
**AUTOREFERAT PRZEDSTAWIAJĄCY OPIS DOROBKU
I OSIĄGNIĘĆ NAUKOWYCH W JĘZYKU POLSKIM**

DR SŁAWOMIR KULESZA

1. Imię i nazwisko: Sławomir Kulesza

2. Posiadane dyplomy i stopnie naukowe z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej:

2003 doktor fizyki

Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej

Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu

Rozprawa doktorska: *Struktura i własności elektryczne cienkich warstw diamentowych*

1998 magister fizyki

Wydział Fizyki i Astronomii,

Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu

Praca magisterska: *Wykonanie i pomiar wybranych własności polikrystalicznych warstw diamentowych – czystych i domieszkowanych borem*

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowo-dydaktycznych

2007-obecnie

adiunkt

Wydział Matematyki i Informatyki

Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie

2013-obecnie

nauczyciel fizyki

Zespół Szkół nr 3 im. Jana III Sobieskiego w Szczytnie

2013

staż podoktorski

Zakład Fizyki Półprzewodników i Fizyki Węgla

Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej

Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu

2012

staż podoktorski

Laboratory of Molecular Materials and Nanosystems

Eindhoven University of Technology, Holandia

2009-2012

nauczyciel fizyki

III Liceum Ogólnokształcące im. Mikołaja Kopernika
w Olsztynie

2005

staż podoktorski

Laboratory of Molecular Materials and Nanosystems

Eindhoven University of Technology, Holandia

2004

staż podoktorski

Institute voor Material Onderzoek,

Hasselt University, Belgia

2003-2007

adiunkt

Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej

Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu

2002-2003

asystent

Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej

Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu

1998-2002

doktorant

Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej

Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu

4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym (Dz. U. 2016 r. poz. 882 ze zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311)

Jako wskazane w myśl powyższej ustawy osiągnięcie naukowe wybrałem monotematyczny cykl publikacji (w kolejności chronologicznej ich ukazywania się) pod wspólnym tytułem:

Badanie procesu wytwarzania oraz charakterystyk przestrzennego ukształtowania powierzchni cienkowarstwowych struktur diamentowych i pokrewnych

W skład cyklu tworzącego oceniane osiągnięcie naukowe wchodzi 8 prac posiadających Impact Factor (IF), indeksowanych w bazie Journal Citation Reports (JCR) oraz wymienionych w wykazie A Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego. Spośród nich, 3 są artykułami ze 100% udziałem własnym, zaś pozostałe są pracami współautorskimi z udziałem własnym na poziomie zmieniającym się w przedziale od 70 do 25%. Średni udział własny w całym cyklu publikacji wynosi **67.5%**, przy łącznej liczbie punktów wynoszącej **240** i sumarycznym wskaźniku IF wynoszącym **13.333**, zaś uwzględniając udział własny, odpowiednio: **165.25** oraz **9.020**.

[D1] Lista A, 40 pkt, IF 2.135, liczba wszystkich cytowań/bez autocytowań: 12/11

S. Kulesza, J. K. Patyk, M. Daenen, O. A. Williams, W. Van de Putte, J. Fransaer, K. Haenen, M. Nesládek, *Structural investigations of protective polycrystalline diamond coatings on titanium substrates*, Surface and Coatings Technology, 201 (2006) 203-207, DOI: 10.1016/j.surfcoat.2005.11.078

Mój udział procentowy szacuję na 70 %. Mój wkład do pracy obejmuje: przygotowanie eksperymentu, przeprowadzenie procesu osadzania warstw (współpraca M. Daenen), przeprowadzenie pomiarów XRD, ramanowskich oraz SEM, obróbkę otrzymanych wyników doświadczalnych, sformułowanie wstępnych wniosków i napisanie pierwszej wersji tekstu pracy, naniesienie poprawek sugerowanych przez recenzentów, koordynowanie pracy między współautorami oraz wszystkie czynności związane z korespondencją z redakcją pisma.

[D2] Lista A, 35 pkt, IF 1.318, liczba wszystkich cytowań/bez autocytowań: 2/2

S. Kulesza, J. Szatkowski, E. Lulińska, M. Kozanecki, *Diamond-like carbon layers grown by electrochemical method – structural study*, Energy Conversion and Management, 49 (2008) 2487-2489, DOI: 10.1016/j.enconman.2008.02.028

Mój udział procentowy szacuję na 55 %. Mój wkład do pracy obejmuje: przygotowanie eksperymentu, przeprowadzenie procesu wzrostu (współpraca E. Lulińska), obróbkę otrzymanych wyników doświadczalnych, napisanie tekstu pracy oraz jego poprawionej wersji uwzględniającej uwagi recenzentów, koordynowanie czynności między współautorami oraz wszystkie czynności związane z korespondencją z redakcją pisma.

[D3] Lista A, 30 pkt, IF 1.884, liczba wszystkich cytowań/bez autocytowań: 3/1

S. Kulesza, *Study of the moderate-temperature growth process of optical quality synthetic diamond films on quartz substrates*, Thin Solid Films, 516 (2008) 4915-4920, DOI: 10.1016/j.tsf.2007.09.027

[D4] Lista A, 15 pkt, IF 0.451, liczba wszystkich cytowań/bez autocytowań: 1/1

J. Szatkowski, **S. Kulesza**, A. Korcala, M. Rębarz, M. Wojdyła, G. Trykowski, W. Bała, F. Rozploch, *Structural and photoluminescence study of diamond-like layers grown by electrochemical method*, Optoelectronics and Advanced Materials – Rapid Communications, 2 (2008) 46-49

Mój udział procentowy szacuję na 30 %. Mój wkład do pracy obejmuje: przygotowanie eksperymentu i przeprowadzenie procesu osadzania warstw, napisanie pierwszej wersji tekstu pracy oraz jego poprawionej wersji uwzględniającej uwagi recenzentów.

[D5] Lista A, 40 pkt, IF 2.135, liczba wszystkich cytowań/bez autocytowań: 1/1

S. Kulesza, *Infrared transmittance model for pyrometric monitoring of surface quality of thin diamond films*, Surface Coatings and Technology, 206 (2012) 3554-3558, DOI: 10.1016/j.surfcoat.2012.02.047

[D6] Lista A, 15 pkt, 0.541, liczba wszystkich cytowań/bez autocytowań: 0/0

S. Kulesza, *The infrared transmittance model of a quartz/diamond/vacuum trilayer for in-situ monitoring of the deposition process*, Optica Applicata, 3/42 (2012) 533-543, DOI: 10.5277/oa120309

[D7] Lista A, 35 pkt, IF 2.538, liczba wszystkich cytowań/bez autocytowań: 24/13

S. Kulesza, M. Bramowicz, *A comparative study of correlation methods for determination of fractal parameters in surface characterization*, Applied Surface Science, 293 (2014) 196-201, DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.12.132

Mój udział procentowy szacuję na 60 %. Mój wkład do pracy obejmuje: opracowanie koncepcji badań, sformułowanie hipotez badawczych, przygotowanie eksperymentu i przeprowadzenie procesu osadzania warstw, czynności edytorskie związane z przygotowaniem tekstu pracy, naniesieniem poprawek sugerowanych przez recenzentów oraz korespondencja z redakcją pisma.

[D8] Lista A, 30 pkt, IF 2.331, liczba wszystkich cytowań/bez autocytowań: 0/0

Ş. Țălu, M. Bramowicz, **S. Kulesza**, A. Ghaderi, V. Dalouji, S. Solaymani, M. F. Kenari, M. Ghoranneviss, *Fractal Features and Surface Micromorphology of Diamond Nano-Crystals*, Journal of Microscopy, (2016), DOI: 10.1111/jmi.12422

Mój udział procentowy szacuję na 25 %. Mój wkład do pracy obejmuje: analizę statystyczną i fraktalną obrazów powierzchni SEM i AFM, sformułowanie wniosków oraz przygotowanie części tekstu pracy dotyczącej przeprowadzonej analizy.

Szczegółowy wykaz dorobku naukowego został zamieszczony w Załączniku nr 4, Załącznik nr 5 zawiera teksty prac składających się na oceniane osiągnięcie naukowe, natomiast Załącznik nr 6 zawiera stosowne oświadczenia współautorów dotyczące ich udziałów w poszczególnych pracach.

4.1. Wprowadzenie

Diamant jest materiałem o dwóch twarzach: z jednej strony skrywa w sobie olbrzymi potencjał utylitarny tkwiący w unikalnym połączeniu wielu ekstremalnych właściwości, z drugiej zaś – jego właściwości pozostają w dużym stopniu niewykorzystane, co rodzi natychmiastowe pytanie o przyczyny takiego dysonansu. Wątpliwości jest znacznie więcej. Czemu diament nie wyparł dotąd krzemu w mikroelektronice? Czy warto rozwijać metody metastabilnej syntezy diamentu mając dopracowaną niemalże do granic możliwości technologię krzemową? Czy warto szukać zastosowań dla materiałów pochodnych, tzn. ostatnich jakościowo materiałów węglowych o strukturze zbliżonej do diamentu (np. węgla diamentopodobnego (DLC) oraz tetraedrycznego (TAC)), czy też może rozwijać technologię materiałów nanostrukturalnych?

Cykl prac, które wskazałem jako główne osiągnięcie naukowe w postępowaniu habilitacyjnym, jest podsumowaniem moich prawie 20-letnich badań diamentu i (w mniejszym stopniu) innych materiałów węglowych, które początkowo koncentrowały się na rozwijaniu procesów wytwarzania w warunkach metastabilności termodynamicznej, zaś później uzupełnione zostały także o prace w zakresie kształtowania wybranych właściwości tychże struktur poprzez modyfikacje stanu ich powierzchni. Mój wkład do rozwoju całej dyscypliny naukowej składa się z dwóch części. Po pierwsze, dotyczy istotnych modyfikacji procesów wytwarzania, które mocno przesunęły granice wyznaczające obszar możliwego wzrostu diamentu na wykresie fazowym węgla. Po drugie, dotyczy także rozwinięcia metod badania struktury geometrycznej warstwy wierzchniej, która determinuje wiele ważnych własności całego kryształu, np. własności trybologiczne, elektryczne, optyczne etc. Badania powierzchniowych właściwości różnych materiałów budzą ogromne zainteresowanie. Mimo rozległej literatury, wciąż brakuje jednak prac, w których podjęto by się określenia wpływu procesu wytwarzania na końcowe parametry otrzymanego materiału węglowego determinowane specyficzną geometrią jego powierzchni. Stanowiło to dla mnie główną motywację do prowadzenia badań, których zwieńczeniem jest przedstawiony cykl publikacji.

Wykorzystanie struktur węglowych w roli aktywnego komponentu przyrządów nowoczesnej techniki otwiera istotnie nowy obszar zastosowań. Przez długi czas usiłowano bowiem ze słabym skutkiem wdrożyć diament jako alternatywę dla krzemu w elektronicznych układach wielkiej mocy i wielkiej częstotliwości, pracujących dodatkowo w wysokich temperaturach [1]. Obecnie przekonujemy się jednak, że podobieństwo kształtu sieci krystalicznej obu tych materiałów nie idzie w parze z kompatybilnością technologii ich produkcji, a co za tym idzie – nie przekłada się na liczbę zastosowań, głównie ze względu na przeszacowane oczekiwania co do wydajności diamentu oraz koszty wytwarzania niewspółmiernie wysokie do osiągniętych korzyści. W związku z tym o wiele większe nadzieje wiąże się z elementami z powierzchniową warstwą czynną oraz układami nanostrukturalnymi, na bazie których mogą powstać przyrządy elektrochemiczne, dozymetryczne i mechatroniczne nowej generacji. W mojej opinii mogą one sprostać wymaganiom w zakresie szybkości działania, sprawności i kompaktowości stawianym urządzeniom używanym w różnych dziedzinach współczesnej nauki i techniki: od optoelektroniki poprzez medycynę aż po energetykę odnawialną.

4.2. Cel naukowy

Przedstawiony do oceny cykl powiązanych tematycznie publikacji realizuje główny cel badawczy, którym było **zbadanie procesów wzrostu diamentu i pokrewnych materiałów węglowych w aspekcie kształtowania się specyficznej geometrii ich powierzchni, determinującej kluczowe właściwości fizyczne tych struktur.**

Cechą wspólną badanych węgli było to, że w warunkach normalnych stanowią one fazę metastabilną termodynamicznie, przez co proces ich wytwarzania jest zawsze wypadkową kinetyki wielu reakcji towarzyszących, takich jak: konkurencyjne współosadzanie się węglowych faz obcych, powierzchniowa dyfuzja defektów i zanieczyszczeń, zamykanie się niewysyconych wiązań na powierzchni wzrostu itd. Wszystkie one wywierają silny wpływ na morfologię powierzchni powstającej warstwy.

Przedmiotem badań było określenie zależności pomiędzy warunkami metastabilnego wzrostu diamentu i materiałów diamentopodobnych a morfologią i właściwościami powstającej powierzchni.

Realizacja głównego celu badawczego możliwa była dzięki osiągnięciu następujących celów szczegółowych:

- wytworzenie cienkich warstw diamentu i materiałów pochodnych o różnym stopniu ciągłości i uporządkowania struktury krystalicznej,
- wieloaspektowe opisanie struktury geometrycznej warstwy wierzchniej,
- powiązanie parametrów procesu osadzania ze strukturą geometryczną warstwy wierzchniej,
- powiązanie morfologii powierzchni warstwy wierzchniej z wybranymi właściwościami materiału.

4.3. Osiągnięte wyniki

Najważniejszym osiągnięciem naukowym prezentowanego cyklu jest powiązanie specyficznych etapów procesu wzrostu cienkich warstw materiałów diamentowych i diamentopodobnych z charakterystycznymi zmianami morfologii ich powierzchni. Składają się na niego następujące samodzielne i oryginalne osiągnięcia poznawcze, stanowiące istotny element rozwojowy w omawianej dyscyplinie naukowej:

- (1) badania procesu wzrostu i kinetyki reakcji syntezy warstw o dominującej hybrydyzacji sp^3 , które doprowadziły do znaczącego obniżenia temperatury procesu przebiegającego w fazie gazowej oraz pomyślniej krystalizacji diamentu z fazy ciekłej w warunkach zbliżonych do normalnych,
- (2) rozwinięcie zaawansowanych metod badań geometrii powierzchni dla zastosowań naukowych i inżynierskich, które pozwoliły śledzić kształtowanie się charakterystycznych cech morfologii powierzchni warstw i następnie powiązać je z parametrami procesu wzrostu.

4.3.1. Wytwarzanie cienkowarstwowych struktur diamentowych i pokrewnych

Wymienione jako jedno z oryginalnych osiągnięć poznawczych badania procesu wzrostu warstw o dominującej hybrydyzacji sp^3 przedstawione zostały w pracach [D1], [D2], [D3], [D4] oraz 0. I tak, w pracy [D1] zademonstrowano wyniki otrzymane dla warstw polikrystalicznych na podłożach tytanowych, zaś w pracy [D3] na podłożach kwarcowych, które osadzano metodą plazmy mikrofalowej (MP-CVD). Z kolei w pracach [D2] oraz [D4] przedstawiono unikalne wyniki doświadczeń nad syntezą nanostruktur diamentowych i węgli diamentopodobnych z

fazy ciekłej, podczas gdy w pracy 0 – wyniki doświadczeń nad syntezą cienkich warstw nanokrystalicznych z fazy gazowej (metoda gorącego włókna).

Najpopularniejszą metodą syntezy polikrystalicznych warstw diamentowych jest odkładanie z fazy gazowej (CVD – Chemical Vapor Deposition) pod ciśnieniem subatmosferycznym zaproponowane na początku lat 80-tych przez Spitsyna [2]. W metodzie tej wykorzystuje się obserwację, iż entalpia swobodna węgla w sieci grafitu jest o ok. 3 kJ/mol niższa niż w sieci diamentu, co sprawia, że diament wygrzewany w wysokich temperaturach bez dostępu tlenu ulega spontanicznej grafityzacji. Z drugiej strony, w warunkach normalnych taki proces nie zachodzi, więc obie fazy węglowe muszą być oddzielone wysoką barierą aktywacyjną. Kluczem do sukcesu jest więc wytworzenie swobodnych atomów węgla w fazie gazowej, które następnie mogą z niezerowym prawdopodobieństwem sublimować w strukturze diamentu. Ponieważ w obszarze stosowanych ciśnień i temperatur fazą stabilną termodynamicznie jest grafit, diament powstaje niejako przy okazji, jako struktura w tych warunkach metastabilna [3]. Konsekwencje tego faktu są wielorakie i mają znaczący wpływ na jakość wytwarzanych struktur:

- konkurencyjny wzrost różnych struktur węglowych dający w efekcie warstwy wyraźnie ziarniste,
- niewielka szybkość procesu spowodowana koniecznością tłumienia wzrostu faz obcych,
- powstawanie naprężeń mechanicznych między podłożem a warstwą, wynikające z wysokiej temperatury niezbędnej do wytwarzania par węgla,
- wchodzenie aktywowanych składników mieszaniny roboczej w niepożądane reakcje chemiczne z materiałem podłoża (np. wytrącanie się węglików),
- wbudowywanie się zanieczyszczeń pochodzących ze składników mieszaniny roboczej.

W swoich wcześniejszych pracach [4][6], cienkie warstwy diamentowe osadzałem na podłożach krzemowych metodą gorącego włókna (HF-CVD), w której rozpad węglowodorów nasyconych (propan, butan) zachodzi pod wpływem wysokiej temperatury wytwarzanej przez drut wolframowy rozgrzany do ok. 2200°C. Nośniki węgla stanowią niewielki ułamek objętości mieszaniny roboczej (na poziomie nie przekraczającym kilku procent), która składa się głównie z cząsteczkowego wodoru. Zdysocjowany wodór jest czynnikiem silnie aktywnym chemicznie, trawiącym powstające struktury węglowe. Za niezwykle sprzyjającą dla procesu wzrostu diamentu okoliczność należy jednak uznać ok. 50-krotnie wyższą szybkość trawienia fazy grafitowej niż diamentowej, co pozwala znacząco zwiększyć metastabilność termodynamiczną diamentu w środowisku wzrostu. Niestety, nie udaje się w ten sposób całkowicie stłumić powstawania nowych zarodki faz niediamentowych, więc narastająca struktura ma budowę polikrystaliczną o różnej wielkości i orientacji ziaren mozaiki.

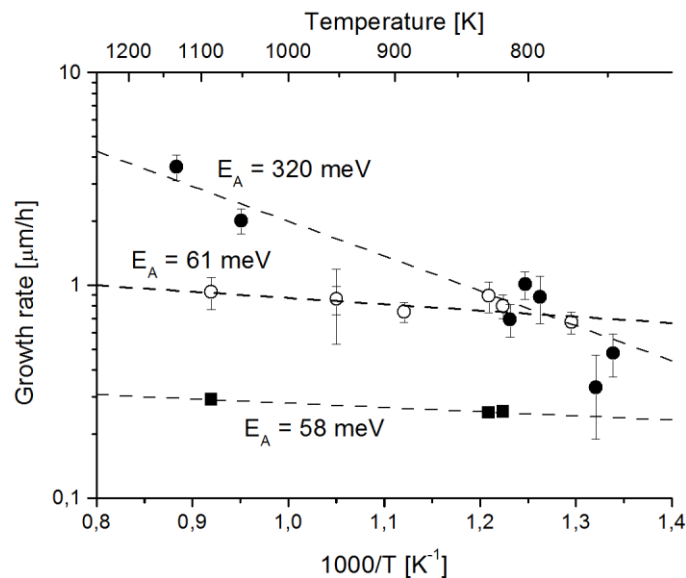
W pracy [D3] przedstawiłem wyniki badań nad wytwarzaniem cienkich warstw polikrystalicznego diamentu na podłożu kwarcowym w niskich temperaturach. Temat ten miał ważne konsekwencje aplikacyjne z uwagi na wykorzystanie takich struktur do budowy, m.in.: filtrów z akustyczną falą powierzchniową (SAW – Surface Acoustic Wave), mikroukładów elektromechanicznych (MEMS – Micro-Electromechanical Systems), przyrządów mikrofalowych wielkiej mocy, pokryć ochronnych na zakres UV oraz X, detektorów UV, przyrządów elektronicznych wytwarzanych w technologii Diamond-on-Insulator i in. Brak warstwy przejściowej natywnego węglika pozwalał uzyskać struktury o wysokiej transmitancji optycznej oraz niskiej przewodności elektrycznej. Z drugiej strony, w czasie prowadzenia opisywanych badań ciągle nie rozwiązywane pozostawały liczne szczegóły procesu osadzania, które przekładały się na niską jakość wytwarzanych wówczas struktur. Z ważniejszych problemów wymienić można:

- niedopasowanie współczynników rozszerzalności cieplnej diamentu i kwarcu, a co za tym idzie – znaczne naprężenia mechaniczne, które pogarszały przyleganie warstwy do podłoża,
- śladowa nukleacja samoistna, która przekładała się na niewielką szybkość wzrostu kryształu,
- wysoka chropowatość warstwy,
- powstawanie struktur o hybrydyzacji sp^3 , lecz krótkim zasięgu uporządkowania (węgiel tetraedryczny, DLC).

Za moje samodzielne i oryginalne osiągnięcie poznawcze stanowiące istotny element rozwojowy w dyscyplinie naukowej, uważam znaczące rozszerzenie obszaru wzrostu diamentu na kwarcu wynikające ze zmodyfikowania procedury przygotowania podłoża oraz zmodyfikowania parametrów procesu osadzania. W omawianej pracy wykorzystałem metodę plazmy mikrofalowej (MP-CVD), lecz wcześniej zdecydowałem się na kilkugodzinne mechaniczne zarodziowanie podłoża kwarcowych na wstrząsarce ultradźwiękowej przy pomocy proszku diamentowego o średnicy ziaren 250 nm. Uznałem, że jest to metoda konkurencyjna dla implantacji jonów tytanu [7], po której w trakcie procesu wzrostu pozostaje cienka warstwa przejściowa TiC, wykluczająca późniejsze zastosowania optyczne takich struktur, oraz alternatywna dla nakładania pasty diamentowej [8], po której z kolei pozostają zanieczyszczenia chemiczne na podłożu. Pomiary AFM dowiodły, że chropowatość podłoża przed zarodziowaniem nie przekraczała 0.5 nm na polu o długości boku skanowania 50 μm , zaś po zarodziowaniu chropowatość nieznacznie wzrosła i osiągnęła 2 nm. Jednocześnie porównanie szybkości wzrostu i chropowatości warstw odkładanych w identycznych warunkach na podłożu zarodziowanym i niezarodziowanym, jednoznacznie wypadło na korzyść tego pierwszego. Można przypuszczać, że podczas mechanicznego oddziaływania ziaren diamentu z podłożem kwarcowym zachodziły równoległe dwa procesy: rozbijanie grubych ziaren diamentu z proszku na mniejsze fragmenty i wbijanie ich w podłoże oraz ścieranie warstwy wierzchniej kwarcu zwiększające gęstość defektów powierzchniowych będących jednocześnie potencjalnymi centrami nukleacji narastającego kryształu. Zarodziowanie sprawiło, że szacowana gęstość nukleacji wyniosła $2 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$, co okazało się wartością całkowicie wystarczającą do uzyskania zamkniętej warstwy polikrystalicznego diamentu o wysokiej jakości optycznej.

Proces wzrostu cienkich warstw prowadzono przy wyraźnie obniżonej temperaturze podłoża z typowej, wynoszącej ok. 900-1000°C [9] na obniżoną do niecałych 500°C, którą w owym czasie uważano za temperaturę faworyzującą wzrost warstw diamentopodobnych lub nawet zgrafityzowanych. Wyniki pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej oraz rozpraszania ramanowskiego dowiodły jednak niezbitnie wysokiej jakości narastających struktur. Porównując przedstawione w pracach [D3], [7] i [8] wysokości oraz szerokości połówkowe linii 1332 cm^{-1} i używając ich do oszacowania zawartości faz niediamentowych w strukturze według wzoru zaproponowanego przez Vorlicka i in. [10] okazało się, że nie przekraczają one 2%, co należy uznać za wynik znakomity w tamtym czasie.

Moim kolejnym samodzielnym i oryginalnym osiągnięciem poznawczym, stanowiącym istotny element rozwojowy w dyscyplinie naukowej, było zbadanie procesu inkubacji i zamykania się warstwy na podstawie zmian pozornej temperatury podłoża mierzonej przy pomocy pirometru dwufalowego, co także przedstawiono w pracy [D3]. Okazało się, że czas inkubacji wynosi ok. 25 min w temperaturze 475°C, lecz ulega znacznemu skróceniu i trwa tylko 2 min w temperaturze 800°C. Zauważyć jednak należy, że powyższe wartości są przeszacowane, gdyż odnoszą się one do czasu narastania warstwy o grubości 151 nm, wynikającego z pojawienia się pierwszego maksimum interferencyjnego w zapisie pirometrycznego pomiaru temperatury podłoża. Z kolei szybkość wzrostu okazała się dla tych samych skrajnych temperatur rosnać od ok. 0.5 $\mu\text{m/h}$ do 3.6 $\mu\text{m/h}$ (Rysunek 1), co należy uznać



Rysunek 1. Wykres Arrheniusa szybkości wzrostu cienkich warstw polikrystalicznego diamentu w funkcji odwrotności bezwzględnej temperatury podłoża: warstwa niedomieszkowana, zarodziowana (pełne kółka), warstwa domieszkowana borem, zarodziowana (puste kółka), warstwa domieszkowana borem, niezarodziowana (pełne kwadraty). Dopasowane energie aktywacji procesu wzrostu wyniosły, odpowiednio: 320, 61 oraz 58 meV [D3].

za osiągnięcie znakomite w porównaniu do osiągniętych w identycznej konfiguracji szybkości ok. 0,7 μm/h dla procesów prowadzonych na krzemie, w dodatku w nieco wyższej temperaturze (950°C) i pod wyższym ciśnieniem (ok. 94 Torr) [9]. Obserwowana różnica przypuszczalnie bierze się z tego, że na powierzchni podłoża krzemowego na początku procesu tworzy się cienka warstwa węgla SiC, co wydłuża czas inkubacji warstwy diamentu. Nie należy wszakże zapominać, że oszacowane w ten sposób szybkości wzrostu są szybkościami średnimi po całym procesie, a więc z definicji są niedoszacowane, natomiast szybkości chwilowe, co także pokazano w pracy [D3], rosną asymptotycznie w trakcie trwania procesu od zera do pewnej wartości stacjonarnej. Warto także zauważyć, iż otrzymane szybkości wzrostu są też co najmniej 2-krotnie wyższe niż wyniki opublikowane np. w pracach [11], [12] (przy ok. 1000-krotnie niższej gęstości nukleacji warstwy diamentowej). Wykres Arrheniusa (Rysunek 1) dowodzi, że energia aktywacji procesu wzrostu wyniosła ok. 320 meV, co jest wartością wyższą niż dla podobnego procesu na krzemie (200 meV [9]) i może świadczyć o istotnie odmiennej kinetyce reakcji chemicznych zachodzących na powierzchni wzrostu, zwłaszcza jeśli chodzi o wysokość termicznej bariery aktywacyjnej dla procesów aktywowania centrów nukleacji diamentu na powierzchni wzrostu. Z drugiej strony, jest to wartość znacznie niższa niż dla procesu gorącego włókna, którą we wcześniejszych pracach oszacowałem na ok. 900-1300 meV [4].

Oprócz badań kinetyki procesu wzrostu w pracy [D3] przestudiowałem także wpływ domieszki akceptorowej na kinetykę procesu wzrostu. Źródłem domieszki był borek trójmetylu (TMB) o wzorze (CH₃)₃B, którego objętościowa zawartość w mieszaninie roboczej nie przekroczyła 50 ppm. Zwróciłem uwagę na kilka interesujących, nieznanych wcześniej zależności. Po pierwsze, obecność domieszki znacząco obniżyła szybkość wzrostu w stosunku do warstw niedomieszkowanych, osadzanych w tych samych warunkach, ale tylko w temperaturach wyższych, powyżej 800°C, wydłużając czas inkubacji i zamykania warstwy. W temperaturach niższych, między ok. 475 a ok. 630°C szybkości wzrostu na podłożach zarodziowanych warstw domieszkowanych i niedomieszkowanych były zbliżone. Po drugie,

szybkość wzrostu warstw domieszkowanych na podłożach zarodziowanych okazała się być malejącą funkcją koncentracji domieszki w mieszaninie roboczej, a dopasowanie numeryczne ujawniło liniową tendencję spadkową na poziomie ok. 5nm/h, którego to efektu nikt wcześniej nie obserwował. Jest to zaskakujące, gdyż z rozpadu cząsteczek TMB powstawały dodatkowe rodniki metylowe CH_3 w plazmie (uważane powszechnie za prekursory wzrostu diamentu), co powinno było zwiększyć szybkość wzrostu, podczas gdy doświadczenie daje wynik dokładnie odwrotny. Wytlumaczenie tej sprzeczności staje się możliwe, gdy założymy zmiany zachodzące w składzie chemicznym plazmy prowadzące w istocie do spadku, a nie wzrostu koncentracji rodników metylowych, np. poprzez ich dalszy rozpad z odłączeniem atomowego wodoru lub dimeryzacją do cząsteczek etanu. Po trzecie wreszcie, obecność domieszki znacząco obniża energię aktywacji procesu wzrostu do poziomu ok. 60 meV niezależnie od przeprowadzonego zarodziowania podłoża. Obniżenie termicznej bariery aktywacyjnej oznacza, że proces wchodzi w nasycenie, a więc wszystkie dostępne prekursory wzrostu są uaktywnione. Potwierdzałoby to wcześniejszą sugestię, jakoby obecność domieszki obniżała zawartość rodników metylowych w plazmie. Z danych doświadczalnych (Rysunek 1) wynika także ok. 3-krotnie większa szybkość wzrostu warstw domieszkowanych na podłożach zarodziowanych w stosunku do niezarodziowanych.

W pracy [D1] przedstawiono wyniki badań procesu wzrostu cienkich warstw diamentu na podłożu tytanowym. Celem tej pracy była optymalizacja procesu pod kątem uzyskania pokrycia ochronnego o możliwie największej przewodności elektrycznej, a jednocześnie odpornego na działanie silnych utleniaczy, aby wykorzystać je do budowy elektrod do elektrochemicznego oczyszczania ścieków. Podczas doświadczeń należało pokonać trzy zasadnicze trudności:

- słabe przyleganie diamentu do tytanu na skutek dużej różnicy współczynników rozszerzalności cieplnej,
- odkształcanie się podłoża w podwyższonych temperaturach panujących podczas procesu wzrostu, związane z uwalnianiem resztkowych naprężeń generowanych w tytanie podczas jego wytwarzania na drodze obróbki cieplno-mechanicznej obejmującej odlewanie i późniejsze walcowanie na zimno,
- dyfuzję lekkich pierwiastków (głównie węgla i wodoru) ze strefy wzrostu do kryształu, prowadzące do wytrącania się zanieczyszczeń chemicznych: węglików oraz wodorków.

Drogą do pokonania wymienionych wyżej trudności miały być kolejne modyfikacje procesu wzrostu. O ile zasadnicze parametry procesu wzrostu były podobne jak w pracy [D3], o tyle istotnie zmodyfikowano proces przygotowania podłoża. Przedstawionym w tej pracy samodzielnym i oryginalnym osiągnięciem poznawczym, stanowiącym istotny element rozwojowy w dyscyplinie naukowej jest porównanie efektów wzrostu uzyskanych na:

- podłożach wyjściowych, w stanie nadanym przez wcześniejszą obróbkę cieplno-mechaniczną,
- podłożach poddanych dodatkowemu piaskowaniu,
- podłożach z cienką warstwą świeżego tytanu o grubości ok. 1 μm , nałożoną metodą rozpylania magnetronowego,
- podłożach, na których przeprowadzono proces dwustopniowy, w którym etap pierwszy, trwający 15 min, polegał na silnym nawęglaniu podłoża mieszaniną o podwyższonej zawartości węglowodoru (15%), po czym dalszą część procesu prowadzono z użyciem mieszaniny o koncentracji standardowej (5%).

Jakość otrzymanych warstw sprawdzono dzięki pomiarom widm rozpraszania ramanowskiego oraz dyfrakcji rentgenowskiej. Analiza widm ramanowskich próbek nieobrabianych ujawniła obecność ostrych, wyraźnych linii 1332 cm^{-1} charakterystycznych dla

diamentu, oprócz których widać także linie 1490 cm^{-1} oraz 1600 cm^{-1} charakterystyczne dla struktur, odpowiednio: wygiętych arkuszy grafenów (otwartych nanoklatek węglowych) oraz grafitu. W widmach ramanowskich warstw osadzanych w różnych temperaturach można też było dostrzec ślad linii 1140 cm^{-1} , której obecność wiąże się albo z udziałem nanokrystalicznego diamentu, albo też z wiązaniami C-H na granicach ziaren diamentu, co zostanie przedyskutowane w dalszej części tego paragrafu. Obliczenia czystości fazowej wykazały, że optymalną z tego punktu widzenia temperaturą podłoża jest zakres $700\text{-}750^\circ\text{C}$, dla której udział zanieczyszczeń niediamentowych w strukturze nie przekracza 12%. Ze zwiększaniem się temperatury podłoża proces wzrostu ulega znacznemu przyspieszeniu – szybkość rośnie od 1.4 do $7.6\text{ }\mu\text{m/h}$ przy wzroście temperatury od 630 do 800°C , lecz jednocześnie towarzyszy temu spadek zawartości samej fazy diamentowej, podczas gdy w temperaturach niższych zwiększa się udział węgla diamentopodobnego kosztem mniejszej zawartości struktur nanodiamentowych i nanoklatkowych. Co równie ciekawe, w całym badanym zakresie temperatur udział fazy sp^2 pozostawał praktycznie niezmienny, podczas gdy właściwie należałoby się spodziewać jego gwałtownego wzrostu poza temperaturą optymalną. Można to wytłumaczyć blokowaniem powstawania prekursorów wzrostu tej fazy (rodników pierścieniowych) w fazie gazowej, co było procesem niezależnym od temperatury podłoża.

Interesująco przedstawiają się także widma dyfrakcji rentgenowskiej. Porównanie widm próbki nieobrabianej i piaskowanej ujawniły występowanie struktury trójwarstwowej: $\alpha\text{-Ti/TiC/diament}$, przy czym natężenia poszczególnych linii okazały się być podobne, co pozwala stwierdzić, że piaskowanie, poza mechanicznym zniszczeniem powierzchni podłoża, nie miało większego wpływu na przebieg procesu wzrostu.

Kolejną nową obserwacją zaprezentowaną w pracy [D1] było silne zróżnicowanie procesów wzrostu na podłożach o różnej grubości warstwy utlenionej. Naturalna odporność korozyjna tytanu wynika z powstawania na jego powierzchni warstwy pasywacyjnej TiO_2 , który jest skądinąd znany jako materiał intensyfikujący nukleację diamentu na podłożach nie tworzących stabilnych węglików [14]. Po pokryciu części nieobrabianego wcześniej podłoża dodatkową warstwą tytanu o grubości ok. $1\text{ }\mu\text{m}$ okazało się, że pomimo identycznych warunków wzrostu, na części nie pokrytej dodatkową warstwą Ti wzrost diamentu przebiegał bez większych zakłóceń, natomiast na części pokrytej świeżą warstwą tytanu wzrostu struktur węglowych praktycznie nie zaobserwowano. Efekt ten opisano po raz pierwszy i był on o tyle zaskakujący, że wcześniej za pewnik przyjmowano, iż odpowiednio silne nawęglenie podłoża jest warunkiem wystarczającym do zainicjowania wzrostu i że nawęglanie przebiega zawsze, o ile tylko gaz roboczy zawiera nośniki tego pierwiastka. Tymczasem okazało się, że nie doszło nie tylko do wzrostu struktur węglowych, ale także do nawęglenia podłoża pokrytego świeżą warstwą tytanu, które pozostało metalicznie jasne i błyszczące. Wydaje się, że efekt ten można wytłumaczyć obecnością w gazie roboczym silnie aktywnego chemicznie atomowego wodoru, który błyskawicznie usuwa ciekłą warstwę świeżej pasywacji, natomiast nie jest w stanie w tym samym czasie usunąć znacznie grubszej warstwy tlenku z powierzchni maskowanej. Zgodnie z tym spostrzeżeniem, przyłączanie węgla do czystego tytanu miałyby być znacznie trudniejsze niż do jego tlenku, co tłumaczyłoby obserwowane rozbieżności. W pracy [D1] nie zwrócono jednak także uwagi na drugą możliwość, która rysuje się gdyby podłoże nie było wykonane z czystego metalu, a jego stopu. Na jego powierzchni mogą wówczas zachodzić odmienne reakcje chemiczne prowadzące do powstania innej warstwy przejściowej. Wówczas wpływ składników stopowych podłoża należałoby właściwie potraktować jako działanie katalityczne, znacząco przyspieszające tworzenie się warstwy przejściowej węglika.

W pracy [D1] zbadano także, jaki wpływ na jakość warstw ma silne nawęglanie prowadzone w początkowej fazie procesu wzrostu. W tym celu porównano widma Ramana dwóch warstw: (1) osadzanej przy stałej zawartości węglowodoru w mieszaninę roboczej na poziomie 5%, oraz (2) osadzanej przy zawartości węglowodoru zwiększonej początkowo do 15% przez 15 min procesu, a następnie 5% przez pozostały czas osadzania. Celem nasilonego

nawęglania miało być wytworzenie istotnie grubszej warstwy przejściowej TiC dla poprawy przylegania diamentu. Porównując widma obu warstw ciekawie przedstawia się sytuacja z linią 1332 cm^{-1} . W przypadku próbki osadzonej przy stałej koncentracji węgłowodoru linia ta jest silna i ostra, jednak w przypadku próbki wstępnie nawęglanej, jej natężenie wyraźnie spada oraz pojawia się wyraźne rozszczepienie na dwie linie: właściwą linię fazy diamentowej (1332 cm^{-1}) oraz linię 1340 cm^{-1} , której pochodzenie jest ciągle niejednoznaczne. Ta ostatnia jest bowiem z jednej strony przypisywana nieciągłościom struktury diamentowej, a więc obecności zaburzonej fazy sp^3 [15], a z drugiej – modom oddychającym w małych klastrach aromatycznych obecnych w silnie zaburzonej fazie sp^2 [16]. Oprócz nich, w przedstawionych widmach dostrzec można także: szeroką linię 1330 oraz słabe linie 1140 oraz 1450 cm^{-1} . O ile pierwsza z nich może być powiązana z obecnością zaburzonej (zdefektowanej i zniekształconej) fazy sp^3 , o tyle pochodzenie dwóch ostatnich nie jest tak jednoznaczne, gdyż w części prac przypisuje się je obecności nanokrystalicznego diamentu [17], a w innych – obecności wiązań C-H na granicach ziaren [16]. W świetle wyników przedstawionych w pracy [D1] pochodzenie linii 1140 oraz 1450 cm^{-1} należałoby przypisać raczej obecności wiązań C-H na granicach ziaren w związku z rosnącą zawartością fazy sp^2 sygnalizowaną wzrostem natężenia linii 1580 cm^{-1} , gdyż ze spadkiem zawartości polikrystalicznej fazy sp^3 rozsądnie jest również oczekiwać podobnego spadku zawartości fazy nanokrystalicznej o tej hybrydyzacji.

Potwierdzeniem przydatności otrzymanych warstw diamentu na podłożach tytanowych są zdjęcia SEM. Dowodzą one, że warstwy diamentu ściśle przylegają do podłoża i nie ulegają delaminacji, co było często raportowane w innych pracach. Zdjęcia te dowodzą jednak także, że podczas wzrostu podłoże z naniesioną warstwą ulega odkształceniu, prawdopodobnie na skutek różnicy współczynników rozszerzalności cieplnej obu struktur lub też naprężeń reszkowych wytworzonych w podłożach podczas ich wcześniejszej obróbki mechanicznej. W niektórych zastosowaniach może to być istotna wada ograniczająca przydatność tego typu struktur.

Opisane powyżej doświadczenia i pomiary wydają się potwierdzać przypuszczenie, iż metody CVD w kształcie opisanym powyżej wyczerpały swój potencjał rozwojowy jeśli chodzi o znaczącą poprawę jakości wytwarzanych warstw poli- oraz monokrystalicznych. W czasie powstawania prezentowanych prac dało się zaobserwować dwa wyraźne kierunki dalszych badań:

- rozwijanie całkowicie nowych metod syntezy struktur diamentowych lub diamentopodobnych,
- wykorzystanie metod CVD do wytwarzania diamentu nanokrystalicznego.

W pracach [D2] oraz [D4] przedstawiono wyniki badań w pierwszym z wymienionych kierunków, mianowicie wytwarzania (w zamyśle) struktur diamentowych metodą elektrolizy mieszanin i roztworów ciekłych węglowodorów organicznych. Pierwsze próby na tym polu przeprowadzono ponad dekadę wcześniej [18], jednak z powodu niezadowolających wyników dalsze prace dość szybko zarzucono. Do podjęcia tych badań skłoniły mnie następujące okoliczności:

- niska temperatura osadzania zapobiega nawęglaniu podłoża i powstawaniu warstwy pośredniej węgla (dotyczy np. krzemu i tytanu),
- niska temperatura osadzania zmniejsza naprężenia między podłożem a osadzaną warstwą, wynikające z różnicy współczynników rozszerzalności cieplnej obu materiałów,
- brak silnie agresywnych substratów reakcji (atomowy wodór),
- prosta konstrukcja komory reakcyjnej (w stosunku do metod CVD),

- silne rozwinięcie powierzchni otrzymanych struktur stwarzające liczne możliwości aplikacyjne (węglowe kondensatory, molekularne sита i adsorbenty, przechowywanie wodoru itp.)

Oczywiście, w metodzie tej także należało przezwyciężyć określone trudności. Przypomnijmy, że wzrost diamentu w metodach CVD możliwy był dzięki wygenerowaniu w bezpośrednim sąsiedztwie powierzchni swobodnych prekursorów wzrostu diamentu (np. rodników metylowych). Przez analogię, aby uzyskać wzrost struktur diamentowych z cieczy zdecydowano się więc wybrać wodne roztwory etanolu o różnym stężeniu. Oryginalną hipotezą badawczą było założenie, że elektrolit ulegnie dysocjacji z wydzieleniem rodników metylowych. Ponieważ kluczową sprawą było rozerwanie wiązania C-C w obrębie cząsteczki etanolu, starałem się to osiągnąć stosując katalizator – drut platynowy połączony z elektrodą grafitową pełniącą rolę anody i oddalony od katody – płytki monokrystalicznego krzemu. Pomiędzy elektrodami przepuszczano prąd stały ze źródła wysokiego napięcia, który dodatkowo powodował podgrzewanie elektrolitu. Wcześniej pokazano, że dekompozycja etanolu z wydzieleniem rodników metylowych jest reakcją faworyzowaną w temperaturach rzędu 700°C [19], w związku z czym oczekiwałem, że obecność katalizatora temperaturę tę znacząco obniży.

Jakość warstw opisanych w pracy [D2] zweryfikowano przy pomocy mikroskopii skaningowej (SEM) oraz spektroskopii (mikro-)ramanowskiej. Otrzymane warstwy miały w większości czarny kolor, co sugerowało wysoką zawartość fazy sp^2 . W miarę wzrastania stężenia etanolu w mieszaninie morfologia struktur zmieniała się od ciągłych warstw zawierających drobne wykwitki z węgla diamentopodobnego (DLC) o średnicy nie większej niż 10 μm , poprzez struktury gąbkopodobne o silnie rozwiniętej powierzchni, pojedyncze mikrokrystality o zróżnicowanym kształcie (romboidalne, tetragonalne, trygonalne) o ostrych brzegach, aż do morfologii mieszanej, składającej się z nieciągłej warstwy pokrytej nieregularnymi wykwitkami oraz mikrokrystalitami w obszarach nieciągłości.

Widma Ramana potwierdziły niejednorodność strukturalną otrzymanych warstw. Obserwuje się tu dwie szerokie linie świadczące o niewielkich rozmiarach obszarów spójności dla rozpraszania ramanowskiego: 1355 oraz 1585 cm^{-1} , które zidentyfikowano jako warstwy tetraedrycznego DLC o strukturze mieszanej sp^2/sp^3 . Widmo warstwy odkładanej przy 10% stężeniu etanolu pozwala przypuszczać, że mamy tu do czynienia z węglem amorficznym a-C. W przypadku warstwy odkładanej przy 66% stężeniu etanolu widmo zebrane jest z pojedynczego mikrokrystalitu. Obie wspomniane linie okazują się tu być najwęższe oraz najsilniejsze spośród wszystkich badanych próbek, co świadczy o najlepszych własnościach strukturalnych. Dodatkowo, w tym przypadku widać także słabą linię 1450 cm^{-1} , która – co powiedziano wcześniej – może świadczyć o obecności nanokrystalicznego diamentu lub wiązań C-H na granicach ziaren. Brakuje za to linii 1140 cm^{-1} , która w warstwach polikrystalicznego diamentu towarzyszyła linii 1450 cm^{-1} . Jest to mocna sugestia, że w badanych wytrąceniach występują nanokrystality diamentu, co zostało potwierdzone w późniejszych doświadczeniach. Było to pierwsze doniesienie o udanej syntezie nanokrystalicznego diamentu z fazy ciekłej w ogóle. Wreszcie, warstwa odkładana przy najwyższym stężeniu etanolu (90%) została zidentyfikowana jako typowa struktura DLC o wysokiej zawartości węgla o hybrydyzacji tetraedrycznej, jednak krótkim zasięgu ciągłości sieci. W kategoriach uporządkowania jest to i tak struktura o wyższej jakości niż węgiel amorficzny otrzymany przy najniższym stężeniu etanolu (10%).

W pracy [D4] z kolei przeanalizowano szczegółowo struktury powstające w różnych punktach podłoża krzemowego podczas identycznego procesu elektrolitycznego z wykorzystaniem czystego etanolu. Podstawową różnicą w stosunku do omawianego wcześniej eksperymentu było to, że na skutek przepływu prądu i intensywnego wrzenia elektrolitu na granicy powietrze-elektrolit-podłoże powstała piana, w której warunki osadzania

okazały się znacząco inne niż w samej cieczy. Dzięki temu otrzymana struktura okazała się być bardziej zróżnicowana ze względu na hybrydyzację i uporządkowanie tworzącego ją materiału węglowego. Stwierdzono także, że osadzona warstwa nie przylega w całości do podłoża, a co gorsza – w niektórych miejscach także pęka. Pęknięcie – z czego nie zdawano sobie w ogóle sprawy wcześniej – zachodziło jednak dopiero po wysuszeniu próbki, więc można przypuszczać, że cząsteczki alkoholu nasycając materiał działają nań stabilizująco i sprawiają, że jest on sprężysty w szerokim zakresie odkształceń. Po wysuszeniu materiał staje się kruchy, co rodzi konieczność opracowania procedury jego kondycjonowania przed dalszym wykorzystaniem aplikacyjnym.

Obserwacje wykonane z pomocą SEM oraz AFM dowiodły, że najciekawsze własności mają struktury powstałe w obszarze piany etanolowej. Otrzymane warstwy przypominają swoją budową ziarnistą gąbkę o chropowatej i silnie rozwiniętej powierzchni. Pojedyncze ziarna gąbki mają nieregularne kształty i rozmiary nie przekraczające 10 μm oraz składają się z drobniejszych krystalitów o ostrych krawędziach i płaskich ścianach, których rozmiary nie przekraczają 100 nm. Te ostatnie jednoznacznie zidentyfikowano jako nanokrystaliny diamentowe. Co ciekawe, na powierzchni podłoża całkowicie zanurzonej w elektrolicie powstają tylko struktury DLC, co jest zgodne z wcześniejszymi wynikami dotyczącymi osadzania w elektrolitach o różnym stężeniu etanolu.

W jednej z nielicznych prac o tej tematyce opublikowanych w owym okresie, Tosin i in. [20] wykonali podobny eksperyment stosując toksyczny metanol (aczkolwiek bez katalizatora platynowego). Otrzymane przez siebie wyniki wytłumaczyli jednak wystąpieniem efektu „przyściennego wrzenia elektrolitu”. Zjawisko to miałoby polegać na tworzeniu się bąbli metanolu, które hamują dyfuzję prekursorów wzrostu tłumiąc proces rozbudowywania się sieci krystalicznej, więc w obszarze zanurzonej warstwy narastałaby wolniej, zaś powyżej poziomu elektrolitu – szybciej. W świetle wyników przedstawionych w pracy [D4] trudno jednak się z taką interpretacją zgodzić. Po pierwsze, cząstki elektrolitu przechodzące do fazy gazowej podczas intensywnego wrzenia przyściennego mają dość wysoką energię termiczną, której częściowo pozbywają się podczas unoszenia i adiabatycznego rozprężania, więc opuszczając ciecz są słabiej wzbudzone. Po drugie, ich intensywny ruch ku powierzchni dodatkowo zaburza ciecz i wprowadza strugi przepływu turbulentnego lokalnie skupiając energię przepływu. Po trzecie, w obszarach strug przepływu turbulentnego mogą powstać warunki sprzyjające kawitacji, powodujące jednocześnie implozję bąbli gazu i powstawanie ultradźwiękowych fal uderzeniowych, co powinno jeszcze bardziej podnosić energię substratów i sprzyjać ich rozkładowi z wydzieleniem prekursorów wzrostu poniżej poziomu cieczy. Po czwarte wreszcie, bąble gazu, które dotrą do powierzchni cieczy uwalniają swoją zawartość do atmosfery, co powinno obniżać koncentrację prekursorów wzrostu w obszarze styku cieczy z powietrzem. Z drugiej strony, w eksperymencie obserwujemy zjawisko odwrotne – najefektywniejszy wzrost następuje w obszarze piany na granicy faz, w związku z czym moim zdaniem należy raczej uwzględnić wpływ atmosfery niż samego tylko wrzenia cieczy. Po pierwsze zatem, istotnym elementem środowiska wzrostu jest piana etanolowa, która blokuje dyfuzję i zatrzymuje prekursory przy powierzchni podłoża. Zgodnie z drugą sugestią, niezbędny dla wzrostu nanokrystalicznego diamentu jest też swobodny tlen (nieobecny w objętości cieczy), który przesuwając stabilność termodynamiczną układu w stronę struktur o hybrydyzacji sp^3 , podobnie jak to ma miejsce w procesach CVD wykorzystujących mieszaniny robocze z dodatkiem tego gazu jako środka trawiącego.

Widma Ramana pochodzące z obszarów zanurzonych w elektrolicie są typowe dla struktur DLC, zaś to, które pochodzi z obszaru pokrytego pianą zbliżone jest wyglądem do diamentu. W tym ostatnim przypadku relatywnie wąskiej linii 1330 cm^{-1} towarzyszy wyraźna linia 1580 cm^{-1} i silne tło luminescencyjne emitowane przez klastry węglowe. Widma te potwierdzają wcześniejsze stwierdzenia, że najlepsze warunki do wzrostu diamentu panowały

w obszarze piany etanolowej. Dają one jednocześnie nadzieję na całkowite opanowanie procesu elektroosadzania diamentu w niskiej temperaturze z wykorzystaniem ciekłych węglowodorów.

Wzrastające zainteresowanie i zapotrzebowanie na materiały nanostrukturalne współbrzmiało ze wspomnianym wcześniej drugim kierunkiem badań w zakresie syntezy, a mianowicie wykorzystaniem metod CVD do osadzania warstw diamentu nanokrystalicznego. W pracy 0 przedstawiono wyniki doświadczeń, w których użyto metody gorącego włókna (HF-CVD), a warstwy odkładano na podłożu krzemowym z naniesioną wcześniej cienką warstwą złota pełniącego rolę katalizatora. W stosunku do innych doświadczeń, najważniejszą modyfikacją było tu wykorzystanie mieszaniny wodoru i węglowodoru, a nie zawierającej argonu. Przez długi czas uważano, że obecność argonu jest niezbędna, aby zwiększyć koncentrację elektronów w plazmie, co intensyfikuje wtórną nukleację skutkując w efekcie drobniejszymi, nanokrystalicznymi ziarnami diamentu. Niestety, taka plazma mogła być niestabilna, co owocowało nierównomiernym wzrostem warstw. O wiele lepsze efekty uzyskano stosując wstępną obróbkę podłoża polegającą na pokryciu go cienką warstwą materiału katalizującego wzrost nanokrystalitów – w tym przypadku złota. W pracy 0 zademonstrowano więc nanokrystaliczne warstwy diamentu o średnicy ziaren 300-400 nm zbijających się wszakże w klastry o rozmiarach dochodzących do kilku mikrometrów, jakie powstały na podłożu krzemowym z naniesioną powłoką ze złota o średnicy ziaren ok. 90 nm. Pozostałe modyfikacje dotyczą: obniżenia temperatury podłoża do ok. 600°C, wstępnego podtrawienia warstwy Au w strumieniu atomowego wodoru oraz wzbogacenia mieszaniny roboczej do 8% zawartości węglowodoru. Obecność fazy tetraedralnej węgla potwierdzono dzięki pomiarom rozpraszania ramanowskiego oraz dyfrakcji rentgenowskiej.

4.3.2. Badania ewolucji geometrii powierzchni podczas wzrostu warstw

Wymienione jako drugi element osiągnięcia poznawczego i istotny składnik rozwojowy dyscypliny naukowej – rozwinięcie zaawansowanych metod badania geometrii powierzchni – zaprezentowane zostało w pracach [D1], [D3], [D5], [D6], [D7] oraz 0. I tak, w pracy [D1] przedstawiono wyniki badań tekstury układu trójwarstwowego Ti/TiC/Diament mierzonej przy pomocy dyfrakcji rentgenowskiej. W pracy [D3] przedstawiono wyniki badań struktury powierzchni polikrystalicznego diamentu osadzanego na kwarcu skonfrontowanych z pomiarami transmitancji optycznej w zakresie UV-VIS-IR. Podobne warstwy przebadano w pracach [D5] oraz [D6] pod kątem uchwycenia charakterystycznych zmian morfologii ich powierzchni obserwowanych na podstawie zmian sygnału pirometrycznego zachodzących podczas procesu wzrostu. W pracach tych przedstawiono także unikalny model transmitancji w zakresie IR optycznych układów trójwarstwowych podłoże/warstwa/próżnia uwzględniających chropowatość warstwy osadzonej. Z kolei w pracy [D7] przeanalizowano cienkie warstwy polikrystalicznego diamentu z użyciem analizy fraktalnej w celu ustalenia charakterystycznych zmian wymiaru fraktalnego i innych parametrów zachodzących w trakcie procesu wzrostu. Wreszcie, w pracy 0 przedstawiono wyniki porównawczej analizy fraktalnej struktur nanokrystalicznego diamentu, przeprowadzonej na podstawie obrazów SEM oraz AFM w celu uchwycenia rozbieżności między obiema metodami.

Powierzchnia traktowana jako zaburzenie ciągłości strukturalnej ciał stałych i cieczy determinuje wiele ich właściwości fizycznych. We wcześniejszych pracach pokazałem ten wpływ na przykładzie powierzchniowych właściwości elektrycznych materiałów węglowych [4], [21], [22], a w pracach stanowiących część omawianego osiągnięcia naukowego – także na przykładzie właściwości optycznych, trybologicznych i mikromechanicznych cienkich warstw diamentu. Co więcej, od czystego opisu ukształtowania powierzchni znacznie ważniejsze wydaje się znalezienie związków łączących daną geometrię z określonymi właściwościami oraz specyfiką procesu wzrostu, co dałoby możliwość ich kształtowania na drodze odpowiedniego sterowania procesem wzrostu i późniejszej obróbki.

Jeśli powierzchnię potraktuje się jako gęsty zbiór punktów, wówczas przy pomocy odpowiednich urządzeń (mikroskop AFM, SEM lub profilometr) można dokonać jej próbkowania i dyskretyzacji uzyskując ciąg liczb lokalnie aproksymujących rzeczywistą wysokość. Dane te można poddać obróbce numerycznej w celu wyekstrahowania parametrów opisujących określone przestrzenne aspekty ukształtowania powierzchni. W pracach składających się na omawiane osiągnięcie naukowe skupiłem się na trzech grupach parametrów zdefiniowanych w normie ISO 25178:

- parametry statystyczne opisujące cechy rozkładu prawdopodobieństwa ciągu próbek, np.: chropowatość średniokwadratowa, skośność, kurtoza, współczynnik autokorelacji, współczynnik anizotropii,
- parametry fraktalne opisujące zachowanie zbioru próbek topografii podczas zmiany skali przestrzennej, np.: wymiar fraktalny, topoteza, częstotliwość rogowa,
- parametry funkcjonalne opisujące cechy skumulowanego rozkładu prawdopodobieństwa ciągu próbek, np.: grubość rdzenia warstwy wierzchniej, zredukowana wysokość szczytów, zredukowana głębokość dolin.

Zaletą opisu statystycznego jest prostota wyznaczenia parametrów opisu geometrii powierzchni. Z drugiej strony należy pamiętać, że opis statystyczny jest niejednoznaczny, a sam proces powstawania powierzchni – niestacjonarny, więc otrzymane wyniki silnie zależą m.in. od warunków pomiaru. Jeśli chodzi o opis fraktalny, prawo skalowania allometrycznego pozwala wyodrębnić specyficzne motywy geometryczne będące „odciskiem palca” procesów obróbki powierzchni. Jedyną niedogodnością tej metody jest jej duża złożoność obliczeniowa oraz częściowe uzależnienie wyników od wyboru algorytmu obliczeniowego. Z kolei opis przy pomocy parametrów funkcjonalnych ukazuje cechy powierzchni istotne z punktu widzenia zastosowań trybologicznych: tarcia, zużycia ściernego, penetracji płynów eksploatacyjnych, przenoszenia obciążeń itp. Wadą tego opisu jest natomiast silne zróżnicowanie parametrów i brak czytelnych relacji łączących procesy obróbki z końcowymi wartościami wspomnianych parametrów.

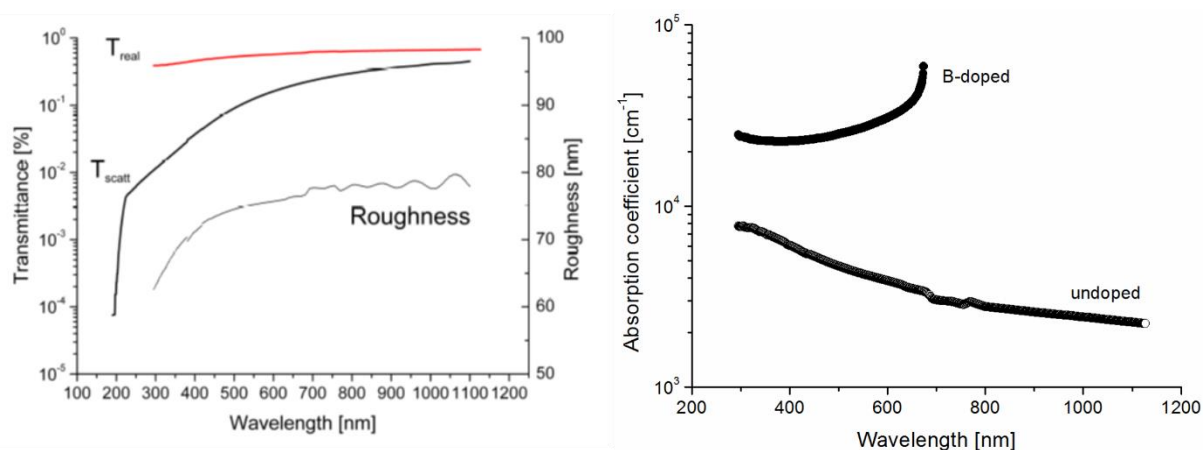
Za kolejne samodzielne i oryginalne osiągnięcie poznawcze opisywanego cyklu, stanowiące istotny element rozwojowy dyscypliny naukowej, uważam zbadanie ewolucji czasowej ukształtowania powierzchni diamentu, co przedstawiono w pracach [D5]-[D7]. Otrzymane wyniki są unikalne nie tylko dlatego, że brakuje podobnych prac z tej dziedziny badań, lecz także dlatego, że skonfrontowano ze sobą serie danych zebranych różnymi metodami: ex-situ przy pomocy AFM oraz in-situ z pomiarów pirometrycznych pozornych zmian temperatury podłoża rejestrowanych podczas wzrostu kryształu. Z wielu powodów interesująca jest zwłaszcza druga z tych metod:

- w literaturze nie ma żadnych danych porównawczych dotyczących ewolucji in-situ chropowatości diamentu w procesach wzrostu,
- do wyznaczenia in-situ chropowatości i grubości narastającej warstwy zaproponowałem oryginalną metodę nomogramową bazującą na samodzielnie stworzonym modelu transmitancji optycznej trójwarstwowego układu kwarc-diaament-próżnia, wychodzącym od współczynników Fresnela dla amplitudy fali wielokrotnie odbitej i przechodzącej przez granicę ośrodków,
- model wykorzystano do zasymulowania procesu przechodzenia dwóch fal o długościach leżących w zakresie podczerwonym wysyłanych przez podłoże kwarcowe traktowane jako ciało doskonale szare.

Wspomniany model transmitancji optycznej układu trójwarstwowego oraz emisji promieniowania przez ciało doskonale szare został szczegółowo opisany w pracach [D5] oraz [D6]. Zakładam w nim, że granica kwarc-diaament jest gładka, zaś diament-próżnia – chropowata, przez co sam model staje się silnie nieliniowy, co z kolei implikuje ogromne trudności z jego dopasowaniem numerycznym do danych eksperymentalnych. Aby ten problem rozwiązać, zaproponowałem wykorzystanie nomogramów wiążących ze sobą grubość warstwy i chropowatość jej powierzchni w połączeniu z analizą fluktuacji transmitancji układu. Znając parametry lokalnych ekstremów transmitancji w funkcji bieżącej grubości warstwy można dokonać ich przyporządkowania określonym chropowatościom, co z kolei pozwala odtworzyć ewolucję czasową chropowatości i grubości warstwy, a co za tym idzie także – szybkości wzrostu. Poprawność metody i przyjętego modelu została potwierdzona poprzez porównanie wyników chropowatości „pirometrycznej” z wynikami AFM, zaś grubości warstwy i szybkości wzrostu – z wynikami zmierzonymi profilometrem.

Uzyskane wyniki są bardzo ciekawe. O ile nie zaskakuje fakt, że szybkość wzrostu asymptotycznie rośnie do stałej wartości (co potwierdzały pomiary ex-situ, np. w pracy [D7]), o tyle interesująco przedstawia się ewolucja chropowatości przedstawiona w pracy [D5]. Pokazano tam, że podczas wzrostu następuje gwałtowne zmniejszenie się chropowatości, co przypuszczalnie ma związek z pękaniem narastającej warstwy na skutek zwiększających się naprężeń mechanicznych. Możliwość poczynienia takiej obserwacji dowodzi ogromnej przydatności zaproponowanej metody np. do bieżącej kontroli procesu wzrostu warstwy. W toku dalszych prac zbudowałem kolejne modele chropowatej powierzchni diamentu w celu wyekstrahowania chropowatości na podstawie pomiarów współczynnika transmisji całkowitej i osłabionej rozproszeniem światła z zakresu UV-VIS (Rysunek 2A) oraz widma współczynnika absorpcji światła w warstwach domieszkowanych drogą samouzgadniających się iteracji (Rysunek 2B). Okazały się one być zgodne z wynikami otrzymanymi metodą pirometryczną oraz AFM.

W pracy [D7] przedstawiono całkowicie nowe podejście do problemu badania ewolucji czasowej struktury geometrycznej powierzchni, wykorzystując do tego celu analizę fraktalną i statystyczną, które opisują charakterystyczne aspekty geometrii cienkich warstw diamentu na kwarcu: chropowatości i współczynnika anizotropii z jednej strony oraz wymiaru fraktalnego i częstotliwości rogowej z drugiej. Jeśli chodzi o parametry statystyczne stwierdziłem, że



Rysunek 2. (A) Wyniki obliczeń chropowatości warstwy polikrystalicznego diamentu na podstawie pomiarów transmitancji całkowitej i rozproszonej UV-VIS, (B) Oszacowanie współczynnika absorpcji cienkich warstw polikrystalicznego diamentu: niedomieszkowanego i silnie domieszkowanego borem. Zwraca uwagę gwałtowny wzrost współczynnika absorpcji warstwy domieszkowanej dla fal dłuższych niż 650 nm, co odpowiada energii ok. 1.9 eV.

ewoluują one dwojako: chropowatość rośnie asymptotycznie do stałej wartości, natomiast współczynnik anizotropii początkowo rośnie od bardzo małej wartości do ok. 0.9, a następnie asymptotycznie maleje do wartości ok. 0.5. Początkowy wzrost współczynnika anizotropii tekstury powierzchni związać można z nukleacją diamentu, następnie zamykaniem się warstwy i etapem wzrostu konkurencyjnego, kiedy to podłoże o silnie kierunkowych cechach ulega pokryciu przez regularne, drobne ziarna diamentu, a te z kolei najpierw rosną swobodnie, by w pewnym momencie połączyć się i zacząć rywalizować o przestrzeń do wzrostu. Z chwilą zakończenia wtórnej nukleacji, gdy ustabilizuje się dominująca topografia ziaren, współczynnik anizotropii zaczyna ponownie maleć z uwagi na wykształcanie się coraz większych ścian i coraz dłuższych krawędzi krystalitów, osiągając wartość charakterystyczną dla dominującego w danych warunkach pokroju kryształu.

Parametry fraktalne okazały się ewoluować w nieco odmienny sposób. Przy okazji warto wspomnieć, że ponieważ istnieje co najmniej kilka metod wyznaczania parametrów fraktalnych, takich jak np.: metoda chropowatości powierzchni, zliczania sześcianów, funkcji gęstości widma mocy, funkcji autokorelacji i funkcji struktury, w pierwszej kolejności należało zweryfikować trafność oferowanych przez nie oszacowań numerycznych. W tym celu wygenerowano serię wirtualnych powierzchni o zadanych parametrach fraktalnych i zbadano otrzymane wyniki. Okazało się, że największą wiarygodność ma metoda bazująca na chropowatości powierzchni, a zaraz po niej metoda funkcji struktury. Nieco gorzej wypadła metoda funkcji autokorelacji, a najgorszą okazała się metoda zliczania sześcianów, która całkowicie zawiodła zwłaszcza w zakresie dużych wartości wymiaru fraktalnego, czyli w przypadku silnie rozwiniętych powierzchni. Ponieważ jednak do metody chropowatości potrzeba wielu odwzorowań powierzchni ze zmieniającą się długością boku skanowania, do dalszych badań posłużono się metodą funkcji struktury, której szczegóły opisano w pracach [D7] oraz 0. Przy okazji warto wspomnieć o zauważonej w pracy [D7] niemonotonicznej zależności wymiaru fraktalnego od długości boku skanowania. Zależność ta jest wypadkową rosnącego kroku skanowania powierzchni oraz charakterystycznej dla danej powierzchni długości uporządkowania, które po zrównaniu się dają maksymalną wartość wyznaczanego wymiaru fraktalnego.

Analiza fraktalna ukazała proces wzrostu warstw diamentu na kwarcu w całkowicie nowym świetle w stosunku do parametrów statystycznych. Z obliczeń wynika, że wymiar fraktalny początkowo szybko wzrasta aż do momentu, gdy warstwa ulegnie całkowitemu zamknięciu. Od tego momentu zaczyna on jednak asymptotycznie maleć do wartości o ok. 20% niższej niż wartość początkowa. Co interesujące, mimo różnic w oszacowaniach każdej z wymienionych metod, trend i zakres zmian pozostawały podobne. Silna korelacja między wymiarem fraktalnym a stopniem zamknięcia warstwy została zaobserwowana po raz pierwszy, nie tylko w odniesieniu do diamentu, lecz do cienkich warstw w ogóle. Wszechstronna analiza zmian czasowych parametrów fraktalnych i statystycznych daje zatem możliwość wyraźnego rozgraniczenia poszczególnych faz procesu wzrostu ze szczególnym uwzględnieniem zamykania się warstwy oraz wygaszania wzrostu konkurencyjnego.

W przypadku warstw na kwarcu, w pracy [D3] przedstawiono także unikalne wyniki dotyczące zmiany chropowatości powierzchni w funkcji rosnącej zawartości domieszki akceptorowej (mierzone ex-situ). Okazało się, że warstwy coraz silniej domieszkowane borem wykazywały się jednocześnie coraz mniejszą chropowatością powierzchni, malejącą o ok. 0.3 nm na każdy 1 ppm zwiększającej się zawartości domieszki. Biorąc pod uwagę praktycznie niezmienną wielkość ziaren diamentu w badanych warstwach, obserwowana zależność może świadczyć o wypełnianiu przez lekkie atomy domieszki defektów strukturalnych, być może dzięki większej mobilności powierzchniowej jej atomów. Efekt ten nie jest do końca zrozumiany, a jego wykorzystanie praktyczne do wytwarzania gładkich struktur optycznych może nastroić trudności w związku z gwałtownie rosnącą absorpcją światła w warstwach silnie domieszkowanych.

Kolejnym samodzielnym i oryginalnym osiągnięciem poznawczym autora, stanowiącym istotny element rozwojowy dyscypliny naukowej, jest określenie wpływu obróbki mechanicznej podłoża na teksturę powstających warstw polikrystalicznych, co zbadano w pracy [D1]. W tym celu zdjęto i porównano wykresy biegunowe linii dyfrakcyjnych wszystkich trzech materiałów: podłoża, warstwy przejściowej węgla oraz diamentu, które mieszczą się w zakresie bliskich sobie kątów połysku zmieniających się od 40 do 45°. Następnie porównano ich kształty w przypadku podłoża nieobrabianego oraz piaskowanego. Okazało się wówczas, że w pierwszym przypadku zaobserwowano wyraźną mozaikę oraz podobieństwo wykresów biegunowych linii dyfrakcyjnej podłoża oraz warstwy przejściowej, podczas gdy w przypadku drugim widać podobieństwo figur biegunowych warstwy przejściowej i diamentu. W ten sposób pokazano oczywiście, że piaskowanie niszczy pierwotną teksturę podłoża nadaną przez proces wcześniejszej obróbki mechanicznej, ale także, że w zależności od stopnia zniszczenia powierzchni podłoża, warstwa przejściowa przejmuje uprzywilejowaną teksturę podłoża bądź narzuca swoją teksturę wierzchniej warstwie diamentu.

W pracy 0 zbadano zmiany geometrii powierzchni nanokrystalicznych struktur diamentowych zachodzące podczas procesu ich wzrostu dzięki analizie numerycznej obrazów AFM oraz SEM. Głównym problemem, jaki należało rozwiązać podczas opisywanych badań, było opracowanie metody rekonstrukcji trójwymiarowej topografii powierzchni na podstawie informacji zakodowanej w skali szarości obrazów SEM, które są w istocie rzutami rzeczywistej powierzchni na płaszczyznę obrazowania. Zdecydowałem się na rozwiązanie najprostsze i poszczególnym pikselom obrazów liniowo przypisałem umowne wysokości z przedziału od 0 (kolor czarny) do 1 (kolor biały), nie znając rzeczywistej wysokości powierzchni w poszczególnych punktach. Założyłem, że nie daje to co prawda możliwości wyznaczenia wartości parametrów opisujących bezwzględne ukształtowanie powierzchni, jednak z drugiej strony nie ma to żadnego znaczenia dla parametrów fraktalnych wyznaczanych na podstawie allometrycznych praw skalowania.

Porównanie obrazów AFM i SEM podobnych obszarów badanych warstw ujawniło zasadniczą różnicę obserwowanych struktur, znajdującą swoje odzwierciedlenie w charakterystykach fraktalnych. Chodzi mianowicie o to, że obrazy SEM ukazały strukturę klastrową przypominającą główki kalafiora, tj. ziarna drobnych krystalitów diamentu zbijających się w większe grona. Z drugiej strony, obrazy AFM ujawniły w miarę płaskie powierzchnie pokryte regularnymi nanokrystalitami diamentu. Przypuszczalną przyczyną zaistniałych rozbieżności było zastosowanie procedury wypłaszczania obrazów AFM, co jest standardowym zabiegiem mającym na celu odfiltrowanie składowych długofalowych ukształtowania powierzchni (falistość) i uwypuklenia składowych krótkofalowych (chropowatość). Opisane obserwacje znalazły potwierdzenie w wyznaczonych charakterystykach fraktalnych badanych warstw: bifraktalnych dla obrazów SEM i monofraktalnych dla AFM. W przypadku charakterystyk bifraktalnych, wymiar fraktalny związany z krótszymi odległościami opisuje dynamikę zmienności powierzchni wewnątrz klastrow, zaś wymiar związany z odległościami dłuższymi – opisuje zróżnicowanie powierzchni całych klastrow. Po porównaniu obu wymiarów fraktalnych okazało się, że powierzchnie wewnątrz klastrow są słabiej rozwinięte niż drugorzędowe ukształtowanie całych klastrow. Oba wymiary nieznacznie fluktuują ze wzrostem czasu osadzania, jednak trudno dostrzec w ich zachowaniu wyraźne trendy.

Częstotliwości rogowe, które rozdzielają poszczególne zakresy zmienności prawa skalowania, można utożsamiać z charakterystycznymi rozmiarami obiektów w obrębie danej podstruktury, lub z zasięgiem uporządkowania określonego rzędu. Analiza obrazów SEM potwierdziła, że pojedyncze klastry mają rozmiary rzędu 1 μm i maleją w miarę wydłużania się procesu wzrostu, zaś ich uporządkowanie rozciąga się właściwie na cały obszar obrazowania. Świadczyłyby to o dużej regularności powstałych struktur, gdyż w przeciwnym razie korelacje szybko zmalałyby do zera. Analogiczne oszacowania na podstawie obrazów AFM dały wynik

rzędu 250 nm, a więc ok. 4-krotnie mniejszy niż z SEM, jednak również nie zmieniający się ze wzrostem czasu trwania procesu osadzania.

Oprócz typowych parametrów fraktalnych w omawianej pracy podano także średni rozmiar ziaren wyznaczony na podstawie szybkości zaniku funkcji autokorelacji na obrazach AFM. Okazało się, że rozmiar ten jest zbliżony do częstotliwości rogowej i nie przekracza kilkuset nanometrów, jest więc mniejszy niż to wynika z obrazów SEM i charakteryzuje wielkość typowych nanokrystalitów w warstwie. Co interesujące, rozmiar ten nie zmienia się wraz ze wzrostem czasu osadzania. Otrzymane wartości współczynników anizotropii również sugerują znaczne różnice pomiędzy strukturą pierwszo- i drugorzędową. Współczynnik anizotropii otrzymany z obrazów SEM osiąga wartości niskie, typowe dla struktur o wyraźnej teksturze powierzchni, i praktycznie nie zmienia swojej wartości w miarę wydłużania procesu wzrostu. Z drugiej strony, współczynnik anizotropii otrzymany z obrazów AFM osiąga wartości bliskie jedności, a więc typowe dla struktur izotropowych. Świadczy to o dużej regularności powstałych nanostruktur, zarówno jeśli chodzi o ich kształt i wielkość, jak również rozmieszczenie na powierzchni.

4.4. Podsumowanie

Przedstawiony przeze mnie do oceny monotematyczny cykl publikacji poświęcony jest badaniom procesów wytwarzania cienkowarstwowych struktur diamentowych i pochodnych oraz badaniom geometrycznych charakterystyk przestrzennych ich warstwy wierzchniej. Podczas prac doświadczalnych zastosowałem takie techniki osadzania jak: osadzanie metodą gorącego włókna (HF-CVD), osadzanie metodą plazmy mikrofalowej (MP-CVD), elektroosadzanie z fazy ciekłej oraz rozpylanie magnetronowe, określenia czystości fazowej powstałych struktur dokonałem przy użyciu spektroskopii Ramana oraz dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), zaś do pomiarów topografii powierzchni użyłem mikroskopii sił atomowych (AFM) oraz elektronowej mikroskopii skaningowej (SEM).

Moim zdaniem, do najważniejszych wyników uzyskanych i przedstawionych w ocenianym cyklu publikacji, które zostały przedstawione po raz pierwszy na świecie, należą:

- uzyskanie ciągłych warstw polikrystalicznego diamentu o jakości optycznej metodą plazmy mikrofalowej w temperaturach niższych niż 500°C,
- demonstracja silnego zróżnicowania szybkości wzrostu na powierzchni tytanu w zależności od stopnia jego utlenienia i obecności dodatków stopowych wprowadzających dodatkowy efekt katalityczny,
- wytworzenie nanokrystalitów diamentowych metodą elektroosadzania z piany etanolowej,
- stworzenie modelu transmitancji optycznej chropowatej struktury trójwarstwowej podłoże/diament/próżnia i zastosowanie jej do określania *in-situ* chropowatości powierzchni diamentu,
- porównanie ewolucji czasowej ukształtowania geometrycznego powierzchni różnych struktur diamentowych i pochodnych z wydzieleniem charakterystycznych etapów wzrostu cienkich warstw (*in-situ* oraz *ex-situ*), wykorzystując do tego metody analizy statystycznej i fraktalnej.
- porównanie wyników analizy ukształtowania powierzchni z obrazów SEM oraz AFM.

Przeprowadzone badania i uzyskane wyniki pozwalają z ogromnym optymizmem patrzeć na przyszłość struktur diamentowych w nauce i technice. Niewątpliwą zaletą tych materiałów są ciągle ich ekstremalne właściwości fizykochemiczne predestynujące je do wielu zastosowań aplikacyjnych. Zademonstrowane możliwości w zakresie nowych metod wytwarzania pozwalają myśleć o masowej produkcji struktur nanokrystalicznych, dzięki znaczącej redukcji

kosztów wytwarzania i wymagań dotyczących reżimu technologicznego. Duże nadzieje można wiązać zwłaszcza z procesami osadzania z fazy ciekłej, które umożliwiają wytwarzanie odpowiednich nanostruktur nawet bezpośrednio w miejscu ich późniejszej eksploatacji.

W chwili obecnej moja aktywność naukowa koncentruje się na badaniach powierzchni materiałów różnorodnymi technikami wykorzystującymi AFM. Celem tych prac jest określenie właściwości powierzchni po obróbce fizykochemicznej. Obiektem prac są nie tylko materiały węglowe, lecz także cała gama materiałów wykorzystywanych np. w implantologii (stopy tytanu, polimery), biotechnologii (funkcjonalizowane nanocząstki i enzymy), medycynie („inteligentne” leki, nośniki substancji czynnych leków, tkanki) i in. Prowadzone pomiary umożliwiają nie tylko obrazowanie klasycznych, dipolowych sił oddziaływania ostrych powierzchni, lecz także oddziaływań elektrycznych, magnetycznych, sił tarcia i adhezji oraz wiele in. W połączeniu z wszechstronną analizą numeryczną obrazów pod kątem wyodrębnienia cech statystycznych, fraktalnych i funkcjonalnych ukształtowania badanych powierzchni dysponujemy potężnym narzędziem do badania stanu powierzchni różnorodnych materiałów. Dzięki temu przyrządy z aktywną powierzchnią mają szansę znaleźć jeszcze liczniejsze zastosowania we współczesnej nauce i technice.

Literatura

- [1] K. E. Spear, J. P. Dismukes, **Synthetic diamond: emerging CVD technology and science**, John Wiley and Sons Inc., 1993,
- [2] B. V. Spitsyn, L. L. Bouilov, B. V. Derjaguin, **Vapor growth of diamond on diamond and other surfaces**, *Journal of Crystal Growth*, **52** (1981) 219,
- [3] F. P. Bundy et al., **The pressure-temperature phase and transformation diagram for carbon; updated through 1994**, *Carbon*, **34** (1996) 141,
- [4] S. Kulesza, **Struktura i własności elektryczne cienkich warstw diamentowych**, rozprawa doktorska, Instytut Fizyki UMK w Toruniu, 2004,
- [5] W. Bała et al., **Electrical conductivity, ESR and Raman scattering spectroscopy of undoped and B-doped diamond films grown by CVD method**, *Proceedings of SPIE*, **3725** (1999) 151,
- [6] F. Rozpłoch et al., **Structural and electrical properties of thin diamond films grown by HF-CVD method**, *Polish Journal of Applied Chemistry*, **44** (2000) 81,
- [7] B. Hoffman et al., **Enhancement of diamond CVD nucleation on quartz by high dose titanium implantation**, *Diamond and Related Materials*, **4** (1995) 765,
- [8] O. Ternyak et al., **Study on diamond films with ultra high nucleation density deposited onto alumina, sapphire and quartz**, *Diamond and Related Materials*, **14** (2005) 323,
- [9] V. Mortet, **Investigation of diamond growth at high pressure by microwave plasma chemical vapor deposition**, *Diamond and Related Materials*, **13** (2004) 604,
- [10] Y. Vorlicek et al., **Quantitative study of Raman scattering and defect optical absorption in CVD diamond films**, *Diamond and Related Materials*, **6** (1997) 704,
- [11] S.A. Catledge, et al., **Low temperature growth of nanostructured diamond on quartz spheres**, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **38** (2005) 1410,
- [12] W.B. Yang, et al., **Growth of nanocrystalline diamond protective coatings on quartz glass**, *Journal of Applied Physics*, **91** (2002) 10068,
- [13] K.H. Chen et al., **Highly transparent nano-crystalline diamond films via substrate pretreatment and methane fraction optimization**, *Thin Solid Films*, **332** (1998) 34,
- [14] A. Hoffman et al., **Enhancement of diamond CVD nucleation on quartz by high dose titanium implantation**, *Diamond and Related Materials*, **4** (1995) 765,

- [15] E. Fitzer et al., **Some remarks on Raman spectroscopy of carbon structures**, *High Temperatures - High Pressures*, 20 (1988) 449,
- [16] J. Birell et al., **Interpretation of the Raman spectra of ultrananocrystalline diamond**, *Diamond and Related Materials*, 14 (2005) 86,
- [17] A.R. Kraus et al., **Ultrananocrystalline diamond thin films for MEMS and moving mechanical assembly devices**, *Diamond and Related Materials*, 10 (2001) 1952,
- [18] Y. Namba, **Attempt to grow diamond phase carbon films from an organic solution**, *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 10 (1992) 3368,
- [19] R. Sivaramakrishnan et al., **Rate constants for the thermal decomposition of ethanol and its bimolecular reactions with OH and D: reflected shock tube and theoretical studies**, *Journal of Physics Chemistry A*, 114 (2010) 9425,
- [20] M.C. Tosin et al., **Deposition of diamond and diamond-like carbon nuclei by electrolysis of alcohol solutions**, *Applied Surface Science*, 145 (1999) 260,
- [21] Sławomir Kulesza, Jaromir K. Patyk, Franciszek Rozpłoch, **Spontaneous decrease of high surface electrical conductivity in diamond exposed to atmospheric air**, *Chemical Physics Letters*, 391 (2004) 56,
- [22] Sławomir Kulesza, Paweł Szroeder, Jaromir K. Patyk, Janusz Szatkowski, Marcin Kozanecki, **High-temperature electrical transport properties of buckypapers composed of doped single-walled carbon nanotubes**, *Carbon*, 44 (2006) 2178.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

5.1. Opis działalności naukowej przed uzyskaniem stopnia doktora

Pracę badawczą rozpocząłem na jesieni 1996 roku, będąc studentem czwartego roku studiów fizycznych o specjalności „Fizyczne podstawy mikroelektroniki”, prowadzonych na Wydziale Fizyki i Astronomii UMK w Toruniu, jako integralną część pracy magisterskiej realizowanej pod kierunkiem prof. dr. hab. Franciszka Rozpłocha w Zakładzie Radiospektroskopii i Fizyki Węgla. Tematem mojej pracy było wytwarzanie cienkich, polikrystalicznych warstw diamentowych metodą gorącego włókna na podłożach obcych (krzem, kwarc, miedź). Głównym celem owych badań była optymalizacja procesu wzrostu warstw polikrystalicznych z uwagi na ich określone własności strukturalne badane metodami: rozpraszania Ramana, dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) oraz skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). Wśród wyznaczanych parametrów były m.in.: dwuosiowe naprężenia mechaniczne w warstwie, rozmiar ziaren mozaiki (domen spójnie rozpraszających promieniowanie rentgenowskie), orientacja krystalograficzna ziaren, tekstura, czystość strukturalna materiału, zawartość faz obcych itp. Pracę magisterską obroniłem w 1998 r.

Po zakończeniu studiów magisterskich w roku 1998, rozpocząłem studia doktoranckie na Wydziale Fizyki i Astronomii UMK w Toruniu, a w roku 2002 zostałem zatrudniony na stanowisku asystenta w Zakładzie Radiospektroskopii i Fizyki Węgla. W tym czasie kontynuowałem pracę naukową pod opieką naukową prof. dr. hab. Franciszka Rozpłocha nad wytwarzaniem i badaniem właściwości cienkich warstw diamentowych. Tematyka moich badań koncentrowała się wówczas na wyjaśnieniu kontrowersji powstałych wokół mechanizmów przewodzenia prądu elektrycznego przez cienkie warstwy diamentowe, a zwłaszcza ich modyfikacji na skutek mechanicznego oddziaływania polikryształu z podłożem (zmiana koncentracji nośników ładunku w obszarze przejściowym między kryształami na skutek ich niedopasowania strukturalnego) oraz chemicznego oddziaływania warstwy z otaczającym środowiskiem (wysycanie defektów strukturalnych przez cząstki gazów silnie zmieniało elektryczne przewodnictwo powierzchniowe warstwy). Na potrzeby tych badań zaprojektowałem i zbudowałem aparaturę do pomiarów przewodnictwa elektrycznego cienkich warstw w zakresie temperatur od pokojowej do ok. 1000 °C, w próżni dochodzącej do 10⁻⁶ Pa.

Obok badań struktur węglowych, zajmowałem się także w ograniczonym zakresie pomiarami struktury krystalicznej warstw granatu itrowo-aluminiowego (YAG) domieszkowanego neodymem, wytwarzanych metodą ablacji laserowej (PLD). Do wyznaczania istotnych parametrów kryształu, takich jak: orientacja krystalograficzna, stałe sieci, wielkość naprężeń, zawartość wtrąceń faz obcych itp., używałem dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD), podobnie jak w przypadku struktur diamentowych.

Rozprawę doktorską zatytułowaną: „Struktura i własności elektryczne cienkich warstw diamentowych” obroniłem w roku 2003 na Wydziale Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej UMK w Toruniu. Na mój dorobek naukowy przed uzyskaniem stopnia doktora składa się:

- liczba artykułów w recenzowanych czasopismach naukowych: **5**,
- liczba artykułów pokonferencyjnych w recenzowanych czasopismach naukowych: **3**,
- liczba wystąpień na konferencjach krajowych i międzynarodowych: **7**.

5.2. Opis działalności naukowej po uzyskaniu stopnia doktora

Po obronie pracy doktorskiej zostałem zatrudniony na stanowisku adiunkta w Zakładzie Radiospektroskopii i Fizyki Węgla. Moja ówczesna praca naukowa była pierwotnie kontynuacją wcześniejszych zainteresowań, tzn. w kierunku badań mechanizmów przewodnictwa elektrycznego polikrystalicznych warstw diamentu. W tym celu dokonałem jakościowej przebudowy używanej aparatury pomiarowej uzyskując zarówno znaczne poszerzenie zakresu temperatur pomiaru (od -200 do $+1200$ °C) oraz dodając możliwość regulacji składu atmosfery pomiarowej. Dzięki temu możliwe stało się prowadzenie badań nad mechanizmami przewodnictwa elektrycznego także w niskowymiarowych materiałach węglowych, np. wiązkach lub arkuszach nanorurek.

Badając niskowymiarowe struktury węglowe zainteresowałem się wytwarzaniem nanokrystalicznych warstw diamentowych i węgla diamentopodobnego (DLC) metodą katalitycznej elektrolizy ciekłych węglowodorów. Opublikowane wówczas wyniki były jednymi z pierwszych, które świadczyły o możliwości wytwarzania tą metodą nie tylko warstw diamentopodobnych (DLC), będących w istocie mieszaniną klastrów węglowych o trzech hybrydyzacjach podstawowych: tetraedrycznej, trygonalnej i liniowej, ale także warstw diamentowych o czystej hybrydyzacji sp^3 i krótkim zasięgu uporządkowania (nanokryształy).

W roku 2004 odbyłem dwumiesięczny staż podoktorski w Institute for Materials Research, w Hasselt University w Belgii, gdzie pod kierunkiem prof. Milosa Nesladka oraz prof. Kena Haenena zajmowałem się optymalizacją procesu heteroepitaksjalnego wzrostu polikrystalicznych warstw diamentowych na podłożach kwarcowych oraz aktywnych pokryć diamentowych elektrod tytanowych stosowanych do elektrochemicznego oczyszczania ścieków. Badania te były częścią projektu „Quantum Size Effects in Nanostructured Materials” (IAP-V/01) oraz programu „DRIVE” Marie Curie Research Training Network (MRTN-CT-2004-512224). Z kolei w roku 2005 odbyłem dwumiesięczny staż podoktorski w Laboratory of Molecular Materials and Nano Systems, Technische Universiteit Eindhoven w Holandii, gdzie pod kierunkiem prof. Keesa Flipse zajmowałem się pomiarami AFM nanokrystalicznych warstw diamentowych oraz pomiarami STM cienkich warstw irydu.

Zebrane przeze mnie doświadczenie w zakresie badań AFM znacząco rozszerzyłem, gdy w roku 2007 zostałem zatrudniony na stanowisku adiunkta na Wydziale Matematyki i Informatyki UWM w Olsztynie, gdzie zająłem się badaniem nanostruktur krystalicznych i ich właściwości topograficznych, magnetycznych, elektrycznych i trybologicznych. Wśród badanych dotąd materiałów znalazły się m.in.:

- cienkie warstwy węglowe,

- struktury polikrystaliczne (diament, stopy węglików (CuSiTiYZrC)),
- monokryształy związków mieszanych II-VI,
- powierzchnie ściernalne stali narzędziowych,
- powierzchnie stali konstrukcyjnych o podwyższonej odporności na zużycie ściernie,
- pokrycia tytanowych implantów stomatologicznych,
- mineralne pokrycia implantów chirurgicznych (hydroksyapatyty),
- powierzchnie polimerowych implantów chirurgicznych,
- techniczne polimery PELD,
- materiały biologiczne (komórki macierzyste, płytki paznokciowe, włosy),
- proszki zawierające substancje czynne (leki, sorbenty, katalizatory),
- warstwy zawierające nanostruktury na podłożach nieorganicznych,
- sedymenty nanocząstek metali szlachetnych z syntez biotechnologicznych,
- nanofunkcjonalizowane enzymy,
- domeny w materiałach magnetycznych.

Badane materiały pozyskane zostały dzięki intensywnej współpracy naukowej z licznymi krajowymi grupami badawczymi reprezentującymi: Wydział Nauk Technicznych UWM (trudnościernalne stale narzędziowe), Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach (proszki zawierające substancje czynne), Wydział Nauk Medycznych UWM (materiały biologiczne), Wydział Nauk o Żywności UWM (materiały biotechnologiczne), Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej UMK w Toruniu (materiały węglowe i monokryształy związków II-VI), Instytut Fizyki UKW w Bydgoszczy (nanostrukturalne materiały węglowe), Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN w Krakowie (materiały magnetyczne). Prowadzone badania AFM częściowo finansowane były dzięki mojemu uczestnictwu jako wykonawca w wewnętrznym grantie UWM pt.: „Opis i analiza wybranych widm fotonów i solitonów” (grant UWM nr 1310.0801). Za swoje wyróżniające osiągnięcia naukowe zostałem uhonorowany Nagrodą Rektora UWM w roku 2008.

W roku 2014 nawiązałem współpracę naukową z firmą ChM sp. z o.o., która jest wiodącym europejskim producentem implantów i narzędzi dla chirurgii i traumatologii. Celem współpracy jest prowadzenie badań warstwy wierzchniej implantów tytanowych i polimerowych pod kątem ich osseointegracji tkankowej i odporności na trawienie ustrojowe. Jest to wybitnie aplikacyjna działalność badawcza, która ma bezpośrednie przełożenie na poprawę jakości produktów firmy, wszakże z uwagi na ograniczenia wynikające z tajemnicy handlowej, nie wszystkie wyniki badań mogą być publikowane w czasopismach naukowych, w związku z czym nie są one w całości widoczne w moim dorobku naukowym.

Oprócz współpracy krajowej prowadzę także intensywną działalność badawczą w kooperacji z ośrodkami zagranicznymi. Od roku 2014 współpracuję z grupami w: Technical University of Cluj-Napoca w Rumunii oraz Islamic Azad University w Teheranie (Iran), w zakresie analizy i obróbki numerycznej pomiarów AFM funkcjonalizowanych nanostruktur cienkowarstwowych. W roku 2014 nawiązałem także współpracę z grupą w National Institute for Optoelectronics, Bucharest, w Rumunii, dla której prowadzę analizę i obróbkę numeryczną pomiarów AFM materiałów biomedycznych. Efektem tej współpracy jest zaproszenie do udziału w międzynarodowym projekcie „Nanofunctionalization to induce osseointegration and to reduce the risk of infection”, realizowanym przez konsorcjum 6 instytucji naukowych: (1) National Institute for Optoelectronics, Bucharest, Rumunia, (2) Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Argentyna, (3) Latvian Institute of Organic Synthesis, Riga, Łotwa, (4) Riga Technical University, Łotwa, (5) Sao Paulo State University, Brazylia, (6) Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, w ramach projektu ELAC2015/T08-0496 (Surinfect). Projekt pomyślnie przeszedł etap oceny formalnej i został przedłożony do oceny merytorycznej.

W roku 2012 odbyłem dwutygodniowy staż podoktorski w Laboratory of Molecular Materials and Nano Systems, Technische Universiteit Eindhoven w Holandii, zaś w roku 2013 dwutygodniowy staż podoktorski w Zakładzie Fizyki Półprzewodników i Fizyki Węgla na UMK w Toruniu, gdzie doskonaliłem swoje umiejętności w zakresie pomiarów AFM.

Oprócz działalności stricte fizycznej, od roku 2007 współpracuję także nad zastosowaniem teorii układów dynamicznych do modelowania trendów cen na rynkach nieruchomości. Są to badania wpisujące się w nurt tzw. ekonofizyki, w której ciągi danych ekonomicznych traktuje się jako próbki kolejnych stanów układu i analizuje ich dynamikę poprzez szukanie analogii do zjawisk przyrodniczych (turbulencje, chaos, równowaga). Na potrzeby tych badań w roku 2007 wziąłem udział w warsztatach naukowych Advanced School on Numerical Solutions of Partial Differential Equations: New Trends and Applications, Universitat Autònoma de Barcelona, w Hiszpanii. Ponadto, byłem wykonawcą grantu NCN pt. „Zastosowanie teorii przejść nieciągłych do modelowania i diagnozy rynku nieruchomości w Polsce” (DEC-2012/07/B/Hs4/03267), realizowanego od 1 lipca 2013 do 30 czerwca 2015 r.

Moje plany badawcze na najbliższą przyszłość związane są z rozwijaniem metod AFM i ich stosowaniem do badania powierzchni materiałów, zwłaszcza materiałów biomedycznych. Duże nadzieje wiąże z badaniami porównawczymi metodami AFM oraz relaksometrii NMR nad nowoczesnymi nośnikami substancji czynnych leków oraz badaniami komórek macierzystych. Chciałbym także kontynuować zaawansowane badania funkcjonalizowanych nanocząstek oraz enzymów wytwarzanych metodami syntez biotechnologicznych. Wśród działań priorytetowych jest także dalsze rozwijanie współpracy z ChM sp. z o.o. w badaniach powierzchni implantów oraz współpracy międzynarodowej w zakresie obróbki i analizy obrazów powierzchni różnych materiałów.

Po uzyskaniu stopnia doktora byłem recenzentem artykułów naukowych dla następujących czasopism naukowych indeksowanych w bazie Web Of Science:

- Applied Physics A (IF 1.444, 25 pkt. (A)),
- Microsystem Technologies (IF 0.974, 15 pkt. (A)),
- Optical and Quantum Electronics (IF 1.290, 20 pkt. (A)),
- Processing and Application of Ceramics (IF 0.944),
- Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials (IF 1.308, 20 pkt. (A)),
- The International Journal of Advanced Manufacturing Technology (IF 1.458, 30 pkt. (A)).

Podsumowując, mój dorobek naukowy po uzyskaniu stopnia naukowego doktora obejmuje (stan na 9 stycznia 2017 r.):

- liczba prac w recenzowanych czasopismach naukowych: **49**,
- liczba wystąpień podczas konferencji międzynarodowych, krajowych oraz na zaproszonych seminariach naukowych: **45**,
- sumaryczny Impact Factor: **65.714**,
- indeks Hirscha: **7** (Web of Science), **10** (Google Scholar), **7** (Scopus),
- liczba cytowań (wszystkie/bez autocytaowań): **136/90** (Web of Science), **249/165** (Google Scholar), **136/91** (Scopus).

9/01/2017

Stawomir Kulezo