

# Nowe nanostruktury palladu

prof. nzw. dr hab. ELŻBIETA CZERWOSZ<sup>1</sup>, dr EWA KOWALSKA<sup>1</sup>, dr inż. MIROSŁAW KOZŁOWSKI<sup>1</sup>,  
dr hab. PIOTR DŁUŻEWSKI<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Instytut Tele- i Radiotechniczny, Warszawa, <sup>2</sup> Instytut Fizyki PAN, Warszawa

Pallad odrywa ważną rolę w wielu dziedzinach przemysłu, medycyny, ochrony środowiska i energetyki. W zależności od stanu, w jakim występuje, może być stosowany w postaci ciała stałego (proszek lub warstwa), roztworu, czy w jako nanoobiekty o różnej formie strukturalnej. W ostatnich latach, w szczególności ta ostatnia forma palladu budzi największe zainteresowanie. W niektórych zastosowaniach kontrola kształtu nanoziaren palladu prowadzi do uzyskania materiału, który pozwala na spełnienie wielu bardzo wysublimowanych wymagań. Na przykład można zaprojektować materiał, który będzie zawierał katalizator w postaci tak uformowanej, że konkretne płaszczyzny krystalograficzne będą tworzyły ściany kryształu, a więc będzie można ustalić, ile atomów znajdzie się na powierzchni takiego materiału. Takie zaprojektowanie materiału pozwoli na wzmocnienie jego właściwości odnośnie reaktywności i selektywności wytworzonego nanokatalizatora [1–3].

Inną ważną cechą nanostruktur Pd występujących na powierzchni jest zachodzenie zjawiska powierzchniowego rezonansu plazmonowego, który prowadzi do zastosowań związanych z powierzchniowo wzmocnionym rozproszeniem ramanowskim SERS (*Surface-Enhanced Raman Scattering*), optyczną detekcją wodoru i fotomedycyną zwalczającą np. nowotwory [4]. Obliczenia teoretyczne wskazują, że pasmo związane z powierzchniowymi plazmonami może się przesuwać od 330 nm (dla nanoziaren o kształcie sześciennym) do 530 nm (dla ziaren o kształcie ikozaedrycznym) w zależności od kształtu i wielkości nanocząstek [5–7].

Pallad jako metal o strukturze typu *fcc* może przyjmować ogromną ilość postaci geometrycznych [8, 9]. W początkowej fazie wzrostu cząstek palladu z fazy gazowej tworzą się klastry [10]. Krytyczna wielkość tych klastrów nie jest dobrze określona w literaturze, często natomiast mówi się o liczbach magicznych, odpowiadających najczęściej spotykanym w tych klastrach liczbom atomów je tworzących. Ten etap jest etapem nukleacji ziarna. Po tym etapie możliwy jest wzrost ziaren różnych typów (pojedynczego monokryształitu, pojedynczo i wielokrotnie zbliźnionego kryształitu). Takie ziarna przeradzają się następnie w przejściowe produkty krystalizacji (oktaedrony, sześciociąony, sześciooktaedrony, dekaedrony, ikozaedrony i formy bipiramidy kwadratowej). Dopiero uformowanie się postaci przejściowej prowadzi do końcowej postaci formy nanokryształicznej (np. nanopręta czy nanobloku).

W Instytucie Tele- i Radiotechnicznym od wielu lat prowadzone są badania nad wzrostem warstw zawierających nanostruktury palladu oraz nanostruktur układu pallad-krzem [10–14]. W wyniku tych prac otrzymaliśmy wiele typów nanostrukturalnego palladu. W tej pracy przedstawiamy rezultaty badań SEM i TEM takich obiektów pod względem ich struktury, formy geometrycznej i składu.

## Metodologia badań

Warstwy zawierające nanostruktury palladu otrzymane zostały w wyniku przeprowadzenia procesu PVD i/lub procesów PVD i CVD następujących po sobie. Proces PVD (*Physical Vapor Deposition*) odbywa się poprzez odparowanie na dowolne podłoże, w warunkach dynamicznej próżni ( $10^{-6}$  mbar), z dwóch osobnych źródeł zawierających odpowiednio fulleren i octan palladu. Proces CVD (*Chemical Vapor Deposition*) odbywa się w reaktorze kwarcowym w wysokiej temperaturze w przepływie mieszaniny ksyłenu i argonu. Czas trwania procesu CVD oraz temperatura są zmieniane w zakresie 5...60 min. i odpowiednio 500...900°C. Parametry procesu PVD (temperatura podłoża, czas trwania procesu, stosunek temperatury w źródle 1 do temperatury w źródle 2) warunkują ilość palladu w otrzymanej warstwie początkowej.

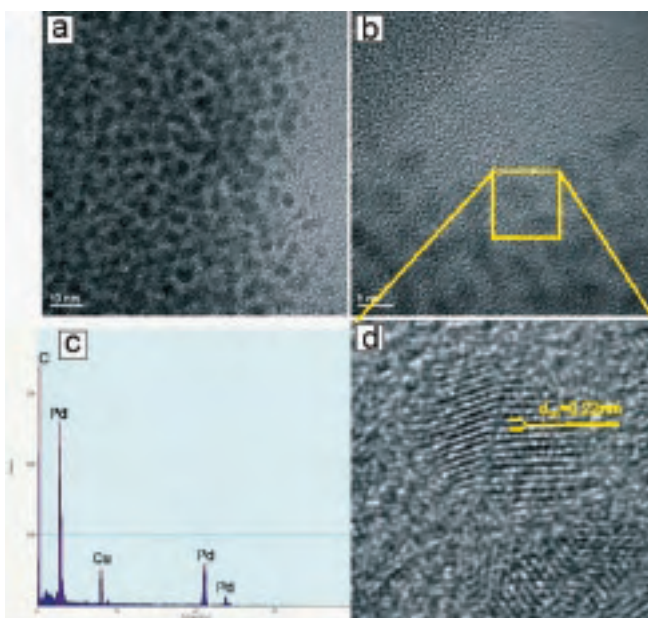
Zaś parametry procesu CVD warunkują postać otrzymywanych nanostruktur palladu.

W badaniach morfologii i topografii warstw wykorzystywano mikroskop skaningowy z emisją polową firmy JEOL-JSM 7600F z detektorem elektronów wtórnych SE (*Secondary Electron*) oraz elektronów wstecznie rozproszonych pod małym kątem LBE (*Low Angle Backscattered Electron*). Detektor LBE umożliwia pokazanie kontrastu kompozycyjnego składników próbki. Pierwiastki o większej liczbie atomowej widoczne są w obrazowaniu SEM jako jaśniejsze obiekty (np. Pd), zaś pierwiastki o mniejszej liczbie atomowej posiadają ciemniejsze zabarwienie (np. C).

Badania TEM wykonano na wysokorozdzielczym analitycznym mikroskopie transmisyjnym Titan Cubed 300 Cubed o energii wiązki 300 keV wyposażonym w spektrometr promieniowania rentgenowskiego EDX (*Energy Dispersive X-ray Spectrometer*).

## Nanokryształity Pd w warstwach PVD

W procesie PVD wytwarzano cienkie warstwy C-Pd o grubości ok. 450 nm na podłożach krzemowych. Optymalnie dobrane parametry procesu pozwoliły na otrzymanie warstwy, składającej się z osnowy węglowej, w której rozmieszczone były nanokryształity Pd o średnicy kilku nanometrów. Wytworzona w ten sposób warstwa ma charakter warstwy kompozytowej, gdzie w węglowej matrycy rozmieszczone są nanokryształity Pd o średnicy kilku nanometrów. Obserwacja tych nanokryształitów przy pomocy wysokorozdzielczego mikroskopu transmisyjnego pozwoliła stwierdzić, iż mimo bardzo małej średnicy nanokryształity Pd mają budowę polikryształiczną, co przedstawia rys. 1. Taka postać przejściowej formy ziarna (wielokrotnie zbliźniony kryształit) warunkuje ewentualny dalszy wzrost nanostruktury. Przedstawiony tutaj przykład pokazu-



Rys. 1. Obrazy TEM przedstawiające: a) fragment warstw z nanokryształitami Pd, b) powiększony fragment warstwy, c) widmo EDX (linie miedzi pochodzą od siatki nośnej preparatu), d) obraz HRTEM nanokryształitu Pd w osnowie węglowej  
Fig. 1. TEM images showing: a) fragment of the layer with Pd nanocrystallites, b) magnified fragment of the layer, c) EDX spectrum (copper lines originated from a supporting grid), d) HRTEM image of nanocrystallite of Pd in the carbonaceous matrix