

**AUTOREFERAT
w języku polskim**

Badania powierzchni i obszarów granicznych w ciałach stałych oraz analiza zmian zachodzących w wyniku procesów chemicznych i fizycznych za pomocą technik TOF-SIMS i SEM-EDS

Dr inż. Jacek Rogowski
Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej
Wydział Chemiczny
Politechnika Łódzka

Łódź 2019

Autoreferat

1. Dane osobowe

Imię i Nazwisko: **Jacek Rogowski**

Data i miejsce urodzenia: 30 stycznia 1957, Łódź

Miejsce zamieszkania: 91-498 Łódź, ul. G. Herlinga-Grudzińskiego 65 m. 25

2. Wykształcenie

1995 r. - doktor nauk chemicznych

Politechnika Łódzka

Wydział Chemiczny

praca doktorska pt. "Relaksacja strukturalna wybranych rodniko-kationów generowanych radiacyjnie"

promotor: prof. dr hab. Jerzy Gębicki

1982 r. - magister inżynier podstawowych problemów techniki

Politechnika Łódzka

Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej

praca magisterska pt. „Otrzymywanie i badanie właściwości cienkich warstw CdS”

kierownik pracy: dr hab. Andrzej Opanowicz

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

1999 - do teraz

Politechnika Łódzka

Wydział Chemiczny

Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej

Stanowisko: adiunkt

1995 - 1999

Politechnika Łódzka

Wydział Chemiczny

Międzyresortowy Instytut Techniki Radiacyjnej

Stanowisko: starszy specjalista chemik

1989 - 1995

Politechnika Łódzka

Wydział Chemiczny

Międzyresortowy Instytut Techniki Radiacyjnej

Stanowisko: starszy specjalista fizyk

1988 - 1989

Instytut Medycyny Pracy im. prof. J. Nofera w Łodzi
Stanowisko: specjalista

1982 - 1988

Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Aparatury
Manewrowej w Łodzi
Stanowisko: samodzielny pracownik laboratorium

4. Syntetyczne dane dotyczące dorobku naukowego

Łączna liczba publikacji wg Web of Science: 51

Łączna liczba publikacji wg Scopus: 56

Liczba publikacji stanowiących osiągnięcie: 10

Liczba cytowań wg Web of Science: 477

Liczba cytowań bez autocytowań wg Web of Science: 448

Indeks H: 14 (wg Web of Science)

Sumaryczny impact factor (IF): 81,393

Sumaryczny impact factor (IF) z 10 prac stanowiących osiągnięcie: 20,158

Sumaryczna liczba cytowań (CI) z 10 prac stanowiących osiągnięcie: 35

5. Pobyty w innych ośrodkach, wyjazdy i staże

2.01.1996 r. - 30.10.1996 r.: staż naukowy Ohio State University, USA, grupa prof. M. Platza.

2001 r.: szkolenie w zakresie wykorzystania spektrometru mas jonów wtórnych
z analizatorem czasu przelotu TOF-SIMS IV, ION-TOF, Niemcy, 8 dni.

2002 r.: szkolenie w zakresie wykorzystania spektrometru mas jonów wtórnych
z analizatorem czasu przelotu TOF-SIMS IV, ION-TOF, Niemcy, 9 dni.

6. Wskazanie osiągnięcia, o którym mowa w art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r.
o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U.
z 2017 r. poz. 1789):

6.1. Tytuł osiągnięcia naukowego:

Badania powierzchni i obszarów granicznych w ciałach stałych oraz analiza zmian zachodzących w wyniku procesów chemicznych i fizycznych za pomocą technik TOF-SIMS i SEM-EDS

6.2. Spis publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe zgłoszone jako podstawa wniosku o wszczęcie postępowania habilitacyjnego.

- H1.** J. Rogowski*, H. Bem, Surface analysis of the size-fractionated urban aerosols by secondary ion mass spectrometry (ToF-SIMS), Cent. Eur. J. Chem. 5 (1) (2007) 132-143. **CI** = 6, **IF**₂₀₀₇ = brak danych, **IF**_{5 lat} = brak danych, **IF**₂₀₁₆ = 1,46.

Mój udział polegał na zaproponowaniu zastosowania techniki spektrometrii mas jonów wtórnych z analizą czasu przelotu (ToF-SIMS) w badaniach próbek aerozoli. Przeprowadziłem badania próbek aerozoli z wykorzystaniem techniki TOF-SIMS. Wykonałem statystyczną analizę otrzymanych wyników metodą głównych składowych (ang. principal component analysis, PCA) oraz dokonałem interpretacji wyników. Napisałem manuskrypt pracy. Mój udział szacuję na 90%.

- H2.** M. Knapik, E. Staryga*, J. Rogowski, K. Fabisiak, D. Jarzyńska, A. Rylski, M. Cłapa, Chemical analysis of interface area in DLC/Si systems, Opt. Mater. 30 (2008) 767-769. **CI** = 2, **IF**₂₀₀₈ = 1,714, **IF**_{5 lat} = 1,773.

Mój udział polegał na zaproponowaniu koncepcji zastosowania techniki TOF-SIMS w badaniach warstw węglowych. Przeprowadziłem badania techniką TOF-SIMS oraz dokonałem interpretacji wyników. Uczestniczyłem w napisaniu manuskryptu pracy. Mój udział szacuję na 50%.

- H3.** E. Staryga, G.W. Bąk*, J. Rogowski, M. Knapik, A. Rylski, K. Fabisiak, Application of time-of-flight secondary ion mass spectrometry to study of diamond-like carbon films, Diam. Relat. Mater. 16 (2007) 1312-1315. **CI** = 2, **IF**₂₀₀₇ = 1,788, **IF**_{5 lat} = 1,895.

Mój udział polegał na przeprowadzeniu badań warstw węglowych techniką TOF-SIMS. Uczestniczyłem w analizie otrzymanych wyników mającej na celu identyfikację składu fazowego warstw węglowych oraz w napisaniu manuskryptu. Mój udział szacuję na 50%.

- H4.** J. Rogowski*, A. Kubiak, Investigation of microstructure and chemical composition of Ni contacts to n-type 4H-SiC, Mater. Sci. Eng. B 177 (2012) 1318-1322. **CI** = 9, **IF**₂₀₁₂ = 1,846, **IF**_{5 lat} = 1,884.

Mój udział w pracy polegał na zaproponowaniu koncepcji pracy, wykonaniu wszystkich pomiarów techniką TOF-SIMS, interpretacji wyników i napisaniu manuskryptu. Mój udział szacuję na 80%.

- H5. J. Rogowski***, A. Kubiak, Time-of-Flight SIMS depth profiling and imaging of the interface of Al contact to n-type 4H silicon carbide, Surf. Interface Anal. 45 (2013) 381-385. **CI** = 2, **IF**₂₀₁₃ = 1,393, **IF**_{5 lat} = 1,388.

Mój udział w pracy polegał na zaproponowaniu koncepcji pracy, wykonaniu wszystkich pomiarów techniką TOF-SIMS, interpretacji wyników i napisaniu manuskryptu. Mój udział szacuję na 80%.

- H6. J. Rogowski***, A. Kubiak, Effects of annealing temperature on the structure and electrical properties of tungsten contacts to n-type silicon carbide, Mater. Sci. Eng. B 191 (2015) 57-65. **CI** = 12, **IF**₂₀₁₅ = 2,331, **IF**_{5 lat} = 2,302.

Mój udział w pracy polegał na zaproponowaniu koncepcji pracy, wykonaniu wszystkich pomiarów techniką TOF-SIMS, interpretacji wyników i napisaniu manuskryptu. Mój udział szacuję na 80%

- H7. J. Rogowski***, A. Kubiak, M. Andrzejczuk, Carbothermal reduction of SiO₂ promoted with tungsten and morphology of WC-W₂C-β-SiC nanostructured composite material, Appl. Surf. Sci. 359 (2015) 177-187. **CI** = 1, **IF**₂₀₁₅ = 3,150, **IF**_{5 lat} = 2,982

Mój udział polegał na zaproponowaniu tematyki badań dotyczącej syntezy kompozytów WC-W₂C-β-SiC. Opracowałem metodę syntezy nanokompozytów WC-W₂C-β-SiC oraz dokonałem interpretacji wyników. Napisałem manuskrypt pracy. Mój udział szacuję na 75%.

- H8. J. Rogowski***, M. Andrzejczuk, J. Berłowska, M. Binczarski, D. Kregiel, A. Kubiak, M. Modelska, E. Szubiakiewicz, A. Stanishevsky, J. Tomaszewska, I. A. Witonska, W_xC-β-SiC nanocomposite catalysts used in aqueous phase hydrogenation of furfural, Molecules, 22(11) (2017) 2033. **CI** = 1, **IF**₂₀₁₇ = 3,098, **IF**_{5 lat} = 3,268.

Mój udział polegał na uczestnictwie w opracowaniu tematyki badań dotyczącej zastosowania kompozytów WC-W₂C-β-SiC jako katalizatorów. Opracowałem metodę syntezy nanokompozytów WC-W₂C-β-SiC. Przeprowadziłem pomiary techniką

skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) oraz mikroanalizy rentgenowskiej (EDS). Uczestniczyłem w opracowaniu planu badań, w interpretacji wyników oraz w napisaniu manuskryptu pracy. Mój udział szacuję na 50%.

- H9. J. Rogowski***, M. Socha, A. Socha, Zastosowanie spektrometrii mas jonów wtórnych z analizatorem czasu przelotu (TOF-SIMS) do badań odporności korozyjnej warstw konwersyjnych wytworzonych działaniem chromu(III) na powłoki cynkowe na stali węglowej (Application of secondary ion mass spectrometry with flight of time analyzer (TOF-SIMS) to study the corrosion resistance of conversion layers produced by reaction of chromium(III) on zinc coatings on carbon steel) Przem. Chem. 96(11) (2017) 2317-2323. **CI** = 0, **IF**₂₀₁₇ = 0,399, **IF**_{5 lat} = 0,345.

Mój udział w pracy polegał na zaproponowaniu koncepcji badań, wykonaniu wszystkich pomiarów techniką TOF-SIMS, interpretacji wyników i napisaniu manuskryptu.

Mój udział szacuję na 60%.

- H10. J. Rogowski***, TOF-SIMS study of morphology and chemical composition of wustite-based precursor and iron catalyst for ammonia synthesis, Appl. Surf. Sci. 469 (2019) 82-89. **CI** = 0, **IF**₂₀₁₇ = 4,439, **IF**_{5 lat} = 3,743.

Mój udział polegał na stworzeniu koncepcji badań. Wykonałem wszystkie pomiary techniką TOF-SIMS. Przeprowadziłem redukcję *in situ* prekursora katalizatora. Dokonałem interpretacji wyników i napisałem manuskrypt pracy. Mój udział: 100%.

7. Omówienie celu naukowego wyżej wymienionych prac i osiągniętych wyników

7.1. Wstęp

Struktura i skład chemiczny powierzchni oraz obszarów granicznych w ciałach stałych są głównymi czynnikami określającymi przebieg zachodzących na niej procesów chemicznych i fizycznych, w tym procesów ważnych ze względu na zastosowania praktyczne, w takich dziedzinach jak kataliza, mikroelektronika, ochrona przed korozją, wytwarzanie biogodnych materiałów do zastosowań medycznych, ochrona środowiska. Z tego względu konieczne jest dysponowanie technikami eksperymentalnymi umożliwiającymi wybiórczą analizę składu chemicznego jak najcieńszego obszaru powierzchniowego, w miarę możliwości ograniczonego do monowarstwy powierzchniowej. Pod tym względem szczególnie przydatna jest technika spektrometrii mas jonów wtórnych z analizą czasu przelotu (ang. time of flight secondary ion mass spectrometry, TOF-SIMS), która dzięki możliwości analizy składu chemicznego zewnętrznych warstw

powierzchniowych, obejmujących praktycznie dwie monowarstwy, stwarza unikalne możliwości badawcze. Mimo tej wyjątkowej rozdzielczości głębokości analizowanych warstw powierzchniowych TOF-SIMS ma jednak stosunkowo niską rozdzielczość powierzchniową rzędu stu nanometrów [1]. Z tego względu technika TOF-SIMS ma ograniczone zastosowanie w badaniach powierzchni nanostruktur i w takich przypadkach badania tą techniką muszą być uzupełnione lub zastąpione analizą z wykorzystaniem skaningowej (SEM) lub transmisyjnej (TEM) mikroskopii elektronowej wraz z mikroanalizą rentgenowską (EDS).

7.2. Cel i zakres pracy

Przedstawionych jako osiągnięcie naukowe 10 artykułów dotyczy badań struktury i składu chemicznego powierzchni ciał stałych oraz obszarów granicznych oraz zmian w nich zachodzących w wyniku procesów chemicznych i fizycznych. W swoich badaniach jako główne techniki wykorzystałem spektrometrię mas jonów wtórnych z analizą czasu przelotu (TOF-SIMS) oraz skaningową mikroskopię elektronową z mikroanalizą rentgenowską (SEM-EDS). Obie te techniki wykorzystuję w badaniach prowadzonych w Laboratorium Badań Powierzchni w Instytucie Chemii Ogólnej i Ekologicznej Politechniki Łódzkiej kierowanym przez prof. dr hab. inż. Małgorzatę I. Szyrkowską. Brałem aktywny udział w tworzeniu tego laboratorium od momentu jego powstania.

Dodatkowo w badaniach wykorzystałem inne techniki, takie jak spektroskopia Ramana, spektroskopia promieniowania w podczerwieni, dyfraktometria rentgenowska, spektroskopia elektronów Augera, transmisyjna mikroskopia elektronowa oraz transmisyjna mikroskopia elektronowa o wysokiej rozdzielczości. Ponadto w badaniach powierzchni właściwej i struktury porowatej nanocząstek wykorzystałem technikę niskotemperaturowej adsorpcji azotu.

Celem przedstawionych prac było zbadanie oraz powiązanie składu chemicznego i struktury powierzchni oraz obszarów granicznych z ich właściwościami fizykochemicznymi, istotnymi zarówno pod względem poznawczym jak i z punktu widzenia zastosowań praktycznych.

7.3. Aerozole atmosferyczne [H1]

Aerozole atmosferyczne można określić jako cząstki stałe utworzone z mieszaniny organicznych i nieorganicznych związków chemicznych. Część cząstek charakteryzuje się jednorodnym składem chemicznym, ale szczególnie w przypadku cząstek o najmniejszych średnicach skład chemiczny ich powierzchni różni się od składu chemicznego ich wnętrza [2]. Poznanie składu chemicznego cząstek aerozoli ma istotne znaczenie dla poznania mechanizmów ich tworzenia oraz szkodliwego wpływu na organizm ludzki.

Podstawowym celem pracy była ocena możliwości zastosowania techniki TOF-SIMS do określenia składu chemicznego powierzchni cząstek aerozolu w zależności od ich wielkości oraz źródeł, z których pochodzą. Otrzymane wyniki TOF-SIMS, w połączeniu ze statystyczną analizą z wykorzystaniem metody głównych składników (ang. Principal Component Analysis, PCA), umożliwiły określenie względnej zawartości w cząstkach składników mineralnych i różnych form węgla w funkcji wielkości cząstek oraz głównych źródeł ich emisji na danym obszarze, takich jak: resuspensja cząstek gleby, produkty spalania węgla oraz gazy spalinowe z silników samochodowych.

Badaniom poddano cząstki aerozolu zebrane w trzech różnych lokalizacjach na terenie Łodzi. Na podstawie uzyskanych wyników możliwe było stwierdzenie, że w rejonach podmiejskich, około 60% węgla i siarki zawarte jest w dużych cząstkach emitowanych w wyniku spalania węgla w paleniskach domowych. Inaczej przedstawiała się sytuacja w okolicy elektrociepłowni, gdzie od 40 do 80% całkowitej ilości węgla i siarki zawarte było w najdrobniejszej frakcji cząstek, które nie zostały zatrzymane przez elektrofiltry. W centrum miasta stwierdzono dużą zawartość składników mineralnych na powierzchni cząstek o największych i pośrednich średnicach, których źródłem jest bezpośrednia oraz wzbudzana ruchem samochodowym resuspensja gleby. Największe stężenie węglowodorów pochodzących ze spalania paliw samochodowych stwierdzono na powierzchni cząstek o średnicach mniejszych od 1,8 μm . Wynik ten jest bardzo istotny, gdyż wskazuje, że największe stężenie szczególnie szkodliwych dla zdrowia węglowodorów występuje we frakcji cząstek o średnicach mniejszych od 2,5 μm ($\text{PM}_{2,5}$), które mogą wnikać poprzez płuca do krwi powodując choroby układu oddechowego i krwionośnego.

Głównym osiągnięciem przedstawionej pracy jest wykazanie możliwości wykorzystania techniki TOF-SIMS w badaniach środowiskowych, w szczególności dotyczących analizy składu chemicznego powierzchni aerozoli atmosferycznych.

7.4. Warstwy diamentopodobne [H2], [H3]

Technika TOF-SIMS okazała się szczególnie korzystna w zastosowaniu do badań techniką profilu głębokościowego, umożliwiającą badanie składu chemicznego ciał stałych w funkcji odległości od powierzchni. Technika ta umożliwia analizę jakościową związków chemicznych tworzących się w obszarze granicznym w wyniku reakcji termicznych między fazami pozostającymi w bezpośrednim kontakcie.

Uwzględniając te możliwości techniki profilowania głębokościowego TOF-SIMS wykorzystałem ją w badaniach warstw węgla diamentopodobnego (ang. diamond-like carbon, DLC) wytwarzanych na podłożach monokrystalicznego krzemu.

Węgłem diamentopodobnym określa się metastabilne formy amorficznego węgla, w których występuje znaczący udział wiązań z udziałem orbitali węgla o hybrydyzacji sp^3 [3].

Możliwe jest otrzymanie warstw DLC o dużej twardości, bierności chemicznej i przezroczystych dla światła. Dzięki tym właściwościom warstwy DLC są wykorzystywane w technice m. in. jako pokrycia ochronne elementów optycznych, dysków pamięci komputerowych, części samochodowych oraz elementów mikroukładów elektromechanicznych (ang. MEMS) [3, 4]. W medycynie warstwy DLC stosowane są jako biogodne pokrycia implantów [5]. Ważną cechą diamentopodobnego węgla jest to, że jest on półprzewodnikiem o szerokiej przerwie energetycznej. Jednak zastosowanie węgla diamentopodobnego jako materiału elektronicznego związane jest z koniecznością uzyskiwania odpowiednio czystych jego warstw, gdyż obecność domieszek może znacząco zmieniać ich właściwości elektryczne [3].

Głównym celem przedstawionej pracy [H2] było zbadanie składu chemicznego warstw diamentopodobnego węgla w szczególności pod kątem obecności w nich pierwiastków innych niż węgiel, stanowiących niepożądane domieszki. Badane warstwy wytworzone zostały poprzez plazmowe nanoszenie z fazy gazowej, na płytki z monokrystalicznego krzemu, z wykorzystaniem metanu jako źródła węgla, metodą wyładowania jarzeniowego o częstotliwości radiowej (ang. radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition, RF PCVD). Zgodnie z zastosowaną technologią, przed nałożeniem warstw DLC powierzchnia płytek krzemowych była czyszczona poprzez trawienie jonowe.

W ramach pracy zbadano rozkład przestrzenny węgla, wodoru, tlenu, żelaza, chromu oraz krzemu w otrzymanych warstwach. Rozkłady przestrzenne tych pierwiastków powiązałem z parametrami procesu wytwarzania warstw: napięciem elektrycznym polaryzacji podłoża krzemowych oraz czasem czyszczenia jonowego podłoża. Analiza TOF-SIMS wykazała różnice w profilu głębokościowym intensywności emisji jonów wtórnych C^- i C_2^- z obszaru powierzchniowego i wnętrza warstw węglowych. Otrzymany wynik wskazywał na różnice w strukturze obszaru powierzchniowego i wnętrza warstw węglowych. Stwierdziłem również, że badane warstwy węglowe zawierały wodór, żelazo i chrom. Wynik ten został potwierdzony w niezależnym pomiarze metodą spektroskopii elektronów Augera (AES).

Badania TOF-SIMS obszaru granicznego DLC/Si pozwoliły stwierdzić, że zwiększanie bezwzględnej wartości ujemnego napięcia doprowadzonego do podłoża w czasie wytwarzania warstw powoduje wzrost głębokości na jaką węgiel wnika do podłoża krzemowego. Podobny efekt wpływu napięcia polaryzacji podłoża stwierdzono dla atomów żelaza i chromu wnikających do podłoża krzemowego. Ważną obserwacją było to, że część atomów Fe i Cr może wnikać do podłoża w procesie wstępnego oczyszczania plazmą. Świadczy o tym obserwowany wzrost stężenia Fe i Cr w obszarze przejściowym DLC/Si próbek czyszczonych jonowo plazmą o wyższej energii, otrzymanych przy zastosowaniu takiego samego napięcia polaryzacji w czasie ich wytwarzania. Na tej podstawie przyjąłem,

że atomy Fe i Cr zawarte w warstwach węglowych pochodzą z metalowych części aparatury, poddanych działaniu plazmy, zarówno w czasie czyszczenia podłoża jak i w procesie nanoszenia warstw.

Głównym osiągnięciem w wykonanej pracy było wykrycie obecności w wytwarzanych warstwach domieszek żelaza i chromu.

Obecność takich domieszek może znacząco modyfikować właściwości elektryczne otrzymywanych warstw i z tego względu, występowanie tych domieszek powinno być uwzględnione przy ocenie możliwości wykorzystania tego typu warstw w konkretnych zastosowaniach technicznych.

Bardziej szczegółowa analiza struktury fazowej warstw DLC była przedmiotem kolejnej pracy [H3]. Podobnie jak w pracy [H2] warstwy węglowe zostały otrzymane metodą wyładowania jarzeniowego częstotliwości radiowej (ang. radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition, RF PECVD) przy zastosowaniu różnych napięć polaryzacji podłoża. Technika profilowania głębokościowego TOF-SIMS stwierdziłem, że otrzymane warstwy węglowe zawierały wodór, przy czym jego stężenie było większe w warstwach powierzchniowych w porównaniu z wnętrzem warstw. Duże stężenie wodoru wskazywało, że otrzymane warstwy mają charakter tzw. uwodornionych warstw DLC. Przypisanie takie było dodatkowo potwierdzone obserwowaną emisją jonów CH^- , których emisja jest bezpośrednim dowodem istnienia wiązań C-H w badanych warstwach.

Obserwowałem również różnice w intensywności emisji jonów wtórnych C^- i C_2^- z warstw węglowych, w funkcji odległości od powierzchni, co przypisałem niejednorodności ich składu fazowego.

W celu dokładniejszej analizy składu fazowego warstw analizowałem również intensywności emisji klasterów węgla zawierających więcej niż dwa atomy węgla. Stwierdziłem, że intensywność emisji klasterów C_n^- z powierzchni i wnętrza warstw DLC nie zależała od napięć polaryzacji podłoża z badanego zakresu, co sugeruje, że zmiany tego napięcia w tym zakresie nie wpływają na skład fazowy warstw. Obserwowałem natomiast różnice intensywności emisji klasterów C_n^- dla tego samego n, emitowanych z powierzchni i z wnętrza każdej z warstw. Ważną obserwacją było stwierdzenie, że intensywności emisji klasterów C_n^- z wnętrza warstwy mają wartości pośrednie między charakterystycznymi dla diamentu i grafitu. Obserwację tę przyjęto jako potwierdzającą fakt, że wewnętrzny obszar analizowanych warstw zawiera zarówno atomy węgla połączone wiązaniami utworzonymi przez orbitale o hybrydyzacji sp^2 , jak i atomy węgla o hybrydyzacji sp^3 , co jest charakterystyczne dla warstw DLC. Intensywność emisji klasterów C_n^- z obszaru powierzchniowego warstw była mniejsza od zarejestrowanych dla takich samych klasterów (ta sama wartość n) z wnętrza warstwy i zbliżona do wartości charakterystycznych dla

amorficznego węgla. Różnice te wykorzystano do charakterystyki składu fazowego otrzymanych warstw.

Oceny tej dokonano na podstawie energii fragmentacji klastrów węglowych, stosując model zaproponowany przez Chibę i wsp. [6]. W ramach tego modelu możliwe jest uzyskanie zależności między wielkościami fizykochemicznymi charakteryzującymi klaster węgla a względną intensywnością emisji ujemnych jonów klastrów węgla. Zależność tę przedstawia wzór:

$$\ln(I_n) = -\frac{(E_b)_1 \times n}{kT} + \frac{B \times (E_A)_n}{kT} + C \quad (1)$$

w którym I_n jest względną intensywnością emisji (liczbą zliczeń) ujemnych jonów klastrów węgla, $(E_b)_1$ równe jest energii aktywacji przy przejściu od klastra zawierającego $n-1$ atomów węgla (C_{n-1}) do klastra zawierającego n atomów węgla (C_n), która związana jest z koniecznym zerwaniem w warstwie węglowej jednego wiązania C-C więcej, w procesie tworzenia klastra C_n w stosunku do klastra C_{n-1} , $(E_A)_n$ jest powinowactwem elektronowym klastra C_n a B i C są stałymi. Wartości $(E_A)_n$ oraz B są znane dla grafitu jak i dla diamentu. Ponadto w obliczeniach przyjmuje się taką samą wartość energii $(E_b)_1$ dla klastrów od C_1 do C_9 . W ramach powyższego modelu analiza wartości wyrażenia $\ln(I_n) - B(E_A)_n/kT$ w funkcji wielkości klastra n umożliwiła uzyskanie wartości wyrażenia $(E_b)_1/kT$ równego współczynnikowi kierunkowemu w zależności (1). Wykorzystując zależność (1) otrzymałem różne wartości $(E_b)_1$ dla obszaru powierzchniowego i wnętrza badanej warstwy, co potwierdzało różnice w składzie fazowym warstwy w funkcji odległości od jej powierzchni.

Głównym osiągnięciem zaprezentowanym w przedstawionej pracy jest potwierdzenie możliwości oceny składu fazowego warstw węglowych z zastosowaniem techniki TOF-SIMS.

7.5. Badania mikrostruktury i składu chemicznego kontaktów nikiel-węgiel krzemu [H4]

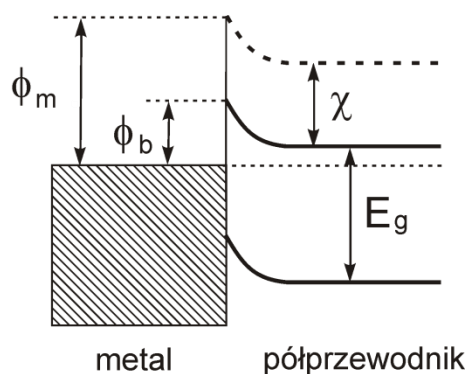
Struktury warstwowe typu metal-półprzewodnik określane jako złącza metal-półprzewodnik są nieodzownym elementem przyrządów mikroelektronicznych. W ogólności, tak wytworzone złącze może wykazywać charakter prostujący, co oznacza, że natężenie prądu przepływającego przez nie zależy tylko od wartości przyłożonego napięcia, ale także od jego kierunku. Takie właściwości złącza są jednak niekorzystne, gdy ma być ono wykorzystane do doprowadzania sygnałów elektrycznych do struktury półprzewodnikowej. Dla takich celów konieczne jest wytworzenie tzw. złącza omowego, które charakteryzuje się małą wartością rezystywności ($>10^{-5} \Omega \text{ cm}^2$), liniową zależnością prądu od przyłożonego do niego napięcia oraz stabilnością termiczną zapewniającą brak zmian jego parametrów elektrycznych w temperaturach dochodzących do kilkuset stopni.

Zrozumiałym jest, że właściwości elektryczne i wytrzymałość termiczna złączy uwarunkowana jest strukturą i składem chemicznym obszaru granicznego metal-półprzewodnik. W związku z tym, opracowanie technologii wytwarzania złączy omowych wymaga określenia składu chemicznego i struktury obszarów granicznych metal-półprzewodnik zapewniających uzyskanie jego omowego charakteru.

W przedstawionej pracy zająłem się badaniami kontaktów omowych do monokrystalicznego węgliku krzemu typu 4H-SiC o przewodnictwie typu n. Moje zainteresowanie tym tematem wynikało z faktu, że węgiel krzemu charakteryzuje się wieloma wyjątkowymi właściwościami takimi jak duża szerokość pasma wzbronionego (3,0 eV dla 6H-SiC i 3,2 eV dla 4H-SiC), wysokie napięcie przebicia, duża przewodność cieplna oraz wytrzymałość mechaniczna, co czyni z niego szczególnie atrakcyjny materiał do konstrukcji nowoczesnych przyrządów półprzewodnikowych mogących pracować w wysokich temperaturach, przy dużych obciążeniach prądowych oraz wysokich częstotliwościach prądu. Dodatkowym czynnikiem wpływającym na wybór tej tematyki jest to, że do tej pory nie zostały określone warunki dotyczące składu chemicznego i struktury obszaru granicznego metal-półprzewodnik, które muszą być spełnione dla uzyskania omowego charakteru złącza.

Obecnie wytwarzanie złączy omowych do 4H-SiC odbywa się według procedur opracowywanych w zasadzie metodą prób i błędów obejmujących dobór procesów fizykochemicznych stosowanych do otrzymywania złączy, takich jak sposób nanoszenia warstw metalicznych na powierzchnię półprzewodnika, temperatura procesów, rodzaj atmosfery gazowej w jakiej przebiega wygrzewanie kontaktów. Taki stan rzeczy spowodowany jest brakiem teorii wyjaśniającej mechanizm tworzenia złącza omowego między metalem a półprzewodnikiem 4H-SiC.

Przy wyborze metalu odpowiedniego do uzyskania złącza omowego jako punkt wyjścia wykorzystywany jest model pasm energetycznych złącza metal-półprzewodnik. W najprostszym przypadku, gdy na powierzchni półprzewodnika nie występują stany powierzchniowe, między metalem a półprzewodnikiem tworzy się bariera energetyczna nazywana barierą Schottky'ego, która odpowiedzialna jest za prostujący charakter złącza metal-półprzewodnik. W przypadku półprzewodnika typu n wysokość tej bariery może być przedstawiona na diagramie pasm energetycznych (Rys.1) a jej wysokość jest opisana równaniem (2).



Rys.1 Układ pasm energetycznych złącza Schottky'ego.

$$q\phi_b = q\phi_m - q\chi \quad (2)$$

gdzie:

q - ładunek elementarny,

ϕ_b - wysokość bariery Schottky'ego,

ϕ_m - praca wyjścia,

χ - powinowactwo elektronowe półprzewodnika (4H-SiC),

E_g - szerokość przerwy energetycznej półprzewodnika.

Równanie to stanowi punkt wyjścia do odpowiedniego doboru materiału elektrody w celu uzyskania omowego charakteru złącza metal-półprzewodnik. Biorąc je pod uwagę, należy uznać, że dla uzyskania niskiej bariery energetycznej dla elektronów, między półprzewodnikiem typu n a metalem, korzystne jest zastosowanie elektrody z metalu o możliwie najniższej pracy wyjścia. Dodatkowym wymaganiem jest również to, aby metal cechował się odpowiednio wysoką temperaturą topnienia umożliwiającą pracę złącza w wysokich temperaturach rzędu kilkuset stopni.

Współcześnie, jednym z najszerzej stosowanych metali do wytwarzania złączy omowych do węgliku krzemu typu n jest nikiel [7]. Uwzględniając fakt, że praca wyjścia niklu wynosi 5,22 eV, a powinowactwo elektronowe węgliku krzemu typu 4H-SiC równe jest 3,5 eV, idealne złącze Ni/4H-SiC opisywane modelem Schottky'ego-Motta powstałe w wyniku naniesienia warstwy metalu na powierzchnię 4H-SiC typu n powinno wykazywać prostujący charakter. Z tego względu, zmiana charakteru złącza Ni/4H-SiC z prostującego na omowy wymaga poddaniu go dodatkowym procesom. Najczęściej stosuje się w tym celu wygrzewanie kontaktów otrzymanych bezpośrednio po naniesieniu warstwy metalu na powierzchnię półprzewodnika [8].

Według wcześniej opublikowanych teorii zakładano, że warunkiem tworzenia się złącza Ni/4H-SiC o charakterze omowym jest tworzenie się warstwy Ni₂Si lub istnienie

warstwy węgla powstającego w obszarze złącza w wyniku reakcji między niklem i węglikiem krzemu w procesie wygrzewania. Reakcja ta zachodzi jednak wydajnie już w temperaturze około 650 °C, podczas gdy charakter omowy złącz Ni/SiC uzyskuje się dopiero po wygrzewaniu złącza w temperaturze wynoszącej co najmniej 900 °C [9]. Nie potwierdzone zostały również inne teorie zakładające, że za omowy charakter złączy Ni/SiC odpowiedzialna jest obecność warstwy grafityzowanego węgla w obszarze granicznym kontaktu [10].

W przeprowadzonych przeze mnie badaniach złączy niklowych do węglika krzemu postanowiłem wykorzystać technikę TOF-SIMS do analizy składu chemicznego obszaru granicznego metal-półprzewodnik oraz powiązania jego struktury i składu chemicznego z parametrami elektrycznymi złącza. W swoich badaniach stwierdziłem wcześniej nieobserwowaną zwiększoną emisję jonów wtórnych CN^- z obszaru granicznego złącza, co przyjąłem jako dowód zwiększonego stężenia azotu w tym obszarze. Wybór jonów CN^- jako wskaźnika obecności azotu podyktowany był faktem, że azot wykazuje bardzo małą wydajność generowania jonów dodatnich techniką TOF-SIMS. Przyjąłem, że wytworzenie się w obszarze granicznym kontaktu warstwy wzbogaconej w azot może być spowodowane małą rozpuszczalnością azotu w tworzącym się w tym obszarze Ni_2Si . W wyniku tego, atomy azotu wypierane są z nowo tworzącej się fazy Ni_2Si do obszaru granicznego 4H-SiC. Uwzględniając fakt, że azot w węgliku krzemu tworzy domieszkę typu n, można oczekiwać, że w obszarze granicznym złącza Ni/4H-SiC powstaje warstwa SiC o znacznie większym stopniu domieszkowania niż wewnątrz fazy 4H-SiC. Zwiększone domieszkowanie w tym obszarze może z kolei prowadzić do zmniejszenia się szerokości bariery Schottky'ego złącza, dzięki czemu ułatwione jest tunelowanie tej bariery przez elektrony. W efekcie następuje obniżenie rezystywności kontaktu prowadzące do jego omowego charakteru.

Wyniki przeprowadzonych przeze mnie badań TOF-SIMS umożliwiły mi zaproponowanie mechanizmu tworzenia się niklowych kontaktów omowych do węglika krzemu.

7.6. Badania złączy glin-węglik krzemu [H5]

O ile nikiel jest szeroko wykorzystywanym metalem do wytwarzania kontaktów omowych do węglika krzemu o przewodnictwie typu n, dla uzyskania kontaktów omowych do SiC o przewodnictwie typu p standardowo stosowany jest glin [11]. Ogólnie można stwierdzić, że wykonanie kontaktów omowych do węglika krzemu o różnych typach przewodnictwa wymaga stosowania różnych metali. Uwzględniając fakt, że w półprzewodnikowych strukturach układów mikroelektronicznych występują zarówno struktury wykonane z SiC typu n jak i p wykonanie do nich kontaktów omowych wymaga stosowania różnych metali, co wiąże się z koniecznością stosowania dodatkowych etapów

produkcji struktur półprzewodnikowych opartych na SiC i w konsekwencji komplikuje proces technologiczny oraz czyni go kosztownym.

Znaczne uproszczenie tych procesów byłoby więc możliwe przy zastosowaniu jednego metalu do otrzymania kontaktów omowych do struktur węgliku krzemu o różnym typie przewodnictwa. Z tego względu podjąłem próbę zastosowania glinu do uzyskania kontaktów omowych do węgliku krzemu o przewodnictwie typu n.

Otrzymane wyniki pozwoliły stwierdzić, że bezpośrednie napylenie glinu na powierzchnię SiC typu n prowadzi do uzyskania złącza Schottky'ego. Wygrzewanie kontaktów prowadziło jednak do znacznego zmniejszenia ich rezystywności oraz widocznej zmiany charakterystyki w kierunku liniowej zależności prąd-napięcie. Przeprowadzone badania umożliwiły stwierdzenie, że w czasie wygrzewania w obszarze kontaktu zachodzi reakcja między Al i SiC, prowadząca do powstania Al_4C_3 , który został przeze mnie zidentyfikowany techniką TOF-SIMS na podstawie charakterystycznych jonów Al_mC_n . Obserwacja ta została potwierdzona niezależnie metodą spektroskopii Ramana oraz metodą XRD. Otrzymane profile TOF-SIMS pokazały, że ze wzrostem temperatury wygrzewania zachodziło zmniejszanie się grubości warstwy zawierającej Al_4C_3 i Si, będących produktami reakcji Al z SiC, z jednoczesnym tworzeniem się fazy krystalicznej Si w obszarze granicznym. Otrzymane obrazy jonowe przekroju kontaktu pokazały, że w wyniku reakcji SiC z glinem, w regionie kontaktu powstały obszary zawierające krystaliczny krzem. W związku z tym możliwe było wytworzenie się kontaktu między krzemem a glinem. Przyjmując, że bariera potencjału tak utworzonego kontaktu wg. modelu Schottky'ego – Motta opisywana jest wzorem (2) oraz uwzględniając fakt, że powinowactwo elektronowe krzemu (4,05 eV) jest wyższe od powinowactwa elektronowego 4H-SiC (3,6 eV) można wnioskować, że kontakt Al/Si charakteryzuje się niższą barierą niż Al/4H-SiC, co prowadzi do obserwowanego obniżenia rezystywności kontaktu.

Zastosowanie techniki TOF-SIMS umożliwiło mi powiązanie składu chemicznego obszaru przejściowego kontaktu ze zmianami parametrów elektrycznych kontaktu. Uzyskane wyniki wskazują na potencjalną możliwość uzyskania kontaktu Al do 4H-SiC typu n charakteryzującego się zależnością I-V zbliżoną do liniowej.

7.7. Badania kontaktów wolfram-węglik krzemu [H6]

Jedną z podstawowych wad szeroko stosowanych kontaktów niklowych do węgliku krzemu typu n jest to, że w procesie wygrzewania struktur Ni/4H-SiC, koniecznym do uzyskania ich omowego charakteru, oprócz tworzenia się krzemków niklu w obszarze kontaktu wydziela się faza węglowa, której obecność uważana jest za przyczynę niestabilności termicznej kontaktu. W celu uniknięcia tworzenia się takiej warstwy celowym wydaje się taki dobór metalu elektrod, który w procesie wytwarzania kontaktów omowych

w reakcji z SiC tworzyłyby stabilne termicznie związki przy jednoczesnym braku wydzielania się niestabilnej fazy węglowej.

Z tego względu interesującym materiałem wydawał się wolfram, który w reakcji z węglikiem krzemu tworzy stabilne termicznie węgliki i krzemki [12]. Przeprowadzone przeze mnie badania pokazały, że kontakty wolfram/4H-SiC uzyskują omowy charakter po wygrzewaniu w temperaturze 1400°C. Rezystywność tych kontaktów wynosiła $2,27 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}^2$, co jest wartością mniejszą od wartości z zakresu 7×10^{-4} do $2 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}^2$, podawanych dla kontaktów wolframowych do SiC w literaturze. Analiza składu chemicznego obszaru granicznego kontaktów techniką XRD umożliwiła stwierdzenie, że efektywna reakcja między wolframem a węglikiem krzemu zachodzi w kontaktach wygrzewanych w temperaturze 1400 °C prowadząc do powstania W_5Si_3 i WC. Badania TOF-SIMS techniką profilowania ujawniły złożoną morfologię warstwy kontaktu omowego W/4H-SiC. Otrzymane wyniki wykazały istnienie w obszarze kontaktu warstwy polikrystalicznego WC zawierającej również W_5Si_3 i SiC. Obecność tych związków w obszarze granicznym nie tłumaczy jednak omowego charakteru otrzymanego złącza w ramach modelu Schottky'ego-Motta, stosowanego do opisu kontaktów metalicznych do węglika krzemu. Uwzględniając wartości pracy wyjścia WC równe odpowiednio 5,2 i 6,4 eV dla powierzchni $W(1 \times 1)$ i $C(1 \times 1)$ węglika wolframu, wyznaczone wysokości bariery Schottky'ego dla kontaktu WC/4H-SiC wynosiły odpowiednio 1,6 i 2,8 eV. Obie te wielkości leżą poza zakresem 0,35–0,49 eV odpowiadającym wartościom wysokości bariery Schottky'ego zapewniającym omowy charakter kontaktu [11]. Również utworzenie kontaktu do 4H-SiC przez pozostałe związki tworzące się w obszarze granicznym kontaktu: W_5Si_3 mającego pracę wyjścia równą 4,31 eV oraz przez związki typu $W_{1-x}Si_x$ ($0,3 \leq x \leq 0,74$) o zbliżonych pracach wyjścia do W_5Si_3 nie mogło wyjaśnić obserwowanego omowego charakteru kontaktu W/4H-SiC po wygrzewaniu w temperaturze 1400 °C. W związku z tym, zaproponowałem mechanizm tworzenia się kontaktu omowego, uwzględniający powstawanie w obrębie obszaru złącza wąskich obszarów (ang. spikes) fazy WC wnikających w głąb podłoża 4H-SiC. Według tego modelu istnienie takich wydłużonych obszarów WC, penetrujących w głąb podłoża 4H-SiC powoduje, że po polaryzacji kontaktu, w obrębie mikroobszarów WC występuje lokalny wzrost natężenia pola elektrycznego ułatwiający transport elektronów w obrębie kontaktu, co skutkuje omowym charakterem złącza.

Głównym osiągnięciem wykonanej pracy jest zaproponowane przez mnie wyjaśnienie przyczyn zmiany charakteru kontaktu W/4H-SiC z prostującego na omowy po wygrzewaniu w 1400°C.

7.8. Synteza i badania materiałów kompozytowych wolfram-węglik krzemu [H7]

Reaktywność wolframu w stosunku do węglik krzemu skłoniła mnie do zainteresowania się układami WC/SiC i wykorzystania ich potencjalnej aktywności katalitycznej, w szczególności w świetle doniesień literaturowych wskazujących na podobieństwo struktury elektronowej węglik krzemu (WC) do platyny [13].

W pierwszym etapie przeprowadziłem syntezę węglik krzemu metodą karbotermicznej redukcji krzemionki węglem (sadzą grafityzowaną) [14]. Bezpośredni produkt reakcji oprócz węglik krzemu typu β -SiC zawierał również dodatkowo grafit i SiO₂. Otrzymanie czystego β -SiC było jednak możliwe po przeprowadzeniu wygrzewania bezpośredniego produktu syntezy w argonie oraz trawieniu w wodnym roztworze kwasu fluorowodorowego (HF). Powierzchnia właściwa tak otrzymanego węglik krzemu typu β -SiC wynosiła 12,5 m²g⁻¹. β -SiC scharakteryzowałem wykorzystując metodę dyfrakcji rentgenowskiej, spektroskopię w podczerwieni, mikroanalizę rentgenowską oraz skaningową i transmisyjną mikroskopię elektronową. W drugim etapie pracy metodą karbotermicznej redukcji węglem mieszaniny tlenku wolframu (VI) i krzemionki przeprowadziłem syntezę kompozytu WC-W₂C- β -SiC zawierającego obok β -SiC również węgliki wolframu (WC, W₂C) oraz SiO₂ (kryształit). Wydłużenie czasu wygrzewania lub trawienie w roztworze HF umożliwiło otrzymanie kompozytu WC-W₂C- β -SiC nie zawierającego SiO₂. Średnice otrzymanych nanostruktur wynosiły poniżej jednego micrometra, co spowodowało, że nie było możliwe zastosowanie techniki TOF-SIMS do analizy składu chemicznego poszczególnych nanostruktur. Z tego względu w badaniach składu chemicznego nanostruktur wykorzystałem skaningową mikroskopię transmisyjną z mikroanalizą rentgenowską (EDS).

Możliwe było wyróżnienie dwóch rodzajów nanostruktur włóknistych WC-W₂C- β -SiC. Struktury pierwszego typu (I) charakteryzowały się średnicami rzędu 20 nm i długościami do kilku mikrometrów. Nanostruktury drugiego typu (II) o większych średnicach (50÷400 nm) wyróżniały się charakterystycznymi zagięciami wzdłuż ich długości. Przedstawiłem możliwe mechanizmy tworzenia obu rodzajów nanowłókien. Zaproponowałem, że tworzenie włókien pierwszego rodzaju zachodzi wg mechanizmu para-ciecz-ciało stałe (ang. vapor-liquid-solid; VLS) [15]. Zgodnie z tym mechanizmem, SiO i CO tworzące się w reakcji (3) w objętości,



w której zachodzi reakcja rozpuszczają się w ciekłej mieszaninie zawierającej W, Si, O oraz C, aż do przesylenia roztworu, w wyniku czego następuje wzrost nanowłókna β -SiC. Na podstawie uzyskanych wyników zaproponowałem również mechanizm tworzenia

nanowłókien drugiego rodzaju obejmujący agregację nanocząstek β -SiC w wyniku zachodzącego na ich powierzchni zarodkowania. Na tak utworzonych zarodkach odbywa się wzrost krystalitów β -SiC w wyniku reakcji między gazowymi substratami: SiO i CO. Powierzchnia właściwa otrzymanego nanokompozytu WC-W₂C- β -SiC wynosiła 62 m²g⁻¹, co umożliwia jego ewentualne wykorzystanie jako katalizatora.

Głównym osiągnięciem wykonanej pracy było uzyskanie i scharakteryzowanie nanostrukturalnego kompozytu WC-W₂C- β -SiC o potencjalnych właściwościach katalitycznych zbliżonych do platyny.

7.9. Zastosowanie nanokompozytu W_xC- β -SiC jako katalizatora hydrogenacji furfuralu w fazie wodnej [H8]

Reakcja hydrogenacji furfuralu w fazie wodnej ma znaczenie praktyczne, gdyż tą drogą można otrzymać alkohol tetrahydrofurfurylowy (THFA) będący tzw. zielonym rozpuszczalnikiem, który dzięki swoim właściwościom takim jak przezroczystość, łagodny zapach, wysoka temperatura wrzenia znajduje szereg zastosowań m. in. jako półprodukt przemysle farmaceutycznym, dodatek do paliw, jako składnik płynów czyszczących, tuszy i farb oraz w rolnictwie np. jako środków przeciw owadom, grzybom i chwastom. Ponadto THFA jest „przyjazny” dla środowiska, gdyż łatwo ulega biodegradacji i charakteryzuje się niską toksycznością. Dodatkowo, zainteresowanie tą reakcją wynika z faktu, że wykorzystywany w niej substrat, furfural, może być w stosunkowo łatwo otrzymywany z biomasy.

W przeprowadzonych badaniach reakcji katalitycznego uwodornienia jako katalizatory wykorzystałem nanostrukturalny węgiel krzemu typu β -SiC oraz nanostrukturalny kompozyt W_xC- β -SiC. Dla katalizatorów β -SiC oraz W_xC- β -SiC uzyskałem wysoką konwersję furfuralu do dwóch produktów: alkoholu furfurylowego (FA) i alkoholu tetrafurfurylowego. Całkowitą konwersję (100%) furfuralu do THF i FA uzyskałem zarówno dla katalizatorów kompozytowych WC-W₂C- β -SiC zawierających 5 lub 10 % wagowych wolframu jak i dla katalizatora zawierającego jako główny składnik węgiel krzemu. Ważnym wynikiem jest stwierdzenie, że maksymalną konwersję furfuralu uzyskano jedynie dla katalizatorów zawierających w swoim składzie SiO₂. Wyjątek stanowił katalizator ⁽²⁰⁾WC-W₂C- β -SiC, dla którego uzyskano mniejszą konwersję w porównaniu z pozostałymi katalizatorami zawierającym SiO₂. Przyczyną tego może być znacznie niższa powierzchnia właściwa katalizatora ⁽²⁰⁾WC-W₂C- β -SiC w porównaniu z pozostałymi katalizatorami, dla których uzyskano 100% konwersję furfuralu.

Do scharakteryzowania morfologii wytworzonych nanostruktur β -SiC oraz WC-W₂C- β -SiC wykorzystałem skaningową oraz transmisyjną mikroskopię elektronową. Małe rozmiary

otrzymanych nanostruktur (średnice poniżej jednego mikrometra) uniemożliwiały analizę składu chemicznego ich powierzchni techniką TOF-SIMS, dlatego w tym celu wykorzystałem mikroanalizę rentgenowską (EDS). Dodatkowo, zastosowana technika mapowania EDS wskazała na niejednorodność składu chemicznego otrzymanych nanostruktur $W_xC-\beta-SiC$. Stwierdziłem duże stężenie wolframu na zakończeniach nanostruktur $W_xC-\beta-SiC$ co wskazuje, że tworzą się one według mechanizmu para-ciecz-ciało stałe (ang. vapor-liquid-solid; VLS) [15].

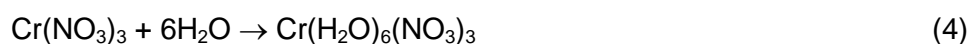
Głównym osiągnięciem wykonanej pracy jest wytworzenie kompozytowego katalizatora $WC-W_2C-\beta-SiC$ oraz $\beta-SiC$ o dużej aktywności w reakcji redukcji furfuralu do alkoholu tetrahydrofurfurylowego w fazie wodnej.

7.10. Zastosowanie spektrometrii mas jonów wtórnych w badaniach warstw antykorozyjnych [H9]

Jednym ze sposobów zabezpieczania stali przed korozją jest nakładanie warstw metalicznych. Powłoki te pełnią funkcję ochrony anodowej, jeżeli ich potencjał elektrochemiczny w danym środowisku ma mniejszą wartość niż potencjał elektrochemiczny metalu chronionego. Jedną z takich powłok jest powszechnie stosowana w przemyśle warstwa cynku.

Znaczne zwiększenie odporności na korozję warstw cynkowych uzyskuje się, stosując powłoki konwersyjne. Obecnie najczęściej stosowanymi warstwami konwersyjnymi na powłokach cynkowych są pasywacyjne warstwy Cr(III).

W przypadku pasywacji w roztworach zawierających chrom(III) jest on prawie całkowicie kompleksowany i tworzy sześciowodne kompleksy, zgodnie z reakcją (4):



Kompleks Cr(III) osadza się na powierzchni cynku z powodu obniżenia pH roztworu i tworzy warstwę konwersyjną, wg reakcji (5) i (6):



Oprócz chromu, otrzymywane warstwy konwersyjne zawierają cynk oraz inne związki chemiczne takie jak: ligandy kompleksów chromu i aniony pochodzące od kwasów zawartych w roztworze stosowanym w procesie pasywacji. Według ostatnich badań, warstwa konwersyjna zawiera cynk i chrom w formie $Zn(OH)_2$ i $Cr(OH)_3$ [16].

Uzyskane wyniki badań pokazały, że technika TOF-SIMS pozwala na identyfikację warstw konwersyjnych naniesionych na powierzchni cynku i określenie ich składu chemicznego.

Głównym wynikiem wykonanej pracy była bezpośrednia identyfikacja obecności zarówno chromu jak i cynku w otrzymanych warstwach konwersyjnych, oraz ich rozmieszczenia w całej grubości warstwy. Ponadto stwierdziłem, że w przypadku stosowania do pasywacji roztworu zawierającego związek kobaltu otrzymywane warstwy konwersyjne zawierają ten pierwiastek. Jest to szczególnie istotny wynik, gdyż obecność Co w warstwach otrzymywanych przez dodanie związków kobaltu do roztworu stosowanego do otrzymywania warstw konwersyjnych była kwestionowana przez niektórych badaczy [18].

Możliwość analizy jonów ujemnych pozwoliła stwierdzić, że również jonu fluorkowe zawarte w roztworze pasywacyjnym mogą być wprowadzone do warstwy konwersyjnej. Należy podkreślić, że obecność zarówno kobaltu jak i fluoru w warstwach konwersyjnych korzystnie wpływa na ich jakość, zwiększając odporność na korozję. Potwierdzeniem tego była najmniejsza wartość prądu korozyjnego stwierdzona dla próbek z warstwą konwersyjną zawierającą kobalt.

Dodatkowym, ważnym wynikiem było stwierdzenie obecności w warstwie konwersyjnej mieszanych tlenków chromu i cynku, czego dokonałem na podstawie obecności w widmach TOF-SIMS badanych warstw jonu CrZnO^+ .

Uzyskane obrazy jonowe TOF-SIMS powierzchni próbek z warstwą konwersyjną wskazują na różny przebieg procesów degradacji warstwy konwersyjnej. W przypadku wszystkich badanych próbek można wyróżnić na powierzchni duże obszary zachowanej warstwy konwersyjnej współistniejące z obszarami, z których została ona całkowicie usunięta (obszary białej korozji). Badania techniką profili głębokościowych TOF-SIMS pozwoliły stwierdzić, że procesowi korozji towarzyszy wzrost stężenia chloru w warstwie powierzchniowej.

Stwierdzono korelację szybkości korozji wyznaczonej metodą przyspieszoną oraz w komorze solnej ze składem warstwy konwersyjnej Cr(III) analizowanej techniką TOF-SIMS.

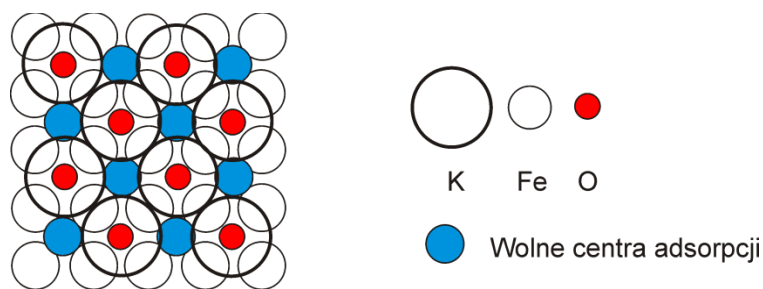
7.11. Zastosowanie spektroskopii mas jonów wtórnych w badaniach morfologii i składu chemicznego katalizatora żelazowego do syntezy amoniaku [H10]

Przemysłowy proces otrzymywania amoniaku z zastosowaniem katalizatora żelazowego został opracowany na początku XX wieku. Zastosowany katalizator żelazowy ulegał jednak szybko deaktywacji głównie w wyniku spiekania. Trudność tę udało się pokonać poprzez zastosowanie katalizatora żelazowego z domieszkami (promotorami) w postaci nieredukowalnych tlenków takich jak: Al_2O_3 , K_2O i CaO [18]. W kolejnych latach

prowadzono prace badawcze mające na celu optymalny dobór rodzaju i ilości promotorów zapewniających maksymalną aktywność katalizatora, przy czym jako prekursor katalizatora wykorzystywany był magnetyt (Fe_3O_4). Prowadzone badania nie doprowadziły jednak do uzyskania znacznej poprawy aktywności katalizatora żelazowego otrzymywanego poprzez redukcję prekursora opartego na magnetycie. Dopiero zastosowanie wustytu (FeO) jako prekursora katalizatora żelazowego umożliwiło uzyskania katalizatora o znacząco większej aktywności w reakcji syntezy amoniaku [19].

Mimo badań poświęconych wpływowi poszczególnych promotorów na aktywność katalizatora żelazowego otrzymywanego z wustytu nadal nie jest została określona struktura jego powierzchni wyjaśniająca jego wysoką aktywność.

W swoich badaniach wykorzystałem technikę TOF-SIMS do zweryfikowania modelu powierzchni katalizatora żelazowego otrzymanego z domieszkowanego wustytu zaproponowanego przez Arabczyka i współpracowników [20]. Zgodnie z tym modelem powierzchnia katalizatora żelazowego pokryta jest atomami promotora tworzącego wiązania z tlenem, który z kolei tworzy wiązania z atomami żelaza. W temperaturze i atmosferze odpowiadającej warunkom syntezy amoniaku powierzchnia pokryta jest wyłącznie atomami potasu związanego poprzez tlen z atomami żelaza. Taka struktura powierzchni zapewnia, że mimo zaadsorbowanego na powierzchni katalizatora potasu, 40 do 50% atomów żelaza na powierzchni katalizatora dostępnych jest dla adsorpcji azotu w czasie przebiegu reakcji syntezy amoniaku.



Rys. 2. Model warstwy podwójnej powierzchni Fe(111) katalizatora żelazowego.

Dzięki stosunkowo dużym rozmiarom krystalitów wustytu w prekursorze katalizatora żelazowego możliwe było zastosowanie techniki TOF-SIMS do zbadania rozkładu przestrzennego promotorów na jego powierzchni.

Stwierdziłem, że prekursor tlenkowy katalizatora żelazowego zawierał krystality wustytu rozdzielone obszarami zawierającymi fazę o dużym stężeniu potasu, glinu i wapnia. Znaczne stężenie glinu i wapnia stwierdziłem również w krystalitach wustytu.

Następnie przeprowadziłem badania katalizatora żelazowego otrzymanego w wyniku redukcji prekursora wustytowego. Otrzymane obrazy jonowe TOF-SIMS katalizatora

żelazowego umożliwiły stwierdzenie, że powierzchnia krystalitów żelaza pokryta jest potasem i wapniem. Zastosowanie skaningowej mikroskopii elektronowej umożliwiło zbadanie morfologii katalizatora żelazowego.

Głównym wynikiem przeprowadzonych badań było wykazanie techniką profilowania głębokościowego TOF-SIMS istnienia w obszarze przypowierzchniowym katalizatora żelazowego warstwy zawierającej duże stężenie tlenu.

Istnienie takiej warstwy jest zgodne z modelem warstwy podwójnej katalizatora żelazowego zakładającego, że atomy potasu na powierzchni katalizatora związane są z atomami żelaza katalizatora poprzez atomy tlenu. Wynik ten ma szczególne znaczenie, gdyż sposób wiązania potasu na powierzchni katalizatora żelazowego nie został do tej pory wyjaśniony. Uzyskane wyniki umożliwiają powiązanie morfologii powierzchni katalizatora z jego aktywnością i tym samym mogą dostarczyć informacji przydatnych do wytworzenia katalizatorów o zwiększonej aktywności.

Otrzymane wyniki wskazują, że technika profilowania głębokościowego TOF-SIMS może być zastosowana do analizy bardzo wąskich obszarów powierzchniowych katalizatorów o grubościach poniżej 1 nm, której wyniki mogą pozwolić na powiązanie struktury powierzchni katalizatora z jego aktywnością.

7.12. Podsumowanie

W przeprowadzonych badaniach na przykładzie aerozoli atmosferycznych pokazałem, że zastosowanie analizy statystycznej wyników TOF-SIMS może być z powodzeniem wykorzystane w analizie powierzchni o złożonym składzie chemicznym. Wynik wskazuje na możliwość zastosowania techniki TOF-SIMS w badaniach próbek środowiskowych o złożonym składzie chemicznym.

Stosując technikę profilów głębokościowych TOF-SIMS powiązałem skład chemiczny obszarów granicznych z ich właściwościami fizykochemicznymi.

W przypadku badanych kontaktów elektrycznych wyjaśniłem zależność między ich parametrami elektrycznymi a składem chemicznym i strukturą obszaru granicznego. Otrzymane wyniki mają znaczenie praktyczne i są istotne dla opracowania technologii wytwarzania kontaktów elektrycznych do struktur półprzewodnikowych w nowoczesnych przyrządach półprzewodnikowych.

Zaobserwowaną w przeprowadzonych badaniach kontaktów wysoką reaktywność węgla krzemu w stosunku do metali wykorzystałem do opracowania metody wytwarzania kompozytów na bazie węgla. Zastosowana metoda karbotermicznej redukcji krzemionki umożliwiła otrzymanie nanostruktur węgla krzemu typu β -SiC. Ponadto domieszkowanie mieszaniny reakcyjnej stosowanej do otrzymywania β -SiC tlenkiem wolframu (VI) doprowadziło do wytworzenia kompozytowych nanostruktur W_xC - β -SiC. Określenie składu

chemicznego wytworzonych nanostruktur nie było jednak w tym przypadku możliwe, ze względu na zbyt małą rozdzielczość liniową techniki TOF-SIMS w stosunku do rozmiarów wytworzonych nanostruktur. Z tego względu do scharakteryzowania morfologii wytworzonych nanostruktur β -SiC oraz $W_xC-\beta$ -SiC zastosowałem skaningową i transmisyjną mikroskopię elektronową. Do analizy składu pierwiastkowego nanostruktur wykorzystałem mikroanalizę rentgenowską (EDS). Ponadto zastosowanie techniki mapowania EDS pozwoliło określić rozkład przestrzenny pierwiastków w analizowanych nanostrukturach. Przeprowadzone badania wykazały wysoką aktywność katalityczną wytworzonych nanostruktur β -SiC oraz $W_xC-\beta$ -SiC w reakcji hydrogenacji furfuralu w fazie wodnej.

Wykazałem przydatność techniki profilowania głębokościowego TOF-SIMS w badaniach antykorozyjnych powłok ochronnych. Technika ta umożliwiła bezpośrednie określenie składu pierwiastkowego badanych warstw oraz identyfikację związków chemicznych tworzących się w powłoce ochronnej jak i w obszarze granicznym metal-powłoka ochronna. Uzyskane informacje pozwalały powiązać odporność korozyjną powłok z ich składem chemicznym.

Szczególnie korzystne okazało się zastosowanie techniki profilowania głębokościowego w badaniach katalizatora żelazowego. Stosując tę technikę określiłem skład chemiczny obszaru przypowierzchniowego katalizatora o grubości rzędu nanometra. Wynik ten ma duże znaczenie dla wyjaśnienia dotąd nieokreślonej struktury powierzchni katalizatora żelazowego i może mieć istotne znaczenia dla opracowania katalizatorów żelazowych do syntezy amoniaku o zwiększonej aktywności. Z tego względu, zastosowanie techniki profilowania głębokościowego w badaniach warstw powierzchniowych katalizatorów wydaje mi się szczególnie interesujące. Ponadto technika ta nie była praktycznie stosowana dotąd w badaniach katalizatorów. Z tego powodu badania te zamierzam kontynuować w dalszej pracy naukowej.

Jacek Rogowski

Literatura

- [1] A. Benninghoven, Chemical Analysis of Inorganic and Organic Surfaces and Thin Films by Static Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (TOF-SIMS), Angew. Chem. Int. Edit. 33 (1994) 1023-1043.
- [2] T. Sakamoto, K. Shibata, K. Takanashi, M. Owari, Y. Nihei, Analysis of surface composition and internal structure of fly ash particles using an ion and electron multibeam microanalyzer, Appl. Surf. Sci. 203-204 (2003) 762-766.
- [3] J. Robertson, Diamond-like amorphous carbon, Mater. Sci. Eng. R, 37 (2002) 129-281.
- [4] A. Erdemir, J.M. Martin, Superior wear resistance of diamond and DLC coatings, Curr. Opin. Solid St. M. 22 (2018) 243-254.

- [5] T.I.T. Okpalugo, A.A. Ogwu, 11 - DLC thin films for implantable medical devices, in: H.J. Griesser (Ed.) *Thin Film Coatings for Biomaterials and Biomedical Applications*, Woodhead Publishing 2016, pp. 261-287.
- [6] K. Chiba, T. Akamatsu, M. Kawamura, Intensity variation dependence of secondary ion emission of carbon clusters from graphite, diamond-like carbon and diamond surfaces on number of carbon atoms, *Chem. Phys. Lett.* 419 (2006) 506-510.
- [7] W. Lu, W.C. Mitchel, G.R. Landis, T.R. Crenshaw, W.E. Collins, Ohmic contact properties of Ni/C film on 4H-SiC, *Solid. State Electron.* 47 (2003) 2001-2010.
- [8] L.M. Porter, R.F. Davis, A critical review of ohmic and rectifying contacts for silicon carbide, *Mater. Sci. Eng. B*, 34 (1995) 83-105.
- [9] F. La Via, F. Roccaforte, A. Makhtari, V. Raineri, P. Musumeci, L. Calcagno, Structural and electrical characterisation of titanium and nickel silicide contacts on silicon carbide, *Microelectron. Eng.* 60 (2002) 269-282.
- [10] I.P. Nikitina, K.V. Vassilevski, N.G. Wright, A.B. Horsfall, A.G. O'Neill, C.M. Johnson, Formation and role of graphite and nickel silicide in nickel based ohmic contacts to n-type silicon carbide, *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 083709.
- [11] J. Crofton, L.M. Porter, J.R. Williams, The Physics of Ohmic Contacts to SiC, *Phys. Status Solidi B*, 202 (1997) 581-603.
- [12] F. Goesmann, R. Schmid-Fetzer, Stability of W as electrical contact on 6H-SiC: phase relations and interface reactions in the ternary system W-Si-C, *Mater. Sci. Eng. B*, 34 (1995) 224-231.
- [13] R.B. Levy, M. Boudart, Platinum-Like Behavior of Tungsten Carbide in Surface Catalysis, *Science*, 181 (1973) 547.
- [14] H.-P. Martin, R. Ecke, E. Müller, Synthesis of nanocrystalline silicon carbide powder by carbothermal reduction, *J. Eur. Ceram. Soc.* 18 (1998) 1737-1742.
- [15] A. Meng, Z. Li, J. Zhang, L. Gao, H. Li, Synthesis and Raman scattering of β -SiC/SiO₂ core-shell nanowires, *J. Cryst. Growth*, 308 (2007) 263-268.
- [16] S. Hesamedini, G. Ecke, A. Bund, Structure and Formation of Trivalent Chromium Conversion Coatings Containing Cobalt on Zinc Plated Steel, *J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) C657-C669.
- [17] C.R. Tomachuk, C.I. Elsner, A.R. Di Sarli, O.B. Ferraz, Corrosion resistance of Cr(III) conversion treatments applied on electrogalvanised steel and subjected to chloride containing media, *Mater. Chem. Phys.* 119 (2010) 19-29.
- [18] H.Z. Liu, Ammonia synthesis catalyst 100 years: Practice, enlightenment and challenge, *Chinese J. Catal.* 35 (2014) 1619-1640.
- [19] H. Liu, W. Han, Wüstite-based catalyst for ammonia synthesis: Structure, property and performance, *Catalysis Today*, 297 (2017) 276-291.

[20] W. Arabczyk, U. Narkiewicz, D. Moszynski, Double-Layer Model of the Fused Iron Catalyst for Ammonia Synthesis, Langmuir, 15 (1999) 5785-5789.

Jacek Rogowski