

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

W pracy opisano wytwarzanie matrycy mikroelektrod wykonanych z diamentu domieszkowanego borem do zastosowań w czujnikach elektrochemicznych. Praca jest podzielona na 8 rozdziałów. W pierwszym rozdziale opisano cele i motywacje do stworzenia diamentowych matryc. Następnie opisano zalety mikroelektrod i przedstawiony aktualny stan wiedzy dotyczący syntezy polikrystalicznych diamentowych elektrod. W trzecim rozdziale przedstawiono krótki zarys historyczny syntezy diamentu i jego teoretyczne aspekty. Oprócz tego uwzględniono domieszkowanie diamentu jak i opisano mechanizmy przewodnictwa w polikrystalicznych warstwach diamentowych. Czwarty rozdział skupia się na metodach diagnostycznych do oceny jakościowej wytworzonych struktur. Przedstawiono metody do określenia morfologii powierzchni, jakości diamentu, grubość struktur i rezystywności warstw. Do określenia powyższych elementów wykorzystano skaningowy mikroskop elektronowy, mikroskop sił atomowych, sondę czteroostrzową i wyniki pomiarów elektrycznych z wykorzystaniem linii transmisyjnej. Oprócz tego przedstawiono zastosowanie spektroskopii Ramana do analizy stosunku faz z hybrydyzacją orbitali  $sp^3$  i  $sp^2$  w warstwach węglowych, a także cykliczną voltamperometrię do detekcji żelazocyjanków witaminy C i paracetamolu. W rozdziałach od piątego do siódmego zaprezentowano projekt, przygotowanie materiałów, wytworzenie i analizę właściwości opracowywanych matryc elektrod. W piątym rozdziale opisano różne metody zarodkowania niediamentowych podłoży do osadzania warstw diamentowych. Jako najlepszą technikę do wykorzystania na podłożach z  $SiO_2$  wytypowano użycie mieszaniny diamentu w PVA dającą zarodkowanie na poziomie  $10^{10} \text{ cm}^{-2}$ . W następnym rozdziale przedstawiono modyfikację przestrzenną warstw diamentowych z wykorzystaniem różnych procesów fotolitografii, trawienia i ponownego wzrostu. W rozdziale szóstym opisano projekt matrycy mikroelektrod jak i opracowany proces wytwarzania, warstwa po warstwie. Ustalono, że docelowa struktura powinna się składać z 3 warstw diamentu o różnych właściwościach elektrycznych i stosunku faz  $sp^3/sp^2$ . Kolejne warstwy są przeznaczone na podłoże izolacyjne, ścieżki przewodzące i elektrody elektrochemiczne. W rozdziale siódmym opisano badanie właściwości elektrycznych struktur diamentowych z wykorzystaniem linii transmisyjnej i porównano je do wartości warstw o tych samych parametrach. Przeprowadzono również procesy elektrochemiczne dla określenia okna elektrochemicznego elektrod i pojemności elektrod. Przeprowadzono detekcję żelazocyjanków, witaminy C i paracetamolu na wytworzonych czujnikach. Ostatni rozdział stanowi podsumowanie i prezentację autorskich osiągnięć.

“Method of production of microsensors and electrochemical electrodes by selective growth of polycrystalline diamond layers masked with silicon dioxide”

This work describes fabrication process of matrices of microstructures made of boron doped diamond for usage as sensor arrays in electrochemical applications. The first chapter presents the purpose and motivation to fabricate diamond matrices. The next chapter presents advantages of microelectrodes and shows the state of art of synthesis methods for polycrystalline diamond microelectrodes. Theoretical aspects of diamond synthesis process are discussed at the third chapter. This includes doping and electrical conduction mechanism of polycrystalline diamond films. The fourth chapter is oriented at diagnostic methods used to characterize the matrices' properties. Methods to analyze morphology, diamond imperfections, thickness and resistivity of layers are discussed. Theoretical aspects of analyses with scanning electron microscope, atomic force microscope, 4-point probe and transmission line measurement (TLM) are given. Furthermore, Raman spectroscopy is discussed as a tool to determine a ratio of carbon  $sp^3$  phase to that of  $sp^2$  phase in the deposited films. Voltammetry are used to detect ferrocyanides, vitamin “C” and paracetamol. Chapters five to seven present design, materials, manufacturing, and analyses of properties of the developed micro-matrices. In the fifth chapter experimental results for various methods of nucleation of diamond growth on non-diamond substrates are compared. This is followed by discussion of etching and regrowth processes for manufacturing of the diamond microstructures. The next chapter describes the developed construction of the electrochemical electrode array and the problems of the process integration. On one hand, the parameters of the developed processes enable area-selective deposition of the diamond layers with silicon dioxide masks. And it was minimized the danger of diamond nucleation on the masking layers. On the other hand, erosion of the masking  $SiO_2$  was suppressed to a satisfactory level. In the next chapter, the electrical parameters of the fabricated layers are presented and discussed. A proper work of the developed micro-array sensor was successfully examined with its application for voltammetry methods in order to detect vitamin “C” and paracetamol compounds.