



**POLITECHNIKA
GDAŃSKA**

WYDZIAŁ ELEKTRONIKI,
TELEKOMUNIKACJI I INFORMATYKI



Imię i nazwisko autora rozprawy: <Michał Sobaszek>

Dyscyplina naukowa: <Elektronika>

ROZPRAWA DOKTORSKA

Tytuł rozprawy w języku polskim: <Modyfikowane nanodiamentowe warstwy do sensorów z detekcją optyczną i elektrochemiczną>

Tytuł rozprawy w języku angielskim: <Modified nanodiamond layers for sensors with optical and electrochemical detection>

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

Gdańsk, rok <2017>



POLITECHNIKA GDAŃSKA
Wydział Elektroniki,
Telekomunikacji
i Informatyki



mgr inż. Michał Sobaszek

**„Modyfikowane nanodiametrowe
warstwy do sensorów z detekcją
optyczną i elektrochemiczną”**

Rozprawa doktorska

Promotor:

dr hab. inż. Robert Bogdanowicz
Wydział Elektroniki, Telekomunikacji i Informatyki
Politechnika Gdańska

Gdańsk, 2017

Serdeczne podziękowania składam mojemu promotorowi
dr hab. inż. Robertowi Bogdanowiczowi
za nieustanne wsparcie i możliwość rozwoju.

Prof. Gregowi M. Swain dziękuje za przyjęcie na staż naukowy
na Michigan State Univeristy.

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

Dziękuje **dr inż. Katarzynie Siuzdak** i **dr hab. inż. Mirkowi Sawczak**
z Instytutu Maszyn Przepływowych Polskiej Akademii Nauk za merytoryczne wsparcie
w dziedzinie spektroelegtrochemii.

Dziękuje **dr inż. Łukaszowi Skowrońskiemu**
z Uniwersytetu Techniczno-Przyrodniczego w Bydgoszczy za możliwość wykonania
pomiarów elipsometrycznych.

Dziękuje wszystkim koleżankom i kolegom
z **Katedry Metrologii i Optoelektroniki**
za ich serdeczność, pomoc i wspianiałą atmosferę pracy.

Rodzicom, za nieustanne wsparcie

Spis treści

Spis skrótów i oznaczeń.....	10
Rozdział 1	12
Wprowadzenie	12
1.1 Motywacja i cel pracy	12
1.2 Teza.....	13
1.3 Zakres pracy.....	13
1.4 Od węgla do diamentu – Proces plazmowej syntezy CVD	15
1.5 Diament domieszkowany borem – wybrane parametry sensoryczne	24
1.5.1 Właściwości elektryczne	27
1.5.2 Właściwości optyczne	28
1.5.3 Właściwości elektrochemiczne	31
Rozdział 2	35
Zastosowane Techniki Pomiarowe.....	35
2.1 Fizyczna i chemiczna charakterystyka warstw diamentowych	35
2.1.1 Skaningowa mikroskopia elektronowa	35
2.1.2 Mikroskopia sił atomowych	36
2.1.3 Spektroskopia ramanowska.....	37
2.1.4 Sonda czterostrzowa do pomiarów rezystywności powierzchniowej	39
2.2 Charakterystyka optyczna warstw diamentowych.....	40
2.2.1 Elipsometria spektroskopowa.....	40
2.2.2 Spektroskopia absorpcyjna UV-VIS	43
2.3 Techniki elektrochemiczne.....	44
2.3.1 Woltamperometria cykliczna	44
2.3.2 Chronoamperometria.....	46
2.3.3 Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna	48
2.4 Interferometr Mach-Zehndera.....	49

Rozdział 3	52
Synteza i charakterystyka wytworzonych warstw nanodiamentowych	52
3.1 Synteza optycznie transparentnych warstw diamentowych w procesie MWPACVD.....	52
3.1.1 Przygotowanie podłoża niediamentowych do syntezy	52
3.1.2 Wzrost warstw diamentowych optycznie transparentnych na podłożach niediamentowych.....	53
3.2 Analiza fizycznych parametrów wytworzonych warstw nanodiamentowych ..	55
3.2.1 Morfologia powierzchni	55
3.2.2 Budowa molekularna – spektroskopia Ramana	58
3.3.3 Pomiary rezystywności powierzchniowej	60
3.3 Optyczne parametry sensoryczne.....	61
3.3.1 Stałe optyczne.....	61
3.3.2 Transmitancja	64
3.4 Elektrochemiczne parametry sensoryczne	64
3.4.1 Okienko elektrochemiczne	64
3.4.2 Aktywność elektrochemiczna związków RedOx	65
3.4.3 Potencjał płaski i koncentracja nośników	67
Rozdział 4	70
Multimodalne pomiary optoelektrochemiczne	70
4.1 Budowa układu pomiarowego i badane związki organiczne	70
4.1.1 Celka pomiarowa.....	70
4.1.2 Układ do pomiarów optoelektrochemicznych z wykorzystaniem interferometru Macha-Zehndera.....	71
4.1.3 Badane związki organiczne	72
4.2 Charakterystyka elektrochemiczna i optycznych badanych związków organicznych	74
4.2.1 Melamina.....	74
4.2.2 Isatin	75

4.3	Pomiary spektroelektrochemiczne.....	80
4.3.1	Absorpcyjne pomiary roztworu żelazicyjanów	80
4.3.2	Absorpcyjne pomiary isatinu.....	82
4.4	Pomiary optoelektrochemiczne wspomagane interferometrią	88
4.4.1	Pomiary stabilności układu pomiarowego	88
4.4.2	Modyfikacja polimerycznym związkiem organicznym z jednoczesną detekcją optyczną.	92
4.4.3	Detekcja isatinu	95
Rozdział 5	103
Wnioski i podsumowanie	103
5.1	Weryfikacja tezy pracy	103
5.2	Osiągnięcia oryginalne autora rozprawy	105
5.3	Kierunek dalszych prac badawczych.....	106
5.4	Publikacje powstałe w ramach realizacji pracy doktorskiej.....	106
5.4.1	Artykuły w czasopismach indeksowanych na liście filadelfijskiej.....	106
5.4.2	Doniesienia konferencyjne	109
5.4.3	Konferencje naukowe.....	110
Rozdział 6	112
Literatura	112
	Spis rysunków	123
	Spis tabel	127

Spis skrótów i oznaczeń

BDD – diament domieszkowany borem

B-NCD – nanokrystaliczny diament domieszkowany borem

CVD – chemiczne osadzanie z fazy gazowej

MWPACVD – chemiczne osadzanie z fazy gazowej wspomagane plazmą mikrofalową

SEM – skaningowa mikroskopia elektronowa

AFM – mikroskopia sił atomowych

XPS – spektroskopia fotoelektronów wzbudzonych promieniami X

SE – elipsometria spektroskopowa

EIS – elektrochemiczna impedancja spektroskopowa (ang. Electrochemical impedance spectroscopy)

DMSO – Dimetylosulfotlenek

PVA – Alkohol poliwinylowy

OTE – Optycznie transparentna elektroda (ang. Optically transparent electrode)

ITO – Indu tlenek cyny (ang. Indium tin oxide)

FTO – Fluorowany tlenek cyny (ang. Fluorined tin oxide)

BDD – Elektroda diamentowa domieszkowana borem

CV – woltamperometria cykliczna (ang. Cyclic voltammetry)

SRL – chropowatość

Ψ – parametr elipsometryczny opisujący stosunek amplitudy po odbiciu

Δ – parametr elipsometryczny opisujący zmianę fazy



t – temperatura [K],

m – masa [kg],

p – ciśnienie [Pa], $1 \text{ [Tor]} = 133,3324 \text{ [Pa]}$,

P – moc elektryczna [W],

N_d – koncentracja [cm^{-3}],

t – czas [s],

e – ładunek elektronu $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$,

k – stała Boltzmana, $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/}^\circ\text{C}$,

f – częstotliwość [Hz],

h – stała Plancka, $6,62 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$,

c – prędkość światła [m/s],

E – potencjał [V]

V – napięcie [V],

j – gęstość prądu [A],

RedOx – reakcja redukcji i utleniania

Rozdział 1

Wprowadzenie

1.1 Motywacja i cel pracy

Obecnie warstwy diamentowe znajdują zastosowanie w bez-znacznikowej sensoryce elektrochemicznej [1–4], elektronice (przełączniki wysokiej mocy, elektronika wysokotemperaturowa) [5–9], fotowoltaice [10–12] oraz w tych dziedzinach, które wymagają transparentnych powłok ochronnych [13,14]. Warstwy diamentowe dzięki swojej biokompatybilności [15], mogą być stosowane przy identyfikacji szerokiej gamy białek [16], komórek rakowych [17], wirusów [18], a także przy analizie krwi [19] oraz oznaczaniu poziomu metali ciężkich w organizmie [20,21]. Ponadto warstwy diamentowe mogą być stosowane w przemyśle spożywczym do wykrywania zanieczyszczeń związkami organicznymi np. toksyn [22].

Diament syntetyczny dzięki niskiemu, jak na półprzewodnik o szerokiej przerwie energetycznej $E_g = 5.45$ eV, współczynnikowi załamania światła $n = 2,4$ jest szczególnym materiałem do stosowania w optyce i optoelektronice. Pozwala na budowę zintegrowanych układów pomiarowych wykorzystujących zjawiska absorpcji, rozpraszania oraz interferencji, a także transportu ładunku elektrycznego w wyniku domieszkowania. Ponadto, wytworzone przy realizacji tej pracy doktorskiej warstwy diamentowe mogą znaleźć zastosowanie jako między innymi optyczne powłoki zabezpieczające, biokompatybilne lustra do analizy krwi.

Celem badań jest opracowanie parametrów procesu syntezy MWPACVD do wytworzenia warstw nanodiamentowych o niskim współczynniku absorpcji optycznej i wysokiej przewodności elektrycznej. Celem jest również uzyskanie wysokiej czułości i selektywności zmodyfikowanych struktur diamentowych z multimodalną detekcją.

W pracy badawczej wykorzystano następujące narzędzia oraz techniki pomiarowe do oceny uzyskanych warstw diamentowych oraz przeprowadzenia eksperymentów optoelektronicznych:

- skaningowa mikroskopia optyczna (SEM),
- mikroskopia sił atomowych (AFM),

- sonda czterostrzowa do pomiaru rezystywności,
- spektroskopia elipsometryczna (SE),
- spektroskopia ramanowska,
- techniki elektrochemiczne:
 - woltamperometria cykliczna (CV,)
 - chronoamperometria,
 - elektrochemiczna impedancja spektroskopowa (EIS).

Nowatorskim podejściem do komplementarnych pomiarów optycznych i elektrochemicznych jest zastosowanie układów optycznych z zastosowaniem interferometru Macha-Zehndera. Pozwala to na uzyskanie dużej czułości detekcji poprzez wykorzystanie zmiany współczynnika załamania światła (elektrody/elektrolitu) podczas prowadzonych pomiarów elektrochemicznych. Takie rozwiązanie pozwala na pomiary optyczne w transparentnych elektrolitów.

1.2 Teza

Na potrzeby realizacji rozprawy doktorskiej sformułowano następujące tezy:

1. Dobór koncentracji domieszki boru oraz temperatury procesu MWPACVD podczas syntezy warstw nanodiamentowych oraz modyfikacja ich powierzchni związkami organicznymi pozwala na wytwarzanie optycznie transparentnych, elektrycznie przewodzących struktur sensorycznych do rozpoznawania substancji biologicznych.
2. Pomiary optyczne i elektrochemiczne umożliwią ocenę efektywności procesu modyfikacji nanostruktur oraz zbadanie przebiegu zachodzących na nich zjawisk, co pozwala na uzyskanie wydajnego efektu sensorycznego.

1.3 Zakres pracy

Realizowana w Katedrze Metrologii i Optoelektroniki praca stanowi kontynuację prac prowadzonych przez dr hab. inż. Roberta Bogdanowicza i skupia się na opracowaniu parametrów procesu MWPACVD do otrzymania warstw diamentowych o wymaganych parametrach oraz budowie zintegrowanych układów pomiarowych z odczytem optycznym i elektronicznym.



W celu osiągnięcia postawionego celu oraz udowodnienia tez, sformułowano następujący zakres pracy:

1. Opracowanie parametrów procesu syntezy MWPACVD do wytwarzania warstw nanodiamentowych o niskim współczynniku absorpcji i wysokiej przewodności, w tym:
 - a. eksperymentalny dobór parametrów procesu syntezy MWPACVD (koncentracja domieszki, temperatura procesu) w celu uzyskania transparentnych przewodzących warstw nanodiamentowych,
 - b. synteza warstw nanodiamentowych w procesie MWPACVD,
 - c. analiza właściwości optycznych uzyskanych warstw – stałe optyczne, współczynnik absorpcji,
 - d. analiza właściwości elektrochemicznych – rezystancja powierzchniowa, zdolność do odwracalności procesu redukcji utleniania (tzw. reakcji RedOx).
2. Modyfikacja powierzchni warstw nanodiamentowych polimerycznymi związkami organicznymi, w tym:
 - a. wybór polimerycznych związków organicznych do modyfikacji powierzchni warstw diamentowych,
 - b. modyfikacja powierzchni warstw diamentowych w procesach chemicznych, fizykochemicznych oraz elektrochemicznych.
3. Budowa układu pomiarowego do komplementarnego odczytu parametrów przy zastosowaniu technik optycznych i elektrochemicznych, w tym:
 - a. budowa celi elektrochemicznej o niskim współczynniku absorpcji,
 - b. sprzężenie komplementarnego układu pomiarowego – optycznego i elektrochemicznego,
 - c. ocena efektywności modyfikacji powierzchni przy użyciu komplementarnego systemu odczytu.
4. Uzyskanie wysokiej czułości warstwy sensorycznej z detekcją multimodalną, w tym:
 - a. dobór odpowiednich związków modelowych,
 - b. analiza efektywności sensorycznej oraz selektywności modyfikowanych warstw,
 - c. analiza zachodzących zjawisk podczas pomiarów sensorycznych.
5. Ocena możliwości wdrożenia opracowanych warstw sensorycznych w laboratoriach badawczych, przemysłowych, ochrony środowiska itp..



Wyniki moich autorskich prac badawczych przedstawione zostały w pięciu rozdziałach. W pracy zawarto spis cytowanej literatury.

W rozdziale pierwszym, będącym wprowadzeniem, przedstawiono motywację podjęcia opisywanych prac badawczych oraz zdefiniowano cel, którym jest opracowanie parametrów syntezy optycznie transparentnych warstw diamentowych oraz ocena modyfikacji powierzchni wytworzonych warstw przez jednoczesne pomiary optoelektrochemiczne. Przedstawiono tezy rozprawy doktorskiej oraz zakres niezbędnych prac do udowodnienia ich słuszności. W rozdziale tym dokonano także przeglądu i analizy literatury dotyczącej syntezy warstw diamentowych oraz właściwości fizycznych diamentu domieszkowanego borem.

Rozdział drugi zawiera opis zastosowanych technik pomiarowych takich jak: elipsometria spektroskopowa, spektroskopia ramanowska, skaningowa mikroskopia elektronowa itd. oraz podano przykłady literaturowe.

Rozdział trzeci zawiera opis syntezy optycznie transparentnych warstw diamentowych oraz ich charakterystyki. Przedstawiono parametry takie jak morfologia powierzchni, budowa molekularna, właściwości elektryczne, optyczne i elektrochemiczne.

Rozdział czwarty zawiera opis pomiarów optycznych oraz elektrochemicznych. Opisano wytypowane polimeryczne związki organiczne oraz ich charakterystykę elektrochemiczną i optyczną. Przeprowadzono badania spektroelektrochemiczne oraz pomiary z użyciem interferometrii.

W rozdziale piątym podsumowano wyniki badań, przedstawiono oryginalne osiągnięcia autora, publikacje powstałe w ramach realizacji rozprawy i nakreślono kierunki dalszych prac badawczych. Praca kończy się spisem cytowanej literatury zawierającej 185 pozycji oraz spisem rysunków i tabel.

1.4 Od węgla do diamentu – Proces plazmowej syntezy CVD

Diament dzięki swoim niezwykłym właściwościom znajduje zastosowanie w wielu dziedzinach naszego życia. Diament naturalny charakteryzuje się wysoką twardością, przewodnictwem cieplnym, odpornością chemiczną oraz transparentnością w bardzo szerokim zakresie długości fal od ultrafioletu poprzez zakres widzialny aż do promieniowa-

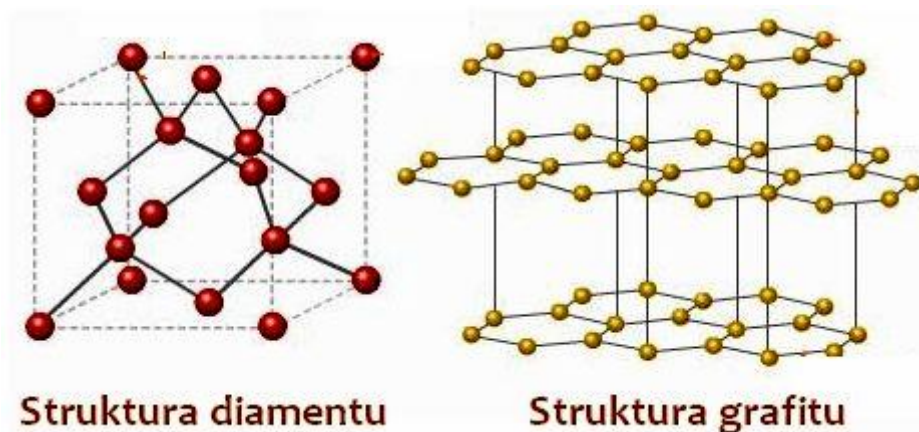


nia w dalekiej podczerwieni. Naturalny diament jest monokryształem, a diament syntetyczny najczęściej polikryształem złożonym z bardzo małych kryształów diamentu. Wybrane parametry fizykochemiczne przedstawiono w Tabeli 1.

Tabela 1. Właściwości fizykochemiczne naturalnego diamentu oraz diamentu polikrystalicznego [23].

Parametr	Diament monokrystaliczny	Diament polikrystaliczny
Gęstość [g/cm ³]	3,52	3,51
Moduł Younga [GPa]	1250	910-1250
Rozszerzalność cieplna [10 ⁻⁶ /°C dla 25-200°C]	1,5-4,8	2,0
Przewodność cieplna [W/cmK]	22	24
Współczynnik załamania światła	2,45	2,4*
Przerwa energetyczna [eV]	5,46	5,46*
Ruchliwość dziur [cm ² /Vs]	1800	3800
Ruchliwość elektronów [cm ² /Vs]	2200	4500

*dla diamentu niedomieszkowanego



Rys. 1 Struktura krystalograficzna diamentu i grafitu.

Regularnie ściennie centrowaną krystalograficzną formę diamentu przedstawiono na Rys.1. Każdy atom jest tetraedrycznie skoordynowany do czterech innych atomów węgla poprzez wiązania sigma (σ), co przekłada się na hybrydyzację orbitali sp^3 . Stała komórki

wynosi 0,356 nm a długość wiązania wynosi 0,154 nm. Charakterystyczny sygnał Ramana dla diamentu jest obserwowalny liczby falowej (a ściślej spektralnej liczby falowej $1/\lambda$) 1332 cm^{-1} .

Diament syntetyczny jest szerokopasmowym materiałem półprzewodnikowym szerokiej o przerwie energetycznej $E_g = 5,45\text{ eV}$. Może być domieszkowany w procesie *in situ* chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD, ang. Chemical Vapor Deposition). W wyniku tego procesu staje się półprzewodnikiem typu *p* lub *n*, jednakże półprzewodnictwo typu *n* stosuje się w mniejszej skali ze względu na trudności technologiczne. Domieszkowanie poszerza zakres zastosowania materiałów diamentowych w dziedzinach takich jak chemia, biologia, medycyna, elektronika, optoelektronika oraz energetyka itd. Najbardziej rozpowszechnionym zastosowaniem diamentu polikrystalicznego domieszkowanego borem są elektrody BDD (ang. Boron-doped Diamond), wykorzystywane do sensoryki związków organicznych, metali ciężkich, toksyn, obrazowania neuronów. Ponadto stosuje się takie elektrody do utylizacji substancji niebezpiecznych jak: pestycydy, herbicydy, antybiotyki, fenole i jego pochodne oraz wiele innych.

Współcześnie rozróżniamy kilka metod CVD do syntezy warstw diamentowych:

- HFCVD (ang. Hot Filament Chemical Vapor Deposition) przy użyciu gorącego włókna,
- CVD wspomagane wyładowaniem jarzeniowym 13,56 MHz RFCVD (ang. Radio Frequency Chemical Vapor Deposition),
- CVD wspomagane plazmą mikrofalową (ang. MWPACVD, Microwave Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition).

Proces HFCVD jest najwcześniejszą metodą syntezy CVD [24], a ponadto bardzo popularną metodą do wzrostu warstw diamentowych pod niskim ciśnieniem (20 – 40 Tr). W tej metodzie używany jest metalowe włókno najczęściej wykonane z wolframu, tantalu lub renu, który jest grzany do temperatury ponad 2000°C . W takiej temperaturze zachodzi pyroliza węglowodorów i zachodzi wzrost diamentu na podłożu, które musi być podgrzane do temperatury $700 - 900^\circ\text{C}$. Zaletą procesu HFCVD jest możliwość pokrywania dużych powierzchni oraz szybkość wzrostu warstw diamentowych, jednakże warstwy takie charakteryzują się większą zawartością faz niediamentowych sp^2 [25]. Aktualnie rów-



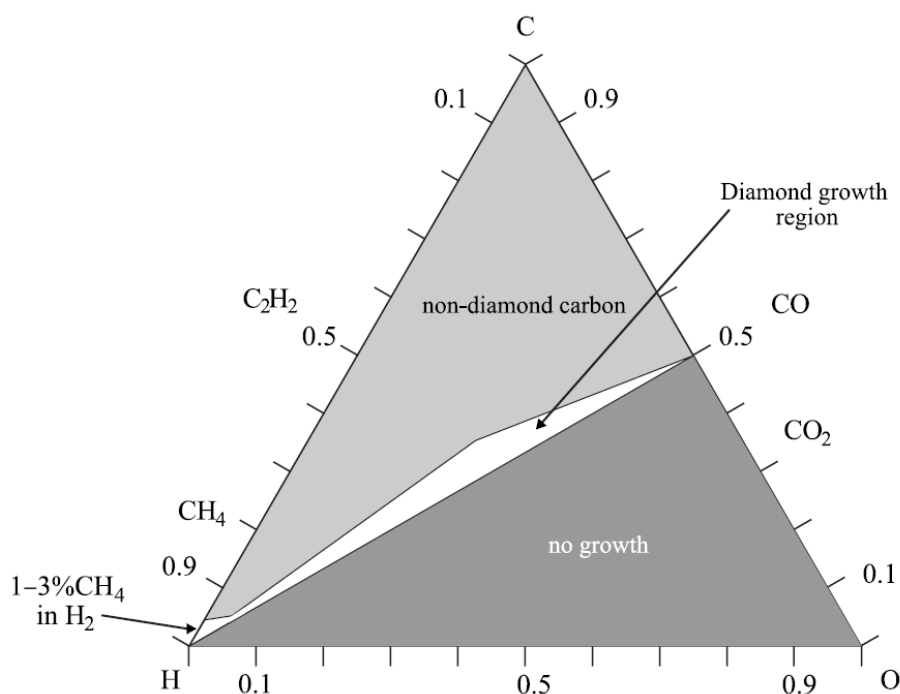
nie powszechnym procesem niskociśnieniowego procesu syntezy polikrystalicznego diamentu jest proces wspomagany plazmą mikrofalową (MWPACVD). Synteza odbywa się w warunkach stabilnych dla grafitu oraz węgla szklistego, a metastabilnych dla diamentu. Warstwy takie charakteryzują się zanieczyszczeniami w postaci krystalicznej fazy grafitowej lub amorficznej, które to cechują się właściwościami zbliżonymi do naturalnego diamentu.

Polikrystaliczne warstwy diamentowe są aktualnie przedmiotem zainteresowania naukowców na całym świecie w wielu dziedzinach m.in. w energetyce, elektronice, mikroelektronice, optyce, optoelektronice, chemii, biologii oraz medycynie. Są to uniwersalne materiały pozwalający na prowadzenie badań interdyscyplinarnych poprzez łączenie różnych dziedzin naukowych np.: optoelektronika i chemia. Przykładem tego może być dziedzina spektroelektrochemii, w której wykorzystuje się przewodzące elektrycznie oraz optycznie transparentne elektrody, co pozwala na uzyskanie wysokich poziomów czułości detekcji – poniżej 10^{-7} dla związków organicznych.

Ze względu na wysoką efektywność metody chemicznego osadzania z fazy gazowej wspomaganej plazmą mikrofalową do syntezy warstw diamentowych optycznie transparentnych w niniejszej pracy wykorzystano tylko ten proces. Chemiczne osadzanie z fazy gazowej zostało zdefiniowane jako osadzanie materiału z fazy gazowej, na ogrzonym podłożu, na którym zachodzą reakcje chemiczne [26]. Proces ten zaliczany jest do klasy procesów transferu par, która jest atomistyczna w swej naturze, gdzie elementami osadzonymi są atomy lub cząsteczki albo ich kombinacja. Proces MWPACVD korzysta z kombinacji kilku naukowych i inżynierskich dyscyplin takich jak: termodynamika, fizyka plazmy, kinetyka, dynamika płynów oraz chemii.

Główną dziedziną wykorzystującą proces MWPACVD jest elektronika gdzie jest stosowana do wytwarzania: półprzewodników, przewodników, izolatorów, barier dyfuzyjnych. MWPACVD znajduje także zastosowanie w optoelektronice do produkcji diod emitujących światło (LED), detektorów światła, półprzewodnikowych laserów itd., a także w fotowoltaiki. Zastosowanie procesu MWPACVD można odnaleźć także w optyce do powłok refleksyjnych i antyrefleksyjnych, przewodzących elektrycznie – optycznych powłok transparentnych, optyki podczerwonej itd.

Proces MWPACVD nadaje się do wytwarzania polikrystalicznych warstw diamentowych. Pierwszym doniesieniem wzrostu diamentu w warunkach poniżej ciśnienia atmosferycznego był patent uzyskany przez W.G Eversole [27]. W takich warunkach diament jest metastabilny w stosunku do grafitu (Rys 2). Autor przeprowadził wzrost diamentu na proszku diamentowym o rozwiniętej powierzchni z metanu i tlenku węgla. Praca Eversole'a była później rozszerzona przez Angus *et al.* [28–30] oraz Deryagin *et al.* [31–33]. Grupa Angusa pokazała korzyści wynikające z użycia wodoru na wydajność wzrostu diamentu. Grupa ta jako pierwsza opracowała metody usuwania niepożądanego z grafityzowanego węgla, używając atomowego wodoru, a także syntezę diamentu domieszkowanego borem przez proces MWPACVD [29].



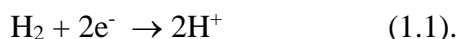
Rys. 2 Trójkąt Bachmanna pokazujący stosunek C-H-O podczas syntezy [34]

W latach 80. XX w. nastąpił przełom. Grupa z Narodowego Instytutu dla Badania Materiałów (Tsukuba, Japan) pod kierownictwem Nobuo Sekata osiągnęła znaczącą poprawę szybkości wzrostu diamentu poprzez aktywację fazy gazowej podczas osadzania wykorzystując gorące włókno [35], plazmę mikrofalową [36] oraz wyładowania na częstotliwości radiowej [37]. Od tego czasu obserwuje się nieprzerwany wzrost zainteresowania zastosowaniem procesami MWPACVD do wzrostu struktur diamentowych. Ponadto dzięki temu procesowi można uzyskiwać wysoce czysty diament o zróżnicowanych kształtach i rozmiarach.

Zastosowanie plazmy generowanej poprzez wyładowanie elektryczne umożliwia uzyskanie atomowego wodoru w reaktorze MWPACVD [38]. Plazma inicjuje intensywnie procesy dysocjacji molekularnego wodoru do postaci atomowej i jednoczesnej aktywacji prekursora węglowego CH₄, prowadząc do osadzania warstwy diamentu na ogrzewanym podłożu.

Mechanizm procesu wzrostu diamentu z wodoru i metanu jest szeroko opisywany w literaturze jako szereg procesów i reakcji, w których biorą udział elektrony i rodniki [39–41]. Jednakże, opis przebiegu syntezy syntetycznego diamentu nie został dotąd w pełni zdefiniowany [42–45]. Poniżej przedstawiony bieg syntezy jest uogólnionym opisem zaprezentowanym przez Brilas i Martínez-Huitle [41] i został zaprezentowany w rozprawie doktorskiej w celu dyskusji mechanizmów mających wpływ na efekty badań zaprezentowanych w rozdziale 3.

Pierwsza faza wzrostu syntetycznego diamentu jest zdominowana przez dysocjację cząsteczkowego wodoru H₂ (który stanowi 99% mieszaniny gazowej) na wodór atomowy. Dysocjacja wodoru w procesie MWPACVD zachodzi poprzez wymianę energii wynikającej ze zderzenia z wzbudzonymi wolnymi elektronami:



Ponadto, podczas procesu MWPACVD rodniki wodorowe (H⁺) trawią węglową fazę niediamentową, włączając w to grafit tworzący wtrącenia na powierzchni diamentu.

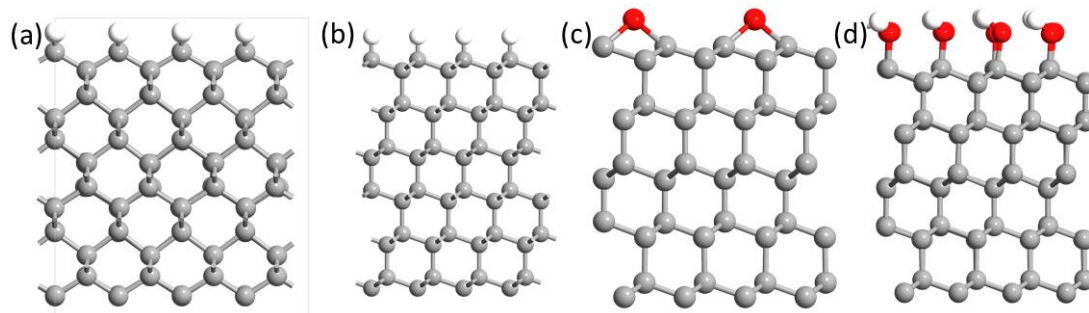
Metan jest najbardziej powszechnie stosowanym źródłem węgla w procesie MWPACVD dla wzrostu diamentu. Rodniki węglowodorowe np. metylowe (CH₃⁺) powstają poprzez dynamiczne oddziaływanie jonów wodorowych na węglowodory w warunkach MWPACVD:



W środowisku plazmy zachodzi także rekombinacja rodników metylowych, w wyniku czego powstają rodniki C₂H_x gdzie (x = 0, 1, 2, 3, 5, 6):

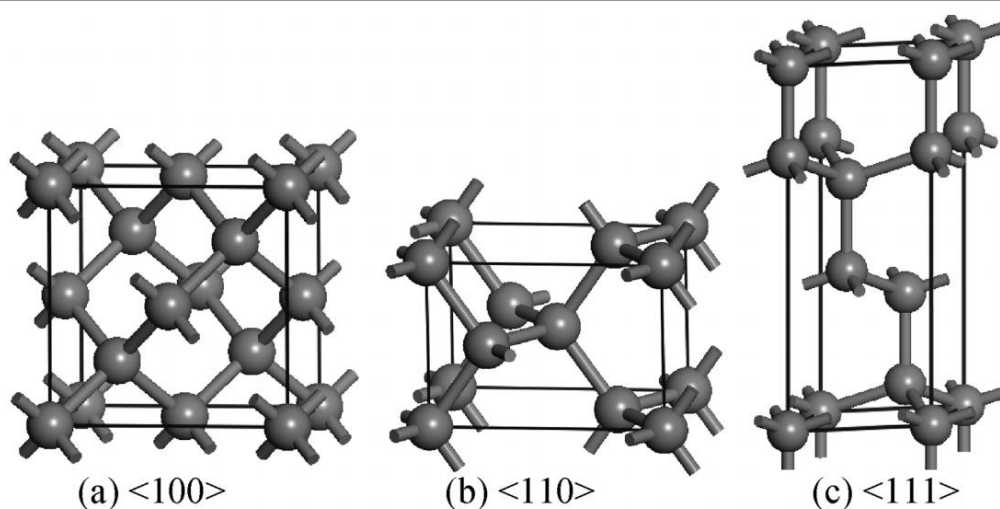


Podczas wzrostu diamentu w procesie MWPACVD frakcja centrów aktywnych jest zdeterminowana przez dynamiczną równowagę pomiędzy chemicznymi reakcjami (1.5) i (1.6). Powierzchnia diamentu pod wpływem oddziaływania plazmy wodorowej jest terminowana głównie zakończeniami wodorowymi, ale także wodorotlenowymi co przedstawia Rys. 4.



Rys. 4 Powierzchnia diamentu z terminowana zakończeniami wodorowymi (a) dla płaszczyzn $\langle 100 \rangle$; (b) $\langle 111 \rangle$; (c) terminacja zakończeniami tlenowymi dla płaszczyzny $\langle 111 \rangle$ oraz (d) terminacja mieszana dla płaszczyzny $\langle 111 \rangle$ po procesie wzrostu w MWPACVD [48].

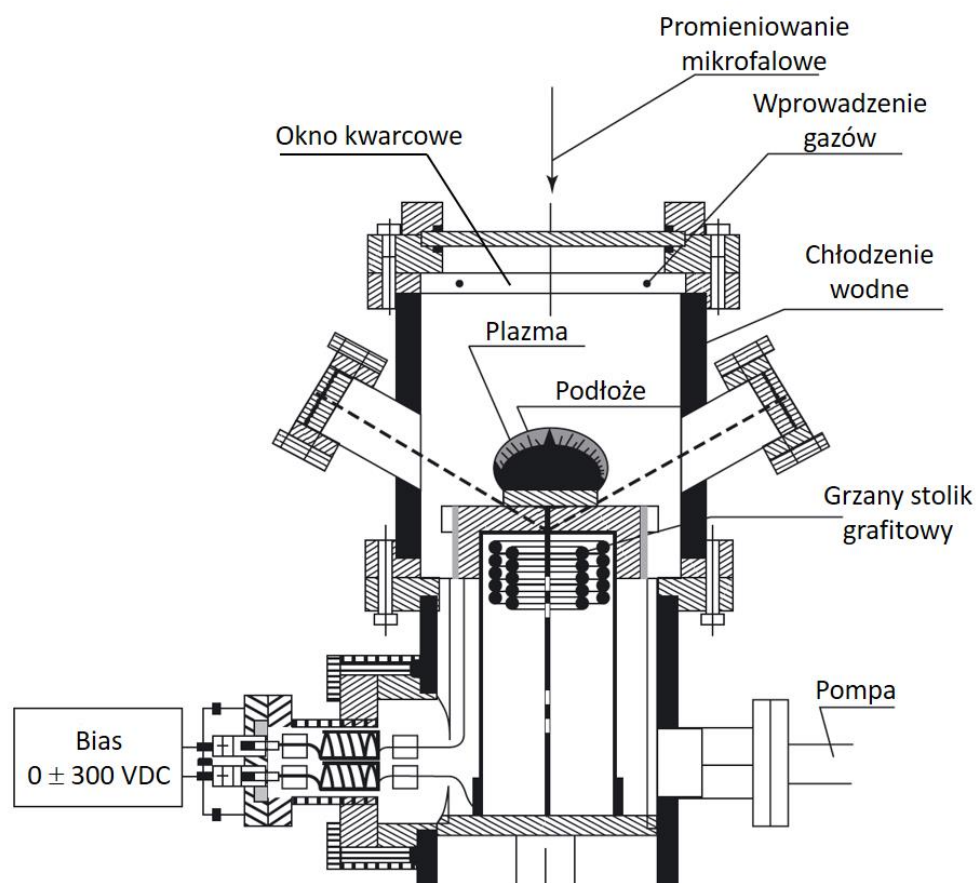
Rodniki wodorowe odgrywają ponadto ważną rolę we wzroście wysokiej jakości warstw diamentowych poprzez usuwanie faz niediamentowych. Warstwa diamentowa sp^3 także ulega trawieniu, jednakże odbywa się to znacznie wolniej niż fazy niediamentowe sp^2 i sp . Tempo trawienia warstwy diamentowej zależy od typu rodniczka przyłączonego na powierzchni warstwy. Najszybszemu trawieniu ulega rodniczka CH_3 , następnie CH_2 , a najwolniej CH [49].



Rys. 5 Płaszczyzny krystaliczne diamentu powstające podczas procesu syntezy.

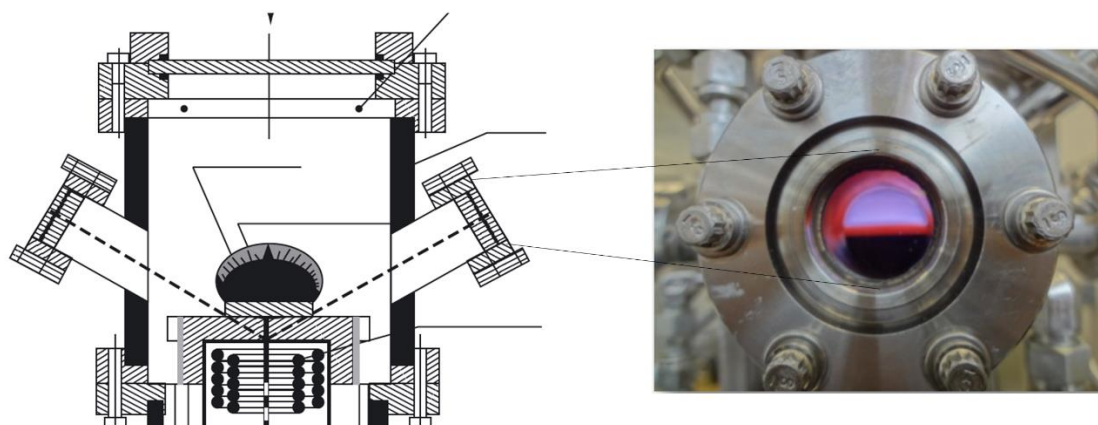
Podczas procesu syntezy warstw polikrystalicznych powstają różne płaszczyzny krystalograficzne diamentu. Dominującymi płaszczyznami krystalograficznymi są (100) oraz (111), które stanowią odsłonięte powierzchnie krystaliczne ziaren diamentu. Ponadto, płaszczyzny te są ważne szczególnie podczas procesu domieszkowania. W przypadku wysokiego domieszkowania powyżej >4000 ppm udział płaszczyzny (111) rośnie, ponieważ łatwiej ulega domieszkowaniu.

Typową częstotliwością wzbudzenia dla plazmy mikrofalowej w procesie MWPACVD jest 2,45 GHz. Na Rys. 6 przedstawiono schemat typowego reaktora do pracy z plazmą mikrofalową. Promieniowanie mikrofalowe jest stosowane do generacji plazmy, co w konsekwencji przekłada się na wysoką zawartość zjonizowanych lub wzbudzonych cząstek, które zderzają się ze sobą. Wprowadzane jest ono do komory reakcyjnej poprzez falowod prostokątny oraz cylindryczną antenę, która przetwarza polaryzację prostokątną na kołową.



Rys. 6 Schemat reaktora procesu MWPACVD wspomagane go plazmą mikrofalową firmy ASTeX znajdujące go się w laboratorium WETI [50]

Promieniowanie mikrofalowe transmitowane jest przez wypolerowane okno ze szkła kwarcowego do komory wypełnionej gazem pod określonym ciśnieniem. Dostarczona energia powoduje generację plazmy w obszarze o kształcie kulistym, której wielkość może być modyfikowana poprzez zmianę gęstości mocy mikrofalowej oraz ciśnienia.



Rys. 7 Zdjęcie przedstawiające wzbudzoną plazmę wodorową wewnątrz komory widocznej podczas procesu syntezy

Podłoże może znajdować się w obszarze plazmy lub poniżej krawędzi obszaru plazmy nad powierzchnią podłoża, co umożliwia niezależne grzanie podłoża ze względu na wysoką różnicę potencjałów plazmy oraz przyłączonego do masy podłoża (Rys 7). Ściany reaktora są dodatkowo chłodzone w celu wymuszenia zachodzenia reakcji chemicznych na podłożu, które powinno posiadać najwyższą temperaturę w układzie. Pod wpływem związanych ze sobą parametrów jak: ciśnienie, moc promieniowania mikrofalowa, przepływ gazów, skład mieszaniny gazowej, temperatura podłoża itd. następuje wzrost warstwy diamentowej na podłożu.

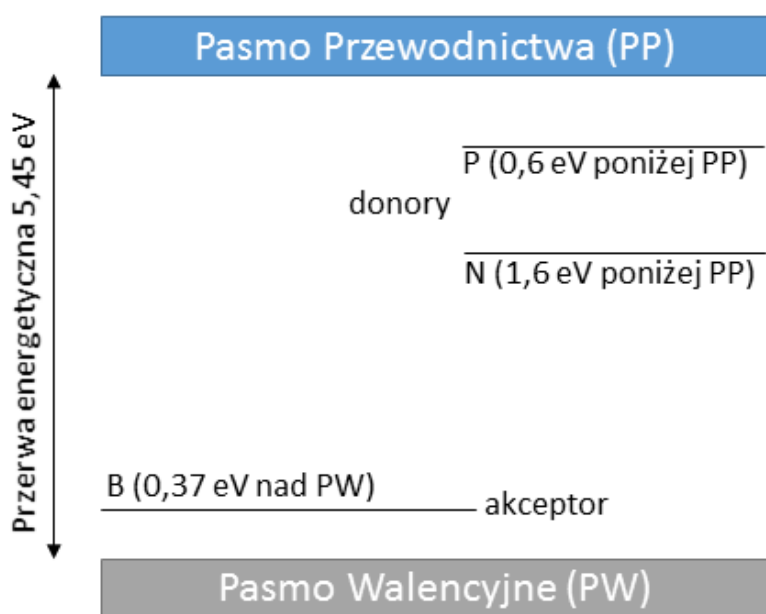
1.5 Diament domieszkowany borem – wybrane parametry sensoryczne

Dobór optymalnych parametrów wzrostu diamentu w procesie MWPACVD ma kluczowe znaczenie z punktu widzenia jakości warstwy diamentowej. Temperatura, ciśnienie i skład mieszanki gazowej są odpowiedzialne za wiele rezultatów końcowych takich jak chemiczna kompozycja i morfologia powierzchni. Stąd będzie wynikać stosunek zawartości faz diamentowych do niediamentowych sp^3/sp^2 , wielkość kryształitów, chropowatość, ciągłość czy parametry optyczne i elektryczne. Temperatura mniejsza niż 500°C będzie sprzyjała wzrostowi diamentu nanokrystalicznego, a zwiększanie temperatury będzie sprzyjało rozrostowi osobnych kryształitów. Ciśnienie nie tylko będzie miało wpływ na wielkość kryształitów, ale także na szybkość wzrostu warstw diamentowej. Jednakże



najważniejszym elementem jest dobór odpowiedniego składu mieszaniny gazowej, czyli wodoru, prekursora węglowego oraz domieszki. Od ilości wodoru będzie zależeć pojemność energetyczna całego procesu. Im więcej energii, tym łatwiej uzyskać wiązania typu C-C sp^3 . Sterując wartością przepływu gazowego prekursora węglowego mamy możliwość wpływania na typ wiązań C-C, a tym samym na strukturę węglową (diament, grafit, nanorurki itp.).

Naturalny jak i syntetyczny diament jest materiałem półprzewodnikowym o bardzo szerokiej przerwie energetycznej $E_g = 5,45$ eV. Dla potrzeb realizacji zastosowań, elektronicznych, optoelektronicznych czy chemicznych. Ważnym elementem jest typ domieszkowania oraz poziom jego koncentracji w warstwie diamentowej. Domieszkowanie będzie miało wpływ na szereg parametrów takich jak: przewodnictwo elektryczne, stałe optyczne, parametry elektrochemiczne itp., a także na samą morfologię i chemiczną kompozycję warstw diamentowych [51–53].



Rys. 8 Diagram energetyczny dla wybranych stanów w przerwie energetycznej diamentu.

W celu uzyskania przewodnictwa typu n stosuje się azot lub fosfor, które wprowadzają pasmo donorowe. Azot posiada o jeden elektron więcej od węgla, jednakże indukuje głębokie pasmo donorowe 1,9 eV poniżej pasma przewodnictwa, co przekłada się na brak przewodnictwa elektrycznego w temperaturze pokojowej [54]. Fosfor wbudowuje się w



płaszczyznę (111) jako substytucyjny donor [55]. Takie warstwy wykazują niską zdolność do transportu nośników ponieważ bariera aktywacyjni nośników wynosi około 0,6 eV, co jest wartością niższą niż wynikałoby to z modelu teoretycznego [56].

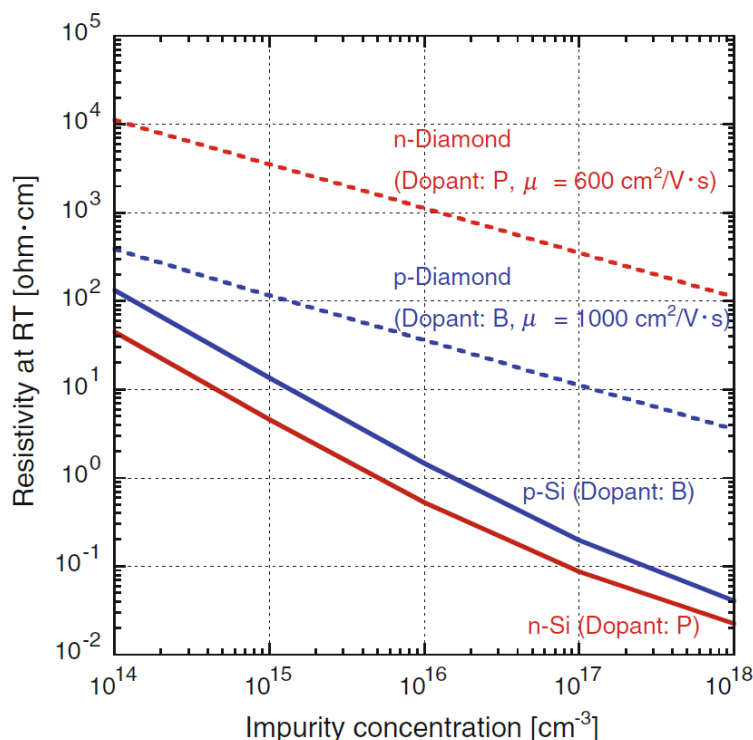
Typową domieszką do uzyskania przewodnictwa typu p jest bor, który indukuje pasmo akceptorowe nieznacznie powyżej pasma walencyjnego na poziomie 0,37 eV [57] (Rys. 8). To pasmo jest dostępne dla elektronów z pasma walencyjnego. Kiedy elektron z pasma walencyjnego przechodzi do pasma powstałego wskutek domieszkowania powstają dziury, w wyniku czego powstaje przewodnictwo.

Bor jest najbardziej powszechnie stosowaną domieszką używaną do domieszkowania struktur węglowych [58]. Bor wbudowując się znacząco wpływa na parametry elektryczne materiału węglowego, przy jednoczesnym niskim wpływie na parametry sieci krystalicznej [59]. Użycie boru jako domieszki materiałów węglowych takich jak grafit [60], kompozyty węglowe [59], pochodne materiałów węglowych [61,62] czy nanorurek [63–65] stosuje się już od wielu lat. Stąd, bor stał się najczęściej stosowaną domieszką warstw diamentowych [66–68].

W przypadku niskiej koncentracji domieszek <500 ppm, bor wbudowuje się w płaszczyzny krystalograficzne (100) oraz (111), a jakość warstw diamentowych wzrasta. W przypadku większego domieszkowania >5000 ppm jakość warstw diamentowych maleje poprzez dominację ilości faz niediamentowych sp^2 [69,70].

W sensoryce elektrochemicznej stosuje się diament domieszkowany borem, ze względu na jego dobrze przewodnictwo elektryczne, stosunkowo niskie rezystywności, co jest bardziej szczegółowo opisane w rozdziałach poniżej.

Rysunek 9 pokazuje porównanie rezystywności oraz ruchliwości nośników w domieszkowanym diamencie oraz krzemie. Jak można zauważyć różnica rezystywności między domieszkowanym krzemem a warstwami diamentowymi sięga nawet czterech rzędów wielkości w przypadku domieszkowania typu n oraz dwóch rzędów dla domieszkowania typu p . Obrazuje to, jak nieefektywnie przebiega proces technologiczny domieszkowania warstw diamentowych, szczególnie w przypadku warstw optycznie transparentnych.



Rys. 9 Rezystancja i ruchliwość nośników w temperaturze pokojowej krzemu i diamentu w funkcji koncentracji domieszki [48].

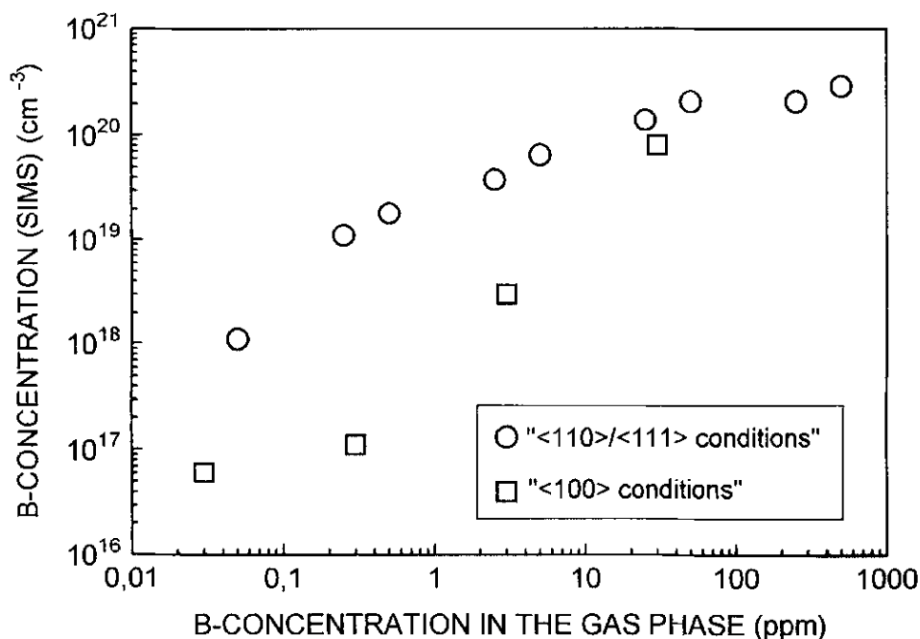
W wyniku tego w pracy skupiono się tylko na domieszkowaniu borem, co pozwala na uzyskanie stosunkowo niskich rezystywności, a za tym dobrego przewodnictwa elektrycznego w temperaturze pokojowej. Jednakże, do uzyskania odpowiednich parametrów elektrycznych wymaganych w sensoryce elektrochemicznej wymagane jest stosowanie wysokich koncentracji domieszki. Niestety to, powoduje pogorszenie się parametrów optycznych takich jak, anomalny rozkład współczynnika załamania światła oraz niskie wartości transmisji optycznej. Osiągnięcie kompromisu pozwalającego na uzyskanie wymaganych parametrów do sensoryki optoelektrochemicznej jest przedmiotem rozdziału 3.

1.5.1 Właściwości elektryczne

Właściwości elektryczne diamentu domieszkowanego borem będą zależeć nie tylko od ilości domieszki ale także od ilości poszczególnych faz krystalicznych. Najbardziej pożądaną płaszczyzną krystalograficzną będzie płaszczyzna (111), w którą najłatwiej wbudowuje się bor, co znajdzie odzwierciedlenie w parametrach elektrycznych takich warstw.

Gajewski *et al.* [52] przebadali wpływ ilości domieszki boru na parametry elektryczne diamentowych warstw nanokrystalicznych. Koncentracje domieszki poniżej

$6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ wykazywały bardzo niskie przewodnictwo $> 2,7 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, a także nie wykazywały efektu Hall'a. Wraz ze wzrostem ilości boru w kompozycji gazowej przewodnictwo rosło do $75,8 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, a ruchliwość dziur spadła do $0,24 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ dla próbki wysoce domieszkowanej $3,3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. Rezystywność warstw spada ze wzrostem domieszki [51], jednakże nieliniowo co wskazuje na granicę między przewodnictwem metalicznym a mechanizmem przeskokowym (ang. hopping) przy około $10 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ [71].



Rys. 10 Koncentracja nośników boru oznaczona za pomocą techniki SIMS w stosunku do ilości boru w mieszance gazowej w zależności od stosunku faz krystalograficznych [72]

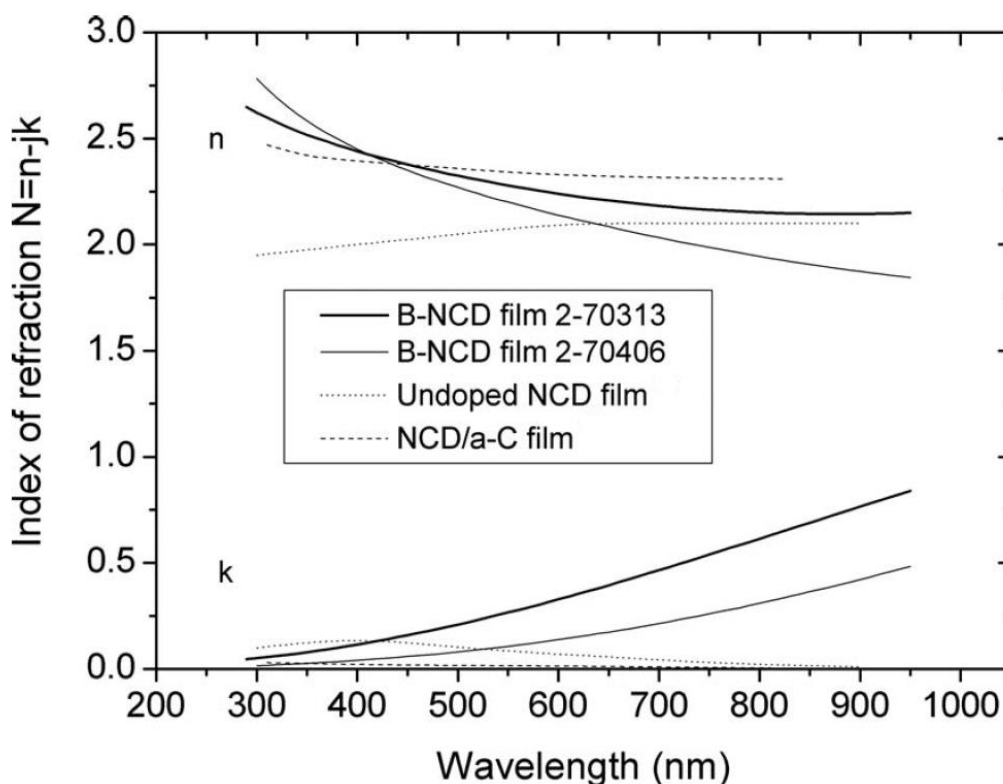
Locher *et al.* [72] zbadali wpływ ilości poszczególnych płaszczyzn krystalicznych na efektywność domieszkowania, a tym samym parametry elektryczne. Autorzy pokazują, że przy bardzo dużych zawartościach płaszczyzny (100) ilość wbudowanego boru jest znacznie mniejsza niż przy rosnącym stosunku płaszczyzn (100)/(111) (Rys. 10). Taki rezultat może prowadzić do założenia, że rosnący udział płaszczyzny (111) sprzyja domieszkowaniu, poprzez łatwiejsze wbudowywanie się boru w te płaszczyznę krystalograficzną. Badania przeprowadzone przez Ushizawa *et al.* [73] potwierdzają to założenie. Autorzy pokazują znaczenie płaszczyzny (111) wraz z rosnącą ilością domieszki w kompozycji gazowej.

1.5.2 Właściwości optyczne

Właściwości optyczne diamentu silnie zależą od jego struktury. Współczynnik załamania światła naturalnego diamentu, czyli monokryształu to $n = 2,42$ przy $\lambda = 500 \text{ nm}$.

W przypadku polikrystalicznych warstw diamentowych zawiera się między 1,8 a 2,4 dla warstw niedomieszkowanych oraz 1,6 do ponad 5 dla domieszkowanych borem w zakresie UV-VIS [74].

Najbardziej istotnymi właściwościami optycznymi są stałe optyczne oraz transmitancja, biorąc pod uwagę fakt konstruowania sensora lub układu sensorycznego. Optycznie transparentne elektrody (ang. optically transparent electrode - OTE), są nie zwykle użyteczne gdyż odczyt pomiarowy jest dwukanałowy: optyczny i elektryczny, a to przekłada się na zwiększenie czułości. Najbardziej powszechnymi OTE są ITO (tlenek indy cyny) oraz FTO (tlenek cyny domieszkowany fluorem) oraz diament. Co więcej, w przypadku elektrod diamentowych, wnosimy wszystkie jego zalety do sensora lub układu sensorycznego. Warty uwagi jest fakt, że tylko na elektrodach diamentowych można wykrywać dopaminę [75], nie jest potrzebna żadna dodatkowa modyfikacja np. nanocząstkami metali do detekcji np. glukozy [76], jak w przypadku elektrod wykorzystujących ITO [77].

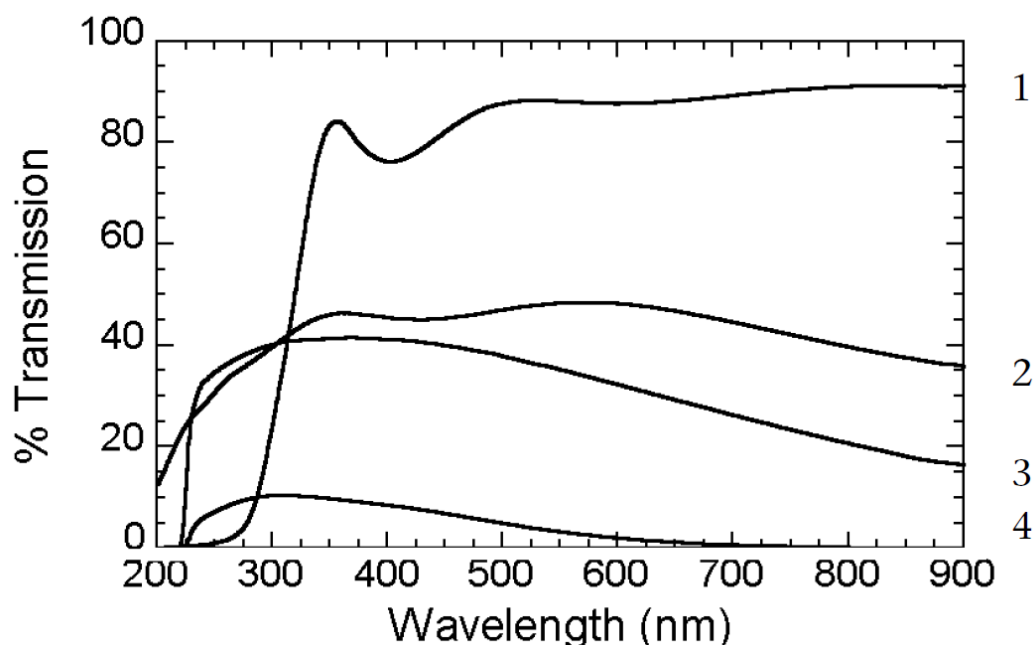


Rys. 11 Stałe optyczne uzyskane z spektroskopii elipsometrycznej przez Zimmer *et al.* [78]

Trzeba mieć na uwadze, że uzyskanie pożądaných parametrów optycznych warstw diamentowych domieszkowanych borem należy dopasować do przeznaczenia takich warstw, a tym samym o parametry procesu. Istnieje jednakże potrzeba syntezy warstw

diamentowych, które będą wykazywały dobre przewodnictwo elektryczne oraz właściwości optyczne (wymagany współczynnik załamania światła, transmitancja optyczna), które to mogą znaleźć szereg zastosowań takich jak: mikro/nanoelektromechaniczne układy (MEMS/NEMS) [79], biosensory [80], optyczne powłoki [81], okna laserowe [82], ogniwa słoneczne [83].

W literaturze można znaleźć doniesienia na temat badań właściwości optycznych warstw diamentowych osadzonych na podłożu krzemowym. Zimmer *et al.* [78] przebadali wysoko domieszkowane warstwy nanokrystalicznego diamentu za pomocą elipsometrii spektroskopowej (Rys 12). Autorzy pokazują stałe optyczne uzyskane z modelowania z użyciem oscylatora Lorentza w zakresie VIS-NIR aż do 950 nm. Uzyskane wartości współczynnika załamania światła wynoszą od 2,7 do 1,9 w zależności od ilości domieszki. Parametry elipsometryczne Ψ (stosunek amplitudy) i Δ (zmiana fazy) w szerszym zakresie długości fali od 200 nm do 1230 (1,0/5,5 eV) pokazują Hu *et al.* [84] oraz Gupta *et al.* [85]. Gajewski *et al.* [52] przebadali wpływ boru oraz fazy sp^2 znajdującej się w granicach międzyziarnowych na właściwości optyczne warstw nanokrystalicznego diamentu. Wyniki z obrazowania widmowego fotoprądu oraz spektroskopii ugięcia foto-termicznego potwierdzają ich znaczny udział w procesie optycznej absorpcji.



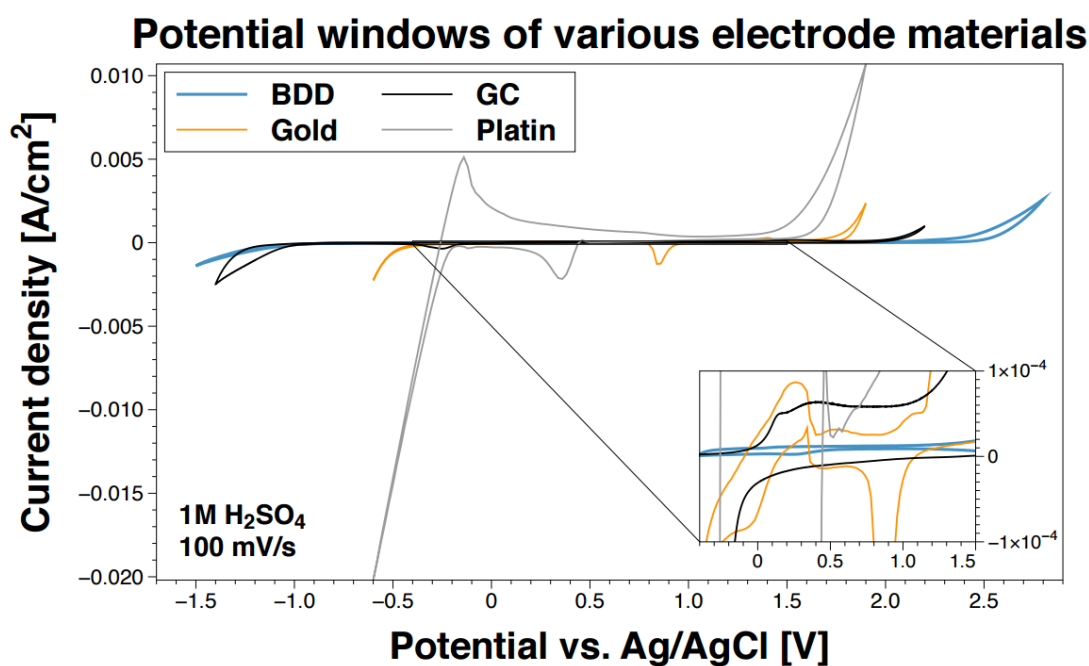
Rys. 12 Zmierzona transmitancja: (1) elektrody ITO na szkłe kwarcowym, (2) cienkiej warstwy diamentu nanokrystalicznego na szkłe kwarcowym, (3) mechanicznie polerowanej warstwy z diamentu nanokrystalicznego oraz (4) elektrody wolnostojącej z diamentu nanokrystalicznego; Stotter *et al.* [86]

W przypadku, gdy mowa o sensorze pracującym w zakresie długości fal UV-VIS z wykorzystaniem warstw diamentowych są dostępne dwa rozwiązania: wykonanie OTE w całości z diamentu [87] lub osadzenie na optycznie transparentnym podłożu, które musi być odporne na warunki procesu – wysoką temperaturę i plazmę wodorową [88]. Zak *et al.* [89] oraz Haymond *et al.* [87] pokazują wykorzystanie objętościowej elektrody (ang. freestanding electrode) do spektroelektrochemii. Jednakże, takie elektrody wymagają dodatkowej obróbki technologicznej – 10 godzinne polerowanie, w celu minimalizacji chropowatości powierzchni. Pozwala to na uzyskanie wartości transmisji rzędu 35%, gdzie początkowa transmisja wynosiła około 5%. Drugim wspomnianym rozwiązaniem jest osadzenie warstw diamentowych na podłożu optycznym, w głównej mierze szkła kwarcowego, które jest odporne na warunki procesów MWPACVD. To rozwiązanie pozwala na uzyskanie stosunkowo niskich chropowatości powierzchni czy współczynników absorpcji. Jednakże, niesie ono ze sobą duże wyzwania technologiczne, jak nie dopasowanie sieci krystalograficznych szkła kwarcowego i diamentu oraz różnice w rozszerzalności cieplnej tych materiałów, co często skutkuje spękaniami warstwy diamentowej i w konsekwencji brakiem przewodnictwa. Stotter *et al.* [88] pokazują OTE, osadzone na podłożu ze szkła kwarcowego, mające grubość około $1\ \mu\text{m}$ po 2 godzinach procesu. Elektrody charakteryzują się transmitancją rzędu 40% w zakresie długości fal od 300 nm do 800 nm. Kromka *et al.* [90] przebadali wpływ parametrów niskotemperaturowego procesu MWPACVD na optyczne właściwości niedomieszkowanych warstw z nanokrystalicznego diamentu. Takie nieprzewodzące warstwy charakteryzowały się transmitancją na poziomie 70% i współczynnikiem załamania 2.34 przy długości fali 550 nm. Optyczne właściwości elektrod diamentowych silnie zależą od temperatury procesu [91–93]. Ponadto, domieszkowanie atomami boru, jak już wspomniano w rozdziale 1.4 wprowadza pasmo akceptorowe 0,37 eV, które modyfikuje znacząco pasmo absorpcji i współczynnik załamania światła [52,53,94].

1.5.3 Właściwości elektrochemiczne

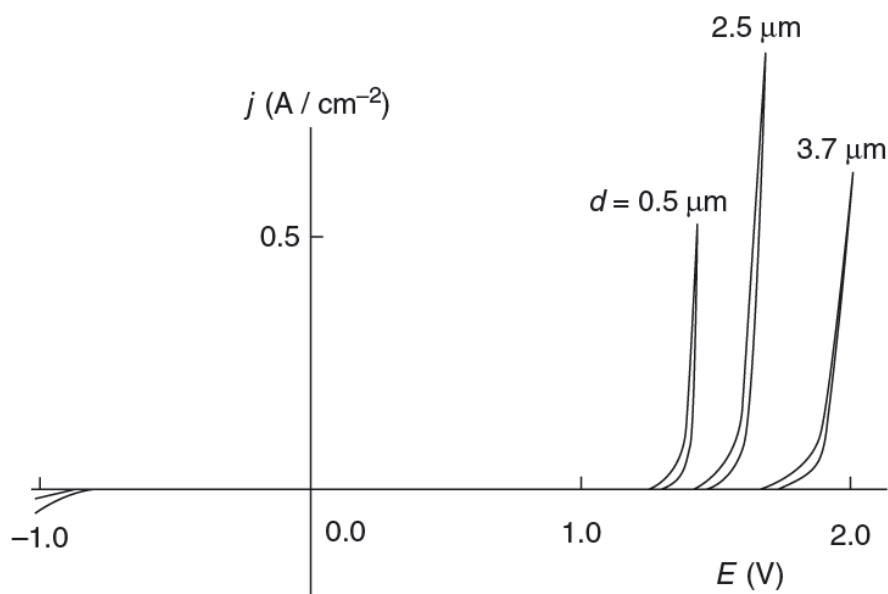
Najistotniejszym parametrem elektrochemicznym charakteryzującym daną elektrodę jest okno elektrochemiczne, czyli zakres potencjału w którym nie następuje rozkład wody na wodór i jony wodorotlenowe. Standardowe elektrody z mikrokryształicznego diamentu posiadają szerokie okno elektrochemiczne od -1,25 V do +2,3 V w porównaniu do standardowej elektrody wodorowej (SHE) [67,95–97]. Rysunek 13 przedstawia porównanie szerokości okna elektrochemicznego różnych elektrod. Jak można zauważyć najszersze

okno potencjałów posiada elektroda diamentowa, następnie elektroda z węgla szklanego oraz platynowa i złota. Ponadto, co można zobaczyć na powiększeniu elektrody diamentowej mają najniższe prąd tła. Co więcej, szerokość okna zależy odwrotnie proporcjonalnie od ilości domieszki, czyli ulega zwężeniu wraz ze wzrostem koncentracji atomów boru w elektrodzie. Jednakże, pomimo zwężania się okna elektrochemicznego ze wzrostem domieszki, rośnie elektroaktywność takich elektrod, a to przekłada się na szybszy transfer ładunku między roztworem a elektrodą [98,99].



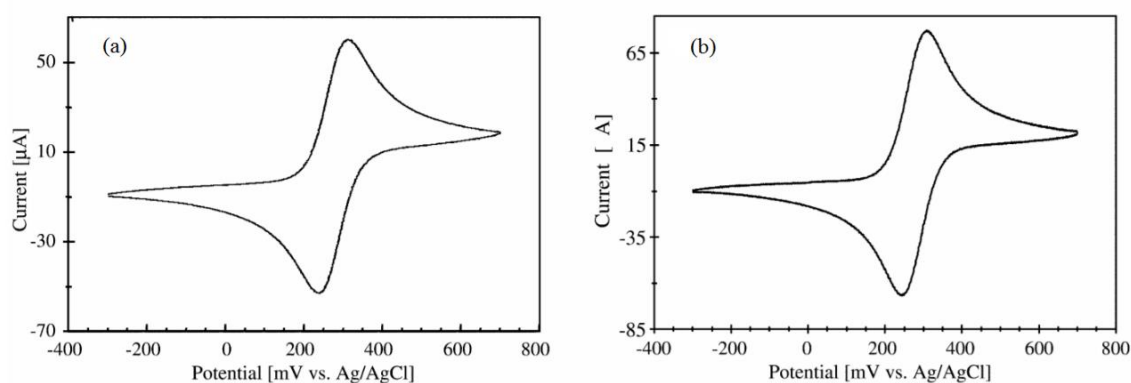
Rys. 13 Porównanie szerokości okna elektrochemicznego elektrod diamentowych domieszkowanych borem do elektrody złotej, platynowej i z węgla szklanego. [Fraunhofer USA]

Wpływ na parametry elektrochemiczne będzie miała także nie tylko morfologia powierzchni czyli wielkość ziaren krystalicznych, ale także grubość samej warstwy (rys. 14). Cienkie warstwy diamentu nanokrystalicznego wykazują węższe okno potencjałowe niż elektrody mikrokrystaliczne jednakże, dynamika procesów zachodzących na elektrodach jest relatywnie wyższa [94,100,101].



Rys. 14 Krzywe prądowo-napięciowe woltamperometrii cyklicznej zmierzone dla różnych grubości warstw diamentowych – wpływ grubości na szerokość okna potencjałowego [41].

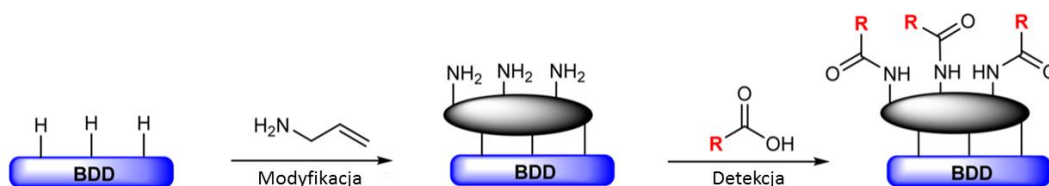
Najczęściej stosowanym układem RedOx do badania właściwości elektrochemicznych elektrody są żelazicyjanki ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) (Rys. 15). Taki układ charakteryzuje się jednoelektronowym transferem elektronu z kinetyką, która jest czuła na właściwości powierzchniowe elektrody np. fazy niediamentowe sp^2 czy gęstość stanów elektronowych przy potencjale formalnym [102].



Rys. 15 Krzywe woltamperometrii cyklicznej dla układu $1 \text{ mM Fe}(\text{CN})_6^{3-/4+}$ 1 M KCl przy prędkości skanowania 100 mV/s ; (a) diament mikrokrystaliczny; (b) diament nanokrystaliczny [103].

Elektrody BDD są stosowane jak elektrochemiczne sensory różnorodnych związków organicznych i nieorganicznych [104]. Rao *et al.* wykorzystali obrotową elektrodę BDD do elektrochemicznego utleniania dinukleotydu nikotynoamidoadeninowego (NADH) osiągając czułość 10 nM . Saterlay *et al.* [105] zastosowali taką elektrodę do wykrywania

zanieczyszczeń 4-chlorofenolem, uzyskując limit detekcji $1 \mu\text{M}$. Produkty utleniania 4-chlorofenolu tworzą warstwę pasywną, co utrudnia elektrochemiczną detekcję. Suzuki *et al.* [75] wykrywali *in vivo* dopaminę przy użyciu elektrody BDD, uzyskując selektywne utlenianie dopaminy przy obecności kwasu askorbinowego. Wymienione elektrody nie posiadają na swojej powierzchni chemicznie reaktywnych grup, co uniemożliwia przyłączanie się związków organicznych do powierzchni elektrody. Dlatego, stosowanie BDD jako biosensory może być utrudnione. W tym celu, głównym celem prac naukowych staje się modyfikacja powierzchni elektrod poprzez przyłączenie grup funkcyjnych, które będą mogły wytworzyć wiązanie kowalencyjne z wykrywanym związkiem organicznym [106].



Rys. 16 Schemat modyfikacji elektrody BDD przez molekuly organiczne posiadające grupy funkcyjne; detekcja elektrochemiczna biologicznych substancji elektrochemicznych [107].

Przekłada się to na potrzebę posiadania informacji o przebiegu modyfikacji powierzchni elektrody. Obecnie w celu zbadania poprawności modyfikacji elektrody stosuje się takie techniki pomiarowe jak SEM oraz XPS [107,108], które mogą dostarczyć wymaganych informacji. Wymienione techniki pomiarowe, w przypadku badania nanowarstwowych modyfikacji powierzchni, nie posiadają wystarczającej zdolności rozdzielczej do badania ich składu oraz grubości. Dodatkowo, stosowanie zewnętrznych technik pomiarowych może generować nie tylko dodatkowe koszty, ale może znacznie wydłużyć czas potrzebny na wykonanie analizy. Techniki, które umożliwiłyby ocenę procesu modyfikacji podczas tego procesu będą odpowiedzią na te potrzeby i są przedmiotem rozdziału 4.

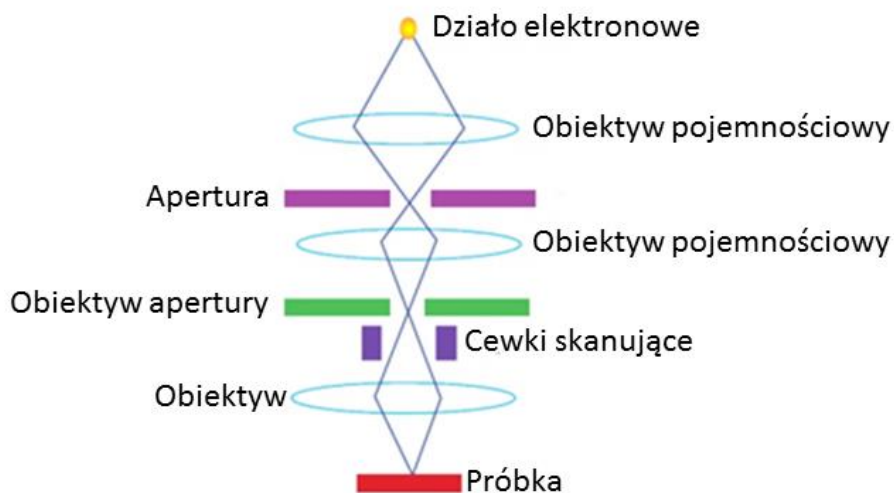
Rozdział 2

Zastosowane Techniki Pomiarowe

2.1 Fizyczna i chemiczna charakterystyka warstw diamentowych

2.1.1 Skaningowa mikroskopia elektronowa

Elektronowa mikroskopia skaningowa (SEM) jest techniką pozwalającą na obrazowanie powierzchni prawie każdego materiału z wysoką rozdzielczością, nawet do 1 nm. Rozdzielczość obrazu oferowana przez SEM zależy nie tylko od rodzaju katody ale także od interakcji elektronów z badaną próbką. W wyniku oddziaływania wiązki elektronów z próbką wytwarzane są wtórne elektrony o energii na ogół mniejszej niż 50 eV, gdzie efektywność emisji zależy od geometrii powierzchni, właściwości elektrycznych i składu chemicznego analizowanego materiału.



Rys. 17 Uproszczony schemat układu skaningowe mikroskopu elektronowego.

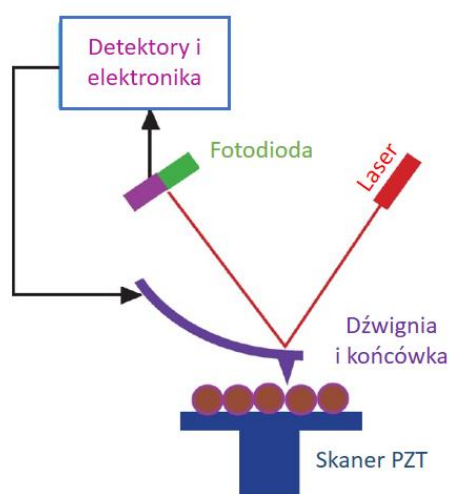
W mikroskopii skaningowej, generowana jest wiązka elektronów, która bombarduje próbkę, skanując jej powierzchnie linia po linii. Elektrony wnikać w próbkę na niewielką głębokość, ulegają częściowo tzw. wstecznemu rozproszeniu; pozostałe elektrony tracą energię w różnego typu oddziaływaniach w wyniku czego występuje emisja wtór-

nych elektronów, elektronów Augera, promieni rentgenowskich, oraz fotonów itp. Emittowane wtórnie elektrony są rejestrowane za pomocą odpowiednich detektorów, a następnie konwertowane na obraz cyfrowy próbki. Praca SEM wymaga komory próżniowej, aby elektrony swobodnie się przemieszczały od źródła ich emisji do warstwy, a następnie do detektorów (Rys. 17).

Mikroskopia SEM jest najbardziej podstawowym narzędziem do analizy powierzchni warstw diamentowych. Technika ta dostarcza informacji na temat wielkości krystalitów, ich kształtu (pośrednio orientacji krystalograficznej), ciągłości warstwy i jej jednorodności. Dzięki tej technice można prześledzić wpływ koncentracji domieszki boru na topografie powierzchni, co przebadła grupa Liao *et al.* [109]. Autorzy donoszą że, średni rozmiar ziarna krystalicznego zmalał od 10 μm do 1 μm wraz ze wzrostem domieszki boru. Bor wprowadza re nukleacje co skutkuje wzrostem mniejszych ziaren na pierwotnych dużych ziarnach. SEM może być także wstępną zastosowaną techniką do oceny modyfikacji powierzchni elektrod np. metalami [110], polimerycznymi związkami organicznymi jak l-lizyna [111] czy melamina [112] dzięki którym można uzyskać wysoką selektywność na wykrywane substancje.

2.1.2 Mikroskopia sił atomowych

Mikroskopia sił atomowych (AFM) umożliwia obrazowanie powierzchni, poprzez siły oddziaływania występujące pomiędzy atomami ostrza skanującego a badaną powierzchnią (Rys. 18). Końcówka znajduje się na mikrobелce, której odchylenia odzwierciedlają wielkość oddziaływań.



Rys. 18 Schemat układu pomiarowego AFM.

Rejestrowana zmiana siły jest przetwarzana na obraz ukształtowania powierzchni. Pozwala to na obrazowanie topografii powierzchni materiału z dokładnością do ułamka nanometra i w przeciwieństwie do mikroskopii SEM, nie dochodzi do niszczenia badanej powierzchni.

Mikroskopia AFM jest przydatnym narzędziem do oceny chropowatości uzyskanych warstw diamentowych, na co nie pozwala mikroskopia SEM [94]. Parametry chropowatości R_a (średnia arytmetyczna) oraz R_q (średnia kwadratowa) są definiowane następująco:

$$R_a = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N |Z_j| \quad (2.1),$$

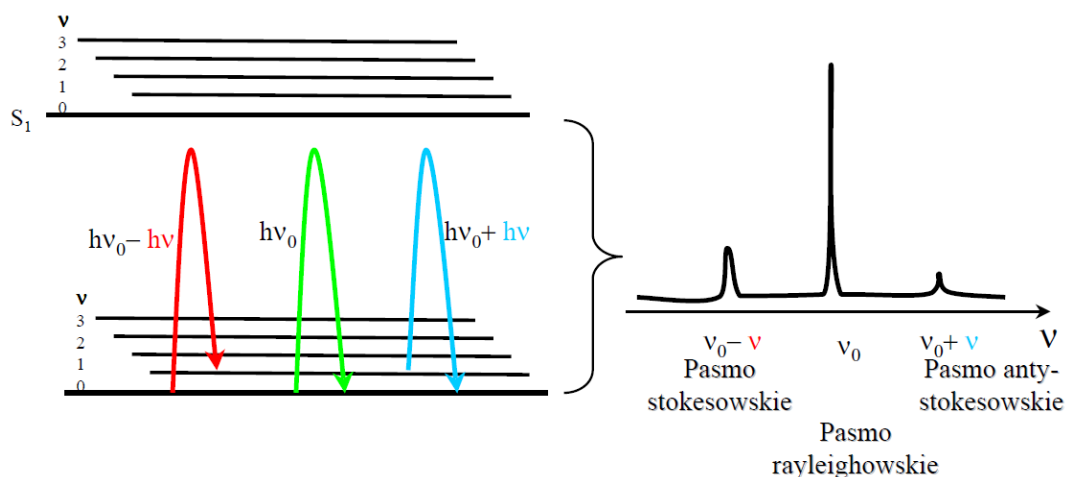
$$R_q = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^N Z_j^2}{N}} \quad (2.2),$$

gdzie Z_j są to bieżące wartości wysokości powierzchni oraz N ilość punktów pomiarowych.

2.1.3 Spektroskopia ramanowska

Spektroskopia Ramana należy do technik badania i analizy widm oscylacyjnych promieniowania rozproszonego nieelastycznie w wyniku oddziaływania wiązki promieniowania monochromatycznego z dipolami indukowanymi w drgającym układzie atomowym. W wyniku oddziaływania promieniowania elektrony są wzbudzone na wyższy poziom energetyczny. Powrót do poziomu podstawowego związany jest z wypromieniowaniem fali rozproszonej o takiej samej długości λ_0 oraz promieniowania wzbudzającego. Takie zjawisko nosi nazwę rozpraszania Rayleigha.

Dla rozpraszania Ramana, układ może też zostać przeniesiony do innego niż początkowy oscylacyjnego poziomu energetycznego. W promieniowaniu rozpraszonym pojawiają się fotony o częstotliwości ν_{st} mniejszej od promieniowania wzbudzającego (pasmo stokesowskie) lub większej ν_{ast} (pasmo antystokesowskie). Różnice częstotliwości pomiędzy promieniowaniem rozproszonym i wzbudzającym, wyrażane za pomocą przesunięcia Ramana, odpowiadają częstotliwością drgań własnych układu atomów i są jego cechą charakterystyczną.



Rys. 19 Przejścia między poziomami oscylacyjnymi i rozkład widmowy sygnałów rozpraszania Rayleigha.

Przesunięcie Ramana wyznacza się jako różnicę liczb falowych odpowiadającym promieniowaniu rozproszonemu i wzbudzającemu, a jego jednostką jest cm^{-1} . Rysunek 19 przedstawia rozkład widmowy rozpraszania Rayleigha i Ramana. W Tabeli 2 przedstawiono opis składu fazowego warstw diamentowych za pomocą linii widmowych Ramana.

$$\bar{\nu} = \bar{\nu}_0 - \bar{\nu}_{st} = \frac{\nu_0}{c} - \frac{\nu_{st}}{c} = \frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda_{st}} \quad (2.3)$$

$$\bar{\nu} = \bar{\nu}_{ast} - \bar{\nu}_0 = \frac{\nu_{ast}}{c} - \frac{\nu_0}{c} = \frac{1}{\lambda_{ast}} - \frac{1}{\lambda_0} \quad (2.4)$$

Spektroskopia Ramanowska jest kolejnym narzędziem niezwykle przydatnym do oceny struktury budowy molekularnej warstw diamentowych. Pozwala ona na wstępną ocenę stosunku fazy sp^3 do sp^2 [113], struktury mikro, nano czy ultrananokrystalicznej [52,114]. Ponadto, w przypadku warstw silnie domieszkowanych powyżej 6000 ppm B/C, widmo ramanowskie wykazuje dodatkowe pasma 485 cm^{-1} oraz 1225 cm^{-1} [115], a intensywność tych pasm może pozwolić na zgrubną i nieniszczącą metodę ocenę domieszkowania. Domieszkowanie borem warstw diamentowych indukuje także powstanie efektu Fano [116] czyli naprężenia stanów energetycznych i w wyniku przesunięcia pików diamentowego z pozycji 1332 cm^{-1} i pojawienie się jego asymetrii. [117].

Tabela 2. Opis linii widmowych domieszkowanych warstw diamentowych za pomocą linii widmowych Ramana [118,119].

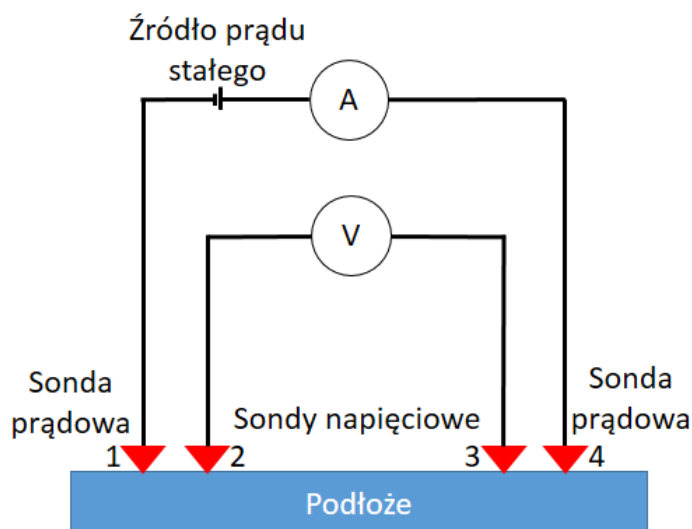
Linia Ramana [cm^{-1}]	Struktura węgla
1050	Pasmo T – faza sp^3 w węglu amorficznym
1150	Diament nanokrystaliczny
1225	Diament wysoce domieszkowany
1332	Monokrystaliczny diament – faza sp^3
1330-1360	Pasmo D – węgiel amorficzny
1355	Pasmo D – nieuporządkowany grafit
1360	Polikrystaliczny grafit
1400 - 1500	Drgania zginające CH
1546	Nieuporządkowany grafit
1575	Pasmo G – krystaliczny grafit
1580	Monokrystaliczny grafit – faza sp^2 na granicach ziaren
1550 - 1610	Węgiel amorficzny typu G
2800 - 3100	Drgania rozciągające CH

2.1.4 Sonda czterostrzowa do pomiarów rezystywności powierzchniowej

Pomiar sondą czterostrzową jest szybką metodą do oceny rezystywności powierzchniowej warstw diamentowych a tym samym efektywności domieszkowania warstw. Zasadę pomiaru obrazuje Rysunek 20. Do mierzonego podłoża jest dociskana głowica pomiarowa posiadająca cztery złote ostrza leżące w jednej linii i równoległe do siebie. Przez zewnętrzne ostrza wymuszany jest przepływ prądu o znanej wartości I . W próbce powstaje rozkład potencjału elektrycznego, zdeterminowany jego geometrią oraz rezystywnością. Między ostrzami wewnętrznymi powstaje różnica potencjałów U . Wielkością mierzoną przez sondę jest rezystancja powierzchniowa. Średnia rezystywność ρ o grubości g określamy ze wzoru:

$$\rho = K \frac{U}{I} g \quad (2.5),$$

gdzie K jest współczynnikiem korekcyjnym związanym z geometrią próbki i głowicy pomiarowej. Dla podłoża nieskończenie rozległego jego wartość wynosi 1.



Rys. 20 Zasada pomiaru rezystywności powierzchniowej sondą czterostrzową.

Pomiar rezystywności materiałów węglowych w tym warstw diamentowych jest chętnie wykorzystywany do oceny przewodnictwa uzyskanych warstw a tym samym wstępnej skutków z domieszkowania [117,120,121]. May *et al.* [117] pokazują pomiary warstw diamentu mikrokrystalicznego, nanokrystalicznego oraz warstw kalafiorowatych (ang. cauliflower). Najniższą rezystancją charakteryzują się warstwy mikrokrystaliczne (9Ω), a najwyższą warstwy kalafiorowate (67Ω). Jest to związane z większą zawartością warstw międzykrystalicznych, które mają niższe przewodnictwo niż krystality. Co więcej pomiary tą techniką wykazały dobrą korelację z wynikami uzyskanymi z techniki SIMS.

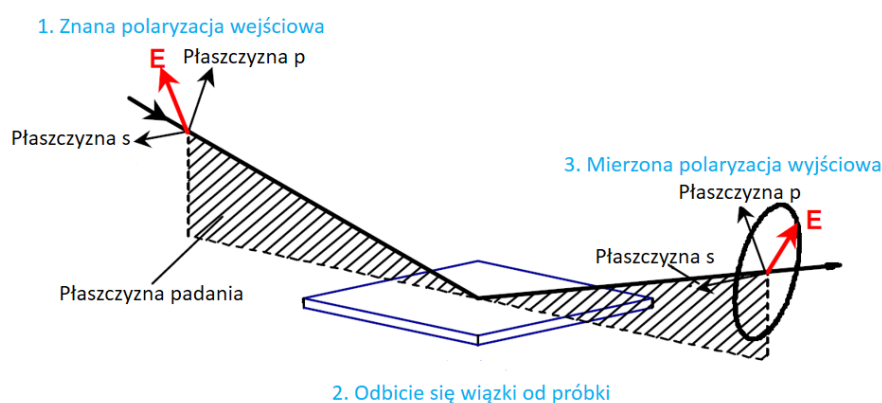
2.2 Charakterystyka optyczna warstw diamentowych

2.2.1 Elipsometria spektroskopowa

Elipsometria jest bardzo czułą techniką optyczną pozwalającą na wyznaczenie stałych optycznych (n – współczynnik załamania światła i k – współczynnik ekstynkcji) oraz strukturę cienkich warstw (grubość, chropowatość, krystaliczność, anizotropię, niejednorodność) [122,123]. Istotą elipsometrii jest pomiar elipsy polaryzacji światła odbitego przez badany materiał (Rys. 21). W elipsometrii używa się monochromatycznej, liniowo spolaryzowanej wiązki światła (2.6), której stan polaryzacji jest opisywany przez wzajemną zależność między fazami i amplitudami dwóch fal płaskich. Elipsometria umożliwia pomiar zmiany w polaryzacji odbitej wiązki światła poprzez określenie złożonego współczynnika wyjścia/wejścia pól E (2.7).

$$E_z(t) = \begin{pmatrix} E_s^0 \cos(\omega t - \vec{k}z + \delta_p) \\ E_p^0 \cos(\omega t - \vec{k}z + \delta_s) \end{pmatrix} \quad (2.6),$$

$$\rho = \tan(\Psi)e^{i\Delta} = \frac{E_p^i / E_p^o}{E_s^i / E_s^o} \quad (2.7).$$



Rys. 21 Odbicie wiązki światła spolaryzowanego liniowo od badanej warstwy [124].

W pracy do określenia parametrów Ψ , Δ oraz współczynnika depolaryzacji (%depol) zmierzono polaryzację pod trzema kątami padania (65° , 70° i 75°) w zakresie energii fotonów od 0,27 do 6,5 eV (4500 – 190 nm) z krokiem 0,02 eV w temperaturze pokojowej. Zastosowano obrotowy analizator V-VASE firmy J.A. Woollam oraz źródło IR Sen-dira wykorzystujące transformatę Fouriera.

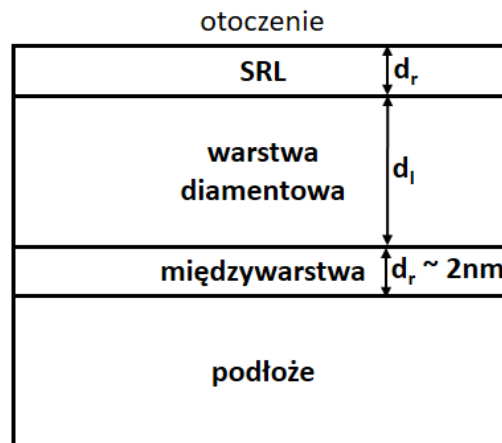
Zastosowano pięcio-warstwowy model (Rys. 22) do wyznaczenia parametrów takich jak: chropowatości powierzchni (SRL) (d_r), grubości warstw diamentowej (d_l) i jej efektywnej kompleksowej funkcji dielektrycznej (2.8):

$$\langle \tilde{\epsilon} \rangle = \epsilon_1 + i\epsilon_2 = \langle \tilde{n} \rangle_2 \quad (2.8),$$

gdzie ϵ_1 to część rzeczywista, ϵ_2 to część urojona $\langle \epsilon \rangle$, a $\langle n \rangle$ to zespolony współczynnik załamania światła. Optyczną odpowiedź od chropowatości powierzchni warstw oraz międzywarstwy wyznaczono za pomocą aproksymacji Bruggemana (EMA) [124,125]. Właściwości optyczne zostały wyznaczone przy użyciu sumy oscylatorów Drudego i Lorentziana. W takim przypadku kompleksową funkcję dielektryczną $\langle \epsilon \rangle$ można zapisać jako (2.9) [124,125]:

$$\langle \tilde{\epsilon} \rangle = \epsilon_{\infty} - \frac{(\hbar\omega_p)^2}{E^2 + i\Gamma E} + \sum_k \frac{A_k E_{0k}^2}{E_{0k}^2 - E^2 - i\gamma_k E} \quad (2.9).$$

W równaniu (2.9) ϵ_{∞} , ω_p i Γ są określane odpowiednio jako wysokoczęstotliwościowa stała dielektryczna, nieekranowane częstotliwości plazmowe oraz tłumienie wolnych nośników. Przejścia między pasmami są reprezentowane przez oscylator Lorentza zlokalizowanego przy energii fotonów E_{0k} , z amplitudą A_k i poszerzeniem parametrów γ_k .



Rys. 22 Model strukturalny próbki z warstwą diamentową używany do określenia efektywnej grubości chropowatości powierzchni (SRL) (d_r), grubości warstwy (d_l) oraz optycznych właściwości uzyskanych warstw diamentowych.

Parametry Ψ , Δ są określane z równania (2.7), gdzie ρ jest stosunkiem współczynników odbicia Fresnela dla dwóch ortogonalnych składowych pola elektrycznego dla spolaryzowanego światła odbitego od powierzchni badanej próbki [125]. Stopień depolaryzacji światła wyrażony w wymiarze procentowym „może pochodzić od niejednorodności grubości warstw i jest opisywane równaniem (2.10) [125]:

$$\% depol = 100\% \left(1 - (\cos(2\Psi))^2 - (\sin(2\Psi)\cos(\Delta))^2 - (\sin(2\Psi)\sin(\Delta))^2 \right) \quad (2.10)$$

Po zmierzeniu współczynnika depolaryzacji (%depol), nierównomierność grubości (N_d), pasmo światła i rozpiętość kątowa mogą zostać wyznaczone.

Elipsometria spektroskopowa jest to niezwykle użyteczna techniką pomiarową do oceny właściwości optycznych warstw diamentowych a w szczególności optycznie transparentnych elektrod. Umożliwia to zbadanie charakterystyki rozkładu współczynnika załamania światła (normalny, anormalny), wpływu domieszki boru itd. Gupta *et al.* [85,126]

pokazuje wpływ domieszki boru na kąty elipsometryczne Ψ , Δ oraz zastosowanie modelu Forouhi'ego i Bloomera do analizy danych uzyskanych z elipsometrii spektroskopowej w celu określenia struktury elektronicznej nanokrystalicznego diamentu. Niediaamentowe fazy indukują powstawanie przejść π - π^* w przerwie energetycznej co powoduje zmniejszenie efektywnej przerwy energetycznej całej struktury. Bogdanowicz [127] pokazuje wpływ temperatury procesu oraz koncentracji metanu w procesie syntezy MWPACVD na stałe optyczne warstw diamentowych osadzonych na podłożu kwarcowym. Wyższa temperatura czy zawartość metanu powoduje znaczne obniżenie wartości współczynnika załamania światła. Najbardziej efektywnymi parametrami optycznymi charakteryzuje się próbka syntezowana w temperaturze 500 °C oraz przy 1% CH₄.

2.2.2 Spektroskopia absorpcyjna UV-VIS

Spektroskopia absorpcyjna w zakresie UV-VIS jest techniką, która wykorzystuje absorpcję promieniowania elektromagnetycznego spowodowaną na skutek przejść energetycznych w cząsteczkach w zakresie ultrafioletu i widzialnym. Promieniowanie elektromagnetyczne, przechodząc przez roztwór może ulegać: absorpcji, odbiciu i rozproszeniu. Natężenie wiązki padającej opisuje się wzorem (2.11):

$$I_0 = I_a + I_t + I_r \quad (2.11),$$

gdzie I_a to natężenie promieniowania zaabsorbowanego przez roztwór, I_t to natężenie promieniowania transmitowanego przez roztwór, I_r to natężenie promieniowania odbitego i rozproszonego.

Absorbacja jest definiowana jako logarytm ilorazu natężenia promieniowania padającego (I_0) i natężenia promieniowania po przejściu przez ośrodek (I):

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad (2.12).$$

Przy zastosowaniu pomiarów w spektrofotometrze analiza ilościowa uwzględnia prawo Lamberta-Beera i opiera się na pomiarze absorbancji przy określonej długości fali:

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot c \quad (2.13),$$

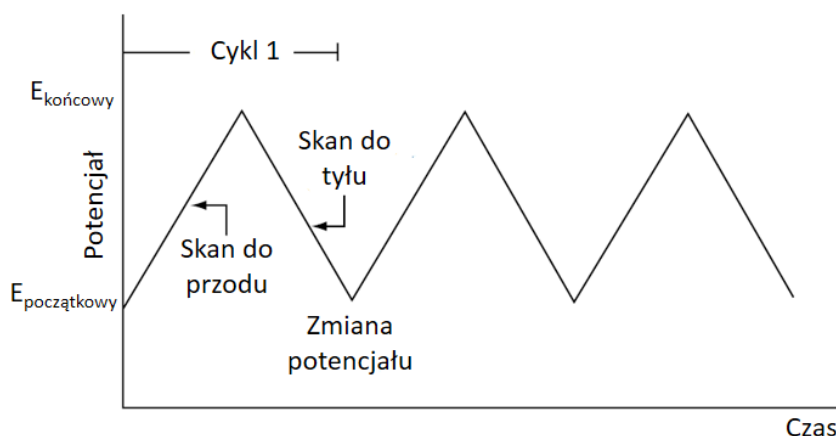
gdzie ε jest molowym współczynnikiem absorpcji, l to grubość warstwy absorbującej, a c stanowi stężenie molowe substancji.

2.3 Techniki elektrochemiczne

2.3.1 Woltamperometria cykliczna

Woltamperometria cykliczna (CV, ang. Cyclic Voltammetry) jest najbardziej rozpracowaną techniką pozyskiwania informacji jakościowych na temat reakcji elektrochemicznych. Zaletą metody CV jest zdolność do szybkiego dostarczenia informacji na temat termodynamiki procesów redoks i kinetyki heterogenicznych reakcji przeniesienia elektronu oraz sprzężonych reakcji chemicznych czy procesów adsorpcji. CV jest często pierwszą metodą w badaniach elektrochemicznych. W praktyce oferuje szybką lokalizację wartości potencjałów redoks badanego elektrolitu i wpływu środowiska na proces redoks.

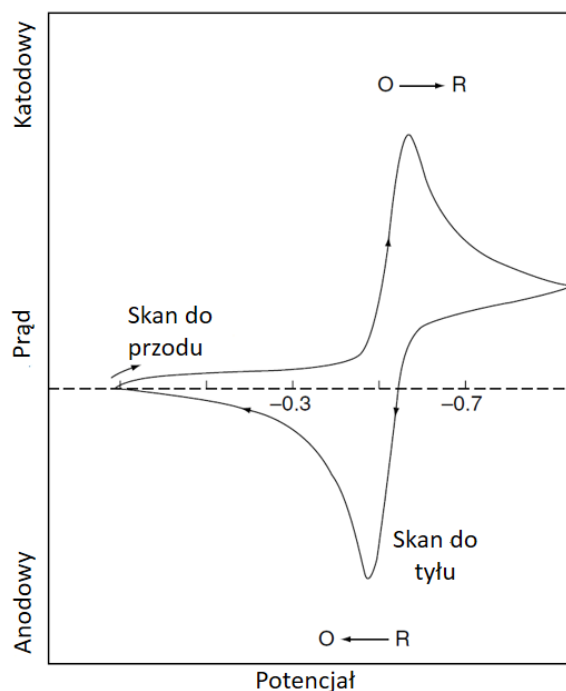
CV polega na liniowym skanowaniu potencjału stacjonarnej elektrody pracującej za pomocą fali trójkątnej (Rys. 23). W zależności od ilości wymaganych informacji może zostać przeprowadzony pojedynczy lub wielokrotny przebieg skanowania cyklicznego.



Rys. 23 Zmiana potencjału w czasie, za pomocą fali trójkątnej w metodzie CV [128].

Podczas zmiany potencjału, potencjostat mierzy zmianę prądu wynikającą ze zmiany przyłożonego potencjału. Wynikiem jest wykres prąd-potencjał, który jest nazywany woltammogramem (Rys. 24).





Rys. 24 Typowa krzywa $i = f(E)$ dla procesów odwracalnych redoks $O + ne^- \leftrightarrow R$ [128].

Technikę CV charakteryzuje kilka ważnych parametrów, z tych obserwowalnych to dwa piki prądowe I_p oraz dwa piki potencjałowe E_p i stanowią podstawę diagnostyki opracowaną przez Nicholsona i Shain do analizy uzyskanych krzywych [129].

W przypadku procesów odwracalnych pik prądowy w temperaturze pokojowej jest opisany równaniem Randlesa-Sevcika (2.13) [128]:

$$i_p = (2.69 \cdot 10^5) n^{3/2} A C D^{1/2} v^{1/2} \quad (2.14)$$

gdzie n jest ilością elektronów, A jest powierzchnią elektrody (cm^2), C jest koncentracją (mol cm^{-3}), D jest współczynnikiem dyfuzji ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), a v jest prędkością skanowania (V s^{-1}). W związku z tym prąd jest wprost proporcjonalny do stężenia i zwiększa się z pierwiastkiem kwadratowym szybkości skanowania. Taka zależność od szybkości skanowania jest wskaźnikiem reakcji elektrodowej kontrolowanej przez masowy transport (liniowo dyfuzyjnej).

Pozycja pików potencjałowych jest skorelowana z potencjałem formalnym reakcji redoks. Potencjał formalny dla reakcji odwracalnych jest wartością środkową pomiędzy pikiem anodowym E_{pa} i katodowym E_{pc} .

$$E^\circ = \frac{E_{pa} - E_{pc}}{2} \quad (2.15).$$

Odległość pomiędzy pikami wynika z równania Nernsta i jest opisana równaniem:

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = \frac{0,059}{n} \quad (2.16).$$

Dla procesów nieodwracalnych (ze słabą wymianą elektronów) indywidualne piki są zredukowane w kształcie i bardzo oddalone od siebie. Nieodwracalne reakcje elektrochemiczne są charakteryzowane poprzez przesunięci piku potencjałów od szybkości skanowania:

$$E_p = E^\circ - \frac{RT}{\alpha n_a F} \left[0.78 - \ln \frac{k^\circ}{D^{1/2}} + \ln \left(\frac{\alpha n_a F v}{RT} \right)^{1/2} \right] \quad (2.17),$$

gdzie α jest współczynnikiem transferu, a n_a jest liczbą elektronów biorących udział w procesie przeniesienia ładunku. Stąd E_p ma wyższe wartości niż nadpotencjał E° , który jest spowinowacony z k° i α . Pik potencjałowy i połowa piku będzie się różniła o $48/\alpha n$ mV. Stąd, jeśli αn maleje krzywa i - E staje się bardziej rozciągnięta.

Pik prądowy dla procesów nieodwracalnych przyjmuje postać:

$$i_p = (2.99 \cdot 10^5) n (\alpha n_a)^{1/2} A C D^{1/2} v^{1/2} \quad (2.18)$$

i jest proporcjonalna do stężenia ale jego wysokość będzie mniejsza niż dla procesów odwracalnych i będzie zależna od współczynnika transferu α .

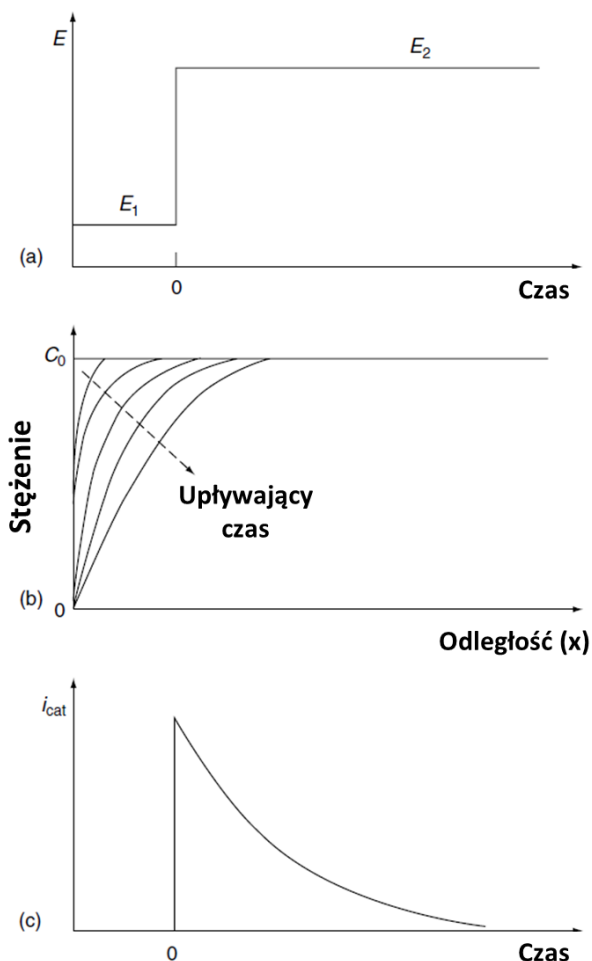
Technika CV jest podstawową techniką do oceny szerokości okna potencjału danej elektrody [95], charakterystyki kinetyki reakcji układu redox [67] oraz detekcji substancji [130].

2.3.2 Chronoamperometria

Chronoamperometria to technika, która opiera się na zmianie potencjału elektrody pracującej od wartości potencjałów przy której nie zachodzą reakcje RedOx do potencjału przy którym stężenie elektrolitu przy powierzchni elektrody jest równe zero. Pod wpływem tych warunków masowy transport odbywa się jedynie poprzez dyfuzję, co odzwier-



cięła krzywa prądowoczasowa. To przekłada się na gradientową zmianę warstwy dyfuzyjnej związanej z wyczerpywaniem się substratu, a tym samym zmniejszenie koncentracji elektrolitu wraz z upływem czasu (rys. 25).



Rys. 25 Krzywe w chronoamperometrii: (a) sygnał prostokątny; (b) zmiana stężenia w czasie; (c) odpowiedź czasowoprądowa.

Zależność czasowoprądowa jest opisana przez równanie Cottrella:

$$i(t) \frac{nFACD^{1/2}}{\pi^{1/2}t^{1/2}} = kt^{-1/2} \quad (2.19)$$

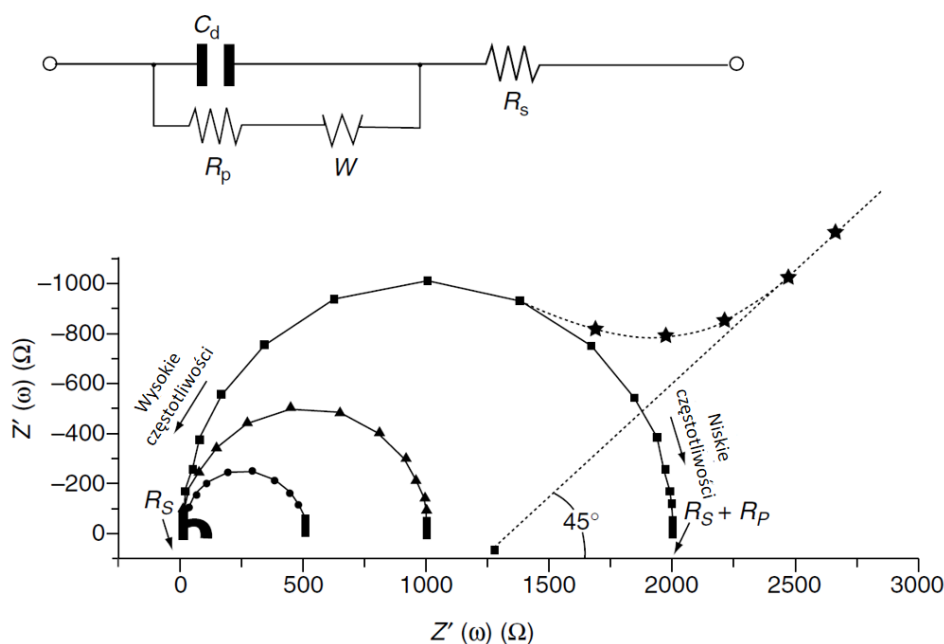
gdzie: n to liczba elektronów, F – stała Faraday’a, A – powierzchnia elektrody, C – stężenie, D – współczynnik dyfuzji i t – czas.

Chronoamperometria jest często stosowaną techniką do pomiaru współczynnika dyfuzji elektroaktywnych związków lub powierzchni elektrody pracującej. Technika ta znajduje zastosowanie w między innymi *in vivo* bioanalizie np. pomiarze glukozy we krwi [131].

2.3.3 Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna

Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna jest efektywną techniką do badania chemicznie modyfikowanych elektrod oraz do poznawania mechanizmów reakcji elektrochemicznych [132]. Jest to metoda zmiennoprądowa, która pozwala wyznaczać parametry takie jak: przewodnictwo ziaren i procesów międzyziarnowych oraz pojemność podwójnej warstwy elektrycznej itp..

Impedancja to zespolona rezystancja składająca się z rezystancji, pojemności i indukcyjności, występujących w układzie w którym przepływa prąd elektryczny. Transformacja elektrochemiczna mająca miejsce pomiędzy elektrodą a roztworem może być modelowana poprzez użycie elektrycznego układu zastępczego, który odwzorowuje uzyskane widmo impedancji. Najczęściej stosuje się układ zastępczy Randlesa i Ershlera (Rys. 26) do modelowania zjawisk na granicy faz.



Rys. 26 Widmo impedancyjne przedstawione na wykresie Nyquista wraz z odpowiadającym układem zastępczym [128].

$$Z(\omega) = \frac{R_s + R_p}{1 + \omega^2 R_p^2 C_d^2} - \frac{j\omega^2 R_p^2 C_d}{1 + \omega^2 R_p^2 C_d^2} = Z' + jZ'' \quad (2.20).$$

Spektroskopia impedancyjna wymaga użycia napięciowych sygnałów sinusoidalnych o małej amplitudzie (o pulsacji ω) dla celki elektrochemicznej i pomiaru prądowej odpowiedzi. Wykres Nyquista (Rys. 26) składa się z przedziału, w którym krzywa przyjmuje postać półkola (obserwowana dla wysokich częstotliwości) i odpowiada za proces transferu elektronów oraz przedziału gdzie krzywa ma postać prostej i opisuje dyfuzję. Takie widma mogą służyć do wydobycia istotnych informacji na temat kinetyki transferu elektronów i dyfuzji. Ponadto użycie tej techniki pomiarowej oprócz standardowych pomiarów elektrochemicznych jest przydatna do oceny biopowinowactwa w elektrycznych immunosensorych czy sensorach DNA [132].

2.4 Interferometr Mach-Zehndera

Interferometr Mach-Zehndera (IMZ) to niezwykle czułe narzędzie do pomiaru współczynnika załamania światła, co przekłada się na bardzo wysoki poziom detekcji. Allsop *et al.* [133] zademonstrował układ do detekcji współczynnika załamania światła w oparciu o interferometr Mach-Zehndera z siatką długookresową. Uzyskany stopień czułości to $1.8 \cdot 10^{-6}$ i jest porównywalny do technik stosowanych w przemyśle takich jak chromatografia cieczowa czy spektroskopia w zakresie UV. Co więcej, interferometr Mach-Zehndera jest wykorzystywany również przez inne grupy badawcze do konstrukcji sensorów współczynnika załamania światła [134–136].

Warto zauważyć, że tak wysokie czułości detekcji zmian współczynnika załamania światła można wykorzystać w różnego rodzaju biosensorych. Takie sensory oparte są między innymi na powierzchniowym rezonansie plazmonowym [137], optyce zintegrowanej opartej o IMZ poprzez zastosowanie sprzęgnięcia trzech falowodów na wyjściu interferometru [138] czy poprzez wykorzystanie pola zanikającego [139].

Zastosowanie takiego interferometru zapewni wymagany poziom detekcji do budowy optoelektronicznego układu sensorycznego do detekcji substancji organicznych.

Interferometr Mach-Zehndera jest przykładem interferometru dwuwiązkowego, w którym amplituda fali płaskiej E opisanej równaniem:

$$E = A_0 \exp[j(kr - \omega t + \varphi_0)] \quad (2.21),$$

padając na płytkę światłodziącą ulega podziałowi na fale E_1 i E_2 :

$$E_1 = A_1 \exp[j(kr - \omega t + \varphi_1)] \quad (2.22),$$

$$E_2 = A_2 \exp[j(kr - \omega t + \varphi_2)] \quad (2.23).$$

Fale po przebyciu różnych dróg optycznych ulegają interferencji

$$E = E_1 + E_2 \quad (2.24).$$

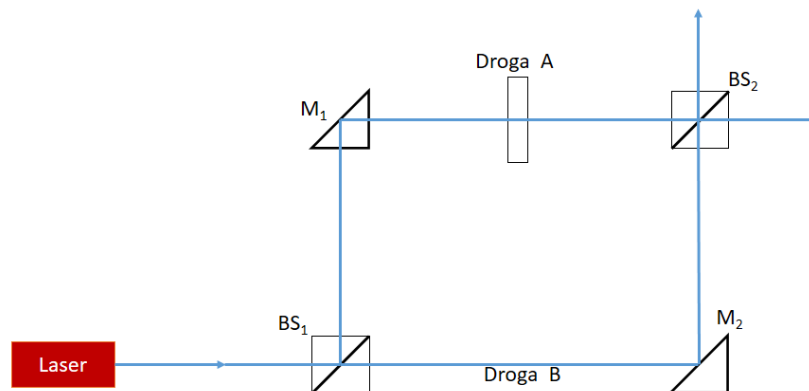
Jeżeli dwie fale posiadają tę samą częstotliwość to wypadkowe natężenie opisuje wzór:

$$\begin{aligned} I &= |A_1 + A_2|^2 \\ &= I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos \Delta\varphi \end{aligned} \quad (2.25).$$

W rezultacie ulega zmianie obraz interferencyjny, co pozwala na dokładne wyznaczenie współczynnika załamania światła próbki oraz jego lokalnych zmian:

$$\Delta\varphi = \frac{2\pi}{\lambda_0} nh \quad (2.26),$$

gdzie h to droga geometryczna, n to współczynnik załamania światła, λ_0 to długość fali.



Rys. 27 Schemat ogólny interferometru Mach-Zehndera; BS – płytka światłodzieląca, M – zwierciadło

W przypadku gdy interferometr jest zrównoważony występuje zerowa różnica dróg optycznych pomiędzy torami referencyjnym (BS₁ i M₁) a pomiarowym (BS₂ i M₂). Po wprowadzeniu próbki różnica dróg optycznych Δ_s dla BS₁ i M₁ oraz BS₂ i M₂ będzie równa (Rys. 27):

$$\Delta_s = (n-1)L \quad (2.27)$$

Ponadto, zmiana współczynnika załamania światła i drogi optycznej w przypadku umieszczenia dwóch identycznych próbek np., celek elektrochemicznych, w każdym ramion będzie zależeć jedynie od zachodzących zmian, których wynikiem jest przyłożenie zewnętrznego sygnału do jednej z próbek, np. źródła prądowego do reakcji elektrochemicznych.

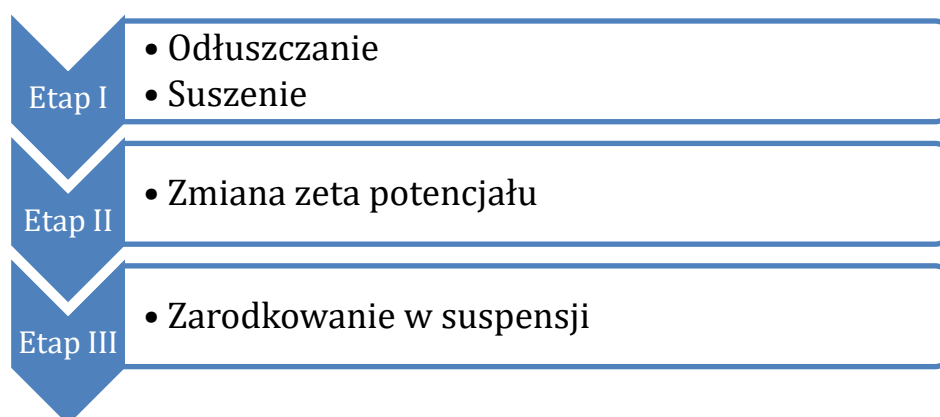
Rozdział 3

Synteza i charakterystyka wytworzonych warstw nano- diamentowych

3.1 Synteza optycznie transparentnych warstw diamentowych w procesie MWPACVD

3.1.1 Przygotowanie podłoży niediamentowych do syntezy

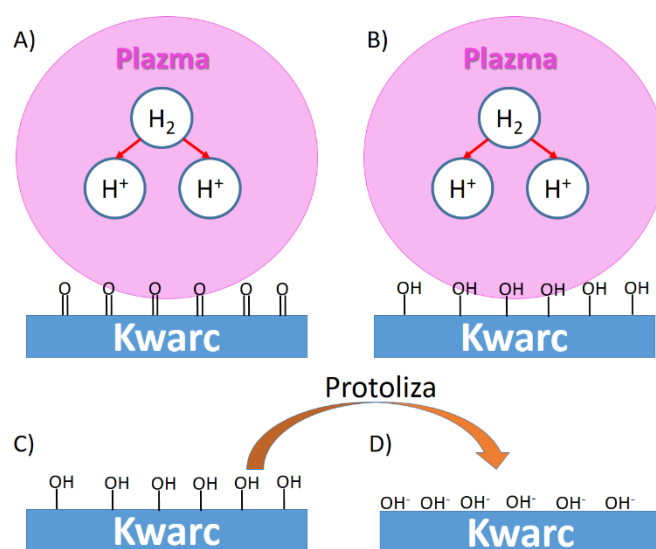
Przygotowanie podłoży niediamentowych jest jednym z najbardziej istotnych etapów wzrostu warstw diamentowych, zwłaszcza podłoży wykonanych ze szkła kwarcowego. Takie podłoże charakteryzuje się mniejszą rozszerzalnością cieplną niż diament polikryształiczny co prowadzi do powstawania naprężeń wewnętrznych co skutkuje spękaniami warstwy a wskutek tego brakiem przewodnictwa [140,141]. Wymusza to działania już na początkowym etapie procesu jakim jest przygotowanie powierzchni czyli zarodkowanie.



Schemat 1 Etapy przygotowania podłoża do wzrostu warstw diamentowych w procesie MWPACVD.

W pracy zastosowano trzyetapowy proces zarodkowania. Pierwszym etapem jest odłuszczenie powierzchni szkła kwarcowego poprzez kąpiel ultradźwiękową w acetonie przez pięć minut, następnie przepłukanie w alkoholu izopropylowym i wysuszenie. Następnym etapem jest wodorowanie w plazmie przez 30 minut w celu zmiany zakończeń

z tlenowych na hydroksylowe (rys. 28). Taki zabieg ma na celu zmianę zeta potencjału z dodatniego na ujemny w wyniku protolizy zakończeń hydroksylowych i ich adsorpcji na powierzchni podłoża. Umożliwia to uzyskanie dużych gęstości zarodkowania ponieważ używana zawiesina nanodiamentowa na bazie dimetylosulfotlenku charakteryzuje się dodatnim zeta potencjałem [142]. Ponadto, zawiesina zawiera dodatek 0,5% alkoholu poliwinylowego w celu zwiększenia lepkości i oddziaływania między podłożem a zawiesiną. Trzecim etapem jest zarodkowanie podłoży poprzez metodę rozwirowania suspensji przez czas 60 sekund z prędkością 4000 obr/m z czasem narastania 30 sekund. Metoda rozwirowania (ang. spin-coating) zapewni równomierne rozłożenie zarodków na całej powierzchni.



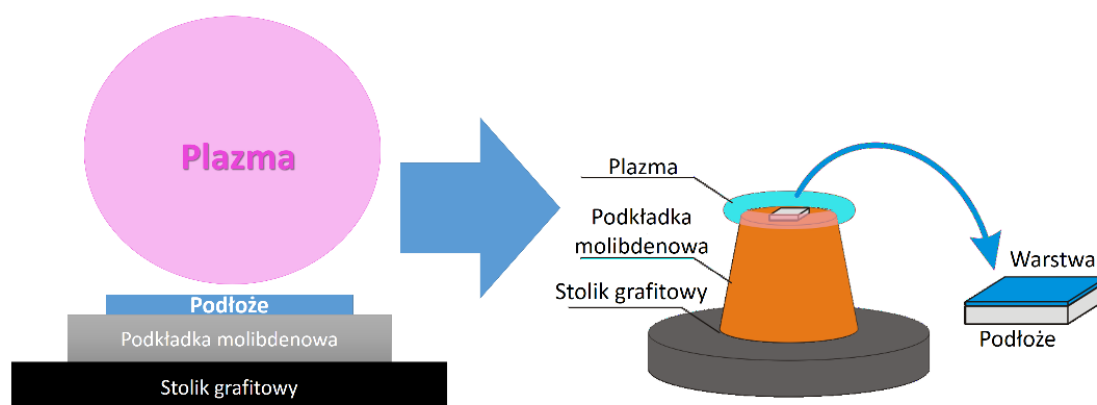
Rys. 28 Schemat zmiany zakończeń tlenowych na hydroksylowe i ich protolizy na powierzchni; A) wodorowanie; B) zmiana zakończeń; C) protoliza; D) adsorpcja jonów OH⁻

3.1.2 Wzrost warstw diamentowych optycznie transparentnych na podłożach niediamentowych

W celu wykonania transparentnych nanokrystalicznych warstw diamentowych na podłożach ze szkła kwarcowego należało przeprowadzić opracowanie parametrów procesu wzrostu. Dobór odpowiednich parametrów procesu takich jak temperatura grzanego stołka (t_c), kompozycja gazowa będzie miał istotny wpływ na jakość syntezowanych warstw diamentowych i ich kluczowe właściwości takie jak przewodnictwo i parametry optyczne.

W celu opracowania parametrów procesu wzrostu przeprowadzono badania eksperymentalne. W pierwszej kolejności użyto parametry stosowane do wytwarzania diamentu mikrokrystalicznego na podłożach krzemowych. Zastosowana temperatura t_c wynosiła 700 °C, a całkowity przepływ gazu był ustalony na 300 standardowych centymetrów sześciennych (sccm). Stosunek molowy metanu do wodoru ustalono na 1%, koncentracja domieszki borowej wyrażona stosunkiem $[B]/[C]$ w zależności od procesu wynosiła od 2k ppm do 10k ppm, a czas procesu wynosił 60 minut. Uzyskane warstwy nie spełniały jednakże założonych wymagań projektowych. Analiza mikroskopowa wykazała spękania warstwy diamentowej na skutek dużego natężenia wewnętrznego, a w konsekwencji brak przewodnictwa. Parametry optyczne także były poniżej akceptowalnego progu.

Następnym krokiem opracowania parametrów wzrostu warstw diamentowych było obniżenie temperatury t_c do 500 °C w celu spowolnienia tempa wzrostu warstw, co przekłada się na mniejszy rozrost kryształitów. Reszta parametrów procesu pozostała bez zmian. Zaobserwowano znaczną poprawę parametrów optycznych, jednakże warstwy dalej wykazywały spękania co uniemożliwiało przewodnictwo elektryczne.



Rys. 29 Wpływ zastosowania podkładki molibdenowej o kształcie ściętego stożka na kształt geometryczny wzbudzonej plazmy.

Na podstawie analizy uzyskanych wyników stwierdzono że do obniżenia naprężeń wewnętrznych odpowiedzialnych za spękanie warstwy należy spowolnić kinetykę wzrostu. Umożliwi to wzrost warstw nanokrystalicznych przy jednoczesnym uzyskaniu pożądanych parametrów optycznych i elektrycznych. Aby rozwiązać to zagadnienie technologiczne zastosowano specjalną podkładkę w kształcie ściętego stożka, która wpływa na rozkład geometryczny wzbudzenia plazmy z kształtu kulistego do postaci pierścienia O-

ring (Rys. 29). Taka modyfikacja ma istotny wpływ na tempo wzrostu warstw diamentowych oraz strukturę krystaliczną warstwy [94].

Parametry procesu użyte na tym etapie są typowe dla wzrostu diamentu mikrokrystalicznego, jednakże dzięki zastosowaniu niestandardowej podkładki molibdenowej następuje wzrost diamenty nanokrystalicznego. Ponadto, dodatkowo obniżono temperaturę t_c do 475 °C oraz wydłużono czas wzrostu do 180 min w celu kompensacji naprężeń wewnętrznych. Tak opracowane parametry procesu wykorzystano do syntezy warstw nanodiamentowych na podłożach kwarcowych z różnym poziomem domieszkowania: 0 ppm (warstwa nie domieszkowana – referencja), 2k ppm, 5k ppm, 7,5k ppm oraz 10k ppm. Zsyntezowane warstwy charakteryzowały się dobrymi właściwościami optycznymi oraz przewodnictwem elektrycznym, to z kolei umożliwia elektrochemiczną modyfikację warstw, pomiary optyczne i elektrochemiczne.

Tabela 3 Przyjęte nazewnictwo wytworzonych nanokrystalicznych warstw nanodiamentowych domieszkowanych borem.

Nazwa próbki	Ilość domieszki boru ppm [B]/[C]
B-NCD-0	0
B-NCD-2	2000
B-NCD-5	5000
B-NCD-7.5	7500
B-NCD-10	10000

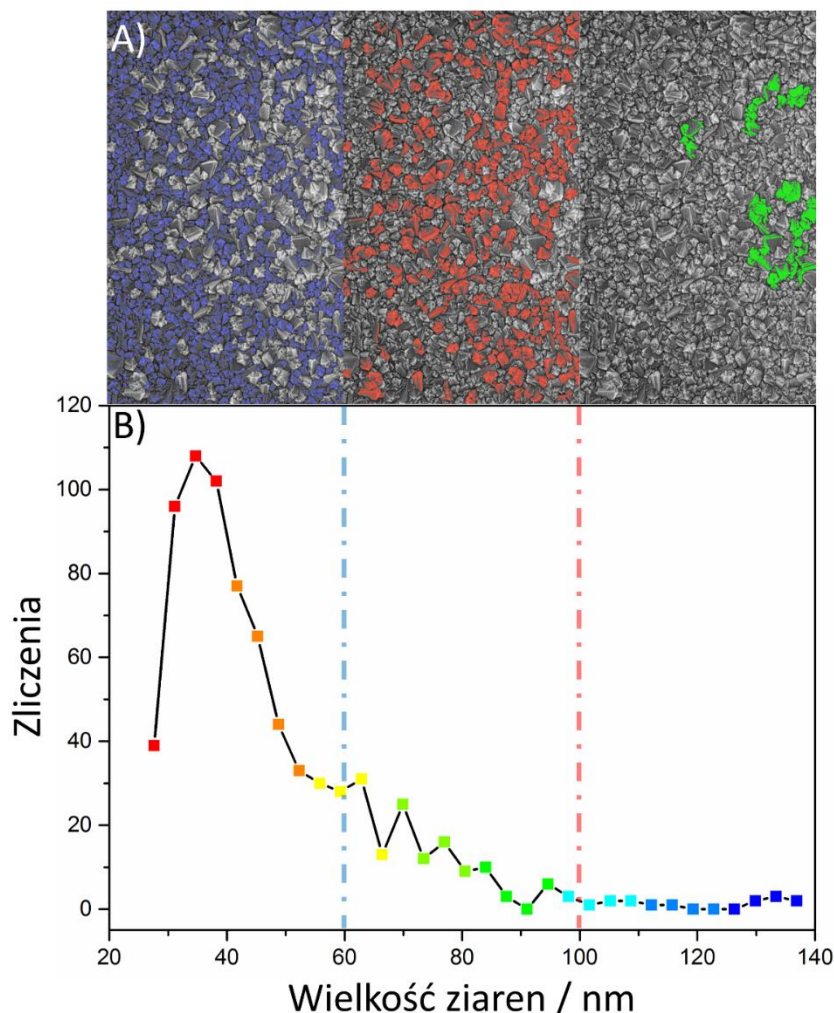
3.2 Analiza fizycznych parametrów wytworzonych warstw nanodiamentowych

3.2.1 Morfologia powierzchni

Próbka B-NCD-5 została poddana weryfikacji morfologii na wysoko rozdzielczym mikroskopie elektronowym. Użyto w tym celu elektronowy mikroskop skaningowy z emisją polową, co pozwala na uzyskanie większych rozdzielczości zdjęć badanych próbek. Zastosowane napięcie przyspieszające wynosiło 15 kV.

W przeciwieństwie do warstw mikrokrystalicznych o wyższej chropowatości, które charakteryzują się rozmiarem ziaren krystalicznych powyżej 500 nm, warstwy nanokrystaliczne zazwyczaj zawierają ziarna poniżej 100 nm. Właściwości nanokrystalicznego

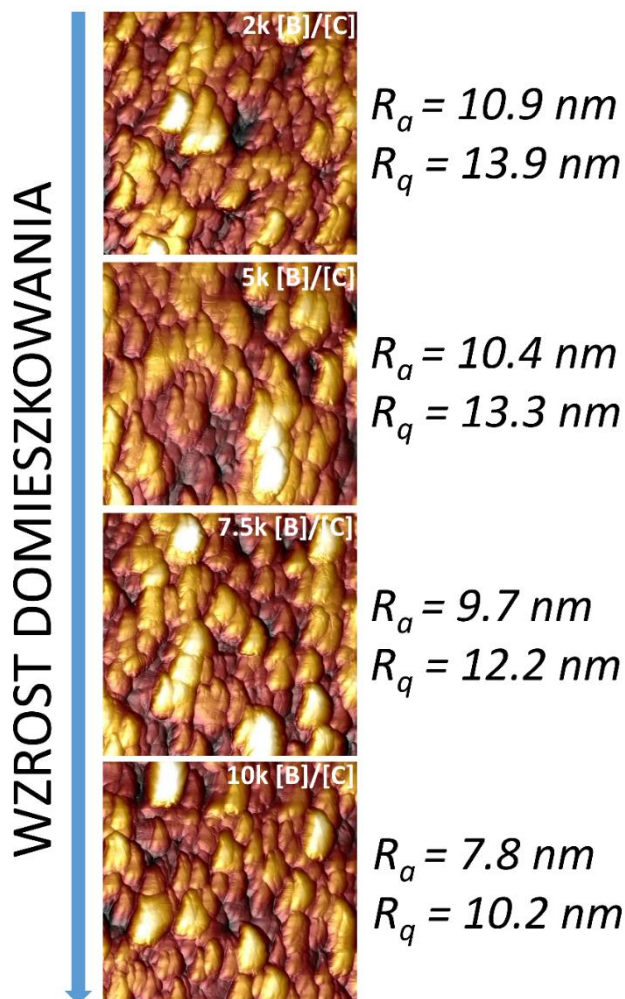
diamentu można przybliżyć do diamentu monokrystalicznego [143], które zależą od gęstości zarodkowania [144], rozwinięcia powierzchni do objętości, a zatem zawartością fazy sp^2 i kontaminacją wodoru [145].



Rys. 30 A) Zdjęcie z skaningowego mikroskopu elektronowego w powiększeniu 100000x dla próbki z ilością domieszki 5 kppm [B]/[C] wraz z naniesionymi maskami, której kolor odpowiada zakresowi wielkości ziaren: niebieska - poniżej 60 nm, czerwona - 60 do 100 nm oraz zielona - powyżej 100 nm; B) odpowiadający zakres rozkładu wielkości ziaren krystalicznych.

Jak można zaobserwować na rysunku 30A, uzyskane diamentowe warstwy nanokrystaliczne charakteryzują się pełnym pokryciem podłoża ze szła kwarcowego, ciągłością warstwy, relatywnie dobrą homogenizacją wielkości ziaren krystalicznych. Kolorem niebieskim zaznaczono ziarna o wielkości do 60 nm, które stanowią aż 72% wszystkich ziaren, kolor czerwony to zakres wielkości od 60 do 100 nm, co odpowiada 24%, pozostałe 4 % to krystality większe niż, 100 nm, którym jest przypisany kolor zielony. Najwięcej jest ziaren krystalicznych o rozmiarze od 30 do 40 nm (Rys. 30B). Co więcej, ziarna

krystaliczne są dobrze uformowane i łatwo widoczne na zdjęciu mikroskopowym, wartość pokreślenia jest, że często warstwy nanokrystaliczne niskiej jakości przypominają powierzchnie kalafiora (ang. cauliflower) [146].



Rys. 31 Trójwymiarowe odwzorowanie powierzchni warstw diamentowych na podstawie obrazów z mikroskopii sił atomowych AFM.

Badania z użyciem mikroskopii sił atomowych pozwoliło na analizę chropowatości powierzchni wytworzonych warstw B-NCD. Uzyskanie niskiej chropowatości powierzchni już w procesie syntezy jest nie zwykle istotne, gdyż nie jest wymagana żadna dodatkowa obróbka powierzchni jak szlifowanie i polerowanie, które mogą uszkodzić warstwę diamentową. Ponadto niska chropowatość będzie kluczowa przy prowadzonych pomiarach optycznych.

Na podstawie obrazów AFM (Rys. 22) wyznaczono parametry chropowatości powierzchni R_a (2.3) (średnia arytmetyczna) oraz R_q (2.4) (średnia kwadratowa) wytworzonych warstw przy użyciu oprogramowania NanoScope Analysis. Wzrost ilości domieszki

boru nie ma znacznego wpływu na wielkość i dystrybucję ziaren krystalicznych, co potwierdza Gajewski *et al.* [52]. Jednakże, wpływa ono na chropowatość syntezowanych warstw, gdzie zanotowano zmianę sięgającą 28% między próbką nisko domieszkowaną B-NCD-2, a wysoko domieszkowaną B-NCD-10.

3.2.2 Budowa molekularna – spektroskopia Ramana

Zarejestrowano typowe piki w widmach Ramana dla faz sp^3 pochodzących od struktury warstw diamentowych 1332 cm^{-1} oraz nanokrystalicznej 1150 cm^{-1} . Co więcej, można zaobserwować wpływ domieszkowanie borem na przesunięcie tych pasm. Dla próbki B-NCD-2 pik od fazy diamentowej z lokalizowany jest przy 1327 cm^{-1} , a dla próbki B-NCD-10 przy 1302 cm^{-1} co związane jest z przesuwaniem linii widmowych w stronę niższych wartości wraz ze wzrostem domieszkowania. Ponadto można zauważyć, że pasmo-D dla próbki B-NCD-10 praktycznie nie występuje oraz pik od fazy diamentowej jest poszerzony i asymetryczny co ma związek z efektem Fano [147,148].

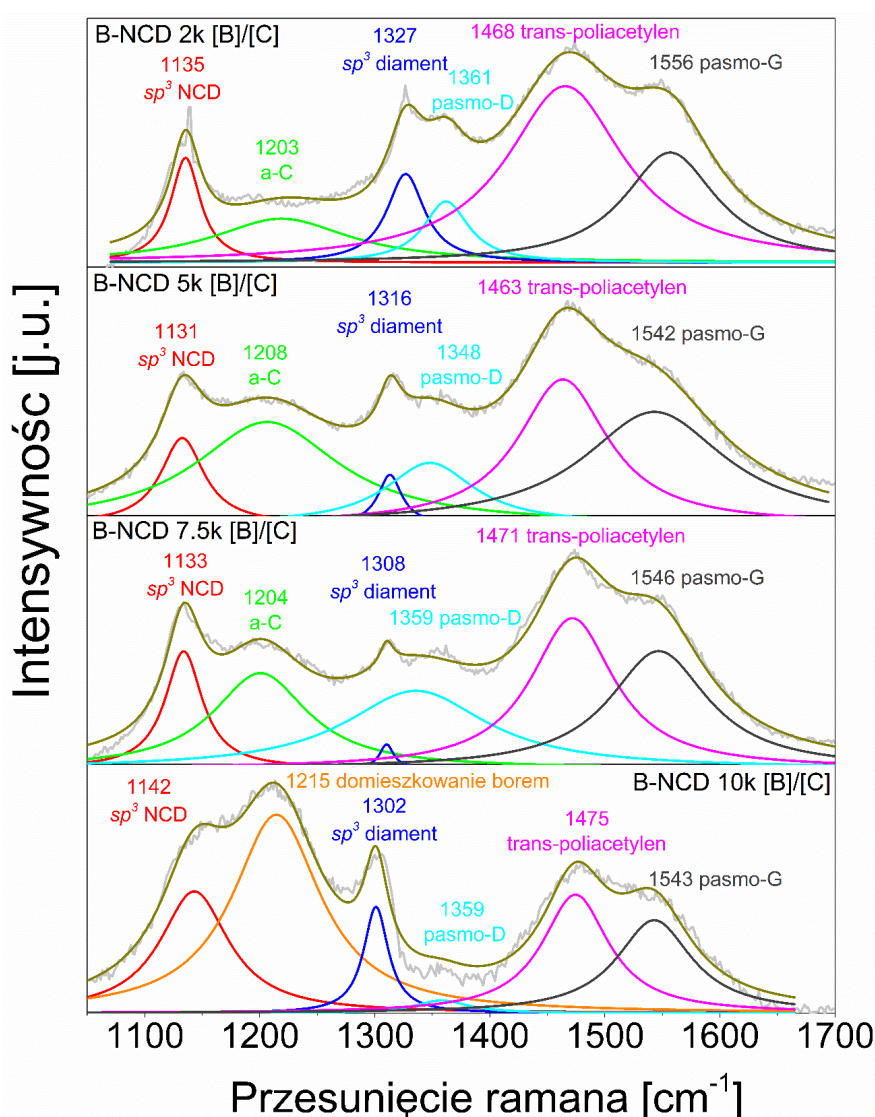
Tabela 4. Charakterystyczne piki zarejestrowane spektroskopią ramanowską przy długości fali 532 nm.

Próbka	Pasmo sp^3 NCD	Pasmo sp^3 diamentowe	Pasmo-D	Pasmo trans-poliacetylen	Pasmo-G	Stosunek ID/IG	Stosunek sp^3/sp^2
B-NCD-2	1135	1327	1361	1468	1556	0,272	0,631
B-NCD-5	1131	1316	1348	1463	1542	0,341	0,306
B-NCD-7.5	1133	1308	1359	1471	1546	0,947	0,404
B-NCD-10	1142	1302	1359	1475	1543	0,099	1,574

W Tabeli 4 zebrano charakterystyczne piki występujące dla diamentu nanokrystalicznego oraz obliczono stosunki pasm D do G oraz stosunek fazy diamentowej sp^3 do fazy grafitowej sp^2 . Do obliczeń stosunku fazowego sp^3/sp^2 użyto pasma od nanokrystalicznego diamentu 1150 cm^{-1} , pasma od krystalicznego diamentu 1332 cm^{-1} w stosunku do pasma grafitowego G 1540 cm^{-1} . Dane literaturowe nie określają w sposób precyzyjny i jednoznaczny obliczania stosunku fazowego sp^3/sp^2 , więc należy go traktować jako parametr umowny [113,149]. Najwyższym stosunkiem sp^3/sp^2 charakteryzuje się warstwa B-NCD-10 na co ma wpływ poszerzenie i przesunięcie pasm sp^3 1150 i 1332 cm^{-1} , co jest związane z wysokim domieszkowaniem a tym samym z efektem Fano i brakiem pasma



D. Wpływ efektu domieszkowania można zaobserwować gdy porówna się próbkę o najniższej ilości domieszki B-NCD-2 do próbek B-NCD-5 i B-NCD-7.5. Stosunek faz sp^3/sp^2 jest największy dla próbki B-NCD-2 na co wpływ niska ilość atomów boru, a zatem sieć krystaliczna jest mniej zdefektowana. W przypadku próbki B-NCD-5 można zaobserwować znaczny spadek stosunku faz względem próbki B-NCD-2, co jest wartością prawidłową, bo wraz we wzrostem defektów w sieci krystalicznych i zwiększaniem się udziału fazy grafitowej. Nieznaczny wzrost stosunku sp^3/sp^2 dla próbki B-NCD-7.5 co można powiązać z efektem Fano, a zatem poszerzenia pasm dla poszczególnych pików.

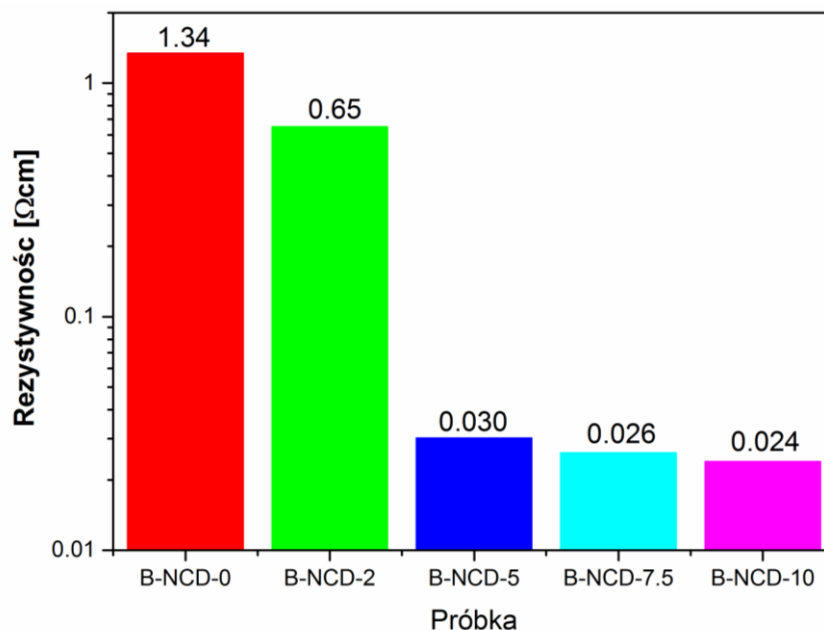


Rys. 32 Widma Ramana dla warstw B-NCD na podłożu kwarcowym z różnym poziomem domieszkowania oraz dekonwolucją typowych pików dla diamentu nanokrystalicznego.

3.3.3 Pomiary rezystywności powierzchniowej

Ważnym parametrem przy wytwarzaniu materiału elektrodowego jest jego rezystywność powierzchniowa, czyli naturalną właściwość, która opisuje w sposób ilościowy jak silnie dany materiał uniemożliwia przepływ prądu elektrycznego.

Uzyskane wartości rezystywności $1,34 \Omega\text{cm}^{-1}$ oraz $0,64 \Omega\text{cm}^{-1}$ dla warstw B-NCD-0 i B-NCD-2 można porównać do nisko-domieszkowanego krzemu 10^{15}cm^{-3} . Różnice uzyskanych wartości rezystywności dla próbek o wyższej koncentracji domieszki są nieznaczne (rys 33). Taka zmiana rezystywności sugeruje zmianę typu przewodnictwa z półprzewodnikowego na semi-metaliczne. Uzyskane wartości rezystywności znajdują odzwierciedlenie w literaturze [88]. Typowe wartości rezystywności diamentu domieszkowanego borem w zakresie 500 – 10 000 ppm [B]/[C] ($10^{19} \div 10^{21}$) są na poziomie 0,005 do $0,1 \Omega\text{cm}^{-1}$ [150]. Ponadto *Stotter et al.* [88] donoszą także o uzyskanej rezystywności domieszkowanych warstw diamentowych na podłożach kwarcowych na poziomie $0,026 \Omega\text{cm}^{-1}$. Co więcej, w przypadku domieszki na poziomie 10^{19} pojawia się dodatkowy proces przewodnictwa, który wzrasta z ilością boru, co jest związane z tunelowaniem pomiędzy najbliższymi sąsiadującymi – z jonizowanymi i neutralnymi akceptorami paśmie od domieszki boru (0,37 eV) [151]. Powyżej 10^{20}cm^{-3} atomów boru przewodnictwo maleje wraz z temperaturą zgodnie z przejściem Motta na poziomie $2 \cdot 10^{20} \text{cm}^{-3}$ [151].



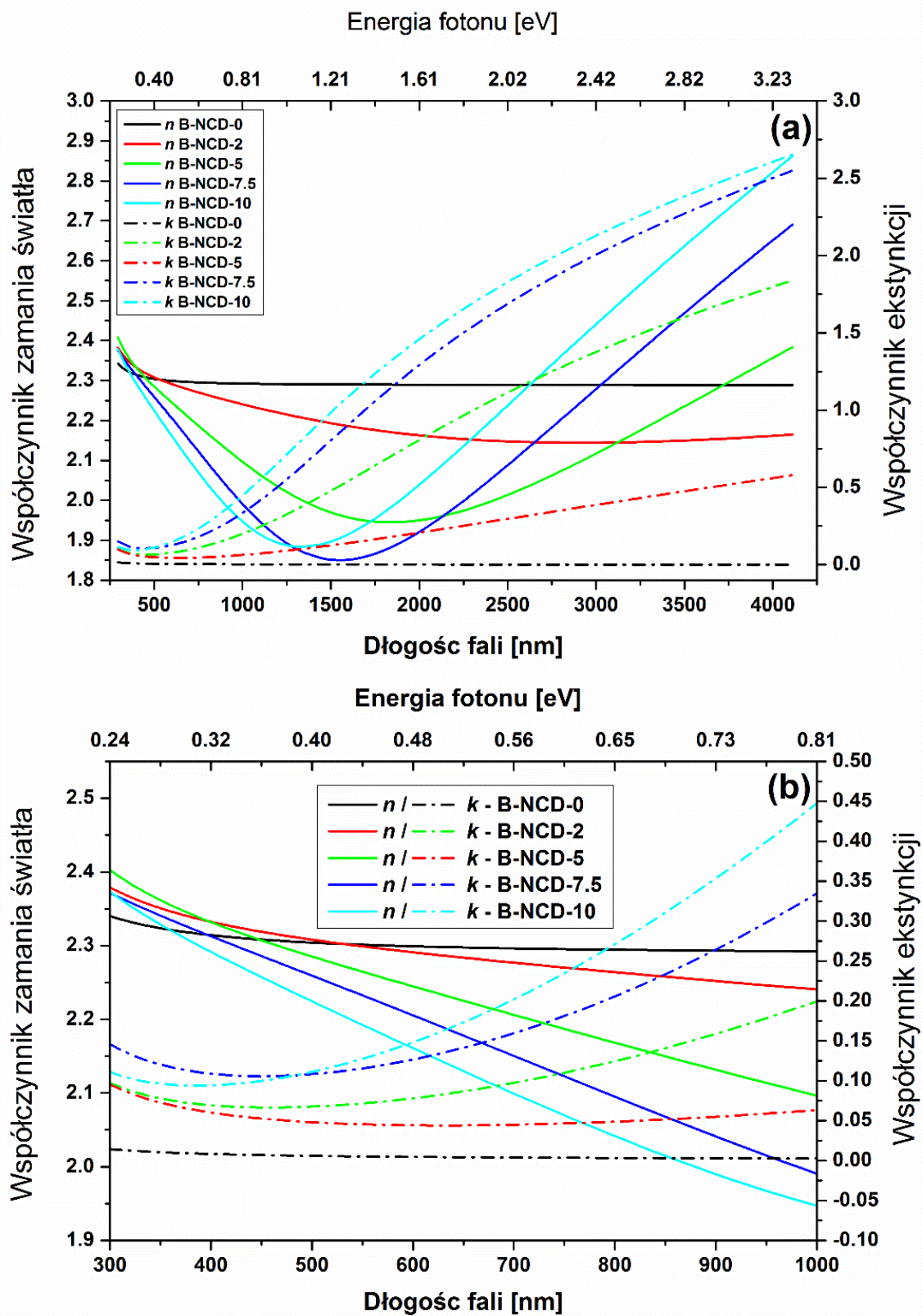
Rys. 33 Rezystywność powierzchniowa warstw B-NCD w zależności od koncentracji domieszki boru.

3.3 Optyczne parametry sensoryczne

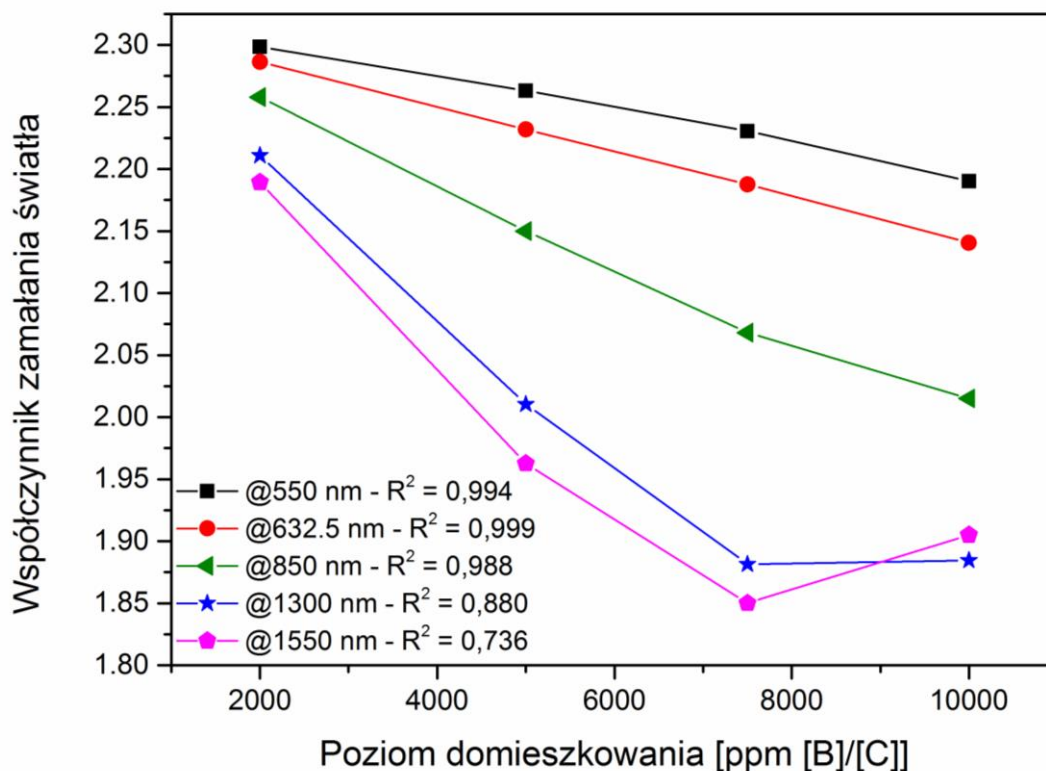
3.3.1 Stałe optyczne

Charakterystyka optyczna wytworzonych warstw diamentowych jest kluczowym elementem do konstrukcji sensorów opartych także o odczyt optyczny. Współczynnik załamania światła jest istotnym parametrem przy projektowaniu tego typu optycznych sensorów, falowodów, układów sensorycznych, powłok optycznych czy łączeniu różnych materiałów optycznych z sobą. Współczynnik załamania światła jest skorelowany z gęstością materiału [152,153], a zatem im wyższy współczynnik załamania światła tym wyższa gęstość optyczna.

Na rysunku 33A przedstawiono rozkład zmian współczynnika załamania światła oraz współczynnika ekstynkcji w funkcji długości fali w zakresie od 300 nm do 4200 nm, a rys. 34B w zakresie od 300 nm do 1000 nm. Uzyskane wartości współczynnika załamania światła zmieniają się od 1,86 do 2,85 w zależności od długości fali. W przypadku próbki referencyjnej B-NCD-0 zmiany wartości n są nieznaczne od 2,35 przy 300 nm do 2,3 przy 4000 nm. Sytuacja zmienia się dla próbek domieszkowanych atomami boru, którą powoduje pojawienie się dodatkowego pasma akceptorowego boru (0,37 eV). Dla próbki niskodomieszkowanej rozkład współczynnika jest normalny do około 3000 nm, gdzie następuje podbicie i zmiana na rozkład anormalny. Próbki B-NCD-5, 7.5 oraz 10 charakteryzują się rozkładem współczynnika załamania światła podobnym do metali [154]. W zakresie widzialnym oraz niskiej podczerwieni następuje znaczny spadek n od wartości 2,4 – 2,35 do 2,15 – 1,85 ze wzrostem długości fali. Następnie można zaobserwować gwałtowne podbicie wartości n , co ma związek z rozpraszaniem fotonów na wolnych nośnikach w materiale oraz zmianą typu przewodnictwa z półprzewodnikowego na semi-metaliczny lub metaliczny [155].



Rys. 34 Współczynniki załamania światła i ekstynkcji : a) w zakresie 300 – 4300 nm; b) w zakresie 300 – 1000 nm.

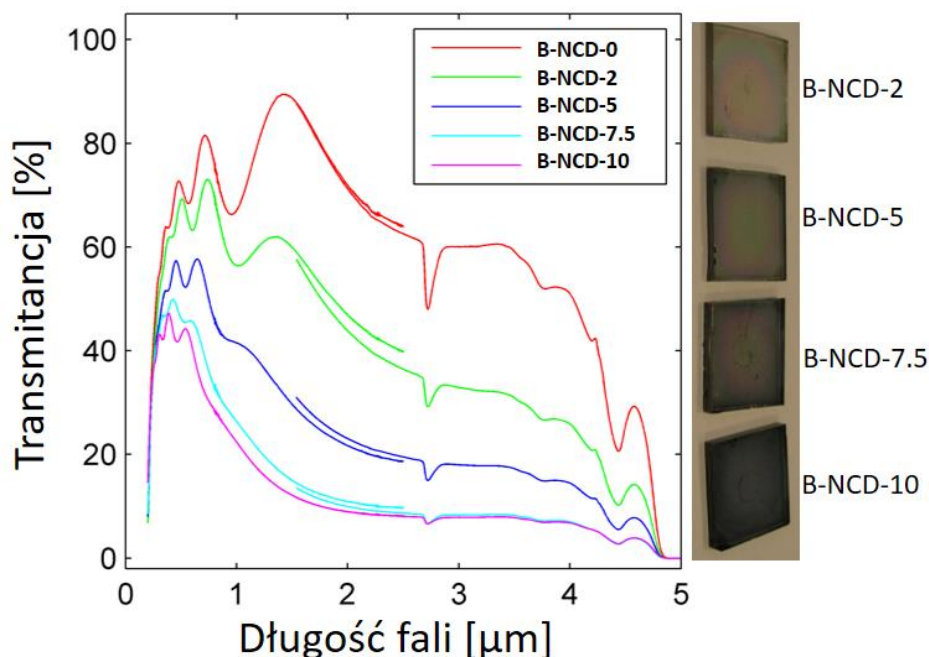


Rys. 35 Zmiana współczynnika załamania w zależności od ilości domieszkowania warstw nanodiamentowych przy długościach fali 550, 632,5, 850, 1300 oraz 1550 nm.

Zmiana poziomu domieszkowania pozwala nie tylko na modyfikację parametrów optycznych ale i na dostosowanie współczynnika załamania światła do aktualnych potrzeb. Wykres 34 pokazuje wpływ koncentracji domieszki na zmiany współczynnika załamania światła przy wybranych długościach fali. W zakresie pasma widzialnego przy długościach fali 550 nm oraz 632.5 zmiany n mają charakter liniowy a współczynnik determinacji R^2 wynosi 0,994 oraz 0,999. Dla zakresu IR, czyli zakresy pracy tak zwanych okien telekomunikacyjnych zmiany n są znaczne. Dla pierwszego okna telekomunikacyjnego przy $\lambda = 850$ nm współczynnik determinacji wynosi 0,980, jednakże największe zmiany R^2 obserwuje się dla II i III okna telekomunikacyjnego. Wartości R^2 wynoszą 0,880 dla II i 0,736 dla III okna telekomunikacyjnego. Wpływ na tak duży spadek jest związany z rozpraszaniem nośników na domieszkach akceptorowych w zakresie podczerwieni, co można wyraźnie zauważyć w przypadku próbki B-NCD-10 gdzie następuje wzrost n przy długości fali 1550 nm. Jest to bardzo istotna informacja przy konstrukcji sensorów z odczytem optycznym.

3.3.2 Transmitancja

Przy opracowywaniu sensorów optycznym kolejnym użytkowym parametrem jest transmitancja warstw aktywnym wykorzystanych w takich sensorach. Zmierzona T w zakresie UV-NIR jest na poziomie sięgającym 75% dla próbki B-NCD-2. Nagły spadek transmitancji powyżej 4 μm jest związany z absorpcją podłoża, a nie samej warstwy [155].



Rys. 36 Transmitancja w warstwach B-NCD na podłożach ze szkła kwarcowego.

Próbki o wyższych zawartościach domieszki charakteryzują się niższą transmitancją co jest związane z większą ilością swobodnych nośników. Wartości na poziomie 40% – 60% jest w pełni akceptowalna biorąc pod uwagę polikrystaliczny charakter materiału.

Obserwowane w widmie T oscylacje (rys. 35) są związane z interferencją wynikającą z różnic współczynnika załamania światła warstw B-NCD a podłożem ze szkła kwarcowego: np. 2.26 i 1.46 przy 550 nm.

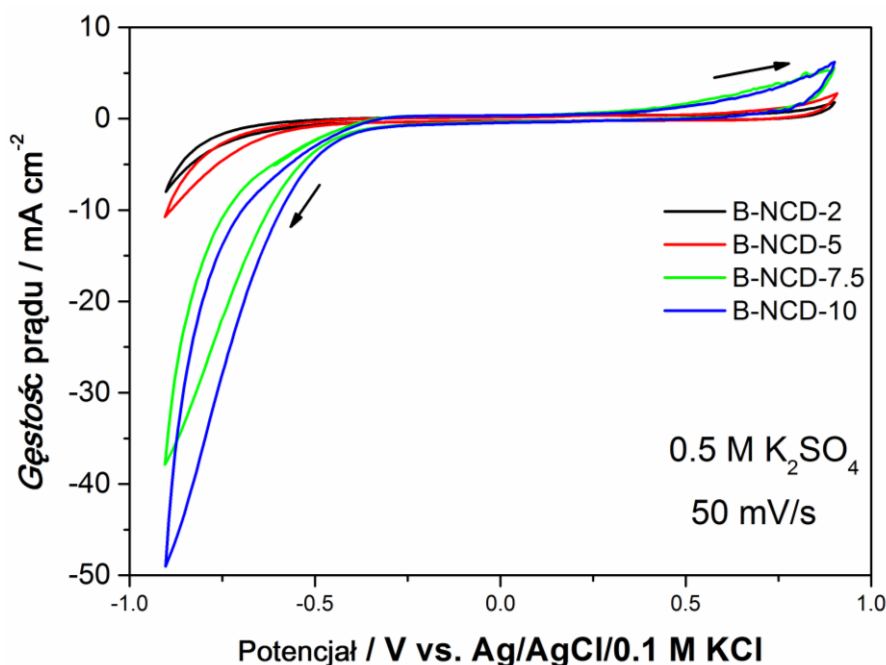
3.4 Elektrochemiczne parametry sensoryczne

3.4.1 Okienko elektrochemiczne

Parametrem opisującym wydajność elektrochemiczną elektrody jest okienko elektrochemiczne, czyli zakres potencjału, w którym nie zachodzi rozkład wody. Szerokie okno potencjału domieszkowanych warstw diamentowych sięgające 3,2 V w zakresie od -1,2



do +2 V znalazło duże zainteresowanie w śród naukowców. Jednakże na szerokość takiego okna będzie miał wpływ szereg czynników takich jak: koncentracja domieszki struktura morfologiczna – mikro, nanokrystaliczny, grubość warstwy oraz na jakim podłożu został on osadzony.



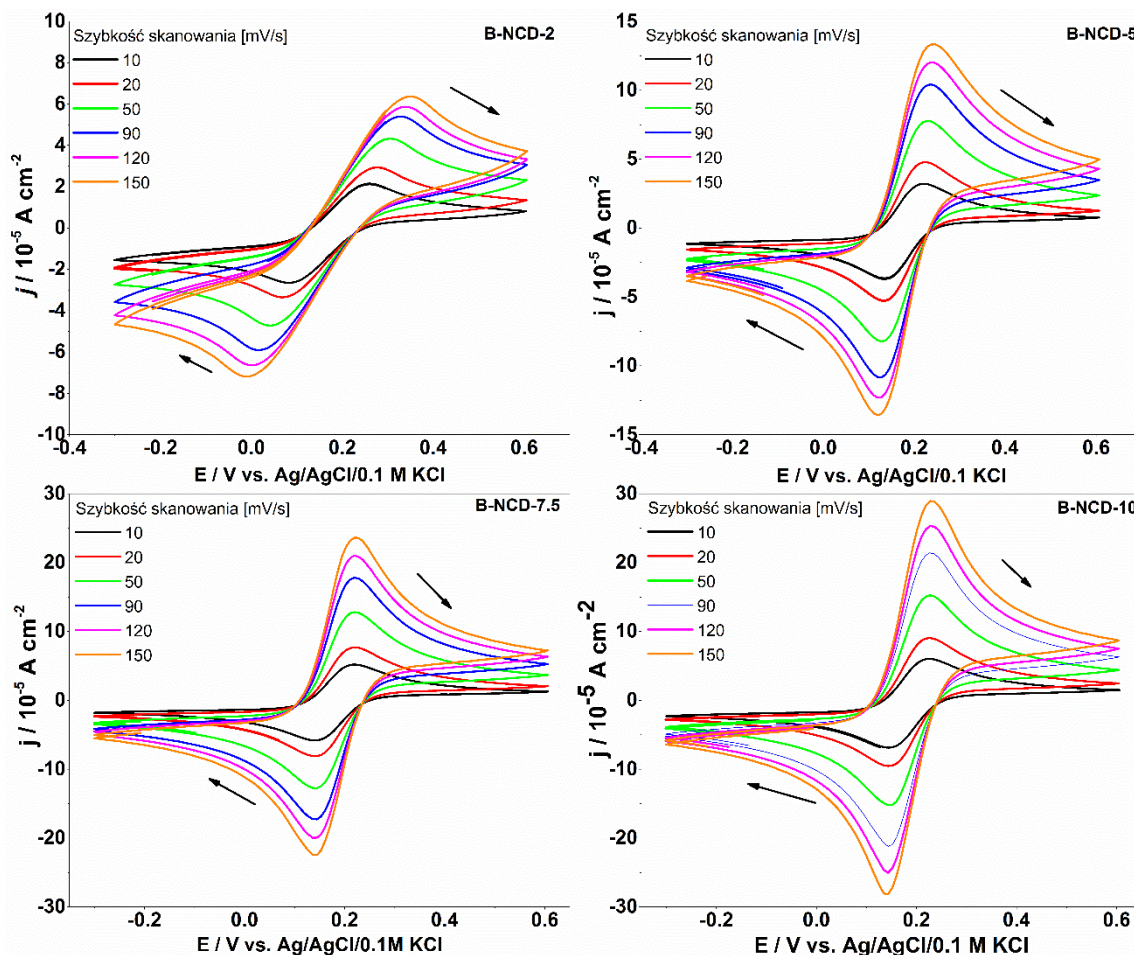
Rys. 37 Zarejestrowane okienko elektrochemiczne dla próbek B-NCD wytworzonych na podłożach kwarcowych 10x10 mm w 0,5 K₂SO₄ przy prędkości skanowania 50 mV/s

Uzyskane wartości okna potencjałowego dla warstw diamentowych osadzonych na podłożach ze szkła kwarcowego są porównywalne dla każdej z próbek (rys 36). Szerokość okna potencjału wynosi około 1,85 V w zakresie -0,95 do +0,9 co jest wynikiem w pełni akceptowalnym, odnotowując fakt podłoża nie przewodzącego oraz grubości warstw. Elektroda platynowa charakteryzuje się oknem o szerokości około 1 V w zakresie 0,3 do 1,3 V. Co więcej, w diamencie polikrystalicznym ruchliwość elektronów jest znacznie mniejsza niż dziur [156], a transport ładunku zależy od wielkości ziaren krystalicznych oraz grubości warstwy [157]. To z kolei przekłada się na szerokość okna potencjałowego, jednakże uzyskana szerokość okna potencjału pozwala na wykrywanie szerokiej gamy związków organicznych, zasad nukleinowych, leków itd.

3.4.2 Aktywność elektrochemiczna związków RedOx

Woltamperometria cykliczna jest bardzo użyteczną techniką i prostą techniką do zbadania elektrochemicznych właściwości powierzchni materiału w kontakcie z elektrolitem. Zastosowanie systemu RedOx żelazo/żelazicyjankowego (Fe(CN)^{3-/4-}), który jest

charakteryzowany poprzez wewnętrzny proces transferu elektronów, który jest bardzo czuły na właściwości powierzchni takie jak: związany węgiel sp^2 czy gęstość stanów elektronowych przy potencjale formalnym.



Rys. 38 Krzywe woltamperometryczne zarejestrowane dla próbek B-NCD w 0,5 M K_2SO_4 z 1 mM $K_3[Fe(CN)_6]$ przy różnych prędkościach skanowania: 10, 20, 50, 90 120 i 150 mV/s.

Na rys. 38 przedstawiono krzywe woltamperometryczne, które zostały zarejestrowane w roztworze 0,5 M K_2SO_4 z 1 mM $K_3[Fe(CN)_6]$ przy różnych prędkościach skanowania 10, 20, 50, 90 120 i 150 mV/s. Jak można zauważyć szybkość reakcji redoks rośnie wraz wzrostem domieszkowania w wyniku wzmocnienia gęstości stanów elektronowych [158]. Uzyskane wartości potencjałów redukcji i utleniania pary redoks $Fe(CN)^{3-} / Fe(CN)^{4-}$ przedstawiono w Tabeli 5. Różnica pomiędzy pikem utleniania i redukcji $\Delta E = E_{ox} - E_{red}$ mówi w jakim stopniu reakcja zachodząca na elektrodzie będzie odwracalna, im mniejsza różnica tym proces będzie bardziej odwracalny.

Tabela 5 Charakterystyczne potencjały voltamperometrii cyklicznej zarejestrowanej dla elektrolitu zawierającego pary redoks $\text{Fe}(\text{CN})_3^- / \text{Fe}(\text{CN})_4^-$ przy 120 mV/s

Próbka	E_{ox} / V	$E_{\text{red}} / \text{V}$	$\Delta E / \text{V}$	$E_f / \text{V} (E_{\text{ox}} + E_{\text{red}})/2$
	Potencjał utleniania	Potencjał redukcji	$E_{\text{ox}} - E_{\text{red}}$	Potencjał formalny
B-NCD-2	0.304	0.041	0.263	0.173
B-NCD-5	0.228	0.127	0.101	0.178
B-NCD-7.5	0.221	0.140	0.081	0.181
B-NCD-10	0.226	0.147	0.079	0.187

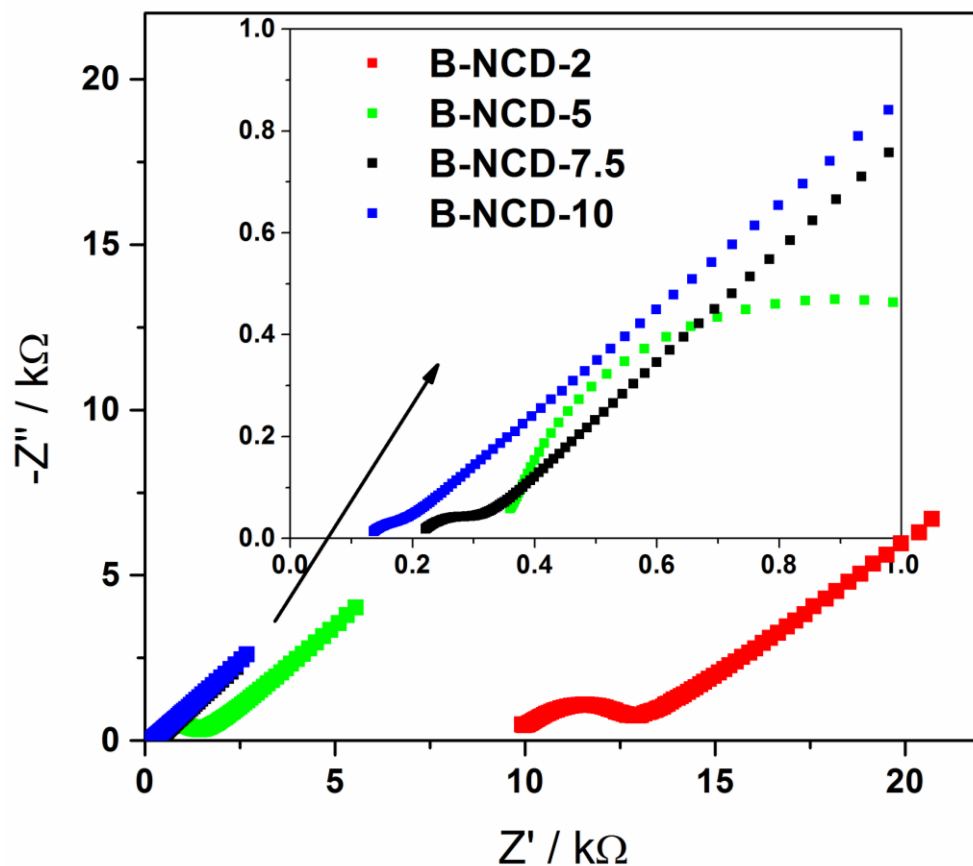
Największa różnica potencjałów ΔE została zarejestrowana dla próbki B-NCD-2, która wynosi 263 mV, a najmniejszą dla próbki B-NCD-10 równą 79 mV. Wartość uzyskana dla próbki najwyżej domieszkowanej jest tylko o 20 mV większa w porównaniu do 59 mV, która jest wartością teoretyczną wyliczaną na podstawie równania Nernsta dla jednoelektronowej reakcji. Tak opracowane parametry procesu syntezy MWPACVD umożliwiają syntezę warstw nanodiamentowych spełniających wymagane parametry optyczne i elektroniczne do szybkiego transportu elektronów, co pozwala na uzyskanie wydajnego efektu sensorycznego.

3.4.3 Potencjał płaski i koncentracja nośników

W celu określenie potencjału płaskiego E_{fb} oraz koncentracji domieszki N_d , które są istotne do poznania aktywności elektrochemicznej materiałów półprzewodnikowych wykonano analizę Motta-Schottkiego [159]. Polega to na uwzględnieniu pojemności przestrzennej ładunku związanej z obszarem styku między półprzewodnikowym diamentem a elektrolitem. Na pojemność całkowitą $C_{\text{całk}}$ składają się: pojemność przestrzenna ładunku C_{cp} oraz pojemność podwójnej warstwy elektrycznej C_{pw} . Co więcej, C_{cp} zależy od szerokości warstwy ładunków i najbardziej wpływa na pojemność całkowitą, która jest funkcją potencjału płaskiego, co opisuje równanie Motta-Schottkiego:

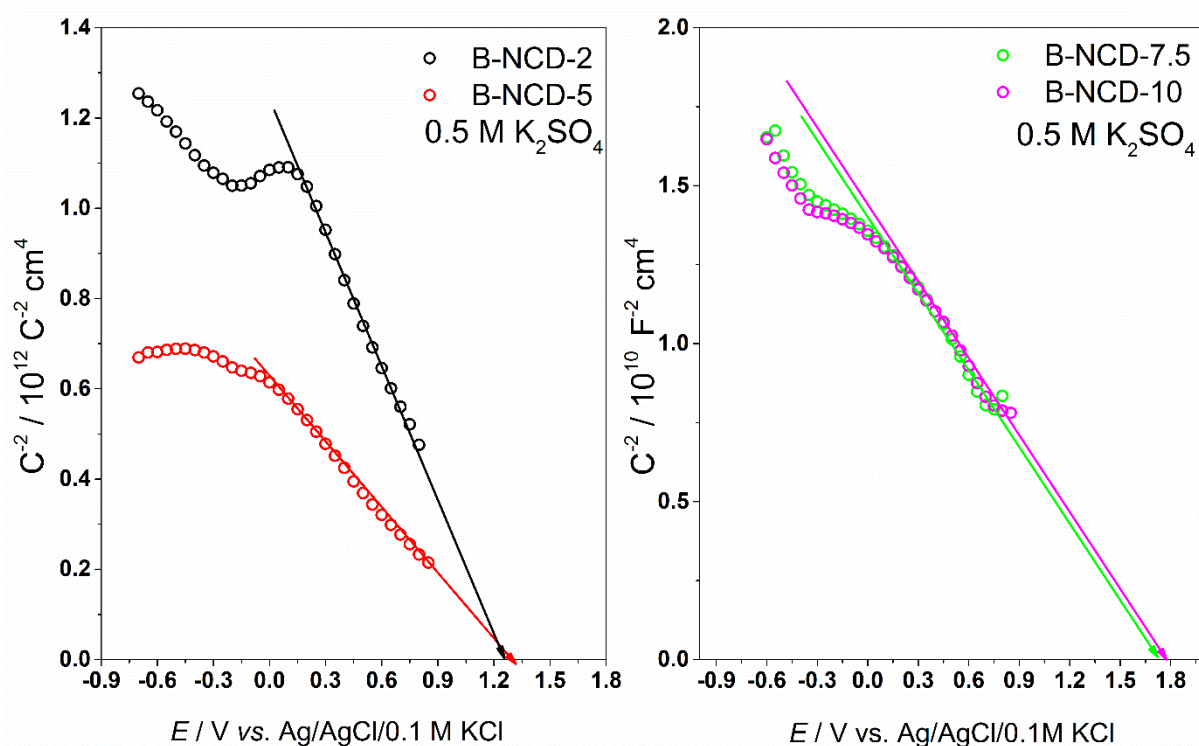
$$C_{cp}^{-2} = \left(\frac{2}{qN_{d\epsilon\epsilon_0}} \right) \left(\left| E - E_{fb} \right| - \frac{kT}{q} \right) \quad (3.1),$$

gdzie q to ładunek elektronu, N_d – koncentracja domieszki, ε – stała dielektryczna diamentu domieszkowanego borem, ε_0 – stała dielektryczna próżni, E – potencjał, k – stała Boltzmana, T – temperatura.



Rys. 39 Widma impedancji Niquista zarejestrowane przy potencjale formalnym dla układu redoks $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$

Zarejestrowane widma elektrochemicznej spektroskopii impedancji (rys. 39) posłużyły do analizy metodą Motta-Schottkiego. Obliczona impedancja C_{cp}^{-2} na powierzchni elektrody jest przedawniona na rys. 39 jako funkcja przyłożonego potencjału do elektrod B-NCD. Pomiary wykonano przy użyciu jednej częstotliwości 1000 Hz [160], a obliczenia C_{cp}^{-2} dokonano w oparciu o wartości części urojonej Z'' zarejestrowanych widm impedancyjnych. Wszystkie badane warstwy B-NCD wykazują tendencje liniowe z nachyleniem ujemnym co wskazuje na półprzewodnictwo typu p . Wartość w miejscu gdzie linia trendu przecina się z osią potencjału E , gdzie C_{cp}^{-2} przyjmuje wartość zero, równa się potencjałowi płaskiemu (rys 40).



Rys. 40 Zarejestrowane przebiegi Motta-Schottkiego dla warstw: B-NCD-2, B-NCD-5, B-NCD 7.5 i B-NCD-10 w 0,5 M K_2SO_4 .

Wartości potencjału płaskiego oraz koncentracji domieszki umieszczony w tabeli 6. Otrzymane wartości koncentracji domieszki boru są z zgodne z danymi literaturowymi [52,72,161,162]. Co więcej, widać zależność wpływu koncentracji domieszki na potencjał płaski oraz koncentracje domieszki szczególnie pomiędzy próbkami B-NCD-5 i B-NCD-7.5, co także świadczy o zmianie typu przewodnictwa z półprzewodnikowego na semi-metaliczne. Ponadto, uzyskane wyniki mają odzwierciedlenie w wynikach uzyskanych z innych technik pomiarowych jak spektroskopia ramanowska czy elipsometria spektroskopowa, gdzie można zauważyć skokowe zmiany badanych parametrów.

Tabela 6 Potencjał płaski i koncentracja domieszki dla próbek B-NCD

Próbka	E_{fb} / V Potencjał płaski	N_d / cm^{-3} Koncentracja domieszki boru
B-NCD-2	1.27	$2.65 \cdot 10^{19}$
B-NCD-5	1.32	$5.28 \cdot 10^{19}$
B-NCD-7.5	1.67	$3.0 \cdot 10^{21}$
B-NCD-10	1.78	$3.26 \cdot 10^{21}$

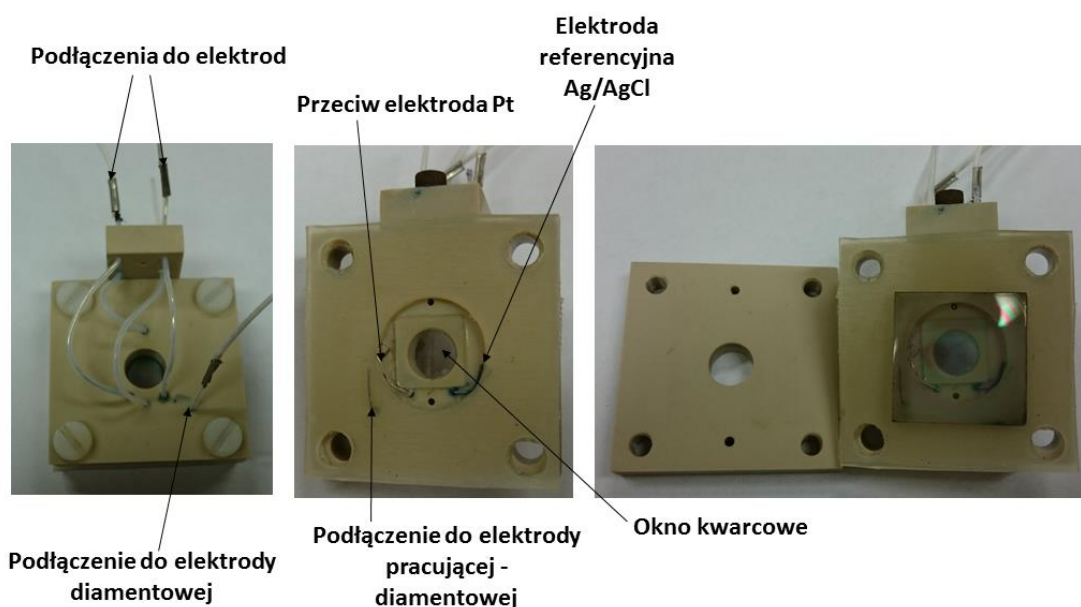
Rozdział 4

Multimodalne pomiary optoelektrochemiczne

4.1 Budowa układu pomiarowego i badane związki organiczne

4.1.1 Celka pomiarowa

Na potrzeby powyższej pracy zaprojektowano i wykonano specjalną celkę do cienkowarstwowych pomiarów, która pozwala na jednoczesne prowadzenie pomiarów optycznych i elektrochemicznych.



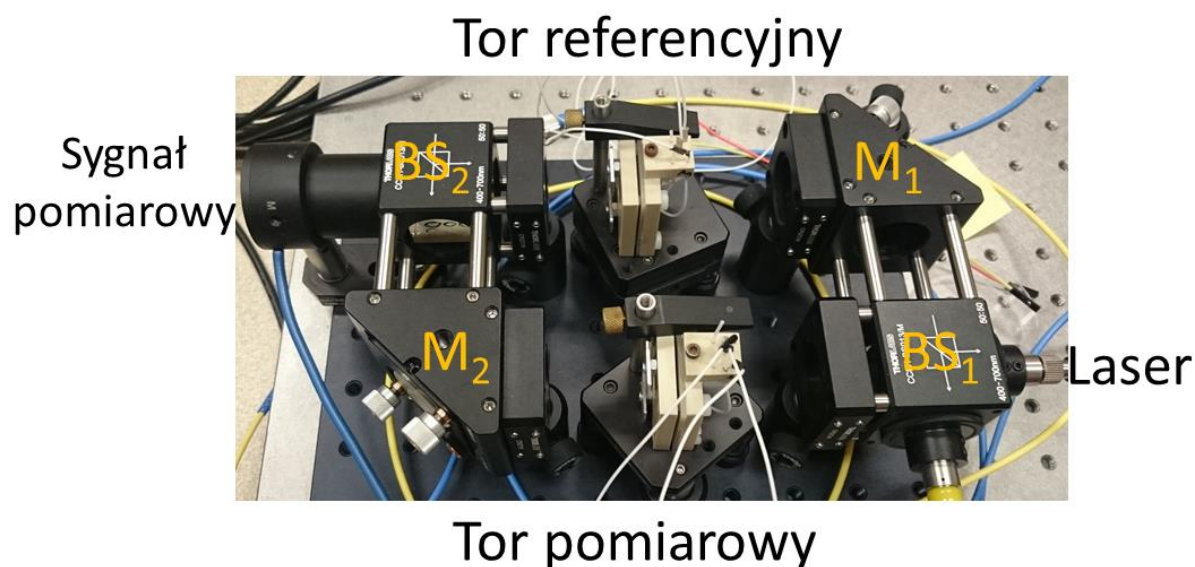
Rys. 41 Celka do pomiarów optoelektrochemicznych.

Celka została wykonana z PEEK'u (polieteroketonu) w celu uniknięcia możliwości reakcji chemicznej pomiędzy materiałem celki a badanym związkiem chemicznym. PEEK jest często wykorzystywany do wytwarzania różnego rodzaju naczynek, obudów itp. elementów pomiarowych np. w HPLC (Wysokosprawna chromatografia cieczowa). Rysunek 41 przedstawia wykonane celkę wraz ze wszystkimi niezbędnymi elementami takimi jak: elektroda referencyjna, elektroda odniesienia, kontakt elektryczny do elektrody pracującej (diamentowej), uszczelki silikonowe oraz otwory do wprowadzania i

wyprowadzania cieczy. W standardowym układzie trójelektrodowym zastosowano jako elektrodę referencyjną drut platynowy, elektrodę odniesienia – chlorosrebrną (Ag/AgCl), a kontakt do elektrody pracującej wykonano z drutu platynowego. Elektrodę pracującą umieszcza się stroną przewodzącą w stronę okna kwarcowego, a następnie przykręca tył obudowy. Pojemność robocza naczynka to około 30 μL , a grubość warstwy cieczy to 200 μm , co pozwala na przeprowadzenie reakcji w krótkim czasie i obserwacji bardzo szybkich i dynamicznych zmian chemicznych. Celka została wykonana w taki sposób, aby łatwo można je było montować w uchwytach w komercyjnych spektrofotometrach.

4.1.2 Układ do pomiarów optoelektrochemicznych z wykorzystaniem interferometru Macha-Zehndera.

Układ pomiarowy oparty jest o elementy firmy Thorlabs, w którego skład wchodzi: dzielniki wiązki w zakresie 400 nm do 700 nm, lustra srebrne oraz kolimatory o parametrach ogniskowej $f = 18,07 \text{ mm}$, aperturze numerycznej $NA = 0,15$, pracujące w zakresie długości fali 350 nm do 700 nm.



Rys. 42 Gotowy układ pomiarowy oparty o interferometr Macha-Zehndera wraz z celkami pomiarowymi.

W układzie pomiarowym wykorzystano przestrajalne źródło laserowe w zakresie długości fal 631.05 nm do 635.05 nm, a szybkość przestrajania ustalono na 5 nm/s. Pomiar długości fali odbywa się w skali napięciowo czasowej. Przejście z podstawy czasu na liczbę falową odbywa się zgodnie z równaniem (4.1).

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}, \text{ gdzie} \\ \lambda = at + b = \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{t_0} t + b, \quad (4.1) \text{ gdzie}$$

$\lambda_1 = 631,05 \text{ nm}$, $\lambda_2 = 635,05 \text{ nm}$, t_0 – czas przestrojenia lasera i b – początkowa długość fali.

Potencjostat 204N firmy Autolab (Holandia) był stosowany jako źródło prądu napięciowego wraz z dedykowanym oprogramowaniem Nova 2.0.

4.1.3 Badane związki organiczne

Modyfikacje elektrod organicznymi związkami już od wielu lat budzi duże zainteresowanie grup badawczych skupiających wytwarzania sensorów [163–167]. Sensory takie często wykazują znacznie wyższą czułość na wykrywane związki organiczne poprzez łączniki organiczne zakotwiczone na elektrodzie nieorganicznej. Przekłada się to na zakres czułości oraz selektywność.

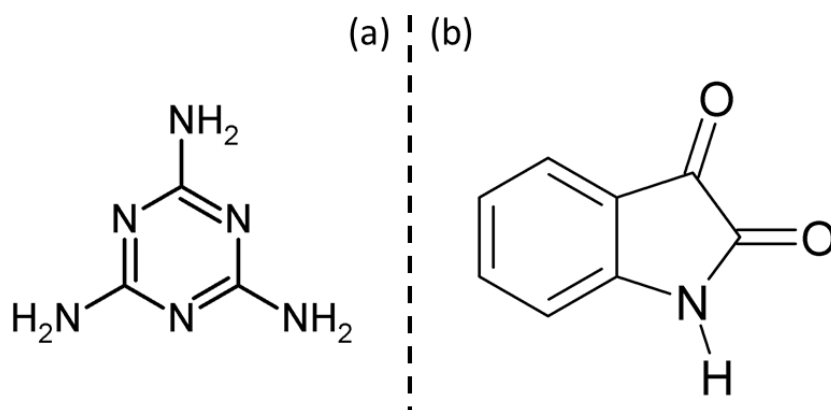
Na potrzeby prac badawczych wytypowano przedstawicieli dwóch grup związków, przeznaczonych do modyfikacji elektrod oraz związków trudnych w detekcji. Wytypowane związki zostały tak dobrane aby w pełni przebadać zdolność detekcji z budowanego układu. Przedstawicielem pierwszej grupy jest Melamina (cyjanuramid, 2,4,6-triamino-1,3,5-triazyna), która jest związkiem zawierającym grupy aminowe w swojej budowie, co umożliwia łatwą modyfikację powierzchni elektrody diamentowej. Przedstawicielem drugiej grupy jest Isatin (1H-indole-2,3-dione), jako związek trudny w detekcji elektrochemicznej, który jest pochodną adrenaliny, a ponadto uznawany za potencjalny marker stresu. Umożliwienie szybkiej oceny modyfikacji powierzchni elektrody czy detekcji istotnych biologicznych związków pozwoli na zintensyfikowanie prac naukowych, obniżenie kosztów analiz, czy ich czasochłonności.

Melamina posiada azot w pierścieniu aromatycznym oraz trzy grupy aminowe i jest szeroko stosowany w przemyśle chemicznym do produkcji żywić melaminowych. Ponadto, w wyniku elektropolimeryzacji, melamina może zostać zastosowana jako łącznik organiczny pomiędzy elektrodą a wykrywanym związkiem, co zwiększa czułość sensora. Baskar *et al.* [168,169] pokazał elektrochemiczną syntezę polimelaminy oraz jej zasto-



sowanie do utleniania NADH. Modyfikacja takim związkiem może być niezwykle efektywny w kierunku wykrywania podstawowych nukleotydów kwasów nukleinowych takich jak adenina, guanina i kofeina [112].

Isatin jest heterocyklicznym związkiem uważanym za jeden z najważniejszych związków obecnych w tkankach i mózgu ssaków [170]. Isatin jest silnym endogennym neurochemicznym regulatorem u ludzi, gdyż jest pochodną adrenaliny [171]. Kontrola poziomu isatinu w moczu może być zastosowana jako marker stresu lub choroby Parkinsona [170,172]. Co więcej, Isatin i jego pochodne takie jak zasady Schiff oraz Mannich są szeroko stosowane jako środki antybakteryjne, antygrzybiczne, także jako składnik leku na wirus HIV [173–175]. Grupa Glover *et al.* [176] pokazała jak ważną rolę pełni Isatin jako inhibitor endogennych tlenków monoamin (MAO), które mogą być użyte jako markery stresu i niepokoju. Tozawa *et al.* [177] pokazali zwiększoną zawartość isatinu w moczu szczurów pod wpływem stresu. Ponadto, jako związek neuroaktywny jest on także obecny w mózgu, krwi oraz w tkankach np. w sercu. Stężenie isatinu w krwi może przekraczać $1 \mu\text{M}$, a w tkankach jak wątroba i nerki może wynosić od 0,1 do $10 \mu\text{M}$. W przypadku mózgu stężenie będzie silnie zależeć od poziomu stresu i może znacznie przekraczać stężenia $1 \mu\text{M}$ [170,178]. Rejestrowane stężenie isatinu w moczu szczurów sięga 0,66 mg/ml co odpowiada 4,48 mM [179].



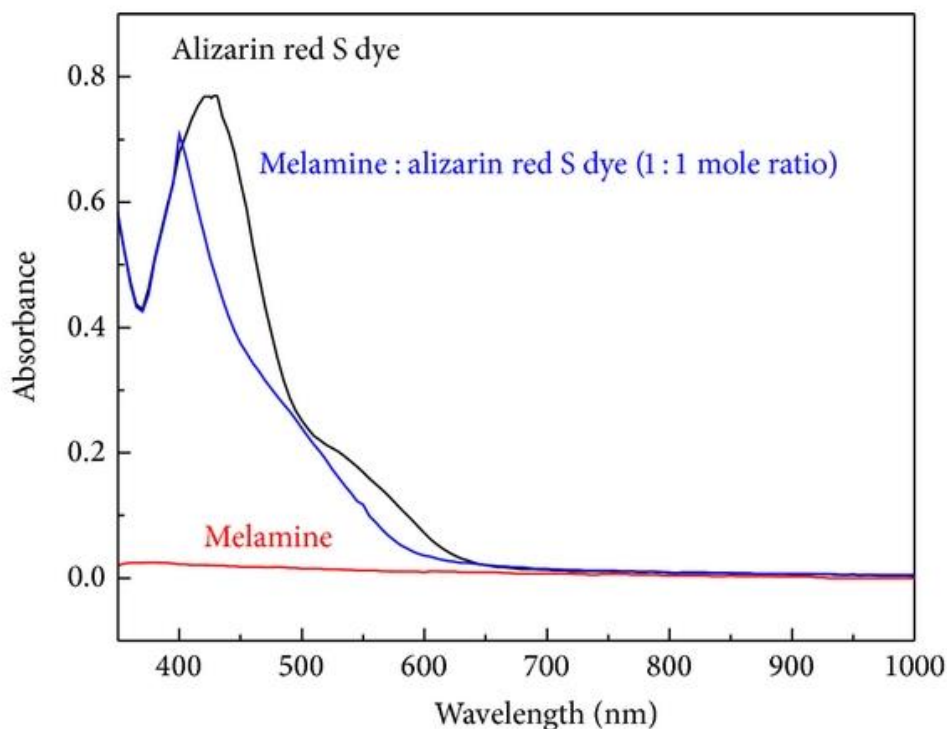
Rys. 43 Wzory strukturalne: (a) melaminy; (b) isatinu

Aktualnie większość grup badawczych wykorzystuje wysokowydajną chromatografię cieczową (HPLC) do detekcji i oznaczania isatinu w różnych biologicznych próbkach [170,180,181]. Techniki HPLC są dobrze znane ale umożliwiają one tylko pomiary serijne, które są długotrwałe i można by je zastąpić przez techniki pozwalające na szybką analizę krwi lub moczu. Rysunek 43 przedstawia wzory strukturalne badanych związków organicznych.

4.2 Charakterystyka elektrochemiczna i optycznych badanych związków organicznych

4.2.1 Melamina

Modyfikacja melaminą elektrod diamentowych była realizowana za pomocą elektropolimeryzacji. Formowanie polimelaminy odbywa się poprzez reakcje grup $\text{NH}_2\text{-NH}_2$ pomiędzy dwiema molekułami melaminy, brak zatem informacji o przebiegu i efektywności procesu modyfikacji. Proces polimeryzacji prowadzi się w środowisku kwaśnym poprzez zmianę potencjału od 0 do +1,6 V względem elektrody Ag/AgCl/3 M KCl. Dokładny opis elektropolimeryzacji został opisany w publikacji [112]. Modyfikacja w wyniku polimeryzacji prowadzi do powstania nowego piku w zakresie anodowym zlokalizowanego przy potencjale +0,62 V. Jednakże, w przypadku umieszczenia takiej elektrody w roztworze RedOx z $\text{Fe}(\text{CN})^{3-/4-}$ wpływ na kształt krzywej prądowo napięciowej jest nie znaczny w porównaniu do nie modyfikowanej elektrody. Ponadto, otrzymujemy tylko informacje o zajściu reakcji elektropolimeryzacji a nie o faktycznej modyfikacji elektrody.

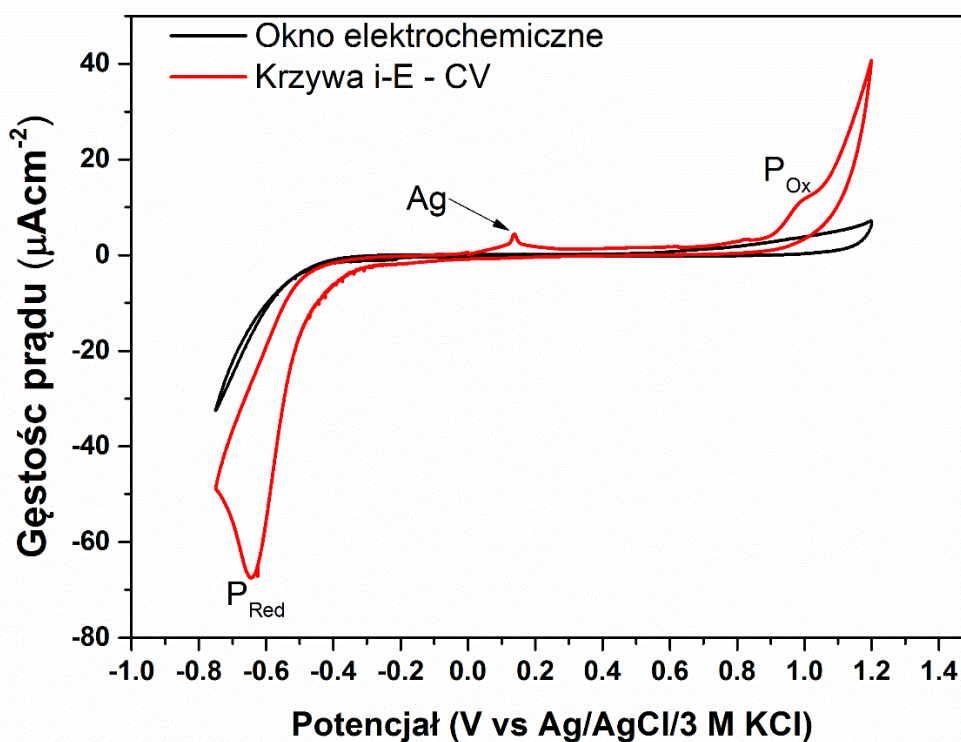


Rys. 44 Widmo absorpcji melaminy, barwnika - czerwien alizarynowa, oraz ich mieszaniny w stosunku molowym 1:1 [182].

Roztwór melaminy np. w kwasie siarkowym, który jest stosowany do polimeryzacji, jest bezbarwny. Co więcej, melamina nie posiada żadnego piku absorpcyjnego w zakresie od 350 nm do 1000 nm (rys. 44), co uniemożliwia badania spektroelektrochemiczne reakcji polimeryzacji tradycyjnymi metodami.

4.2.2 Isatin

W pracy wykonano elektrochemiczną charakterystykę isatinu w celu poznania głównych pików utleniania i redukcji niezbędnych do prowadzenia dalszych badań nad jego wykrywaniem. Do przeprowadzenia analizy wykonano roztwór buforu fosforowego (PB) o stężeniu 0,1 mola i wartości pH = 7,2. Następnie wykonano serie roztworów isatinu o malejących stężeniach: 500, 400, 300, 250, 200, 100 i 50 μM .

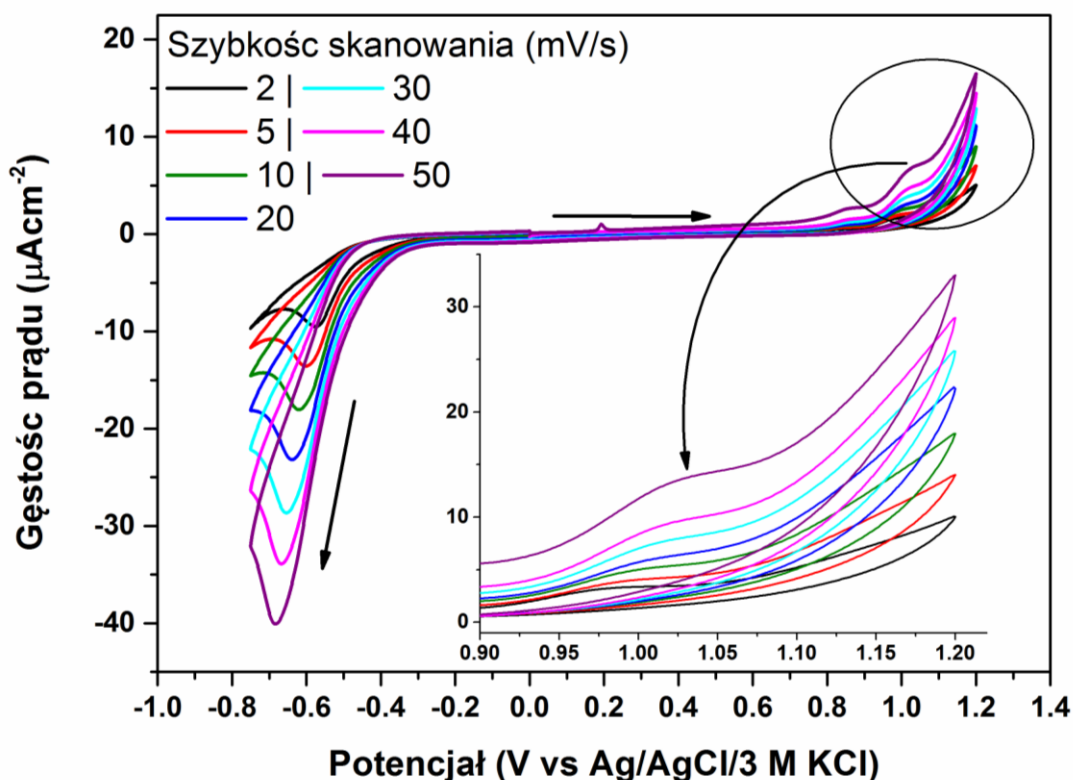


Rys. 45 Okno elektrochemiczne elektrody B-NCD-5 w 0,1 M pH= 7,2 PB oraz krzywa CV zarejestrowana dla roztworu isatinu 250 μM w 0,1 M pH= 7,2 PB; obie krzywe zarejestrowano przy prędkości skanowania 25 mV/s

Pierwszym etapem był pomiar okna potencjałowego elektrody B-NCD-5 w elektrolicie podstawowym 0,1 M pH=7,2 PB (rys. 45). Zmierzona szerokość okna potencjałowego wynosi 1,95 V względem Ag/AgCl w 3 M KCl w zakresie od -0,75 V do +1,2 V, co jest potwierdzeniem wcześniejszej analizy przedstawionej w rozdziale 3.4.1. Następnie zbadano charakterystykę krzywej prądowonapięciowej (i-E) przy pomocy woltamperometrii

cyklicznej dla roztworu o stężeniu $250 \mu\text{M}$. Uzyskano po jednym charakterystycznym pikie od procesów utleniania i redukcji. Pik anodowy został zlokalizowany przy potencjale 1V , a pik katodowy przy $-0,65\text{V}$, co przekłada się na wartość $\Delta E = 1,85\text{V}$. Przy tak dużej wartości ΔE można stwierdzić, że reakcje redukcji i utleniania są nie odwracalną [178]. Co więcej, pik redukcji jest znacznie intensywniejszy niż pik utleniania. Pik zlokalizowany przy potencjale $+0,2\text{V}$ pochodzi od wydzielającego się srebra z elektrody odniesienia, jednakże nie ma to wpływu na pomiary.

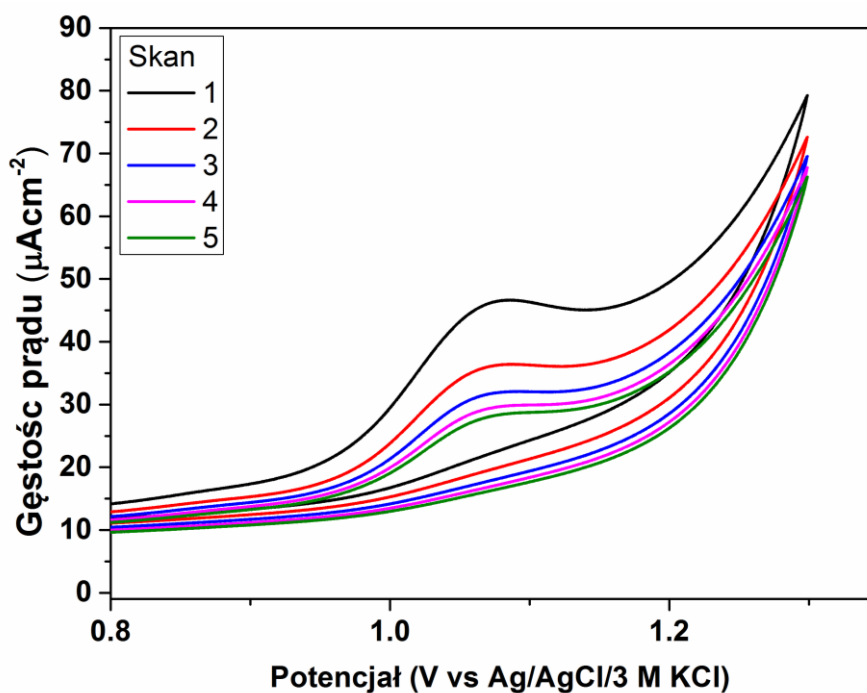
Kolejnym etapem było wykonanie charakterystyk $i\text{-E}$ przy różnych prędkościach skanowania oraz dla różnych stężeń roztworu isatinu. Rysunek 46 przedstawia uzyskane krzywe $i\text{-E}$ dla roztworu isatinu $250 \mu\text{M}$ w $0,1\text{M}$ $\text{pH} = 7,2$ PB zarejestrowane przy różnych prędkościach skanowania 50, 40, 30, 20, 10, 5 oraz 2 mV/s .



Rys. 46 Krzywe $i\text{-E}$ zarejestrowane dla $250 \mu\text{M}$ isatinu w $0,1\text{M}$ $\text{pH} = 7,2$ PB przy prędkościach skanowania 50, 40, 30, 20, 10, 5, 2 mV/s . Wstawka pokazuje powiększenie zakresu potencjałów od $+0,9\text{V}$ do $+1,25\text{V}$

Na podstawie analizy rys. 46 można zaobserwować, że zmiana prędkości skanowania przesuwają piki redukcji w stronę wyższych negatywnych wartości potencjału, co świadczy o nieodwracalnej reakcji kontrolowanej dyfuzyjnie. W przypadku utleniania isatinu wraz

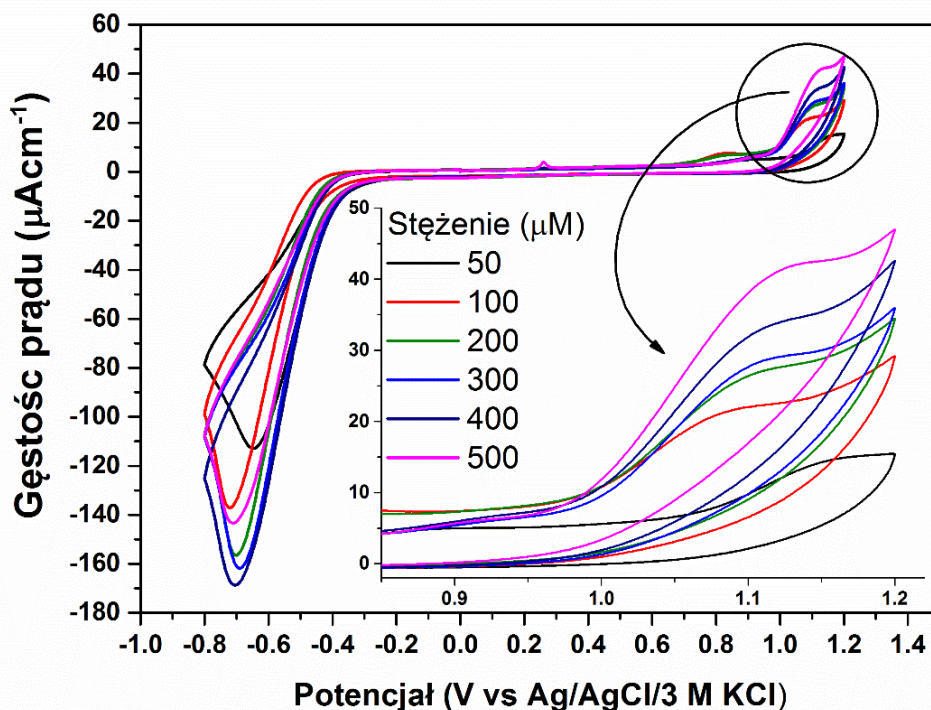
ze wzrostem prędkości skanowania następuje liniowa zmiana prądu rejestrowanych pików utleniania. Można to wytłumaczyć poprzez adsorpcje molekuł isatinu i/lub produktów jego utleniania na powierzchni elektrody diamentowej. Takie zachowanie ma swoje odzwierciedlenie w literaturze dla podobnych substancji do isatinu np. jak kwas indoliocytowy [183,184]. Potwierdzeniem adsorpcji molekuł isatinu jest także znaczny spadek wartości prądu utleniania isatinu dla kolejnych cykli skanowania (rys 47.)



Rys. 47 Krzywe i-E pięciu następujących po sobie skanów dla roztworu isatinu 500 μM w 0,1 M pH = 7,2 PB.

Krzywe i-E zarejestrowane przy prędkości skanowania 25 mV/s dla różnych stężeń roztworu isatinu pokazuje rys. 48. Jak można zaobserwować w tym przypadku piki uzyskane dla procesu redukcji nie układają się w sposób liniowy wraz z malejącym stężeniem. Co więcej, wartości potencjałów dla większych stężeń przyjmują wyższe negatywne wartości z wyjątkiem próbki o stężeniu 100 μM, której pik redukcji ma najwyższą negatywną wartość. Największym zarejestrowanym prądem charakteryzują się próbki o średnim stężeniu 400, 300 i 200 μM, niższe wartości uzyskano dla 500 oraz 100 μM. Najmniejszą wartość prądu uzyskano dla próbki o najmniejszym stężeniu 50 μM, jednakże w przypadku tego stężenia nie obserwuje się piku od utleniania. Taki rozrzut wy-

ników może świadczyć o niezbyt wysokiej czułości woltamperometrii cyklicznej. Ponadto, wraz ze wzrostem stężenia potencjały pików utleniania przesuwają się stronę wyższych dodatnich wartości jak w przypadku różnych prędkości skanowania.

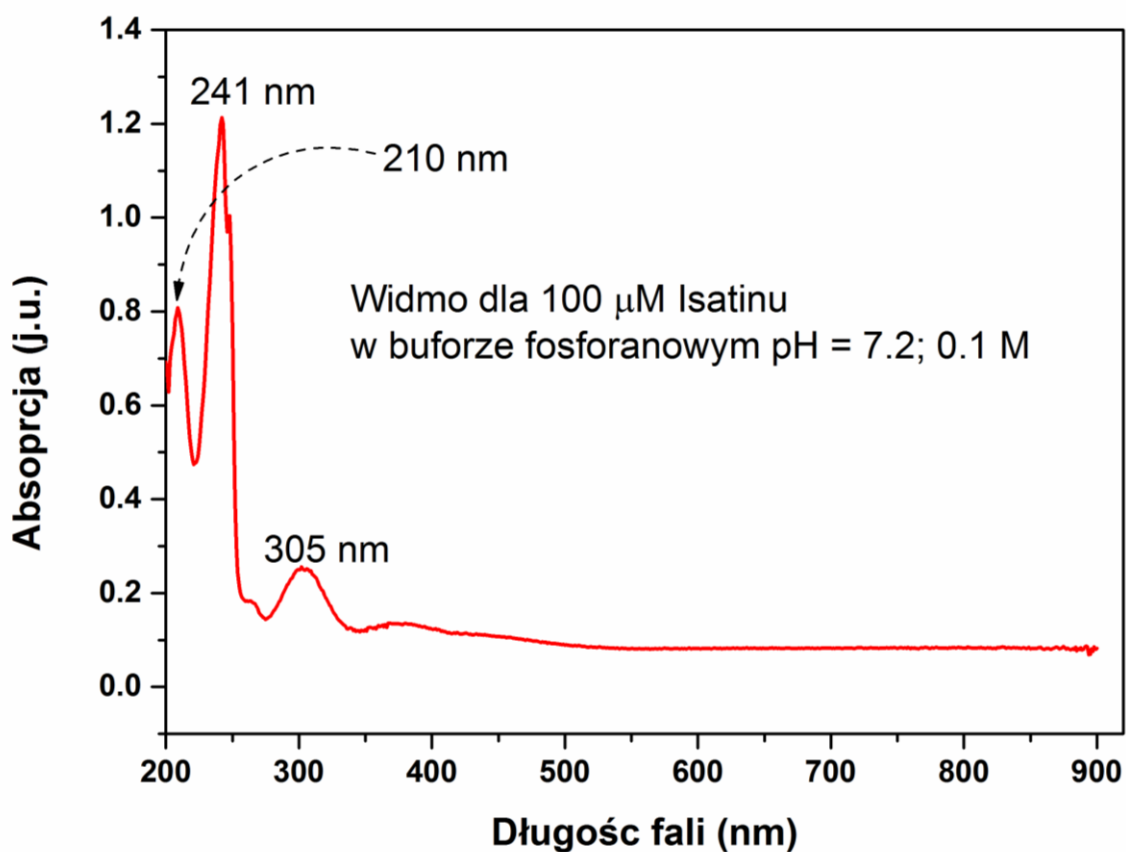


Rys. 48 Krzywe i-E zarejestrowane dla 500, 400, 300, 200, 100, 50 μM isatinu w 0,1 M pH = 7,2 PB przy prędkości skanowania 25 mV/s. Wstawka pokazuje powiększenie zakresu potencjałów od 0,8 do 1,25 V.

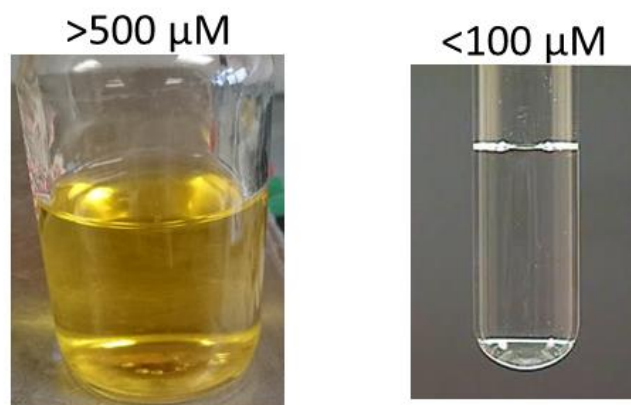
W tabeli 7 porównano wartości pików potencjałów zarejestrowanych przy różnych prędkościach skanowania oraz przy różnych stężeniach roztworu. Podano także, wartości ΔE , które zawierają się w przedziale od 1,83 V do 1,55 V. Uzyskane wyniki pokazują jak szerokim oknem potencjału musi charakteryzować się elektroda aby można było przeprowadzić detekcję elektrochemiczną isatinu. Detekcja takiego związku na klasycznych elektrodach jak platyna czy złoto jest nie możliwa. Jedynym rozwiązaniem są elektrody węglowe takie jak węgiel szklisty (GC z ang. glassy carbon) [178] oraz proponowana przez autora elektroda nanodiamantowa. Przewagą elektrody nanodiamantowej nad GC jest możliwość przeprowadzenia jednoczesnego pomiaru optycznego i elektrochemicznego.

Tabela 7 Potencjały pików utleniania i redukcji isatinu oraz wartości ΔE zarejestrowane dla różnych prędkości skanowania oraz stężeń.

Szybkość skanowania (mV/s)	50	40	30	20	10	5	2
E_a	1,036	1,034	1,023	1,023	1,009	0,9959	0,986
E_k	-0,683	-0,667	-0,653	-0,638	-0,619	-0,598	-0,572
$\Delta E = E_a - E_k$	1,719	1,701	1,676	1,661	1,628	1,5939	1,558
Stężenie (μM)	500	400	300	200	100	50	
E_a	1,128	1,127	1,124	1,118	1,099	-	
E_k	-0,709	-0,703	-0,699	-0,689	-0,721	-0,643	
$\Delta E = E_a - E_k$	1,837	1,83	1,823	1,807	1,82	1,77	



Rys. 49 Widmo absorpcyjne zarejestrowane dla 100 μM isatinu w 0,1 M pH = 7,2 w standardowej kuwecie spektrofotometrycznej o wymiarach 1 cm na 1 cm.



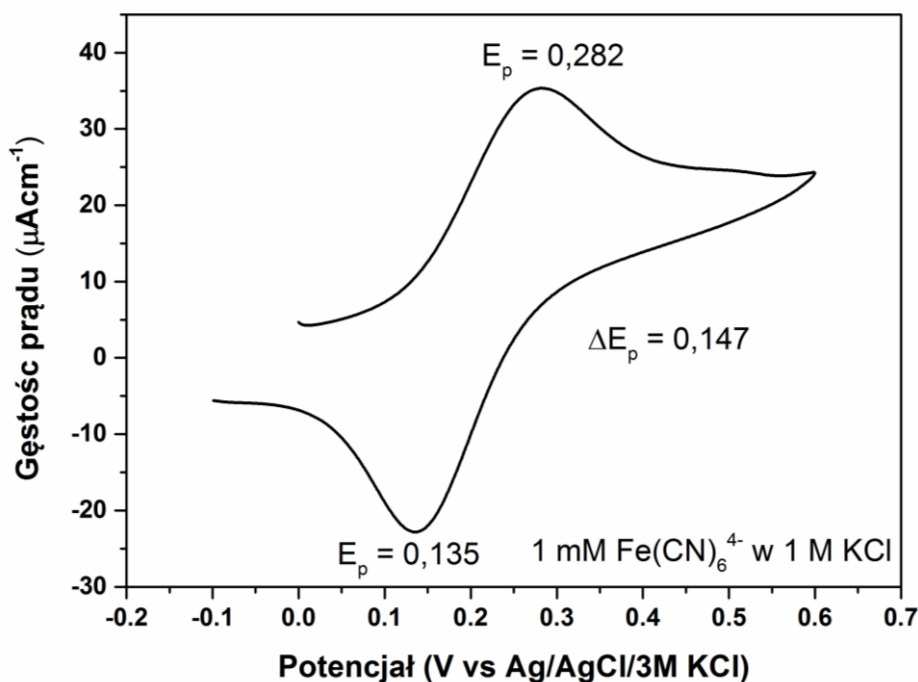
Rys. 50 Transmisja roztworu isatinu zależny od jego stężenia.

Przed przystąpieniem do pomiarów spektroelektrochemicznych wykonano badanie widma absorpcji roztworu isatinu o stężeniu $100 \mu\text{M}$ w zakresie długości fali od 190 nm do 900 nm . Na zarejestrowanym widmie widoczne są jedynie pików w paśmie UV znajdujące się przy długościach 210 , 241 oraz 305 nm . Piki zlokalizowane na takich długościach fali są przypisywane absorpcji pochodzącej od związków organicznych posiadających w swojej budowie pierścienie aromatyczne. W zakresie widzialnym, a także bliskiej podczerwieni nie obserwuje się żadnych pików absorpcyjnych. Na uwagę zasługuje fakt, że transmisja roztworu isatinu zależy od jego stężenia (rys. 50). Ponadto, w przypadku pomiaru isatinu w roztworach rzeczywistych jak mocz, inne związki w nim zawarte, które charakteryzują się barwą żółtą mogą dawać błędną informację o stężeniu isatinu.

4.3 Pomiary spektroelektrochemiczne

4.3.1 Absorpcyjne pomiary roztworu żelazicyjanoków

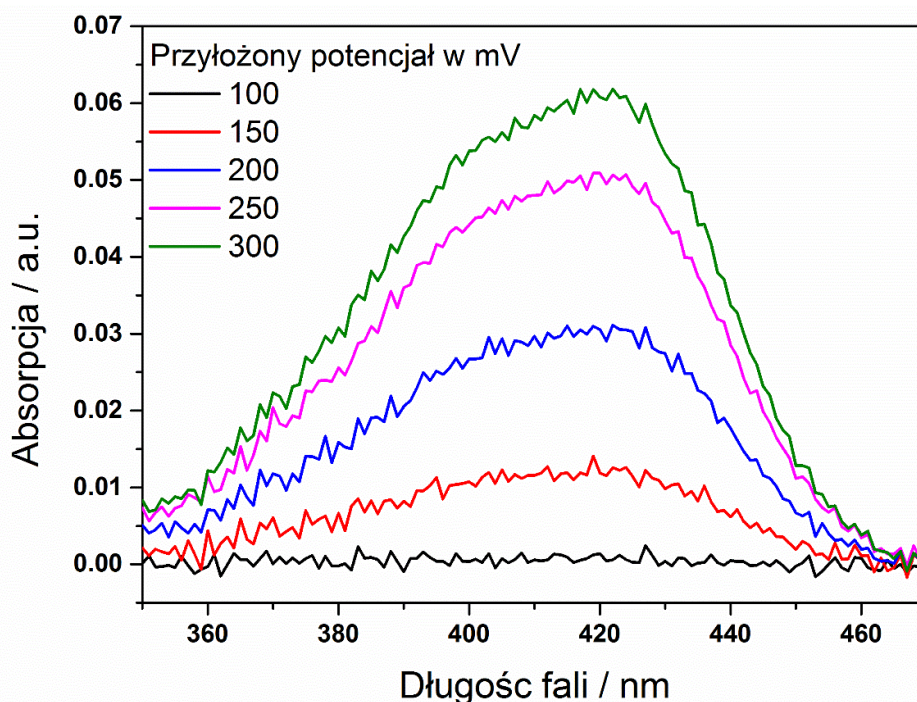
Etapem sprawdzającym poprawność wykonania celek pomiarowych do eksperymentów optycznych podczas elektrochemii są pomiary absorpcyjne UV-VIS. W tym celu wykorzystano roztwór 1 mM żelazicyjanoków w 1 M KCl , który w formie zredukowanej $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ jest bezbarwny, a podczas procesu utleniania zmienia barwę na żółtą.



Rys. 51 Krzywa voltamperometrii cyklicznej uzyskana dla 1 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ w 1 M KCl przy prędkości skanowania 50 mV/s.

Do wykonania pomiarów spektrofotometrycznych wykorzystano spektrofotometr jednowiązkowy firmy HP 8452A (USA) wraz z dedykowanym oprogramowaniem. Przed przystąpieniem do pomiarów został wykonywany pomiar bazowy, który był używany przez oprogramowanie jako „0”. Zmierzona absorpcja była różnicą między pomiarem bazowym a pomiarem mierzonym. Rejestrowany wzrost absorpcji jest wartością dodatnią, a jej spadek przedstawiany jest jako wartości ujemne.

Na wstępie należało określić charakterystyczne piki utleniania i redukcji w celu przyjęcia kroku zmian potencjału w chronoamperometrii podczas pomiarów absorpcyjnych. Pik utleniania został zlokalizowany przy potencjale +282 mV względem Ag/AgCl/3 M KCl, a redukcji przy +135 mV. Fakt, różnicy pomiędzy prądem początkowym, a końcowym skanowania może wskazywać na układ niestacjonarny, jednakże nie ma to wpływu na dalsze pomiary. Potencjał początkowy został ustalony na 100 mV, krok na 50 mV, a czas procesu przy stałym potencjale na 120 sekund. Rysunek 52 przedstawia zarejestrowane widma absorpcyjne dla poszczególnych potencjałów. Jak można zauważyć im przyłożony potencjał jest bliższy potencjałowi utleniania (282 mV) tym absorpcja jest większa osiągając swoje maksimum dla 423 nm przy 300 mV. Absorpcja przy tej długości fali jest związana z absorpcją fotonów przy dla długości fali 420 (zakres niebieski) przez żółtą barwę roztworu.



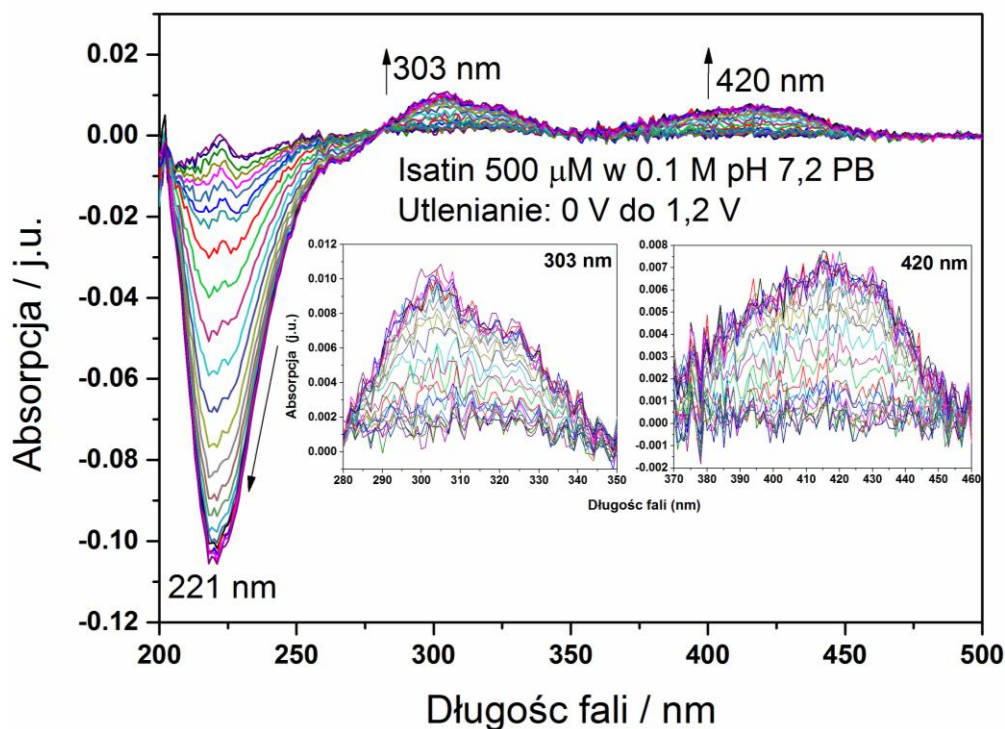
Rys. 52 Widma absorpcyjne zarejestrowane podczas utleniania przy stałych potencjałach podczas chronoamperometrii.

Powyższe doświadczenie pokazuje poprawne wykonanie i działanie celek pomiarowych, która umożliwia jednoczesne pomiary optyczne i elektrochemiczne.

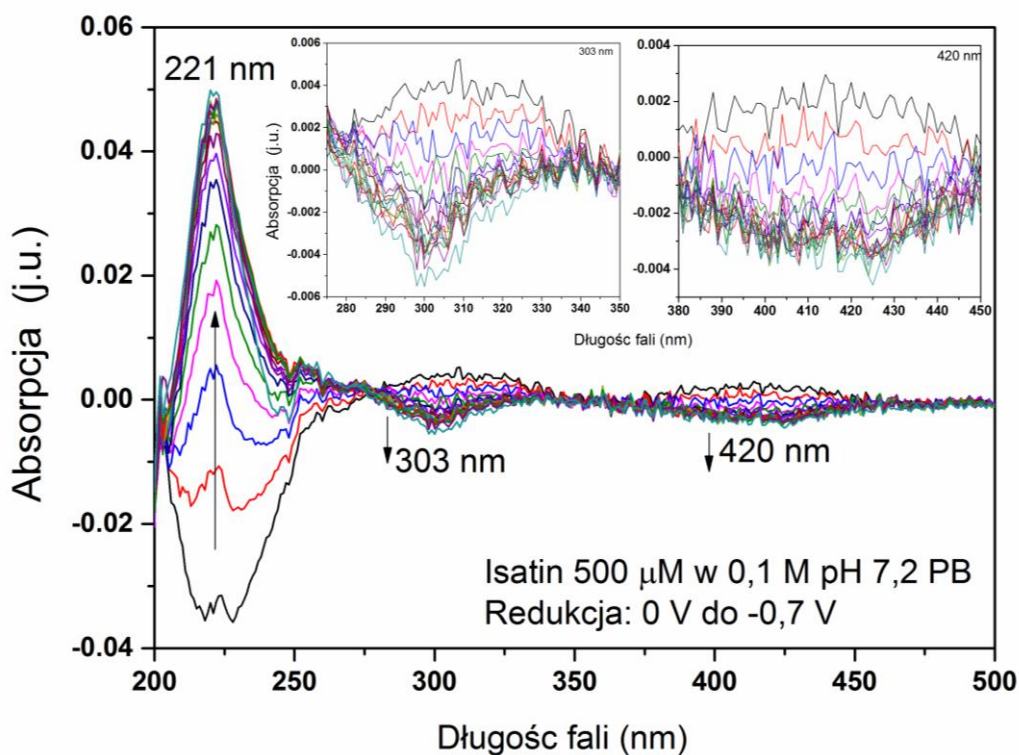
4.3.2 Absorpcyjne pomiary isatinu

Następnym krokiem było zarejestrowanie widm absorpcyjnych podczas reakcji elektrodowych dla isatinu. W pierwszym etapie eksperymentu użyto technikę voltamperometrii cyklicznej do zmiany potencjałów w zakresie anodowym (utlenianie) od 0 V do +1,2 V i zakresie katodowym (redukcja) od 0 do -0,7 V. Rysunek 53 przedstawia widma zarejestrowane dla roztworu o stężeniu 500 μM , który charakteryzuje się barwą żółtą, co umożliwia sprawdzenia czy zachodzi zmiana barwy podczas reakcji utleniania. Można zaobserwować trzy główne piki zlokalizowane przy długościach fali 221, 303 oraz 420 nm. Absorpcja przy 221 nm oraz 303 nm jest związana z utlenianiem się pierścieni aromatycznych, co obrazuje silny spadek absorpcji dla długości fali 221 nm oraz nieznaczny wzrost absorpcji przy 303 nm. Może to świadczyć o wzroście stężenia produktów utleniania. Interesujący jest fakt wzrostu absorpcji przy 420 nm, co może się wiązać z tym, że produkty utleniania isatinu podbijają pasmo absorpcyjne przy tej długości fali.





Rys. 53 Widma absorpcyjne zarejestrowane dla roztworu 500 μ M isatinu w 0,1 M pH 7,2 PB dla voltamperometrii cyklicznej przy skanowaniu od 0 V do 1,2 V z prędkością 10 mV/s. Rejestracja widm co 5 sekund. Wstawki pokazują powiększenia pików 303 nm oraz 420 nm.

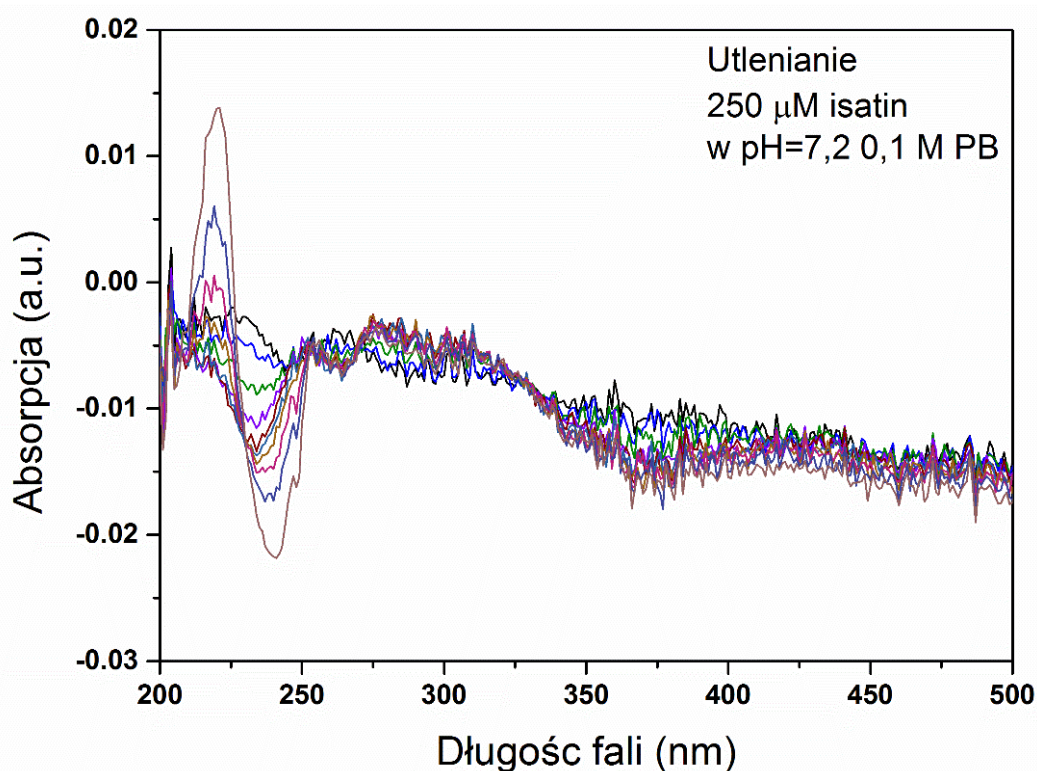


Rys. 54 Widma absorpcyjne zarejestrowane dla roztworu 500 μ M isatinu w 0,1 M pH 7,2 PB dla voltamperometrii cyklicznej przy skanowaniu od 0 V do -0,7 V z prędkością 10 mV/s. Rejestracja widm co 5 sekund. Wstawki pokazują powiększenia pików 303 nm oraz 420 nm.



W przypadku reakcji redukcji isatinu widma absorpcyjne są symetryczne ale o przeciwniej intensywności procesu utleniania (rys. 54). Absorpcja przy długości fali 221 nm różnie dla kolejnych rejestracji widm, co może świadczyć o zachodzącej reakcji redukcji. Nieznaczny spadek absorpcji obserwuje się dla pików przy 303 nm i 420 nm, a tym samym lekką zmianę barwy.

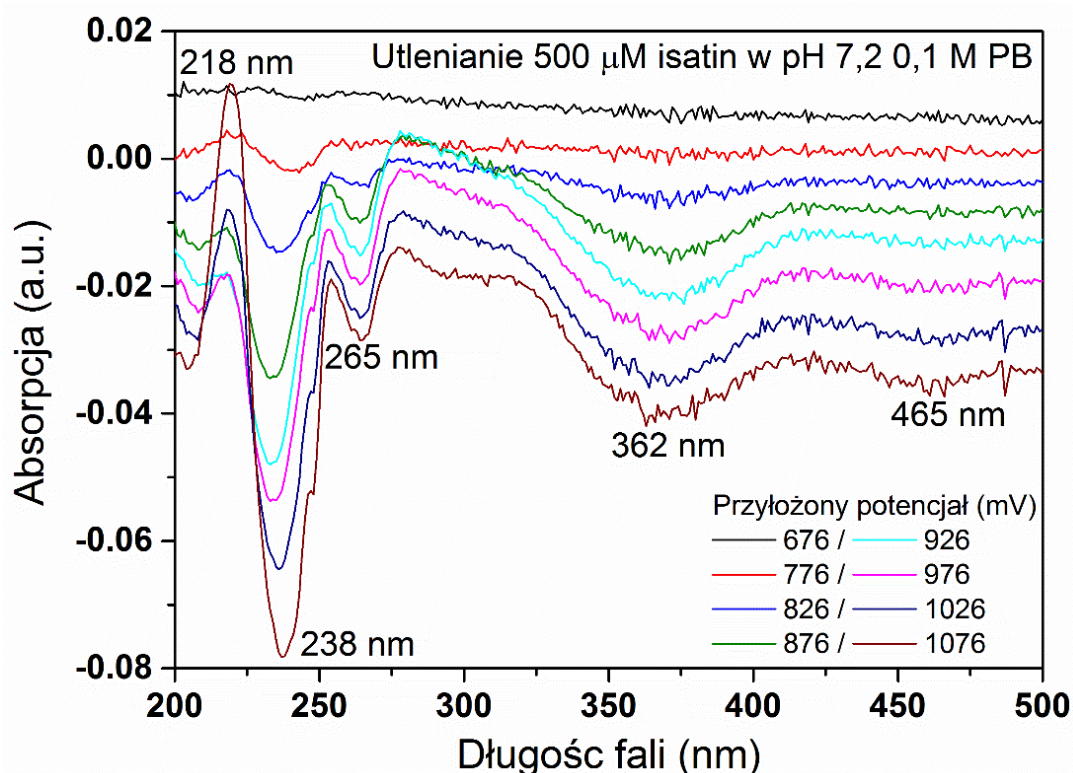
Kolejnym etapem był pomiar roztworu o niższym stężeniu równym $250 \mu\text{M}$. Użyte tu wyniki pozwalają jedynie obserwować absorpcje pików w zakresie ultrafioletowym. Pik przy 420 nm nie jest obserwowany, a tym samym stężenie jest już poniżej progu mierzalności przy tej długości fali.



Rys. 55 Widma absorpcyjne zarejestrowane dla roztworu $250 \mu\text{M}$ isatinu w $0,1 \text{ M}$ pH $7,2$ PB dla woltamperometrii cyklicznej przy skanowaniu od 0 V do $1,2 \text{ V}$ z prędkością 10 mV/s . Rejestracja widm co 5 sekund.

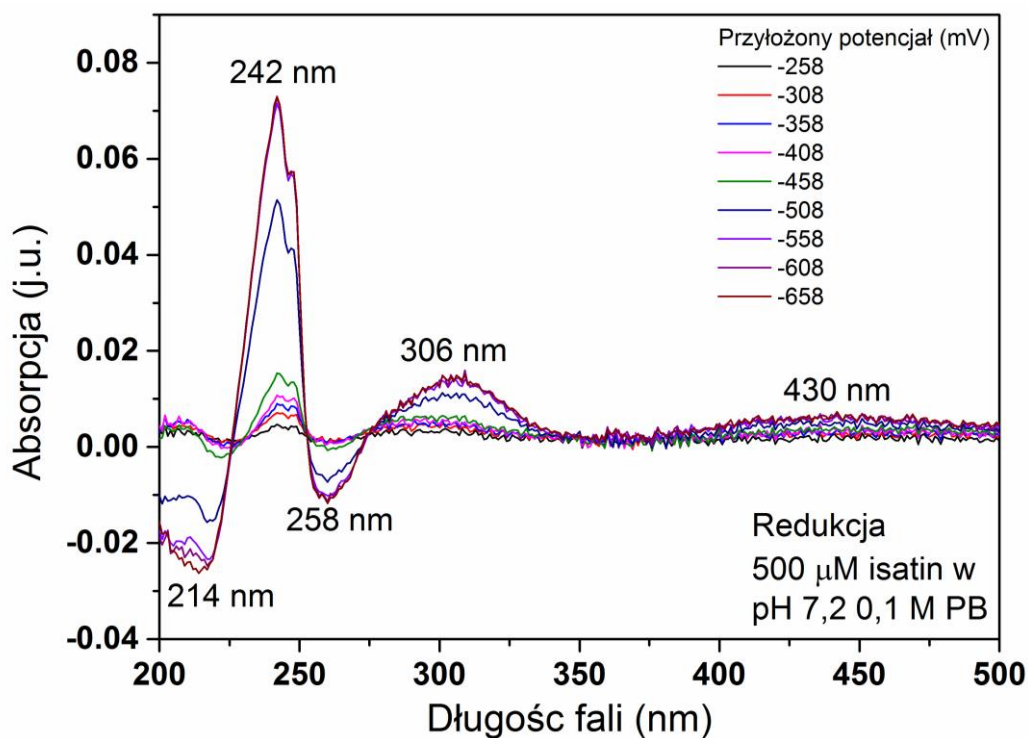
Następnym krokiem była rejestracja widm podczas chronoamperometrii przy stałych potencjałach. Widmo było rejestrowane po 10 minutach procesu. W tym przypadku dla procesu utleniania próbki o stężeniu $500 \mu\text{M}$, można zaobserwować znaczne różnice w zarejestrowanym widmie względem eksperymentu z woltamperometrią cykliczną (rys. 56). Biorąc pod uwagę wcześniejszą analizę elektrochemiczną isatinu dla tego stężenia przyjęto potencjał początkowy 676 mV względem $\text{Ag/AgCl}/3\text{M KCl}$, a końcowych 1076

mV z krokiem 50 mV. Można zaobserwować pięć różnych pików zlokalizowanych przy długościach fali 218, 238, 265, 362 oraz 465 nm. Jedyne pik przy $\lambda = 465$ nm, co świadczy o zmianie transmisji roztworu na mniej intensywną, co nie było obserwowane w poprzednim eksperymencie (rys. 53). Co więcej czas reakcji jest znacznie dłuższy, a tym samym stężenie ulega dużo większej zmianie, co potwierdza wyższy spadek absorpcji. Występowanie dodatkowych pików może być związane z występowaniem produktów utleniania isatinu, a także utleniania powstałych produktów.

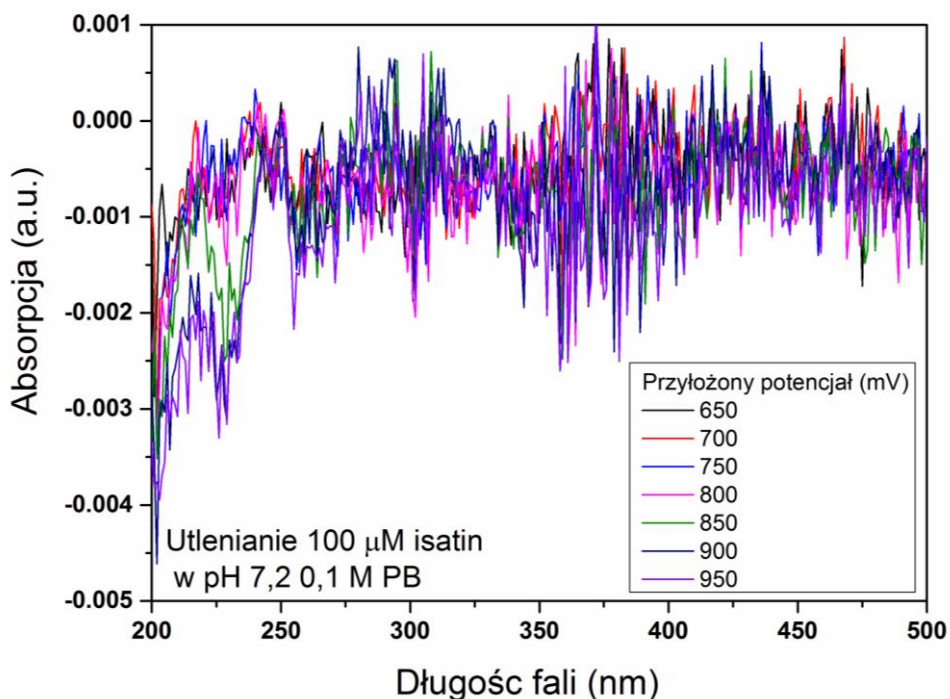


Rys. 56 Widma absorpcyjne zarejestrowane dla roztworu 500 μ M isatinu w 0,1 M pH 7,2 PB przy różnych potencjałach anodowych.

Wykonano proces redukcji dla takiego samego stężenia isatinu (rys 57). Potencjał początkowy został ustalony na -258 mV, a końcowy -658 mV, także z krokiem 50 mV. Piki które można wyróżnić na zarejestrowanych widmach przy długościach fali to 214, 242, 258, 306 oraz 430 nm. Spadek absorpcji obserwuje się dla pików 214 oraz 258 nm, a wzrost absorpcji dla pozostałych pików względem przyłożonego potencjału.

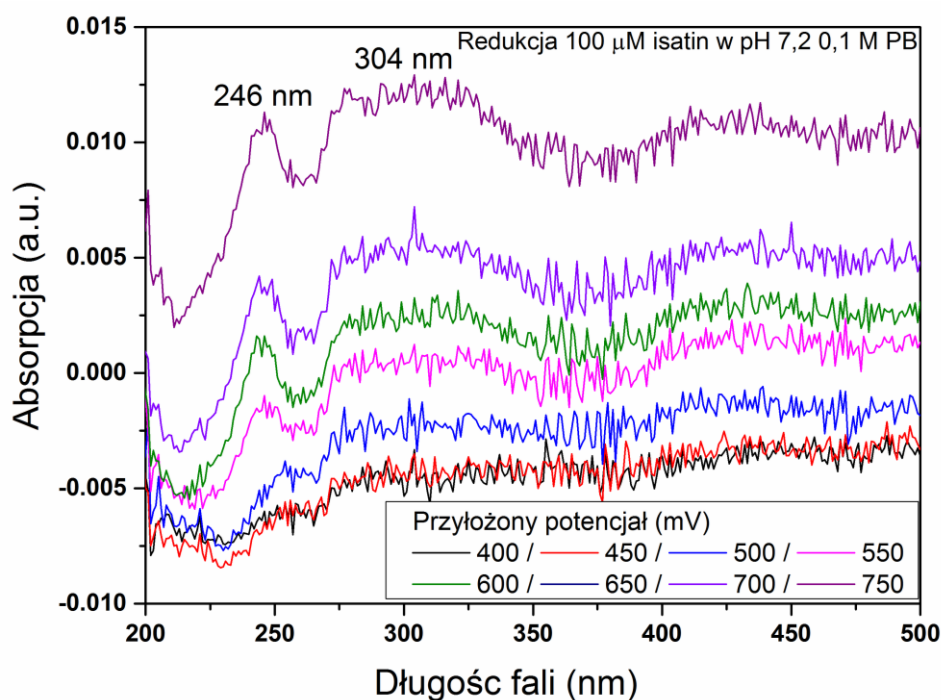


Rys. 57 Widma absorpcyjne zarejestrowane dla roztworu 500 μM isatinu w 0,1 M pH 7,2 PB przy różnych potencjałach katodowych.



Rys. 58 Widma absorpcyjne zarejestrowane dla roztworu 100 μM isatinu w 0,1 M pH 7,2 PB przy różnych potencjałach anodowych.

Ostatnim krokiem był pomiar roztworu o stężeniu $100 \mu\text{M}$. Rysunek 58 przedstawia widma absorpcji zarejestrowane podczas . Nie jest możliwe w sposób jednoznaczny określenie pików absorpcji, co może się wiązać zbyt niskim stężeniem substancji, które jest poniżej zakresu pomiarowego tą techniką. Należy mieć na uwadze, że pomiary są prowadzone w cienkowarstwowej celi pomiarowej, a nie w standardowej kuwecie spektrofotometrycznej. Co więcej, fakt adsorpcji produktów utleniania isatinu na powierzchni elektrody podczas procesu utleniania, będzie miał także wpływ na niski poziom czułości pomiaru absorpcyjnego. Jedynie w przypadku reakcji redukcji, można zaobserwować piki przy długościach fali 264 nm oraz 304 nm . Jednakże, produkty powstałe w procesie redukcji isatinu nie adsorbują na powierzchni elektrody, a tym samym nie zmniejsza się powierzchnia aktywna elektrody.



Rys. 59 Widma absorpcyjne zarejestrowane dla roztworu $100 \mu\text{M}$ isatinu w $0,1 \text{ M}$ pH 7,2 PB przy różnych potencjałach katodowych.

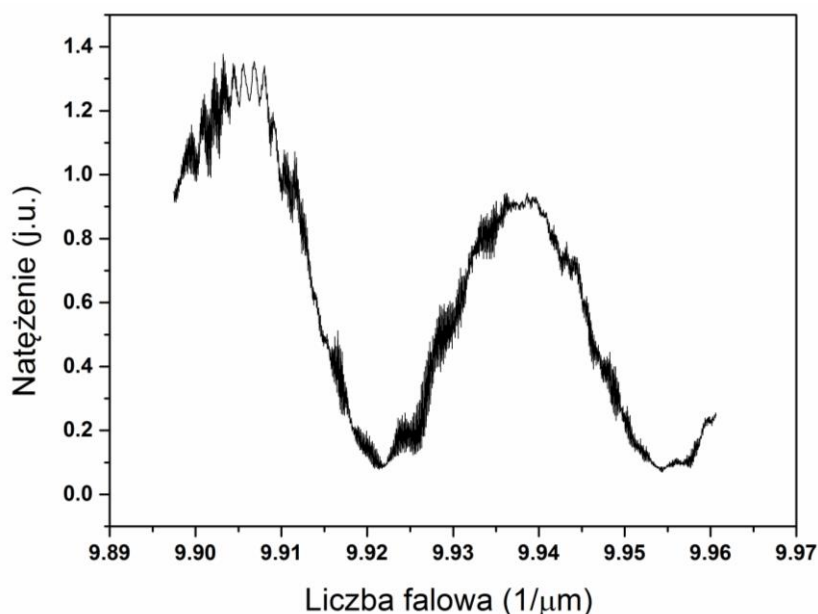
Analizując otrzymane wyniki z pomiarów elektrochemicznych oraz spektroeletrochemicznych, można stwierdzić, że związki takie jak isatin są trudne w detekcji. Elektroda musi charakteryzować się bardzo szerokim oknem potencjału, a pomiary spektroeletrochemiczne niskich stężeń mogą dawać niejednoznaczne wyniki. Co więcej, adsorpcja produktów utleniania isatinu utrudnia, a nawet uniemożliwia jego elektrochemiczną detekcję przy niskich jego stężeniach.

Na opracowanych w ramach doktoratu elektrodach, które charakteryzują się wysokim poziomem transmitancji optycznej oraz przewodnictwem elektrycznym można z powodzeniem wykonywać pomiary optoelektrochemiczne. Elektrody spełniają stawiane wymagania do prowadzenia dalszych prac badawczych. Na tej podstawie zaproponowano autorską metodę detekcji substancji organicznych, które podczas utleniania lub redukcji będą tworzyły warstwę na powierzchni elektrody. Metoda wykorzystująca zjawisko interferometrii do pomiaru zmiany współczynnika załamania światła oraz zmiany długości drogi optycznej umożliwi wykorzystanie właściwości negatywnych (osadzanie się produktów na elektrodzie) w pozytywny efekt sensoryczny.

4.4 Pomiary optoelektrochemiczne wspomagane interferometrią

4.4.1 Pomiary stabilności układu pomiarowego

Pierwszym etapem po złożeniu interferometrycznego układu pomiarowego było zmierzenie jego stabilności w czasie. W tym celu dokonano rejestracji charakterystyk widmowych przez 11 minut co 1 minutę, na gotowym układzie pomiarowym (rys. 42) wraz z celkami wypełnionymi elektrolitem podstawowym – buforem fosforanowym 0,1 M pH = 7,2. Rysunek 59 przedstawia przykładowe widmo interferencyjne zarejestrowane gdzie wykonane przejście z podstawy czasu na liczbę falową zgodnie z równaniem (4.1). Umożliwi to łatwiejszą analizę uzyskanych wyników.



Rys. 60 Przykładowe zarejestrowane widmo dla pomiaru referencyjnego.

Analizowanie i porównywanie widm w bazowej formie, jest utrudnione i może charakteryzować się dużym błędem. W tym celu wykonano dopasowania funkcji sinusoidalnej do zarejestrowanych widm zgodnie ze wzorem:

$$y = y_0 + A \sin(\pi(x - x_c)/w) \quad (4.2).$$

Takie dopasowanie znacznie ułatwia analizę rejestrowanych widm, co ilustruje rysunek 61a. Kolejny rysunek 61b przedstawia powiększenie zaznaczonego obszaru z rys. 61a w celu precyzyjnego pokazania wyniku pomiarowego.

Jak można zaobserwować na rys. 61b zarejestrowane widma charakteryzują się pewnym rozrzutem, na który mają wpływ czynniki takie jak: stabilność lasera, temperatura otoczenia, drgania budynku itp. Ponadto, zmiana współczynnika światła dla próbki B-NCD-5 wynikająca z przestrojenia źródła wynosi 0,0016. W celu uzyskania interesujących informacji należy przejść z liczby falowej k na fazę φ , co opisuje równanie:

$$\Delta\varphi = \frac{\Delta k}{T} \cdot 2\pi \quad (4.3),$$

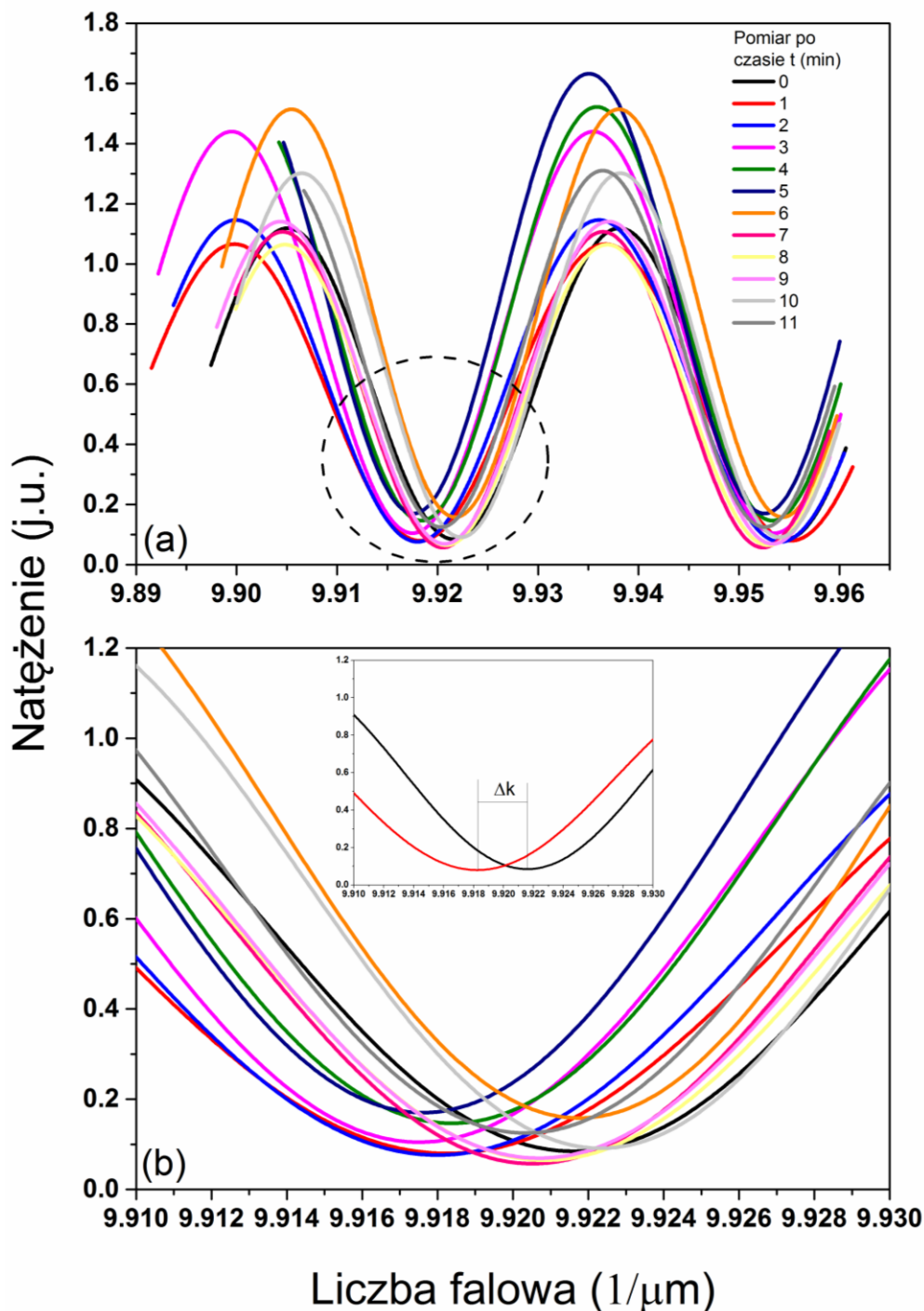
gdzie: $\Delta\varphi$ – zmiana fazy, Δk – różnica liczb falowych, T – okres. Zmiana fazy pozwala na wyliczenie zmiany współczynnika załamania światła i drogi optycznej, co opisuje równanie:

$$\Delta n = \frac{\Delta\varphi}{k_0 \cdot l} \quad (4.4),$$

gdzie: Δn – zmiana współczynnika załamania światła, k_0 – środkowa liczba falowa, l droga geometryczna ($l = 200 \mu\text{m}$, co odpowiada grubości warstwy elektrolitu). Zmiana drogie optycznej, dla przypadku gdy zmiany $\Delta n < 1$ będzie równa:

$$\Delta_s = (1 - \Delta n) \cdot l \quad (4.5),$$

gdzie: Δ_s – zmiana drogi optycznej, Δn – zmiana współczynnika załamania światła, l droga geometryczna.



Rys. 61 Widma zarejestrowane dla interferometrycznego układu pomiarowego co jedną minutę przez 11 minut; (b) powiększenie zaznaczenia z rys. 61(a); wstawka pokazuje zmianę liczby falowej.

Uzyskane wyniki pomiaru referencyjnego przedstawiono w Tabeli 8. Najwyższa zanotowana zmiana fazy wynosi 0.7878 a najniższa 0.03234. Początkowe pomiary charakteryzują się większą zmianą fazy, a po 6 pomiarze zmiany są mniej znaczące. Co istotne można zauważyć wzrost stabilności układu wraz z kolejnym skanowaniem. Można ten efekt wykorzystać do zwiększenia czułości w kolejnych pomiarach.

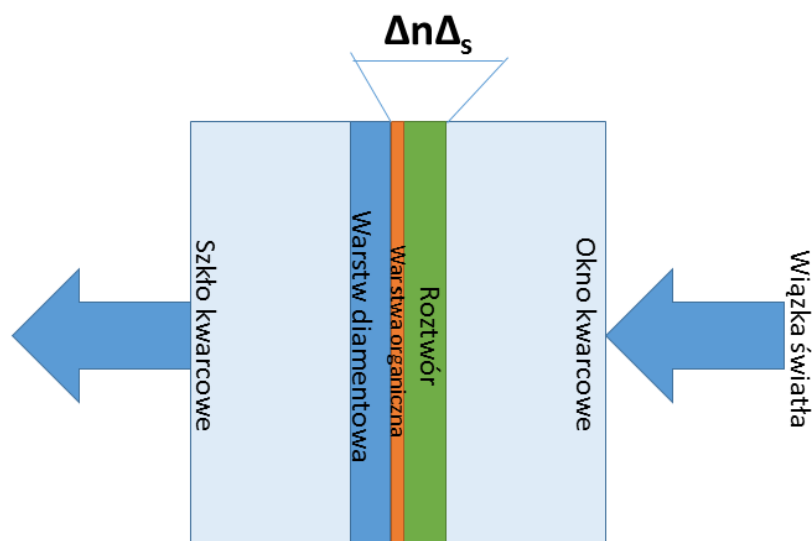
Uzyskane wartości zmiany fazy przekładają się na zmianę współczynnika załamania światła i drogi optycznej. Wyliczone wartości zmian Δn znajdują się na czwartym i piątym miejscu po przecinku, co można uznać za typowy rozrzut dla układu otwartego. Zmiany Δ_s są na tyle niskie, iż są równe drodze geometrycznej. Tak skonfigurowany układ pomiarowy można uznać za stabilny po około 10 minutach pracy.

Zmiana wartości Δn oraz Δ_s będzie zachodzić na całej szerokości elektrolitu ponieważ w przypadku biegu reakcji elektrochemicznej będzie zmieniało się stężenie substancji badanej a tym samym jej współczynnik załamania światła, oraz na powierzchni elektrody będzie powstawała cienka polimeryczna warstwa organiczna. Stąd na powierzchni elektrody zaadsorbuje się dodatkowa faza stała z fazy ciekłej (rys 62.).

Tabela 8 Uzyskane parametry zmiany fazy, współczynnika załamania oraz drogi optycznej dla pomiaru referencyjnego.

<i>t</i>	0	1	2	3	4	5
<i>k</i>	9,92157	9,91822	9,918	9,91743	9,91837	9,91761
Δk	-	0,00335	0,00357	0,00414	0,0032	0,00396
$\Delta \varphi$	-	6,375E-01	6,793E-01	7,878E-01	6,089E-01	7,535E-01
Δn	-	3.210E-04	3,421E-04	3,967E-04	3,066E-04	3,795E-04
Δ_s	-	199,9357	199,9315	199,9206	199,9386	199,9241
<i>t</i>	6	7	8	9	10	11
<i>k</i>	9,92174	9,9205	9,9207	9,92072	9,92225	9,92031
Δk	0,00017	0,00107	0,00087	0,00085	0,00068	0,00126
$\Delta \varphi$	6,420E-02	6,842E-02	7,934E-02	6,133E-02	7,589E-02	6,420E-02
Δn	-1,629E-05	1,025E-04	8,337E-05	8,145E-05	-6,516E-05	1,207E-04
Δ_s	200,0032	199,9794	199,9833	199,9837	200,0130	199,9758
<i>T</i>	0,03302	<i>k₀</i>	9,92904	<i>l</i>	200	

T – okres funkcji sinusoidalnej, *k₀* – środkowa liczba falowa zakresu pomiarowego,
l – droga geometryczna



Rys. 62 Ideowe przedstawienie badania optoelektrochemicznego, poprzez pomiar zmiany Δn oraz Δs wynikającej z wzrostu warstwy organicznej na powierzchni elektrody podczas procesu utleniania.

Przedstawienie uzyskanych wyników jako zmian Δn oraz Δs jest wystraszającą informacją na temat zachodzących reakcji elektrochemicznych. Ponadto, nie wymaga to dokładnych pomiarów współczynnika załamania światła analizowanych substancji, co zmniejsza wymagany nakład pracy i koszty systemu pomiarowego.

4.4.2 Modyfikacja polimerycznym związkem organicznym z jednoczesną detekcją optyczną.

Kolejnym etapem prac było badanie *in situ* modyfikacji powierzchni elektrody. Do przeprowadzenia procesu polimeryzacji melaminy na powierzchni elektrody diamentowej wykorzystano woltamperometrię cykliczną [112]. Mając na uwadze fakt węższego okna potencjałowego niż klasyczne mikrokrystaliczne elektrody diamentowe, przyjęto zakres skanowania od 0 do +1,2 V względem Ag/AgCl. Wykonano 8 pełnych cykli skanowania, przy czym pełny cykl tj. od 0 V \rightarrow +1,2 V \rightarrow 0 V z prędkością skanowania 50 mV/s, a rejestracja widma odbywała się co 50 sekund. W procesie polimeryzacji wykorzystano roztwór melaminy o stężeniu 1 mM w 0,1 H₂SO₄.

Rysunek 63 przedstawia zarejestrowane widma interferencyjne dla *in situ* monitoringu polimeryzacji melaminy. Pomiar po czasie 0 jest pomiarem wykonywanym przed włączeniem do układu potencjostatu, a tym momencie nie zachodzi żadna reakcja chemiczna w tym czasie. Jak można zauważyć, już na pierwszym zarejestrowanym widmie, wyko-



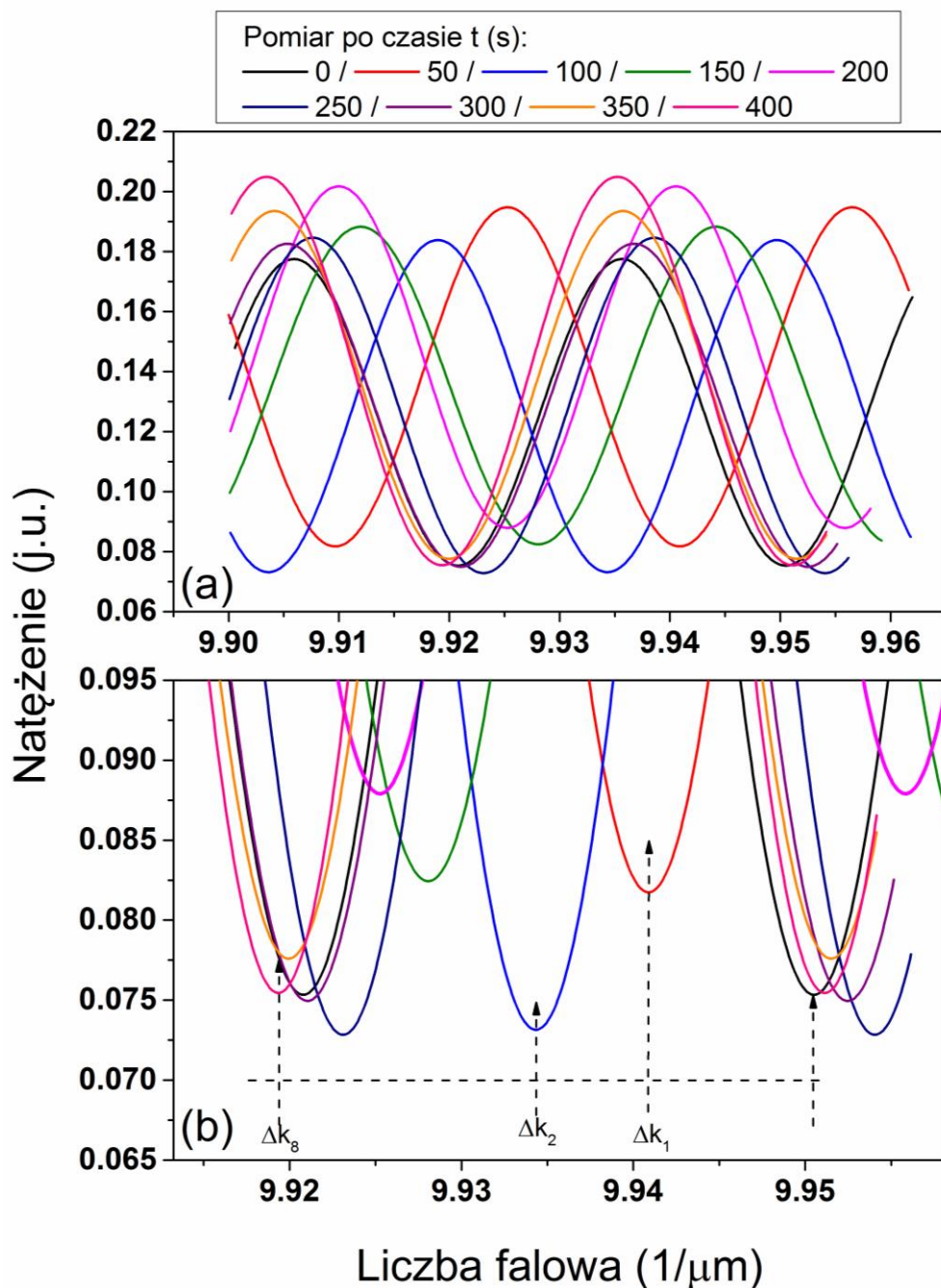
nanego podczas elektrochemicznej polimeryzacji, widać znaczną zmianę fazy, która wynosi $\Delta\varphi_I = 2.0030$ i jest o rząd wielkości wyższa niż w przypadku odchyłki w pomiarze referencyjnym.

Dynamiczną zmianę fazy obserwuje się do czwartego cyklu skanowania (200 sek.). Dla kolejnych cykli wzrost jest już znacznie niższy. Można to wytłumaczyć faktem iż, na początku powierzchnia aktywna elektrody była duża i stopniowo malała, co widzimy jak nieznaczną zmianę fazy dla cykli 5 do 8. Co więcej, świadczy to o wzroście grubości warstwy polimelaminy na powierzchni elektrody.

Uzyskane oraz wyliczone parametry dla tego eksperymentu są zawarte w Tabeli 9. Zmianę Δn także charakteryzują się wartością o rząd wyższą niż odchyłki w pomiarze referencyjnym, co także potwierdza właściwy przebieg elektropolimeryzacji na powierzchni elektrody. Maksymalna uzyskana zmiana współczynnika załamania światła w procesie elektropolimeryzacji melaminy to 0,0033 co odpowiada zmianie liczby falowej 0,031, co daje w przeliczeniu $30 \mu\text{m}^{-1}/\text{RIU}$. W przypadku zmiany drogi optycznej także rejestrujemy dużo wyższe zmiany niż dla pomiaru referencyjnego, co także potwierdza prawidłowy przebieg elektropolimeryzacji i osadzenie się warstwy stałej polimelaminy na powierzchni elektrody.

Tabela 9 Uzyskane parametry zmiany fazy, współczynnika załamania oraz drogi optycznej dla pomiaru modyfikacji elektrody melaminą.

t (s)	0	50	100	150	200	250
k	9.9504	9.9409	9.9344	9.9282	9.925	9.923
Δk	-	0.0095	0.016	0.0222	0.0254	0.0274
$\Delta\varphi$	-	2.0030	3.3735	4.6807	5.3554	5.7772
Δn	-	1.009E-03	1.699E-03	2.357E-03	2.696E-03	2.909E-03
Δ_s		199.7982	199.6602	199.5286	199.4607	199.4182
t	300	350	400			
k	9.921	9.9199	9.9193			
Δk	0.0294	0.0305	0.0311			
$\Delta\varphi$	6.1988	6.4307	6.5572			
Δn	3.121E-03	3.238E-03	3.302E-03			
Δ_s	199.3757	199.3524	199.3396			
T	0.0298	k_0	9.930435	I	200	



Rys. 63 Widma zarejestrowane dla procesu polimeryzacji roztworu melaminy o stężeniu 1 mM w 0,1 M H_2SO_4 (a); powiększenie dolnego zakresu wraz z przykładowym zaznaczeniem zmian liczby falowej (b).

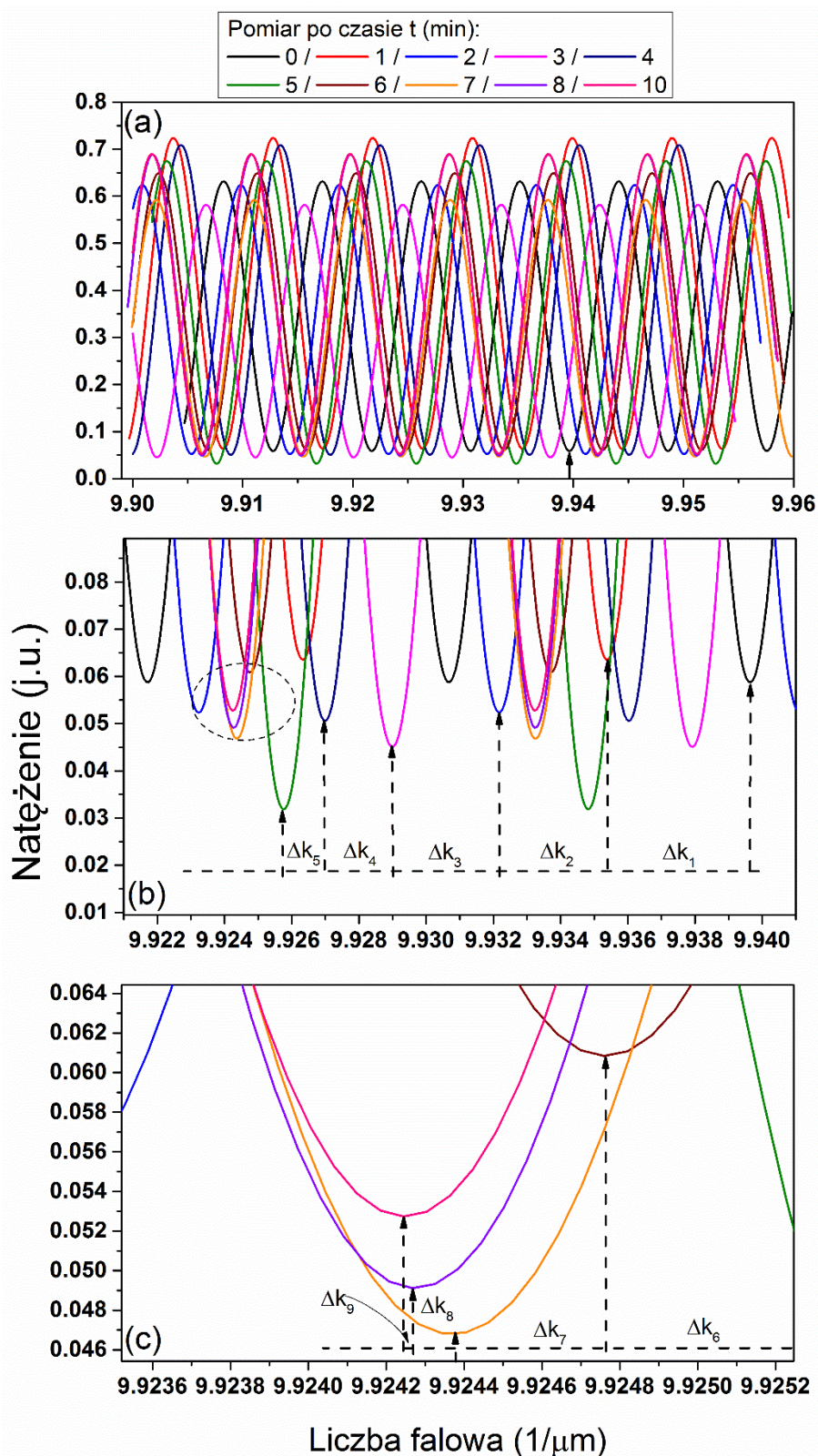
Uzyskane wyniki diagnostyki *in situ* w procesie elektropolimeryzacji melaminy, która jest przedstawicielem grupy związków posiadających zakończenia aminowe, pozwalają stwierdzić, że opracowana metoda umożliwia śledzenie procesu modyfikacji elektrody. Na takiej podstawie można przeprowadzić detekcje isatinu potencjalnego markera stresu.

4.4.3 Detekcja isatinu

Do przeprowadzenia eksperymentu detekcji isatinu przygotowano trzy roztwory o następujących stężeniach 500, 100 i 10 μM w roztworze buforowym o $\text{pH} = 7.2$ i stężeniu 0.1 M. W tym przypadku wykorzystano chronoamperometrię, a potencjał został ustalony na +1,1 V względem Ag/AgCl dla każdego stężenia roztworu. Ponadto, aby zintensyfikować ilość prążków interferencyjnych dołożono w torze referencyjnym dodatkowe szkielko mikroskopowe, co umożliwia dokładniejszą analizę wyników.

Do pierwszej analizy użyto roztwór 500 μM , który jest na tyle stężony, że zmiany fazy były bardzo dobrze widoczne podczas procesu utleniania. Na rysunku 64 można zobaczyć zarejestrowane widma interferencyjne. Rejestracja widma odbywała się co minutę z wyjątkiem ostatniego pomiaru, który nastąpił po 10 minutach. Rysunek 64b pokazuje analizowany zakres wraz z zaznaczeniem zmian liczby falowej, a rys. 64c powiększenie zaznaczonego obszaru na rys. 64b. Jak można zauważyć przesunięcie fazy jest znaczne aż do 6 minuty procesu, co przekłada się na wzrost warstwy z produktów utleniania isatinu na powierzchni elektrody. Następnie można zauważyć spadek intensywności zmian, a nawet zatrzymanie zmian fazy dla kolejnych pomiarów, co można wytłumaczyć pełnym pokryciem powierzchni aktywnej elektrody. To pociąga za sobą wzrost rezystancji powierzchniowej elektrody. Wzrost warstwy produktów utleniania stanowi barierę dla ładunków elektrycznych.

W tabeli 10 przedstawiono uzyskane parametry dla przeprowadzonego eksperymentu w roztworze 500 μM . Maksymalna uzyskana zmiana współczynnika załamania światła wynosi 0,00537, co jest tożsame z dużymi zmianami drogi optycznej. Tak duże zmiany są dowodem zachodzącego procesu utleniania analizowanego roztworu, oraz wytworzenia się warstwy produktów utleniania na powierzchni elektrody.

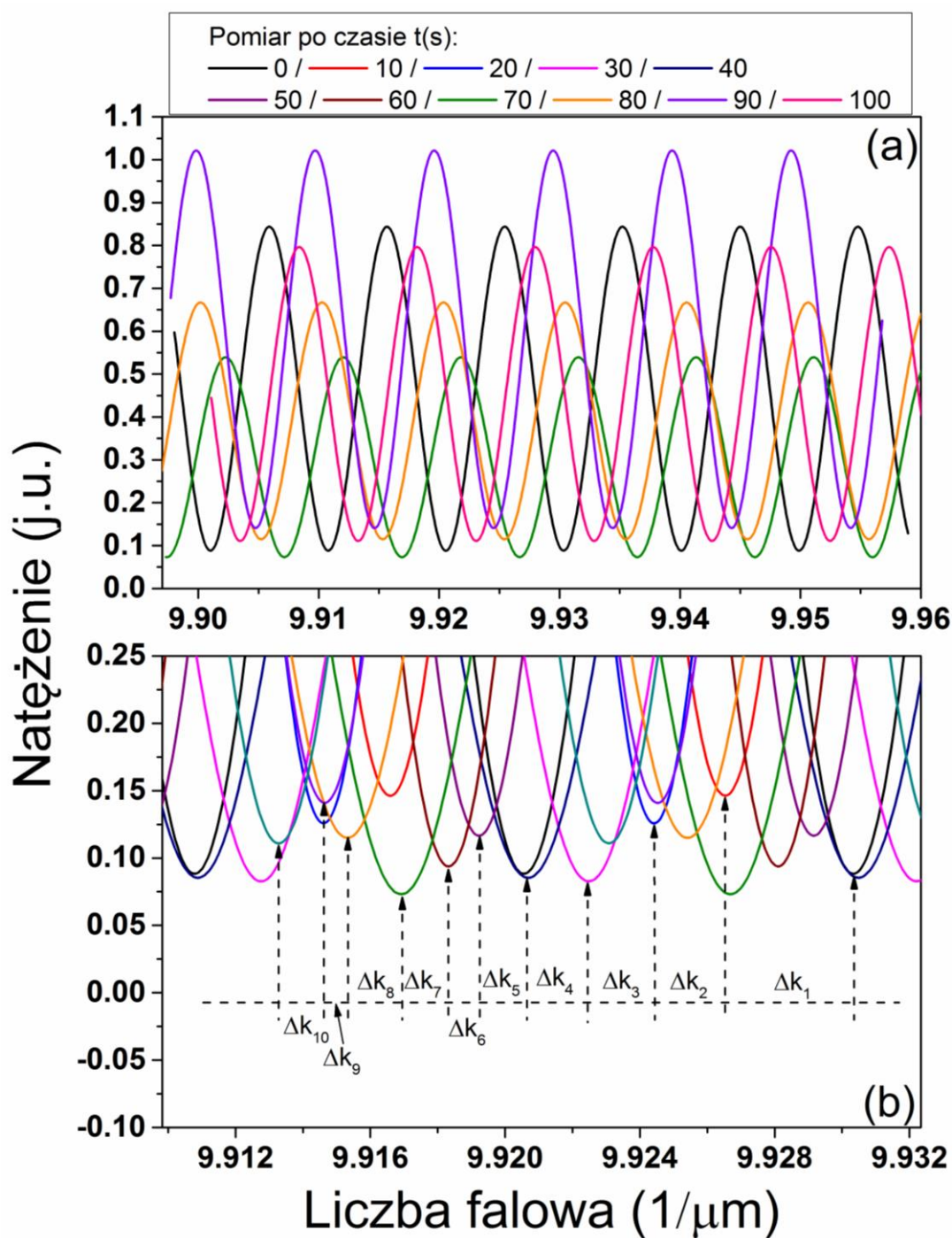


Rys. 64 Widma zarejestrowane dla procesu detekcji roztworu isatinu o stężeniu $500 \mu\text{M}$ w 0.1 M pH $7,2$ PBS (a); powiększenie analizowanego zakresu wraz z zaznaczeniem zmian liczby falowej (b), powiększenie zaznaczonego fragmentu (c).

Tabela 10 Uzyskane parametry zmiany fazy, współczynnika załamania oraz drogi optycznej dla pomiaru detekcji isatinu o stężeniu 500 μM w 0.1 M pH 7,2 PBS.

t (s)	0	1	2	3	4	5
k	9.9395	9.9354	9.9321	9.929	9.9268	9.9256
Δk	-	0.0041	0.0074	0.0105	0.0127	0.0139
$\Delta\varphi$	-	2.8592	5.1604	7.3222	8.8564	9.6933
Δn	-	1.440E-03	2.599E-03	3.687E-03	4.460E-03	4.881E-03
Δ_s	-	199.7121	199.4803	199.2626	199.1081	199.0238
t	6	7	8	10		
k	9.9248	9.9243	9.9242	9.92419		
Δk	0.0147	0.0152	0.0153	0.01531		
$\Delta\varphi$	10.2511	10.5998	10.6696	10.6765		
Δn	5.162E-03	5.338E-03	5.373E-03	5.376E-03		
Δ_s	198.9676	198.9325	198.9255	198.9248		
T	0.00901	k_0 9.9296	I 200			

Kolejnym badanym roztworem isatinu był roztwór o stężeniu 100 μM . W tym przypadku, przy pomiarze w zakresie 10 minut nie dał on zadowalających wyników. Można to wytłumaczyć tym, że przy takim stężeniu reakcja utleniania odbywa się na tyle szybko, że zmiany fazy są widoczne tylko dla pierwszego i drugiego zarejestrowanego widma. Taki uzyskany wynik nie można uznać za zadowalający dla tego eksperymentu został powtórzony dla krótszego czasu utleniania około 100 sekund. Czas ten równy najbardziej znaczącej zmianie prądu (największemu spadkowi), po którym zmiana prądu w czasie jest minimalna. Rejestracja widma odbywała się co 10 sekund, co przedstawia rys. 65. Przy tak wykonanym pomiarze, przesunięcie fazy są bardzo dobrze widoczne co można zaobserwować na rys. 65b. Dla każdego kolejnego widma widzimy przesuwanie się fazy aż do wartości 11.5147, co przekłada się na zmianę współczynnika załamania światła o 0,005798 (Tabela 11). Uzyskanie nieco wyższej wartości zmian Δn niż w poprzednim eksperymencie, ma związek z niższym stężeniem początkowym, przy którym czas utleniania jest znacznie krótszy, a tym samym dynamika procesu jest większa. Wielkość zmiany drogi optycznej także potwierdza zajście procesu elektrodowego.



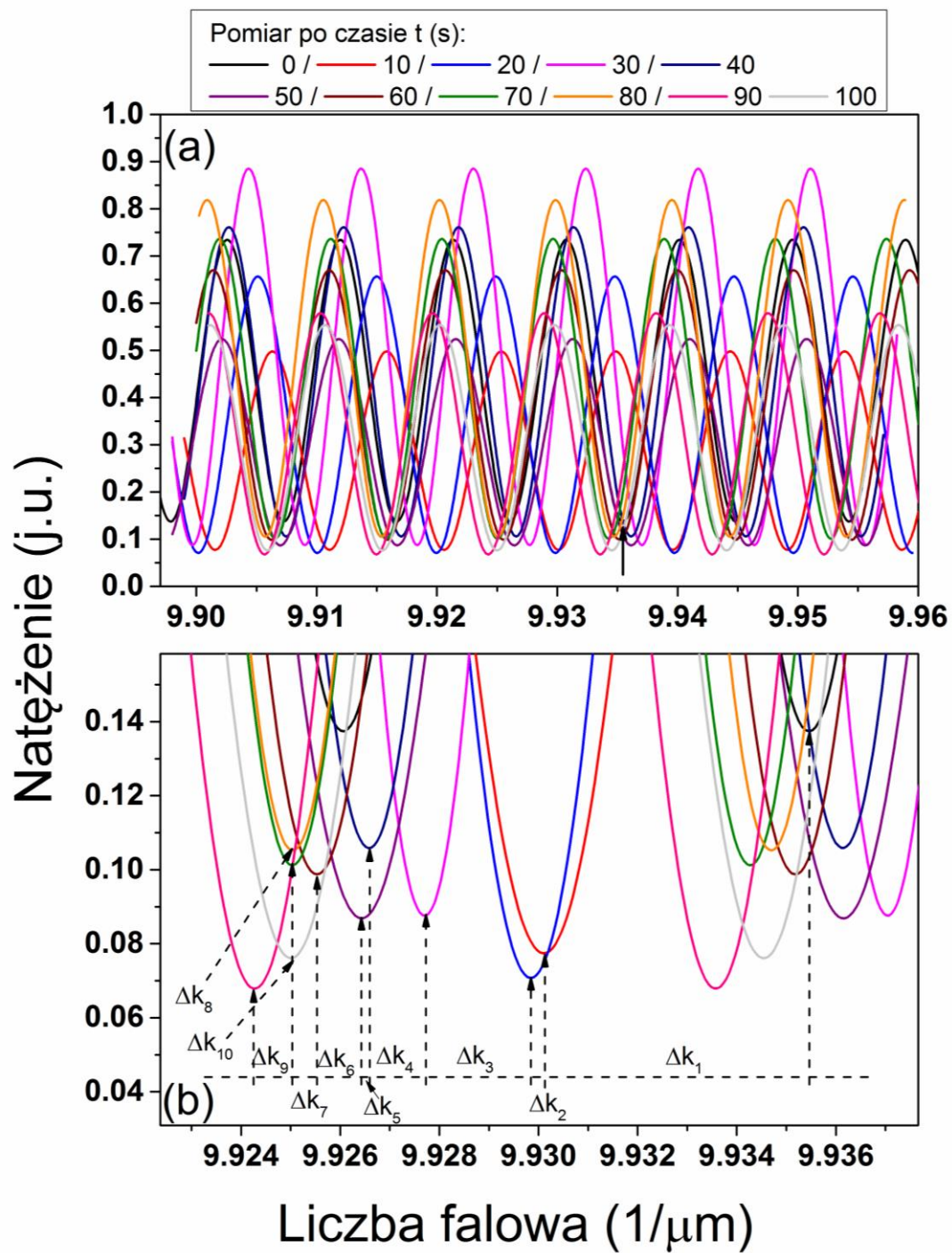
Rys. 65 Widma zarejestrowane dla procesu detekcji roztworu isatinu o stężeniu $100 \mu\text{M}$ w 0.1 M pH $7,2$ PBS (a); powiększenie analizowanego zakresu wraz z zaznaczaniem zmian liczby falowej (b).

Jeśli porównamy wyniki uzyskane w analizie elektrochemicznej isatinu dla roztworu $100 \mu\text{M}$ i $50 \mu\text{M}$ zauważymy całkiem inne granice detekcji dla tego typu elektrod. Jednakże, przy takim pomiarze optycznym uzyskana czułość jest wysoka, że umożliwi detekcję i przy niższych stężeniach.

Tabela 11 Uzyskane parametry zmiany fazy, współczynnika załamania oraz drogi optycznej dla pomiaru detekcji isatinu o stężeniu 100 μM w 0.1 M pH 7,2 PBS.

t (s)	0	10	20	30	40	50
k	9.93028	9.92659	9.92448	9.9225	9.92069	9.9191
Δk	-	0.00369	0.0058	0.00778	0.00959	0.01118
$\Delta\varphi$	-	2.4877	3.9101	5.2450	6.4652	7.5371
Δn	-	1.253E-03	1.969E-03	2.641E-03	3.256E-03	3.795E-03
Δ_s		199.7495	199.6062	199.4718	199.3489	199.2409
t	60	70	80	90	100	
k	9.9181	9.91666	9.9153	9.9146	9.9132	
Δk	0.01218	0.01362	0.01498	0.01568	0.01708	
$\Delta\varphi$	8.2113	9.1821	10.0989	10.5709	11.5147	
Δn	4.135E-03	4.624E-03	5.086E-03	5.323E-03	5.798E-03	
Δ_s	199.1730	199.0752	198.9829	198.9354	198.8403	
T	0.0298	k_0	9.930435	I	200	

Na podstawie uzyskanych wyników z dwóch wcześniejszych analiz, przystąpiono do detekcji isatinu w roztworze o stężeniu 10 μM . Uzyskane rezultaty pomiaru przedstawia rysunek 66. Rejestracja widm interferencyjnych odbywała się co 10 sekund. Jak można zauważyć na rys. 66b znaczne zmiany fazy zachodzą co około 20 sekund. Ma to związek z wolniejszą dynamiką procesu elektrochemicznego w wyniku niskiego stężenia związku organicznego. Ostatnie zarejestrowane widmo interferencyjne (100 sek.) charakteryzuje się mniejszym przesunięciem fazowym niż przedostatnie (90sek). Można to wytłumaczyć całkowitym utlenieniem się związku organicznego. Maksymalna zarejestrowana zmiana fazy to 7,5372, a współczynnika załamania światła to 0,003795, które zarejestrowano dla widma przy 90 sek (Tabela 12). Zmiany Δn oraz Δ_s są niższe niż dla wyższych stężeń, co pokazuje oczywistą zależność w ilości zmian tych parametrów a stężeniem roztworu.



Rys. 66 Widma zarejestrowane dla procesu detekcji roztworu isatinu o stężeniu $10 \mu\text{M}$ w 0.1 M pH 7,2 PBS (a); powiększenie analizowanego zakresu wraz z zaznaczaniem zmian liczby falowej (b).

Tabela 12 Uzyskane parametry zmiany fazy, współczynnika załamania oraz drogi optycznej dla pomiaru detekcji isatinu o stężeniu 10 μM w 0.1 M pH 7,2 PBS.

t (s)	0	10	20	30	40	50
k	9.93545	9.93011	9.92983	9.9277	9.92657	9.9264
Δk	-	0.00534	0.00562	0.00775	0.00888	0.00905
$\Delta\varphi$	-	3.6000	3.7888	5.2248	5.9866	6.1012
Δn	-	1.813E-03	1.908E-03	2.631E-03	3.015E-03	3.072E-03
Δ_s		199.6374	199.6184	199.4738	199.3971	199.3855
t	60	70	80	90	100	
k	9.9255	9.92501	9.92501	9.92427	9.925	
Δk	0.00995	0.01044	0.01044	0.01118	0.01045	
$\Delta\varphi$	6.7079	7.0382	7.0382	7.5371	7.0450	
Δn	3.378E-03	3.544E-03	3.544E-03	3.795E-03	3.548E-03	
Δ_s	199.3244	199.2911	199.2911	199.2409	199.2905	
T	0.0298	k_0	9.930435	I	200	

Uzyskane wyniki są niezwykle satysfakcjonujące i jak dotąd nie raportowane w literaturze światowej. Potwierdzają dobrze obrany kierunek prowadzonych prac badawczych mających na celu ułatwienie oraz przyspieszenie detekcji bardzo ważnych substancji organicznych. Elektrody diamentowe domieszkowane borem charakteryzują się brakiem chemicznie reaktywnych grup, które umożliwiałyby przyłączanie związków organicznych do jej powierzchni. W wyniku tego, znaczna część badań naukowych koncentruje się na modyfikacji powierzchni elektrod diamentowych w celu wytworzenie wydajnych biosensorów. Modyfikacja taka odbywa się poprzez wytworzenie łącznika organicznego, który to umożliwia wytworzenie wiązania kowalencyjnego pomiędzy związkami organicznymi [106,185,107]. Przedstawicielem takich związków organicznych, które są wykorzystywane do modyfikacji elektrod jest badana w pracy melamina. Realizacja takich pomiarów umożliwi diagnostykę oraz ocenę jakości podczas elektrochemicznej modyfikacji elektrod. Tak zmodyfikowane elektrody umożliwiają detekcję zasad nukleinowych, bardzo rozbudowanych związków jak peptydy, a także leki czy wirusy chorobowe. Jednakże kontrola modyfikacji będzie miała wielkie znaczenie w konstrukcji bioaktywnych powierzchni. Aktualnie stosowane metody oceny jakości modyfikacji polegają na analizach zewnętrznych wykorzystujące takie techniki jak FTIR oraz XPS [108]. Stosowanie

zewnątrznych metod oceny może wymagać dodatkowych środków finansowych, a także być czasochłonne.

Co więcej, realizacja pomiarów dla związków jak analizowany w pracy isatin pozwoli na prowadzenie wykrywania tego związków w płynach ustrojowych u zwierząt i ludzi. Aktualnie trwają badania nad zależnością stężenie tego związku a poziomem stresu. Umożliwi to badanie tego psychologicznego zjawiska, który jest obecny w życiu każdego człowieka. Jednakże, w przypadku zaburzonej gospodarki hormonalnej poziomy isatinu mogą być zaburzone jak w przypadku osób wystawionych długotrwale wystawionego na działanie stresu. Przyczynia się to do rozwoju zaburzeń psychicznych takich jak: zaburzenia lękowe i depresyjne, wystąpienia zespołu stresu pourazowego (PTSD), a nawet zaburzeń osobowości.

Jak można wydedukować, poszukiwanie metody, która pozwoli na szybkie i dokładne pomiary oceny modyfikacji powierzchni czy wykrywania niezwykle istotnych biologicznie związków organicznych ma swoje uzasadnienie w podjętej pracy doktorskiej. Wykorzystanie dwukanałowego odczyty, pozwala na uzyskanie wydajnego efektu sensorycznego, przy jednoczesnym względnie niskim koszcie inwestycyjnym.

Przedstawiony w pracy układ detekcji, będzie dalej przedmiotem prac badawczych, w celu dostosowania układu do pracy przy różnych długościach fali. Ponadto, będzie on przedmiotem prac naukowych indeksowanych na liście filadelfijskiej oraz wniosków o fundusze grantowe.

Rozdział 5

Wnioski i podsumowanie

5.1 Weryfikacja tezy pracy

Przedstawiona rozprawa doktorska jest rezultatem realizacji założonego zakresu prac badawczych, obejmującego:

1. Opracowanie parametrów procesu syntezy MWPACVD do wytwarzania warstw nanodiamentowych o niskim współczynniku absorpcji i wysokiej przewodności, w tym:
 - a. Eksperymentalny dobór parametrów procesu syntezy MWPACVD (koncentracja domieszki, temperatura procesu) w celu uzyskania transparentnych przewodzących warstw nanodiamentowych
 - b. Syntezę warstw nanodiamentowych w procesie MWPACVD
 - c. Analizę właściwości optycznych uzyskanych warstw – stałe optyczne, współczynnik absorpcji
 - d. Analizę właściwości elektrochemicznych – rezystancja powierzchniowa, zdolność do odwracalności procesu redukcji utleniania (tzw. reakcji RedOx)
2. Modyfikacje powierzchni warstw nanodiamentowych polimerycznymi związkami organicznymi, w tym:
 - a. Wybór polimerycznych związków organicznych do modyfikacji powierzchni warstw diamentowych
 - b. Modyfikacja powierzchni warstw diamentowych w procesach chemicznych, fizykochemicznych oraz elektrochemicznych
3. Budowę układu pomiarowego do komplementarnego odczytu przy zastosowaniu technik optycznych i elektrochemicznych, w tym:
 - a. Budowę celki elektrochemicznej o niskim współczynniku absorpcji
 - b. Sprzęganie komplementarnego układu pomiarowego – optycznego i elektrochemicznego
 - c. Ocenę efektywności modyfikacji powierzchni przy użyciu komplementarnego systemu odczytu
4. Uzyskanie wysokiej czułości warstwy sensorycznej z detekcją multimodalną, w tym:
 - a. Dobór odpowiednich związków modelowych
 - b. Analizę efektywności sensorycznej oraz selektywności modyfikowanych warstw



- c. Analizę zachodzących zjawisk podczas pomiarów sensorycznych
5. Ocenę możliwości wdrożenia opracowanych warstw sensorycznych w laboratoriach badawczych, przemysłowych, ochrony środowiska itp.

Wykonane prace badawcze są zastosowaniem metod z zakresu elektroniki, optoelektroniki, inżynierii materiałowej oraz elektrochemii do wytworzenia modyfikowanych elektrod diamentowych do sensorów z odczytem optycznym i elektrochemicznym. Zastosowanie autorskiego układu pomiarowego opartego o interferometryczny pomiar zmiany fazy, współczynnika załamania światła na specjalnie wytworzonych elektrodach diamentowych pozwala na skuteczną analizę *in situ* modyfikacji elektrody związkami polimerycznymi oraz detekcji substancji trudnych do analizy klasycznymi metodami.

Rezultaty prac badawczych o charakterze badawczym oraz analitycznym pozwoliły na opracowanie optymalnych parametrów do wytwarzania optycznie transparentnych oraz elektrycznie przewodzących elektrod diamentowych, zdolnych do modyfikacji polimerycznymi związkami organicznymi. Pozwala to na wykazanie poprawności postawionej tezy badawczej.

Dobór koncentracji domieszki boru oraz temperatury procesu MWPACVD podczas syntezy warstw nanodiamentowych oraz modyfikacja ich powierzchni związkami organicznymi pozwala na wytwarzanie optycznie transparentnych, elektrycznie przewodzących struktur sensorycznych do rozpoznawania substancji biologicznych.

Budowa układu pomiarowego do komplementarnego odczytu z wykorzystaniem technik optycznych oraz elektrochemicznych, w którego skład wchodzi celki pomiarowego oraz układ optyczny oparty na interferometrze Mach-Zehndera, pozwala na uzyskanie wysokiej efektywności sensorycznej, co wykazuje poprawność postawionej tezy badawczej.

Pomiary optyczne i elektrochemiczne umożliwią ocenę efektywności procesu modyfikacji nanostruktur oraz zbadanie przebiegu zachodzących na nich zjawisk, co pozwala na uzyskanie wydajnego efektu sensorycznego.

Wykazano eksperymentalnie, że możliwe jest wykorzystanie zjawiska interferometrii jako optycznej techniki pomiarowej do detekcji substancji organicznych w sprzężeniu z jednoczesnym pomiarem elektrochemicznym. Umożliwia to pomiary *in situ* modyfikacji

elektrod diamentowych. Wyniki badań umożliwią dalszy rozwój prac przy konstrukcji układu pomiarowego oraz dalszych detekcji trudno wykrywalnych związków organicznych.

5.2 Osiągnięcia oryginalne autora rozprawy

Wybrane zagadnienia, stanowiące w opinii autora rozprawy, oryginalne osiągnięcia to:

- Odpowiedni dobór parametrów syntezy oraz modyfikacja przestrzenna wzbudzenia plazmy wykorzystana do uzyskania elektrod diamentowych o możliwie najlepszych parametrach optycznych i elektrochemicznych, które nie wymagają dodatkowej obróbki mechanicznej powierzchni warstwy elektrody.

Celem opracowania parametrów procesu syntezy warstw diamentowych w procesie chemicznego osadzania z fazy gazowej wspomaganą plazmą mikrofalową, było uzyskanie takich wartości parametrów optycznych oraz elektrycznych, dla których nie będzie wymagana żadna dodatkowa obróbka technologiczna. Ponadto, będzie umożliwiało to realizację procesu bezpośrednio na podłożu optycznym np. szkle kwarcowym. Wytworzone warstwy diamentowe będą charakteryzowały się co najmniej transmitancją na poziomie 50% , oraz szerokością okna elektrochemiczne przynajmniej 1,7 V.

- Budowa układu pomiarowego do jednoczesnych pomiarów optycznych i elektrochemicznych wykorzystującego pomiar optyczny oparty o interferometr Mach-Zehndera.

Wykonano interferometryczny układ pomiarowy dedykowany do prowadzenia pomiarów elektrochemicznych poprzez możliwość wstawienia specjalnych celek pomiarowych w ramiona interferometru. Pozwoli to na wykorzystanie istotnych zalet takich pomiarów jak wysoka czułość na zmiany współczynnika załamania światła, a to będzie przekładało się na wysoki efekt sensoryczny w krótkim czasie.

- Pomiary w opracowanym układzie pomiarowym, do oceny modyfikacji polimerycznymi związkami organicznymi oraz detekcji substancji organicznych.



Uzyskane wyniki z prac eksperymentalnych pokazują wysoką czułość takiego układu pomiarowego. Układ oparty o zjawisko interferometrii pozwala nie tylko na ocenę modyfikacji powierzchni elektrod ale także na detekcję substancji organicznych ważnych biologicznie, które są trudne w detekcji elektrochemicznej.

5.3 Kierunek dalszych prac badawczych

Mając na uwadze fakt autorskiego rozwiązania pomiarowego jakim jest wykorzystanie interferometrii do pomiarów elektrochemicznych, należy podkreślić, że przedstawiona rozprawa jest podstawą do prowadzenia dalszych prac badawczych.

Dalsze prace badawcze będą koncentrowały się na:

- zastosowaniu źródła szerokopasmowego UV-IR,
- minimalizacji wpływu sygnałów zewnętrznych na układ pomiarowy,
- detekcji isatinu w rzeczywistych roztworach jak krew oraz mocz,
- złożenie wniosku o dofinansowanie projektu badawczego z funduszy NCN

5.4 Publikacje powstałe w ramach realizacji pracy doktorskiej

Osiągnięte efekty badań podczas realizacji pracy doktorskiej zostały opublikowane w czasopismach o zasięgu międzynarodowym indeksowanych na liście filadelfijskiej. Wyniki były także prezentowane na konferencjach krajowych oraz zagranicznych. Najnowsze uzyskane wyniki są przedmiotem kolejnych publikacji naukowych oraz są podstawą do składania wniosków grantowych. Szczegółowa lista publikacji oraz wystąpień konferencyjnych została przedstawiona poniżej. Lista obejmuje 18 publikacji z czasopism listy filadelfijskiej, 7 doniesień konferencyjnych, 11 wystąpień konferencyjnych.

5.4.1 Artykuły w czasopismach indeksowanych na liście filadelfijskiej.

1. M. Sobaszek, K. Siuzdak, M. Sawczak, J. Ryl, R. Bogdanowicz, Fabrication and characterization of composite TiO₂ nanotubes/boron-doped diamond electrodes towards enhanced supercapacitors, *Thin Solid Films*. 601 (2016) 35–40. doi:10.1016/j.tsf.2015.09.073.

2. R. Bogdanowicz, M. Sobaszek, M. Ficek, M. Gnyba, J. Ryl, K. Siuzdak, et al., Opto-Electrochemical Sensing Device Based on Long-Period Grating Coated with Boron-Doped Diamond Thin Film, *J. Opt. Soc. Korea, JOSK.* 19 (2016) 705–710.
3. R. Bogdanowicz, M. Sobaszek, M. Ficek, D. Kopiec, M. Moczala, K. Orłowska, et al., Fabrication and characterization of boron-doped nanocrystalline diamond-coated MEMS probes, *Appl. Phys. A.* 122 (2016) 1–9. doi:10.1007/s00339-016-9829-9.
4. P. Niedziałkowski, R. Bogdanowicz, P. Zięba, J. Wysocka, J. Ryl, M. Sobaszek, et al., Melamine-modified Boron-doped Diamond towards Enhanced Detection of Adenine, Guanine and Caffeine, *Electroanalysis.* 28 (2016) 211–221. doi:10.1002/elan.201500528.
5. J. Ryl, L. Burczyk, R. Bogdanowicz, M. Sobaszek, K. Darowicki, Study on surface termination of boron-doped diamond electrodes under anodic polarization in H₂SO₄ by means of dynamic impedance technique, *Carbon.* 96 (2016) 1093–1105. doi:10.1016/j.carbon.2015.10.064.
6. M. Sobaszek, Ł. Skowroński, R. Bogdanowicz, K. Siuzdak, A. Cirocka, P. Zięba, et al., Optical and electrical properties of ultrathin transparent nanocrystalline boron-doped diamond electrodes, *Optical Materials.* 42 (2015) 24–34. doi:10.1016/j.optmat.2014.12.014.
7. L. Golunski, M. Sobaszek, M. Gardas, M. Gnyba, R. Bogdanowicz, M. Ficek, et al., Optimization of Polycrystalline CVD Diamond Seeding with the Use of sp³/sp² Raman Band Ratio, *Acta Physica Polonica A.* 128 (2015) 136–140. doi:10.12693/APhysPolA.128.136.
8. P. Niedziałkowski, T. Ossowski, P. Zięba, A. Cirocka, P. Rochowski, S.J. Pogorzelski, et al., Poly-l-lysine-modified boron-doped diamond electrodes for the amperometric detection of nucleic acid bases, *Journal of Electroanalytical Chemistry.* 756 (2015) 84–93. doi:10.1016/j.jelechem.2015.08.006.



9. R. Bogdanowicz, M. Sobaszek, J. Ryl, M. Gnyba, M. Ficek, Ł. Gołuński, et al., Improved surface coverage of an optical fibre with nanocrystalline diamond by the application of dip-coating seeding, *Diamond and Related Materials*. 55 (2015) 52–63. doi:10.1016/j.diamond.2015.03.007.
10. M. Sawczak, M. Sobaszek, K. Siuzdak, J. Ryl, R. Bogdanowicz, K. Darowicki, et al., Formation of Highly Conductive Boron-Doped Diamond on TiO₂ Nanotubes Composite for Supercapacitor or Energy Storage Devices, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) A2085–A2092. doi:10.1149/2.0551510jes.
11. K. Siuzdak, R. Bogdanowicz, M. Sawczak, M. Sobaszek, Enhanced capacitance of composite TiO₂ nanotube/boron-doped diamond electrodes studied by impedance spectroscopy, *Nanoscale*. 7 (2015) 551–558. doi:10.1039/C4NR04417G.
12. J. Ryl, R. Bogdanowicz, P. Slepki, M. Sobaszek, K. Darowicki, Dynamic Electrochemical Impedance Spectroscopy (DEIS) as a Tool for Analyzing Surface Oxidation Processes on Boron-Doped Diamond Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) H359–H364. doi:10.1149/2.016406jes.
13. R. Bogdanowicz, J. Czupryniak, M. Gnyba, J. Ryl, T. Ossowski, M. Sobaszek, et al., Amperometric sensing of chemical oxygen demand at glassy carbon and silicon electrodes modified with boron-doped diamond, *Sensors and Actuators B: Chemical*. 189 (2013) 30–36. doi:10.1016/j.snb.2012.12.007.
14. R. Bogdanowicz, A. Fabiańska, L. Golunski, M. Sobaszek, M. Gnyba, J. Ryl, et al., Influence of the boron doping level on the electrochemical oxidation of the azo dyes at Si/BDD thin film electrodes, *Diamond and Related Materials*. 39 (2013) 82–88. doi:10.1016/j.diamond.2013.08.004.
15. R. Bogdanowicz, L. Golunski, M. Sobaszek, Spatial characterization of H₂:CH₄ dissociation level in microwave ECR plasma source by fibre-optic OES, *Eur. Phys. J. Spec. Top.* 222 (2013) 2223–2232. doi:10.1140/epjst/e2013-01999-3.

16. R. Bogdanowicz, M. Śmietana, M. Gnyba, M. Ficek, V. Straňák, Ł. Goluński, et al., Nucleation and growth of CVD diamond on fused silica optical fibres with titanium dioxide interlayer, *Phys. Status Solidi A*. 210 (2013) 1991–1997. doi:10.1002/pssa.201300096.

17. M. Jędrzejewska-Szczerska, M. Gnyba, M. Sobaszek, E. Krystian, Spectroscopic wireless sensor of hematocrit level, *Sensors and Actuators A: Physical*. 202 (2013) 8–12. doi:10.1016/j.sna.2013.03.040.

18. M. Ficek, M. Sobaszek, M. Gnyba, J. Ryl, Ł. Gołuński, M. Smietana, J. Jasiński, P. Caban, R. Bogdanowicz, Optical and electrical properties of boron doped diamond thin conductive films deposited on fused silica glass substrates, *Applied Surface Science*. 387 (2016) 846–856. doi:10.1016/j.apsusc.2016.06.165.

5.4.2 Doniesienia konferencyjne

- R. Bogdanowicz, K. Siuzdak, M. Sobaszek, M. Szkoda, Fabrication and Electrochemical Properties of Highly Ordered Titania Nanotubes Modified with Boron Nanocrystalline Diamond, *Meet. Abstr. MA2016-01* (2016) 1560–1560.
- R. Bogdanowicz, M. Sobaszek, M. Ficek, M. Gnyba, J. Ryl, K. Siuzdak, M. Śmietana, Nanocrystalline diamond microelectrode on fused silica optical fibers for electrochemical and optical sensing, in: 2015: pp. 965519-965519–4. doi:10.1117/12.2185154.
- D. Milewska, K. Karpienko, M. Sobaszek, M. Jędrzejewska-Szczerska, Biophotonic low-coherence sensors with boron-doped diamond thin layer, in: 2016: p. 97020P–97020P–5. doi:10.1117/12.2208258.
- P. Niedzialkowski, R. Bogdanowicz, P. Zieba, J. Ryl, M. Sobaszek, M. Smietana, T. Ossowski, Modification of BDD Electrodes By Organic Films Towards Detection of Selected Nucleobases Nucleosides and Nucleotides, *Meet. Abstr. MA2016-01* (2016) 1995–1995.
- M. Sobaszek, K. Siuzdak, Ł. Skowroński, R. Bogdanowicz, J. Pluciński, Optically transparent boron-doped nanocrystalline diamond films for spectroelectrochemical

measurements on different substrates, IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 104 (2016) 12024. doi:10.1088/1757-899X/104/1/012024.

- Bogdanowicz, R.; Czupryniak, J.; Gnyba, M.; Ryl, J.; Ossowski, T.; Sobaszek, M.; Darowicki, K. Determination of Chemical Oxygen Demand (COD) at Boron-doped Diamond (BDD) Sensor by Means of Amperometric Technique. *Procedia Eng.* **2012**, *47*, 1117–1120.
- Krystian, E.; Jędrzejewska-Szczerska, M.; Sobaszek, M. Spectroscopic and Wireless Sensor of Hematocrit Level. *Procedia Eng.* **2012**, *47*, 156–159.

5.4.3 Konferencje naukowe

- 9-12.09.2012 **Determination of Chemical Oxygen Demand (COD) at Boron-doped Diamond (BDD) Sensor by Means of Amperometric Technique**
Bogdanowicz, R.; Czupryniak, J.; Gnyba, M.; Ryl, J.; Ossowski, T.; Sobaszek, M.; Darowicki, K.
26th European Conference on Solid-State Transducers, EU-ROSENSOR 2012, Kraków, Poland
- 9-12.09.2012 **Spectroscopic and Wireless Sensor of Hematocrit Level**
Krystian, E.; Jędrzejewska-Szczerska, M.; Sobaszek, M.
26th European Conference on Solid-State Transducers, EU-ROSENSOR 2012, Kraków, Poland
- 03.03.2013 **Optical and electronic properties of thin boron-doped diamond films grown by MW PECVD method: boron level studies**
R. Bogdanowicz, M. Ficek, M. Smietana, J. Jasiński, M. Gnyba, L. Golunski, J. Ryl and M. Sobaszek
Conference 7th Integrated Optics - Sensors, Sensing Structures and Methods, Szczyrk, Poland
- 03.03.2013 **The possibility of using functional optical coherence tomography for scattering materials with nanoparticles evaluation and testing**
Marcin Strąkowski, Maciej Kraszewski, Paulina Strąkowska, Michał Sobaszek
Conference 7th Integrated Optics - Sensors, Sensing Structures and Methods, Szczyrk, Poland
- 21-24.09.2014 **High refractive index ultra-thin nanocrystalline boron doped diamond film for NIR waveguiding**
Sobaszek M.; Skowroński Ł.; Bogdanowicz R.; Gnyba M.; Gołunski, Ł.; Płotka P.
38th International Conference of IMAPS-CMPT, Rzeszów, Poland



- 2-6.03.2015 **Nanodiamond modified sensing structures in optical and electrochemical detection**
M. Sobaszek *et al.*
Integrated Optics – Sensors, Sensing, Structures and Methods
- 6-10.09.2015 **Ultrathin transparent nanocrystalline boron-doped diamond electrodes for spectroelectrochemical measurements**
M. Sobaszek, K. Siuzdak, R. Bogdanowicz, Ł. Skowroński, M. Sawczak,
M. Ficek, J. Pluciński and T. Ossowski
International Conference on Diamond and Carbon Materials Diamond, Bad Homburg Germany
- 20-23.09.2015 **OPTICALLY TRANSPARENT BORON-DOPED NANOCRYSTALLINE FILMS FOR SPECTROELECTROCHEMICAL MEASUREMENTS ON DIFFERENT SUBSTRATES**
M. Sobaszek, K. Siuzdak, Ł. Skowroński, R. Bogdanowicz and J. Pluciński
37th International Conference of IMAPS-CMPT, Gdańsk, Poland
- 9-11.03.2016 **Electrochemical and spectroelectrochemical investigation of Isatin**
Michał Sobaszek, Marcin Strąkowski, Paweł Niedziałkowski, Mirek Sawczak, Katarzyna Siuzdak, Robert Bogdanowicz, Jerzy Pluciński and Greg M. Swain
Hasselt Diamond Workshop 2016 - SBDD XXI, Hasselt, Belgium
- 19-22.06.2016 **Electrochemical and spectroelectrochemical investigation of Isatin: The potential stress biomarker sensor**
Sobaszek M. *et al.*
14th International Conference on Optical and Electronic Sensors, Gdańsk, Polska
- 29.05-2.06.2016 **Electrochemical and Spectroelectrochemical Determination of Stress Biomarker Isatin on Optically Transparent Boron-Doped Diamond Electrodes**
Sobaszek M. *et al.*
229th ECS Meeting, San Diego, California, USA



Rozdział 6

Literatura

- [1] A. Fujishima, T.N. Rao, E. Popa, B.V. Sarada, I. Yagi, D.A. Tryk, Electroanalysis of dopamine and NADH at conductive diamond electrodes, *J. Electroanal. Chem.* 473 (1999) 179–185. doi:10.1016/S0022-0728(99)00106-0.
- [2] E. Fortin, J. Chane-Tune, P. Mailley, S. Szunerits, B. Marcus, J.-P. Petit, M. Mermoux, E. Vieil, Nucleosides and ODN electrochemical detection onto boron doped diamond electrodes, *Bioelectrochemistry*. 63 (2004) 303–306. doi:10.1016/j.bioelechem.2003.10.027.
- [3] C. Batchelor-McAuley, C.E. Banks, A.O. Simm, T.G.J. Jones, R.G. Compton, The electroanalytical detection of hydrazine: A comparison of the use of palladium nanoparticles supported on boron-doped diamond and palladium plated BDD microdisc array, *Analyst*. 131 (2006) 106–110. doi:10.1039/B513751A.
- [4] J. Zhao, L. Wu, J. Zhi, Non-enzymatic glucose detection using as-prepared boron-doped diamond thin-film electrodes, *Analyst*. 134 (2009) 794–799. doi:10.1039/B819303G.
- [5] J. Achard, F. Silva, R. Issaoui, O. Brinza, A. Tallaire, H. Schneider, K. Isoird, H. Ding, S. Koné, M.A. Pinault, F. Jomard, A. Gicquel, Thick boron doped diamond single crystals for high power electronics, *Diam. Relat. Mater.* 20 (2011) 145–152. doi:10.1016/j.diamond.2010.11.014.
- [6] E. Kohn, J. Kusterer, A. Denisenko, Diamond for high power electronics, *IEEE MTT-Int. Microw. Symp. Dig.* 2 (2005) 901–904.
- [7] H. Yoneda, K. Tokuyama, K. Ueda, H. Yamamoto, K. Baba, High-power terahertz radiation emitter with a diamond photoconductive switch array, *Appl. Opt.* 40 (2001) 6733–6736. doi:10.1364/AO.40.006733.
- [8] M. Willander, M. Friesel, Q. Wahab, B. Straumal, Silicon carbide and diamond for high temperature device applications, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 17 (2006) 1. doi:10.1007/s10854-005-5137-4.
- [9] G.S. Gildenblat, S.A. Grot, C.W. Hatfield, A.R. Badzian, T. Badzian, High-temperature Schottky diodes with thin-film diamond base, *IEEE Electron Device Lett.* 11 (1990) 371–372. doi:10.1109/55.62959.
- [10] V.I. Polyakov, P.I. Perov, N.M. Rossukanyi, A.I. Rukovishnikov, A.V. Khomich, M.A. Prelas, S. Khasawinah, T. Sung, G. Popovici, Photovoltaic effects in metal/semiconductor barrier structures with boron-doped polycrystalline diamond films, *Thin Solid Films*. 266 (1995) 278–281. doi:10.1016/0040-6090(95)06737-X.
- [11] P.I. Perov, V.I. Polyakov, A.V. Khomich, N.M. Rossukanyi, A.I. Rukovishnikov, V.P. Varnin, I.G. Teremetskaya, Diamond Photovoltaics: Characterization of CVD Diamond Film-Based Heterostructures for Light to Electricity Conversion, in: M.A. Prelas, P. Gielisse, G. Popovici, B.V. Spitsyn, T. Stacy (Eds.), *Wide Band Gap Electron. Mater.*, Springer Netherlands, 1995; pp. 171–185. http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-94-011-0173-8_18 (accessed January 8, 2017).
- [12] M. Grätzel, N.-G. Park, Organometal halide perovskite photovoltaics: a diamond in the rough, *Nano*. 9 (2014) 1440002. doi:10.1142/S1793292014400025.

- [13] S.J. Bull, Tribology of carbon coatings: DLC, diamond and beyond, *Diam. Relat. Mater.* 4 (1995) 827–836. doi:10.1016/0925-9635(94)05325-1.
- [14] I.P. Hayward, I.L. Singer, L.E. Seitzman, Effect of roughness on the friction of diamond on cvd diamond coatings, *Wear.* 157 (1992) 215–227. doi:10.1016/0043-1648(92)90063-E.
- [15] L. Tang, C. Tsai, W.W. Gerberich, L. Kruckeberg, D.R. Kania, Biocompatibility of chemical-vapour-deposited diamond, *Biomaterials.* 16 (1995) 483–488. doi:10.1016/0142-9612(95)98822-V.
- [16] F. Marken, C.A. Paddon, D. Asogan, Direct cytochrome c electrochemistry at boron-doped diamond electrodes, *Electrochem. Commun.* 4 (2002) 62–66. doi:10.1016/S1388-2481(01)00272-7.
- [17] J. Weng, Z. Zhang, L. Sun, J.A. Wang, High sensitive detection of cancer cell with a folic acid-based boron-doped diamond electrode using an AC impedimetric approach, *Biosens. Bioelectron.* 26 (2011) 1847–1852. doi:10.1016/j.bios.2010.01.027.
- [18] N. Wangfuengkanagul, O. Chailapakul, Electrochemical analysis of d-penicillamine using a boron-doped diamond thin film electrode applied to flow injection system, *Talanta.* 58 (2002) 1213–1219. doi:10.1016/S0039-9140(02)00412-5.
- [19] T.A. Ivandini, B.V. Sarada, C. Terashima, T.N. Rao, D.A. Tryk, H. Ishiguro, Y. Kubota, A. Fujishima, Electrochemical detection of tricyclic antidepressant drugs by HPLC using highly boron-doped diamond electrodes, *J. Electroanal. Chem.* 521 (2002) 117–126. doi:10.1016/S0022-0728(02)00666-6.
- [20] C. Prado, S.J. Wilkins, F. Marken, R.G. Compton, Simultaneous Electrochemical Detection and Determination of Lead and Copper at Boron-Doped Diamond Film Electrodes, *Electroanalysis.* 14 (2002) 262–272. doi:10.1002/1521-4109(200202)14:4<262::AID-ELAN262>3.0.CO;2-D.
- [21] J. Kruusma, C.E. Banks, R.G. Compton, Mercury-free sono-electroanalytical detection of lead in human blood by use of bismuth-film-modified boron-doped diamond electrodes, *Anal. Bioanal. Chem.* 379 (2004) 700–706. doi:10.1007/s00216-004-2639-5.
- [22] N. Wangfuengkanagul, W. Siangproh, O. Chailapakul, A flow injection method for the analysis of tetracycline antibiotics in pharmaceutical formulations using electrochemical detection at anodized boron-doped diamond thin film electrode, *Talanta.* 64 (2004) 1183–1188. doi:10.1016/j.talanta.2004.04.032.
- [23] *Diamond Films and Coatings: Development, Properties and Applications*, 1 edition, William Andrew, Park Ridge, N.J, 1994.
- [24] S. Matsumoto, Y. Sato, M. Tsutsumi, N. Setaka, Growth of diamond particles from methane-hydrogen gas, *J. Mater. Sci.* 17 (1982) 3106–3112. doi:10.1007/BF01203472.
- [25] K. Fabisiak, M. Szreiber, C. Uniszkiwicz, T. Runka, D. Kasprowicz, Electron paramagnetic resonance and scanning electron microscopy characterization of diamond films fabricated by HF CVD method, *Opt. Appl.* Vol. 39 (2009) 833–837.
- [26] Asmussen/Reinha, D.K. Reinhard, *Diamond Films Handbook*, CRC Press, 2002.
- [27] W.G. Eversole, Synthesis of Diamond from Carbon Monoxide, “US Patents”, Patent, 3030187, 3030188, 1962.
- [28] J.C. Angus, H.A. Will, W.S. Stanko, Growth of Diamond Seed Crystals by Vapor Deposition, *J. Appl. Phys.* 39 (1968) 2915–2922. doi:10.1063/1.1656693.
- [29] D.J. Poferl, N.C. Gardner, J.C. Angus, Growth of boron-doped diamond seed crystals by vapor deposition, *J. Appl. Phys.* 44 (1973) 1428–1434. doi:10.1063/1.1662389.

- [30] S.P. Chauhan, J.C. Angus, N.C. Gardner, Kinetics of carbon deposition on diamond powder, *J. Appl. Phys.* 47 (1976) 4746–4754. doi:10.1063/1.322531.
- [31] B.V. Derjaguin, D.V. Fedoseev, V.M. Lukyanovich, B.V. Spitzin, V.A. Ryabov, A.V. Lavrentyev, Filamentary diamond crystals, *J. Cryst. Growth.* 2 (1968) 380–384. doi:10.1016/0022-0248(68)90033-X.
- [32] B.V. Deryagin, D.V. Fedoseev, Epitaxial Synthesis of Diamond in the Metastable Region, *Russ. Chem. Rev.* 39 (1970) 783–788. doi:10.1070/RC1970v039n09ABEH002022.
- [33] B.V. Spitsyn, L.L. Bouilov, B.V. Derjaguin, Vapor growth of diamond on diamond and other surfaces, *J. Cryst. Growth.* 52 (1981) 219–226. doi:10.1016/0022-0248(81)90197-4.
- [34] P.K. Bachmann, D. Leers, H. Lydtin, Towards a general concept of diamond chemical vapour deposition, *Diam. Relat. Mater.* 1 (1991) 1–12. doi:10.1016/0925-9635(91)90005-U.
- [35] S. Matsumoto, Y. Sato, M. Tsutsumi, N. Setaka, Growth of diamond particles from methane-hydrogen gas, *J. Mater. Sci.* 17 (1982) 3106–3112. doi:10.1007/BF01203472.
- [36] M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto, N. Setaka, Diamond synthesis from gas phase in microwave plasma, *J. Cryst. Growth.* 62 (1983) 642–644. doi:10.1016/0022-0248(83)90411-6.
- [37] S. Matsumoto, Chemical vapour deposition of diamond in RF glow discharge, *J. Mater. Sci. Lett.* 4 (1985) 600–602. doi:10.1007/BF00720043.
- [38] A.R. Badzian, R.C. DeVries, Crystallization of diamond from the gas phase; Part 1, *Mater. Res. Bull.* 23 (1988) 385–400. doi:10.1016/0025-5408(88)90013-X.
- [39] Asmussen/Reinha, D.K. Reinhard, *Diamond Films Handbook*, CRC Press, 2002.
- [40] J. Wang, *Analytical electrochemistry*, 3rd ed, Wiley-VCH, Hoboken, N.J., 2006.
- [41] E. Brillas, C.A. Martínez-Huitle, eds., *Synthetic diamond films: preparation, electrochemistry, characterization, and applications*, John Wiley & Sons, Hoboken, N.J., 2011.
- [42] A. Netto, M. Frenklach, Kinetic Monte Carlo simulations of CVD diamond growth—Interlay among growth, etching, and migration, *Diam. Relat. Mater.* 14 (2005) 1630–1646. doi:10.1016/j.diamond.2005.05.009.
- [43] P.W. May, Y.A. Mankelevich, From Ultrananocrystalline Diamond to Single Crystal Diamond Growth in Hot Filament and Microwave Plasma-Enhanced CVD Reactors: a Unified Model for Growth Rates and Grain Sizes, *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 12432–12441. doi:10.1021/jp803735a.
- [44] Y. Lifshitz, T. Köhler, T. Frauenheim, I. Guzman, A. Hoffman, R.Q. Zhang, X.T. Zhou, S.T. Lee, The Mechanism of Diamond Nucleation from Energetic Species, *Science.* 297 (2002) 1531–1533. doi:10.1126/science.1074551.
- [45] Y.A. Mankelevich, P.W. May, New insights into the mechanism of CVD diamond growth: Single crystal diamond in MW PECVD reactors, *Diam. Relat. Mater.* 17 (2008) 1021–1028. doi:10.1016/j.diamond.2008.03.022.
- [46] M. Kamo, H. Yurimoto, Y. Sato, Epitaxial growth of diamond on diamond substrate by plasma assisted CVD, *Appl. Surf. Sci.* 33–34 (1988) 553–560. doi:10.1016/0169-4332(88)90352-2.
- [47] J.E. Butler, Y.A. Mankelevich, A. Cheesman, J. Ma, M.N.R. Ashfold, Understanding the chemical vapor deposition of diamond: recent progress, *J. Phys. Condens. Matter.* 21 (2009) 364201. doi:10.1088/0953-8984/21/36/364201.

- [48] N. Yang, ed., *Novel Aspects of Diamond*, Springer International Publishing, Cham, 2015. <http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-09834-0> (accessed October 10, 2015).
- [49] C.-L. Cheng, H.-C. Chang, J.-C. Lin, K.-J. Song, J.-K. Wang, Direct Observation of Hydrogen Etching Anisotropy on Diamond Single Crystal Surfaces, *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997) 3713–3716. doi:10.1103/PhysRevLett.78.3713.
- [50] S.-T. Lee, Z. Lin, X. Jiang, CVD diamond films: nucleation and growth, *Mater. Sci. Eng. R Rep.* 25 (1999) 123–154. doi:10.1016/S0927-796X(99)00003-0.
- [51] R. Bogdanowicz, A. Fabiańska, L. Golunski, M. Sobaszek, M. Gnyba, J. Ryl, K. Darowicki, T. Ossowski, S.D. Janssens, K. Haenen, E.M. Siedlecka, Influence of the boron doping level on the electrochemical oxidation of the azo dyes at Si/BDD thin film electrodes, *Diam. Relat. Mater.* 39 (2013) 82–88. doi:10.1016/j.diamond.2013.08.004.
- [52] W. Gajewski, P. Achatz, O.A. Williams, K. Haenen, E. Bustarret, M. Stutzmann, J.A. Garrido, Electronic and optical properties of boron-doped nanocrystalline diamond films, *Phys. Rev. B.* 79 (2009) 45206. doi:10.1103/PhysRevB.79.045206.
- [53] D. Wu, Y.C. Ma, Z.L. Wang, Q. Luo, C.Z. Gu, N.L. Wang, C.Y. Li, X.Y. Lu, Z.S. Jin, Optical properties of boron-doped diamond, *Phys. Rev. B.* 73 (2006) 12501. doi:10.1103/PhysRevB.73.012501.
- [54] R.G. Farrer, On the substitutional nitrogen donor in diamond, *Solid State Commun.* 7 (1969) 685–688. doi:10.1016/0038-1098(69)90593-6.
- [55] M. Hasegawa, T. Teraji, S. Koizumi, Lattice location of phosphorus in n-type homoepitaxial diamond films grown by chemical-vapor deposition, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 3068–3070. doi:10.1063/1.1417514.
- [56] E. Gheeraert, S. Koizumi, T. Teraji, H. Kanda, M. Nesládek, Electronic States of Boron and Phosphorus in Diamond, *Phys. Status Solidi A.* 174 (1999) 39–51. doi:10.1002/(SICI)1521-396X(199907)174:1<39::AID-PSSA39>3.0.CO;2-E.
- [57] A.T. Collins, A.W.S. Williams, The nature of the acceptor centre in semiconducting diamond, *J. Phys. C Solid State Phys.* 4 (1971) 1789. doi:10.1088/0022-3719/4/13/030.
- [58] L.R. Radovic, *Chemistry & Physics of Carbon*, CRC Press, 2012.
- [59] X. Wu, L.R. Radovic, Ab Initio Molecular Orbital Study on the Electronic Structures and Reactivity of Boron-Substituted Carbon, *J. Phys. Chem. A.* 108 (2004) 9180–9187. doi:10.1021/jp048212w.
- [60] T. Hagio, M. Nakamizo, K. Kobayashi, Studies on X-ray diffraction and Raman spectra of B-doped natural graphite, *Carbon.* 27 (1989) 259–263. doi:10.1016/0008-6223(89)90132-2.
- [61] L.R. Radovic, M. Karra, K. Skokova, P.A. Throver, The role of substitutional boron in carbon oxidation, *Carbon.* 36 (1998) 1841–1854. doi:10.1016/S0008-6223(98)00156-0.
- [62] T. Đurkić, A. Perić, M. Laušević, A. Dekanski, O. Nešković, M. Veljković, Z. Laušević, Boron and phosphorus doped glassy carbon: I. Surface properties, *Carbon.* 35 (1997) 1567–1572. doi:10.1016/S0008-6223(97)00113-9.
- [63] L. Yang, S. Jiang, Y. Zhao, L. Zhu, S. Chen, X. Wang, Q. Wu, J. Ma, Y. Ma, Z. Hu, Boron-Doped Carbon Nanotubes as Metal-Free Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction, *Angew. Chem.* 123 (2011) 7270–7273. doi:10.1002/ange.201101287.
- [64] W. Han, Y. Bando, K. Kurashima, T. Sato, Boron-doped carbon nanotubes prepared through a substitution reaction, *Chem. Phys. Lett.* 299 (1999) 368–373. doi:10.1016/S0009-2614(98)01307-4.

- [65] K. McGuire, N. Gothard, P.L. Gai, M.S. Dresselhaus, G. Sumanasekera, A.M. Rao, Synthesis and Raman characterization of boron-doped single-walled carbon nanotubes, *Carbon*. 43 (2005) 219–227. doi:10.1016/j.carbon.2004.11.001.
- [66] J. Mort, D. Kuhman, M. Machonkin, M. Morgan, F. Jansen, K. Okumura, Y.M. LeGrice, R.J. Nemanich, Boron doping of diamond thin films, *Appl. Phys. Lett.* 55 (1989) 1121–1123. doi:10.1063/1.101676.
- [67] G.M. Swain, R. Ramesham, The electrochemical activity of boron-doped polycrystalline diamond thin film electrodes, *Anal. Chem.* 65 (1993) 345–351. doi:10.1021/ac00052a007.
- [68] K.-W. Lee, W.E. Pickett, Superconductivity in Boron-Doped Diamond, *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004) 237003. doi:10.1103/PhysRevLett.93.237003.
- [69] P. Hartmann, S. Bohr, R. Haubner, B. Lux, P. Wurzinger, M. Griesser, A. Bergmaier, G. Dollinger, H. Sternschulte, R. Sauer, Diamond growth with boron addition, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 16 (1998) 223–232. doi:10.1016/S0263-4368(98)00022-5.
- [70] X.H. Wang, G.-H.M. Ma, W. Zhu, J.T. Glass, L. Bergman, K.F. Turner, R.J. Nemanich, Effects of boron doping on the surface morphology and structural imperfections of diamond films, *Diam. Relat. Mater.* 1 (1992) 828–835. doi:10.1016/0925-9635(92)90109-2.
- [71] J.-P. Lagrange, A. Deneuville, E. Gheeraert, A large range of boron doping with low compensation ratio for homoepitaxial diamond films, *Carbon*. 37 (1999) 807–810. doi:10.1016/S0008-6223(98)00275-9.
- [72] R. Locher, J. Wagner, F. Fuchs, M. Maier, P. Gonon, P. Koidl, Optical and electrical characterization of boron-doped diamond films, *Diam. Relat. Mater.* 4 (1995) 678–683. doi:10.1016/0925-9635(94)05297-2.
- [73] K. Ushizawa, K. Watanabe, T. Ando, I. Sakaguchi, M. Nishitani-Gamo, Y. Sato, H. Kanda, Boron concentration dependence of Raman spectra on {100} and {111} facets of B-doped CVD diamond, *Diam. Relat. Mater.* 7 (1998) 1719–1722. doi:10.1016/S0925-9635(98)00296-9.
- [74] E.D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids*, Vol. 2, 1 edition, Academic Press, Boston, 1991.
- [75] A. Suzuki, T.A. Ivandini, K. Yoshimi, A. Fujishima, G. Oyama, T. Nakazato, N. Hattori, S. Kitazawa, Y. Einaga, Fabrication, Characterization, and Application of Boron-Doped Diamond Microelectrodes for in Vivo Dopamine Detection, *Anal. Chem.* 79 (2007) 8608–8615. doi:10.1021/ac071519h.
- [76] J. Lee, S.-M. Park, Direct electrochemical assay of glucose using boron-doped diamond electrodes, *Anal. Chim. Acta.* 545 (2005) 27–32. doi:10.1016/j.aca.2005.04.058.
- [77] Y. Fu, F. Liang, H. Tian, J. Hu, Nonenzymatic glucose sensor based on ITO electrode modified with gold nanoparticles by ion implantation, *Electrochimica Acta.* 120 (2014) 314–318. doi:10.1016/j.electacta.2013.12.082.
- [78] A. Zimmer, O.A. Williams, K. Haenen, H. Terryn, Optical properties of heavily boron-doped nanocrystalline diamond films studied by spectroscopic ellipsometry, *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 131910-131910–3. doi:10.1063/1.2990679.
- [79] O.A. Williams, V. Mortet, M. Daenen, K. Haenen, Nanocrystalline diamond enhanced thickness shear mode resonator, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 63514. doi:10.1063/1.2471649.
- [80] A. Härtl, E. Schmich, J.A. Garrido, J. Hernando, S.C.R. Catharino, S. Walter, P. Feulner, A. Kromka, D. Steinmüller, M. Stutzmann, Protein-modified nanocrystalline



- diamond thin films for biosensor applications, *Nat. Mater.* 3 (2004) 736–742. doi:10.1038/nmat1204.
- [81] K.E. Spear, Diamond—Ceramic Coating of the Future, *J. Am. Ceram. Soc.* 72 (1989) 171–191. doi:10.1111/j.1151-2916.1989.tb06099.x.
- [82] S. Gloor, W. Lüthy, H.P. Weber, S.M. Pimenov, V.G. Ralchenko, V.I. Konov, A.V. Khomich, UV laser polishing of thick diamond films for IR windows, *Appl. Surf. Sci.* 138–139 (1999) 135–139. doi:10.1016/S0169-4332(98)00493-0.
- [83] Z.Q. Ma, B.X. Liu, Boron-doped diamond-like amorphous carbon as photovoltaic films in solar cell, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 69 (2001) 339–344. doi:10.1016/S0927-0248(00)00400-1.
- [84] Z.G. Hu, P. Prunici, P. Hess, K.H. Chen, Optical properties of nanocrystalline diamond films from mid-infrared to ultraviolet using reflectometry and ellipsometry, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 18 (2007) 37–41. doi:10.1007/s10854-007-9175-y.
- [85] S. Gupta, B.R. Weiner, G. Morell, Spectroscopic ellipsometry studies of nanocrystalline carbon thin films deposited by HFCVD, *Diam. Relat. Mater.* 10 (2001) 1968–1972. doi:10.1016/S0925-9635(01)00387-9.
- [86] J. Stotter, S. Haymond, J.K. Zak, Y. Show, Z. Cvackova, G.M. Swain, Optically Transparent Diamond Electrodes for UV-Vis and IR spectroelectrochemistry, *Interface.* 12 (2003) 33–38.
- [87] S. Haymond, J.K. Zak, Y. Show, J.E. Butler, G.T. Babcock, G.M. Swain, Spectroelectrochemical responsiveness of a freestanding, boron-doped diamond, optically transparent electrode toward ferrocene, *Anal. Chim. Acta.* 500 (2003) 137–144. doi:10.1016/S0003-2670(03)00529-4.
- [88] J. Stotter, J. Zak, Z. Behler, Y. Show, G.M. Swain, Optical and Electrochemical Properties of Optically Transparent, Boron-Doped Diamond Thin Films Deposited on Quartz, *Anal. Chem.* 74 (2002) 5924–5930. doi:10.1021/ac0203544.
- [89] J.K. Zak, J.E. Butler, G.M. Swain, Diamond Optically Transparent Electrodes: Demonstration of Concept with Ferri/Ferrocyanide and Methyl Viologen, *Anal. Chem.* 73 (2001) 908–914. doi:10.1021/ac001257i.
- [90] A. Kromka, B. Rezek, Z. Remes, M. Michalka, M. Ledinsky, J. Zemek, J. Potmesil, M. Vanecek, Formation of Continuous Nanocrystalline Diamond Layers on Glass and Silicon at Low Temperatures, *Chem. Vap. Depos.* 14 (2008) 181–186. doi:10.1002/cvde.200706662.
- [91] S. Potocky, A. Kromka, J. Potmesil, Z. Remes, V. Vorlicek, M. Vanecek, M. Michalka, Investigation of nanocrystalline diamond films grown on silicon and glass at substrate temperature below 400 °C, *Diam. Relat. Mater.* 16 (2007) 744–747. doi:10.1016/j.diamond.2006.11.028.
- [92] Z.G. Hu, P. Hess, Optical constants and thermo-optic coefficients of nanocrystalline diamond films at 30–500 °C, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 81906–81906–3. doi:10.1063/1.2243863.
- [93] Z.G. Hu, P. Prunici, P. Hess, K.H. Chen, Optical properties of nanocrystalline diamond films from mid-infrared to ultraviolet using reflectometry and ellipsometry, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 18 (2007) 37–41. doi:10.1007/s10854-007-9175-y.
- [94] M. Sobaszek, Ł. Skowroński, R. Bogdanowicz, K. Siuzdak, A. Cirocka, P. Zięba, M. Gnyba, M. Naparty, Ł. Gołuński, P. Płotka, Optical and electrical properties of ultrathin transparent nanocrystalline boron-doped diamond electrodes, *Opt. Mater.* 42 (2015) 24–34. doi:10.1016/j.optmat.2014.12.014.
- [95] G.M. Swain, The use of CVD diamond thin films in electrochemical systems, *Adv. Mater.* 6 (1994) 388–392. doi:10.1002/adma.19940060511.



- [96] N. Vinokur, B. Miller, Y. Avyigal, R. Kalish, Electrochemical Behavior of Boron-Doped Diamond Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) L238–L240. doi:10.1149/1.1837157.
- [97] H.B. Martin, A. Argoitia, U. Landau, A.B. Anderson, J.C. Angus, Hydrogen and Oxygen Evolution on Boron-Doped Diamond Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) L133–L136. doi:10.1149/1.1836901.
- [98] Y. Feng, J. Lv, J. Liu, N. Gao, H. Peng, Y. Chen, Influence of boron concentration on growth characteristic and electro-catalytic performance of boron-doped diamond electrodes prepared by direct current plasma chemical vapor deposition, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 3433–3439. doi:10.1016/j.apsusc.2010.11.041.
- [99] G.R. Salazar-Banda, L.S. Andrade, P.A.P. Nascente, P.S. Pizani, R.C. Rocha-Filho, L.A. Avaca, On the changing electrochemical behaviour of boron-doped diamond surfaces with time after cathodic pre-treatments, *Electrochimica Acta.* 51 (2006) 4612–4619. doi:10.1016/j.electacta.2005.12.039.
- [100] A.F. Azevedo, M.R. Baldan, N.G. Ferreira, Nanodiamond Films for Applications in Electrochemical Systems, *Int. J. Electrochem.* 2012 (2011) e508453. doi:10.1155/2012/508453.
- [101] P. Galar, B. Dzurnak, M. Varga, M. Marton, A. Kromka, P. Maly, Influence of non-diamond carbon phase on recombination mechanisms of photoexcited charge carriers in microcrystalline and nanocrystalline diamond studied by time resolved photoluminescence spectroscopy, *Opt. Mater. Express.* 4 (2014) 624–637. doi:10.1364/OME.4.000624.
- [102] M.C. Granger, G.M. Swain, The Influence of Surface Interactions on the Reversibility of Ferri/Ferrocyanide at Boron-Doped Diamond Thin-Film Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 4551–4558. doi:10.1149/1.1392673.
- [103] M. Hupert, A. Muck, J. Wang, J. Stotter, Z. Cvackova, S. Haymond, Y. Show, G.M. Swain, Conductive diamond thin-films in electrochemistry, *Diam. Relat. Mater.* 12 (2003) 1940–1949. doi:10.1016/S0925-9635(03)00260-7.
- [104] O. Chailapakul, W. Siangproh, D.A. Tryk, Boron-Doped Diamond-Based Sensors: A Review, *Sens. Lett.* 4 (2006) 99–119. doi:10.1166/sl.2006.008.
- [105] A.J. Saterlay, J.S. Foord, R.G. Compton, An Ultrasonically Facilitated Boron-Doped Diamond Voltammetric Sensor for Analysis of the Priority Pollutant 4-Chlorophenol, *Electroanalysis.* 13 (2001) 1065–1070. doi:10.1002/1521-4109(200109)13:13<1065::AID-ELAN1065>3.0.CO;2-5.
- [106] S. Szunerits, R. Boukherroub, Different strategies for functionalization of diamond surfaces, *J. Solid State Electrochem.* 12 (2008) 1205–1218. doi:10.1007/s10008-007-0473-3.
- [107] R. Bogdanowicz, M. Sawczak, P. Niedzialkowski, P. Zieba, B. Finke, J. Ryl, J. Karczewski, T. Ossowski, Novel Functionalization of Boron-Doped Diamond by Microwave Pulsed-Plasma Polymerized Allylamine Film, *J. Phys. Chem. C.* 118 (2014) 8014–8025. doi:10.1021/jp5003947.
- [108] M.H. Ahmed, J.A. Byrne, J.A.D. McLaughlin, A. Elhissi, W. Ahmed, Comparison between FTIR and XPS characterization of amino acid glycine adsorption onto diamond-like carbon (DLC) and silicon doped DLC, *Appl. Surf. Sci.* 273 (2013) 507–514. doi:10.1016/j.apsusc.2013.02.070.
- [109] X.Z. Liao, R.J. Zhang, C.S. Lee, S.T. Lee, Y.W. Lam, The influence of boron doping on the structure and characteristics of diamond thin films, *Diam. Relat. Mater.* 6 (1997) 521–525. doi:10.1016/S0925-9635(96)00640-1.



- [110] K.E. Toghill, R.G. Compton, Metal Nanoparticle Modified Boron Doped Diamond Electrodes for Use in Electroanalysis, *Electroanalysis*. 22 (2010) 1947–1956. doi:10.1002/elan.201000072.
- [111] P. Niedziałkowski, T. Ossowski, P. Zięba, A. Cirocka, P. Rochowski, S.J. Pogorzelski, J. Ryl, M. Sobaszek, R. Bogdanowicz, Poly-l-lysine-modified boron-doped diamond electrodes for the amperometric detection of nucleic acid bases, *J. Electroanal. Chem.* 756 (2015) 84–93. doi:10.1016/j.jelechem.2015.08.006.
- [112] P. Niedziałkowski, R. Bogdanowicz, P. Zięba, J. Wysocka, J. Ryl, M. Sobaszek, T. Ossowski, Melamine-modified Boron-doped Diamond towards Enhanced Detection of Adenine, Guanine and Caffeine, *Electroanalysis*. (2015) n/a-n/a. doi:10.1002/elan.201500528.
- [113] L. Golunski, M. Sobaszek, M. Gardas, M. Gnyba, R. Bogdanowicz, M. Ficek, P. Plotka, Optimization of Polycrystalline CVD Diamond Seeding with the Use of sp^3/sp^2 Raman Band Ratio, *Acta Phys. Pol. A.* 128 (2015) 136–140. doi:10.12693/APhysPolA.128.136.
- [114] J. Zhang, J.W. Zimmer, R.T. Howe, R. Maboudian, Characterization of boron-doped micro- and nanocrystalline diamond films deposited by wafer-scale hot filament chemical vapor deposition for MEMS applications, *Diam. Relat. Mater.* 17 (2008) 23–28. doi:10.1016/j.diamond.2007.09.010.
- [115] M. Bernard, C. Baron, A. Deneuve, About the origin of the low wave number structures of the Raman spectra of heavily boron doped diamond films, *Diam. Relat. Mater.* 13 (2004) 896–899. doi:10.1016/j.diamond.2003.11.082.
- [116] J.W. Ager III, W. Walukiewicz, M. McCluskey, M.A. Plano, M.I. Landstrass, Fano interference of the Raman phonon in heavily boron-doped diamond films grown by chemical vapor deposition, *Appl. Phys. Lett.* 66 (1995) 616–618. doi:10.1063/1.114031.
- [117] P.W. May, W.J. Ludlow, M. Hannaway, P.J. Heard, J.A. Smith, K.N. Rosser, Raman and conductivity studies of boron-doped microcrystalline diamond, faceted nanocrystalline diamond and cauliflower diamond films, *Diam. Relat. Mater.* 17 (2008) 105–117. doi:10.1016/j.diamond.2007.11.005.
- [118] K. Fabisiak, A. Banaszak, M. Kaczmarski, M. Kozanecki, Structural characterization of CVD diamond films using Raman and ESR spectroscopy methods, *Opt. Mater.* 28 (2006) 106–110. doi:10.1016/j.optmat.2004.11.057.
- [119] K. Fabisiak, W. Masierak, E. Staryga, M. Kozanecki, The diamond films and single diamond micro-crystals studied by micro-Raman spectroscopy, *Opt. Mater.* 30 (2008) 763–766. doi:10.1016/j.optmat.2007.02.031.
- [120] S. Wang, V.M. Swope, J.E. Butler, T. Feygelson, G.M. Swain, The structural and electrochemical properties of boron-doped nanocrystalline diamond thin-film electrodes grown from Ar-rich and H₂-rich source gases, *Diam. Relat. Mater.* 18 (2009) 669–677. doi:10.1016/j.diamond.2008.11.033.
- [121] M. Awada, J.W. Strojek, G.M. Swain, Electrodeposition of Metal Adlayers on Boron-Doped Diamond Thin-Film Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) L42–L45. doi:10.1149/1.2048579.
- [122] H.G. Tompkins, E.A. Irene, eds., *Handbook of ellipsometry*, William Andrew Pub. ; Springer, Norwich, NY : Heidelberg, Germany, 2005.
- [123] H. Buehler, H. Jenett, eds., *Surface and thin film analysis: principles, instrumentation, applications*, Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
- [124] J.A. Woollam, *Guide to Using WVASE32®*, Wextech Systems Inc., 310 Madison Avenue, Suite 905, New York, NY 10017, 2010.

- [125] H. Fujiwara, *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications*, Wiley-Blackwell, Chichester, England ; Hoboken, NJ, 2007.
- [126] S. Gupta, A. Dudipala, O.A. Williams, K. Haenen, E. Bohannan, Ex situ variable angle spectroscopic ellipsometry studies on chemical vapor deposited boron-doped diamond films: Layered structure and modeling aspects, *J. Appl. Phys.* 104 (2008) 73514. doi:10.1063/1.2990058.
- [127] R. Bogdanowicz, Characterization of Optical and Electrical Properties of Transparent Conductive Boron-Doped Diamond thin Films Grown on Fused Silica, *Metrol. Meas. Syst.* 21 (2014). doi:10.2478/mms-2014-0059.
- [128] J. Wang, *Analytical electrochemistry*, 3rd ed, Wiley-VCH, Hoboken, N.J, 2006.
- [129] R.S. Nicholson, I. Shain, *Theory of Stationary Electrode Polarography. Single Scan and Cyclic Methods Applied to Reversible, Irreversible, and Kinetic Systems.*, *Anal. Chem.* 36 (1964) 706–723. doi:10.1021/ac60210a007.
- [130] J. Iniesta, P.A. Michaud, M. Panizza, G. Cerisola, A. Aldaz, C. Comminellis, Electrochemical oxidation of phenol at boron-doped diamond electrode, *Electrochimica Acta.* 46 (2001) 3573–3578. doi:10.1016/S0013-4686(01)00630-2.
- [131] S. Hrapovic, J.H.T. Luong, Picoamperometric Detection of Glucose at Ultrasmall Platinum-Based Biosensors: Preparation and Characterization, *Anal. Chem.* 75 (2003) 3308–3315. doi:10.1021/ac026438u.
- [132] E. Katz, I. Willner, Probing biomolecular interactions at conductive and semiconductive surfaces by impedance spectroscopy: routes to impedimetric immunosensors, DNA-sensors, and enzyme biosensors, *Electroanalysis.* 15 (2003) 913–947.
- [133] T. Allsop, R. Reeves, D.J. Webb, I. Bennion, R. Neal, A high sensitivity refractometer based upon a long period grating Mach–Zehnder interferometer, *Rev. Sci. Instrum.* 73 (2002) 1702–1705. doi:10.1063/1.1459093.
- [134] P. Lu, L. Men, K. Sooley, Q. Chen, Tapered fiber Mach–Zehnder interferometer for simultaneous measurement of refractive index and temperature, *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009) 131110. doi:10.1063/1.3115029.
- [135] J. Wo, G. Wang, Y. Cui, Q. Sun, R. Liang, P.P. Shum, D. Liu, Refractive index sensor using microfiber-based Mach–Zehnder interferometer, *Opt. Lett.* 37 (2012) 67. doi:10.1364/OL.37.000067.
- [136] Z. Tian, S.S.-H. Yam, J. Barnes, W. Bock, P. Greig, J.M. Fraser, H. Loock, R.D. Oleschuk, Refractive Index Sensing With Mach–Zehnder Interferometer Based on Concatenating Two Single-Mode Fiber Tapers, *IEEE Photonics Technol. Lett.* 20 (2008) 626–628. doi:10.1109/LPT.2008.919507.
- [137] S.Y. Wu, H.P. Ho, W.C. Law, C. Lin, S.K. Kong, Highly sensitive differential phase-sensitive surface plasmon resonance biosensor based on the Mach–Zehnder configuration, *Opt. Lett.* 29 (2004) 2378. doi:10.1364/OL.29.002378.
- [138] B.J. Luff, J.S. Wilkinson, J. Piehler, U. Hollenbach, J. Ingenhoff, N. Fabricius, Integrated Optical Mach-Zehnder Biosensor, *J. Light. Technol.* 16 (1998) 583.
- [139] R.G. Heideman, R.P.H. Kooyman, J. Greve, Performance of a highly sensitive optical waveguide Mach-Zehnder interferometer immunosensor, *Sens. Actuators B Chem.* 10 (1993) 209–217. doi:10.1016/0925-4005(93)87008-D.
- [140] S. Kamiya, M. Sato, M. Saka, H. Abé, Fracture toughness estimation of thin chemical vapor deposition diamond films based on the spontaneous fracture behavior on quartz glass substrates, *J. Appl. Phys.* 82 (1997) 6056–6061. doi:10.1063/1.366473.
- [141] J. Michler, M. Mermoux, Y. von Kaenel, A. Haoui, G. Lucazeau, E. Blank, Residual stress in diamond films: origins and modelling, *Thin Solid Films.* 357 (1999) 189–201. doi:10.1016/S0040-6090(99)00528-3.

- [142] R. Bogdanowicz, M. Sobaszek, J. Ryl, M. Gnyba, M. Ficek, Ł. Gołuński, W.J. Bock, M. Śmietana, K. Darowicki, Improved surface coverage of an optical fibre with nanocrystalline diamond by the application of dip-coating seeding, *Diam. Relat. Mater.* 55 (2015) 52–63. doi:10.1016/j.diamond.2015.03.007.
- [143] O.A. Williams, A. Kriele, J. Hees, M. Wolfer, W. Müller-Sebert, C.E. Nebel, High Young's modulus in ultra thin nanocrystalline diamond, *Chem. Phys. Lett.* 495 (2010) 84–89. doi:10.1016/j.cplett.2010.06.054.
- [144] J. Philip, P. Hess, T. Feygelson, J.E. Butler, S. Chattopadhyay, K.H. Chen, L.C. Chen, Elastic, mechanical, and thermal properties of nanocrystalline diamond films, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 2164–2171. doi:10.1063/1.1537465.
- [145] S. Michaelson, O. Ternyak, A. Hoffman, O.A. Williams, D.M. Gruen, Hydrogen bonding at grain surfaces and boundaries of nanodiamond films detected by high resolution electron energy loss spectroscopy, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 103104. doi:10.1063/1.2779848.
- [146] O.A. Williams, Nanocrystalline diamond, *Diam. Relat. Mater.* 20 (2011) 621–640. doi:10.1016/j.diamond.2011.02.015.
- [147] A.C. Ferrari, J. Robertson, Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond, *Philos. Trans. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Eng. Sci.* 362 (2004) 2477–2512. doi:10.1098/rsta.2004.1452.
- [148] A.C. Ferrari, J. Robertson, Origin of the 1150 cm^{-1} Raman mode in nanocrystalline diamond, *Phys. Rev. B.* 63 (2001) 121405. doi:10.1103/PhysRevB.63.121405.
- [149] A.C. Ferrari, J. Robertson, Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond, *Philos. Trans. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Eng. Sci.* 362 (2004) 2477–2512. doi:10.1098/rsta.2004.1452.
- [150] J.H.T. Luong, K.B. Male, J.D. Glennon, Boron-doped diamond electrode: synthesis, characterization, functionalization and analytical applications, *The Analyst.* 134 (2009) 1965. doi:10.1039/b910206j.
- [151] J.-P. Lagrange, A. Deneuville, E. Gheeraert, A large range of boron doping with low compensation ratio for homoepitaxial diamond films, *Carbon.* 37 (1999) 807–810. doi:10.1016/S0008-6223(98)00275-9.
- [152] R.F. Davis, *Diamond films and coatings development, properties, and applications*, Noyes Pub., Park Ridge, N.J., 1993.
- [153] J. Robertson, Diamond-like amorphous carbon, *Mater. Sci. Eng. R Rep.* 37 (2002) 129–281. doi:10.1016/S0927-796X(02)00005-0.
- [154] E.D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids*, Vol. 2, 1 edition, Academic Press, Boston, 1991.
- [155] M. Sobaszek, Ł. Skowroński, R. Bogdanowicz, K. Siuzdak, A. Cirocka, P. Zięba, M. Gnyba, M. Naparty, Ł. Gołuński, P. Płotka, Optical and electrical properties of ultrathin transparent nanocrystalline boron-doped diamond electrodes, *Opt. Mater.* 42 (2015) 24–34. doi:10.1016/j.optmat.2014.12.014.
- [156] C.E. Nebel, J. Münz, M. Stutzmann, R. Zachai, H. Güttler, Electronic properties of CVD and synthetic diamond, *Phys. Rev. B.* 55 (1997) 9786–9791. doi:10.1103/PhysRevB.55.9786.
- [157] M. Nesládek, D. Tromson, C. Mer, P. Bergonzo, P. Hubik, J.J. Mares, Superconductive B-doped nanocrystalline diamond thin films: Electrical transport and Raman spectra, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 232111. doi:10.1063/1.2211055.
- [158] Z. Yu, J. Wang, Q. Wei, L. Meng, S. Hao, F. Long, Preparation, characterization and electrochemical properties of boron-doped diamond films on Nb substrates, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 23 (2013) 1334–1341. doi:10.1016/S1003-6326(13)62601-1.

- [159] K. Gelderman, L. Lee, S.W. Donne, Flat-Band Potential of a Semiconductor: Using the Mott–Schottky Equation, *J. Chem. Educ.* 84 (2007) 685. doi:10.1021/ed084p685.
- [160] A.F. Azevedo, M.R. Baldan, N.G. Ferreira, Nanodiamond Films for Applications in Electrochemical Systems, *Int. J. Electrochem.* 2012 (2011) e508453. doi:10.1155/2012/508453.
- [161] C.E. Nebel, J. Münz, M. Stutzmann, R. Zachai, H. Güttler, Electronic properties of CVD and synthetic diamond, *Phys. Rev. B.* 55 (1997) 9786–9791. doi:10.1103/PhysRevB.55.9786.
- [162] M. Bernard, A. Deneuve, P. Muret, Non-destructive determination of the boron concentration of heavily doped metallic diamond thin films from Raman spectroscopy, *Diam. Relat. Mater.* 13 (2004) 282–286. doi:10.1016/j.diamond.2003.10.051.
- [163] Y. Coffinier, S. Szunerits, C. Jama, R. Desmet, O. Melnyk, B. Marcus, L. Gengembre, E. Payen, D. Delabouglise, R. Boukherroub, Peptide Immobilization on Amine-Terminated Boron-Doped Diamond Surfaces, *Langmuir.* 23 (2007) 4494–4497. doi:10.1021/la063440y.
- [164] L. Su, X. Qiu, L. Guo, F. Zhang, C. Tung, Amperometric glucose sensor based on enzyme-modified boron-doped diamond electrode by cross-linking method, *Sens. Actuators B Chem.* 99 (2004) 499–504. doi:10.1016/j.snb.2003.12.069.
- [165] H. Notsu, T. Tatsuma, A. Fujishima, Tyrosinase-modified boron-doped diamond electrodes for the determination of phenol derivatives, *J. Electroanal. Chem.* 523 (2002) 86–92. doi:10.1016/S0022-0728(02)00733-7.
- [166] E. Reimhult, F. Höök, Design of surface modifications for nanoscale sensor applications, *Sensors.* 15 (2015) 1635–1675. doi:10.3390/s150101635.
- [167] G. March, T.D. Nguyen, B. Piro, Modified electrodes used for electrochemical detection of metal ions in environmental analysis, *Biosensors.* 5 (2015) 241–275. doi:10.3390/bios5020241.
- [168] S. Baskar, C.-W. Liao, J.-L. Chang, J.-M. Zen, Electrochemical synthesis of electroactive poly(melamine) with mechanistic explanation and its applicability to functionalize carbon surface to prepare nanotube–nanoparticles hybrid, *Electrochimica Acta.* 88 (2013) 1–5. doi:10.1016/j.electacta.2012.10.040.
- [169] S. Baskar, N. Thiagarajan, J.-L. Chang, J.-M. Zen, Exploring Redox Behavior of Neutral pH Active Poly(melamine) and Its Electrocatalytic Origination towards NADH Detection, *Electroanalysis.* (2015) n/a-n/a. doi:10.1002/elan.201500280.
- [170] A. Medvedev, N. Igosheva, M. Crumeyrolle-Arias, V. Glover, Isatin: Role in stress and anxiety, *Stress.* 8 (2005) 175–183. doi:10.1080/10253890500342321.
- [171] M. d’Ischia, A. Palumbo, G. Prota, Adrenalin oxidation revisited. New products beyond the adrenochrome stage, *Tetrahedron.* 44 (1988) 6441–6446. doi:10.1016/S0040-4020(01)89832-X.
- [172] Y. Zhou, Z.-Q. Zhao, J.-X. Xie, Effects of isatin on rotational behavior and DA levels in caudate putamen in Parkinsonian rats, *Brain Res.* 917 (2001) 127–132. doi:10.1016/S0006-8993(01)02935-3.
- [173] P. Rani, V.K. Srivastava, A. Kumar, Synthesis and antiinflammatory activity of heterocyclic indole derivatives, *Eur. J. Med. Chem.* 39 (2004) 449–452. doi:10.1016/j.ejmech.2003.11.002.
- [174] F. Palluotto, F. Campagna, A. Carotti, M. Ferappi, A. Rosato, C. Vitali, Synthesis and antibacterial activity of pyridazino[4,3-b]indole-4-carboxylic acids carrying different substituents at N-2, *Il Farm.* 57 (2002) 63–69. doi:10.1016/S0014-827X(01)01173-9.

- [175] R.N. Goyal, A. Sangal, Studies of the behavior of 5-hydroxyindole-3-acetamide at a solid electrode, *J. Electroanal. Chem.* 578 (2005) 185–192. doi:10.1016/j.jelechem.2004.12.034.
- [176] V. Glover, S.K. Bhattacharya, A. Chakrabarti, M. Sandler, The psychopharmacology of isatin: a brief review, *Stress Med.* 14 (1998) 225–229. doi:10.1002/(SICI)1099-1700(1998100)14:4<225::AID-SMI801>3.0.CO;2-P.
- [177] Y. Tozawa, A. Ueki, S. Manabe, K. Matsushima, Stress-induced increase in urinary isatin excretion in rats: Reversal by both dexamethasone and α -methyl-p-tyrosine, *Biochem. Pharmacol.* 56 (1998) 1041–1046. doi:10.1016/S0006-2952(98)00199-3.
- [178] V.C. Diculescu, S. Kumbhat, A.M. Oliveira-Brett, Electrochemical behaviour of isatin at a glassy carbon electrode, *Anal. Chim. Acta.* 575 (2006) 190–197. doi:10.1016/j.aca.2006.05.091.
- [179] V. Raj, Review on CNS activity of isatin derivatives, *Int J Curr Pharm. Res.* 4 (2012) 1–9.
- [180] N. Igosheva, S. Matta, V. Glover, Effect of acute stress and gender on isatin in rat tissues and serum, *Physiol. Behav.* 80 (2004) 665–668. doi:10.1016/j.physbeh.2003.11.005.
- [181] P. Zou, H.L. Koh, Determination of indican, isatin, indirubin and indigotin in *Isatis indigotica* by liquid chromatography/electrospray ionization tandem mass spectrometry, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 21 (2007) 1239–1246. doi:10.1002/rcm.2954.
- [182] R. Thimmasandra Narayan, K. Devarahosahally Veeranna, Visual Detection and Determination of Melamine Using Synthetic Dyes, *J. Appl. Chem.* 2014 (2014) e457254. doi:10.1155/2014/457254.
- [183] T. Hu, G. Dryhurst, Electrochemical oxidation of indole-3-acetic acid: Mechanisms and products formed in acidic medium, *J. Electroanal. Chem.* 362 (1993) 237–248. doi:10.1016/0022-0728(93)80026-E.
- [184] T. Hu, G. Dryhurst, Electrochemical and peroxidase O₂-mediated oxidation of indole-3-acetic acid at physiological pH, *J. Electroanal. Chem.* 432 (1997) 7–18. doi:10.1016/S0022-0728(97)00227-1.
- [185] R. Bogdanowicz, M. Sawczak, P. Niedzialkowski, P. Zieba, B. Finke, J. Ryl, T. Ossowski, Direct amination of boron-doped diamond by plasma polymerized allylamine film, *Phys. Status Solidi A.* 211 (2014) 2319–2327. doi:10.1002/pssa.201431242.

Spis rysunków

Rys. 1 Struktura krystalograficzna diamentu i grafitu.....	16
Rys. 2 Trójkąt Bachmanna pokazujący stosunek C-H-O podczas syntezy [34].....	19
Rys. 3 Uproszczony schemat wzrostu diamentu w procesie MWPACVD.....	21
Rys. 4 Powierzchnia diamentu z terminowana zakończeniami wodorowymi (a) dla płaszczyzn <100>; (b) <111>; (c) terminacja zakończeniami tlenowymi dla płaszczyzny <111> oraz (d) terminacja mieszana dla płaszczyzny <111> po procesie wzrostu w MWPACVD [48].	22
Rys. 5 Płaszczyzny krystaliczne diamentu powstające podczas procesu syntezy.	22
Rys. 6 Schemat reaktora procesu MWPACVD wspomaganego plazmą mikrofalową firmy ASTeX znajdującego się w laboratorium WETI [50].....	23



Rys. 7 Zdjęcie przedstawiające wzbudzoną plazmę wodorową wewnątrz komory widoczną podczas procesu syntezy	24
Rys. 8 Diagram energetyczny dla wybranych stanów w przerwie energetycznej diamentu.	25
Rys. 9 Rezystancja i ruchliwość nośników w temperaturze pokojowej krzemu i diamentu w funkcji koncentracji domieszki [48].	27
Rys. 10 Koncentracja nośników boru oznaczona za pomocą techniki SIMS w stosunku do ilości boru w mieszance gazowej w zależności od stosunku faz krystalograficznych [72].....	28
Rys. 11 Stałe optyczne uzyskane z spektroskopii elipsometrycznej przez Zimmer et al. [78].....	29
Rys. 12 Zmierzona transmitancja: (1) elektrody ITO na szkłe kwarcowym, (2) cienkiej warstwy diamentu nanokrystalicznego na szkłe kwarcowym, (3) mechanicznie polerowanej warstwy z diamentu nanokrystalicznego oraz (4) elektrody wolnostojącej z diamentu nanokrystalicznego; Stotter et al. [86]	30
Rys. 13 Porównanie szerokości okna elektrochemicznego elektrod diamentowych domieszkowanych borem do elektrody złotej, platynowej i z węgla szklanego. [Fraunhofer USA].....	32
Rys. 14 Krzywe prądowo-napięciowe voltamperometrii cyklicznej zmierzone dla różnych grubości warstw diamentowych – wpływ grubości na szerokość okna potencjałowego [41].	33
Rys. 15 Krzywe voltamperometrii cyklicznej dla układu $1 \text{ mM Fe(CN)}_6^{-3/-4+} 1 \text{ M KCl}$ przy prędkości skanowania 100 mV/s ; (a) diament mikrokrystaliczny; (b) diament nanokrystaliczny [103].	33
Rys. 16 Schemat modyfikacji elektrody BDD przez molekuly organiczne posiadające grupy funkcyjne; detekcja elektrochemiczna biologicznych substancji elektrochemicznych [107].....	34
Rys. 17 Uproszczony schemat układu skaningowe mikroskopu elektronowego	35
Rys. 18 Schemat układu pomiarowego AFM.	36
Rys. 19 Przejścia między poziomami oscylacyjnymi i rozkład widmowy sygnałów rozpraszania Rayleigha.	38
Rys. 20 Zasada pomiaru rezystywności powierzchniowej sondą czterostrzową.	40
Rys. 21 Odbicie wiązki światła spolaryzowanego liniowo od badanej warstwy [123].	41
Rys. 22 Model strukturalny próbki z warstwą diamentową używany do określenia efektywnej grubości chropowatości powierzchni (SRL) (d_r), grubości warstwy (d_l) oraz optycznych właściwości uzyskanych warstw diamentowych.	42
Rys. 23 Zmiana potencjału w czasie, za pomocą fali trójkątnej w metodzie CV [127].	44
Rys. 24 Typowa krzywa $i = f(E)$ dla procesów odwracalnych redoks $O + ne^- \leftrightarrow R$ [127].	45
Rys. 25 Krzywe w chronoamperometrii: (a) sygnał prostokątny; (b) zmiana stężenia w czasie; (c) odpowiedź czasowoprądowa.	47
Rys. 26 Widmo impedancyjne przedstawione na wykresie Nyquista wraz z odpowiadającym układem zastępczym [127].	48
Rys. 27 Schemat ogólny interferometru Mach-Zehndera; BS – płytką światłodzielącą, M – zwierciadło.....	50
Rys. 28 Schemat zmiany zakończeń tlenowych na hydroksylowe i ich protolizy na powierzchni; A) wodorowanie; B) zmiana zakończeń; C) protoliza; D) adsorpcja jonów OH^-	53

- Rys. 29 Wpływ zastosowania podkładki molibdenowej o kształcie ściętego stożka na kształt geometryczny wzbudzonej plazmy. 54
- Rys. 30 A) Zdjęcie z skaningowego mikroskopu elektronowego w powiększeniu 100000x dla próbki z ilością domieszki 5 kppm [B]/[C] wraz z naniesionymi maskami, której kolor odpowiada zakresowi wielkości ziaren: niebieska - poniżej 60 nm, czerwona - 60 do 100 nm oraz zielona - powyżej 100 nm; B) odpowiadający zakres rozkładu wielkości ziaren krystalicznych. 56
- Rys. 31 Trójwymiarowe odwzorowanie powierzchni warstw diamentowych na podstawie obrazów z mikroskopii sił atomowych AFM. 57
- Rys. 32 Widma Ramana dla warstw B-NCD na podłożu kwarcowym z różnym poziomem domieszkowania oraz dekonwolucją typowych pików dla diamentu nanokrystalicznego. 59
- Rys. 33 Rezystywność powierzchniowa warstw B-NCD w zależności od koncentracji domieszki boru. 60
- Rys. 34 Współczynniki załamania światła i ekstynkcji : a) w zakresie 300 – 4300 nm; b) w zakresie 300 – 1000 nm. 62
- Rys. 35 Zmiana współczynnika załamania w zależności od ilości domieszkowania warstw nanodiamentowych przy długościach fali 550, 632,5, 850, 1300 oraz 1550 nm. 63
- Rys. 36 Transmitancja w warstw B-NCD na podłożach ze szkła kwarcowego. 64
- Rys. 37 Zarejestrowane okienko elektrochemiczne dla próbek B-NCD wytworzonych na podłożach kwarcowych 10x10 mm w 0,5 K₂SO₄ przy prędkości skanowanie 50 mV/s 65
- Rys. 38 Krzywe woltoamperometryczne zarejestrowane dla próbek B-NCD w 0,5 M K₂SO₄ z 1 mM K₃[Fe(CN)₆] przy różnych prędkościach skanowania: 10, 20, 50, 90 120 i 150 mV/s. 66
- Rys. 39 Widma impedancji Niquista zarejestrowane przy potencjale formalnym dla układu redoks Fe²⁺/Fe³⁺ 68
- Rys. 40 Zarejestrowane przebiegi Motta-Schottkiego dla warstw: B-NCD-2, B-NCD-5, B-NCD 7.5 i B-NCD-10 w 0,5 M K₂SO₄. 69
- Rys. 41 Celka do pomiarów optoelektrochemicznych. 70
- Rys. 42 Gotowy układ pomiarowy oparty o interferometr Macha-Zehndera wraz z celkami pomiarowymi. 71
- Rys. 43 Wzory strukturalne: (a) melaminy; (b) isatinu 73
- Rys. 44 Widmo absorpcji melaminy, barwnika - czerwień alizarynowa, oraz ich mieszaniny w stosunku molowym 1:1 [181]. 74
- Rys. 45 Okno elektrochemiczne elektrody B-NCD-5 w 0,1 M pH= 7,2 PB oraz krzywa CV zarejestrowana dla roztworu isatinu 250 μM w 0,1 M pH= 7,2 PB; obie krzywe zarejestrowano przy prędkości skanowania 25 mV/s 75
- Rys. 46 Krzywe i-E zarejestrowane dla 250 μM isatinu w 0,1 M pH = 7,2 PB przy prędkościach skanowania 50, 40, 30, 20, 10, 5, 2 mV/s. Wstawka pokazuje powiększenie zakresu potencjałów od +0,9 V do +1,25 V 76



Rys. 47 Krzywe i-E pięciu następujących po sobie skanów dla roztworu isatinu 500 μM w 0,1 M pH = 7,2 PB.....	77
Rys. 48 Krzywe i-E zarejestrowane dla 500, 400, 300, 200, 100, 50 μM isatinu w 0,1 M pH = 7,2 PB przy prędkości skanowania 25 mV/s. Wstawka pokazuje powiększenie zakresu potencjałów od 0,8 do 1,25 V.....	78
Rys. 49 Widmo absorpcyjne zarejestrowane dla 100 μM isatinu w 0,1 M pH = 7,2 w standardowej kuwecie spektrofotometrycznej o wymiarach 1 cm na 1 cm.	79
Rys. 50 Transmisja roztworu isatinu zależny od jego stężenia.	80
Rys. 51 Krzywa woltamperometrii cyklicznej uzyskana dla 1 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ w 1 M KCl przy prędkości skanowania 50 mV/s.....	81
Rys. 52 Widma absorpcyjne zarejestrowane podczas utleniania przy stałych potencjałach podczas chronoamperometrii.	82
Rys. 53 Widma absorpcyjne zarejestrowane dla roztworu 500 μM isatinu w 0,1 M pH 7,2 PB dla woltamperometrii cyklicznej przy skanowaniu od 0 V do 1,2 V z prędkością 10 mV/s. Rejestracja widm co 5 sekund. Wstawki pokazują powiększenia pików 303 nm oraz 420 nm.	83
Rys. 54 Widma absorpcyjne zarejestrowane dla roztworu 500 μM isatinu w 0,1 M pH 7,2 PB dla woltamperometrii cyklicznej przy skanowaniu od 0 V do -0,7 V z prędkością 10 mV/s. Rejestracja widm co 5 sekund. Wstawki pokazują powiększenia pików 303 nm oraz 420 nm.	83
Rys. 55 Widma absorpcyjne zarejestrowane dla roztworu 250 μM isatinu w 0,1 M pH 7,2 PB dla woltamperometrii cyklicznej przy skanowaniu od 0 V do 1,2 V z prędkością 10 mV/s. Rejestracja widm co 5 sekund.....	84
Rys. 56 Widma absorpcyjne zarejestrowane dla roztworu 500 μM isatinu w 0,1 M pH 7,2 PB przy różnych potencjałach anodowych.	85
Rys. 57 Widma absorpcyjne zarejestrowane dla roztworu 500 μM isatinu w 0,1 M pH 7,2 PB przy różnych potencjałach katodowych.	86
Rys. 58 Widma absorpcyjne zarejestrowane dla roztworu 100 μM isatinu w 0,1 M pH 7,2 PB przy różnych potencjałach anodowych.	86
Rys. 59 Widma absorpcyjne zarejestrowane dla roztworu 100 μM isatinu w 0,1 M pH 7,2 PB przy różnych potencjałach katodowych.	87
Rys. 60 Przykładowe zarejestrowane widmo dla pomiaru referencyjnego.	88
Rys. 61 Widma zarejestrowane dla interferometrycznego układu pomiarowego co jedną minutę przez 11 minut; (b) powiększenie zaznaczenia z rys. 61(a); wstawka pokazuje zmianę liczby falowej.....	90
Rys. 62 Ideowe przedstawienie badania optoelektrochemicznego, poprzez pomiar zmiany Δn oraz Δs wynikającej z wzrostu warstwy organicznej na powierzchni elektrody podczas procesu utleniania.	92
Rys. 63 Widma zarejestrowane dla procesu polimeryzacji roztworu melaminy o stężeniu 1 mM w 0,1 M H_2SO_4 (a); powiększenie dolnego zakresu wraz z przykładowym zaznaczeniem zmian liczny falowej (b).	94

Rys. 64 Widma zarejestrowane dla procesu detekcji roztworu isatinu o stężeniu 500 μM w 0.1 M pH 7,2 PBS (a); powiększenie analizowanego zakresu wraz z zaznaczeniem zmian liczny falowej (b), powiększenie zaznaczonego fragmentu (c).	96
Rys. 65 Widma zarejestrowane dla procesu detekcji roztworu isatinu o stężeniu 100 μM w 0.1 M pH 7,2 PBS (a); powiększenie analizowanego zakresu wraz z zaznaczeniem zmian liczny falowej (b).	98
Rys. 66 Widma zarejestrowane dla procesu detekcji roztworu isatinu o stężeniu 10 μM w 0.1 M pH 7,2 PBS (a); powiększenie analizowanego zakresu wraz z zaznaczeniem zmian liczny falowej (b).	100

Spis tabel

Tabela 1. Właściwości fizykochemiczne naturalnego diamentu oraz diamentu polikrystalicznego [1]....	16
Tabela 2. Opis linii widmowych domieszkowanych warstw diamentowych za pomocą linii widmowych Ramana [103,104].	39
Tabela 3 Przyjęte nazewnictwo wytworzonych nanokrystalicznych warstw diamentowych domieszkowanych borem.	55
Tabela 4. Charakterystyczne piki zarejestrowane spektroskopią ramanowską przy długości fali 532 nm. 58	
Tabela 5 Charakterystyczne potencjały voltamperometrii cyklicznej zarejestrowanej dla elektrolitu zawierającego pary redoks $\text{Fe}(\text{CN})_3^- / \text{Fe}(\text{CN})_4^-$ przy 120 mV/s	67
Tabela 6 Potencjał płaski i koncentracja domieszki dla próbek B-NCD.....	69
Tabela 7 Potencjały pików utleniania i redukcji isatinu oraz wartości ΔE zarejestrowane dla różnych prędkości skanowania oraz stężeń.....	79
Tabela 8 Uzyskane parametry zmiany fazy, współczynnika załamania oraz drogi optycznej dla pomiaru referencyjnego.	91
Tabela 9 Uzyskane parametry zmiany fazy, współczynnika załamania oraz drogi optycznej dla pomiaru modyfikacji elektrody melaminą.	93
Tabela 10 Uzyskane parametry zmiany fazy, współczynnika załamania oraz drogi optycznej dla pomiaru detekcji isatinu o stężeniu 500 μM w 0.1 M pH 7,2 PBS.....	97
Tabela 11 Uzyskane parametry zmiany fazy, współczynnika załamania oraz drogi optycznej dla pomiaru detekcji isatinu o stężeniu 100 μM w 0.1 M pH 7,2 PBS.....	99
Tabela 12 Uzyskane parametry zmiany fazy, współczynnika załamania oraz drogi optycznej dla pomiaru detekcji isatinu o stężeniu 10 μM w 0.1 M pH 7,2 PBS.....	101