

Badania warstw węglowo-palladowych z wykorzystaniem spektroskopii ramanowskiej i fourierowskiej spektroskopii podczerwieni

Małgorzata Suchańska, Radosław Belka, Justyna Kęczkowska, Mirosław Plaza

Zakład Fotoniki i Nanomateriałów Elektronicznych
Politechnika Świętokrzyska, Al. 1000-lecia P.P.7, 25-314 Kielce

WPROWADZENIE

W ramach realizacji zadania wykonane zostały badania warstw węglowo-palladowych o różnym składzie i strukturze metodami spektroskopii molekularnej, ze szczególnym uwzględnieniem spektroskopii ramanowskiej oraz metody FTIR.
W okresie sprawozdawczym wykonano szereg badań dla próbek oznaczonych jako: 170PVD, 213PVD, 216PVD, 218PVD, 170CVD, 213CVD, 216CVD, 218CVD – tabela 1
Celem zadania jest zbadanie struktury molekularnej węgla dla próbek o różnej zawartości palladu.

Badania ramanowskie wykonano przy użyciu spektrometru Jobin Yvon-Spex T64000. Widma uzyskiwano przy wzbudzeniu z użyciem przestrzajalnego lasera gazowego Ar/Kr firmy Laser-Tech (linia wzbudzająca 514.5nm). Pomiar FTIR wykonano na spektrometrze fourierowskim Nicolet, w zakresie 400 – 4000cm⁻¹.

Tab. 1. Badane próbki

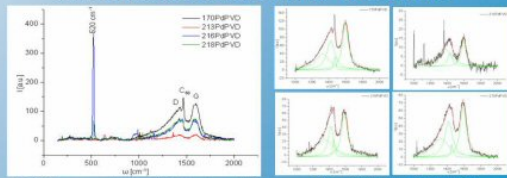
Sample No	Samples		Technological description
	PVD (one step process)	PVD/CVD (2 steps process)	
1	1PVD	1CVD	170P4F10
2	2PVD	2CVD	213P4F10
3	3PVD	3CVD	216P4F10
4	4PVD	4CVD	218P4F10



Rys. 1. Aparatura pomiarowa. Spektrometr FTIR (z lewej) oraz spektrometr ramanowski

OPIS WYNIKÓW

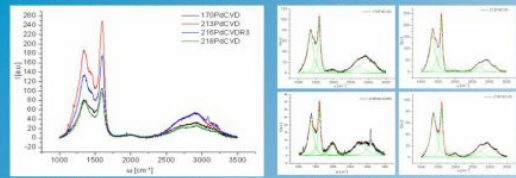
SPECTROSKOPIA RAMANOWSKA – PRÓBKİ PVD



Rys. 2. Widma ramanowskie warstw Pd-C o różnej zawartości Pd otrzymywanych w procesie PVD

Rys. 3. Dekonpozycja widm ramanowskich w obszarze 1000 - 2000 cm⁻¹

SPECTROSKOPIA RAMANOWSKA – PRÓBKİ CVD



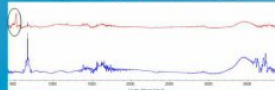
Rys. 4. Widma ramanowskie warstw Pd-C otrzymywanych w procesie CVD

Rys. 5. Dekonpozycja widm ramanowskich w obszarze 1000 - 1500 cm⁻¹

Tab. 2. Analiza pasmowa widm ramanowskich nanostruktur Pd-C (PVD) przy wykorzystaniu funkcji Lorentza

Sample No. (technological description)	D band		G band (G ₁)		G band (G ₂)	
	ω [cm ⁻¹]	FWHM	ω [cm ⁻¹]	FWHM	ω [cm ⁻¹]	FWHM
1 (170P4F10)	1323.2	98	1423.2	57	1467.7	7
2 (213P4F10)	1332.1	86	1434	31	-	-
3 (216P4F10)	1347	112	1421.4	40	1459	11
4 (218P4F10)	1324.7	113	1417.4	55	1458	16

SPECTROSKOPIA FTIR



Rys. 6. Widmo FTIR próbki 213PVD na płytce KBr z nastawionym piksem 526 cm⁻¹ charakterystycznym dla filiteru C₆₀ (górny). Powyżej widno czyste pasy KBr

Tab. 3. Analiza pasmowa widm ramanowskich nanostruktur Pd-C (CVD) przy wykorzystaniu funkcji Lorentza

Sample No. (technological description)	D band		2 nd band		G band		4 th band		5 th band	
	ω [cm ⁻¹]	FWHM	ω [cm ⁻¹]	FWHM	ω [cm ⁻¹]	FWHM	ω [cm ⁻¹]	FWHM	ω [cm ⁻¹]	FWHM
1 (170P4F10)	1344.1	94	1479.6	70	1593.1	37	2695.9	145	2361.9	215
2 (213P4F10)	1337.8	85	1460	61	1595.5	34	2689.3	105	2390	167
3 (216P4F10)	1352	76	1481.5	68	1592.7	36	2766.8	186	3086.5	112
4 (218P4F10)	1359.6	87	-	-	1590.4	40	2696.8	121	2349.7	205

W przypadku próbek po technologii PVD w szerokim zakresie wyodróżniono 4 główne pasma (tab. 2). Pasma 1 i pasmo 4 odpowiadają pasm D i (G₁) które są charakterystyczne zarówno dla amorficznego węgla jak i niefalowanych struktur graficznych (wzignia sp²). Pá (G₂) obserwowane w zakresie 1593 cm⁻¹ – 1595 cm⁻¹, aktywny jest przede wszystkim w nanokryształach grafitu i pochodzi od lokalizowanej konfiguracji przestrzennej wiązań węglowych o hybridyzacji sp² [1,2], przy czym formacja tej wiązki także wzrastają sp² i sp³. Wzrost intensywności pásu D w stosunku do pásu G wskazuje na wzrost stężenia defektów aromatycznych lub formowanie się nieregularnych struktur graficznych o wzrastającej liczbie węzła sp³. Interpretacja pasma 2 (z maksimum położonym pomiędzy 1415-1434 cm⁻¹) jest jest do końca jasna. Jego pojawienie się może być związane z obecnością w badanych warstwach filiteru C₆₀. Z danych literaturowych wynika, że w widmach ramanowskich filiteru C₆₀ obserwowane pasmo z maksimum około 1419-1427 cm⁻¹ odpowiadające modowi H_g(7) [3,4]. Zranie obserwowane pasmo z maksimum w zakresie 1458-1467 cm⁻¹ jest charakterystyczne dla filiteru C₆₀ (mod A_g(2)). Pasma te są zaburzane dla próbek 2.

W przypadku próbek po technologii CVD generalnie wyodróżniono 5 podstawowych pasm (tab. 3). W przypadku próbki 1 w warstwie palladu i trzecim z maksimum położonym odpowiednio pomiędzy 1338cm⁻¹ i 1360 cm⁻¹ oraz 1591 cm⁻¹ i 1594 cm⁻¹ odpowiada pasmom D i (G₁) charakterystycznym dla widm ramanowskich węgla amorficznego lub nanokryształowego grafitu. Ponadto w obszarze 1460-1450 cm⁻¹ obserwuje się sze wierzchołków próbkach dośł: szerokie pasmo charakterystyczne dla amorficznego węgla i pasmo C₆₀ ze względu na dość dużą szerokość polową C₆₀. Obserwowane w zakresie 2590-2590 cm⁻¹ szerokie pasmo może mieć genezę w składowych węzłach węzła lub filiteru. Z kolei pojawienie się szlaku pasma w zakresie 2300-3000 cm⁻¹ świadczy może o intensywności struktury amorficznej w badanych próbkach.

Badania przy użyciu spektroskopii FTIR pozwoliły w niektórych przypadkach na identyfikację pasm charakterystycznych dla filiteru C₆₀. Przykładem jest próbka 213PVD, gdzie zaobserwowano charakterystyczne pasmo 526 cm⁻¹ (β₁). Obecność filiteru potwierdza badania ramanowskie.

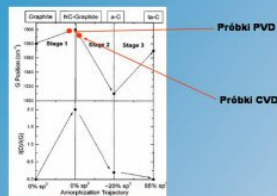
WNIOSKI

Znajomość parametrów pasm D i G (zawartych w tabelach 2 i 3) pozwala oszacować średni rozmiar nanokryształów L_v w oparciu o zmianę literatury [5] zależność. Wyniki umieszczono w tabeli 4.

$$L_v = 2.4 \cdot 10^{-10} \cdot \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1/4}$$

Tab. 4. Obliczone rozmiary nanokryształów graficznych

Sample No. (technological description)	I _D /I _G - stosunek intensywności	Graphite nanocrystallite size (nm)	
		PVD samples	PVD/CVD samples
1 (170P4F10)	0.64	1.95	20
2 (213P4F10)	1.81	1.85	9.25
3 (216P4F10)	1.01	1.55	16.64
4 (218P4F10)	0.97	2.04	17.37



Rys. 7. Prognozowana lub obliczona liczba defektów w warstwie na diagramie wykresu amorfizacji [1]

Badania ramanowskie warstw węglowo-palladowych pozwoliły przede wszystkim na określenie rodzaju struktury węglowej, obecnie nie otrzymano informacji naturze oddziaływań z nanokryształami palladu. Z analizy widm ramanowskich wynika, że struktury węglowo-palladowe wytworzone w pierwszym etapie mają charakter grafitu nanokryształowego, o średnim rozmiarze klastra rzędu 17-20 nm, a jednocześnie wykazują obecność filiteru C₆₀, który to materiał wykorzystywany jest do wytworzenia warstw. Struktury po procesie CVD ulegają amorfizacji, czego przejawem jest zarówno wzrost szlaku (D)/(G) i tym samym zmniejszenie rozmiaru klastra, jak również pojawienie się pasma w zakresie 2300-3000 cm⁻¹. Dodatkowo obecność pasma w zakresie 2500-3400 cm⁻¹ skłania do wniosku, że nanoporowaty węgół uzyskiwany metodą PVD/CVD ma w istocie postać a-C:H (hydrogenated amorphous carbons). Potwierdzenie powyższych wniosków wymaga przeprowadzenia dodatkowych badań dla większej ilości próbek z określeniem zawartości wagowej oraz określonymi rozmiarem nanokryształów Pd.

[1] Pavesi A., C. Zenerini, J. Sospedini et al. Synthesis of diamond and graphite nanotubes. *Phys. Rev. B* 54(1) (1996) 3437-3437
 [2] Pavesi A., C. Zenerini, J. Sospedini et al. Synthesis of diamond and graphite nanotubes. *Phys. Rev. B* 54(1) (1996) 3437-3437
 [3] Pavesi A., C. Zenerini, J. Sospedini et al. Synthesis of diamond and graphite nanotubes. *Phys. Rev. B* 54(1) (1996) 3437-3437
 [4] Pavesi A., C. Zenerini, J. Sospedini et al. Synthesis of diamond and graphite nanotubes. *Phys. Rev. B* 54(1) (1996) 3437-3437
 [5] Pavesi A., C. Zenerini, J. Sospedini et al. Synthesis of diamond and graphite nanotubes. *Phys. Rev. B* 54(1) (1996) 3437-3437

Praca jest współfinansowana z Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka 2007-2013 (projekt pt. „Opracowanie technologii nowej generacji czujnika wodoru i jego związków dla zastosowań w warunkach ponadnormatywnych”, umowa Nr UDA-POIG.01.03.01-14-071/08-03).