

Badania zmian oporności warstw C-Pd zachodzących pod wpływem wodoru i metanu

dr inż. ANNA KAMIŃSKA, mgr inż. SŁAWOMIR KRAWCZYK,
prof. nzw. dr hab. ELŻBIETA CZERWOSZ

Instytut Tele- i Radiotechniczny, Warszawa

Wymogi współczesnego świata związane z bezpieczeństwem stosowania nowych źródeł energii, np. opartych na wodorze, doprowadziły do bardzo dużej aktywności zespołów badawczych w dziedzinie czujników wodorowych. Wodór jako gaz ma postać cząsteczki H_2 i jest łatwopalny z dolną granicą wybuchowości $\sim 4,0\%$ w temperaturze pokojowej i pod ciśnieniem atmosferycznym [1, 2]. Cząsteczka wodoru jest najmniejszą znaną cząsteczką i ma łatwość przenikania przez wiele materiałów. Dlatego też detekcja wodoru jest tak ważna. Inne gazy, takie jak węglowodory (np. metan), także znajdują zastosowanie w energetyce. Metan jest gazem wysokoenergetycznym, ale również łatwopalnym w mieszaninie z powietrzem. W ostatnich latach bardzo silne zainteresowanie wzbudza produkcja metanu w tzw. *Microbial Fuell Cells* (MFC ogniwa), gdzie do jego produkcji wykorzystuje się metabolizm różnych bakterii otrzymując przy okazji wodór [3, 4]. Czujnik, który spełniałby warunki jednoczesnego pomiaru wodoru i metanu, znajdzie zastosowanie np. w odniesieniu do produkcji energii przez ogniwa MFC.

W tej pracy przedstawiamy wyniki badań nad właściwościami nowo opracowanego czujnika palladowo-węglowego spełniającego powyższe oczekiwania. Czujnik zbudowany jest z warstwy węglowo-palladowej (C-Pd), w której w matrycy węglowej o rozbudowanej powierzchni osadzone są nanoziarna palladu. W zależności od parametrów procesu technologicznego otrzymuje się warstwy o czułości i czasie odpowiedzi silnie zależących od topografii powierzchni, morfologii i składu warstw C-Pd.

Część doświadczalna

Nanostrukturalne warstwy węglowo-palladowe (C-Pd) otrzymano dwuetapową metodą PVD/CVD (*Physical Vapour Deposition/Chemical Vapour Deposition*) [5]. W pierwszym etapie na podłoże alundowe naparowywano metodą PVD prekursorów warstw – fulleren oraz octan palladu. Warunki technologiczne procesu PVD zamieszczono w tabeli 1. W drugim etapie warstwy w procesie CVD ulegały dalszej obróbce w temperaturze $650^\circ C$, w przepływie argonu 40 l/h , w obecności par ksyłenu, który w warunkach procesu ulegał pirolizie. W celu uzyskania warstw o różnej strukturze i właściwościach fizyko-chemicznych (topografii, morfologii i składzie) zmieniano czas trwania procesu CVD (tab. 1).

Tab. 1. Warunki otrzymywania warstw C-Pd

Tabl. 1. Parameters of preparing of C-Pd films

Warstwa	Proces PVD			Proces CVD		
	I_{C60} [A]	I_{Pd} [A]	$T_{\text{podłoża}}$ [K]	T [°C]	V_{ksylen} [ml/min]	t [min]
S5	2,1	1,2	330	650	0,1	5
S10						10
S30						30

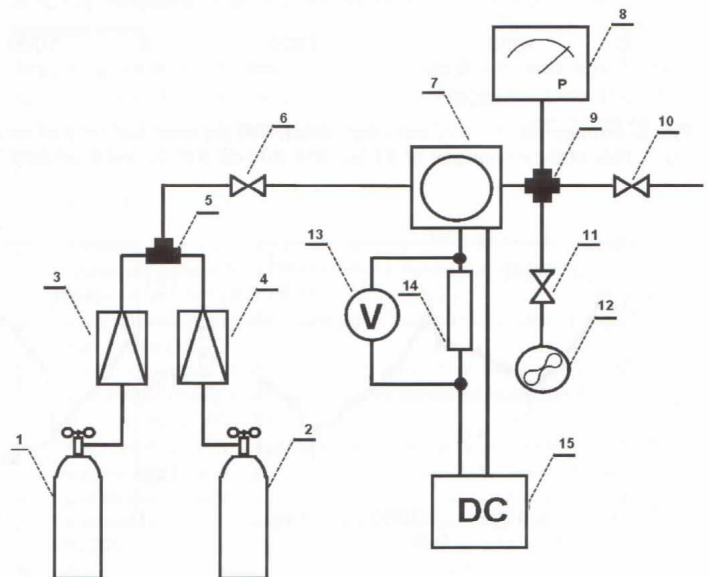
Otrzymane warstwy charakteryzowano metodą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). Zdjęcia SEM wykonano przy użyciu mikroskopu JEOL JSM-7600F, wykorzystując detektor elektronów wtórnych SEI (ang. *Secondary Electron Image*).

Badania zmian właściwości elektrycznych warstw C-Pd pod wpływem obecności wodoru oraz metanu prowadzono w specjalnie skonstruowanym stanowisku (rys. 1). Pomiaru prowadzi-

no w temperaturze pokojowej pod ciśnieniem atmosferycznym w stałym przepływie gazu 50 ml/min . Badania prowadzono dla następujących mieszanin gazowych: $1\% H_2/N_2$ oraz $2\% CH_4/N_2$. Rezystancję warstwy oddziałującej z gazem określano metodą pośrednią na podstawie spadku napięcia na oporniku wzorcowym, o rezystancji zbliżonej do rezystancji badanej warstwy, połączonym szeregowo z badaną warstwą:

$$R_{C-Pd} = \frac{U_{zas} - U_{wz}}{U_{wz}} R_{wz} \quad (1)$$

gdzie: R_{C-Pd} – rezystancja badanej warstwy C-Pd, U_{zas} – napięcie zasilające, U_{wz} – spadek napięcia na oporniku wzorcowym, R_{wz} – rezystancja opornika wzorcowego.



Rys. 1. Układ do badania zmian rezystancji warstw pod wpływem H_2 oraz CH_4 (1, 2 – butle gazowe, 3, 4 – przepływomierze, 5 – mieszalnik gazów, 6, 10, 11 – zawory, 7 – komora pomiarowa, 8 – ciśnieniomierz, 9 – czwórnik, 12 – pompa próżniowa, 13 – woltmierz, 14 – rezystor wzorcowy, 15 – zasilacz pomiarowy)

Fig. 1. Experimental setup used for H_2 and CH_4 sensing measurements (1, 2 – gas bottles, 3, 4 – mass flow controllers, 5 – gas mixer, 6, 10, 11 – valves, 7 – measurement chamber, 8 – pressure meter, 9 – four-way splitter, 12 – vacuum pump, 13 – voltmeter, 14 – reference resistor, 15 – voltage source)

Wyniki i dyskusja

Na rysunku 2 przedstawiono zdjęcia SEM otrzymanych warstw C-Pd. Możemy zaobserwować, iż topografia matrycy węglowej warstw uzyskanych w wyniku 5- i 10-minutowych procesów CVD (S5 i S10) jest podobna. Matryca węglowa tych warstw jest silnie porowata. Na powierzchni występują liczne ziarna palladowe o wielkości $50 \dots 200\text{ nm}$, przy czym ziarna Pd dla warstwy 10-minutowej są większe. W przypadku warstwy S30, w wyniku zastosowania dłuższego czasu procesu CVD, matryca węglowa jest silniej porowata niż w przypadku warstw otrzymanych w krótszych czasach. Powierzchnia warstwy S30 pokryta jest licznymi zianami Pd, drobniejszymi niż w przypadku warstw modyfikowanych przez 5 i 10 min. Ich wielkość nie przekracza 100 nm . Ziarna