

Badania mikroskopowe nanostrukturalnych warstw palladowo-węglowych otrzymywanych w dwu stopniowej metodzie PVD/CVD

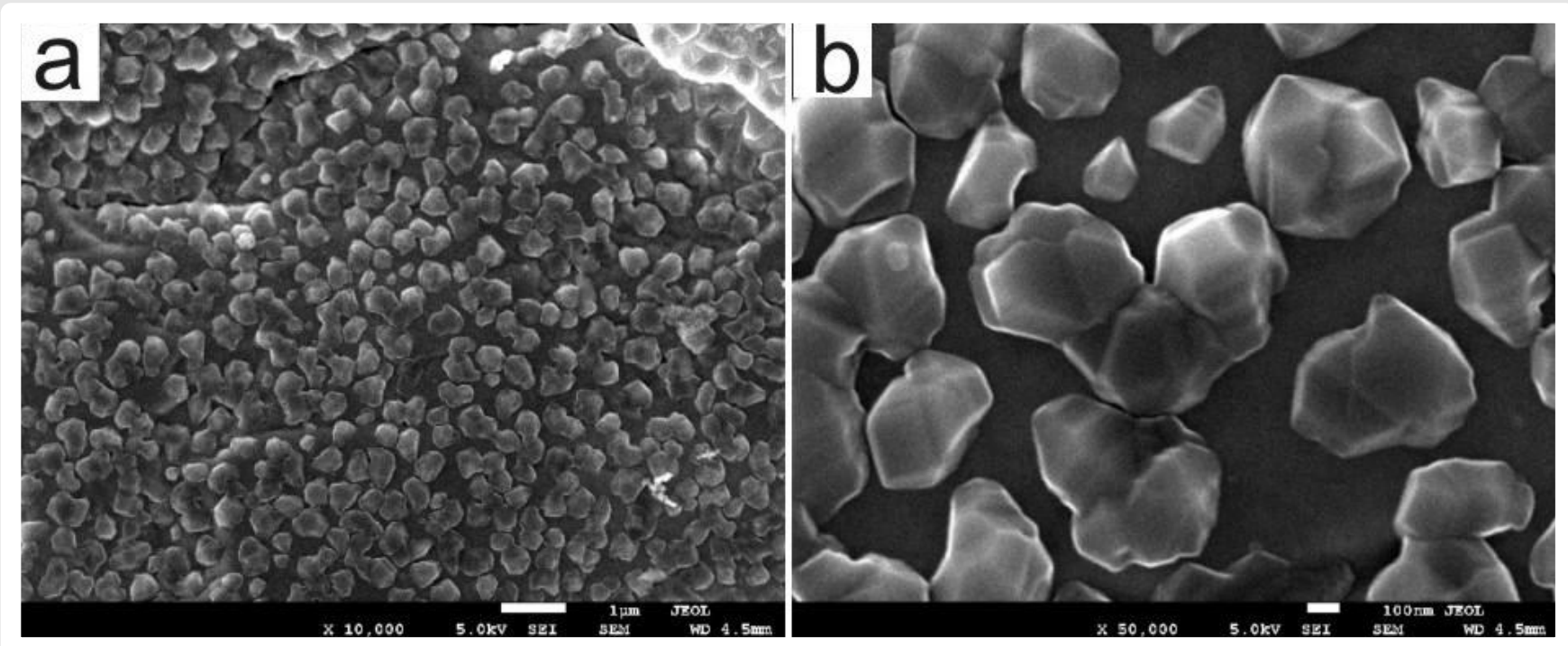
Joanna RYMARCZYK, Mirosław KOZŁOWSKI, Elżbieta CZERWOSZ, Ewa KOWALSKA

Instytut Tele- i Radiotechniczny, ul. Ratuszowa 11, 03-450 Warszawa

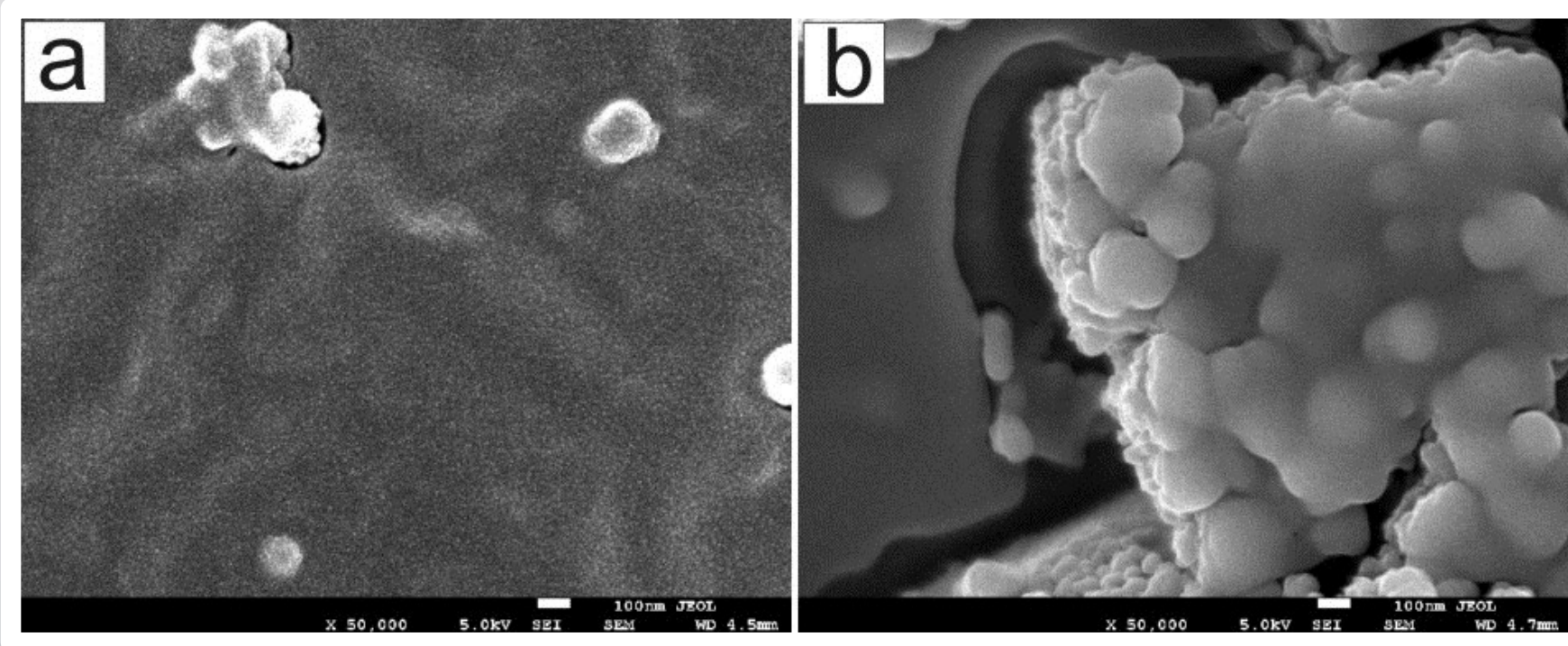
Nanostrukturalne warstwy palladowo-węglowe (Pd-C) otrzymywane są metodą dwustopniową. Pierwszy etap polega na wytworzeniu warstwy wyjściowej metodą fizycznego odparowania w próżni (PVD) fullerenu C₆₀ i octanu palladu. W wyniku tego procesu formuje się warstwa nanokompozytowa złożona z nanoziaren palladowych i węglowych. W drugim etapie warstwa wyjściowa jest modyfikowana w procesie chemicznego osadzania z par (CVD) przy zastosowaniu ksyleny, w przepływie argonu i ciśnieniu atmosferycznym oraz temperaturze 650°C. W wyniku tej modyfikacji powstaje warstwa nanoporowata o wysoko rozwiniętej powierzchni. Ze względu na możliwość zastosowania tych warstw w różnego typu czujnikach wodoru i/lub jego związków istotne znaczenie ma rozwinięcie powierzchni matrycy węglowej oraz wielkość i kształt nanoziaren palladu.

Nr warstwy	Podłoże	Temp. podłoża w pr. PVD	Zawartość Pd [% wag.]
1	Mo	82 °C	27,91
2	Al ₂ O ₃ , Mo	67 °C	18,5
3	Si	48 °C	17,76

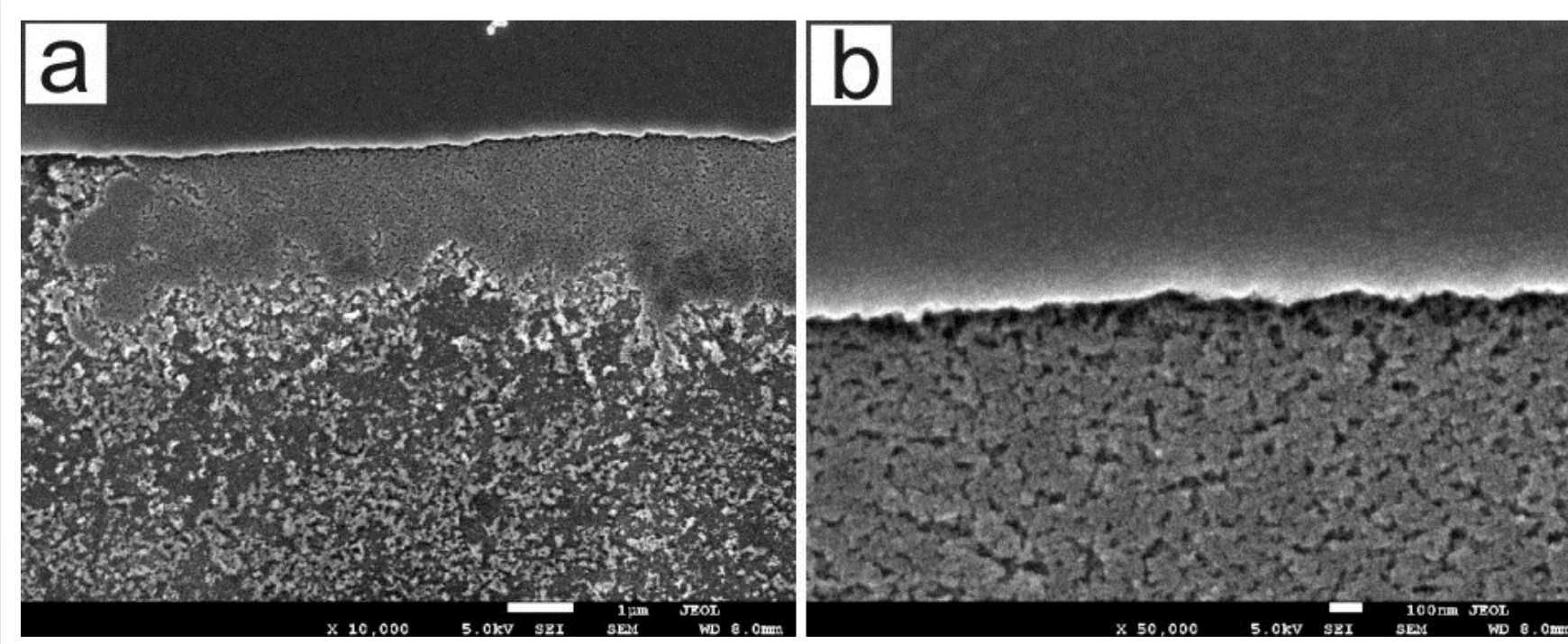
PVD – wyniki SEM



Rys.1 Obraz SEM warstwy 1 po procesie PVD, podłoże Mo a) powiększenie x10000, b) x50000

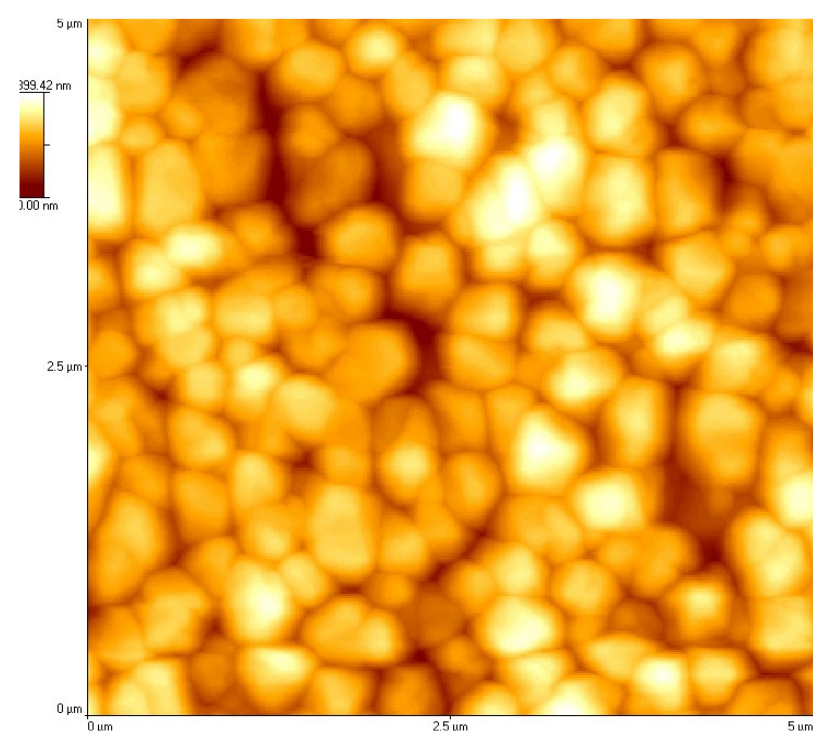


Rys.2 Obraz SEM warstwy 2 po procesie PVD, a) podłoże Mo, b) podłoże Al₂O₃

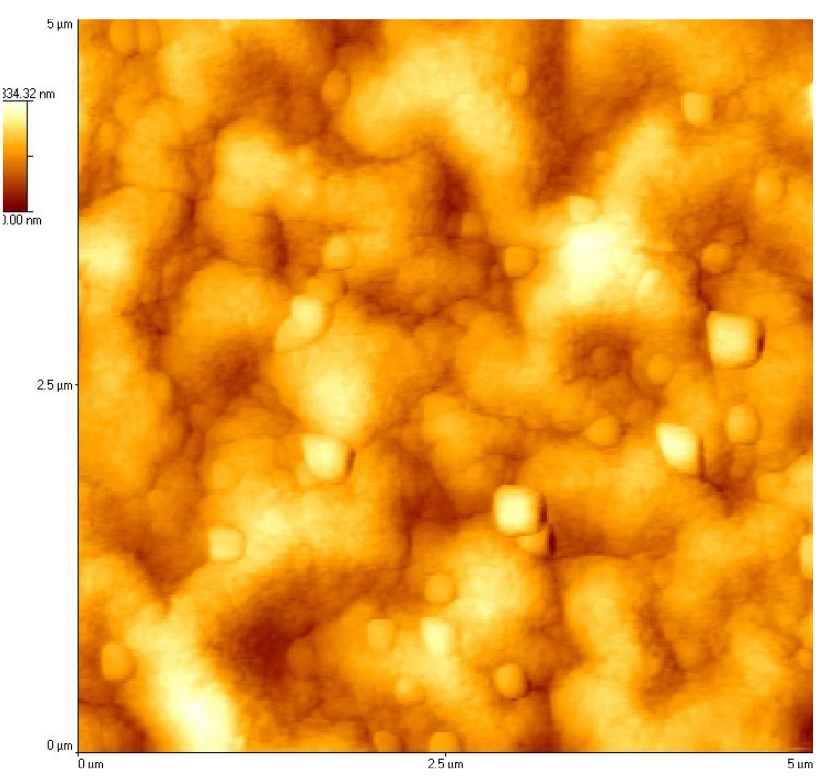


Rys.3 Obraz SEM warstwy 3 po procesie PVD, podłoże Si a) powiększenie x10000, b) x50000

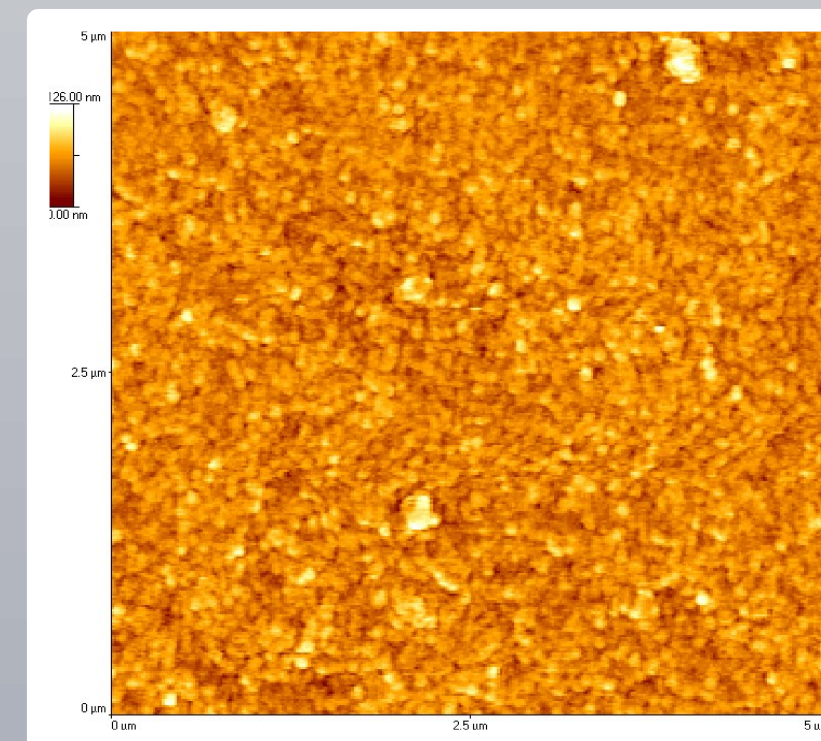
PVD – wyniki AFM



Rys.4 Obraz AFM warstwy 1, podłoże Mo

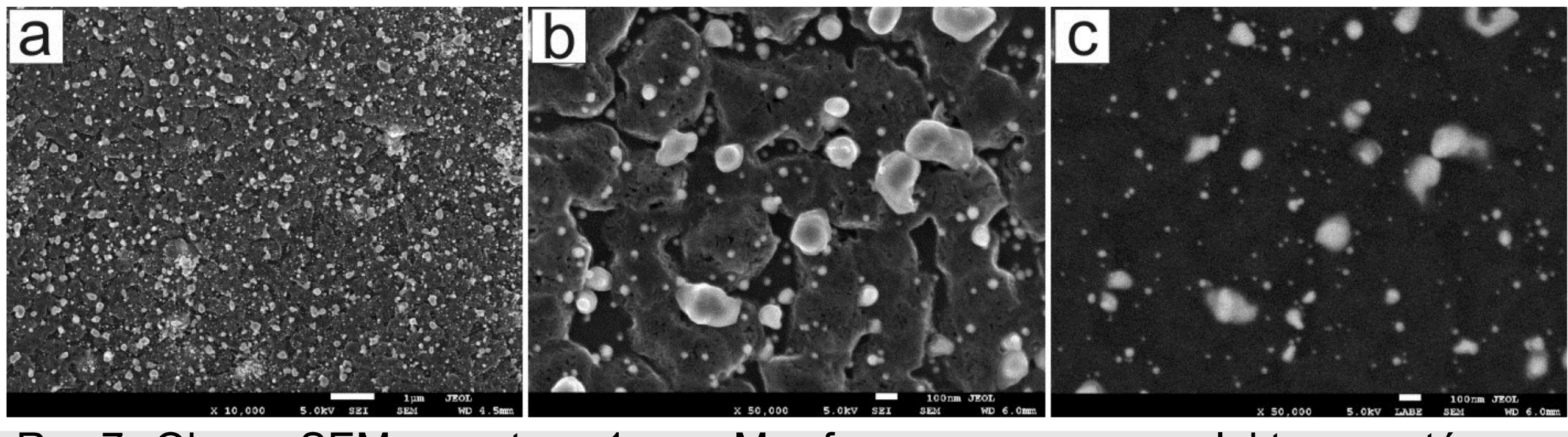


Rys.5 Obrazy AFM warstwy 2, podłoże Mo

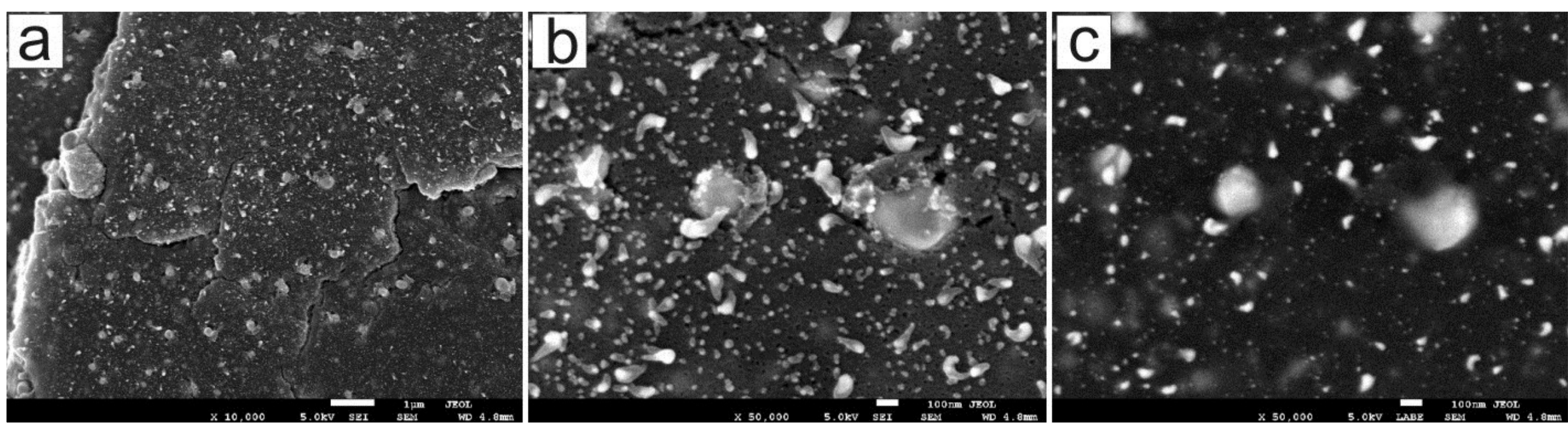


Rys.6 Obrazy AFM warstwy 3, podłoże Si

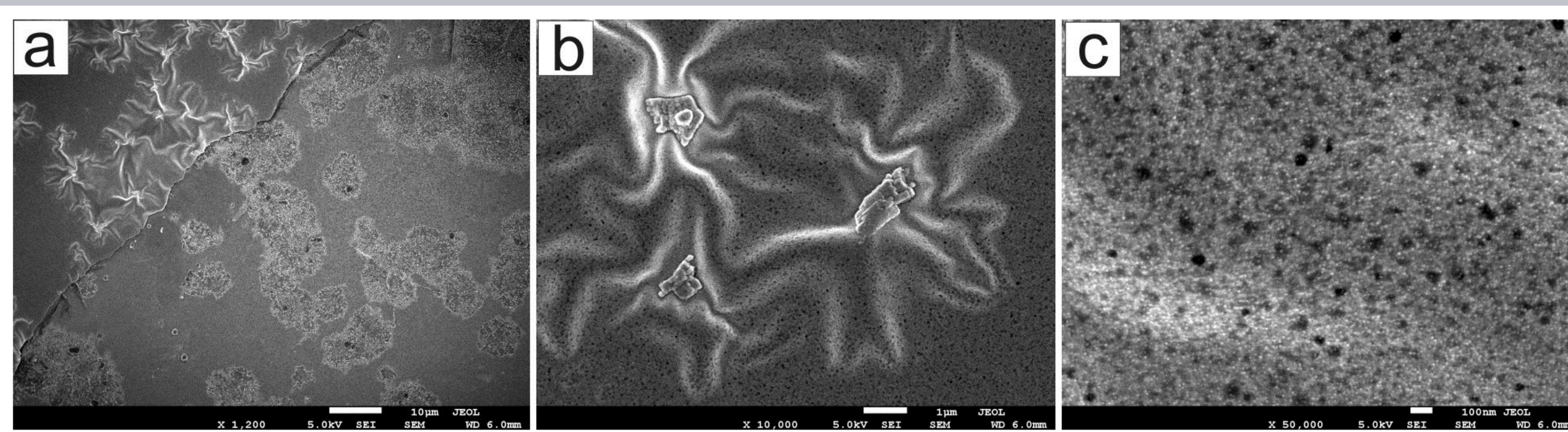
CVD – wyniki SEM



Rys.7 Obraz SEM warstwy 1 na Mo formowany przez elektrony wtórne a) powiększenie x10000, b) powiększenie x50000 c) formowany przez elektrony wstecznie rozproszone – kontrast kompozycyjny



Rys.8 Obraz SEM warstwy 2 na Al₂O₃ formowany przez elektrony wtórne a) powiększenie x10000, b) powiększenie x50000, c) formowany przez elektrony wstecznie rozproszone – kontrast kompozycyjny



Rys.9 Obraz SEM warstwy 3 na Si, a) powiększenie x1200, b) x10000, c) x50000

Pole powierzchni właściwej oraz współczynnik rozwinięcia powierzchni warstw po procesie PVD

$$r = \frac{S}{t}$$

r — współczynnik rozwinięcia,
 s — pole powierzchni rzeczywistej,
 t — pole obszaru skanowania.

Nr warstwy / podłoże	Zakres skanowania [$\mu\text{m} \times \mu\text{m}$]	Średnia chropowatość	Współczynnik rozwinięcia powierzchni
1 / Mo	10 x 10	35 - 58	1,218
	5 x 5		1,157
2 / Mo	10 x 10	30 - 50	1,135
3 / Si	5 x 5	8,8 – 10,5	1,219

W przypadku idealnie gładkiej powierzchni współczynnik rozwinięcia wynosi 1. Biorąc pod uwagę, że cała powierzchnia badanych warstw jest powierzchnią aktywną można przypuszczać, że tak określony współczynnik będzie miał związek z czułością detektora.

Wnioski

Badania AFM i SEM warstw otrzymywanych w procesie PVD oraz dwuetapowym procesie PVD/CVD pozwalają na określenie budowy powierzchni warstw, obecności nanokrystalitów palladu na tej powierzchni oraz na określenie czy te nanokrystality są czyste, czy też otoczone płaszczyznami węglowymi. Badania mikroskopowe dają również informacje o adhezji warstwy do podłoża oraz o strukturach powstających na granicy podłoże - warstwa. Na podstawie przeprowadzonych badań można wnioskować, że warstwa 2 o największym współczynniku rozwinięcia powierzchni najlepiej może być zastosowana w detektorach wodoru, tym bardziej, że jej matryca węglowa w wyniku modyfikacji CVD uległa przekształceniu w strukturę porowatą o rozmiarze porów 5-35nm. To sugeruje możliwość absorpcji lub/i adsorpcji nie tylko gazów zawierających wodór, ale również gazów zawierających związki wodoru. Taka cecha pozwala zastosować taką warstwę jako element aktywny w czujnikach gazów zawierających związki wodoru. Dodatkowo silne rozwinięcie powierzchni prezentowanych warstw Pd-C wskazuje, że warstwy te mogą znaleźć zastosowanie w magazynowaniu gazów lub jako materiał na elektrody w ogniwach paliwowych.