

Badanie struktury molekularnej i nanokrystalicznej warstw Pd- C do zastosowań w detektorach wodorowych

dr hab. MAŁGORZATA SUCHAŃSKA¹ dr hab. ELŻBIETA CZERWOSZ²,
dr inż. RYSZARD DIDUSZKO², dr hab. PIOTR DŁUŻEWSKI³,
mgr inż. JUSTYNA KĘCZKOWSKA¹, dr EWA KOWALSKA², mgr JOANNA RYMARCZYK²

¹ Politechnika Świętokrzyska, Wydział Elektrotechniki, Automatyki i Informatyki, w Kielcach

² Instytut Tele i Radiotechniczny, Warszawa, ³ Instytut Fizyki PAN, Warszawa

Rozwój nowych technologii oraz poszukiwanie alternatywnych źródeł czystej energii spowodowały duże zainteresowanie wielu grup badawczych wykorzystaniem nanoporowatych materiałów węglowych w magazynowaniu i detekcji wodoru [6]. Nowe materiały bazujące na połączeniu nanostruktur palladu i różnych nanomateriałów węglowych (np. nanorurki, nanopianki, nanopręty, fullereny, warstwy diamentowe mikro- i nanostrukturalne, warstwy diamentopodobne DLC) pozwalają na skonstruowanie czujnika wielofunkcyjnego, w którym jeden detektor będzie mógł wykrywać i mierzyć jednocześnie stężenia różnych rodzajów gazów (zawierających wodór) w różnych warunkach środowiskowych.

Pallad może wiązać wodór tworząc różnego rodzaju związki metalo-organiczne lub reagować chemicznie tworząc wodorki o słabej stabilności. Dla warstwy zawierającej pallad zmiana jej struktury i składu pod wpływem oddziaływania z otoczeniem gazowym wpływa na sorpcyjne właściwości materiału. W wielu przypadkach procesy sorpcji wodoru przez cząstki palladu mają charakter odwracalny [4].

Nowoczesne nanomateriały węglowo-palladowe stwarzają możliwość opracowania detektora o wysokiej selektywności, wytrzymałości mechanicznej i termicznej. Jako podłoża dla otrzymania takich warstw mogą być stosowane: monokrystaliczny krzem i materiały wysokotemperaturowe (np. ceramika Al_2O_3 , SiC).

Badane warstwy Pd-C mają charakter nanokompozytowy i w skład takiego nanokompozytu mogą wchodzić nanokrystality Pd, nanokrystality fullerytu, nanoziarna węgla w różnych jego postaciach (węgiel amorficzny, nanopianka, płaszczyzny grafenowe) [1, 3].

Badania właściwości strukturalnych i molekularnych warstw Pd-C pozwalają na określenie niektórych właściwości fizycznych (struktura i topografia) związanych z rozwinięciem powierzchni (powierzchnią aktywną) oraz chemicznych (ilość i postać struktury palladu w warstwie). Te właściwości mają wpływ na czułość czujnika, w którym warstwą aktywną jest badana przez nas warstwa Pd-C.

Otrzymywanie i charakteryzacja warstw Pd-C – I stopień

Technologia wytwarzania nanokrystalicznych warstwy Pd-C opracowana została w Instytucie Tele- i Radiotechnicznym. W pierwszym etapie procesu (metoda PVD) otrzymywana jest warstwa o grubości około 300 nm, zawierająca nanokrystality Pd osadzone w matrycy węglowej. Czas nakładania tych warstw nie przekracza 15 min i temperatura podłoża 100°C. Warstwy te, w drugim etapie procesu (CVD), są modyfikowane w warunkach wysokiej temperatury i w obecności węgłowodorów do postaci nanopian węglowych zawierających nanoziarna Pd.

Charakteryzacja warstw Pd-C została przeprowadzona metodami: TEM, AFM, XRD i RS.

Badania strukturalne warstw Pd-C przeprowadzono przy użyciu transmisyjnego mikroskopu elektronowego JEOL JEM 2000EX przy energii wiązki 200 keV. Preparaty wykonywano przez mechaniczne przeniesienie badanej warstwy na mikroskopową siateczkę miedzianą z otworami w kształcie kwadratów o boku 25 mikrometrów. Przeniesione fragmenty warstwy zostały „rozpięte” w otworach siateczki, co umożliwiło wykonanie badań mikroskopowych jedynie materiału warstwy.

Badania AFM przeprowadzono w mikroskopie sił atomowych EXPLORER2000 w modzie bezkontaktowym w atmosferze powietrza z ostrzem skanującym MLCT-EXMT-A.

Pomiary XRD przeprowadzono na proszkowym dyfraktometrze Siemens D-500. Warstwy przeznaczone do tych badań były nałożone na taśmę molibdenową. Dyfraktogramy otrzymano przy zastosowaniu lampy pracującej na linii CuK_{α} przy $U=40$ kV, $I=30$ mA. Pomiary wykonano z krokiem $0,05^{\circ}$ i czasem zliczeń dla każdego kroku 10 sekund. Geometria eksperymentu była typu Bragg-Brentano.

Pomiary widm ramanowskich przeprowadzono przy użyciu spektrometru firmy Jobin Yvon-Spex T64000 z trójsiatkowym monochromatorem, wyposażonego w mikroskop konfokalny oraz detektor CCD (o rozdzielczości 1024 x 256 pikseli) chłodzony ciekłym azotem. W pomiarach stosowano pojedynczą monochromatyzację, rozproszenie rayleighowskie było efektywnie usuwane za pomocą filtrów typu Notch (dla linii laserowej 514,5 nm). Widmo uzyskano przy wzbudzeniu z użyciem lasera gazowego Ar/Kr firmy Laser-Tech, model LJ-800 (moc w głowicy 50 mW). Analizowany obszar próbki stanowił kilka μm^3 , zaś pomiary wykonywano w temperaturze pokojowej dla fali wzbudzającej o długości 514,5 nm.

Do badań wybrano warstwy różnego typu. Zestawienie warstw przedstawiono *tabeli 1*.

Tab.1. Wykaz badanych próbek
Tabl. 1 List of samples

Numer próbki (% wg. Pd)	Zawartość Pd [% wag.]
1	23
2	27
3	18,5
4, 5	15

Analiza wyników – I stopień

Spektroskopia sił atomowych (AFM) – II stopień

Badania AFM zostały przeprowadzone dla warstw po pierwszym etapie technologicznym. Informacja o topografii tych warstw jest istotna ze względu na dalszą możliwość przeprowadzenia procesu CVD dla takiej warstwy. Ważna jest również informacja na temat adhezji warstw do podłoża. Poniżej prezentowane są wyniki dla warstw o złej i dobrej adhezji.