

Wiesław JAKUBIK, Marian URBAŃCZYK, Erwin MACIAK
Politechnika Śląska, Gliwice

**DETEKCJA WODORU Z WYKORZYSTANIEM
PALLADU ORAZ TLENKU NIKLU W UKŁADZIE
SENSOROWYM Z AKUSTYCZNĄ FALĄ
POWIERZCHNIOWĄ**

Słowa kluczowe

Pallad, tlenek niklu, wodór, akustyczna fala powierzchniowa.

Streszczenie

Przedstawiono badania nowej struktury warstwowej typu: tlenek niklu–pallad w sensorowym układzie z akustyczną falą powierzchniową pod kątem detekcji wodoru w powietrzu. Wykonano strukturę warstwową z tlenkiem niklu (NiO_x) 60 nm w technologii reaktywnego rozpylania magnetronowego, pokrytą palladem o grubości 18 nm, wykonanym metodą naporowania próżniowego. Specjalnie zaprojektowany i wykonany układ elektroniczny umożliwia detekcję częstotliwości różnicowej (różnica częstotliwości toru ze strukturą warstwową oraz toru swobodnego bez pokrycia). Przeprowadzono badania oddziaływań takiej struktury z wodorem w powietrzu w zakresie średnich stężeń, nieprzekraczających wartości 2,5%. Dla stosowanej temperatury oddziaływania ok. 35°C stwierdzono maksymalną czułość struktury w zakresie stężeń wodoru pomiędzy 2 i 2,5% w powietrzu. Zmiana częstotliwości (będąca miarą oddziaływania) w tej temperaturze dla ww. stężeń wynosiła około 600 Hz.

Wprowadzenie

Tlenki metali są doskonale znanymi materiałami sensorowymi (np. SnO_2 , WO_3 czy ZnO). Z drugiej natomiast strony stanowią wciąż niezbadany szczegółowo obszar. W ostatnich latach w literaturze światowej pojawiło się mnóstwo doniesień o warstwach sensorowych wykonanych z tlenków metali w różnego typu sensorach gazów [1]. Jednym z bardziej interesujących materiałów sensorowych jest tlenek niklu (NiO_x), który z powodzeniem może być wykorzystywany do chemochromicznej detekcji wodoru w czujnikach optycznych oraz w sensorach z akustyczną falą powierzchniową z dodatkowym pokryciem katalitycznym w postaci kilkunanometrowej warstwy palladu (Pd). Technologię wytwarzania sensorowych warstw tlenków metali oparto na dwóch metodach: termicznego naparowania próżniowego oraz stałoprądowego, reaktywnego rozpylania magnetronowego (w ściśle kontrolowanej atmosferze mieszaniny gazów – tlenu i argonu). W pierwszej metodzie źródło stanowią komercyjnie dostępne proszki tlenków metali. Druga technologia wykorzystuje natomiast metale o dużej czystości, uformowane w postaci targetu. Metal bombardowany w atmosferze reaktywnego gazu (tlenu) utlenia się i kondensuje na przygotowanej powierzchni czujnikowej.

1. Istota struktur warstwowych w sensorach z AFP

Wodór jest gazem niezwykle niebezpiecznym ze względu na jego silną wybuchowość w powietrzu (stężenie ponad 4% obj. jest już niebezpieczne). Dlatego jego wczesna detekcja jest niezwykle istotna we wszelkich układach, gdzie może się pojawić. Jednym z takich układów są transformatory energetyczne, gdzie stężenie wodoru w izolacji olejowej systematycznie wzrasta w wyniku zjawisk wyładowań niezupełnych.

Pallad jest jednym z najlepszych materiałów do detekcji wodoru. Jego właściwości detekcyjne można dodatkowo wykorzystać w układzie sensorowym z akustyczną falą powierzchniową (AFP), poprzez umieszczenie cienkiej warstwy palladu na powierzchni tlenku metalu. Warstwa palladu pełni wtedy dodatkowo funkcję katalizatora, szczególnie podczas detekcji wodoru. Idea warstwowych struktur sensorowych typu tlenek metalu–pallad stwarza nowe możliwości detekcji gazów w tego typu układach sensorowych. Istotą jest możliwość wykorzystania nie tylko oddziaływań masowych (zmiana masy struktury w wyniku oddziaływania cząstek gazów), ale również oddziaływań akustoelektrycznych (zmiana prędkości fali powierzchniowej w wyniku zmiany przewodności elektrycznej struktury). Dzięki temu można uzyskać układy o niezwykle dużej czułości. W zależności od zastosowanych materiałów oddziaływania te mogą być kilkakrotnie większe od dotychczas stosowanej detekcji zmian masy struktury sensorowej [1, 2].

W wyniku oddziaływania struktury sensorowej z AFP z cząsteczkami wodoru występuje zmiana prędkości propagacji fali powierzchniowej, a w efekcie zmiana częstotliwości różnicowej Δf układów generacyjnych czujnika. Jest to wynikiem szeregu pośrednich zjawisk, które można przedstawić następująco: dysocjacja wodoru cząsteczkowego na zewnętrznej powierzchni absorbenta (palladu) do postaci atomowej, dyfuzja wodoru atomowego poprzez absorbent do powierzchni wewnętrznej, tworzenie dipoli przez niektóre atomy, zmiana pracy wyjścia, zmiana przewodnictwa elektrycznego, w rezultacie zmiana przewodnictwa elektrycznego warstwy sensorowej. Jeżeli wypadkowa przewodność struktury znajduje się w obszarze silnego oddziaływania akustoelektronowego (które zależy zarówno od parametrów podłoża, jak i parametrów struktur), występują bardzo silne oddziaływania akustoelektronowe, umożliwiające uzyskanie dużej czułości – duża zmiana częstotliwości nawet przy małej zmianie przewodnictwa pod wpływem wodoru. W przypadku braku oddziaływań akustoelektronowych, zawsze występują oddziaływania masowe (zwiększenie masy struktury w wyniku absorpcji wodoru), które są słabsze od akustoelektrycznych.

2. Technologia wykonania

Warstwa sensorowa NiO o grubości 60 nm została wykonana techniką reaktywnego rozpylania magnetronowego targetu niklowego, którego czystość wynosiła 99,7%, w kontrolowanej atmosferze Ar:O₂ (3:1). W procesie rozpylania magnetronowego uzyskano jednorodną warstwę o bardzo dobrej adhezji do podłoża. Warstwa Pd (18 nm) jako warstwa druga, została naniesiona w procesie naparowania próżniowego z grzejnika wolframowego. Szybkość nanoszenia wynosiła 0,3–0,5 nm/s.

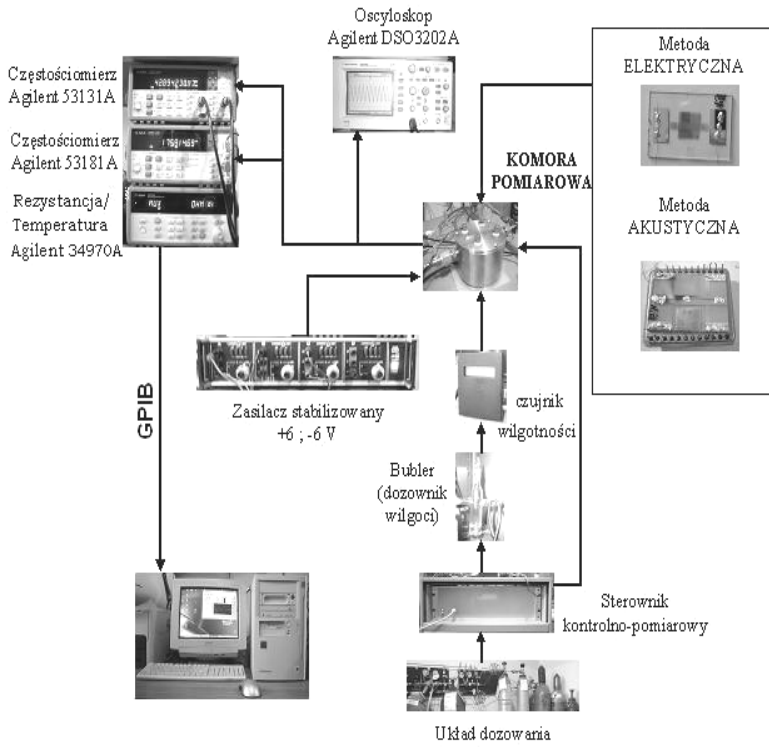
3. Stanowisko pomiarowe

Stanowisko pomiarowe posiada możliwość jednoczesnego pomiaru zmian częstotliwości różnicowej warstwowego układu sensorowego w układzie różnicowym dwóch linii z akustyczną falą powierzchniową oraz rezystancji w trakcie trwania tego samego cyklu pomiarowego. Dla obydwu metod pomiarowych, czyli dla metody akustycznej i elektrycznej, struktura warstwowa została przygotowana w tych samych procesach technologicznych.

Na rys. 1 przedstawiono układ pomiarowy użyty do przeprowadzenia badań struktury sensorowej.

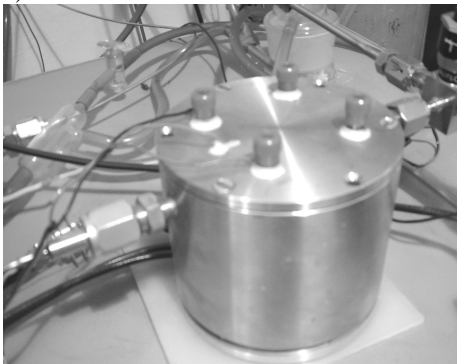
W skład układu pomiarowego wchodzi komora pomiarowa (rys. 2). Jest ona wykonana ze stali nierdzewnej i składa się z pojemnika cylindrycznego oraz zamykanej od góry pokrywki (rys. 3), zapewniającej szczelność komory.

SCHEMAT UKŁADU POMIAROWEGO

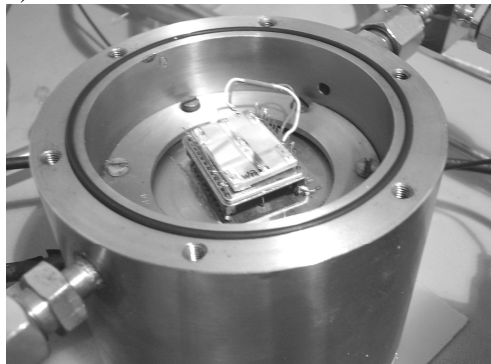


Rys. 1. Schemat układu pomiarowego

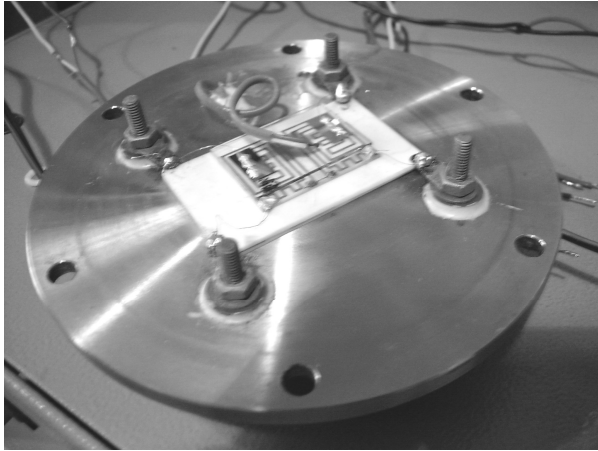
a)



b)



Rys. 2. Komora pomiarowa: a) z przykręconą pokrywą, b) bez pokrywy



Rys. 3. Pokrywa z przymocowaną płytką do badań elektrycznych i termoparą

Jest ona złożona z układu elektronicznego oraz z wymiennych modułów płytek sensorowych. Podgrzanie układu jest możliwe dzięki przymocowaniu do dolnej powierzchni płytki tranzystora mocy, natomiast wymienne płytki sensorowe umożliwiają badania za pomocą akustycznej fali powierzchniowej oraz badania zmian rezystancji elektrycznej warstwy. Do pomiaru temperatury zarówno układu akustycznego, jak i elektrycznego, zastosowano termopary typu J.

Do podstawowych elementów komory pomiarowej należą:

– *moduł wymienny do pomiarów akustycznych*

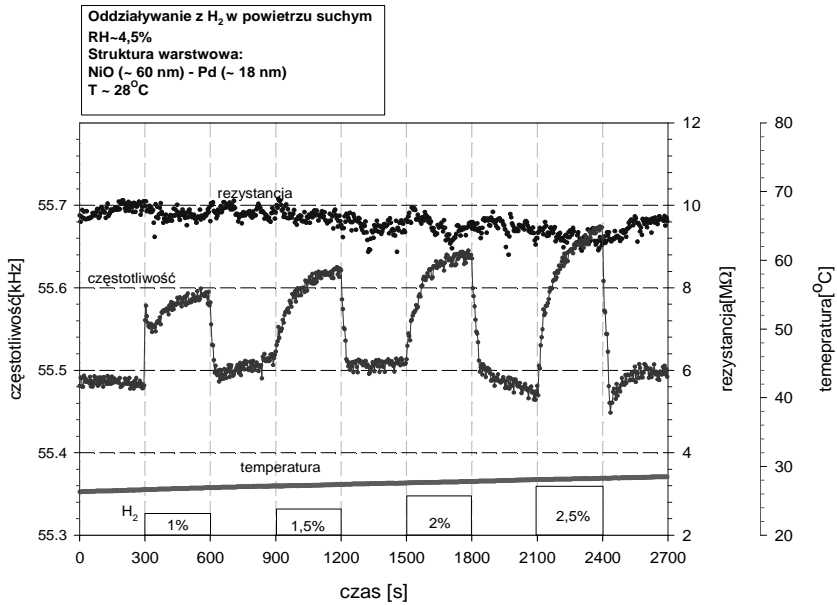
Na podstawie uniwersalnej do układów hybrydowych umieszczono płytkę wraz z wytworzonym układem oscylatorów i warstwą sensorową. Cienkim drutem posrebrzonym wykonano połączenia elektryczne, a następnie drut ten przymocowano klejem przewodzącym. Przymocowany do dolnej powierzchni podstawki tranzystor mocy pozwala na podgrzewanie układu;

– *moduł wymienny do pomiarów elektrycznych*

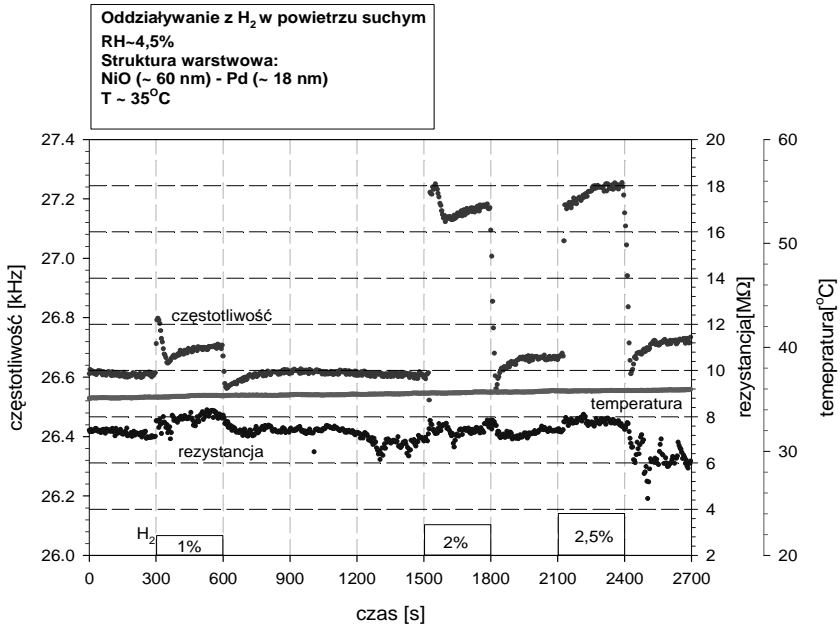
Moduł ten przymocowano do pokrywy zamykającej komorę. W pokrywie tej wykonano cztery przepusty dla pomiarów elektrycznych. U dołu pokrywy umieszczono płytkę szklaną, umożliwiającą pomiary elektryczne. Temperaturę mierzono za pomocą termopary typu J.

4. Wyniki badań

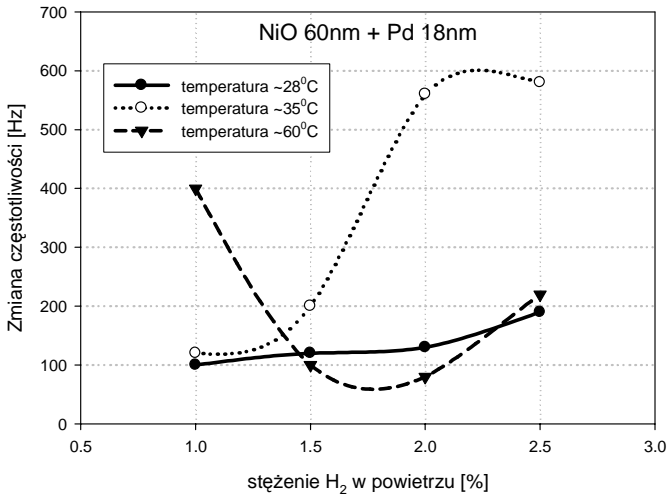
Uzyskane wyniki badań dla wykonanej struktury warstwowej typu tlenek niklu pokrytej palladem przedstawiono na rys. 4–6.



Rys. 4. Oddziaływanie struktury NiO 60 nm + Pd 18 nm z wodorem w powietrzu syntetycznym suchym (RH~4,5%) w temperaturze 28°C



Rys. 5. Oddziaływanie struktury NiO 60 nm + Pd 18 nm z wodorem w powietrzu syntetycznym suchym (RH~4,5%) w temperaturze 35°C



Rys. 6. Porównanie czułości struktury w trzech różnych temperaturach dla struktury NiO 60 nm + Pd 18 nm w zakresie stężeń wodoru 1÷2,5% w suchym powietrzu (RH~4,5%)

W temperaturze podwyższonej do 35°C dla stężeń 2% i 2,5% wodoru, widoczne są duże i szybkie oddziaływania (poniżej 4 s). Zmiana częstotliwości dla pierwszego stężenia (1%) wynosi ~100 Hz, dla drugiego (2%) ~550 Hz, natomiast dla ostatniego stężenia (2,5%) ~600 Hz. Wraz ze wzrostem temperatury odpowiedź sensora jest większa. Z powodu błędu systemu dozowania, nie zostało użyte 1,5-procentowe stężenie wodoru (brak oddziaływania).

Podsumowanie

Za pomocą technologii reaktywnego rozpylania magnetonowego oraz naporowania próżniowego wykonano strukturę sensorową typu: tlenek niklu (NiO_x) 60 nm, pokrytą palladem o grubości 18 nm. Wykonano badania oddziaływań tej struktury z wodorem w powietrzu w zakresie średnich stężeń (do 2,5% wodoru). Czułość struktury z tlenkiem niklu i palladem silnie zależy od temperatury – osiągając znaczne wartości ~600 Hz zmiany dla stężenia 2% wodoru w powietrzu przy temperaturze ~35°C. W temperaturach wyższych, np. 60°C, czułość struktury osiąga minimum pomiędzy 1,5 a 2% wodoru w powietrzu.

Wykonana struktura bardzo szybko reaguje na pojawienie się wodoru w otaczającej atmosferze. Czasy reakcji są na poziomie od kilku do kilkunastu sekund w zależności od koncentracji wodoru. W stosowanych temperaturach stwierdzono detekcję masową, na podstawie braku zmian rezystancji wykonanej struktury.

Praca naukowa finansowana ze środków Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego, wykonana w ramach realizacji Programu Wieloletniego pn. „Doskonalenie systemów rozwoju innowacyjności w produkcji i eksploatacji w latach 2004–2008”.

Bibliografia

1. Barsan N., Koziej D., Weimar U.: Metal oxide-based gas sensor research: How to? *Sensors and Actuators B*, 2007, 121, 18–35.
2. Jakubik W., Urbańczyk M., Maciak E.: Metal-free phthalocyanine and palladium sensor structure with a polyethylene membrane for hydrogen detection in SAW systems. *Sensors and Actuators B*, 2007, 127, 295–303.
3. Jakubik W.: Investigations of thin film structures of WO_3 and WO_3 with Pd for hydrogen detection in surface acoustic wave sensor system. *Thin Solid Films*, 2007, 515, 8345–8350.

Recenzent:

Adam KAWALEC

Hydrogen detection by palladium and nickel oxide in surface acoustic wave sensor system

Key words

Palladium, nickel oxide, hydrogen, surface acoustic wave.

Summary

Presented are the investigations of a new layered structure: nickel oxide – palladium in a sensor system with surface acoustic wave, from the point of view of hydrogen detection in air. The layered sensor structure was prepared by means of reactive sputtering technology – nickel oxide 60 nm and vacuum deposition technology – palladium 10 nm. The specialised electronic circuit allows detection of the differential frequency (the difference between frequency with layered structure and the free ones). The investigations of such a structure with medium concentrations of hydrogen not exceeding a safety value 2.5% in air has been performed. The maximum sensitivity is detected at the interaction temperature of 35°C – the maximum change in frequency is on the level 600 Hz between 2 and 2.5% of hydrogen.