

## Własności termiczne materiałów nanokompozytowych i ich zastosowanie w detektorach

### Nanocomposite materials – thermal properties and application for hydrogen detectors

JOANNA RYMARCZYK

**Summary.** Interest in construction of new ecological (in meaning of ecological materials) detectors of gases and liquids arises in last years. Now researchers are looking for a solution for construction of detector which enables for faster detection and posses' high sensitivity. The important feature of such detector should be its multi function. The interest in nanomaterials application in electronic devices grows in results of miniaturization and technical development.

Nanostructural films containing palladium nanograins synthesized in Tele & Radio Research Institute can be applied as active layer in hydrogen detector. Due to a complicated method of study of such nanostructural materials a mathematical modeling is often used for predictions of some properties of these materials. In this paper the structural model of the construction of film composed of palladium nanograins embedded in carbonaceous matrix was prepared on a base of previously obtained results of structural studies. Grate to these modeling the thermal properties of such film could be predicted. The modeling was done with Finite Element Method and ANSYS program (Ansys, Inc). The effects connected to convection at different temperature and their influences on temperature gradient in film volume were studied. The results of this modeling study showed in the places of Pd nanograins location the biggest temperature gradient. This effect is important because of its consequences connected to the film damage due to stress creation. This effect should be taken into consideration while the film is used in high temperature gas detectors.

**Key words:** detector, nanostructural films, palladium nanograins.

*Dr Joanna Rymarczyk, Instytut Matematyki Uniwersytetu Humanistyczno-Przyrodniczego Jana Kochanowskiego w Kielcach, ul. Świętokrzyska 15, 25-406 Kielce*

## WSTĘP

Rozwój wielu gałęzi techniki i nauki oraz rosnący poziom skażenia środowiska wymaga stałego monitorowania występujących zanieczyszczeń. W ostatnich latach obserwuje się intensywny rozwój użytecznych metod diagnozowania stanu środowiska naturalnego człowieka, co sprzyja wzrostowi zapotrzebowania na nowe detektory. Urządzenia kontrolno-pomiarowe mogą reagować na fizyczny lub chemiczny bodziec, jak np. ciepło, światło, dźwięk, ciśnienie, pole magnetyczne, i przekazywać wynikający z tego oddziaływania sygnał pomiarowy. Do najpopularniejszych należą detektory rejestrujące sygnał w postaci jednej z wielkości elektrycznych, takich jak: napięcie, natężenie prądu czy opór elektryczny, ten typ sygnału jest bowiem łatwy do dalszego przetwarzania. Detektory służące do pomiaru stężenia gazów mają szerokie zastosowanie głównie w technologiach przemysłowych oraz w badaniach skażenia środowiska. Ze względów ekologicznych istotna jest wykrywalność gazów i substancji toksycznych, ponieważ stały monitoring składu atmosfery w pobliżu źródeł emisji trujących składników gazowych może zapobiegać degradacji środowiska oraz pozwala uniknąć awarii różnych urządzeń przemysłowych i badawczych. Poprawnie działające detektory mogą zapewnić bezpieczeństwo ludziom pracującym w kopalniach, fabrykach, laboratoriach, a także w gospodarstwach domowych. Detektory mają zastosowanie w sterowaniu procesów w wielkiej syntezie organicznej, w energetyce, w przemyśle ceramicznym, metalurgii, w przemyśle spożywczym, w wytwarzaniu podzespołów elektronicznych, zapewniają wykrywanie poziomu zanieczyszczenia zużyciem paliw w silnikach samochodowych. Detektory kontrolujące stężenie toksycznych gazów, jak np. CO, NO<sub>x</sub>, CH<sub>4</sub>, są szeroko stosowane w przemyśle motoryzacyjnym, wydobywczym, chemicznym, również w farmach hodowli zwierząt czy systemach utylizacji odpadów komunalnych. Dla poprawy bezpieczeństwa gospodarstw domowych istotny jest również monitoring stężenia CO lub CH<sub>4</sub> ulatniających się z niesprawnych domowych instalacji gazowych. Te zagrożenia powodują, że rynek potencjalnych odbiorców detektorów gazowych ciągle się poszerza.

Oprócz przeglądu literatury dotyczącej różnego rodzaju detektorów gazowych w artykule zostały przedstawione wyniki prac własnych związane z modelowaniem struktury oraz właściwości detektora z warstwą aktywną na bazie nanokrystalicznych struktur węglowo-palladowych (nanomateriały kompozytowe). Detektor taki może być zastosowany do wykrywania wodoru i jego związków w stanie gazowym i ciekłym.

## DETEKTORY I ICH KLASYFIKACJA

Ze względu na rodzaj sygnału i zasadę działania detektory najczęściej dzieli się na: 1) mechaniczne, 2) optyczne (mechaniczno-optyczne), 3) elektryczne, 4) magnetyczne, 5) chemiczne, 6) termiczne, 7) promieniotwórczości.

Detektor do wykrywania i pomiaru stężeń gazów, oprócz dokładności oraz powtarzalności wyników, powinien charakteryzować się również:

- dużą czułością pomiarową – nachylenie krzywej odpowiedzi detektora jako funkcja koncentracji czynnika toksycznego. Niska czułość detektora może powodować brak rejestracji zmian pojawiających się w rzeczywistości;
- dobrą selektywnością lub niską czułością poprzeczną detektora. Czulość poprzeczna to zdolność do wykrywania oraz wyznaczania stężenia jednego składnika atmosfery gazowej w obecności innych. Selektywność ta zależy od zastosowania detektora, osiąga się ją przez zastosowanie filtrów lub odpowiedni dobór składników chemicznych materiałów i katalizatorów;
- długim czasem życia, rozumianym jako okres poprawnego działania urządzenia przy uwzględnieniu jego poprawnego kondycjonowania;
- odpowiednim zakresem dynamicznym, czyli zakresem koncentracji badanego czynnika chemicznego, dla których sygnał pomiarowy przewyższa poziom szumów;
- dopuszczalnym czasem reakcji detektora oraz czasem powrotu do wartości początkowej sygnału pomiarowego;
- małym zużyciem mocy. Niską moc można w znacznym stopniu osiągnąć poprzez miniaturyzację detektorów lub obniżenie temperatury pracy;
- bezpieczeństwem użytkowania;
- niskim kosztem wytwarzania i użytkowania.

Detektory chemiczne muszą być wysoce czułe na małe stężenia gazów, np. dla wodoru czułość sensora osiąga wartość ok. 50 ppm (Figaro 2002). Muszą być również odporne na zmiany warunków otoczenia, takie jak temperatura, ciśnienie czy obecność agresywnych czynników chemicznych. Detektory przeznaczone do wykrywania różnego rodzaju związków chemicznych różnią się konstrukcją oraz zasadą działania. W zależności od sposobu wykrywania czynników chemicznych detektory można podzielić na:

- detektory elektrochemiczne,
- detektory katalityczne,
- detektory termiczne,
- detektory półprzewodnikowe,
- detektory oparte na efekcie polowym,

- MEMS (micro electro mechanic systems).

Detektory elektrochemiczne stanowią grupę najstarszych i najszerszej stosowanych detektorów chemicznych, które działają na zasadzie pomiaru zmian: np. natężenia prądu, napięcia, pojemności elektrycznej lub oporności, zachodzących podczas reakcji elektrochemicznych, jakim ulega analizowana substancja na elektrodzie pomiarowej (roboczej). W zależności od sposobu pomiaru efektów reakcji elektrochemicznej tę grupę sensorów można podzielić na potencjometryczne, woltamperometryczne, kulometryczne, konduktometryczne. Dokonując uproszczenia, można stwierdzić, że sensory elektrochemiczne to różnego rodzaju elektrody (obojętne, aktywne chemicznie lub modyfikowane) przy stosowane do oznaczania konkretnych związków chemicznych. Dla detekcji wodoru stosuje się np. układ złożony z półprzepuszczalnej membrany, elektrody roboczej (warstwa aktywna) i kwasu siarkowego. Szybkość przejścia  $H_2$  przez membranę jest wprost proporcjonalna do jego koncentracji w powietrzu i temperatury otoczenia. Po przejściu przez membranę wodór reaguje z warstwą aktywną i ulega jonizacji, co umożliwia zajście reakcji redukcji na elektrodzie roboczej. Powstała różnica potencjału pomiędzy elektrodą roboczą a elektrodą odniesienia powoduje powstanie przepływu prądu w układzie pomiarowym.

Detektory katalityczne działają na zasadzie pomiaru ciepła (pochłoniętego / wydzielonego) powstałego w wyniku reakcji katalitycznej substancji oznaczanej z powierzchnią elektrody metalowej (warstwa aktywna). W układzie pomiarowym znajduje się również druga elektroda – porównawcza o takiej samej oporności jak początkowa oporność elektrody katalitycznej. Ciepło wydzielone (lub pochłonięte) w reakcji katalitycznej zwiększa (lub zmniejsza) temperaturę samej elektrody i powoduje zmianę jej oporności. Powstaje nierównowaga elektryczna pomiędzy elektrodą aktywną i elektrodą porównawczą, która jest kompensowana przez mostek Wheatstone'a i w ten sposób powstaje sygnał pomiarowy.

W detektorach termicznych wykorzystywane jest zjawisko różnicy w przewodności cieplnej gazów zawierających odmienne składniki. Detektor jest wykonany z dwóch identycznych metalowych elementów (pokrytych substancją obojętną chemicznie), które są umieszczone w dwóch komorach przepływowych. Przez jedną z komór przepuszczany jest znany gaz nośny (element porównawczy), a przez drugą gaz badany wymieszany ze znany gazem nośnym (element roboczy). Zmiana oporności w obu elementach jest różna i dla całego układu pomiar kompensacyjny jest dokonywany na mostku Wheatstone'a. Na ogół sygnały z tego rodzaju detektorów są słabsze od sygnałów powstałych pod wpływem tych samych czynników w detektorach katalitycznych.

Detektory półprzewodnikowe wykorzystują zjawiska zachodzące na granicy faz ciało stałe/gaz. Na skutek oddziaływania fazy gazowej (adsorpcja) z powierzchnią półprzewodnika (warstwa aktywna detektora) może dojść do zmiany koncentracji nośników prądu, a zatem do zmian przewodnictwa powierzchniowego półprzewodnika. Efekt ten jest wykorzystany do detekcji takich gazów, jak np. CO, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, CH<sub>4</sub> czy O<sub>2</sub>. Z reguły detektory tego typu wykorzystują jako materiał aktywny półprzewodzący tlenek metalu o przewodnictwie typu n lub p, np. SnO<sub>2</sub> lub ZnO. Jego przewodnictwo jest warunkowane niedomiarem tlenu w związku o niestechiometrycznym składzie. Reakcja adsorpcji analizowanej substancji na powierzchni materiału aktywnego powoduje zmianę jego oporności zachodzącą wskutek zmiany ilości tlenu na powierzchni tlenku metalu. Zmiana koncentracji analizowanego składnika gazowego wywołuje określoną zmianę oporności materiału półprzewodzącego. Ze względu na fakt, że adsorpcja jest procesem aktywowanym termicznie, o różnej energii aktywacji dla różnych gazów, maksimum czułości detektora półprzewodnikowego będzie przypadać na różne zakresy temperatury dla odmiennych składników gazowych.

Detektory oparte na efekcie polowym wykonane są z tranzystorów (zbudowanych przynajmniej z trzech elektrod – bramki, źródła i drenu) i wykorzystują zmianę charakteru przypowierzchniowej warstwy półprzewodnika (tlenek metalu) pod wpływem przyłożonego zewnętrznego pola elektrycznego. Zmiana może mieć charakter jakościowy (powstanie warstwy inwersyjnej), jak i ilościowy (zmiana koncentracji nośników w tzw. kanale przypowierzchniowym między źródłem a drenem). Badany gaz, wnikając w tranzystor, powoduje zmianę jego własności elektrycznych, np. wodór powoduje wzrost napięcia progowego i zmniejsza przewodnictwo przez warstwy tranzystora MOS z bramką palladową. Korelacja tych zmian pozwala na określenie zmian koncentracji wodoru.

MEMS (Micro-Electro Mechanical Systems). Urządzenie MEMS to system elementów mechanicznych, czujnikowych i elektronicznych zintegrowany na podłożu z reguły krzemowym. Jako detektory układy MEMS doskonale sprawdzają się przy pomiarze ciśnienia, temperatury czy wykrywaniu określonych substancji chemicznych. Detektor MEMS składa się z następujących elementów: dwóch elementów aktywnych w postaci np. diod Schottky'ego wykonanych z odpowiedniego materiału, detektora termicznego oraz elementu grzewczego, elektroniki przetwarzającej sygnały ze wszystkich elementów układu (HySafe 2006).

## DETEKTORY PALLADOWE

W ostatnich latach w wyniku miniaturyzacji urządzeń elektronicznych oraz rosnącego zapotrzebowania na różnego rodzaju układy kontrolno-pomiarowe obserwuje się wzrost zainteresowania materiałami nanostrukturalnymi pod względem możliwości ich zastosowania w różnego typu detektorach. Nanomateriały umożliwiają rozwinięcie powierzchni właściwej warstwy aktywnej detektora, co skutkuje rozszerzeniem zakresu czułości takiego urządzenia, a z drugiej strony powodują mniejsze zużycie surowców a zatem i mniejszy koszt produkcji.

W detekcji wodoru we współcześnie produkowanych czujnikach jako warstwa aktywna często stosowany jest pallad ze względu na dużą zdolność do adsorpcji  $H_2$  i przejście w formę wodorku palladu. Wodór wprowadzony do palladu zmienia jego właściwości fizykochemiczne (np. oporność), co umożliwia wykorzystanie tych zmian w pomiarze koncentracji tego gazu.

Jednym z takich rozwiązań technicznych jest detektor zawierający elektrodę pokrytą cienką warstwą palladu, reagującą na obecność wodoru zmianą własności elektrycznych warstwy Pd. W publikacji F. Rahimi przedstawiony jest przykład detektora  $H_2$  otrzymanego z poliporowatego krzemu (porous poly-silicon – PPS), pokrytego Pd. PPS uzyskano w procesie elektrochemicznego anodowania, natomiast pallad wprowadzono na powierzchnię PPS w postaci rozproszonych klastrów w wyniku bezprądowego powlekania. Tak otrzymane warstwy Pd/PPS w temperaturze pokojowej reagują zmianą oporności w obecności wodoru rozcieńzonego suchym powietrzem i posiadają zdolność wykrywania wodoru na poziomie kilku tysięcznych ppm, Wzrost temperatury urządzenia do  $60\text{ }^\circ\text{C}$  niestety obniża efektywność jego działania (Rahimi i wsp. 2005).

Luongo ze współautorami opisuje sposób wytwarzania detektorów wodoru przez pokrycie krzemowego podłoża cienką warstwą palladu (rzędu nanometrów), a następnie wyżarzenie jej w temperaturze  $900\text{ }^\circ\text{C}$ . W rezultacie pallad zostaje utleniony i tworzy na porowatym krzemie cienką warstwę zewnętrzną w postaci nanocząstek-klasterów (o dużej oporności), która natychmiast reaguje na obecność wodoru. Adsorpcja wodoru powoduje pęcznienie klasterów palladu, co skutkuje zwiększeniem powierzchni kontaktu między klasterami, przyczyniając się do zmiany własności elektrycznych warstwy Pd (redukcja oporu właściwego). Zmiana oporu jest zależna od stężenia wodoru. Nanocząsteczki Pd obecne w warstwie aktywnej obniżają czas adsorpcji i desorpcji wodoru, zwiększając czułość wykrywania  $H_2$  i czas regeneracji detektora. Wyniki pokazują, że średni czas reakcji detektora wynosi poniżej dwóch sekund dla niskiej zawartości wodoru (do 1,5% w powietrzu) (Luongo i wsp. 2005).



Innym typem detektorów są detektory optyczne wykonane ze światłowodów pokrytych palladem. W pracy Y. Imai'ego i współautorów opisany został detektor optyczny otrzymany poprzez naparowanie (magnetronowo) na powierzchnię szkła pod ciśnieniem 1 Pa w atmosferze Ar warstwy czystego itru, a następnie warstwy palladu. Warstwa palladu chroni warstwę itru przed utlenianiem, ale także przyspiesza dysocjację wodoru. Warstwa Pd/Y charakteryzuje się wysoką czułością na wodór w temperaturze pokojowej. Czas odpowiedzi takiego detektora wynosi ok. 8 s, a czas jego regeneracji ok. 30 s. Wyniki te są dużo krótsze od czasów uzyskanych dla detektora przy zastosowaniu warstw z czystego Pd (Imai i wsp. 2006).

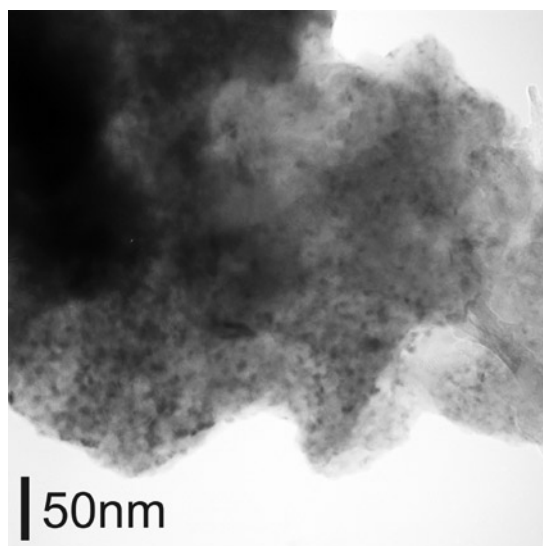
W Argonne National Laboratory wyprodukowano jeden z najszybszych na świecie detektor wodoru. Jest to detektor o wysokiej niezawodności, bardzo cienki, zbudowany na bazie nanomateriałów. Detektor powstał poprzez naniesienie na powierzchnię szkła cienkiej warstwy siloksanu (tłusty monomolekularny związek) o grubości pojedynczej molekuly. Następnie na mazisty, lepki materiał rozpylano pallad (grubość warstwy 2–10 nm), który w wyniku kontaktu z siloksanem na całej powierzchni szkła formował rozproszone krople o rozmiarach kilku nanometrów. Podczas kontaktu z wodorem krople palladu początkowo odseparowane od siebie nieznacznie pęczniały przechodząc w formę PdH<sub>x</sub> i zwiększały obszar kontaktu między sobą. W wyniku tworzenia się ścieżek przewodnictwa oporność takiej warstwy malała i była zależna od stężenia wodoru nad warstwą. Detektory tak wyprodukowane z uwagi na ultracienkie warstwy naniesionych kropeł palladu charakteryzują się dużą szybkością działania oraz wysoką czułością wywołaną dużą ruchliwością kropeł Pd. Detektory te mają zastosowanie w przemyśle motoryzacyjnym i transportowym (Argonne 2006).

W pracy Kumara i Malhotra przedstawiono przykład detektora wybiórczo reagującego jedynie na wodór. Detektor taki wykonano z cienkiej warstwy samaru i palladu. Wodór, przechodząc przez Pd, ulega dysocjacji, a następnie reaguje z samarem, tworząc jego wodorek. W wyniku procesu zmienia się charakter przewodnictwa samaru z przewodzącego na półprzewodzący. Prowadzone jednocześnie badania dla innych związków (np. CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) nie wykazały reakcji detektora na te substancje (Kumar, Malhotra, 2004).

MODELOWANIE ZJAWISK FIZYCZNYCH W MATERIAŁACH  
NANOKOMPOZYTOWYCH STOSOWANYCH W DETEKTORACH

Jednym z ciekawych materiałów, który może zostać zastosowany jako warstwa aktywna w wysokotemperaturowym detektorze wodoru, jest kompozytowa warstwa węglowa zawierająca nanokrystaliny palladu. Technologia otrzymywania tego typu warstw została opracowana w Instytucie Tele- i Radiotechnicznym. Nanokrystaliny Pd wbudowane w matrycę węglową na wybranym podłożu otrzymuje się metodą fizycznego odparowania w próżni z dwóch niezależnych źródeł octanu palladu i fullereny C<sub>60</sub>. W zależności od takich parametrów procesu, jak temperatura podłoża, temperatura źródeł, odległość źródło – podłoże, szybkość wzrostu nanostruktur, powstaje warstwa złożona z matrycy węglowej i nanokrystalitów Pd o różnych rozmiarach (Czerwosiz i wsp. 2000).

Obraz tak otrzymanej warstwy, pochodzący z transmisyjnego mikroskopu elektronowego, przedstawiony jest na rycinie 1.



Ryc. 1. Zdjęcie z TEM warstwy węglowo-palladowej (fot. dr P. Dłużewski, IF PAN)

Fig. 1. TEM image of carbonaceous-palladium film (fot. dr P. Dłużewski, IF PAN)

W celu zbadania przewodnictwa cieplnego, własności termicznych i możliwości zastosowania warstw palladowo-węglowych do budowy detektorów analizowano model matrycy węglowej, w której umieszczone zostały sfery



odpowiadające różnym wielkościom ziaren palladu. Badania numeryczne prowadzono w środowisku programu ANSYS. Program ten umożliwia wizualizację modeli geometrycznych oraz badanie własności termicznych nanokrystalitów przy zastosowaniu metody elementów skończonych.

Zjawisko rozszerzalności cieplnej może wywołać znaczne naprężenia w materiale. Zmiana temperatury ciała prowadzi do odkształceń cieplnych, które w przypadku trójwymiarowym, izotropowym można przedstawić w postaci wektora odkształceń:

$$\boldsymbol{\varepsilon}_T = \begin{Bmatrix} \varepsilon_{xT} \\ \varepsilon_{yT} \\ \varepsilon_{zT} \\ \gamma_{xyT} \\ \gamma_{yzT} \\ \gamma_{xyT} \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} \alpha\Delta T \\ \alpha\Delta T \\ \alpha\Delta T \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{Bmatrix}$$

gdzie:

$\varepsilon$ ,  $\gamma$  – składowe stanu odkształcenia,

$\alpha$  – jest liniowym współczynnikiem rozszerzalności termicznej,

$\Delta T$  – zmienną temperatury mierzoną od stanu bez odkształceń temperaturowych:

$$\Delta T = T - T_{ref}$$

Całkowite odkształcenia są sumą odkształceń termicznych i sprężystych – wywołanych przez naprężenia. Zapisując składowe stanu odkształcenia w postaci wektorowej, otrzymuje się:

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \boldsymbol{\varepsilon}_T + \boldsymbol{\varepsilon}_S$$

(Zagrajek, Krzesiński, Marek 2005)

Nawet niewielkie zmiany temperatury mogą wywołać znaczne naprężenia w ciele stałym. Ich wartość jest proporcjonalna do modułu Younga, współczynnika rozszerzalności termicznej i zmiany temperatury. Zatem w analizie numerycznej należy uwzględnić sposoby dostarczania/odbioru/transportu ciepła do badanej warstwy.

Wymiana ciepła jest realizowana trzema sposobami poprzez: 1) przewodzenie, 2) konwekcję, 3) promieniowanie. W przypadku, gdy zjawiska wymiany ciepła zmieniają się w miarę upływu czasu, występuje *nieustalona wymiana ciepła*, a gdy nie ulegają zmianie w czasie – *ustalona wymiana ciepła*. W badanym przypadku rozważany był pierwszy rodzaj wymiany ciepła.

Równanie różniczkowe, opisujące nieustalony przepływ ciepła w ciele stałym, można przedstawić w postaci:

$$\rho c \frac{\delta}{\delta x} = \frac{\delta}{\delta x} \left( \lambda_x \frac{\delta T}{\delta x} \right) + \frac{\delta}{\delta y} \left( \lambda_y \frac{\delta T}{\delta y} \right) + \frac{\delta}{\delta z} \left( \lambda_z \frac{\delta T}{\delta z} \right) + q_v(x, y, z, t)$$

gdzie:

$T(x, y, z, t)$  – funkcja opisująca pole temperatury,

$q_v$  – objętościowe źródło ciepła [ $\text{W}/\text{m}^3$ ],

$\lambda_x, \lambda_y, \lambda_z$  – ortotropowe współczynniki przewodzenia ciepła [ $\text{W}/(\text{mK})$ ],

$\rho$  – gęstość [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ],

$c$  – ciepło właściwe [ $\text{J}/\text{kg}$ ].

(Wiśniewski, Wiśniewski 2000)

W metodzie elementów skończonych zamiast równania różniczkowego stosuje się minimalizację funkcjonału. Elementy skończone wykorzystywane w obliczeniach pól temperatury są odpowiednikami elementów skończonych zbudowanych dla zagadnień analizy naprężeń i mają ten sam kształt, liczbę węzłów i funkcję kształtu. Przy obliczaniu pól temperatury w każdym węźle mamy jednak tylko jeden stopień swobody – temperaturę.

W obliczeniach wprowadzamy następujące warunki brzegowe:

- temperatura,
- gęstość strumienia ciepła,
- strumień ciepła (siła węzłowa),
- prawo Newtona konwekcji,
- radiacja.

Prawo konwekcji Newtona możemy przedstawić w postaci:

$$q = \alpha_k (T_b - T_s)$$

gdzie:

$q$  – gęstość strumienia ciepła w kierunku normalnym do powierzchni,

$T_b$  – temperatura otoczenia,

$T_s$  – temperatura powierzchni,

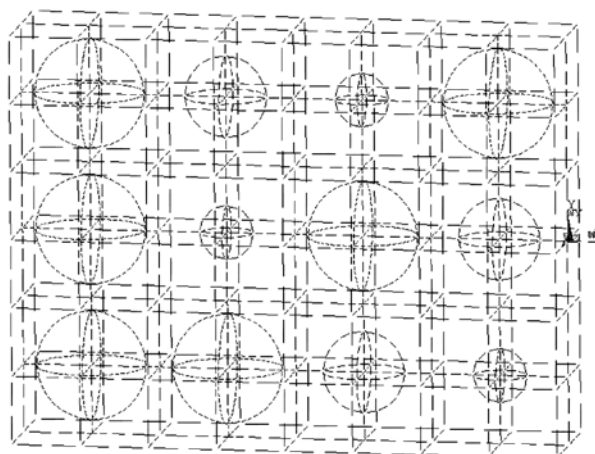
$\alpha_k$  – współczynnik przejmowania (wymiany) ciepła.

Jeżeli współczynnik przejmowania ciepła jest uzależniony od temperatury, to wprowadzamy go do modelu jako własność materiałową. Jeżeli dodatkowo

współczynnik rozszerzalności termicznej jest funkcją temperatury, istotne jest rozróżnienie, czy podajemy wartość uśrednioną tego współczynnika, czy wartość chwilową oraz jaka jest temperatura odniesienia, bez odkształceń cieplnych.

W przypadku niustalonego przepływu ciepła istotne jest określenie zmian warunków brzegowych. Mogą one być przykładane skokowo albo stopniowo. Dodatkowo przy obliczaniu złożonych procesów przebieg zmian warunków brzegowych przedstawiamy jako sekwencję kolejnych kroków obciążeń. Każdy krok dzielimy na tzw. podkroki, co zwiększa dokładność obliczeń. Obliczenia mogą być również realizowane automatycznie. W przypadku podziału na podkroki należy zachować proporcje między dyskretyzacją przestrzeni a dyskretyzacją czasu.

Obliczenia niustalonych pól temperatury wymagają dodatkowo podania stanu początkowego.



Ryc. 2. Konstrukcja modelu warstwy węglowo-palladowej

Fig. 2. Model of film structure carbonaceous-palladium

Na rycinie 2 przedstawiono konstrukcję modelu warstwy węglowo-palladowej zamodelowanej w środowisku programu ANSYS. Model ten posłużył do obliczenia zmian własności termicznych warstwy przy określonych parametrach materiału.

Przyjęte własności materiałowe są następujące:

1. Węgiel:

- gęstość:  $\rightarrow 2267 \text{ kg/m}^3$
- ciepło właściwe:  $\rightarrow 507 \text{ kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$
- współczynnik przewodzenia ciepła:  $\rightarrow 129 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$

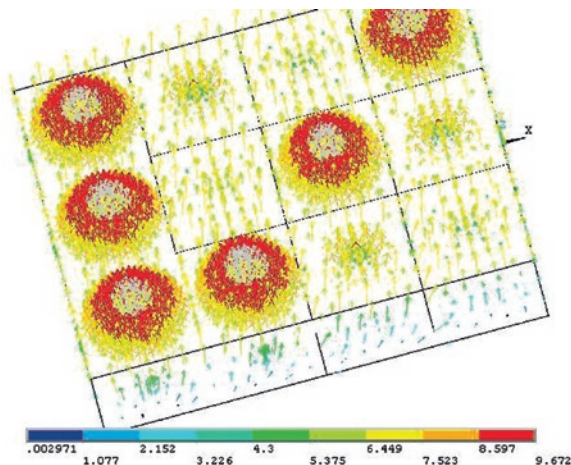
- współczynnik elastyczności Moduł Younga:  $\rightarrow 3.3 \cdot 10^{10}$  Pa
- współczynnik Poissona:  $\rightarrow 0.22$
- współczynnik rozszerzalności liniowej:  $\rightarrow 1.19 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$

## 2. Pallad:

- gęstość:  $\rightarrow 12023 \text{ kg/m}^3$
- ciepło właściwe:  $\rightarrow 244 \text{ kJ/(kg}\cdot\text{K)}$
- współczynnik przewodzenia ciepła:  $\rightarrow 71.8 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$
- współczynnik elastyczności Moduł Younga:  $\rightarrow 1.87 \cdot 10^{11}$  Pa
- współczynnik Poissona:  $\rightarrow 0.39$
- współczynnik rozszerzalności liniowej:  $\rightarrow 11.2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$

W celu przeprowadzenia obliczeń konieczne było również zdefiniowanie warunków brzegowych, czyli temperatury początkowej układu, współczynnika przejmowania ciepła, temperatury i czasu konwekcji. Dla tego typu warstwy przyjęto, że współczynnik przejmowania ciepła wynosi  $\alpha = 9 \text{ W/(m}^2\cdot\text{K)}$ , temperatura początkowa całego układu jest bliska pokojowej, zatem  $T_p = 300 \text{ K}$ , natomiast czas przepływu ciepła jest porównywalny z czasem reakcji detektora na bodziec, czyli osiąga wartości w zakresie od 0,5 do 10 s.

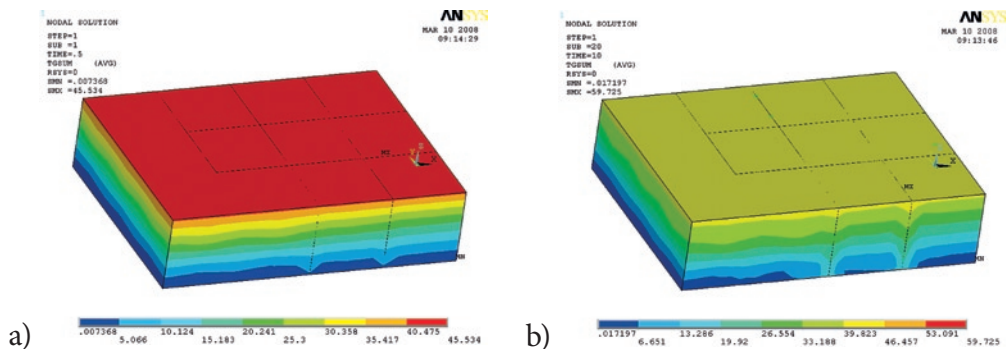
Rycina 3 pokazuje rozkład wektorów temperatury w warstwie węglowo-palladowej według modelu 2. Wynika z niej, że większy gradient temperatury występuje w miejscach, gdzie znajdują się większe nanokrystalitaly palladu. Na tej podstawie można wywnioskować, że są to obszary zagrożone obecnością większych naprężeń, co w efekcie może prowadzić do pęknięcia warstwy wraz ze wzrostem jej temperatury.



Rys. 3. Mapa gradientu wektora temperatury na węzłach w warstwie węglowo-palladowej

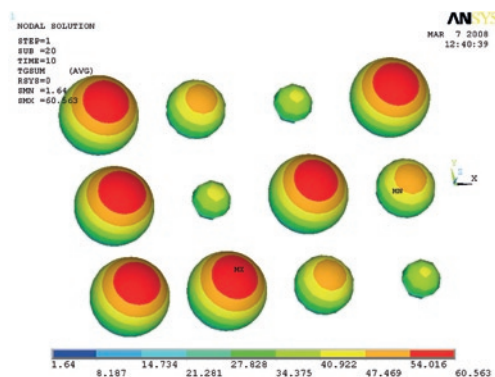
Fig. 3. Gradient distribution for temperature vector in carbonaceous-palladium film

Na rycinie 4 przedstawiono szybkość wnikania ciepła do warstwy węglowo-palladowej w zjawisku konwekcji zachodzącym w temperaturze 600 K. Wyraźnie widać, że szybkość przenikania ciepła jest większa w obszarach o mniejszych krystalitach Pd. Początkowo największy gradient temperatury rozkłada się na powierzchni warstwy, jednak wraz z upływem czasu trwania procesu konwekcji ciepło wnika w głąb warstwy i maksymalny gradient temperatury występuje na klastrach palladu wewnątrz warstwy (porównanie ryc. 4a i 4b).



Ryc. 4. Rozkład temperatury warstwy węglowo-palladowej w temperaturze 600 K (zjawisko konwekcyjne): a) podkrok 1, czas 0,5 sek; b) podkrok 20, czas 10 s.

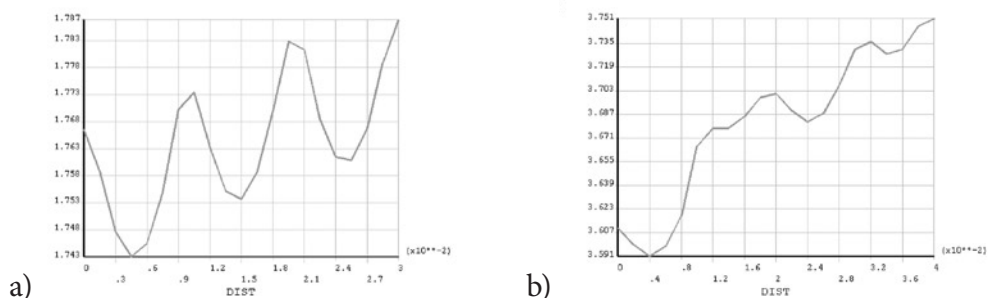
Fig. 4. Temperature distribution in film at 600 K (convection effect): a) step 1, time 0.5 sec. b) step 20, time 10 sec.



Ryc. 5. Rozkład gradientu temperatury na wyodrębnionych klastrach palladu, po czasie 10 s w temperaturze 600 K (zjawisko konwekcji)

Fig. 5. Temperature gradient distribution on separated palladium clusters, after 10 sec. at temperature of 600 K (convection effect)

Wyniki obliczeń dotyczące rozkładu temperatury dla różnych przekrojów warstwy o różnych rozmiarach nanoobjektów przedstawiono na rycinie 6. Rozkład temperatury na przekroju warstwy zawierającej krystality palladu o jednakowych rozmiarach i jednolitym rozkładzie pokazano na rycinie 6a, rys. 6b obrazuje zaś rozkład temperatury na przekroju przeprowadzonym przez warstwy o różnych rozmiarach krystalitów Pd.



Ryc. 6. Wykres rozkładu temperatury na przekroju warstwy zawierającej:

- a) same duże ziarna nanokrystalitów palladu,
- b) elementy o różnych wielkościach ziaren nanokrystalitu palladu

Fig. 6. Temperature versus distance for film cross-section where the palladium grains are:

- a) only big,
- b) with different sizes

Analiza zaprezentowanych rezultatów wskazuje, że jakość warstwy czujnikowej węglowo-palladowej zależy w dużym stopniu od temperatury i co jest z tym związane od naprężeń jakie mogą pojawiać się w warstwie wraz ze wzrostem temperatury. Deformacja warstwy następuje szybciej w miejscu występowania krystalitów palladu (największe gradienty temperatur i największe naprężenia) a to może również prowadzić do powstania deformacji podłoża. Z kolei wielkość krystalitów Pd ma decydujące znaczenie w procesie deformacji, im mniejsze nanoziarna palladu tym mniejsze zniekształcenia warstwy bowiem szybkość przenikania ciepła przez takie obszary jest większa.

Wyniki powyższe mogą być pomocne w procesach technologicznych przy wyborze odpowiednich parametrów reakcji syntezy warstw w celu uzyskania żądanych rozmiarów nanoobjektów w warstwach.



## WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań numerycznych można przypuszczać, że manipulacja rozmiarami nanoobjektów tworzących warstwę zbudowaną z nanomateriałów węglowo-palladowych pozwala na sterowanie czułością warstwy ze względu na adsorpcję zależną od temperatury. Modyfikacja składu warstwy aktywnej detektora pozwala na otrzymanie urządzenia czułego na różne związki wodoru. Możliwość jednoczesnej regulacji tych nanoobjektów umożliwi budowę wielofunkcyjnego detektora, czułego na różne związki chemiczne zawierające wodór.

Analiza numeryczna w nanoskali wpływu temperatury na zmianę struktury i przewodnictwa warstw aktywnych pozwala zobrazować zjawiska mogące prowadzić w przyszłości do wielu praktycznych rozwiązań w systemach monitorowania.



W tym miejscu pragnę serdecznie podziękować Pani prof. dr hab. E. Czerwosz za pomoc w opracowaniu merytorycznym materiałów badań prowadzonych w Instytucie Tele- i Radiotechniki w Warszawie, jak również dr hab. P. Dłużewskiemu oraz dr M. Kozłowskiemu za udostępnienie obrazu z transmisyjnej mikroskopii elektronowej.

## Literatura

- Argonne National Laboratory, 2006. Hydrogen Sensor, Fast, Sensitive, Reliable and Inexpensive to Produce. Materiały Biura Transferu Technologii.
- Czerwosz E., Dłużewski P., Gierałtowski W., Sobczak J.W., Starnawska E., Wronka H., 2000. Electron emission from  $C_{60}/C_{70}+Pd$  films containing Pd nanocrystals – J. Vac. Science & Technol B, 18: 1064.
- Figaro, TGS 821, 2002. Special Sensor for Hydrogen Gas. Product Information.
- HySafe, Chapter V., 2006. Hydrogen safety barriers and safety measures. Biennial Report On Hydrogen Safety.
- Imai Y., Okuhara Y., Noguchi Y., Takata M., 2006. Optically readable hydrogen sensor using Pd/Y double-layered thin films. AZojomo (ISSN 1833-122X) Vol. 2 March.
- Kumar P., Malhotra L.K., 2004. Palladium capped samarium thin films as potential hydrogen sensors. Materials Chemistry and Physics, 88: 106–109.

- Luongo K., Sine A., Bhansali S., 2005. Development of a highly sensitive porous Si-based hydrogen sensor using Pd nano-structures. *Sensors and Actuators B*, 111–112: 125–129.
- Rahimi F., Iaji zad A., Razi F., 2005. Characterization of porous poly-silicon impregnated with Pd as a hydrogen sensor. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 38: 36–40.
- Wiśniewski S., Wiśniewski T.S., 2000. *Wymiana ciepła*. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa.
- Zagrajek T., Krzesiński G., Marek P., 2005. *Metoda elementów skończonych w mechanice konstrukcji*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa.