

Badania zmian własności przewodnictwa elektrycznego warstw palladowo-węglowych pod wpływem gazów zawierających wiązki wodoru

Streszczenie. Nanostrukturalne/porowate warstwy węglowo-palladowe (C-Pd) wykazują właściwości świadczące o możliwości zastosowania ich w czujnikach wodoru i/lub związków wodoru. Warstwy C-Pd otrzymuje się w ITR metodą dwuetapową stosując proces fizycznego naparowania w próżni (PVD – I etap) a następnie modyfikując warstwę z I etapu w procesie chemicznego osadzania z par ksyłenu (CVD – II etap). W pracy przedstawiamy wyniki badań zmian przewodnictwa elektrycznego nanostrukturalnych warstw C-Pd o różnej budowie (topografii i morfologii) zachodzące pod wpływem mieszanki gazowej zawierającej węglowodory C_xH_x o różnej koncentracji.

Abstract. Nanostructural/porous carbonaceous – palladium (C-Pd) films can be applied as active layers in hydrogen and/or hydrogen compounds sensor applications. The C-Pd films were obtained in Radio&TeleResearch Institute in two stages method using physical vapor deposition process (PVD) as a first stage and chemical vapor deposition process (CVD) as a second one. In this paper we present results of studies of electrical conductivity changes in nanostructural C-Pd films with different topography and morphology due to mixture of gases containing hydrocarbons C_xH_x with different concentration. (*Investigation of changes in electrical conductivity of palladium - carbonaceous films under the influence of gases containing hydrogen compounds*).

Słowa kluczowe: nanowarstwy węglowe, pallad, PVD, CVD, czujniki wodorowe.

Keywords: carbonaceous nanofilms, pallad, PVD, CVD, hydrogen sensors.

Wstęp

Nanomateriały węglowe (CNMs) o różnych właściwościach strukturalnych, morfologii i topografii (np. nanorurki węglowe - CNTs, nanowłókna węglowe - CNFs lub pianki węglowe - CFs) mogą być wykorzystywane w detekcji różnych gazów, obecnych w środowisku. Decydujące znaczenie dla zastosowania CNMs w aplikacjach sensorowych ma dobrze rozwinięta powierzchnia właściwa (rzędu 10-900 m²/g) oraz ich niska gęstość (od 1 do 3 g/cm³). Dzięki takim właściwościom możliwy jest do osiągnięcia wysoki poziom adsorpcji/absorpcji powierzchniowej i objętościowej cząsteczek gazowych np. wodoru. Czułość takich sensorów wiąże się głównie z rozwinięciem powierzchni warstw roboczych.

Wykorzystanie CNTs jako warstwy aktywnej czujnika w detekcji wodoru (H₂), dwutlenku węgla CO₂, amoniaku (NH₃) czy tlenku azotu (NO₂) jest szeroko opisywane w literaturze [1-6]. Udało się również zastosować CNTs przy wykrywaniu lotnych związków organicznych np. etanolu, metanolu, metanu, chlorometanu oraz acetyleny [4, 7-9]. Nanorurki węglowe pod wpływem chemisorpcji cząsteczek H₂ zmieniają swoje właściwości fizykochemiczne np. przewodnictwo elektryczne. Zmiana oporności takiej warstwy jest miarą ilości zaadsorbowanego wodoru.

Obiecującym nanomateriałem do zastosowań w detektorach gazowych jest również pianka węglowa, syntezowana z różnych prekursorów węglowych. Ziarna stałej matrycy węglowej i wielkość porów mogą przyjmować wartości od nanometrów (nanopianki) do mikrometrów (pianki). Ziarna węglowe są przypadkowo ze sobą połączone tworząc strukturę podobną do gęstej sieci. Materiał ten jest gąbczasty i lekki.

Obecnie do wytwarzania cienkich warstw węgla porowatego stosuje się technikę litografii [10], trawienia przy zastosowaniu procesów plazmowych [11] oraz techniki polegające na odtworzeniu szablonów [12]. Najnowsze doniesienia [13] wskazują na możliwość uzyskania nanopianki węglowej poprzez naświetlania grafitu wiązką światła laserowego o bardzo wysokiej częstotliwości impulsów w atmosferze argonu.

Pianka węglowa modyfikowana palladem może być wykorzystana w procesach adsorpcji/desorpcji wodoru i

metanu a zatem może tworzyć warstwę aktywną sensora H₂ [14]. Obecność palladu zdecydowanie poprawia zdolność absorpcji tego materiału wiadomo bowiem, że w temperaturze pokojowej jednostkowa objętość Pd może zaabsorbować nawet 950 objętości wodoru [15]. Łatwość absorpcji wodoru wynika ze struktury krystalicznej metalu (fcc Pd) i wolnych przestrzeni (luki oktahedralne w sieci fcc), rozmiarem pasujących do wielkości cząsteczek H₂. Dlatego też w detekcji wodoru powszechnie stosowane są sensory palladowe. Niestety wiele rozwiązań technicznych w obecnie produkowanych sensorach H₂ wykazuje pewne wady i ograniczenia np. dryft i histereza linii bazowej, słaba selektywność, ograniczony zasięg detekcji, wysokie zużycie mocy itp.

Celem naszych badań jest opracowanie technologii wytwarzania warstwy aktywnej dla czujnika wodoru i/lub związków wodoru zbudowanej z nanomateriałów węglowo-palladowych. W tej pracy przedstawiamy wyniki badań właściwości elektrycznych nano- strukturalnych/porowatych warstw C-Pd zsyntezowanych metodą dwustopniową opisaną wcześniej w pracy [16].

Synteza i charakteryzacja mikroskopowa warstw C-Pd

Synteza nanostrukturalnych/porowatych warstw C-Pd odbywa się w dwóch etapach. W pierwszym etapie (metoda PVD) otrzymuje się warstwę typu nanokompozytowego, zbudowaną z nanokrystalitów Pd oraz różnego rodzaju nanoziaren/krystalitów węglowych. Metoda PVD polega na odparowaniu z dwóch źródeł prekursorów warstwy: fullerenu C₆₀ (99.9% Sigma-Aldrich) oraz czystego octanu palladu Pd(C₂H₃O₂)₂ (Fluka).

Temperatura podłoża w procesie PVD była utrzymywana na poziomie około 100 °C a odległość podłoża od źródeł wynosiła 60 mm. Proces naparowywania trwał 10 minut. Podłoża w postaci płytek ceramicznych Al₂O₃ przed procesem, oczyszczano z chemicznych i mechanicznych zanieczyszczeń. Następnie, warstwy po procesie PVD modyfikowano metodą CVD. Proces CVD prowadzono w reaktorze kwarcowym, w którym nad warstwami z I etapu przepuszczano w temperaturze 650 °C pary ksyłenu w przepływie argonu. Przepływ argonu był stały i wynosił 40 l/h a ksylen do strefy reakcji wkraplano z częstotliwością rzędu 0,1 ml/min. Pod wpływem palladu