

Sensorowe właściwości warstw C-Pd wytwarzanych metodą PVD/CVD

E.Kowalska¹, M.Kozłowski¹, A.Kamińska¹, J.Radomska¹, H.Wronka¹, E.Czerwosz¹, K.Sobczak²

¹ Instytut Tele- i Radiotechniczny, ul. Ratuszowa 11, 03-450 Warszawa

² Instytut Fizyki PAN, al.Lotników 32/46, 02-668 Warszawa

WPROWADZENIE

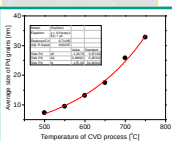
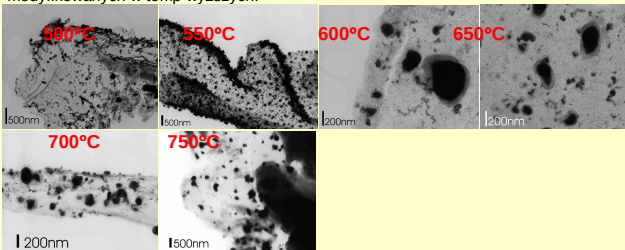
W ostatnich latach wodór brany jest pod wagę jako potencjalny nośnik energii, który może zastąpić paliwa kopalne. Poza tym wodór jest wykorzystywany w ogniwach paliwowych do przekształcenia energii chemicznej w elektryczną, gdzie produktem końcowym jest woda. Jeżeli technologie wodorowe będą rozwijane w przyszłości konieczne będzie zastosowanie sensorów wodoru o wysokiej czułości, szybkim czasie odpowiedzi oraz krótkim czasie regeneracji.

Obecnie w detekcji wodoru powszechnie stosowane są sensory palladowe zawierające nanostruktury typu nanocząstki, nanodroty lub nanorurki.

W pracy przedstawiamy badania sensorowych właściwości warstw C-Pd mierzone w obecności 1% H₂/N₂. Warstwy C-Pd zostały otrzymane metodą fizycznego odparowania w próżni prekursorów warstw (metoda PVD - Physical Vapor Deposition) oraz chemicznego osadzania z par (metoda CVD - Chemical Vapor Deposition). Głównym celem pracy było pokazanie jak zmiany obserwowane w strukturze, topografii i morfologii warstw C-Pd w wyniku procesu CVD wpływają na ich właściwości sensorowe, zwłaszcza na czułość warstwy i szybkość jej odpowiedzi.

BADANIA TEM

Z przeprowadzonych badań TEM dla warstw CVD otrzymanych w temp. 500, 550, 600, 650, 700 i 750°C wyznaczono wykładniczą zależność pomiędzy średnią wielkością nanoziarna Pd a temperaturą procesu CVD. Najmniejsze ziarna o wielkości ~7-10 nm obserwowano w warstwach poddawanych modyfikacji w temp. ~500 i 550°C. W wyższych temp. (od 600 do 750°C) średni rozmiar nanoziaren Pd wzrastał w zakresie od 13 do 32 nm. Jednak w tych próbkach obserwowano wokół ziaren Pd otoczki grafitowe o różnych średnicach. Wydaje się, że te grafitowe otoczki mogą być odpowiedzialne za gorszą czułość warstw modyfikowanych w temp. wyższych.



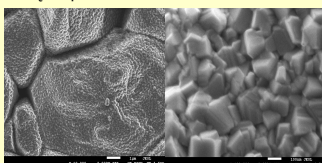
Wykładnicza zależność pomiędzy średnim rozmiarem nanoziarna Pd a temp. procesu CVD

Wraz ze wzrostem temperatury procesu CVD rośnie średnia wielkość ziarna Pd

Krzywa została wyznaczona z obrazowania TEM oraz z wykonanych histogramów. Dla każdej próbki wyznaczono średnice dla minimum 100 nanoziaren.

METODA SYNTEZY Proces PVD – I etap

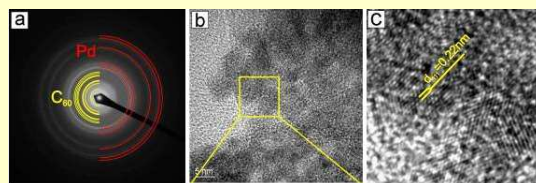
W I etapie do wytworzenia wyjściowej warstwy węglowo-palladowej (C-Pd) stosowano metodę fizycznego odparowania w próżni (PVD) prekursorów warstwy tzn. fullereny C₆₀ i octanu palladu PdC₂O₄. Oba związki odparowywano z dwóch oddzielnych źródeł na podłoża alundowe Al₂O₃ w czasie 10 minut. Odległość podłoża od źródeł wynosiła 54 mm, zaś prąd płynący przez źródło C₆₀ wynosił 1, 9 A a prąd płynący przez źródło związku palladu 1,3 A.



Obraz SEM warstwy PVD

Na powierzchni warstwy widoczne są gęsto upakowane ziarna węglowe o rozmiarach ~100-200nm. Nie obserwowano nanoziaren Pd. Obecność ziaren Pd w warstwie została potwierdzona w badaniach TEM

a) Elektronogram z warstwy PVD; b) obraz TEM tej warstwy wykonany techniką jasnego pola oraz c) wybrany fragment z zaznaczonymi płaszczyznami pochodzącymi od krystalitów Pd



METODA SYNTEZY Proces CVD – II etap

W II etapie warstwa wyjściowa poddawana była modyfikacji w różnych temperaturach stosując proces CVD i korzystając z ksyleny jako dodatkowego źródła węgla. Węgiel jest reduktorem, koniecznym do zastosowania w celu przeciwdziałania nadmiernemu rozrostowi nanoziaren Pd, które w wysokich temperaturach procesu CVD mogą ulegać zbytnej aglomeracji. Szybkość wkraplania ksyleny do reaktora kwarcowego wynosiła 0,1 ml/min. Proces prowadzono w warunkach ciśnienia atmosferycznego w przepływie argonu (40l/h), stanowiącego nośnik dla par ksyleny. Aby zbadać wpływ temperatury procesu CVD na strukturę próbki, zwłaszcza na wielkość ziaren Pd oraz rodzaj matrycy węglowej stosowano temp. w zakresie od 500 do 750°C, zmieniając temp. co 50°C.

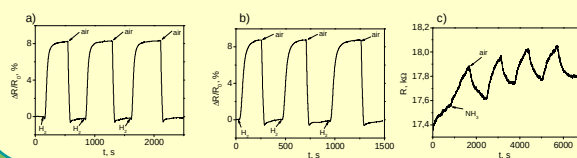
POMIARY WŁAŚCIWOŚCI SENSOROWYCH

Pomiary właściwości sensorowych prowadzono na stanowisku pomiarowym w temp. pokojowej i ciśnieniu atmosferycznym w obecności 1% H₂/N₂ w stałym przepływie gazu 50 ml/min. Po każdym cyklu pomiarowym do komory stanowiska wprowadzano powietrze w celu usunięcia wodoru z badanej próbki.

Czułość warstw CVD definiowano jako procentowe zmiany w rezystancji [(ΔR)/R₀]*100%, gdzie ΔR=R_{H2}-R₀ a R_{H2} jest rezystancją warstwy w obecności H₂, R₀ jest rezystancją warstwy w powietrzu. Czas odpowiedzi t₉₀, to czas po którym sygnał wejściowy osiąga 90% swojej wartości końcowej.

W pomiarach elektrycznych obserwowano wzrost rezystancji warstw, co świadczy o tworzeniu się wodoru palladu PdH_x w fazie β. Z literatury wiadomo, że rezystancja PdH_x jest większa od rezystancji czystego metalu Pd.

Odpowiedź warstw na obecność 1% H₂ z procesów CVD modyfikowanych w temperaturze 500°C(a) i 550°C (b) oraz (c) odpowiedź 2 warstwy CVD na obecność amoniaku o stężeniu 100ppm



WNIOSKI

- Średnica i kształt ziaren Pd z warstw modyfikowanych w procesie CVD zależy od temp. procesu;
- W warstwach modyfikowanych w procesie CVD w temp. najniższych ~500 i 550°C znajdowano najdrobniejsze nanoziarna Pd ~7-10 nm;
- Średni rozmiar nanoziaren Pd wzrasta wraz ze wzrostem temp. procesu CVD. Ale w warstwach uzyskanych w zakresie temp. 600-750°C, wokół nanoziaren Pd obserwowano otoczki grafitowe;
- We wszystkich próbkach z procesu CVD obserwowano wzrost rezystancji, co świadczy o tworzeniu się wodoru palladu PdH_x;
- Warstwy zawierające nanoziarna Pd o najmniejszych rozmiarach charakteryzowały się największą czułością ~7-9%. Czas odpowiedzi t₉₀ dla tych warstw wynosi 60-90 s;
- W próbkach zawierających nanoziarna Pd w otoczkach grafitowych czułość warstw była znacząco niższa ~0,13 – 0,30%, co powodowało skrócenie czasu odpowiedzi 33-68 s. Sugerujemy, że otoczki grafitowe mogą być odpowiedzialne za pogorszenie się czułości tych warstw;
- Warstwy CVD reagują również na amoniak o stężeniu 100 ppm.

Temp CVD [°C]	ΔR/R ₀ [%]	t ₉₀ [s]	Badania SEM		
			SE 10 000x	LABE 10 000x	SE 50 000x
500	8,84	89			
550	7,92	97			
600	0,23	159			
650	0,13	33			
700	-	-			
750	0,3	68			

Warstwa zawiera na powierzchni gęsto upakowane ziarna Pd o różnych rozmiarach od 5 do 15nm. Ziarna te są głównie widoczne na granicy ziaren podłoża

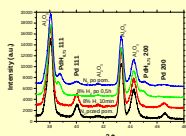
Na powierzchni warstwy widoczne są bardzo drobne nanoziarna Pd (5-8nm) w miarę równo rozmieszczone na powierzchni. Struktura matrycy węglowej jest mało zmieniona w stosunku do warstwy z procesu PVD

Tylko w nielicznych obszarach można zauważyć ziarna Pd, natomiast ziarna matrycy węglowej stają się mniej chropowate.

W niektórych obszarach próbki widoczne są wyspy zbudowane z ziaren Pd o rozmiarach ~18 nm widoczne są pod powierzchnią matrycy węglowej.

Obrazowanie podobne do próbki z procesu CVD (650°C). Ziarna węglowe tworzą skupiska. Na powierzchni próbki, nanoziarna Pd są mało widoczne.

Matryca węglowa ulega przekształceniu, ziarna węglowe są spłaszczone, nanoziarna Pd o rozmiarach 20-30nm pokrywają w sposób równomierny powierzchnię próbki.



Pomiary dyfrakcyjne z zastosowaniem techniki pomiarowej GIXD dla warstwy CVD modyfikowanej w procesie o temp 500 °C