

WARSTWY PROSZKOWE SnO_2 NANOSZONE METODĄ EKSPLOZJI ELEKTRYCZNEJ

Jan Kubicki¹, Mirosław Kwaśny¹

W artykule przedstawiono oryginalną metodę nanoszenia warstw z materiału proszkowego SnO_2 na przygotowaną powierzchnię z wykorzystaniem impulsowego wyładowania elektrycznego wywołującego eksplozję, która powoduje jego rozpylenie, nadtopienie i wyrzucenie w kierunku podstawionej powierzchni. Pokazano schematy układu eksperymentalnego oraz wyniki badań naniesionych warstw SnO_2 na płytki kwarcowe i ceramiczne. Zwrócono uwagę na możliwość wykorzystania otrzymanych warstw do wytwarzania elementów aktywnych sensorów chemicznych.

1. WSTĘP

Materiały proszkowe są często wykorzystywane jako surowiec do wytwarzania rozmaitych elementów i warstw powierzchniowych. Powszechnie znane są spieki proszków ceramicznych lub metalicznych. Po odpowiednim podgrzaniu, gdy zbliżamy się do temperatury topnienia, następuje wzajemne wiązanie stykających się ziaren i przejście sypkiego lub słabo związanego proszku w lity polikryształ. Zjawiska te są znane i szeroko opisane w literaturze [1-4].

Bardzo często z materiału proszkowego wykonywane są rozmaite warstwy powierzchniowe spełniające określone zadania. Istnieje wiele sposobów nanoszenia tego materiału na podłoże. Powszechnie znane jest np. malowanie proszkowe podczas którego w przeciwieństwie do malowania klasycznego, nie uwalniają się do atmosfery szkodliwe związki chemiczne [5]. Obecnie coraz częściej stosowane są różne techniki natryskiwania cieplnego. Należą do nich napawanie laserowe z użyciem materiału proszkowego [6-7] oraz natryskiwanie płomieniowe i plazmowe [8].

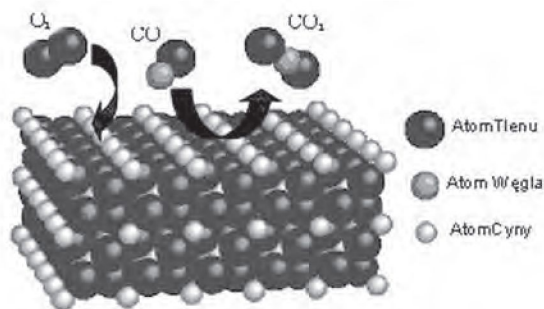
¹⁾ Instytut Optoelektroniki, Wojskowa Akademia Techniczna, 00-908 Warszawa, ul. S. Kaliskiego 2, e-mail: jkubicki@wat.edu.pl

Natryskiwanie cieplne warstw o specjalnych własnościach wyżej wymienionymi metodami jest badane i wykonywane w wielu placówkach naukowych i firmach. W literaturze opisywane są również próby wykonywane z nanoszeniem proszku z wykorzystaniem materiału wybuchowego [9-10]. W pracy [9] wykorzystywano do tego celu specjalne działko, w którym detonacja mieszaniny propan-butan zachodziła w odpowiedniej komorze połączonej z lufą, z której był wyrzucany materiał proszkowy.

Do poszczególnych procesów nanoszenia warstw i modernizacji powierzchni wykorzystywane są rozmaite źródła energii. Tak np. w pracy [11] zaprezentowano badania nad nanoszeniem warstw i ich modernizacją przy pomocy plazmy impulsowej. Źródłem energii jest w tym przypadku kondensator naładowany do wysokiego napięcia i oddający w stosunkowo krótkim czasie swoją energię do obwodu RLC, w skład którego wchodzi oczywiście wykorzystywana plazma.

Jak już wspomniano, spieki materiałów proszkowych wykorzystywane są zarówno jako materiały lite jak i warstwy powierzchniowe. Szczególne miejsce znalazły spieki przy wytwarzaniu elementów aktywnych półprzewodnikowych sensorów chemicznych. Zaobserwowane przez Brattaina i Berdeena po raz pierwszy w 1953 roku [12] zmiany przewodnictwa elektrycznego w półprzewodnikach wywołane otaczającą je atmosferą gazową stały się początkiem prac nad gazowymi sensorami półprzewodnikowymi. W zależności od rodzaju materiału zmiany te mogą zachodzić na powierzchni (*Surface Conductance Effects*) lub objętościowego (*Bulk Effects*) [13].

Stosunkowo duże zmiany przewodnictwa powierzchniowego pod wpływem oddziaływania atmosfery redukującej wykazuje SnO₂ [14]. Ze względu na relatywnie niską temperaturę pracy i wysoką czułość [15] materiał ten jest powszechnie stosowany w konstrukcji czujników gazu. Procesy oddziaływania z otaczającą atmosferą zachodzą tu w bardzo cienkiej, przypowierzchniowej warstwie półprzewodnika o grubości zaledwie kilku warstw atomowych. W wyniku wspomnianego oddziaływania może w niej nastąpić zmiana koncentracji nośników prądu, a co z tym się wiąże zmiana przewodnictwa półprzewodnika. W przypadku gdy atmosferą redukującą jest powietrze powierzchnia dwutlenku cyny będącego półprzewodnikiem typu n absorbuje atomy tlenu, które działają jak pułapki elektronowe. Tak więc w zależności od reakcji SnO₂ na obecność różnego rodzaju gazów, gazy te można podzielić na dwie grupy: do pierwszej grupy należą gazy mające własności redukujące, takie jak: CO, H₂ i CH₄, których obecność powoduje wzrost przewodnictwa elektrycznego materiału. Do drugiej grupy zalicza się gazy wykazujące własności utleniające, należą do nich NO₂ i CO₂. W ich obecności następuje zmniejszenie przewodnictwa elektrycznego. Na Rys. 1 przedstawiono schematycznie mechanizm oddziaływania gazu z dwutlenkiem cyny.



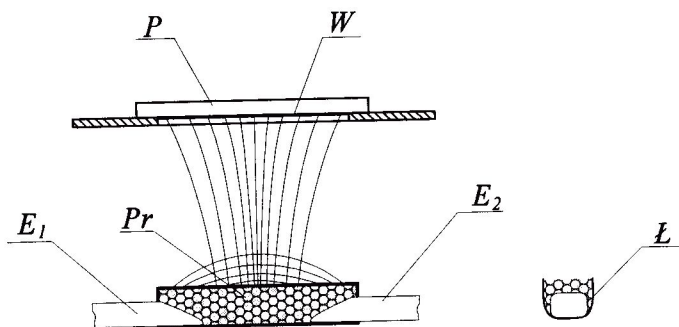
Rys.1. Schemat oddziaływania gazu czynnego z półprzewodnikowym tlenkiem metalu [15].
Fig. 1. Diagram of influence active gas for semiconductor metal oxide [15].

Maksymalna czułość SnO_2 na zawartość redukujących gazów występuje w zakresie temperatur 200 - 400°C.

W przedstawionej pracy nanoszenie warstwy ze sproszkowanego tlenku cyny odbywało się w sposób impulsowy w wyniku rozładowania się poprzez ten materiał niskoindukcyjnego kondensatora naładowanego do wysokiego napięcia [16]. Po przebiciu wysokonapięciowym impulsem elektrycznym przez proszek przepływał w krótkim czasie prąd elektryczny o bardzo dużym natężeniu, doprowadzając do jego nadtopienia, rozpylenia oraz wyrzucenia go w sposób eksplozywny w kierunku powierzchni, na którą miał być nanoszony.

2. OPIS EKSPERYMENTALNEGO STANOWISKA TECHNOLOGICZNEGO

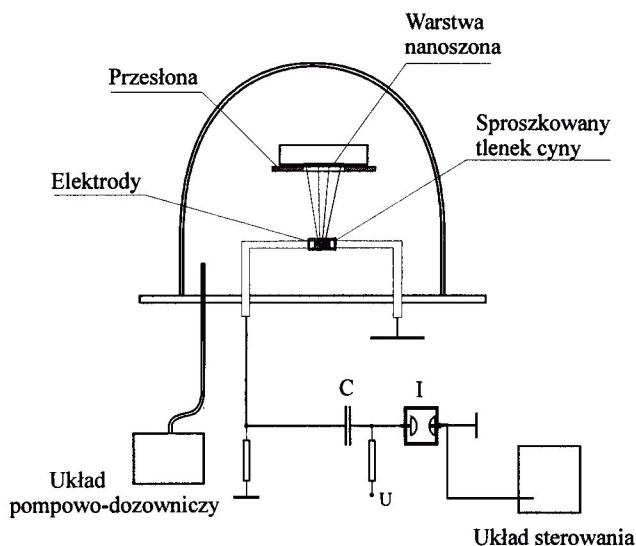
W celu nanoszenia warstw SnO_2 opisaną wyżej metodą, wykonano eksperymentalne stanowisko technologiczne, w którym proces eksplozji elektrycznej w sproszkowanym tlenku cyny Pr (Rys. 2) następował w polietylenowej łódce L .



Rys. 2. Schemat rozmieszczenia podstawowych elementów układu.

Fig. 2. Scheme for layout of basic elements for system.

Eksplozja spowodowana była silnym impulsowym wyładowaniem elektrycznym między dwoma elektrodami E_1 i E_2 w postaci pręcików z cyny zanurzonych w sproszkowanym dwutlenku cyny. W wyniku tej eksplozji nadtopiony i rozgrzany proszek po uzyskaniu odpowiedniej szybkości uderzał w powierzchnię podstawionej płytki P , przyklejając się do niej i tworząc monolityczną warstwę W . Schemat całego stanowiska technologicznego przedstawiono na Rys. 3.



Rys. 3. Schemat stanowiska do nanoszenia warstw proszkowych przy pomocy eksplozji elektrycznej.

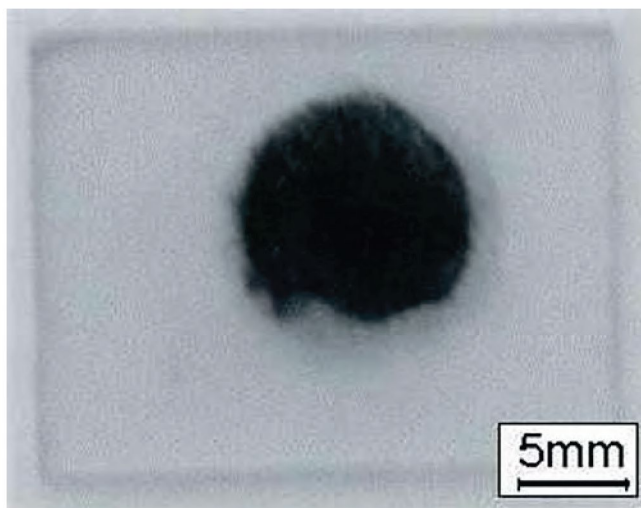
Fig. 3. Diagram of stand for powder layer deposition using electrical explosion.

Nanoszenie warstw wykonywano pod szklanym kloszem z zainstalowanym stanowiskiem pompowo-dozowniczym. Dzięki temu możliwe było przeprowadzanie procesu w atmosferze dowolnych gazów pod obniżonym ciśnieniem. W wyniku włączenia iskiernika I , okładka naładowanego do wysokiego napięcia kondensatora C została uziemiona i został wygenerowany wysokonapięciowy impuls elektryczny powodujący wspomniane wyładowanie.

Rozgrzany i nadtopiony proszek z dużą szybkością uderzał w podstawioną powierzchnię, przyklejając się do niej i tworząc odpowiednią warstwę. Przyjmując jako kryteria jednorodność, spistość i grubość tej warstwy, proces optymalizowano, dobierając parametry elektryczne obwodu, kształt łódki i elektrod, ciśnienie i skład gazu, w którym proces zachodził oraz odległość h od powierzchni z nanoszoną warstwą do łódki. Dla optymalnych warunków, przy napełnieniu komory azotem pod ciśnieniem $p = 700$ hPa, odległości $h = 12$ mm i napięciu do jakiego był na-

J. Kubicki, M. Kwaśny

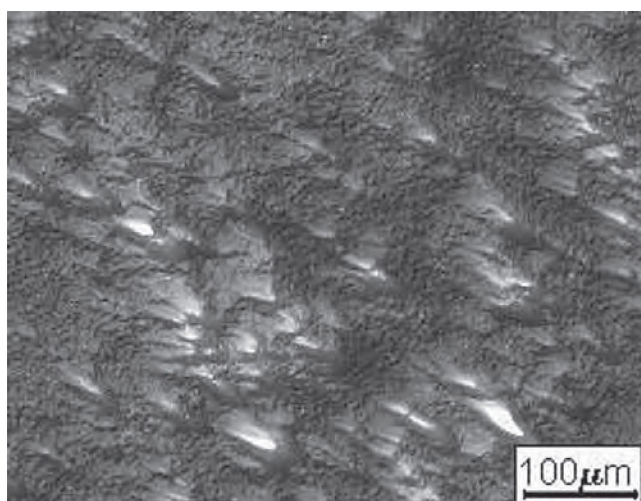
ładowany kondensator $U = 50$ kV, otrzymano warstwę SnO_2 naniesioną na płytkę kwarcową (Rys. 4).



Rys. 4. Fotografia płytki kwarcowej z warstwą tlenku cyny naniesioną z proszku w wyniku eksplozji elektrycznej w otwartej polietylenowej łódce.

Fig. 4. A picture of quartz plate with tin oxide layer deposited from powder in result of electrical explosion in open polyethylene combustion boat.

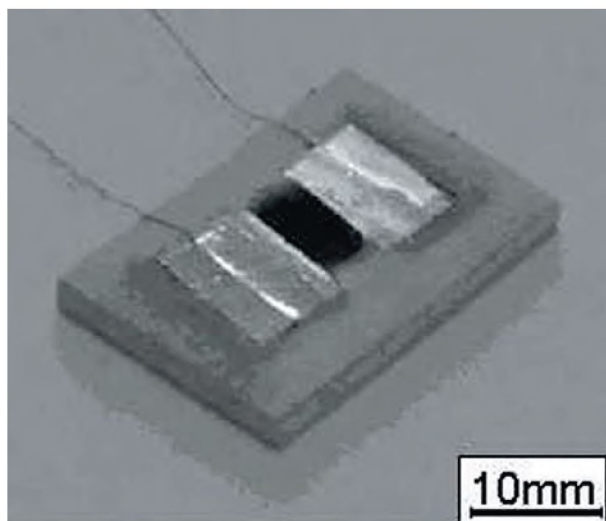
W powiększeniu naniesiona warstwa została pokazana na Rys. 5.



Rys. 5. Fotografia naniesionej warstwy tlenku cyny w powiększeniu.

Fig. 5. Enlarged picture of deposited tin oxide layer.

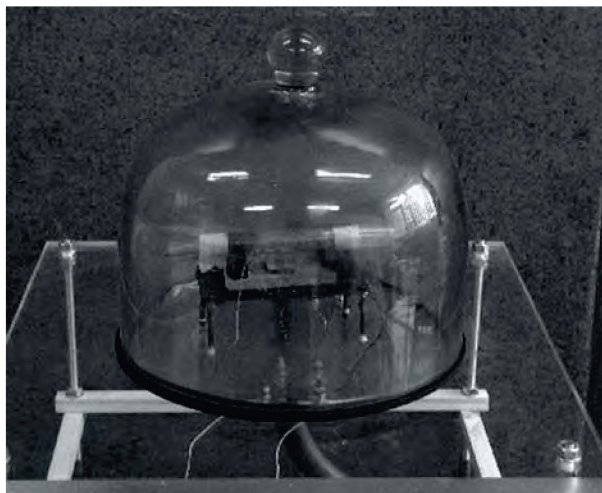
Przedstawioną metodą wykonano stosunkowo grube, równomierne warstwy sproszkowanego SnO₂ na płytkach kwarcowych i ceramicznych (Al-70). Stwierdzono, że warstwy nałożone zarówno na podłoże kwarcowe, jak i ceramiczne mają bardzo podobne własności. Otrzymane elementy stanowiły ciekawy materiał do aplikacji, gdyż ich przewodnictwo elektryczne zależało bardzo silnie od temperatury, a w temperaturze powyżej 300°C przewodnictwo to zależało również od składu chemicznego otaczającej atmosfery. Dzięki temu płytki z naniesionymi powyższą metodą warstwami SnO₂ można wykorzystać jako aktywne elementy sensorów chemicznych (Rys. 6).



Rys. 6. Widok sensora chemicznego z naniesioną warstwą aktywną sproszkowanego SnO₂.
Fig. 6. View of chemical sensor with deposited active layer of powdered SnO₂.

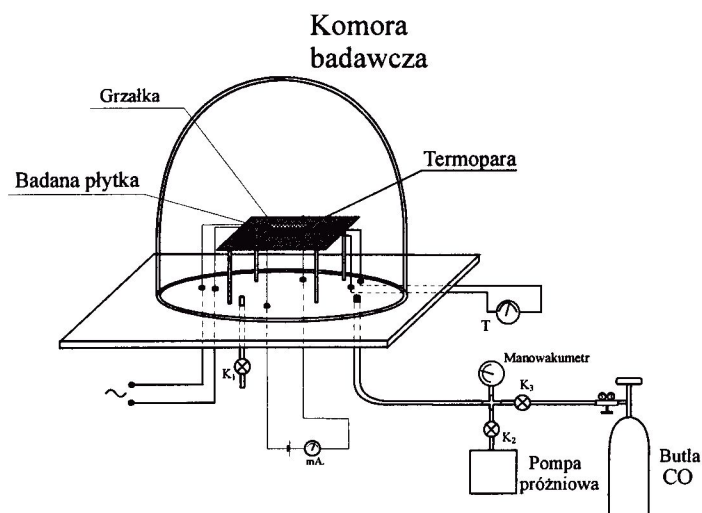
3. BADANIA WŁASNOŚCI ELEKTRYCZNYCH OTRZYMANYCH WARSTW

Otrzymane w przeprowadzonym procesie warstwy z nadtopionego proszku z lekko zdeformowanymi ziarnami (Rys. 5) były warstwami porowatymi z rozwiniętą powierzchnią umożliwiającą szeroki kontakt z otaczającym gazem. Mając na uwadze możliwość wykorzystania tych warstw jako elementów aktywnych sensorów chemicznych, przeprowadzono odpowiednie pomiary w celu wykonania charakterystyk przewodności elektrycznej w funkcji temperatury w atmosferze odpowiednio dobranych gazów. Do badań wykorzystano komorę przedstawioną na Rys. 7.



Rys. 7. Widok komory do badań otrzymanych sensorów chemicznych.
Fig. 7. View of chamber for research of receive chemical sensors.

Schemat stanowiska pomiarowego przedstawiono na Rys. 8.



Rys. 8. Schemat stanowiska pomiarowego.
Fig. 8. Diagram of experimental stand.

Płytkę z naniesioną warstwą i przyklejonymi do niej przewodami elektrycznymi została umieszczona w komorze na odpowiednim stoliku z wyskalowaną termoparą. Przyklejone do płytki przewody zostały podłączone do odpowiednich przepustów

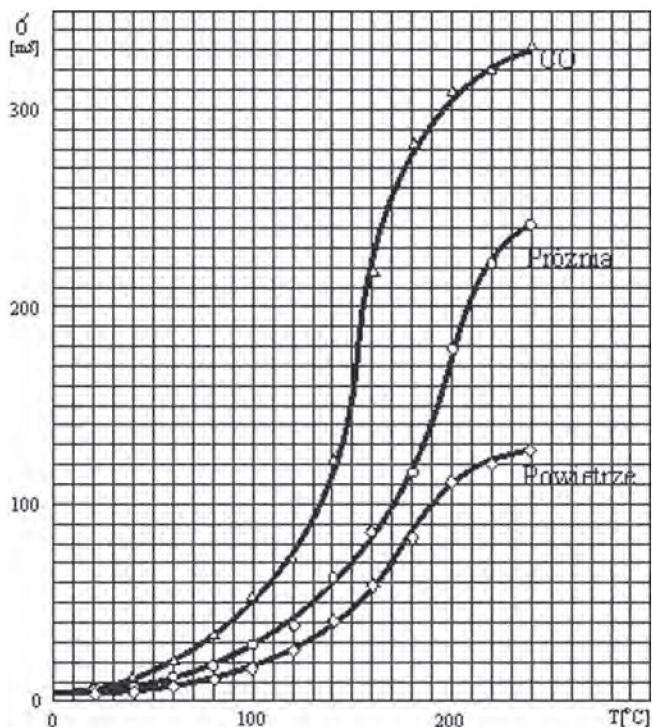
elektrycznych z podłączonym na zewnątrz ogniwoem elektrycznym i mikroamperomierzem. Bezpośrednio nad płytką znajdowała się spirala grzejna. Zmieniając powoli temperaturę płytki, mierzono wartość przepływającego przez nią prądu. Na tej podstawie określano przewodność elektryczną warstwy. Wykorzystując odpowiednio krany K₁, K₂ i K₃ napełniano komorę powietrzem o ciśnieniu 700 hPa, odpompowano ją do wstępnej próżni (~10⁻²hPa) oraz napełniano tlenkiem węgla również do ciśnienia 700 hPa, przeprowadzając każdorazowo wspomniane pomiary. Wyniki przedstawiono w Tab. 1 oraz na wykresach (Rys. 9), gdzie oznaczono przez I_{po}, I_{pr}, I_{CO} prąd przepływający przez warstwę umieszczoną odpowiednio w powietrzu, w próżni i w tlenku węgla, natomiast przez $\sigma_{po}, \sigma_{pr}, \sigma_{CO}$ – odpowiednio przewodność elektryczną tej warstwy we wspomnianych atmosferach.

Tabela 1. Stabelaryzowane wyniki pomiarów.

Table 1. Tabulated measurement results.

T [°C]	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200	220	240
I_{po} [μA]	6	9	11	17	24	39	57	83	117	157	172	197
σ_{po} [mS]	0,004	0,006	0,008	0,012	0,017	0,027	0,040	0,058	0,082	0,110	0,120	0,138
I_{pr} [μA]	7	11	17	27	41	57	87	126	167	257	216	346
σ_{pr} [mS]	0,005	0,008	0,012	0,019	0,029	0,040	0,062	0,088	0,117	0,180	0,221	0,242
I_{CO} [μA]	7	17	29	49	73	103	173	312	402	443	458	472
σ_{CO} [mS]	0,005	0,012	0,020	0,034	0,051	0,072	0,121	0,218	0,281	0,310	0,320	0,330

Na przedstawionych wykresach widoczny jest wyraźny wpływ efektów zjawisk fizycznych opisanych we Wstępie. W przypadku atmosfery powietrza zawierającej duże ilości tlenu, występujące zjawisko pułapkowania elektronów spowodowało obniżenie przewodnictwa elektrycznego warstwy w stosunku do przewodnictwa w próżni. Wraz ze wzrostem temperatury część atomów tlenu z warstwy została uwolniona i jej przewodność elektryczna wzrosła, ale do warstwy przenikały atomy tlenu z powietrza i przy dalszym wzroście temperatury zbliżono do równowagi przejawiającej się spadkiem nachylenia krzywej. Zjawisko uwalniania tlenu z warstwy przy wzroście temperatury zachodziło znacznie intensywniej w próżni (przy braku możliwości powrotu opuszczających atomów tlenu). Jednak największy wzrost przewodności zaobserwowano w atmosferze tlenku węgla który penetrując warstwę zabierał z niej tlen.



Rys. 9. Wykresy zależności przewodności elektrycznej od temperatury dla: CO - Δ , próżni ($\sim 10^{-2}$ hPa) - o, powietrza - \diamond .

Fig. 9. Graphs for dependence of electrical conductivity on temperature for: CO - Δ , vacuum ($\sim 10^{-2}$ hPa) - o, air - \diamond

4. PODSUMOWANIE

W wyniku przeprowadzonych eksperymentów otrzymano warstwy proszkowe na niewielkich powierzchniach różnych materiałów. Nanoszenie warstw zachodziło impulsowo w czasie pomijalnym w porównaniu z czasem przygotowania próbek i ustawiania procesu. Przeprowadzając pomiary przewodności elektrycznej otrzymanych próbek w atmosferze różnych gazów w podwyższonych temperaturach stwierdzono duże możliwości aplikacyjne otrzymanych warstw jako elementów aktywnych sensorów chemicznych. Zaprezentowaną metodę nanoszenia warstw można wykorzystać również do innych aplikacji, gdyż przy jej pomocy można nanosić dowolne materiały proszkowe. Ciekawych efektów można się spodziewać poddając je dodatkowej obróbce laserowej lub plazmowej. Warto również zastanowić się nad wykorzystaniem opisanej metody do takich celów jak wykonywanie elektrod ogniwo elektrycznych czy warstw diamentowych. Należy zauważyć, że stosunkowo

niewielkie gabaryty stanowiska technologicznego pozwalają na jego ustawienie go w bezpośrednim sąsiedztwie stanowisk badawczych, umożliwiając tym samym szybką weryfikację nastawianych parametrów technologicznych.

LITERATURA

- [1] Dereń J., Haber J., Pampuch R.: *Chemia ciała stałego*. PWN, Warszawa (1975)
- [2] Pampuch R., Haberko K., Kordek M.: *Nauka o procesach ceramicznych*, PWN, Warszawa (1992)
- [3] Lis J., Pampuch R.: *Spiekanie*. Wyd. AGH, Kraków (2000)
- [4] Oczóś K.A.: *Kształtowanie ceramicznych materiałów technicznych*. Wyd. Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów (1996)
- [5] Andrzejewski W.: *Lakiernictwo Przemysłowe*, 2, 34, (2005), 20
- [6] Klimpel A., Dobrzański L.A., Nowacki J.: Napawanie laserowe proszkiem niklowym żeliwa sferoidalnego stopowego Si–Mo, *Przegląd Spawalnictwa*, 11, (2006), 32 – 35
- [7] Klimpel A., Janicki D., Rzeźnikiewicz V., Gołowski A.: Napawania laserowe techniką z jednoczesnym podawaniem drutu litego i proszku ceramicznego. *Nowe Materiały i Technologie w Spajaniu*, 49 Krajowa Naukowo-Techniczna Konferencja Spawalnicza; Szczecin, 4-7 września 2007
- [8] Klimpel A.: *Napawanie i natryskiwanie cieplne*, WNT Warszawa, (2000)
- [9] Borowiecka-Jamrozek J., Konstanty J., Ewertowski J., Wierzchoń T.: Detonacyjne natryskiwanie powłok WC-8%Co na spieki Co, *Inżynieria Materiałowa*, 3, (2006), 352-355
- [10] Sobiecki J., Ewertowski J., Babul T., Wierzchoń T.: Influence of surface preparation on the properties of tungsten carbide coatings produced by Gas – detonation method, *Materials Science Forum*, 426-432, (2003), 2587-2592
- [11] Zdunek K.: *IPD plazma impulsowa w inżynierii powierzchni*; Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa (2004)
- [12] Brattain W.H., Bardeen J.: *Bell Systems Tech. J.*, 32, (1953), 1
- [13] Arbiol J.: *Metal additive distribution in TiO₂ and SnO₂ semiconductor gas sensor nanostructured materials*, Cobos University of Barcelona, Department of Electronics, rozprawa doktorska, Barcelona, 19 July 2001
- [14] Heiland G.: *Sensors and Actuators*, 2, (1982), 343
- [15] Göpel W., Schierbaum K.D.: *Sensors. A Comprehensive Study* 2, 1, (1991), 429
- [16] Kubicki J., Kwaśny M.: Patent nr. P-381783

SUMMARY

Original method of deposition of SnO₂ powder materials onto prepared surface is presented in the paper. The method uses pulsed electrical discharge generating explosion which atomizes, partially melts, and ejects the material towards positioned surface. Experimental arrangement diagrams are presented as well as measurement results of SnO₂ layers deposited onto quartz and ceramic plates are shown. An attention was paid to possibility of applying obtained layers as active elements for chemical sensors.