

ŚWIAT NANOTECHNOLOGII

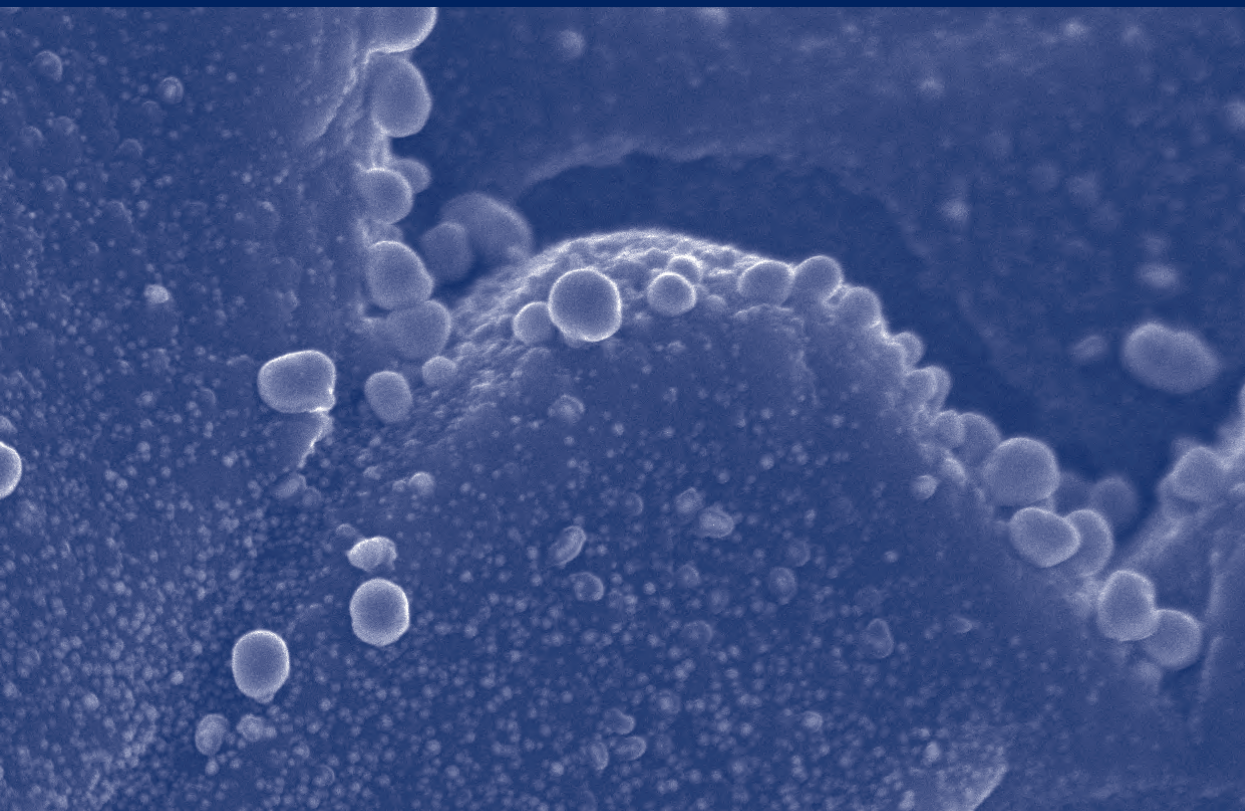
redakcja naukowa

Elżbieta Czerwosz

Warstwy

nanokompozytowe węglowo-palladowe

Badania i technologia



Warstwy

nanokompozytowe
węglowo-palladowe

ŚWIAT NANOTECHNOLOGII

Słowami *There's plenty of room at the bottom* (Tam „niżej” jest dużo miejsca), wygłoszonymi 29 grudnia 1959 roku podczas dorocznego spotkania Amerykańskiego Towarzystwa Fizycznego w Pasadenie, noblista Richard Feynman obwieścił narodziny nanotechnologii – nowej, dziś rozwijającej się w oszałamiającym tempie, dziedziny nauki. Dziedziny zapowiadającej prawdziwy przełom w elektronice, technologii chemicznej, inżynierii materiałowej, medycynie, ochronie środowiska, energetyce i wielu innych obszarach nauki i techniki.

Serię ŚWIAT NANOTECHNOLOGII zainicjowała książka poświęcona fullerenom, których odkrycie przed blisko 30 laty uważa się za początek „nanotechnologii stosowanej” – dziedziny, która już dziś może się pochwalić licznymi praktycznymi zastosowaniami powszechnie dostępnymi na rynku.

Redaktor naukowy serii
dr hab. inż. Andrzej Huczko, prof. UW

W serii ukazały się:

Andrzej Huczko, Michał Bystrzejewski, Fullereny. 20 lat później
Helena Dodziuk, Wstęp do chemii supramolekularnej
Andrzej Huczko, Mateusz Szala, Agnieszka Dąbrowska, Synteza spalenkowa materiałów nanostrukturalnych
Andrzej Huczko, Magdalena Kurcz, Magdalena Popławska, Nanorurki węglowe. Otrzymywanie, charakterystyka, zastosowania

Następne pozycje w tej serii:

Andrzej Huczko, Agnieszka Dąbrowska, Magdalena Kurcz, Grafen
Ryszard Buczyński, Światłowody foniczne: modelowanie, wytwarzanie i zastosowania
Roman Pielaszek, Dyfrakcja materiałów nanostrukturalnych

ŚWIAT NANOTECHNOLOGII

redakcja naukowa

Elżbieta Czerwosz

Warstwy

nanokompozytowe

węglowo-palladowe

Badania i technologia



Recenzenci

prof. nadzw. dr hab. inż. Witold Gulbiński, Prorektor ds. Kształcenia Politechniki Koszalińskiej
prof. dr hab. Zdzisław Stępień, Instytut Fizyki, Akademia im. Jana Długosza, Częstochowa

Redaktor prowadzący

Małgorzata Yamazaki

Redakcja, korekta i opracowanie skorowidza

Małgorzata Galus

Redakcja techniczna

Zofia Kosińska

Projekt okładki i stron tytułowych

Edwin Radzikowski

Ilustracja na okładce

Warstwa węglowo-palladowa o zróżnicowanych rozmiarach ziaren palladu na podłożu z krystalicznego tlenku glinu – zdjęcie ze skaningowego mikroskopu elektronowego,
autor: *Miroslaw Kozłowski*

Skład i łamanie

ALINEA, Janusz Olech

ISBN 978-83-235-1656-9

ISBN 978-83-235-1664-4 PDF

© Copyright by Wydawnictwa Uniwersytetu Warszawskiego, Warszawa 2014

Publikacja finansowana w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka 2007–2013. OIG.01.03.01-14-071/08.

Wydawnictwa Uniwersytetu Warszawskiego

00-497 Warszawa, ul. Nowy Świat 4

www.wuw.pl; e-mail: wuw@uw.edu.pl

Dział Handlowy WUW: tel. (48 22) 55-31-333

e-mail: dz.handlowy@uw.edu.pl

Księgarnia internetowa: www.wuw.pl/ksiegarnia

Wydanie 1

Spis treści

Rozdział 1. Wstęp	9
<i>Elżbieta Czerwosz</i>	
Rozdział 2. Metoda PVD otrzymywania warstw C–Pd	13
<i>Elżbieta Czerwosz, Joanna Rymarczyk</i>	
Rozdział 3. Metoda CVD otrzymywania warstw C–Pd	24
<i>Ewa Kowalska, Kamil Sobczak</i>	
3.1. Charakterystyka procesu CVD	25
3.2. Modyfikacja warstw C–Pd za pomocą procesu CVD	27
3.3. Optymalizacja parametrów technologicznych procesu CVD	30
3.3.1. Rodzaj podłoża	30
3.3.2. Szybkość dostarczania reagentów w procesie CVD	33
3.3.3. Temperatura procesu CVD.	34
3.3.4. Czas trwania procesu CVD	37
3.3.5. Ciśnienie procesu CVD	41
3.4. Wnioski	41
Wybrana literatura	42
Rozdział 4. Synteza spaleniowa nanowłókien SiC	44
<i>Michał Soszyński</i>	
Wybrana literatura.	52
Rozdział 5. Technologia wytwarzania warstw DLC i DLC/C–Pd	54
<i>Aleksander Werbowy, Piotr Firek, Mirosław Kozłowski, Jan Szmidt</i>	
5.1. Przygotowanie powierzchni podłoża do nakładania warstw DLC	57
5.2. Nanoszenie warstw DLC	59
5.3. Układ warstw DLC/C–Pd	61
Wybrana literatura.	62

Rozdział 6. Technologia i właściwości kontaktów i mikropołączeń do warstw C–Pd	64
<i>Piotr Firek, Jerzy Kalenik, Jan Szmidt</i>	
6.1. Wytwarzanie warstw metali na potrzeby kontaktów elektrycznych	64
6.2. Wpływ parametrów osadzania warstw kontaktowych na ich grubość i chropowatość	65
6.3. Pomiar rezystywności	69
6.4. Metody wytwarzania mikropołączeń drutowych	70
6.5. Wytrzymałość wykonanych mikropołączeń	72
Wybrana literatura	74
Rozdział 7. Badania parametryczne otrzymywania nanowłókien SiC	75
<i>Michał Soszyński</i>	
7.1. Układ eksperymentalny	76
7.2. Reakcja spaleniowa	77
7.3. Charakterystyka produktu	80
7.4. Wpływ parametrów na wydajność syntezy spaleniowej	82
7.4.1. Atmosfera spalania	82
7.4.2. Skład substratów	86
7.4.3. Reagenty odpadowe, powiększanie skali procesu	87
7.5. Przygotowanie NWSiC jako podłoża do czujników pracujących w warunkach ponadnormatywnych	89
Wybrana literatura	90
Rozdział 8. Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego na krystalicznych warstwach C–Pd	92
<i>Ryszard Diduszko</i>	
8.1. Podstawy metody XRD	92
8.2. Matryca węglowa – struktury krystaliczne i obrazy dyfrakcyjne różnych odmian materiałów węglowych	94
8.3. Dyfraktogramy octanu palladu (substratu) i metalicznego palladu	98
8.4. Dyfraktogramy warstw C–Pd	99
Wybrana literatura	103
Rozdział 9. Skaningowa mikroskopia elektronowa warstw C–Pd	104
<i>Mirosław Kozłowski</i>	
9.1. Budowa skaningowego mikroskopu elektronowego	104
9.2. Podstawowe sygnały wykorzystywane w SEM	106
9.3. Aparatura	115
9.4. Preparatyka	118
Wybrana literatura	120

Rozdział 10. Transmisyjna mikroskopia elektronowa warstw C–Pd	122
<i>Piotr Dłużewski</i>	
10.1. Przygotowanie preparatów	132
Wybrana literatura	135
Rozdział 11. Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera warstw C–Pd	136
<i>Anna Kamińska, Mirosław Płaza</i>	
11.1. Podstawy spektroskopii w podczerwieni	136
11.2. Budowa oraz zasada działania spektrometrów FTIR	138
11.3. Spektroskopia transmisyjna w zakresie podczerwieni	140
11.4. Badania ATR	141
11.5. Zastosowanie spektroskopii FTIR do badań warstw C–Pd w obecności wodoru	146
Wybrana literatura	149
Rozdział 12. Spektroskopia ramanowska warstw C–Pd	150
<i>Małgorzata Suchańska, Justyna Kęczkowska, Radosław Belka</i>	
12.1. Spektroskopia ramanowska materiałów węglowych	153
12.2. Analiza widm	160
Wybrana literatura	162
Rozdział 13. Badania korelacji mikrostruktury i właściwości optycznych warstw C–Pd oraz alternatywnych struktur SiO₂–Pd pokrytych warstwami dielektrycznymi	164
<i>Bartłomiej Witkowski, Sylwia Gieraltowska, Łukasz Wachnicki, Marek Godlewski</i>	
13.1. Struktury SiO ₂ –Pd pokryte warstwą HfO ₂	172
13.2. Struktury SiO ₂ –Pd pokryte warstwą TiO ₂	173
13.3. Struktury SiO ₂ –Pd pokryte warstwą ZrO ₂	174
13.4. Podsumowanie	174
Wybrana literatura	176
Rozdział 14. Badanie sensorowych właściwości warstw C–Pd	177
<i>Anna Kamińska, Sławomir Krawczyk</i>	
14.1. Metodyka pomiarów rezystancji warstw C–Pd	177
14.2. Stanowisko badawcze	180
14.3. Właściwości sensorowe warstw C–Pd	181
14.3.1. Wyznaczanie czułości warstw	182
14.3.2. Określanie granicy wykrywalności wodoru	184
14.3.3. Wyznaczanie czasu odpowiedzi na wodór	184
14.3.4. Określanie selektywności warstw	185
Wybrana literatura	188

Rozdział 15. Metody analizy mikroskopowych obrazów warstw C–Pd	189
<i>Elżbieta Zając, Przemysław Spurek</i>	
15.1. Algorytm identyfikacji obiektów na obrazach SEM w trybie LABE	190
15.2. Metoda identyfikacji obiektów na obrazach SEM w trybie SE	193
15.3. Poprawianie wyników analiz przez zastosowanie filtrów.	194
15.4. Operacje morfologiczne	194
15.5. Wykrywanie nakładających się obiektów o ustalonym kształcie	195
15.6. Wykrywanie ścieżek przewodzenia	197
15.7. Funkcjonalność programów do analizy zdjęć	198
Wybrana literatura	199
Rozdział 16. Modelowanie przepływu prądu w warstwach C–Pd	200
<i>Włodzimierz Bielski, Adam Idzik, Piotr Kowalczyk</i>	
16.1. Homogenizacja	201
16.1.1. Równania dyfuzji	202
16.1.2. Metoda dwuskalowych rozwinięć asymptotycznych	202
16.1.3. Zadanie jednowymiarowe	204
16.2. Oszacowania dla stałych materiałowych	205
16.2.1. Oszacowania Voigta–Reussa	205
16.2.2. Metoda Milтона, Bergmana. Metoda ciągłych przedłużeń analitycznych	206
16.3. Makroskopowe równania ośrodka porowatego nasyconego gazem.	207
16.3.1. Przepływ stacjonarny w ośrodku porowatym	207
16.3.2. Relacje makroskopowe	208
16.4. Obliczenia numeryczne	209
16.4.1. Model jednowymiarowy	209
16.4.2. Model dwuwymiarowy	211
Wybrana literatura	213
Rozdział 17. Modelowanie MES niektórych zjawisk fizycznych zachodzących w warstwach C–Pd	214
<i>Joanna Rymarczyk</i>	
17.1. Metoda elementu skończonego (MES)	216
17.2. Zastosowanie MES do modelowania właściwości nanomechanicznych	217
17.3. Zastosowanie MES do modelowania termicznych właściwości warstw C–Pd	221
17.4. Zastosowanie MES do modelowania elektrycznych właściwości warstw C–Pd	223
Wybrana literatura	225
Ważniejsze skróty i akronimy	227
Skorowidz	230
Informacje o autorach	234

Rozdział 1

Wstęp

Wodór jest obecnie stosowany w wielu dziedzinach nauki i przemysłu, między innymi w procesach uwodorniania (utwardzania tłuszczów), przekształcania ropy naftowej, w chemicznej produkcji związków (amoniaku, chlorowodoru, metanolu), podczas procesu spawania (w palnikach tlenowo-wodorowych), w chłodzeniu kriogenicznym czy silnikach rakietowych (paliwo w mieszaninie z tlenem). Ciągły monitoring składu atmosfery gazowej w pobliżu źródeł emisji wodoru i jego związków może w znacznym stopniu ograniczyć możliwość skażeń środowiska oraz przeciwdziałać awariom różnych urządzeń badawczych czy przemysłowych, prowadzących do katastrof ekologicznych. Dlatego też zaistniała potrzeba opracowania i wytworzenia czujnika wodoru i jego związków, który byłby wielofunkcyjny (do wykrywania i mierzenia stężenia różnych rodzajów gazów jednocześnie), ekologiczny, sprawny i tani, a także możliwy do zastosowania w warunkach ponadnormatywnych (w wysokich i niskich temperaturach, pod podwyższonym ciśnieniem). Taki czujnik może przyczynić się do poprawy bezpieczeństwa pracy w wielu branżach przemysłowych, takich jak górnictwo, energetyka, petrochemia, motoryzacja, hodowla zwierząt, utylizacja odpadów komunalnych itp. Czułość czujnika wodoru determinuje jego powierzchnia aktywna, odgrywa ona bowiem istotną rolę w procesie adsorpcji – im lepiej rozwinięta ta powierzchnia, tym większa czułość urządzenia. Dlatego poszukiwane są nowe rozwiązania technologiczne i materiałowe przyczyniające się do maksymalnego zwiększenia powierzchni właściwej warstw aktywnych. Obecnie w detekcji wodoru powszechnie stosowane są sensory palladowe. Prowadzone są prace nad opracowaniem technologii nanostrukturalnych form palladu (nanodrutów Pd osadzonych na różnych podłożach, nanoziaren Pd na porowatym krzemie, cienkich warstw nanoziaren Pd na podłożach krzemowych). Wszystkie te czujniki działają na zasadzie zmiany oporności w środowisku zawierającym wodór. Przewodność elektryczna warstwy zawierającej nanoziarna palladu wzrasta podczas kontaktu z wodorem na skutek wnikania wodoru w luki sieci krystalograficznej nanoziaren Pd, zwiększania ich objętości i w efekcie łączenia się pojedynczych nanoziaren w przewodzące ścieżki. Tak działający sensor może być dostrojony do różnych stężeń H_2 w wyniku precyzyjnej kontroli wielkości nanoziaren oraz odległości pomiędzy nimi. Dzięki występowaniu w warstwie nanoziaren Pd o różnej wielkości zakres wykrywalności wodoru waha się w granicach od 10 ppm do 40 000 ppm. Zakres czułości pozwala na wykrywanie wodoru w olejowych transformatorach, w urządzeniach do elektrolizy, piecach wodorowych oraz w innych

procesach i działaniach wykorzystujących wodór. Mimo stosowania różnych nanomateriałów do detekcji wodoru stale jeszcze istnieje potrzeba poszukiwania nowych materiałów opartych na palladzie, które w zastosowaniach sensorowych okażą się bardziej czułe na wodór, bardziej selektywne, energooszczędne i pozwalające na łatwy recykling.

W tej książce, powstałej w wyniku realizacji projektu mającego na celu opracowanie technologii wytwarzania warstw węglowo-palladowych (warstw C–Pd), przeznaczonych do zastosowania w czujniku wodoru, zostały przedstawione wyniki badań technologicznych, badań właściwości warstw oraz prace z dziedziny modelowania matematycznego prowadzące do wyjaśnienia obserwowanych efektów. Przede wszystkim zaprezentowane zostały wyniki dotyczące otrzymywania warstw o charakterze nanokompozytowym, zbudowanych z nanoziaren palladu umieszczonych w matrycy węglowej z różnych odmian alotropowych węgla. Duża część książki poświęcona jest badaniom struktury krystalicznej i molekularnej, morfologii i topografii opracowanych materiałów oraz badaniom czułości warstw C–Pd na wodór. Umiejętność wytwarzania nanostrukturalnych, kompozytowych warstw węglowo-palladowych na podłożach o różnym typie przewodnictwa elektrycznego i termicznego oraz różnej chropowatości powierzchni (np. z ceramiki Al_2O_3 , na włóknach SiC, warstwach DLC, na monokrystalicznym krzemie i materiałach wysokotemperaturowych) pozwala na opracowanie czujników o rozmiarach i geometrii dostosowanych do przeznaczenia. W celu uzyskania optymalnej adhezji warstwy aktywnej czujnika do podłoża, jak również zwiększenia powierzchni właściwej warstwy aktywnej przez odwzorowanie chropowatości powierzchni podłoża, warstwy można osadzać na podłożach pokrytych warstwą DLC lub bezpośrednio na SiC. Wszystkie wyniki są przedstawione na tle aktualnej wiedzy z danej dziedziny.

Książka zawiera odrębne artykuły, w których opisane są nie tylko podstawy zagadnień będących tematem projektu, ale również pokazane są na tym tle oryginalne wyniki dla nowego typu nanomateriałów opracowanych w trakcie realizacji projektu, metody ich badań oraz symulacje matematyczne niektórych zjawisk i efektów obserwowanych dla tych nanomateriałów.

W rozdziałach 2–5 przedstawiono opisy technologii: fizycznego osadzania z fazy gazowej (PVD, ang. *Physical Vapour Deposition*), chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD, ang. *Chemical Vapour Deposition*), osadzania plazmochemicznego (RF CVD, ang. *Radio Frequency CVD*) oraz samorozprzestrzeniającej się syntezy wysokotemperaturowej (SHS, ang. *Self-propagating High-temperature Synthesis*). Metody te zostały wykorzystane do przygotowania czułych na wodór warstw, składających się z nanoziaren palladu i węgla oraz nanowłókien SiC, z których mogą być wykonywane podłoża warstw aktywnych czujnika pracującego w wysokich temperaturach. Naszym celem było pokazanie złożoności procesów i technik prowadzących do wytworzenia czujnika. W rozdziale 6 przedstawiono metody wytwarzania elektrycznych mikropołączeń drutowych, niezbędnych w konstrukcji czujnika.

Ze względu na specyfikę otrzymywanych nanomateriałów metody badawcze zostały dobrane tak, aby umożliwiały ich scharakteryzowanie pod względem niektórych właściwości fizycznych. Informacje na temat metod badawczych i wyników badań zawierają rozdziały 7–14. Rozdział 7 zawiera opis zespołu badań parametrycznych przeznaczonych do charakteryzowania nanowłókien SiC. Rozdziały 8–12 poświęcone są metodom

mikroskopowym pozwalającym na opis topografii, morfologii i struktury na poziomie nanometrycznym, metodzie dyfrakcji rentgenowskiej dającej informacje na temat struktury materiałów w skali ponad 100 nm, metodom spektroskopii molekularnych (absorpcji w podczerwieni oraz spektrometrii ramanowskiej) niosącym informacje o strukturze cząsteczkowej badanych materiałów. Rozdział 13 pokazuje możliwości jednej z najnowszych technik badawczych, jaką jest skaningowa mikroskopia elektronowa połączona z katodoluminescencją. Rozdział 14 został poświęcony metodom badań wpływu wodoru na właściwości elektryczne warstw C–Pd. Ostatnie trzy rozdziały (15–17) poświęcone są zastosowaniu metod matematycznych i numerycznych w opisie zjawisk zachodzących w warstwach zarówno w skali nano jak i mikro. W rozdziale 15 opisano program komputerowy opracowany w ramach projektu, umożliwiający wyznaczenie liczby nanoziaren Pd obserwowanych w obrazach SEM. W celu rozwiązania zagadnienia przepływu prądu w ośrodku niejednorodnym pod względem właściwości elektrycznych, jakim są warstwy C–Pd, zastosowano metodę homogenizacji. Metodę elementów skończonych wykorzystano do wyznaczenia fizycznych właściwości warstw C–Pd, w przypadku których te właściwości nie mogą być wyznaczone w sposób eksperymentalny.

Książka jest przeznaczona dla Czytelnika, który ma podstawową wiedzę w dziedzinie fizyki, chemii i matematyki. Łączy ona wiedzę z dziedziny technologii różnego rodzaju warstw z wiedzą na temat metod ich badania oraz opisu modelowego. Może być więc użyteczna dla wielu grup Czytelników, takich jak:

- 1) studenci wyższych lat studiów oraz doktoranci kierunków matematyczno-przyrodniczych i inżynierskich;
- 2) uczestnicy kursów specjalizacyjnych na poziomie podyplomowym;
- 3) naukowcy i inżynierowie chcący poszerzyć swą wiedzę w dziedzinie tutaj opisywanej.

Mamy nadzieję, że wiedza zawarta w tej książce zapełni lukę istniejącą na rynku księgarskim dotyczącą nauk technicznych i matematyczno-przyrodniczych. Mamy również nadzieję, że nasze poszukiwania nowych nanomateriałów zainspirują następnych naukowców i inżynierów, pokazując im pragmatykę postępowania w planowaniu i opracowywaniu nowych technologii materiałowych. Będziemy szczęśliwi, jeśli ta książka stanie się inspiracją dla innych i przyczyni się nie tylko do następnych odkryć, ale również do wzbogacenia polskiej literatury technicznej.

Podziękowania

Książka powstała dzięki badaniom w projekcie pt. „Opracowanie technologii nowej generacji czujnika wodoru i jego związków do zastosowań w warunkach ponadnormalnych” nr umowy UDA-POIG.01.03.01-14-071/08-00, prowadzonym ze środków Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka 2007–2013 wraz z aneksami 11.

Autorzy pragną podziękować wszystkim współpracownikom projektu, którzy nie zostali wymienieni z nazwiska, gdyż nie byli współautorami rozdziałów tej książki. Jednakże bez ich zaangażowania i wysiłku nie byłoby wszystkich opisywanych wyników. Dziękujemy członkom zespołu badawczego Instytutu Tele- i Radiotechnicznego w War-

szawie: inż. Joannie Radomskiej, p. Halinie Wronce, dr inż. Katarzynie Olszewskiej-Czopik i inż. Stanisławowi Waszukowi. Dziękujemy członkom zespołu badawczego Instytutu Mikro- i Optoelektroniki Politechniki Warszawskiej – prof. dr hab. inż. Andrzejowi Olszynie, prof. dr hab. inż. Zbigniewowi Lisikowi, prof. zw. dr hab. Kazimierzowi Fabisiakowi, dr inż. Mateuszowi Śmietanie, dr inż. Antoniemu Siennickiemu, dr hab. inż. Piotrowi Niedzielskiemu, Kazimierzowi Dalbiakowi, Witoldowi Ciemiewskiemu, dr inż. Mariuszowi Sochackiemu, dr hab. inż. Michałowi Boreckiemu, prof. zw. dr hab. inż. Ryszardowi Kisielowi, dr inż. Zbigniewowi Szczepańskiemu, Ryszardowi Biaduniowi, mgr inż. Mateuszowi Mroczkowskiemu, dr inż. Konradowi Kielbasińskiemu, mgr inż. Jakubowi Jasińskiemu, mgr inż. Krystianowi Królowi, dr inż. Piotrowi Cabanowi, mgr inż. Norbertowi Kwietniewskiemu, mgr Katarzynie Trzaskowskiej, mgr Annie Olszynie oraz studentom. Dziękujemy członkom zespołu badawczego Instytutu Fizyki PAN w Warszawie – mgr Kamilowi Sobczakowi, dr Wojciechowi Kowalskiemu, mgr inż. Bogusławie Kurowskiej, mgr Marcie Bilskiej oraz mgr Alicji Szczepańskiej.

Dziękujemy również Dyrekcjom Instytutów za przychyłność i stworzenie dobrych warunków dla naszych prac oraz personelowi administracyjnemu, który pomagał nam w poruszaniu się w meandrach unijnych przepisów.

Osobiście, jako redaktor tej książki, dziękuję wszystkim autorom za ich wkład w jej stworzenie oraz recenzentom za ich cenne uwagi.

Rozdział 2

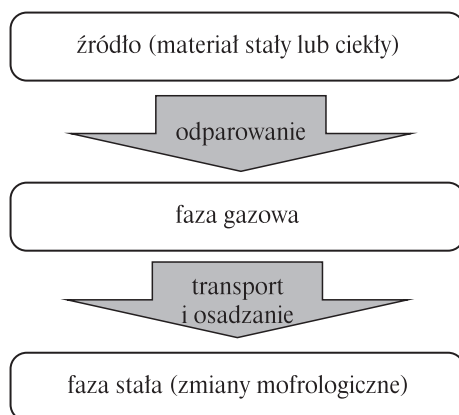
Metoda PVD otrzymywania warstw C-Pd

Metoda fizycznego osadzania materiału z fazy gazowej (PVD, ang. *Physical Vapour Deposition*) jest metodą opartą na kondensacji z fazy gazowej warstwyżądanego materiału lub materiałów na odpowiednim podłożu. W zależności od tego, jakim sposobem faza gazowa jest otrzymywana, mamy do czynienia z:

- a) odparowaniem (np. termicznym lub pod wpływem wiązki elektronów),
- b) rozpylaniem jonowym,
- c) reaktywnym odparowaniem (gdy gazy odparowywane z dwóch materiałów łączą się nad powierzchnią lub na powierzchni podłoża).

Odparowanie próżniowe jest odmianą procesu PVD i odbywa się w warunkach próżniowych, zazwyczaj przy ciśnieniu gazu w granicach od 10^{-3} do 10^{-7} Pa. Obniżone ciśnienie zapewnia cząsteczkom gazu odpowiednio długą drogę swobodną. Dzięki temu zjawisku podłoże może znajdować się nawet w dużej odległości od źródeł odparowywanych materiałów, co ma istotny wpływ na obszar powstawania warstwy, jednorodnej pod względem grubości i składu chemicznego. Im ta odległość jest większa, tym większy jest obszar jednorodności.

Proces PVD, niezależnie od sposobu uzyskiwania fazy gazowej odparowywanego materiału wyjściowego, można przedstawić schematycznie jak na rys. 2.1. Proces PVD przebiega w trzech etapach:



Rys. 2.1. Diagram przedstawiający proces PVD

- uzyskanie par nanoszonego materiału (przez odparowanie jednym z uprzednio omówionych sposobów);
- transport par (neutralnych lub zjonizowanych) na podłoże;
- kondensacja par nanoszonego materiału na podłożu i wzrost warstwy.

Odparowywane mogą być różne materiały (metal, związek organiczny metalu, stop lub różne związki chemiczne). Materiały takie umieszcza się bezpośrednio w różnego rodzaju naczynkach lub stanowią one bezpośrednio źródło, z którego odparowuje się materiał. Naczynka nazywane są łódkami lub źródłami. W klasycznej metodzie odparowania źródła grzane są oporowo.

W procesie osadzania/wzrostu warstwy ważnymi parametrami są:

- a) szybkość odparowywania związana z temperaturą źródła oraz czasem trwania procesu;
- b) odległość podłoża od źródła;
- c) rodzaj podłoża.

W zależności od sposobu przeprowadzenia procesu wytworzone mogą być warstwy o różnej budowie. Wzrost warstwy prowadzący do powstania konkretnego jej rodzaju opisują modele wzrostu. Podstawowe modele wzrostu dotyczą wzrostu 2- i 3-wymiarowego. Wzrost 2-wymiarowy, zwany też wzrostem warstwa po warstwie, jest najczęściej spotykany w metodzie epitaksjalnej prowadzonej przy użyciu wiązek molekularnych. Wzrost 3-wymiarowy, zwany wzrostem wyspowym, występuje w przypadku pozostałych technik osadzania warstw. Model mieszany, zwany wzrostem Stranskiego-Kastanova [1], jest procesem 2-stopniowym, w którym po naniesieniu kilku monowarstw następuje wzrost wysp, wskutek naprężeń powstających w materiale. Jednakże w przypadku wzrostu metodą PVD możemy spodziewać się powstawania różnych nanostruktur, których wzrost wiąże się z wieloma parametrami procesu, takimi jak temperatura podłoża, kąt, pod którym padają atomy na powierzchnię podłoża, migracja atomów po powierzchni podłoża, szybkość naparowania, chropowatość podłoża oraz obecność gazów resztkowych [2–8]. Model struktury strefowej powstającej w wyniku procesu PVD opisali w swoich pracach Thornton [9] oraz Barna i Adamik [10]. Model ten uwzględnia wszystkie podane uprzednio parametry procesu PVD.

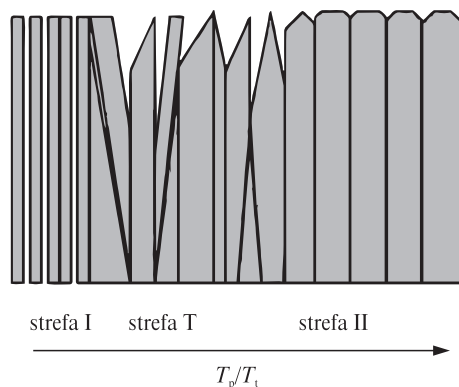
Innym istotnym parametrem procesu osadzania warstw jest stosunek temperatury topnienia osadzanego materiału (substratu) T_t do temperatury podłoża T_p . Na tej podstawie w roku 1969 Movchan i Demchishin [11] stworzyli model struktury metalograficznej (zbudowanej z metalu), wyróżniający III strefy zależne od stosunku T_p/T_t :

- strefa I ($T_p < 0,3T_t$), o strukturze kolumnowej z dużą ilością porów, w której przeważają drobne kryształki;
- strefa II ($0,3T_t < T_p < 0,5T_t$), o strukturze kolumnowej charakteryzującej się większymi ziarnami oraz występowaniem mikronierówności powierzchni;
- strefa III ($T_p > 0,5T_t$), gęsta struktura, o dużych ziarnach równoosiowych rosnących wraz ze wzrostem temperatury podłoża.

W przypadku odparowywania innych niż metale materiałów, dla których $T_t \gg T_p$, byłibyśmy w tym modelu zawsze w obszarze wielkości T_p/T_t bliskich zera, co prowadziłoby do jednorodnej pod względem składu chemicznego struktury warstwy. Tak nie jest, gdyż zjawiska dyfuzji i migracji po powierzchni i w warstwie przypowierzchniowej prowadzą do wzrostu różnych form warstw.

Wiele warstw, szczególnie tych do zastosowań przemysłowych, otrzymuje się w temperaturze T_p z zakresu $(0,2-0,3)T_t$. Takie warstwy mają różnorodną mikrostrukturę w sensie wielkości ziaren i ich krystalograficznej orientacji. W pracy [10] opisano obecnie stosowane metody interpretacji zjawisk obserwowanych w warstwach otrzymywanych w niskotemperaturowym procesie PVD. Zwrócono uwagę na to, że zastosowanie w procesie PVD gładkiego podłoża (np. kwarcu) pozwala wyeliminować wpływ jego topografii na charakter wzrostu i w konsekwencji na mikrostrukturę warstwy. Zastosowanie podłoża polikrystalicznego powoduje odtwarzanie w warstwie mikrostruktury podłoża, ale zmodyfikowanej na skutek termodynamicznych warunków wzrostu. Wzrost warstwy przebiega w następujących etapach: 1) nukleacja, 2) wzrost wysp, 3) łączenie wysp, 4) formowanie wysp polikrystalicznych i rozwój ciągłej makrostruktury. Przy dużej szybkości dyfuzji cząsteczek, klastrów lub atomów po powierzchni wzrastającej warstwy może dojść do rekrytalizacji warstwy (np. wskutek migracji przez granicę ziaren i następnie łączenie ziaren).

W pracy [12] pokazano, że w zależności od stosunku T_p/T_t w trakcie wzrostu warstwy budowa jej może być przedstawiona schematycznie jak na rys. 2.2. Obserwuje się wtedy strefy wzrostu o różnej budowie w zależności od stosunku T_p/T_t . W strefie I w trakcie wzrostu warstwy rozwija się obszar z drobną włóknistą strukturą. W wyniku powierzchniowej dyfuzji atomów w trakcie wzrostu w strefie przejściowej T i dyfuzji objętościowej w strefie II rozmywają się granice między ziarnami. Powstające kolumny nie są pojedynczymi ziarnami, ale składają się z mniejszych ziaren, czasem amorficznych. Wraz z rosnącą temperaturą powstają obiekty wyspowe, które mają unieruchomione granice ziaren ze względu na ciasne upakowanie. Ziarna są rozłożone przypadkowo i mają różną wielkość, co skutkuje powstawaniem obszarów ziaren o różnej orientacji krystalograficznej i w konsekwencji niejednorodnej topografii powierzchni warstwy.

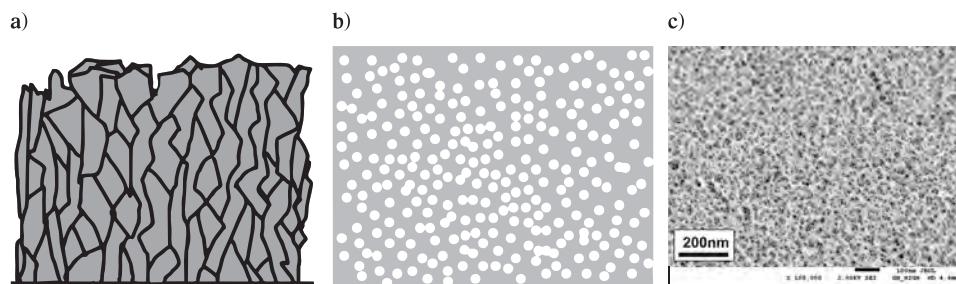


Rys. 2.2. Strefowy model struktury pokazujący ewolucję mikrostruktury warstwy w zależności od stosunku T_p/T_t

W tej samej pracy pokazano, że w przypadku wzrostu reaktywnego (dla kilku typów prekursorów) może dojść do różnych modyfikacji wzrostu warstwy, w zależności od ilości tlenu lub węglowodorów obecnych w procesie. Autorzy analizowali wzrost warstwy utlenionego Al osadzonej na szkło (amorficzne SiO_2) w temperaturze pokojowej w zależności od stopnia utlenienia. Parametrem, od którego zależy budowa rosnącej strefy, jest stosunek strumieni jednego prekursora do drugiego J_1/J_2 . Na przykład dla wzrostu warstwy Al

na szkłe stosunek $J_{\text{O}}/J_{\text{Al}}$ może zmieniać się w zakresie od 10^{-4} do większego od 1–5. W zależności od tego parametru obserwuje się wzrost strefy II (dla J ok. 10^{-4}), wzrost strefy T (dla J ok. 10^{-2}) lub wzrost tzw. strefy III (dla największych wartości stosunku $J_{\text{O}}/J_{\text{Al}}$). Strefa III charakteryzuje się budową ziarnową o dużym nieuporządkowaniu (rys. 2.3a). Dzieje się tak ze względu na słabą rozpuszczalność jednego materiału w drugim (tlen rozpuszcza się źle w aluminium). Wtedy na przykład tlen zbiera się na powierzchni ziaren Al, zapobiegając w ten sposób dyfuzji atomów glinu. Przy odpowiednim stosunku $J_{\text{O}}/J_{\text{Al}}$ można otrzymać materiały o charakterze kompozytowym i cechach różnych od cech materiału będącego prekursorem wzrostu. Jeśli zawartość tlenu jest bardzo duża, można doprowadzić do wzrostu warstwy o strukturze wyspowej, gdzie wyspy jednego materiału metalicznego są zanurzone w drugim materiale o charakterze tlenku (rys. 2.3b).

W ten sposób otrzymano warstwę C-Pd zawierającą wyspy palladu zanurzone w węglu. W procesie termicznego odparowania z dwóch źródeł (octanu palladu i fule-
renu) stosunek $J_{\text{C}}/J_{\text{Pd}}$ był bardzo duży. Na rysunku 2.3c pokazano obraz TEM fragmentu takiej warstwy.



Rys. 2.3. Struktura warstwy utlenionego Al (na szkłe) przy stosunku $J_{\text{O}}/J_{\text{Al}}$: a) ok. 1, b) > 1 oraz c) obraz TEM warstwy C-Pd o budowie wysp Pd zanurzonych w matrycy węglowej

Warunki technologiczne procesu PVD, rodzaj podłoża (jego struktura, morfologia, właściwości termiczne, rozwinięcie powierzchni) oraz czystość podłoża wpływają na takie właściwości warstwy jak topografia i morfologia, jak również na powstawanie naprężeń, adhezję, stechiometrię, gęstość warstwy i gęstość występowania miejsc pustych, wielkość ziaren oraz właściwości na granicach ziaren.

Można stwierdzić, że metoda PVD jest metodą pozwalającą na otrzymanie różnorodnych warstw o bardzo zróżnicowanych właściwościach. W tabeli 2.1 porównano cechy podstawowych technologii PVD.

Warstwy otrzymywane metodą PVD znajdują wiele zastosowań, np. do utwardzania powierzchni, zmiany właściwości optycznych, elektrycznych, sorpcyjnych itp. W Instytucie Tele- i Radiotechnicznym opracowano i opatentowano metodę wytwarzania nanostrukturalnych warstw węglowo-palladowych (warstw C-Pd) metodą PVD [13]. Warstwy te otrzymuje się w typowym urządzeniu do prowadzenia procesów odparowania termicznego w warunkach próżni (rys. 2.4). W wyniku wielu prowadzonych badań nad budową i właściwościami tych warstw okazało się, że składają się one z wielu rodzajów nanoziaren węglowych i palladowych, przy czym ziarna węglowe mogą mieć strukturę grafitopodobną, fulerytową bądź amorficzną, a nanoziarna Pd o strukturze krystalogra-

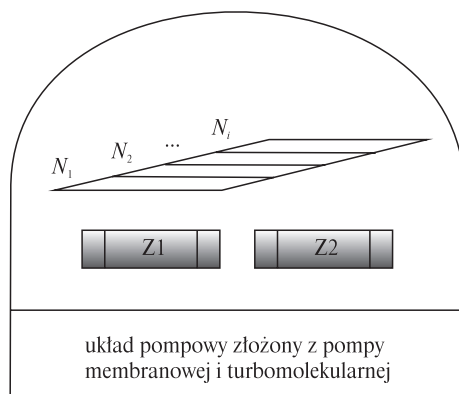
Tabela 2.1. Cechy technologii PVD oraz ich wpływ na właściwości otrzymywanych warstw

Proces	Prekursor warstwy	Jednorodność warstw	Czystość warstw	Wielkość ziaren, nm	Gęstość warstw	Szybkość wzrostu, nm/s	Kierunkowość wzrostu	Koszt
Odparowanie próżniowe	ciała stałe (w postaci drutów, folii, proszków): metale i dielektryki	mała	mała	1–100	mała	0,1–2	tak	niski
Odparowanie wiązką elektronów	ciała stałe: metale i dielektryki	duża	duża	10–100	mała	1–10	tak	wysoki
Rozpylanie	ciała stałe: metale i dielektryki	duża	mała	10	duża	metal 10 dielektryk 0,1–1	–	wysoki

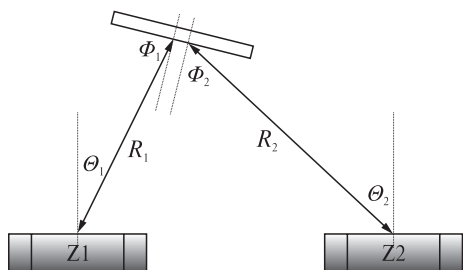
ficznej typu *fcc* [14–18] mają różną wielkość (od 1 do kilkudziesięciu nm). W niektórych przypadkach obserwuje się również pozostałości octanu palladu jako materiału wyjściowego, który nie uległ rozkładowi [19–21].

Nanostrukturalne warstwy C–Pd wytwarzane są metodą PVD przez jednoczesne odparowanie z dwóch niezależnych źródeł: fulerenu C_{60} i octanu palladu $Pd(C_2H_3O_2)_2$. Proces przeprowadzany jest w warunkach dynamicznej próżni (10^{-3} Pa). W zależności od takich warunków prowadzenia procesu jak odległość podłoża od źródeł, rodzaj podłoża, intensywność parowania prekursorów warstwy, czas trwania procesu powstają warstwy o różnej strukturze, topografii i morfologii.

W celu określenia szybkości wzrostu warstwy na powierzchni podłoża należy wyznaczyć odległość podłoża N_i od obu źródeł oraz kąt Θ_i , jaki tworzy kierunek R_i z kierunkiem prostopadłym do powierzchni łódki, z której parowany jest materiał A1, oraz kąt Φ_i , jaki tworzy kierunek prostopadły do powierzchni podłoża (rys. 2.5). Analogicznie można wyznaczyć te parametry dla tego samego podłoża N_i dla materiału A2.



Rys. 2.4. Schemat układu do wytwarzania warstw ($N_1, \dots, N_i$ – numer podłoża; Z1, Z2 – źródła)



Rys. 2.5. Geometria naparowywania warstwy

Wprowadza się współczynnik k , który ma umożliwić porównanie szybkości naparowania warstwy w zależności od jej położenia [22]:

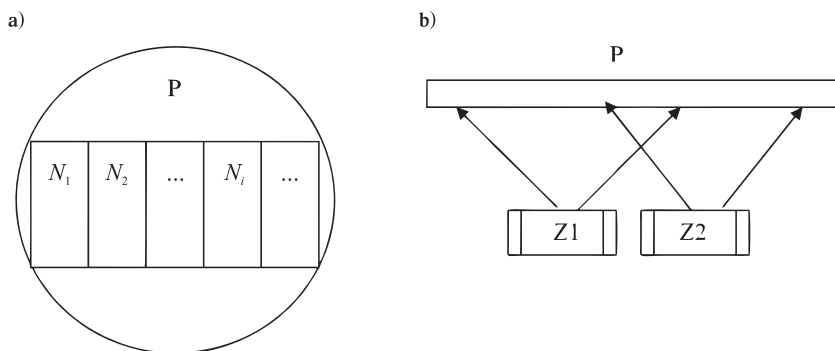
$$k = \cos \Theta \cos \Phi / (\pi R^2) \quad (2.1)$$

przy czym R jest odległością źródło–podłoże, Θ – kątem pomiędzy kierunkiem R i kierunkiem prostopadłym do powierzchni źródła, Φ – kątem pomiędzy kierunkiem R i kierunkiem prostopadłym do powierzchni podłoża.

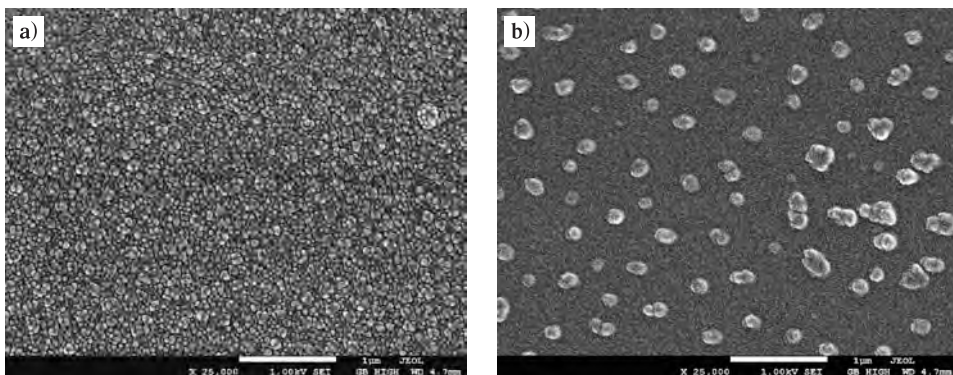
Parametry warstwy (jednorodność chemiczna, grubość, skład chemiczny) zależą od lokalnego położenia podłoża w komorze próżniowej. Podłoża położone bezpośrednio nad źródłami będą pokryte jednorodnie dwiema składowymi i warstwa będzie grubsza. Aby uzyskać lepszą jednorodność na wszystkich podłożach użytych w jednym procesie, stosuje się ułożenie podłoży na powierzchni sfery, w równej odległości R_i od źródeł. Nie zawsze jednak jest to możliwe.

W przypadku technologii przez nas opracowanej źródła znajdują się pod płaszczyzną, na której ułożone są podłoża. Płaszczyzna ta jest równoległa do powierzchni źródeł (rys. 2.6).

W wyniku takiego rozłożenia w jednym procesie można otrzymać warstwy o różnych współczynnikach k_1 i k_2 , określających wpływ odległości pierwszego i drugiego źródła od podłoża na skład chemiczny oraz szybkość wzrostu warstwy. Porównując takie współczynniki, można łatwo wyjaśnić powód powstawania różnic w warstwach pochodzących z jednego procesu. Na etapie prac badawczych taki rozkład właściwości warstw, w zależ-



Rys. 2.6. Geometria ułożenia podłoży w stosunku do źródeł w technologii stosowanej w ITR: a) widok z góry ($N_1, \dots, N_i$ – numer podłoża), b) widok z boku, Z1, Z2 – źródła, P – powierzchnia, na której ułożone są podłoża

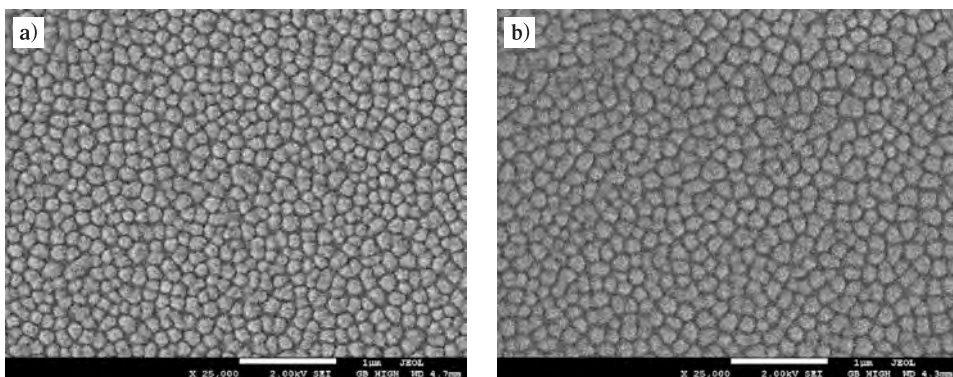


Rys. 2.7. Obrazy SEM warstw C-Pd otrzymanych w jednym procesie o znacznie różniących się współczynnikach k

ności od ich umieszczenia nad źródłami, nie stanowi problemu. Jednakże przy przejściu do technologii wykorzystywanej w produkcji jest przeszkodą na drodze do uzyskania w jednym procesie dużej liczby warstw o takich samych właściwościach. Na rysunku 2.7 przedstawiono obrazy SEM warstw C-Pd otrzymanych w jednym procesie o znacznie różniących się współczynnikach k , o różnej topografii.

Oczywiście łatwiej jest otrzymać warstwy jednorodne na wszystkich podłożach przy odparowaniu prekursora z jednego źródła. W procesie jednoczesnego odparowania materiałów z wielu źródeł problem jest bardziej skomplikowany. W przypadku takiego doboru parametrów jak duże różnice pomiędzy R_1 i R_2 (w skrajnych położeniach podłoży) na skutek nierównomiernego wzrostu otrzymuje się warstwy o niejednorodnej budowie. Przy dobrym doborze parametrów procesu, nawet w skali laboratoryjnej, można uzyskać warstwy jednorodne na wszystkich podłożach (rys. 2.8).

Jak wynika z obu powyższych przykładów, współczynnik k daje tylko pogląd na wzrost warstwy wieloskładnikowej, nie uwzględnia zaś takich czynników jak temperatura i ciśnienie cząstkowe. Czynniki te mają duży wpływ na reakcje zachodzące w obszarze przypowierzchniowym podłoża, migrację atomów, klasterów czy cząstek po powierzchni podłoża oraz reakcje i zjawiska zachodzące na powierzchni podłoża w czasie wzrostu

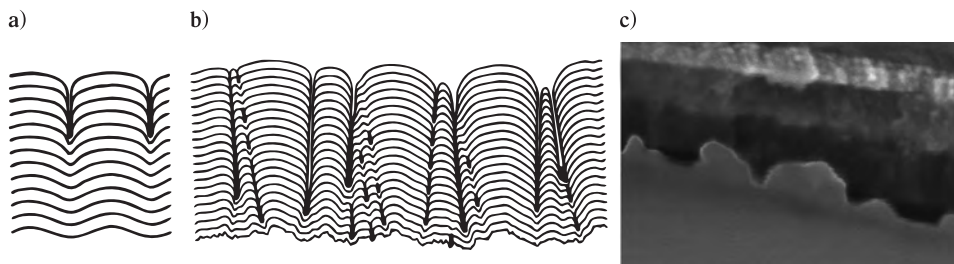


Rys. 2.8. Obrazy SEM jednorodnych warstw C-Pd pochodzących ze skrajnych położenia podłoży

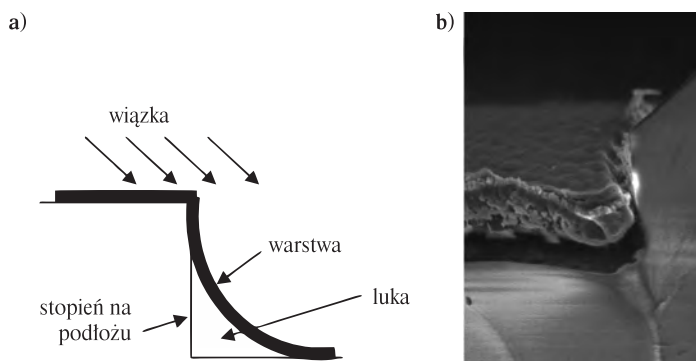
warstwy. W przypadku pierwiastków mających właściwości katalityczne, takich jak pallad, zjawiska te mogą również silniej wpływać na budowę i strukturę warstw niż szybkość odparowania.

Należy również pamiętać o wpływie geometrii i topografii podłoża na wzrost warstwy. Parametry te wpływają na tzw. stopień pokrycia powierzchni. W przypadku powierzchni atomowo gładkich problem ten nie występuje, jednak w przypadku podłoży niegładkich (formowanych uprzednio) lub ziarnistych (np. podłoży ceramiczne) dobre pokrycie powierzchni może stanowić duży problem. Gdy na podłożu uformowane są stopnie, ziarna podłoża układają się w stopnie lub cięcie kryształu w odpowiednim kierunku spowoduje wystąpienie takich stopni, możemy mieć do czynienia ze zjawiskiem częściowego pokrycia i powstania miejsc pustych pomiędzy warstwą a podłożem lub wewnątrz warstwy (rys. 2.9). W takim przypadku, nawet przy założeniu, że wiązka docierających do powierzchni atomów lub klastrów jest nierozbieżna i atomy lub klastry nie migrują po powierzchni podłoża, topografia powierzchni powoduje powstawanie tzw. cieni i warstwa może być nieciągła (rys. 2.10). Na przykład w przypadku warstw metalicznych nakładanych na podłożo o charakterze izolatora cień ten się powiększa. Rozwiązaniem tego problemu może być metalizacja podłoża, ale to nie zawsze jest wskazane ze względu na zastosowanie wytworzonych warstw.

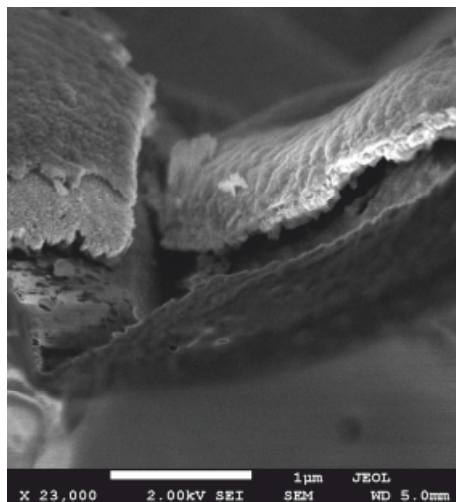
Na rysunkach 2.10b i 2.11 pokazano obrazy SEM ilustrujące opisane zjawiska w przypadku warstw C-Pd otrzymanych w procesie PVD z dwóch źródeł.



Rys. 2.9. Powstawanie miejsc pustych (luk): a) na podłożu uformowanym sinusoidalnie, b) na podłożu o dużej chropowatości, c) obraz SEM przekroju warstwy C-Pd na podłożu o dużej chropowatości



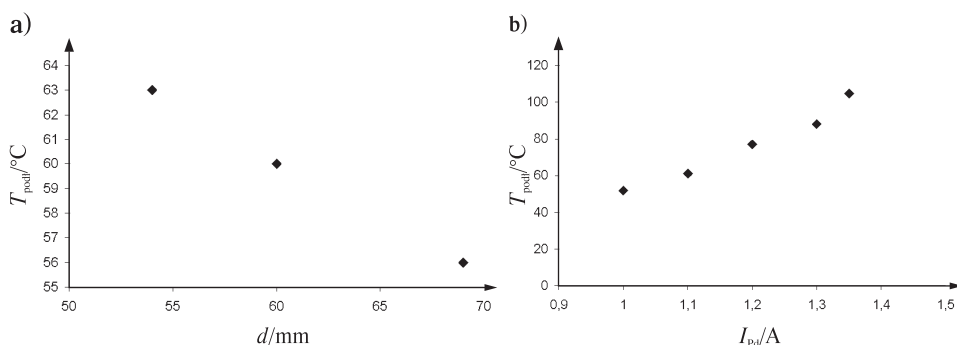
Rys. 2.10. Powstawanie luki w miejscu stopnia na podłożu: a) schemat, b) obraz SEM przełomu warstwy C-Pd pokazujący powstanie luki w miejscu stopnia na podłożu alundowym



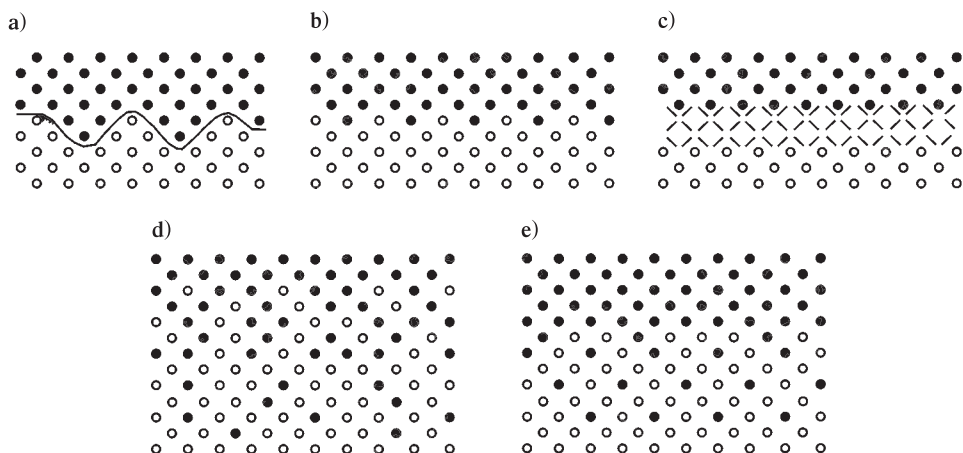
Rys. 2.11. Obraz SEM przełomu warstwy, pokazujący powstanie jej nieciągłości na skutek efektów topograficznych

Ogrzanie podłoża może poprawić pokrycie powierzchni, w sensie wyeliminowania nieciągłości czy cieni. W tym celu można stosować lampy nagrzewcze wstawione do komory próżniowej. Powoduje to zwiększoną dyfuzję atomów. Atomy, które mają większą ruchliwość, docierają w miejsca cienia, co zapobiega tworzeniu się luk. Podłoże może się ogrzewać konwekcyjnie od źródeł. W przypadku procesów PVD, w których otrzymuje się warstwy C-Pd, temperatura mierzona w trakcie procesu na powierzchni podłoża wynosi od 50 do 120°C i zależy silnie od odległości podłoża od źródeł oraz od temperatury samych źródeł (rys. 2.12).

Wyborowi podłoża towarzyszą problemy z adhezją warstwy. W zależności od chropowatości podłoża, jego składu i struktury możemy mieć do czynienia z lepszą lub gorszą adhezją [23]. W przypadku gdy warstwa jest chropowata i na jej powierzchni utworzone są pory, materiał naparowany jest zamknięty w tych porach (rys. 2.13a). Powoduje to wzrost adhezji, nawet materiału o bardzo odmiennym charakterze od charakteru podłoża. Z drugiej strony zastosowanie chropowatego podłoża, przy pewnych parametrach procesu PVD (np. dużej szybkości odparowania), może powodować two-



Rys. 2.12. Zależność temperatury podłoża od a) odległości źródła od podłoża ($I_{Pd} = 1,2 \text{ A}$, $I_{C60} = 2,1 \text{ A}$), b) prądu płynącego przez źródło palladu ($I_{Pd} (I_{C60} = 1,9 \text{ A})$)



Rys. 2.13. Schemat tworzącej się strefy przejściowej dla różnych typów zjawisk zachodzących pomiędzy podłożem a warstwą: a) mechaniczne przywieranie warstwy do chropowatej powierzchni, b) wzrost warstwy monowarstwa po monowarstwie, c) tworzenie strefy przejściowej wskutek reakcji chemicznych zachodzących pomiędzy naparowanymi składnikami w trakcie wzrostu warstwy, d) międzywarstwa wytworzona wskutek dyfuzji elementów warstwy do podłoża i elementów podłoża do wzrastającej warstwy, e) międzywarstwa wytworzona wskutek dyfuzji elementów warstwy do podłoża

zenie się miejsc zacienionych i warstwa jest nieciągła. Jeśli mamy podłoże atomowo gładkie istnieje szansa uzyskania warstwy nakładanej monowarstwa po monowarstwie (rys. 2.13b). Jest to możliwe w przypadku procesu PVD jednoskładnikowego lub wieloskładnikowego z zastosowaniem przesłon nad źródłami, które otwieramy, gdy chcemy odparowywać jeden wybrany składnik. Oczywiście w tym przypadku nie możemy stosować składników reagujących ze sobą, gdyż w wyniku takiej reakcji i migracji cząstek po powierzchni powstaje typ międzywarstwy pomiędzy podłożem a powierzchnią, przedstawiony schematycznie na rys. 2.13c. Z taką samą sytuacją mamy do czynienia, gdy naparowujemy jednocześnie z dwóch źródeł składniki reagujące ze sobą. W przypadku procesu PVD, w którym powstaje warstwa C-Pd, mamy do czynienia właśnie z takim zjawiskiem. Odparowywane jednocześnie fuleren C_{60} i octan palladu reagują ze sobą i tworzą, w zależności od parametrów procesu PVD, warstwy o bardzo różnej topografii i morfologii. Zjawiska migracji i dyfuzji powodują tworzenie międzywarstw złożonych zarówno z elementów podłoża jak i naparowanych składników. Na rysunkach 2.13d, e przedstawione są schematycznie typy tworzących się międzywarstw, w przypadku gdy dyfuzja atomów zachodzi z podłoża do warstwy i z warstwy do podłoża (rys. 2.13d) oraz jedynie z warstwy do podłoża (rys. 2.13e). Ostatni przypadek nie zachodzi w procesach PVD, gdyż energia atomów i klastrów jest za mała, aby mogły one wnikać w podłoże.

Osobnym problemem jest kontrola wzrostu warstwy oraz kontrola jej składu. Aby wykonać tego typu badania, niezbędne są bardzo dokładne pomiary temperatury, prowadzone w celu określenia prężności par odparowanych związków nad powierzchnią warstwy. W przypadku naparowania jednego rodzaju materiału, z jednego źródła, wystarczy kontrola za pomocą spektrometru mas lub kontrola zmiany masy wzrastającej warstwy za pomocą oscylatora kwarcowego. W przypadku naparowania niektórych

materiałów z wielu źródeł trudno jest znaleźć metodę dającą jednoznaczne wyniki, która pozwalałaby na kontrolę *in situ* wzrostu warstwy wieloskładnikowej. Stosuje się wtedy, do warstw już wytworzonych, metody badawcze określające ich topografię i morfologię, takie jak SEM, TEM, AFM. Warstwy C–Pd były charakteryzowane po ich wytworzeniu, ze względu na charakter reaktywny procesu PVD (obecność katalizatora palladu) oraz jednocześnie odparowanie z dwóch źródeł dwóch różnych składników, co uniemożliwia zastosowanie miernika grubości w postaci oscylatora kwarcowego a także spektrometrii mas. Trudność z zastosowaniem oscylatora kwarcowego wynika z częstej niemożliwości ustalenia proporcji materiałów do niego docierających.

Otrzymane metodą PVD nanostrukturalne warstwy przyjmują różną postać, mają różną topografię i morfologię. Jest to możliwe dzięki takim cechom procesu PVD jak:

- 1) łatwa do regulowania szybkość procesu odparowania;
- 2) dobra czystość warstw dzięki próżni a utrzymywanej w trakcie procesu;
- 3) łatwa regulacja i dobór takich parametrów procesu jak odległość źródła–podłoże i czas trwania procesu.

Ograniczeniem tej metody jest jednak wpływ temperatury źródeł na temperaturę podłoża oraz trudność kontrolowania wzrostu warstwy w trakcie trwania procesu.

Wybrana literatura

1. Stranski I.N., Krastanov L., seria *Abhandlungen der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Klasse IIIb*, t. 146, Akademie der Wissenschaften, Wien, 1938, s. 797.
2. Dirks A.G. i in., *Thin Solid Films*, **47**, 1977, 219.
3. Messier R. i in., *J. Vac. Sci. Technol. A*, **2**(2), 1984, 500.
4. Grovenor C.R.M. i in., *Acta Metall.*, **32**, 1984, 773.
5. Savaloni H. i in., *Vacuum*, **43**, 1992, 965.
6. Barna P.B. i in., „Growth mechanisms of polycrystalline thin films”, w *Science and Technology of Thin Films* (red. Maticcotta F.C., Ottaviani G.), World Scientific, Singapore 1995.
7. Savaloni H. i in., *Vacuum*, **46**, 1995, 167.
8. Savaloni H. i in., *Vacuum*, **66**, 2002, 49.
9. Thornton J.A., *J. Vac. Sci. Technol. A*, **4**, 1986, 3059.
10. Barna P.B., Adamik M., *Thin Solid Films*, **317**, 1998, 27.
11. Movchan B.A., Demchishin A., *Fizika Metallov i Metallovedenie*, **28**, 1969, 653.
12. Petrov I. i in., *J. Vac. Sci. Technol. A*, **21**(5), 2003, 117.
13. Czerwosz E. i in., „Sposób wytwarzania nanokrystalitów palladu”, zgłosz. Nr. P 381630 z dnia 29.01.2007.
14. Czerwosz E. i in., „EXAFS investigations of metallic (Ni or Pd) nanocrystals embedded in carbonaceous matrix”, HASYLAB Annual Reports 2005.
15. Czerwosz E. i in., *Proceedings of SPIE*, **2007**, 6937.
16. Kozłowski M. i in., *Vacuum*, **82**, 2008, 956.
17. Czerwosz E. i in., *Vacuum*, **82**, 2008, 372.
18. Czerwosz E. i in., *Materials Science – Poland*, **26**, 2008, 119.
19. Nietubý R. i in., *Synchrotron Radiation in Natural Science*, **7**(1–2), 2008, 123.
20. Kowalska E. i in., *J. Therm. Anal. Calorim.*, **108**, 2012, 1017.
21. Belka R. i in., *Cent. Eur. J. Phys.*, **11**(2), 2013, 245.
22. Ohring M., *The material science of thin films*, Academic Press, Boston 1992, s. 91.
23. Mattox D.M., *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing: Film Formation, Adhesion, Surface Preparation and Contamination Control*, Noyes Publications, Westwood, N.J. 1998.