Politechnika Poznańska

Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej



Rozprawa doktorska

Polikrystaliczne warstwy diamentowe jako potencjalny materiał dozymetryczny

mgr Wojciech Franków

Promotor:
dr hab. inż. Kazimierz Paprocki
prof. uczelni

Poznań, 2022

Pragnę z całego serca podziękować mojemu promotorowi, dr. hab. inż. Kazimierzowi Paprockiemu, za olbrzymią i nieocenioną pomoc, opiekę naukową, za podtrzymywanie mnie na duchu w trudnym dla mnie czasie i pchaniu mnie wciąż do celu. Mogłem zawsze na Pana liczyć i za to serdecznie dziękuję.

Jestem wdzięczny prof. dr. hab. Kazimierzowi Fabisiakowi za nieustanną pomoc, zarówno w badaniach jak i tworzeniu pracy. Dziękuję za nowatorskie podejście do problemów, wiarę w sukces oraz, że dostrzegł Pan czego ja nie widziałem.

Najserdeczniejsze podziękowania kieruje do wszystkich pracowników Instytutu Fizyki UKW, a w szczególności do dr Lidii Mosińskiej, dr. Pawła Popielarskiego, dr Sandry Witkiewicz-Łukaszek oraz mgr Tetyany Zorenko, za często całodobową pomoc, za konstruktywne rozmowy, za pokazywanie innej, często lepszej drogi do rozwiązań i za to, że zawsze mogłem na Was liczyć.

Indywidualne podziękowanie kieruję do mgr. Piotra Popielarskiego, z którym spędziłem wiele godzin na wytwarzaniu próbek i „walce" z reaktorem CVD. Bez Ciebie wiele rzeczy po prostu by się nie udało.

Szczególne podziękowania składam pracownikom Politechniki Poznańskiej, w szczególności Panu Dziekanowi Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej dr. hab. Mirosławowi Szybowiczowi oraz dr Annie Dychalskiej za pomoc w pomiarach widm Ramana i merytoryczne wparcie.

Dziękuję Pani mgr inż. Paulinie Michalskiej oraz Panu dr. Januszowi Winieckiemu z Centrum Onkologii im. prof. Franciszka Łukaszczyka w Bydgoszczy za pomoc w napromieniowaniu próbek dzięki czemu mogłem przeprowadzać potrzebne pomiary.

Dziękuję mojej rodzinie a w szczególności mojej Mamie, która zawsze wierzyła, że uda mi się zrobić upragniony doktorat, mimo że sam czasami w to wątpiłem. Dziękuje za wsparcie siostrom i braciom oraz Tacie, który patrzy na mnie z góry od 33 lat i nie wątpię, że ma w tym swój udział.

Koleżankom i Kolegom z Zespołu Szkół nr 33 dla Dzieci i Młodzieży Przewlekle Chorej, a w szczególności Pani Dyrektor mgr Izabeli Maciejewskiej oraz mgr Alicji Cierżnickiej, dziękuję za życzliwość, wyrozumiałość i za każde dobre słowo.

Jeszcze raz wszystkim Wam dziękuję i wiem, że bez wsparcia tak licznej grupy bliskich mi osób, nie byłbym w tym miejscu, w którym aktualnie jestem.

Spis treści

1. Wstęp 5

1.1. Motywacja i cel pracy 6

1.2. Przegląd literatury dotyczącej termoluminescencji w diamentach 8

1.3. Zakres prowadzonych badań 13

2. Synteza i właściwości diamentów 14

2.1. Metody syntezy diamentów z fazy gazowej (CVD) 15

2.1.1. Metoda plazmy mikrofalowej 16

2.1.2. Metoda CVD z gorącym włóknem 18

2.2. Defekty w diamentach 24

2.2.1. Defekty powstałe w wyniku domieszkowania. 24

2.2.2. Inne defekty 29

3. Oddziaływanie promieniowania z materią 30

3.1. Promieniowanie UV 30

3.2. Promieniowanie jonizujące 32

4. Teoria termoluminescencji 36

4.1. Zjawiska w ciałach stałych stymulowane termicznie 36

4.2. Modele zjawiska termoluminescencji 41

4.3. Mechanizmy i kinetyka termoluminescencji 43

4.3.1. Kinetyka 1-rzędu 43

4.3.2. Kinetyka 2-rzędu 44

4.3.3. Kinetyka rzędu ogólnego 46

4.4. Metody wyznaczania parametrów widma TL 48

5. Część doświadczalna 49

5.1. Warunki technologiczne syntezy badanych warstw diamentowych 49

5.2. Metody prowadzonych badań strukturalnych 51

5.2.1. Elektronowa Mikroskopia Skaningowa 51

5.2.2. Dyfrakcja rentgenowska 55

5.2.3. Spektroskopia Ramana 66

5.3. Metody badań optycznych 77

5.3.1. Fotoluminescencja 77

5.3.2. Katodoluminescencja 82

5.3.3. Termoluminescencja 91

6. Warstwa diamentowa jako dozymetr 95

6.1. TL warstwy diamentowej w zależności od rodzaju promieniowania 96

6.2. Zdolności akumulacyjne warstw diamentowych 98

6.3. Termoluminescencja warstw w zależności od rodzaju i dawki promieniowania 99

6.4. Badania czasu przechowywania informacji o dawce promieniowania 104

6.5. Termoluminescencja warstw diamentowych po ekspozycji na wybrane rodzaje promieniowania stosowane w onkologii radiacyjnej 108

7. Podsumowanie i wnioski 110

8. Streszczenie 115

9. Abstract 116

10. Spis tabel 117

11. Spis rysunków 118

12. Spis literatury 121

1. Wstęp

Prowadzone w krajach wysoko rozwiniętych badania wskazują na rosnące wskaźniki zachorowań na choroby onkologiczne. W krajach tych, ponad połowę stwierdzonych nowotworów leczonych jest metodami onkologii radiacyjnej. Coraz precyzyjniejsze technologie kształtowania i modelowania wiązek promieniowania stosowanych w radioterapii wymuszają pilną potrzebę opracowania dozymetru pasywnego o dużej czułości oraz niewielkich rozmiarów (wysokie gradienty promieniowana w zabiegach *in vivo*), biozgodnego z tkanką ludzką i odpornego na działanie płynów ustrojowych człowieka.

Potrzeba ta, zauważana przez środowiska medyczne (radiolodzy, fizycy medyczni) szczególnie mocno dostrzegana jest w brachyterapii. Podczas zabiegów źródło promieniowania wprowadzane jest do organizmu człowieka (poprzez otwory ciała lub poprzez wkłucie) i umieszczane bezpośrednio nad guzem. Istotna więc będzie nie tylko zastosowana dawka promieniowania ale również jego zasięg, które muszą być tak skalkulowane by możliwie skutecznie oddziaływać na nowotwór i maksymalnie chronić tkankę zdrową. Stosowane obecnie warstwy czynne (np. na bazie LiF) dozymetrów pasywnych, sprawdzają się dobrze w zakresie ochrony radiologicznej personelu medycznego, są jednak zupełnie nieprzydatne w zabiegach *in vivo*, np. we wspomnianej powyżej brachyterapii. Zasadniczym problemem jest tu niezgodność biologiczna z ludzką tkanką oraz fakt rozpuszczania się fluorku litu w płynach ustrojowych człowieka. Pomiar charakterystycznych dla brachyterapii dużych gradientów promieniowania będzie utrudniony z uwagi na trudności w miniaturyzacji warstw czynnych współcześnie wykorzystywanych dozymetrów.

Powyższych wad pozbawione są polikrystaliczne warstwy diamentowe.

Ze względu na szeroką przerwę energii wzbronionej w warstwach diamentowych, możliwe jest wykreowanie poziomów pułapkowych i centrów rekombinacji,

odpowiedzialnych za występowanie zjawiska termoluminescencji po ekspozycji na promieniowanie jonizujące. Potencjalnie możliwe jest więc wykorzystanie warstw diamentowych w konstrukcjach dozymetrów pasywnych. Podstawową trudnością jest obserwowana zależność położenia maksimum krzywej żarzenia i jej kształtu od warunków syntezy warstw [1, 2]. Ponadto większość prac opisujących termoluminescencję w warstwach diamentowych dotyczy warstw domieszkowanych w których termoluminescencja jest pochodną przejść typu donor – akceptor.

1.1. Motywacja i cel pracy

Diament jest ceniony od wieków jako kamień szlachetny. Oprócz swoich właściwości jubilerskich wzbudził duże zainteresowanie naukowe ze względu na szereg unikalnych właściwości, w tym wysoki moduł Younga [3], duże przewodnictwo cieplne [4], szeroka przerwa energetyczna [5], duża ruchliwość nośników [6], przezroczystość optyczna [7], odporność na promieniowanie [8] i obojętność chemiczna [9]. Ekstremalne właściwości diamentu sprawiają, że jest to doskonały materiał do zastosowań elektronicznych i optycznych [10], jednak jego prawdziwy potencjał aplikacyjny zawsze był ograniczony z powodu wysokiej ceny oraz trudności znalezienia kryształów o powtarzalnych właściwościach. Rozwój metod syntezy diamentów, a zwłaszcza chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD) [11], częściowo usunęło ten problem, czyniąc diament bardziej ekonomicznym z punktu widzenia wielu zastosowań.

Jednym z takich zastosowań jest dozymetria promieniowania jonizującego oraz promieniowania ultrafioletowego (UV).

Dozymetria promieniowania opiera się na stymulowanej termicznie emisji zapułapkowanych nośników ładunku na defektach krystalicznych w wyniku absorpcji promieniowania. Natężenie termicznie stymulowanych prądów emisji

(TSC) jak i termoluminescencji (TL) jest miarą dawki pochłoniętego promieniowania.

Dozymetria promieniowania jest ważna dla monitorowania indywidualnej ekspozycji na promieniowanie. Chociaż monitorowanie ogólnego promieniowania w środowisku jest prowadzone rutynowo, to ilościowe określenie indywidualnego napromienienia jest znacznie trudniejsze, ponieważ zależy od różnych czynników środowiskowych oraz stylu życia. Opracowanie osobistych dozymetrów jest niezbędne do uzyskania danych dotyczących indywidualnego narażenia na promieniowanie, które można następnie wykorzystać do ustalania odpowiednich środków ochronnych.

Diament ma duży potencjał w dozymetrii pasywnej ze względu na swoje właściwości:

- jest odporny na światło widzialne tj. zaabsorbowana dawka nie ulega reemisji
- jest to materiał równoważny tkance, ponieważ liczba atomowa diamentu jest bliska efektywnej liczby atomowej tkanki biologicznej
- technika CVD syntezy diamentu pozwala wykonać dozymetry diamentowe niedrogie i o powtarzalnej jakości,
- diamentowy dozymetr TL może mieć niewielkie rozmiary, co daje możliwość pomiarów dużych gradientów i jest szczególnie ważne w radioterapii

Inne ważne właściwości dozymetryczne diamentu CVD, takie jak wysoka czułość na dawkę oraz liniowość sygnału w funkcji dawki, stabilność i powtarzalność wydają się być obiecujące z punktu widzenia również dozymetrii klinicznej.

Celem niniejszej pracy jest opracowanie warunków technologicznych konstrukcji dozymetrów diamentowych charakteryzujących się występowaniem

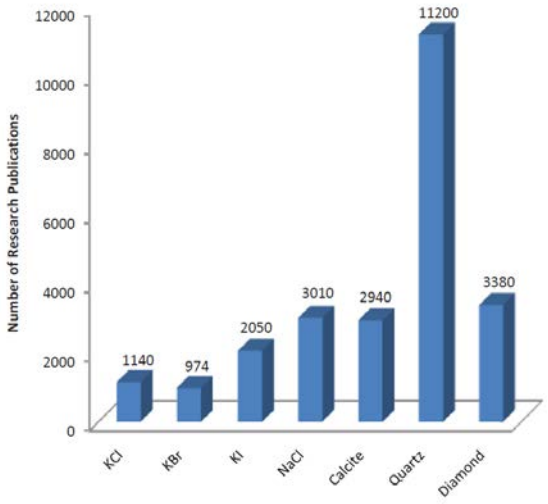
pojedynczego piku termoluminescencji (TL) oraz zbadanie stanów defektowych odpowiedzialnych za zjawisko TL.

1.2. Przegląd literatury dotyczącej termoluminescencji w diamentach

W praktyce większość materiałów dielektrycznych przy odpowiednim wzbudzeniu i odpowiedniej temperaturze może wykazywać właściwości termoluminescencyjne. Mogą to być materiały monokrystaliczne, polikrystaliczne lub amorficzne. Nie tylko substancje nieorganiczne, ale także organiczne wykazują zjawisko TL. Kompleksowy przegląd materiałów zawarty jest w opracowaniu S.M.S. McKeever'a [12].

Jedne z najbardziej wszechstronnie zbadanych materiałów wykorzystujących zjawisko TL to: halogenki metali alkalicznych, takie jak KCl, KBr, KI i NaCl, napromieniowane w różnych temperaturach mianowicie: 40K, 80K i RT.

Duża liczba prac dotyczący kwarcu w formie krystalicznej i topionej. Inne minerały intensywnie badane, to m.in. fluoryt i kalcyt. Liczbę artykułów naukowych dotyczących różnych materiałów przedstawiono na Rys. 1.



Rys. 1 Liczba publikacji naukowych na temat termoluminescencji w różnych materiałach.

Zgodnie z Scharmannem [13] zjawiska termoluminescencji były prawdopodobnie już obserwowane przez prehistorycznych jaskiniowców. McKinlay [14] zauważa,

że istnieje wiele odniesień dotyczących zjawisk luminescencji w literaturze klasycznej i zgodnie z Beckerem [15] średniowieczni alchemicy wiedzieli, że fluoryt i niektóre inne minerały wykazują przejściowe świecenie po podgrzaniu w ciemności. W 1663 r. Robert Boyle [16] poinformował Royal Society of London o „zaobserwowaniu dziwnego migoczącego światła", gdy ogrzał diament w ciemności [17, 18]. Elsholtz dokonał obserwacji termoluminescencji w mineralnym fluorycie (fluorek wapnia) w 1676r. [19], a dalsze badania na tym samym materiale zostały opublikowane przez Oldenberga [20]. Badania fosforescencji prowadził E. Becquerel, które kontynuował jego syn H. Becquerel [21], podając opis termoluminescencji w pracy dotyczącej pomiarów w podczerwieni. Zjawisko termoluminescencji w meteorytach obserwował Herschel [22]. W XVIII wieku zjawisko TL w minerałach, takich jak kryształ górski, ametyst, topaz, obserwowało wielu autorów [23].

Termin „termoluminescencja" wprowadzony został po raz pierwszy w roku 1889 przez Eilhardta Wiedemanna jako wynik badań różnych rodzajów luminescencji. Wiedemann i Schmidth [24] jako pierwsi obserwowali zjawisko TL w materiałach napromieniowanych promieniowaniem katodowym, a także jako pierwsi systematycznie zbadali aktywatory termoluminescencji, takie jak mangan, żelazo i pierwiastki ziem rzadkich [25]. Jednak fakt, że właściwości termoluminescencyjne materiałów naturalnych można regenerować w laboratorium, opublikowali po raz pierwszy Trowbridge i Burbank [26]. W 1904 r. Marie Curie zauważyła [27], że właściwości TL kryształu można zregenerować po ekspozycji na promieniowanie radu [28]. Od tego momentu obserwuje się znaczne zwiększanie zainteresowania zjawiskiem TL.

Jak zauważył Marfunin w 1979 r., [29] pełne zrozumienie luminescencji wymaga znajomości mechaniki kwantowej, dziedziny, która narodziła się dopiero we wczesnych dekadach XX wieku. Do tego czasu wiedza na temat skwantowanych

poziomów energetycznych, teorii pasmowej ciała stałego, promienistych i niepromienistych przejść elektronowych była jeszcze nieznana.

Niemniej jednak w połowie XX wieku zaczęto rozumieć, że w procesie fosforescencji biorą udział swobodne elektrony w pasmach energetycznych [29]. Wraz z rozwojem pasmowej teorii ciał stałych termoluminescencję materiałów krystalicznych można było wyjaśnić na podstawie odpowiednich równań kinetycznych.

Wiele współczesnych teorii wywodzi się z prac Shockleya, Rose, Wialliamsa i innych publikowanych w okresie od późnych lat 40. do wczesnych lat 60. XX wieku [12].

Pierwszy model teoretyczny zjawiska TL opracowali w 1945 r. Randall i Wilkins [30]. Opracowali oni model tzw. „kinetyki pierwszego rzędu". Trzy lat później (1948 r). Garlick i Gibson [31] opracowali inny model znany jako „kinetyka drugiego rzędu". Chen i współpracownicy [32] w 1981 r. zaproponowali układ czterech równań różniczkowych opisujących mechanizm zapełniania pułapek podczas napromieniowania.

Należy wspomnieć, że znaczący wkład w rozwój teorii TL zawdzięcza się również pracy Kelly'ego & Bräunlicha [33]. Publikacja ta zainspirowała dalszy rozwój tej dziedziny, który został udokumentowany w wielu doskonałych artykułach przeglądowych [34-37] i podręcznikach [29] opublikowanych do końca XX w.

Prace dotyczące zastosowania termoluminescencji do dozymetrii radiacyjnej rozpoczęto już pod koniec lat 40. XX wieku [12].

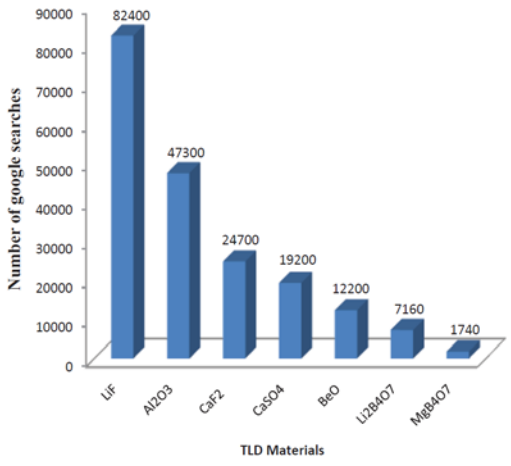
Dozymetry termoluminescencyjne (TLD) powinny spełniać następujące kryteria [38]:

- Szeroki zakres liniowości natężenia luminescencji od pochłoniętej dawki.
- Duża czułość, tj. duże natężenie sygnału TL na jednostkę pochłoniętej dawki

- Niezależność natężenia TL od typu promieniowania
- Zdolność do przechowywania informacji dozymetrycznych przez długi czas
- Prosta zależność krzywej TL (z jednym izolowanym maksimum). Jeśli jest kilka maksimów protokół odczytu staje się skomplikowany
- Maksimum widma luminescencji powinno odpowiadać maksymalnej czułości detektora np. fotopowielacza
- Termoluminescencyjny materiał dozymetryczny powinien być wytrzymały mechanicznie, neutralny chemicznie i odporny na promieniowanie.

Nie wszystkie materiały z Rys. 1 spełniają powyższe kryteria.

Najczęściej w dozymetrii stosuje się materiały pokazane na Rys. 2 które badano intensywnie w drugiej połowie XX wieku o czym świadczy liczba doniesień naukowych. Obecnie najczęściej stasowanym materiałem w dozymetrii, również osobistej, jest LiF



Rys. 2 Liczba publikacji dotyczących termoluminescencyjnych materiałów dozymetrycznych.

Diament jako materiał termoluminescencyjny

Podstawą dozymetrii promieniowania jest stymulowana termicznie emisja zapułapkowanych w wyniku absorpcji promieniowania, nośników ładunku na

defektach sieci krystalicznej (tj. TSC lub TL). Natężenie tej emisji jest bezpośrednią miarą wielkości pochłoniętej dawki promieniowania. Analiza widma TSC lub TL daje również informacje na temat takich parametrów jak kinetyka emisji, energia stanu pułapkowego, koncentracja stanów, przekrój czynny na wychwyt oraz czas życia [12]. Dlatego technika TSC lub TL jest przydatna nie tylko do odczytu dozymetrycznego ale również do badania natury elektrycznie aktywnych defektów.

Bowlt [39] w 1973 roku jako pierwszy docenił przydatność TL/TSC jako metody do badania głębokich poziomów defektów w naturalnych diamentach typu Ia i typu IIa. W obu rodzajach diamentów znalazł dominujący pik TSC przy około 565 K o energii pułapki około 2 eV. To maksimum było bardziej intensywne w typie Ia niż w typie IIa. Przypisał tę różnicę intensywności maksimum TSC agregatom azotu występujących w diamentie typu Ia, a niewystępującej w typie IIa, co istotnie różnicuje te dwa typy diamentu.

Od tego momentu badania TSC i TL w naturalnym i polikrystalicznym diamencie CVD zostały podjęte przez różne grupy badaczy [40-47]. Wielu z nich zaobserwowało dominujące maksimum TL/TSC o energii Et równej około 1,1 eV w polikrystalicznym diamencie CVD, który wykazuje dobre właściwości dozymetryczne, takie jak stosunkowo wysoka czułość dawki, liniowość sygnału od wielkości dawki, stabilność i powtarzalność. Jednak pomimo szeregu badań dotyczących TSC/TL na diamentach poczyniono niewielkie postępy dotyczące określenia natury fizycznej tego centrum rekombinacji promienistej.

Większość badań TSC lub TL na diamentach koncentrowała się na wpływie podstawnikowych form atomów azotu i boru na intensywność pików TL/TSC. Początkowo uważano że za zjawisko TL/TSC w diamencie CVD odpowiedzialny jest podstawnikowy azot [46].

Jednak badania Nam i in. [48] pokazały, że wzrost koncentracji azotu w diamencie prowadzi do zmniejszenia intensywności maksimum TL/TSC. Potwierdziły to

również pomiary ESR wykonane przez Gheeraert i in. [43] dotyczące substytucyjnych centrów azotu (centrum P1) w diamentach CVD.

Badania termoluminescencyjne diamentu CVD domieszkowanego borem na poziomie mniejszym od 10^{18} cm^{-3} wykazały, że słabe domieszkowanie prowadzi do zwiększenia intensywności maksimum TL o energii 1.1 eV [48].

Oprócz maksimum o energii 1,1 eV zaobserwowano również słabe maksimum TL o energii 0,3 eV, które przypisano borowi. Stwierdzono jednak, że mimo domieszkowania bor nie był bezpośrednio odpowiedzialny za wzrost intensywności maksimum przy 1,1 eV, wzrost ten mógł być spowodowany poprawą jakości struktury krystalicznej diamentu.

1.3. Zakres prowadzonych badań

Początkowo badania dotyczyły możliwości syntezy warstw diamentowych o założonych parametrach strukturalnych.

W etapie drugim, gdy ustalono warunki technologiczne na podstawie pomiarów strukturalnych takich jak SEM, dyfrakcja rentgenowska oraz spektroskopia Ramana, wdrożono pomiary parametrów optycznych (rozkład defektów w warstwach: fotoluminescencja, katodoluminescencja).

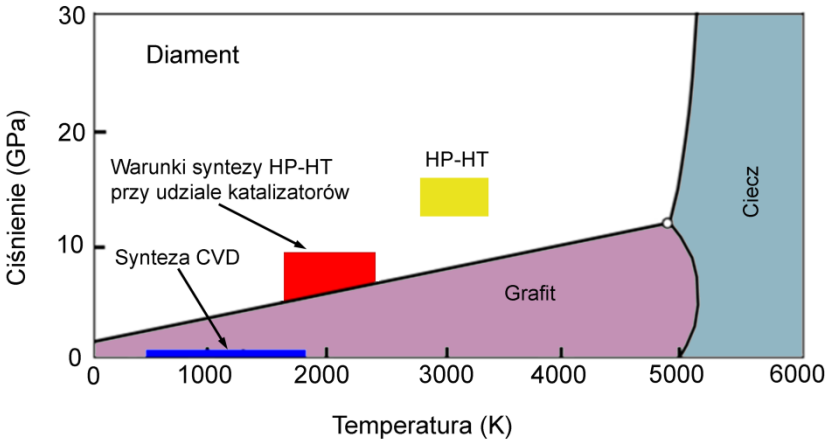
Ostatecznie wybrano sześć próbek polikrystalicznych warstw diamentowych dla których przeprowadzono pomiary termoluminescencji dla wybranych rodzajów promieniowania: UV, SEM, X, α, β. Pomiary uzupełniono wynikami katodoluminescencji i termoluminescencji monokryształów diamentu. Dla wybranych próbek sprawdzono odpowiedź termoluminescencyjną na promieniowanie stosowane w diagnostyce i leczeniu onkologicznym.

2. Synteza i właściwości diamentów

Próby pozyskiwania diamentów syntetycznych trwały również przed 1955 rokiem, jednak dopiero w tym roku eksperyment konwersji grafitu w diament zakończył się sukcesem. Zaproponowana metoda polegała na jednoczesnym oddziaływaniu na grafit dwóch czynników: ciśnienia (około 12 GPa) i temperatury (około 2800 K) [49]. Technologia ta znana jest i wykorzystywana również współcześnie (oczywiście z licznymi modyfikacjami) jako HP-HT (*High Pressure and High Temperature*). Prawdopodobnie inspiracją do ustalenia tak ekstremalnych parametrów (ciśnienia i temperatury) były przypuszczenia dotyczące genezy powstawania diamentów w warunkach naturalnych.

Współczesne komory ciśnieniowo-temperaturowe stosowane podczas syntezy diamentów w metodzie HP-HT charakteryzuje przede wszystkim duży gradient temperatury oraz możliwość stosowania katalizatorów prowadzonych reakcji (Ge, P, Cu, Pd lub metali aktywnych, takich jak: Fe, Ni, Cr, Mn, Co, Ru, Rd, Os, Ir, Ta, Pt) [50, 51].

Diament można opisać jako metastabilną formą węgla. Pojęcie to oznacza, że diament jest stabilny kinetycznie, lecz nie jest stabilny termodynamicznie. Prawidłowo dobrane warunki ciśnieniowo-temperaturowe w procesie HP-HT oznaczają stworzenie sytuacji w której diament będzie stabilny termodynamicznie. Diagram fazowy dla węgla przedstawiono na Rys. 3 na którym widać również wpływ katalizatorów na warunki procesowe syntezy diamentów.



Rys. 3. Wykres fazowy węgla (za [52]).

Przy bardzo małej różnicy entalpii diamentu i grafitu (2.9 kJ/mol [53]), interkonwersja w warunkach normalnych z diamentu do grafitu nie przebiega głównie z powodu dużej bariery energii aktywacji. Jest to również przyczyna stosunkowo rzadkiego występowania diamentu w przyrodzie.

W metodzie HP-HT możliwe jest domieszkowanie. Najczęstszą domieszką jest azot. Domieszkami mogą też być stosowane katalizatory. Innymi rodzajami domieszek są związki chemiczne umieszczane w obszarze reakcji: Si, O_2, B_2O_3, As.

Wadą opisywanej metody jest stosunkowo niska prędkość wzrostu kryształów (maksymalnie około 1,5 μm/h). Wymiary krystalitów ograniczone są czasem wzrostu którego długość jest zależna od stabilności warunków ciśnieniowo-temperaturowych. Pośród zalet można wymienić możliwość pozyskania kryształów o zadawalającej czystości (pozbawionych inkluzji).

2.1. Metody syntezy diamentów z fazy gazowej (CVD)

Równolegle z rozwojem metod HP-HT syntezy diamentów trwały prace nad metodami pozyskiwania tej formy węgla w warunkach niższych temperatur i ciśnień.

Jednym z pionierów tych badań był W.G Eversole z *Union Carbide Corporation*. Jego prace które prowadził od 1949 roku doprowadziły do uzyskania patentu w

roku 1958 [54]. Metoda opatentowana przez Eversola polegała na naprzemiennym przepuszczaniu metanu i wodoru, a następnie wodoru nad gorącą powierzchnią proszku diamentowego. Podczas tego procesu metan ulegając pirolizie stawał się źródłem węgla jednocześnie dla diamentu i grafitu. W kolejnym etapie przepływający nad gorącą powierzchnią wodór miał za zadanie wytrawiać grafit. Reakcje te można opisać następująco [54]:

$$CH_4 + \text{Ciepło} \rightarrow \text{Diament} + \text{Grafit} + 2H_2, \quad (1)$$

$$H_2 + (\text{Diament} + \text{Grafit}) + \text{Ciepło} \rightarrow \text{Diament} + CH_4. \quad (2)$$

Inną metodę opracował w roku 1956, B.V. Spitsyn [55]. Zaproponował on, aby syntezę diamentu prowadzić w warunkach niskiego ciśnienia jako skutek termicznego rozkładu czterojodku węgla, podczas którego na zarodziach proszku diamentowego miał następować wzrost diamentu.

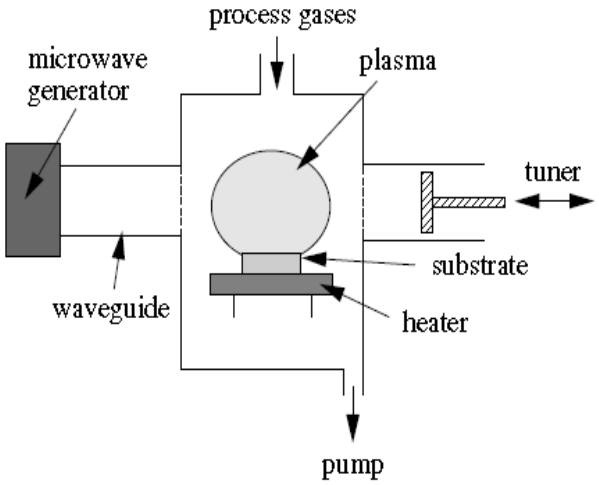
Przełomem były lata 1960 - 1970. W tym okresie Angus zauważył preferencyjny sposób trawienia przez atomowy wodór różnych form węgla w procesach syntezy diamentu z fazy gazowej. Okazało się, że formy nie diamentowe są trawione szybciej niż diament [56].

Pierwszy reaktor CVD (*Chemical Vapor Deposition*) wykorzystujący do dysocjacji atomowego wodoru i węglowodoru gorące włókno (metoda HFCVD - *Hot Filament Chemical Vapor Deposition*) zbudowali w 1982 roku naukowcy japońscy z *National Institute for Research in Inorganic Materials* (NIRIM) [57, 58]. Ta sama grupa opublikowała także wyniki dotyczące syntezy diamentu z wykorzystaniem plazmy mikrofalowej [59].

2.1.1. Metoda plazmy mikrofalowej

Metoda plazmy mikrofalowej MPCVD (*Microwave Plasma CVD*) zilustrowana schematycznie na Rys. 4, polega na wykorzystaniu plazmy generowanej przy użyciu mikrofal w atmosferze wodoru i prekursora węgla. Stan

uzyskanej podczas syntezy plazmy odpowiada za jakość otrzymywanych na podłożach procesowych warstw diamentowych [60].



Rys. 4. Przykładowy schemat aparatury do syntezy diamentu z zastosowaniem plazmy wzbudzonej mikrofalowo (MPCVD) [61].

Metoda MPCVD jest współcześnie szeroko stosowana, zwłaszcza w laboratoriach. Jej zaletami jest stabilność i powtarzalność procesowa, co pozwala na prowadzenie procesów technologicznych przez długi czas. Ponadto technologia ta jest energooszczędna a sama plazma charakteryzuje się dużą gęstością. Wadą jest stosunkowo małe pole wzrostu warstwy diamentowej, ograniczone do obszaru plazmy, mała prędkość wzrostu warstwy i niekiedy duża zawartość fazy amorficznej.

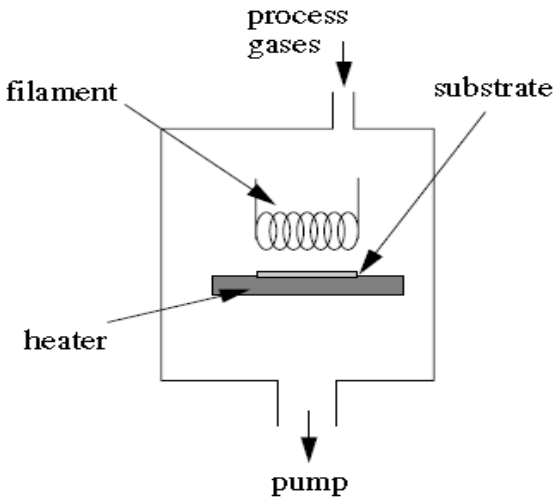
Typowe parametry technologiczne procesu MPCVD to [60, 62, 63]:

- temperatura podłoża procesowego: od 1000 do 1400 K,
- ciśnienie w komorze reaktora od 10 do 100 Tor,
- skład gazów reakcyjnych od 0,2 do 2% CH_4 w gazie roboczym,
- częstotliwość wzbudzenia plazmy mikrofalowej 2,45 GHz.

2.1.2. Metoda CVD z gorącym włóknem

Schematyczne przedstawienie reaktora pracującego w oparciu o metodę CVD z gorącym włóknem pokazano na Rys. 5. W metodzie HFCVD (*Hot Filament CVD*), włókno jest nagrzewane oporowo do temperatury od około 2000 do 2800 K, natomiast podłoże do temperatury od 800 do 1300 K. Materiałem włókna jest najczęściej drut wolframowy, rzadziej wykorzystywany jest tantal, molibden i ren.

Gaz roboczy jest mieszaniną wodoru i węglowodoru, najczęściej jest to mieszanina (0,5÷3%) metanu w wodorze [60]. Prędkość wzrostu diamentu w metodzie HFCVD może osiągać 5 μm/h. Technika ta umożliwia otrzymywanie powłok mikro- i nanokrystalicznych.



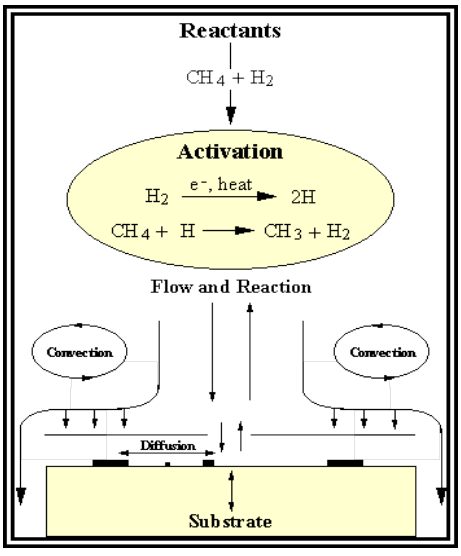
Rys. 5. Schemat aparatury umożliwiającej syntezę warstw diamentowych metodą HFCVD [61].

W technice HFCVD zasadniczą rolę odgrywa gorące włókno, na którym następuje dysocjacja molekularnego wodoru i węglowodoru. Z powodów oczywistych jest ono również wykorzystywane do uzyskiwania odpowiedniej temperatury podłoża procesowego. Zjawisko katalitycznej dysocjacji na powierzchni wolframu molekularnego wodoru do wodoru atomowego, zostało początkowo opisane przez Langumire'a [64], proces ten został szerzej opisany przez Hickmotte'a [65].

Opisywany mechanizm zachodzi dwustopniowo. W etapie pierwszym następuje absorpcja molekularnego wodoru na powierzchni wolframu, po czym obserwowane jest zjawisko desorpcja atomowego wodoru do fazy gazowej.

W początkowym okresie procesu syntezy HFCVD nowe włókno wolframowe ulega karburyzacji (uwęglaniu). Jest to skutek reakcji z rodnikami węglowodorowymi [66]. Mechanizm uwęglania zmienia mikrostrukturę wolframu, co zmniejsza jego elastyczność i skutkuje skróceniem czasu życia włókna (włókno staje się kruche i słabo relaksuje wraz ze zmianami temperatury). Podczas karburyzacji która trwa zwykle kilkanaście minut [66], spowalnia ewentualny wzrost fazy diamentowej na podłożu procesowym z powodu zubożenia w węgiel przestrzeni wokół włókna (tworzy się węglik wolframu).

W metodach CVD jako gaz roboczy stosuje się mieszaninę węglowodoru i wodoru. Gaz roboczy ulega aktywacji termicznej lub plazmowej, następnie dyfunduje w kierunku podłoża (Rys. 6). W metodzie HFCVD podłoże procesowe jest nagrzewane zazwyczaj radiacyjnie od włókna.



Rys. 6. Procesy zachodzące podczas wzrostu warstw diamentowych w metodach CVD [67].

Ponieważ synteza z fazy gazowej (CVD) zachodzi w warunkach metastabilnych dla diamentu a jednocześnie w obszarze stabilności dla fazy grafitowej, wraz ze wzrostem diamentu następować będzie wzrost fazy grafitopodobnej (Rys. 3). Jak

już sygnalizowano atomowy wodór wytrawia diament wolniej niż fazę grafitową (Rozdział 2.1: J.C. Angus [56]). Różnica prędkości trawienia jest znaczna, około 30 razy szybciej podczas syntezy dowolną metodą CVD trawiona jest faza grafitowa od diamentu.

Prawidłowy, zakończony sukcesem proces syntezy CVD dowolnego typu charakteryzuje się czterema równie ważnymi etapami:

- przepływ gazów reakcyjnych do reaktora,
- aktywacja reagentów,
- transport aktywnych cząstek do powierzchni podłoża reakcyjnego,
- właściwe reakcje chemiczne wzrostu diamentu i innych postaci węgla.

Metody CVD optymalizowane są głównie pod kątem generacji atomowego wodoru w pobliże powierzchni podłoża na którym planowany jest wzrost diamentu. Transport atomowego wodoru w mieszaninie węglowodoru i molekularnego wodoru zależy w znacznym stopniu od czasu życia, szybkości rekombinacji oraz długości drogi dryfu. Parametry powyższe zależą od takich warunków procesu jak: temperatura plazmy, temperatura podłoża i sumaryczne ciśnienie gazu roboczego [61].

Prawidłowe, pełne uzasadnienie roli atomowego wodoru w procesach CVD nie zostało do dziś rozpoznane. Według Fabisiaka [68] można ją określić jako:

- **Stabilizacja powierzchni diamentu**

Powstałe, zerwane wiązania C - C diamentu (σ) o hybrydyzacji sp^3 są energetycznie niestabilne i łatwo mogą przechodzić w fazę sp^2, wodór atomowy "wysyca" je i stabilizuje powierzchnię [68, 69].

- **Generowanie luk powierzchniowych**

Ponieważ wiązania C - H są silniejsze (104 kcal/mol) od wiązań C - C (83 kcal/mol), wzrost fazy stałej może być blokowany. Strumień plazmy w

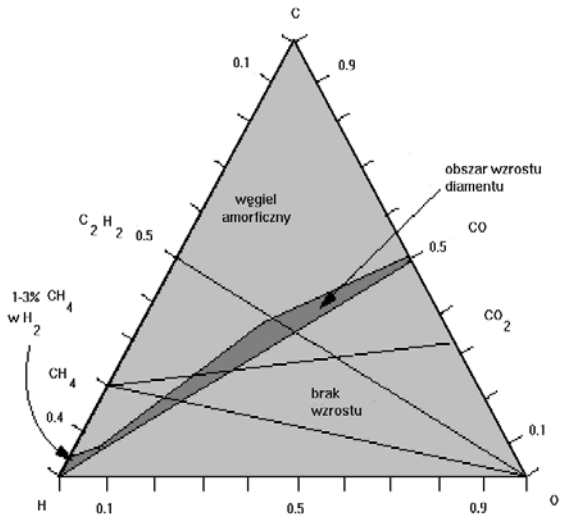
kontakcie z powierzchnią diamentu prowadzi do tworzenia luk powierzchniowych oraz cząsteczki wodoru. Pomimo, iż większe jest prawdopodobieństwo powtórnego wysycenia zerwanego wiązania przez atomowy wodór, jednak jest również możliwe (prawdopodobieństwo 1:10000), że zostanie ono wysycone przez rodnik węglowodorowy, prowadząc do wzrostu fazy stałej.

- **Generowaniu rodników węglowodorowych**

Atomowy wodór reagując z metanem tworzy cząsteczkowy wodór oraz rodnik metylowy. Rodnik metylowy jest prawdopodobnie elementem odpowiedzialnym za wzrost fazy diamentowej.

- **Selektywne trawienie różnych form węgla**

Szybkość wzrostu warstwy diamentowej zależy od efektywności aktywacji molekuł węglowodorowych oraz od prędkości aktywnych molekuł w kierunku gorącego podłoża (500 – 1200 ^{0}C), na którym następuje synteza diamentu. Wzrost w innych temperaturach jest możliwy, ale otrzymywane warstwy mogą zawierać znaczną ilość grafitopodobnej fazy niediamentowej lub domieszkę diamentopodobnego węgla amorficznego (DLC- *diamondlike carbon*).



Rys. 7. Diagram Bachmanna [70]

Obok temperatury podłoża procesowego duże znaczenie dla jakości syntezowanych warstw diamentowych ma dobór składu gazu roboczego. Na podstawie szeregu badań P. Bachman [70] opracował diagram pokazujący w sposób ogólny, jaki powinien być skład gazu roboczego niezależnie od wyboru metody CVD (Rys. 7).

R.F. Davis [71] zaproponował następujący, dwustopniowy przebieg reakcji syntezy diamentu z fazy gazowej:

Proces trawienia:

$$nC_{(graphite)} + mH \rightarrow C_nH_m . \quad (3)$$

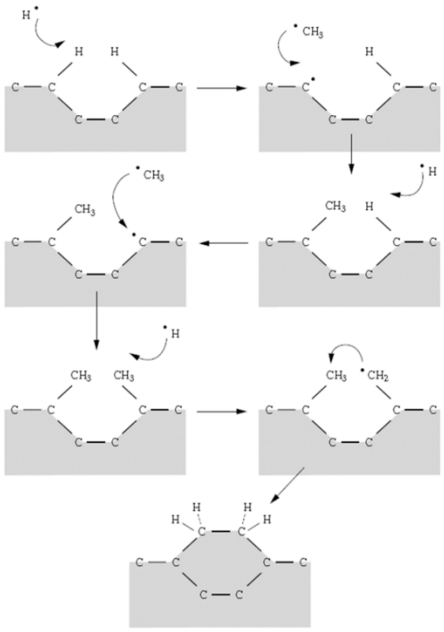
Proces wzrostu:

$$C_nH_m \rightarrow nC_{(diamond)} + mH, \quad (4)$$

gdzie: m oraz n (= 0,1,2.....)

Analiza reakcji z równań (3) i (4) sugeruje, że atomy wodoru nie ulegają procesowi „konsumpcji", lecz poddane są raczej procesowi recyclingu. S. Jau i koledzy [72] sugerują, że możliwe jest dokonanie syntezy diamentu z grafitu w systemie zamkniętym, to znaczy bez przepływu wodoru.

Etapy procesu wzrostu fazy diamentowej przedstawia Rys. 8. W fazie początkowej powierzchnia podłoża jest praktycznie całkowicie pokryta przez zaadsorbowany wodór. Liczba miejsc w których mogłyby być zaadsorbowane molekuły zawierające węgiel (CH_3) jest ograniczona. Atomowy wodór z fazy gazowej może usuwać wodór powierzchniowy. Powstały wakat może być wypełniony przez zaadsorbowany rodnik metylowy CH_3, lub też wodór atomowy. Jednocześnie rodniki metylowe z fazy gazowej w wyniku zderzeń z powierzchnią podłoża, mogą prowadzić do usunięcia wodoru powierzchniowego oraz wbudowywać się w powierzchnię podłoża.



Rys. 8. Reakcje chemiczne odpowiedzialne za wzrost fazy diamentowej (na podstawie [61, 69]).

Atomowy wodór z fazy gazowej może oderwać atom wodoru od zaabsorbowanej grupy CH_3, tworząc rodnik CH_2. Rodnik taki wraz z sąsiednią grupą CH_3, utworzy wiązanie chemiczne prowadzące do powstania struktury pierścieniowej.

Zaprezentowany model wzrostu fazy diamentowej może sugerować stopniowe dodawania atomów węgla do istniejącej już sieci diamentowej. Katalizatorem tych zmian będzie atomowy wodór. W gazie roboczym, który zawiera pewną ilość atomów tlenu, rolę podobną do wodoru pełnić będzie grupa OH. Jest ona jednak bardziej efektywna w procesie trawienia fazy grafitopodobnej.

W świetle doniesień literaturowych współcześnie dostępnych, przedstawiony mechanizm wzrostu diamentu wydaje się wiarygodny. Należy jednak pamiętać, że jest to uproszczenie, gdyż proces wzrostu fazy diamentowej jest zależny od reakcji chemicznych zachodzących w fazie gazowej, od geometrii reaktora, a także od typu powierzchni krystalitu, będącego zarodzią wzrostu [61].

Nie bez znaczenia jest również fakt, że rosnąca na krzemie warstwa diamentowa składa się z krystalitów diamentu, ale również z innych faz węgla (np. węgiel amorficzny) a zwłaszcza, że pomiędzy właściwą fazą diamentową a podłożem (krzemem) obserwuje się cienką warstwę amorficznego węglika krzemu [73].

2.2. Defekty w diamentach

Każda struktura krystaliczna charakteryzuje się pewną liczbą defektów. Defekty krystalograficzne mogą być wynikiem nieregularności sieci krystalicznej lub zewnętrznych zanieczyszczeń pochodzących od innych atomów występujących w formie podstawnikowej (substytucyjnej) lub w formie międzywęzłowej wprowadzonych w trakcie lub po wzroście diamentu.

Defekty wpływają na właściwości fizyczne diamentu i określają, do jakiego typu diamentu jest przypisany; dotyczy to najbardziej barwy diamentu oraz przewodnictwa elektrycznego. Defekty można badać za pomocą różnych rodzajów spektroskopii, w tym elektronowego rezonansu–paramagnetycznego (EPR), fotoluminescencji (PL) lub katodoluminescencji (CL) oraz spektroskopii absorpcyjnej w podczerwieni (IR), w świetle widzialnym i ultrafioletowym (UV-VIS). Widmo absorpcyjne służy nie tylko do identyfikacji defektów, ale także do oszacowania ich koncentracji; może również służyć do odróżniania diamentów naturalnych od syntetycznych [74].

W diamentach naturalnych praz syntetycznych zaobserwowano ponad 100 różnego rodzaju defektów. W tej części omówione zostaną jedynie te defekty, które występują w obu formach diamentu tj. w naturalnym i otrzymywanym syntetycznie, a które mają istotny wpływ na właściwości będące przedmiotem badań w ramach tej pracy.

2.2.1. Defekty powstałe w wyniku domieszkowania.

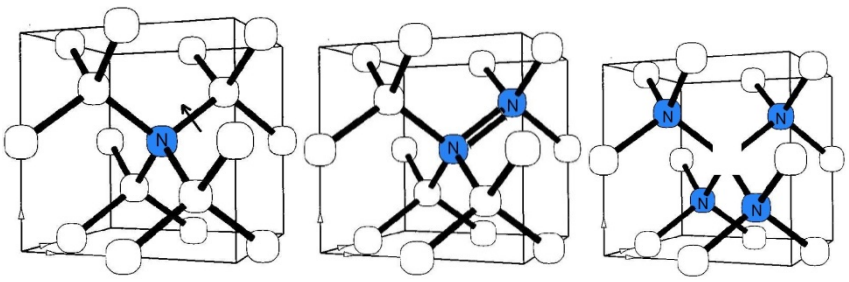
Różne analizy pierwiastkowe diamentu ujawniają szeroki zakres domieszek [75]. Jednak w większości pochodzą one z wtrąceń ciał obcych w diamencie, które mogą mieć rozmiar nanometrów i są niewidoczne w mikroskopie optycznym. Ponadto praktycznie każdy pierwiastek można wprowadzić do sieci krystalicznej diamentu przez implantację jonów. Bardziej istotne są pierwiastki, które można

wprowadzić do sieci diamentowej jako pojedyncze atomy (lub małe skupiska atomów) podczas wzrostu diamentu. Należą do nich takie pierwiastki jak azot, bor, wodór, krzem, fosfor, nikiel, kobalt i być może siarka. W. Kaiser zauważył że ważną domieszką diamentu jest tlen [76]. Dwa centra paramagnetyczne (OK1 i N3) związane z tlenem zidentyfikowano za pomocą EPR (Elektronowy Rezonans Paramagnetyczny) i przypisano kompleksom azotowo-tlenowym chociaż ich koncentracja jest niewielka wynosząca zaledwie kilka ppm [77].

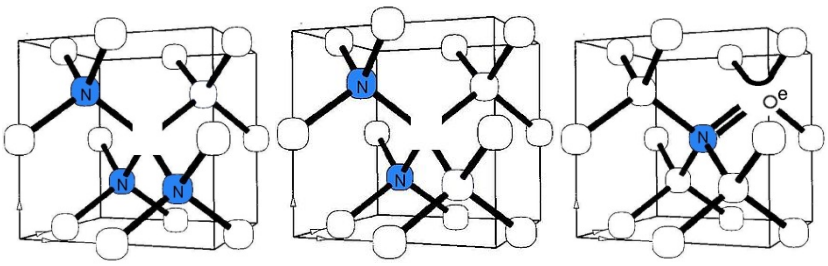
Domieszka azotowa

Najczęstszą domieszką diamentu jest azot [76]. Wcześniej uważano, że wszystkie defekty sieci krystalicznej diamentu są wynikiem anomalii strukturalnych; późniejsze badania ujawniły obecność azotu w większości diamentów występującego w wielu różnych konfiguracjach. Większość azotu wchodzi do sieci diamentowej w formie podstawnikowej oraz agregatów [78].

Właściwości absorpcyjne jak i inne właściwości diamentu w dużym stopniu zależą od zawartości azotu i stopnia jego agregacji. Chociaż wszystkie konfiguracje agregatów powodują absorpcję w podczerwieni, diamenty zawierające zagregowany azot są zwykle bezbarwne (niewielkie zabarwienie żółto-brązowe), tj. wykazują niewielką absorpcję w widmie widzialnym [79]. Strukturę czterech głównych defektów związanych z azotem przedstawiono na Rys.9.



Defekt C Defekt A Defekt B



Defekt N3 Defekt N2 Defekt N-V^-

Rys. 9 Centra azotowe w sieci krystalicznej diamentu

Centrum azotowe typu A

Centrum **A** jest prawdopodobnie najczęstszym defektem występującym w diamencie naturalnym. Defekt ten składa się z sąsiadującej pary atomów azotu w formie podstawnikowej. Ponieważ występuje absorbcja światła UV o energii ok. 4 eV (310 nm, czyli niewidzialne), zatem nie powoduje on zabarwienia. Diament zawierający azot głównie w postaci A, sklasyfikowany jako typ IaA [80].

Defekt typu A jest diamagnetyczny, ale po zjonizowaniu przez światło UV staje się defektem paramagnetycznym o nazwie W24. Wykazuje również absorpcję w podczerwieni o widmie wyraźnie różnym od defektów C lub B. Jego najsilniejszy pik występuje przy 1282 cm^{-1} jest rutynowo używany do oszacowania koncentracji azotu w formie A [81].

Centrum azotowe typu B

Istnieje ogólna zgoda co do tego, że centrum B (czasami nazywane B1) składa się z luki (wakansji) otoczonej czterema atomami azotu w formie podstawnikowej [74, 79, 82]. Model ten jest zgodny z innymi wynikami eksperymentalnymi, ale nie ma bezpośrednich danych spektroskopowych, które by to potwierdzały. Diamenty, w których większość centrów azotowychB występują rzadko są klasyfikowane jako typ IaB. Większość diamentów szlachetnych zawiera mieszaninę centrów A i B wraz z centrami N3. Podobnie jak centra A, centra B nie wywołują zabarwienia, a centrom B nie można przypisać żadnej absorpcji promieniowania UV ani widzialnego. Centrum B ma charakterystyczne widmo absorpcji w IR z ostrym

pikiem przy 1332 cm^{-1} i szerszym pasmem o maksimum przy 1280 cm^{-1}, które jest rutynowo używane do szacowania koncentracji azotu w formie B [83].

Centrum azotowe typu C

Centrum C odpowiada elektrycznie obojętnym pojedynczym atomom azotu w formie podstawnikowej w sieci diamentu. Są one łatwo rejestrowane za pomocą EPR [84] (w których myląco nazywane są centrami P1). Centra C nadają diamentom kolor od ciemnożółtego do brązowego. Diamenty takie klasyfikuje się jako typ Ib i powszechnie nazywa „diamentami kanaryjskimi", które rzadko mają charakter kamieni szlachetnych. Większość syntetycznych diamentów wytwarzanych techniką wysokociśnieniową i wysokotemperaturową (HPHT) zawiera dużą koncentrację azotu w formie C. Już jeden atom azotu na 100 000 atomów węgla powoduje żółte zabarwienie. Ponieważ atomy azotu mają pięć dostępnych elektronów (o jeden więcej niż atomy węgla), działają one jako „głębokie donory"; co oznacza, że każdy podstawnikowy azot ma dodatkowy elektron do oddania i może tworzyć energetyczne poziomy donorowe w paśmie wzbronionym. Światło o energii powyżej ~2,2 eV może wówczas wzbudzić elektrony donorowe do pasma przewodnictwa, powodując żółte zabarwienie [78].

Centrum C daje charakterystyczne widmo absorpcji w podczerwieni z ostrym pikiem przy 1344 cm^{-1} i szersze pasmo przy 1130 cm^{-1}. Te pasma absorpcyjne są rutynowo stosowane do określania koncentracji azotu w formie podstawnikowej [85].

Defekty akceptorowe w diamencie mogą doprowadzić do jonizacji azotu w centrum C przekształcając go w centrum C^+. Obserwujemy wtedy charakterystyczne widmo absorpcji IR z ostrym maksimum w 1332 cm^{-1} i szerszymi i słabszymi pikami przy 1115, 1046 i 950 cm^{-1} [86].

Centra azotowe typu N3 i N2

Centrum N3 składa się z trzech atomów azotu otaczających lukę. Jego koncentracja stanowi tylko ułamek koncentracji centrów A i B. Centrum N3 jest paramagnetyczne, więc jego budowa jest dobrze znana z analizy widma EPR P2. Defekt ten odpowiedzialny jest za silną absorpcję i luminescencję dla długości fali 415 nm, a zatem sam nie wywołuje zabarwienia diamentu. Jednak centrum N3 zawsze towarzyszy centrum N2, mające linię absorpcji przy 478 nm (i bez luminescencji). W rezultacie diamenty bogate w centra N3 / N2 mają kolor żółty

Domieszki boru

Bor wbudowuje się w sieć krystaliczną diamentu w postaci podstawnikowej. Diamenty zawierające bor należą do typu IIb. Tylko jeden procent naturalnych diamentów jest tego typu, a większość z nich ma kolor od niebieskiego do szarego. Bor jest akceptorem tworząc stany o energii 0,37 eV powyżej wierzchołka pasma walencyjnego [87]. Diament domieszkowany borem staje się półprzewodnikiem typu p. Już jeden atom boru na 1 000 000 atomów węgla wystarczy aby drastycznie zwiększyć jego przewodnictwo elektryczne.

Diamenty domieszkowane borem przepuszczają światło do 250 nm i pochłaniają trochę światła czerwonego i podczerwonego (stąd kolor niebieski); mogą fosforyzować na niebiesko po ekspozycji na światło ultrafioletowe [87].

Domieszka wodoru

Wodór jest jedną z najważniejszych technologicznie domieszek w diamencie. Defekty związane z wodorem znacznie się różnią w przypadku diamentu naturalnego i otrzymywanego syntetycznie. Warstwy diamentowe wytwarzane są technikami chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD) w atmosferze bogatej w wodór. W polikrystalicznych warstwach diamentowych znaczna część wodoru może znajdować się na granicach między „ziarnami"

diamentu lub we wtrąceniach niediamentowych faz węgla o hybrydyzacji sp^2. W sieci diamentu zaobserwowano za pomocą EPR kompleksy typu luka-wodór [88] i wakansu wodór - azot [89]. Ponadto w widmach IR zarejestrowano liczne pasma absorpcyjne związane z wodorem [90]. Wykazano eksperymentalnie, że wodór powoduje pasywację elektrycznie czynnych domieszek borowych [91].

2.2.2. Inne defekty

W wyniku napromieniowania wysokoenergetycznymi cząstkami, α, β lub γ (w laboratorium lub w naturze) wytwarzane są defekty zwane defektami Frenkla tj. atom węgla zostaje wybity z pozycji węzłowej do międzywęzłowej z jednoczesną kreacją luki. Ważną różnicą między luką a atomem węgla w pozycji międzywęzłowej jest to, że luka jest bardzo stabilna do temperatury ok. 700^0C zaś węgiel międzywęzłowy łatwo migruje nawet w temperaturach azotowych [92]. Pojedyncze atomy międzywęzłowe w wyniku migracji mogą tworzyć większe agregaty [93].

Powyżej 700^0C pojedyncze luki mogą migrować tworząc agregaty w postaci podwójnych luk a wyższych temperaturach nawet multi luk co daje zabarwienie brązowe do ciemnobrązowego [94].

Częstymi defektami są dyslokacje. Dwa główne typy dyslokacji to dyslokacja poślizgowa, w której dochodzi do przesunięcia między warstwami atomów o różnych indeksach (te, które nie leżą bezpośrednio nad sobą) oraz dyslokacja śrubowa, w której następuje zerwanie wiązań między atomami o tym samym indeksie.

W wyniku wygrzewania w wyższych temperaturach lub napromieniowania może dochodzić do oddziaływania między defektami oraz tworzenia się nowych kompleksów defektów. Najważniejszą rolę pełnią tu luki, które łatwo oddziaływują z węglem międzywęzłowym oraz z azotem. Luki są skutecznie

wychwytywane przez centra azotowe typu A, B i C. Wskaźnik pułapkowania jest najwyższy dla centrów typu C, 8 razy niższy dla centrów typu A i 30 razy niższy niż dla centrów typu B [95].

3. Oddziaływanie promieniowania z materią

3.1. Promieniowanie UV

Promieniowanie ultrafioletowe to promieniowanie elektromagnetyczne o długości fal pomiędzy 10 a 400 nm. Jest to promieniowanie niewidzialne dla człowieka. Promieniowanie ultrafioletowe zostało odkryte niezależnie przez Johanna Wilhelma Rittera [96] oraz Williama Hyde'a Wollastona [97].

Ultrafiolet umownie dzieli się na kilka zakresów (Tabela 1).

Tabela 1. Podział spektrum promieniowania UV na podzakresy [98].

Kategoria widmowa	**Podkategoria widmowa**	**Zakres długości fal (nm)**	**Opis**
Ultrafiolet	UV	$100 \leq \lambda < 400$	Ultrafiolet
	VUV	$10 \leq \lambda < 200$	Ultrafiolet próżniowy
	EUV	$10 \leq \lambda < 121$	Ultrafiolet skrajny (ekstremalny)
	H Lyman-α	$121 \leq \lambda < 122$	Linia widmowa Lyman-alfa
	FUV	$122 \leq \lambda < 200$	Ultrafiolet daleki
	UVC	$100 \leq \lambda < 280$	Ultrafiolet C
	MUV	$200 \leq \lambda < 300$	Ultrafiolet pośredni
	UVB	$280 \leq \lambda < 315$	Ultrafiolet B
	NUV	$300 \leq \lambda < 400$	Ultrafiolet bliski
	UVA	$315 \leq \lambda < 400$	Ultrafiolet A

Uwzględniając możliwe skutki oddziaływania promieniowania UV na organizmy żywe, należy zwrócić szczególną uwagę na trzy zakresy promieniowania opisane w Tabeli 1: UVC (od 100 do 280 nm), UVB (od 280 do 315 nm) i UVA (od 315 do 400 nm).

Słońce jest naturalnym źródłem promieniowania UV. Jednak dzięki warstwie ozonowej w atmosferze Ziemi do jej powierzchni dociera tylko około 5%

promieniowania UVB, 95% to promieniowanie UVA [99]. Sztuczne źródła promieniowania UV to lampy używane w fototerapii (*terapia UV*), lampy rtęciowe, lampy ksenonowe i ksenonowo-rtęciowe (procesy utwardzania emulsji w fotolitografii, dezynfekcja, testowanie paneli słonecznych), palniki plazmowe i łuki spawalnicze.

Promieniowanie UV jest przyczyną większości nowotworów skóry. Do najpopularniejszych należą: rak podstawnokomórkowy, nowotwór płaskonabłonkowy oraz rzadziej czerniak [99]. Badania wykazały, że osoby korzystające z „solarium" zwiększają ryzyko zachorowania na czerniaka skóry jeśli rozpoczęły opalanie przed 30 rokiem życia a ryzyko raka podstawnokomórkowego i płaskonabłonkowego rośnie u osób rozpoczynających opalanie w solarium przed 25 rokiem życia [99]. Oprócz wymienionych zmian nowotworowych ekspozycja na promienie UV może powodować przedwczesne starzenie się skóry, zmarszczki, plamy wątrobowe, stan zapalny lub poparzenie rogówki, zaćmę, osłabienie układu odpornościowego [99].

Pozytywnym skutkiem działania promieniowania UV na skórę jest wytwarzanie witaminy D. Należy jednak zauważyć, że witamina D, pomagająca zmniejszyć ryzyko niektórych nowotworów, może być pozyskiwana przez organizm człowieka również w inny sposób (dieta, suplementy witaminowe), co sprawia że szkody powodowane oddziaływaniem promieniowania UV na skórę człowieka znacznie przewyższają zyski.

W związku z powyższym wydaje się uzasadnione monitorowanie indywidualnego narażenia na promieniowanie UV człowieka, który w sposób niepowtarzalny realizuje swój styl życia, co wiąże się z potencjalnym wystąpieniem o niego objawów choroby nowotworowej.

Jaki powinien być dozymetr osobisty rejestrujący ekspozycję na promieniowanie UV przeznaczony dla masowego użytkownika [12]:

- powinien reagować tylko na promieniowanie UV,
- ilość energii zdeponowana przez jakiekolwiek promieniowanie w materiale dozymetrycznym powinna być zbliżona do ilości zdeponowanej w tkance biologicznej,
- szeroki zakres dynamiki; powinien mieć dużą czułość na dawkę,
- stabilność, czyli długi czas relaksacji zapułapkowanego ładunku (*fading*)
- geometria, dozymetr powinien być mały
- cena, koszt zakupu (uzasadnienie posiadania) i koszt produkcji (masowość).

Warstwy diamentowe spełniają powyższe warunki:

- są nieczułe dla światła słonecznego dzięki dużej przerwie energetycznej
- liczba atomowa diamentu jest zbliżona do efektywnej liczby atomowej tkanki biologicznej,
- wykorzystując technikę syntezy CVD, dozymetry diamentowe mogą być wykonane w rozsądnej cenie i o powtarzalnej jakości,
- diament CVD może być bardzo mały i zamontowany jako kolczyk, broszka itp., co umożliwi noszenie go przez długi czas bez dyskomfortu.

Pozostałe cechy warstw diamentowych: czułość na dawkę, stabilność i odtwarzalność, znajdują potwierdzenie w wielu pracach omawiających właściwości warstw diamentowych CVD [40, 41, 100, 101].

3.2. Promieniowanie jonizujące

Promieniowanie jonizujące (jądrowe) to cząstki naładowane: elektrony, protony, deuterony, cząstki α oraz nienaładowane: jak fotony czy neutrony. Wszystkie te cząstki niosą ze sobą energię i przekazują ja materii przez którą przechodzą.

Promieniowanie jonizujące emitowane przez jądra pierwiastków promieniotwórczych dzielimy na trzy rodzaje:

- promieniowanie α – strumień dodatnio naładowanych cząstek identycznych z jądrami helu, masa cząstki α jest równa masie jądra helu, dodatni ładunek jest równy podwojonemu ładunkowi elementarnemu, występują najczęściej, najszybciej tracą energię, mają zasięg do kilku centymetrów,
- promieniowanie β – strumień ujemnie naładowanych cząstek, którymi są elektrony, występują rzadziej, mają większy zasięg do kilku metrów,
- promieniowanie γ – promieniowanie elektromagnetyczne o bardzo małej długości fali ($<10^{-10}$ m), czyli strumień fotonów o dużej energii (kwanty gamma), występują najrzadziej, najwolniej tracą energię i mają największy zasięg penetracji (kilkanaście centymetrów do kilku metrów).

Skutki biologiczne promieniowania zależą od rodzaju i energii promieniowania absorbowanego przez żywy organizm. Cząstki naładowane mogą wywoływać jonizację tj. wybijać elektrony z atomów, wzbudzać atomy, rozrywać wiązania cząsteczkowe, a zatem uszkadzać lub niszczyć tkankę. Mają one mały zasięg w materii, dlatego większe niebezpieczeństwo istnieje podczas skażenia wewnątrz organizmu źródłami tego promieniowania. Niepożądane skutki oddziaływania promieniowania jonizującego z organizmami żywymi to:

- powstanie szkodliwych cząstek dla procesów życiowych,
- uszkodzenie DNA,
- nowotwory.

Największe uszkodzenia powodują cząstki α, lecz jako słabo przenikliwe mogą dostać się do organizmu tylko poprzez powietrze, żywność itd. Cząstki β i γ powodują uszkodzenia o mniejszej koncentracji, lecz wnikają głęboko do organizmu. Oddziaływanie promieniowania X i γ polega główne na jonizacji towarzyszącej zjawisku Comptona i zjawisku fotoelektrycznym. Ze względu na

duży zasięg promieni X, γ i neutronów promieniowanie to wywołuje niszczące działanie w najbardziej wewnętrznych warstwach organizmu.

Źródła promieniowania X, γ czy strumienia cząstek znalazły zastosowania w radiologii, czyli radiodiagnostyce i radioterapii. W radioterapii stosuje się źródła zamknięte, igły, np.: radowe, kobaltowe, które umieszcza się wewnątrz ciała chorego, lub źródła otwarte np.: radioizotop jodu ^{131}J, który uczestniczy w przemianie metabolicznej. W dziedzinie diagnostyki rentgenowskiej wykorzystuje się tomografy komputerowe do zdjęć warstwowych. Bada się tkanki ciał w plastrach grubości rzędu milimetrów. Układ wyjściowy z kolorowym monitorem pozwala na oglądanie obrazów badanych plastrów ciała i rejestrację obrazów. Zakres medycznych zastosowań tomografii komputerowej jest bardzo szeroki.

Medycyna nuklearna obejmująca liczne zastosowania źródeł promieniowania jonizującego w diagnostyce, leczeniu oraz pracy badawczej, bardzo szybko się rozwija. Wprowadzane się nowe radiofarmaceutyki oraz techniki diagnostyczne. Promieniowanie jądrowe znalazło również zastosowanie w przemyśle, rolnictwie, w sterylizacji narzędzi chirurgicznych, rękawic, które nie są odporne na wysokie temperatury, a także w konserwacji żywności [102].

Miarą pochłoniętej energii promieniowania jest dawka promieniowania. Jednostką dawki jest *grej* (1Gy). Zgodnie z definicją jest to dawka, przy której substancja o masie 1kg pochłania energię 1J:

$$D = \frac{E}{m};\ \left[1G_y = 1\frac{J}{kg}\right] \tag{5}$$

gdzie: D – dawka promieniowania, E – pochłonięta energia oraz m – masa ciała pochłaniającego energię.

Inną jednostką dawki pochłoniętej jest *rad* (1rad = 10^{-2}Gy). Różne rodzaje promieniowania wywołują różny skutek biologiczny, dlatego wprowadza się wielkość nazwaną równoważnikiem dawki:

$$H = Q \cdot D \tag{6}$$

gdzie: H – równoważnik dawki, Q – liczba przypisana danemu rodzajowi promieniowania nazywana współczynnikiem wagowym promieniowania np.: dla promieniowania X, γ i elektronów Q=1, dla cząstek α naturalnych pierwiastków promieniotwórczych i szybkich neutronów Q=20.

Miarą skutków biologicznych napromieniowania uwzględniając rodzaj promieniowania oraz rodzaj tkanki jest dawka skuteczna a jednostką jej jest *siwert* (Sv), jednostka równoważnika dawki. Mieszkaniec Polski otrzymuje statystycznie w ciągu roku z naturalnych źródeł promieniowania dawkę ok. 2,5 mSv, a dodatkowo ze źródeł sztucznych, głównie używanych w medycynie ok. 0,9 mSv. Roczna dopuszczalna dawka wynosi 1 mSv ponad promieniowanie tła, czyli promieniowania jonizującego emitowanego przez izotopy promieniotwórcze znajdujące się w otaczającym środowisku.

Inną używana jednostką jest *rem*, równoważnik dawki promieniowania o współczynniku Q=1, 1 Sv=100 rem.

Duże dawki promieniowania w konsekwencji prowadzą do śmierci, dla dawek rzędu kilku *mSv* nasz organizm uruchamia wewnątrzkomórkowy proces naprawy. Aby chronić ludzi przed skutkami promieniowania jonizującego, opracowano podstawowe zasady ochrony radiologicznej:

- przebywać jak najkrócej w pobliżu źródeł promieniowania jonizującego, ponieważ dawka promieniowania jest proporcjonalna do czasu jego działania na organizm,
- przebywać jak najdalej od źródeł promieniowania jonizującego, gdyż im dalej od źródła, tym promieniowanie jest słabsze,
- stosować osłony osłabiające promieniowanie [103].

4. Teoria termoluminescencji

4.1. Zjawiska w ciałach stałych stymulowane termicznie

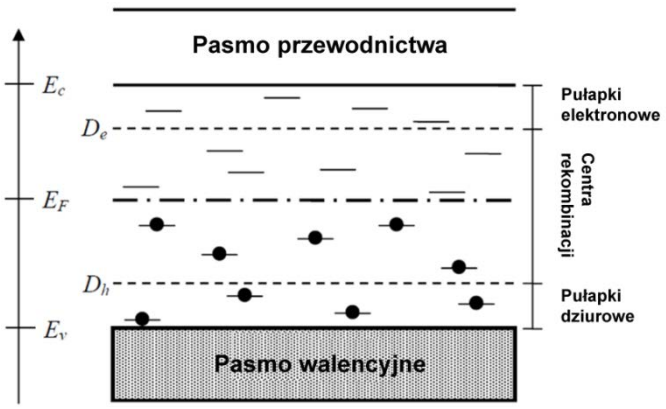
Właściwości elektryczne i optyczne ciał stałych wynikają z energetycznej struktury pasmowej. W przypadku idealnej struktury krystalicznej z rozwiązania równania Schrödingera dla elektronów w periodycznym układzie studni potencjalnych wynika, że elektrony mogą zajmować jedynie dozwolone stany energetyczne tworzące pasma walencyjne i przewodnictwa. Wszystkie inne stany energetyczne stanowią strefy zabronione zwane przerwami energetycznymi (Rys. 10). Obsadzenie każdego pasma opisuje funkcja gęstości stanów,

$$N(E) = Z(E)f(E) \tag{7}$$

gdzie: Z(E) - gęstość dostępnych stanów w paśmie, f(E) - funkcja rozkładu Fermiego-Diraca.

$$f(E) = \frac{1}{\exp\left[\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)\right] + 1} \tag{8}$$

gdzie: E_F - energia Fermiego.



Rys. 10 Przykład struktury pasmowej ciała stałego. E_V, E_C- odpowiednio wierzchołek i dno pasma walencyjnego i pasma przewodnictwa. D_e i D_h reprezentują poziomy pułapkowe odpowiednio dla elektronów i dziur (na podstawie [12]).

Zasadnicze znaczenie dla zjawisk stymulowanych termicznie ma obecność zanieczyszczeń lub defektów w ciele stałym [12]. Wraz z wprowadzeniem obcych atomów lub defektów krystalicznych periodyczność sieci krystalicznej ciała

stałego zostaje zaburzona, a w pasmie wzbronionym powstają zlokalizowane poziomy energetyczne o energii E która jest różnicą energii między zlokalizowanym poziomem a krawędzią odpowiedniego pasma zdelokalizowanego. Poziomy te mogą działać jako centra rekombinacji lub pułapkowania w zależności od ich względnego położenia (Rys. 10).

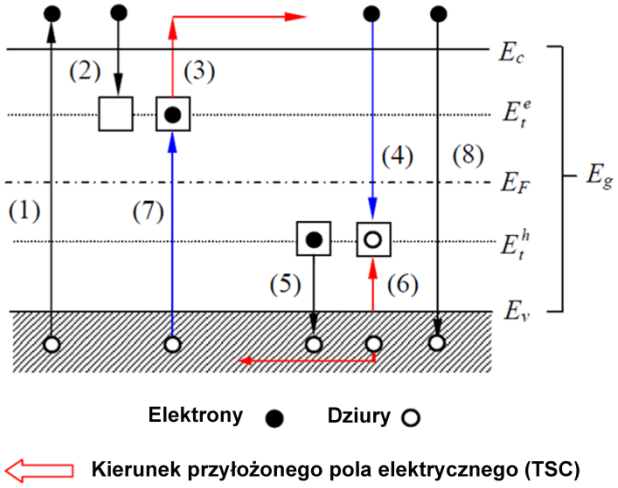
Rozróżnienie między centrum pułapki a centrum rekombinacji opiera się na względnych prawdopodobieństwach rekombinacji i wzbudzenia termicznego. Prawdopodobieństwo termicznego uwolnienia nośnika ładunku z pułapki jest wykładniczo związane z E/kT, gdzie k jest stałą Boltzmanna, a T jest temperaturą. Prawdopodobieństwo rekombinacji zależy od koncentracji zapułapkowanych nośników n_t i tzw. współczynnika rekombinacji A_r [12]. W danej temperaturze dla poziomu o energii D te prawdopodobieństwa są równe:

$$s \cdot exp\left(\frac{-D}{kT}\right) = n_t A_r \tag{9}$$

gdzie: s - współczynnik częstotliwościowy lub „*attempt to escape frequency*" („częstotliwość prób ucieczki") zapułapkowanego nośnika.

Jeśli poziom o energii D reprezentowałby rozgraniczenie między pułapkami i centrami rekombinacji, to poziom o głębokości energetycznej E<D byłby pułapką, natomiast jeśli E>D, byłby centrum rekombinacji. Poziom ten zależy jednak od temperatury.

Procesy stymulowane termicznie w ciałach stałych opierają się na wychwytywaniu, a następnie rekombinacji pary elektron-dziura powstałej w wyniku absorpcji promieniowania o energii $h_v > E_g$ (Rys. 11). Ilustracja dotyczy przypadku centrum z pojedynczym poziomem energii (np. E_t^e - pułapka elektronowa E_t^h- pułapka dziurowa), stany te są neutralne przed oświetleniem, tj. wszystkie stany poniżej E_F są wypełnione elektronami i wszystkie stany powyżej są puste.



Rys. 11 Uproszczony schemat poziomów energetycznych w ciałach stałych i możliwych przejść elektronowych: (1) kreacja pary elektron-dziura; (2) i (5) odpowiednio wychwytywanie elektronów i dziur; (3) i (6) uwalnianie elektronów i dziur; (4) i (7) rekombinacja pośrednia; (8) rekombinacja bezpośrednia. Czerwone strzałki (przejście 3 i 6) oznaczają mechanizm TSC (Thermally Stimulated Current a niebieskie strzałki (przejścia 4 i 7) przedstawiają mechanizm TL (ThermoLuminescence) (na podstawie [12]).

W wyniku wzbudzenia następuje kreacja wolnych elektronów i wolnych dziur (przejście 1), a następnie zapułapkowanie tych nośników w stanach zlokalizowanych o energiach odpowiednio E_t^e i E_t^h (przejście 2 i 5).

Zlokalizowane (zapułapkowane) elektrony i dziury mogą zostać uwolnione z pułapek poprzez wzbudzenie cieplne, po czym znów mogą swobodnie przemieszczać się w pasmach odpowiednio przewodnictwa i walencyjnym. Jeśli do próbki przyłożymy napięcie to podczas podgrzewania w wyniku przejść 3 i 6 mamy do czynienia z stymulowanym termicznie prądem (TSC).

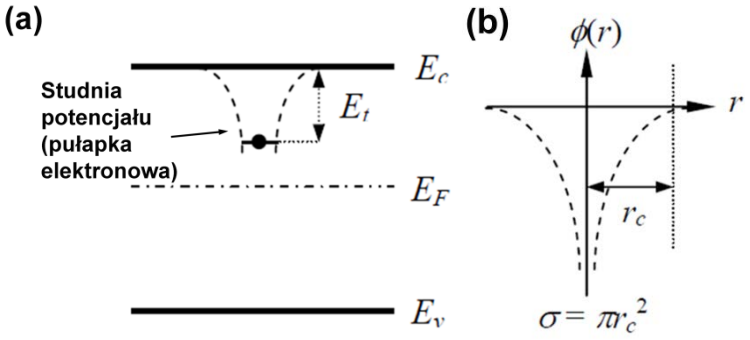
Dziura jest uwalniana z pułapki, gdy następuje zapułapkowanie elektronu z pasma walencyjnego. To właśnie usunięcie elektronu z pasma walencyjnego powoduje ruch dziur w paśmie walencyjnym, gdy przykładane jest pole elektryczne.

Druga możliwość przejść polega na tym, że swobodne elektrony i dziury rekombinują z nośnikami o przeciwnym ładunku, albo bezpośrednio (przejście 8), albo pośrednio przez rekombinację z wcześniej zapułapkowanym nośnikiem (przejście 4 i 7). Jeśli rekombinacja jest radiacyjna, emitowane jest światło, tj.

termoluminescencja (TL). Na Rys. 11 niebieskie i czerwone strzałki reprezentują odpowiednio TL i TSC.

Z Rys. 11 wynika, że stymulowany termicznie proces można podzielić na proces wypełniania pułapkek, a następnie proces ich opróżniania. Proces wypełniania pułapki zależy od szybkości generowania par dziura-elektron, gęstości dostępnych pułapek i centrów rekombinacji oraz przekroju czynnego na procesy przechwytywania rekombinacji.

Dla uproszczenia rozważmy jeden rodzaj pułapek o energii E_t poniżej dna pasma przewodnictwa, które jest częściowo wypełnione elektronami w wyniku wzbudzenia promieniowaniem o energii większej od wartości energii pasma wzbronionego (Rys. 12).



Rys. 12. (a) Pułapka elektronowa o energii E_t (poniżej dna pasma przewodnictwa E_c); (b) rozkład potencjału kulombowskiego φ (r) na defekcie.

Zakładamy, że pułapki są wypełniane w wyniku przyciągania kulombowskiego z przekrojem czynnym na przechwytywanie σ, który jest zdefiniowany na Rys. 12b.

Wartość przekroju czynnego na wychwyt zależy od rozkładu potencjału w obszarze defektu. W przypadku potencjału kulombowskiego istnieje pewien promień krytyczny dla wychwytu r_c, przy którym energia wiązania wywołana siłą kulombowską jest równa energii kinetycznej nośnika Θ [12]. Wartość r_c jest definiowana wyrażeniem:

$$\Theta = \frac{q^2}{r_c \varepsilon}, \tag{10}$$

gdzie: q-ładunek elektryczny, ε-stała dielektryczna.

Przekrój czynny można zapisać jako:

$$\sigma = \pi r_c^2 \tag{11}$$

Prawdopodobieństwo emisji termicznej fotonu podczas uwalniania elektronu z pułapki opisuje wyrażenie [104]:

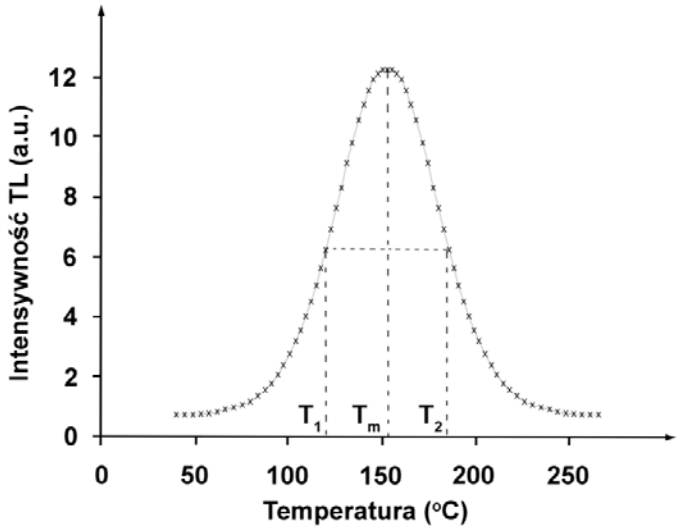
$$p = \tau_d^{-1} = N_c \sigma v \cdot exp\left(\frac{E_t}{kT}\right) = s \cdot exp\left(\frac{E_t}{kT}\right) \tag{12}$$

gdzie: τ_d - to stała czasowa rozpadu, tj. średni czas spędzony w pułapce, N_c to gęstość stanów w paśmie przewodnictwa, σ - przekrój na wychwyt, v - prędkość termiczna elektronu, E_t - głębokość pułapki , k jest stałą Boltzmanna, a T jest temperaturą absolutną.

Wyrażenie przed exponentem w równaniu (12) jest współczynnikiem s w równaniu (9):

$$s = N_c \sigma v \tag{13}$$

W opisie temoluminescencji, współczynnik s ma wymiar odwrotności czasu i jest nazywany częstotliowścią próby ucieczki. Oczekiwana maksymalna wartość s równa jest częstotliwości drgań sieci, tj. 10^{12}–10^{14} s^{-1}.



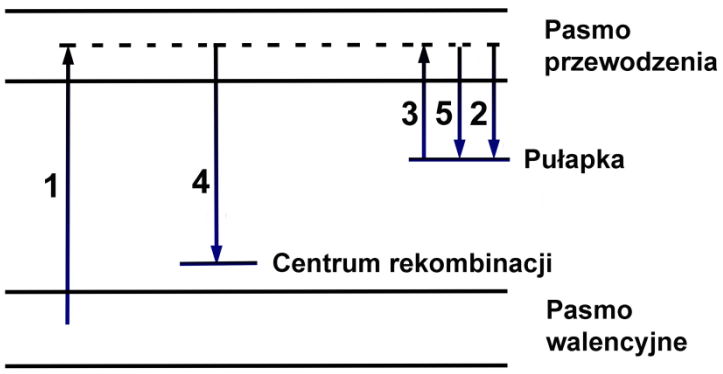
Rys. 13 Przykładowa widmo TL (krzywa jarzenia) (na podstawie [105]).

Jak wspomniano wcześniej (Rys. 11) w wyniku podgrzewania napromieniowanego materiału możliwe są przejścia promieniste, które obserwowane są jako tzw. krzywa żarzenia (*glow curve*), która w najprostszym przypadku jest widmem z pojedynczym maksimum, jak przykładowo pokazano na Rys. 13.

4.2. Modele zjawiska termoluminescencji

Z analizy kształtu krzywej termoluminescencji można uzyskać istotne informacje na temat defektów odpowiedzialnych za zjawisko TL takie jak: głębokość pułapki (E), rząd kinetyki (b) mechanizmu uwalniania pułapek oraz współczynnik (współczynniki) częstotliwości s.

Najprostszym modelem zjawiska TL jest tzw. model OTOR (*One Trap One Recombination Center*) [106, 107]. W tym mechanizmie biorą udział pojedyncza pułapka i pojedyncze centrum rekombinacji (Rys. 14).



Rys. 14. Model OTOR (na podstawie [106, 107]).

W wyniku napromieniowania elektron z pasma walencyjnego zostaje wzbudzony do pasma przewodnictwa (1), a wychwycony przez pułapkę jest w stanie metastabilnym (2). Jeśli pułapka jest „głęboka" może tam przebywać bardzo długo.

Podczas ogrzewania układu w pewnej temperaturze dochodzi do wzbudzenia elektronu z pułapki do pasma przewodnictwa (3), a następnie jego rekombinacja

do pasma walencyjnego z emisją kwantu światła (4). Proces taki nosi nazwę kinetyki I rzędu.

Jeśli po termicznym wzbudzeniu elektronu z pułapki do pasma przewodnictwa (3) dojdzie do ponownego wychwytu elektronu przez pułapkę (tzw. re-traping, (5)) i następnie wzbudzeniu go do pasma przewodnictwa (3) oraz rekombinacja do pasma walencyjnego z emisją kwantu światła (4), to taki proces opisywany jest jako kinetyka II-go rzędu.

Niektóre procesy termoluminescencji charakteryzowane są jako kinetyka rzędu ogólnego, który to proces jest interpolacją między kinetyką pierwszego i drugiego rzędu. Może się to wydarzyć, gdy zachodzi na siebie kilka procesów pierwszego i drugiego rzędu, tak że w dowolnej temperaturze w procesie TL bierze udział kilka stanów pułapkowych, każdy o różnych wartościach E_t.

Chen i Kirsh dla opisu krzywej TL I-go rzędu zaproponowali funkcję [32]:

$$I(T) = sn_0 exp\left(-\frac{E}{kT}\right) exp\left[-\frac{s}{\beta}\int_{T_0}^{T} exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right] \qquad (14)$$

gdzie: I – natężenie termoluminescencji, $E(eV)$ – energia aktywacji, $s(s^{-1})$ – współczynnik częstotliwości, n_0 – początkowa koncentracja ładunku w pułapkach, $k(eV\,K^{-1})$ – Stała Boltzmanna, $T(K)$ – temperatura bezwzględna, T_0 – temperatura początkowa i β – szybkość nagrzewania.

W przypadku równań kinetycznych rzędów wyższych niż pierwszy, natężenie termoluminescencji opisuje równanie:

$$I(T) = sn_0 exp\left(-\frac{E}{kT}\right) exp\left[1 + (b-1)\frac{s}{\beta} \times \int_{T_0}^{T} exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right]^{-\frac{b}{b-1}} \qquad (15)$$

gdzie *b* jest rzędem kinetyki (będzie szczegółowiej omówione później).

Do numerycznego obliczenia intensywności TL wymagane jest obliczenia całki:

$$F(T,E) = \int_{T_0}^{T} exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT' \qquad (16)$$

Poprzez całkowanie przez części równania (16) można dojść do następującej zależności:

$$F(T,E) = T\ exp\left(-\frac{E}{kT}\right)\sum_{n=1}^{\infty}\left(\frac{kT}{E}\right)^{n}(-1)^{n}n!. \tag{17}$$

W przypadku skończonej liczby (N) równanie (17) przyjmuje postać:

$$F(T,E) = T\ exp\left(-\frac{E}{kT}\right)\left[\sum_{n=1}^{\infty}\left(\frac{kT}{E}\right)^{n}(-1)^{n}n! + \frac{1}{2}\left(\frac{kT}{E}\right)^{N+1}(-1)^{N}(N+1)!\right] \tag{18}$$

Drugi człon równania (18) nosi nazwę współczynnika korygującego i jest uwzględniany z powodu błędów wynikających z ograniczenia liczby N. Jednak w praktyce brany jest pod uwagę tylko pierwszy człon równania (18), który w przybliżeniu drugiego rzędu daje:

$$F(T,E) = \frac{kT^{2}}{E}\ exp\left(-\frac{E}{kT}\right)\left(1-\frac{2kT}{E}\right) \tag{19}$$

4.3. Mechanizmy i kinetyka termoluminescencji

4.3.1. Kinetyka 1-rzędu

Wstawiając przybliżenie (19) do równania (14) otrzymujemy:

$$I(T) = sn_{0}exp\left(-\frac{E}{kT}\right)exp\left[-\frac{skT^{2}}{\beta E}\times exp\left(-\frac{E}{kT}\right)\left(1-\frac{2kT}{E}\right)\right] \tag{20}$$

Poprzez przyrównanie pochodnej równania (14) do zera, otrzymujemy warunek na maksimum:

$$\frac{\beta E}{kT_{m}^{2}} = s\ exp\left(-\frac{E}{kT_{m}}\right) \tag{21}$$

lub:

$$s = \frac{\beta E}{kT_m^2}\, exp\left(-\frac{E}{kT_m}\right). \tag{22}$$

Podstawiając równanie (22) do równania (20), uzyskujemy równanie na $I(T)$:

$$\begin{aligned} I(T) = n_0 \frac{\beta E}{kT_m^2} exp\left[\frac{E}{kT}\left(\frac{T-T_m}{T_m}\right)\right] \\ \times exp\left\{-\frac{T^2}{T_m^2} exp\left[\frac{E}{kT}\left(\frac{T-T_m}{T_m}\right)\right](1-\Delta)\right\} \end{aligned} \tag{23}$$

gdzie: $\Delta = 2kT/E$.

Wstawiając równanie (21) do równania (20), mamy natężenie I_m w maksimum [108]:

$$I_m = n_0 \frac{\beta E}{kT_m^2} exp[-(1-\Delta_m)] \tag{24}$$

gdzie: $\Delta_m = 2kT_m/E$.

Z równania (24) wynika, że:

$$n_0 \frac{\beta E}{kT_m^2} = I_m\, exp(1-\Delta_m) \tag{25}$$

Ponadto, wstawiając równanie (25) do równania (23) mamy:

$$\begin{aligned} I(T) = I_m\, exp(1-\Delta_m) exp\left[\frac{E}{kT}\left(\frac{T-T_m}{T_m}\right)\right] \\ \times exp\left\{-\frac{T^2}{T_m^2} exp\left[\frac{E}{kT}\left(\frac{T-T_m}{T_m}\right)\right](1-\Delta)\right\} \end{aligned} \tag{26}$$

co po pogrupowaniu daje ostateczną funkcję:

$$I(T) = I_m exp\left[1 + \frac{E}{kT}\frac{T-T_m}{T_m} - \frac{T^2}{T_m^2} \times exp\left(\frac{E}{kT}\frac{T-T_m}{T_m}\right)(1-\Delta) - \Delta_m\right] \tag{27}$$

4.3.2. Kinetyka 2-rzędu

Przybliżeniem (19) dla przypadku ogólnego równanie kinetyczne (15) dla $b = 2$ otrzymujemy równanie kinetyczne drugiego rzędu:

$$I(T) = n_0 s\, exp\left(-\frac{E}{kT}\right)\left[\frac{skT^2}{\beta E} \times exp\left(-\frac{E}{kT}\right)(1-\Delta) + 1\right]^{-2} \tag{28}$$

Warunek dla maksimum to [108]:

$$\frac{\beta E}{kT_m^2} = (1+\Delta_m)\, s\, exp\left(-\frac{E}{kT}\right). \tag{29}$$

Z równania (29) uzyskujemy następujące zależności:

$$s = \frac{\beta E}{kT_m^2}\frac{1}{1+\Delta_m} exp\left(\frac{E}{kT_m}\right) \tag{30}$$

oraz

$$s\, exp\left(-\frac{E}{kT_m}\right) = \frac{\beta E}{kT_m^2}\frac{1}{1+\Delta_m}. \tag{31}$$

Ostatecznie wstawiając równanie (30) do równania (28), $I(T)$ przybiera postać:

$$\begin{aligned} I(T) = n_0 \frac{\beta E}{kT_m^2}\frac{1}{1+\Delta_m}\, exp\left[\frac{E}{kT}\left(\frac{T-T_m}{T_m}\right)\right] \\ \times\left\{\frac{T^2}{T_m^2}\frac{1-\Delta}{1+\Delta_m}\, exp\left[\frac{E}{kT}\left(\frac{T-T_m}{T_m}\right)\right] + 1\right\}^{-2}. \end{aligned} \tag{32}$$

Równanie kinetyczne drugiego rzędu (28) dla maksimum natężenia I_m wygląda następująco [108]:

$$I_m = n_0 s\, exp\left(-\frac{E}{kT_m}\right)\left[\frac{skT_m^2}{\beta E} \times exp\left(-\frac{E}{kT_m}\right)(1-\Delta_m) + 1\right]^{-2}. \tag{33}$$

Poprzez wstawienie równania (31) do równania (33) otrzymujemy:

$$I_m = n_0 \frac{\beta E}{kT_m^2}\frac{1}{1+\Delta_m}\left(\frac{2}{1+\Delta_m}\right)^{-2} \tag{34}$$

Z równania (34) wynika:

$$n_0 \frac{\beta E}{kT_m^2}\frac{1}{1+\Delta_m} = I_m\left(\frac{2}{1+\Delta_m}\right)^2. \tag{35}$$

Wstawiając równanie (35) do równania (32), uzyskujemy ostateczną postać funkcji kinetyki drugiego rzędu:

$$I(T) = 4\, I_m\, exp\left(\frac{E}{kT}\frac{T - T_m}{T_m}\right) \times \left[\frac{T^2}{T_m^2}(1 - \Delta_m) exp\left(\frac{E}{kT}\frac{T - T_m}{T_m}\right) + 1 + \Delta_m\right]^{-2} \quad (36)$$

4.3.3. Kinetyka rzędu ogólnego

Stosując przybliżenie (19), równanie kinetyki ogólnego rzędu przyjmie postać [108]:

$$I(T) = n_0 s\, exp\left(-\frac{E}{kT}\right)\left[\frac{(b-1)skT^2}{\beta E} \times exp\left(-\frac{E}{kT}\right)(1 - \Delta) + 1\right]^{-\frac{b}{b-1}}. \quad (37)$$

Maksymalne natężenie I_m wynosi:

$$I_m = n_0 s\, exp\left(-\frac{E}{kT}\right)\left[\frac{(b-1)skT_m^2}{\beta E} \times exp\left(-\frac{E}{kT_m}\right)(1 - \Delta) + 1\right]^{-\frac{b}{b-1}} \quad (38)$$

Warunkiem dla maksimum jest [108]:

$$\frac{\beta E}{kT_m^2} = Z_m s\, exp\left(-\frac{E}{kT_m^2}\right) \quad (39)$$

gdzie:

$$Z_m = 1 + (b-1)\Delta_m. \quad (40)$$

Z równania (39) wyznaczamy:

$$s = \frac{\beta E}{kT_m^2}\frac{1}{Z_m} s\, exp\left(\frac{E}{kT_m}\right) \quad (41)$$

oraz:

$$s\, exp\left(-\frac{E}{kT_m}\right) = \frac{\beta E}{kT_m^2}\frac{1}{Z_m}. \quad (42)$$

Wstawiając równanie (41) do równania (37), $I(T)$ przyjmuje postać:

$$I(T) = n_0 \frac{\beta E}{kT_m^2} \frac{1}{Z_m}\ exp\left(\frac{E}{kT}\frac{T-T_m}{T_m}\right) \times \left[\frac{b-1}{Z_m}\frac{T^2}{T_m^2} exp\left(\frac{E}{kT}\frac{T-T_m}{T_m}\right)(1-\Delta)+1\right]^{-\frac{b}{b-1}}. \quad (43)$$

Wstawiając równanie (42) do równania (38), mamy I_m:

$$I_m = n_0 \frac{\beta E}{kT_m^2} \frac{1}{Z_m}\left[\frac{(b-1)kT_m^2}{\beta E}\frac{\beta E}{kT_m^2}\frac{1}{Z_m}(1-\Delta_m)+1\right]^{-\frac{b}{b-1}} \quad (44)$$

które po pogrupowaniu ma postać:

$$I_m = n_0 \frac{\beta E}{kT_m^2} \frac{1}{Z_m}\left(\frac{b}{Z_m}\right)^{-\frac{b}{b-1}} \quad (45)$$

Z równania (45) wynika:

$$n_0 \frac{\beta E}{kT_m^2} \frac{1}{Z_m} = I_m \left(\frac{b}{Z_m}\right)^{\frac{b}{b-1}} \quad (46)$$

Wstawiając równanie (46) do równania (43) uzyskujemy $I(T)$:

$$I(T) = I_m \left(\frac{b}{Z_m}\right)^{\frac{b}{b-1}} exp\left(\frac{E}{kT}\frac{T-T_m}{T_m}\right) \times \left[\frac{b-1}{Z_m}(1-\Delta)\frac{T^2}{T_m^2} exp\left(\frac{E}{kT}\frac{T-T_m}{T_m}\right)+1\right]^{-\frac{b}{b-1}}. \quad (47)$$

co po pogrupowaniu ma ostateczną postać funkcji, którą można zastosować w analizie GCD:

$$I(T) = I_m (b)^{\frac{b}{b-1}} exp\left(\frac{E}{kT}\frac{T-T_m}{T_m}\right) \times \left[(b-1)(1-\Delta)\frac{T^2}{T_m^2} exp\left(\frac{E}{kT}\frac{T-T_m}{T_m}\right)+Z_m\right]^{-\frac{b}{b-1}} \quad (48)$$

Równanie (48) dla $b = 2$ redukuje się do równania kinetyki drugiego rzędu (36).

4.4. Metody wyznaczania parametrów widma TL

Analiza widm termoluminescencji polega na znalezieniu najlepszego dopasowania składowych procesu dekonwolucji widma. Dekonwolucja (rozkład) widma termoluminescencji jest procesem skomplikowanym. Termoluminescencja charakterystyczna dla warstw diamentowych może wynikać z procesów podlegających kinetyce pierwszego lub drugiego rządu, względnie rzędu ogólnego. Teoria przewiduje również inne reprezentacje mechanizmów termoluminescencji.

Prowadząc analizę uzyskanych doświadczalnie widm termoluminescencji posłużono się programem TLanal (*TL Glow Curve Analyser v. 1.0.3.*) [109, 110]. Oprogramowanie to umożliwia analizę krzywych żarzenia TL uwzględniając różne rodzaje kinetyki. Kolejne dopasowania krzywych teoretycznych realizowane są automatycznie choć możliwe jest ingerowanie operatora w proces dekonwolucji. Program wskazuje energię aktywacji (E_a), początkową koncentrację ładunku w pułapkach (n0), współczynnik częstotliwości (s, s', s''), rząd kinetyki (b) oraz jakość dopasowania (*Figure Of Merit*: FOM).

5. Część doświadczalna

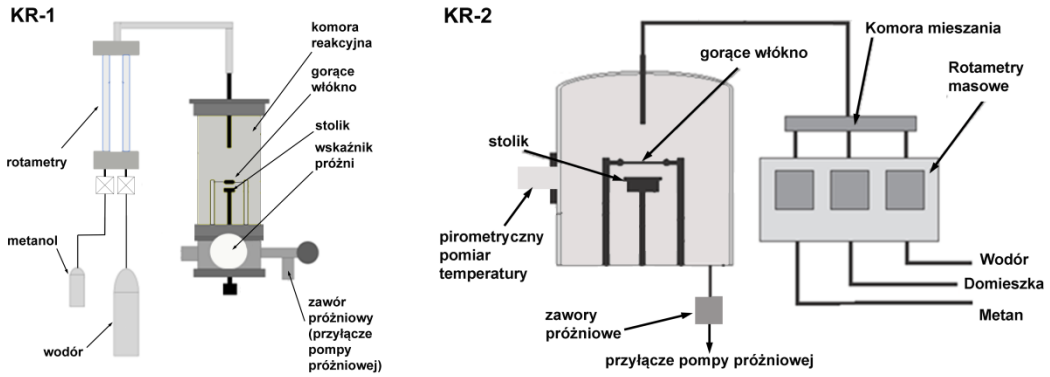
Większość prac doświadczalnych wykonano w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Kazimierza Wielkiego w Bydgoszczy. Wszystkie pomiary widm Ramana badanych próbek przeprowadzono w laboratorium Wydziału Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej Politechniki Poznańskiej. Naświetlenia próbek promieniowaniem X, UV, α oraz wiązką elektronów (β) prowadzono w Instytucie Fizyki UKW, inne rodzaje promieniowania realizowano w pracowniach Centrum Onkologii im. Franciszka Łukaszczyka w Bydgoszczy.

5.1. Warunki technologiczne syntezy badanych warstw diamentowych

Na potrzeby prezentowanej pracy wykonano syntezę kilkudziesięciu warstw diamentowych na podłożach krzemowych. Syntezy prowadzono na dwóch reaktorach. Postępowanie takie podyktowane było potrzebą uzyskania warstw o pożądanej preferencyjnej orientacji krystalitów w warstwach.

Pierwszy z reaktorów pracował używając jako gazów reakcyjnych par metanolu i wodoru, drugi metanu i wodoru. Ostatecznie wybrano trzy próbki charakterystyczne dla orientacji (111) i (220): (WF28, WF19, WF22) oraz trzy próbki charakterystyczne dla orientacji (400): (WF68, WF77, WF82). Do pełnej analizy dodano dwie próbki monokrystaliczne, pierwsza to monokryształ wyprodukowany przez firmę *ElementSix* (próbka: SCD), druga to monokryształ produkcji radzieckiej, nieznanego pochodzenia (diament pozyskany z „noża szklarskiego") (oznaczenie próbki: NS).

Rysunek 15 przedstawia schematy stanowisk syntezy polikrystalicznych warstw diamentowych pozyskanych na potrzeby prezentowanej pracy.



Rys. 15. Schematy ideowe reaktorów HFCVD wykorzystywanych do syntezy warstw diamentowych analizowanych w prezentowanej dysertacji.

Działanie prezentowanych stanowisk (Rys. 15) jest zasadniczo tożsame. Pompa rotacyjna poprzez zespół zaworów próżniowych gwarantuje odpowiednią próżnię w komorze reakcyjnej oraz zapowietrzenie układu po procesie. Właściwy skład mieszaniny gazów reakcyjnych gwarantują rotametry (klasyczne – reaktor KR-1, masowe reaktor KR-2), jednocześnie zapewniając zakładaną dynamikę przepływu gazów reakcyjnych przez komorę. Podłoże krzemowe umieszczone jest na obrotowym stoliku a za temperaturę na podłożu odpowiada włókno wolframowe umieszczone ponad podłożem. Temperatura włókna ustalana jest zadawanym na włókno napięciem przez dedykowany zasilacz, jedyna różnica to skład gazów reakcyjnych, jak wspomniano dla reaktora KR-1 to mieszanina par metanolu i wodoru, w reaktorze KR-2 to mieszanina metanu i wodoru.

Tabela 2 przedstawia warunki technologiczne syntezy. Przed procesami próbki były myte w płuczce ultradźwiękowej według procedury:

- chloroform – 10 minut
- woda dejonizowana – 10 minut
- aktywowanie powierzchni krzemu poprzez kąpiel w zawiesinie mikrokryształków diamentu w metanolu – 30 minut
- metanol – 15 minut

Procesy syntezy prowadzono etapami, przed każdym próbka była przygotowywana w przedstawiony powyżej sposób, proces aktywacji podłoża w zawiesinie kryształków diamentu prowadzono tylko przed pierwszym etapem.

Do wszystkich prób użyto monokrystalicznych podłoży krzemowych typu *n* o orientacji <*111*> i rezystancji powierzchniowej *3,5 Ωcm*.

Tabela 2. Podsumowanie warunków technologicznych analizowanych warstw

Numer próbki	Ciśnienie w reaktorze	Udział par metanolu w mieszaninie gazów reakcyjnych	Udział metanu w mieszaninie gazów reakcyjnych	Temperatura włókna	Temperatura podłoża	Sumaryczny czas wzrostu warstwy	Odległość włókna od preparatu
	mbar	%	%	K	K	minuty	mm
WF28	80	2,54	-	2300 ±5	1010 ±3	**2000**	1,5
WF19	40	2,56	-	2300 ±5	1010 ±3	**1940**	1,5
WF22	60	2,76	-	2300 ±5	1010 ±3	**1965**	1,5
WF68	60	-	2,91	2300 ±5	1090 ±3	**1800**	1,0
WF77	60	-	2,67	2300 ±5	1090 ±3	**1850**	1,0
WF82	80	-	2,43	2300 ±5	1090 ±3	**1780**	1,0

5.2. Metody prowadzonych badań strukturalnych

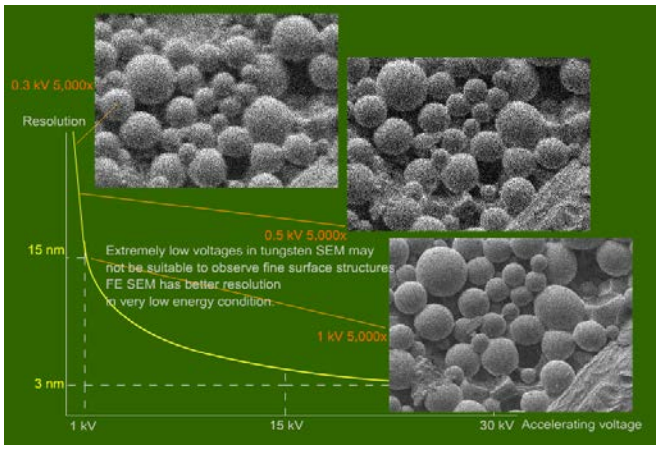
Prowadzone badania strukturalne pozwoliły uzyskać szczegółowy opis cech strukturalnych próbek diamentowych. Ponieważ są to warstwy polikrystaliczne, rutynowo przeprowadzono na wszystkich próbkach obserwację morfologii za pomocą SEM (*Scanning Electron Microscopy*) przy różnych powiększeniach, głównie w celu zdiagnozowania ciągłości warstw. Dzięki pomiarom dyfrakcyjnym oszacowano średnie wielkości krystalitów oraz preferencyjną (dominującą) orientację krystalitów w warstwach. Pomiary widm Ramana pozwoliły na zbadanie jakości krystalitów (faza sp^3), zawartości niediamentowej fazy węgla (sp^2) oraz naprężeń w warstwach.

5.2.1. Elektronowa Mikroskopia Skaningowa

Działanie elektronowego mikroskopu skaningowego polega na analizie zjawiskach zachodzących podczas bombardowania wysokoenergetyczną wiązką

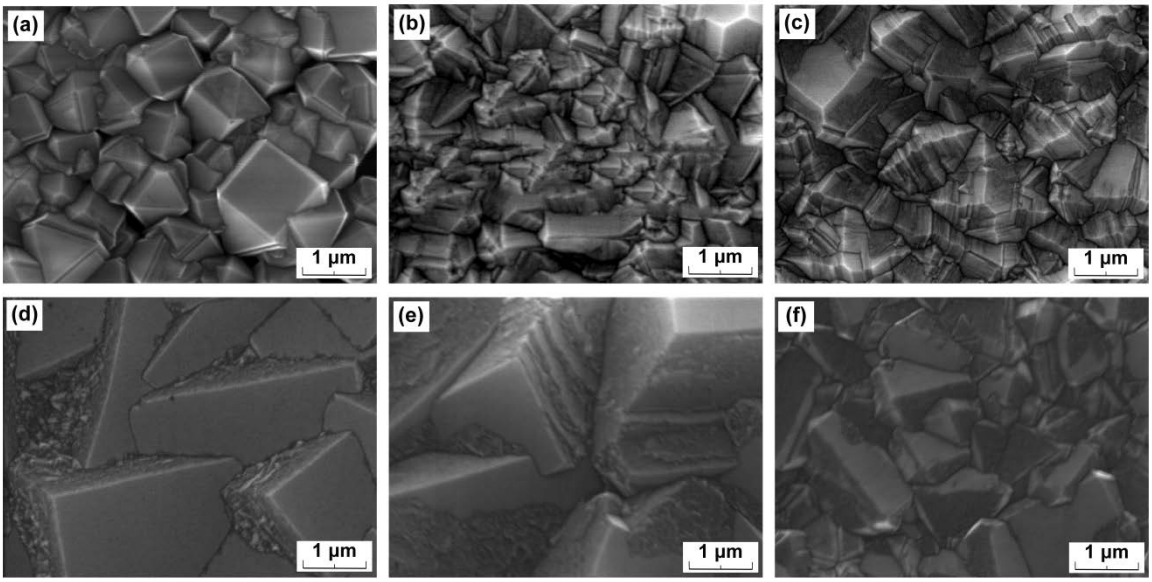
elektronów powierzchni próbki. Jednym ze skutków oddziaływania elektronów z ciałem stałym są wybijane z wewnętrznych powłok atomowych ciała stałego elektrony (*Secondary electron*). Elektrony te, odwzorowując powierzchnię docierają do detektora i po wzmocnieniu, już jako sygnał elektryczny są rejestrowane analogowo lub cyfrowo.

Parametrami decydującymi o jakości obrazu badanej powierzchni są: napięcie przyspieszające elektrony oraz wielkość spotu, czyli pola na które padają elektrony wiązki po korekcie w kolumnie mikroskopu i soczewce obiektywu mikroskopu (Rys. 16).



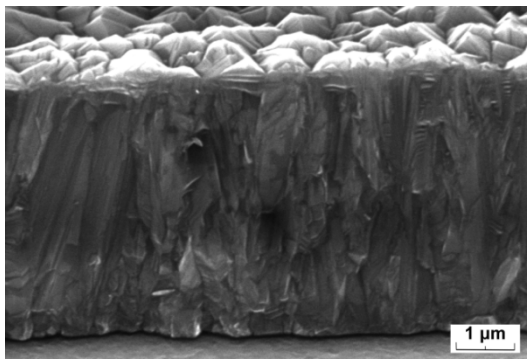
Rys. 16. Zależność rozdzielczości skaningowego mikroskopu elektronowego od napięcia przyspieszającego elektrony [111].

Badania próbek prowadzono na mikroskopie skaningowym Jeol JSM 820. Podczas badań źródłem elektronów była dedykowana katoda wolframowa. Teoretycznie dla tego typu katody minimalna średnica wiązki elektronowej wynosi ok. 2÷3 nm, a graniczna zdolność rozdzielcza dla elektronów wtórnych to 4÷10 nm.



Rys. 17. Morfologie badanych warstw diamentowych: (a) WF28, (b) WF19, (c) WF22, (d) WF68, (e) WF77, (f) WF82. Wszystkie fotografie wykonano przy powiększeniu 20k.

Jak widać na Rys. 17 wszystkie próbki są warstwami polikrystalicznymi o krystalitach różnej orientacji. Różne są też wielkości krystalitów, jednak z powodu „kolumnowego" [112, 113] (Rys. 18) charakteru ich wzrostu, szacowanie wielkości krystalitów na podstawie obserwacji SEM może być obarczone dużym błędem.



Rys. 18. Przekrój (cross-section) przykładowej warstwy diamentowej.

Pomimo tego podjęto próbę oszacowania średniej wielkości krystalitów dla badanych warstw. Zastosowano metodę zaproponowaną przez Amerykańskie Towarzystwo Badań Materiałowych (ASMT) opisaną w pracy [114]. Na fotografii SEM należało wybrać pole o powierzchni A. Jeśli pomiędzy krystalitami są wolne przestrzenie, to należało ich sumaryczne pole powierzchni A' odjąć od pola A. Po

policzeniu liczby krystalitów N w polu A, średnia wielkość ziaren dla analizowanej warstwy będzie określona wzorem:

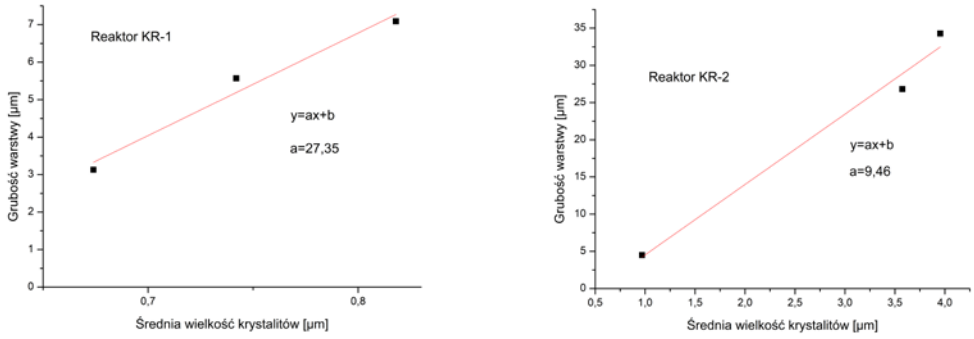
$$g^{\perp} = \sqrt{\frac{A - A'}{N}} \tag{49}$$

W Tabeli 3 przedstawiono wyliczone na podstawie wzoru (49) średnie wielkości ziaren badanych warstw oraz wyznaczone metodą wagową [115] i zweryfikowane na przekrojach poprzecznych grubości warstw.

Tabela 3. Zestawienie grubości warstw i wielkości średnich krystalitów.

Oznaczenie warstwy	Grubość	Średnia wielkość ziaren
	µm	µm
WF28	3,13	0,674
WF19	5,57	0,742
WF22	7,09	0,818
WF68	34,28	3,955
WF77	26,82	3,574
WF82	4,50	0,969

Zależność pomiędzy wielkością krystalitów a grubością warstwy przedstawia Rys. 19.



Rys. 19. Zależność grubości warstwy w funkcji wielkości krystalitów dla próbek syntezowanych w reaktorach KR-1 i Kr-2.

Występujące na Rys. 19 różnice wartości współczynników a należy przypisać przede wszystkim różnicom w mieszaninie gazów reakcyjnych. W reaktorze KR-1 jest to mieszanina wodoru i par metanolu, w reaktorze KR-2 to mieszanina

metanu i wodoru. Nie sposób pominąć również geometrii obu reaktorów, występują również różnice w rejestrowanych temperaturach podłoża (Tabela 2). W reaktorze KR-1 warstwy rosną wolniej i można zaobserwować efekt „ początkowego wzrostu" gdy krystality rosną w trzech płaszczyznach [116, 117]. Po osiągnięciu efektu koalescencji (wzrost krystalitów w płaszczyźnie równoległej do powierzchni wzrostu zostaje zahamowany przez obecność krystalitów sąsiadujących), rozrost krystalitów odbywa się w płaszczyźnie XY w kierunku OZ, czyli w kierunku wzrostu grubości warstwy. Ponieważ równolegle następuje trawienie warstwy sp^3 (oraz sp^2 dużo szybciej), obserwowane są efekty podtrawień na próbkach WF68 i WF77.

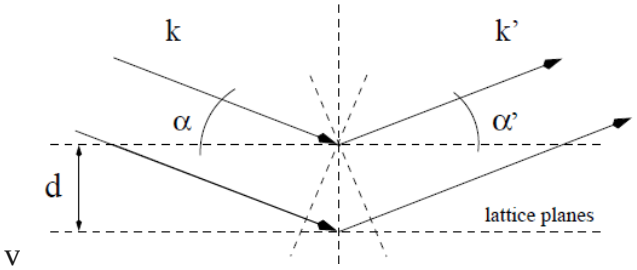
5.2.2. Dyfrakcja rentgenowska

Ponieważ promienie rentgenowskie mają długości fal zbliżone do odległości międzyatomowych, ich dyfrakcja może być wykorzystana do pomiarów orientacji mikrokrystalitów w analizowanych polikrystalicznych próbkach warstw diamentowych (preferencyjne uporządkowanie). Na podstawie pomiarów zweryfikowano również inne parametry struktury, takie jak stała sieciowa diamentu, odległości międzypłaszczyznowe czy wielkości krystalitów.

Zasada dyfrakcji promieni rentgenowskich

Rys. 20 przedstawia dwie płaszczyzny sieciowe w odległości d na które padają promienie rentgenowskie z wektorem falowym $\vec{k}$ [118]. Promienie wychodzące (odbite) niech mają wektor falowy $\vec{k}'$. Promienie rentgenowskie są rozpraszane elastycznie w taki sposób, że $|\vec{k}|=|\vec{k}'|$. Długość λ fali padającej i fali odbitej wynosi w tym przypadku $\lambda=2\pi/|\vec{k}|\equiv 2\pi/|\vec{k}'|$. Konstruktywna interferencja fal rozproszonych sprężyście jest możliwa, jeśli różnica długości drogi od wszystkich płaszczyzn odbijających promieniowanie jest liczbą całkowitą długości fali:

$$n\lambda = d\sin\alpha + d\sin\alpha' \tag{50}$$



Rys. 20 Zasada dyfrakcji rentgenowskiej. Czoło fali rentgenowskiej pada z wektorem falowym $\vec{k}$ pod kątem Bragga α na dwóch płaszczyznach sieci. Płaszczyzny sieci są oddalone od siebie o d. Fala padająca jest odchylana sprężyście do fali wychodzącej z wektorem falowym $\vec{k}'$ [118].

Wykorzystując warunek rozpraszania sprężystego i konstruktywnej interferencji, wyprowadzić można wzór na wielkość różnicy między odbitymi i padającymi wektorami fal:

$$|\vec{k}' - \vec{k}| = \frac{2\pi n}{d\ \cos([\alpha' - \alpha]/2)}. \tag{51}$$

W warunkach eksperymentalnych przyjmując $\alpha'=\alpha$ otrzymuje się warunek Lauego dla dyfrakcji rentgenowskiej:

$$|\vec{k}' - \vec{k}| = \frac{2\pi n}{d}. \tag{52}$$

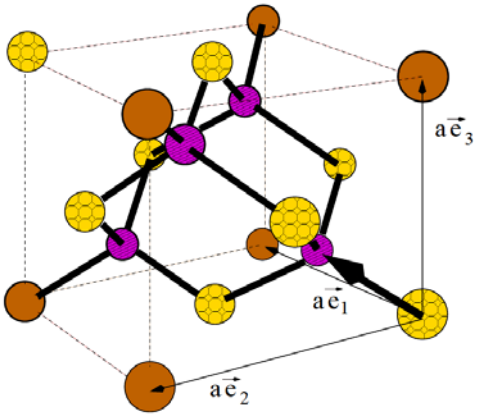
Dla $\alpha'=\alpha$ na podstawie równania (50) w warunkach eksperymentalnych otrzymuje się warunek Braggów-Wulfa:

$$\sin\alpha = \frac{n}{d}\cdot\frac{\lambda}{2}. \tag{53}$$

Jeśli zdefiniować $\vec{K} \overset{\text{def}}{\equiv} \vec{k}' - \vec{k}$ to warunek Lauego można uogólnić: dla konstruktywnej interferencji „przeniesienie pędu" $\vec{K}$, musi być równe wektorowi odwrotnemu sieci $\vec{G}$:

$$\vec{K} = \vec{\mathrm{G}} \equiv n_i\vec{b_i} \quad \text{gdzie:} \quad n_i = (h,k,l)_i \in N. \tag{54}$$

Warto przypomnieć, że podstawowa komórka w sieci odwrotnej nazwana jest strefą Brillouina. Zasadniczo odróżnia się pierwszą strefę Brillouina od wyższych stref Brillouina. Pierwsza strefa Brillouina to komórka Wignera - Seitza sieci odwrotnej.



Rys. 21. Komórka elementarna sieci diamentu [118]. Atomy narożne komórki pierwotnej są zaznaczone małymi kółkami. Cztery najbliższe sąsiednie wiązania dla każdego atomu są narysowane liniami ciągłymi. Początek układu współrzędnych $\{\vec{e_1}, \vec{e_2}, \vec{e_3}\}$ znajduje się w jednym narożnym atomie komórki elementarnej. Komórka elementarna ma narożne długości a. Odległość do najbliższych atomów sąsiednich wynosi a√3/4.

Wykorzystana tutaj strefa Brillouina jest komórką podstawową wyższego rzędu. Wektor $\vec{G}$ sieci odwrotnej jest zatem liniową kombinacją odwrotności wektorów bazowych:

$$\vec{G} = n_i \vec{b_i} \tag{55}$$

gdzie: $n_i \in N$, to indeksy Millera.

Jeśli wektor sieci odwrotnej jest zdefiniowany w równaniu (55) z indeksami Millera n_i i wektorami bazowymi $\vec{b_i}$, ze strefy Brillouina, to ogólny warunek Lauego z równania (54), można sformować jako równanie ogólne warunku Bragga:

$$\sin\alpha = \frac{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}{d} \cdot \frac{\lambda}{2}. \tag{56}$$

Liczba kombinacji indeksów Millera jest skończona, ponieważ lewa strona równania (56) jest nie większa niż jeden. Intensywność I rozproszonych promieni rentgenowskich jest proporcjonalna do kwadratu amplitudy rozpraszania z komórki pierwotnej:

$$I(\vec{K}) \propto \left|S(\vec{K})\right|^2. \tag{57}$$

Amplituda rozpraszania, $S(\vec{K})$, nazywana jest geometrycznym czynnikiem struktury. Można ją opisać jako sumę amplitud od płaszczyzn rozpraszających w komórce pierwotnej:

$$S = \sum_{j:d_j\ in\ fcc} S_d\, e^{+i\vec{K}\cdot\overrightarrow{d_j}} = S_d \cdot S_{fcc} \tag{58}$$

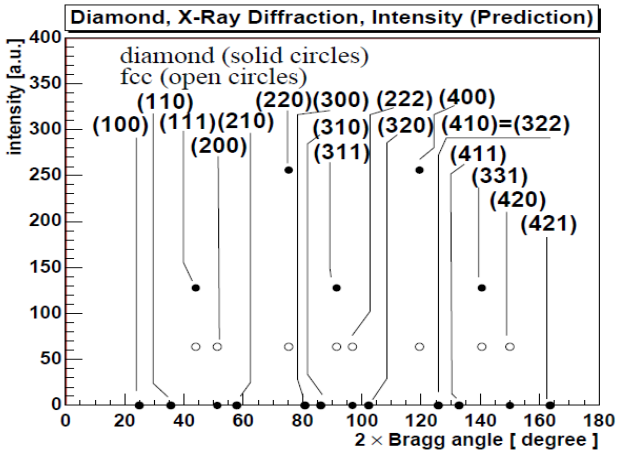
Podstawowa komórka diamentu *fcc* zawiera 8 atomów (Rys. 21). Atomy te są centrami rozpraszania. Znajdujący się wewnątrz komórki *fcc* jeden atom węgla definiuje strukturę komórki. Strukturę tę opisuje współczynnik S_d w równaniu (58). Amplitudę rozpraszania można wyznaczyć jako [118]:

$$S_{fcc} = \sum_{j:d_j\ in\ fcc} S_d\, e^{+i\vec{K}\cdot\overrightarrow{d_j}} = 2 + e^{i\pi(h+k)} + e^{i\pi(h+l)} + e^{i\pi(k+l)} + \left(e^{i\pi h} + e^{i\pi k} + e^{i\pi l}\right)\cdot\left(e^{i\pi(h+k+l)}\right): \tag{59}$$

oraz:

$$S_d = \sum_{j:d_j\ in\ diamond} e^{+i\vec{K}\cdot\overrightarrow{d_j}} = 1 + \left(e^{i\pi(h+k+l)}\right). \tag{60}$$

Dalsza analiza teoretyczna dla możliwych kombinacji wskaźników Millera, długości promieniowania λ=1,5406Å ($K_{\alpha 1}$ dla lampy „miedzianej" wykorzystywanej w pomiarach) oraz stałej sieci a=3,5668Å (stała sieci diamentu), prowadzi do wyników pokazanych na Rys. 22 [118]:



Rys. 22 Obliczone intensywności i kąty dla refleksów Bragga w układzie jednoatomowym struktury diamentowej, dla powierzchniowo centrowanej sieci sześciennej (*face cntered cubic: fcc*). Obliczenia zostały wykonane dla stałej sieci a=3,5668 Å i długość fali rentgenowskiej $K_{\alpha 1}$ miedzi. Dla każdego kąta podano indeksy Millera (hkl) [118].

Rys. 22 zawiera wszystkie kombinacje indeksów Millera, które są możliwe przy założonych warunkach brzegowych. Kombinacje wykazujące konstruktywną dyfrakcję (wzmocnienie) pojawiają się dla refleksów: (111), (220), (311), (400) i (331). Maksima dla tych kombinacji zostały zweryfikowane doświadczalnie.

Tabela 4 zawiera typy refleksów i odpowiadające im kąty Bragga, dla proszku diamentowego [119]. Proszek diamentowy zawiera małe ziarna (o średnicy około 10μm) które są rozmieszczone losowo, dlatego też należy oczekiwać dyfrakcji pod wszystkimi kątami, na które pozwala reguła wyboru (równanie (58)). Porównanie obliczonych kątów Bragga na Rys. 22 z kątami z tabeli 4 potwierdza, że podana reguła wyboru i obliczone kąty wydają się być poprawne. Tabelę uzupełniono wynikami doświadczalnymi uzyskanymi podczas pomiarów dyfrakcji proszku diamentowego użytego do defektowania podłoży krzemowych przed procesem syntezy warstw diamentowych badanych w prezentowanej pracy.

Pomimo różnic wartości intensywności refleksów dyfrakcyjnych dla poszczególnych kątów Bragga, prezentowane w Tabeli 4 wyniki potwierdzają postawioną tezę. Przy długości promieniowania rentgenowskiego λ=1,5406Å dla próbek diamentowych obserwowane będą tylko refleksy: (111), (220), (311), (400) i (331).

Tabela 4 Intensywności I_{hkl}^{powder} i kąty Bragga,refleksów dyfrakcji rentgenowskiej dla proszku diamentowego. Kąty podano dla padającej długości fali 1,5405Å. Wartości pochodzą z pracy [119] oraz pomiarów własnych.

(hkl)	(111)	(220)	(311)	(400)	(331)
2 Theta [deg]	43,92	75,30	91,50	119,53	140,60
Intensywność [119]	100	25	16	8	16
Badania własne:	100	22	10	3	7

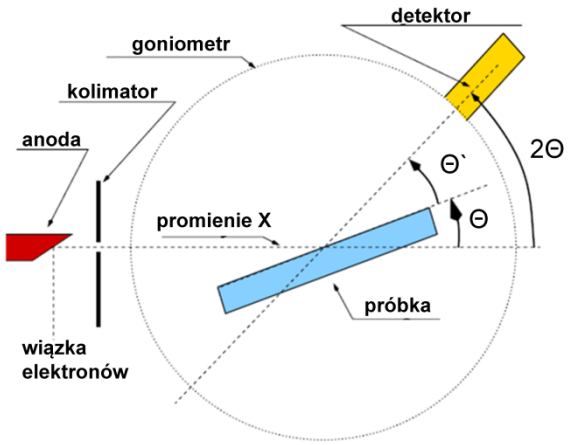
Opis stanowiska pomiarowego

Dyfraktometr rentgenowski zawiera lampę elektronową, która przyspiesza elektrony w kierunku anody (antykatody). Prawdopodobieństwo wzbudzenia

elektronu z najbardziej wewnętrznej powłoki atomowej orbity K materiału anody, jest wyższe w porównaniu z powłokami zewnętrznymi. Wakat elektronowy w orbicie K zostanie zajęty przez elektron orbity zewnętrznej, w efekcie czego nastąpi emisja promieniowania. Energia tego promieniowania będzie równa różnicy między energiami wiązania elektronów przed i po przejściu. Energie orbit są podzielone ze względu na moment pędu elektronów w polu elektrycznym jądra. Orbita L dzieli się na trzy poziomy energii: L_I, L_{II}, L_{III}. Możliwe są dwa przejścia z emisją fotonów między powłoką L i K: $K_{\alpha 1}$ między K i L_{III} oraz $K_{\alpha 2}$ między K a L_{II}. Dla miedzi przejście $K_{\alpha 1}$ emituje promieniowanie rentgenowskie o długości fali $\lambda_{\alpha 1}$=1,540562 Å. Przejście $K_{\alpha 2}$ emituje falę o długości $\lambda_{\alpha 2}$=1,544390 Å.

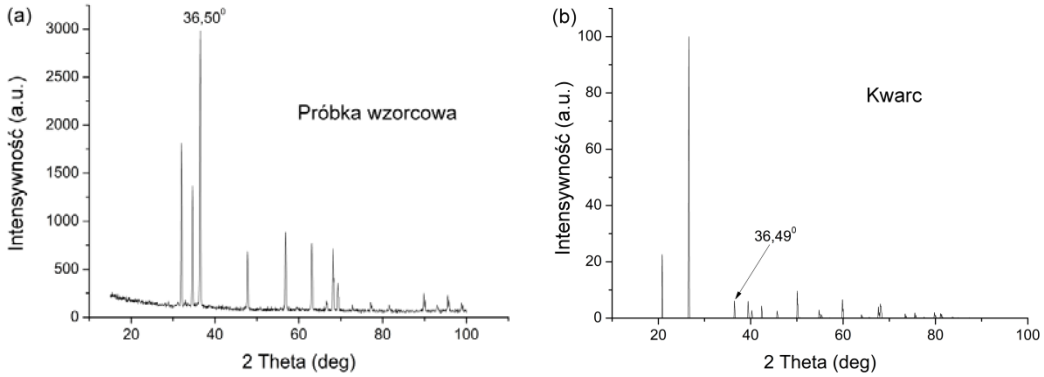
Rys. 23 przedstawia przykładowy schemat układu do pomiaru dyfrakcji rentgenowskiej: źródło promieniowania rentgenowskiego, goniometr i licznik scyntylacyjny do pomiaru intensywności rozproszonego promieniowania rentgenowskiego. Wiązka elektronów podczas pomiarów miała energię 32keV i prąd katody lampy 20mA. Za kolimatorem umieszczono filtr z folii niklowej Ni 0,1mm. Powtarzalność obrotu próbki i detektora wynosiły (dane producenta) $\pm 0{,}01^0$ w całym zakresie kątowym. Pomiary prowadzono w zakresie *2Theta* od 20 do 145 stopni. Wszystkie pomiary prowadzono na urządzeniu Dron2 w Instytucie Fizyki UKW.

Z powodów historycznych i pełnej zgodności z doniesieniami literaturowymi, kąt Bragga w dalszej części pracy oznaczany będzie jako Θ.



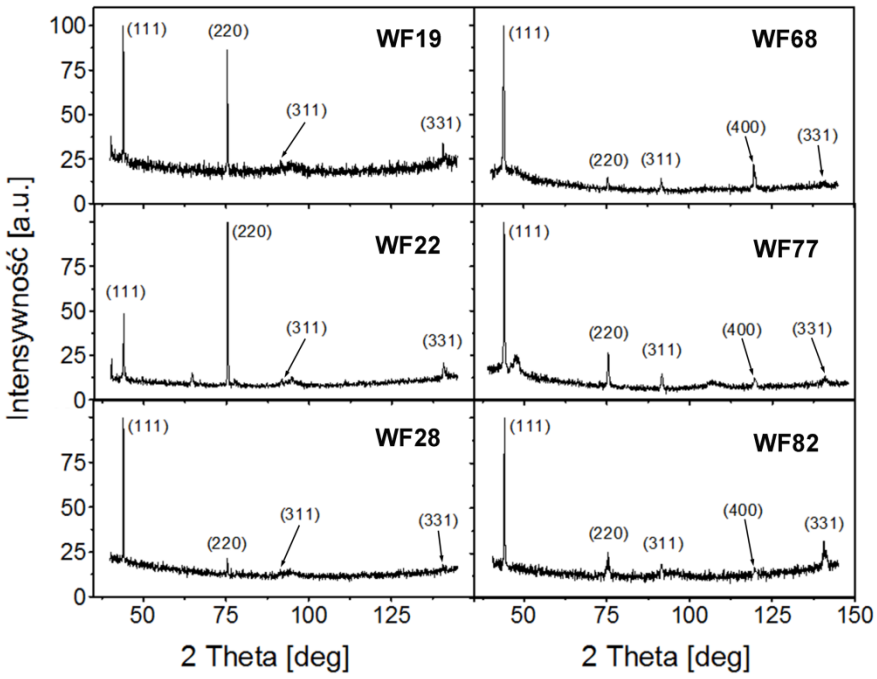
Rys. 23 Schemat układu dyfraktometru (na podstawie [118]).

Kalibrację dyfraktometru prowadzono zgodnie z zaleceniami producenta sprzętu a następnie weryfikowano na próbce wzorcowej SiO_2 dostarczonej przez producenta dyfraktometru. Różnicę położenia maksimum dla kwarcu: $2\theta = 36{,}49^0$ [120] (Rys. 24b), wyznaczoną z pomiaru próbki wzorcowej SiO_2 (Rys. 24a) uwzględniono w obliczeniach.



Rys. 24 (a) Dyfraktogram próbki wzorcowej SiO_2. (b) Dyfraktogram kwarcu [120].

Rys. 25 przedstawia dyfraktogramy badanych warstw polikrystalicznych. Podczas pomiaru wszystkich próbek zmianę kąta 2θ ustalono na $0{,}05^0$, a czas zliczania na 5 sekund. Zakres pomiaru: od 40^0 do 145^0.



Rys. 25 Dyfraktogramy analizowanych warstw diamentowych. Wykresy znormalizowano.

Dla wszystkich próbek zaobserwowano występowanie refleksów dla płaszczyzn: (111), (220), (311), (331). Dla próbek WF68, WF77 i WF82 występuje dodatkowo refleks od płaszczyzny (400).

Preferencyjne uporządkowanie krystalitów warstw, tekstura

Preferencyjne uporządkowanie to informacja o statystycznie większej obecności krystalitów diamentowych określonej orientacji w badanej warstwie polikrystalicznej. Na obecnym etapie badań trudno wyrokować jakie jest znaczenie orientacji krystalograficznej na właściwości fizyczne warstwy diamentu, zwłaszcza jej przydatności w zastosowaniach dozymetrycznych, warto jednak ten parametr określić, gdyż jest istotny, informuje bowiem o ilości krystalitów określonej orientacji w warstwach które powstawały w założonych warunkach technologicznych.

Próbki z reaktora KR-1 nie posiadają refleksu (400), albo intensywność tego refleksu nie przekracza poziomu „szumu”. Jest bardzo prawdopodobne, że przy

mniejszym „zaszumieniu" pomiaru (np. stosując monochromator wiązki pierwotnej promieniowania X), refleks (400) byłby obserwowany.

Uzyskana doświadczalnie zależność (61) [121], wykorzystując dane z Tabeli 4 (zastosowano wartości intensywności refleksów dyfrakcyjnych z pracy [119]) pozwoliła na skonstruowanie Tabeli 5.

$$T_{C_{(hkl)}} = \frac{I_{(hkl)} \Big/ I_{0(hkl)}}{\left(\frac{1}{n}\right) * \left[\sum_n I_{(hkl)} \Big/ I_{0(hkl)}\right]} \tag{61}$$

gdzie: $T_{C(hkl)}$ – zawartość krystalitów o orientacji *(hkl)* w analizowanej warstwie, n – liczba zaobserwowanych refleksów dyfrakcyjnych, $I_{(hkl)}$ – intensywność refleksu dla płaszczyzny *(hkl)*, $I_{0(hkl)}$ - intensywność refleksu dla płaszczyzny *(hkl)* określona dla losowo zorientowanych ziaren.

Tabela 5 Preferencyjne uporządkowanie badanych warstw

Próbka	(111)	(220)	(311)	(400)	(331)
	%	%	%	%	%
WF19	16,8	60,4	8,4	0	14,4
WF22	7,7	76,8	3,8	0	11,7
WF28	58,3	26,7	6,9	0	8,1
WF68	27,8	6,9	12,0	47,4	5,9
WF77	43,8	26,8	10,8	12,8	5,8
WF82	49,8	11,0	8,5	12,7	18,0

Analiza preferencyjnego uporządkowania badanych próbek prowadzi do wniosku, że krystality (111), (220), (311) i (331) w różnych intensywnościach obserwowane są we wszystkich badanych warstwach. Mierzalna obecność krystalitów (400) jest tym, co różni analizowane warstwy polikrystaliczne.

Dla warstwy WF19 zdiagnozowano przewagę krystalitów (220). Podobnie dla WF22. W przypadku WF28 przeważają (58,3%) krystality (111), jednak krystalitów (220) jest również sporo: (26,7%), to około połowa wartości dominującej. Dla warstw WF19, WF22 i WF28 zawartości procentowe krystalitów o orientacji (311) są porównywalne, podobnie jest dla krystalitów o orientacji (331).

Warstwy syntezowane w reaktorze KR-2 wykazują obecność krystalitów o orientacji (400). Dla warstwy WF68 jest to orientacja dominująca. Próbki WF77 i WF82 charakteryzują się podobną zawartością krystalitów o orientacji (400) oraz zbliżoną zawartością procentową krystalitów o orientacji (111) oraz krystalitów (331). W warstwie WF77 jest ponad dwukrotnie więcej krystalitów (220) i ponad trzykrotnie mniej krystalitów (331), aniżeli w warstwie WF82.

Parametry struktury, wielkości krystalitów

W temperaturze pokojowej (300K) stała sieci diamentu wynosi a=3,56683Å [122, 123]. Wyznaczając te wielkości dla badanych warstw diamentowych posłużono się zależnością [124, 125], która jest słuszna dla krystalitów o budowie sześciennej („cubic"):

$$\frac{1}{d_{(hkl)}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}, \tag{62}$$

gdzie: a - stała sieci, h, k, l - to współczynniki Millera, $d_{(hkl)}$ – odległość między płaszczyznami opisanymi poprzez indeksy Millera.

Zatem, określenie stałych sieci wymaga wyznaczenia odpowiednich odległości międzypłaszczyznowych badanych polikrystalicznych próbek diamentowych. Można to zrobić posługując się równaniem Braggów-Wulfa (wzór 53), które przyjmie postać:

$$d_{(hkl)} = \frac{n\lambda}{2\sin\Theta}, \tag{63}$$

gdzie: $d_{(hkl)}$ – odległość pomiędzy płaszczyznami opisanymi poprzez indeksy Millera (hkl), n – liczba naturalna, λ – długość promieniowania, Θ – to kąt pomiędzy wiązką promieniowania a badaną płaszczyzną (równy połowie wartości 2Θ określającej położenie refleksu na dyfraktogramie).

Wyniki stałych sieci oraz odległości międzypłaszczyznowych dla analizowanych warstw przedstawia Tabela 6. Analizę prowadzono dla refleksu (111).

Intensywności refleksów maleją wskutek absorbcji promieniowania padającego na próbkę wraz ze wzrostem kąta 2Θ [125], co ogranicza dokładność pomiaru położenia maksimum refleksu. Z drugiej strony przy wzroście kąta 2Θ łatwiej rozdzielić refleksy od składowych $K_{\alpha 1}$ i $K_{\alpha 2}$ promieniowania X. Ponieważ jednak badane warstwy były stosunkowo cienkie (Tabela 3), zdecydowano podczas pomiarów zastosować szczelinę ograniczającą wiązkę do 0,25 mm. Dzięki temu wzrosło natężenie strumienia wiązki ale pogorszyła się rozdzielczość kątowa pomiaru i w rezultacie dla refleksu (111) nie jest możliwe rozdzielenie refleksów od składowych Kα. W takiej sytuacji przyjęto pewne przybliżenia traktując refleks (111) jako pojedynczy refleks o pewnej uśrednionej szerokości połówkowej i uśrednionej intensywności. Do prowadzonych obliczeń przyjęto też, że λ=1,5418Å (Kα) [115, 126]. Przedstawione w Tabeli 6 wielkości krystalitów (L) wyznaczono z zależności Debye'a - Scherrera [127-129]:

$$D_{(hkl)} = \frac{K * \lambda}{\beta_k * \cos\theta_{(hkl)}}, \tag{64}$$

gdzie: D_{hkl} - średnia wielkość ziaren w kierunku prostopadłym do płaszczyzny (hkl) [nm], K - współczynnik kształtu, zależny od symetrii (dla diamentu równy 0,94 [125]), λ - długość fali promieniowania rentgenowskiego [nm], β_k - szerokość połówkowa refleksu [radiany], Θ_{hkl} - kąt Bragga ($2\Theta_{hkl}$ - położenie maksimum linii dyfrakcyjnej).

Tabela 6. Wybrane parametry strukturalne analizowanych polikrystalicznych warstw diamentowych.

	d	a	L
	Å	Å	nm
WF19	2,058907	3,566131	34,64
WF22	2,059243	3,566714	30,33
WF28	2,058408	3,565268	44,84
WF68	2,058826	3,565992	23,85
WF77	2,060010	3,568043	23,56
WF82	2,059590	3,567315	30,85

Z równania (64) wynika, że wraz z mniejszymi rozmiarami krystalitów refleksy (więc i ich szerokości połówkowe) ulegają poszerzeniu. W zależności Debye'a –

Scherrera przyjęto, że refleks pochodzi od rodziny płaszczyzn krystalograficznych. W rzeczywistości krystality mają nieregularne kształty (stąd potrzeba uwzględnienia współczynnika kształtu), a refleks pochodzi od wielu krystalitów, o różnych wymiarach. Reasumując: w Tabeli 6 wykazane są uśrednione wartości rozmiarów krystalitów, a uwzględniając metodę ich wyznaczania, są to wartości zaniżone.

Podsumowanie

Strukturę krystaliczną próbek diamentów CVD zbadano metodą dyfrakcji rentgenowskiej. Dla podłoży syntezowanych w reaktorze KR-1 nie zarejestrowano refleksów (400).

Wyznaczono preferencyjne uporządkowanie dla analizowanych warstw. Próbki mają różną teksturę (Tabela 5), różnej wielkości krystality (Tabela 6). Pomiary wielkości krystalitów metodami dyfrakcji rentgenowskiej są jednak mało precyzyjne i informują jedynie o wartościach średnich dla krystalitów o określonych orientacjach. Obliczone wartości stałych sieci dla wszystkich warstw (Tabela 6) są zgodne z danymi literaturowymi [130].

5.2.3. Spektroskopia Ramana

Za pomocą spektroskopii ramanowskiej podjęto próbę ilościowego opisu jakości analizowanych próbek. Do wcześniej badanych warstw polikrystalicznych dołączono próbki monokrystaliczne: pierwsza to monokryształ wyprodukowany przez firmę *ElementSix* (SCD), druga to monokryształ produkcji radzieckiej (NS).

Zasada spektroskopii Ramana

Atomy w krysztale oscylują wokół centralnego miejsca sieci atomowej. Ruchy atomów w krysztale są sprzężone. Suma tych oscylacji jest drganiem sieci i można ją opisać jako falę płaską o częstotliwości ω/2π i pędzie $\hbar\vec{q}$. Energia drgań $\hbar\omega(\vec{q})$ jest skwantowana. Drgania sieci nazywane są fononami. Elektrony oraz fotony mogą oddziaływać z fononami i tworzyć lub anihilować fonony. Jeśli kryształ zostanie oświetlony światłem o energii E, fonony mogą być tworzone lub unicestwiane, pod warunkiem zachowania energii [118]:

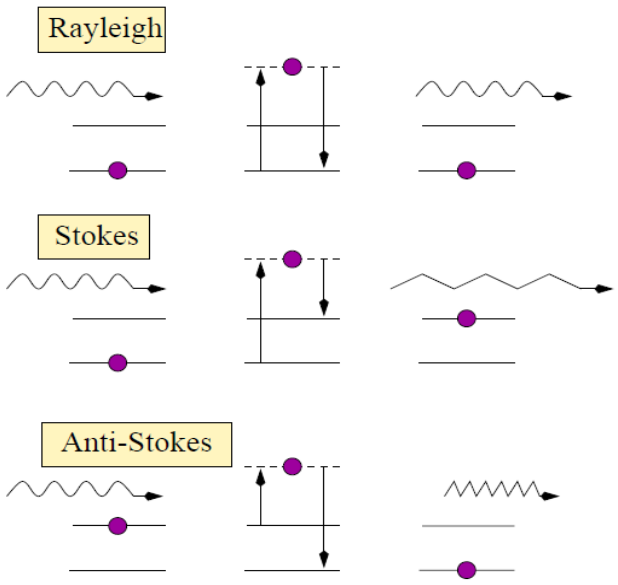
$$E' - E = \pm\hbar\omega(\vec{q}), \tag{65}$$

gdzie: E i E' to energie fotonu przed i po rozproszeniu. Znak dodatni opisuje przypadek anihilacji fononu, znak ujemny przypadek tworzenia fononu.

Rys. 28 ilustruje trzy typy rozpraszania fotonów w ciele stałym. Przypadek pierwszy to elastyczne rozpraszanie Rayleigha, gdzie $E' = E$.

Drugi typ rozpraszania pokazuje tworzenie fononu przy częściowej lub pełnej utracie energii fotonu. Utrata energii oznacza, że częstotliwość światła rozproszonego jest mniejsza niż częstotliwość światła padającego. Ten typ rozpraszania nazywany jest rozpraszaniem Ramana-Stokesa.

Trzeci typ to anihilacja fononu pod wpływem wzmocnienia energii fotonu, odpowiadająca wzmocnieniu częstotliwości, czyli tzw. rozpraszaniu Ramana anty-Stokesa. Odpowiednia linia widmowa nazywana jest linią Ramana anty-Stokesa. Różnica w energii, długości fali lub liczbie fal między padającym a wychodzącym światłem nazywana jest przesunięciem Ramana.



Rys. 26. Trzy typy rozpraszania fotonów: rozpraszanie Rayleigha i rozpraszanie Ramana (Stokesa i anty-Stokesa)(na podstawie [131]).

Oprócz zachowania energii, powinien zostać zachowany pęd. Zachowanie pędu można przepisać jako uogólnienie równania (54) następująco:

$$\hbar\vec{K} = \hbar\vec{G} \pm \hbar\vec{q}, \tag{66}$$

gdzie: $\vec{K} = \vec{k'} - \vec{k}$ i $\vec{G} = n_i b_i$ będzie wektorem sieci odwrotnej w konwencji z rozdziału 5.2.2. Znak dodatni oznacza anihilację fononów, a znak ujemny tworzenie fononów.

Rozważmy przykład energii fotonu dla typowego wzbudzenia w pomiarach Ramana dla diamentów, czyli światła niebieskiego (400nm). W tym przypadku energia fotonu opisana będzie jako: $2\pi\hbar c/(400nm) \approx \pi eV$, co odpowiada pędowi fotonu $\pi eV/c$. Typowy wektor sieci odwrotnej ma długość odpowiadającą rozmiarowi strefy Brillouina, czyli: $\hbar|\vec{G}| \approx 2\pi\hbar/a \approx 3{,}5keV/c$, co jest o trzy rzędy wielkości większe niż pęd fotonu czy też jakakolwiek zmiana pędu. Dlatego równanie (66) można przepisać jako:

$$\hbar\vec{G} = \mp\hbar\vec{q}, \tag{67}$$

które oznacza regułę wyboru dla fononu.

Czyli tworzenie lub anihilacja fononów jest możliwa tylko dla długości fal fononów, które odpowiadają wektorowi sieci odwrotnej.

Wyznaczenie energii fononu można oszacować na podstawie prędkości fononu: $\vec{v}$, jako [118]:

$$\vec{v} \equiv \frac{\partial \omega}{\partial \vec{q}} \Rightarrow \hbar\omega \approx \hbar\left|\vec{G}\right||\vec{v}|, \tag{68}$$

zakładając, że $\vec{v}$ nie zależy zbyt mocno od $\vec{q}$.

Prędkość fononu odpowiada prędkości dźwięku, która zależy od kierunku propagacji fononu w krysztale. Przyjmując wartość prędkości fononu w naturalnym diamencie rzędu 10^6cm/s [132], można przyjąć szacunkową wartość energii fononu jako: $\hbar\omega \approx 0{,}13$eV.

Równanie (65) pozwala oszacować przesunięcie częstotliwości dla rozpraszania fotonów Ramana z diamentu, które jest zwykle wyrażane jako długość fali lub liczba falowa (odwrotność długości fali lub liczba fal na jednostkę długości wzdłuż kierunku propagacji). Po podstawieniach przesunięcie Ramana dla diamentu będzie równe $2\pi c\hbar/\hbar\omega = ac/|\vec{v}| \approx 10\mu m,$ co odpowiada liczbie falowej ≈1000/cm (1000cm^{-1}).

Amplituda prawdopodobieństwa fononu $p(t)$ maleje wykładniczo w czasie. Widmową amplitudę prawdopodobieństwa $\tilde{p}(w)$ podaje się jako transformatę Fouriera amplitudy prawdopodobieństwa zależnego od czasu [118]:

$$p(t) \propto e^{-t/\tau} \Rightarrow \tilde{p}(w) \propto \int_0^\infty e^{-t/\tau + iwt}dt \tag{69}$$

Wówczas intensywność światła rozproszonego będzie:

$$I \propto |\tilde{p}(w)|^2 \propto \frac{1}{\tau^{-2}+w^2} \text{ gdzie } w = E' - E \mp \hbar\omega \tag{70}$$

Jeśli zgodnie z definicją $\Gamma \stackrel{\text{def}}{=} 2\hbar/\tau$ to natężenie światła rozproszonego w funkcji energii fononu będzie równe:

$$I(\hbar\omega) \propto \frac{1}{\Gamma^2/4 + (E' - E \mp \hbar\omega)^2} \tag{71}$$

Intensywność ma kształt krzywej Lorentza, której maksimum przypada dla energii fononu $\pm\hbar\omega = E' - E$. Określa się szerokość połówkową krzywej intensywności (*Full Width at Half Maximum (FWHM), Γ*), którą utożsamia się z czasem życia fononu: wąska krzywa intensywności wskazuje na dłuższą żywotność niż krzywa szeroka. Czas życia fononu jest ograniczony przez rozpraszanie fononów. Szerokość krzywej intensywności można rozumieć jako złożenie różnych procesów rozpraszania, *k*, z których każdy posiada określoną szerokość, Γ_k. Wówczas zmierzona szerokość linii Ramana wyrazi się zależnością:

$$\Gamma = \sum_k \Gamma_k = 2\hbar \sum_k \frac{1}{\tau_k}. \tag{72}$$

Możliwymi procesami wpływającymi na szerokość linii Ramana są zanieczyszczenia (grafit, węgiel amorficzny, wtrącenia chemiczne), wady strukturalne, zniekształcenia i naprężenia sieci, skończone rozmiary ziaren. Przez analogię do obwodu rezonansowego można określić jakość badanego kryształu:

$$Q \stackrel{\text{def}}{=} \frac{E' - E}{\Gamma} = \frac{\omega\tau}{2}. \tag{73}$$

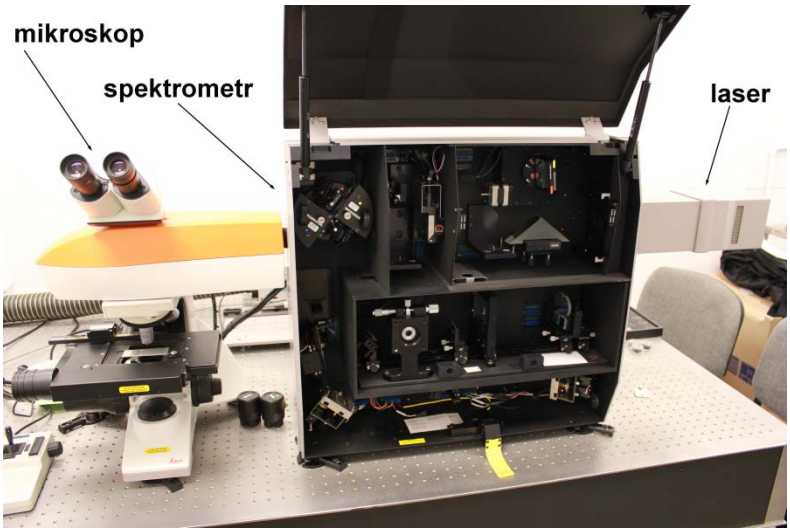
Zatem jakość kryształu będzie proporcjonalna do energii i czasu życia fononu. Dla danej struktury sieci krystalicznej energia fononów jest stała, więc jakość zależeć będzie tylko od żywotności fononów, która ograniczona jest przez naprężenia w sieci wynikające z zanieczyszczeń, defekty i dyslokacje. Na czystych monokryształach diamentu naturalnego maksimum piku Ramana oscyluje wokół wartości 1332cm^{-1}, przy szerokości połówkowej około 2,5 do 3,2 cm^{-1} [133]. Widmo Ramana oprócz maksimum diamentowego może zawierać szerokie pasma (1400 do 1600 cm^{-1}). Jest to kojarzone z podwójnymi lub potrójnymi wiązaniami atomów węgla [133]. Polikrystaliczne warstwy diamentowe syntezowane metodami CVD, zwykle wykazują szerokie maksimum fazy sp^2.

Układ pomiarowy

Pomiary wykonano za pomocą konfokalnego mikrospektrometru Ramana *InVia Raman*, w geometrii rozpraszania wstecznego, w powietrzu, w temperaturze pokojowej. Zastosowano obiektyw o typowym powiększeniu ×50 z aperturą numeryczną NA = 0,50. Widma rejestrowano z rozdzielczością przestrzenną 1 μm, pole pomiaru wynosiło około 100 μm^2. Jako źródło wzbudzenia zastosowano niebieską linię lasera argonowego (488 nm). Zastosowana moc wiązki lasera została ustalona na 1 mW. Do zbierania danych widm Ramana wykorzystano oprogramowanie firmowe Renishaw WiRE 3.4.

Kalibrację urządzenia prowadzono w oparciu o procedurę polecaną przez producenta sprzętu. System wyposażony był w układ szybkiej kalibracji poprawności rejestrowania widm ramanowskich. Kalibracja odbywała się wykorzystując wewnętrzną próbkę referencyjną krzemu (na linii 521 cm^{-1}). Przyrząd podczas pomiarów wykonuje następnie automatyczną korektę przesunięcia pasma ramanowskiego na podstawie zmierzonego widma krzemu dla aktualnej zadanej do pracy kombinacji lasera (wybrana długość światła laserowego) i siatki (w zależności od ilości rys na mm). Podczas przeprowadzania szybkiej kalibracji dokonywany jest wpis w pliku dziennika systemu WiRE (WiRE2SystemLog.stg, do przeglądania za pomocą programu WiRESystemLogViewer.exe), a wyniki są udostępniane w menu „Narzędzia". Istnieje możliwość powrotu do danych kalibracyjnych dla konkretnych ustawień pomiarowych.

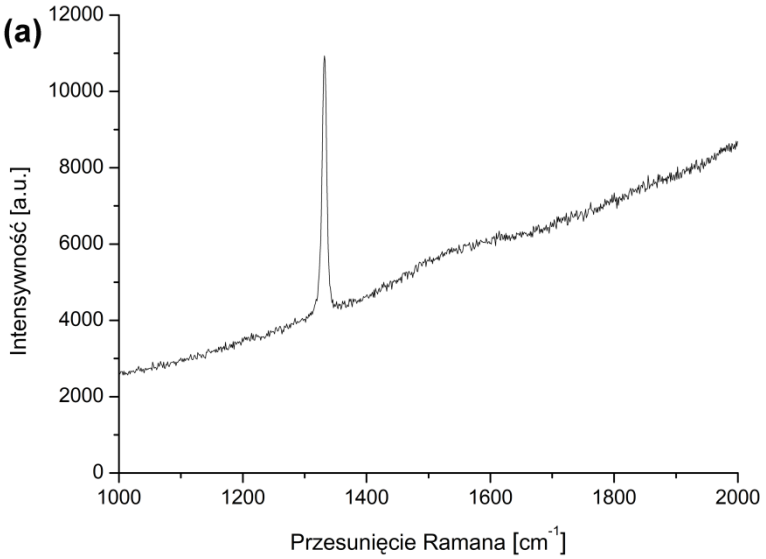
Stanowisko pomiarowe widm Ramana przedstawia Rys. 27.

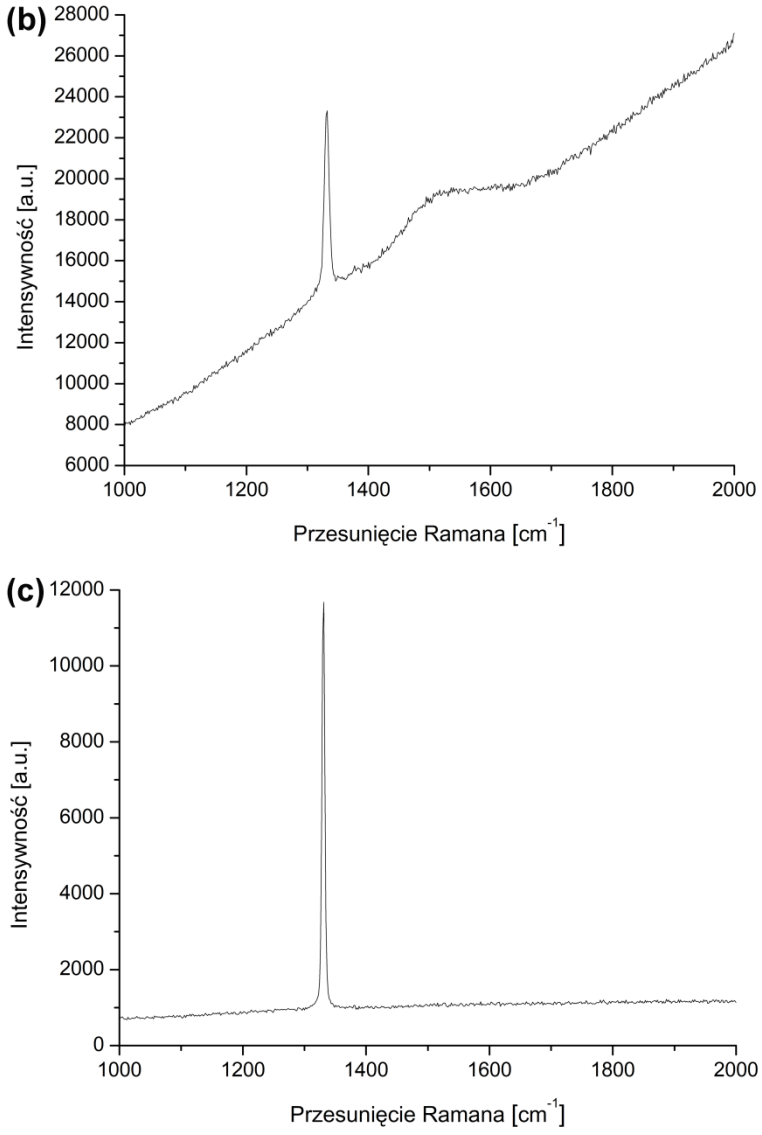


Rys. 27. Stanowisko pomiarowe widm Ramana.

Głównymi elementami stanowiska pomiarowego były: źródło światła, mikroskop i spektrometr. Pomiary prowadzono w minimum trzech punktach, do analizy wybierając pomiar reprezentatywny. Pomiary prowadzono w dwóch zakresach. Pierwszy: od 100 do 3200 cm^{-1}, drugi: od 100 do maksymalnie 8000 cm^{-1}.

Rys. 28 prezentuje uzyskane widma Ramana dla trzech reprezentatywnych próbek. Na wykresach zakres pomiarowy ograniczono do przedziału od 1000 cm^{-1} do 2000 cm^{-1}.





Rys. 28, Wykresy widm Ramana dla reprezentatywnych próbek. (a) WF22 (reaktorKR-1), (b) WF68 (reaktor KR-2, (c) SCD (monokryształ CVD).

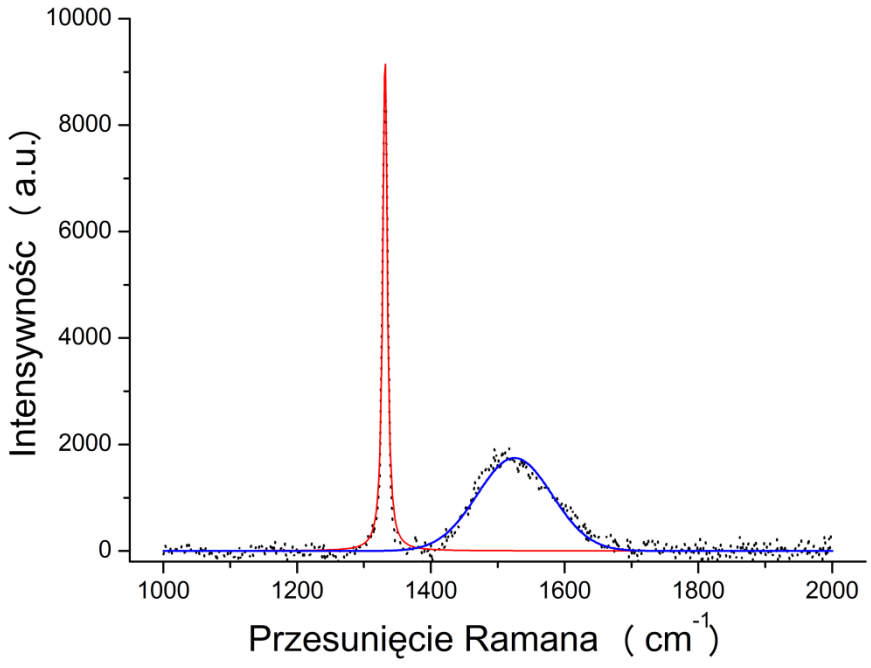
Ponieważ polikrystaliczna warstwa diamentowa zbudowana jest z atomów węgla połączonych wiązaniami C-C o hybrydyzacji sp^3 oraz sp^2, a wiązania sp^2 charakterystyczne są dla węgli amorficznych, możliwość oceny która z faz węgla odgrywa w warstwie rolę dominującą, jest kluczową informacją z punktu widzenia właściwości warstwy.

Położenie maksimów widm ramanowskich dla wybranych struktur węgla diagnozowanych w diamentowych polikrystalicznych warstwach CVD przedstawia tabela 7.

Tabela 7 Niektóre maksima widm Ramana które mogą wystąpić w warstwach HF CVD [115]

Położenie pasma	Opis struktury
1580 cm^{-1}	grafit monokrystaliczny [68]
1520 - 1580 cm^{-1}	węgiel amorficzny - sp^2 (pik G) [134, 135]
1430 - 1470 cm^{-1}	trans-poliacetylen, obecny w granicach ziaren [135, 136]
1345 cm^{-1}	węgiel amorficzny (pik D) [135]
1332 cm^{-1}	diament polikrystaliczny – sp^3 [134]
1150, 1237 cm^{-1}	nieuporządkowane struktury nanodiamentu [127, 137]
1100 - 1150 cm^{-1}	trans-poliacetylen, obecny w granicach ziaren [136], często obserwowany w warstwach nanokrystalicznych [135]

Aby umożliwić identyfikację a następnie analizę zawartości i znaczenia faz węgla badanych próbek, wykonano dekonwolucję ich widm ramanowskich. Zgodnie z teorią dla diamentu przyjęto krzywą Lorentza, a składowe pozostałych faz symulowano („dopasowano") funkcją Gaussa. Przykładowe widmo wraz z krzywymi aproksymacji, po odjęciu tła luminescencji, prezentuje rysunek 29.



Rys. 29 Przykładowe widmo Ramana (WF68) po procesie dekonwolucji.

W powyższym przykładzie zdiagnozowano dwa maksima: 1331,66 cm^{-1} oraz 1523,95 cm^{-1}. Pierwsze maksimum świadczy o obecności krystalitów diamentu w warstwie, drugie jest charakterystyczne dla węgla amorficznego sp^2 (pasmo G).

Dla linii diamentu określono wartość FWHM = 8,49 cm^{-1}, dla pasma G: FWHM = 131,5 cm^{-1}.

Miarą naprężeń własnych warstwy diamentowej jest przesunięcie maksimum piku diamentu. Zakładając symetryczność kształtu maksimum ramanowskiego dla diamentu, wartość naprężenia określać będzie równanie [138, 139]:

$$\sigma = -0{,}567(v_m - v_D)\ \text{[GPa]}, \tag{74}$$

gdzie: σ – to wartość naprężeń wewnętrznych warstwy, v_D – to położenie maksimum linii diamentu bez naprężeń, v_m – wartość położenia maksimum linii diamentu dla mierzonej warstwy. Warto zauważyć, że dodatnie wartości naprężeń wewnętrznych wskazują na naprężenia rozciągające, wartości ujemne na naprężenia ściskające.

Wskaźnikami jakości warstwy diamentowej będą szerokość połówkowa maksimum diamentu oraz stosunek zawartości fazy diamentowej do pozostałych faz węgla zidentyfikowanych w warstwie. Dobrej jakości warstwy diamentowe mają niskie szerokości połówkowe maksimum diamentowego i niską zawartość faz innych niż diament.

Współczynnik C_{dia} nazywany również „czystością fazową" jest w istocie wskaźnikiem objętościowej przewagi fazy diamentowej nad pozostałymi fazami węgla w badanej warstwie. Ilościowo współczynnik ten można opisać [140, 141] wzorem:

$$C_{dia} = \frac{I_{dia}}{I_{dia} + \frac{\sum I_i}{50}}, \tag{75}$$

gdzie: I_{dia} – intensywność integralna piku diamentu, $\sum I_i$ – suma intensywności integralnych wszystkich zidentyfikowanych niediamentowych faz węgla.

Wzór (75) dla przypadku z Rys. 29 przyjmuje postać:

$$C_{dia} = \frac{I_{dia}}{I_{dia} + \frac{I_G}{50}}, \tag{76}$$

gdzie: : I_G – będzie intensywnością integralną pasma G.

Tabela 8 Wyniki badań strukturalnych próbek metodą pomiarów widm Ramana

Próbka	Położenie maksimum		FWHM	Naprężenia własne σ	„Czystość fazowa" C_{dia}
	Diamentu	Pasma G			
	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	[GPa]	-
WF19	1331,95	1517,78	6,26	0,02835	0,983
WF22	1331,90	1531,76	7,27	0,05670	0,982
WF28	1332,30	1522,90	6,26	-0,17010	0,993
WF68	1331,66	1523,95	8,49	0,19278	0,960
WF77	1332,72	1534,85	11,35	-0,40824	0,925
WF82	1333,83	1530,90	10,78	-1,03761	0,979
SCD	1330,44	-	3,95	0,88452	1
NS	1330,58	-	3,53	0,80514	1

Położenie linii diamentu, występowanie pasma G, szerokość połówkowa linii diamentu

Pomiary widm Ramana dla wszystkich analizowanych próbek wskazują jednoznacznie na prawie 100% zawartość fazy diamentowej. Występowanie pasma G tylko dla próbek polikrystalicznych w widmach Ramana jest zrozumiałe, ze względu na charakter procesu wzrostu CVD i świadczy o obecności fazy sp^2 na granicach ziaren diamentowych [116].

Miarą jakości warstwy diamentowej jest zmierzona szerokość połówkowa widma diamentu (FWHM). Jak wynika z Tabeli 8, dla próbek monokrystalicznych wartości FWHM są zdecydowanie mniejsze aniżeli dla próbek polikrystalicznych. Jeśli przyjąć, że czas życia fononu w diamencie ograniczany jest przez defekty strukturalne i szeroko rozumiane „zanieczyszczenia", wypada przypomnieć, że prawdopodobnymi zanieczyszczeniami, w formie domieszek w diamencie, mogą być: bor, azot oraz inne izotopy węgla [68, 115, 118]. Przyjmując, dla uproszczenia, statystycznie podobną ilość zanieczyszczeń krystalitów w warstwach

diamentowych i badanych monokrystalitów (próbka SCD była syntezowana metodami CVD), zasadnicza różnica pomiędzy monokryształami a warstwami polikrystalicznymi polega na istnieniu granic ziaren w warstwach polikrystalicznych.

Przesunięcie maksimum linii diamentu, świadczące o naprężeniach wewnętrznych, powinno być analizowane wraz z wyliczoną szerokością połówkową. Dla warstw które zawierają ziarna niewielkich wymiarów, dla których wartość FWHM duża *(phonon confinement effect*), wystąpi przesunięcie maksimum pasma w kierunku niższych częstości, co skompensuje przesunięcie wynikające z naprężeń w warstwie [136].

Usunięcie składowej luminescencji badanych próbek przed ich dekonwolucją upraszcza analizę i wyznaczenie parametrów odpowiedzialnych za właściwości fazy diamentowej w próbkach. Nie sposób jednak pominąć faktu, że zjawisko luminescencji w badanych próbkach istnieje. Problem ten zostanie omówiony w kolejnych rozdziałach pracy.

5.3. Metody badań optycznych

Badania optyczne pozwoliły na porównanie warstw polikrystalicznych z monokryształami w kwestiach dotyczących domieszek oraz wpływu defektów struktury na właściwości optyczne mierzonych próbek.

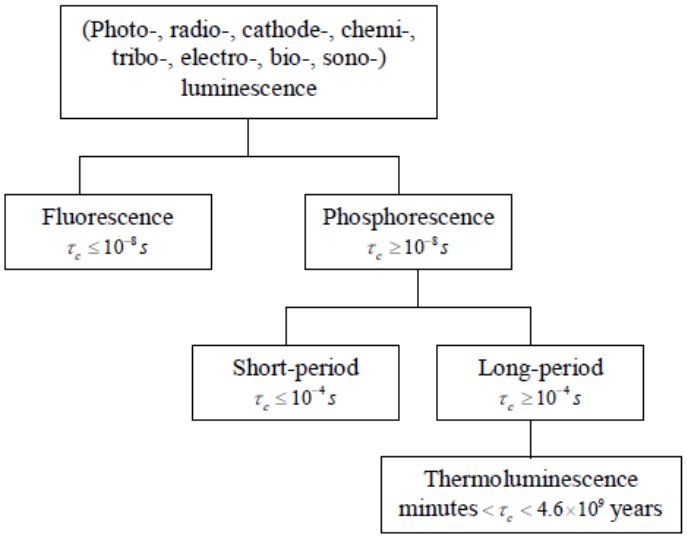
5.3.1. Fotoluminescencja

Wzbudzenie atomu lub cząsteczki ze stanu podstawowego do stanu o wyższej energii może być spowodowane termicznym lub nietermicznym transferem energii. Kiedy wzbudzony elektron powraca do stanu podstawowego, może nastąpić emisja fotonu.

Różne procesy w których energia nietermiczna przekształca się w światło, zwane są łącznie luminescencją. Emitowane światło może być światłem widzialnym, ultrafioletowym lub podczerwonym, ale większość badań nad luminescencją dotyczy światła widzialnego.

W procesie luminescencji energia promieniowania padającego na materiał jest absorbowana i ponownie emitowana w formie fotonów. W zależności od rodzaju promieniowania stosowanego do wzbudzenia emisji, zjawisku luminescencji przypisuje się różne nazwy. Wzbudzenie światłem optycznym lub ultrafioletowym nazywane jest fotoluminescencją, wzbudzenie promieniowaniem jądrowym radioluminescencją a wzbudzenie przez wiązkę elektronów nosi nazwę katodoluminecencji. Luminescencja może być również spowodowana energią chemiczną (chemiluminescencja), energią mechaniczną (triboluminescencja), energią elektryczną (elektroluminescencja), energią biochemiczną (bioluminescencja) oraz falami dźwiękowymi (sonoluminescencja).

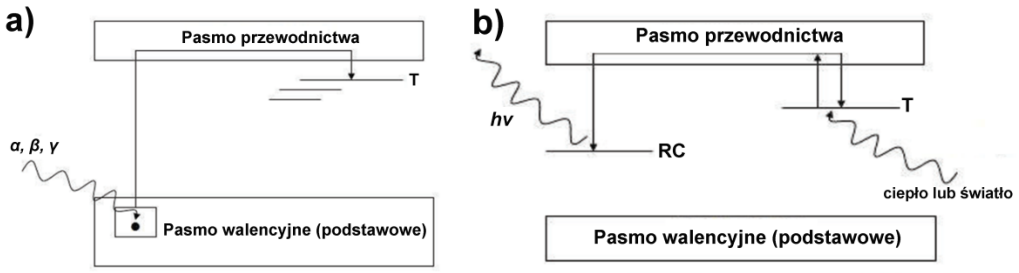
Na podstawie czasu upływającego (tj. czasu charakterystycznego) między absorpcją promieniowania i emisją światła, luminescencję można sklasyfikować w sposób przedstawiony na Rys. 30.



Rys. 30 „Drzewo genealogiczne" zjawisk luminescencyjnych [12]. Przedrostek terminu luminescencja rozróżnia sposoby wzbudzenia, natomiast opóźnienie między wzbudzeniem a emisją rozróżnia fluorescencję i fosforescencję.

Jeśli emisja odbywa się w ciągu 10^{-8} s, proces nazywa się fluorescencją i jest on niezależny od temperatury. Jeśli emisja następuje po 10^{-8} s, proces ten nazywany jest fosforescencją. Fosforescencję można podzielić na krótkookresową ($< 10^{-4}$ s) i długookresową ($> 10^{-4}$ s).

Schemat energetyczny dla przejść wzbudzenia i emisji fosforescencji pokazano na Rys. 31.



Rys. 31 Schematy przejść energetycznych dla zjawiska fosforescencji (na rys. mechanizm termoluminescencji): (a) pułapkowanie elektronów w wyniku napromieniowania, (b) termoluminescencja (fosforescencja), T - centrum pułapkowe, RC - centrum rekombinacji promienistej.

W zjawisku fluorescencji biorą udział jedynie dwa stany: stan podstawowy (pasmo walencyjne) oraz stan wzbudzony (pasmo przewodnictwa). W zjawisku fosforescencji zaangażowany jest dodatkowo stan metastabilny (centrum pułapkowe T) (Rys. 31).

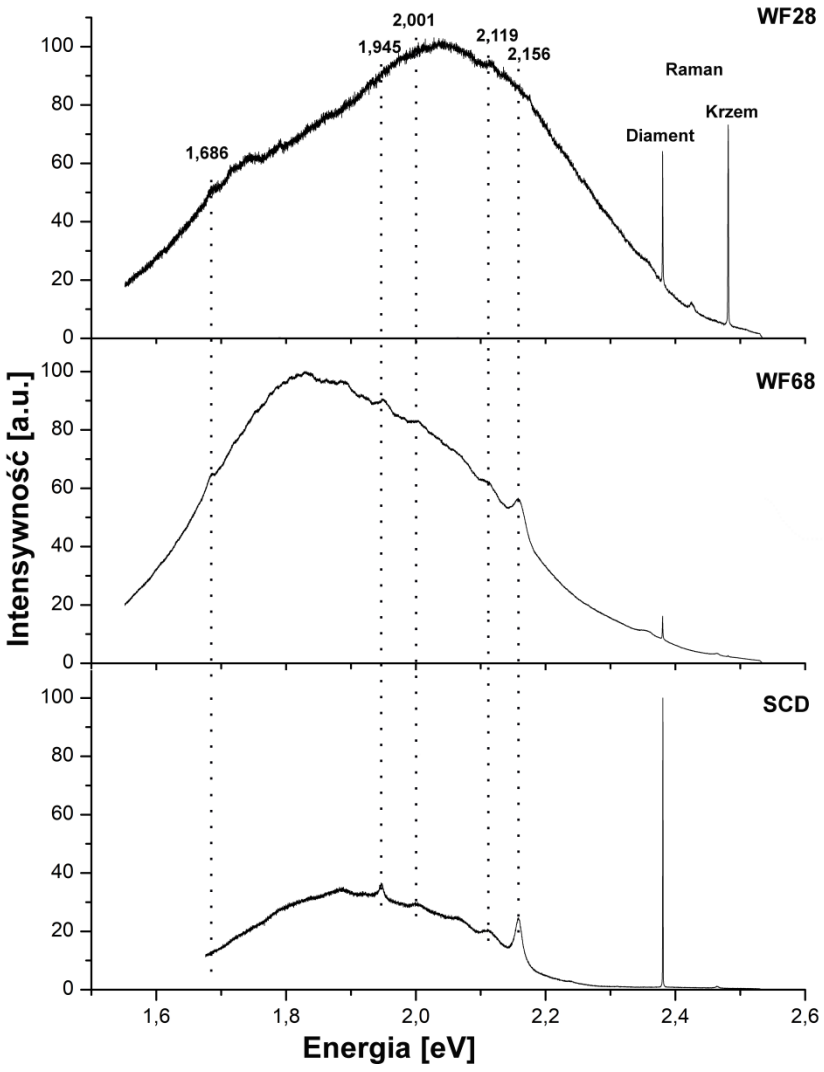
W 1935 roku Jabłoński zaproponował pierwsze wyjaśnienie zależnej od temperatury fosforescencji poprzez wprowadzenie meta stabilnego poziomu w przerwie energii wzbronionej między stanami wzbudzonym i podstawowym. Elektron wzbudzony ze stanu podstawowego do stanu wzbudzonego może zostać zapułapkowany w stanie meta stabilnym, dopóki nie otrzyma wystarczającej ilości energii, aby powrócić do stanu podstawowego z emisją światła. Zatem opóźnienie obserwowane w fosforescencji odpowiada czasowi, jaki elektron spędza w stanie metastabilnym. Średni czas przebywania w pułapce w temperaturze T opisuje zależność:

$$t = s^{-1} exp\left(\frac{E}{kT}\right) \tag{77}$$

gdzie: s – stała (strony 37, 40), E - różnica energii między stanami „m" i „e", zwana głębokością pułapki, k - stała Boltzmanna [142-144].

Fotoluminescencja, wyniki

Zbadano widma luminescencji dla wszystkich badanych próbek. Pomiary wykonano używając wzbudzenia światłem lasera 488 nm, mierząc widma ramanowskie w szerokim zakresie (od 100 cm^{-1} do maksymalnie 8000 cm^{-1}).



Rys. 32 Widma fotoluminescencji dla próbek WF28, WF68, SCD.

Rys. 32 prezentuje widma fotoluminescencji dla reprezentatywnych próbek z grupy KR-1 (syntezowane w reaktorze KR-1), KR-2 (syntezowane w reaktorze KR-2) oraz dla monokryształów (próbki SCD i NS).

Zidentyfikowane centra luminescencji podzielić można na trzy grupy, choć prawdopodobnie wszystkie (te zidentyfikowane) są konsekwencją szeroko rozumianej „czystości" procesu technologicznego.

W grupie pierwszej należy wyróżnić centrum 1,686 eV (726 nm), obserwowane dla warstw diamentowych (próbki: WF28 i WF68) kojarzone z defektem zawierającym wolfram [145]. Jest to prawdopodobnie konsekwencja stosowania włókna wolframowego podczas syntezy warstw. Intensywność tego maksimum rośnie wraz ze spadkiem jakości warstwy [145].

Grupa druga to centra powiązane z azotem, pierwiastkiem którego (składnik powietrza) niezwykle trudno pozbyć się podczas dowolnego procesu próżniowego. Technologia procesów CVD wymaga stosowania niezbyt wysokiej próżni (1 kPa do 10 kPa).

Centrum 1,945 eV (638 nm) (próbki: WF68, SCD) jest cechą zazwyczaj występującą w diamentach zawierających azot, często oznaczane jako NV^0 [146]. Wykazano, że w warstwach diamentowych CVD syntezowanych na podłożach krzemowych intensywność centrum rośnie ze wzrostem grubości warstwy [147]. Centrum 2,001 eV (619,4 nm) (próbki WF68, SCD) było obserwowane w diamentach naturalnych typu I [146], wykazujących luminescencję H3 i N3 [148]. Centrum 2,156 eV (575 nm) (próbki WF68, SCD). Defekt ten najczęściej opisywany jest jako para azot-wakancja [149, 150].

Tlen to kolejna domieszka będąca zanieczyszczeniem procesu technologicznego HFCVD. Centrum 2,119 eV (584,8 nm) (próbki WF28, WF68, SCD) kojarzone jest z obecnością tlenu w strukturze diamentu [151].

Interesujące jest jak wygląda wypadkowa tworząca krzywe luminescencji. Dla wszystkich próbek z grupy KR-1 maksimum krzywych luminescencji oscyluje wokoło 2,1 eV. Dla próbek z grupy KR-2 maksimum znajduje się w okolicach 1,85

ev. Próbki monokrystaliczne (SCD i ND) mają maksimum luminescencji w okolicach 1,9 eV (Rys. 38).

Zależność ta jest szczególnie ważna dlatego, że wskazuje na wyraźne różnice pomiędzy badanymi próbkami, podobnie jak dyfrakcja rentgenowska.

5.3.2. Katodoluminescencja

Oddziaływanie wiązki elektronowej z materią

Z bombardowaniem materiałów wiązką elektronów mamy do czynienia w mikroskopii elektronowej standardowo używanej w szeroko rozumianej inżynierii materiałowej.

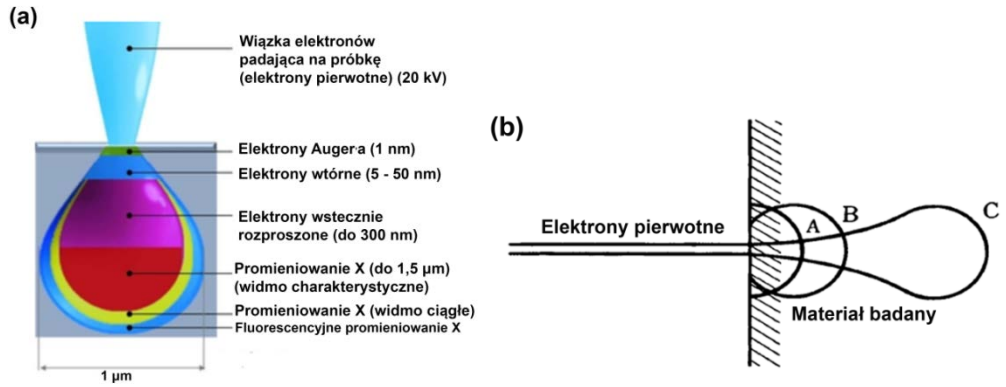
Niezależnie od typu mikroskopii elektronowej badana próbka bombardowana jest strumieniem elektronów o energiach w zakresie 0,5 - 40 kV. Oczywistym jest, że w wyniku takiego bombardowania zachodzi szereg zjawisk i procesów związanych z odpowiedzią materii na działanie elektronów.

Rys. 33 przedstawia różne typy sygnałów możliwych do zarejestrowania przez odpowiednie detektory.



Rys. 33. Rodzaje sygnałów powstałych w wyniku oddziaływania elektronów SEM z materią.

Typ sygnału generowanego z objętości próbki zależy od energii wiązki pierwotnej i głębokości jej penetracji w materiał badany. Przedstawiono to schematycznie na Rys. 34:



Rys. 34. a) Objętość oddziaływania i typy sygnałów generowanych w materiale próbki (przykład dla miedzi), b) zależność głębokości penetracji od napięcia przyspieszającego A<B<C [152, 153].

Do najważniejszych sygnałów emitowanych przez badaną próbkę należą elektrony wtórne, elektrony wstecznie rozproszone, elektrony Augera, promieniowanie rentgenowskie (ciągłe i charakterystyczne) oraz fluorescencja. Każdy z nich generowany jest z określonej głębokości próbki.

Wysokoenergetyczne elektrony wnikające w próbkę stopniowo tracą swoją energię i w efekcie „grzęzną" w materiale. Głębokość penetracji R w próbce zależy od rodzaju materiału i może być oszacowana z empirycznej zależności Kanaya-Okayamy [154]:

$$R = \frac{0.00276\, M\, U^{1.67}}{Z^{0.89}\rho} \tag{78}$$

gdzie: M - masa atomowa, U - napięcie przyśpieszające w kV, Z - liczba atomowa, ρ - gęstość w g/cm^3.

Dla diamentu, średnia głębokość wnikania $L\ (\mu m)$ elektronów podczas procesu katodoluminescencji wynosi około:

- dla energii E od 5 do 70 keV [155]:

$$L = 0{,}018 * E^{1{,}83} \tag{79}$$

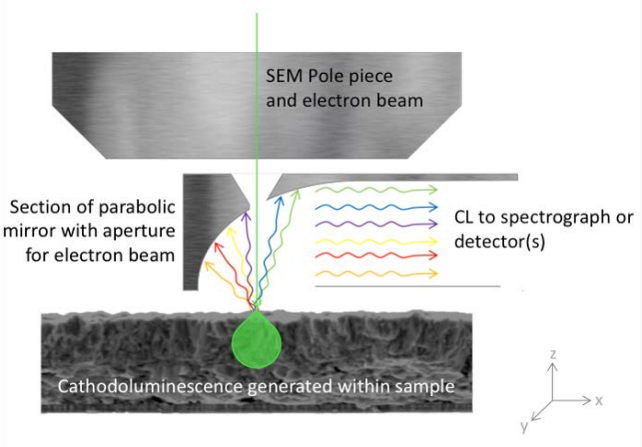
- dla energii E od 30 do 180 keV [156]:

$$L = 0{,}11 * E^{1{,}71} \tag{80}$$

Natomiast maksymalną głębokość wnikania elektronów dla diamentu L_{max} (μm) określono empirycznie jako [146]:

$$L_{max} = 0{,}02 * E^{1{,}67} \tag{81}$$

Jak już wspomniano zjawisko katodoluminescencji jest zjawiskiem generowania światła pod wpływem bombardowania materiału luminescencyjnego (półprzewodniki, izolatory) wiązką elektronów o różnej energii. Wysokoenergetyczne elektrony padające na próbkę powodują wzbudzanie elektronów z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa. Proces ten prowadzi do kreacji pary elektron-dziura, a w wyniku rekombinacji może być emitowany kwant światła, który jest rejestrowany przez odpowiedni układ optyczny przedstawiony schematycznie na Rys. 35.



Rys. 35 Schemat ideowy do rejestracji widma katodoluminescencji [157].

W wyniku bombardowania materiału luminescencyjnego, generowana jest duża liczba swobodnych nośników (elektronów i dziur). Szybkość ich generacji G dla półprzewodników określona jest za pomocą wzoru [158]:

$$G = \frac{EI_b(1-\eta)}{qE_i} \tag{82}$$

gdzie: E - energia pierwotnej wiązki elektronów, I_b - prąd wiązki elektronów E_i - średnia energia potrzebna do utworzenia pary dziura elektron, q - ładunek elektronu, η – efektywność generacji elektronów wstecznie rozproszonych, zależny od rodzaju materiału oraz napięcia przyśpieszającego.

Ze wzoru (82) wynika, że im więcej elektronów wstecznie rozproszonych tym mniej efektywne będzie zjawisko katodoluminescencji. Długotrwałe bombardowanie materiału wiązką elektronową może prowadzić do degradacji, a w rezultacie do wygaszania intensywności CL.

Mechanizm wygaszania luminescencji był badany przez wielu badaczy [159-161]. Istnieją cztery różne rodzaje mechanizmów przyczyniających się do zmniejszania wydajności CL. Są to tzw. centra „zabójcze" lub „wygaszające", nasycenie jasności (*brightness saturation*), zbyt duża koncentracja generowanych par (*concentration quenching effect*) oraz wygaszanie termiczne (*thermal quenching*).

Centra wygaszające to defekty spowodowane przypadkowymi zanieczyszczeniami oraz specyficznymi defektami sieci krystalicznej będącymi centrami rekombinacji bezpromienistej, które zmniejszają intensywność luminescencji materiału [162]. Atomy i cząsteczki zaadsorbowane na powierzchni luminoforu mogą zmniejszać luminescencję przez wytwarzanie warstwy nie luminescencyjnej, gdy reagują ze związkami z otoczenia.

Do zmniejszania emisji CL może prowadzić również zbyt duża koncentracja centrów rekombinacji promienistej, przekraczająca pewną wartość optymalną. Zjawisko to nazywane jest wygaszaniem stężeniowym (koncentracyjnym). Przy pewnej koncentracji centrów rekombinacji promienistej może dochodzić do wystarczającego zmniejszenia średniej odległości między nimi, co sprzyja zjawisku transferu energii między tymi centrami [163].

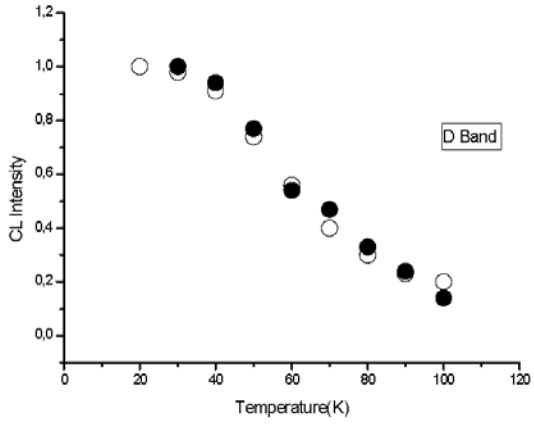
Nasycenie luminescencji występuje wówczas, gdy poziom wzbudzenia jest zbyt wysoki. Istnieją trzy możliwe przyczyny, które zostały zaproponowane do wyjaśnienia tego zjawiska: po pierwsze, gdy większość lub wszystkie centra luminescencyjne są już w stanie wzbudzonym. Drugi powód dotyczy efektu Augera, gdzie zachodzi proces elastycznych zderzeń swobodnego elektronu z elektronem wzbudzonym do centrum luminescencji. W wyniku tego procesu

elektron zostaje wzbudzony do pasma przewodnictwa, powodując deekscytację centrum luminescencji. Trzecią możliwą przyczyną jest gaszenie termiczne.

Gaszenie termiczne definiuje się jako spadek intensywności luminescencji wraz ze wzrostem temperatury [153, 162, 164]. Jest to zwykle spowodowane miejscowym ogrzewaniem przez wysokoenergetyczne elektrony lub fotony. Wiadomo, że proces ten zachodzi w wysokich temperaturach, gdy drgania termiczne atomów otaczających centrum luminescencyjne przenoszą energię sieci krystalicznej do centrum rekombinacji, powodując przejścia niepromieniste, a następnie zachodzi rozproszenie nadmiaru energii do sieci krystalicznej w postaci fononów [165]. Zależność intensywności CL od temperatury opisuje zależność:

$$I_{CL} = \frac{A}{\left[1 + Bexp\left(-\frac{\Delta E_{a,T}}{kT}\right)\right]}, \tag{83}$$

gdzie: A, B - stałe współczynniki (*scalling factors*), $E_{a,T}$ - energia aktywacji , T- temperatura.



Rys. 36 Przykład zmian intensywności sygnału katodoluminescencji w funkcji temperatury [166].

Bombardowanie materiału próbki wiązką elektronów zawsze prowadzi do miejscowego wzrostu temperatury. Fakt ten, powinien być uwzględniany podczas pomiarów widm katodoluminescencji (Rys. 36).

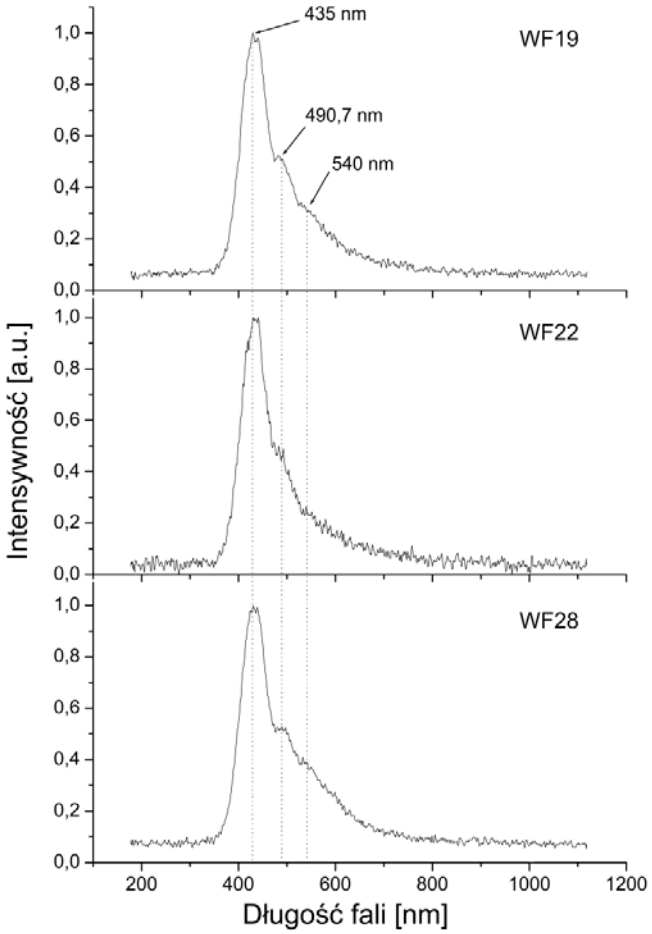
Istotnym ograniczeniem dla intensywności widm katodoluminescencji jest również czas ekspozycji na wiązkę elektronów, czyli czas pomiaru podczas którego na powierzchni próbki (dielektryka) gromadzi się ładunek ujemny [167].

Wyniki, dyskusja

Pomiary katodoluminescencji prowadzono w laboratorium Instytutu Fizyki UKW. Standardowo napięcie przyspieszenia mikroskopu Jeol JSM 820 ustalono na 30 keV, utrzymując prąd katody na jednakowej wartości oraz nie zmieniając wielkości spotu (ogniska). Pomiar, akwizycję i wizualizację widm CL prowadzono przy użyciu spektrometru produkcji StellarNet, Inc., zakres pomiarowy (widmowy): 100 nm do 1200 nm.

Analiza widm katodoluminescencji dla próbek syntezowanych w reaktorze Kr-1 wskazuje na ich duże podobieństwo, zarówno kształtu jak też położenia linii charakterystycznych (Rys. 37). Na podstawie doniesień literaturowych wydaje się słuszna następująca interpretacja:

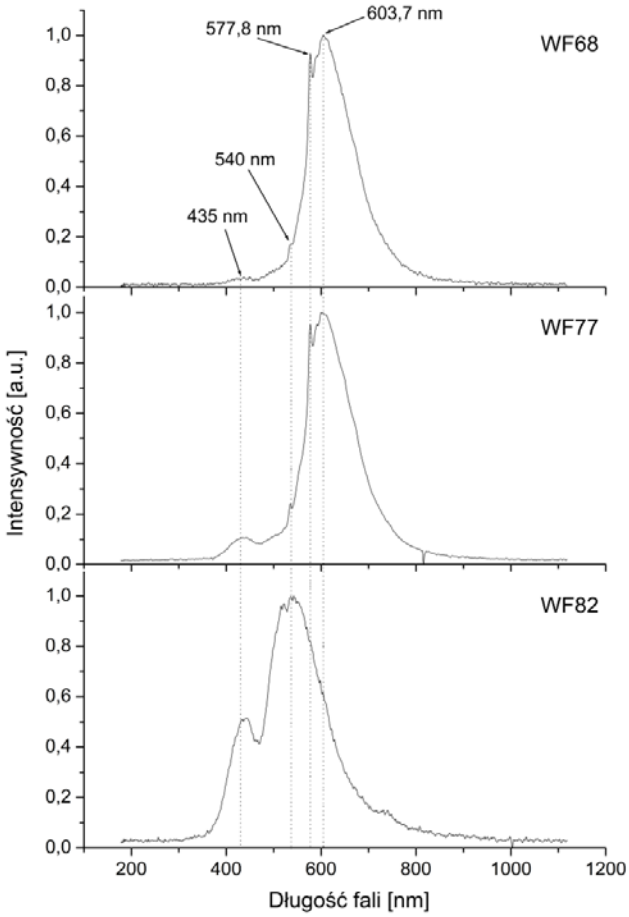
- 435 nm (2,88 eV) - pasmo A (*"A - band"*), pasmo o szerokości połówkowej od 0,22 eV do 0,45 eV, linia charakterystyczna dla wszystkich rodzajów diamentów, w diamentach naturalnych typu IIa o mozaikowej strukturze pasmo główne, w diamentach syntetycznych pasmo silne w obecności zniekształceń sieci poprzez duże wtrącenia; pasmo wyjątkowo silne dla warstw diamentowych CVD syntezowanych z mieszanin gazowych zawierających CH_4 w niskim stężeniu (np. 1,2%), może świadczyć o dużym stężeniu defektów strukturalnych [168, 169],
- 490,7 nm (2,526 eV) - centrum obserwowane w diamentach typu IaB, może mieć pochodzenie od odkształceń plastycznych, występuje również w naturalnych diamentach typu I gdy nie wykazują centrów luminescencji N_3 [146],
- 540 nm (2,30 eV) - *"Green Band"*, pasmo zielone - charakterystyczne dla krystalitów (111), intensywność linii maleje wraz ze wzrostem precyzji ogniskowania spotu na próbce [146].



Rys. 37 Widma katodoluminescencji dla próbek z reaktora Kr-1 (normalizowane).

Wyniki pomiarów widm katodoluminescencji dla próbek syntezowanych w reaktorze Kr-2 prezentuje Rys. 38.

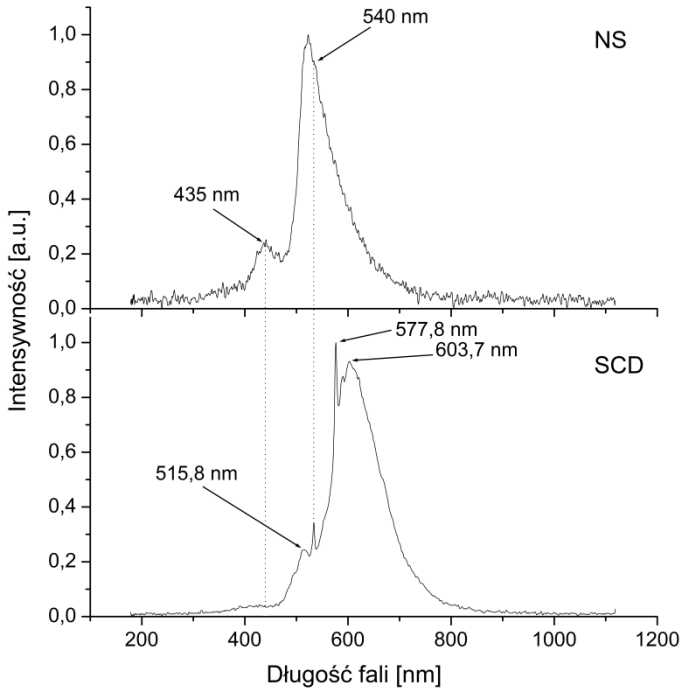
- 435 nm (2,88 eV) - pasmo A ("*A-band*") – występuje dla wszystkich badanych próbek,
- 540 nm (2,30 eV) - "*Green Band*", pasmo zielone, dla próbki WF 82 dominujące,
- 577,8 nm (2,145 eV) - "*Red Band*", obserwowane w diamentach o brązowej poświacie, świecących żółtą barwą przy wzbudzeniu 365 nm [146],
- 603,7 nm (2,053 eV) - słaba linia obserwowana w wielu warstwach CVD [146]



Rys. 38 Widma katodoluminescencji próbek syntezowanych w reaktorze Kr-2 (normalizowane)

Diamenty z grupy trzeciej, syntezowane poza laboratorium IF UKW (Rys. 39). Zidentyfikowano maksima katodoluminescencji dla pasm zgodnych z próbkami z grup Kr-1 i Kr-2 oraz wcześniej nie notowane:

- 435 nm (2,88 eV) - pasmo A (*"A-band"*) – występuje dla wszystkich badanych próbek,
- 540 nm (2,30 eV) - "*Green Band*", pasmo zielone, dla próbki NS pasmo silne, dla SCD występuje choć niezbyt silne,
- 577,8 nm (2,145 eV) - "*Red Band*", obserwowane w diamentach o brązowej poświacie, świecących żółtą barwą przy wzbudzeniu 365 nm [146], występuje tylko dla próbki SCD
- 603,7 nm (2,053 eV) - słaba linia obserwowana w wielu warstwach CVD [146], występuje tylko dla próbki SCD.



Rys. 39 Widma katodoluminescencji dla warstw monokrystalicznych syntezowanych poza UKW.

Podsumowanie

Widma katodoluminescencji obserwowano dla wszystkich analizowanych próbek. Pasmo o energii 2,88 eV (430 nm) występuje dla wszystkich próbek, a w grupie Kr-1 dominuje. Pozostałe zidentyfikowane pasma występują w większości próbek (540 nm: WF19, WF22, WF28, WF68, WF77, WF82, NS) lub tylko sporadycznie (515,8 nm: SCD; 603,7 nm: WF68; 577,8 nm: WF68, WF77, SCD).

Próbując odnaleźć istniejące zależności pomiędzy technologią wytwarzania warstw diamentowych a występującymi w tych warstwach defektami (centra luminescencji, centra pułapkowe), warto porównać uzyskane widma katodoluminescencji z wynikami pomiarów dyfrakcyjnych [170].

W grupie Kr-1 wszystkie próbki mają preferencyjną orientację krystalitów (111) lub (220) (Rys. 25, Tabela 5). Jak już wspomniano wcześniej warstwy te posiadają bardzo podobne widma katodoluminescencji a pasma zidentyfikowane (dominujące) charakteryzują się dużymi wartościami energii (2,88 eV).

W grupie Kr-2 dla warstwy WF68 dominują krystality (400) (47,4%), krystalitów (111) jest 27,8%, a (220) tylko 6,9%. To jedyna warstwa w której dominują krystality (400). Dla warstw WF77 i WF82 dominują krystality (111): odpowiednio 43,8% i 49,8%. Dla obu warstw zawartość krystalitów (400) jest podobna (12,8% i 12,7%). Warstwę WF82 wyróżnia stosunkowo duża zawartość krystalitów (331), najwyższa dla wszystkich badanych próbek: 18% (Tabela 5). Widma katodoluminescencji warstw WF68 i WF77 są bardzo podobne (zawierają te same pasma o podobnych intensywnościach). Widmo WF82 jest inne, jedyne wspólne pasma z pozostałymi próbkami grupy to 435 nm i 540 nm. Ciekawe jest to, że wraz ze wzrostem ilości krystalitów o orientacji (111) (Tabela 5) rosną intensywności (relatywnie wobec pozostałych) pasma 435 nm i 540 nm (Rys. 38). Odpowiedzią na powyższe mogą być wnioski z publikacji Fabisiaka i współautorów [171]. Autorzy analizując katodoluminescencję (CL) oraz fotoluminescencję (PL) dla wybranych płaszczyzn mikrokrystalitów: (100) i (111) oraz naprężenia wewnętrzne w krystalitach dochodzą do konkluzji, że płaszczyzny kryształów (111) są bardziej zdefektowane. Oszacowane stężenie defektów dla płaszczyzny (111) jest o około rząd większe w porównaniu do płaszczyzny (100) [171, 172]. Interesujący jest również fakt, że dla warstwy WF82 pasmo 540 nm (2,30 eV) jest pasmem dominującym.

Badane monokrystality SCD (orientacja (100)) i NS (nieznanej orientacji) również posiadają pasma 435 nm i 540 nm, choć dla próbki SCD o małych intensywnościach.

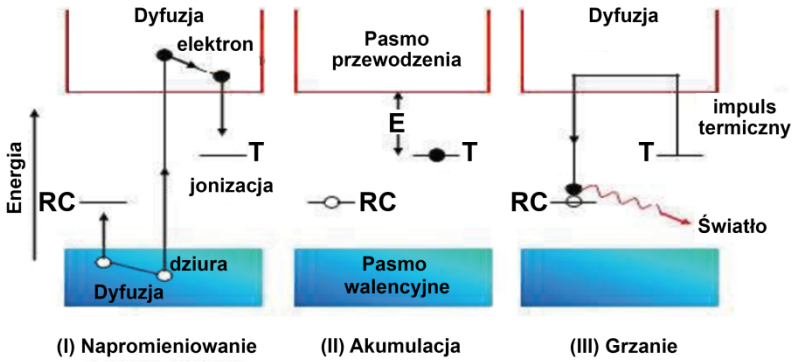
5.3.3. Termoluminescencja

Termoluminescencja (TL) to kolejny z przykładów luminescencji. W izolatorze istnieją dwa istotne pasma energii: prawie całkowicie wypełnione pasmo walencyjne i prawie puste pasmo przewodnictwa. Pasma te są oddzielone

przerwą energii wzbronionej (Rys. 40). Kiedy cząstka alfa, promieniowanie gamma lub inne promieniowanie wysokoenergetyczne przechodzi przez materię, może spowodować wzbudzenie elektronów z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa generując powstanie dziury w pasmie walencyjnym.

W izolatorze lub półprzewodniku elektron i dziura poruszają się niezależnie przez odpowiednie pasma, dopóki się nie zajdzie proces deekscytacji (elektron powraca do pasma walencyjnego) lub dopóki elektron nie zostanie zapułapkowany (stan metastabilny związany z defektem sieci krystalicznej).

Jeśli temperatura napromieniowanego kryształu wzrośnie, prawdopodobieństwo ucieczki uwięzionego elektronu wzrośnie. Gdy elektrony są uwalniane, niektóre z nich przechodzą do stanów o niższych energiach i rekombinują z dziurą emitując foton światła (Rys. 40). Proces emisji światła stymulowany termicznie nazywa się termoluminescencją [173].



Rys. 40 Schemat mechanizmów odpowiedzialnych za stymulowaną termicznie luminescencję [174]

Najczęściej sposób odczytywania danych TL polega na badaniu intensywności luminescencji w funkcji temperatury, znanej jako „widmo jarzenia". Widmo jarzenia może być złożone z pików występujących w różnych temperaturach. Maksima te są powiązane z pułapkami elektronowymi obecnymi w próbce. Obszar pod każdym maksimum jest związany z liczbą zapełnionych pułapek, które z kolei są związane z ilością promieniowania początkowo przekazanego próbce.

Termoluminescencja znalazła wiele zastosowań takich jak podstawowe badania fizyczne [175], dozymetria promieniowania [176], badania nad minerałami [177], szacowanie wieku w osadach [178].

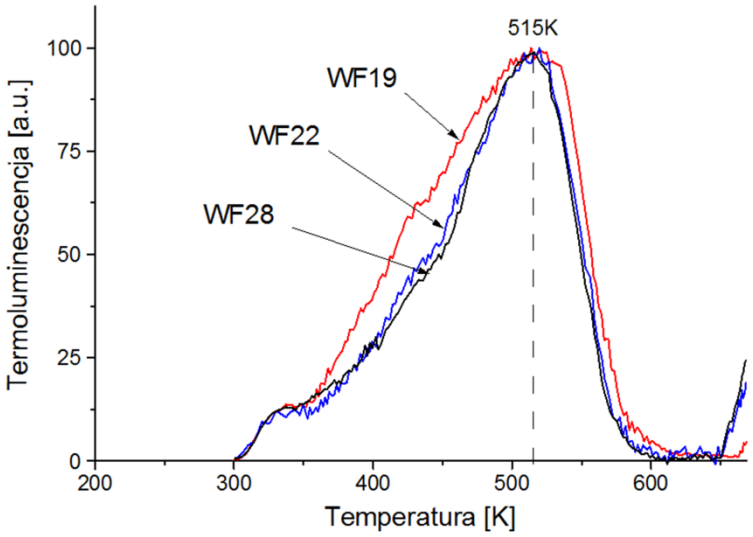
Termoluminescencja badanych próbek

Pomiary termoluminescencji prowadzono według ustalonego schematu:

- wygrzewanie próbki w temperaturze 400 ^{0}C w celu opróżnienia pułapek,
- pomiar „tła", czyli luminescencji termicznej układu próbka – grzejnik czytnika termoluminescencji (*Blackbody radiation*) w zakresie od temperatury pokojowej (RT) do 400 ^{0}C, przyrost temperatury liniowy (4 ^{0}C/s),
- naświetlanie wybranym rodzajem i dawką promieniowania,
- odczyt luminescencji dokładnie według procedury stosowanej podczas pomiaru tła,
- analiza wyniku przy użyciu oprogramowania własnego pomysłu.

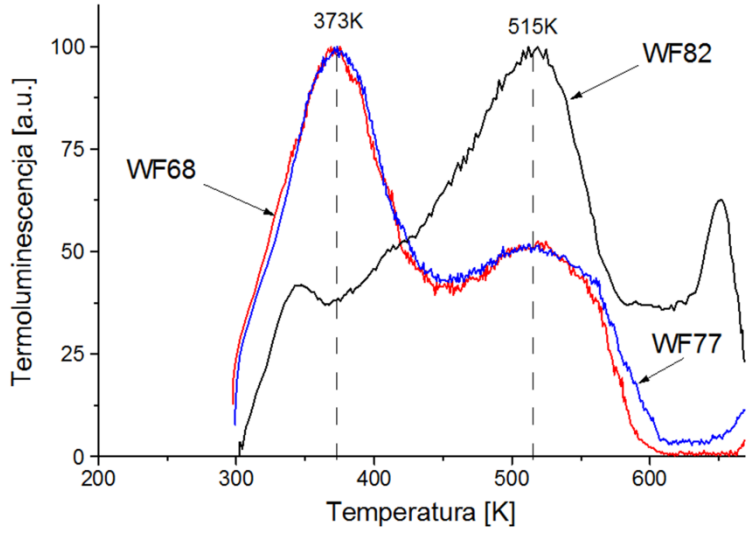
Pomiary prowadzono w zaciemnionym pomieszczeniu, próbkę przenoszono i przechowywano w zamykanym, metalowym zasobniku. Termoluminescencję mierzono przy użyciu czytnika TL Reader wykonanego w Instytucie Fizyki PAN.

Na rysunku 41 przedstawiono termoluminescencję warstw pozyskanych w reaktorze Kr-1. Próbki naświetlano promieniowaniem UV. Krzywe są bardzo podobne, dominuje maksimum dla 515K, poza nim można jeszcze oznaczyć niewielkie maksimum dla około 330K.



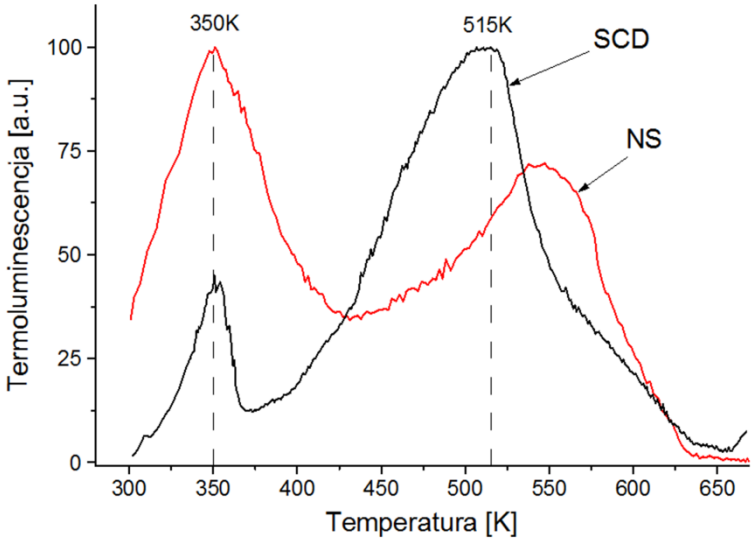
Rys. 41. Widma termoluminescencji (znormalizowane) warstw z grupy Kr-1

Rysunek 42 przedstawia TL dla warstw syntezowanych w reaktorze Kr-2. Uzyskane krzywe dla próbek WF68 i WF77 mają podobny kształt i dwa maksima. Dominuje maksimum dla 375K, drugie maksimum jest mniejsze i występuje dla temperatury 515K, co odpowiada maksimum dominującym dla warstw z grupy Kr-1. Próbka WF82 ma trzy maksima, dominuje maksimum 515K, co różni tę warstwę od pozostałych warstw z grupy Kr-2 ale generalnie jest zgodne dla wszystkich badanych próbek polikrystalicznych.



Rys. 42. Widma termoluminescencji (znormalizowane) warstw z grupy Kr-2

Na rysunku 43 zaprezentowano widma TL dla badanych monokryształów. Dla próbki SCD występuje maksimum 515K, oraz mniejsze dla 350K. Widmo NS posiada maksimum dla 350K oraz drugie mniejsze w temperaturze około 550K.



Rys. 43. Termoluminescencja dla próbek monokrystalicznych.

Analizując termoluminescencję wszystkich badanych próbek pod kątem zastosowań dozymetrycznych, należy zwrócić uwagę na względy praktyczne. Potencjalny dozymetr może być narażony na przypadkowe zmiany temperatury które mogą prowadzić do opróżnienia niektórych pułapek, tym samym zakłamania wyników pomiaru napromieniowania. Drugim aspektem jest możliwość technologicznie powtarzalnej syntezy warstw o powtarzalnych właściwościach strukturalnych i optycznych, a przede wszystkim powtarzalnych wynikach pomiarów TL dla różnych rodzajów promieniowania.

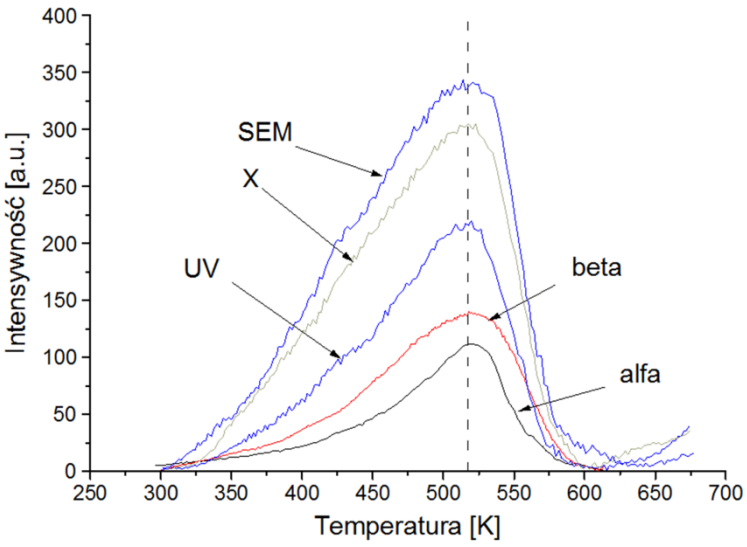
6. Warstwa diamentowa jako dozymetr

Mając powyższe na uwadze wybrano do dalszej analizy próbkę WF28. Warstwa ta powstała w reaktorze Kr-1, w którym syntezowane próbki nie posiadały mierzalnych ilości krystalitów (400), co wydaje się, na podstawie prezentowanych wcześniej wyników warunkiem koniecznym istnienia „niskotemperaturowego" maksimum TL (około 100 ^{0}C). Warstwa ta ma

preferencyjną orientację (111), co w świetle doniesień literaturowych (Rozdział 5.3.3) prawdopodobnie umożliwi optymalizację procesu technologicznego w kierunku zwiększenia czułości dozymetru. Ponadto WF28 (Rozdział 5.2.3, Tabela 8) charakteryzuje najwyższa czystość fazowa, czyli największa z badanych warstw zawartość fazy diamentowej w warstwie. Próbka WF28 jest również warstwą posiadającą „wysokotemperaturowe" maksimum TL, 515K i jest to maksimum które dominuje w widmie termoluminescencji próbki oraz występuje dla wszystkich pozostałych badanych warstw polikrystalicznych.

6.1. TL warstwy diamentowej w zależności od rodzaju promieniowania

Warstwę WF28 badano dla różnych rodzajów promieniowania, wyniki prezentuje rysunek 44:

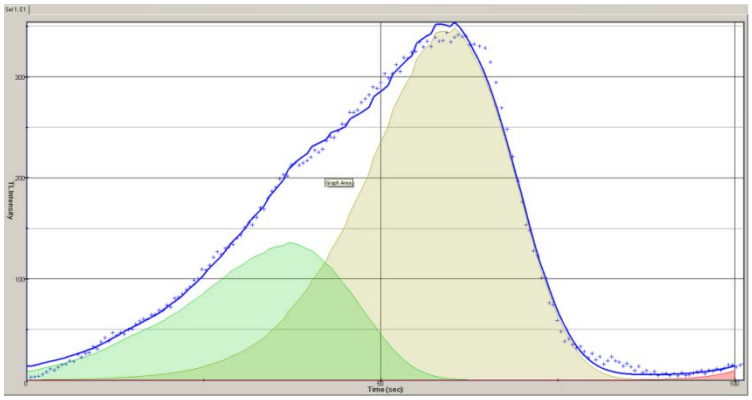


Rys. 44. Termoluminescencja próbki WF28 dla różnych rodzajów promieniowania.

Otrzymane krzywe TL mają podobny kształt i wyraźne maksimum przy około 520K, niezależnie od rodzaju promieniowania.

Przykładową dekonwolucję krzywej TL przedstawia Rys. 45 (zrzut ekranu programu TLanal), parametry dopasowania zebrano w Tabeli 10. Dążąc do

minimalizacji FOM (*Figure of Merit)*, założono istnienie dwóch mechanizmów kinetyki opisujących termoluminescencję warstwy WF28. Pierwszy (FOK - *First Order Kinetics*), dominujący proces spełnia założenia kinetyki pierwszego rzędu, drugi (GOK – *General Order Kinetics)* kinetyki rzędu ogólnego.



Rys. 45. Wynik analizy TL (TLanal) próbki WF28 po oddziaływaniu na warstwę wiązki elektronów.

Jakość dopasowania dla wszystkich pomiarów była zadawalająca i nie przekroczyła wartości FOM równej 5% (Tabela 9). Energie aktywacji dominującego poziomu pułapkowego różnią się nieznacznie (od 0,54 eV do 0,89 eV) w zależności od promieniowania, drugi poziom pułapkowania (GOK) ma podobne wartości energii aktywacji (0,22 eV do 0,29 eV).

Tabela 9. Parametry dopasowania krzywych TL po ekspozycji na różne rodzaje promieniowania.

		E_a [eV]	s [s^{-1}]	s'' [s^{-1}]	b	n_0	FOM [%]
SEM	FOK	0,54	17762	-	-	502828	4,146
	GOK	0,29	-	10045	0,997	2926	
X	FOK	0,65	189534	-	-	5381	4,282
	GOK	0,29	-	3044	3,409	191	
UV	FOK	0,70	713657	-	-	1209800	3,956
	GOK	0,29	-	3681	1,951	29291	
beta	FOK	0,80	70843	-	-	20470302	2,856
	GOK	0,22	-	1,64	0,602	12297247	
alfa	FOK	0,89	372469	-	-	4004475	2,4
	GOK	0,25	-	2,81	0,641	254111	

gdzie: Ea – energia pułapki, s, s'' – częstotliwość próby ucieczki, b – rząd kinetyki, n_0 - początkowa koncentracja ładunku w pułapkach, FOM – jakość dopasowania, FOK – kinetyka pierwszego rzędu, GOK – kinetyka rzędu ogólnego.

Analiza parametru „b", który określa domniemany rząd kinetyki pokazuje, że dla krzywej TL po napromieniowaniu wiązką elektronów, praktycznie oba poziomy pułapkowe podlegają kinetyce pierwszego rzędu. Dla promieniowania UV, alfa oraz beta można zaobserwować obecność pułapek opisywanych kinetyką rzędu drugiego, natomiast dla promieniowania X opis jest bardziej skomplikowany.

6.2. Zdolności akumulacyjne warstw diamentowych

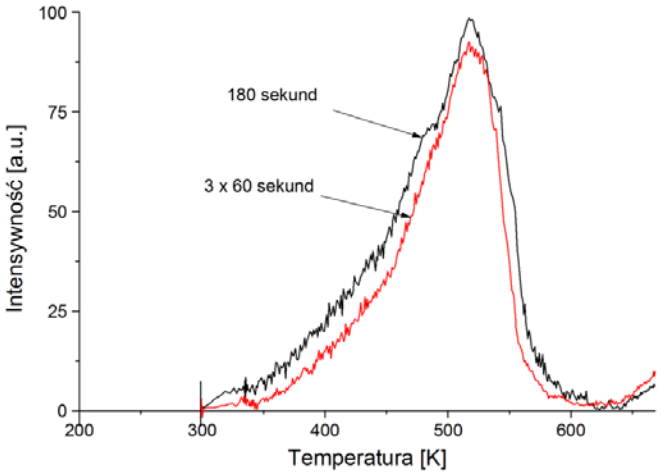
Zbadano zależność intensywności krzywych TL w zależności od chwili zdeponowania dawki. Przyjęto, pomiędzy kolejnymi naświetleniami przerwę godzinną. Rys. 46 przedstawia porównanie intensywności termoluminescencji dla:

- warstwy WF28 „naświetlonej" promieniowaniem X przez 180 sekund w sposób ciągły
- warstwy WF28 eksponowanej na promieniowanie X w cyklu: 60 sekund ekspozycja, przerwa 1h, cykl powtarzano trzykrotnie osiągając sumaryczny czas ekspozycji próbki na promieniowanie X równy 180 s.

Napięcie przyspieszenia lampy rentgenowskiej ustawiono na 30 kV, prąd żarzenia lampy 18 mA.

Otrzymane krzywe TL są podobne, różnice intensywności mogą być pochodną samoczynnego uwalniania się ładunku z pułapek podczas przerw pomiędzy naświetleniami.

W Tabeli 10 zebrano wyznaczone w procesie dekonwolucji krzywych TL, parametry materiałowe badanej warstwy. Założono przyjęty wcześniej schemat: jednego procesu podlegającego kinetyce pierwszego rzędu i jednego mechanizmu podlegającemu kinetyce rzędu ogólnego.



Rys. 46 Krzywe TL dla próbki WF28 po ekspozycji na promieniowanie X w czasie 180 sekund (badanie zdolności akumulacyjnych warstwy).

Energie aktywacji dla obydwu pomiarów są zbliżone. Podobne (ten sam rząd) są wartości częstotliwości prób ucieczki oraz początkowe koncentracje ładunku w pułapkach. Wartość parametru *"b"* sugeruje, że niskotemperaturowy poziom pułapkowy opisywany jest również poprzez kinetykę pierwszego rzędu.

Tabela 10 Parametry dopasowania krzywych TL z rysunku 52

		E_a [eV]	s [s^{-1}]	s'' [s^{-1}]	b	n_0	Maksimum		FOM [%]
							K	a.u.	
180 s	FOK	0,69	295078	-	-	1946980	518	96	5,619
	GOK	0,26	-	2875	0,654	3971	441	24	
3 x 60 s	FOK	0,67	199409	-	-	2131045	520	90	6,223
	GOK	0,23	-	2968	0,661	1063	461	26	

Prezentowany przykład pokazuje, że badana warstwa diamentowa może akumulować dawki promieniowania w stopniu zadawalającym.

6.3. Termoluminescencja warstw w zależności od rodzaju i dawki promieniowania

Dozymetr można skalować dla określonego promieniowania, jednak co do zasady powinien on w zadawalającym stopniu akumulować dawki promieniowania różnego typu. Problem różnych rodzajów promieniowania został

omówiony w Rozdziale 6.1. Poniżej przedstawiono wyniki TL dla warstwy WF28 w funkcji rodzaju promieniowania i wielkości deponowanej dawki.

Promieniowanie β

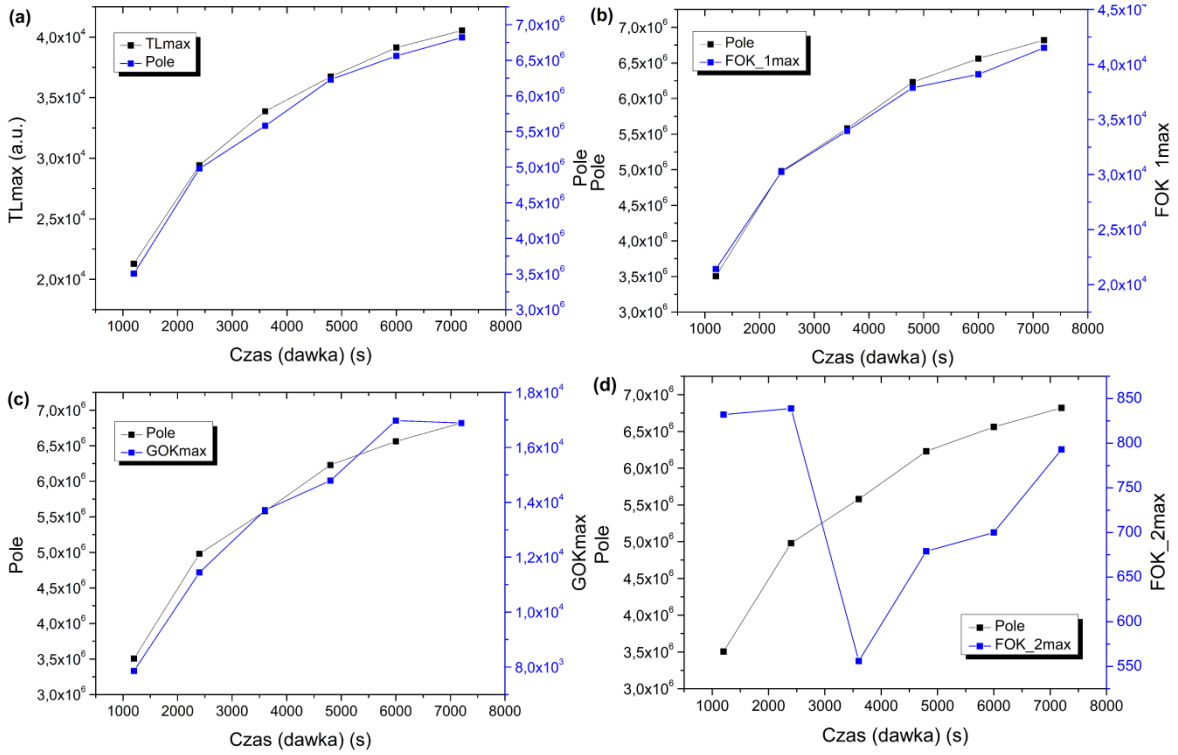
Pomiary prowadzono dla warstwy WF28 przy różnych czasach ekspozycji na promieniowanie β pochodzące z tego samego źródła, o tych samych właściwościach. Analiza dotyczyła parametrów krzywych TL po dekonwolucji oraz zmian wartości maksymalnych krzywych TL, a także zmian wartości maksymalnych składowych krzywych TL po dekonwolucji. Ponieważ skalowanie oraz odczyt dawki dla współcześnie stosowanych dozymetrów prowadzi się w oparciu o porównywanie wartości pola pod krzywą TL odczytaną z dozymetru, wykreślono również tego typu wyniki.

Kierując się wskazaniami FOM dodano do analizy niskotemperaturowy poziom pułapkowy FOK_2, opisywany przez kinetykę rzędu pierwszego.

Tabela 11 Parametry dekonwolucji krzywych TL dla warstwy WF28 po napromieniowaniu promieniami beta

		E_a [eV]	s [s^{-1}]	s'' [s^{-1}]	b	n_0	Maksimum		Pole pod krzywą TL	FOM [%]
							pułapki	TL		
1200 s	FOK_1	0,80	70843	-	-	20470302	21401	21284	3505589	1,656
	GOK	0,22	-	1,65	0,60	12297247	7865			
	FOK_2	0,44	21589	-	-	534013	832			
2400 s	FOK_1	0,78	46707	-	-	13576137	30250	29418	4979884	1,456
	GOK	0,24	-	2,64	0,63	7866927	11443			
	FOK_2	0,48	84707	-	-	230265	839			
3600 s	FOK_1	0,83	115773	-	-	34823566	33974	33875	5579039	1,566
	GOK	0,24	-	2,15	0,60	23167060	13714			
	FOK_2	0,63	9582590	-	-	288356	556			
4800 s	FOK_1	0,76	28469	-	-	15997513	37898	36740	6229703	1,398
	GOK	0,24	-	2,5	0,63	9329478	14786			
	FOK_2	0,43	15218	-	-	184253	679			
6000 s	FOK_1	0,83	122462	-	-	4986968	39106	39126	6561499	1,004
	GOK	0,26	-	3,52	0,64	3465670	16975			
	FOK_2	0,52	150629	-	-	56747	700			
7200 s	FOK_1	0,78	47276	-	-	6057578	41521	40551	6820587	1,213
	GOK	0,26	-	3,96	0,65	3666411	16890			
	FOK_2	0,35	1130	-	-	91999	793			

Wskaźniki FOM (Tabela 11) dla wszystkich analizowanych dawek promieniowania beta są mniejsze niż 2%, co oznacza bardzo dobre dopasowanie krzywych dekonwolucji. Dla wysokotemperaturowego poziomu pułapkowego (FOK_1, maksimum około 530K) energia aktywacji wynosi około 0,78 eV. Drugi zdiagnozowany poziom pułapkowy (GOK, maksimum około 430K)) sądząc po parametrze „b", może być postrzegany jako podlegający prawom kinetyki pierwszego rzędu (b ≈ 0,6) z energią aktywacji od 0,22 do 0,26 eV. Ostatni obserwowany poziom pułapkowy (FOK_2, maksimum poniżej 370K), posiada wartości energii aktywacji z przedziału: 35 do 52 eV.



Rys. 47 (a) Porównanie wartości maksymalnych intensywności dla krzywych doświadczalnych TL próbki WF28 oraz pola pod krzywymi TL dla różnych dawek promieniowania beta, (b) Charakter zmian wartości pola pod krzywymi TL oraz maksimum krzywej FOK_1, (c) jak poprzednio dla poziomu pułapkowego GOK, (d) oraz dla poziomu pułapkowego FOK_2.

Charakter zmian pola powierzchni pod krzywą TL oraz wartości maksymalnych krzywych TL jest , co do kształtu tożsamy (Rys. 47a). Nie obserwuje się również różnic dla zmian w funkcji dawki promieniowania beta dla maksymalnych wartości opisujących krzywe charakteryzujące poziomy pułapkowania: FOK_1 i

GOK (Rys. 47b i Rys. 47c). Może to dowodzić możliwości dalszego akumulowania dawek promieniowania (nie wszystkie pułapki zostały w pełni obsadzone). Niskotemperaturowy poziom pułapkowy został już całkowicie zapełniony (FOK_2, Rys. 47d).

Analizując zmianę intensywności krzywych TL w funkcji dawki promieniowania oraz zmianę pola powierzchni po krzywą TL w funkcji dawki promieniowania, można przyjąć, że dla analizowanych krzywych dominują głównie zmiany FOK_1 oraz nieznacznie GOK.

Promieniowanie X

Do pomiarów użyto promieniowania X uzyskanego z lampy dyfraktometru rentgenowskiego Dron2. Napięcie przyspieszenia lampy ustalono na 30kV a prąd żarzenia na 18 mA. Parametry utrzymywano podczas wszystkich pomiarów, zmieniając tylko czas ekspozycji.

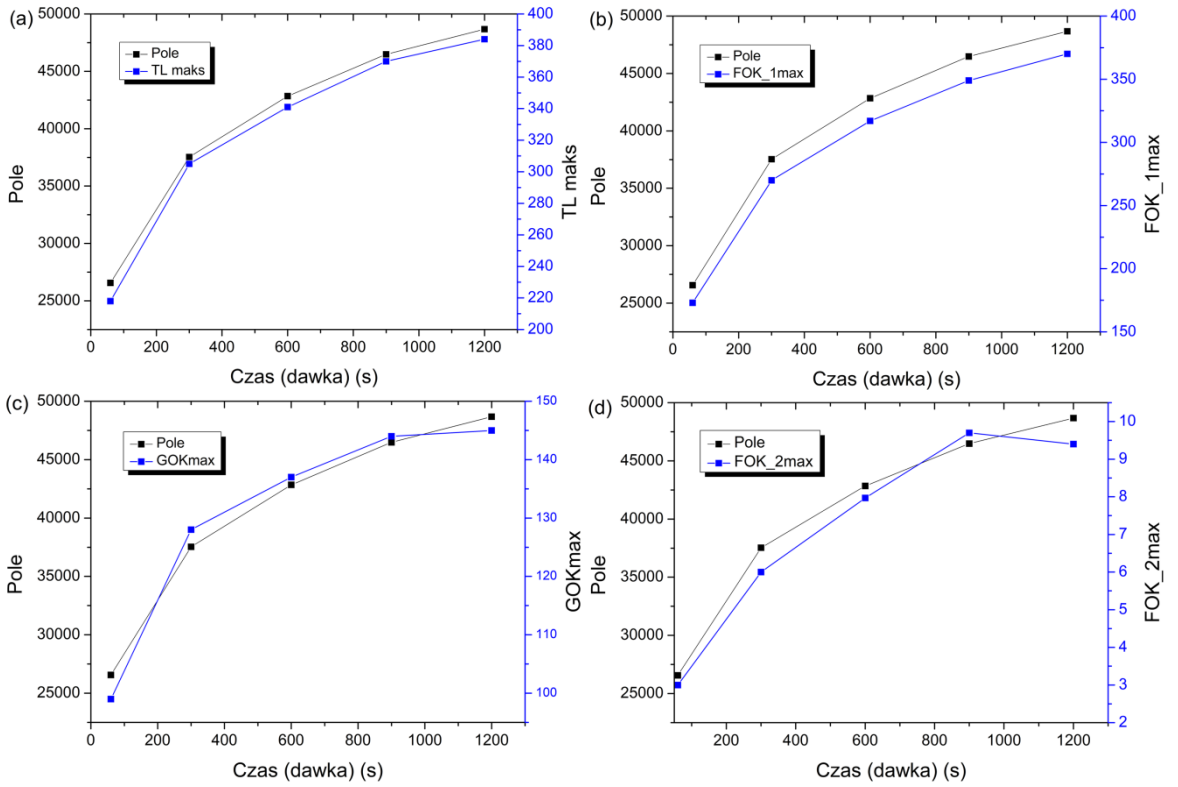
Tabela 12 Parametry dekonwolucji krzywych TL dla warstwy WF28 po napromieniowaniu X

		E_a [eV]	s [s^{-1}]	s'' [s^{-1}]	b	n_0	Maksimum		Pole pod krzywą TL	FOM [%]
							pułapki	TL		
60 s	FOK_1	0,73	1300585	-	-	96988	173	218	26567	1,773
	GOK	0,27	-	2458	2,07	1795	99			
	FOK_2	0,98	21745397373818	-	-	773	3			
300 s	FOK_1	0,72	1153874	-	-	150769	270	305	37540	1,734
	GOK	0,27	-	2584	2,1	2862	128			
	FOK_2	0,94	4334027363777	-	-	1306	6			
600 s	FOK_1	0,67	353220	-	-	117469	317	341	42845	1,512
	GOK	0,32	-	5879	1,92	3566	137			
	FOK_2	0,77	11773534880	-	-	1595	7,97			
900 s	FOK_1	0,67	320955	-	-	227794	349	370	46481	1,51
	GOK	0,32	-	6363	1,88	7134	144			
	FOK_2	0,76	10743050374	-	-	3116	9,7			
1200 s	FOK_1	0,63	132462	-	-	110649	370	384	48674	1.7
	GOK	0,34	-	10525	1,3	2526	145			
	FOK_2	0,77	10799006070	-	-	1446	9,4			

Parametry dekonwolucji krzywych TL dla różnych dawek promieniowania X zebrano w Tabeli 12. Jak poprzednio założono trzy poziomy pułapkowe: FOK_1,

GOK, FOK_2, uzyskując wartości dopasowania FOM poniżej 2%, co jest wynikiem bardzo dobrym.

Energie aktywacji dla założonych poziomów pułapkowych oscylowały w zakresach: FOK_1 – 0,73 do 0,63 eV, GOK – 0,27 do 0,34 eV, FOK_2 – 0,98 do 0,77 eV. Charakter zmian wartości maksymalnych: krzywych TL, składowych dekonwolucji oraz pola pod krzywymi TL w funkcji czasu ekspozycji na promieniowanie X (wielkość dawki), przedstawia Rys. 48.



Rys. 48 (a) Porównanie wartości maksymalnych intensywności dla krzywych doświadczalnych TL próbki WF28 oraz pola pod krzywymi TL dla różnych dawek promieniowania X, (b) Charakter zmian wartości pola pod krzywymi TL oraz maksimum krzywej FOK_1, (c) jak poprzednio dla poziomu pułapkowego GOK, (d) oraz dla poziomu pułapkowego FOK_2.

Jak można zauważyć charakter zmian pola pod krzywymi TL i wartości maksymalnej krzywej TL są zbieżne. Analizy dotyczące składowych dekonwolucji krzywych żarzenia dla wszystkich założonych poziomów pułapkowych, wykazują podobny charakter zmian. Przy założonych czasach ekspozycji (wielkościach dawki) można przyjąć, że badana próbka jest zdolna do dalszej

akumulacji, czyli nie wszystkie poziomy pułapkowe zostały obsadzone, zatem także większe dawki promieniowania X, mogą być rejestrowane.

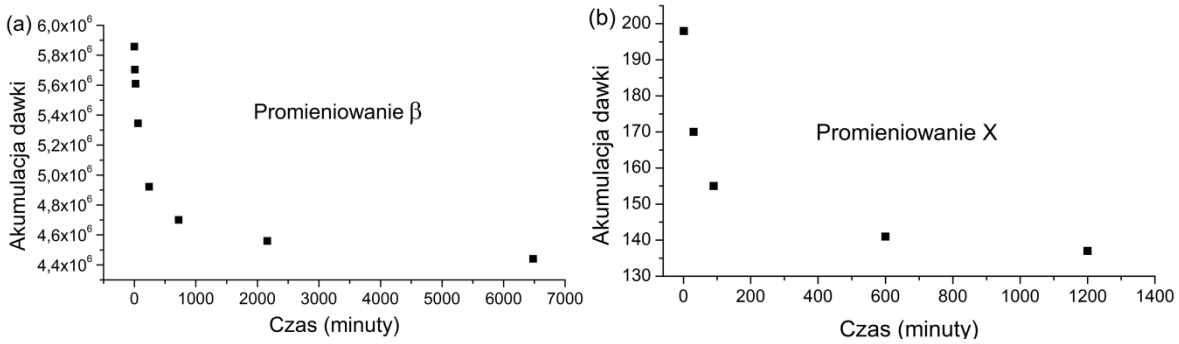
Podsumowanie

Przeprowadzona analiza wykazała możliwości akumulacyjne warstwy diamentowej w odniesieniu do promieniowania beta oraz X. Praktyczna realizacja dozymetru w oparciu o dowolny materiał wymaga powtarzalności materiału oraz metody odczytu zarejestrowanej przez dozymetr dawki promieniowania. Mając to na uwadze i kierując się przeprowadzoną analizą zmian krzywych TL w zależności od dawki promieniowania, wydaje się słuszne przyjęcie jako miernika akumulowanej przez dozymetr dawki, pola pod krzywą żarzenia.

6.4. Badania czasu przechowywania informacji o dawce promieniowania

Pomiary czasu przechowywania zakumulowanej dawki promieniowania jonizującego (*fading*) prowadzono na warstwie WF28 dla promieniowania beta oraz X. Przy zachowaniu uprzednio zdefiniowanych dawek promieniowania badano krzywe TL po różnych czasach od zdeponowania dawki.

Rysunek 49 prezentuje zmiany pola pod krzywymi TL dla próbki WF28 eksponowanej na promieniowanie beta (a) oraz X (b) po upływie założonego czasu.



Rys. 49 Charakter zmian w funkcji czasu, wielkości akumulowanej dawki promieniowania dla warstwy WF28: (a) promieniowanie beta, (b) promieniowanie X.

Idealny dozymetr powinien przez bardzo długi czas przechowywać informację o „przyjętej" dawce promieniowania. Oznacza to, że zapełnione po napromieniowaniu poziomy pułapkowe materiału z którego wykonano dozymetr, są „odporne" na przypadkowe (niewielkie wzrosty temperatury, światło) bodźce zewnętrzne i uwalnianie zapułapkowanego ładunku jest pomijalne lub niewielkie. Przeprowadzone dla warstwy WF28 badania wykazały, że początkowo samoczynne uwalnianie się ładunku zgromadzonego w pułapkach następuje dość szybko, jednak po pewnym czasie jest to zjawisko marginalne.

Analiza zmian dla promieniowania beta (Rys. 49a) pokazuje, że pomiędzy pierwszym pomiarem napromieniowania warstwy a drugim pomiarem, procentowy spadek dawki zakumulowanej wynosi: 3% co oznacza średnio 0,3% spadku w każdej minucie analizowanego przedziału. Dla dwóch ostatnich mierzonych wartości z wykresu (Rys. 49a) procentowy spadek liczony na każdą minutę z przedziału wynosi: 0,0007%, co jest wielkością o trzy rzędy mniejszą.

Podobnie jest dla promieniowania X. Odpowiednio mierzone spadki dawki zakumulowanej wynoszą odpowiednio: 0,5% - pierwszy przedział i 0,005% - dla ostatniego zmierzonego przedziału. Należy jednak zauważyć, że dla promieniowania beta pomiary zakończono po 108 godzinach, zaś dla promieniowania X po 20 godzinach.

Wartości zmian w całym mierzonym przedziale dla promieniowania beta wynoszą: spadek o 24% pomiędzy pierwszym i ostatnim pomiarem (0,0037% na

każdą minutę przechowywania próbki), dla promieniowania X: spadek o 31% pomiędzy pierwszym i ostatnim pomiarem (0,026% na każdą minutę przechowywania próbki). Można więc wstępnie założyć, że dla promieniowania beta oraz X całkowita strata mierzonej wartości pola pod krzywymi TL (ilość przyjętej przez warstwę dawki promieniowania) nie przekracza 30% wartości początkowej.

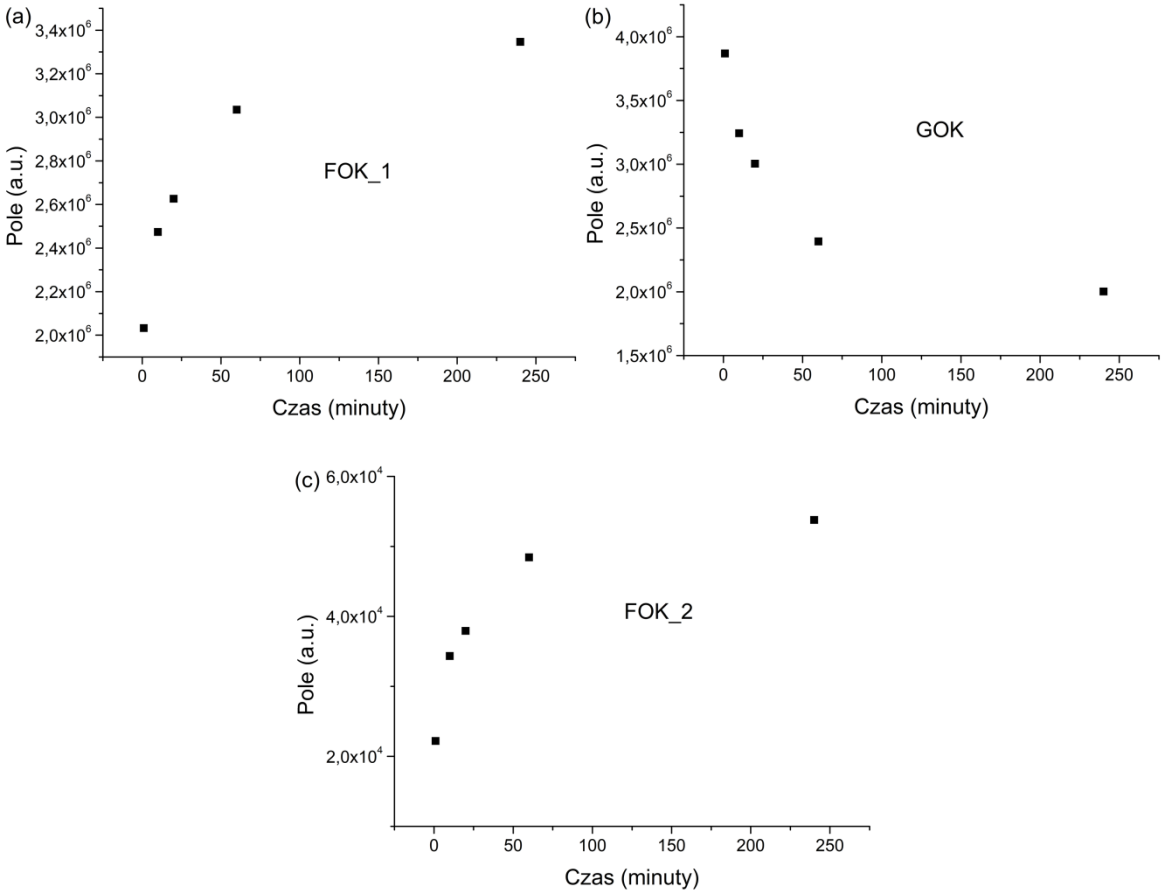
Szukając przyczyn omawianych powyżej spadków zdolności akumulacyjnych, warto przeprowadzić analizę zmian obserwowanych w procesach dekonwolucji krzywych TL dla wartości początkowych i w punktach charakteryzujących się stosunkowo dużymi spadkami wartości zakumulowanej dawki (pierwsze pięć punktów pomiarowych). W Tabeli 13 zamieszczono opis ilościowy analizowanych krzywych TL oraz krzywych opisujących zdiagnozowane poziomy pułapkowe dla promieniowania beta.

Tabela 13 Parametry dekonwolucji krzywych TL (fading) dla warstwy WF28 po napromieniowaniu beta

Pomiar po: minuty	Opis pułapek	E_a [eV]	s [s^{-1}]	s'' [s^{-1}]	b	n_0	Pole pod krzywą		Maksimum TL	FOM [%]
							pułapki	TL		
1	FOK_1	0,91	4663293	-	-	62290940	2032959	5857077	35020	0,886
	GOK	0,22	-	8,5	0,59	118502721	3868304			
	FOK_2	0,79	7745338459	-	-	679531	22182			
10	FOK_1	0,95	1001789	-	-	1063906881	2473391	5704057	34463	1,066
	GOK	0,27	-	3,1	0,71	1394776486	3243062			
	FOK_2	0,56	200869	-	-	16040661	34336			
20	FOK_1	0,92	524180	-	-	249981189	2626143	5609568	35052	1,235
	GOK	0,29	-	5,1	0,81	285930940	3004175			
	FOK_2	0,56	156399	-	-	3610382	37932			
60	FOK_1	0,82	90306	-	-	1521770707	3034658	5345270	34587	1,204
	GOK	0,32	-	18	0,71	806034957	2394578			
	FOK_2	0,51	14358	-	-	22452222	48433			
240	FOK_1	0,85	173211	-	-	1065432752	3346718	4921323	34279	1,015
	GOK	0,33	-	17	0,71	637246527	2001930			
	FOK_2	0,50	10860	-	-	17119263	53780			

Analiza maksimum krzywych TL (Tabela 13) sugeruje, że ich wartości zmieniają się niewiele. Wyraźne są natomiast zmiany pola pod krzywymi TL (Rys. 49a) oraz zmiany pól składowych dekonwolucji (Rys. 50).

Dla porządku warto przypomnieć metodykę prowadzonych pomiarów. Po wygrzaniu w temperaturze 400 ^{0}C próbkę poddano napromieniowaniu beta, tą samą dawką dla wszystkich badań. Następnie próbka w zamkniętej metalowej szalce oczekiwała na pomiar TL. Temperatura otoczenia podczas cyklu badań pozostawała stała (możliwe zmiany ± 3 ^{0}C). Pomiar TL prowadzono na tej samej aparaturze w identycznym cyklu pomiarowym. Można zatem wykluczyć wpływ warunków zewnętrznych na zdolności akumulacyjne badanej próbki i obserwowane (Rys. 50) zmiany.



Rys. 50 Porównanie zmian pola pod krzywymi dekonwolucji dla pomiarów TL próbki WF28, przy jednakowej dawce promieniowania beta, w funkcji upływu czasu od chwili napromieniowania. (a) FOK_1, (b) GOK, (c) FOK_2

Analizując dane z Tabeli 13 warto zauważyć niskie energie aktywacji poziomu pułapkowego GOK (0,22 do 0,33 eV). Pomimo opisanej wcześniej procedury przechowywania próbki po napromieniowaniu, nie można pominąć faktu, że była ona przechowywana w temperaturze około 300K, co może być temperaturą

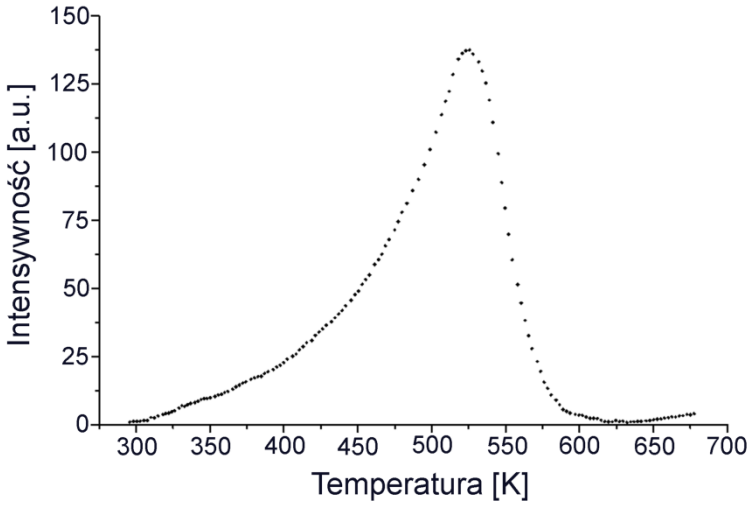
wystarczającą do uwolnienia części ładunku zapułapkowanego w pułapkach GOK. Zarówno energia aktywacji poziomu FOK_1 (0,82 do 0,95 eV) oraz poziomu FOK_2 (0,50 do 0,79 eV) są wyższe, co zapewne uniemożliwia uwalnianie ładunku z tych pułapek w temperaturze pokojowej. Ładunek uwalniany z pułapek poziomu GOK, po przejściu do pasma przewodzenia prawdopodobnie nie trafia do pasma walencyjnego lecz jest przechwytywany przez pułapki FOK_1 i FOK_2. Problem ten będzie przedmiotem dalszych badań.

6.5. Termoluminescencja warstw diamentowych po ekspozycji na wybrane rodzaje promieniowania stosowane w onkologii radiacyjnej

Dla warstwy WF28 wykonano pomiary termoluminescencji po ekspozycji na promieniowanie wykorzystywane w procedurach medycznych stosowanych w placówkach zajmujących się diagnostyką i leczeniem schorzeń nowotworowych.

Z przyczyn technicznych pomiary wykonano dla promieniowania wiązką fotonów o energii nominalnej 6 MV (co oznacza, że promieniowanie to powstało w wyniku hamowania elektronów o energii 6 MeV [179, 180]), które znajduje zastosowanie w radioterapii [181-183].

Próbkę przygotowano w sposób opisany w poprzednim rozdziale i naświetlano dawką 2 Gy. Jest to jedna z dawek „frakcyjnych" podawanych choremu dziennie podczas kuracji która trwać może kilka tygodni w cyklu: pięć dni kolejne dawki, dwa dni przerwy. Przerwy są konieczne dla regeneracji zdrowej tkanki, która następuje szybciej niż dla komórek nowotworowych (ograniczanie skutków ubocznych) [184, 185].



Rys. 51 Termoluminescencja warstwy WF28 na dawkę promieniowania (2Gy) wiązki fotonów o energii 6 MV.

Jak widać krzywa TL dla analizowanego przypadku (Rys. 51) ma kształt podobny do krzywych termoluminescencji uzyskiwanych dla próbki WF28 przy innych rodzajach promieniowania. Maksimum krzywej oscyluje wokoło 515 do 525K, co również jest zgodne z poprzednimi wynikami. Analizę składowych dekonwolucji (położenie i parametry poziomów pułapkowych) przedstawia Tabela 14.

Tabela 14 Parametry dekonwolucji krzywej TL z Rys. 57

		E_a [eV]	s	s''	b	n_0	FOM [%]
6 MV	FOK_1	0,94	12557926	-	-	2826353	2,69
	GOK	0,34	-	96	0,58	867153	
	FOK_2	0,44	16184	-	-	60729	

Dane z Tabeli 14 dość dobrze korespondują z wcześniej uzyskiwanymi wynikami. Może to oznaczać, że niezależnie od rodzaju promieniowania dla próbki WF28 kształt krzywej termoluminescencji oraz położenie (w skali energii) poziomów pasm pułapkowych odpowiedzialnych za akumulację ładunku po ekspozycji na promieniowanie, pozostaje w pewnych granicach niezmienne.

Zaprezentowany przykład udowadnia, że niedomieszkowana warstwa diamentowa może służyć jako czujnik (dozymetr) promieniowania stosowanego w radiologii onkologicznej. W jakim zakresie i czy dla wszystkich procedur

stosowanych w radiologii, powinno być przedmiotem dalszych badań, które należy mieć nadzieję, nastąpią.

7. Podsumowanie i wnioski

Celem prezentowanej pracy było zbadanie możliwości wykorzystania warstw diamentowych jako dozymetrów promieniowania jonizującego, a w szczególności jako dozymetrów sumarycznej dawki promieniowania podczas diagnostyki i radioterapii onkologicznej.

Do badań wykorzystano sześć warstw polikrystalicznych syntezowanych na podłożu krzemowym oraz dwie próbki monokrystaliczne.

Próbki polikrystaliczne podzielone były na dwie grupy. Grupa pierwsza syntezowana w reaktorze KR-1 (WF28, WF19, WF22), grupa druga syntezowana w reaktorze KR-2 (WF68, WF77, WF82). Próbki monokrystaliczne (SCD i NS) syntezowane były: SCD – proces CVD (z opisu producenta), NS – prawdopodobnie HPHT (choć to tylko przypuszczenie).

Wykonano szereg badań strukturalnych (SEM, dyfrakcja, spektroskopia Ramana), i optycznych (fotoluminescencja, katodoluminescencja), zbadano termoluminescencję wszystkich próbek. Do badań szczegółowych wybrano próbkę WF28.

Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono:

- Analiza fotografii SEM badanych warstw polikrystalicznych pozwala stwierdzić różnice w wielkościach krystalitów i prawdopodobne różnice w teksturze. Obydwa parametry zależą od warunków syntezy: temperatury podłoża, temperatury włókna, odległości podłoże – włókno i wielu innych, pośród których skład mieszaniny gazów reakcyjnych i geometria reaktora były zdecydowanie różne dla stanowisk KR-1 i KR-2. Na podstawie

przeprowadzonych procesów syntezy można jednak postawić tezę, że przy założonych parametrach technologicznych syntezy warstw polikrystalicznych wykonywane w tym samym reaktorze będą powtarzalne.

- Pomiary dyfrakcyjne potwierdziły prawidłowość stałych sieci badanych warstw (Tabela 6), przede wszystkim jednak ujawniły preferencyjne uporządkowanie krystalitów warstw. Dla próbek syntezowanych w KR-1 nie stwierdzono obecności krystalitów o orientacji (400). Próbki WF19 i WF22 mają teksturę (220), dla próbki WF28 stwierdzono preferencyjne uporządkowanie (111). W warstwach syntezowanych w reaktorze KR-2 występują krystality o orientacji (400), która dominuje dla próbki WF68. Dla próbek WF77 i WF82 przeważa orientacja (111).
- Pomiary ramanowskie ujawniły, że spośród analizowanych warstw CVD, podłoża WF28 i WF19 mają najlepszej jakości krystality (FWHM warstw równe 6,26 cm^{-1}), natomiast parametr „czystość fazowa" dla WF28 równy 0,993 dowodzi najmniejszej zawartości faz nie diamentowych.
- Badania fotoluminescencji analizowanych próbek są w istocie wskazówkami dla technologów zajmujących się syntezą warstw. Tezę tę potwierdzają trzy zdiagnozowane grupy defektów: pierwsza to defekty powiązane z obecnością atomów wolframu. Atomy tego pierwiastka są wprost pochodną metody syntezy HFCVD (próbka podczas syntezy znajduje się poniżej wolframowego włókna). Dalszych badań wymaga metoda umieszczenia podłoża na którym odbywa się synteza ponad włóknem wolframowym. Technologicznie jest to możliwe, jednak czy zapobiegnie to przenikaniu atomów wolframu do syntezowanych warstw diamentu, to problem dalszych badań. Grupa druga to centra powiązane z azotem. Wydaje się, że tej domieszki trudno będzie uniknąć. Azot jako składowa powietrza zawsze w jakimś stopniu będzie obecny podczas

syntezy HFCVD. Grupa trzecia to domieszki tlenu. Pierwiastek ten w procesie technologicznym HFCVD jest równie trudny do eliminacji jak azot. Warto zaobserwować, że dla próbek syntezowanych w reaktorze KR-1 wypadkowa krzywych luminescencji (maksimum) oscyluje wokół wartości 2,1 eV, dla grupy warstw z reaktora KR-2 maksimum wynosi 1,85 eV, podobnie, bo 1,9 eV dla próbek monokrystalicznych.

- Zbadano katodoluminescencję analizowanych próbek. Dla próbek syntezowanych w reaktorze KR-1 (przeważają krystality (111) lub (220)) dominuje maksimum 435 nm (2,88 eV – *A-band*) (Rys. 37), które może świadczyć o przeważającej obecności defektów strukturalnych. Dla próbek syntezowanych w reaktorze Kr-2 (znaczące wystąpienia krystalitów o orientacji (400)), dominuje maksimum 603,7 nm (choć dla warstwy WF82 – 577,8 nm). Pasmo „A" jest widoczne, a jego intensywność rośnie (Rys. 38) wraz ze wzrostem zawartości krystalitów o orientacji (111) w warstwach (Tabela 5).
- Zbadano termoluminescencję analizowanych warstw dla promieniowania UV. Próbki syntezowane w reaktorze KR-1 mają podobne krzywe TL, z maksimum dla temperatury 515K. Dla próbek z grupy KR-2: WF68 i WF77 które posiadają podobne widma katodoluminescencji (Rys. 38), widma TL również są podobne, z dominującym niskotemperaturowym maksimum w okolicy 370K. Dla próbki WF82 (duża zawartość krystalitów (331), różne od pozostałych widmo katodoluminescencji), widmo TL jest zbliżone kształtem do widm z grupy KR-1 (dominuje wysokotemperaturowe maksimum 515K). Badane monokryształy charakteryzuje silne maksimum niskotemperaturowe TL (350K), co dyskwalifikuje badany materiał w zastosowaniach dozymetrycznych (duże prawdopodobieństwo przypadkowego uwalniania ładunku z pułapek).

- Analiza przeprowadzonych pomiarów oraz możliwości technologicznych wskazuje jednoznacznie na warstwy z grupy KR-1 jako najlepiej rokujące w zastosowaniach dozymetrycznych. Dla próbek tych nie zaobserwowano mierzalnej w dyfrakcji rentgenowskiej ilości krystalitów (400), a w pomiarach katodoluminescencji charakteryzuje je dominujące maksimum 435 nm. To ważne z technologicznego punktu widzenia kryteria selekcji. Wykonane dla tych warstw pomiary termoluminescencji dla promieniowania UV, wykazują istnienie dominującego maksimum dla temperatury około 515K do 520K (powyżej 240 ^{0}C), co wydaje się temperaturą na tyle wysoką by uniknąć przypadkowego opróżniania pułapek. Mając powyższe na uwadze do dalszych badań wybrano warstwę WF28 jako potencjalny materiał na dozymetr.
- Dla warstwy WF28 wykonano pomiary odpowiedzi TL dla różnych rodzajów promieniowania (Rys. 44). Krzywe termoluminescencji mają podobny kształt z maksimum w okolicy 520K. Analiza energii aktywacji pułapek wskazuje na podobne wartości niezależnie od rodzaju promieniowania
- Zbadano właściwości akumulacyjne warstwy WF28 dla tej samej dawki promieniowania X, zdeponowanych w różnym czasie. Krzywe TL są podobne, różnica ich intensywności (Rys. 46) może wynikać z samoczynnego uwalniania się ładunku podczas przerw pomiędzy naświetleniami, co zostało wstępnie wykazane w rozdziale 6.2.
- Zbadano przydatność warstw polikrystalicznego diamentu jako materiału dozymetrycznego i sposobu odczytywania zakumulowanej dawki promieniowania, dla dwóch rodzajów promieniowania jonizującego. Dla promieniowania beta oraz promieniowania X należy, analizując przyjętą metodę pomiaru, uznać że metoda sumowania pola pod odczytaną krzywą TL warstwy, jest metodą właściwszą dla pomiarów akumulacji dawki

promieniowania zaabsorbowanej przez dozymetr. Dla badanych rodzajów promieniowania, przeprowadzone pomiary wskazują na dalsze możliwości akumulacji (Rys. 47 i Rys. 48).

- Badania czasu przechowywania zakumulowanej dawki promieniowania (*fading*), prowadzą do wniosku, że początkowo sumaryczne uwalnianie się ładunku z pułapek następuje stosunkowo szybko, jednak po pewnym czasie (kilka godzin) jest to zjawisko pomijalne.
- Pomiary termoluminescencji warstwy WF28 przeprowadzone dla promieniowania (6 MeV) wykorzystywanego w radioterapii [181-183], wykazują zbieżność kształtu krzywych TL z innymi rodzajami promieniowania. Podobne też są energie aktywacji poziomów pułapkowych akumulujących wzbudzony promieniowaniem ładunek.

Przeprowadzone badania wykazały możliwość syntezy niedomieszkowanej, polikrystalicznej warstwy diamentowej na podłożu krzemowym jako pełnowartościowego dozymetru różnych rodzajów promieniowania, również wykorzystywanego w radiologii. Komercyjne wykorzystanie tego typu dozymetrów wymaga jednak dalszych pogłębionych badań zwłaszcza w kierunku innych rodzajów promieniowania w tym, na przykład wykorzystywanego w brachyterapii. Nie ulega jednak wątpliwości, że jest to materiał o dużych możliwościach i jak wykazano, możliwy do syntezy w powtarzalny i w pełni kontrolowany sposób.

8. Streszczenie

Celem rozprawy było wykazanie przydatności niedomieszkowanych polikrystalicznych warstw diamentowych jako dozymetrów promieniowania UV oraz promieniowania jonizującego. Pomiary poszerzono o promieniowanie stosowane w onkologii radiacyjnej.

Zbadano sześć warstw syntezowanych w różnych warunkach oraz dwie próbki monokrystaliczne. Przeprowadzono szereg pomiarów strukturalnych (SEM, dyfrakcja rentgenowska, spektroskopia Ramana) oraz optycznych (fotoluminescencja, katodoluminescencja, termoluminescencja).

Pomiary strukturalne wykazały stabilną zależność jakości warstw (położenie maksimum diamentowego, zawartość fazy diamentowej w warstwie) oraz tekstury od warunków syntezy. Fotoluminescencja ujawniła zawartość w warstwach zanieczyszczeń procesowych takich jak atomy wolframu, azotu i tlenu. Są to istotne wskazówki technologiczne wymagające dalszych badań.

Wykazano, że próbki o teksturze (111) lub (220) w pomiarach katodoluminescencji charakteryzuje maksimum 432 nm oraz w pomiarach termoluminescencji dla UV maksimum dla temperatury około 515K.

Dla wybranej próbki o teksturze (111) wykonano pomiary TL dla różnych rodzajów promieniowania, krzywe mają podobny kształt z maksimum w okolicy 520K. Właściwości akumulacyjne warstwy wskazują na jej przydatność jako dozymetru, co potwierdzają badania czasu przechowywania zdeponowanej dawki promieniowania (fading). Próbka posiada prawidłową krzywą TL dla promieniowania stosowanego w radioterapii.

9. Abstract

The aim of the dissertation was to prove the usefulness of undoped polycrystalline diamond layers as dosimeters of UV radiation and ionizing radiation. The measurements were extended to the radiation used in oncological radiotherapy.

Six diamond layers synthesized under different conditions and two monocrystalline samples were tested. A number of structural (SEM, X-ray diffraction, Raman spectroscopy) and optical (photoluminescence, cathodoluminescence, thermoluminescence) measurements were performed.

The structural measurements showed a stable dependence of the quality of the diamond layers (the position of the diamond peak, the content of the diamond phase in the layer) and the texture on the synthesis conditions. Photoluminescence revealed the content of process contaminants such as tungsten, nitrogen and oxygen in the layers. These are important technological guidelines that require further research.

It was shown that samples with the texture (111) or (220) are characterized by a maximum of 432 nm in cathodoluminescence measurements and a maximum for a temperature of about 515K in thermoluminescence measurements for UV.

For the selected sample with the texture (111), TL measurements were made for different types of radiation, the curves have a similar shape with a maximum around 520K. The accumulative properties of the layer indicate its suitability as a dosimeter, which is confirmed by the research on the storage time of the deposited radiation dose (*fading*). The sample has the correct TL curve for radiation used in radiotherapy.

10. Spis tabel

Tabela 1. Podział spektrum promieniowania UV na podzakresy [98]. *30*

Tabela 2. Podsumowanie warunków technologicznych analizowanych warstw *51*

Tabela 3. Zestawienie grubości warstw i wielkości średnich krystalitów. *54*

Tabela 4 Intensywności $Ihklpowder$ i kąty Bragga,refleksów dyfrakcji rentgenowskiej dla proszku diamentowego. Kąty podano dla padającej długości fali 1,5405Å. Wartości pochodzą z pracy [119] oraz pomiarów własnych. *59*

Tabela 5 Preferencyjne uporządkowanie badanych warstw *63*

Tabela 6. Wybrane parametry strukturalne analizowanych polikrystalicznych warstw diamentowych. *65*

Tabela 7 Niektóre maksima widm Ramana które mogą wystąpić w warstwach HF CVD [115] *74*

Tabela 8 Wyniki badań strukturalnych próbek metodą pomiarów widm Ramana *76*

Tabela 9. Parametry dopasowania krzywych TL po ekspozycji na różne rodzaje promieniowania. *97*

Tabela 10 Parametry dopasowania krzywych TL z rysunku 52 ..... *99*

Tabela 11 Parametry dekonwolucji krzywych TL dla warstwy WF28 po napromieniowaniu promieniami beta *100*

Tabela 12 Parametry dekonwolucji krzywych TL dla warstwy WF28 po napromieniowaniu X *102*

Tabela 13 Parametry dekonwolucji krzywych TL (fading) dla warstwy WF28 po napromieniowaniu beta .. *106*

Tabela 14 Parametry dekonwolucji krzywej TL z Rys. 57 ..... *109*

11. Spis rysunków

Rys. 1 Liczba publikacji naukowych na temat termoluminescencji w różnych materiałach. 8

Rys. 2 Liczba publikacji dotyczących termoluminescencyjnych materiałów dozymetrycznych..... 11

Rys. 3. Wykres fazowy węgla (za [52]).. 15

Rys. 4. Przykładowy schemat aparatury do syntezy diamentu z zastosowaniem plazmy wzbudzonej mikrofalowo (MPCVD) [61]. 17

Rys. 5. Schemat aparatury umożliwiającej syntezę warstw diamentowych metodą HFCVD [61]. 18

Rys. 6. Procesy zachodzące podczas wzrostu warstw diamentowych w metodach CVD [67]. 19

Rys. 7. Diagram Bachmanna [70] 21

Rys. 8. Reakcje chemiczne odpowiedzialne za wzrost fazy diamentowej (na podstawie [61, 69]). 23

Rys. 9 Centra azotowe w sieci krystalicznej diamentu 26

Rys. 10 Przykład struktury pasmowej ciała stałego. E_V, E_C- odpowiednio wierzchołek i dno pasma walencyjnego i pasma przewodnictwa. D_e i D_h reprezentują poziomy pułapkowe odpowiednio dla elektronów i dziur (na podstawie [12]). 36

Rys. 11 Uproszczony schemat poziomów energetycznych w ciałach stałych i możliwych przejść elektronowych: (1) kreacja pary elektron-dziura; (2) i (5) odpowiednio wychwytywanie elektronów i dziur; (3) i (6) uwalnianie elektronów i dziur; (4) i (7) rekombinacja pośrednia; (8) rekombinacja bezpośrednia. Czerwone strzałki (przejście 3 i 6) oznaczają mechanizm TSC (Thermally Stimulated Current a niebieskie strzałki (przejścia 4 i 7) przedstawiają mechanizm TL (ThermoLuminescence) (na podstawie [12]). 38

Rys. 12. (a) Pułapka elektronowa o energii E_t (poniżej dna pasma przewodnictwa E_c); (b) rozkład potencjału kulombowskiego φ (r) na defekcie. 39

Rys. 13 Przykładowa widmo TL (krzywa jarzenia) (na podstawie [105]). 40

Rys. 14. Model OTOR (na podstawie [106, 107]). 41

Rys. 15. Schematy ideowe reaktorów HFCVD wykorzystywanych do syntezy warstw diamentowych analizowanych w prezentowanej dysertacji. 50

Rys. 16. Zależność rozdzielczości skaningowego mikroskopu elektronowego od napięcia przyspieszającego elektrony [111]. 52

Rys. 17. Morfologie badanych warstw diamentowych: (a) WF28, (b) WF19, (c) WF22, (d) WF68, (e) WF77, (f) WF82. Wszystkie fotografie wykonano przy powiększeniu 20k. 53

Rys. 18. Przekrój (cross-section) przykładowej warstwy diamentowej. 53

Rys. 19. Zależność grubości warstwy w funkcji wielkości krystalitów dla próbek syntezowanych w reaktorach KR-1 i Kr-2. 54

Rys. 20 Zasada dyfrakcji rentgenowskiej. Czoło fali rentgenowskiej pada z wektorem falowym k pod kątem Bragga α na dwóch płaszczyznach sieci. Płaszczyzny sieci są oddalone od siebie o d. Fala padająca jest odchylana sprężyście do fali wychodzącej z wektorem falowym k' [118]. 56

Rys. 21. Komórka elementarna sieci diamentu [118]. Atomy narożne komórki pierwotnej są zaznaczone małymi kółkami. Cztery najbliższe sąsiednie wiązania dla każdego atomu są narysowane liniami ciągłymi. Początek układu współrzędnych $e1, e2, e3\}$ znajduje się w jednym narożnym atomie komórki elementarnej. Komórka elementarna ma narożne długości a. Odległość do najbliższych atomów sąsiednich wynosi a√3/4. 57

Rys. 22 Obliczone intensywności i kąty dla refleksów Bragga w układzie jednoatomowym struktury diamentowej, dla powierzchniowo centrowanej sieci sześciennej (face cntered cubic: fcc). Obliczenia zostały wykonane dla stałej sieci a=3,5668 Å i długość fali rentgenowskiej $K_{\alpha 1}$ miedzi. Dla każdego kąta podano indeksy Millera (hkl) [118]. 58

Rys. 23 Schemat układu dyfraktometru (na podstawie [118]). *61*

Rys. 24 (a) Dyfraktogram próbki wzorcowej S_iO_2. (b) Dyfraktogram kwarcu [120]. *61*

Rys. 25 Dyfraktogramy analizowanych warstw diamentowych. Wykresy znormalizowano. *62*

Rys. 26. Trzy typy rozpraszania fotonów: rozpraszanie Rayleigha i rozpraszanie Ramana (Stokesa i anty-Stokesa)(na podstawie [131]). *68*

Rys. 27. Stanowisko pomiarowe widm Ramana. *72*

Rys. 28, Wykresy widm Ramana dla reprezentatywnych próbek. (a) WF22 (reaktorKR-1), (b) WF68 (reaktor KR-2, (c) SCD (monokryształ CVD). *73*

Rys. 29 Przykładowe widmo Ramana (WF68) po procesie dekonwolucji. *74*

Rys. 30 „Drzewo genealogiczne" zjawisk luminescencyjnych [12]. Przedrostek terminu luminescencja rozróżnia sposoby wzbudzenia, natomiast opóźnienie między wzbudzeniem a emisją rozróżnia fluorescencję i fosforescencję. *78*

Rys. 31 Schematy przejść energetycznych dla zjawiska fosforescencji (na rys. mechanizm termoluminescencji): (a) pułapkowanie elektronów w wyniku napromieniowania, (b) termoluminescencja (fosforescencja), T - centrum pułapkowe, RC - centrum rekombinacji promienistej. *79*

Rys. 32 Widma fotoluminescencji dla próbek WF28, WF68, SCD. *80*

Rys. 33. Rodzaje sygnałów powstałych w wyniku oddziaływania elektronów SEM z materią. *82*

Rys. 34. a) Objętość oddziaływania i typy sygnałów generowanych w materiale próbki (przykład dla miedzi), b) zależność głębokości penetracji od napięcia przyspieszającego A<B<C [152, 153]. *83*

Rys. 35 Schemat ideowy do rejestracji widma katodoluminescencji [157]. *84*

Rys. 36 Przykład zmian intensywności sygnału katodoluminescencji w funkcji temperatury [166]. *86*

Rys. 37 Widma katodoluminescencji dla próbek z reaktora Kr-1 (normalizowane). *88*

Rys. 38 Widma katodoluminescencji próbek syntezowanych w reaktorze Kr-2 (normalizowane) *89*

Rys. 39 Widma katodoluminescencji dla warstw monokrystalicznych syntezowanych poza UKW. *90*

Rys. 40 Schemat mechanizmów odpowiedzialnych za stymulowaną termicznie luminescencję [174]. *92*

Rys. 41. Widma termoluminescencji (znormalizowane) warstw z grupy Kr-1 ..... *94*

Rys. 42. Widma termoluminescencji (znormalizowane) warstw z grupy Kr-2 ..... *94*

Rys. 43. Termoluminescencja dla próbek monokrystalicznych. *95*

Rys. 44. Termoluminescencja próbki WF28 dla różnych rodzajów promieniowania. *96*

Rys. 45. Wynik analizy TL (TLanal) próbki WF28 po oddziaływaniu na warstwę wiązki elektronów. *97*

Rys. 46 Krzywe TL dla próbki WF28 po ekspozycji na promieniowanie X w czasie 180 sekund (badanie zdolności akumulacyjnych warstwy). *99*

Rys. 47 (a) Porównanie wartości maksymalnych intensywności dla krzywych doświadczalnych TL próbki WF28 oraz pola pod krzywymi TL dla różnych dawek promieniowania beta, (b) Charakter zmian wartości pola pod krzywymi TL oraz maksimum krzywej FOK_1, (c) jak poprzednio dla poziomu pułapkowego GOK, (d) oraz dla poziomu pułapkowego FOK_2. ..... *101*

Rys. 48 (a) Porównanie wartości maksymalnych intensywności dla krzywych doświadczalnych TL próbki WF28 oraz pola pod krzywymi TL dla różnych dawek promieniowania X, (b) Charakter zmian wartości pola pod krzywymi TL oraz maksimum krzywej FOK_1, (c) jak poprzednio dla poziomu pułapkowego GOK, (d) oraz dla poziomu pułapkowego FOK_2. ..... *103*

Rys. 49 Charakter zmian w funkcji czasu, wielkości akumulowanej dawki promieniowania dla warstwy WF28: (a) promieniowanie beta, (b) promieniowanie X. *105*

Rys. 50 Porównanie zmian pola pod krzywymi dekonwolucji dla pomiarów TL próbki WF28, przy jednakowej dawce promieniowania beta, w funkcji upływu czasu od chwili napromieniowania. (a) FOK_1, (b) GOK, (c) FOK_2 ..... *107*

Rys. 51 Termoluminescencja warstwy WF28 na dawkę promieniowania (2Gy) wiązki fotonów o energii 6 MV. *109*

12. Spis literatury

1. Meléndrez, R.; Chernov, V.; May, P.; Castaneda, B.; Pedroza-Montero, M.; Barboza-Flores, M., Thermoluminescence assessment of 0.5, 1.0 and 4.0 μm thick HFCVD undoped diamond films. *Physica Status Solidi A: Applications and Materials Science* **2009,** 206, (9), 2103-2108.
2. Preciado-Flores, S.; Schreck, M.; Meléndrez, R.; Chernov, V.; Bernal, R.; Cruz-Vázquez, C.; Brown, F.; Barboza-Flores, M., Thermoluminescence characterization of a MWCVD diamond film exposed to β-rays and UV radiation. *Physica Status Solidi (a)* **2005,** 202, (11), 2206-2211.
3. Klein, C. A.; Cardinale, G. F., Young's modulus and Poisson's ratio of CVD diamond. *Diamond Relat. Mater.* **1993,** 2, (5-7), 918-923.
4. Graebner, J.; Jin, S.; Kammlott, G.; Herb, J.; Gardinier, C., Unusually high thermal conductivity in diamond films. *Appl. Phys. Lett.* **1992,** 60, (13), 1576-1578.
5. Collins, A. T., The Fermi level in diamond. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2002,** 14, (14), 3743.
6. Nesladek, M.; Bogdan, A.; Deferme, W.; Tranchant, N.; Bergonzo, P., Charge transport in high mobility single crystal diamond. *Diamond Relat. Mater.* **2008,** 17, (7-10), 1235-1240.
7. Coe, S.; Sussmann, R., Optical, thermal and mechanical properties of CVD diamond. *Diamond Relat. Mater.* **2000,** 9, (9-10), 1726-1729.
8. Bauer, C.; Baumann, I.; Colledani, C.; Conway, J.; Delpierre, P.; Djama, F.; Dulinski, W.; Fallou, A.; Gan, K.; Gilmore, R., Radiation hardness studies of CVD diamond detectors. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* **1995,** 367, (1-3), 207-211.
9. Pleskov, Y. V., Electrochemistry of diamond: A review. *Russian Journal of Electrochemistry* **2002,** 38, (12), 1275-1291.
10. Grill, A., Electrical and optical properties of diamond-like carbon. *Thin Solid Films* **1999,** 355, 189-193.
11. Gracio, J.; Fan, Q.; Madaleno, J., Diamond growth by chemical vapour deposition. *Journal of Physics D: Applied Physics* **2010,** 43, (37), 374017.
12. McKeever, S. W. S., *Thermoluminescence of Solids*. Cambridge University Press: Cambridge, 1985.
13. Oberhofer, M.; Scharmann, A., *Applied thermoluminescence dosimetry*. Adam Hilger Ltd.: 1981.
14. McKinlay, A. F., Thermoluminescence Dosimetry (Bristol: Adam Hilger). **1981**.
15. Becker, K., Solid state dosimetry. *CRC, Ohio,* **1973,** 141.
16. Boyle, R., Register of the Roy. *Soc* **1663,** 213.
17. Aitken, M. J., *Thermoluminescence dating*. Academic Press Inc.: London, 1985.
18. Bowlt, C., Thermally stimulated effects in dielectrics and their application to radiation dosimetry. *Contemporary Physics* **1976,** 17, (5), 461-482.
19. Seeley, M.-A., Thermoluminescent dating in its application to archaeology: A review. *Journal of Archaeological Science* **1975,** 2, (1), 17-43. 10.1016/0305-4403(75)90044-8
20. Oldenberg, H., Phil. Trans. Abrdg. **1705,** 1, (345).
21. Bequerel, H., *Etude des phénomènes de phosphorescence produits par l'irradiation du radium*. C. R. Acad. Sci.: Paris, 1889; p 129.
22. Herschel, A., Triboluminescence. *Nature* **1899,** 60, (1541), 29-29.
23. Anderle, H. Detection of food irradiation with luminescence methods. University of Vienna, Vienna, 1997.
24. Wiedemann, E.; Schmidt, G., Ueber Lumineszenz von reinen anorganischen Körpern und von festen Lösungen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1895,** 18, (1), 529-552.
25. Yukihara, E. G.; McKeever, S. W. S., *Optically stimulated luminescence: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, : 2011.
26. Trowbridge, J.; Burbank, J., E, Thermoluminescence of natural substances. *Am. J. Sci. Ser* **1898,** 4, (5), 55.
27. Curie, M., *Radioactive Substances*. New York, 1904.
28. Bull, R., Thermoluminescence and its applications: an introduction. *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part D. Nuclear Tracks and Radiation Measurements* **1986,** 11, (1-2), 105-113.
29. Marfunin, A. S., *Spectroscopy, Luminescence & Radiation Centers in Minerals*. Springer & Verlag: Berlin, Heidelberg, New York, 1979.

30. Randall, J., T; Wilkins, M., H, F, Phosphorescence and electron traps-I. The study of trap distributions. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **1945,** 184, (999), 365-389.
31. Garlick, G. F. J.; Gibson, A. F., The Electron Trap Mechanism of Luminescence in Sulphide and Silicate Phosphors. *PPS* **1948,** 60, (6), 574.
32. Chen, R.; Kirsh, Y., *The analysis of thermally stimulated processes.* Pergamon Press: London, 1981.
33. Kelly, P.; Bräunlich, P., Phenomenological Theory of Thermoluminescence. *Phys. Rev. B* **1970,** 1, (4), 1587.
34. Azorín, J., Determination of thermoluminescence parameters from glow curves. *Nuclear Tracks and Radiation Measurements* **1986,** 11, (3), 159-166.
35. Lewandowski, A. C.; McKeever, S. W. S., Generalized description of thermally stimulated processes without the quasiequilibrium approximation. *Phys. Rev. B* **1991,** 43, (10), 8163.
36. Kirsh, Y., Kinetic analysis of thermoluminescence. *Physica Status Solidi (a)* **1992,** 129, (1), 15-48.
37. Gartia, R. K.; Singh, S. D.; Mazumdar, P. S., Recent developments on the analysis of thermoluminescence. *Indian Journal of Physics* **1997,** 71, 95-116.
38. Kortov, V., Materials for thermoluminescent dosimetry: Current status and future trends. *Radiat. Measur.* **2007,** 42, (4-5), 576-581.
39. Bowlt, C., High-temperature thermally stimulated currents in type Ia and type IIa diamonds. *Journal of Physics D: Applied Physics* **1973,** 6, (5), 616.
40. Benabdesselam, M.; Iacconi, P.; Briand, D.; Butler, J., Performance of CVD diamond as a thermoluminescent dosemeter. *Diamond Relat. Mater.* **2000,** 9, (3-6), 1013-1016.
41. Bruzzi, M.; Bucciolini, M.; Cirrone, G.; Cuttone, G.; Mazzocchi, S.; Pirollo, S.; Sciortino, S., Characterisation of CVD diamond dosimeters in on-line configuration. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* **2000,** 454, (1), 142-146.
42. Borchi, E.; Bruzzi, M.; Pirollo, S.; Sciortino, S., High temperature thermally stimulated currents analysis of CVD diamond films. *Solid·State Electron.* **1998,** 42, (4), 674-676.
43. Gheeraert, E.; Deneuville, A.; Gonon, P.; Benabdesselam, M.; Iacconi, P., Thermally Stimulated Conductivity and Luminescence in Polycrystalline Diamond Films. *physica status solidi (a)* **1999,** 172, (1), 183-192.
44. Tromson, D.; Bergonzo, P.; Brambilla, A.; Mer, C.; Foulon, F.; Amosov, V., N, Thermally stimulated investigations on diamond based radiation detectors. *physica status solidi (a)* **1999,** 174, (1), 155-164.
45. Nebel, C. E.; Waltenspiel, A.; Stutzmann, M.; Paul, M.; Schäfer, L., Persistent photocurrents in CVD diamond. *Diamond Relat. Mater.* **2000,** 9, (3-6), 404-407.
46. Gonon, P.; Prawer, S.; Boiko, Y.; Jamieson, D., Electrical conduction in polycrystalline diamond and the effects of UV irradiation. *Diamond Relat. Mater.* **1997,** 6, (5-7), 860-864.
47. Gonon, P.; Prawer, S.; Jamieson, D., Thermally stimulated currents in polycrystalline diamond films: Application to radiation dosimetry. *Appl. Phys. Lett.* **1997,** 70, (22), 2996-2998.
48. Nam, T.; Karfunkel, U.; Keddy, R.; Every, A., The effects of nitrogen impurity on the radiation detection properties of synthetic diamond. *Radiation effects and defects in solids* **1991,** 116, (3), 233-252.
49. Khaliullin, R. Z.; Eshet, H.; Kühne, T. D.; Behler, J.; Parrinello, M., Nucleation mechanism for the direct graphite-to-diamond phase transition. *Nat Mater* **2011,** 10, (9), 693-697. http://www.nature.com/nmat/journal/v10/n9/abs/nmat3078.html#supplementary-information
50. Singhal, S. K.; Kanda, H., Temperature dependence of growth of diamond from a CuC system under high pressure. *Journal of Crystal Growth* **1995,** 154, (3–4), 297-302. 10.1016/0022-0248(95)00200-6
51. Kertesz, M.; Hoffmann, R., The graphite-to-diamond transformation. *Journal of Solid State Chemistry* **1984,** 54, (3), 313-319. 10.1016/0022-4596(84)90162-2
52. Balmer, R.; Brandon, J.; Clewes, S.; Dhillon, H.; Dodson, J.; Friel, I.; Inglis, P.; Madgwick, T.; Markham, M.; Mollart, T., Chemical vapour deposition synthetic diamond: materials, technology and applications. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2009,** 21, (36), 364221.
53. Bundy, F. P., The P, T Phase and Reaction Diagram for Elemental Carbon, 1979. *J. Geophys. Res.* **1980,** 85, (B12), 6930-6936. 10.1029/JB085iB12p06930
54. Eversole, W. G. Synthesis of diamond. 3030187, 1958.
55. Derjaguin, B. V.; Fedoseev, D. V.; Lukyanovich, V. M.; Spitzin, B. V.; Ryabov, V. A.; Lavrentyev, A. V., Filamentary diamond crystals. *Journal of Crystal Growth* **1968,** 2, (6), 380-384. 10.1016/0022-0248(68)90033-x

56. Poferl, D. J.; Gardner, N. C.; Angus, J. C., Growth of boron-doped diamond seed crystals by vapor deposition. *J. Appl. Phys.* **1973,** 44, (4), 1428-1434.
57. Matsumoto, S.; Sato, Y.; Tsutsumi, M.; Setaka, N., Growth of diamond particles from methane-hydrogen gas. *JMatS* **1982,** 17, (11), 3106-3112.
58. Setaka, N.; Matsumoto, S.; Kamo, M.; Sato, Y., Vapour deposition and physical properties of diamond. *Oyo Buturi (Applied Physics)* **1983,** 52, 29-33.
59. Kamo, M.; Sato, Y.; Matsumoto, S.; Setaka, N., Diamond synthesis from gas phase in microwave plasma. *Journal of Crystal Growth* **1983,** 62, (3), 642-644.
60. Huimin, L.; Dandy, D. S., *Diamond Chemical Vapor Deposition*. Noyes Publications: New Jersey, 1995.
61. May, P. W., Diamond thin films: a 21st-century material. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **2000,** 358, (1766), 473-495. 10.1098/rsta.2000.0542
62. Schwander, M.; Partes, K., A review of diamond synthesis by CVD processes. *Diamond Relat. Mater.* **2011,** 20, (9), 1287-1301. 10.1016/j.diamond.2011.08.005
63. Pierson, H. O., *Handbook of Carbon, Graphite, Diamond And Fullerenes*. Noyes Publications: New Jersey, 1993.
64. Langmuir, I., The dissociation of hydrogen into atoms. *Journal of the American Chemical Society* **1912,** 34, (7), 860-877.
65. Hickmott, T. W., Interaction of hydrogen with tungsten. *J. Chem. Phys.* **1960,** 32, (3), 810-823.
66. Moustakas, T. D., The role of the tungsten filament in the growth of polycrystalline diamond films by filament-assisted CVD of hydrocarbons. *Solid State Ionics* **1989,** 32-33, (PART 2), 861-868.
67. Tsang, R. S. Characterisation of the gas-phase environment in a hot filament diamond chemical vapour deposition chamber using molecular beam mass spectrometry. Doctor of Philosophy, University of Bristol, Bristol, 1997.
68. Fabisiak, K., *Analiza defektow w cienkich polikrystalicznych warstwach diamentowych otrzymywanych metodami CVD*. Wydawnictwo Uniwersytetu Mikolaja Kopernika: Toruń, 1994.
69. Pastor-Moreno, G. Electrochemical Applications of CVD Diamond. University of Bristol, Bristol, 2002.
70. Bachmann, P. K.; Hagemann, H.-J.; Lade, H.; Leers, D.; Picht, F.; Wiechert, D. U.; Wilson, H. In *Diamond chemical vapor deposition: gas compositions and film properties*, 1994; pp 267-277.
71. Davis, R. F., *Diamond Films and Coatings*. Noyes Publications: New Jersey, 1993.
72. Jou, S.; Doerr, H. J.; Bunshah, R. F., Diamond coatings from a solid carbon source. *Thin Solid Films* **1994,** 253, (1–2), 95-102. 10.1016/0040-6090(94)90301-8
73. Lee, S. T.; Lin, Z.; Jiang, X., CVD diamond films: nucleation and growth. *Materials Science and Engineering R: Reports* **1999,** 25, (4), 123-154.
74. Collins, A. T., The detection of colour-enhanced and synthetic gem diamonds by optical spectroscopy. *Diamond Relat. Mater.* **2003,** 12, (10-11), 1976-1983.
75. Assali, L.; Machado, W.; Justo, J., 3 d transition metal impurities in diamond: Electronic properties and chemical trends. *Phys. Rev. B* **2011,** 84, (15), 155205.
76. Kaiser, W.; Bond, W., Nitrogen, a major impurity in common type I diamond. *Phys. Rev.* **1959,** 115, (4), 857.
77. Newton, M.; Baker, J., 14N ENDOR of the OK1 centre in natural type Ib diamond. *Journal of Physics: Condensed Matter* **1989,** 1, (51), 10549.
78. Iakoubovskii, K.; Adriaenssens, G. J.; Vohra, Y. K., Nitrogen incorporation in diamond films homoepitaxially grown by chemical vapour deposition. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2000,** 12, (30), L519.
79. Walker, J., Optical absorption and luminescence in diamond. *Reports on progress in physics* **1979,** 42, (10), 1605.
80. Davies, G., The A nitrogen aggregate in diamond-its symmetry and possible structure. *Journal of Physics C: Solid State Physics* **1976,** 9, (19), L537.
81. Boyd, S.; Kiflawi, I.; Woods, G., The relationship between infrared absorption and the A defect concentration in diamond. *Philosophical Magazine B* **1994,** 69, (6), 1149-1153.
82. Collins, A. T., Things we still don't know about optical centres in diamond. *Diamond Relat. Mater.* **1999,** 8, (8-9), 1455-1462.
83. Boyd, S.; Kiflawi, I.; Woods, G., Infrared absorption by the B nitrogen aggregate in diamond. *Philosophical Magazine B* **1995,** 72, (3), 351-361.
84. Smith, W.; Sorokin, P.; Gelles, I.; Lasher, G., Electron-spin resonance of nitrogen donors in diamond. *Phys. Rev.* **1959,** 115, (6), 1546.

85. Kiflawi, I.; Mayer, A.; Spear, P.; Van Wyk, J.; Woods, G., Infrared absorption by the single nitrogen and A defect centres in diamond. *Philosophical Magazine B* **1994,** 69, (6), 1141-1147.
86. Lawson, S. C.; Fisher, D.; Hunt, D. C.; Newton, M. E., On the existence of positively charged single-substitutional nitrogen in diamond. *Journal of Physics: Condensed Matter* **1998,** 10, (27), 6171.
87. Collins, A. T., The optical and electronic properties of semiconducting diamond. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Physical and Engineering Sciences* **1993,** 342, (1664), 233-244.
88. Glover, C.; Newton, M.; Martineau, P.; Quinn, S.; Twitchen, D., Hydrogen incorporation in diamond: The vacancy-hydrogen complex. *Physical review letters* **2004,** 92, (13), 135502.
89. Glover, C.; Newton, M.; Martineau, P.; Twitchen, D.; Baker, J., Hydrogen incorporation in diamond: The nitrogen-vacancy-hydrogen complex. *Physical review letters* **2003,** 90, (18), 185507.
90. Fuchs, F.; Wild, C.; Schwarz, K.; Müller-Sebert, W.; Koidl, P., Hydrogen induced vibrational and electronic transitions in chemical vapor deposited diamond, identified by isotopic substitution. *Appl. Phys. Lett.* **1995,** 66, (2), 177-179.
91. Chevallier, J.; Theys, B.; Lusson, A.; Grattepain, C.; Deneuville, A.; Gheeraert, E., Hydrogen-boron interactions in p-type diamond. *Phys. Rev. B* **1998,** 58, (12), 7966.
92. Newton, M.; Campbell, B.; Twitchen, D.; Baker, J.; Anthony, T., Recombination-enhanced diffusion of self-interstitial atoms and vacancy–interstitial recombination in diamond. *Diamond Relat. Mater.* **2002,** 11, (3-6), 618-622.
93. Iakoubovskii, K.; Dannefaer, S.; Stesmans, A., Evidence for vacancy-interstitial pairs in Ib-type diamond. *Phys. Rev. B* **2005,** 71, (23), 233201.
94. Hounsome, L.; Jones, R.; Martineau, P.; Fisher, D.; Shaw, M.; Briddon, P.; Öberg, S., Origin of brown coloration in diamond. *Phys. Rev. B* **2006,** 73, (12), 125203.
95. Iakoubovskii, K.; Adriaenssens, G. J., Trapping of vacancies by defects in diamond. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2001,** 13, (26), 6015.
96. Johann Wilhelm Ritter. https://www.britannica.com/biography/Johann-Wilhelm-Ritter (15.05.2021),
97. Wollaston William Hyde. https://encyklopedia.pwn.pl/haslo/;3997726 (15.05.2021),
98. ISO 21348 Definitions of Solar Irradiance Spectral Categories. Space Environment Technologies (https://spacewx.com/): 2013.
99. Ultraviolet (UV) Radiation. https://www.cancer.org/cancer/cancer-causes/radiation-exposure/uv-radiation.html (16.05.2021),
100. Gonon, P.; Prawer, S.; Boiko, Y.; Jamieson, D. N., Electrical conduction in polycrystalline diamond and the effects of UV irradiation. *Diamond Relat. Mater.* **1997,** 6, (5), 860-864. https://doi.org/10.1016/S0925-9635(96)00675-9
101. Parisi, A.; Meldrum, L.; Kimlin, M. In *Polysulphone film thickness and its effects in ultraviolet radiation dosimetry*, Proceedings of Protection Against the Hazards of UVR: Internet Conference 1999, 1999; Internet Photochemistry and Photobiology.
102. Hewitt, P. G., *Fizyka wokół nas*. PWN: Warszawa, 2008.
103. Orear, J., *Physics*, . Cornell University Macmillan Publishing Co., Inc. , Collier Macmillan Publishers, : New York, London, 1979.
104. Haering, R. R.; Adams, E. N., Theory and application of thermally stimulated currents in photoconductors. *Phys. Rev.* **1960,** 117, (2), 451.
105. Pimpalshende, D. M.; Dhoble, S. J., Evaluation of trapping parameters of γ-rays irradiated Dy3+-doped LaPO4 phosphors. *Luminescence* **2014,** 29, (8), 1019-1026.
106. Sadek, A.; Eissa, H.; Basha, A.; Kitis, G., Properties of the thermoluminescence glow peaks simulated by the interactive multiple-trap system (IMTS) model. *physica status solidi (b)* **2015,** 252, (4), 721-729.
107. Niewiadomski, T., *Dozymetria termoluminescencyjna w praktyce*. nakł. Instytutu Fizyki Jądrowej im. Henryka Niewodniczańskiego: 1991.
108. Chen, R.; Winer, S., Effects of various heating rates on glow curves. *J. Appl. Phys.* **1970,** 41, (13), 5227-5232.
109. Chung, K.; Choe, H.; Lee, J.; Kim, J.; Chang, S., A computer program for the deconvolution of thermoluminescence glow curves. *Radiat. Prot. Dosim.* **2005,** 115, (1-4), 343-349.
110. Chung, K.; Choe, H.; Lee, J.; Kim, J., A new method for the numerical analysis of thermoluminescence glow curve. *Radiat. Measur.* **2007,** 42, (4-5), 731-734.
111. Principle of SEM. Jeol LTD: 2002.
112. Smereka, P.; Li, X.; Russo, G.; Srolovitz, D. J., Simulation of faceted film growth in three dimensions: microstructure, morphology and texture. *Acta Materialia* **2005,** 53, (4), 1191-1204.

113. Kulisch, W.; Popov, C., On the growth mechanisms of nanocrystalline diamond films. *physica status solidi (a)* **2006,** 203, (2), 203-219.
114. Zhao, S. Characterization of the electrical properties of polycrystalline diamond films. The Ohio State University, 1994.
115. Paprocki, K. Właściwości optyczne i elektryczne warstw diamentowych i nanodiamentowych w zależności od wybranych parametrów procesu HF CVD. Politechnika Łódzka, Łódź, 2012.
116. Banaszak, A. Analiza defektów w cienkich polikrystalicznych warstwach diamentowych otrzymywanych z fazy gazowej metodą gorącego włókna. Uniwersytet Adama Mickiewicza w Poznaniu, Poznań, 2003.
117. Banaszak-Piechowska, A., Kinetics of the growth of polycrystalline diamond layers produced by chemical vapor deposition. *Przemysl Chemiczny* **2016,** 95, (9), 1847-1850.
118. Meier, D. CVD diamond sensors for particle detection and tracking. SIS-2000-061, Geneva, 1999.
119. Joint Committee for Powder Diffraction. Jcpds-icdd: pdf-2 database, 1992.
120. Quartz R100134. https://rruff.info/Quartz/R100134 (03. 03. 2021),
121. Kuo, C. T.; Lin, C. R.; Lien, H. M., Origins of the residual stress in CVD diamond films. *Thin Solid Films* **1996,** 290, 254-259.
122. Center_for_X-Ray_Optics. Lattice Constants and Crystal Structures of some Semiconductors and Other Materials. https://7id.xray.aps.anl.gov/calculators/crystal_lattice_parameters.html (23.08.2021),
123. Madelung, O., In *New Series III*, Londolt-Bornstein, Ed. Springer,: Berlin, 1987; Vol. 22.
124. Cullity, B. D., *Elements of X-ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company, Inc.: Massachusetts, 1956.
125. Cichowicz, G., Dyfrakcja rentgenowska na materiale proszkowym: jakośćiowa i ilościowa analiza mieszanin wielofazowych w ciele stałym In *Laboratorium Zaawansowanej Inżynierii Kryształów*, Uniwersytet Warszawski: Warszawa, 2018.
126. Kulisch, W.; Popov, C.; Vorlicek, V.; Gibson, P. N.; Favaro, G., Nanocrystalline diamond growth on different substrates. *Thin Solid Films* **2006,** 515, (3), 1005-1010. 10.1016/j.tsf.2006.07.163
127. Fabisiak, K.; Torz-Piotrowska, R.; Staryga, E.; Szybowicz, M.; Paprocki, K.; Banaszak, A.; Popielarski, P., The influence of working gas on CVD diamond quality. *Materials Science and Engineering: B*, (0). 10.1016/j.mseb.2011.12.013
128. Heiman, A.; Lakin, E.; Zolotoyabko, E.; Hoffman, A., Microstructure and stress in nano-crystalline diamond films deposited by DC glow discharge CVD. *Diamond Relat. Mater.* **2002,** 11, (3–6), 601-607. 10.1016/s0925-9635(01)00631-8
129. Pandey, M.; D'Cunha, R.; Tyagi, A. K., Defects in CVD diamond: Raman and XRD studies. *J. Alloys Compd.* **2002,** 333, (1–2), 260-265. 10.1016/s0925-8388(01)01740-6
130. Hom, T.; Kiszenik, W.; Post, B., Accurate lattice constants from multiple reflection measurements. II. Lattice constants of germanium silicon, and diamond. *J. Appl. Crystallogr.* **1975,** 8, (4), 457-458.
131. Niedrig, H., In *Schefer Lechrbuch der Experimentalphisik* Bergmann, Ed. Verlag W. de Gruyter: Berlin, New York, 2004. a,b.
132. Medelung, M. S. O., In *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, Hellwege, K. H., Ed. Springer-Verlag: Berlin, 1982; Vol. 17a.
133. Wort, C.; Sweeney, C.; Cooper, M.; Scarsbrook, G.; Sussmann, R., Thermal properties of bulk polycrystalline CVD diamond. *Diamond Relat. Mater.* **1994,** 3, (9), 1158-1167.
134. Buckley, R. G.; Moustakas, T. D.; Ye, L.; Varon, J., Characterization of filament-assisted chemical vapor deposition diamond films using Raman spectroscopy. *J. Appl. Phys.* **1989,** 66, (8), 3595-3599.
135. Prawer, S.; Nemanich, R. J., Raman spectroscopy of diamond and doped diamond. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **2004,** 362, (1824), 2537-2565.
136. Kwiatkowska, J., Rajchel B., Świątkowska Ż., Nowak T. *Pierwsze Diamenty CVD w IFJ PAN. Charakterystyka powłok diamentowych przy pomocy mikrospektroskopii ramanowskiej*; 2011/AP; Instytut Fizyki Jądrowej Polskiej Akademii Nauk: Kraków, 2008.
137. Ballutaud, D.; Jomard, F.; Kociniewski, T.; Rzepka, E.; Girard, H.; Saada, S., Sp3/sp2 character of the carbon and hydrogen configuration in micro- and nanocrystalline diamond. *Diamond and Related Materials* **2008,** 17, (4–5), 451-456. 10.1016/j.diamond.2007.10.004
138. Ager Iii, J. W.; Drory, M. D., Quantitative measurement of residual biaxial stress by Raman spectroscopy in diamond grown on a Ti alloy by chemical vapor deposition. *Phys. Rev. B* **1993,** 48, (4), 2601-2607.
139. Ralchenko, V. G.; Smolin, A. A.; Pereverzev, V. G.; Obraztsova, E. D.; Korotoushenko, K. G.; Konov, V. I.; Lakhotkin, Y. V.; Loubnin, E. N., Diamond deposition on steel with CVD tungsten intermediate layer. *Diamond Relat. Mater.* **1995,** 4, (5–6), 754-758. 10.1016/0925-9635(94)05299-9

140. Kowalska, M.; Paprocki, K.; Szybowicz, M.; Wrzyszczyński, A.; Łoś, S.; Fabisiak, K., Electrochemical sensitivity of undoped CVD diamond films as function of their crystalline quality. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2020,** 859, 113811.
141. Ferreira, N.; Abramof, E.; Leite, N.; Corat, E.; Trava-Airoldi, V., Analysis of residual stress in diamond films by x-ray diffraction and micro-Raman spectroscopy. *J. Appl. Phys.* **2002,** 91, (4), 2466-2472.
142. Jabłoński, A., Über den mechanismus der photolumineszenz von farbstoffphosphoren. *Zeitschrift für Physik* **1935,** 94, (1-2), 38-46.
143. Mckeever, S., Thermoluminescence of Solids, Cambridge University Press. *London New York* **1985**.
144. Bøtter-Jensen, L., Development of optically stimulated luminescence techniques using natural minerals and ceramics, and their application to retrospective dosimetry. **2000**.
145. Harris, S. J.; Weiner, A. M.; Prawer, S.; Nugent, K., Diamond film quality: Effects of gas phase concentrations on the Raman spectra. *J. Appl. Phys.* **1996,** 80, (4), 2187-2194.
146. Zaitsev, A. M., *Optical Properties of Diamond: A Data Handbook*. Springer: 2001.
147. Dollinger, G.; Bergmaier, A.; Frey, C.; Roesler, M.; Verhoeven, H., Impurities of light elements in CVD diamond. *Diamond Relat. Mater.* **1995,** 4, (5-6), 591-595.
148. Bienemann-Kuespert, E.; Brennecke, E.; Flachsbart, I.; Pietsch-Wilke, G.; Stiess, P.; Wagner, J., In Kirschstein G. *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Verlag Chemie* **1967,** 217.
149. Robins, L.; Cook, L.; Farabaugh, E.; Feldman, A., Cathodoluminescence of defects in diamond films and particles grown by hot-filament chemical-vapor deposition. *Phys. Rev. B* **1989,** 39, (18), 13367.
150. Mita, Y., Change of absorption spectra in type-Ib diamond with heavy neutron irradiation. *Phys. Rev. B* **1996,** 53, (17), 11360.
151. Gippius, A. A., Luminescent characterization of radiation damage and impurities in ion-implanted natural diamond. *Diamond Relat. Mater.* **1993,** 2, (5-7), 640-645.
152. Garlick, G., The kinetics and efficiency of cathodoluminescence. *British Journal of Applied Physics* **1962,** 13, (11), 541.
153. Ehrenberg, W.; King, D., The penetration of electrons into luminescent materials. *PPS* **1963,** 81, (4), 751.
154. Kanaya, K.; Okayama, S., Penetration and energy-loss theory of electrons in solid targets. *Journal of Physics D: Applied Physics* **1972,** 5, (1), 43.
155. J. E. Field (ed.). The Properties of Natural and Synthetic Diamond. Academic Press, London 1992. £ 90.00. ISBN 0-12-255352-7. *Crystal Research and Technology* **1993,** 28, (5), 602-602. 10.1002/crat.2170280504
156. Joshi, R. P.; Schoenbach, K. H.; Molina, C.; Hofer, W. W., Studies of electron beam penetration and free carrier generation in diamond films. *J. Appl. Phys.* **1993,** 74, (3), 1568-1574. doi:http://dx.doi.org/10.1063/1.354829
157. Gatan, I. Cathodoluminescence * Electron Microscope Setup. http://www.gatan.com/techniques/cathodoluminescence (16. 06.),
158. Vij, D. R., *Luminescence of Solids*. Plenum Press: New York and London 1998.
159. Klaassen, D. B. M.; De Leeuw, D. M.; Welker, T., Degradation of phosphors under cathode-ray excitation. *J. Lumin.* **1987,** 37, (1), 21-28.
160. Abrams, B.; Thomes, W.; Bang, J.; Holloway, P., Degradation of nanoparticulate-coated and uncoated sulfide-based cathodoluminescent phosphors. *Rev. Adv. Mater. Sci* **2003,** 5, 139-146.
161. Shin, S. H.; Jeon, D. Y.; Suh, K. S., Emission band shift of the cathodoluminescence of Y2SiO5: Ce phosphor affected by its activator concentration. *Japanese Journal of Applied Physics* **2001,** 40, (7R), 4715.
162. Tannas Jr, L.; Glenn, W.; Doane, J.; Sun, S., Flat Panel Display Technologies. *MRS Bulletin-Materials Research Society* **1997,** 22, (9), 51.
163. Ferrari, J.; Pires, A.; Davolos, M., The effect of Eu3+ concentration on the Y2O3 host lattice obtained from citrate precursors. *Mater. Chem. Phys.* **2009,** 113, (2-3), 587-590.
164. Gosnell, G.; Wetteland, C.; Tesmer, J.; Hollander, M.; Cooke, D.; Afanasyev, I.; Sickafus, K., The effects of thermal quenching on ion-beam-induced phase transformation detection by ion-beam-induced luminescence. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **2005,** 241, (1-4), 563-567.
165. Swart, H., C; Hillie, K., T; Greeff, A., P, Effect of temperature on the degradation of ZnS FED phosphors. *Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films* **2001,** 32, (1), 110-113.

166. Djemel, A.; Tarento, R. J., Study of Defects by Cathodoluminescence Measurements. In *Cathodoluminescence*, Yamamoto, N., Ed. INTECH: 2012.
167. Perny, B.; Eberhardt, P.; Ramseyer, K.; Mullis, J.; Pankrath, R., Microdistribution of Al, Li, and Na in alpha quartz; possible causes and correlation with short-lived cathodoluminescence. *American Mineralogist* **1992,** 77, (5-6), 534-544.
168. Field, E.; London, J., The Properties of Natural and Synthetic Diamond New York. Academic Press: 1992.
169. Kawarada, H.; Yokota, Y.; Mori, Y.; Nishimura, K.; Hiraki, A., Cathodoluminescence and electroluminescence of undoped and boron-doped diamond formed by plasma chemical vapor deposition. *J. Appl. Phys.* **1990,** 67, (2), 983-989.
170. Paprocki, K.; Fabisiak, K.; Łoś, S.; Winiecki, J.; Malinowski, P.; Fabisiak, R.; Franków, W., Morphological, cathodoluminescence and thermoluminescence studies of defects in diamond films grown by HF CVD technique. *Opt. Mater.* **2020,** 99, 109506.
171. Fabisiak, K.; Łoś, S.; Paprocki, K.; Szybowicz, M.; Winiecki, J.; Dychalska, A., Orientation dependence of cathodoluminescence and photoluminescence spectroscopy of defects in chemical-vapor-deposited diamond microcrystal. *Materials* **2020,** 13, (23), 5446.
172. Butler, J. E.; Oleynik, I., A mechanism for crystal twinning in the growth of diamond by chemical vapour deposition. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **2008,** 366, (1863), 295-311.
173. Khan, F. M.; Gibbons, J. P., *Khan's the physics of radiation therapy*. Lippincott Williams & Wilkins: 2014.
174. Aitken, M., Thermoluminescence dating: past progress and future trends. *Nuclear Tracks and Radiation Measurements (1982)* **1985,** 10, (1-2), 3-6.
175. Halperin, A.; Chen, R., Thermoluminescence of semiconducting diamonds. *Phys. Rev.* **1966,** 148, (2), 839.
176. Fowler, J. F., Solid state dosimetry. *Physics in Medicine & Biology* **1963,** 8, (1), 1.
177. Marfunin, A. d. S., *Spectroscopy, luminescence and radiation centers in minerals*. Springer Science & Business Media: 2012.
178. Tite, M., Thermoluminescent dating of ancient ceramics: A reassessment. *Archa* **1966,** 9, 157-169.
179. Szafron, B. Charakterystyka promieniowania wtórnego powstającego podczas radioterapii całego ciała. Uniwersytet Śląski w Katowicach, Katowice, 2013.
180. Scharf, W., *Akceleratory biomedyczne*. Wydawnictwo Naukowe PWN: 1994.
181. Szaflik, P. Optymalizacja parametrów działania układu do radioterapii śródoperacyjnej-igły fotonowej. Uniwersytet Śląski, Katowice, 2013.
182. Pietrzak, R. Modelowanie terapeutycznych wiązek promieniowania za pomocą metody Monte Carlo. Uniwersytet Śląski, Katowice, 2017.
183. Zychor, I. *The application of Monte Carlo method to electron and photon beams transport*; Soltan Inst. for Nuclear Studies: 1994.
184. Gośliński, J. Na czym polega radioterapia nowotworów? https://www.zwrotnikraka.pl/na-czym-polega-radioterapia/ (13.02.2022),
185. Hutnik, M.; Składowski, K.; Wygoda, A.; Rutkowski, T.; Pilecki, B., Dawki tolerancji dla narządów krytycznych w radioterapii chorych na raka głowy i szyi. *NOWOTWORY Journal of Oncology* **2013,** 1, 35-47.