

Badania mikroskopowe nanostrukturalnych warstw palladowo-węglowych otrzymanych w dwustopniowej metodzie PVD/CVD

mgr JOANNA RYMARCZYK, dr inż. MIROSŁAW KOZŁOWSKI,
dr hab. ELŻBIETA CZERWOSZ, dr EWA KOWALSKA

Instytut Tele- i Radiotechniczny, Warszawa

Detekcja wodoru i jego związków jest bardzo istotnym problemem związanym z bezpieczeństwem i optymalizacją różnych procesów. W procesach stosowanych w przemyśle wymagane jest stosowanie detektorów wysoce selektywnych w odniesieniu do gazów znajdujących się w atmosferze otoczenia. Monitorowanie takich procesów wymaga zastosowania szybkich i dokładnych detektorów wodoru. Istnieje wiele rozwiązań technicznych budowy takich detektorów. Większość z nich zbudowana jest przeważnie z warstw aktywnych zawierających metale przejściowe z grupy VIII takie jak nikiel, pallad i platyna. Absorbowany z otoczenia wodór zmienia właściwości elektryczne i optyczne tych pierwiastków. Szczególnie pallad ma zdolność łatwego absorbowania wodoru. Thomas Graham przeprowadził już w roku 1869 badania przewodnictwa elektrycznego palladu w obecności wodoru w funkcji jego stężenia. Stwierdził on wzrost oporności Pd o 25% pod wpływem H_2 [1]. W następnych latach Dewar [2] i Knott [3] zasugerowali, że oporność palladu zmienia się proporcjonalnie do stężenia wodoru i jest związana z tworzeniem się wodoru palladu. Obecnie przy zastosowaniu nanokrystalicznego palladu do budowy detektora powinno obserwować się wzrost czułości takiego detektora na skutek zwiększenia powierzchni aktywnej palladu.

Z drugiej strony wykorzystanie nanoporowatego węgla w detektorach wodoru i/lub jego związków może rozszerzyć możliwość zastosowań do większej liczby gazów [4]. Węgiel porowaty jest szeroko stosowanym absorbentem o wysoko rozwiniętej powierzchni aktywnej, która może być sfunkcjonalizowana poprzez przyłączanie różnych grup funkcyjnych. Taka modyfikacja poprzez dodanie różnych grup funkcyjnych może zmieniać właściwości nanoporowatego węgla.

W pracy tej prezentujemy badania struktury powierzchni warstw zbudowanych z matrycy z nanoporowatego węgla i osadzonych w niej nanoziaren palladu. Warstwy takie są wytwarzane w Instytucie Tele- i Radiotechnicznym (ITR) w Warszawie i będą stosowane w budowanych tam czujnikach wodoru i związków wodoru. Informacje na temat rozwinięcia powierzchni matrycy węglowej i wielkości i kształtu nanoziaren palladu są niezwykle istotne ze względu na tego rodzaju zastosowania.

Metodyka otrzymywania warstw Pd-C

Metoda wytwarzania nowego typu nanostrukturalnych warstw palladowo-węglowych opracowana została w ITR i jest metodą dwuetapową. Pierwszy etap polega na wytworzeniu warstwy wyjściowej metodą fizycznego odparowania w próżni (PVD). Proces PVD prowadzony jest z dwóch źródeł: jednego zawierającego fulleren C_{60} i drugiego zawierającego octan palladu. W wyniku tego procesu formuje się warstwa nanokompozytowa złożona z nanoziaren palladowo i węglowych. W drugim etapie warstwa wyjściowa jest modyfikowana w procesie chemicznego osadzania z par (CVD)

przy zastosowaniu ksyłenu, w przepływie argonu i ciśnieniu atmosferycznym oraz temperaturze $650^\circ C$ [5]. W wyniku tej modyfikacji powstaje warstwa nanoporowata o wysoko rozwiniętej powierzchni.

W zależności od sposobu prowadzenia procesów w obu etapach otrzymuje się warstwy o różnej strukturze, topografii i morfologii. Istotnym czynnikiem wpływającym na budowę warstw Pd-C jest typ stosowanego podłoża oraz zawartość procentowa Pd w otrzymanej warstwie.

Badania AFM i SEM warstw otrzymanych w procesie PVD oraz w procesie dwuetapowym PVD/CVD powinny dać odpowiedź na pytanie o możliwość ich zastosowania jako warstw aktywnych w detektorach wodoru i gazowych związków wodoru. Powinny pozwalać na stwierdzenie, czy na powierzchni znajdują się krystality palladu, które będą brały udział w procesie „rozpuszczania wodoru” w palladzie oraz jaki charakter budowy ma powierzchnia – czy jest gładka, czy porowata.

Do badań wybrano warstwy otrzymane w procesach PVD i PVD/CVD na podłożach o bardzo różnej chropowatości: krzemowych, alundowych i taśmie molibdenowej. Wybrane próbki zawierają również różne ilości Pd. W tabeli 1 przedstawiono zestawienie próbek wybranych do badań.

Tab. 1. Charakterystyka próbek
Tabl. 1. List of the sample studied

Nr warstwy	Podłoże	Temp. podłoża w pr. PVD	Zawartość Pd [% wag.]
1	Mo	$82^\circ C$	27,91
2	Al_2O_3, Mo	$67^\circ C$	18,5
3	Si	$48^\circ C$	17,76

Badania wytworzonych warstw przeprowadzono metodami mikroskopowymi: metodą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) i metodą mikroskopii sił atomowych (AFM). Badania SEM pozwalają na określenie wielkości, kształtu i rozłożenia na powierzchni nanoziaren palladu. Badania AFM pozwalają na wyznaczenie chropowatości warstw oraz stopnia rozwinięcia powierzchni.

Wyniki badań

Obraz SEM warstwy 1 po procesie PVD osadzonej na podłożu z molibdenu trawionego chemicznie, przedstawiony jest na rys. 1. Na powierzchni widoczne są pojedyncze ziarna węglowe oraz ich aglomeraty o tetraedrycznych kształtach i zróżnicowanej wielkości w zakresie 100...600 nm. Ściany ziaren są gładkie, bez widocznych wydzieleni nanokrystalitów Pd, co może świadczyć o tym, że metal rozmieszczony jest w nich równomiernie w postaci bardzo małych nanokrystalitów znajdujących się wewnątrz węglowych ziaren [6]. W warstwie tej zawartość Pd jest najwyższa i wynosi ~28%.