża [39]. Również uzyskano selektywny wzrost diamentu poprzez wykorzystanie elektrostatycznego samoporzędkowania się cząsteczek nanodiamentu [40]. W tym celu stosowano też obróbkę zarodkowanego podłoża przy pomocy działła argonowego [41]. Istnieją także metody, w których selektywnie, w określonych miejscach, usuwa się z podłoża specjalnie osadzoną warstwę. Następnie osadza na całej powierzchni diament [12], [40], [42], [43], po czym usuwa się tę specjalnie osadzoną warstwę, a wraz z nią wyhodowany na niej diament. Diament pozostaje na pozostałym obszarze [12], [40], [44], a metodę tę określa się jako "lift-off". H. Zhuang *et al.* połączyli metodę drukowania mikro-kontaktów z zarodkowaniem nanodiamentem uzyskując wzory o wielkości pojedynczych mikrometrów z zerową gęstością niepożądanych zarodków diamentu w pozostałym obszarze [45]. Inna grupa uzyskała podobny efekt z wykorzystaniem mikropipety [46]. Przy tych ostatnich metodach pojawia się jednak problem zgrywania kształtu osadzanego obszaru diamentu ze wzorami już istniejącymi na podłożu. W języku polskim nosi to nazwę centrowania wzoru.

Do grupy metod "bottom-up" stosowanych do selektywnego wytwarzania warstw na określonych obszarach podłoża należy metoda ponownego wzrostu. Metoda ta, zastosowana np. do wytworzenia tranzystorów i układów scalonych na arsenku galu [47]–[49], polega na zastosowaniu takiej warstwy maskującej część podłoża krystalicznego, że warstwa kryształu hodowanego w trakcie ponownego wzrostu osadza się tylko na podłożu, a nie na warstwie maskującej. Ponowny wzrost był wcześniej wykorzystany również dla diamentu. Wytwarzano diamentowe warstwy epitaksjalne na monokryształach diamentu [50] między innymi z maskowaniem warstwami metalowymi [51]. Stosowana przez autora niniejszej rozprawy metoda syntezy diamentu daje bardzo ograniczone możliwości stosowania elementów metalicznych osadzonych przed osadzaniem diamentu. Dlatego autor proponuje zastosować maskowanie przy użyciu warstwy SiO_2 z użyciem procesów fotolitograficznych i trawiennych dla uzyskania pożądanego wzoru maski na powierzchni podłoża.

Autor proponuje nowatorskie rozwiązanie problemu dokładnego przestrzennego formowania poszczególnych warstw diamentu polikrystalicznego dla czujników i elektrod

elektrochemicznych, polegające na wykorzystaniu selektywnego wzrostu diamentu w oknach wytrawionych z użyciem technik fotolitograficznych w warstwach dwutlenku krzemu osadzonych na wcześniej wytworzonych warstwach diamentu izolacyjnego lub przewodzącego. Metoda ta nie była dotąd stosowana do materiałów polikrystalicznych, a w szczególności do warstw diamentowych. Polikrystaliczność i przezroczystość podłoża wiąże się z powstaniem dodatkowych problemów podczas obróbki diamentu. Stosowane powszechnie procedury w fotolitografii muszą ulec pewnym modyfikacjom z tego powodu.

Opracowanie technologii wytwarzania różnorodnych warstw diamentowych pozwoliło autorowi na wykorzystanie odpowiedniego rodzaju diamentu o właściwościach zoptymalizowanych dla zastosowania w różnych fragmentach mikroczytników. Na obszar czujników można wytworzyć diament o wysokiej jakości krystalicznej, to jest o wysokiej zawartości fazy sp^3 jednocześnie będący diamentem o właściwościach półprzewodnikowych z szeroką przerwą energetyczną. To umożliwia detekcję takich związków jak: witamina C, paracetamol, a także jony niektórych metali ciężkich [52]–[55]. A od warstwy czujnika do metalicznego kontaktu omowego na zewnątrz czujnika można doprowadzić sygnał elektryczny przy użyciu ścieżek z materiału zawierającego wyższą domieszkę fazy z hybrydyzacją sp^2 , ale za to o wyższej przewodności elektrycznej, co uzyskuje się przez zwiększenie koncentracji domieszki boru aż do poziomu prowadzącego do przewodnictwa półmetalicznego w warstwie diamentowej.

1.1. Motywacja i cel pracy.

Podejmowanie badań nad wytworzeniem czujnika z diamentu domieszkowanego borem poprzez selektywne wytwarzanie struktur diamentowych wynika wprost z potencjału aplikacyjnego diamentu polikrystalicznego oraz z wagi problemu technicznego, jakim jest detekcja niektórych związków chemicznych. Bardzo obiecujące wydaje się również być wytwarzanie w ten sposób mikrostruktur MEMS z domieszkowanego diamentu.

Mikrostruktury diamentowe zawierające warstwy o zróżnicowanej rezystywności, szerokiej przerwie energetycznej i dużej przewodności cieplnej umożliwiłyby realizację szeregu unikatowych aplikacji w mikroelektronice (tranzystory diamentowe, elementy odprowadzające ciepło na układach scalonych) i optoelektronice (fallowody, sensory optyczne), a także w elektrochemii (unikatowe mikroczytniki diamentowe).

Dotychczas najpowszechniejszymi technikami wytwarzania struktur z diamentu były reaktywne trawienie jonowe i ablacja laserowa. Obydwie techniki posiadają własne ograniczenia. Reaktywne trawienie jonowe odbywające się przy wykorzystaniu tlenu powoduje powstawanie defektów w warstwie leżącej bezpośrednio pod warstwą trawioną. Natomiast ablacja laserowa posiada mniejszą dokładność niż metody fotolitograficzne, znacznie dłużej trwa i wymaga dużo droższego sprzętu, aniżeli standardowe metody mikroelektroniczne proponowane przez autora.

Możliwość wykorzystania maski z SiO_2 i typowych procesów fotolitograficznych do selektywnego ponownego wzrostu diamentu daje szansę na poszerzenie gamy zastosowań diamentu w chemii i elektronice. Dzięki zastosowaniu tej metody będzie możliwe stosowanie warstw diamentowych o różnych właściwościach do wytwarzania optymalnych struktur mikroczytników i elektrod elektrochemicznych o rozmiarach rzędu mikrometrów, a prawdopodobnie również mniejszych. Metody badane w tej pracy mogą również znaleźć zastosowanie do wytwarzania przyrządów MEMS, elementów tranzystorów czy elementów optycznych wykonanych z diamentu.

Główne cele prac przedstawionych w niniejszej rozprawie są jak niżej.

- 1. Opracowanie metody wytwarzania wielowarstwowych polikrystalicznych struktur diamentowych poprzez zastosowanie selektywnego wzrostu diamentu, z poszczególnymi warstwami ograniczonymi przestrzennie przez wzory trawione w masce z SiO_2 .*
- 2. Wykazanie przydatności tak skonstruowanych struktur jako czujników i elektrod elektrochemicznych do analiz elektrochemicznych.*
- 3. Wykazanie możliwości osiągnięcia precyzji rzędu mikrometrów w wytwarzaniu struktur czujników i elektrod proponowaną wyżej metodą.*

Standardowe procesy naparowywania, trawienia i fotolitografii do utworzenia maski są powszechnie wykorzystywane w otrzymywaniu mikrostruktur w elektronice. Również technika ponownego wzrostu znalazła tam swoje zastosowanie, jednakże była rozwijana dla materiałów półprzewodnikowych takich jak krzem i związki IIIIV. Badania powyższej techniki pozwolą na poszerzenie wiedzy o zastosowaniu materiałów polikrystalicznych.

Opracowane metody pozwolą na zachowanie przez sensor wszystkich korzystnych właściwości elektrod diamentowych, w tym możliwości pracy przy bardzo wysokich potencjałach dodatnich oraz odporności na utlenianie przy relatywnie łatwej możliwości chemicznego uczulenia (sfunkcjonalizowania) powierzchni diamentu w celu umożliwienia detekcji określonych analitów.

1.2. Teza.

W niniejszej rozprawie dowiedziona jest słuszność tezy jak niżej.

Selektywny wzrost polikrystalicznych warstw diamentowych maskowany przez warstwy dwutlenku krzemu uformowanego z użyciem fotolitografii może być zastosowany dla wytworzenia czujników i elektrod elektrochemicznych o wielkości rzędu mikrometrów.

Zakres pracy:

Realizowana praca doktorska pt. ""Metoda wytwarzania mikroczujników i elektrod elektrochemicznych przez selektywny wzrost polikrystalicznych warstw diamentowych maskowany warstwami dwutlenku krzemu" stanowi wyodrębnioną część wieloletniego programu badawczego skupionego nad wytwarzaniem cienkich warstw diamentowych w warunkach nierównowagi fazowej na podłożach niediamentowych, do zastosowań sensorycznych.

Dla udowodnienia tezy prowadzono prace w zakresie naszkicowanym poniżej.

1. Opracowanie odpowiedniej techniki zarodkowania podłoża krzemowego pokrytego SiO₂ dla otrzymania jak największej gęstości zarodkowania.
2. Opracowanie parametrów syntezy diamentu w technice μ PACVD odpowiednich dla różnych elementów czujnika, takich jak podłoże, ścieżki przewodzące, elementy robocze - zarówno pod kątem morfologii jak i właściwości elektrycznych w tym:
 - a. eksperymentalny dobór procesów μ PACVD;
 - b. synteza kilku warstw o różnych poziomach koncentracji domieszki, w postaci „kanapki” warstw;oraz dobór metod analizy właściwości elektrycznych wytworzonych warstw.
3. Przeprowadzenie eksperymentalnych procesów wytwarzania przestrzennie ograniczonych mikrostruktur z polikrystalicznego diamentu.

- a. Przebadanie technik modyfikacji warstwy zarodkowej na potrzeby wytwarzania struktur.
 - b. Wykorzystanie technik „top-down” do obróbki warstw diamentowych.
 - c. Wykorzystanie technik „bottom-up” do syntezy mniejszych struktur wykonanych z diamentu.
 - d. Analiza z wykorzystaniem mikroskopii elektronowej powstałych struktur.
4. Wytworzenie wielowarstwowych przestrzennie ograniczonych mikroczytników
- a. Zaprojektowanie układu czujnika i parametrów kolejnych warstw czujnika.
 - b. Synteza wielowarstwowego czujnika.
5. Badanie właściwości wytworzonych czujników
- a. Analiza właściwości elektrycznych – rezystancji warstw i kontaktów (metodą TLM - transfer length method i metodą dwupunktowa)
 - b. Analiza właściwości elektrochemicznych czujnika (pojemność warstwy podwójnej, szerokość okna potencjału) we wzorcowych roztworach (Na_2SO_4 , $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$)
 - c. Badanie możliwości zastosowania czujnika na przykładach detekcji witaminy C i paracetamolu.

Oczekiwany rezultatem prowadzonych badań było wytworzenie prototypowej matrycy mikroczytników pozwalającej na detekcję paracetamolu i witaminy C.

Niniejsza rozprawa składa się z ośmiu rozdziałów.

Rozdział pierwszy, będący wprowadzaniem, opisuje motywację do podjęcia prac badawczych, oraz definiuje ich cel, którym jest opracowanie sposobu otrzymywania mikromatrycy elektrod diamentowych. Przedstawiono tezę pracy i zakres prac niezbędnych do jej udowodnienia.

Rozdział drugi prezentuje zalety wykorzystania matryc w skali mikro. Opisane są najczęściej wykorzystywane konstrukcje elektrod. Przedstawia także aktualny stan wiedzy odnośnie tworzenia matryc mikroelektrod wykonanych z polikrystalicznego diamentu.

Rozdział trzeci zawiera krótki zarys historyczny dotyczący prac nad syntezą diamentu. Opisano teoretyczne aspekty procesów syntezy i domieszkowania diamentów

i polikrystalicznych warstw diamentowych. Oprócz tego omówiono mechanizm przewodnictwa elektrycznego w domieszkowanych warstwach diamentowych.

W rozdziale czwartym zawarto opis zastosowanych metod diagnostycznych. Opisano techniki służące do badań cienkich warstw i struktur stosowanych w pracy pod kątem morfologii, perfekcji kryształu diamentu, grubości, a także rezystywności. Opisano techniki mikroskopii elektronowej i mikroskopię sił atomowych do oceny morfologii powierzchni warstw i granicy pomiędzy różnymi fazami. Przedstawiono technikę spektroskopii Ramanowskiej stosowaną do porównania składów fazowych różnych warstw diamentowych i do oceny stosunku zawartości fazy o hybrydyzacji orbitali sp^3 – odpowiadającej diamentowi - do zawartości fazy o hybrydyzacji sp^2 – odpowiadającej innym odmianom alotropowym węgla. Opisano zastosowanie pomiarów elektrycznych (TLM) i sondy 4-ostrzowej do oceny właściwości elektrycznych cienkich warstw i kontaktów, oraz cykliczną woltamperometrię jako metodę pozwalającą na wykrywanie związków chemicznych wchodzących w reakcje elektrochemiczne na powierzchni elektrody.

Rozdziały od piątego do siódmego stanowią główną część pracy związaną z zaprojektowaniem, przygotowaniem odpowiednich materiałów, wykonaniem a także analizą działania mikroelektrod BDD do zastosowań sensorycznych.

W rozdziale piątym skupiono się na uzyskiwaniu cienkich warstw diamentowych, jak i otrzymywaniu z nich struktur o określonym kształcie. W skrócie opisano teoretyczne założenia procesów technologicznych, jak i praktyczne aspekty ich wykorzystania na użytych materiałach. Przedstawiono i porównano kilka możliwych technik zarodkowania podłoży niediamentowych. Oprócz tego opisano kilka przebadanych metod "bottom-up" i "top-down" do wytwarzania struktur w skali mikrometrowej i porównano ich zastosowanie do wytworzenia struktur z warstw diamentowych.

Rozdział szósty opisuje projekt i wykonanie technologiczne czujnika wraz analizą jakościową uzyskanych struktur. W rozdziale tym zostały opisane teoretyczne założenia dotyczące rozmiarów i kształtów poszczególnych elementów. Opisano sposób uzyskiwania czujnika, warstwa po warstwie, z opisem możliwych zmian w zależności od doboru parametrów procesów syntezy i trawienia.

Rozdział siódmy skupia się na opisie działania czujnika. W rozdziale przedstawiono weryfikację właściwości elektrycznych czujnika (rezystancji, rezystywności, i rezystancji kontaktów) przy użyciu struktur TLM, oraz opisano detekcję witaminy C i paracetamolu przy użyciu technik woltamperometrycznych.

W rozdziale ósmym podsumowano wyniki badań i przedstawiono osiągnięcia. Praca kończy się spisem cytowanej literatury.

2. Mikroelektrody i matryce elektrod stosowanych w badaniach elektrochemicznych.

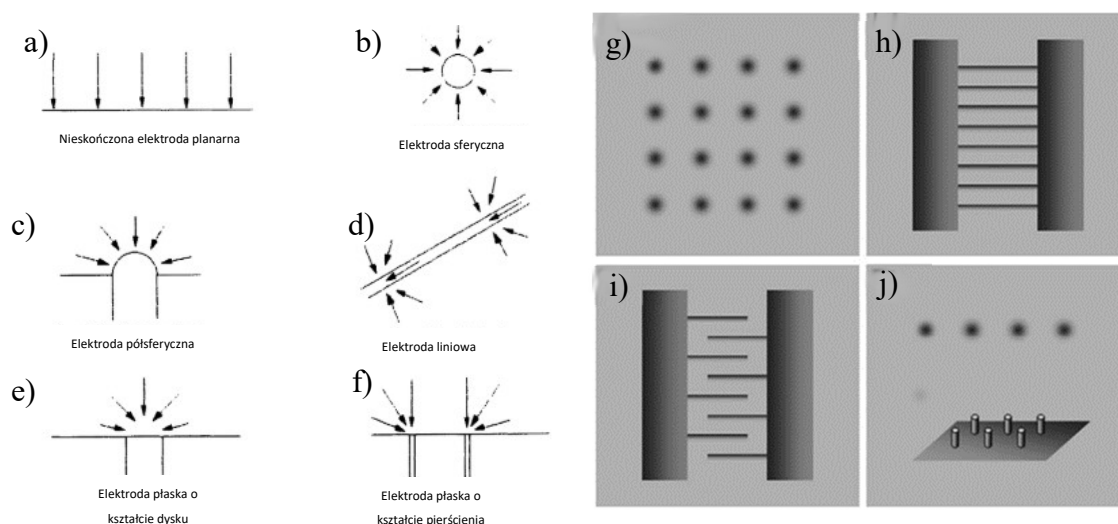
Elektrody wykonane z różnych materiałów są niezbędnymi elementami układów elektrochemicznych. Na powierzchniach elektrod, z wykorzystaniem procesów elektrochemicznych, prowadzi się detekcję związków chemicznych lub procesy ich rozkładu lub procesy syntezy. Elektrody z domieszkowanego diamentu znalazły szerokie zastosowanie w elektrochemii. Domieszkowany diament jest półprzewodnikiem o najszerszej ze znanych przerwie energetycznej. Umożliwia to prowadzenie procesów elektrochemicznych w bardzo szerokim zakresie potencjałów, w szczególności przy bardzo wysokim potencjale dodatnim. W zastosowaniach do pomiarów elektrochemicznych istnieje wiele rozwiązań budowy elektrod. Najprostszym przypadkiem są duże elektrody zwykle o rozmiarach kilku milimetrów lub centymetrów wykonane z jednego rodzaju materiału o różnej geometrii. Oprócz tego od lat 80 coraz większą popularność zyskują elektrody w skali mikrometrowej. Istnieją pojedyncze doniesienia w których jest mowa o wytworzeniu diamentowych elektrod w skali mikrometrowej [56]–[63]. Wykonanie bardzo dużej matrycy elektrod diamentowych pozwoli na wykorzystanie zalet mikroelektrod i właściwości elektrod z diamentu domieszkowanego borem.

Wśród zalet mikroelektrod można znaleźć [64]:

- Odizolowanie sygnału prądowego od konwekcji w roztworze.
- Możliwość wykorzystania mikroelektrod w mikrofluidyce pozwalająca na prowadzenie pomiarów dla bardzo małych objętości płynów analitycznych (rzędu pikolitrow).
- Wykorzystanie mikroelektrod w rozwiązaniach typu Lab-on-chip, pozwalające na połączenie kilku funkcji laboratoryjnych w jednym urządzeniu o rozmiarach do kilku centymetrów kwadratowych.
- W przeciwieństwie do niektórych standardowych elektrod mikroelektrody pozwalają na pracę w bardzo wysokich stężeniach molowych ($>1M$) elektroaktywnych roztworów używanych między innymi w przemysłowych procesach (elektrosynteza, galwanistyka, elektroekstrakcja).

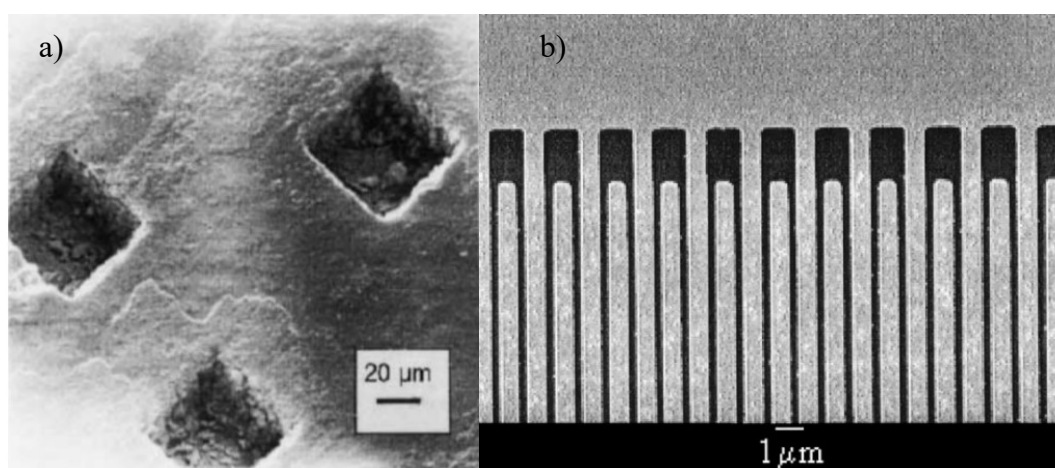
- Możliwość prowadzenia mikrosyntezy na pojedynczych mikroelektrodach.
- Zastosowanie mikroelektrod może prowadzić do dużo krótszego czasu odpowiedzi prądowej, co dotyczy zwłaszcza badania procesów możliwych do opisanie równaniem Cottrela [64].
- Lepsze właściwości w cyklicznej woltamperometrii przy wysokiej szybkości skanowania dzięki mniejszej wartości stałej czasowej RC.
- Są niewrażliwe na rezystancje środowiska (niewymagany jest elektrolit podstawowy).

Słowem mikroelektroda określamy taką elektrodę, której przynajmniej jeden charakterystyczny wymiar jest nie większy niż 100 μm [65]. Mikroelektrody mogą być wytwarzane przy zastosowaniu wielu różnych technik. W literaturze odnotowuje się zastosowanie elektrod o najróżniejszych kształtach (Rys. 2), przy czym często wytwarza się nie pojedyncze mikroelektrody, ale całe ich zestawy. Możliwości detekcji różnych związków chemicznych na elektrodach zależne są prądu pomiarowego. Zwiększenie prądów pomiarowych można uzyskać poprzez zwiększenie pola powierzchni elektrody. Tworzenie matryc mikroelektrod pozwala na uzyskanie silnego sygnału prądowego przy zachowaniu pozostałych zalet mikroelektrod. Dodatkowo często uzyskuje się zwiększenie pola powierzchni oddziaływującego z elektrolitem poprzez zastosowanie elektrod o kształcie np. prętów lub elementów powyżej otaczającej ją powierzchni. Istnieją jednak również rozwiązania w których elektroda znajduje się w otworze warstwy izolującej która ją otacza.



Rys. 2 a-f) Przykładowe kształty mikroelektrod wraz z polami dyfuzji na nich. [64] g-j) Typowe przykłady stosowanych matryc mikroelektrod. [65] g) matryca mikro dysków, h) mikro pasma elektrod, i) zintegrowana matryca mikroelektrod (poziomo lub pionowo), j) Liniowa matryca mikroelektrod i trójwymiarowa matryca elektrod.

Najczęściej stosowanym rozwiązaniem do wytworzenia mikroelektrod jest posługiwanie się procesami fotolitograficznymi [64]. Oprócz tego wytwarza się je także metodami obróbki elektrochemicznej [66], połączenia sitodruku i laserowej ablacji [67], czy mikrodrukowania 3d [68], a także wieloma innymi [65], [69]. Istnieją badania odnośnie zastosowań różnych układów matryc do procesów elektrochemicznych, ale mechanizmy ich działania nie są jeszcze w pełni znane [70]. Jednym z typów mikroelektrod są konstrukcje złożone z wielu połączonych ze sobą mikroelektrod [65]. Do tego typu rozwiązań można zaliczyć na przykład pionowe nanorurki, przy czym mogą to być zarówno elektrody w postaci prętów [71], [72] na powierzchni których zachodzi reakcja, jak i nanorurki przez które jest możliwy przepływ cieczy [73]. Wśród rozwiązań, w których celem jest uzyskanie jak największego pola powierzchni mikroelektrod można spotkać również rozwiązania o bardzo specyficznych kształtach kierowane do szczególnych zastosowań [74]. W zależności od kierunku badań wymiary elektrod jak i odległości pomiędzy elektrodami mogą znacząco wpływać na działanie elektrody [65]. Kolejnym przykładem często stosowanych rozwiązań jest stworzenie zintegrowanych elektrod najczęściej w postaci płaskich pasków występujących naprzemiennie. Pozwala to na małym obszarze wytworzyć elektrody o stosunkowo dużej powierzchni i obserwację zjawisk zachodzących pomiędzy elektrodami [56], [75]. Bardzo zbliżonym rozwiązaniem pod kątem produkcji jest wytwarzanie mikroelektrod na potrzeby mikrofluidyki. Elektrody wówczas najczęściej są wytwarzane jako ściany mikrokanałów [76].

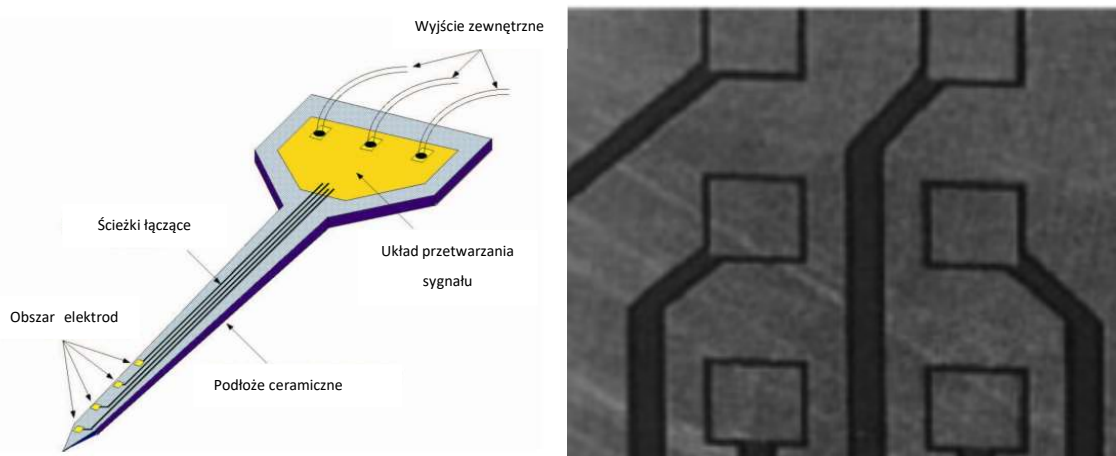


Rys. 3 a) Mikroelektrody znajdujące się w wyciętych laserowo otworach w warstwie izolującej. [77] b) Przykład zintegrowanych elektrod w postaci pasków. [56]

Kolejną grupą mikroelektrod są matryce płaskich elektrod, przy czym mogą one przybrać kształty od talerzy poprzez prostokątne do bardzo nietypowych kształtów w zależności od potrzeb [64], [65], [69]. W tej grupie stosuje się zarówno rozwiązania umożliwiające pracę



na pojedynczej elektrodzie, jak i rozwiązania, w których wszystkie mikroelektrody są ze sobą połączone już na poziomie wytwarzania. Z praktycznego punktu widzenia badań zarówno elektrolitów jak i samej elektrody warto zastosować rozwiązania umożliwiające zebranie sygnału z osobnych elektrod. Tą metodą są często otrzymywane elektrody do badań w neurochirurgii na przykład w postaci zestawu kwadratowych elektrod na ceramicznym podłożu pozwalającym na kilka niezależnych pomiarów [67].



Rys. 4 Przykładowe rozwiązania z niezależnymi podłączonymi elektrodami a) stosowane do neurobadań [69], b) kwadratowe elektrody wykonane z „lasu” nanorurek [65].

Elektrody mogą być wykonane z różnych materiałów. Najczęściej stosowane są rozwiązania z elektrodami metalicznymi (Au, Pt). Alternatywą dla nich w chemii elektroanalitycznej jest używanie elektrod węglowych (w tym wykonanych z diamentu) - ze względu na ich szeroką przerwę energetyczną, czy możliwość funkcjonalizacji powierzchni [69]. Podstawowymi utrudnieniami dla wytwarzania mikroelektrod węglowych jest ich niska przewodność i słaba adhezja do podłoża [69]. Ze względu na budowę można jeszcze wyróżnić elektrody na elastycznych podłożach [57], [78].

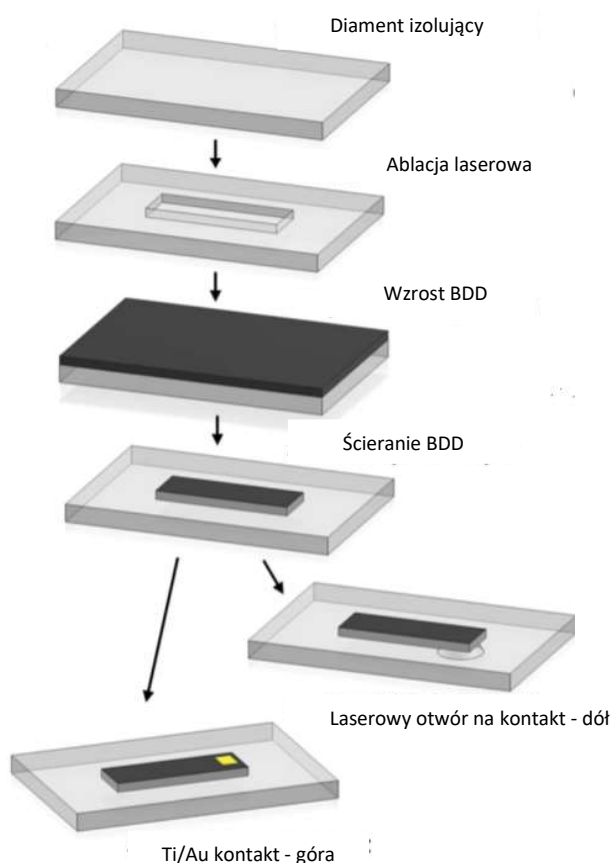
2.1. Mikroelektrody diamentowe.

Zagadnienia dotyczące wytworzenia i badań elektrochemicznych na mikroelektrodach wykonanych z diamentu znane są z literatury [56]–[63]. Wytwarzanie elektrod diamentowych do pomiarów elektrochemicznych w znanych publikacjach jest oparte zwykle na wytwarzaniu wzorów w diamencie poprzez jego wytrawienie, zwykle z wykorzystaniem technologii RIE. Znany jest też przypadek wytworzenia mikroelektrod

z wykorzystaniem techniki lift-off [57]. W niektórych rozwiązaniach stosuje się przenoszenie diamentowych elektrod i mocowanie ich na innych podłożach [57], [59].

Jednym z ciekawszych rozwiązań uzyskania elektrod do pomiarów elektrochemicznych jest rozwiązanie zaproponowane przez grupę pod przewodnictwem prof. Macpherson, w którym w izolacyjnym polikrystalicznym diamencie wycina się laserem zamierzony kształt elektrody. W następnym kroku syntezuje się domieszkowany diament na stworzonej wcześniej strukturze, aby w następnym kroku zeszlifować narożną strukturę

i pozostawić elektrodę we wcześniejszym wycięciu. Ograniczeniem tej metody był rozmiar wiązki lasera. W opisywanym doświadczeniu ograniczony on był do $50\mu\text{m}$ [62]. Jako zastosowanie tej metody, w pomiarach cyklicznej voltamperometrii przedstawiono się detekcję $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{+3/+2}$ w KNO_3 w zależności od pola powierzchni elektrody.



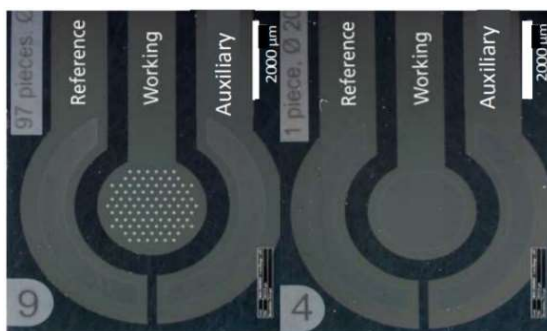
Rys. 5 Uzyskiwanie elektrod w diamencie poprzez laserową ablację i polerowanie domieszkowanego diamentu [62].

Najbardziej wyróżniającą się metodą uzyskiwania mikroelektrod diamentowych jest wykorzystanie metody lift off do uzyskania wzorów w diamencie [57]. W rozwiązaniu tym przed wzrostem diamentu podłoże Si/SiO₂ pokrywa się warstwą wolframu w którym tworzy

się wzory. Po wzroście diamentu usuwa się wolfram razem z niepożądanymi strukturami diamentu. W rozwiązaniu tym, aby uzyskać niezależne ścieżki do pojedynczych elektrod po usunięciu wolframu nanosi się ścieżki wykonane z chromu i złota na powierzchnię diamentu, następnie przykrywa się całość polimerem i trawi się podłoże Si/SiO₂. Metodą tą wytworzono pojedyncze elektrody diamentowe o rozmiarach od 800 do 41000 μm² z doprowadzonym niezależnie sygnałem. Należy jednak zwrócić uwagę, że w rozwiązaniu tym aktywną stroną elektrody podczas procesów elektrochemicznych będzie diament od strony zarodkowania, którego powierzchnia znacząco różni się od standardowej powierzchni diamentu. Według niektórych doniesień oprócz zmienionej morfologii może występować tam inna rezystywność materiału ze względu na nierównomierność rozłożenia boru wewnątrz próbki [79], [80], jak i różny rozmiar kryształów [81].

Również z wykorzystaniem transportu diamentu na inne podłoże uzyskano układy CMOS które posłużyły do badań elektrochemicznych. Matryce małych diamentów uzyskano z wykorzystaniem suchego trawienia w plazmie tlenowej, a następnie, po przełożeniu na przygotowany układ, strawiono podłoże krzemowe na którym był uzyskany diament[59].

Wśród innych rozwiązań wytwarzania elektrod diamentowych grupa z Michigan stworzyła zestaw trzech elektrod (pracującej, przeciw elektrody i quasi-referencyjnej elektrody). Elektrody rozmiarów 3,14x10⁻² cm² i 1,71x10⁻⁴ cm² zostały wytworzone przy użyciu procesów fotolitograficznych i posłużyły do detekcji Fe(CN)₆^{3-/4-}, Ru(NH₃)₆^{+3/+2} w roztworze KCl, a także do detekcji roztworu Isatinu (C₈H₅NO₂) w PBS z wykorzystaniem cyklicznej woltamperometrii [61].

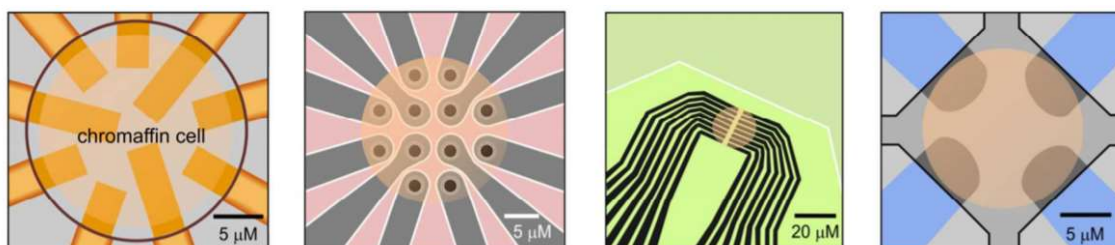


Rys. 6 Układ 3 mikroelektrod diamentowych a) mikroelektroda pracująca o łącznym rozmiarze 1,71x10⁻⁴ cm² wytworzona z małych 97 elektrod, b) elektroda pracująca o rozmiarze 3,14x10⁻² cm² [61].



Uzyskano też mikroprzepływomierz z diamentu domieszkowanego borem poprzez trawienie diamentu w procesie RIE. Szerokość kanałów pomiędzy diamentowymi ścianami wynosiła od 40 do 425 μm . Następnie kanały zostały przykryte od góry polidimetylosiloksanem (PDMS). Diamentowy mikroprzepływomierz został wykorzystany do detekcji żelazocyjanków [60].

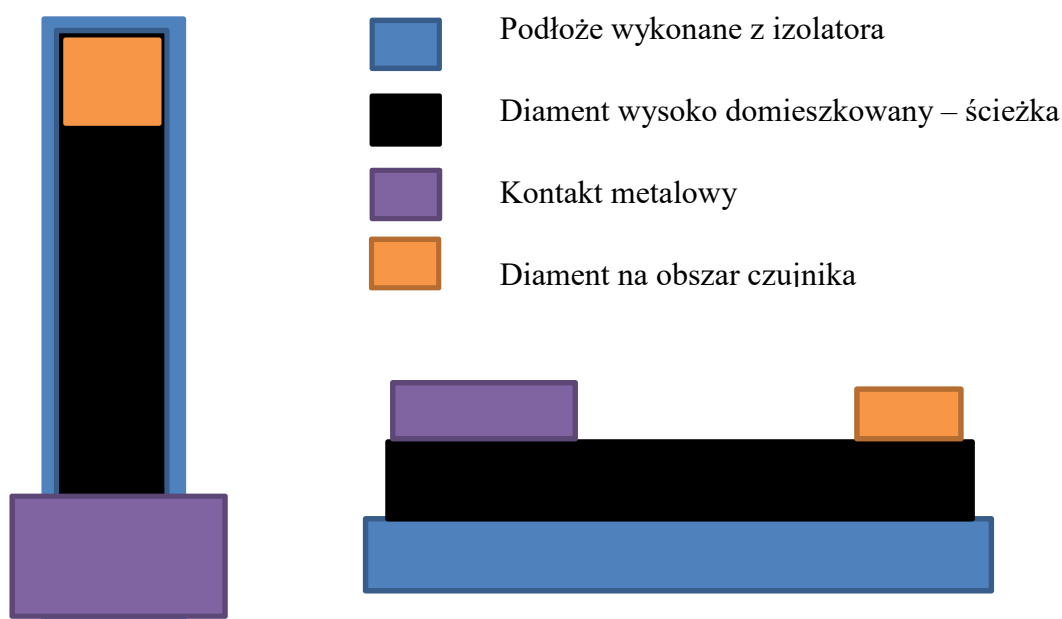
Istnieje też kilka doniesień odnośnie diamentowych mikroelektrod użytych do zastosowań w neurotransmisji [58], [78]. Urządzenie bardzo podobne w sposobie wytwarzania do układu CMOS zostało wykorzystane do wytworzenia elastycznych elektrod do detekcji dopaminy [78]. Także jest znanych kilka przykładów różnych układów elektrod diamentowych do badań *in vitro* i *in vivo* w biomedycynie i badaniach neurologicznych z wykorzystaniem cyklicznej voltamperometrii [58].



Rys. 7 Przykładowe inne układy diamentowych mikroelektrod [58].

Porównując znane doniesienia, mikroelektrody wykonane z diamentu są bardzo ciekawym zagadnieniem. Mają dużo potencjalnych zastosowań sensorycznych, przy czym technologie opracowane do wytwarzania elektrod można zastosować do tworzenia innych elementów w postaci układów MEMS, czy elementów elektronicznych. Z punktu widzenia analiz elektrochemicznych wskazane jest by układ składał się z kilku do kilkunastu elektrod na których można niezależnie prowadzić detekcję. Istniejące tego typu rozwiązania wymagają dwóch procesów: wytrawienia wzorów w diamentcie, a następnie dokonania jego przeniesienia na metalowe ścieżki, co powoduje, że stroną aktywną w procesie elektrochemicznym jest strona zarodkowa warstwy diamentowej charakteryzująca się innymi właściwościami. Autor w swoich badaniach proponuje rozwiązanie utworzenia matrycy izolowanych od siebie elektrod bez wykorzystania procesu transferu. Matryca powinna się składać z kilku do kilkunastu elektrod. Taka ilość pozwoli zarówno na prowadzenie analiz na kilku elektrodach jednocześnie, jak i na statystyczne porównanie właściwości elektrod wytworzonych na różnym obszarze. Do uzyskania elektrod bez transportu proponuje się wytworzenie przewodzących ścieżek z diamentu o niskiej

rezystywności na których zostaną utworzone bezpośrednio elektrody o określonej koncentracji domieszki. Powyższe ścieżki, aby w sposób niezależny przekazywały sygnały powinny zostać utworzone na izolacyjnym podłożu. Wskazane jest uzyskanie wysokiej jakości diamentowych struktur o określonych kształtach. Również poszczególne elektrody o rozmiarach do $100\mu\text{m}$ powinny być od siebie odizolowane. Przykładowy układ składający się z warstw diamentowych w postaci kanapki dla jednej elektrody przedstawiono na Rys. 8. W celu uzyskania powyższych efektów autor wykonał serie badań dotyczących wytwarzania diamentu na podłożach izolacyjnych i przestrzennego formowania struktur diamentowych.

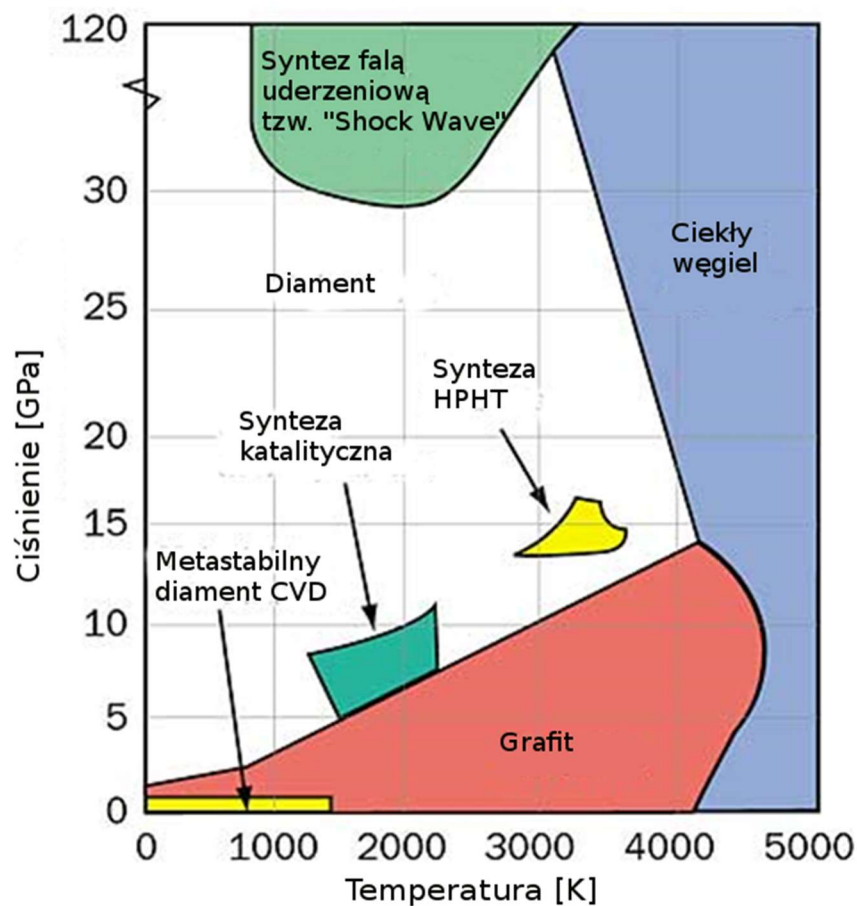


Rys. 8 Orientacyjny schemat diamentowej mikroelektrody.

3. Synteza półprzewodnikowych warstw diamentowych.

3.1. Krótki zarys historyczny syntezy warstw diamentowych.

Bazując na filozofii podobnej do alchemii (tj. transmutacji metali mniej wartościowych w złoto) od XVIII w. prowadzono próby konwersji tanich materiałów zawierających węgiel w diament. Ze względu na unikalne właściwości diamentu przedstawione w Tab. 1, naukowcy z czasem określili, jak stworzyć diament w warunkach laboratoryjnych. W 1938r. Rossini i Jessu opublikowali pierwszy diagram fazowy węgla w którym diament i grafit są stabilnymi formami dla dowolnej kombinacji temperatury i ciśnienia [82]. Bardziej dokładny i z większą ilością szczegółów był diagram Bundy-iego opublikowany w 1979r. [83]. Pojawienie się wykresów fazowych (Rys. 9) nakierowało naukowców na prawidłową ścieżkę syntezy diamentu. Pierwszy powtarzalny eksperyment syntezy diamentu został wykonany przez General Electric Company w 1955r. [84]. Metoda ta wymagała katalizatora do obniżenia energii przemiany grafitu w diament. Wymagała ona bezpośredniego podgrzania grafitu do 2800°C i ciśnienia w okolicach 80-100 kbar. Kilka lat później DeCarli et al. [85] i Alder et al. [86] z sukcesem przeprowadzili przemianę grafitu do diamentu metodą wybuchową. W międzyczasie zostały odkryte możliwości obniżenia ciśnienia syntezy poprzez wykorzystanie technik chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD), najpierw z wykorzystaniem diamentowych podłoży [87]–[90], a później podłoży niediamentowych [91]. Metody te bazują na perspektywie dodawania jednego atomu węgla w czasie do początkowego układu krystalograficznego, wobec czego tetraedryczne wiązania węgla w diamencie zostają zachowane. Najbardziej charakterystycznym elementem otrzymywania diamentu w niskich ciśnieniach jest zsyntezowanie wysokociśnieniowej fazy w termodynamicznie metastabilnych warunkach. Daje to oczywiste korzyści w stosunku do kosztów energii i wyposażenia niezbędnych dla metod otrzymywania w wysokich temperaturach i wysokim ciśnieniu (HPHT). Techniki CVD pozwalają na produkcję wysokojakościowych kryształów tylko w bardzo specyficznych warunkach. Diamenty otrzymywane techniką CVD są mocno poszukiwane przez elektroników. Dla przykładu Isberg et. al. otrzymał kryształy diamentu, w których ruchliwość dziur i elektronów wynosiła odpowiednio 3800 i 4500 cm²/Vs [92].

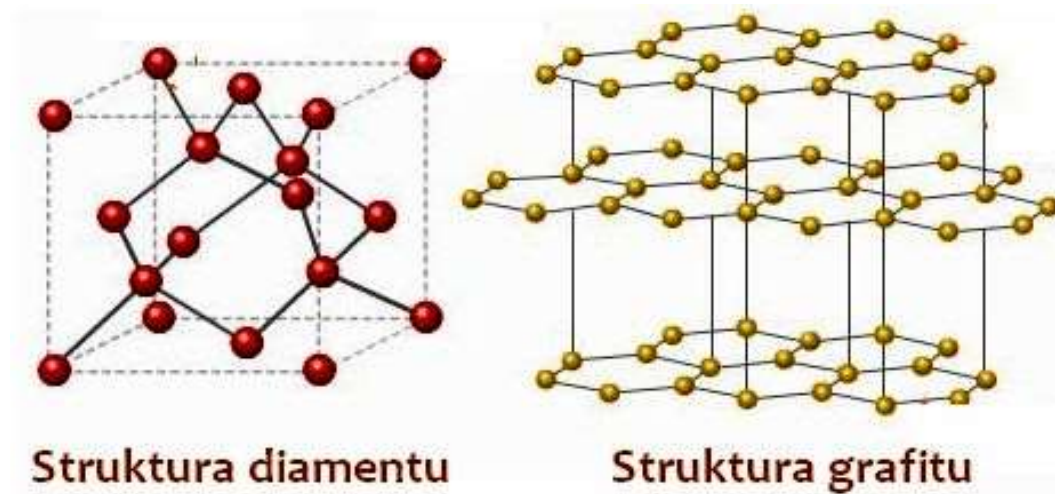


Rys. 9 Wykres fazowy dla odmian alotropowych węgla [93].

Długi czas życia elektronów i dziur uzyskany w tym eksperymencie wskazuje na możliwość zastosowania diamentu jako półprzewodnika o szerokiej przerwie energetycznej nawet w przyrządach bipolarnych, jak diody, czy tranzystory bipolarne. Ostatnimi czasy Yang et al. wynalazł unikalną metodę wytwarzania nanokrystalicznego diamentu z wykorzystaniem lasera impulsowego, na granicy fazy ciec-ciało stałe [94], [95]. W niskociśnieniowym procesie CVD, dodatkowo wspomaganym wyładowaniem plazmowym (ang. PA – Plasma Assisted), lub w procesie CVD z aktywacją gazów roboczych za pomocą gorącego włókna (ang. HF – Hot Filament), możliwe jest wytwarzanie cienkich warstw polikrystalicznego diamentu, zanieczyszczonych fazą grafitową i/lub amorficzną, co jest następstwem panujących w komorze CVD warunków ciśnienia i temperatury, stabilnych dla grafitu i węgla szklanego a metastabilnych dla diamentu. Pomimo defektów, warstwy te cechują się właściwościami zbliżonymi do diamentu naturalnego i znajdują wiele zastosowań w technice i w medycynie [6].

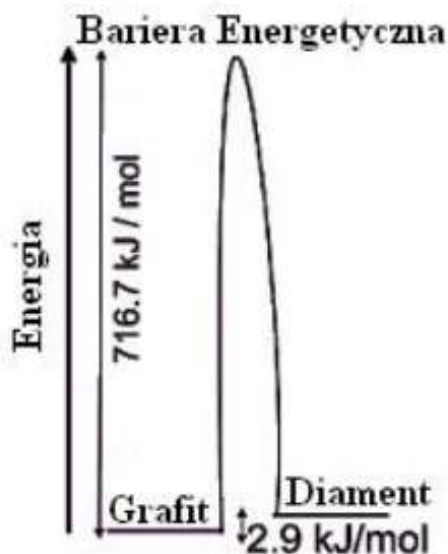
3.2. Wzrost warstw diamentowych w warunkach nierównowagi fazowej przy asyście plazmy mikrofalowej.

W warunkach pokojowych (300 K, 1 kPa) diament występuje w formie metastabilnej, zaś grafit w stabilnej. Naturalnie (np. w skorupie ziemskiej na głębokości około 160 km) synteza diamentu przebiega w warunkach równowagi fazowej (ok 6 GPa i temperaturze 1250°C). Diament wytwarzany technikami CVD jest wytwarzany temperaturze około 900°C i w ciśnieniu około 50 torów. Jak wynika z wykresu fazowego dla węgla (Rys. 9) są to warunki stabilne dla grafitu i metastabilne dla diamentu.



Rys. 10 Struktura krystalograficzna diamentu i grafitu [96].

Na Rys. 10 zaprezentowano komórkę podstawową struktury sieci krystalograficznej diamentu i warstwową strukturę grafitu. Struktura diamentu jest regularna ściennie centrowana to znaczy, że każdy atom jest tetraedrycznie skoordynowany do czterech innych atomów węgla poprzez wiązania sigma (σ), co przekłada się na hybrydyzację orbitali sp^3 . Stała komórki wynosi 0,356 nm, a długość wiązania wynosi 0,154 nm. Pomiędzy grafitem i diamentem istnieje niewielka różnica około 2,9 kJ/mol wielkości swobodnej energii, ale konwersja z jednego stanu do drugiego wymaga przekroczenia ogromnej bariery energetycznej wynoszącej około 717 kJ/mol, zobrazowanej na Rys. 11. Główne zagadnienia dotyczące niskociśnieniowej syntezy warstw diamentowych dotyczą procesów wzrostu [11], [97] oraz optycznej i masowej analizy składu plazmy [98]–[100]. Wyniki tych badań pozwalają na tworzenie modeli teoretycznych [10], [101]. Pełen mechanizm procesu syntezy wciąż nie jest znany i stanowi ważne zagadnienie badawcze [102].



Rys. 11 Różnica w energii pomiędzy grafitem a diamentem i bariera energetyczna potrzebna do wytworzenia wiązań w diamentcie[103].

Proces syntezy diamentu odbywa się w atmosferze składającej się z węglowodorów i wodoru. Wysoka reaktywność wodoru nadaje atmosferze charakter redukujący. Atomowy wodór w procesie syntezy służy do aktywacji prekursora węglowego i trawienia niediamentowych faz węgla z podłoża.

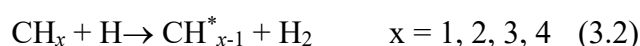
Wodór atomowy może być wytwarzany przez proces dysocjacji molekuł H_2 z użyciem procesów chemiczno-termicznych, jak np. gorące włókno W – hot filament HF - lub wymiany energii przez zderzenia cząstek z wzbudzonymi wolnymi elektronami w plazmie mikrofalowej [104].

Proces HFCVD był stosowany jako pierwsza metoda niskociśnieniowa do syntezy diamentu [105]. Proces syntezy HFCVD jest przeprowadzany z użyciem metalowego włókna W podgrzanego do temperatury $2000^{\circ}C$. W tej temperaturze dochodzi do pyrolizy węglowodorów i wzrostu diamentu na podłożu. Proces HFCVD charakteryzuje się możliwością osadzania diamentu na dużej powierzchni, jednakże występuje w nim duża zawartość węgla o niediamentowych wiązaniach, o hybrydyzacji orbitali sp^2 . Kamo *et. al.* [106] jako pierwsi zastosowali plazmę mikrofalową do wspomaganie procesu syntezy warstw diamentopodobnych. W swoich pracach używali reaktora w formie rury kwarcowej. Przez rurę przepływała mieszanina wodoru i 1%-3% metanu, pod ciśnieniem 10 - 60 Tor. Podłoże o temperaturze do $1000^{\circ}C$ było umieszczone na przecięciu z falowodem propagującym promieniowanie o częstotliwości 2,45 GHz. Takie podejście umożliwiła

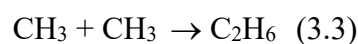
generację oddalonej od elektrody (zdalnej) plazmy wewnątrz reaktora, co znacząco obniża poziom zanieczyszczeń metalicznych w warstwie. Metoda aktywacji z użyciem wyładowania przy częstotliwości mikrofalowej (standardowo 2,45 GHz) bazuje na zjawisku przyspieszania wolnych elektronów przez składową elektryczną pola elektromagnetycznego. Wzrost energii elektronów jest proporcjonalny do natężenia promieniowania mikrofalowego. Zwiększenie energii elektronów powoduje zwiększenie w plazmie gęstości cząstek z pożądaną strukturą elektronową. Jest to plazma nierównowagowa tak zwana ze względu na wyższą o kilka rzędów energię elektronów w stosunku do energii wzbudzonych jonów [107]. Pomimo iż mechanizm wzrostu diamentu jest szeroko opisany w literaturze [11], [108], [109], to nie jest on do końca poznany [101], [110]–[112]. W dalszej części został przedstawiony uogólniony przebieg syntezy zaproponowany przez Goodwin i Butler [113]. Podczas początkowego etapu wzrostu diamentu dominuje dysocjacja cząsteczkowego wodoru H₂. Tak wzbudzony atomowy wodór wyzwała reakcje rodnikowe w fazie gazowej,



a następnie staje się katalizatorem reakcji przy podłożu, który dodatkowo trawi fazę niediamentową na powierzchni osadzonego już diamentu. Dla procesu wzrostu diamentu najczęstszym źródłem węgla jest metan. Oddziaływanie jonów wodorowych na węglowodory w plazmie mikrofalowej prowadzi do wytworzenia rodników węglowodorowych:



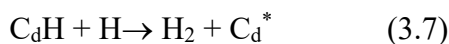
W środowisku plazmy zachodzi także rekombinacja rodników metylowych, w wyniku czego powstają węglowodory wyższego rzędu:



Z molekuł C₂H_x odrywany jest wodór:



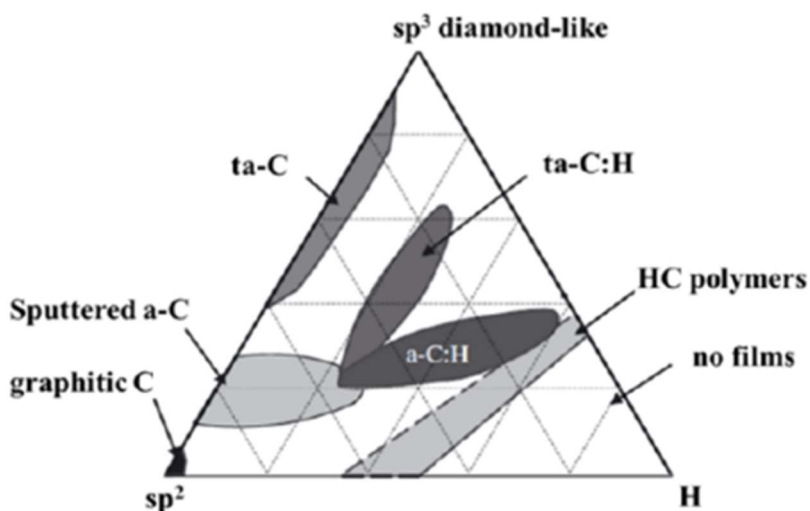
Powyższe rodniki CH_x i C_2H_x służą za prekursory do wzrostu diamentu. Oprócz tego rodniki usuwają z podłoża diamentowego zakończenia wodorowe, które zwykle występują w procesie μPACVD . Zakończenia wodorowe uniemożliwiają reakcje rodnika z podłożem więc ich usunięcie przez rodniki wodorowe występujące w płazmie prowadzi do powstania wolnych wiązań węglowych. Oznaczmy przez C_d^* związany z powierzchnią diamentu atom węgla o hybrydyzacji sp^3 :



W kolejnym kroku następuje chemisorpcja prekursora metylowego do wolnego wiązania przy węglu:



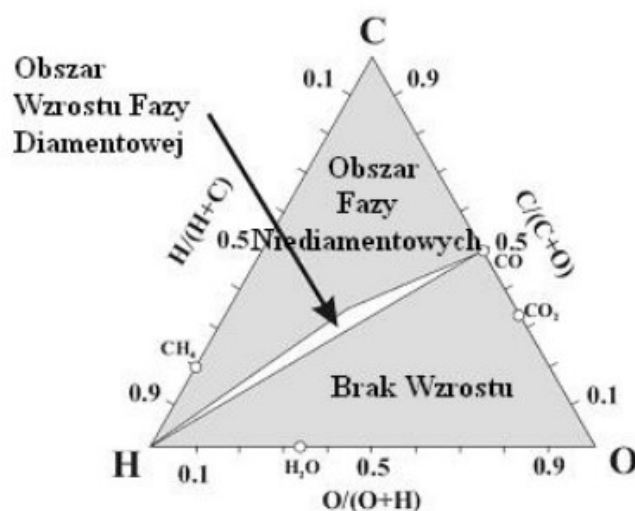
Efektom tego jest wzrost kolejnych warstw węglowych z wiązaniami w hybrydyzacji orbitali sp^3 . Występujące w płazmie rodniki wodorowe dodatkowo powodują trawienie niediamentowych faz węglowych wpływając na ostateczny stosunek liczby wiązań o hybrydyzacji orbitali sp^3 i sp^2 . Na Rys. 12 przedstawiono różne możliwe warstwy zawierające węgiel otrzymywane w procesach CVD, rozróżnione ze względu na zawartość faz z hybrydyzacją sp^3 , sp^2 i wodoru.



Rys. 12 Postacie warstw węglowych w zależności od stosunku zawartości faz z hybrydyzacją sp^2 , sp^3 i zawartością wodoru [114].

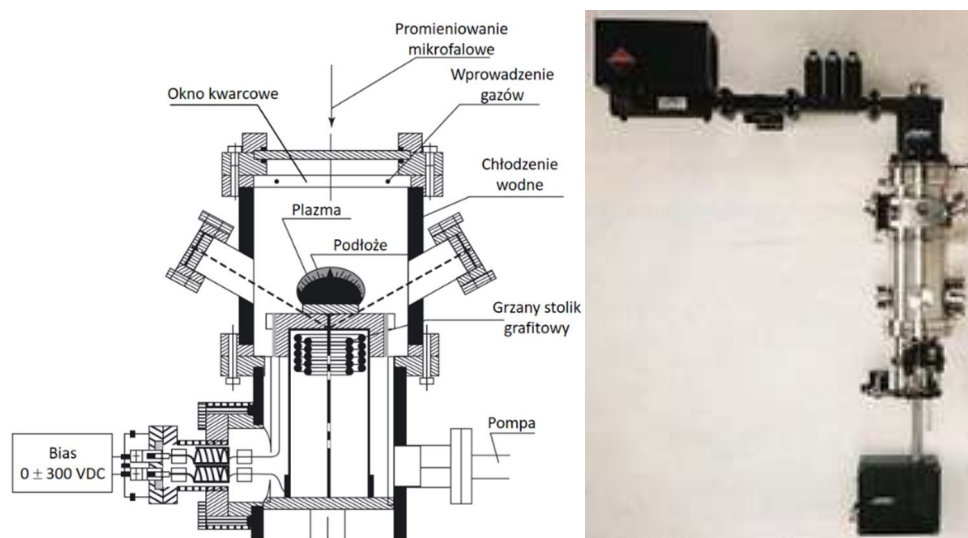
3.3. Stanowisko technologiczne do syntezy warstw diamentowych

Schemat stanowiska technologicznego do wytwarzania warstw diamentowych przedstawiony jest na Rys. 14. Stanowisko jest typowym układem CVD wspomagany plazmą mikrofalową. Poszczególne elementy stanowiska przeznaczone są do wytworzenia warunków chemiczno-termicznych odpowiednich dla wytworzenia warstwy diamentowej. Diament osadzany jest w komorze próżniowej z przestawnym stolikiem. Komora jest z zewnątrz chłodzona i wraz z układem pomp pozwala na uzyskanie próżni rzędu 10^{-6} Tor. Stolik jest wykonany z grafitu, który może być ogrzewany, a temperatura, ok. 1000°C , jest kontrolowana z wykorzystaniem termopary. Na grafitowym stoliku umieszcza się podstawkę na próbki wykonaną z molibdenu. Do komory doprowadzane są gazy (H_2 , CH_4 , O_2 , B_2H_6 , N_2) będące substratami w trakcie syntezy diamentu. W celu nadania odpowiednich warunków ciśnieniowych układ jest wyposażony w dwie pompy: roboczą (rotacyjną) i przed procesową pompę próżni wstępną (turbomolekularną) służącą do uzyskania niskiego ciśnienia gazów atmosferycznych w komorze. Standardowa wartość ciśnienia roboczego wynosi 50 Tor. W celu generacji plazmy urządzenie jest wyposażone w generator mikrofalowy wraz z falowodem doprowadzającym mikrofałe do komory próżniowej. Mikrofałe mają standardową częstotliwość 2,45 GHz, zaś maksymalna moc generowanych mikrofal wynosi 1500 W. Promieniowanie mikrofalowe jest transmitowane do komory poprzez wypolerowane okna ze szkła kwarcowego.



Rys. 13 Trójkąt Bachmana pokazujący stosunek gazów (C, H, O) w których przebiega synteza warstw węglowych [115].

W komorze plazma generowana jest w obszarze o kulistym kształcie. Przesuwany stolik pozwala na umiejscowienie próbki, na której następuje wzrost warstwy. Wzrost może odbywać się w pewnym oddaleniu od plazmy, nawet o 2-3 cm, a można też podłoże umieścić bezpośrednio w plazmie. Najlepsze warunki do syntezy diamentu panują około 0,5 cm poniżej plazmy zaś w przypadku wykonywania trawień optymalnie jest umieścić podłoże bezpośrednio w obrębie plazmy. Wzrost warstw diamentowych wymaga odpowiedniego doboru takich parametrów jak ciśnienie, przepływy gazów, moc promieniowania mikrofalowego i temperatura podłoża.



Rys. 14 Schemat reaktora procesu μ PACVD wspomaganego plazmą mikrofalową firmy ASTEX SEKI i wizualizacja komory wraz z torami mikrofalowymi [116].

3.4. Przewodność elektryczna diamentu i złącza metal-diaament.

3.4.1. Domieszkowanie diamentu.

Diaament jest materiałem o największej znanej wartości przerwy energetycznej (5,45eV). W temperaturze pokojowej poziom Fermiego w niedomieszkowanym diamentcie jest położony dużo niżej aniżeli dno pasma przewodnictwa, wobec czego diament jest jednym z lepszych izolatorów. Należy jednak zaznaczyć, że dotyczy to obszarów położonych w głębi kryształów, nie na powierzchni. Podczas syntezy diamentu istnieje wiele czynników (dobór mieszanki gazów, temperatura, ciśnienie) które odpowiadają za jego ostateczną kompozycję chemiczną, czyli jednocześnie za właściwości elektryczne. Wśród diamentów

naturalnych rozróżnia się 4 grupy diamentów ze względu na występujące w nich zanieczyszczenia.

- Typ Ia – Zawiera znaczne ilości (około 1%) azotu stanowiącego zanieczyszczenie. Silnie absorbuje nadfiolet, jest optycznie przezroczysty dla fal o długości ponad 320 nm, przewodnictwo cieplne - ok. 900 W/(mK), rezystywność elektryczna - większa niż 10^{16} Ω cm.
- Typ Ib – Zawiera do 0,2% azotu równomiernie rozproszonego w objętości kryształu. Własności optyczne, cieplne i elektryczne jak typ Ia.
- Typ IIa – Prawie nie zawiera azotu. Rzadko występuje w przyrodzie. Przewodnictwo cieplne 2600 W/(mK), rezystywność elektryczna - większa niż 10^{16} Ω cm.
- Typ IIb – Zawiera domieszkę boru. Błękitna barwa, rezystywność elektryczna - większa niż 10-1000 Ω cm, jest półprzewodnikiem typu p.

Na potrzeby matrycy mikroelektrod był syntetyzowany diament polikrystaliczny. W przypadku diamentu polikrystalicznego na jego ostateczne właściwości (elektryczne, morfologia powierzchni) oprócz składu chemicznego wpływ ma również stosunek liczby wiązań węgiel-węgiel diamentowych do niediamentowych (stosunek liczby wiązań atomowych o hybrydyzacji orbitali elektronowych sp^3 do liczby wiązań o hybrydyzacji sp^2), wielkość kryształitów, chropowatość powierzchni, a także ewentualne pokrycie powierzchni warstwą umożliwiającą związanie cząsteczek określonego związku chemicznego (sfunkcjonalizowanie)[117]. Głównym czynnikiem określającym przewodność diamentu jest koncentracja i typ domieszki. Domieszkowanie oprócz bezpośredniego wpływu na przewodność wpływa także na inne parametry, takie jak stałe optyczne, morfologia powierzchni, a także parametry elektrochemiczne [28], [118], [119]. Ta ostatnia zależność ma największe znaczenie dla budowy i działania matrycy mikroelektrod. Zmiana kompozycji chemicznej może pośrednio wpływać na proces trawienia warstw diamentowych, zaś parametry elektrochemiczne będą bezpośrednio wpływały na ostateczne działanie czujnika.

Możliwe jest uzyskanie w diamencie zarówno przewodnictwa typu n jak i typu p. Jako domieszki donorowe stosuje się azot lub fosfor. W przypadku azotu nie zaobserwowano przewodnictwa elektronowego. Przyczyną jest indukowanie głębokich poziomów donorowych, położonych 1,9 eV poniżej dna pasma przewodnictwa [120]. Wprawdzie istnieją doniesienia o warstwach diamentowych domieszkowanych azotem o niskiej

rezystywności, jednak dopatruje się w nich głównie przewodzenia powierzchniowego przez powierzchnie kryształitów w polikryształach [121]. Domieszkowanie diamentu fosforem jest możliwe [122], a jego atomy wbudowują się jako substytucyjny donor [123]. Przewodnictwo warstw z domieszką fosforową nie jest jednak duże, głównie ze względu na wysoką wartość energii aktywacji, która w temperaturze pokojowej w zależności od doniesień stanowi od 0,46 eV do 0,6 eV [124], [125].

Domieszkowanie typu p uzyskuje się z wykorzystaniem boru. Bor jest najpowszechniej stosowaną domieszką struktur węglowych [126]. Ze względu na swój rozmiar atomowy nie wpływa on znacząco na sieć krystalograficzną, jednocześnie mając duży wpływ na rezystywność materiału węglowego [127]. Bor był wykorzystywany jako domieszka w wielu różnych strukturach węglowych o hybrydyzacji sp^2 (węglowe nanorurki, grafit, grafen). Atomy boru wprowadzono do sieci krystalicznej z wykorzystaniem kwasu borowego, domieszkowania w łuku wyładowczym jak i bezpośrednio w trakcie syntezy CVD [126].

Poprzez wprowadzenie domieszki typu p do struktury krystalograficznej diamentu formuje się dyskretne poziomy akceptorów powyżej szczytu pasma walencyjnego. Te poziomy energetyczne stają się dostępne dla elektronów z pasma walencyjnego. Przewodnictwo powstaje, kiedy elektron z pasma walencyjnego zajmuje jeden z dyskretnych poziomów akceptorowych, a w pasmie walencyjnym powstaje zdelokalizowana dziura. Stąd też naturalne zainteresowanie borem jako domieszką warstw diamentowych [128]–[130].

Podczas domieszkowania diamentu borem powstaje półprzewodnik typu p z poziomem akceptorowym $368,6 \pm 2,5$ meV [131]. Bor podczas syntezy wbudowuje się w obydwie dominujące powierzchnie krystalograficzne (100) i (111) chociaż niektóre z badań wykazują preferencję do wbudowywania się boru w płaszczyźnie (111) [132]–[134]. W zależności od koncentracji wprowadzanego boru, podczas syntezy diamentu dochodzi do różnych zmian jakościowych w diamencie. Dodatek bardzo małej ilości boru (<500 ppm) prowadzi do jakościowego polepszenia struktury krystalicznej diamentu. Dodatkowo, ta niewielka ilość boru zwiększa tempo wzrostu diamentu. Domieszki boru o umiarkowanej koncentracji atomowej, 1000-5000 ppm, prowadzą do wzrostu diamentu bardzo zbliżonego do czystego diamentu CVD, ale typu p. Dodanie dużej ilości domieszki, powyżej 6000 ppm, prowadzi do zmniejszenia zawartości fazy o strukturze krystalicznej diamentu w osadzonej warstwie

[135], [136]. Dodanie domieszki borowej o tak dużej koncentracji prowadzi do migracji węgla po powierzchni diamentu [132]. Dodatkowo, domieszka boru o dużej koncentracji bardzo mocno wpływa na morfologię powierzchni diamentu.

Dyskusji i porównania właściwości boru jako domieszki akceptorowej w diamencie polikrystalicznym, nanokrystalicznym i monokrystalicznym dokonał W. Gajewski ze współpracownikami [28]. Wartość energii jonizacji atomów boru podstawionych w miejsce węgla w sieci krystalicznej diamentu wynosi 370 meV i jest znacznie większa od wartości energii jonizacji akceptorów w takich półprzewodnikach jak krzem – ok. 45 meV - lub arsenek galu – ok. 25 meV. Dlatego, w temperaturze pokojowej, dla niewielkich koncentracji domieszki borowej w diamencie, koncentracja dziur jest o kilka rzędów wielkości mniejsza od koncentracji atomów boru. Na przykład, przy koncentracji boru rzędu 10^{19} cm^{-3} , koncentracja dziur wynosi tylko ok. 10^{19} cm^{-3} – rys. 1.b. Ale, ze wzrostem koncentracji atomowej boru do wartości ok. $4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ energia termicznej aktywacji atomów boru jako akceptorów maleje. Przy tak wysokiej koncentracji boru koncentracja dziur jest już tylko o jeden rząd wielkości mniejsza od koncentracji boru. Jest to wynik zwiększającego się przekrywania się funkcji falowych elektronów ze wzrostem koncentracji boru podstawieniowego, co powoduje, że dochodzi do transportu przeskokowego. Energetyczne poziomy domieszkowe ulegają poszerzeniu i tworzą się pasma domieszkowe w postaci "ogonów" zmniejszających efektywnie szerokość przerwy energetycznej. Przy zwiększeniu koncentracji boru podstawieniowego powyżej wartości ok. $4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ dochodzi do przejścia Motta metal-izolator [28], chociaż w naszym przypadku należałoby użyć określenia "przejście półprzewodnik-metal". Powyżej tej wartości koncentracji boru podstawieniowego elektrony ostatniej powłoki boru ulegają delokalizacji. Taki materiał nabiera cech metalicznych, a koncentracja dziur osiąga wartości bliskie koncentracji boru podstawieniowego – rys. 1.b, [28].

Oprócz powyżej omówionego mechanizmu przewodnictwa elektrycznego, w diamencie występuje przewodnictwo związane z zawartością między ziarnami krystalicznymi innych faz węglowych niż faza diamentu, czyli faz sp^2 [137]–[139]. Ze zmianą zawartości fazy sp^2 następuje zmiana wartości przewodności. Rozróżnienie pomiędzy przewodnictwem wynikającym z obecności nośników ładunku dodatniego, czyli dziur, w fazie diamentowej, a przewodnictwem związanym z innymi fazami węgla jest trudne do wykonania.

3.4.2. Złącze diament domieszkowany - metal.

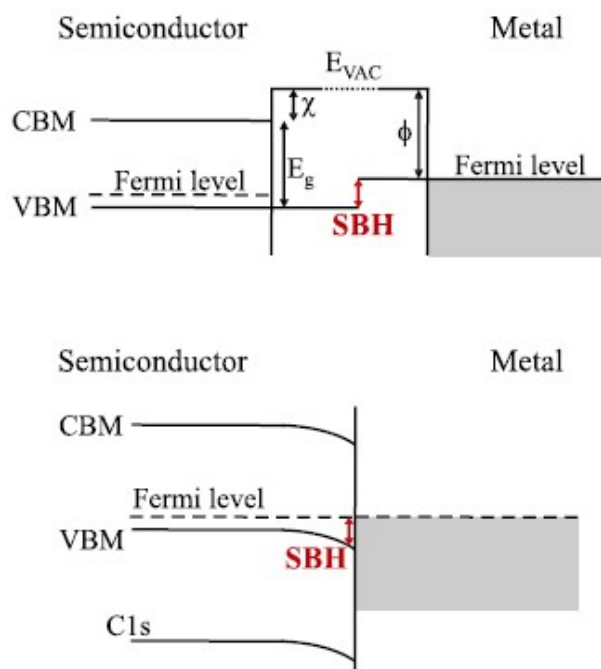
Diament niedomieszkowany pomimo swojej olbrzymiej przerwy energetycznej często jest traktowany jako półprzewodnik o szerokiej przerwie energetycznej. W niniejszej rozprawie, na potrzeby analizy interfejsu między diamentem, a metalem, diament również będzie traktowany jako półprzewodnik. Złącze między metalem, a półprzewodnikiem określa właściwości kontaktu. Możliwe są dwa przypadki złącz:

- Złącze Schottky`ego (nieliniowe złącze prostujące),
- Złącze liniowe o charakterze omowym.

W przypadku półprzewodnika typu p wielkość bariery Schottky`ego (*ang.* *SBH* – Schottky barrier height) to różnica między poziomem energetycznym Fermiego w metalu E_{Fm} , a szczytowym poziomem energetycznym pasma walencyjnego E_{VBM} w złączu metal-półprzewodnik. Wielkość bariery Schottky`ego (*SBH*) można określić rozważając półprzewodnik i metal odizolowane od siebie, a następnie połączone [140], [141]. Poziom energii Fermiego E_{Fm} w odizolowanym metalu leży poniżej poziomu próżni E_{VAC} , a różnica jest równa pracy wyjścia elektronu z metalu Φ_m , $E_{VAC} - E_{Fm} = \Phi_m$. Poziom energii Fermiego E_F w odizolowanym półprzewodniku typu p można wyrazić jako różnicę $E_F = E_{VAC} - \chi - E_g + (E_F - E_{VBM})$, χ gdzie jest powinowactwem elektronowym półprzewodnika, a E_g jest wielkością przerwy energetycznej półprzewodnika. Po połączeniu metalu i półprzewodnika, w równowadze termodynamicznej poziomy energetyczne Fermiego w metalu i półprzewodniku wyrównują się z dala od złącza, a wielkość bariery Schottky`ego (*SBH*) pozostaje zachowana:

$$SBH = \chi + E_g - \Phi_m \quad (3.7)$$

Wyrównaniu poziomów energetycznych Fermiego w metalu i półprzewodniku towarzyszy powstanie pola elektrycznego w obszarze przejściowym złącza, zwanym również warstwą opróżnioną. W domyśle jest to warstwa praktycznie opróżniona z dziur, a to pole elektryczne jest indukowane przez pozostający w warstwie opróżnionej nieruchomy, nieskompensowany ładunek elektryczny zjonizowanych atomów domieszki akceptorowej.



Rys. 15 Zobrazowanie poziomów energetycznych na złączu metal półprzewodnik [142].

Rozkład natężenia indukowanego pola elektrycznego i szerokość warstwy opróżnionej można wyznaczyć korzystając z równania Poissona. Z równania Poissona wynika, że szerokość warstwy opróżnionej zależy głównie od koncentracji akceptorów. W przypadku koncentracji akceptorów rzędu 10^{20} cm^{-3} szerokość warstwy opróżnionej jest typowo rzędu pojedynczych nanometrów, a w dla koncentracji rzędu 10^{15} cm^{-3} - rzędu mikrometrów. Wynikająca z wyrównania poziomów Fermiego w metalu i półprzewodniku wartość przesunięcia energii odpowiada wartości elektrycznego potencjału wbudowanego w złącze.

Przedstawiany w podręcznikach [141] i naszkicowany powyżej mechanizm powstawania złącza metal-półprzewodnik jest uproszczony. Pomija indukowanie ładunku dodatniego w metalu, w pobliżu interfejsu. Wpływ tego ładunku można w przybliżeniu uwzględniać stosując znaną z elektrostatyki metodę odbić zwierciadlanych. W wyniku działania ładunku zgromadzonego w metalu, przy powierzchni, bariera Schottky'ego ulega pewnemu obniżeniu [141], osiągając maksimum wewnątrz półprzewodnika.

Dla półprzewodników monokrystalicznych o małej koncentracji defektów sieci krystalicznej istnieje jeszcze jedna, częsta, przyczyna odstępstw od tej prostej teorii. Wiąże się ona z innym ułożeniem atomów sieci krystalicznej w pobliżu powierzchni półprzewodnika niż w jego objętości. W rezultacie, zazwyczaj występują różnice

pomiędzy zależnościami dyspersji energia-kwazipęd dla objętości półprzewodnika i dla jego powierzchni o różnych orientacjach krystalograficznych i z różnego typu warstwami dołączonymi do tych powierzchni. Zarówno wielkości przerwy energetycznej, jak i powinowactwa elektrycznego oraz efektywne gęstości stanów energetycznych w paśmie walencyjnym mogą na powierzchni półprzewodnika istotnie różnić się od wartości w głębi półprzewodnika. W praktyce, dla wielu półprzewodników obserwuje się "przyipinanie" poziomu Fermiego na powierzchniach, w pobliżu połowy szerokości przerwy energetycznej [141]. Prowadzi do istotnie różnych właściwości złącza metal półprzewodnik od właściwości przewidywanych na podstawie prostej teorii.

Inna od spodziewanej wartość bariery może też wynikać z reakcji chemicznych zachodzących na powierzchni półprzewodnika. To w najprostszym przypadku są reakcje utleniania [141], ale mogą też zachodzić reakcje pomiędzy półprzewodnikiem, a metalem.

Zjawiska fizyczne i chemiczne zachodzące na interfejsie metal-półprzewodnik są jeszcze bardziej skomplikowane w przypadku materiałów takich, jak przedstawiany w niniejszej rozprawie diament polikrystaliczny o pewnej domieszce faz o hybrydyzacji sp^2 . W zależności od struktury materiału można stawiać pytania o to do jakiej fazy następuje przepływ ładunku elektrycznego po przyłożeniu napięcia i dalej, jak ten ładunek rozplywa się pomiędzy granice ziaren krystalicznych, a ich objętości, a także jaka w ujęciu ilościowym jest rola barier potencjałów na granicach ziaren krystalicznych. Pytania te jeszcze zapewne długo będą przedmiotem dociekań badaczy.

Szczególnie istotnym przypadkiem pokrycia powierzchni diamentu warstwą, mającą wpływ na właściwości złącz metal-diamant jest zaadsorbowana chemicznie monowarstwa wodoru. Mówimy o wodorowym zakończeniu wiązań na powierzchni diamentu, wodorowej terminacji lub o wodorowanej powierzchni diamentu. Może to prowadzić do ujemnej wartości powinowactwa elektronowego powierzchni diamentu. Zjawisko to zostało po raz pierwszy zaobserwowane przez F. J. Himpsela i in. w 1979 r. [143], a obecnie jest omawiane w wielu monografiach [144]. Wiązania wodoru z powierzchnią diamentu są częściowo jonowe - elektrony z atomów wodoru ulegają częściowemu przesunięciu w kierunku diamentu. Zgodnie z równaniem Poissona obniża się potencjał elektryczny powierzchni diamentu, czyli wzrastają wartości energii dna pasma przewodnictwa i szczytu pasma walencyjnego na powierzchni diamentu. Ujemna wartość powinowactwa elektronowego

powierzchni diamentu oznacza, że elektrony z pasma przewodnictwa wodorowanej powierzchni diamentu mogą łatwo opuścić kryształ diamentu przenikając do próżni.

Szczególnym przypadkiem złącza metal-półprzewodnik jest kontakt omowy niewykorzystujący pośrednich warstw innych materiałów pomiędzy docelowym metalem i docelowym półprzewodnikiem. Dla celów niniejszej rozprawy wykonywano takie właśnie kontakty. Z zarysowanego powyżej mechanizmu tworzenia złącza metal-półprzewodnik wynika, że taki kontakt umożliwiałby swobodny przepływ ładunku elektrycznego, dziur, z diamentu typu p do metalu i na odwrót przy zerowej wysokości bariery Schottky'ego (SBH), co oznacza

$$\Phi_m = \chi + E_g \quad (3.8)$$

Wartość powinowactwa elektronowego dla zwodorowanej powierzchni diamentu wynosi $\chi = -1,3$ eV, a wartość przerwy energetycznej $E_g = 5,45$ eV. Stąd minimalna wartość pracy wyjścia z metalu dla idealnego kontaktu do diamentu typu p wynosi $\Phi_m = 4,2$ eV. Wobec tego wszystkie metale z pracą wyjścia o wartości powyżej 4,2 eV powinny tworzyć dobre kontakty elektryczne do diamentu typu p. Nie wszystkie metale trzymają się tej zasady. Okazuje się, że jedynie metale szlachetne (Pt, Au, Ag, Cu) spełniają tę regułę. W przypadku bardziej aktywnych metali z pracą wyjścia powyżej 4,2 eV (Ni, Al, Sn) tworzy się bariera Schottky'ego [145]. Jest to związane z przedstawionym wyżej zjawiskiem "przypinania" poziomu Fermiego wewnątrz przerwy energetycznej.

Zjawisko "przypinania" poziomu Fermiego i towarzysząca mu bariera Schottky'ego (SBH), jak np. w złączu diament typu p – glin, nie musi prowadzić do kontaktów o silnie nieliniowych charakterystykach elektrycznych o dużej rezystancji. Kontakty liniowe o małych wartościach rezystancji powstaną, gdy koncentracja akceptorów w półprzewodniku jest bardzo wysoka. W takim razie, z równania Poissona wynika, że warstwa opróżniona powstająca w półprzewodniku, przy interfejsie jest bardzo cienka. Taka sytuacja zachodzi w diamencie domieszkowanym borem o koncentracji rzędu 10^{21} cm⁻³. Szerokość warstwy opróżnionej wynosi około 1 – 2 nm i jest tak mała, że nośniki ładunku elektrycznego mogą niemal swobodnie tunelować, w rozumieniu kwantowo-mechanicznym, pomiędzy metalem, a pasmem walencyjnym kwazineutralnego diamentu.

Dla wytwarzania kontaktów omowych można też celowo wprowadzać defekty o kontrolowanej gęstości w przypowierzchniowej warstwie półprzewodnika. Defekty

te powinny powodować powstawanie stanów elektronowych wewnątrz przerwy energetycznej półprzewodnika. Warunkiem jest odpowiednio duża gęstość tych stanów, tak aby mogło dojść do tunelowania pomiędzy tymi stanami. Dzięki temu nośniki ładunku elektrycznego mogą przepływać z metalu do pasma walencyjnego i na odwrót, a kontakt ma małą wartość rezystancji [146].

Można też wykorzystać węgliki metali jako warstwy pośrednie. Węgliki na powierzchni diamentu powstają przy użyciu metali takich jak Ti, Mo, Ta. Warstwy węglika zawierają defekty o dużej gęstości, więc umożliwiają przewodnictwo z ich pośrednictwem, w ten sam sposób, jak przedstawiono wyżej. W większości wypadków rezystancja takich kontaktów będzie większa niż w przypadku metali szlachetnych. Jednak, na przykład rezystancja TiC po wygrzewaniu otrzymuje taką samą wartość jak rezystancja kontaktu ze złotem bez wygrzewania [147].

4. Pozostałe metody wytwarzania i wykorzystywane techniki pomiarowe

W poniższym rozdziale wyszczególniono wykorzystane metody wytwarzania nie stosowane bezpośrednio do osadzania diamentu i opisano podstawowe zagadnienia wykorzystanych metod pomiarowych użytych podczas tworzenia mikromatrycy.

4.1. Pozostałe metody wytwarzania.

W niniejszej pracy wykorzystano procesy i technologie przedstawione w Tab. 2. Poza osadzaniem diamentu metody te są podstawowymi metodami w dziedzinie mikroelektroniki, używanymi podczas tworzenia mikrostruktur, wobec czego autor pracy odsyła do ogólnie dostępnych źródeł tematycznych w celu zapoznania się z nimi. W trakcie pracy pojawiają się jedynie krótkie opisy teoretyczne wynikające z różnic pomiędzy diamentem, a materiałami powszechnie stosowanymi w mikroelektronice.

Technika	Zastosowanie w niniejszej pracy	Urządzenia
Chemiczne osadzanie z fazy gazowej	Wytwarzanie warstw diamentowych	AX5250 PECVD system (Seki Technotron USA)
	Osadzanie warstwy SiO ₂	μPACVD: Oxford Plasmalab System 80 Plus
Fizyczne osadzanie z fazy gazowej	Osadzanie warstw metali (złoto, tytan, aluminium)	BJD 1800 E-beam evaporator (Temascal Systems USA)
Trawienie	Trawienie na sucho SiO ₂ , Diament	STS Reactive Ion Etcher (STS USA)
	Trawienie na mokro SiO ₂	Buforowany roztwór HF
Rozwirowanie cienkich warstw	Rozwirowanie fotorezystu, nanoszenie warstwy zarodkowej	Wirówka do nakładania fotorezystów
Chemiczne czyszczenie powierzchni	Przygotowanie próbek do procesów	Płuczka ultradźwiękowa

Tab. 2 Metody i urządzenia używane podczas wykonywania struktur z diamentu.

4.2. Skaningowa mikroskopia elektronowa.

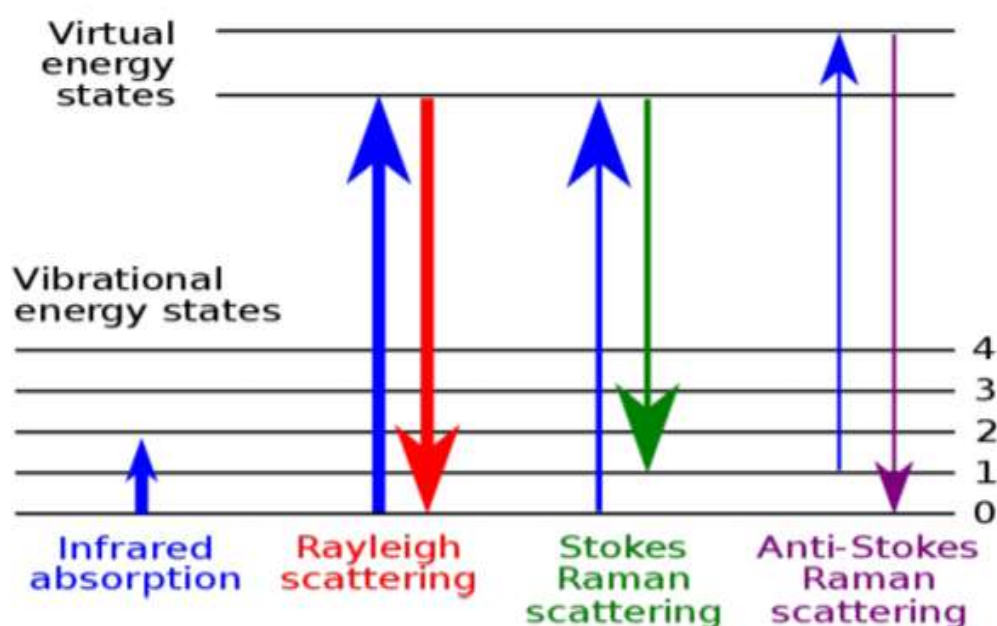
Skaningowa mikroskopia elektronowa obrazuje powierzchnię materiału wykorzystując skupioną wiązkę elektronów. Elektrony w wiązce padają na powierzchnię próbki oddziałując z nią. Analizowany jest sygnał wtórnych, odbitych elektronów, dostarczając informacji odnośnie topografii i kompozycji podłoża. W mikroskopii elektronowej wiązka elektronów wykonuje skanowanie rastrowe i pozycja wiązki jest łączona z sygnałem w celu stworzenia obrazu. SEM pozwala na uzyskanie rozdzielczości nawet do 1 nm. Elektrony oddziałujące z próbką wnikają na głębokość do 80 nm i ulegają częściowo wstecznemu rozproszeniu. Pozostałe elektrony, również oddziałując z próbką, tracą część swojej energii i powodują emisję elektronów wtórnych ($E < 50$ eV), fotonów, promieni rentgenowskich oraz elektronów Augera. Całość procesu zwykle odbywa się w niskiej lub wysokiej próżni. Znane są również rozwiązania gdzie SEM jest wykorzystywany w warunkach „mokrych” w zmiennym ciśnieniu [148].

Obrazowanie warstw i struktur diamentowych z wykorzystaniem mikroskopii SEM pozwala na analizę kształtu tworzonych struktur w diamentcie, a także na zbadanie właściwości pojedynczych krystalitów (kształtów, rozmiarów, ciągłości warstwy). Obrazy SEM wykorzystuje się standardowo w kontroli i pomiarach międzyoperacyjnych przy wytwarzaniu struktur mikroelektronicznych, a także MEMS, czy czujników różnego rodzaju. Znalazły również podobne zastosowanie w pracy przedstawianej tutaj. Obrazy SEM były na przykład wykorzystane do analizy smukłości linii granicznej pomiędzy diamentem, a obszarem o nieintencjonalnym wzroście. W obszarze nieintencjonalnego wzrostu można w ten sposób zbadać ilościowo powstające kryształy diamentów lub skupiska kryształów. Istnieje wiele publikacji w których wykorzystano obrazowanie SEM do analizy warstw diamentowych na przykład wpływ domieszki boru na wielkość ziaren [149] czy analizy powstałych struktur [32], [40].

4.3. Spektroskopia ramanowska.

Spektroskopia Ramana jest optyczną techniką spektroskopową używaną do obserwacji modów wibracyjnych, rotacyjnych i innych niskoczęstotliwościowych. Spektroskopia Ramana opiera się na badaniach i analizie nieelastycznie rozproszonego monochromatycznego światła oddziałującego z dipolami elektrycznymi indukowanymi w drgającym układzie. Wielkość efektu Ramana zależy od polaryzowalności elektronów w cząsteczce lub kryształach. Nieelastyczne rozpraszanie następuje, kiedy foton wzbudza

próbki i elektrony przechodzą na krótki czas na wyższy stan energetyczny. Następnie energia jest oddawana przez wypromieniowanie fali o tej samej lub zmienionej częstotliwości. Jeśli fala padająca i rozproszona mają te same częstotliwości, to mówimy o rozpraszaniu Rayleigha. Ale energia próbki po wypromieniowaniu może być wyższa lub niższa od energii przed wzbudzeniem. Dla zachowania energii układu rozproszony foton musi również zmienić energię, a co za tym idzie częstotliwość. Jeśli ostateczny stan próbki jest wyższy niż inicjujący stan, to rozproszony foton będzie miał niższą częstotliwość od fotonu wzbudzającego. Jest to tzw. pasmo stokesowskie. Jeśli rozproszony foton będzie miał wyższą częstotliwość to pasmo nazywamy anti-stokesowskim.



Rys. 16 Przejścia między poziomami oscylacyjnymi w spektroskopii Ramanowskiej [150].

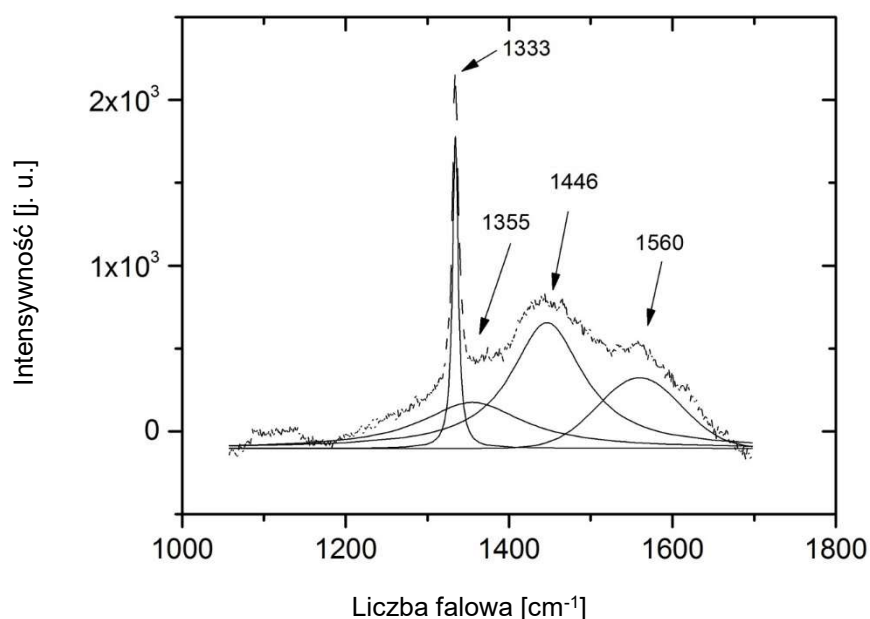
Przesunięcie Ramana to różnica liczb falowych pomiędzy promieniowaniem rozproszonym, a wzbudzającym. Jednostką przesunięcia Ramana jest odwrotność centymetrów, a jej wielkość bezpośrednio odpowiada energii. W Tab. 3 Możliwy skład fazowy syntetycznej warstwy diamentowej wraz z odpowiadającymi im liniami widmowymi Ramana [114], [155]–[158].

$$\omega = \omega_0 - \omega_{st} = \frac{\omega_0}{c} - \frac{\omega_{st}}{c} = \frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda_{st}} \quad (4.1)$$

$$\omega = \omega_{ast} - \omega_0 = \frac{\omega_{ast}}{c} - \frac{\omega_0}{c} = \frac{1}{\lambda_{ast}} - \frac{1}{\lambda_0} \quad (4.2)$$

Analiza widm spektroskopii ramanowskiej pozwala na jakościowe określenie niektórych właściwości diamentu. Spektroskopię Ramana dla diamentu przeprowadza się najczęściej z wykorzystaniem lasera o długości 514 nm. Przy tej długości fali można zaobserwować pik 1332 cm^{-1} odpowiadający wiązaniom o hybrydyzacji sp^3 , czyli diamentowi. Na podstawie stosunku pól powierzchni pod pikami odpowiadających fazom sp^3 i sp^2 można określić względny stosunek zawartości węglowych faz diamentowych i nie-diaamentowych, przy czym należy brać pod uwagę, że dla długości światła 514 nm przekrój poprzeczny rozpraszania Ramana dla fazy sp^2 jest około 50 razy większy niż dla fazy sp^3 [117], [151]. Oprócz tego, dla wysoko domieszkowanych borem warstw możliwe jest zaobserwowanie dodatkowych pików w okolicach pasm 485 cm^{-1} oraz 1225 cm^{-1} . Na ich podstawie można wstępnie określić poziom domieszkowania diamentu borem [152]. Domieszkowanie borem powoduje również powstanie w pikie diamentowym asymetrii. Ponadto możliwe jest jego przesunięcie o $\pm 7 \text{ cm}^{-1}$. Jest to tzw. efekt Fano który powstaje poprzez wystąpienie naprężenia stanów energetycznych [153], [154].

W widmie Ramana dla diamentu polikrystalicznego można zaobserwować wiele pików pochodzących od struktur węglowych z hybrydyzacją wiązań sp^2 . Można w nich wyróżnić kilka rodzajów faz: a-C pochodzącą od amorficznego węgla, a-C:H dla zwodorowanego węgla amorficznego, DLC (ang. diamond like carbon), DLCH czyli zwodorowany DLC, HOPG wysoce zorientowany pyrolityczny grafit, węgiel szklisty (ang. glassy carbon), łańcuchy węglowe z podwójnymi wiązaniami, wśród których można wyznaczyć dwa pasma „G” i „D” pochodzące odpowiednio od konfiguracji grafitowych i nieuporządkowanych [114], [155]–[158]. Ze względu na wpływ domieszki, niejednorodność warstwy i występujące defekty wartości dla niektórych linii mogą się nieznacznie przesuwać, dlatego do ustalenia jakościowego składu warstwy diamentowej można uznać, że dla fazy diamentowej uznaje się piki 1180 cm^{-1} i 1332 cm^{-1} , pozostałe piki można kojarzyć z fazą sp^2 . Przy tym dla obliczeń zwykle największe znaczenie mają piki 1332 cm^{-1} i piki położone w okolicach 1460 cm^{-1} i 1560 cm^{-1} .



Rys. 17 Przykładowe dopasowanie krzywych do obliczenia pól powierzchni pod pikami.

Aby wykonać porównanie zawartości faz sp^3 i sp^2 należy obliczyć pola powierzchni znajdujące się pod pikami. Do wykonania obliczeń użyto programu Origin Pro 9.0 z wbudowaną procedurą do dopasowywania krzywych do pików na wykresie (Rys. 17). W celu dopasowania pików ręcznie wybiera się kilka punktów do odcięcia tła. Liniją bazową odcinającą tło tworzy się poprzez stworzenie linii łamanej łączącej kolejne punkty z wykorzystaniem interpolacji wartości pomiędzy nimi. Wykorzystując pierwszą pochodną na wykresie wyszukiwane są lokalne maksima. Pochodna jest opisana wielomianem drugiego stopnia, a wygładzanie pochodnej następuje z wykorzystaniem filtru Savitzky-Golay. Ograniczeniem w wyszukiwaniu maksimów jest okno o szerokości 20 punktów pomiarowych, w których nie może występować więcej niż jedno maksimum lokalne. Zwykle największe maksima odpowiadają pikom na wykresie. Pik 1332 cm^{-1} jest dopasowywany krzywą Lorentzowską natomiast pozostałe piki z użyciem krzywych Gaussowskich. Dla dopasowania pików do krzywej w celu obliczenia pól powierzchni stosuje się wbudowane w program filtry. W trakcie kolejnych iteracji położenie środka pików jest niezmiennie, natomiast szerokość połowkowa pików diamentowych nie może przekroczyć wartości 20 cm^{-1} . Dopasowanie pików zwykle następuje w 3-6 kolejnych iteracjach.

Do obliczenia względnego współczynnika sp^3/sp^2 wprowadzono współczynnik idealności di :

$$di = \frac{I_d}{I_d + (I_g/50)} * 100\% \quad (4.3)$$

Tutaj I_d odpowiada polu powierzchni występującemu pod pikami związanymi z fazą sp^3 – tak zwane pasmo D, a I_g za pole powierzchni pod pikami związanymi z fazą sp^2 – tak zwane pasmo G – we wzorze uwzględniono 50 razy większy przekrój poprzeczny dla rozpraszania Ramana. W monokrystalicznym czystym, niezdefektowanym diamencie współczynnik di będzie równy 100%. Należy mieć na uwadze, że metoda ta nie pozwala na bezwzględne określenie zawartości faz z hybrydyzacją sp^3 i sp^2 , jednak jest wystarczająca do względnego porównania warstw wytworzonych w podobnych warunkach [159], [160].

Linia Ramana [cm^{-1}]	Struktura węgla
1050	Faza sp^3 w węglu amorficznym
1180	Nanokrystaliczny diament
1225	Diamant wysoko domieszkowany
1332	Pasmo D - Diamant (węgiel z wiązaniem o hybrydyzacji sp^3)
1355	Pasmo D – nieuporządkowany grafit
1360	Polikrystaliczny grafit
1440-1480	Wiązanie C-H i transpoliacetylen
1500	Pasmo D - amorficzny węgiel lub grafit
1546	Nieuporządkowany grafit
1560	Pasmo G - amorficzny węgiel
1575	Pasmo G - mikrokrystaliczny grafit
1580	Pasmo G HOPG i/lub szklisty węgiel i/lub wibracje od hybrydyzacji sp^2 zawierających pierścienie benzenowe
1620	Pasmo G dla podwójnych wiązań węglowych

Tab. 3. Możliwy skład fazowy syntetycznej warstwy diamentowej wraz z odpowiadającymi im liniami widmowymi Ramana [114], [155]–[158].

4.4. Mierzenie grubości warstw, uskoków na strukturach i gęstości zarodkowania.

Do wykonania struktur w diamencie konieczna jest diagnostyka wielu elementów pod kątem jakości wykonania elementów. Pomiary grubości, wysokości uskoków czy odległości pomiędzy elementami służą do weryfikacji wykonania struktur czy też warstw. Niektóre z tych parametrów można określić w bardzo prosty sposób; na przykład odległość pomiędzy dwoma elementami można obliczyć uwzględniając powiększenie optyczne ze zdjęć wykonanych pod mikroskopem optycznym. Niektóre elementy do wykonania pomiaru wymagają bardziej skomplikowanych rozwiązań. Do pomiarów uskoków i odległości między elementami użyto profilometru. Niektóre uskoki i gęstość zarodkowania zmierzono korzystając z mikroskopu sił atomowych.

Mikroskopia sił atomowych i profilometr działają na bardzo zbliżonej zasadzie działania. Obrazowanie powierzchni i nierówności na niej występujących powstaje dzięki wykorzystaniu elementu mechanicznego przesuwanego się po powierzchni lub tuż nad nią i odchylającego się na występujących nierównościach. Różnica w wykorzystaniu mikroskopu sił i atomowych i profilometru wynika głównie ze względu na skalę pomiaru i sposób oddziaływania z powierzchnią. Mikroskop sił atomowych najlepiej się będzie sprawdzał w zakresie różnic grubości do dziesiątych części mikrometra, zaś profilometr powyżej tych wartości. W obydwóch przypadkach odchylenie sondy ze względu na nierówność powierzchni będzie generowało sygnał elektryczny przetwarzany na obraz.

Mikroskopia sił atomowych AFM umożliwia obrazowanie powierzchni z dokładnością do setnych części nanometra. Obrazowanie z wykorzystaniem AFM-u powstaje dzięki oddziaływaniu występującym pomiędzy ostrzem belki pomiarowej mikroskopu, a badaną próbką. Ostrze zamontowane na belce poprzez oddziaływanie z powierzchnią powoduje zmianę ugięcia belki, które następnie jest przetwarzane na sygnał elektryczny informujący o występującej zmianie grubości próbki. Poprzez skanowanie próbki można uzyskać obraz ukształtowania powierzchni, przy czym w przypadku trybu pracy bezkontaktowego AFM możliwość zniszczenia powierzchni próbki jest zredukowana.

Za pomocą profilometru, tak samo jak z wykorzystaniem AFM-u, można zmierzyć profil powierzchni próbki, a także chropowatość powierzchni. W przeciwieństwie do AFM-u profilometr zawsze będzie działał mechanicznie w trybie kontaktowym, wobec czego

możliwe jest zniszczenie próbki. Zamiast ostrza ślizgającego się ułamki nanometrów nad powierzchnią mamy diamentowy rysik, do którego jest przyłożona siła docisku. Wysokość położenia rysika generuje sygnał analogowy który jest transformowany do sygnału cyfrowego, a następnie przetworzony do obrazu. W zależności od zastosowanej siły i rysika możliwe jest obrazowanie nierówności od pojedynczych nanometrów do pojedynczych milimetrów.

Zarówno AFM jak i profilometr można wykorzystać do oceny powierzchni warstw diamentowych, przy czym AFM lepiej stosować do określania chropowatości powierzchni czy gęstości zarodkowania, natomiast profilometr można wykorzystać do oceny uskoków na próbce czy analizy wysokości i kształtu profili wykonanych z diamentu.

4.5. Pomiary elektryczne – rezystancja i rezystywność

Jednym z głównych parametrów podczas tworzenia matrycy czujników wykonanych z diamentu jest jego przewodność. Podczas tworzenia matrycy konieczna jest wielokrotna analiza właściwości elektrycznych wykonanych elementów. Zarówno konieczna jest analiza rezystancji powierzchniowej wytworzonych warstw w celach doboru stosunku gazów do wytworzenia jak najlepszej warstwy, jak i częste analizy wytworzonych struktur pod kątem wpływu procesów obróbki diamentu. Oprócz tego należy określić wpływ wytworzonych kontaktów elektrycznych na próbce na działanie czujnika. W tym celu odpowiednio zastosowano pomiary z wykorzystaniem sondy 4-ostrzowej, pomiar dwupunktowy na określonej długości na próbce, jak i analizę z wykorzystaniem linii transmisyjnej (TLM ang. transfer length measurement lub transmission line measurement) oraz osadzonych kontaktów metalowych.

4.5.1. Pomiar rezystancji techniką dwupunktową

Pomiar rezystancji techniką dwupunktową jest powszechnie znaną metodą badania rezystancji. Jednocześnie trzeba zauważyć, że metoda dwupunktowa potrafi być bardzo

niedokładną techniką pomiarową, ponieważ na wyniki pomiarów mają wpływ rezystancje przewodów R_w i kontaktów R_c .

$$R_T = \frac{V}{I} = 2R_w + 2R_c + R_{próbkki} \quad (4.5)$$

Jednakże ze względu na szybkość i łatwość wykonania pomiaru pozwala na zgrubne określenie rezystancji elementu przy uwzględnieniu jego rozmiarów. Dla próbki o kształcie prostokątnym:

$$R_{próbkki} = \rho \frac{l}{S} \quad (4.6)$$

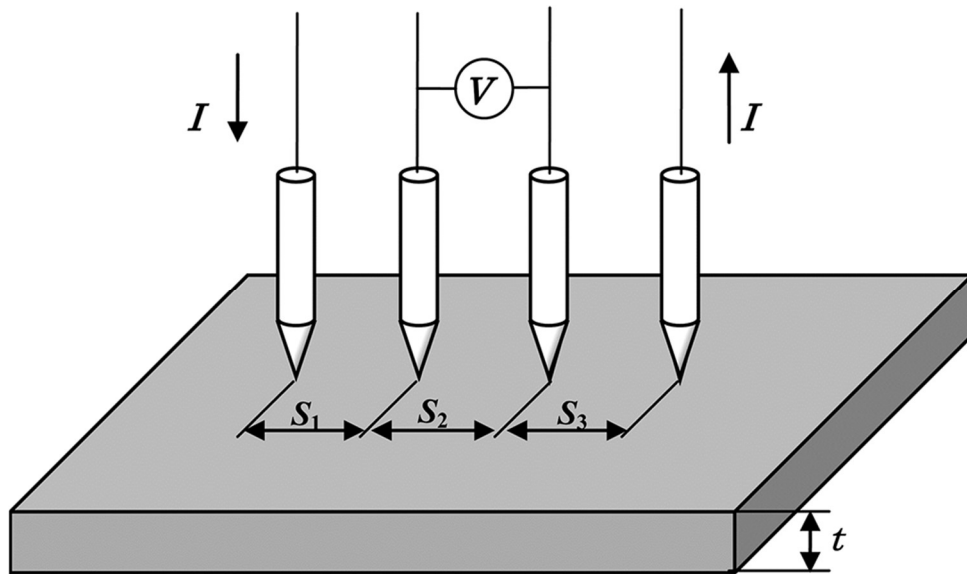
Gdzie ρ jest rezystywnością badanego materiału l długością próbki i S przekrojem poprzecznym tej próbki. Podstawą zaletą wykonania pomiaru metodą dwupunktową jest możliwość określenia rezystancji poprzez przyłożenie do badanej próbki dwóch ostrzy oddalonych od siebie o określona odległość. Pozwala to na szybką weryfikację przewodności danego elementu lub szacowanie rezystancji elementów, do których zastosowanie innej techniki byłoby bardzo utrudnione np. ścieżka na płycie o bardzo małej szerokości odkryta jedynie na końcach od materiału izolującego.

4.5.2. Sonda 4-ostrzowa.

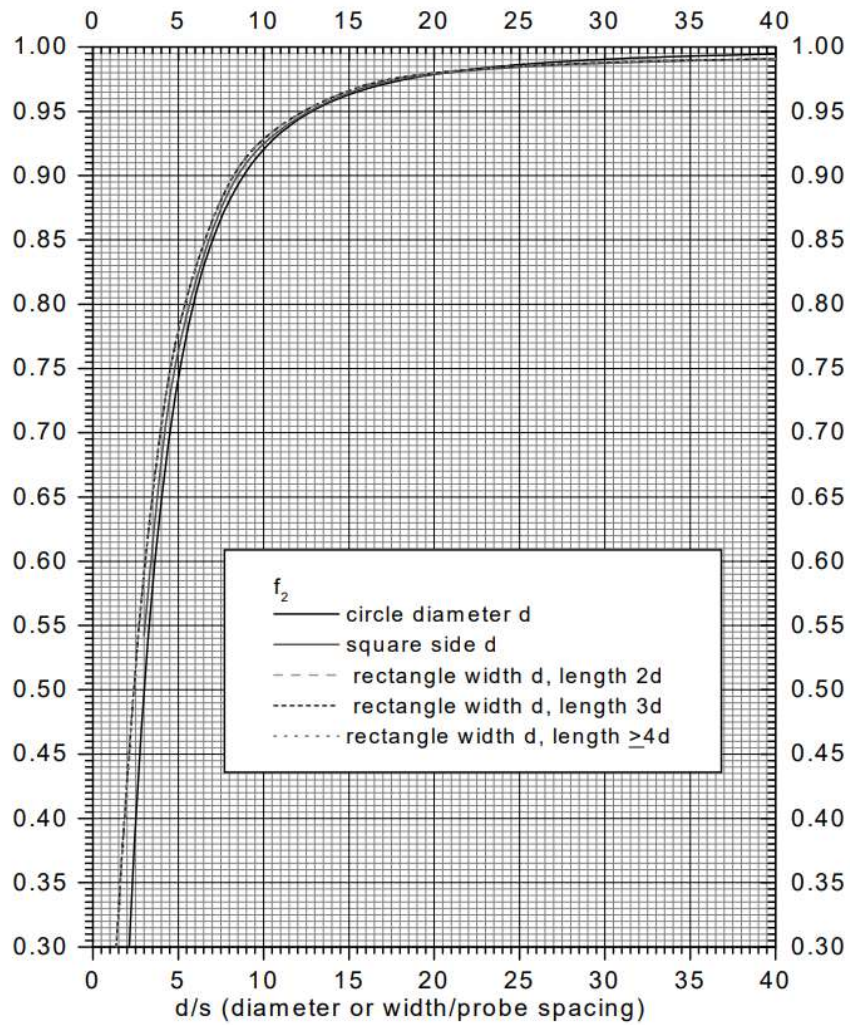
Sonda 4-ostrzowa pozwala na łatwe określenie rezystancji powierzchniowej. Podczas wykonywania pomiaru przykłada się cztery ostrza, zwykle w jednej linii i w równej odległości „ s ” od siebie (Rys. 18). Do zewnętrznych ostrzy przykłada się źródło prądowe wymuszające przepływ prądu o znanej wartości natężenia „ I ”, a na wewnętrznych ostrzach wykonuje się pomiar napięcia „ V ”. Do określenia średniej rezystywności „ ρ ” należy wykorzystać wzór [164]:

$$\rho = \frac{2\pi}{\ln 2} \frac{V}{I} t f_1 f_2 \quad (4.7)$$

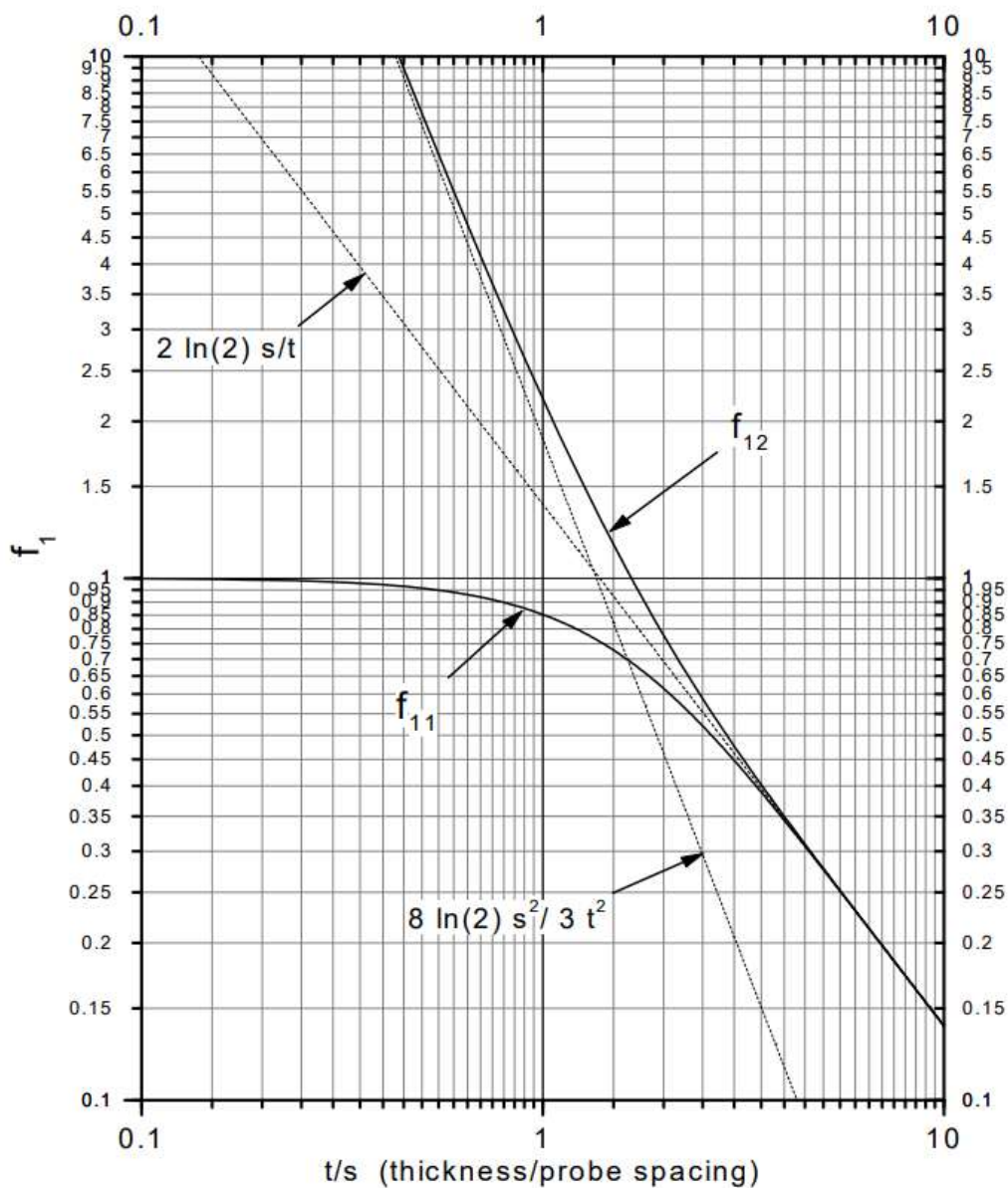
Gdzie „ t ” jest grubością warstwy, a „ f_1 ” i „ f_2 ” są współczynnikami korekcyjnymi zależnym od wymiarów próbki, odległości między ostrzami i przewodnością podłoża. Dla podłoża izolującego i $s \gg t$ wartość współczynnika f_1 wynosi 1 (Rys. 20). Współczynnik „ f_2 ” jest zależny od wymiarów próbki w stosunku do odległości „ s ”. Dla nieskończenie wielkiej próbki wartość współczynnika „ f_2 ” będzie wynosić 1 w zależności od wymiarów i kształtu podłoża współczynnik korekcyjny „ f_2 ” będzie się zmieniać zgodnie z wartościami przedstawionymi na Rys. 19. [161], [162]



Rys. 18 Schematyczne zilustrowanie zasady pomiaru sondą 4-ostrzową. [163].



Rys. 19 Zależność współczynnika korekcyjnego f_2 w zależności od rozmiarów próbki [162].

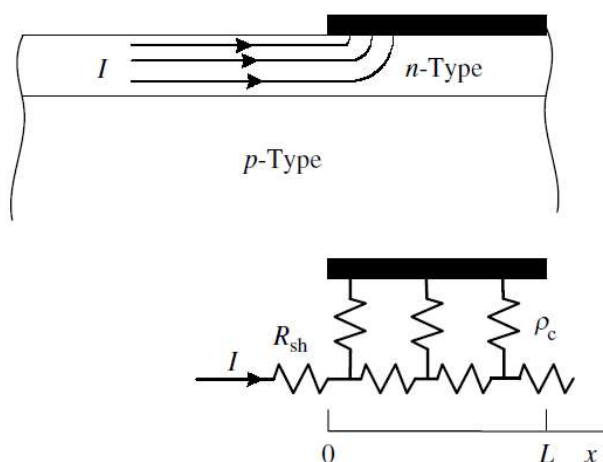


Rys. 20 Zależność współczynnika korekcyjnego od grubości warstwy i odległości między ostrzami dla f_{11} podłoża izolującego f_{12} podłoża przewodzącego [162].

4.5.3. Linia transmisyjna (TLM).

Rys. 21 przedstawia przekrój metalowego kontaktu do struktury półprzewodnikowej. Przyjmijmy na chwilę, że na powierzchni metalu mamy zerowy potencjał.

- Najwyższa wartość napięcia pojawia się na brzegu kontaktu i wraz z dystansem się zmniejsza eksponentalnie.
- Prąd podąża po linii najmniejszego oporu więc w półprzewodniku pod kontaktem prąd będzie płynąć tylko na bardzo krótkim odcinku.



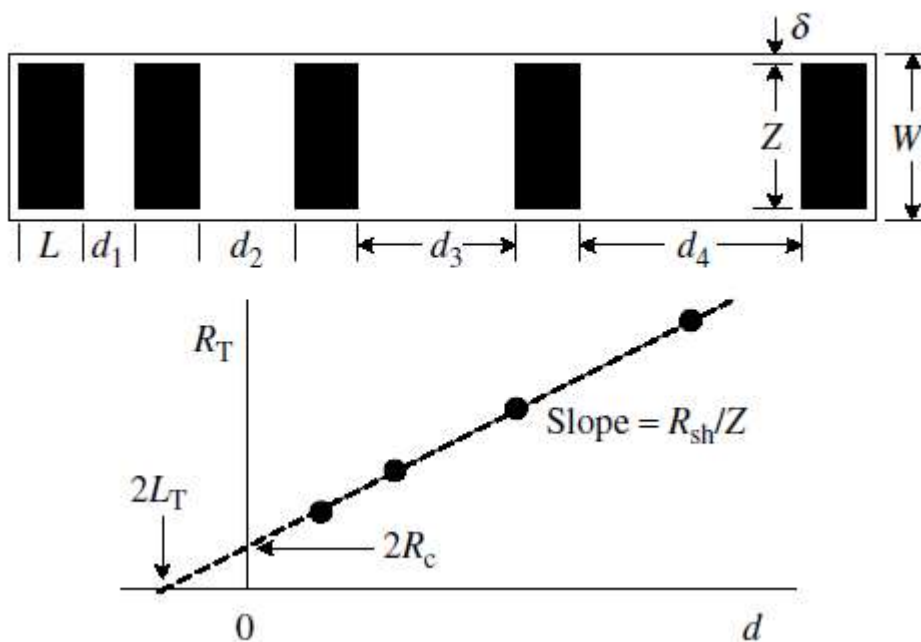
Rys. 21 Transfer prądu z półprzewodnika do metalu reprezentowany jest przez strzałki. Kontakt metal/półprzewodnik jest reprezentowany przez obwód zastępczy ρ_c - R_{sh} z wyborem ścieżki o najmniejszym oporze [164].

Metalowy kontakt tworzy oczywiście z powierzchnią czujnika złącze metal-półprzewodnik o nieliniowej statycznej charakterystyce prądowo-napięciowej. Dla kontaktów akceptowalnych z praktycznego punktu widzenia, przy określonej wartości prądu pomiarowego spadek napięcia na kontakcie jest bardzo mały w porównaniu ze spadkiem napięcia na czujniku. W takim przypadku zwykle zależność prądowo-napięciową kontaktu można aproksymować zależnością liniową i charakteryzować wartością specyficznej rezystancji kontaktu $\rho_c = V/J$, gdzie V jest spadkiem napięcia na kontakcie, czyli na złączu metal-półprzewodnik, na skutek przepływu przez ten kontakt w kierunku normalnym do powierzchni prądu o gęstości powierzchniowej równej J . Zwykle używaną jednostką specyficznej rezystancji kontaktu jest Ωcm^2 .

Jednym z elementów koniecznych do scharakteryzowania czujnika jest analiza rezystancji kontaktów. Do określenia rezystancji kontaktów wykorzystano technikę TLM [164]. Pozwala ona szybko i bardzo dokładne określenie rezystancji kontaktów. Oprócz tego z wykorzystaniem tej techniki można wyznaczyć na przykład rezystancję powierzchniową

warstwy R_{sh} , na której są naniesione kontakty. Rezystancja powierzchniowa jest przydatną wielkością używaną dla charakteryzowania cienkich warstw, definiowaną jako $R_{sh} = \int \rho(y) dy$, gdzie y oznacza współrzędną prostopadłą do powierzchni warstwy, a całkowania dokonuje się dla całej grubości warstwy.

Dla przeprowadzenia analizy TLM w procesie wytwarzania czujnika równolegle należy również wykonać prostokątne, odizolowane od otoczenia struktury z kontaktami metalowymi położonymi w różnych odległościach d od siebie Rys. 22.



Rys. 22 Schemat budowy struktury do badania rezystancji kontaktów metodą TLM i przykładowy wykres wyniku pomiarów [164].

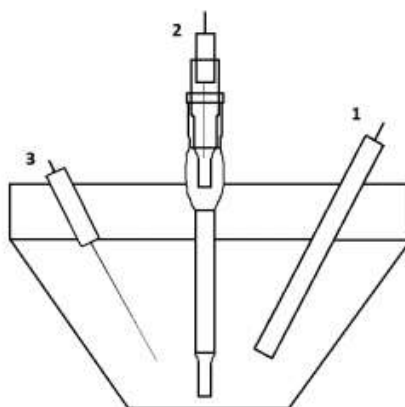
Struktura do oceny rezystancji kontaktów składa się z kilku metalowych prostokątów określonej szerokości W i długości L [164]. Każdy kolejny prostokąt jest oddalony o coraz większą odległość d_x zwykle zawierającą się w przedziale $1 - 50 \mu m$. Wymuszana jest stała wartość natężenia prądu I , a pomiar napięcia V pozwala na określenie rezystancji $R_T = V/I$ pomiędzy dwoma kolejnymi kontaktami. Wyznaczając nachylenie prostej pomiędzy kolejnymi punktami można określić stosunek rezystancji powierzchniowej warstwy „ R_{sh} ” do jej szerokości „ W ”. Oprócz tego punkt przecięcia prostej z osią rzędnych odpowiada dwukrotności rezystancji kontaktu „ R_c ”, a współrzędną przecięcia z osią odciętych w odległości minus „ d ” nazywa się podwójną wartością długości transferu „ L_T ”. Znając L_T można obliczyć specyficzną rezystancję kontaktu, ρ_c [164]:

$$L_T = \sqrt{\rho_c / R_{sh}} \quad (4.8)$$

4.6. Techniki woltamperometryczne

4.6.1. Woltamperometria cykliczna

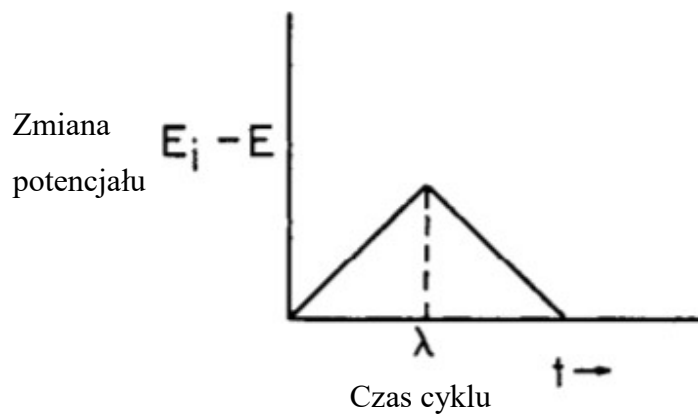
Woltamperometria cykliczna (ang. Cyclic Voltammetry, CV) jest powszechną techniką wykorzystywaną do badania reakcji elektrochemicznych i uzyskiwania z nich informacji jakościowych i ilościowych. Pozwala określić wartości potencjałów redoks badanych elektrolitów i wpływu środowiska na proces redoks. Metody cyklicznej woltamperometrii pozwalają na określenie między innymi termodynamiki procesów redoks i kinetyki heterogenicznych reakcji przeniesienia elektronu. Cykliczna woltamperometria jest podstawową techniką do oceny szerokości okna potencjału danej elektrody [165], charakterystyki kinetyki reakcji układu redoks [166] oraz detekcji poszukiwanych substancji [167]. Badanie cykliczną woltamperometrią wykonuje się w układzie trójelektrodowym (elektrody pracująca, referencyjna, przeciwelektroda Rys. 23).



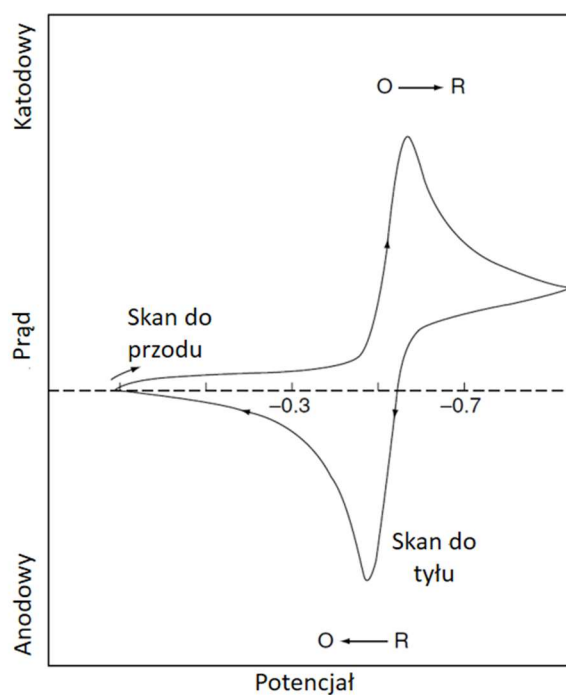
Rys. 23 Schemat układu trójelektrodowego. 1-elektroda pracująca, 2-elektroda odniesienia, 3-elektroda pomocnicza [168].

Cykliczna woltamperometria wykorzystuje liniowo w czasie zmieniający (skanowany z wykorzystaniem fali trójkątnej) potencjał stacjonarny elektrody pracującej (Rys. 24). Technika ta pozwala zarówno na pojedynczy jak i wielokrotnie powtarzany przebieg skanowania.





Rys. 24 Pojedynczy przebieg zmiany potencjału w CV [169]



Rys. 25 Krzywa woltamperometryczna $i = f(E)$ dla procesów odwracalnych redoks [170].

Przy wykorzystaniu potencjostatu mierzone są zmiany prądu wynikające ze zmian przyłożonego potencjału. W ten sposób otrzymywany jest wykres woltamperometryczny (Rys. 25). Zwykle zawiera on dwa piki: pik prądu anodowego związanego z reakcją utleniania (i_{pa} , E_{pa}) i pik prądu katodowego związanego z reakcją redukcji (i_{pk} , E_{pk}). Powyższe piki służą do przeprowadzania analizy opracowanej przez Nicholsona i Shaina [169].

Dla odwracalnych procesów wartość natężenia prądów pików i_p opisuje równanie Randlesa-Sevcika [170]. W temperaturze pokojowej, 298 K, przyjmuje ono postać:

$$i_p = 2.69 \cdot 10^5 \frac{\text{A} \cdot \text{s}}{\text{mol} \cdot \text{V}^{1/2}} \cdot N^{3/2} AC(D\nu)^{1/2} \quad (4.9)$$

gdzie N - liczba elektronów biorących udział w procesie elementarnym, A - powierzchnia elektrody pracującej, C - koncentracja molowa depolaryzatora [mol cm^{-3}], D - współczynnik dyfuzji [cm^2s^{-1}], a ν - szybkość skanowania potencjału [Vs^{-1}]. Równanie to wykazuje zależność reakcji elektrodowej kontrolowanej przez masowy transport od pierwiastka z szybkości skanowania.

Rzeczywisty potencjał reakcji redoks jest zależny od potencjału pików. Dla reakcji odwracalnych rzeczywisty potencjał jest określany jako średnia wartość pomierzonych potencjałów pików anodowego E_{pa} i katodowego E_{pk} .

$$E^\circ = \frac{E_{pa} - E_{pk}}{2} \quad (4.10)$$

Różnica potencjałów pików wynika z równania Nernsta i jest opisana równaniem:

$$\Delta E = E_{pa} - E_{pk} = \frac{0,059}{N} \quad (4.11)$$

Dla procesów nieodwracalnych następuje zmiana położenia pików w zależności od szybkości skanowania, zależność ta jest wyrażona:

$$E_p = E^\circ - \frac{RT}{\alpha N_a F} \left[0.78 - \ln \frac{k^\circ}{D^{1/2}} + \ln \left(\frac{\alpha N_a F \nu}{RT} \right)^{1/2} \right] \quad (4.12)$$

gdzie α - współczynnik transferu, R - stała gazowa ($\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$), F - stała Faradaya (C mol^{-1}), a N_a - liczba elektronów biorących udział w procesie przeniesienia ładunku. Nieodwracalne reakcje wyróżniają się przesunięciem pików w funkcji szybkości skanowania. Dlatego dla nieodwracalnych reakcji odległość między pikami (ΔE) jest bardzo duża, a piki ulegają zniekształceniu.

W reakcjach nieodwracalnych natężenie prądu pikowego wyraża się:

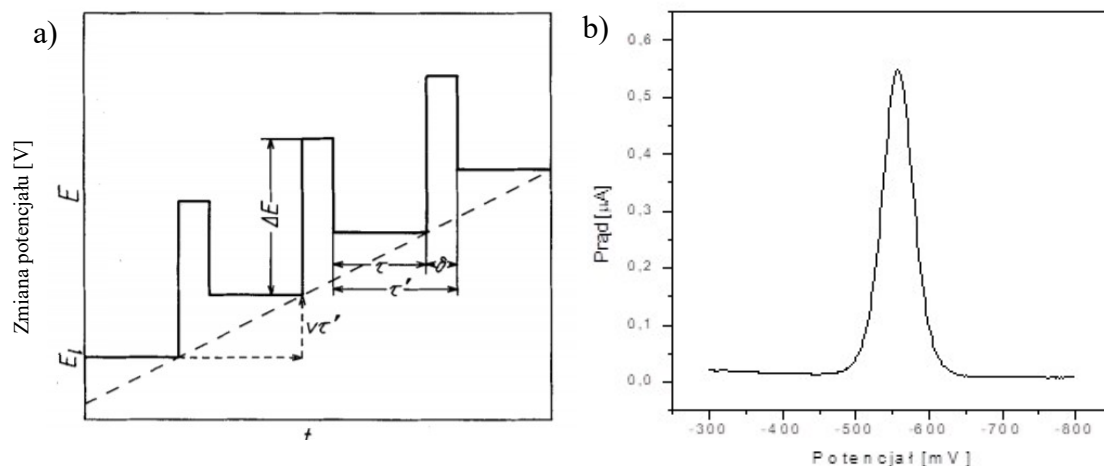
$$i_p = 2.99 \cdot 10^5 \frac{\text{A} \cdot \text{s}}{\text{mol} \cdot \text{V}^{1/2}} \cdot N(\alpha N_a)^{1/2} ACD^{1/2} \nu^{1/2} \quad (4.13)$$

Jest ono jest proporcjonalne do stężenia, ale jego wielkość będzie mniejsza niż dla procesów odwracalnych i będzie zależna od współczynnika transferu α .

Technika CV jest wykorzystywana do określenia parametrów pracy elektrody (ocena szerokości okna, pojemność elektrody) w elektrolicie podstawowym (często stosowane KCl, Na₂SO₄). Dla uzyskania parametrów referencyjnych na elektrodzie bada się kinetykę reakcji redoks na przykład dla roztworu żelazocyjanków (Fe(CN)^{3-/4-}), dla której zachodzi wewnętrzny proces transferu elektronów. Parametry powierzchni elektrody, takie jak obecność związanego węgla z hybrydyzacją orbitali sp^2 , czy gęstość stanów elektronowych przy potencjale rzeczywistym mają znaczący wpływ na działanie systemu redoks. Technika CV umożliwia na detekcję różnych substancji w tym witaminy C i paracetamolu.

4.6.2. Różnicowa woltamperometria pulsowa

Różnicowa woltamperometria pulsowa (DPP) jest inną techniką woltamperometryczną zaproponowaną przez Barkera i Gardnera [171] w 1958r. Podstawową różnicą w stosunku do CV jest sposób zmiany potencjału w trakcie polaryzacji. W technice tej impulsy o stałej wysokości są nakładane na liniowo lub schodkowo zmieniane napięcie (Rys. 26 a). Pomiar natężenia prądu dokonywany jest przed impulsem i drugi raz, w trakcie trwania impulsu. Jako wynik na wykresie woltamogramu rejestrowana jest różnica wartości tych natężeń w funkcji zmiany potencjału -Rys. 26 b. woltamogram charakteryzuje się zwykle jednym pikiem.



Rys. 26 a) Schodkowy sposób polaryzacji elektrody w technice DPP [172], b) Krzywa voltamperometryczna w technice DPP

Wartość natężenia pików w różnicowej voltamperometrii pulsowej opisuje się równaniem:

$$i = NFACD^{1/2} (\pi\tau)^{-1/2} [(1 - \sigma)(1 + \sigma)^{-1}] \quad (4.14)$$

gdzie N - ilość elektronów, F - stała Faradaya [$C \text{ mol}^{-1}$], A - powierzchnia elektrody [cm^2], C - koncentracja [mol cm^{-3}], D - współczynnik dyfuzji [$\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$], τ - czas pomiędzy impulsem a próbkowaniem, a σ oznacza następującą zależność od amplitudy impulsu ΔE :

$$\sigma = \exp[NF \Delta E (2RT)^{-1}] \quad (4.15)$$

Natężenie pików jest wprost proporcjonalne do stężenia elektrolitu. Różnica dwóch pomiarów impulsowych o zbliżonej wartości prądu pojemnościowego pozwala na radykalne zmniejszenie udziału składowej pojemnościowej w mierzonym prądzie. Zwiększenie znaczenia prądu faradayowskiego pozwala na uzyskanie większych czułości, przy czym granica zbliżona jest do wartości 10^{-8} M . Jest to jedna z najczulszych technik voltamperometrycznych.

5. Dobór technik przygotowania podłoża do wzrostu diamentu i sposoby nadawania zamierzonego kształtu warstwom diamentowym

5.1. Zarodkowanie podłoży niediamentowych

Aby zaszedł proces syntezy diamentu należy najpierw przygotować podłoże do wzrostu [10], [30], [51], [117], [173]–[177]. W pierwszej kolejności należy osadzić zarodki służące za ośrodki wzrostu. Najbardziej powszechną metodą zarodkowania podłoża jest kąpiel ultradźwiękowa w układzie koloidalnym diamentu w wodzie [117], [174], [178]. Znane są również metody, przy pomocy których nanosi się na podłoża cienką warstwę wybranego materiału zawierającego rozproszone w nim zarodki [10]. W powyższej metodzie nanodiamentowy proszek umieszcza się w osnowie wytworzonej z poli(alkoholu winylowego) (PVA) [179], fotorezycie [38], lub zanurza się całe podłoże w koloidzie z diamentem [30]. Oprócz tego istnieją metody w których podłoże nie wymaga wcześniejszego kontaktu z proszkiem nanodiamentowym: zarodkowanie z wykorzystaniem ujemnego potencjału [180], [181], czy rozszerzone zarodkowanie z wykorzystaniem samoorganizacji elektrostatycznej (ang. employing an electrostatic self-assembly) [182]. Inną znaną metodą zarodkowania jest zwiększanie chropowatości powierzchni przy użyciu lasera femtosekundowego, ale metoda ta sprawdza się jedynie podczas procesów syntezy diamentu wzbudzonej laserem [183].

Najczęściej stosowanym podłożem wykorzystywanym do wzrostu diamentu jest krzem, jednak w celu wytworzenia matrycy czujników lepsze rozwiązanie stanowić będzie podłoże izolacyjne, które nie ulegnie zmianie przewodności wskutek domieszkowania w trakcie procesu syntezy. Wobec tego zdecydowano się na wykorzystanie dwutlenku krzemu bezpośrednio pod warstwą diamentową. Te same procesy zarodkowania na podłożach amorficznych zwykle dają niższą gęstość zarodkowania, aniżeli zarodkowanie na krzemie [30], [176], [177], [184]. W literaturze opisano stosowanie różnego rodzaju dodatków w postaci proszków ceramiki czy metali zwiększających gęstość zarodkowania

przed osadzaniem innych materiałów, jednakże nie zaobserwowano takiego zjawiska dla diamentu [185].

W celu uzyskania najlepszych efektów zarodkowania na SiO₂ do wytworzenia czujnika elektrochemicznego w toku prac nad niniejszą rozprawą porównano standardową technikę wykorzystywaną do zarodkowania podłoży wykonanych z krzemu i dwie metody wykorzystujące cienkie warstwy na powierzchni podłoża z rozproszonym w nich proszkiem nanodiamentowym. Wielkości zarodkowych ziaren diamentu nie przekraczały 50 nm. Dobre zarodkowanie próbki powinno się charakteryzować dużą gęstością zarodków na powierzchni ($\sim 10^{10}$ cm⁻²), a także ciągłością wytworzonej w wyniku wzrostu warstwy i jednorodną morfologią (wielkość kryształów, chropowatość powierzchni itd.) na całej powierzchni.

Do przygotowania procesów selektywnego wzrostu matryc diamentowych przetestowano trzy metody zarodkowania:

- I. Zarysowywanie mechaniczne powierzchni podłoża w układzie koloidalnym diamentu w wodzie z wykorzystaniem płuczki ultradźwiękowej.
- II. Zastosowanie proszku diamentowego rozproszonego w warstwie SiO₂ poprzez użycie roztworu tetraetoksyilanu (TEOS).
- III. Wykorzystanie mieszaniny PVA z proszkiem nanodiamentowym.

Jako podłoża do wszystkich próbek wykorzystano płytki krzemowe które zostały termicznie utlenione na grubość około 800 nm. Ten sposób otrzymywania SiO₂ charakteryzuje się bardzo wysoką jakością i pozwala na poddawanie próbki działaniu bardzo wysokich temperatur jak i również najwolniej poddaje się trawieniu w porównaniu do dwutlenku krzemu otrzymanego innymi metodami takimi jak osadzanie chemiczne z fazy gazowej, naparowanie lub rozpylanie [186]. W procesie przygotowania w pierwszej kolejności płytki Si/SiO₂ poddano czyszczeniu. Czyszczenie odbywało się poprzez kąpiel ultradźwiękową kolejno po pięć minut w acetonie i izopropanolu. Następnie podłoża dokładnie osuszono przy pomocy podmuchu gazu N₂. W kolejnym kroku płytki Si/SiO₂ poddano przedstawionym niżej procesom zarodkowania.

Zarodkowanie I

Zarysowywanie mechaniczne powierzchni podłoża w układzie koloidalnym diamentu w wodzie z wykorzystaniem płuczki ultradźwiękowej jest standardową techniką stosowaną przy używaniu płytek krzemowych jako podłoża do wzrostu. W celu przeprowadzenia zarodkowania przygotowuje się roztwór wody dejonizowanej z proszkiem nanodiamentowym w stosunku masowym diamentu do wody $3,3 \times 10^{-5}:1$. Następnie umyte podłoże umieszcza się w roztworze i poddaje kąpieli ultradźwiękowej przez około 30 min. [176], [177]

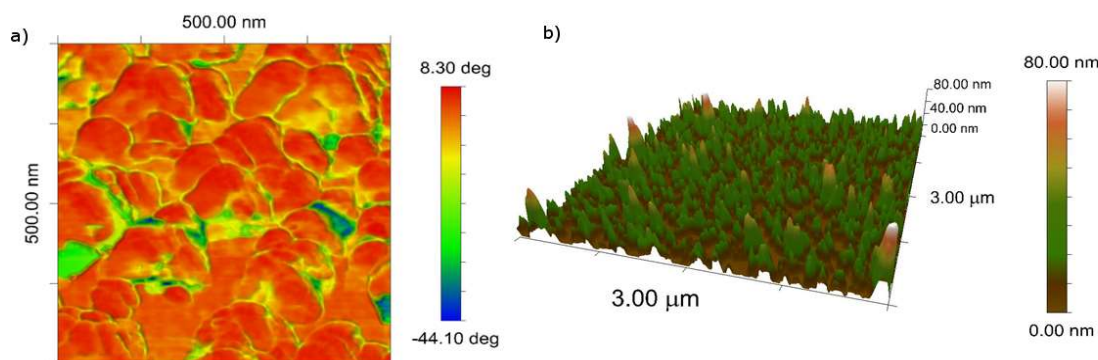
Zarodkowanie II

Użycie roztworu TEOS miało umożliwić zarodkowanie diamentu ograniczone tylko do wybranych miejsc na powierzchni płytki. Proszek diamentowy docelowo miał być rozmieszczony w cienkiej warstwie polimeru na bazie TEOS, rozwirowanego na powierzchni i wygrzanego tak, aby rozłożyć go do SiO_2 . Poddanie takiej warstwy obróbce np. trawieniu w plazmie pozwoliłoby na odsłonięcie zarodkujących nanokryształów diamentu tylko i wyłącznie w obszarach, gdzie byłby spodziewany wzrost. A mokre trawienie takiej warstwy w mieszaninie na bazie HF powinno pozwolić na całkowite usunięcie warstwy, uniemożliwiając wzrost diamentu. W celu uzyskania koloidalnej zawiesiny zmieszano proszek nanodiamentowy w roztworze TEOS według następującej procedury. 10 g proszku diamentowego dodano do 250 ml DMF (dimetyloformamid), następnie dodano 18 g bromku allilu i 40 g węgla potasu. Następnie mieszanina była gotowana pod refluksiem przez 8 h. Potem rozdzielono płynne fazy przy użyciu wirówki z prędkością 6000 obr./min. i odparowano do uzyskania 5% suspensji diamentowej. Przygotowana suspensja została zmieszana z TEOS-em, etanolem, kwasem azotowym i wodą, do uzyskania 1% diamentowej suspensji w TEOS-ie. Tak przygotowany roztwór rozwirowano na podłożu (prędkość kątowna wirowania $\omega_w = 3000$ obr./min., czas narastania do prędkości wirowania $t_n = 5$ s, czas wirowania $t_w = 60$ s), a następnie został poddany serii procesów wygrzewania w temperaturach 90°C , 400°C i 800°C w celu odparowania zbędnych związków lotnych i zestalenia warstwy oraz jej rozkładu do SiO_2 . Następnie całą próbkę poddano 15 min procesowi trawienia w plazmie wodorowej w celu odkrycia zarodków na powierzchni tak uzyskanego dwutlenku krzemu.

Zarodkowanie III

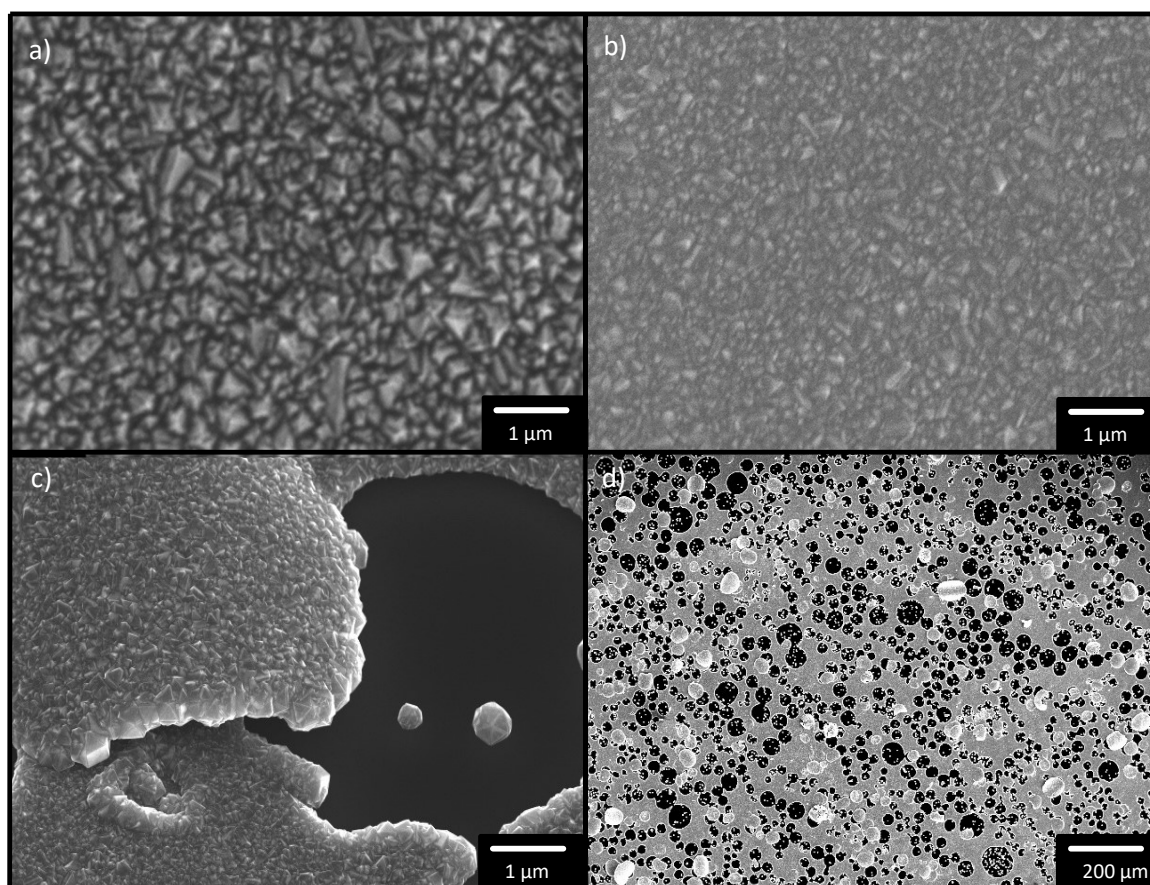
Jako trzecią metodę wykorzystano mieszaninę PVA z proszkiem nanodiamentowym zawieszonym w koloidzie DMSO (dimetylosulfotlenek) bazując na technikach zawieszania diamentu w matrycy polimerowej. Podobną metodę opracował prof. Bergonzo *et al.* [179], jednakże w niniejszej pracy została wykorzystana mieszanina minimalizująca wielkość kryształów diamentu do 4 - 10 nm, co powinno wpłynąć na większą gęstość zarodkowania. Opracowana metoda jest prosta do wykorzystania, a jako zaletę należy wziąć pod uwagę zawartość w PVA tylko i wyłącznie pierwiastków, które występują podczas syntezy diamentu przy plazmie mikrofalowej (H, C i O). Do uzyskania koloidu wykorzystano 1g stałego PVA (średnia masa molowa- 18000 g/mol), które zostało rozpuszczone w 99 g DMSO w temperaturze 80°C, dając roztwór o stężeniu masowym 1%. Następnie roztwór został schłodzony do pokojowej temperatury i rozcieńczony. 0,5% w/w roztwór diamentu w DMSO wkroplono do roztworu z PVA w proporcjach 1:1. Uzyskano tym sposobem mieszaninę zawierającą 0,5% PVA i 0,25% proszku diamentowego. Powyższą mieszaninę również naniesiono na powierzchnię podłoża przy użyciu wirówki do fotorezystów. Parametry rozwirowania to $\omega_w = 4000$ obr./min., $t_n = 5$ s, $t_w = 60$ s. [176], [177]

Przed wykonaniem jakichkolwiek operacji wzrostu lub modyfikacji zmierzono gęstość zarodkowania na powierzchni SiO₂. Do pomiaru gęstości zarodkowania posłużył mikroskop sił atomowych (AFM Veeco MultiMode with driver NanoScope V). Gęstość zarodkowania przed wzrostem warstwy diamentowej została określona na poziomie $3,1 \times 10^{10}$ cm⁻² w przypadku zastosowania zarodkowania PVA - Rys. 27, gęstość zarodkowania w przypadku zarysowywania mechanicznego stanowiła zaledwie $2,5 \times 10^9$ cm⁻². W metodzie stosującej roztwór TEOS z racji niewystępowania zarodków na powierzchni przed trawieniem, nie jest możliwe określenie gęstości zarodkowania, a po trawieniu ze względu na powstającą chropowatość na powierzchni dwutlenku krzemu.



Rys. 27 Zdjęcie z mikroskopu sił atomowych i wizualizacja powierzchni po zarodkowaniu.

Wszystkie trzy sposoby zarodkowania przetestowano poddając je wzrostowi w standardowych warunkach dla wzrostu niedomieszkowanego diamentu o wysokiej perfekcji krystalitów ($[B]/[C] = 0$ ppm; $CH_4 - 1\%$, przepływ gazów = 300 sccm, temperatura stolika $T = 700^\circ C$) w czasie 1h. Warstwy diamentowe wyhodowane na warstwach SiO_2 z rozkładu TEOS zdecydowanie się różniły przy obserwacji gołym okiem od warstw wyhodowanych na warstwach PVA lub zarodkowanych przez zacieranie. Dokonano pomiaru grubości warstw z wykorzystaniem elipsometru. Grubości warstw były zgodne z oczekiwaniami, średnie tempo wzrostu zostało określone na około 7,5 nm/min. Godzinny wzrost odpowiadał warstwie o grubości około $450nm \pm 10nm$. Jednakże w przypadku warstwy wytworzonej z wykorzystaniem TEOS pomiar grubości był niejednoznaczny. Po analizie warstwy pod SEM-em stwierdzono ciągłość warstwy wytworzonej z cienkiego filmu PVA i zacierania mechanicznego (Rys. 28 a, b).



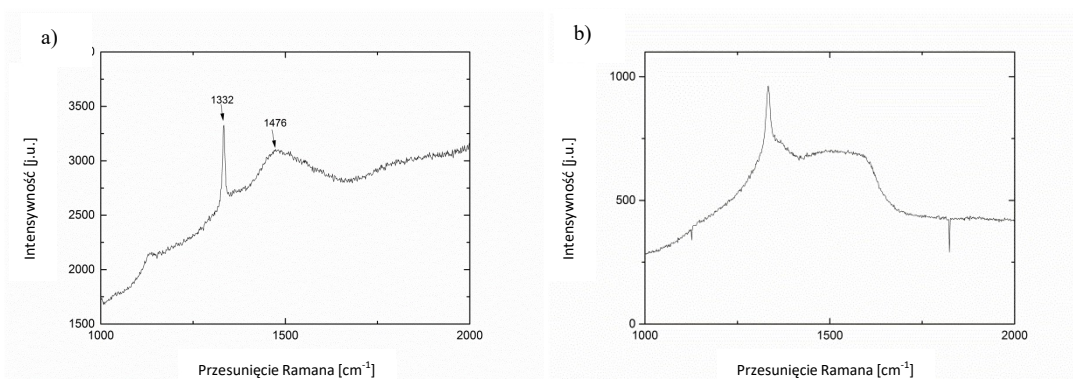
Rys. 28 Porównanie warstw w zależności od zarodkowania a) Woda b) PVA c) TEOS d) Nieciągłości warstwy przy wykorzystaniu TEOS-u.

W przypadku warstwy z wykorzystaniem TEOS stwierdzono wiele nieciągłości o kształtach owalnych (Rys. 28 c, d). Po wnikliwej analizie stwierdzono, że w warunkach panujących w komorze próżniowej systemu CVD, po aktywacji plazmy mikrofalowej następuje odrywanie materiału SiO_2 otrzymanego z TEOS-u zmieszanego z diamentem. Może to

wynikać z odrywania od atomów Si reszt z pochodzących niezupełnie rozłożonego TEOS. Taki wniosek znajduje potwierdzenie w widocznej zmianie barwy plazmy podczas wzrostu. Do dalszych badań zarodkowanie z cienkiej warstwy SiO₂ z wykorzystaniem TEOS zostało odrzucone z racji braku występowania ciągłości diamentu na powierzchni.

Po przeanalizowaniu warstw powstałych podczas zarodkowania w wodzie i PVA, przy użyciu spektroskopii ramanowskiej stwierdzono dominujące występowanie fazy sp^3 w obu przypadkach (Rys. 29). Oprócz fazy sp^3 odpowiedzialnej za diament stwierdzono występowanie innych odmian alotropowych węgla pod postacią fazy sp^2 . Warstwa diamentowa otrzymana z zarodkowania w wodzie miała współczynnik idealności di 91,16 zaś z PVA 92,48. Oprócz tego, w obrazie pod mikroskopem SEM zaobserwowano różnice w wielkości ziaren diamentów. Ziarna uzyskane z zarodkowania w wodzie były kilkukrotnie większe od ziaren uzyskanych przy wykorzystaniu PVA. Efekt ten jest następstwem uzyskanej gęstości zarodkowania. Rozrost ziarna w płaszczyźnie powierzchni jest ograniczony sąsiedztwem innych ziaren. Mniejsza gęstość zarodkowania skutkuje większymi przestrzeniami w efekcie czego otrzymywane są ziarna o większym rozmiarze [187].

Do dalszych prac wykorzystano zarodkowanie z wykorzystaniem PVA, biorąc pod uwagę, że jakość diamentu nieznacznie różniła się pomiędzy poszczególnymi próbkami zaś różnica jednego rzędu w gęstości zarodkowania mogłaby wpłynąć na budowę i działanie elektrod.



Rys. 29 Porównanie spektroskopii ramanowskiej dla cienkich warstw po zarodkowaniu, a) z wykorzystaniem koloidu PVA b) z wykorzystaniem mieszaniny wody z diamentem.

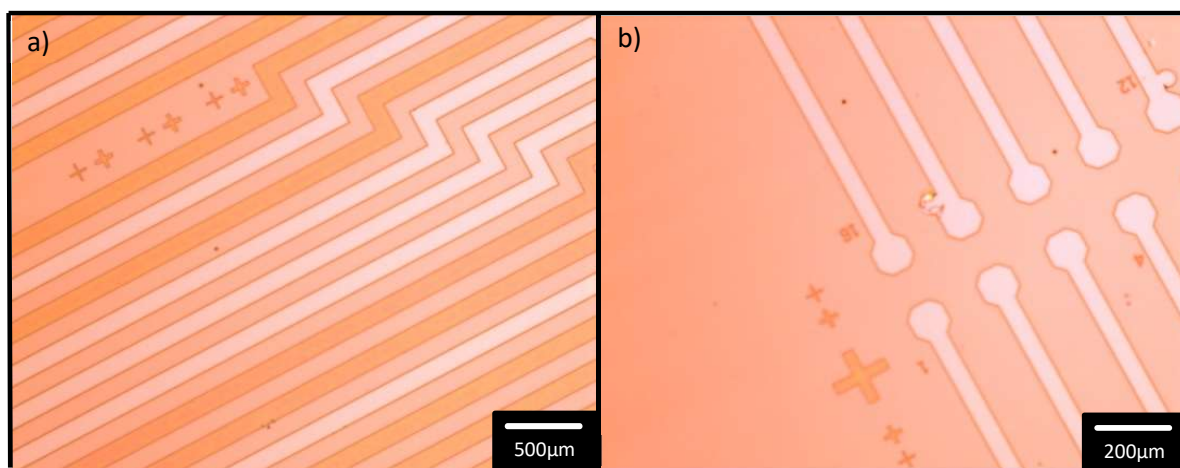
5.2. Parametry procesów do strukturyzacji przestrzennej diamentu

W poniższym podrozdziale opisano przebadane techniki nadawania pożądaných kształtów warstwom diamentowym - strukturyzowania warstw diamentowych. W pierwszej kolejności opisano wykorzystane procesy technologiczne z modyfikacjami, które należało zastosować ze względu na wykorzystanie diamentu.

5.2.1. Fotolitografia

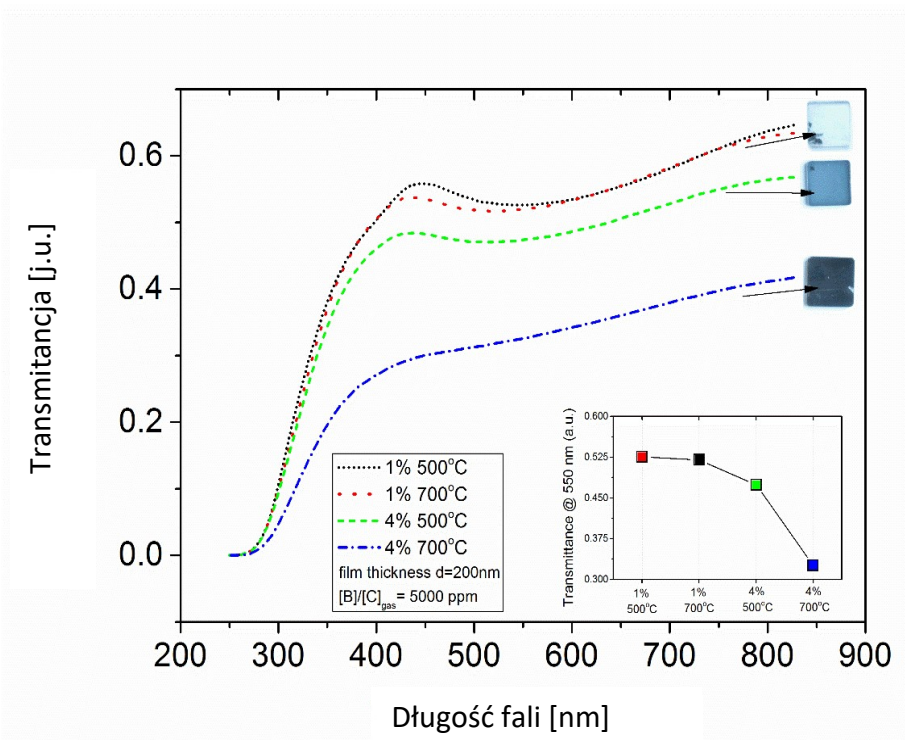
W trakcie wytwarzania mikro struktur diamentowych niezależnie od techniki bottom- up czy top-down niezbędne są procesy fotolitograficzne do naniesienia wzoru na próbce. W zastosowanych badaniach maskę z fotorezystu nakładano na dwa rodzaje podłoż bezpośrednio na diament jak i na warstwę SiO₂ znajdującą się na diamencie. Maskę wykonano z użyciem fotorezystu AZ5214. AZ5214 jest standardowym fotorezystem używanym w procesach mikrofabrykacji na krzemie lub dwutlenku krzemu. Jednakże ze względu na różnice występujące pomiędzy polikrystalicznym diamentem, krzemem czy dwutlenkiem krzemu konieczne było eksperymentalne dopasowanie czasów naświetlania i wygrzewania próbek. Wybór AZ5214 podyktowany jest kompromisem pomiędzy dokładnością, której oczekujemy od wykonania wzorów na próbce, a grubością fotorezystu niezbędną dla procesów wykorzystujących fotorezyst, np. trawienia. W przypadku trawień na sucho ustalono, że grubość warstwy maskującej powinna wynosić przynajmniej dwukrotność głębokości, którą chcemy uzyskać podczas trawienia. Z drugiej strony warstwa nie może być zbyt gruba, aby zapobiec efektom zwijania występującymi przy dużych proporcjach pomiędzy wysokością fotorezystu, a wielkością obiektów. Standardowymi parametrami dla fotorezystu AZ5214 są prędkość rozwirowania $\omega_w = 4000$ obr/min, przyspieszenie kątowe podczas rozwirowania $\varepsilon_w = 500$ obr/s², czas wirowania $t_w = 45$ s. Przed aplikacją fotorezystu podłoże należy wyczyścić, a następnie wygrzać przez min 60 s w temperaturze 110°C w celu odparowania wilgoci i pozostałości rozpuszczalników na powierzchni. Oprócz tego zaleca się rozwirowanie promotora adhezji (HMDS), zwanego potocznie primerem, na powierzchni próbki, aby polepszyć adhezję między podłożem, a fotorezystem. Przy podanych parametrach otrzymujemy warstwę o grubości 1,6 μm (grubość promotora adhezji jest pomijalnie mała). Próbkę z zaaplikowaną warstwą fotorezystu należy wstępnie wygrzać w temperaturze 110°C przez 60s. Tak otrzymaną próbkę należy umieścić w urządzeniu do centrowania i naświetlania (mask alligner). Autor

tej pracy wykorzystywał urządzenie Karl Suss Model MA-6. W zastosowaniach mikroelektronicznych, na powierzchni krzemu, po centrowaniu maski fotorezyst naświetla się światłem UV ($\lambda = 245 \text{ nm}$). Energia naświetlania powinna wynosić $150 - 500 \text{ mJ/cm}^2$. Posiadane źródło miało moc 350 W i świeciło z natężeniem 25 mW/cm^2 , więc czas naświetlania wynosił 8 s . Po naświetleniu maskę z fotorezystu wywołuje się przy użyciu wywoływacza AZ400k w czasie 1 min .



Rys. 30 Przykładowe różnice występujące pomiędzy obszarami podczas trawienia na mokro. Ciemniejsze obszary ścieżek są to niewytrawione elementy.

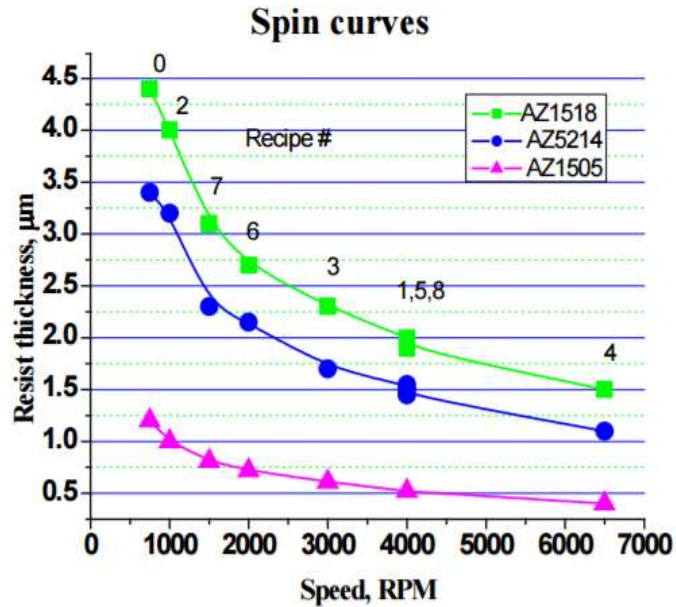
Podane parametry skopiowano do zastosowania na powierzchni diamentu, jednakże rezultaty były bardzo dalekie od oczekiwań. Po wykonaniu trawień okazało się, że występują różnice pomiędzy dużymi obszarami oddalonymi od siebie o niewielkie odległości od $5 \mu\text{m}$ wzwyż (Rys. 30). Niektóre z obszarów nie uległy trawieniu, kiedy pozostałe układy były w pełni wytrawione. Badania profilometrem po wywołaniu fotorezystu nie wykazywały żadnych różnic pomiędzy obydwoma obszarami. Potencjalnym rozwiązaniem było wydłużenie czasu wywoływania, jednakże wydłużenie czasu już nawet o 5 s powodowało podtrawienia w fotorezyście. Jako potencjalny powód można podać różnicę w budowie podłoża. W standardowym przypadku światło przechodzi prostopadle do warstwy fotorezystu i/lub SiO_2 , aby następnie odbić się od powierzchni krzemu i wrócić prostopadle przez warstwę fotorezystu. Polikrystaliczna budowa z różnymi kątami powierzchni, przez które będzie przechodzić światło, może spowodować, że część światła nie przejdzie przez ten sam obszar fotorezystu. Światło może odbić się pod innym kątem i wrócić w inną stronę, albo ulec wygaszeniu ze względu na niewielką wartość współczynnika transmitancji diamentu dla światła UV o używanej długości fali - Rys. 31 [177] po wielokrotnych odbiciach wewnątrz warstwy diamentowej.



Rys. 31 Transmitancja warstwy diamentowej dla spektrum światła od UV do IR dla różnych parametrów wzrostu diamentu.

Aby przeciwdziałać powyższemu efektowi zwiększano stopniowo czas naświetlania warstwy fotorezystu, aż do 24 s. Dopiero przy 20 s czasu naświetlania było widać znaczącą poprawę w jakości otrzymanej maski, przy czym nie zaobserwowano zmian w innych częściach maski. Ostatecznie podczas naświetlania stosowano czas 22 s, odległość podczas centrowania maski do wzoru wynosiła 90 μm pomiędzy maską chromową, a podłożem. Maski chromowe zostały zakupione firmie Photo Science Inc., dokładność wykonania wzorów jest lepsza niż 0,5 μm .

Do większości procesów fotolitograficznych zastosowano 1min wygrzewania, 22 s naświetlania i 1 min zanurzenia w wywoływaczu przy grubości fotorezystu 1,6 μm . Jednakże w trakcie badań okazało się konieczne trawienie SiO_2 o grubości ok. 1 μm z wykorzystaniem RIE. W tym celu konieczne było wytworzenie maski o grubości 2 μm , w celu zapewnienia ochrony nietrawionym obszarom na próbce. Na podstawie danych o grubości fotorezystu w zależności od prędkości wirowania (Rys. 32) ustalono, że należy zastosować prędkość 2500 obr./min aby otrzymać 1,9 μm . Aby zachować jakość i właściwości fotorezystu czas wygrzewania został wydłużony do 75 s. Umożliwiło to zastosowanie pożądanej grubości fotorezystu AZ5214 przy jednoczesnym zachowaniu właściwości optycznych maski.



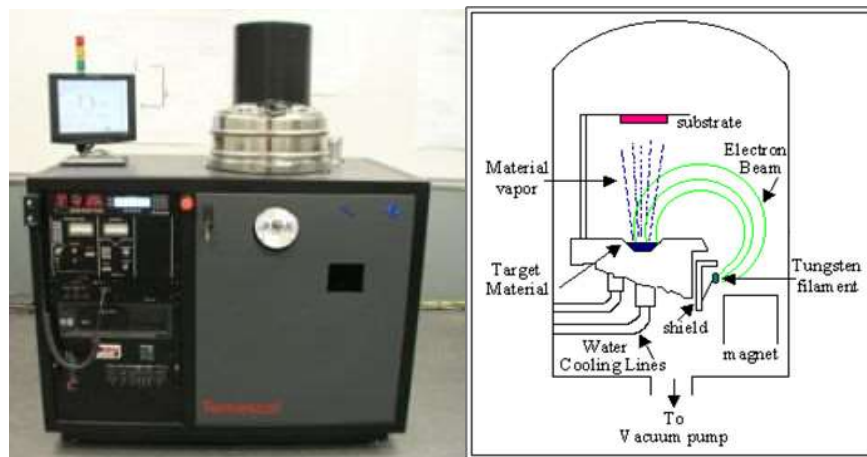
Rys. 32 Grubość warstwy fotorезystu AZ5214 w zależności od prędkości wirowania [188].

5.2.2. Osadzanie warstw metalicznych.

Osadzanie warstw metalicznych zostało użyte w dwóch celach:

- Uzyskanie dobrego kontaktu omowego między czujnikiem, a urządzeniem pomiarowym.
- Maska do reaktywnych trawień jonowych (RIE) diamentu.

W obu przypadkach zostało użyte ta sama napyłarka – urządzenie próżniowe do naparowania z nagrzewaniem materiału parowanego wiązką elektronową (E-Beam Evaporator Temescal BJD 1800).



Rys. 33 Wygląd i schemat budowy urządzenia do naparowania z nagrzewaniem materiału parowanego wiązką elektronową - E-Beam Evaporator Temescal BJD 1800 [189].

Wykorzystana napyłarka jest urządzeniem do fizycznego osadzania materiałów z par (PVD – ang. physical vapor deposition), w którym warstwa metalu jest osadzana w wysokiej próżni z wiązki par powstającej w wyniku ogrzewania odparowywanego metalu przez wiązkę elektronów o wysokiej energii, typowo o wartości 2 keV. Wiązka elektronowa w warunkach wysokiej próżni jest otrzymywana z oporowo grzanego żarnika wolframowego. Wiązka ta powoduje odparowanie atomów z substratu do fazy gazowej. Atomy te osadzają się na wszystkich powierzchniach występujących w stożku parowania wewnątrz komory próżniowej tworząc cienką warstwę. Kontrola grubości osadzanej warstwy z dokładnością do dziesiątych części nanometra jest możliwa dzięki wykorzystaniu kwarcowego kryształu włączonego do obwodu rezonansowego generatora. Częstotliwość rezonansowa kryształu, a zatem i generatora zmieniana jest pod wpływem osadzanej na kryształ masę.

W przypadku uzyskania maski do trawień diamentu konieczne było pokrycie diamentu materiałem odpornym na działanie RIE w atmosferze tlenowej. Materiałem, który najlepiej spełnia to zadanie jest aluminium (Al) [190]. Z racji rozpylania takiej maski podczas trawienia, czemu sprzyja duża moc i wysoka energia jonów tlenu, konieczne było zastosowanie bardzo grubej maski w stosunku do grubości trawionego diamentu. Za bezpieczną proporcję uznano minimum 10-krotność grubości trawionej warstwy diamentowej. W przypadku doświadczeń z 5-6-krotnością głębokości trawienia można było zaobserwować zniszczenie maski w procesie trawienia.

Osadzano maskę o grubości 4 μm wykonaną z aluminium. Parametry osadzania warstw metalicznych przedstawiono w Tab. 4. Tempo osadzania dla pierwszych 50 nm grubości to 0,5 nm/s dla dalszych to 2 nm/s. Zastosowanie wolniejszego osadzania w pierwszej fazie pozwala na zminimalizowanie gęstości defektów powstających na interfejsie metal-półprzewodnik oraz na mniejsze zanieczyszczenie interfejsu przez substancje desorbujące ze ścian komory próżniowej. Oprócz tego użycie niższych prądów wiązki elektronów powoduje wolniejsze tempo kondensacji par na powierzchni próbki co pozwala na zwiększenie adhezji pomiędzy metalem, a diamentem [191].

Aby wytworzyć bardzo dokładne wzory w masce z aluminium stosowano metodę lift-off. W metodzie tej fotorezyst jest nakładany, naświetlany i wywoływany bezpośrednio na powierzchni, na której ma być położony metal. Następnie naparowuje się Al. Metal osadza się na powierzchni diamentu i na powierzchni fotorezystu. Usunięcie fotorezystu

proceeds to the removal of aluminum attached to the surface of photoresist. Remains defined by photomask pattern of metal on diamond. After RIE diamond process mask of aluminum should be removed, to enable diamond growth on the exposed in this way substrate diamond. For this purpose commercial etchant for aluminum was used.

	Al.	Ti	Au
Prędkość wstępnego osadzania warstwy; (nm/s)	0,5	0,1	0,1
Grubość warstwy wstępnej (nm)	50	30	20
Prędkość osadzania warstwy powyżej warstwy wstępnej (nm/s)	2	1	1
Całkowita grubość warstwy (nm)	4000	300	500

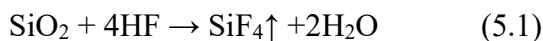
Tab. 4 Parametry osadzania warstw metalicznych.

In case of metal deposition needed for contacts two metals were deposited one after another: titanium (Ti) and gold (Au). Titanium layer has good adhesion to diamond, but has relatively high resistance [191]. For this reason usually adhesion layers are as thin as possible, 1-20 nm thick. However due to high surface roughness of polycrystalline diamond [175] thickness of such layer is insufficient. To prevent contact abrasion it was necessary to use thicker layer - 300 nm. Gold layer was used as a layer with low resistance, to which it is easy to make electrical connections by thermocompression or ultracompression. Thickness of gold layer after deposition was 500 nm. Deposition rate in both cases was 1 nm/s. Remaining deposition parameters are presented in Table 4.

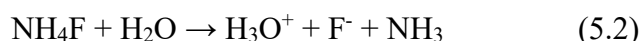
5.2.3. Trawienia

Wet etching was performed to create mask of SiO₂ for diamond regrowth. Wet etching was performed by immersing the sample in BOE (buffer oxide etchant). BOE is a solution

6:1 wodnego 40% NH₄F do 49% wodnego HF. Sumaryczna reakcja zachodząca podczas rozpuszczania SiO₂ w BOE:



W trawieniu opisanym powyższym sumarycznym równaniem biorą udział jony F⁻, które powstają w mieszance BOE:



Roztwór ten rozpuszcza SiO₂ z prędkością około 2 nm/s w temperaturze pokojowej. Należy zwrócić uwagę, że podczas trawienia cała próbka zostaje zanurzona w roztworze, wobec czego będzie następowało podtrawianie próbki od brzegów. Aby zjawisko podtrawiania od brzegów nie miało wpływu na działanie czujnika minimalna odległość ścieżki od brzegu wynosi 3 mm. Głębokość trawień występującą podczas wszystkich procesów obróbki będzie wynosić około 3x100 μm, zakładając jednolite tempo trawienia SiO₂ we wszystkich kierunkach można założyć, że minimum 10-krotnie większy dystans powinien zabezpieczyć przed tym efektem.

Trawienie na sucho przeprowadzono zarówno dla warstwy zarodków na powierzchni próbki, warstwy diamentu jak i dla warstw SiO₂. We wszystkich przypadkach wykorzystano to samo urządzenie RIE (STS Reactive Ion Etcher). Trawienie diamentu i trawienie warstwy z zarodkami wykonywano w czystej plaźmie tlenowej, zaś trawienie SiO₂ w mieszaninie gazów CF₄/CHF₃. Parametry obu procesów trawiennych przedstawiono w Tab. 5. W przypadku trawienia wzorów w dwutlenku krzemu stosowano maskę wykonaną z fotorezystu o grubości dwukrotnie większej od głębokości trawienia, parametry procesu trawienia dobrano z ogólnie powszechnie znaną wiedzą obróbki dwutlenku krzemu.

Proces trawienia diamentu RIE odbywa się zarówno poprzez izotropowe chemiczne reagowanie węgla z tlenem jak i poprzez fizyczne anizotropowe rozpylanie [34]. Z racji dostępnej małej ilości danych odnośnie sposobu trawienia diamentu z wykorzystaniem RIE czasy i moc procesów trawienia dobrano eksperymentalnie. Do wytworzenia maski wykorzystano warstwę z aluminium o grubości 10-krotnie większej od głębokości trawienia lub kontaktową, „twardą” maskę molibdenową o grubości 500 μm pracującą w kontakcie

z trawionym podłożem. Grubość maski aluminiowej została podyktowana bardzo dużymi energiami atomów koniecznymi do strawienia diamentu. Proces fizycznego anizotropowego rozpylania diamentu wymaga bardzo dużej energii jonów podczas procesu trawienia prowadząc do równoległej erozji maski aluminiowej odpornej na proces utleniania w obecności samej atmosfery tlenowej. W doświadczeniach z grubością maski aluminiowej 5-6 krotnie większą od głębokości trawienia w diamencie maska ulega całkowitemu strawieniu przed końcem procesu.

Grubość kontaktowej, twardej maski molibdenowej jest uzależniona od procesu technologicznego koniecznego do jej otrzymania. Maskę molibdenową uzyskano poprzez wycięcie otworów laserem w folii molibdenowej o grubości 500 μm . W czasie trawienia diamentu w zależności od parametrów syntezy diamentu zauważono dość duże różnice w efektach trawienia. Zarówno wpływ domieszki tlenowej jak i różne stężenia węgla podczas syntezy wpływały na prędkość trawienia, jak i równomierność trawienia. Różnice w strukturze diamentu zostały opisane w rozdziale 6 Projekt i wykonanie czujnika.

Trawiony materiał:	SiO₂	Diament
Moc mikrofal (13,56 MHz)	300 W	500 W
Przepływ gazów	CHF ₃ – 40 SCCM CF ₄ – 10 SCCM	O ₂ – 50 SCCM
Ciśnienie	0,1 Tor	0,3 Tor
Materiał maski	Fotorezyst AZ5214	Al
Grubość maski	1,6 μm lub 2 μm w zależności od grubości warstwy SiO ₂	5 μm – warstwa diamentowa 200 nm – faza zarodków
Tempo trawienia	220 nm/min	8-12* nm/min

Tab. 5 Parametry trawienia dla SiO₂ i Al z wykorzystaniem RIE.

*Zależne od rodzaju użytego diamentu.

5.3. Eksperymentalne techniki nadawania kształtu elementom wykonanym z diamentu.

W celu opracowania najbardziej efektywnych sposobów nadawania kształtu warstwom diamentowym przeanalizowano kilka różnych metod spotykanych w literaturze i kilka autorskich rozwiązań nadawania kształtu warstwom diamentowym.

Wśród przebadanych technik można wymienić m.in. kilka rozwiązań top-down i bottom-up zarówno na warstwie diamentowej jak i na warstwie z zarodkami. Do określenia właściwości ciągłej warstwy diamentowej na podłożu Si/SiO₂ wykorzystano elipsometr Jobin-Yvon UVISEL (HORIBA Jobin-Yvon Inc., Edison). Przy wykorzystaniu elipsometru zmierzono grubość warstwy diamentowej. Spektrometr Ramana pozwolił na określenie jakościowe poprzez porównanie zawartości faz sp^3 i sp^2 przy użyciu współczynnika idealności di . Przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) oceniano morfologię (wielkość kryształów i ciągłość) otrzymanych warstw. Oprócz tego skaningową mikroskopię elektronową z dyspersją energii promieniowania rentgenowskiego (SEM/EDX) wykorzystano do analizy powstałych struktur, w celu oceny gładkości linii brzegowej, gęstości występowania ziaren diamentu w obszarach nieintencjonalnego wzrostu, a także wpływu obróbki warstw na morfologię diamentu. Chropowatość linii brzegowej fazy diamentowej określono ze zdjęć SEM po obróbce graficznej w programie GIMP (v. 2.6.11, GIMP development team) i wyznaczeniu krzywych rozdzielających fazę diamentową i niediamentową. Jako oś rzędnych posłużyła prosta równoległa do zamierzonego kierunku linii brzegowej i stykająca się na danym odcinku z krzywą łamaną rozgraniczającą obszar występowania i niewystępowania diamentu. Następnie całkowano pole pod krzywą, a całość dzielono przez długość odcinka, na którym była określana. Wynik uśredniano dla 10 odcinków o długości 30µm. Oprócz tego zmiany geometryczne w strukturach badano przy wykorzystaniu profilometru (Veeco Dektak 150 profilometer). Przebadano łącznie pięć różnych metod:

- P1 - synteza struktur diamentowych z wykorzystaniem modyfikacji warstwy zarodkowej poprzez wytrawienie wzorów przez osadzoną maskę wykonaną z aluminium.
- P2 - synteza struktur diamentowych z wykorzystaniem modyfikacji warstwy zarodkowej poprzez wytrawienie wzorów przez kontaktową maskę z molibdenu.
- T1 - utworzenie struktur przez RIE diamentu z wykorzystaniem osadzonej maski aluminiowej
- T2 - utworzenie struktur przez RIE diamentu z wykorzystaniem molibdenowej maski kontaktowej
- G1 - synteza struktur diamentowych na wcześniejszej warstwie diamentu ograniczona przestrzennie przez maskę wykonaną z SiO₂.

Pierwsze dwie metody skupiły się na możliwości tworzenia struktur diamentowych poprzez nadanie odpowiedniego kształtu fazie z zarodkami. Metody T1 i T2 sprawdziły możliwości tworzenia struktur w diamencie poprzez trawienie niektórych elementów warstwy. Ostatnia metoda, G1, pozwoliła na określenie możliwości wzrostu struktur z wykorzystaniem techniki ponownego wzrostu. Parametry wszystkich procesów dobierano eksperymentalnie, prezentowane poniżej wyniki przedstawiają procesy, w których uzyskano najlepsze efekty.

5.3.1. Nadawanie kształtu fazie z zarodkami.

Pierwszym przebadanym rozwiązaniem, było nadanie warstwie z zarodkami odpowiedniego kształtu, aby następnie z warstwy zarodkowej zsyntezować warstwę diamentową o tym samym kształcie z ewentualnym rozrostem kryształów w płaszczyźnie próbki na poziomie kilku procent w stosunku do zamierzonego kształtu.

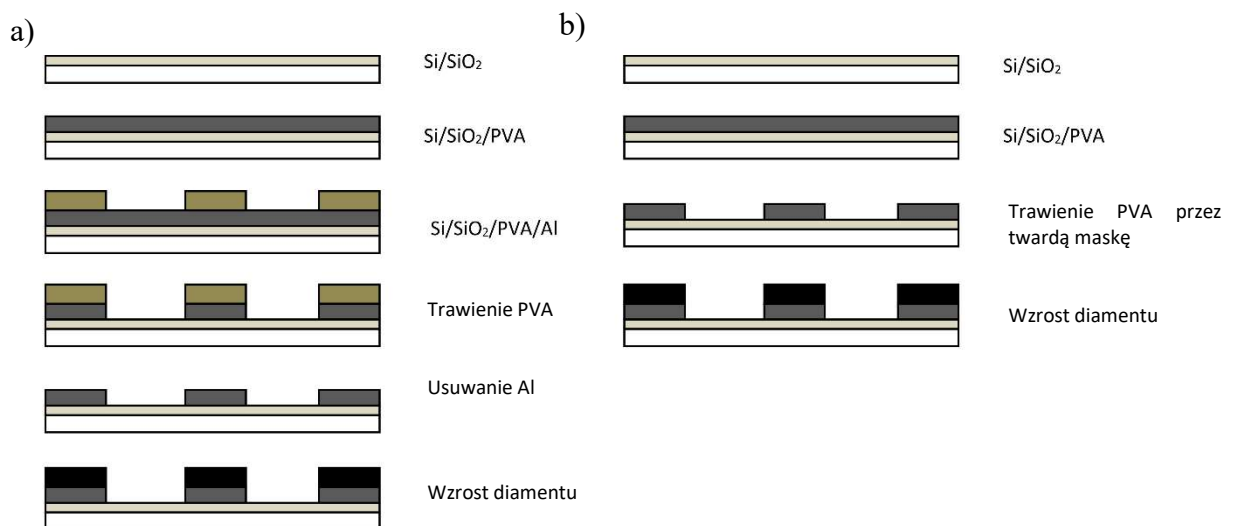
Najprostszym rozwiązaniem w celu uzyskania powyższego efektu jest zmieszanie diamentu razem z fotorezystem i przy użyciu fotolitografii nadanie mu określonego kształtu. Badanie tego typu zostało już wcześniej przeprowadzone przez prof. Wang-a [38]. Jednakże efekty zespołu prof. Wanga były dalekie od wymaganych oczekiwań w uzyskiwaniu dokładności nadanego kształtu.

Podstawowym problem w uzyskaniu wysokiej dokładności przy mieszaniu diamentu z fotorezystem mogło być nierównomierne rozłożenie diamentu w fotorezyscie, jak i przenoszenie się pojedynczych diamentów na obszary poza fotorezystem, wobec czego wystąpił na nich wzrost, chociaż nie był on tam intencjonalny.

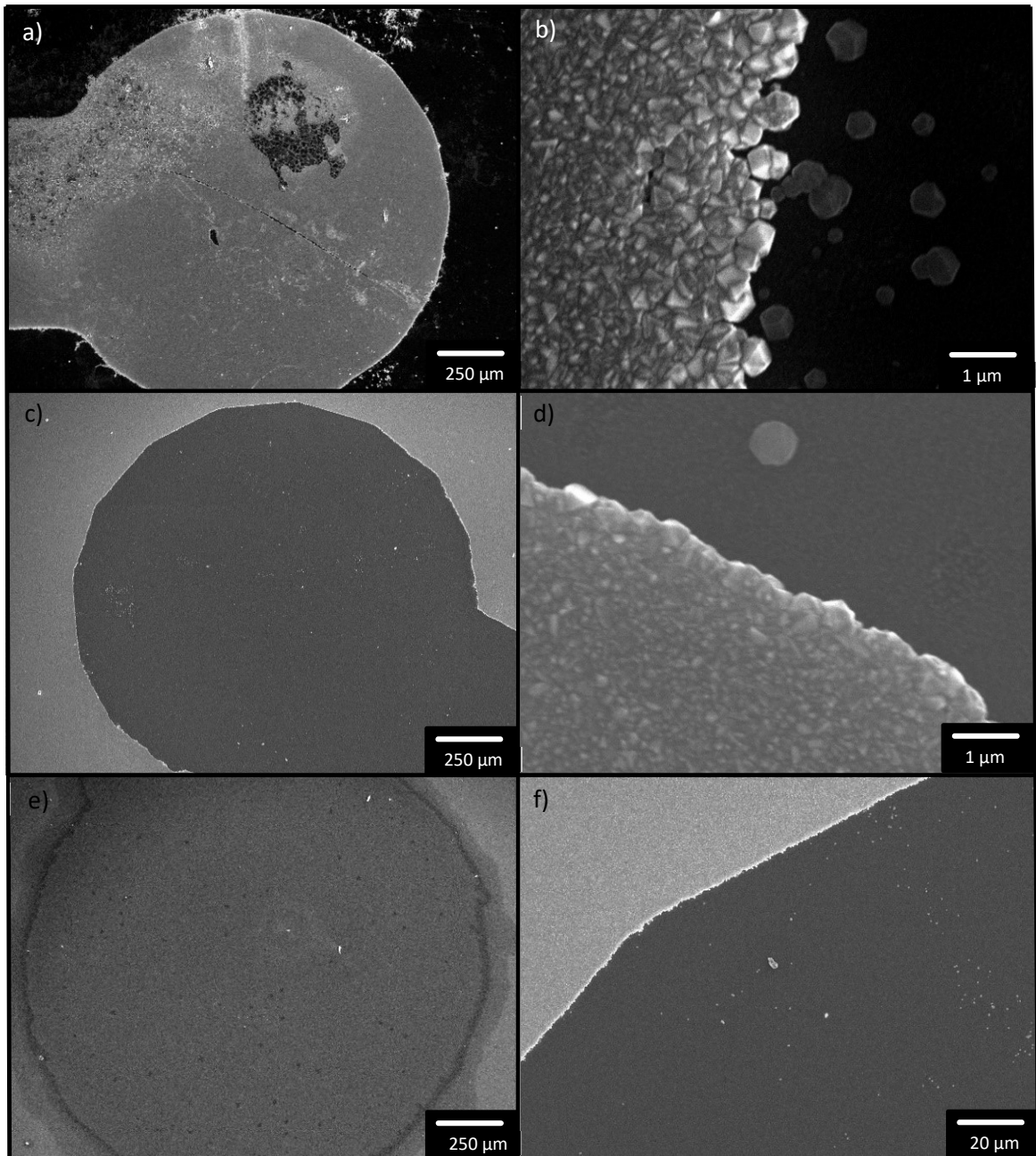
Możliwość uzyskania lepszej strukturyzacji przebadano przy użyciu roztworu PVA zmieszanego z diamentem. Na warstwie z zarodkami przeprowadzono proces trawienia na sucho przez osadzoną maskę wykonaną z aluminium P1 jak i twardą maskę molibdenową P2 działającą w kontakcie z podłożem. Przyjęto, że do wytrawienia warstwy z zarodkami powinna zostać wykorzystana plazma tlenowa. Energia cząstek trawiących powinna bezproblemowo usunąć warstwę PVA i zarodki diamentowe. Przy grubości kilku – kilkunastu nanometrów warstwy PVA która posiada stosunkowo słabe wiązania (C-C w hybrydyzacji sp^2 347-568 kJ/mol, C-O 360 kJ/mol, C-H 415kJ/mol (średnia)) strawienie jej powinno trwać około kilku sekund. Zarodki diamentu będące monokryształami diamentu będą potrzebować zdecydowanie dłuższego czasu na wytrawienie ich z powierzchni. Na podstawie serii eksperymentów czas potrzebny do wytrawienia warstwy z zarodkami



określono na 3 minuty. Grubość aluminium wykorzystanego na maskę wynosiła około 200 nm. Maską molibdenową pracującą kontaktowo została wycięta laserowo z folii molibdenowej o grubości 500 μm . Oba materiały zostały dobrane ze względu na odporność na erozję przez utlenianie. Trawienie przy użyciu maski aluminiowej powinno być bardziej dokładne ze względu na możliwość wykorzystania fotolitografii, a twarda maska molibdenowa z racji wycięcia przy użyciu lasera będzie się charakteryzować mniejszą dokładnością, ale prostotą rozwiązania technologicznego. Oprócz tego przy użyciu twardej maski nie należy się spodziewać kontaktu na całej powierzchni w obszarze, który nie ma zostać strawiony, co z kolei może znaleźć odbicie w precyzji trawionego wzoru. Na rysunku poniżej przedstawiono schematycznie kolejność procesów do uzyskania struktur o określonym kształcie z diamentu. Dla oceny różnych metod nadawania kształtu fazy z zarodkami syntetyzowano diament niedomieszkowany wytworzony w temperaturze 700°C.



Rys. 34 Procesy technologiczne trawienia warstwy z zarodkami a) z wykorzystaniem maski aluminiowej b) twardej maski kontaktowej z molibdenu.



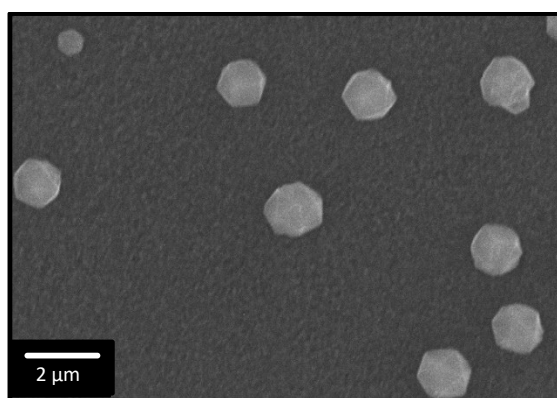
Rys. 35 Obróbka warstwy z zarodkami a, b) warstwa diamentowa syntezowana z PVA po trawieniu przez maskę z aluminium P1, c, d) warstwa diamentowa syntezowana z PVA po trawienia przez twardą kontaktową maskę molibdenową P2, e) warstwa PVA po trawieniu RIE, f) obserwacja gęstości występowania diamentu w rejonie nieintencjonalnego wzrostu dla procesu P2.

Bezpośrednio z zdjęcia wytrawionej warstwy PVA (Rys. 35 e) przy wykorzystaniu twardej kontaktowej maski molibdenowej (P2) da się zaobserwować zmianę w obszarze trawienia jako nierówną linię brzegową z bardziej regularnym kształtem wewnątrz. Warstwa z PVA jest niemiernie cienka przy użyciu profilometru. Pomimo widzialnej różnicy pod mikroskopem SEM, w materiale po trawieniu nie obserwuje się uskoków. Podobne badania

przeprowadzone z wykorzystaniem mikroskopu sił atomowych nie dają jednoznacznych wyników. Wielkość uskoków od zarodkowania i nierówności w powierzchni nie pozwala na jednoznaczne określenie grubości danego uskoku. Oprócz tego pod mikroskopem SEM jest obserwowalna strefa trawienia poza docelowym obszarem.

Po procesie wzrostu diamentu można zaobserwować gładką ciągłą linię (Rys. 35 c). Przy tym gęstość występowania ziaren diamentu w obszarach nieintencjonalnego wzrostu oscyluje w granicach od jedności do 10^2 - 10^3 ziaren/cm².

Porównując wyniki metody maskowania warstwy PVA aluminium (P1), która jest na swój sposób analogiczna do trawienia przez maskę molibdenową spodziewano się zbliżonego efektu. Jednakże zaobserwowano bardzo dużą gęstość ziaren diamentu (10^7 ziaren cm⁻²) na obszarach nieintencjonalnego wzrostu (Rys. 35 a). Obserwowana linia brzegowa fazy diamentowej była zdecydowanie bardziej zaburzona (Rys. 35 b, Tab. 6). Oprócz tego zaobserwowano zmiany w morfologii diamentu. Ziarna w warstwie były kilkakrotnie większe niż w procesie trawienia przez maskę molibdenową (Rys. 35 g, h), natomiast ziarna diamentowe występujące w obszarach nieintencjonalnego wzrostu były większe o rząd wielkości i wyglądały na charakterystyczne dla zarodkowania o niskiej gęstości (Rys. 36). W niektórych obszarach przykrytych aluminium podczas procesu trawienia, można było zaobserwować ewidentne uszkodzenia powierzchni warstwy diamentowej. Tłumaczyć to można przeniesieniem zarodków podczas usuwania warstwy Al z powierzchni PVA. Część zarodków została usunięta z obszaru wzrostu i przeniesiona na obszar o nieintencjonalnym wzroście. Mniejsza gęstość zarodkowania wówczas będzie tłumaczyć większe ziarna diamentu.



Rys. 36 Pozostałe diamenty na obszarze trawienia. Wielkość pojedynczych kryształów jest zdecydowanie większa od kryształów pojawiających się w warstwach.

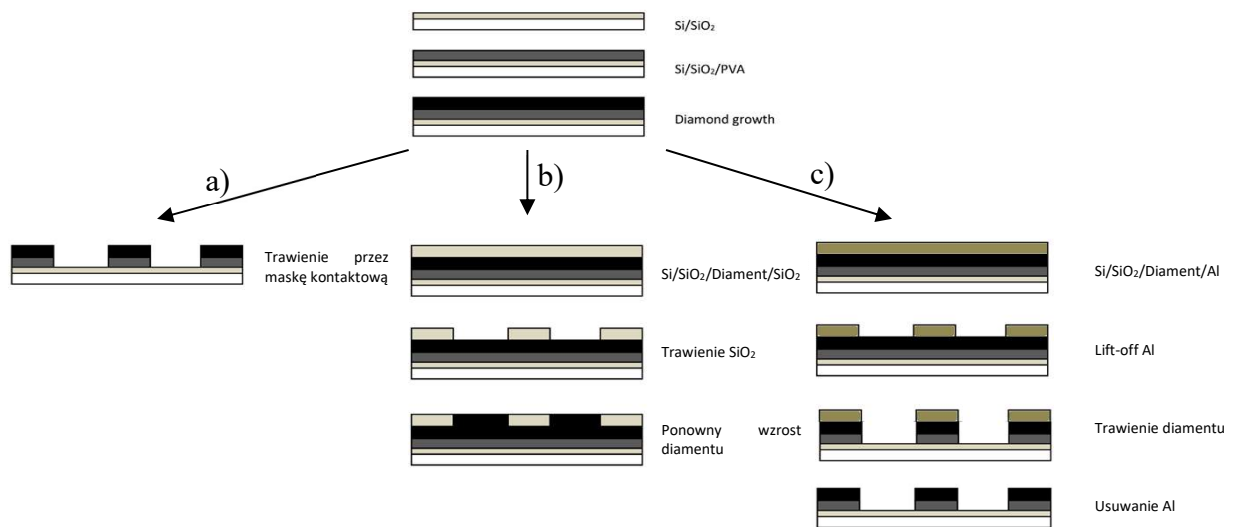
5.3.2. Nadawanie kształtu warstwie diamentowej.

Przebadano możliwość wytworzenia kolejnych wzorów z wykorzystaniem techniki bottom-up (G1). Do wykonania kolejnych elementów o określonym kształcie na już wyrosniętej warstwie diamentowej naparowano maskę wykonaną z SiO_2 w której wykonano otwory na ponowny wzrost diamentu. Technika ponownego wzrostu w obszarach ograniczanych przez materiał maskujący była wykorzystywana na wielu materiałach zwykle monokrystalicznych [47], [49]. Istnieją doniesienia stosowania ponownego wzrostu na diamencie z wykorzystaniem miedzi [51].

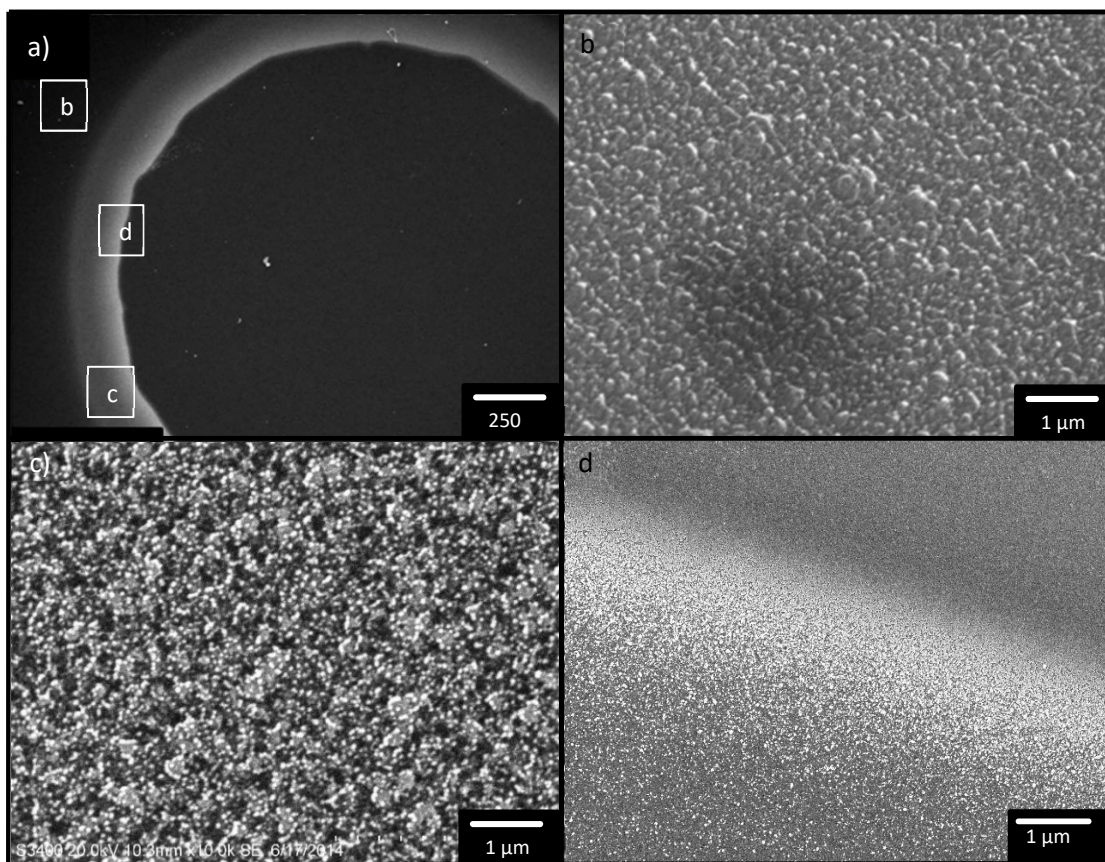
Autor niniejszej rozprawy do pyrolitycznego osadzania maskującej wzrost diamentu warstwy SiO_2 używał urządzenia System 80 Plus firmy Oxford Plasmalab, które pozwala na wykorzystanie wyładowania plazmowego dla zwiększenia gęstości wiązań Si-O-Si w wytwarzanej warstwie, przy czym plazma generowana jest przez mikrofały o częstotliwości 2,45 GHz. Takie procesy i często urządzenia, bywają oznaczane skrótem μPACVD od angielskiego określenia "microwave plasma assisted chemical vapor deposition". Dla uzyskania maski SiO_2 na powierzchni diamentu osadzano pyrolitycznie warstwę SiO_2 o grubości 800 nm. Do systemu wprowadzano mieszaninę gazów Si_2H_4 i N_2O w stosunku 1:5 przy całkowitym przepływie 1200 sccm. Proces osadzania SiO_2 odbywał się w temperaturze 350°C przy ciśnieniu 1,5 Tor mocy mikrofały 80 W. Tempo wzrostu SiO_2 przy tych parametrach wynosi 169 nm/min. Następnie warstwę poddawano procesowi obróbki z wykorzystaniem fotolitografii i procesów trawienia.

Nadając określony kształt warstwie diamentowej można również zastosować podobne techniki do opisanych w poprzednim podrozdziale. W celu analizy porównawczej pomiędzy różnymi technikami nadawania kształtu zastosowano trawienie warstwy diamentowej z wykorzystaniem RIE w atmosferze tlenowej, przy czym wykorzystano maskę wykonaną z aluminiowej warstwy naniesionej na warstwę diamentu (T1), a także twardą maskę molibdenową (T2).

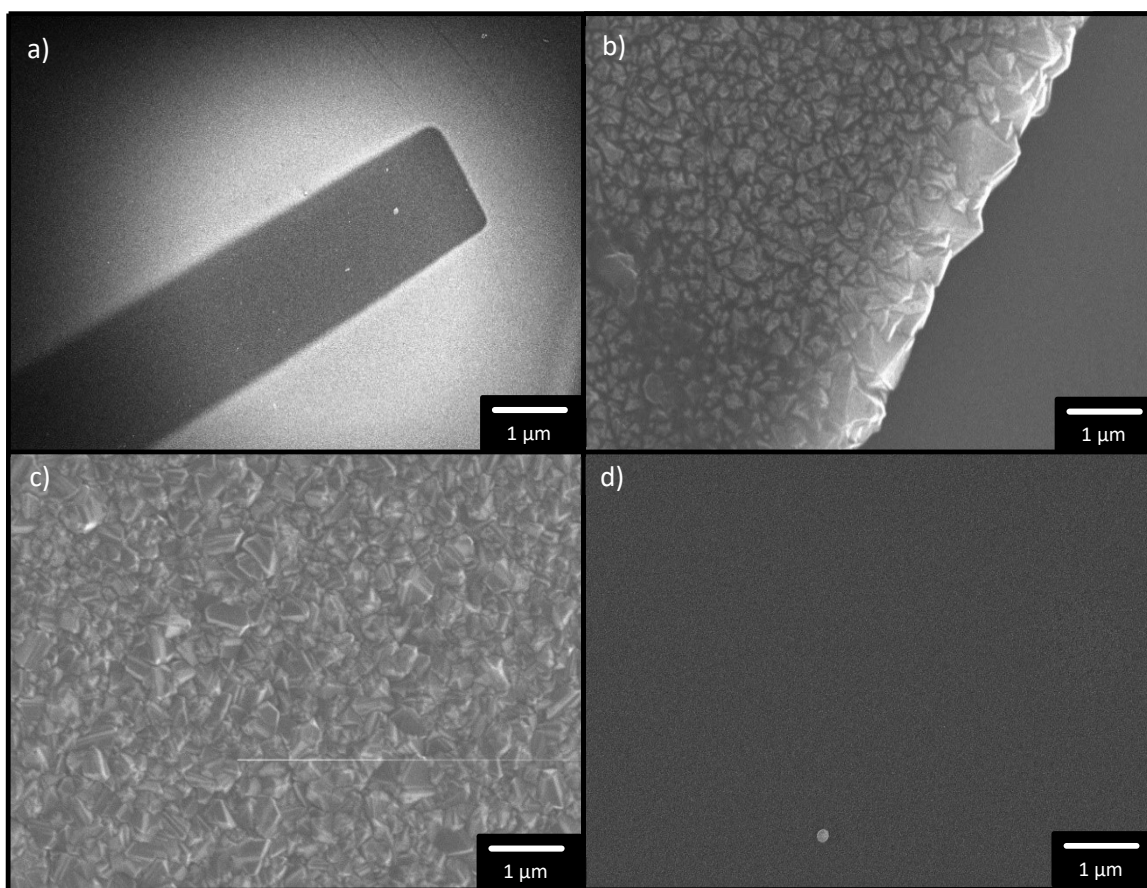
Do nadania kształtu diamentowi z wykorzystaniem techniki top-down wykorzystano zarówno maskę aluminiową uzyskaną poprzez procesy fotolitograficzne i fizycznego osadzania gazowego opisane w podrozdziale 0 jak i twardą kontaktową maskę molibdenową. Trawienia plazmą tlenową odbyły się przy wykorzystaniu RIE. Schematyczną kolejność uzyskiwania struktur poprzez obróbkę warstwy diamentowej przedstawiono na Rys. 37.



Rys. 37 Schematy przedstawiające poszczególne procesy otrzymywania struktur z diamentu a) z wykorzystaniem trawienia RIE poprzez twardą maskę kontaktową wykonaną z molibdenu T2, b) z wykorzystaniem metody ponownego wzrostu GI, c) trawienie poprzez maskę aluminiową osadzaną na diamentcie z wykorzystaniem technik fotalitograficznych T1.



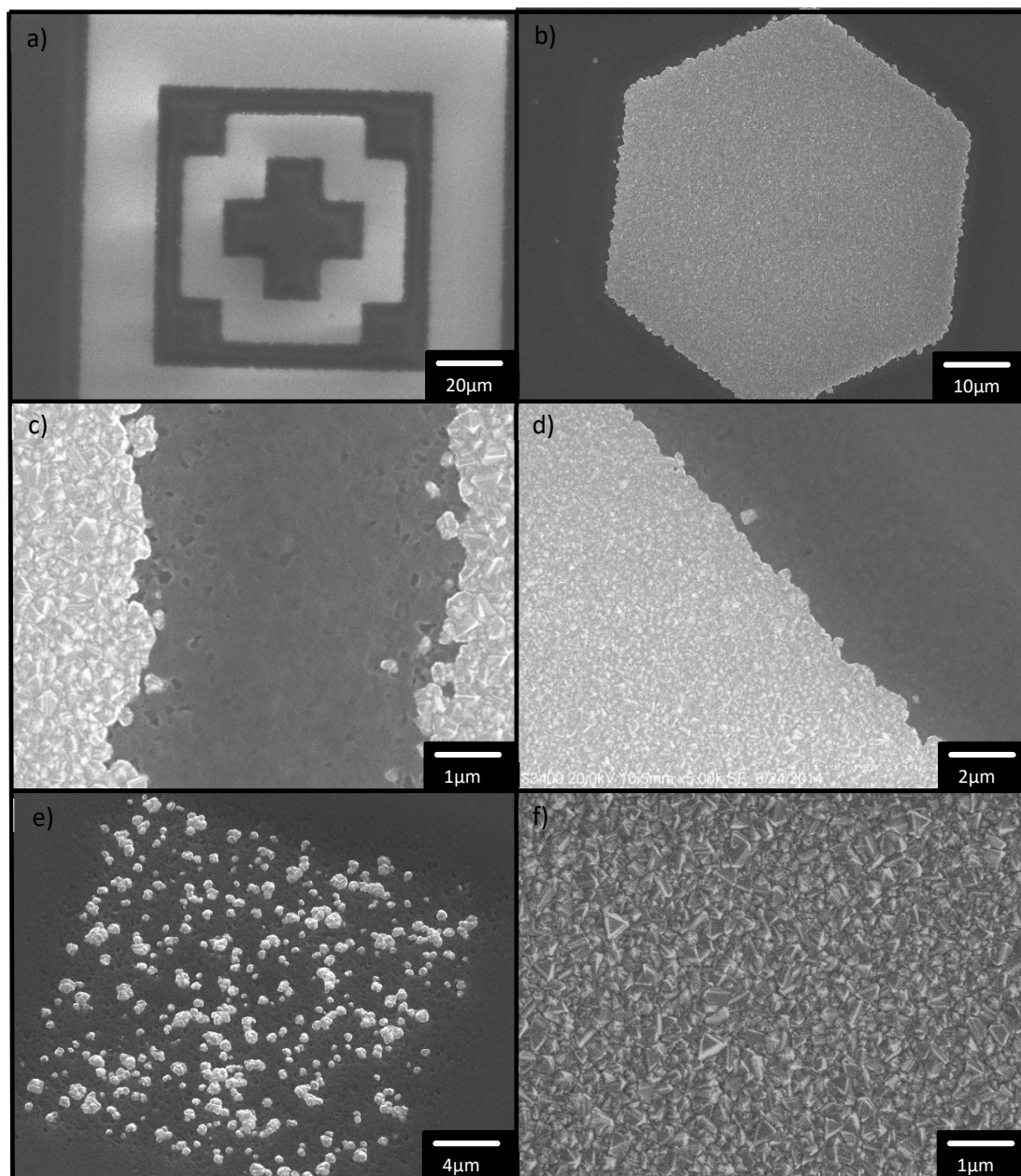
Rys. 38 Zdjęcia SEM po procesie trawienia przez twardą kontaktową maskę molibdenową T2 w różnych położeniach a) widok na obszar trawienia z oddalenia b) obszar nietrawionego diamentu, c) faza przejściowa d) granica pomiędzy fazą diamentową i niediamentową.



Rys. 39 Zdjęcia SEM po procesie trawienia przez osadzoną maskę Al. T1 w różnych powiększeniach. położeniach a) widok na obszar trawienia z oddalenia b) granica pomiędzy obszarami trawienia, c) obszar niestrawionego diamentu d) Obszar trawienia diamentu z pojedynczym niestrawionym kryształem.

Porównując trawienie warstwy diamentowej z wykorzystaniem twardej kontaktowej molibdenowej maski (T2, Rys. 38), a trawieniem poprzez naporowaną maskę aluminiową (T1, Rys. 39), da się zaobserwować kilka znaczących różnic. Pomimo tego, że dla obydwóch przypadków w obszarach trawienia występują jedynie pojedyncze zarodki diamentu, to jednak występują zdecydowane różnice w linii brzegowej pomiędzy obszarami fazy diamentowej i fazy nieintencjonalnego występowania diamentu. Ziarna na obszarze nieintencjonalnego występowania są w pojedynczych ilościach, i nie powinny mieć większego znaczenia dla działania całego czujnika. Występują jako pojedyncze kryształy (Rys. 39 d) i są bardzo odporne na proces trawienia – wydłużenie procesu trawienia nawet o 20% nie powoduje zmian w ich ilości. Zastosowanie kontaktowej maski (T2) w procesie trawienia diamentu prowadzi do powstania szerokiego na ok. 100 μm obszaru przejściowego między diamentem, a obszarem, w którym diament był trawiony. W tym szerokim obszarze obserwuje się stopniowe zmniejszanie ziaren diamentu od strony obszaru diamentowego do obszaru trawienia (Rys. 38). Oprócz tego można zaobserwować w niektórych miejscach niekryształiczną postać węgla. Nawet w obszarach odległych, dalej niż 100 μm od granicy

trawienia widać zmianę w morfologii diamentu na ziarna o zdecydowanie mniejszym rozmiarze w stosunku do warstw przed trawieniem. Trawienie przez maskę molibdenową jednocześnie uniemożliwia jednoznaczne wyznaczenie linii granicznej pomiędzy fazami ze względu na szeroką fazę przejściową. W przypadku osadzonej maski aluminiowej można mówić o gładkiej linii granicznej pomiędzy obszarem diamentu, a obszarem trawionym (Rys. 39 b Tab. 6), przy czym wykorzystanie maski aluminiowej nie skutkuje żadnymi zmianami w warstwie diamentu obserwowanymi z wykorzystaniem technik optycznych.



Rys. 40 Zdjęcia SEM po procesie ponownego wzrostu przez maskę SiO₂ GI w różnych powiększeniach. a, b) Różne kształty, c) fragment pierścieniowej przerwy o szerokości 5 μm, d) granica pomiędzy obszarami diamentowym i trawienia, e) wzrost diamentu na nietrawionej warstwie SiO₂, f) diament w obszarze nietrawionym.

Obserwując efekty ponownego wzrostu (G1, Rys. 40) można określić bardzo wysoką dokładność tej metody. W obszarach nieintencjonalnego wzrostu trudno zaobserwować nawet pojedyncze krystaliny diamentu. Szacuje się, że liczba pozostałych w ten sposób zarodków oscyluje w granicach jedności na centymetr kwadratowy. Granica pomiędzy obszarami diamentowymi i niediamentowymi jest bardzo wyraźna i dokładna. W stosunku do warstw hodowanych na strukturyzowanym PVA obserwujemy się większą dokładność granicy faz wynikającą między innymi z efektu ograniczenia wzrostu diamentu w bok poprzez fizyczne ograniczenie go dwutlenkiem krzemu. Dodatkowo, maskująca warstwa SiO_2 w żaden sposób nie była poddana działaniu zarodkowania diamentem, wobec czego oczekuje się znikomej ilości obserwowanych diamentów w obszarze maskowania. Przy zastosowaniu tej metody bardzo ważne jest zarówno zachowanie odpowiedniej grubości dwutlenku krzemu w obszarze nieintencjonalnego wzrostu jak i odpowiedniego wytrawienia obszarów na ponowny wzrost.

Rys. 40 e przedstawia efekt niedotrawienia maskującej warstwy SiO_2 w obszarze, gdzie powinien on być strawiony, aby umożliwić ponowny wzrost diamentu. Trawienie SiO_2 przerwano pozostawiając warstwę o nominalnej grubości 200 nm. Przy zachowaniu tak cienkiej warstwy dwutlenku krzemu obserwuje się wzrost pojedynczych kryształów diamentu o zróżnicowanych kształtach, prawdopodobnie wskutek przetrawień SiO_2 w izolowanych punktach. Nie jest jasne czy przyczyna niejednorodności grubości SiO_2 osadzanego i trawionego na diamencie polikrystalicznym leży w procesie zastosowanego trawienia RIE SiO_2 . Jest możliwe, że wierzchołki elektrycznie przewodzących piramid diamentowych powodują lokalne koncentracje pola elektrycznego w płazmie, przez co warstwa dwutlenku krzemu jest szybciej trawiona, aż do całkowitego jej zaniku, podczas gdy pobliskie obszary są nadal maskowane. Ale możliwe jest też, że podobny efekt występuje w początkowym etapie syntezy diamentu, a cienka warstwa SiO_2 ulega erozji wskutek rozpylania. Wysokoenergetyczna plazma wodorowa może sprzyjać erozji warstwy dwutlenku krzemu, co może skutkować przetrawieniami SiO_2 i wzrostem diamentu w tych miejscach na odsłoniętej spodniej warstwie diamentowej.

Typ procesu	Liczba ziaren/cm ²	Gładkość linii brzegowej (nm)	Max wychył (nm)
P1	10 ⁷	318,5	1090
P2	10 ² -10 ³	180	630
T1	10 ^{1*}	140-930	200-1620
T2	~10 ⁰	150	575
G1	~10 ⁰	170	500

Tab. 6 Gładkość linii brzegowej pomiędzy obszarami występowania diamentu i zanieczyszczenia w obszarze nieintencjonalnego występowania diamentu. *Wartość niejednoznaczna, zależna od sposobu określenia granicy pomiędzy obszarami.

	C%		O ₂ %		Si%	
	Diament	Obszar bez diamentu	Diament	Obszar bez diamentu	Diament	Obszar bez diamentu
P1	79,51	10,14	0	20,7	19,2	68,9
P2	68	18	1	5,81	30,5	76
T1	53,85	8,345	1,48	0,85	44,15	90,14
T2	72,2	10,12	2,51	0,5	24,1	88,57
G1	71	9,6	0,6	45	27,6	45,4

Tab. 7 Względne zawartości procentowe atomów w warstwie diamentowej i niediamentowej określone przy użyciu EDX. Obszar opisany jako diament jest to obszar przykryty maską w procesie trawienia, lub obszar na którym syntezowano diament w procesach P1, P2, G1. Obszar bez diamentu to obszar poddany trawieniu w procesach T1, T2, wzrostowi z fazy zarodkowej w procesach P1, P2. Przykryty dwutlenkiem krzemu w procesie G1.

W Tab. 6 zanotowano wartości charakteryzujące granice między fazą diamentową, a niediamentową dla poszczególnych procesów omówionych wcześniej. Oprócz tego w Tab. 7 zawarto względną zawartość pierwiastków dla obu typu obszarów określoną z wykorzystaniem pomiarów EDX. Porównując obydwie dwie tabele wraz z poziomem złożoności procesów technologicznych koniecznych do uzyskania struktur można wysunąć następujące wnioski.

W każdym z omawianych przypadków zaobserwowano wytworzone struktury zgodne z oczekiwanymi kształtami, jednakże w każdym przypadku zaobserwowano inną gęstość ziaren diamentu w obszarach o nieintencjonalnym wzroście diamentu. Występowała również różnica w gładkości linii brzegowej oceniona jako średnie odchylenie ziaren diamentu od linii dzielącej fazę diamentową i niediamentową w równych proporcjach.

Zaobserwowano pojawienie się fazy przejściowej w metodach w których obrabiano warstwę diamentową, a także wpływ na morfologię diamentu, który nie był poddany obróbce.

Zastosowanie cienkiej warstwy PVA z zarodkowym proszkiem diamentowym i uformowanie tej warstwy przez trawienie, a następnie wzrost diamentu jest najprostszą metodą uzyskiwania projektowanych kształtów warstw diamentowych, jednak te kształty cechują się bardzo małą gładkością linii brzegowej i gęstością przynajmniej 10^2 cm^{-2} ziaren diamentów na obszarze trawienia. Procesy obróbki diamentu są bardziej dokładne niż obróbka fazy z zarodkami, charakteryzują się mniejszą gęstością zarodków $0-100 \text{ cm}^{-2}$ w obszarze trawienia, to jest nieintencjonalnego wzrostu, i mniejszymi odstępstwami linii rozdzielającej granice faz. Dzięki wykorzystaniu technik fotolitograficznych w trawieniu diamentu uzyskuje się dużo większą dokładność wzorów niż w przypadku trawienia poprzez twardą kontaktową maskę molibdenową. Oprócz tego, w metodach tych nie obserwuje się znaczących różnic faz przejściowych między diamentem, a obszarem o nieintencjonalnym występowaniu diamentu, co świadczy o braku występowania podtrawień.

Wysoka zawartość tlenu na obszarze diamentu (0,6-2,5%) po procesach technologicznych może świadczyć o jego występowaniu w warstwie diamentowej, chociaż nie jest to obserwacja jednoznaczna. Zwróćmy uwagę na występowanie odczytu tlenu na obszarze diamentu po procesie ponownego wzrostu. Mała wartość odczytu może świadczyć wbudowaniu tlenu w strukturę diamentu. Ale nie można tego jednoznacznie stwierdzić na podstawie przeprowadzonych badań. Przyczyną niepewności jest zasada działania EDX. Na odczyt EDX ma wpływ skład materiału nawet do kilku mikrometrów od powierzchni. Pomierzony sygnał tlenowy może, wobec tego pochodzić od termicznego dwutlenku krzemu, którym pokryta jest płytka podłoża krzemowego.

Natomiast występowanie bardzo małej zawartości tlenu ($<1\%$) w obszarze, gdzie powinna występować warstwa SiO_2 dla procesów trawienia (Tab. 7) może świadczyć o jej trawieniu zarówno w procesie wzrostu diamentu jak i w procesie trawienia tlenowego. Mechanizmy tych trawień SiO_2 , są całkowicie różne. W procesie syntezy diamentu wodór występujący w komorze może reagować z tlenem tworząc grupy $-\text{OH}$, przy czym wykorzystanie wafli z warstwą SiO_2 zmienia kolorystycznie plazmę na krótki okres w początkowym etapie syntezy, w stosunku do wzrostu na waflu krzemowym. Oznacza to, że w komorze występuje inna mieszanina gazów w plazmie, czyli występują cząsteczki, rodniki lub jony, których występowanie nie jest związane z podłożem krzemowym.

W procesie trawienia tlenowego przy występowaniu tylko i wyłącznie atomów tlenu w komorze warstwa ta powinna ulegać dalszemu utlenieniu. Jednak energia jonów w płazmie jest tak duża, że warstwa SiO_2 ulega szybciej procesowi trawienia w sposób fizyczny niż utlenianiu.

Niska zawartość węgla $\sim 10\%$ w obszarze bez diamentu dla procesu G1 jest bardzo zaskakująca. W obszarze tym jak najbardziej występuje diament, ale obserwowane wyniki świadczą o jego pokryciu przez SiO_2 .

Porównując powyższe metody i stopień skomplikowania procesów nadawania kształtu warstwie diamentowej można dopasować metodę w zależności od wymagań dokładności takiej warstwy. Podczas tworzenia czujnika w skali mikrometrowej ważne jest zachowanie jak największej dokładności wytwarzanych struktur. Na łatwe i dokładne maskowanie warstwy diamentowej pod ponowny wzrost diamentu [192] pozwala zastosowanie pyrolitycznego osadzania SiO_2 fotolitografii i trawienia tlenku. Wytwarzanie wielopoziomowego czujnika wymaga zachowania izolacji pomiędzy poszczególnymi izolowanymi elementami oddalonymi od siebie o około $5 \mu\text{m}$. Wobec tego jedynie metody ponownego wzrostu jak i trawienia z wykorzystaniem naparowanej maski aluminiowej będą spełniać wymagania wytworzenia dokładnego wzoru.

6. Projekt i wykonanie czujnika

Poniżej omówiono założenia dla zbudowania mikromatrycy czujników elektrochemicznych. Podstawowym wykorzystaniem mikromatrycy diamentowej jest użycie jej do pomiarów elektrochemicznych. Doświadczenia z wykorzystaniem diamentu pracującego jako elektroda robocza w procesach elektrochemicznych są powszechnie znane [118], [130]. Zmniejszenie wielkości pojedynczych obszarów diamentu do rozmiarów kilkudziesięciu – kilkuset mikrometrów pozwoliłoby na stworzenie sensorów w skali mikrometrowej, ułatwiając niektóre badania [64] przy zachowaniu wysokiej czułości. Zastosowanie wielu elektrod na małej powierzchni pozwoli na równoczesne wykonanie kilku niezależnych badań, a także umożliwi statystyczną weryfikację działań elektrod. Wobec czego oczekuje się, że matryca powinna składać z przynajmniej kilku – kilkunastu wyizolowanych od siebie obszarów wykonanych z diamentu o wielkości do 100 μm x 100 μm . Taka wielkość obszarów pozwoli na miniaturyzację oraz na bezproblemowe prowadzenie badań elektrochemicznych, zbyt mała powierzchnia będzie skutkować zbyt słabym sygnałem. Siła sygnału podczas pomiarów cyklicznej voltamperometrii zależy między innymi od pola powierzchni elektrody. Dodatkowo przy umieszczeniu bardzo małych elektrod (rzędu pojedynczych mikrometrów) we wgłębieniach możliwe byłoby powstanie niepożądanych efektów izolujących obszar badany od cieczy. Na przykład powstawanie mikropęcherzy powietrza na powierzchni próbki podczas zanurzania. Badane obszary powinny być od siebie izolowane elektrycznie, aby sygnał na każdym z nich mógł być niezależny. W tym celu zalecane byłoby pokrycie całej powierzchni czujnika materiałem o właściwościach izolujących (co najmniej do 2,5 V) z pozostawionymi otworami tylko i wyłącznie na obszary elektrod. Oprócz tego materiał izolacyjny nie powinien brać udziału w badanych reakcjach elektrochemicznych. Zalecałoby się wytworzenie izolacji czujnika z dwutlenku krzemu lub niedomieszkowanego diamentu.

W celu pomiarów referencyjnych właściwości czujnika będą odniesione do pomiarów wykonywanych za pomocą elektrod z domieszkowanego diamentu o dużych rozmiarach, wobec czego zaleca się zastosowanie diamentu o możliwie zbliżonych właściwościach do referencyjnego. Wykorzystany diament powinien mieć zbliżone właściwości elektryczne (rezystywność, stosunek atomów boru do węgla wprowadzanych do komory reakcyjnej w trakcie syntezy diamentu $[B]/[C]$ ok. 10000 ppm), jak



i morfologiczne (wielkość ziaren, chropowatość powierzchni)[118]. Uzyskanie podobnej wielkości ziaren będzie zależało między innymi od grubości wszystkich warstw diamentowych. Im grubsza warstwa tym większe kryształy. Przy tym suma grubości wszystkich warstw będzie ograniczona technologicznie przez grubość dwutlenku krzemu. W zależności od doboru parametrów wytwarzania w technologii CVD dwutlenku krzemu powstaje maksymalna grubość, którą można uzyskać bez niszczenia się powierzchni. Uzyskanie grubszej warstwy będzie prowadzić do łuszczenia się jej i odpadania z powierzchni krzemu. Jako bezpieczną granicę popartą wcześniejszymi doświadczeniami przyjęto maksymalną grubość warstwy na poziomie 3 μm .

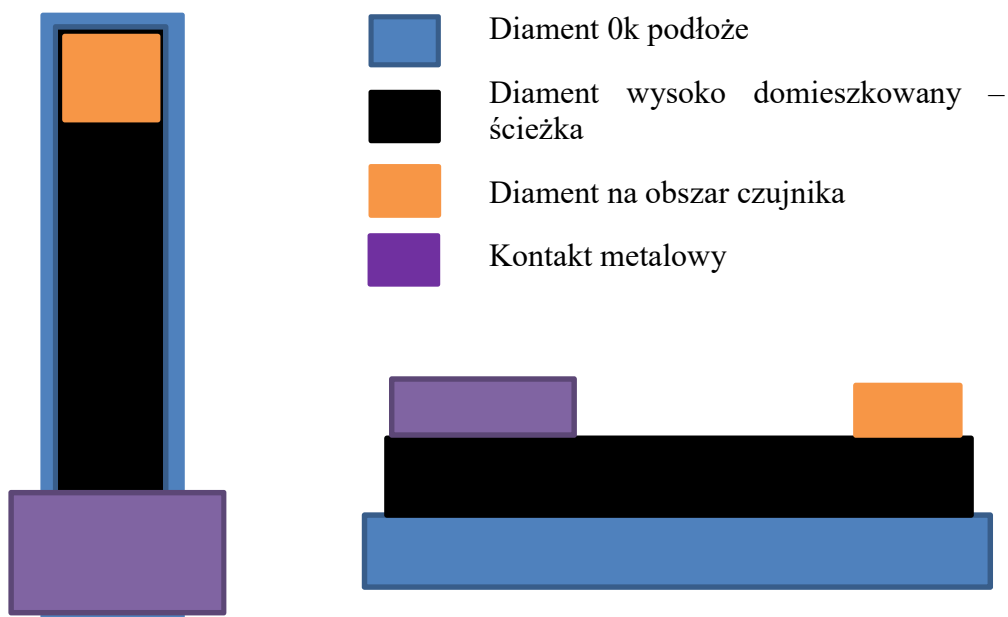
Mikromatryca będzie syntezowana na waflach krzemowych pokrytych warstwą dwutlenku krzemu w celu odizolowania obszarów badawczych od siebie, jednakże istnieje konieczność wyprowadzenia sygnału od obszarów badawczych, wobec czego pomiędzy warstwami izolacyjnymi muszą wystąpić ścieżki przewodzące. Najprostszym rozwiązaniem jest naniesienie wpierw ścieżek na podłożu, a następnie wytworzenie obszarów badawczych na ścieżkach, jednakże istnieje niewiele metali które nie ulegną przemianom fazowym podczas syntezy diamentu (mi.in Ta, Mo, Ti). Metale wytrzymujące warunki uzyskiwane podczas syntezy μPACVD diamentu wymagają bardzo wysokich temperatur podczas naparowywania i ich naniesienie sprawia duże trudności (np. różne oddziaływanie materiału podłoża z metodami zarodkującymi). Autor proponuje w zamian poprowadzenie ścieżek przewodzących wykonanych z diamentu o bardzo wysokim domieszkowaniu i ze zwiększoną zawartością faz sp^2 . Wysoka domieszka powinna zapewnić większą koncentrację nośników ładunku elektrycznego zmniejszając rezystywność warstwy diamentowej. Oprócz tego wysoka zawartość faz węglowych o hybrydyzacji sp^2 zwiększy przewodzenie międzyziarnowe. Natomiast wykonanie ścieżki z diamentu pozwoli na bezpośredni wzrost diamentu dla obszaru czujnika bez dodatkowego zarodkowania tzw. ponowny wzrost, w języku angielskim, w technologii półprzewodnikowej okreśłany terminem "regrowth".

Oprócz ścieżek przewodzących i obszarów badawczych autor zaleca wykonanie trzeciej warstwy - izolacyjnej - z diamentu. W trakcie prowadzenia doświadczeń zostało nieregularnie zaobserwowane zjawisko przebieg pomiędzy ścieżkami. Nie rozpoznano jednoznacznie zjawiska, które mogłoby odpowiadać za ten mechanizm. Autor insynuuje jako najbardziej prawdopodobne wystąpienie podtrawień w pierwszej warstwie dwutlenku krzemu ($d \approx 800 \text{ nm}$) uzyskanego poprzez utlenianie powierzchni wafli krzemowych.

Jednakże zaobserwowane zjawisko występowało zarówno w procesie trawienia SiO₂ na mokro jak i na sucho. Trawienie na sucho było wykonywane z użyciem aparatury RIE, było więc trawieniem anizotropowym i nie powinno powodować podtrawień pod maską, a przynajmniej nie w skali, która mogłoby spowodować takie zmiany. Oprócz tego warstwa SiO₂ na podłożu mogła również ulec erozji w procesie wzrostu diamentu. Dlatego docelowo autor proponuje wykonanie 3 warstw czujnika wykonanych z różnego rodzaju diamentów następujących po sobie, przedstawionych poniżej.

1. Warstwa z diamentu izolacyjnego wyrosnięta bezpośrednio na zarodkowanym podłożu. Nadawanie kształtu warstwie następowałoby poprzez trawienie diamentu w płazmie tlenowej. Dodatkowe wtrącenia tlenowe wewnątrz warstwy jak i terminacja tlenowa na powierzchni powinny dodatkowo zwiększyć rezystancję warstw. – Ten poziom warstw diamentowych będzie określany jako poziom izolacyjny.
2. Warstwa bardzo dobrze przewodzącego diamentu domieszkowanego o dużej zawartości hybrydyzacji sp^2 w stosunku do warstwy poprzedzającej jak i następującej. Przeznaczeniem tej warstwy jest wytworzenie ścieżek przewodzących z wykorzystaniem techniki ponownego wzrostu. Za zastosowaniem metody ponownego wzrostu przemawia zaobserwowany przez autora wpływ procesów RIE na przewodność domieszkowanego diamentu. Podczas procesów trawienia warstw domieszkowanych przy użyciu RIE zaobserwowano zwiększenie rezystancji tych warstw. – Poziom ścieżek przewodzących
3. Warstwa diamentu o bardzo wysokim stosunku hybrydyzacji sp^3/sp^2 wytworzonej przy stosunku atomów boru do węgla wprowadzanych do komory reakcyjnej w trakcie syntezy diamentu [B]/[C] ok. 10000 ppm [118], w miarę możliwości jak najbardziej zbliżona do warstw referencyjnych. Kształt tej warstwy również powinien zostać uzyskany poprzez wykorzystanie techniki ponownego wzrostu. – Poziom elektrod.

Na warstwie dobrze przewodzącego diamentu można osadzić kontakty metalowe pozwalające na podłączenie się do zewnętrznej aparatury badawczej. Metalowe kontakty powinny mieć właściwości kontaktów omowych i być o rozmiarach umożliwiającym łatwe podłączenie się do zewnętrznej aparatury. Na Rys. 41 przedstawiono poglądowy przekrój czujnika.



Rys. 41 Schematyczne przedstawienie warstw na przekroju jednej elektrody.

Oprócz podziału budowy na poszczególne warstwy czujnika można podzielić czujnik na elementy ze względu na ich działanie. W pierwszej kolejności należy wykonać podział na elementy funkcjonalne i pasywne. Elementy pasywne nie są zasadniczą częścią czujnika, są to elementy potrzebne do prawidłowego zbudowania czujnika. Wśród nich można wyznaczyć obszary odpowiedzialne za znaki centrujące i obszary które umożliwią lepszą obserwację czujnika podczas centrowania masek stosowanych w kolejnych procesach fotolitografii. W elementach aktywnych można wyróżnić dwa główne obszary: obszar właściwego czujnika i obszar TLM. Obszar TLM dodano, aby umożliwić analizę właściwości elektrycznych kontaktów i poszczególnych warstw. Zaś obszar właściwego czujnika będzie używany podczas przeprowadzania badań elektrochemicznych. W obszarze właściwego czujnika można wyznaczyć trzy obszary: elektrod, kontaktów i ścieżek. Ze względu na budowę nie wszystkie elementy będą rozróżnione na wszystkich poziomach w czujniku.

W następnym podrozdziale przedstawiono dobór warstw diamentowych na wykonanie poszczególnych poziomów czujnika, aby w podrozdziale 6.2 omówić zaprojektowanie poszczególnych elementów i ostatecznie w podrozdziale 6.3 opisać proces wytwarzania matrycy krok po kroku.

6.1. Właściwości warstw diamentowych o różnych parametrach syntezy.

Podczas prowadzonych badań został przeprowadzony szereg syntez warstw diamentowych. Poszczególne serie różniły się między sobą stosunkami gazów (B_2H_6 , CH_4 , H_2 , O_2) w przepływie w komorze próżniowej. Oprócz tego warstwy o takich samych parametrach wytworzono w zróżnicowanych warunkach termicznych. Dla wszystkich wytworzonych warstw niezmienna była moc mikrofal do wytworzenia plazmy (1300 W, 2,45 GHz). A także warunki ciśnieniowe panujące w komorze:

- próżnia wstępna $< 4 \times 10^{-3}$ Tor
- próżnia procesowa 50 Tor

W tabeli poniżej przedstawiono oznaczenia warstw wraz z ich oznaczeniami. Przez [B]/[C] oznaczono stosunek atomów boru do węgla wprowadzanych do komory reakcyjnej.

Nazwa próbki	B_2H_6 [sccm]	CH_4 [sccm]	H_2 [sccm]	O_2 [sccm]	T [°C]	t [min]	[B]/[C] ppm
01	0	3	300	0	700	60	0
02	0	1	300	0	700	180	0
03	0	3	300	1	700	120	0
04	0	3	300	2	700	120	0
05	0	3	300	0,5	700	120	0
e5000	7,5	3	292	0	700	60	5000
e7500	11,2	3	290	0	700	60	7500
e10000	15	3	285	0	700	60	10000
e15000	22,5	3	277	0	700	60	15000
sB1	25	3	275	0	700	60	16600
sB2	25	3	275	0	500	60	16600
sS1	25	1	275	0	700	180	50000
sS2	25	1	275	0	500	180	50000
sC1	25	12	275	0	700	20	4200
sC2	25	12	275	0	500	20	4200

Tab. 8 Parametry syntezy warstw diamentowych.

Próbki 01, sB1, sB2 i seria próbek „e” były syntezowane przez ten sam czas 1h. Do pozostałych próbek zastosowano inne czasy syntezy, umożliwiające wyrośnięcie warstwy o podobnej grubości. Grubości wszystkich próbek były podobne, ok. 450nm (± 40 nm).

Próbki serii "0", 01-05 posłużyły do określenia parametrów wzrostu odpowiednich dla warstw o najlepszych właściwościach izolacyjnych. Różne zawartości metanu jak i temperatur mają wpływ na wielkość ziaren, a także występowanie niediamentowych faz węglowych, które mają wpływ na przewodnictwo [137]–[139]. Próbki 03 - 05 z dodatkiem tlenu powinny rosnać wolniej (następuje trawienie faz węglowych w tym diamentowych). Dzięki temu powinna zostać otrzymana warstwa o większej zawartości fazy z hybrydyzacją sp^3 co zwiększy rezystancję warstwy [193]. Pomimo iż tlen bezpośrednio nie wbudowuje się w warstwę diamentu [194], z doświadczeń autora wiadome jest że warstwy syntezowane w procesach z tlenem charakteryzują się wyższą rezystancją. Wpływ tlenu również powinien się odznaczyć w rozmiarze kryształów [193].

Seria próbek „e” została użyta w celu określenia optymalnej domieszki na elektrody sensora do wykrywania związków. Różne koncentracje domieszki borowej mogą powodować różną zdolność do przyłączania się związków do powierzchni diamentu [118]. Dodatkowe znaczenie może też mieć tutaj efekt domieszkowania borem niższych warstw diamentu podczas syntezy. W takim przypadku niższa warstwa może stać się źródłem domieszki dla warstwy diamentu osadzonej na niej. Wskutek tego warstwa naniesiona na domieszkowane borem podłoże diamentowe może wykazywać inną rezystywność niż warstwa o takiej samej grubości naniesiona na podłoże niediamentowe.

Parametry wytwarzania serii próbek „s” były najtrudniejsze do optymalizacji. Wybrane na podstawie serii „s” parametry posłużyły do wytwarzania ścieżek przewodzących, osadzanych na podłożu z serii „0”, i z kolei same stanowiły podłoża dla wytworzenia obszarów elektrod roboczych sensora. Oczekiwano, że warstwa ta będzie miała możliwe największą przewodność, przy czym musi zachować jak najwyższą jakość struktury krystalicznej diamentu, co jest niezbędne dla wytworzenia elektrod sensora. Wysoką przewodność starano się uzyskać poprzez maksymalny przepływ gazu B_2H_6 w różnych temperaturach syntezy diamentu, przy zmienianym przepływie źródła węgla,

czyli metanu. Większa zawartość węgla w doprowadzanych gazach i niższa temperatura powinny spowodować zwiększenie przewodności warstwy, jednakże kosztem fazy z hybrydyzacją sp^3 . Konieczne jest, aby uzyskać warstwę, która będzie kompromisem pomiędzy oboma wymaganiami.

Ważnymi cechami porównawczymi dla wszystkich warstw są morfologia warstw i przewodnictwo elektryczne. Analiza obrazów SEM nie wykazała zdecydowanych różnic pomiędzy morfologiami badanych warstw. Większe różnice można obserwuje się poprzez analizę widm uzyskanych w wyniku spektroskopii ramanowskiej. Wykorzystanie różnych składów mieszanek gazów może powodować bardzo dużą różnicę w zawartości faz z hybrydyzacją sp^3 i sp^2 . W Tab. 9 przedstawiono zmierzone wartości rezystywności powierzchniowej jak i wartości współczynnika idealności warstwy d_i .

Nazwa próbki	Grubość warstwy [nm]	d_i	rezystywność [Ωcm]
01	453	92,53	$>10^8$
02	472	93,34	$>10^8$
03	448	98,32	$>10^8$
04	432	98,75	$>10^8$
05	425	97,68	$>10^8$
e5000	449	92,87	0,85
e7500	451	93,14	0,64
e10000	467	92,92	0,28
e15000	465	91,17	0,11
sB1	471	88,59	0,04
sB2	475	86,63	0,04
sS1	487	91,65	0,24
sS2	475	90,74	0,41
sC1	426	81,70	0,016
sC2	443	74,32	0,008

Tab. 9 Rezystywność warstw diamentowych i ich współczynnik d_i dla strukturyzacji sp^3/sp^2 . $>10^8$ – warstwa izolacyjna, pomiar powyżej wartości mierzalnych dla urządzenia.

Seria próbek „0” miała umożliwić wybór materiału na izolację pomiędzy krzemem (przez ewentualnie nadtrawiony dwutlenek krzemu), a wysoko domieszkowanym diamentem na poziomie przewodzących ścieżek. Dla każdej próbki z tej serii rezystywność jest tak duża, że nie można jej pomierzyć przy wykorzystaniu sondy czterostrzowej. Widać za to zdecydowany wpływ tlenu na stosunek hybrydyzacji sp^3/sp^2 wyrażonego poprzez współczynnik idealności di . Nawet niewielki dodatek tlenu znacząco podwyższa współczynnik di . Wobec czego wydawałoby się, że najlepszym wyborem było dla poziomu izolacyjnego użycie warstwy o parametrach wytwarzania, jak dla próbki „05”. W dalszych badaniach na poziom izolacji wykorzystano jednak różne warstwy. Pomiędzy warstwami uzyskanymi w procesie z tlenem a bez tlenu wystąpiły znaczne różnice. Ze względu na problemy związane z warstwami wytworzonymi z tlenem, opisane w podrozdziale 6.3, do wytworzenia czujnika zdecydowano się wykonać syntezę diamentu izolacyjnego według procesu "01".

Seria próbek „s” została przebadana pod kątem uzyskania jak największej przewodności. Wiadome jest, że przy małych stężeniach zależność pomiędzy koncentracją boru w procesie syntezy diamentu i koncentracją nośników w warstwie jest liniowa [195]. W próbkach „sS1” i „sS2” pomimo uzyskania najwyższego stosunku wprowadzanych do komory reakcyjnej atomów boru do atomów węgla $[B]/[C]$ wynoszącego 50000 ppm, rezystywność była tylko nieznacznie większa niż w przypadku stosunku $[B]/[C]$ wynoszącego 16600 ppm dla próbek „sB”. Wzrost rezystywności był połączony jednocześnie ze zwiększeniem zawartości fazy o hybrydyzacji sp^3 .

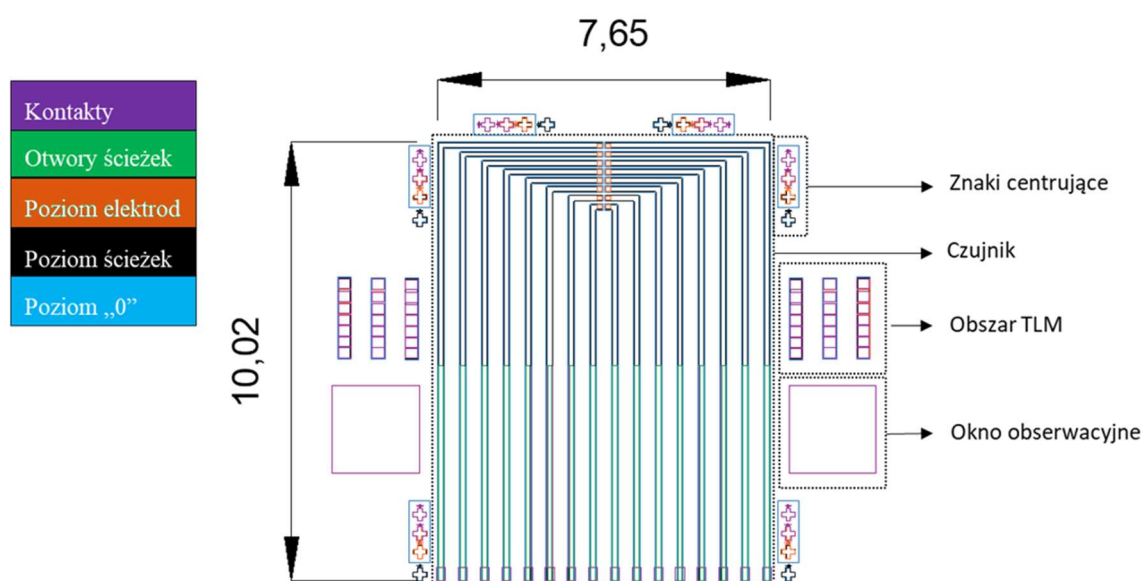
Efekty takie jak dominująca płaszczyzna krystalograficzna w diamentcie, średnia wielkość krystalitów i zawartość faz sp^2 , mają wpływ na koncentrację nośników i ich energię aktywacji [196]. Zwiększenie zawartości fazy o hybrydyzacji sp^3 powoduje, że w materiale występuje zmniejszona gęstość defektów, a także przewodzących węgli o hybrydyzacji sp^2 . Wskazuje to na znaczny wpływ niediamentowych faz węglowych na przewodność całej warstwy. Potwierdzają to również próbki serii „sC”, w których drastycznemu spadkowi wartości współczynnika di , towarzyszy spadek rezystywności o jeden rząd. Pomimo tego, że warstwy syntezowane o parametrach „sC2” mają najniższą rezystywność to wykazują małą zawartość fazy sp^3 co mogłoby mieć negatywny wpływ na wzrost kolejnej warstwy. Z tego powodu dla syntezy diamentu z poziomu ścieżek przewodzących należy stosować

parametry wzrostu „sC1”. Zauważono, że warstwa ta jest podatna na działanie tlenu. W późniejszych badaniach zidentyfikowano, że proces trawienia RIE w O_2 powoduje wzrost rezystywności. Wobec czego należy wykonywać struktury w tej warstwie z wykorzystaniem techniki ponownego wzrostu, a nie z wykorzystaniem trawienia RIE. Dodatkowym argumentem jest możliwość zniszczenia kanału wodorowego na powierzchni [142] i zastąpienia go terminacją tlenową w trakcie procesu trawienia w płazmie tlenowej. Warstwa o parametrach „sC2” pomimo niższej rezystywności niż „sC1” nie jest brana pod uwagę przez bardzo niski współczynnik di .

Warstwy serii „e” zostały sprawdzone pod kątem zmiany ich przewodności przy wyrośnięciu na poprzednio osadzonej warstwie domieszkowanej. Warstwy serii „e” wytwarzano na warstwach SiO_2 , a także na warstwach 01 i 05. W obydwu wypadkach nie zanotowano różnic większych niż kilka procent w rezystywności warstw. Niemożliwe jest przebadanie próbek w ten sposób na podłożu o niższej rezystywności. Również w przypadku wzrostu warstw „e” na różnych podłożach diamentowych nie obserwuje się znaczących zmian w morfologii diamentu. Do wykorzystania na poziom elektrod proponuje się stosowanie dokładnie takich samych parametrów wzrostu, jak w rozwiązaniach nie wymagających wielu warstw.

6.2. Projekt poszczególnych elementów.

W tym podrozdziale krótko została opisana budowa poszczególnych elementów czujnika. Do wytworzenia czujnika potrzebne jest wytworzenie 4 warstw (3 warstwy diamentowe, 1 warstwa metaliczna) struktur maskowanych SiO₂, fotorezystem lub aluminium. Na potrzeby wytworzenia tych struktur zaprojektowano 5 masek do fotolitografii. Poniżej zostaną przedstawione elementy konieczne do produkcji czujnika. Na Rys. 42 przedstawiono zestawienie ze sobą wszystkich masek. W obszarach zaznaczonych przerywaną linią zaznaczone poszczególne elementy funkcyjne i pasywne czujnika. Całość czujnika mieści się w obszarze 13 x 11 mm.

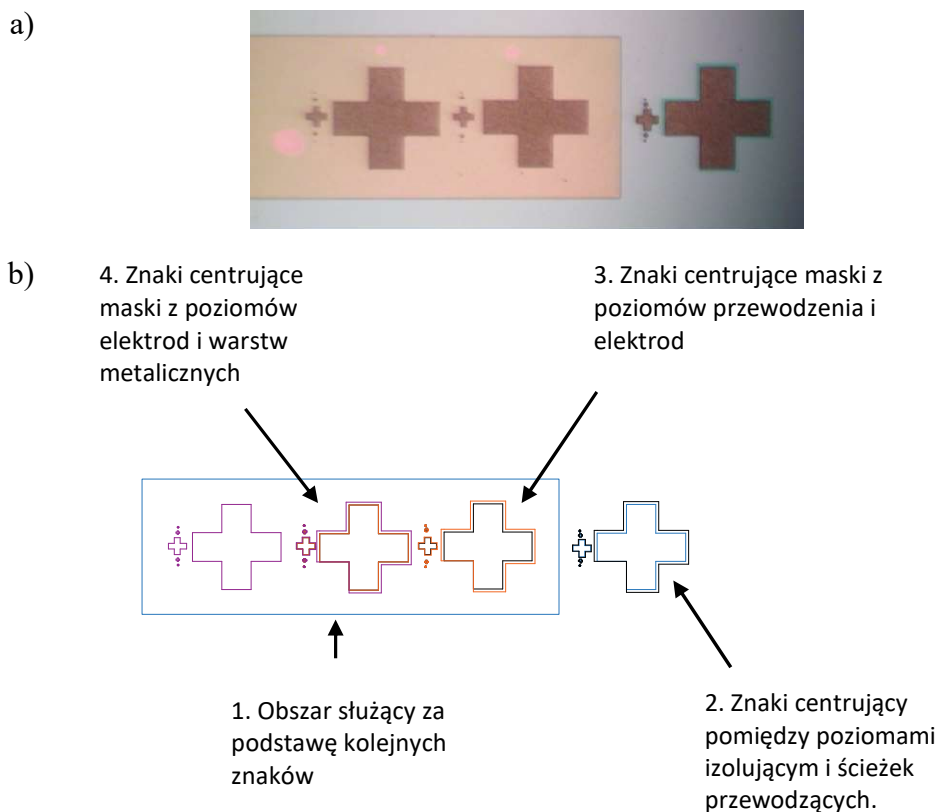


Rys. 42 Zestawienie masek wszystkich poziomów. W obszarach zaznaczonych przerywaną linią wyznaczono poszczególne obszary elementów.

6.2.1. Znaki centrujące

Wytworzenie czujnika z wykorzystaniem technik fotolitografii wymaga nakładania kolejnych po sobie warstw z dużą dokładnością. Najmniejsze występujące elementy w całej strukturze mają rozmiary 5 μm . Aby wytworzyć je z dużą dokładnością należy centrować względem siebie kolejne maski z dokładności poniżej 1 μm . W tym celu stworzono zestaw znaków centrujących umożliwiającą centrowanie wzorów masek na kolejnych poziomach (Rys. 43). Do stworzenia poziomu izolacji otrzymywanego techniką trawienia RIE, konieczne jest stworzenie jednego znaku centrującego i obszaru na wzrost kolejnych znaków centrujących. Obszar na wzrost kolejnych znaków centrujących jest niezbędnym elementem z racji tworzenia wielopoziomowej struktury. Synteza diamentu o gęstości zarodkowania

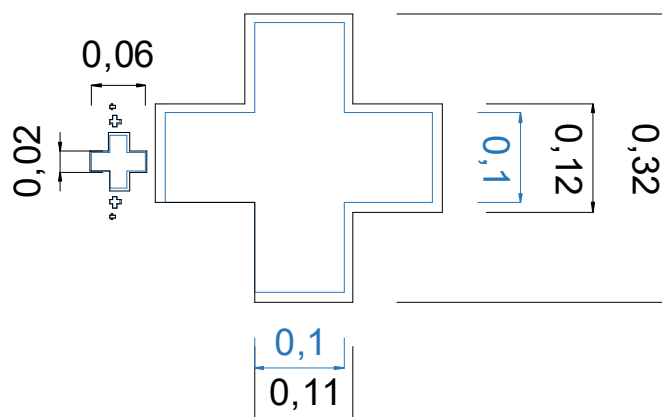
powyżej 10^9 cm^{-2} jest minimalną wartością, dla której uzyskuje się ciągle warstwy. Wobec czego w obszarze bez zarodkowania nie jest możliwe wykonanie znaków diamentowych centrujących. Diamentowe znaki centrujące występujące na wyższych poziomach muszą zawsze być wytworzone na podłożu składającym z wszystkich występujących wcześniej poziomów diamentu.



Rys. 43 Obszar znaków centrujących i wyróżnienie ich dla kolejnych poziomów. a) rzeczywiste wykonanie na czujniku b) schemat występujący na maskach.

Zestaw 2 znaków centrujących z różnych poziomów składa się z krzyża stworzonego na próbce poprzez syntezę diamentu i krzyża o trochę innych rozmiarach w masce warstwy wyższej (Rys. 44). Układ tego typu daje możliwość centrowania maski ze wzorem na dwa sposoby. Pierwszy sposób polega na obserwacji przesunięcia odchylenia od równoległości linii pomiędzy krzyżem na masce, a już wytworzonym wzorem. Drugi sposób polega na podobnym wykorzystaniu granicy wytworzonego już znaku w diamentcie i granicy na masce. Druga metoda staje się bardzo przydatna w przypadku, kiedy granica fazy diamentowej i niediamentowej znacząco odchodzi od średnich wartości gładkości linii brzegowej lub znak uległ częściowemu uszkodzeniu. Zaprojektowano znaki centrujące o różnych wielkościach. Szerokość całego wzoru krzyża znajdującego się w wewnętrznym największym rozmiarze wynosi $320 \mu\text{m}$ zaś odległość pomiędzy zewnętrznym i wewnętrznym krzyżem wynosi

2 μm (Rys. 44). W drugim co do wielkości odpowiednie rozmiary wynoszą odpowiednio 60 μm i 0,4 μm . W trzecim są to odpowiednio 12 μm i 0,1 μm . Istnieje również czwarty zestaw, jeszcze mniejszy. Jednak nie jest on wykorzystywany przez brak możliwości uzyskania tak dokładnych struktur i odpowiedniego naświetlenia. Taki zestaw znaków pozwala na dopasowanie masek względem siebie z dokładnością około 200 nm.

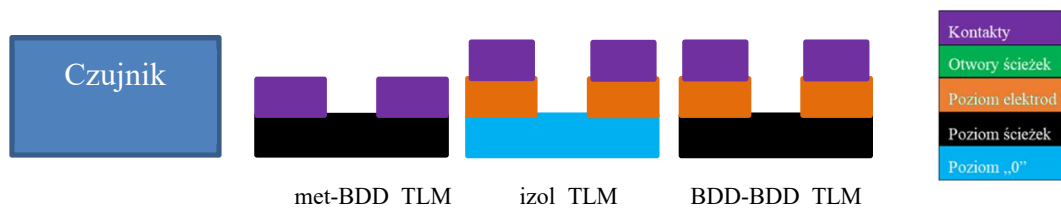


Rys. 44 Przykładowe zestawienie wzorów znaków centrujących. Maska z poziomymi ścieżkami przewodzących (czarna) to okno do obserwacji i centrowanie wzoru do znaku centrującego wytworzonego na poziomie izolacji

Wśród pasywnych elementów na maskach można również zobaczyć bardzo duże obszary (2 x 2 mm). Ich jedynym celem podczas projektowania jest umożliwienie podglądu próbki w celu zlokalizowania położenia maski względem próbki. Niespodziewanie, elementy te stały się bardzo użyteczne po nałożeniu każdej warstwy w celu zbadania przebiegów elektrycznych między różnymi ścieżkami w trakcie wykonywania czujnika. Występowanie mierzalnej wartości rezystancji pomiędzy dwoma oknami podglądowymi sugerowało powstanie zwarcia pomiędzy ścieżkami w wytwarzanej strukturze.

6.2.2. TLM.

Obszar TLM zastosowano jako element diagnostyczny wytworzonych warstw. Pozwala on na weryfikację wpływu wszystkich procesów na efekt końcowy działania elektrod. Przy każdym czujniku zastosowano dwa identyczne obszary TLM znajdujące się po obu stronach obszaru czujnika. Każdy obszar składa się z jednego układu TLM i dwóch układów podobnych do TLM. W układach występują nieznaczne różnice konstrukcyjne (Rys. 45).



Rys. 45 Schemat budowy układów TLM i podobnych do TLM i ich położenie względem czujnika. Dokładniejszy opis w tekście.

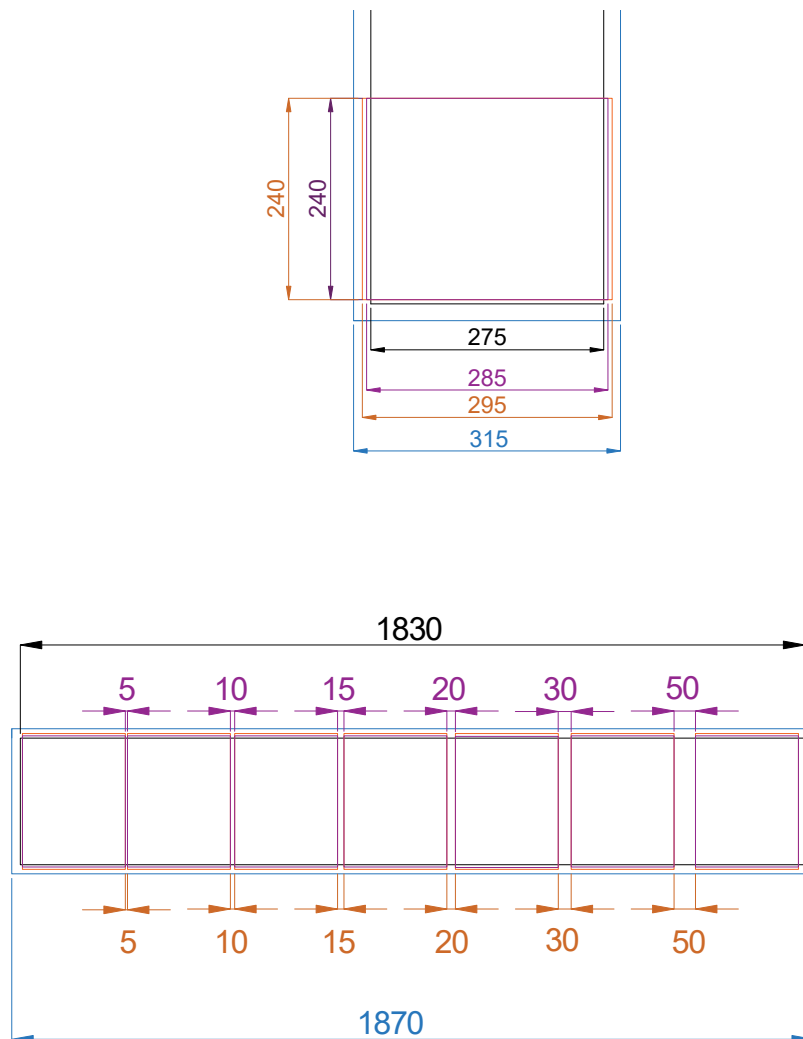
Pierwszy układ, oznaczany jako met-BDD_TLM jest typowym układem TLM, umieszczony najbliżej czujnika służył do standardowych pomiarów dla wyznaczenia rezystancji kontaktów pomiędzy metalem, a półprzewodnikiem i wyznaczenia rezystywności warstwy. Metalowe kontakty zostały tu nałożone bezpośrednio na warstwę ścieżek przewodzących.

Drugi układ, oznaczany jako BDD-BDD_TLM jest układem podobnym do TLM. Różni się od poprzedniego dodatkową warstwą pod kontaktami metalowymi. Pomiędzy powierzchnią metalu, a diamentem użytym na ścieżki przewodzące występuje diament z poziomu elektrod roboczych czujnika. Tworzy się w ten sposób „kontakt” metalowo-diantentowy na powierzchni ścieżki przewodzącej. Pozwala on na ocenę wpływu elektrod diamentowych na warstwę ścieżek.

Trzeci układ, oznaczany jako izol_TLM jest też układem podobnym do TLM. Układ izol_TLM pozwala na przebadanie wpływu procesu wytwarzania domieszkowanego borem diamentu na leżącą pod nim warstwę diamentu nieprzewodzącego. Strukturę izol_TLM wytworzono na warstwie diamentu nominalnie nieomieszkowanego z poziomu izolacji. Na tym nieintencjonalnie domieszkowanym diamencie, tylko w obszarach bezpośrednio pod kontaktami metalowymi osadzono diament z warstwy elektrod roboczych. Jeśli w zbudowanej w ten sposób strukturze, w wyniku pomiarów nie stwierdzimy izolacji pomiędzy metalowymi elektrodami struktury, a wyznaczona wartość rezystywności w obszarach pomiędzy tymi elektrodami będzie typowa dla domieszkowanego diamentu, może to wskazywać na domieszkowanie uprzednio wyhodowanej warstwy diamentu w trakcie wzrostu następnej warstwy domieszkowanej borem. Jednak bardziej prawdopodobne jest, że następowałyby proces transportu gazów z plazmy w komorze reaktora, wzdłuż granic ziaren krystalicznych diamentu, do niżej leżącej warstwy i dodatkowy wzrost bardzo cienkich warstw domieszkowanych. A może proces transportu gazów z plazmy wzdłuż granic ziaren doprowadziłby do narośnięcia dodatkowych warstw węglowych

o hybrydyzacji sp^2 między ziarnami spodniej warstwy diamentu? Dodatkowym przeznaczeniem struktury izol_TLM jest detekcja ewentualnych zwarć w strukturach czujników poprzez podłoże. Wyniki analizy pomiarów elektrycznych struktur izol_TLM ze względu na warstwę o wysokiej rezystywności są obarczone największym błędem pomiarowym.

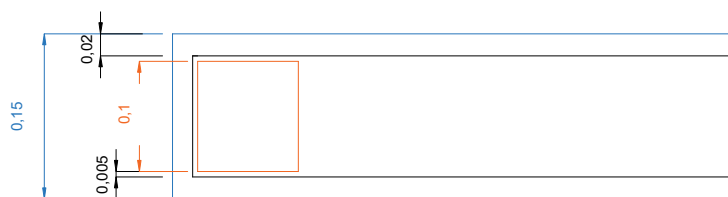
W układach TLM i podobnych do TLM kontakty metalowe są oddalone od siebie kolejno o 5 μm , 10 μm , 15 μm , 20 μm , 30 μm i 50 μm (Rys. 46). Kontakty metalowe mają rozmiary 240 x 285 μm . Przy projektowaniu masek kolejno leżących na sobie warstw zastosowano "marginesy bezpieczeństwa" na nieidealne centrowanie wzorów równe 5 μm - Rys. 46.



Rys. 46 Wymiarowanie obszarów TLM na maskach

6.2.3. Obszar czujnika

W obszarze czujnika można wyznaczyć 3 obszary: obszar elektrod, ścieżek przewodzących i kontaktów metalicznych. Obszar elektrod jest głównym elementem pracującym podczas wykonywania pomiarów elektrochemicznych. Na powierzchni elektrod będą zachodziły zjawiska reakcji elektrochemicznych. Obszar, na którym będzie zachodziła reakcja elektrochemiczna ma rozmiary $100 \times 100 \mu\text{m}$. Jest on wystarczająco duży by przeprowadzić proces elektrochemii na powierzchni elektrody, a jednocześnie pozwala na znaczną miniaturyzację czujnika. Rozmiar $100 \times 100 \mu\text{m}$. pozwala na przeprowadzenie procesu elektrochemii przy bardzo małych prądach (10^{-9} A) jednocześnie dając gęstość prądu na powierzchni elektrody 10^{-5} A/cm^2 . Obszar elektrody jest zbudowany z 3 kolejnych warstw diamentowych. Najniższej warstwy izolacyjnej, warstwy ścieżek przewodzących służącej do doprowadzenia sygnału elektrycznego i warstwy elektrod roboczych. Czujnik ma 16 elektrod roboczych ułożonych w dwóch rzędach, po 8 elektrod oddalonych od siebie o $100 \mu\text{m}$ (Rys. 42).



Rys. 47 Wymiary obszaru czujnika w okolicy elektrod.

Ścieżki przewodzące o szerokościach $110 \mu\text{m}$ są poprowadzone na całej długości czujnika. Ich długość wynosi od $8,5 \text{ mm}$ do $13,5 \text{ mm}$. Ścieżki są rozłożone w ten sposób by ich długość była jak najmniejsza, a jednocześnie, aby pozwalały na wyprowadzenie sygnału umożliwiającego przeprowadzenie badania poza obszarem naczynka do elektrochemii. Do zaprojektowania ścieżek wykorzystano odniesienie do minimalnej szerokości ścieżek wykonanych z miedzi zgodnie ze standardem ICP. Uwzględniając maksymalny prąd płynący przez ścieżkę podczas pomiarów woltamperometrycznych rzędu 10^{-4} A , grubość ścieżki $0,5 \mu\text{m}$, rezystywności miedzi $1,7 \times 10^{-6} \Omega\text{cm}$ i długości ścieżki wynoszącej około 5 mm , minimalna szerokość ścieżki przy maksymalnym podniesieniu temperatury o 10 stopni wynosi około $0,06 \mu\text{m}$ i rezystancji dla tego odcinka 1000Ω . Prowadząc obliczenia dla diamentu przyjęto minimalny wpływ współczynnika związanego bezpośrednio ze zmianą

temperatury – w standardzie ICP. Jako podstawową zmianę wprowadzono rezystywność domieszkowanego diamentu o wartości $10^{-3} \Omega\text{cm}$. Przy ograniczeniu grubości ścieżki do około 500 nm ścieżka diamentowa nie powinna być węższa niż 60 μm . Uwzględniając dodatkowo możliwe wystąpienie większej ilości lokalnych defektów warstwy na tak małej powierzchni podwojenie jej szerokości będzie zdecydowanym atutem. Poza obszarem elektrod ścieżki są rozmieszczone w odległościach 390 μm od siebie uniemożliwiając zwarcia pomiędzy nimi. W obszarze bliskim elektrod wartość ta musiała zostać zmniejszona do wielkości 90 μm . Pomimo tej małej odległości pomiędzy ścieżkami, w trakcie badań nie zaobserwowano zwarć między sąsiednimi ścieżkami.

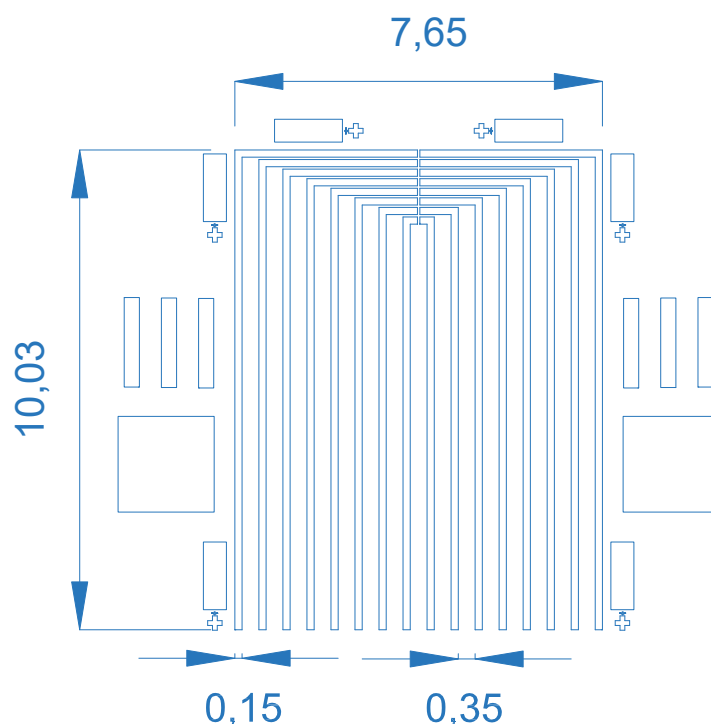
Obszar kontaktów metalowych ma umożliwić łatwe podłączenie się zewnętrzną aparaturą do próbki, a także zmniejszyć rezystancję na fragmentach ścieżek, które znajdują się na zewnątrz badanego elektrolitu. Kontakty metalowe są wykonane na długości 5mm i mają szerokości 110 μm . Przy czym jedynie 100 μm szerokości jest w kontakcie ze ścieżką. Pozostała część jest umiejscowiona bezpośrednio na SiO_2 . Ułatwia to nakładanie metalu bez obawy, że jakaś część ścieżki nie zostanie pokryta metalem. Oprócz tego, na odcinku ostatnich 300 μm poszerzono ścieżkę do szerokości 200 μm . Rozszerzenie to jest bardzo dużym ułatwieniem przy zastosowaniach, gdzie konieczne jest podłączenie zewnętrznej aparatury pomiarowej.

6.3. Wykonanie poszczególnych poziomów.

W poniższym podrozdziale przedstawiono wykonanie każdego poziomu czujnika. Zaprezentowano zdjęcia mikroskopowe i omówiono podstawowe parametry wykonania poszczególnych elementów. Zwrócono szczególną dokładność na wykonanie poszczególnych elementów pod kątem rozmiarów (wielkość elementów w płaszczyźnie, wysokość uskoków itp.), wielkość współczynnika di na wytworzonych strukturach, a także wszystkie możliwe defekty i trudności powstające podczas syntezy kolejnych poziomów. Czujnik został wytworzony na komercyjnym podłożu krzemowym o orientacji krystalograficznej (100) z termicznie wytworzonym dwutlenkiem krzemu o grubości ok. 800 nm na górnej powierzchni. Wafle Si/SiO_2 zostały umyte w płuczce ultradźwiękowej w acetonie i izopropanolu, a następnie zarodkowane z wykorzystaniem techniki PVA omówionej w rozdziale 5.1.

6.3.1. Poziom izolacyjny.

Do wytworzenia poziomu izolacyjnego na próbce osadzono diament o parametrach dla warstw serii „0”. Na próbkę nałożono fotorezyst, a następnie warstwę aluminium by i przeprowadzono proces "lift-off" aby uformować maskę dla trawienia diamentowej warstwy izolacyjnej przy zastosowaniu RIE w atmosferze tlenowej. Na Rys. 48 przedstawiono projekt fotomaski do fotolitografii (maska z szkła kwarcowego pokrytego chromem). Podczas projektowania tego poziomu założono 20 μm nadmiar w rozmiarze elementów w stosunku do elementów funkcjonalnych znajdujących się na kolejnych poziomach matrycy czujników. W obszarze elementów kontrolnych nie zastosowano powyższego nadmiaru zabezpieczenia. W przypadku elementów kontrolnych nie jest ono konieczne, a nawet niewskazane (znaki centrujące). Warstwa diamentu izolacyjnego ma za zadanie przede wszystkim służyć jako warstwa zarodkowa dla następnych warstw, jak i stanowić dodatkową izolację pomiędzy podłożem, a następnie osadzonymi domieszkowanymi warstwami diamentu. Nie stwierdzono, aby wykorzystanie techniki RIE do trawienia diamentu jonami tlenu miało wpływ na powstawanie różnic pomiędzy warstwami otrzymanymi w różnych procesach.



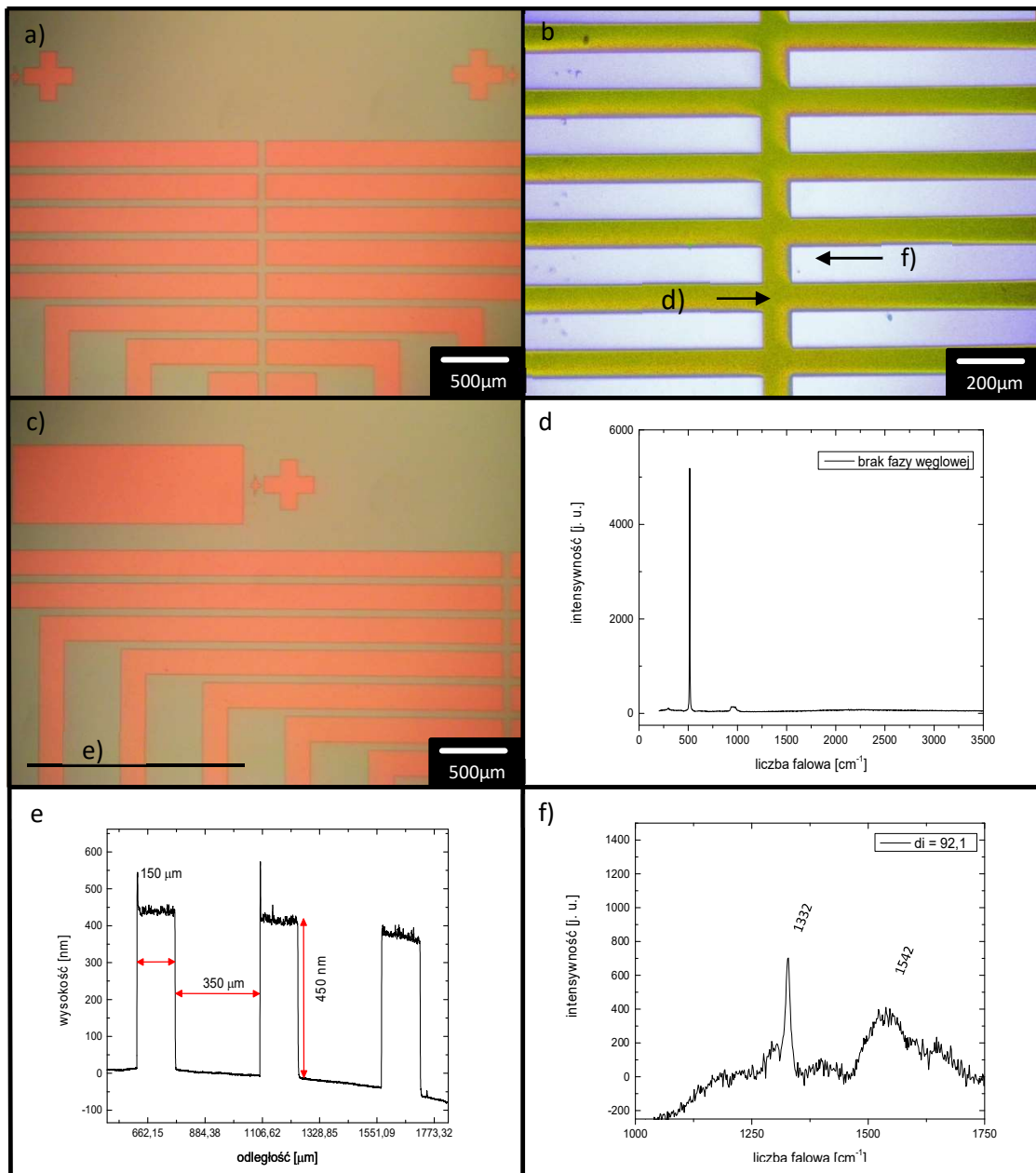
Rys. 48 Projekt fotomaski dla trawienia nieintencjonalnie domieszkowanego diamentu z poziomą izolacją.

Na podstawie poniższych rysunków (Rys. 49) można ocenić jakość wykonania poziomu izolacyjnego. Przedstawiono poniżej zdjęcia mikroskopowe dla kilku obszarów na płycie czujnika, profil grubościowy fragmentu czujnika wykonany z użyciem profilometru igłowego i widma spektroskopii ramanowskiej zarówno w obszarze nietrawionego diamentu i jak obszarze trawienia diamentu. Diament uzyskany w procesach oznaczonych jako „01” - „05” został wykorzystany do stworzenia struktur. W każdej z tych próbek diament, i ogólniej węgiel, został kompletnie wytrawiony na obszarze na obszarze odsłoniętym przez maskę aluminiową, tak że spektroskopia Ramana nie wykazała pików odpowiedzialnych za fazy węglowe (Rys. 49 d). Uzyskane z użyciem profilometru wysokości struktur diamentowych równe 450nm odpowiadają wielkościom wyznaczonym niezależnie, to jest obliczonym na podstawie pomiarów elipsometrycznych.

Występują jednak różnice w czasie trawienia tej samej grubości diamentu w zależności od zawartości tlenu w gazach używanych do syntezy diamentu. Należy je rozpatrywać w powiązaniu z perfekcją krystaliczną osadzanych warstw diamentowych. Stopień tej perfekcji charakteryzuje omawiany wyżej współczynnik di . Jego wartości dla poszczególnych warunków osadzania diamentu przedstawiają Tab. 8 i Tab. 9 w Rozdz. 6.1. Z tego zestawienia widać, że warstwy wytworzone z dodatkiem tlenu mają wyższe wartości współczynnika di - na poziomie ok. 97-98, a dla warstw bez tlenu di wynosi ok. 92-93. Bardzo wysokiej jakości warstwy wytworzone z dodatkiem z tlenu zawierają zatem zdecydowanie mniej faz z hybrydyzacją sp^2 niż warstwy wytworzone bez dodatku tlenu. Z drugiej strony wiadomo, że do rozkładu faz z hybrydyzacją sp^2 wymagana jest mniejsza energia. Fazy te występują głównie na granicy pomiędzy ziarnami diamentu. Zmniejszenie ich ilości bezpośrednio utrudnia trawienie warstwy i wydłuża czas potrzebny na trawienie tej samej grubości diamentu. Wszystkie warstwy z dodatkiem tlenu wymagały nawet do 3-krotnie dłuższego czasu trawienia.

Na zdjęciach mikroskopowych obserwuje się dużą dokładność i brak zanieczyszczeń w obszarach trawienia. Dla struktur stworzonych bez domieszki O_2 w obszarze strawionego diamentu przebieg profilu uzyskanego z profilometru igłowego jest bardzo płaski Natomiast w obszarze diamentu przy wykorzystaniu profilometru obserwuje się chropowatość powierzchni naturalną dla ziaren krystalicznych diamentu.

Dłuższe procesy trawienia, jakie trzeba było prowadzić dla próbek wytworzonych z wykorzystaniem tlenu, uwypukliły pewną nierównomierność prędkości trawienia. Podczas trawienia obserwacja bez żadnych przyrządów optycznych wykazywała wolniejsze tempo trawienia diamentu w okolicach maski Al, aniżeli na obszarach oddalonych od maski. Przyczyna może być tylko jedna – materiał maski, Al, ulega częściowo rozpyleniu i utlenieniu przez jony tlenu w trakcie RIE, a następnie osadzeniu w pobliskich obszarach. Ten nieintencjonalnie osadzony tlenek glinu musi być usunięty w drodze rozpylania, także przez jony tlenu, aby mogło dojść do trawienia diamentu.

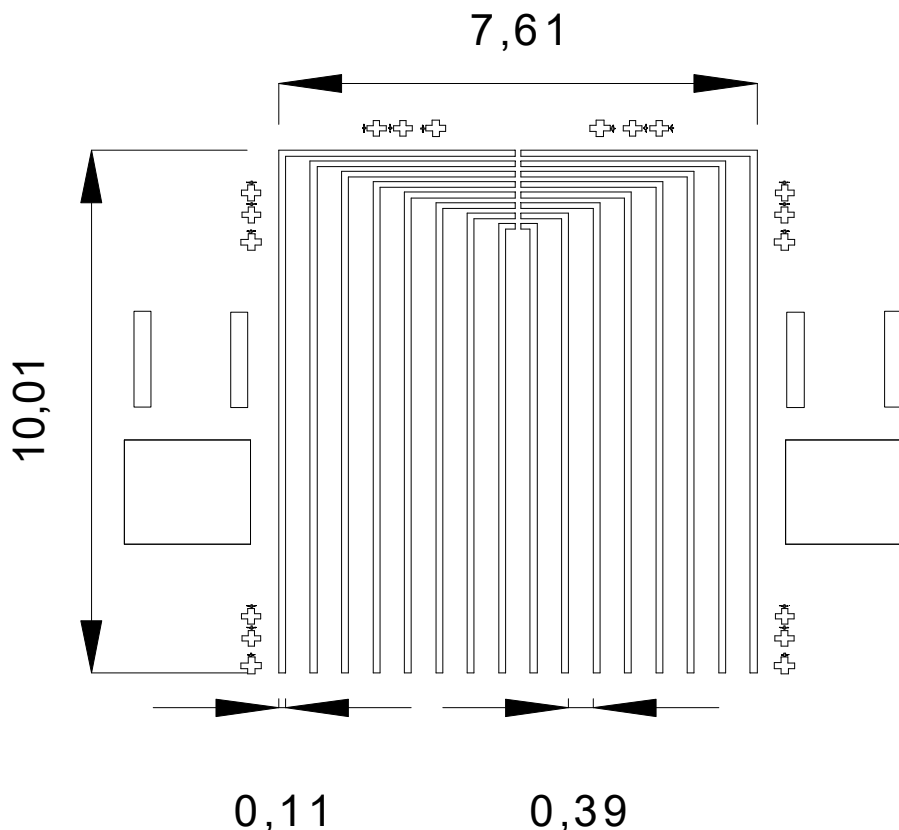


Rys. 49 Poziom izolacji wykonany w procesie „01” a,b,c) zdjęcia mikroskopowe w różnych powiększeniach, d) Spektroskopia Ramana wykonana na obszarze trawienia, e) rozmiary struktury zmierzone z użyciem profilometru (krzywizna podłoża wynikająca z zakresu pomiaru ok. 2cm i niedokładności pomiarowej urządzenia), f) pomiar Ramana dla obszaru diamentu po odcięciu linii bazowej i znalezieniu położenia pików.

6.3.2. Poziom ścieżek przewodzących.

Maska SiO₂

Projekt fotomaski (Rys. 50) do wykonania poziomych ścieżek przewodzących jest bardzo podobny do projektu dla poziomych izolacji. Znaczące różnice występują głównie w obszarach znaków centrujących, ze względu na konieczność ich przygotowania dla kolejnych etapów wytwarzania. Oprócz tego szerokość ścieżek zaprojektowano na 110 μm (Rys. 51 e). Z każdej strony jest ona mniejsza o 20 μm od szerokości na poziomie izolacyjnym. Jest to podyktowane głównie potrzebą zabezpieczenia przed elektrycznym zwarcieniem ścieżek poprzez kontakt z podłożem. Teoretycznie warstwa SiO₂ o grubości 800 nm, poniżej poziomu diamentu izolacyjnego powinna być wystarczająca do tego celu. Jednak w trakcie wielu procesów technologicznych, głównie trawień, może ona ulec uszkodzeniu i niewprowadzenie dodatkowego marginesu szerokości na niższym poziomie mogłoby prowadzić do osadzenia się ziarna domieszkowanego diamentu na ścianach poziomu izolacyjnego, a następnie prowadzić do zwarć między ścieżkami.



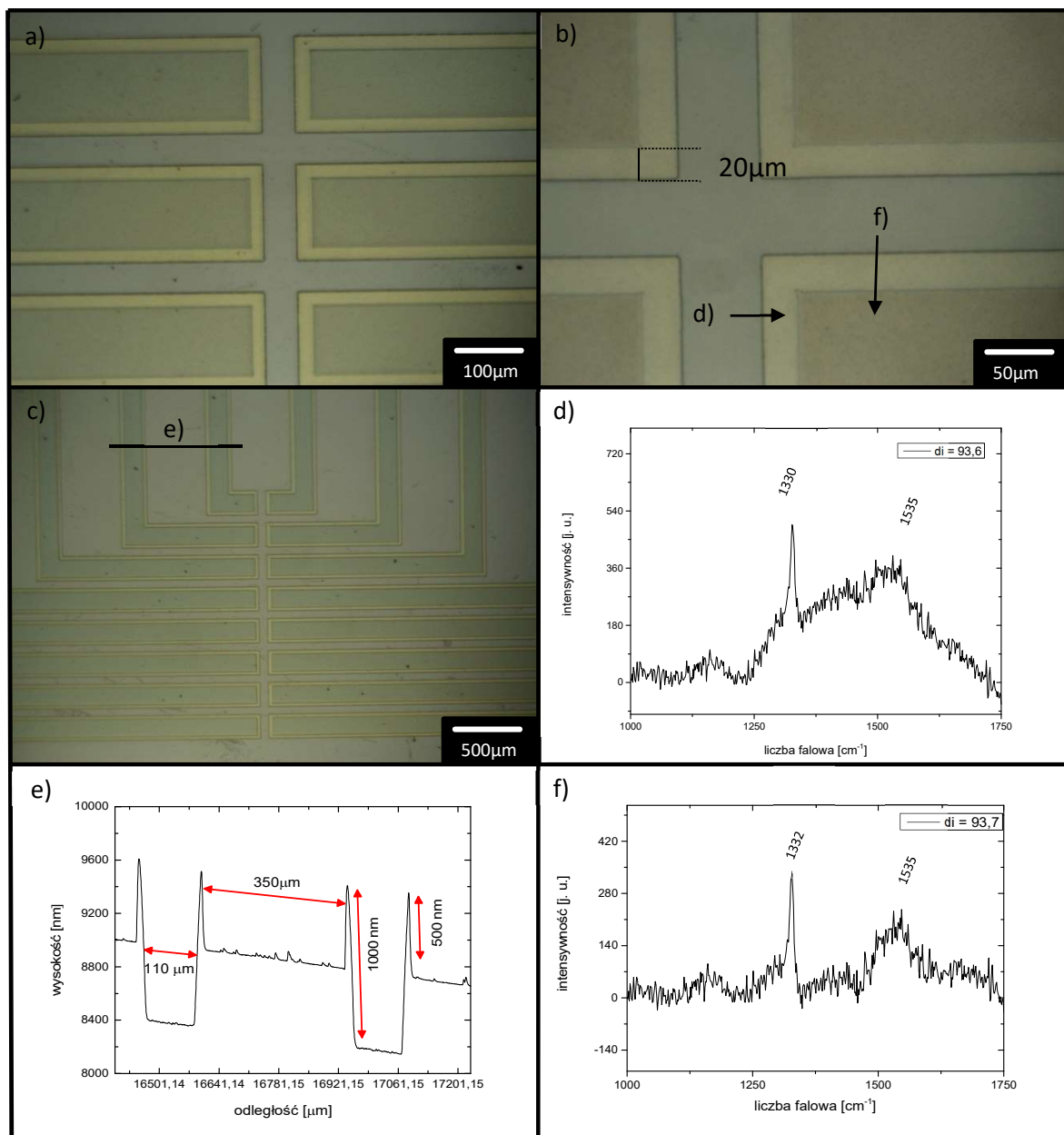
Rys. 50 Schemat fotomaski na poziomych ścieżkach przewodzących.

W początkowych doświadczeniach nie stosowano dolnej warstwy izolacyjnego diamentu i zjawisko zwarcia było obserwowane nieregularnie. Przy tym prawdopodobieństwo wystąpienia zwarcia było około pięciokrotnie większe, jeżeli trawienie SiO_2 odbyło się w buforowanym roztworze HF niż w procesie RIE. Zwarcia potrafią wystąpić pomiędzy ścieżkami, obszarami TLM, czy nawet między oknami służącymi do podglądu. Można zatem te zwarcia zinterpretować jako zamknięcia obwodu elektrycznego poprzez dziury w SiO_2 położonym na płytce krzemowej i dalej przez przewodzące podłoże krzemowe. Aby zapobiec temu efektowi wpierw na SiO_2 syntezuje się warstwę diamentową poziomu izolacji, aby później stworzyć warstwę ze ścieżkami przewodzącymi.

Oprócz tego zauważono, że jeśli ścieżki przewodzące uzyska się poprzez trawienie RIE, to obserwowalny jest wpływ tego procesu na rezystancję struktury. Uniemożliwia to wytworzenie tych struktur z wykorzystaniem RIE niezależnie od podłoża, na którym zostaną zsyntezowane. Z tego powodu do formowania ścieżek wygodnie jest wykorzystać metodę selektywnego, maskowanego ponownego wzrostu diamentu.

W tym celu do zamaskowania poziomu izolacyjnego stosuje się osadzoną pyrolitycznie warstwę SiO_2 o łącznej grubości większej niż suma grubości diamentu poziomu izolacyjnego i zakładana grubość następnej warstwy diamentowej. Przyjęta do wytworzenia czujnika suma wysokości obu warstw diamentowych (poziom izolacji i poziom ścieżek) wynosi około 900 nm, dlatego na maskę stosuje się warstwę SiO_2 o grubości 1 μm . Obserwując profil maski z SiO_2 notuje się charakterystyczne piki w górę w obszarze marginesów o szerokości 20 μm . Wysokość pików potrafi stanowić od 30 do około 90% naparowanej warstwy SiO_2 - Rys. 51e.

Po wytrawieniu maski SiO_2 przed wykonaniem wzrostu następnej warstwy diamentu powierzchnię próbki należy bardzo dokładnie oczyścić z pozostałego fotorezystu i produktów trawienia, aby diament ścieżek przewodzących mógł bez przeszkód wyrosnąć na tak przygotowanej próbce (Rys. 52). Fotorezyst usuwa się przez rozpuszczenie w firmowej mieszance o składzie chronionym przez tajemnicę firmową, a następnie ewentualnie pozostałe resztki substancji organicznej spala się w dedykowanym do tego urządzeniu w płazmie tlenowej (plasma asher – spalarka plazmowa).

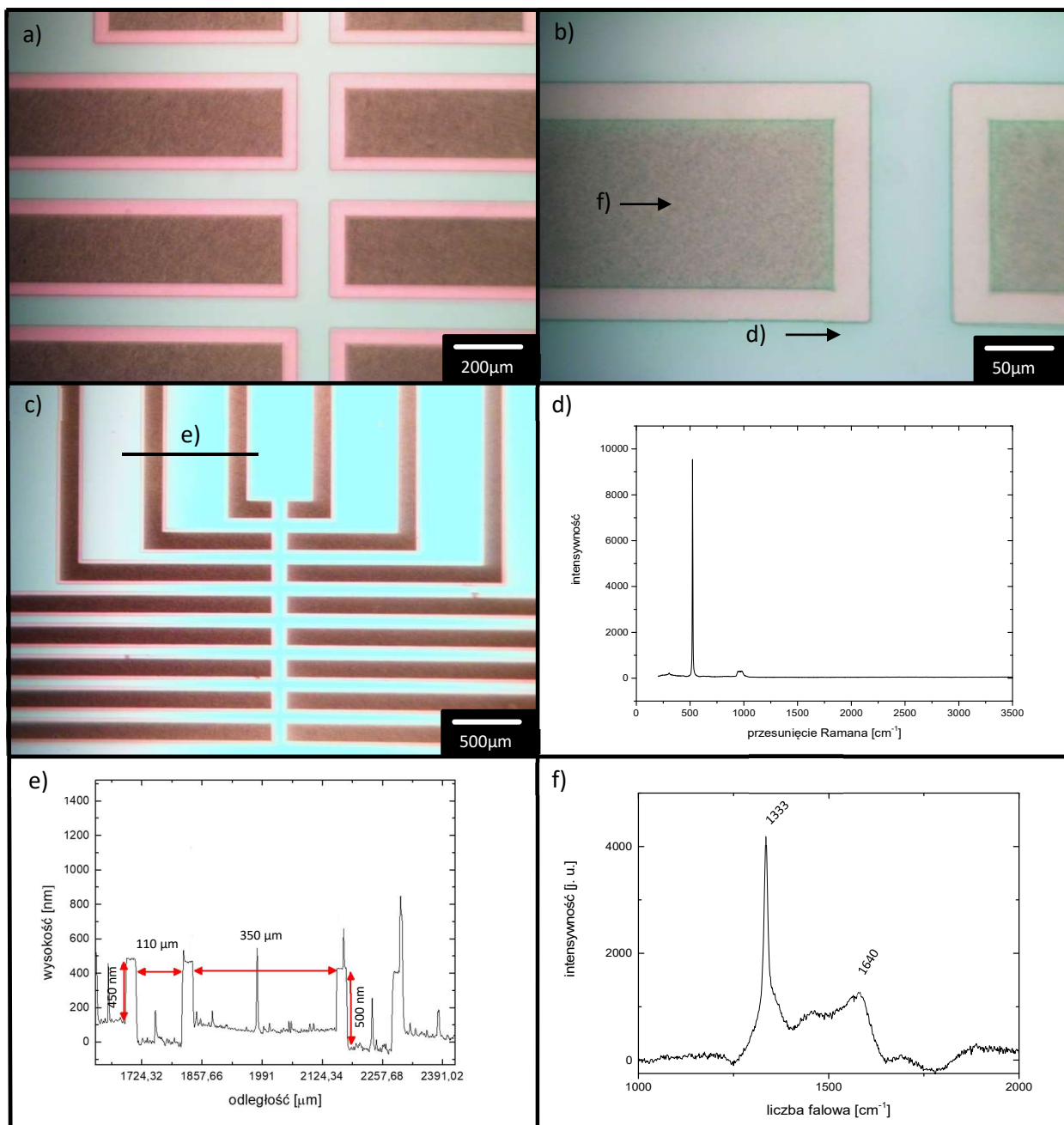


Rys. 51 Naniesiona maska SiO_2 do wytworzenia poziomy ścieżek przewodzących, a,b,c) zdjęcia mikroskopowe w różnych powiększeniach, d) Spektroskopia Ramana wykonana na $20\mu\text{m}$ obszarze zabezpieczającym (pomiar przez warstwę SiO_2), e) rozmiary struktury zmierzone z użyciem profilometru, (krzywizna podłoża wynikająca z zakresu pomiaru ok. 2cm i niedokładności pomiarowej urządzenia), f) wyniki spektroskopii Ramana dla obszaru diamentu po odcięciu linii bazowej i znalezieniu położenia pików.

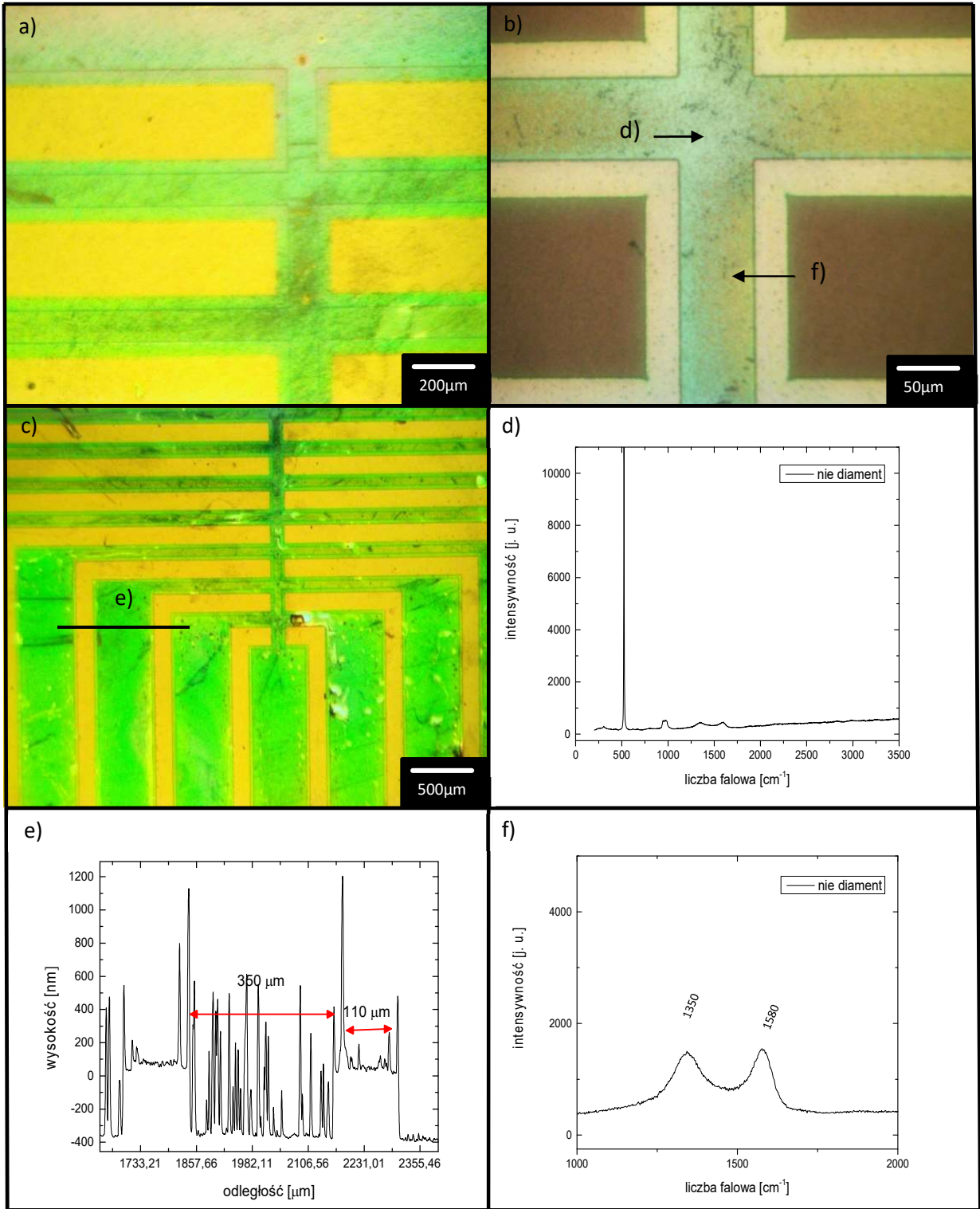
Należy zadbać, aby warstwa dwutlenku krzemu maskującego wzrost przewodzącego diamentu na ścieżki była grubsza niż planowana warstwa diamentu. Jeśli powierzchnia nie zostanie prawidłowo oczyszczona lub następna warstwa diamentu będzie wyższa niż warstwa SiO_2 maskująca jej wzrost, to nastąpi wzrost faz węglowych na powierzchni dwutlenku krzemu Rys. 53. Niepożądane fazy węglowe pod mikroskopem przyjmują postać szarych lub czarnych obszarów na powierzchni. Spektroskopia Ramana zwykle wykazuje

dla tych faz 2 piki na długościach 1350-1360 cm^{-1} i 1550-1580 cm^{-1} , co świadczy o występowaniu faz węglowych z hybrydyzacją sp^2 w tych obszarach. Grubość takiej fazy może przyjmować wartości od kilkunastu nanometrów do nawet 1 μm , a może ona nawet występować na powierzchni całej maski. Powstawaniu takich warstw węglowych na powierzchni SiO_2 może sprzyjać zastosowanie w procesie wzrostu diamentu na ścieżki parametrów prowadzących do bardzo niskiego współczynnika di , czyli o dużej zawartości fazy o hybrydyzacji sp^2 , jak np. w procesie „sC1”. Zachowując nawet wszystkie środki ostrożności zwykle obserwuje się pojedyncze obszary osadzania się na SiO_2 niediamentowych faz węglowych. Fazy te są odporne na działanie „spalarki plazmowej”, większości popularnych kwasów itp., natomiast użycie RIE w celu usunięcia tej warstwy będzie skutkowało oddziaływaniem tlenu bezpośrednio na domieszkowaną ścieżkę wykonaną z diamentu. Zaobserwowane większe prawdopodobieństwo osadzania niepożądanych faz węglowych o hybrydyzacji sp^2 na powierzchni maskującego SiO_2 dla małych grubości pozwala zarysować hipotezę o możliwym osadzeniu i migracji na SiO_2 produktów reakcji powierzchniowej zachodzącej przy syntezie diamentu, przy czym produkty te mogłyby spełniać rolę zarodków dla osadzania warstw węglowych. Trzeba by przyjąć, że osadzenie na SiO_2 musi nastąpić na drodze nie większej niż ok. 1 μm . Ale potwierdzenie takiego mechanizmu wymagałoby przeprowadzenia szeregu doświadczeń specjalnie zaprojektowanych w tym celu.

Porównując wyniki tego etapu wytwarzania czujnika do wyników badań zawartych w rozdziale 5.3.2, a przedstawiających doświadczenia dla opanowania techniki ponownego wzrostu, należy zauważyć, że warstwa diamentowa nie była tam wcześniej trawiona. Wytrawienie fragmentów diamentu na etapie poprzedzającym osadzenie maskującego SiO_2 o grubości 1000 nm skutkuje mniejszą wysokością warstwy zabezpieczającej w stosunku do wysokości diamentu.



Rys. 52 Prawidłowo wykonany wzrost warstwy diamentowej na poziom ścieżek przewodzących, a,b,c) zdjęcia mikroskopowe w różnych powiększeniach, d) spektroskopia Ramana wykonana na obszarze o nieintencjonalnym wroście diamentu, e) rozmiary struktury zmierzone z użyciem profilometru, (krzywizna podłoża wynikająca z zakresu pomiaru ok. 2cm i niedokładności pomiarowej urządzenia, f) spektroskopia Ramana dla obszaru diamentu po odcięciu linii bazowej i znalezieniu położenia pików.

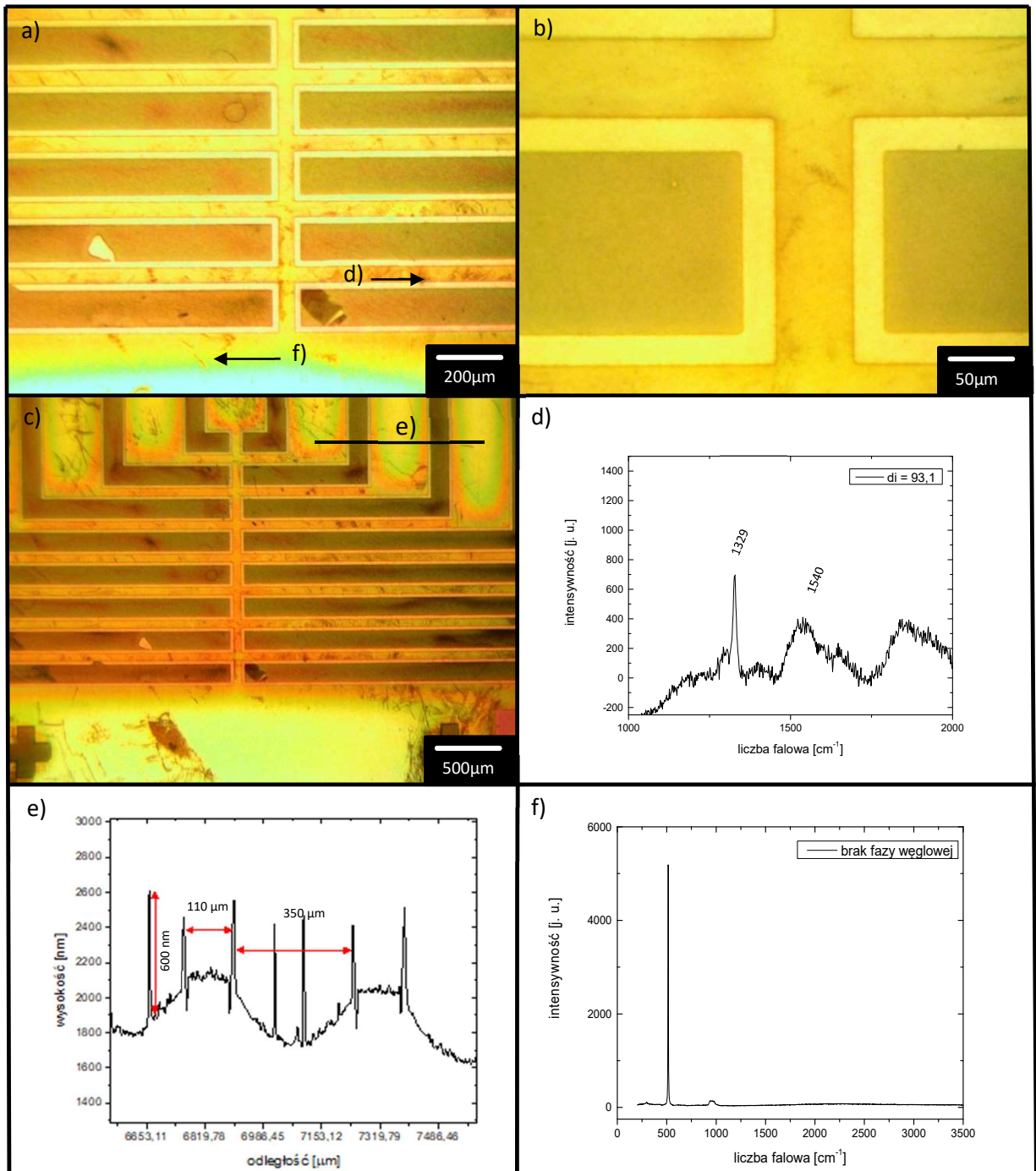


Rys. 53 Ścieżki z dużą zawartością faz węglowych na powierzchni SiO₂, powstałe w wyniku zbyt niskiej maski a, b, c) zdjęcia mikroskopowe w różnych powiększeniach, d, f) spektroskopia Ramana wykonana na różnych obszarach o nieintencjonalnym występowaniu diamentu d – pomijalnie małe ilości faz węglowych, f – duże skupiska faz węglowych, e) rozmiary struktury zmierzone z użyciem profilometru, (krzywizna podłoża wynikająca z zakresu pomiaru ok. 2cm i niedokładności pomiarowej urządzenia).

Wzrost diamentu

Diament stosowany na warstwy ścieżek przewodzących jest wysoko domieszkowany i wytwarzany przy dużej szybkości wzrostu (proces „sC1”). Z wykorzystaniem analizy ramanowskiej można ocenić jakość krystaliczną wykonanych warstw. Porównując wyniki pomiarów diamentu pod warstwą SiO₂ na zabezpieczającym obszarze, i na nowo wytworzonym wysoko domieszkowanym diamencie obserwuje się znaczne różnice w zawartości faz *sp*³. Świadczy to o możliwości wytwarzania warstw o niższej wartości współczynnika *di* na warstwach o wyższym współczynniku. Jeśli zamiast zarodkowania na podłożu stosuje się warstwę diamentową, możliwa jest na niej synteza innego rodzaju warstwy diamentowej. Przy tym struktury ścieżek nieznacznie odbiegają wartością *di* od mierzonych warstw wyhodowanych na SiO₂. Wartość ta zwykle jest większa dla ścieżek. Spowodowane to jest podłożem w postaci warstwy diamentowej struktury, która na całej powierzchni wzrostu posiada od razu gotową strukturę krystaliczną. Oprócz tego obserwowalna jest różnica w stosunkach wysokości ramanowskich pików diamentowych do pików krzemowego. Podyktowane to jest przykryciem diamentu z warstwy niedomieszkowanej warstwą SiO₂ na której część fali świetlnej ulega wygaszeniu i rozproszeniu.

Poziom ścieżek przewodzących wykonywano na wszystkich podłożach z serii izolacji wyszczególnionych w Tab. 8 i Tab. 9. Na strukturach wykonywanych z dodatkiem tlenu obserwuje się przy pomocy profilometru zwiększone nierówności powierzchni w obszarze trawienia diamentu na poziomie izolacji (Rys. 54 e). Na strukturach wykonywanych z dodatkiem tlenu zaobserwowano też znacznie większe wartości rezystancji ścieżek przewodzących niż na strukturach wytworzonych bez użycia tlenu. Rezystancje ścieżek były mierzone metodą dwupunktową, przy czym na odcinku 5 mm rezystancja standardowo dla podłoża bez tlenu nie przekracza 5-25 kΩ, natomiast dla ścieżek na warstwie wykonywanej z dodatkiem tlenu wartość ta potrafi być nawet o 3 rzędy wielkości wyższa.

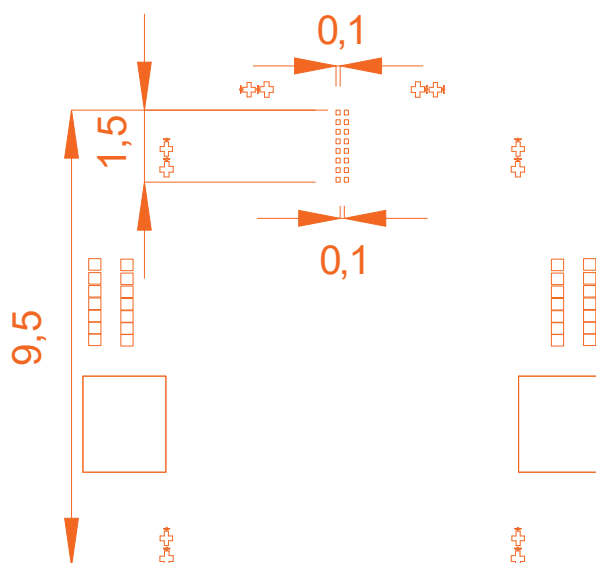


Rys. 54 Poziom ścieżek na podłożach z domieszką tlenu. a,b,c) zdjęcia mikroskopowe w różnych powiększeniach, d) Spektroskopia Ramana wykonana blisko obszaru ścieżek, e) rozmiary struktury zmierzone z użyciem profilometru, f) pomiar Ramana dla obszaru w pewnej odległości od ścieżki.

6.3.3. Poziom diamentowych roboczych elektrod elektrochemicznych.

Maska SiO₂

Warstwa elektrod roboczych, podobnie jak poziom ścieżek przewodzących wykonana jest przy użyciu techniki selektywnego ponownego wzrostu diamentu. Diament na elektrody robocze syntezowany jest jednak w innych warunkach niż diament dla ścieżek przewodzących. Domieszkowany borem diament przewodzący dla elektrod roboczych wytwarzany jest przy stosunku wprowadzanych do komory reakcyjnej atomów boru do atomów węgla [B]/[C] równym 10000 ppm. Jest to wartość zwykle wykorzystywana dla dużych elektrod [118], [197]. Elektrody robocze mają rozmiary 100 x 100 μm. Elektrody są oddalone od siebie o 100 μm i ustawione w 2 rzędach po 8 sztuk. Zastosowanie wielu odizolowanych od siebie elektrod na małej powierzchni pozwala na prowadzenie badań elektrochemicznych przy użyciu niewielkiej objętości roztworów i szybkiego ich powtórzenia w przypadku uszkodzenia pojedynczej elektrody (zarówno w produkcji jak i w czasie badania). Obszary diamentowych ścieżek przewodzących są o 5 μm szersze od elektrod roboczych, co stanowi margines bezpieczeństwa dla centrowania odpowiednich fotomasek.



Rys. 55 Schemat maski do fotolitografii na poziomie elektrod.

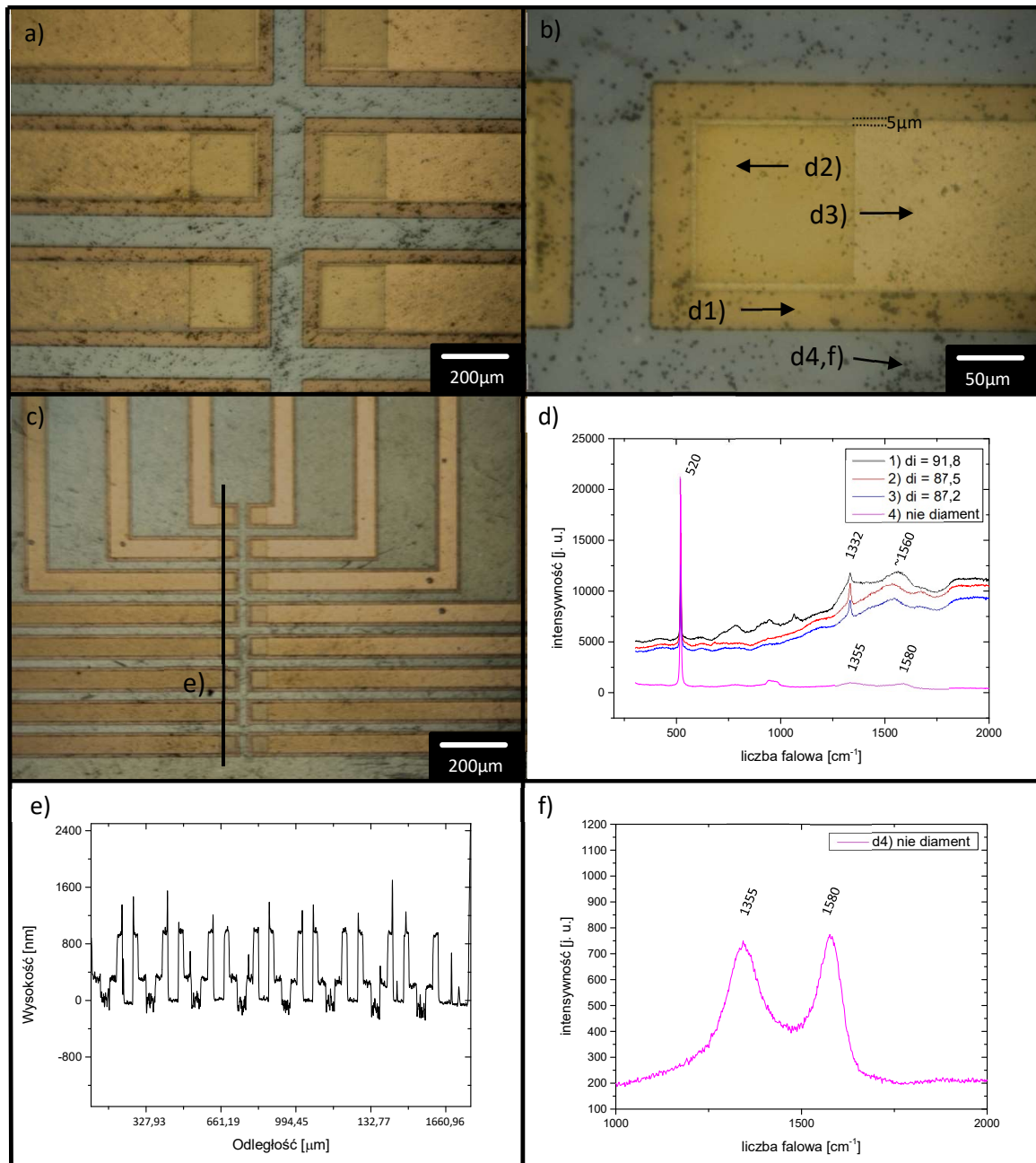
Maska SiO₂ na poziom elektrod jest syntezowana na warstwie i SiO₂ z ścieżkami diamentu. Po wzroście ścieżek różnice wysokości pomiędzy dwoma fazami sięgają rozmiarów rzędu 100nm (Rys. 52 e.), wobec czego nakładana maska na poziom elektrod będzie względnie wyższa niż w poprzedniej warstwie. Powinno to zminimalizować wpływ rozpylania zarodków z fazy diamentowej. Jednak mogą być obserwowalne nierówności na powierzchni maski wynikające z nierówności z poprzednich etapów. Zastosowanie nawet cieńszej warstwy SiO₂ niż 800 nm powinno skutecznie chronić od powstawania zarodków warstw węglowych na powierzchni SiO₂, jednak dalej konieczne jest dokładne usunięcie resztek zanieczyszczeń pochodzących z fotorezystu i trawienia warstwy SiO₂. Pozostałości węglowe z fotorezystu AZ5214 również mogłyby posłużyć za zarodki do wzrostu warstwy węglowej.

Spektroskopia ramanowska pozwala na obserwację warstwy w różnych obszarach próbki. Wyraźnie widać różnicę współczynników di pomiędzy cienką warstwą z poziomu izolacji przykrytą warstwą SiO₂ o grubości 1,8 μ m, a poziomem ścieżek (Rys. 56 d). Przy czym odnotowuje się nieznacznie większą wartość współczynnika di dla ścieżek niż było to sprawdzone eksperymentalnie wcześniej dla tych warstw hodowanych z konwencjonalnym zarodkowaniem. Podstawa w postaci warstwy diamentowej o wysokim współczynniku di ułatwia zbudowanie sieci krystalograficznej z mniejszą gęstością defektów nawet przy procesie o parametrach prowadzących do tworzenia dużej zawartości faz hybrydyzacją sp^2 .

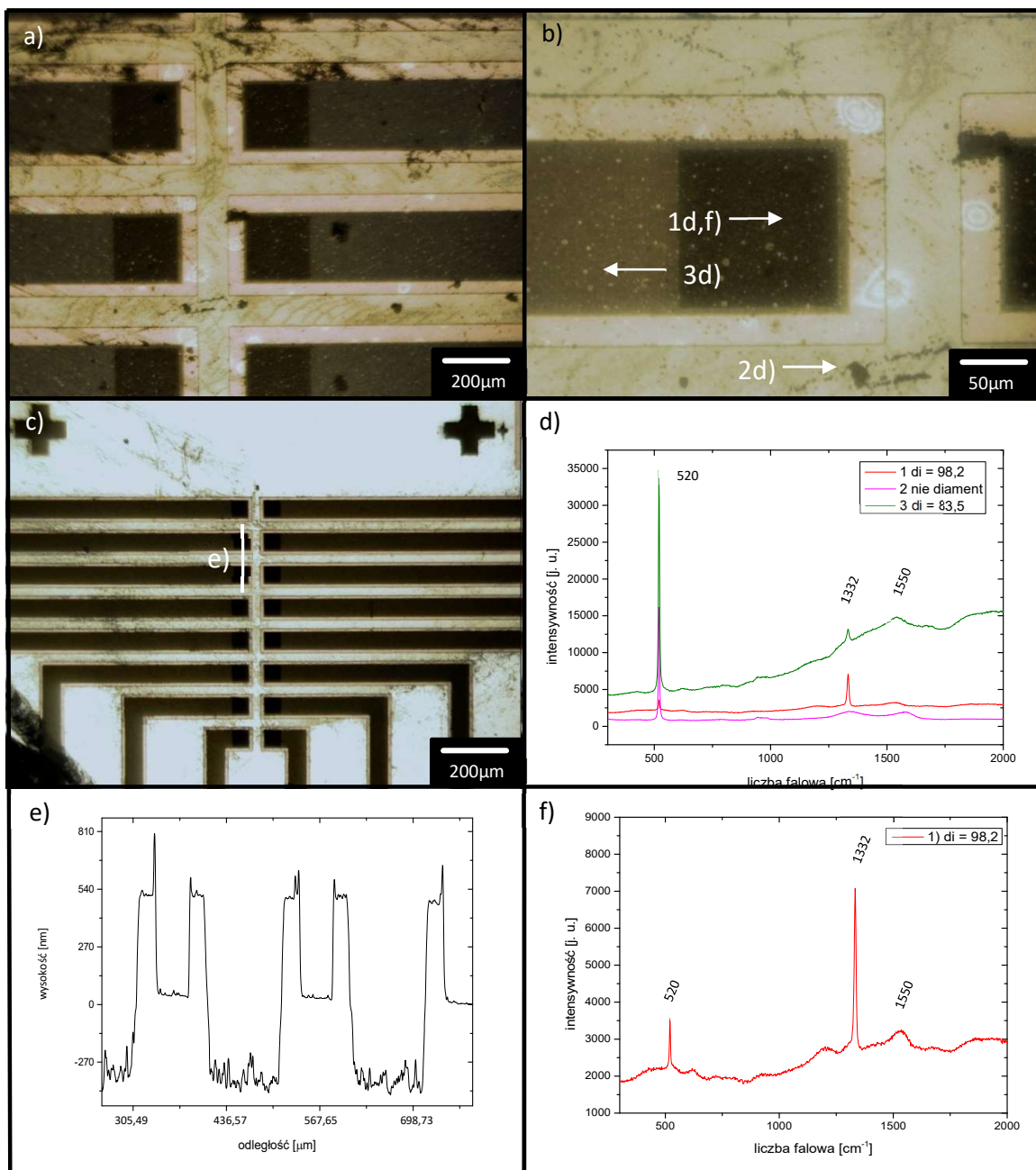
Wzrost diamentu

Następnie zsyntezowano poziom elektrod zgodny z procesem "e10000". Warstwa diamentowa na powierzchni elektrod charakteryzuje się też dużo lepszym współczynnikiem di niż warstwa ścieżek przewodzących (Rys. 57 d), a nawet wyższym niż referencyjne warstwy osadzone z klasycznym zarodkowaniem. Na doskonalszą budowę sieci krystalograficznej wpływa niewątpliwie fakt wzrostu na istniejącej już warstwie diamentowej. Ponadto na spektrogram ramanowski ma wpływ grubość mierzonej warstwy. Sygnał zebrany z 3 warstw diamentowych o łącznej grubości około 1300 nm będzie silniejszy niż z jednej warstwy o grubości około 450nm. Widać to na Rys. 57 f, gdzie w zależności od grubości warstwy diamentowej stosunek wysokości piku diamentowego i krzemowego jest większy w porównaniu do wcześniejszych badań na pojedynczych warstwach. Różnica w sposobie zbierania sygnału, rozpraszania go itd. może mieć jednocześnie wpływ na wynik pomiaru stosunku hybrydyzacji faz. Jednakże zmiana w

koloryście jak i różnica współczynnika di wskazuje na możliwość zastosowania dowolnego podłoża diamentowego jako warstwy zarodkowej pozwalającej na syntezę dowolnej innej warstwy diamentowej, której właściwości będą zależne w głównej mierze od parametrów wzrostu. Warstwa diamentu służąca za zarodki dla następnej warstwy będzie miała wpływ głównie w pierwszych etapach wzrostu.



Rys. 56 Poziom elektrod wykonanie maski z SiO_2 , a,b,c) zdjęcia mikroskopowe w różnych powiększeniach, d) spektroskopia Ramana wykonana na różnych obszarach, e) rozmiary struktury zmierzone z użyciem profilometru, (krzyżowa podłoża wynikająca z zakresu pomiaru ok. 2cm i niedokładności pomiarowej urządzenia, f) spektroskopia Ramana w obszarze pojedynczych zanieczyszczeń widocznych pomimo dodatkowej warstwy SiO_2 .

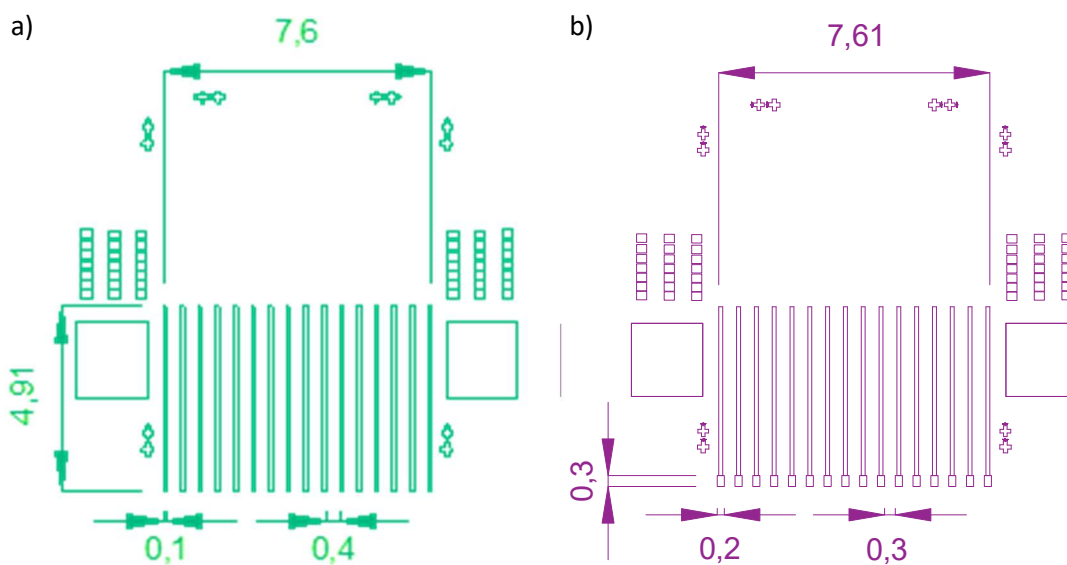


Rys. 57 Poziom elektrod. a,b,c) zdjęcia mikroskopowe w różnych powiększeniach, d) spektroskopia Ramana wykonana na różnych obszarach, e) rozmiary struktury zmierzone z użyciem profilometru, f) pomiar Ramana pokazujący różnicę w stosunku pików diamentowego, niediamentowego i krzemowego.

6.3.4. Poziom kontaktów metalicznych.

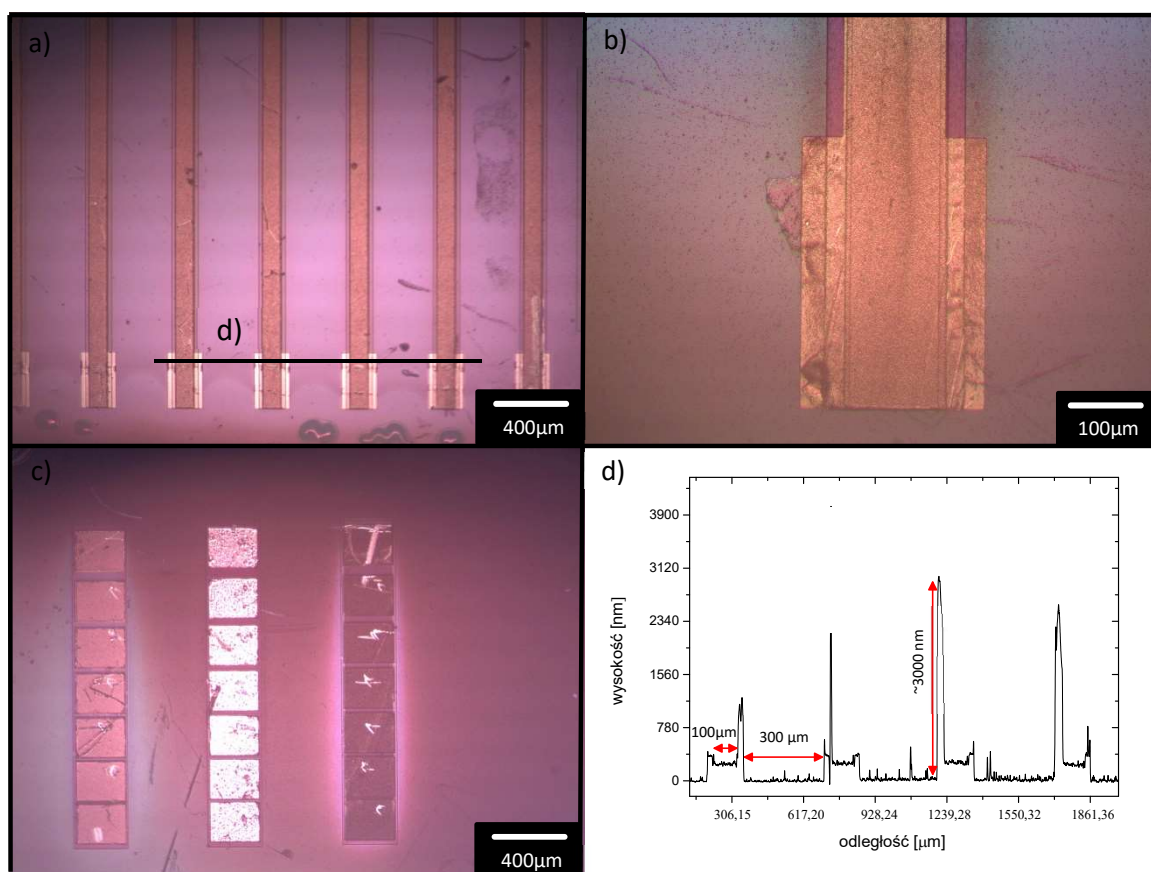
W celu umożliwienia łatwego podłączenia się do czujnika naparowano kontakty metaliczne na końcach ścieżek. Kontakty powinny zostać wykonane tylko końcu ścieżek tak aby był do nich łatwy dostęp. W trakcie badań okazało się, że rezystancja diamentowych ścieżek przewodzących o zadanym kształcie wąskich pasków jest większa od przewidywań. Konieczne okazało się położenie kontaktu metalowego wzdłuż ścieżki tak, aby

zminimalizować rezystancję ścieżki z diamentu. Jednakże kontaktów metalowych nie można poprowadzić do samego końca, ponieważ wówczas byłyby aktywnym elementem podczas badań elektrochemicznych. Aby naparować ścieżki konieczne jest użycie dwóch masek fotolitograficznych. W pierwszej kolejności w obszarze ścieżek z poziomu ścieżek przewodzących wykonuje się otwory kontaktowe w SiO₂, a następnie przeprowadza się fotolitografię dla procesu lift-off, naparowuje się warstwę metaliczną i usuwa fotorezyst z osadzonym na nim metalem, czyli dokonuje się właśnie procesu lift-off. Metal pozostaje tylko tam, gdzie był naparowany bezpośrednio na płytkę czujnika. Między obiema fotomaskami występują nieznaczne różnice. Otwór na kontakt w warstwie SiO₂ jest 5 μm węższy z każdej strony od ścieżki przewodzącej. Różnice w rozmiarach zastosowano w celu uniemożliwienia nałożenia kontaktu metalicznego na niższe poziomy. Następnie nałożony kontakt metaliczny na powierzchni ścieżki jest znów 5 μm szerszy, aby zachować odpowiedni margines bezpieczeństwa na centrowanie fotomasek. Oprócz tego na końcu ścieżki występuje powiększony obszar do szerokości 200 μm na długości ostatnich 300 μm. Rozszerzenie to ma umożliwić łatwe podłączenie się do ścieżki. Długości ścieżek nie przekraczają 5 mm.



Rys. 58 a) Maska do stworzenia otworów na kontakty, b) maska do przeprowadzenia fotolitografii dla procesu lift-off na kontakty metalowe.

Na kontakty metalowe i zmniejszenie rezystancji ścieżek doprowadzających stosowana jest podwójna warstwa metalowa. Warstwa tytanu o grubości 300 nm bezpośrednio na diamencie została zastosowana w celu uzyskania wystarczającej adhezji metalu do diamentu. Leżąca na tytanie warstwa złota o grubości 500 nm zmniejsza rezystancję ścieżki i zapewnia dobry kontakt mechaniczny. Obydwie warstwy metalu nakłada się zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale 5.2.2. Powstałe w ten sposób kontakty tworzą kontakt omowy z diamentem [198]. Zastosowanie tak grubych warstw nie zawsze chroni przed uszkodzeniami ich pod wpływem kontaktu mechanicznego z innym metalem, ale na ogół okazało się być wystarczające.



Rys. 59 Kontakty Ti/Au na powierzchni diamentu, a, b) kontakty na powierzchni ścieżek, Na próbce widoczne pojedyncze obszary huszczenia SiO_2 , c) kontakty na układzie TLM, zarysowane punkty ślady po połączeniach za pomocą igieł, d) przykładowy przekrój rozszerzonego obszaru na kontaktach.

6.3.5. Podsumowanie procesu wytwarzania struktur w diamencie w skali mikrometrowej do zastosowań elektrochemicznych.

Możliwe jest wykonanie przewodzących izolowanych od siebie wielopoziomowych struktur w diamencie o dużej dokładności wykonania. Jednak wytworzenie ich wymaga zwrócenia uwagi na bardzo wiele czynników.

- Izolacja od podłoża powinna mieć jak największą grubość. Szereg procesów trawień i wzrostów diamentu odbywających się przy bardzo dużych energiach jonów może prowadzić do zniszczenia warstwy izolacyjnej.
- Jako dodatkowe zabezpieczenie można zastosować cienkie struktury diamentu o właściwościach izolacyjnych. Strukturom tym można nadać odpowiednie kształty poprzez trawienie RIE w tlenie.
- Nie jest wskazane używanie diamentu z domieszką tlenu na warstwę izolacyjną. Tlen zawarty w tej warstwie prowadzi do wielu utrudnień zarówno na etapie syntezy matrycy jak i w późniejszych badaniach.
- Technika ponownego selektywnego wzrostu diamentu maskowanego przez SiO₂ pozwala na wytworzenie struktur najmniej odbiegających od parametrów diamentu wytworzonego jako samodzielna warstwa. Dodatkowo, technika ta należy do najlepszych, jeśli chodzi o dokładność odwzorowania zadanych wymiarów struktur.
- Przy zastosowaniu techniki ponownego wzrostu należy stosować maskę grubszą przynajmniej o 200 nm od docelowej grubości osadzanej warstwy diamentowej. Zastosowanie cieńszej maski może prowadzić do migracji zarodków węglowych na powierzchni SiO₂ i tworzenia cienkiej warstwy węglowej o hybrydyzacji sp^2 na powierzchni. Warstwa ta zachowuje właściwości izolacyjne, ale powoduje nierówności na powierzchni.
- Możliwe jest wytworzenie diamentowych ścieżek przewodzących na wielopoziomowej strukturze diamentowej.
- Jeśli jest to możliwe kontakty metalowe należy umieścić na jak najdłuższych odcinkach diamentu. Pomimo iż diament zachowuje dość niskie wartości rezystywności warstwy, na doprowadzeniach diamentowych powstaje znaczący spadek napięcia i konieczne byłoby stosowanie bardzo niskich prądów pomiarowych.

- Wykonując cały szereg procesów w celu otrzymania matrycy mikroelektrod na ścieżkach wykonanych z wysoko domieszkowanego diamentu uzyskuje się zadawalający uzysk technologiczny wykonania struktur. Około 96% struktur nadaje się do użytku i spełnia wymóg przewodzenia między początkiem ścieżki, a obszarem elektrody. W pozostałych przypadkach uszkodzeniu zwykle ulega jedna ze ścieżek matrycy, najczęściej już na etapie trawienia RIE diamentu.

7. Badanie właściwości i działania czujnika.

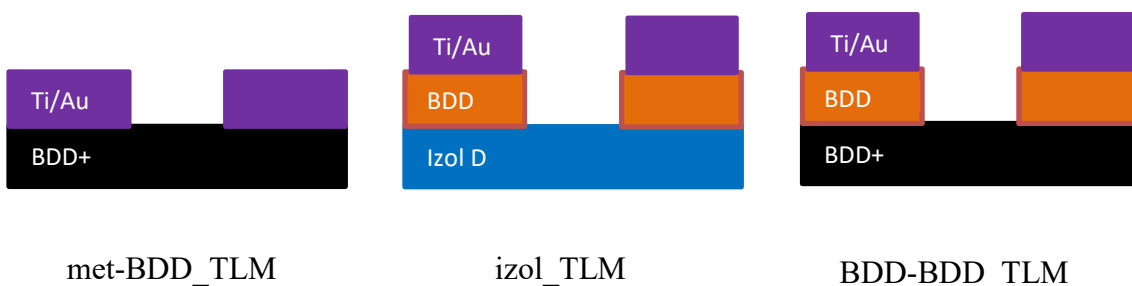
W rozdziale tym są opisane właściwości czujnika uzyskanego metodami opisanymi we wcześniejszych rozdziałach. W pierwszej kolejności zostaną omówione charakterystyczne cechy właściwości elektrycznych, a następnie zostanie przedstawione działanie czujnika w roztworach żelazocyjanków, a także działanie czujnika na detekcję witaminy C i paracetamolu w roztworach soli.

7.1. Struktury typu TLM.

Wspólnie z czujnikiem, na tym samym podłożu, zostały wytworzone struktury do testowania poprawności wytworzenia czujników. Są to m.in. struktury do pomiarów TLM oraz struktury podobne do nich. Na podłożu umieszczono trzy różne struktury TLM i podobne do TLM w celu zbadania właściwości różnych elementów czujnika. Dokładny opis budowy tych struktur został zawarty w rozdziale 6.2.2 Do określenia grubości struktur poza warstwą izolacyjną przyjęto intencjonalne wartości z Tab. 9. Potencjalne uszkodzenie zmiany w grubości warstwy SiO₂ nie pozwalają jednoznacznie określić grubość warstw stworzonych na wyższych poziomach.

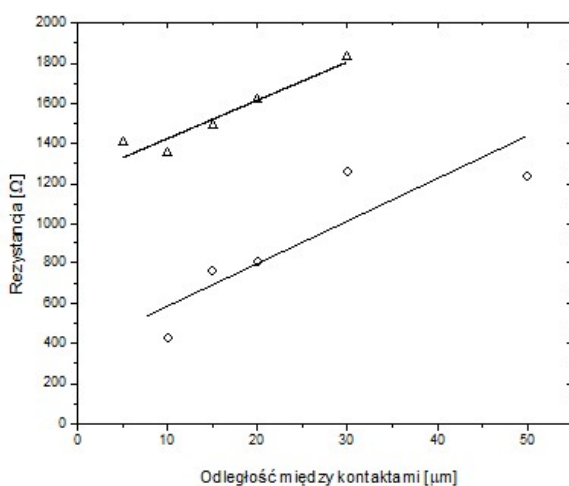
Struktura TLM ścieżki przewodzącej (met-BDD_TLM) jest typową strukturą TLM (Rys. 60). Otrzymuje się ją w tych samych procesach co kontakty metaliczne osadzone na wysoko domieszkowanej, przewodzącej ścieżce diamentowej w czujniku wytworzonej w procesie zoptymalizowanym pod kątem uzyskania małej rezystywności. Zatem parametry tej struktury TLM powinny bezpośrednio odpowiadać właściwościom odpowiednich warstw w czujniku. W obserwowanych wynikach można określić dla warstwy średnią rezystancję charakterystyczną, zwaną również rezystancją na kwadrat, wynoszącą około $1,68 \times 10^3 \Omega$. Uwzględniając grubość warstwy średnia rezystywność warstwy przewodzącej na poziomie ścieżek wynosi $7,58 \times 10^{-2} \Omega \text{cm}$ i jest tego samego rzędu co rezystywność dla całej warstwy bez wytwarzania struktur (rezystywności warstwy sC1 = $1,6 \times 10^{-2} \Omega \text{cm}$). Średnia wartość rezystywności została obliczona po odrzuceniu wyników znacznie odbiegających od tej wartości. W niektórych przypadkach (około 20%) obserwuje się rezystywność struktur o 2-3 rzędy większą. Bardzo wysoka rezystywność wskazuje, że podczas syntezy czujnika doszło do uszkodzeń struktur, problemów z domieszkowaniem lub zanieczyszczeniami obszaru pomiędzy warstwami, a fotorezystem. Próbkę na których zidentyfikowano większą

rezystywność na poziomie ścieżek, sprawiały problemy podczas woltamperometrii i nie pozwalały na wykrywanie związków roztworach.



Rys. 60 Schematyczne przedstawienie układu TLM i układów podobnych do TLM

Rezystancja kontaktu charakteryzuje się zbliżoną rozbieżnością wyników. Określono wartości R_c w zakresie od wartości 1,25 Ω do wartości do wartości 445 Ω przy średniej wartości wynoszącej około 103 Ω . Z tego powodu również wyznaczone wartości długości transferu różnią się w granicach 2 rzędów przy średniej wielkości $L_t = 40,1 \mu\text{m}$. Małe długości transferu pod kontaktem wiążą się z małymi wartościami rezystywności kontaktu metal-diamant w stosunku do rezystywności diamentu. Specyficzna rezystancja kontaktu wynosi w przybliżeniu $2,71 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}^2$



Prosta		Wartość	Odchylenie standardowe estymacji prostej
Δ	Nachylenie	19,054	3,34
	Przesunięcie	1235	60,7
◊	Nachylenie	20,55	8,12
	Przesunięcie	392	98,8

Rys. 61 Przykładowe wyniki pomiarów zależności rezystancji od odległości pomiędzy kontaktami w strukturze TLM ścieżki przewodzącej (met-BDD_TLM). W tabeli zawarto wartości estymacji prostych dla punktów pomiarowych wraz z ich odchyleniem standardowym.

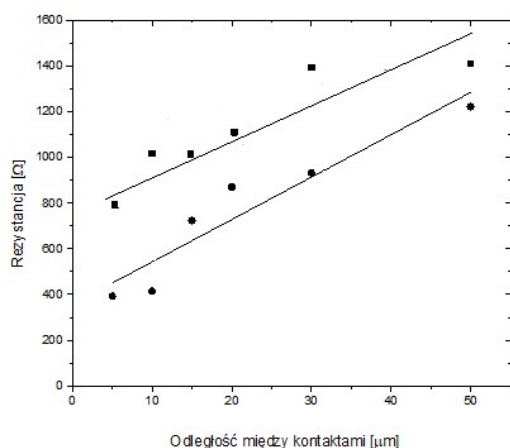
Struktura testowa	R_{sh} [Ωcm]	R_c [Ω] (R_{cl})	ρ_c [Ωcm^2] (ρ_{cl})	L_t [μm] (L_{tl})
met-BDD_TLM	$7,58 \times 10^{-2}$	103	$2,71 \times 10^{-2}$	40,1
izol_TLM	$8,71 \times 10^4$	$4,29 \times 10^6$	24,5	2,4
BDD-BDD_TLM	$8,94 \times 10^{-2}$	122	$6,51 \times 10^{-3}$	18,3

Tab. 10 Parametry warstw czujnika obliczone z wykorzystaniem struktur TLM i podobnych do nich.

Podobna do TLM struktura testowa kontaktu elektroda diamentowa - ścieżka przewodząca (BDD-BDD_TLM) ma pod kontaktami metalowymi dodatkową warstwę domieszkowanego diamentu z poziomu elektrod roboczych czujnika (Rys. 60). Celem umieszczenia tych struktur na podłożu była weryfikacja właściwości kontaktu pomiędzy domieszkowanymi warstwami diamentu, to jest warstwą na ścieżki przewodzące, o możliwie małej rezystywności, a warstwą domieszkowaną na elektrody robocze o możliwie dobrej strukturze krystalicznej. Dla tej struktury przeprowadzono pomiary podobne jak dla normalnej struktury TLM. Należy zauważyć, że ta struktura testowa typu TLM elektroda diamentowa – ścieżka diamentowa umożliwia wyznaczenie rezystancji na kwadrat, a zatem i rezystywności warstwy ścieżek przewodzących. W tych strukturach testowych (BDD-BDD_TLM) pomiar dał wartości rezystywności domieszkowanej warstwy ścieżek bardzo zbliżone do wartości określonych przy pomocy wyżej przedstawionych struktur TLM ścieżki przewodzącej. Potwierdzono w ten sposób, że rezystywność wysoko domieszkowanej warstwy na poziomie ścieżek wynosi około 10^{-1} - 10^{-2} Ωcm . Omawiana struktura testowa BDD-BDD_TLM zawiera tylko pod kontaktami metalowymi dwie warstwy domieszkowanego diamentu o różnych własnościach elektrycznych. Z tego powodu ogólnie znane zależności stosowane do wyznaczania rezystancji kontaktów R_c i rezystancji specyficznej kontaktów ρ_c , przedstawione w Rozdz. 4.3.5 nie mogą być zastosowane do wyznaczenia rezystancji na kwadrat, rezystywności i rezystancji specyficznej kontaktów dla warstwy domieszkowanego diamentu z poziomu elektrod roboczych czujnika. Jednak warto porównać wielkości wyznaczane standardowo, jak R_c i ρ_c dla BDD-BDD_TLM i wyznaczone dla met-BDD_TLM. Oznaczmy te wartości dla odróżnienia jako R_{cl} i ρ_{cl} .

Przy wyznaczaniu R_{cl} zaobserwowano znaczący rozrzut na tej samej próbce. Jednak średnia wartość R_{cl} ukształtowała się na poziomie 122 Ω prowadząc jednocześnie do

wartości L_{cl} na poziomie $18,3 \mu\text{m}$ i ρ_{lc} na poziomie $6,51 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}^2$. W układzie diament wysokodomieszkowany, diament z poziomu elektrody i metalowy kontakt największą rezystywnością będzie się charakteryzowała warstwa środkowa. Jednak jej grubość stanowi zaledwie około 450 nm co przy długościach transferu $20\text{-}40 \mu\text{m}$ stanowi zaledwie $1\text{-}2\%$ całej odległości, którą muszą pokonać nośniki ładunku. Oprócz tego można założyć, że podczas syntezy tej warstwy następuje migracja boru z warstwy poniżej zmniejszając rezystancję diamentu na poziomie elektrody. Wobec tego wartości R_c i ρ_c dla met-BDD_TLM porównywalne z odpowiadającymi im wartościami R_{cl} i ρ_{cl} dla BDD-BDD_TLM świadczą o poprawnym wykonaniu kontaktu elektrycznego pomiędzy wysoko domieszkowaną, przewodzącą ścieżką diamentową w czujniku wytworzoną w procesie zoptymalizowanym pod kątem uzyskania małej rezystywności doprowadzeń, a domieszkowaną, przewodzącą warstwą diamentową wytworzoną w procesie zoptymalizowanym pod kątem uzyskania warstw o dużej perfekcji krystalicznej, odpowiednich do prowadzenia reakcji elektrochemicznych.



Prosta		Wartość	Odchylenie standardowe estymacji prostej
■	Nachylenie	14,01	2,49
	Przesunięcie	769	65
●	Nachylenie	13,26	3,13
	Przesunięcie	357	82

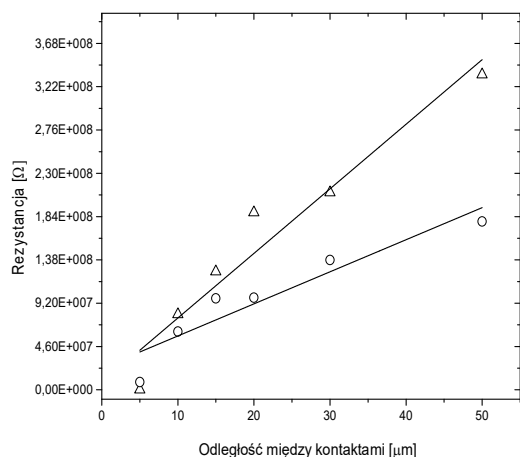
Rys. 62 Przykładowe wyniki pomiarów zależności rezystancji od odległości pomiędzy kontaktami w podobnej do TLM strukturze testowej kontaktu elektroda diamentowa - ścieżka przewodząca (BDD-BDD_TLM). W tabeli zawarto wartości estymacji prostych dla punktów pomiarowych wraz z ich odchyleniem standardowym.

W podobnej do TLM strukturze testowej do badania izolacji pomiędzy elektrodami roboczymi umieszczonymi na niedomieszkowanej warstwie diamentowej (izol_TLM) nie występuje najwyżej domieszkowana warstwa (Rys. 60). Struktura izol_TLM ma tylko pod kontaktami metalowymi warstwę domieszkowanego diamentu z poziomu elektrod roboczych czujnika. Celem umieszczenia tych struktur na podłożu było testowanie izolacji pomiędzy przewodzącymi diamentowymi elektrodami roboczymi położonymi na wspólnej

warstwie niedomieszkowanego diamentu. Okazało się w trakcie doświadczeń, że rezystywność tej warstwy malała w pobliżu okna w maskującym SiO₂, w którym osadzono selektywnie domieszkowany diament jak na przykład dla warstwy elektrod roboczych. W takim razie, drugim celem stało się badanie wpływu procesu domieszkowania selektywnie osadzanej warstwy diamentowej na rezystywność niedomieszkowanego, maskowanego przez SiO₂ diamentu w pobliżu obszaru wzrostu. Warstwa elektrod była hodowana w oknach wytrawionych w SiO₂ koniecznym do zamaskowania poziomych ścieżek przewodzących.

Zaobserwowane poziomy R_{sh} rzędu 10⁴-10⁵ Ωcm potwierdzają wprowadzenie przynajmniej niewielkiej ilości domieszki borowej, a może również innych chemicznie aktywnych cząstek w niedomieszkowaną warstwę diamentu osłoniętą przez SiO₂ w trakcie osadzania diamentu domieszkowanego borem na poziomie 10²⁰ cm⁻³ w pobliskim oknie. Rezystywność rzędu 10⁵ Ωcm jest zdecydowanie niższa niż odnotowana wcześniej rezystywność warstw wychodząca poza zdolności pomiarowe dostępnych urządzeń. Należy podkreślić, że spadek rezystywności nominalnie niedomieszkowanej warstwy jest dużo większy przy małej odległości – np. 5 μm - obszarów kontaktów, to jest obszarów selektywnego wzrostu domieszkowanego diamentu, niż przy dużych odległościach. To oznacza, że mamy do czynienia ze zjawiskiem dyfuzji gazów ze strefy plazmy, przez otwarte okno w SiO₂, dalej wzdłuż interfejsu diament-SiO₂ lub wzdłuż granic ziaren polikryształu diamentu.

Niewyjaśniony pozostaje mechanizm obserwowanego spadku rezystywności. Czy jest to wynik osadzania domieszkowanych borem dodatkowych warstw diamentowych na ścianach krystalitów, czy jest to wynik osadzania fazy węglowej o hybrydyzacji sp²? Z punktu widzenia zastosowań badanej metody istotne byłoby również wyjaśnienie czy adhezja SiO₂ do warstw diamentowych jest odpowiednio dobra dla bardziej powszechnego stosowania tych warstw jako masek dla wzrostu diamentu. Kwestie te powinny być rozstrzygnięte w dalszych badaniach. Jednak struktura testowa izol_TLM spełniła swoje zadanie. Dzięki przeprowadzonym pomiarom stało się jasne, że w opracowywanym czujniku trzeba niedomieszkowaną warstwę diamentową po osadzeniu, a przed dalszymi etapami procesu wytrawić pozostawiając jedynie kształty do późniejszego osadzenia przewodzących ścieżek i elektrod roboczych.

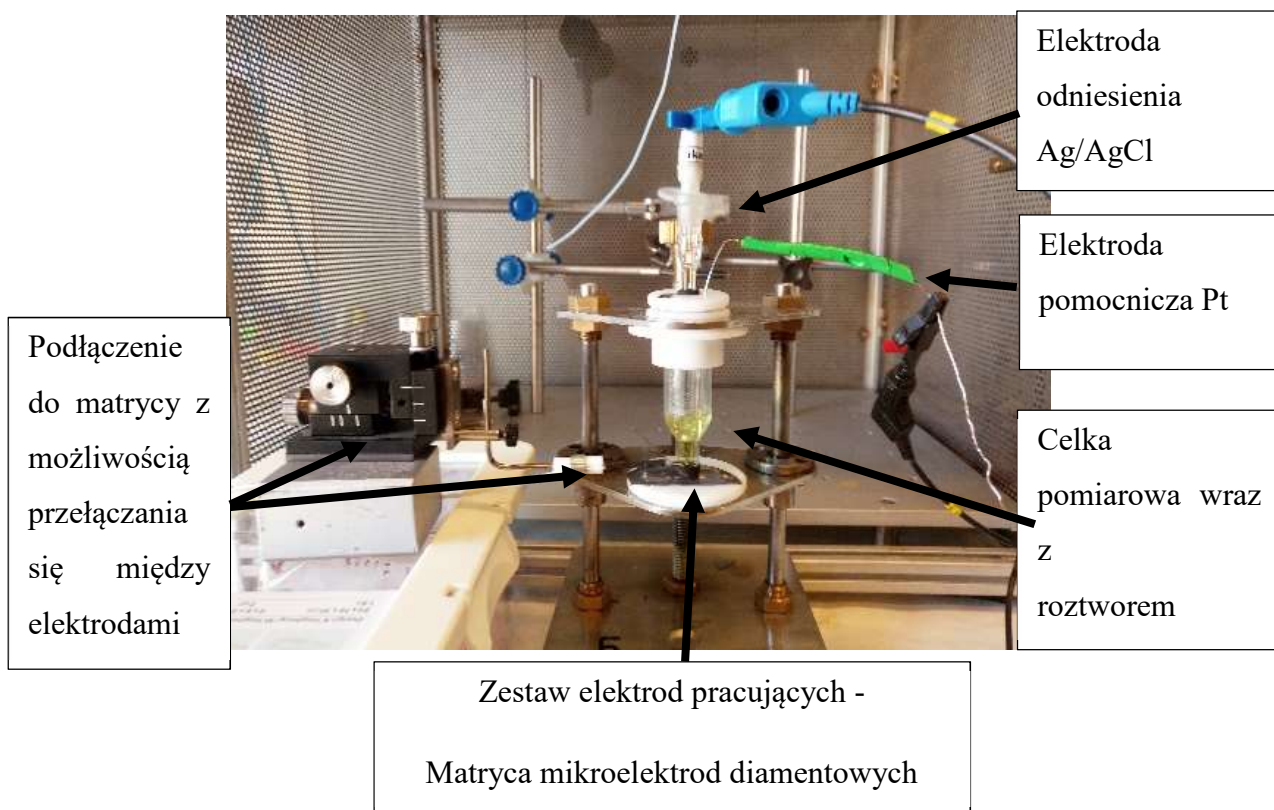


Prosta		Wartość	Odchylenie standardowe estymacji prostej
Δ	Nachylenie	$6,86 \times 10^6$	$1,64 \times 10^5$
	Przesunięcie	$7,68 \times 10^6$	$2,31 \times 10^7$
○	Nachylenie	$3,40 \times 10^6$	$6,11 \times 10^5$
	Przesunięcie	$2,31 \times 10^7$	$1,6 \times 10^7$

Rys. 63 Przykładowe wyniki pomiarów zależności rezystancji od odległości pomiędzy kontaktami w podobnej do TLM strukturze testowej do badania izolacji pomiędzy elektrodami roboczymi umieszczonymi na niedomieszkowanej warstwie diamentowej (izol_TLM). W tabeli zawarto wartości estymacji prostych dla punktów pomiarowych wraz z ich odchyleniem standardowym.

7.2. Pomiary woltamperometryczne.

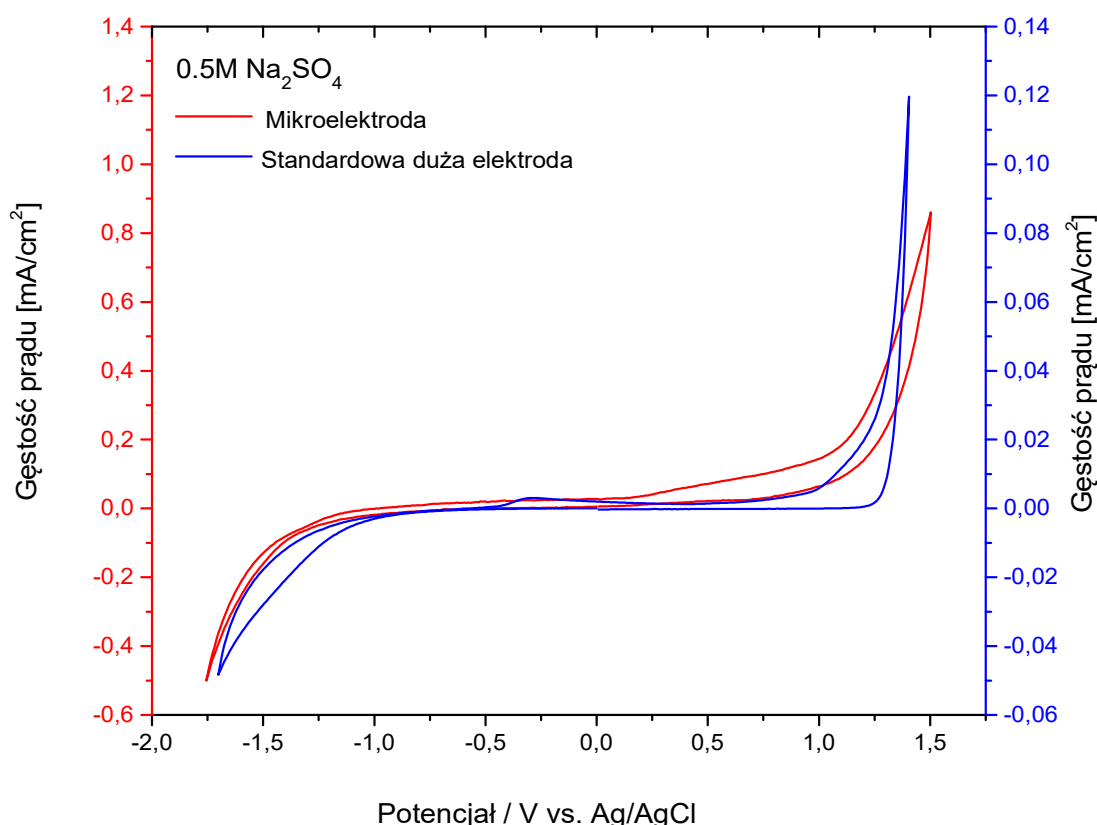
W tym podrozdziale opisano pomiary z wykorzystaniem technik woltamperometrycznych. Na zdjęciu poniżej przedstawiono układ do pomiarów. Ze względu na występowanie bardzo niskich prądów 10^{-8} – 10^{-9} wszystkie pomiary są wykonywane z wykorzystaniem klatki Faradaya. Większość pomiarów odbywała się w roztworach Na_2SO_4 . Jedynie pomiary na detekcję paracetamolu odbyły się w buforowanej fosforanem soli fizjologicznej (PBS). Matrycę czujników przebadano pod kątem detekcji związków takich jak witamina C, paracetamol, a także żelazocyjanków ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/-4}$) w celach referencyjnych. Wszystkie związki były umieszczane w celce elektrochemicznej. Do pomiarów zastosowano układ trójelektrodowy: elektroda pracująca – mikrostruktura diamentu, elektroda odniesienia Ag/AgCl i elektroda pomocnicza Pt. Pomiary były wykonywane przy użyciu Metrohm - Autolab 125 (Holandia).



Rys. 64 Układ pomiarowy trójelektrodowy do cyklicznej woltamperometrii, opis poszczególnych elementów zaprezentowano na zdjęciu, w tle klatka Faradaya służąca do pomiarów z niskim natężeniem prądu.

7.2.1. Okno elektrochemiczne i pojemność elektrody.

Na Rys. 65, przedstawiono przebieg pomiaru cyklicznej woltamperometrii dla typowej dużej ($d=3\text{mm}$) elektrody wykonanej z warstwy diamentu CVD domieszkowanego borem (10000 ppm [B]/[C]) oraz dla pojedynczej mikroelektrody. W obydwóch przypadkach można zauważyć bardzo podobny zakres użytecznego zakresu polaryzacji elektrody od $-1,2\text{ V}$ do około $1,2\text{ V}$. Natomiast dla mikroelektrody obserwuje się gęstość prądu większą o jeden rząd powinno to pozwolić na detekcję niższych stężeń analitu.



Rys. 65 Krzywe voltamperometryczne dla mikroelektrody diamentowej i standardowej dużej elektrody diamentowej.

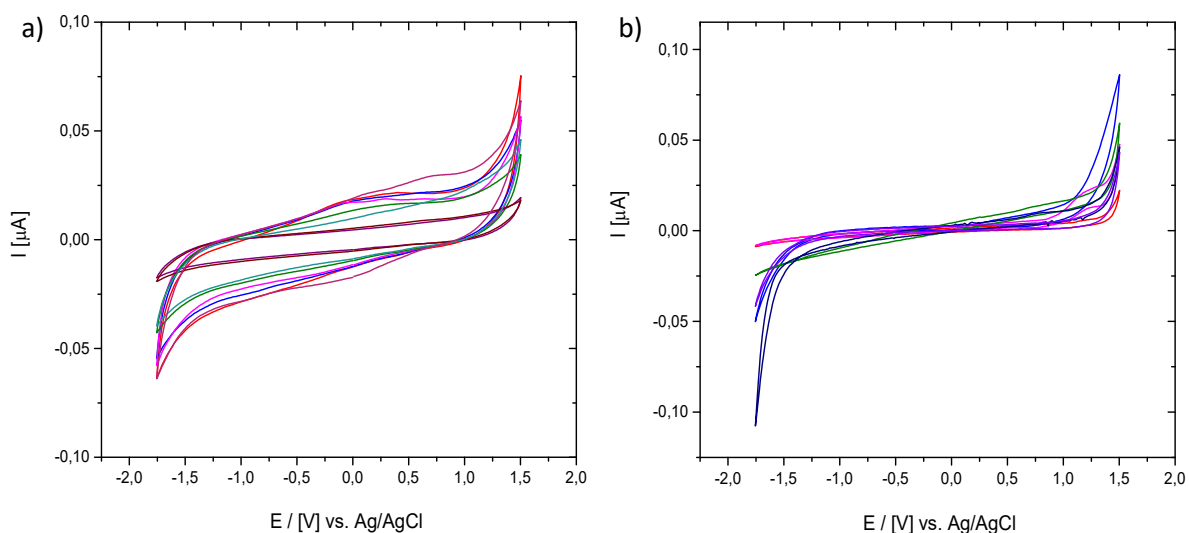
W badaniach, elektrody wykonane w ramach tej samej struktury mają podobne okno elektrochemiczne i wielkości prądów ładowania warstwy (Rys. 66). Tak więc, zakres parametrów pracy jest dla nich bardzo zbliżony. Wszystkie pracują w tym samym zakresie napięciowym, a zakres odpowiedzi prądowych jest bardzo niski rzędu $10^{-9} - 10^{-7}$ A. Porównując przykładowo tą samą elektrodę z różnych próbek wytworzonych tą samą metodą również nie obserwuje się znaczących różnic w wartościach mierzonych prądów i zakresu stosowanych napięć. Wszystkie elektrody pracują w zakresie bardzo niskich prądów do 10^{-7} A. Natomiast górny zakres potencjałów okna elektrochemicznego oscyluje w granicach od 1 do 1,25 V. Dolne zakresy potencjałów mają nieco większą rozbieżność od -1,2 do nawet -1,75 V. Wszystkie pomiary zostały wykonane przy szybkości polaryzacji na poziomie $v = 100$ mV/s. Na wykresach można zaobserwować różnicę w pętli histerezy pomiędzy niektórymi elektrodami. Różnica między prądem katodowym i anodowym pozwala na obliczenie pojemności elektrody.

Pojemność elektrody można wyznaczyć z:

$$C = \frac{dEdI}{\Delta E v} \quad (7.1)$$

Gdzie C – pojemność elektrody, dE – zmiana potencjału, dI zmiana prądu, ΔE – zakres potencjału w którym odbywa się pomiar, v prędkość skanowania.

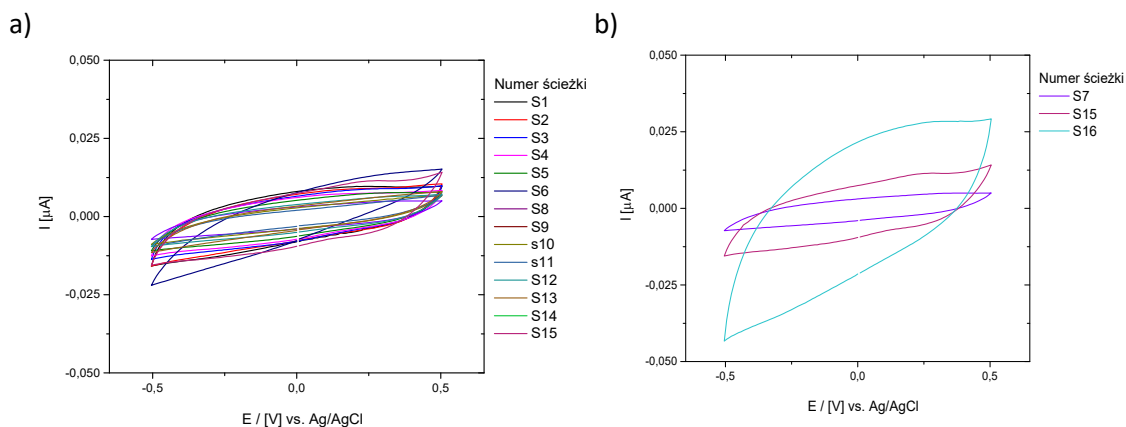
Do wyznaczenia pojemności elektrod posłużą przebiegi woltamperometryczne w zakresie potencjałów (±0,5 V) całkując pole powierzchni pomiędzy krzywymi polaryzacji katodowej i anodowej. W (Tab. 11) przedstawiono wyznaczone parametry pojemności elektrod z kilku matryc o tych samych parametrach wzrostu. Pojemności wyznaczone dla wszystkich próbek mają bardzo zbliżone pojemności przy średniej pojemności 14,2 nF. Dla pojedynczej matrycy potrafią się pojawić pojemności znacząca różniące się od średniej wartości (Tab. 11). Po odrzuceniu najbardziej skrajnych wartości, średnia pojemność maleje do 12,1 nF, natomiast zdecydowanie zmienia się odchylenie standardowe z $6,9 \times 10^{-9}$ do $4,5 \times 10^{-9}$. Przy czym należy mieć na uwadze, że pojedyncze matryce w dalszym ciągu potrafią się różnić między sobą w znacznym zakresie (Tab. 12) Świadczy to możliwych różnicach zarówno różnicach występujących pomiędzy poszczególnymi procesami, jak i lokalnym wpływem morfologii diamentu na reakcje redoks w cyklicznej woltamperometrii.



Rys. 66 Porównanie krzywych woltamperometrycznych dla a) 8 elektrod występujących na jednej matrycy, b) tej samej elektrody występującej na 8 różnych matrycach.

Obserwowane zjawisko może być podyktowane nierównomiernym rozkładem plazmy w trakcie wzrostu diamentu. Plazma w trakcie syntezy diamentu przybiera postać kuli może prowadzić to do nierównomiernego wzrostu ścieżek lub nieznacznie wpływać na

poziom domieszki lub zawartości stosunku faz sp^3/sp^2 . Mała ilość próbek do badań i rozrzut wyników nie pozwala jednoznacznie określić tego wpływu, przy czym należy mieć na uwadze, że wcześniejsze pomiary elektryczne, stosunek hybrydyzacji sp^3/sp^2 , wysokość na powierzchni nie wykazywały różnic w tym zakresie.



Rys. 67 Przykładowe krzywe woltamperometryczne jednej matrycy na zakresie $\pm 0,5$ V do określenia pojemności elektrod. a) po odrzuceniu skrajnych wyników, b) porównanie skrajnych wyników z środkowych wartości

Lepsze możliwości analityczne i łatwość pomiarów uzyskuje się przy analizie wyższych prądów. Matryca wielu elektrod pozwala na łączenie sygnału z kilku mikroelektrod jednocześnie tworząc układ pomiarowy o większym polu powierzchni, który powinien odpowiadać sumie sygnałów każdego z osobna. Badania przeprowadzono podłączając jednocześnie do pomiaru kilka elektrod. Wykorzystano podłączenia korzystające z pary elektrod podłączonych za pomocą igieł na mikromanipulatorach, a także przez połączenie ze sobą 16 elektrod zwartych naparowanym cienkim paskiem złota w poprzek kontaktów na matrycy. Z teoretycznego punktu widzenia możliwość połączenia ze sobą kilku elektrod pozwala na stworzenie jednej większej o sumarycznym polu powierzchni. Wzrost mierzonego prądu, powinien umożliwiać łatwą charakterystykę pola powierzchni w trakcie badań. Podczas pomiarów zsumowanych elektrod nie zauważono różnic od podejścia teoretycznego:

- Nie zaobserwowano zmiany szerokości okna potencjału.
- Natężenie prądu w jednoczesnym pomiarze kilku elektrod było sumą natężeń prądu w niezależnych pomiarach.
- Nie zaobserwowano zmiany w gęstości prądu.

Nr matrycy	1	2	3	4	5	Globalnie
Średnia pojemność [nF]	14,7	9,4	45,2	11,4	5,0	14,2
Odchylenie standardowe	1,05E-08	5,20E-9	1,85E-08	3,41E-9	1,84E-9	6,88E-9
Wartość max [nF]	42,3	35,4	71,3	15,5	10,1	69,9
Wartość min [nF]	4,72	2,16	26,6	6,13	2,30	1,31

Tab. 11 Przykładowe parametry pojemnościowe elektrod dla różnych matryc i dla wszystkich mierzalnych matryc stworzonych na tych samych parametrach (168 elektrod).

Nr matrycy	1	2	3	4	5	Globalnie
Średnia pojemność [nF]	11,7	10,6	39,1	12,9	5,25	12,1
Odchylenie standardowe	4,27E-09	3,84E-09	1,41E-08	2,82E-09	7,45E-10	4,51E-9
Wartość max [nF]	19,6	16,8	54,6	14,2	6,26	54,6
Wartość min [nF]	7,28	6,68	26,6	8,59	3,61	5,42

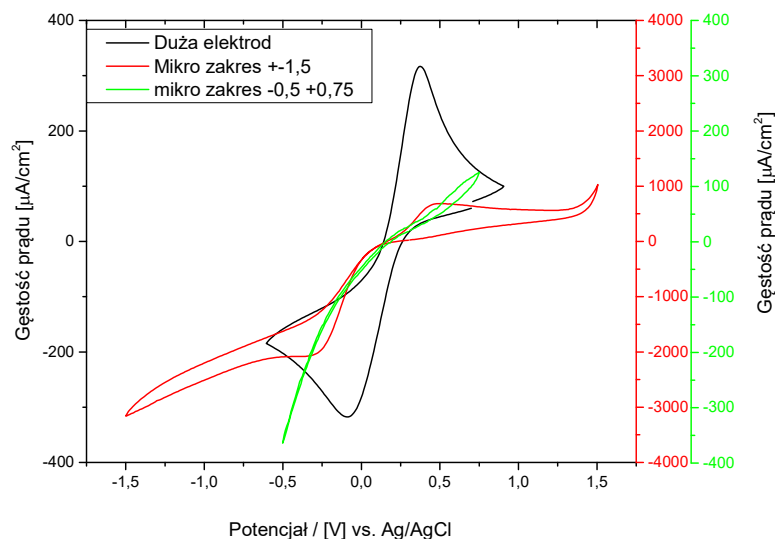
Tab. 12 Przykładowe parametry pojemnościowe elektrod dla różnych matryc i dla wszystkich mierzalnych matryc stworzonych na tych samych parametrach po odrzuceniu skrajnych odbiegających wyników (127 elektrod).

7.2.2. Detekcja żelazocyjanków.

W celu zbadania przydatności otrzymanych mikroelektrod do celów analitycznych wykorzystano pomiar potencjałów redoks modelowego układu $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Pomiar prowadzono w roztworze wodnym zawierający Na_2SO_4 jako elektrolit podstawowy a stężenie depolaryzatora zmieniało się w granicach 5-10 mM/dm³. Porównując mikroelektrodę diamentową z standardową elektrodą diamentową, podobnie jak w przypadku okna potencjału obserwuje się dużo wyższą gęstość prądu (A/cm²) utlenienia i redukcji $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ Rys. 68. Gęstość prądu dla standardowej elektrody diamentowej sięga 0,3 mA/cm², dla mikroelektrod obserwowana gęstość prądu osiąga wartości powyżej 1 mA/cm². Ponadto dla otrzymanych mikroelektrod obserwowano wyraźne rozsuniecie potencjałów położenia pików redukcji/utleniania układu modelowego ($\Delta E = 1,1$ V dla mikroelektrody wobec 0,4 V dla standardowej elektrody). Różnica pomiędzy położeniami pików redukcji E_{pc} i utlenienia E_{pa} jest miarą odwracalności procesu elektrodowego. Większe wartości ΔE o 0,7 V wskazują na kinetyczne zahamowanie procesu elektrodowego co może być związane z właściwościami strukturalnymi powierzchni BDD oraz chemicznymi właściwościami powierzchniowymi (struktura powierzchniowo utleniona lub uwodorniona). Porównując krzywe woltamperometryczne układu

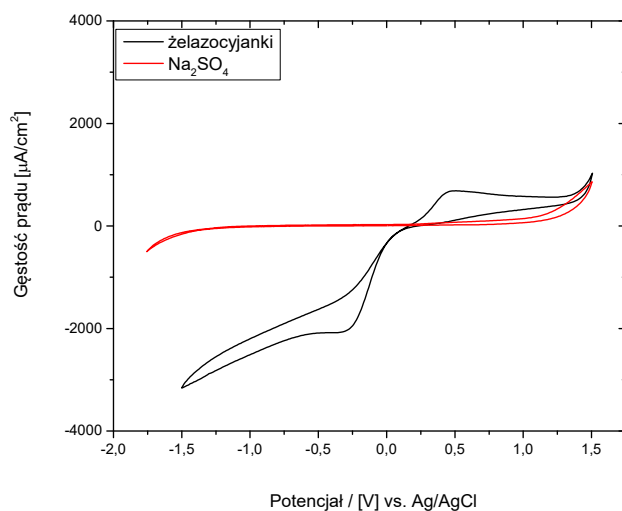


$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ do krzywych w Na_2SO_4 niezawierających depolaryzatora, analizy żelazocyjanków i okna potencjału obserwujemy zdecydowanie wyższe prądy redukcji i utlenienie w żelazocyjankach co świadczy o prowadzenia procesu elektrodowego na mikroelektrodzie. Rys. 69.



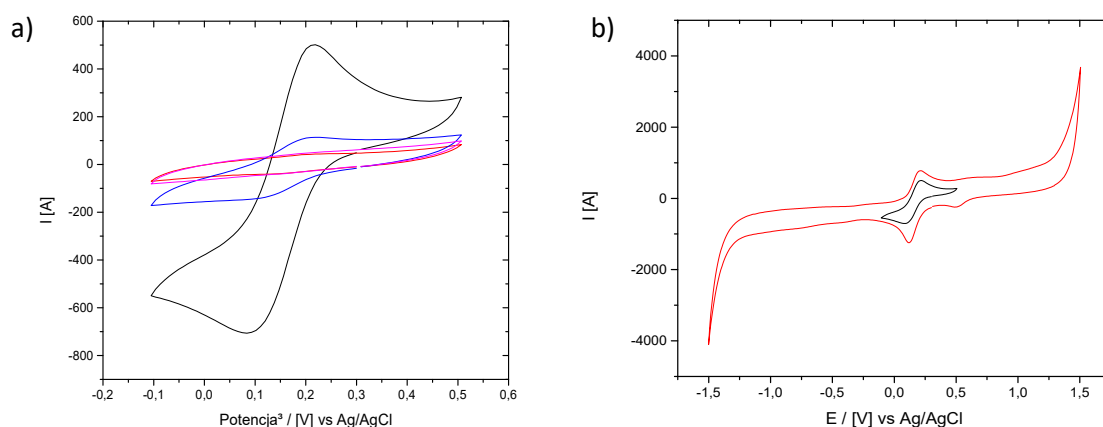
Rys. 68 Porównanie detekcji żelazocyjanków na dużej i mikro elektrodach.

W ocenie procesów elektrodowych na mikroelektrodach należy zwrócić uwagę na poprawność izolacji ścieżek doprowadzających napięcie do mikroelektrod, a roztworem badanym Rys. 70 pokazuje obraz krzywych podczas możliwego kontaktu cieczy z metalem pod źle dopasowaną uszczelką. Nawet minimalny kontakt pomiędzy złotem ścieżki, a roztworem żelazocyjanku prowadzi do zachodzenia reakcji na metalowej ścieżce i pojawienia się piku o potencjale 0,2 V. (Rys. 70)



Rys. 69 Porównanie krzywej voltamperometrycznej dla czystego roztworu Na_2SO_4 i detekcji żelazocyjanków.

Wykonując pomiary cyklicznej woltamperometrii na żelazocyjankach nie odnotowano piku odpowiedzialnego za detekcję żelazocyjanku dla około 1/3 elektrod. Pomimo nieodnotowania pików odpowiedzialnych za reakcję prądu występujące podczas pomiaru były dużo większe niż podczas pomiarów w Na_2SO_4 i zbliżone do innych pomiarów z wykorzystaniem żelazocyjanków. Nie odnotowano zależności występowania pików redukcji/utleniania w zależności od innych parametrów elektrod. Otrzymano pojedyncze przypadki matryc na których nie występuje żadna elektroda wykazująca piki redukcji/utleniania. Na pozostałych 2/3 elektrod odnotowano pik utleniania. Mający zwykle stałą wartość dla danej matrycy średnio ok. 0,615 V przy prądzie 0,2 μA . Piki anodowe obserwowalne są tylko w około połowie przypadków, kiedy są obserwowane piki redukcji. Obserwuje się występowanie pików redukcji jedynie w momencie, kiedy prąd pików utleniania jest powyżej wartości 0,1 μA .

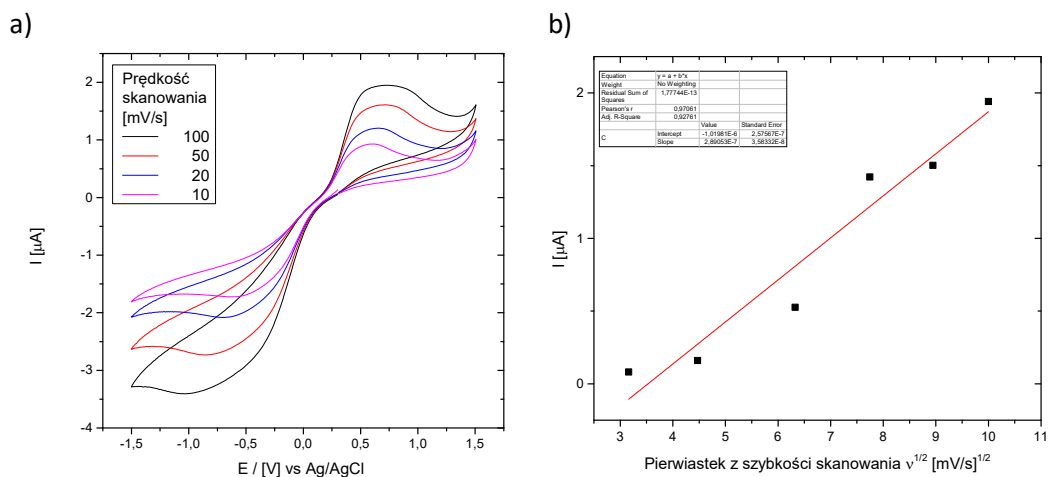


Rys. 70 Krzywe woltamperometryczne w przypadku kontaktu między cieczą, a metalową ścieżką. a) dla zakresu potencjału $\pm 0,5\text{V}$ i b) porównanie z zakresem potencjału $\pm 1,5\text{V}$.

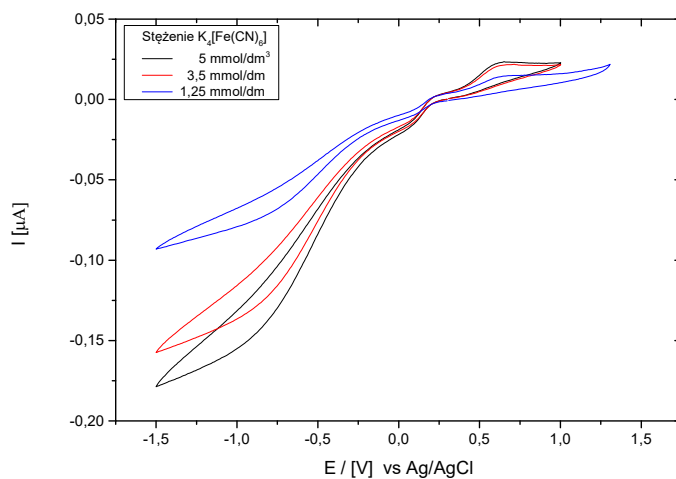
Dla pojedynczych mikro-elektrod stwierdzono zmianę wysokości piku redukcji/utlenienia proporcjonalną do wzrostu stężenia $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Na otrzymanych elektrodach wraz ze wzrostem szybkości polaryzacji elektrody v (mV/s) piki redukcji/utlenienia przesuwają się liniowo. W prowadzonych badaniach możliwe jest obserwowanie sygnałów pochodzących od żelazocyjanków w zakresie stężeń 1,25 – 5 mMol/dm³ $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ w Na_2SO_4 (Rys. 72). Wskazuje to, że proces redukcji i utlenienia, ma charakter dyfuzyjny, a reakcja jest kontrolowana kinetycznie. Dla wyższych szybkości polaryzacji elektrody (130 mV/s) reakcja staje się jeszcze bardziej nieodwracalna. Może to świadczyć o zachowaniu elektrod diamentowych o powierzchni 0,01 cm² jako granicznych pomiędzy dużymi elektrodami, a mikroelektrodami. Rys. 71

	Pik Utleniania		Pik Redukcji	
	V	I	V	I
Średnie położenie pików	6,15E-01	2,01E-07	-4,64E-01	-8,49E-07
Odchylenie standardowe	1,17e-1	3,81E-07	1,43e-01	8,82e-7
Wartość max	8,13E-01	1,94E-06	-2,58E-01	-1,77E-07
Wartość min	4,08E-01	1,47E-08	-7,35E-01	-3,19E-06

Tab. 13 Statystyczne informacje odnośnie zmiany położenia pików utleniania i redukcji przy detekcji witaminy C.



Rys. 71 a) Kilka wybranych kinetyk dla jednej elektrody z widocznymi oboma pikami dla żelazocyjanków, b) zależność pomiędzy wysokością pików, a prędkością skanowania.



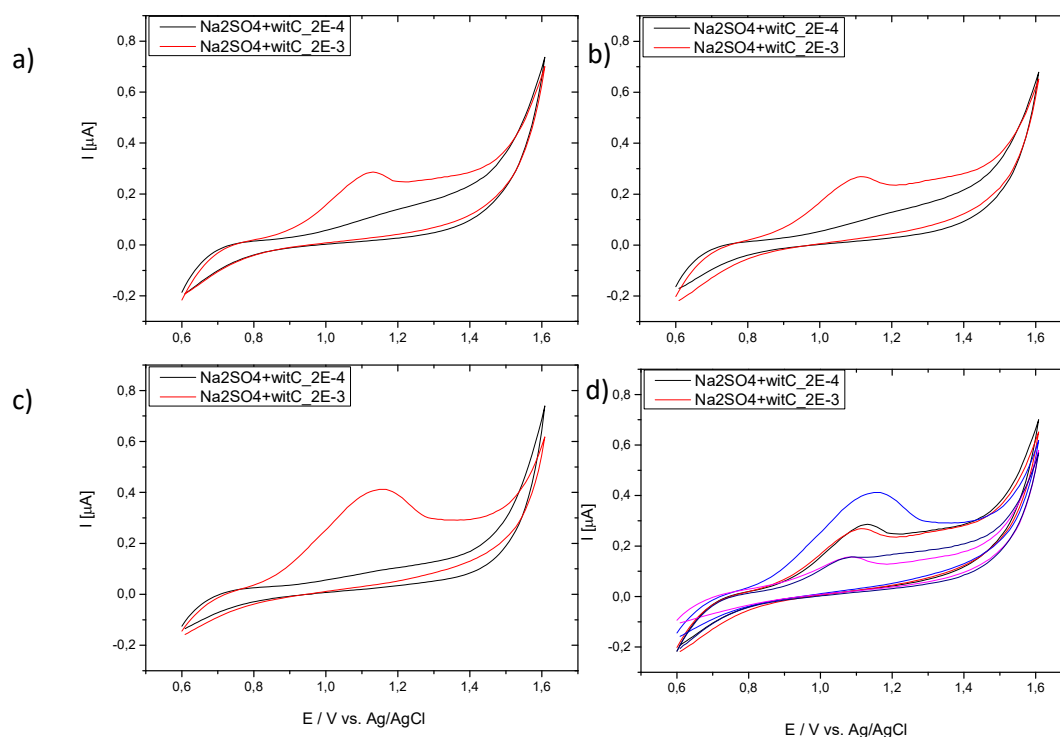
Rys. 72 Krzywe voltamperometryczne żelazocyjanków z widocznym jednym pikiem w zależności od stężenia żelazocyjanków.

7.2.3. Detekcja witaminy C i paracetamolu.

Podjęto próby wykorzystania otrzymanych mikro-elektrod do detekcji kwasu askorbinowego. Dla szeregu roztworów o różnych stężeniach witaminy C obserwowano wykształcenie się pików utleniania 1.0-1,2 V. W praktyce narastanie sygnału prądowego obserwowano dla stężenia powyżej 2 mM/dm³ (

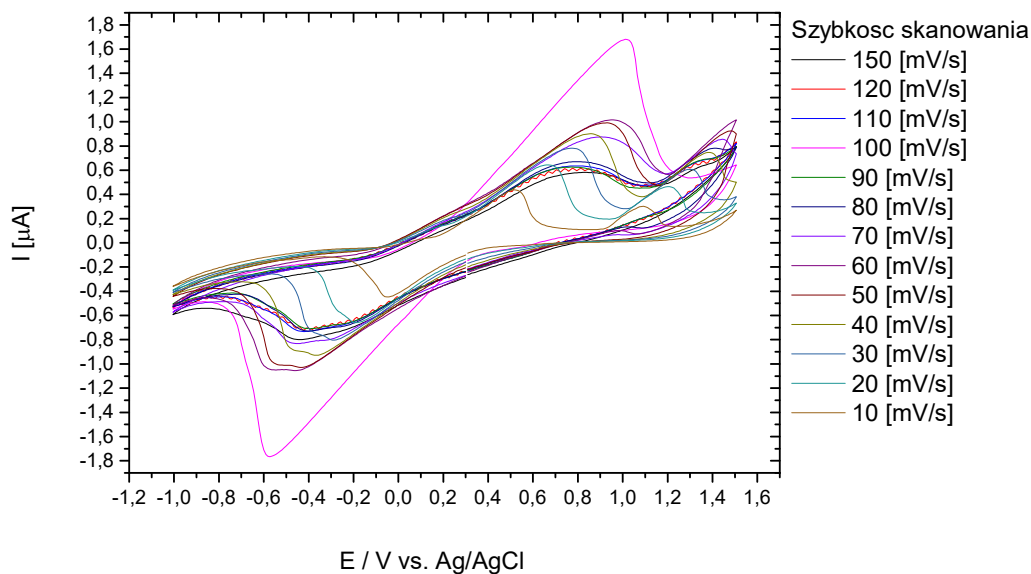
Rys. 73). Nie wszystkie wytworzone mikro-elektrody pracowały odtwarzalnie. Porównując do danych literaturowych stężenie rzędu 2 mMol/dm³ jest względnie bardzo dużą zawartością witaminy C w roztworze. Podobnie jak w przypadku żelazocyjanków reakcja redoks dla różnych elektrod odbywa się w różny sposób, nie we wszystkich przypadkach obserwuje się pik w zakresie ujemnych napięć. Położenie pików utleniania witaminy C zmienia się w zakresie 1,0 – 1,2 V przy zakresie prądów 0,1 μA - 0,45 μA (

Rys. 73 d). Na rozbieżność w położeniu pików detekcji ma niejednorodność diamentu. Może to także być związane z złożonym mechanizmem reakcji elektrochemicznej kwasu askorbinowego [199], [200] Polikrystaliczność diamentu wpływa w znaczący sposób na morfologię powierzchni, efektywne pole powierzchni elektrody czy rozmiar ziaren diamentu. W elektrodach o rozmiarze 0,01 mm² wpływ polikrystaliczności będzie dużo bardziej odczuwalny niż dla dużej próbek o rozmiarach milimetrów czy centymetrów. Położenie pików utleniania dla elektrod w których był mierzalny przechodzi od -0,35 V -0,6 μA do -0,5 V i -1,3 μA.

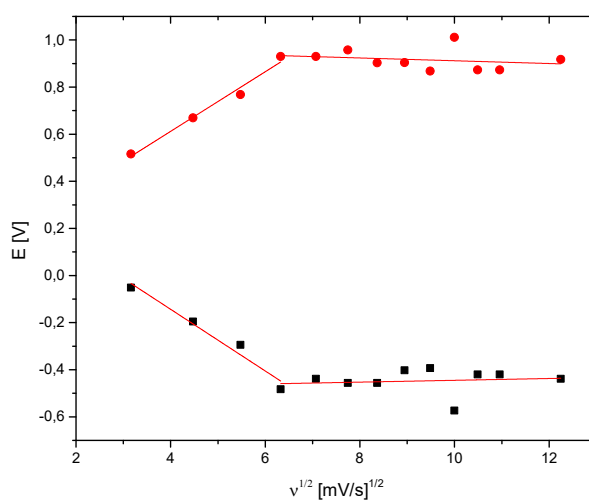


Rys. 73 a, b, c) Stężenia na granicy detekcji witaminy C w roztworze Na_2SO_4 dla różnych elektrod. d) Porównanie krzywych woltamperometrycznych detekcji witaminy "C" w Na_2SO_4 . (2×10^{-3} mMol) dla różnych elektrod.

Przeprowadzenie pomiarów z różną szybkością skanowania wykazuje przesunięcie pików utleniania i redukcji zarówno wartości potencjału jak i prądu. Wzrost prędkości skanowania odpowiada wzrostowi zarówno prądu jak i potencjału. Wraz ze wzrostem prędkości skanowania pik utleniania przesuwają się do większych wartości dodatnich (w granicach 0,5 V - 1,15 V w zakresie prędkości skanowania 10 mV/s - 130 mV/s). Rys. 74 Zmiana charakteru zależności potencjału od prędkości skanowania $E_p=f(v^{1/2})$ (Rys. 75) dowodzi złożonego charakteru procesu elektrochemicznego utleniania witaminy C. Dla wyższych szybkości przemiatania nie obserwujemy wzrostu prądu utleniania i redukcji co może wskazywać, że proces utleniania i redukcji nie jest zależny od dyfuzji substancji do warstwy przyelektrodowej, lecz zachodzi jako złożony proces chemiczny lub elektrochemiczny. Takie zachowanie może być również związane z adsorpcją produktów lub substratów reakcji elektrodowej na powierzchni elektrody.



Rys. 74 Zmiana krzywych woltamperometrycznych w zależności od szybkości skanowania dla witaminy C.

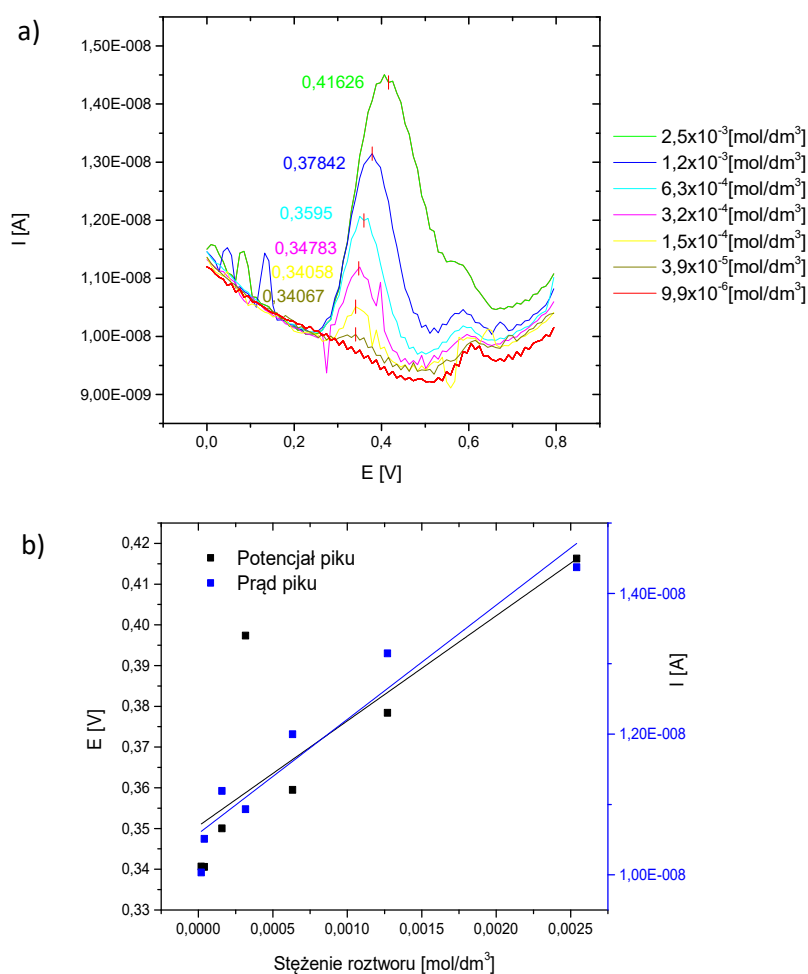


Rys. 75 Zależność potencjału pików detekcji witaminy C od prędkości skanowania.

Paracetamol

Jako przykład zastosowań mikroelektrod diamentowych do celów analitycznych zbadano możliwość wykrywania i oznaczania paracetamolu w roztworze wodnym w

obecności elektrolitu podstawowego Na_2SO_4 . Posługując się techniką DPP (różnicowa voltamperometria pulsowa) zarejestrowano krzywe DPP w zakresie potencjałów 0,0-0,8 V. Na otrzymanych mikro elektrodach BDD zaobserwowano pik utlenienia przy potencjale $E=0,34-0,40$ V. W warunkach przeprowadzonego pomiaru możliwe było oznaczenie paracetamolu w granicach stężeń $3 \times 10^{-7} - 2,54 \times 10^{-3} \text{ Mol/dm}^3$. Na wykresie Rys. 76 a przedstawiano zależność między stężeniem roztworu, a położeniem pików utlenienia. Zaobserwowano liniową zależność pomiędzy wysokością sygnału prądowego a stężeniem paracetamolu Fig64 b. Zaobserwowano także nieznaczne przesuwanie się potencjału pików utlenienia w kierunku wartości ujemnych wraz ze wzrostem stężania analitu. Zjawisko może być związane z obserwowaną adsorpcją produktów redukcji lub utleniania na powierzchniach elektrod [201]. Metoda ta pozwala na detekcję paracetamolu od stężenia $3,9 \times 10^{-5} \text{ Mol/dm}^3$.



Rys. 76 a) Detekcja paracetamolu w zależności od stężenia w roztworze z wykorzystaniem techniki DPP. b) Zależność zmian potencjału i prądu dla pików w zależności od stężenia.

8. Wnioski

Prace nad rozprawą doprowadziły do kilku oryginalnych, w opinii autora, rozwiązań. Są one zebrane pokrótce poniżej.

1. Przedstawiony w rozdz. 6.1 wybór parametrów syntezy domieszkowanego borem, przewodzącego diamentu polikrystalicznego odpowiedniego dla mikrościezek przewodzących czujnika elektrochemicznego z wieloma elektrodami roboczymi.

Zoptymalizowano parametry procesu chemicznego osadzania diamentu z fazy gazowej wspomaganego plazmą mikrofalową tak, aby uzyskać możliwie najmniejszej rezystywności, a jednocześnie, aby warstwa ta mogła służyć za podłoże do osadzania następnej warstwy diamentu przeznaczonej do pracy jako elektroda do zastosowań elektrochemicznych. Trzeba było zatem tak dobrać warunki procesu, aby na niskorezystywnym diamencie o stosunkowo dużej domieszce fazy sp^2 możliwe było następnie osadzanie materiału o bardzo wysokim stosunku zawartości faz sp^3/sp^2 . Wytworzone ścieżki diamentowe charakteryzują się rezystywnością na poziomie $10^{-2} \Omega\text{cm}$, a omówiony w rozdz. 4.3 współczynnik di odpowiadający za stosunek hybrydyzacji sp^3/sp^2 , jest większy niż 80.

2. Przedstawiony w rozdz. 5.3.2 wybór parametrów osadzania warstwy SiO_2 , parametrów fotolitografii i parametrów trawienia odpowiednich do zastosowania tak uformowanej maski z dwutlenku krzemu w procesie selektywnego osadzania warstw diamentowych dla czujników elektrochemicznych.

Opracowano procesy do wykorzystania polikrystalicznego materiału jakim jest diament do stworzenia struktur w skali mikroskopowej. Niejednorodność materiału wynikająca między innymi z polikrystaliczności w znaczący sposób utrudnia lub uniemożliwia zastosowanie standardowych mikroelektronicznych procesów obróbki do tworzenia struktur. Opracowane procesy posłużyły do wytworzenia mikroelektrod wykonanych z diamentu domieszkowanego borem. Umożliwiają one też wytworzenie prawie dowolnych struktur z diamentu z dokładnością rzędu setek nanometrów. Niedokładność ta jest podyktowana wielkością i kształtem ziaren krystalicznych w polikryształe diamentu.

3. Przedstawiony w rozdz. 6.3 sposób wytwarzania trójwarstwowych struktur z diamentu polikrystalicznego, zawierający warstwy izolacyjne, warstwy o niskiej rezystywności

i warstwy przewodzące odpowiednie dla elektrod elektrochemicznych, przy czym poszczególne warstwy mają różne, z góry przyjęte stosunki hybrydyzacji sp^3/sp^2 .

Wykazano, że warstwa diamentu zsyntezowana na innej warstwie diamentowej może uzyskać swoje własne właściwości niezależnie od współczynnika idealności diamentu di warstwy, która posłużyła za podłoże do wzrostu.

4. Przedstawiona w rozdz. 6 konstrukcja matrycy 16 mikroelektrod elektrochemicznych wytworzonych przy użyciu selektywnego osadzania diamentu domieszkowanego borem do zastosowań w elektrochemii, w tym dla cyklicznej voltamperometrii.

Wykonano zestaw mikroelektrod z BDD z możliwym niezależnym sygnałem do każdej elektrody. Nowatorskim rozwiązaniem w tym układzie jest zastosowanie diamentu wysoko domieszkowanego na potrzeby doprowadzeń sygnałów do elektrod. Na wykonanej matrycy elektrod można prowadzić niezależne badania na każdej elektrodzie jak i łączyć sygnał z kilku elektrod, co umożliwia optymalizację warunków pomiarowych w zależności od poziomów natężeń prądów pomiarowych.

5. Przedstawione w rozdz. 7.2.3 pierwsze zastosowanie opracowanej matrycy mikroelektrod diamentowych, umożliwiających niezależny pomiar na każdej z elektrod do elektrochemicznej detekcji substancji takich, jak leki.

Uzyskane wyniki z prac eksperymentalnych pokazują możliwość detekcji takich związków jak witamina C i paracetamol. Techniki voltamperometryczne wykonane na mikroelektrodach diamentowych pozwoliła nie tylko na ocenę jakościową zawartości powyższych związków w roztworach, ale także na analizę ilościową.

6. Dodatkowo, autor zainicjował badania opisane w rozdz. 5.1 dotyczące wykorzystania polialkoholu winylowego do zarodkowania podłoża z materiałów amorficznych dla wytwarzania warstw diamentowych. Opracowana metoda znalazła zastosowanie do wytworzenia przedstawionych w rozprawie czujników.

Wykonane prace badawcze są zastosowaniem metod z zakresu mikroelektroniki, inżynierii materiałowej i elektrochemii. Wykonanie przedstawionych w rozprawie prac, według programu opisanego w rozdz. 1.2 było możliwe dzięki połączeniu metod i rozwiązań znanych już wcześniej z nowymi rozwiązaniami przedstawionymi w powyżej w punktach 1-5.

Wytworzenie opisanego czujnika i pomyślne wykorzystanie go do przeprowadzenia detekcji witaminy C i paracetamolu dowodzi słuszności sformułowanej w rozdz. 1.2 tezy rozprawy.

Wyniki badań umożliwią dalszy rozwój prac przy konstrukcji przyrządów elektrochemicznych i elektronicznych z wykorzystaniem polikrystalicznego diamentu. A także umożliwią prowadzenie badań nad modyfikacją powierzchni mikroelektrod diamentowych do jednoczesnego wykrywania różnych związków chemicznych.

Publikacje powstałe w ramach realizacji pracy doktorskiej.

Efekty badań przedstawione w pracy zostały opublikowane w czasopismach, w tym również z listy filadelfijskiej. Najnowsze rezultaty już są przedmiotem recenzji będąc tematami publikacji. Szczegółową listę publikacji powstałych w ramach realizacji rozprawy przedstawiono poniżej.

Artykuły w czasopismach:

1. M. Ficek, M. Sobaszek, M. Gnyba, J. Ryl, Ł. Gołuński, M. Śmietana, J. Jasiński, P. Caban, R. Bogdanowicz; „Optical and electrical properties of boron doped diamond thin conductive films deposited on fused silica glass substrates”, *Applied Surface Science*, t. 387, s. 846–856, 2016.
2. M. Sobaszek, Ł. Skowroński, R. Bogdanowicz, K. Siuzdak, A. Cirocka, P. Zięba, M. Gnyba, M. Naparty, Ł. Gołuński, P. Płotka; „Optical and electrical properties of ultrathin transparent nanocrystalline boron-doped diamond electrodes”, *Optical Materials*, t. 42, s. 24–34, kwi. 2015.
3. L. Golunski, M. Sobaszek, M. Gardas, M. Gnyba, R. Bogdanowicz, M. Ficek, P. Płotka; „Optimization of Polycrystalline CVD Diamond Seeding with the Use of sp^3/sp^2 Raman Band Ratio”, *Acta Physica Polonica A*, t. 128, nr 1, s. 136–140, 2015.
4. Ł. Gołuński, K. Zwolski, i P. Płotka, „Electrical Characterization of Diamond/Boron Doped Diamond Nanostructures for Use in Harsh Environment Applications”, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, t. 104, nr 1, s. 012022, 2016.

Oprócz powyższych publikacji autor pracy przyczynił się do powstania publikacji o zbliżonej tematyce dotyczącej wzrostu diamentu, jego właściwości elektrycznych i badań elektrochemicznych. Poniżej wymieniono pozostałe artykuły, których wyniki badań miały wpływ na stworzenie pracy:

1. R. Bogdanowicz, A. Fabiańska, L. Gołuński, M. Sobaszek, M. Gnyba, J. Ryl, K. Darowicki, T. Ossowski, S.D. Janssens, K. Haenen, E.M. Siedlecka; „Influence of the boron doping level on the electrochemical oxidation of the azo dyes at Si/BDD thin film electrodes”, *Diamond and Related Materials*, t. 39, s. 82–88, paź. 2013.
2. R. Bogdanowicz, M. Sobaszek, J. Ryl, M. Gnyba, M. Ficek, Ł. Gołuński, J.W. Bock, M. Śmietana, K. Darowicki; „Improved surface coverage of an optical fibre with nanocrystalline diamond by the application of dip-coating seeding”, *Diamond and Related Materials*, t. 55, s. 52–63, 2015.
3. R. Bogdanowicz, M. Śmietana, M. Gnyba, M. Ficek, V. Stranak, Ł. Gołuński, M. Sobaszek, J.Ryl; „Nucleation and growth of CVD diamond on fused silica optical fibres with titanium dioxide interlayer”, *Phys. Status Solidi A*, t. 210, nr 10, s. 1991–1997, paź. 2013.
4. R. Bogdanowicz, M. Śmietana, M. Gnyba, J. Ryl, i M. Gardas, „Optical and structural properties of polycrystalline CVD diamond films grown on fused silica optical fibres pre-treated by high-power sonication seeding”, *Applied Physics A*, t. 116, nr 4, s. 1927–1937, 2014.
5. R. Bogdanowicz, L. Golunski, i M. Sobaszek, „Spatial characterization of H₂: CH₄ dissociation level in microwave ECR plasma source by fibre-optic OES”, *The European Physical Journal Special Topics*, t. 222, nr 9, s. 2223–2232, 2013.
6. K. Paprock, K. Fabisiak, R. Bogdanowicz, Ł. Gołuński, E. Staryga, M. Szybowicz, M. Kowalska, A. Banaszak., „Charge-based deep level transient spectroscopy of B-doped and undoped polycrystalline diamond films”, *Journal of Materials Science*, t. 52, nr 17, s. 10119–10126, 2017.

Literatura:

- [1] M. Krammer *i in.*, „CVD diamond sensors for charged particle detection”, *Diamond and Related Materials*, t. 10, nr 9, s. 1778–1782, wrz. 2001.
- [2] G. Mazzeo, S. Salvatori, M. C. Rossi, G. Conte, i M.-C. Castex, „Deep UV pulsed laser monitoring by CVD diamond sensors”, *Sensors and Actuators A: Physical*, t. 113, nr 3, s. 277–281, sie. 2004.
- [3] J. de Sanoit, E. Vanhove, P. Mailley, i P. Bergonzo, „Electrochemical diamond sensors for TNT detection in water”, *Electrochimica Acta*, t. 54, nr 24, s. 5688–5693, paź. 2009.
- [4] W. Adam *i in.*, „Performance of irradiated CVD diamond micro-strip sensors”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, t. 476, nr 3, s. 706–712, sty. 2002.
- [5] I. Taher, M. Aslam, M. A. Tamor, T. J. Potter, i R. C. Elder, „Piezoresistive microsensors using p-type CVD diamond films”, *Sensors and Actuators A: Physical*, t. 45, nr 1, s. 35–43, paź. 1994.
- [6] K. E. Spear, J. P. Dismukes, i E. Society, *Synthetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology*. John Wiley & Sons, 1994.
- [7] A. M. Zaitsev, *Optical Properties of Diamond: A Data Handbook*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [8] J. E. Butler i A. Sumant, „Butler Sumant nanodiamond review”, sty. 2013.
- [9] M. W. Geis, J. C. Twichell, i T. M. Lyszczarz, „Diamond emitters fabrication and theory”, *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, t. 14, nr 3, s. 2060–2067, maj 1996.
- [10] H. Liu i D. S. Dandy, „Studies on nucleation process in diamond CVD: an overview of recent developments”, *Diamond and Related Materials*, t. 4, nr 10, s. 1173–1188, wrz. 1995.
- [11] J. Asmussen i D. Reinhard, *Diamond Films Handbook*. CRC Press, 2002.
- [12] W. P. Kang *i in.*, „Diamond and carbon-derived vacuum micro- and nano-electronic devices”, *Diamond and Related Materials*, t. 14, nr 3–7, s. 685–691.
- [13] S. P. Gimenez, „Diamond MOSFET: An innovative layout to improve performance of ICs”, *Solid-State Electronics*, t. 54, nr 12, s. 1690–1696, grudz. 2010.
- [14] W. P. Kang, J. L. Davidson, Y. M. Wong, i K. Holmes, „Diamond vacuum field emission devices”, *Diamond and Related Materials*, t. 13, nr 4, s. 975–981, kwi. 2004.
- [15] A. Aleksov *i in.*, „Diamond field effect transistors—concepts and challenges”, *Diamond and Related Materials*, t. 12, nr 3, s. 391–398, mar. 2003.
- [16] A. Kovalenko *i in.*, „Diamond-based electrodes for organic photovoltaic devices”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, t. 134, s. 73–79, mar. 2015.



- [17] M. Liao, Y. Koide, i J. Alvarez, „Photovoltaic Schottky ultraviolet detectors fabricated on boron-doped homoepitaxial diamond layer”, *Appl. Phys. Lett.*, t. 88, nr 3, s. 033504, sty. 2006.
- [18] Z. Q. Ma i B. X. Liu, „Boron-doped diamond-like amorphous carbon as photovoltaic films in solar cell”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, t. 69, nr 4, s. 339–344, lis. 2001.
- [19] A. Qureshi, W. P. Kang, J. L. Davidson, i Y. Gurbuz, „Review on carbon-derived, solid-state, micro and nano sensors for electrochemical sensing applications”, *Diamond and Related Materials*, t. 18, s. 1401–1420, grudz. 2009.
- [20] A. Fabiańska *i in.*, „Electrochemical oxidation of sulphamerazine at boron-doped diamond electrodes: Influence of boron concentration”, *Phys. Status Solidi A*, t. 210, nr 10, s. 2040–2047, paź. 2013.
- [21] R. Bogdanowicz *i in.*, „Amperometric sensing of chemical oxygen demand at glassy carbon and silicon electrodes modified with boron-doped diamond”, *Sensors and Actuators B Chemical*, t. 189, sty. 2012.
- [22] J. P. Sullivan, T. A. Friedmann, i K. Hjort, „Diamond and Amorphous Carbon MEMS”, *MRS Bulletin*, t. 26, nr 4, s. 309–311, kwi. 2001.
- [23] J. K. Luo, Y. Q. Fu, H. R. Le, J. A. Williams, S. M. Spearing, i W. I. Milne, „Diamond and diamond-like carbon MEMS”, *J. Micromech. Microeng.*, t. 17, nr 7, s. S147, 2007.
- [24] J. Hees *i in.*, „Piezoelectric actuated micro-resonators based on the growth of diamond on aluminum nitride thin films”, *Nanotechnology*, t. 24, nr 2, s. 025601, 2013.
- [25] M. W. Varney, D. M. Aslam, A. Janoudi, H.-Y. Chan, i D. H. Wang, „Polycrystalline-Diamond MEMS Biosensors Including Neural Microelectrode-Arrays”, *Biosensors*, t. 1, nr 3, s. 118–133, sie. 2011.
- [26] P. H. Chen, C. L. Lin, Y. K. Liu, T. Y. Chung, i C. Y. Liu, „Diamond Heat Spreader Layer for High-Power Thin-GaN Light-Emitting Diodes”, *IEEE Photonics Technology Letters*, t. 20, nr 10, s. 845–847, maj 2008.
- [27] J. Ryl, L. Burczyk, R. Bogdanowicz, M. Sobaszek, i K. Darowicki, „Study on surface termination of boron-doped diamond electrodes under anodic polarization in H₂SO₄ by means of dynamic impedance technique”, *Carbon*, t. 96, s. 1093–1105, sty. 2016.
- [28] W. Gajewski *i in.*, „Electronic and optical properties of boron-doped nanocrystalline diamond films”, *Phys. Rev. B*, t. 79, nr 4, s. 045206, sty. 2009.
- [29] S. Matsumoto, „Development of diamond synthesis techniques at low pressures”, *Thin Solid Films*, t. 368, nr 2, s. 231–236, cze. 2000.
- [30] R. Bogdanowicz *i in.*, „Nucleation and growth of CVD diamond on fused silica optical fibres with titanium dioxide interlayer”, *Phys. Status Solidi A*, t. 210, nr 10, s. 1991–1997, paź. 2013.
- [31] M. R. Werner i W. R. Fahrner, „Review on materials, microsensors, systems and devices for high-temperature and harsh-environment applications”, *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, t. 48, nr 2, s. 249–257, kwi. 2001.

- [32] Y. Fu, H. Du, J. Miao, i Y. Liu, „Patterning of diamond microstructures on Si substrate by bulk and surface micromachining”, zaprezentowano na *Micromachining and Microfabrication*, 2000, t. 4230, s. 164–170.
- [33] D. B. Seley *i in.*, „Electroplate and Lift Lithography for Patterned Micro/Nanowires Using Ultrananocrystalline Diamond (UNCD) as a Reusable Template”, *ACS Appl Mater Interfaces*, t. 3, nr 4, s. 925–930, kwi. 2011.
- [34] G. F. Ding, H. P. Mao, Y. L. Cai, Y. H. Zhang, X. Yao, i X. L. Zhao, „Micromachining of CVD diamond by RIE for MEMS applications”, *Diamond and Related Materials*, t. 14, nr 9, s. 1543–1548, wrz. 2005.
- [35] Z. Shpilman *i in.*, „Oxidation and Etching of CVD Diamond by Thermal and Hyperthermal Atomic Oxygen”, *The Journal of Physical Chemistry C*, t. 114, nr 44, s. 18996–19003, lis. 2010.
- [36] J. K. Park, V. M. Ayres, J. Asmussen, i K. Mukherjee, „Precision micromachining of CVD diamond films”, *Diamond and Related Materials*, t. 9, nr 3, s. 1154–1158, kwi. 2000.
- [37] A. Stanishevsky, „Patterning of diamond and amorphous carbon films using focused ion beams”, *Thin Solid Films*, t. 398–399, s. 560–565, lis. 2001.
- [38] X. D. Wang, G. D. Hong, J. Zhang, B. L. Lin, H. Q. Gong, i W. Y. Wang, „Precise patterning of diamond films for MEMS application”, *Journal of Materials Processing Technology*, t. 127, nr 2, s. 230–233, wrz. 2002.
- [39] X. Jiang, E. Boettger, M. Paul, i C. -P. Klages, „Approach of selective nucleation and epitaxy of diamond films on Si(100)”, *Appl. Phys. Lett.*, t. 65, nr 12, s. 1519–1521, wrz. 1994.
- [40] S.-K. Lee, J.-H. Kim, M.-G. Jeong, M.-J. Song, i D.-S. Lim, „Direct deposition of patterned nanocrystalline CVD diamond using an electrostatic self-assembly method with nanodiamond particles”, *Nanotechnology*, t. 21, nr 50, s. 505302, 2010.
- [41] J. S. Ma *i in.*, „Selective nucleation and growth of diamond particles by plasma-assisted chemical vapor deposition”, *Appl. Phys. Lett.*, t. 55, nr 11, s. 1071–1073, wrz. 1989.
- [42] P. A. Dennig, H. Shiomi, D. A. Stevenson, i N. M. Johnson, „Influence of substrate treatments on diamond thin film nucleation”, *Thin Solid Films*, t. 212, nr 1, s. 63–67, maj 1992.
- [43] W. P. Kang *i in.*, „Micropatterned polycrystalline diamond field emitter vacuum diode arrays”, *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, t. 14, nr 3, s. 2068–2071, maj 1996.
- [44] R. Ramesham, „Fabrication of diamond microstructures for microelectromechanical systems (MEMS) by a surface micromachining process”, *Thin Solid Films*, t. 340, nr 1, s. 1–6, luty 1999.
- [45] H. Zhuang, B. Song, T. Staedler, i X. Jiang, „Microcontact Printing of Monodiamond Nanoparticles: An Effective Route to Patterned Diamond Structure Fabrication”, *Langmuir*, t. 27, nr 19, s. 11981–11989, paź. 2011.

- [46] A. C. Taylor, R. Edgington, i R. B. Jackman, „Patterning of nanodiamond tracks and nanocrystalline diamond films using a micropipette for additive direct-write processing”, *ACS applied materials & interfaces*, t. 7, nr 12, s. 6490–6495, 2015.
- [47] J. Nishizawa, P. Plotka, i T. Kurabayashi, „Ballistic and tunneling GaAs static induction transistors: nano-devices for THz electronics”, *IEEE Transactions on Electron Devices*, t. 49, nr 7, s. 1102–1111, lip. 2002.
- [48] J. Nishizawa, P. Plotka, i T. Kurabayashi, „GaAs area-selective regrowth with molecular layer epitaxy for integration of low noise and power transistors, and Schottky diodes”, *Phys. Status Solidi (c)*, t. 5, nr 9, s. 2799–2801, lip. 2008.
- [49] J. Nishizawa, Y. Oyama, P. Plotka, i H. Sakuraba, „Optimization of low temperature surface treatment of GaAs crystal”, *Surface Science*, t. 348, nr 1, s. 105–114, mar. 1996.
- [50] I. Aharonovich *i in.*, „Homoepitaxial Growth of Single Crystal Diamond Membranes for Quantum Information Processing”, *Adv. Mater.*, t. 24, nr 10, s. OP54–OP59, mar. 2012.
- [51] R. Müller, P. Schmid, A. Munding, R. Gronmaier, i E. Kohn, „Elements for surface microfluidics in diamond”, *Diamond and Related Materials*, t. 13, nr 4, s. 780–784, kwi. 2004.
- [52] B. C. Lourenção, R. A. Medeiros, R. C. Rocha-Filho, L. H. Mazo, i O. Fatibello-Filho, „Simultaneous voltammetric determination of paracetamol and caffeine in pharmaceutical formulations using a boron-doped diamond electrode”, *Talanta*, t. 78, nr 3, s. 748–752, maj 2009.
- [53] C. Radovan, C. Cofan, i D. Cinghita, „Simultaneous Determination of Acetaminophen and Ascorbic Acid at an Unmodified Boron-Doped Diamond Electrode by Differential Pulse Voltammetry in Buffered Media”, *Electroanalysis*, t. 20, nr 12, s. 1346–1353.
- [54] E. A. McGaw i G. M. Swain, „A comparison of boron-doped diamond thin-film and Hg-coated glassy carbon electrodes for anodic stripping voltammetric determination of heavy metal ions in aqueous media”, *Analytica Chimica Acta*, t. 575, nr 2, s. 180–189, sie. 2006.
- [55] E. Popa, H. Notsu, T. Miwa, D. A. Tryk, i A. Fujishima, „Selective electrochemical detection of dopamine in the presence of ascorbic acid at anodized diamond thin film electrodes”, *Electrochemical and solid-state letters*, t. 2, nr 1, s. 49–51, 1999.
- [56] A. E. Cohen i R. R. Kunz, „Large-area interdigitated array microelectrodes for electrochemical sensing”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, t. 62, nr 1, s. 23–29, 2000.
- [57] A. E. Hess, D. M. Sabens, H. B. Martin, i C. A. Zorman, „Diamond-on-Polymer Microelectrode Arrays Fabricated Using a Chemical Release Transfer Process”, *Journal of Microelectromechanical Systems*, t. 20, nr 4, s. 867–875, sie. 2011.
- [58] V. Carabelli *i in.*, „Planar diamond-based multiarrays to monitor neurotransmitter release and action potential firing: new perspectives in cellular neuroscience”, *ACS chemical neuroscience*, t. 8, nr 2, s. 252–264, 2017.

- [59] T. Hayasaka *i in.*, „Integration of boron-doped diamond microelectrode on CMOS-based amperometric sensor array by film transfer technology”, *Journal of Microelectromechanical Systems*, t. 24, nr 4, s. 958–967, 2015.
- [60] T. Watanabe *i in.*, „Fabrication of a microfluidic device with boron-doped diamond electrodes for electrochemical analysis”, *Electrochimica Acta*, t. 197, s. 159–166, 2016.
- [61] M. Ensich *i in.*, „Isatin Detection Using a Boron-Doped Diamond 3-in-1 Sensing Platform”, *Analytical chemistry*, t. 90, nr 3, s. 1951–1958, 2018.
- [62] M. B. Joseph *i in.*, „Fabrication route for the production of coplanar, diamond insulated, boron doped diamond macro-and microelectrodes of any geometry”, *Analytical chemistry*, t. 86, nr 11, s. 5238–5244, 2014.
- [63] C. A. Rusinek, M. F. Becker, R. Rechenberg, i T. Schuelke, „Fabrication and characterization of boron doped diamond microelectrode arrays of varied geometry”, *Electrochemistry Communications*, t. 73, s. 10–14, 2016.
- [64] I. Montenegro, M. A. Queirós, i J. L. Daschbach, Red., *Microelectrodes: Theory and Applications*. Springer Netherlands, 1991.
- [65] X.-J. Huang, A. M. O’Mahony, i R. G. Compton, „Microelectrode arrays for electrochemistry: approaches to fabrication”, *Small*, t. 5, nr 7, s. 776–788, 2009.
- [66] Z.-W. Fan i L.-W. Hourng, „The analysis and investigation on the microelectrode fabrication by electrochemical machining”, *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, t. 49, nr 7–8, s. 659–666, 2009.
- [67] J. J. Burmeister, K. Moxon, i G. A. Gerhardt, „Ceramic-based multisite microelectrodes for electrochemical recordings”, *Analytical chemistry*, t. 72, nr 1, s. 187–192, 2000.
- [68] H. Yang, M. T. Rahman, D. Du, R. Panat, i Y. Lin, „3-D printed adjustable microelectrode arrays for electrochemical sensing and biosensing”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, t. 230, s. 600–606, 2016.
- [69] B. Ghane-Motlagh i M. Sawan, „Design and implementation challenges of microelectrode arrays: a review”, *Materials Sciences and Applications*, t. 4, nr 08, s. 483, 2013.
- [70] F. A. Aguiar, A. J. Gallant, M. C. Rosamond, A. Rhodes, D. Wood, i R. Katakay, „Conical recessed gold microelectrode arrays produced during photolithographic methods: Characterisation and causes”, *Electrochemistry communications*, t. 9, nr 5, s. 879–885, 2007.
- [71] M. Yang, F. Qu, Y. Li, Y. He, G. Shen, i R. Yu, „Direct electrochemistry of hemoglobin in gold nanowire array”, *Biosensors and Bioelectronics*, t. 23, nr 3, s. 414–420, 2007.
- [72] J. Liu *i in.*, „Carbon-decorated ZnO nanowire array: a novel platform for direct electrochemistry of enzymes and biosensing applications”, *Electrochemistry Communications*, t. 11, nr 1, s. 202–205, 2009.

- [73] C. Mu, Q. Zhao, D. Xu, Q. Zhuang, i Y. Shao, „Silicon nanotube array/gold electrode for direct electrochemistry of cytochrome c”, *The Journal of Physical Chemistry B*, t. 111, nr 6, s. 1491–1495, 2007.
- [74] M. Wang, Z. Bao, X. Wang, i X. Xu, „Fabrication of disk microelectrode arrays and their application to micro-hole drilling using electrochemical micromachining”, *Precision Engineering*, t. 46, s. 184–192, 2016.
- [75] L. Yang, Y. Li, i G. F. Erf, „Interdigitated Array Microelectrode-Based Electrochemical Impedance Immunosensor for Detection of Escherichia coli O157: H7”, *Analytical chemistry*, t. 76, nr 4, s. 1107–1113, 2004.
- [76] Y. Li i in., „A method for patterning multiple types of cells by using electrochemical desorption of self-assembled monolayers within microfluidic channels”, *Angewandte Chemie International Edition*, t. 46, nr 7, s. 1094–1096, 2007.
- [77] G. Wittstock, B. Gründig, B. Strehlitz, i K. Zimmer, „Evaluation of microelectrode arrays for amperometric detection by scanning electrochemical microscopy”, *Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis*, t. 10, nr 8, s. 526–531, 1998.
- [78] B. Fan, Y. Zhu, R. Rechenberg, C. A. Rusinek, M. F. Becker, i W. Li, „Large-scale, all polycrystalline diamond structures transferred onto flexible Parylene-C films for neurotransmitter sensing”, *Lab on a Chip*, t. 17, nr 18, s. 3159–3167, 2017.
- [79] T. Kolber, K. Piplits, R. Haubner, i H. Hutter, „Quantitative investigation of boron incorporation in polycrystalline CVD diamond films by SIMS”, *Fresenius J Anal Chem*, t. 365, nr 8, s. 636–641, grudz. 1999.
- [80] H. Spicka i in., „Investigations of the incorporation of B, P and N into CVD-diamond films by secondary ion mass spectrometry”, *Diamond and Related Materials*, t. 5, nr 3, s. 383–387, kwi. 1996.
- [81] G. F. Cardinale i C. J. Robinson, „Fracture strength measurement of filament assisted CVD polycrystalline diamond films”, *Journal of Materials Research*, t. 7, nr 6, s. 1432–1437, cze. 1992.
- [82] F. Rossini i R. Jessup, „Heat and free energy of formation of carbon dioxide, and of transition between graphite and diamond”, *Journal of research of the National Bureau of Standards*, nr 21, s. 491–512, paź. 1938.
- [83] F. P. Bundy, „The P, T phase and reaction diagram for elemental carbon, 1979”, *J. Geophys. Res.*, t. 85, nr B12, s. 6930–6936, grudz. 1980.
- [84] F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong, i R. H. W. Jun, „Man-Made Diamonds”, *Nature*, t. 176, nr 4471, s. 51–55, lip. 1955.
- [85] P. S. DeCarli i J. C. Jamieson, „Formation of Diamond by Explosive Shock”, *Science*, t. 133, nr 3467, s. 1821–1822, cze. 1961.



- [86] B. J. Alder i R. H. Christian, „Behavior of Strongly Shocked Carbon”, *Phys. Rev. Lett.*, t. 7, nr 10, s. 367–369, lis. 1961.
- [87] W. G. Eversole, „Synthesis of diamond”, US3030188A, 24-lis-1961.
- [88] J. C. Angus, H. A. Will, i W. S. Stanko, „Growth of Diamond Seed Crystals by Vapor Deposition”, *Journal of Applied Physics*, t. 39, s. 2915–2922, maj 1968.
- [89] B. V. Deryagin i D. V. Fedoseev, „Epitaxial Synthesis of Diamond in the Metastable Region”, *Russian Chemical Reviews*, t. 39, nr 9, s. 783–788, wrz. 1970.
- [90] B. V. Derjaguin i D. B. Fedoseev, „The Synthesis of Diamond at Low Pressure”, *Scientific American*, t. 233, nr 5, s. 102–109, 1975.
- [91] B. V. Spitsyn, L. L. Bouilov, i B. V. Derjaguin, „Vapor growth of diamond on diamond and other surfaces”, *Journal of Crystal Growth*, t. 52, s. 219–226, kwi. 1981.
- [92] J. Isberg *i in.*, „High Carrier Mobility in Single-Crystal Plasma-Deposited Diamond”, *Science*, t. 297, nr 5587, s. 1670–1672, wrz. 2002.
- [93] F. P. Bundy, „Pressure-temperature phase diagram of elemental carbon”, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, t. 156, nr 1, s. 169–178, mar. 1989.
- [94] G. W. Yang, „Laser ablation in liquids: Applications in the synthesis of nanocrystals”, *Progress in Materials Science*, t. 52, nr 4, s. 648–698, maj 2007.
- [95] G.-W. Yang, J.-B. Wang, i Q.-X. Liu, „Preparation of nano-crystalline diamonds using pulsed laser induced reactive quenching”, *J. Phys.: Condens. Matter*, t. 10, nr 35, s. 7923, 1998.
- [96] „«Ogólnopolski Katalog Szkolnictwa», podręczniki online”. [Online]. Dostępne na: <https://www.szkolnictwo.pl/szukaj/szukaj,grafit>. [Udostępniono: 04-lip-2018].
- [97] M. Frenklach i K. E. Spear, „Growth mechanism of vapor-deposited diamond”, *Journal of Materials Research*, t. 3, nr 1, s. 133–140, luty 1988.
- [98] S. W. Reeve i W. A. Weimer, „Plasma diagnostics of a direct-current arcjet diamond reactor. II. Optical emission spectroscopy”, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, t. 13, nr 2, s. 359–367, mar. 1995.
- [99] A. Gicquel *i in.*, „Spectroscopic analysis and chemical kinetics modeling of a diamond deposition plasma reactor”, *Diamond and Related Materials*, t. 3, nr 4, s. 581–586, kwi. 1994.
- [100] M. N. R. Ashfold *i in.*, „Unravelling aspects of the gas phase chemistry involved in diamond chemical vapour deposition”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, t. 3, nr 17, s. 3471–3485, sty. 2001.
- [101] P. W. May i Y. A. Mankelevich, „From Ultrananocrystalline Diamond to Single Crystal Diamond Growth in Hot Filament and Microwave Plasma-Enhanced CVD Reactors: a Unified Model for Growth Rates and Grain Sizes”, *J. Phys. Chem. C*, t. 112, nr 32, s. 12432–12441, sie. 2008.
- [102] P. W. May, „The New Diamond Age?”, *Science*, t. 319, nr 5869, s. 1490–1491, mar. 2008.
- [103] D. R. Lide, G. Baysinger, S. Chemistry, L. I. Berger, R. N. Goldberg, i H. V. Kehiaian, „CRC Handbook of Chemistry and Physics”, s. 2660.

- [104] R. Bogdanowicz, „Optoelektroniczny monitoring stanu wzbudzenia plazmy niskotemperaturowej w procesach syntezy optycznych warstw diamentopodobnych”, 2009.
- [105] S. Matsumoto, Y. Sato, M. Tsutsumi, i N. Setaka, „Growth of diamond particles from methane-hydrogen gas”, *J Mater Sci*, t. 17, nr 11, s. 3106–3112, lis. 1982.
- [106] M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto, i N. Setaka, „Diamond synthesis from gas phase in microwave plasma”, *Journal of Crystal Growth*, t. 62, nr 3, s. 642–644, sie. 1983.
- [107] K. Sugiyama, K. Kiyokawa, H. Matsuoka, A. Itou, K. Hasegawa, i K. Tsutsumi, „Generation of non-equilibrium plasma at atmospheric pressure and application for chemical process”, *Thin Solid Films*, t. 316, nr 1, s. 117–122, mar. 1998.
- [108] J. Wang, *Analytical Electrochemistry*. John Wiley & Sons, 2006.
- [109] E. Brillas i C. A. Martinez-Huitle, *Synthetic Diamond Films: Preparation, Electrochemistry, Characterization, and Applications*. John Wiley & Sons, 2011.
- [110] A. Netto i M. Frenklach, „Kinetic Monte Carlo simulations of CVD diamond growth—Interplay among growth, etching, and migration”, *Diamond and Related Materials*, t. 14, nr 10, s. 1630–1646, paź. 2005.
- [111] Y. A. Mankelevich i P. W. May, „New insights into the mechanism of CVD diamond growth: Single crystal diamond in MW PECVD reactors”, *Diamond and Related Materials*, t. 17, nr 7, s. 1021–1028, lip. 2008.
- [112] Y. Lifshitz *i in.*, „The Mechanism of Diamond Nucleation from Energetic Species”, *Science*, t. 297, nr 5586, s. 1531–1533, sie. 2002.
- [113] M. A. Prelas, G. Popovici, i L. K. Bigelow, *Handbook of Industrial Diamonds and Diamond Films*. CRC Press, 1997.
- [114] A. C. Ferrari i J. Robertson, „Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond”, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, t. 362, nr 1824, s. 2477–2512, 2004.
- [115] P. K. Bachmann, D. Leers, i H. Lydtin, „Towards a general concept of diamond chemical vapour deposition”, *Diamond and Related Materials*, t. 1, nr 1, s. 1–12, 1991.
- [116] S.-T. Lee, Z. Lin, i X. Jiang, „CVD diamond films: nucleation and growth”, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, t. 25, nr 4, s. 123–154, 1999.
- [117] L. Golunskia *i in.*, „Optimization of Polycrystalline CVD Diamond Seeding with the Use of sp³/sp² Raman Band Ratio”, *Acta Physica Polonica A*, t. 128, nr 1, s. 136–140, 2015.
- [118] R. Bogdanowicz *i in.*, „Influence of the boron doping level on the electrochemical oxidation of the azo dyes at Si/BDD thin film electrodes”, *Diamond and Related Materials*, t. 39, s. 82–88, paź. 2013.
- [119] D. Wu *i in.*, „Optical properties of boron-doped diamond”, *Phys. Rev. B*, t. 73, nr 1, s. 012501, sty. 2006.

- [120] R. G. Farrer, „On the substitutional nitrogen donor in diamond”, *Solid State Communications*, t. 7, nr 9, s. 685–688, maj 1969.
- [121] J. Birrell, J. E. Gerbi, O. Auciello, J. M. Gibson, D. M. Gruen, i J. A. Carlisle, „Bonding structure in nitrogen doped ultrananocrystalline diamond”, *Journal of Applied Physics*, t. 93, nr 9, s. 5606–5612, kwi. 2003.
- [122] S. Koizumi, T. Teraji, i H. Kanda, „Phosphorus-doped chemical vapor deposition of diamond”, *Diamond and Related Materials*, t. 9, nr 3, s. 935–940, kwi. 2000.
- [123] M. Hasegawa, T. Teraji, i S. Koizumi, „Lattice location of phosphorus in n-type homoepitaxial diamond films grown by chemical-vapor deposition”, *Appl. Phys. Lett.*, t. 79, nr 19, s. 3068–3070, paź. 2001.
- [124] E. Gheeraert, S. Koizumi, T. Teraji, H. Kanda, i M. Nesládek, „Electronic States of Boron and Phosphorus in Diamond”, *phys. stat. sol. (a)*, t. 174, nr 1, s. 39–51, lip. 1999.
- [125] S. Koizumi *i in.*, „Growth and characterization of phosphorus doped n-type diamond thin films”, *Diamond and Related Materials*, t. 7, nr 2, s. 540–544, luty 1998.
- [126] P. Serp i B. Machado, *Nanostructured Carbon Materials for Catalysis*. Royal Society of Chemistry, 2015.
- [127] X. Wu i L. R. Radovic, „Ab Initio Molecular Orbital Study on the Electronic Structures and Reactivity of Boron-Substituted Carbon”, *J. Phys. Chem. A*, t. 108, nr 42, s. 9180–9187, paź. 2004.
- [128] J. H. T. Luong, K. B. Male, i J. D. Glennon, „Boron-doped diamond electrode: synthesis, characterization, functionalization and analytical applications”, *Analyst*, t. 134, nr 10, s. 1965–1979, wrz. 2009.
- [129] J. Mort *i in.*, „Boron doping of diamond thin films”, *Applied Physics Letters*, t. 55, nr 11, s. 1121–1123, lip. 1989.
- [130] M. Sobaszek *i in.*, „Optical and electrical properties of ultrathin transparent nanocrystalline boron-doped diamond electrodes”, *Optical Materials*, t. 42, s. 24–34, kwi. 2015.
- [131] A. T. Collins i A. W. S. Williams, „The nature of the acceptor centre in semiconducting diamond”, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, t. 4, nr 13, s. 1789, 1971.
- [132] M. Hata, M. Tsuda, N. Fujii, i S. Oikawa, „Surface migration enhancement of adatoms in the photoexcited process on reconstructed diamond (001) surfaces”, *Applied Surface Science*, t. 79–80, s. 255–263, maj 1994.
- [133] P. Wurzinger, P. Pongratz, P. Hartmann, R. Haubner, i B. Lux, „Investigation of the boron incorporation in polycrystalline CVD diamond films by TEM, EELS and Raman spectroscopy”, *Diamond and Related Materials*, t. 6, nr 5, s. 763–768, kwi. 1997.
- [134] J. C. Angus, Y. V. Pleskov, i S. C. Eaton, „Electrochemistry of diamond”, w *Semiconductors and semimetals*, t. 77, Elsevier, 2004, s. 97–119.
- [135] X. H. Wang *i in.*, „Effects of boron doping on the surface morphology and structural imperfections of diamond films”, *Diamond and Related Materials*, t. 1, nr 7, s. 828–835, 1992.

- [136] P. Hartmann *i in.*, „Diamond growth with boron addition”, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, t. 16, nr 3, s. 223–232, sty. 1998.
- [137] Y. Muto, T. Sugino, J. Shirafuji, i K. Kobashi, „Electrical conduction in undoped diamond films prepared by chemical vapor deposition”, *Appl. Phys. Lett.*, t. 59, nr 7, s. 843–845, sie. 1991.
- [138] S. Bhattacharyya *i in.*, „Synthesis and characterization of highly-conducting nitrogen-doped ultrananocrystalline diamond films”, *Appl. Phys. Lett.*, t. 79, nr 10, s. 1441–1443, sie. 2001.
- [139] N. Dwivedi, S. Kumar, H. K. Malik, Govind, C. M. S. Rauthan, i O. S. Panwar, „Correlation of sp³ and sp² fraction of carbon with electrical, optical and nano-mechanical properties of argon-diluted diamond-like carbon films”, *Applied Surface Science*, t. 257, nr 15, s. 6804–6810, maj 2011.
- [140] J. Bardeen, „Surface States and Rectification at a Metal Semi-Conductor Contact”, *Phys. Rev.*, t. 71, nr 10, s. 717–727, maj 1947.
- [141] S. M. Sze i K. K. Ng, *Physics of semiconductor devices*. John Wiley & sons, 2006.
- [142] C. Toma, „Nanoscale characterization and modification of the electronic properties of hydrogen terminated diamond surfaces.”, 2008.
- [143] F. J. Himpsel, J. A. Knapp, J. A. VanVechten, i D. E. Eastman, „Quantum photoyield of diamond (111)—A stable negative-affinity emitter”, *Physical Review B*, t. 20, nr 2, s. 624, 1979.
- [144] R. S. Sussmann, *CVD diamond for electronic devices and sensors*, t. 26. John Wiley & Sons, 2009.
- [145] Y. Mori, H. Kawarada, i A. Hiraki, „Properties of metal/diamond interfaces and effects of oxygen adsorbed onto diamond surface”, *Appl. Phys. Lett.*, t. 58, nr 9, s. 940–941, mar. 1991.
- [146] M. Itoh i H. Kawarada, „Fabrication and characterization of metal-semiconductor field-effect transistor utilizing diamond surface-conductive layer”, *Japanese journal of applied physics*, t. 34, nr 9R, s. 4677, 1995.
- [147] T. Tachibana, B. E. Williams, i J. T. Glass, „Correlation of the electrical properties of metal contacts on diamond films with the chemical nature of the metal-diamond interface. II. Titanium contacts: A carbide-forming metal”, *Physical Review B*, t. 45, nr 20, s. 11975, 1992.
- [148] I. Barshack *i in.*, „A Novel Method for “Wet” SEM”, *Ultrastructural Pathology*, t. 28, nr 1, s. 29–31, sty. 2004.
- [149] X. Z. Liao, R. J. Zhang, C. S. Lee, S. T. Lee, i Y. W. Lam, „The influence of boron doping on the structure and characteristics of diamond thin films”, *Diamond and Related Materials*, t. 6, nr 2, s. 521–525, mar. 1997.
- [150] A. Aina, „In situ monitoring of pharmaceutical crystallisation”, lip. 2012.
- [151] D. S. Knight i W. B. White, „Characterization of diamond films by Raman spectroscopy”, *Journal of Materials Research*, t. 4, nr 2, s. 385–393, kwi. 1989.
- [152] M. Bernard, C. Baron, i A. Deneuve, „About the origin of the low wave number structures of the Raman spectra of heavily boron doped diamond films”, *Diamond and Related Materials*, t. 13, nr 4, s. 896–899, kwi. 2004.

- [153] J. W. Ager, W. Walukiewicz, M. McCluskey, M. A. Plano, i M. I. Landstrass, „Fano interference of the Raman phonon in heavily boron-doped diamond films grown by chemical vapor deposition”, *Appl. Phys. Lett.*, t. 66, nr 5, s. 616–618, sty. 1995.
- [154] P. W. May, W. J. Ludlow, M. Hannaway, P. J. Heard, J. A. Smith, i K. N. Rosser, „Raman and conductivity studies of boron-doped microcrystalline diamond, faceted nanocrystalline diamond and cauliflower diamond films”, *Diamond and Related Materials*, t. 17, nr 2, s. 105–117, luty 2008.
- [155] F. C. Tai, S. C. Lee, J. Chen, C. Wei, i S. H. Chang, „Multipeak fitting analysis of Raman spectra on DLCH film”, *Journal of Raman Spectroscopy*, t. 40, nr 8, s. 1055–1059, sie. 2009.
- [156] R. E. Shroder, R. J. Nemanich, i J. T. Glass, „Analysis of the composite structures in diamond thin films by Raman spectroscopy”, *Physical Review B*, t. 41, nr 6, s. 3738, 1990.
- [157] J. Schwan, S. Ulrich, V. Batori, H. Ehrhardt, i S. R. P. Silva, „Raman spectroscopy on amorphous carbon films”, *Journal of Applied Physics*, t. 80, nr 1, s. 440–447, 1996.
- [158] R. J. Nemanich, J. T. Glass, G. Lucovsky, i R. E. Shroder, „Raman scattering characterization of carbon bonding in diamond and diamondlike thin films”, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, t. 6, nr 3, s. 1783–1787, 1988.
- [159] N. Ali *i in.*, „Optimisation of the new time-modulated CVD process using the Taguchi method”, *Thin Solid Films*, t. 469–470, s. 154–160, grudz. 2004.
- [160] A. Mallik *i in.*, „Characterizations of microwave plasma CVD grown polycrystalline diamond coatings for advanced technological applications”, *Processing and Application of Ceramics*, t. 8, nr 2, s. 69–80, 2014.
- [161] F. M. Smits, „Measurement of sheet resistivities with the four-point probe”, *Bell Labs Technical Journal*, t. 37, nr 3, s. 711–718, 1958.
- [162] „Finite-Size Corrections for 4-Point Probe Measurements”. [Online]. Dostępne na: <http://four-point-probes.com/finite-size-corrections-for-4-point-probe-measurements/>. [Udostępiono: 11-grudz-2017].
- [163] A. Shimamoto, K. Yamashita, H. Inoue, S. Yang, M. Iwata, i N. Ike, „A Nondestructive Evaluation Method: Measuring the Fixed Strength of Spot-Welded Joint Points by Surface Electrical Resistivity”, *J. Pressure Vessel Technol.*, t. 135, nr 2, s. 021501-021501–7, mar. 2013.
- [164] D. K. Schroder, *Semiconductor material and device characterization*. John Wiley & Sons, 2006.
- [165] G. M. Swain, „The use of CVD diamond thin films in electrochemical systems”, *Adv. Mater.*, t. 6, nr 5, s. 388–392, maj 1994.
- [166] G. M. Swain i R. Ramesham, „The electrochemical activity of boron-doped polycrystalline diamond thin film electrodes”, *Anal. Chem.*, t. 65, nr 4, s. 345–351, luty 1993.
- [167] J. Iniesta, P. A. Michaud, M. Panizza, G. Cerisola, A. Aldaz, i C. Cominellis, „Electrochemical oxidation of phenol at boron-doped diamond electrode”, *Electrochimica Acta*, t. 46, nr 23, s. 3573–3578, sie. 2001.

- [168] I. Ufnalska, „Woltamperometria - instrukcja laboratoryjna”.
- [169] R. S. Nicholson i I. Shain, „Theory of stationary electrode polarography. Single scan and cyclic methods applied to reversible, irreversible, and kinetic systems.”, *Analytical Chemistry*, t. 36, nr 4, s. 706–723, 1964.
- [170] J. Wang, *Analytical electrochemistry*, 3rd ed. Hoboken, N.J: Wiley-VCH, 2006.
- [171] Z. Stojek, „Pulse Voltammetry”, w *Electroanalytical Methods*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2005, s. 99–110.
- [172] K. Aoki, K. Tokuda, i H. Matsuda, „Theory of differential pulse voltammetry at stationary planar electrodes”, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, t. 175, nr 1, s. 1–13, wrz. 1984.
- [173] D. M. Gruen, „Nanocrystalline diamond films”, *Annual Review of Materials Science*, t. 29, nr 1, s. 211–259, 1999.
- [174] O. A. Williams, O. Douhéret, M. Daenen, K. Haenen, E. Ōsawa, i M. Takahashi, „Enhanced diamond nucleation on monodispersed nanocrystalline diamond”, *Chemical Physics Letters*, t. 445, nr 4, s. 255–258, wrz. 2007.
- [175] R. Bogdanowicz *i in.*, „Improved surface coverage of an optical fibre with nanocrystalline diamond by the application of dip-coating seeding”, *Diamond and Related Materials*, t. 55, s. 52–63, 2015.
- [176] R. Bogdanowicz, M. Śmietana, M. Gnyba, L. Gołunski, J. Ryl, i M. Gardas, „Optical and structural properties of polycrystalline CVD diamond films grown on fused silica optical fibres pre-treated by high-power sonication seeding”, *Applied Physics A*, t. 116, nr 4, s. 1927–1937, 2014.
- [177] M. Ficek *i in.*, „Optical and electrical properties of boron doped diamond thin conductive films deposited on fused silica glass substrates”, *Applied Surface Science*, t. 387, s. 846–856, 2016.
- [178] M. Varga, T. Ižák, A. Kromka, M. Veselý, K. Hruška, i M. Michalka, „Study of diamond film nucleation by ultrasonic seeding in different solutions”, *centr.eur.j.phys.*, t. 10, nr 1, s. 218–224, luty 2012.
- [179] E. Scorsone, S. Saada, J. C. Arnault, i P. Bergonzo, „Enhanced control of diamond nanoparticle seeding using a polymer matrix”, *Journal of Applied Physics*, t. 106, nr 1, s. 014908, lip. 2009.
- [180] W. Zhu, F. R. Sivazlian, B. R. Stoner, i J. T. Glass, „Nucleation and selected area deposition of diamond by biased hot filament chemical vapor deposition”, *Journal of materials research*, t. 10, nr 2, s. 425–430, 1995.
- [181] A. Stacey, I. Aharonovich, S. Prawer, i J. E. Butler, „Controlled synthesis of high quality micro/nano-diamonds by microwave plasma chemical vapor deposition”, *Diamond and Related Materials*, t. 18, nr 1, s. 51–55, sty. 2009.

- [182] X. Liu, T. Yu, Q. Wei, Z. Yu, i X. Xu, „Enhanced diamond nucleation on copper substrates by employing an electrostatic self-assembly seeding process with modified nanodiamond particles”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, t. 412, s. 82–89, paź. 2012.
- [183] M. Wang *i in.*, „Seed-free growth of diamond patterns on silicon predefined by femtosecond laser direct writing”, *Crystal Growth & Design*, t. 13, nr 2, s. 716–722, 2013.
- [184] M. Daenen, O. A. Williams, J. D’Haen, K. Haenen, i M. Nesládek, „Seeding, growth and characterization of nanocrystalline diamond films on various substrates”, *phys. stat. sol. (a)*, t. 203, nr 12, s. 3005–3010, wrz. 2006.
- [185] R. Akhvlediani, I. Lior, S. Michaelson, i A. Hoffman, „Nanometer rough, sub-micrometer-thick and continuous diamond chemical vapor deposition film promoted by a synergetic ultrasonic effect”, *Diamond and Related Materials*, t. 11, nr 3, s. 545–549, mar. 2002.
- [186] W. A. Pliskin i H. S. Lehman, „Structural Evaluation of Silicon Oxide Films”, *J. Electrochem. Soc.*, t. 112, nr 10, s. 1013–1019, sty. 1965.
- [187] J. Philip *i in.*, „Elastic, mechanical, and thermal properties of nanocrystalline diamond films”, *Journal of Applied Physics*, t. 93, nr 4, s. 2164–2171, sty. 2003.
- [188] „Instrukcja laboratoryjna uniwersytet Princetone, New Jersey, USA”. [Online]. Dostępne na: https://www.google.pl/search?source=hp&ei=pS4bW4XOLIfQwAL2o5KQCA&q=az+5214+spin+curves&oq=az+5214+spin+curves&gs_l=psy-ab.3..0i22i10i30k1j0i22i30k1.396.6880.0.7000.21.19.0.0.0.0.132.1797.17j2.19.0...0...1c.1.64.psy-ab.2.19.1796.0..0j35i39k1j0i131k1j0i13k1j0i203k1.0.Nr9MZdd11IM. [Udostępniono: 09-cze-2018].
- [189] „What is e-beam evaporation? - ALB Materials Inc”. [Online]. Dostępne na: <https://www.albmaterials.com/what-is-e-beam-evaporation.html>. [Udostępniono: 09-cze-2018].
- [190] Y. Ando, Y. Nishibayashi, K. Kobashi, T. Hirao, i K. Oura, „Smooth and high-rate reactive ion etching of diamond”, *Diamond and Related Materials*, t. 11, nr 3, s. 824–827, mar. 2002.
- [191] H. Guo, Y. Qi, i X. Li, „Adhesion at diamond/metal interfaces: A density functional theory study”, *Journal of Applied Physics*, t. 107, nr 3, s. 033722, luty 2010.
- [192] Ł. Gołuński, K. Zwolski, i P. Płotka, „Electrical Characterization of Diamond/Boron Doped Diamond Nanostructures for Use in Harsh Environment Applications”, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, t. 104, nr 1, s. 012022, 2016.
- [193] M. Nunotani *i in.*, „Effects of Oxygen Addition on Diamond Film Growth by Electron-Cyclotron-Resonance Microwave Plasma CVD Apparatus”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, t. 30, nr 7A, s. L1199, lip. 1991.
- [194] D. S. Dandy, „Influence of the gas phase on doping in diamond chemical vapor deposition”, *Thin Solid Films*, t. 381, nr 1, s. 1–5, 2001.
- [195] S. Naoi, K. Natsui, i Y. Einaga, „Boron Concentration-Dependent Electrochemical Properties of Boron-Doped Diamond Electrodes”, w *Meeting Abstracts*, 2016, s. 3585–3585.

- [196] N. Fujimori, H. Nakahata, i T. Imai, „Properties of Boron-Doped Epitaxial Diamond Films”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, t. 29, nr 5R, s. 824, maj 1990.
- [197] J. Xu, M. C. Granger, Q. Chen, J. W. Strojek, T. E. Lister, i G. M. Swain, „Peer reviewed: boron-doped diamond thin-film electrodes”, *Analytical Chemistry*, t. 69, nr 19, s. 591A–597A, 1997.
- [198] H. A. Hoff *i in.*, „Ohmic contacts to semiconducting diamond using a Ti/Pt/Au trilayer metallization scheme”, *Diamond and Related Materials*, t. 5, nr 12, s. 1450–1456, grudz. 1996.
- [199] P. Karabinas i D. Jannakoudakis, „Kinetic parameters and mechanism of the electrochemical oxidation of L-ascorbic acid on platinum electrodes in acid solutions”, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, t. 160, nr 1, s. 159–167, sty. 1984.
- [200] M. R. Deakin, P. M. Kovach, K. J. Stutts, i R. M. Wightman, „Heterogeneous mechanisms of the oxidation of catechols and ascorbic acid at carbon electrodes”, *Analytical Chemistry*, t. 58, nr 7, s. 1474–1480, cze. 1986.
- [201] I. Yagi, H. Notsu, T. Kondo, D. A. Tryk, i A. Fujishima, „Electrochemical selectivity for redox systems at oxygen-terminated diamond electrodes”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, t. 473, nr 1, s. 173–178, wrz. 1999.

Spis ilustracji:

RYS. 1A) PRZEWODNOŚĆ W TEMPERATURZE POKOJOWEJ (B) KONCENTRACJA NOŚNIKÓW W ZALEŻNOŚCI OD POZIOMU DOMIESZKI BORU. WARTOŚCI Z DONIESIEN LITERATUROWYCH ZAWARTYCH W PRACY W. GAJEWSKI I IN., „ELECTRONIC AND OPTICAL PROPERTIES OF BORON-DOPED NANOCRYSTALLINE DIAMOND FILMS” [28]... 8	
RYS. 2 A-F) PRZYKŁADOWE KSZTAŁTY MIKROELEKTROD WRAZ Z POLAMI DYFUZJI NA NICH. [64] G-J) TYPOWE PRZYKŁADY STOSOWANYCH MATRYC MIKROELEKTROD. [65] G) MATRYCA MIKRO DYSKÓW, H) MIKRO PASMA ELEKTROD, I) ZINTEGROWANA MATRYCA MIKROELEKTROD (POZIOMO LUB PIONOWO), J) LINIOWA MATRYCA MIKROELEKTROD I TRÓJWYMIAROWA MATRYCA ELEKTROD. 19	
RYS. 3 A) MIKROELEKTRODY ZNAJDUJĄCE SIĘ W WYCIĘTYCH LASEROWO OTWORACH W WARSTWIE IZOLUJĄCEJ. [77] B) PRZYKŁAD ZINTEGROWANYCH ELEKTROD W POSTACI PASKÓW. [56]..... 20	
RYS. 4 PRZYKŁADOWE ROZWIĄZANIA Z NIEZALEŻNYMI PODŁĄCZONYMI ELEKTRODAMI A) STOSOWANE DO NEUROBADAŃ [69], B) KWADRATOWE ELEKTRODY WYTWORZONE Z „LASU” NANORUREK [65]..... 21	
RYS. 5 UZYSKIWANIE ELEKTROD W DIAMENCIE POPRZEZ LASEROWĄ ABLACJĘ I POLEROWANIE DOMIESZKOWANEGO DIAMENTU [62]..... 22	
RYS. 6 UKŁAD 3 MIKROELEKTROD DIAMENTOWYCH A) MIKROELEKTRODA PRACUJĄCA O ŁĄCZNYM ROZMIARZE $1,71 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$ WYTWORZONA Z MAŁYCH 97 ELEKTROD, B) ELEKTRODA PRACUJĄCA O ROZMIARZE $3,14 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$ [61]..... 23	
RYS. 7 PRZYKŁADOWE INNE UKŁADY DIAMENTOWYCH MIKROELEKTROD [58]..... 24	

RYS. 8 ORIENTACYJNY SCHEMAT DIAMENTOWEJ MIKROELEKTRODY.....	25
RYS. 9 WYKRES FAZOWY DLA ODMIAN ALOTROPOWYCH WĘGLA [92].	27
RYS. 10 STRUKTURA KRYSALOGRAFICZNA DIAMENTU I GRAFITU [96].	28
RYS. 11 RÓŻNICA W ENERGII POMIĘDZY GRAFITEM A DIAMENTEM I BARIERA ENERGETYCZNA POTRZEBNA DO WYTWORZENIA WIĄZAŃ W DIAMENCIE[97].	29
RYS. 12 POSTACIE WARSTW WĘGLOWYCH W ZALEŻNOŚCI OD STOSUNKU ZAWARTOŚCI FAZ Z HYBRYDYZACJĄ SP ² , SP ³ I ZAWARTOŚCIĄ WODORU [114].	31
RYS. 13 TRÓJKĄT BACHMANA POKAZUJĄCY STOSUNEK GAZÓW (C, H, O) W KTÓRYCH PRZEBIEGA SYNTEZA WARSTW WĘGLOWYCH [115].	32
RYS. 14 SCHEMAT REAKTORA PROCESU μ PACVD WSPOMAGANEGO PLAZMĄ MIKROFALOWĄ FIRMY ASTEX SEKI I WIZUALIZACJA KOMORY WRAZ Z TOREM MIKROFALOWYM [116].	33
RYS. 15 ZOBRAZOWANIE POZIOMÓW ENERGETYCZNYCH NA ZŁĄCZU METAL PÓLPRZEWODNIK [142].	38
RYS. 16 PRZEJŚCIA MIĘDZY POZIOMAMI OSCYLACYJNYMI W SPEKTROSKOPII RAMANOWSKIEJ [150].	44
RYS. 17 PRZYKŁADOWE DOPASOWANIE KRZYWYCH DO OBLICZENIA PÓL POWIERZCHNI POD PIKAMI.	46
RYS. 18 SCHEMATYCZNE ZILUSTROWANIE ZASADY POMIARU SONDĄ 4-OSTRZOWĄ. [163].	51
RYS. 19 ZALEŻNOŚĆ WSPÓŁCZYNNIKA KOREKCYJNEGO F ₂ W ZALEŻNOŚCI OD ROZMIARÓW PRÓBKI [162].	51
RYS. 20 ZALEŻNOŚĆ WSPÓŁCZYNNIKA KOREKCYJNEGO OD GRUBOŚCI WARSTWY I ODLEGŁOŚCI MIĘDZY OSTRZAMI DLA F ₁₁ PODŁOŻA IZOLUJĄCEGO F ₁₂ PODŁOŻA PRZEWODZĄCEGO [162].	52
RYS. 21 TRANSFER PRĄDU Z PÓLPRZEWODNIKA DO METALU REPREZENTOWANY JEST PRZEZ STRZAŁKI. KONTAKT METAL/PÓLPRZEWODNIK	53
RYS. 22 SCHEMAT BUDOWY STRUKTURY DO BADANIA REZYSTANCJI KONTAKTÓW METODĄ TLM I PRZYKŁADOWY WYKRES WYNIKU POMIARÓW [164].	54
RYS. 23 SCHEMAT UKŁADU TRÓJELEKTRODOWEGO. 1 - ELEKTRODA PRACUJĄCA, 2 - ELEKTRODA ODNIESIENIA, ELEKTRODA POMOCNICZA.	55
RYS. 24 POJEDYNCZY PRZEBIEG ZMIANY POTENCJAŁU W CV [168]	56
RYS. 25 KRZYWA WOLTAMPEROMETRYCZNA I = F(E) DLA PROCESÓW ODWRACALNYCH REDOKS [169].	56
RYS. 26 A) SCHODKOWY SPOSÓB POLARYZACJI ELEKTRODY W TECHNICIE DPP [171], B) KRZYWA WOLTAMPEROMETRYCZNA W TECHNICIE DPP	59
RYS. 27 ZDJĘCIE Z MIKROSKOPU SIŁ ATOMOWYCH I WIZUALIZACJA POWIERZCHNI PO ZARODKOWANIU	63
RYS. 28 PORÓWNANIE WARSTW W ZALEŻNOŚCI OD ZARODKOWANIA A) WODA B) PVA C) TEOS D) NIECIĄGŁOŚCI WARSTWY PRZY WYKORZYSTANIU TEOS-U	64



RYS. 29 PORÓWNANIE SPEKTROSKOPII RAMANOWSKIEJ DLA CIENKICH WARSTW PO ZARODKOWANIU, A) Z WYKORZYSTANIEM KOLOIDU PVA B) Z WYKORZYSTANIEM MIESZANINY WODY Z DIAMENTEM.....	65
RYS. 30 PRZYKŁADOWE RÓŻNICE WYSTĘPUJĄCE POMIĘDZY OBSZARAMI PODCZAS TRAWIENIA NA MOKRO. CIEMNIEJSZE OBSZARY ŚCIEŻEK SĄ TO NIEWYTRAWIONE ELEMENTY.....	67
RYS. 31 TRANSMITANCJA WARSTWY DIAMENTOWEJ DLA SPEKTRUM ŚWIATŁA OD UV DO IR DLA RÓŻNYCH PARAMETRÓW WZROSTU DIAMENTU.	68
RYS. 32 GRUBOŚĆ WARSTWY FOTOREZYSTU AZ5214 W ZALEŻNOŚCI OD PRĘDKOŚCI WIROWANIA [187].	69
RYS. 33 WYGLĄD I SCHEMAT BUDOWY URZĄDZENIA DO NAPAROWANIA Z NAGRZEWANIEM MATERIAŁU PAROWANEGO WIĄZKĄ ELEKTRONOWĄ - E-BEAM EVAPORATOR TEMESCAL BJD 1800 [188].....	69
RYS. 34 PROCESY TECHNOLOGICZNE TRAWIENIA WARSTWY Z ZARODKAMI A) Z WYKORZYSTANIEM MASKI ALUMINIOWEJ B) TWARDEJ MASKI KONTAKTOWEJ Z MOLIBDENU.	76
RYS. 35 OBRÓBKA WARSTWY Z ZARODKAMI A, B) WARSTWA DIAMENTOWA SYNTEZOWANA Z PVA PO TRAWIENIU PRZEZ MASKĘ Z ALUMINIUM P1, C, D) WARSTWA DIAMENTOWA SYNTEZOWANA Z PVA PO TRAWIENIA PRZEZ TWARDA KONTAKTOWĄ MASKĘ MOLIBDENOWĄ P2, E) WARSTWA PVA PO TRAWIENIU RIE, F) OBSERWACJA GĘSTOŚCI WYSTĘPOWANIA DIAMENTU W REJONIE NIEINTENCJONALNEGO WZROSTU DLA PROCESU P2.	77
RYS. 36 POZOSTAŁE DIAMENTY NA OBSZARZE TRAWIENIA. WIELKOŚĆ POJEDYNCZYCH KRYSZTAŁÓW JEST ZDECYDOWANIE WIĘKSZA OD KRYSZTAŁÓW POJAWIAJĄCYCH SIĘ W WARSTWACH.	78
RYS. 37 SCHEMATY PRZEDSTAWIAJĄCE POSZCZEGÓLNE PROCESY OTRZYMYWANIA STRUKTUR Z DIAMENTU A) Z WYKORZYSTANIEM TRAWIENIA RIE POPRZEZ TWARDA MASKĘ KONTAKTOWĄ WYKONANĄ Z MOLIBDENU T2, B) Z WYKORZYSTANIEM METODY PONOWNEGO WZROSTU G1, C) TRAWIENIE POPRZEZ MASKĘ ALUMINIOWĄ OSADZANĄ NA DIAMENCIE Z WYKORZYSTANIEM TECHNIK FOTOLITOGRAFICZNYCH T1.....	80
RYS. 38 ZDJĘCIA SEM PO PROCESIE TRAWIENIA PRZEZ TWARDA KONTAKTOWĄ MASKĘ MOLIBDENOWĄ T2 W RÓŻNYCH POŁOŻENIACH A) WIDOK NA OBSZAR TRAWIENIA Z ODDALENIA B) OBSZAR NIETRAWIONEGO DIAMENTU, C) FAZA PRZEJŚCIOWA D) GRANICA POMIĘDZY FAZĄ DIAMENTOWĄ I NIEDIAMENTOWĄ.....	80
RYS. 39 ZDJĘCIA SEM PO PROCESIE TRAWIENIA PRZEZ OSADZONĄ MASKĘ AL. T1 W RÓŻNYCH POWIĘKSZENIACH. POŁOŻENIACH A) WIDOK NA OBSZAR TRAWIENIA Z ODDALENIA B) GRANICA POMIĘDZY OBSZARAMI TRAWIENIA, C) OBSZAR NIESTRAWIONEGO DIAMENTU D) OBSZAR TRAWIENIA DIAMENTU Z POJEDYNCZYM NIESTRAWIONYM KRYSZTAŁEM.....	81

RYS. 40 ZDJĘCIA SEM PO PROCESIE PONOWNEGO WZROSTU PRZEZ MASKĘ SiO_2 G1 W RÓŻNYCH POWIĘKSZENIACH. A,B) RÓŻNE KSZTAŁTY, C) FRAGMENT PIERŚCIENIOWEJ PRZERWY O SZEROKOŚCI $5\mu\text{M}$, D) GRANICA POMIĘDZY OBSZARAMI DIAMENTOWYM I TRAWIENIA, E) WZROST DIAMENTU NA NIEDOTRAWIONEJ WARSTWIE SiO_2 , F) DIAMENT W OBSZARZE NIETRAWIONYM.....	82
RYS. 41 SCHEMATYCZNE PRZEDSTAWIENIE WARSTW NA PRZEKROJU JEDNEJ ELEKTRODY.	90
RYS. 42 ZESTAWIENIE MASEK WSZYSTKICH POZIOMÓW. W OBSZARACH ZAZNACZONYCH PRZERYWANĄ LINIĄ WYZNACZONO POSZCZEGÓLNE OBSZARY ELEMENTÓW.....	96
RYS. 43 OBSZAR ZNAKÓW CENTRUJĄCYCH I WYRÓŻNIENIE ICH DLA KOLEJNYCH POZIOMÓW. A) RZECZYWISTE WYKONANIE NA CZUJNIKU B) SCHEMAT WYSTĘPUJĄCY NA MASKACH.	97
RYS. 44 PRZYKŁADOWE ZESTAWIENIE WZORÓW ZNAKÓW CENTRUJĄCYCH. MASKA Z POZIOMU ŚCIEŻEK PRZEWODZĄCYCH (CZARNA) TO OKNO DO OBSERWACJI I CENTROWANIE WZORU DO ZNAKU CENTRUJĄCEGO WYTWORZONEGO NA POZIOMIE IZOLACJI	98
RYS. 45 SCHEMAT BUDOWY UKŁADÓW TLM I PODOBNYCH DO TLM I ICH POŁOŻENIE WZGLĘDEM CZUJNIKA. DOKŁADNIEJSZY OPIS W TEKŚCIE.....	99
RYS. 46 WYMIAROWANIE OBSZARÓW TLM NA MASKACH	100
RYS. 47 WYMIARY OBSZARU CZUJNIKA W OKOLICY ELEKTROD.	101
RYS. 48 PROJEKT FOTOMASKI DLA TRAWIENIA NIEINTENCJONALNIE DOMIESZKOWANEGO DIAMENTU Z POZIOMU IZOLACJI.....	103
RYS. 49 POZIOM IZOLACJI WYKONANY W PROCESIE „01” A,B,C) ZDJĘCIA MIKROSKOPOWE W RÓŻNYCH POWIĘKSZENIACH, D) SPEKTROSKOPIA RAMANA WYKONANA NA OBSZARZE TRAWIENIA, E) ROZMIARY STRUKTURY ZMIERZONE Z UŻYCIEM PROFILOMETRU (KRZYWIZNA PODŁOŻA WYNIKAJĄCA Z ZAKRESU POMIARU OK. 2CM I NIEDOKŁADNOŚCI POMIAROWEJ URZĄDZENIA), F) POMIAR RAMANA DLA OBSZARU DIAMENTU PO ODCIĘCIU LINII BAZOWEJ I ZNALEZIENIU POŁOŻENIA PIKÓW.	105
RYS. 50 SCHEMAT FOTOMASKI NA POZIOM ŚCIEŻEK PRZEWODZĄCYCH.....	106
RYS. 51 NANIESIONA MASKA SiO_2 DO WYTWORZENIA POZIOMU ŚCIEŻEK PRZEWODZĄCYCH, A,B,C) ZDJĘCIA MIKROSKOPOWE W RÓŻNYCH POWIĘKSZENIACH, D) SPEKTROSKOPIA RAMANA WYKONANA NA $20\mu\text{M}$ OBSZARZE ZABEZPIECZAJĄCYM (POMIAR PRZEZ WARSTWĘ SiO_2 , E) ROZMIARY STRUKTURY ZMIERZONE Z UŻYCIEM PROFILOMETRU, (KRZYWIZNA PODŁOŻA WYNIKAJĄCA Z ZAKRESU POMIARU OK. 2CM I NIEDOKŁADNOŚCI POMIAROWEJ URZĄDZENIA, F) WYNIKI SPEKTROSKOPII RAMANA DLA OBSZARU DIAMENTU PO ODCIĘCIU LINII BAZOWEJ I ZNALEZIENIU POŁOŻENIA PIKÓW.....	108
RYS. 52 PRAWIDŁOWO WYKONANY WZROST WARSTWY DIAMENTOWEJ NA POZIOM ŚCIEŻEK PRZEWODZĄCYCH, A,B,C) ZDJĘCIA MIKROSKOPOWE W RÓŻNYCH POWIĘKSZENIACH, D) SPEKTROSKOPIA RAMANA WYKONANA NA OBSZARZE O NIEINTENCJONALNYM	



	WZROŚCIE DIAMENTU, E) ROZMIARY STRUKTURY ZMIERZONE Z UŻYCIEM PROFILOMETRU, (KRZYWIZNA PODŁOŻA WYNIKAJĄCA Z ZAKRESU POMIARU OK. 2CM I NIEDOKŁADNOŚCI POMIAROWEJ URZĄDZENIA, F) SPEKTROSKOPIA RAMANA DLA OBSZARU DIAMENTU PO ODCIĘCIU LINII BAZOWEJ I ZNALEZIENIU POŁOŻENIA PIKÓW.	110
RYS. 53	ŚCIEŻKI Z DUŻĄ ZAWARTOŚCIĄ FAZ WĘGLOWYCH NA POWIERZCHNI SiO_2 , POWSTAŁE W WYNIKU ZBYT NISKIEJ MASKI A,B,C) ZDJĘCIA MIKROSKOPOWE W RÓŻNYCH POWIĘKSZENIACH, D, F) SPEKTROSKOPIA RAMANA WYKONANA NA RÓŻNYCH OBSZARACH O NIEINTENCJONALNYM WYSTĘPOWANIU DIAMENTU D – POMIJAŁNIE MAŁE ILOŚCI FAZ WĘGLOWYCH, F – DUŻE SKUPISKA FAZ WĘGLOWYCH, E) ROZMIARY STRUKTURY ZMIERZONE Z UŻYCIEM PROFILOMETRU, (KRZYWIZNA PODŁOŻA WYNIKAJĄCA Z ZAKRESU POMIARU OK. 2CM I NIEDOKŁADNOŚCI POMIAROWEJ URZĄDZENIA,.....	111
RYS. 54	POZIOM ŚCIEŻEK NA PODŁOŻACH Z DOMIESZKĄ TLENU. A,B,C) ZDJĘCIA MIKROSKOPOWE W RÓŻNYCH POWIĘKSZENIACH, D) SPEKTROSKOPIA RAMANA WYKONANA BLISKO OBSZARU ŚCIEŻEK, E) ROZMIARY STRUKTURY ZMIERZONE Z UŻYCIEM PROFILOMETRU, F) POMIAR RAMANA DLA OBSZARU W PEWNEJ ODLEGŁOŚCI OD ŚCIEŻKI.	113
RYS. 55	SCHEMAT MASKI DO FOTOLITOGRAFII NA POZIOMIE ELEKTROD.	114
RYS. 56	POZIOM ELEKTROD WYKONANIE MASKI Z SiO_2 , A,B,C) ZDJĘCIA MIKROSKOPOWE W RÓŻNYCH POWIĘKSZENIACH, D) SPEKTROSKOPIA RAMANA WYKONANA NA RÓŻNYCH OBSZARACH, E) ROZMIARY STRUKTURY ZMIERZONE Z UŻYCIEM PROFILOMETRU, (KRZYWIZNA PODŁOŻA WYNIKAJĄCA Z ZAKRESU POMIARU OK. 2CM I NIEDOKŁADNOŚCI POMIAROWEJ URZĄDZENIA, F) SPEKTROSKOPIA RAMANA W OBSZARZE POJEDYNCZYCH ZANIECZYSZCZEŃ WIDOCZNYCH POMIMO DODATKOWEJ WARSTWY SiO_2 ,.....	116
RYS. 57	POZIOM ELEKTROD. A,B,C) ZDJĘCIA MIKROSKOPOWE W RÓŻNYCH POWIĘKSZENIACH, D) SPEKTROSKOPIA RAMANA WYKONANA NA RÓŻNYCH OBSZARACH, E) ROZMIARY STRUKTURY ZMIERZONE Z UŻYCIEM PROFILOMETRU, F) POMIAR RAMANA POKAZUJĄCY RÓŻNICĘ W STOSUNKU PIKÓW DIAMENTOWEGO, NIEDIAMENTOWEGO I KRZEMOWEGO.....	117
RYS. 58	A) MASKA DO STWORZENIA OTWORÓW NA KONTAKTY, B) MASKA DO PRZEPROWADZENIA FOTOLITOGRAFII DLA PROCESU LIFT-OFF NA KONTAKTY METALOWE.....	118
RYS. 59	KONTAKTY TI/AU NA POWIERZCHNI DIAMENTU, A, B) KONTAKTY NA POWIERZCHNI ŚCIEŻEK, NA PRÓBCE WIDOCZNE POJEDYNCZE OBSZARY ŁUSZCZENIA SiO_2 , C) KONTAKTY NA UKŁADZIE TLM, ZARYSOWANE PUNKTY ŚLADY PO POŁĄCZENIACH ZA POMOCĄ IGIEŁ, D) PRZYKŁADOWY PRZEKRÓJ ROZSZERZONEGO OBSZARU NA KONTAKTACH.....	119



RYS. 60 SCHEMATYCZNE PRZEDSTAWIENIE UKŁADU TLM I UKŁADÓW PODOBNYCH DO TLM	123
RYS. 61 PRZYKŁADOWE WYNIKI POMIARÓW ZALEŻNOŚCI REZYSTANCJI OD ODLEGŁOŚCI POMIĘDZY KONTAKTAMI W STRUKTURZE TLM ŚCIEŻKI PRZEWODZĄCEJ (MET-BDD_TLM). W TABELI ZAWARTO WARTOŚCI ESTYMACJI PROSTYCH DLA PUNKTÓW POMIAROWYCH WRAZ Z ICH ODCHYLENIEM STANDARDOWYM.....	123
RYS. 62 PRZYKŁADOWE WYNIKI POMIARÓW ZALEŻNOŚCI REZYSTANCJI OD ODLEGŁOŚCI POMIĘDZY KONTAKTAMI W PODOBNEJ DO TLM STRUKTURZE TESTOWEJ KONTAKTU ELEKTRODA DIAMENTOWA - ŚCIEŻKA PRZEWODZĄCA (BDD-BDD_TLM). W TABELI ZAWARTO WARTOŚCI ESTYMACJI PROSTYCH DLA PUNKTÓW POMIAROWYCH WRAZ Z ICH ODCHYLENIEM STANDARDOWYM.	125
RYS. 63 PRZYKŁADOWE WYNIKI POMIARÓW ZALEŻNOŚCI REZYSTANCJI OD ODLEGŁOŚCI POMIĘDZY KONTAKTAMI W PODOBNEJ DO TLM STRUKTURZE TESTOWEJ DO BADANIA IZOLACJI POMIĘDZY ELEKTRODAMI ROBOCZYMI UMIESZCZONYMI NA NIEDOMIESZKOWANEJ WARSTWIE DIAMENTOWEJ (IZOL_TLM). W TABELI ZAWARTO WARTOŚCI ESTYMACJI PROSTYCH DLA PUNKTÓW POMIAROWYCH WRAZ Z ICH ODCHYLENIEM STANDARDOWYM.	127
RYS. 64 UKŁAD POMIAROWY TRÓJELEKTRODOWY DO CYKLICZNEJ WOLTAMPEROMETRII, OPIS POSZCZEGÓLNYCH ELEMENTÓW ZAPREZENTOWANO NA ZDJĘCIU, W TLE KLATKA FARADAYA SŁUŻĄCA DO POMIARÓW Z NISKIM NATĘŻENIEM PRĄDU.	128
RYS. 65 KRZYWE WOLTAMPEROMETRYCZNE DLA MIKROELEKTRODY DIAMENTOWEJ I STANDARDOWEJ DUŻEJ ELEKTRODĄ DIAMENTOWEJ.....	129
RYS. 66 PORÓWNANIE KRZYWYCH WOLTAMPEROMETRYCZNYCH DLA A) 8 ELEKTROD WYSTĘPUJĄCYCH NA JEDNEJ MATRYCY, B) TEJ SAMEJ ELEKTRODY WYSTĘPUJĄCEJ NA 8 RÓŻNYCH MATRYCACH.	130
RYS. 67 PRZYKŁADOWE KRZYWE WOLTAMPEROMETRYCZNE JEDNEJ MATRYCY NA ZAKRESIE $\pm 0,5$ V DO OKREŚLENIA POJEMNOŚCI ELEKTROD. A) PO ODRZUCENIU SKRAJNYCH WYNIKÓW, B) PORÓWNANIE SKRAJNYCH WYNIKÓW Z ŚRODKOWYCH WARTOŚCI.....	131
RYS. 68 PORÓWNANIE DETEKЦИИ ŻELAZOCYJANKÓW NA DUŻEJ I MIKRO ELEKTRODACH.	133
RYS. 69 PORÓWNANIE KRZYWEJ WOLTAMPEROMETRYCZNEJ DLA CZYSTEGO ROZTWORU Na_2SO_4 I DETEKЦИИ ŻELAZOCYJANKÓW	133
RYS. 70 KRZYWE WOLTAMPEROMETRYCZNE W PRZYPADKU KONTAKTU MIĘDZY CIECZĄ, A METALOWĄ ŚCIEŻKĄ. A) DLA ZAKRESU POTENCJAŁU $\pm 0,5\text{V}$ I B) PORÓWNANIE Z ZAKRESEM POTENCJAŁU $\pm 1,5\text{V}$	134
RYS. 71 A) KILKA WYBRANYCH KINETYK DLA JEDNEJ ELEKTRODY Z WIDOCZNYMI OBOMA PIKAMI DLA ŻELAZOCYJANKÓW, B) ZALEŻNOŚĆ POMIĘDZY WYSOKOŚCIĄ PIKU, A PRĘDKOŚCIĄ SKANOWANIA.....	135
RYS. 72 KRZYWE WOLTAMPEROMETRYCZNE ŻELAZOCYJANKÓW Z WIDOCZNYM JEDNYM PIKIEM W ZALEŻNOŚCI OD STĘŻENIA ŻELAZOCYJANKÓW.....	135



RYS. 73 A, B, C) STĘŻENIA NA GRANICY DETEKCJI WITAMINY C W ROZTWORZE Na_2SO_4 DLA RÓŻNYCH ELEKTROD. D) PORÓWNANIE KRZYWYCH WOLTAMPEROMETRYCZNYCH DETEKCJI WITAMINY "C" W Na_2SO_4 . (2×10^{-3} MMOL) DLA RÓŻNYCH ELEKTROD.....	137
RYS. 74 ZMIANA KRZYWYCH WOLTAMPEROMETRYCZNYCH W ZALEŻNOŚCI OD SZYBKOŚCI SKANOWANIA DLA WITAMINY C.	138
RYS. 75 ZALEŻNOŚĆ POŁOŻENIA PIKU DETEKCJI WITAMINY C OD PRĘDKOŚCI SKANOWANIA A) POTENCJAŁ B) NATĘŻENIE.....	138
RYS. 76 A) DETEKCJA PARACETAMOLU W ZALEŻNOŚCI OD STĘŻENIA W ROZTWORZE Z WYKORZYSTANIEM TECHNIKI DPP. B) ZALEŻNOŚĆ ZMIAN POTENCJAŁU I PRĄDU DLA PIKÓW W ZALEŻNOŚCI OD STĘŻENIA.	139

Spis tabel:

Tab. 1 Wybrane właściwości diamentu[6]	7
Tab. 2 Metody i urządzenia używane podczas wykonywania struktur z diamentu.	42
Tab. 3 Możliwy skład fazowy syntetycznej warstwy diamentowej wraz z odpowiadającymi im liniami widmowymi ramana [114], [155]–[158].....	47
Tab. 4 Parametry osadzania warstw metalicznych.	71
Tab. 5 Parametry trawienia dla SiO_2 i Al z wykorzystaniem HNO_3	73
Tab. 6 Gładkość linii brzegowej pomiędzy obszarami występowania diamentu i zanieczyszczenia w obszarze nieintencjonalnego występowania diamentu. *wartość niejednoznaczna, zależna od sposobu określenia granicy pomiędzy obszarami.	84
Tab. 7 Względne zawartości procentowe atomów w warstwie diamentowej i niediamentowej określone przy użyciu EDX. Obszar opisany jako diament jest to obszar przykryty maską w procesie trawienia, lub obszar na którym syntezowano diament w procesach p1, p2, g1. Obszar bez diamentu to obszar poddany trawieniu w procesach t1, t2, wzrostowi z fazy zarodkowej w procesach p1, p2. Przykryty dwutlenkiem krzemu w procesie g1.....	84
Tab. 8 Parametry syntezy warstw diamentowych.	91
Tab. 9 Rezystywność warstw diamentowych i ich współczynnik di dla strukturyzacji sp^3/sp^2 . $>10^8$ – warstwa izolacyjna, pomiar powyżej wartości mierzalnych dla urządzenia.	93
Tab. 10 Parametry warstw czujnika obliczone z wykorzystaniem struktur tlm i podobnych do nich.	124
Tab. 11 Przykładowe parametry pojemnościowe elektrod dla różnych matryc i dla wszystkich mierzalnych matryc stworzonych na tych samych parametrach (168 elektrod).	132
Tab. 12 Przykładowe parametry pojemnościowe elektrod dla różnych matryc i dla wszystkich mierzalnych matryc stworzonych na tych samych parametrach po odrzuceniu skrajnych odbiegających wyników (127 elektrod).....	132
Tab. 13 Statystyczne informacje odnośnie zmiany położenia pików utleniania i redukcji przy detekcji witaminy C.....	135