

# Микроструктурированная Pd/PdO нанопленка как сенсорный элемент на водород

А. В. Шелаев<sup>1</sup>, Д. П. Куликова<sup>1,2</sup>, А. В. Барышев<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики им. Н. Л. Духова», Москва, Россия

<sup>2</sup> Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия

Для водородной энергетики требуется дешевые и высокоточные оптические сенсоры на H<sub>2</sub>. Оксид палладия восстанавливается в водородной атмосфере вследствие автокаталитической реакции, характеризующейся медленной константой скорости, а палладий в структурах Pd/PdO значительно повышает скорость отклика и чувствительность. В работе для формирования Pd/PdO структур использовался сфокусированный пучок непрерывного лазера, при этом исходная нанопленка Pd локально окислялась с образованием периодических областей PdO в перетяжке пучка. Отклик детектировался «на отражение». Для сенсорного элемента с оптимальной структурой, достигалось уменьшение времени оптического отклика более чем в 1000 раз. Относительную интенсивность отклика удастся значительно повысить, используя наноструктуру Pd/PdO как дифракционную решетку и детектируя сигнал в первом дифракционном порядке.

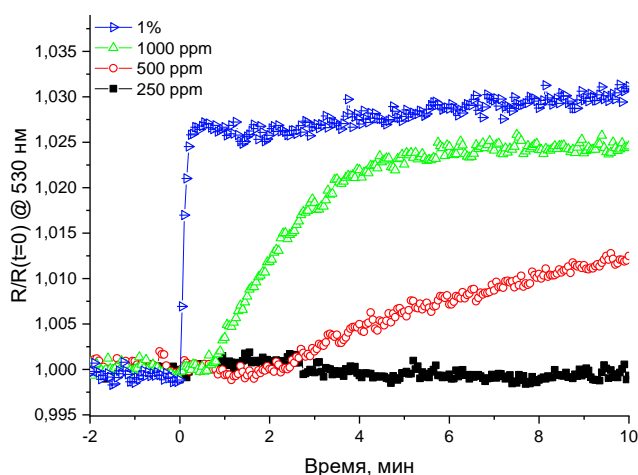
*Ключевые слова:* Оптические сенсоры, Лазерная литография, Дифракционная решетка.

*Цитирование:* Шелаев, А. В. Микроструктурированная Pd/PdO нанопленка как сенсорный элемент на водород / А. В. Шелаев, Д. П. Куликова, А. В. Барышев // HOLOEXPO 2023: 20-я Международная конференция по голографии и прикладным оптическим технологиям : Тезисы докладов. — СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2023. — С. 315–317.

Широкое распространение водородной энергетики требует производства дешевых и высокоточных сенсоров на H<sub>2</sub>, чтобы обнаруживать утечки, а также чтобы избежать возможного вредного воздействия высоких концентраций водорода. Оптические датчики на водород предпочтительны по сравнению с электрическими, так как не содержат электрические контакты и исключают появление искр, что в водородсодержащей атмосфере может привести к разрушительным последствиям. Известно, что PdO восстанавливается водородом, но времена отклика значительны (часы) и чувствительность к водороду в воздухе невелика (единицы объемных процентов). Таким образом, требовалось найти способы повышения скорости отклика и увеличения чувствительности.

Известно, что эффект каталитического разложения молекулярного водорода на атомарный на поверхности Pd приводит к значительному повышению чувствительности и росту скорости реакции восстановления PdO. В нашей работе предложено для формирования PdO на поверхности 20 нм пленки Pd использовать сфокусированный пучок непрерывного лазера, который в воздушной атмосфере нагревал Pd до температуры более 400 °С, что приводило к локальному окислению. Двигаясь по заданной траектории лазер «записывал» периодические полосы из PdO на поверхности Pd. В качестве оптического отклика детектировать спектры отражения. Для определения оптимальных параметров

варьировалась мощность лазера и период полос изготовленных структур. Спектры отражения измерялись при воздействии различных концентраций  $H_2$  в воздухе. Оптимизированные микроструктуры PdO/Pd демонстрируют отклик вплоть до 0,05 об. %  $H_2$  в воздухе. Время отклика на концентрацию 2 об. % водорода в воздухе составило 10 секунд, что в 1000 раз быстрее чем отклик пленки PdO на ту же концентрацию. Показана также зависимость скорости отклика от концентрации  $H_2$  для диапазона 0,025-4 об. % (рис. 1). Для повышения амплитуды отклика, предложено использовать структурированную пленку с заданным периодом структур в качестве дифракционной решетки и детектировать отклик в первом порядке при освещении лазерным излучением. Под действием водорода в атмосфере контраст полос Pd/PdO снижается и как следствие, решетка работает с меньшей эффективностью.



**Рис. 1.** Отклик сенсорного элемента на водород.

Таким образом, показано, что тонкую пленку Pd можно структурировать с помощью лазерного излучения и получить чувствительный элемент для оптического сенсора водорода с чувствительностью вплоть до 0,05 об. % водорода в воздухе.

## Microstructured Pd/PdO nanofilm as sensor element to hydrogen

*A. V. Shelaev<sup>1</sup>, D. P. Kulikova<sup>1,2</sup>, A. V. Baryshev<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Dukhov Automatics Research Institute (VNIIA), Moscow, Russia

<sup>2</sup> Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

Hydrogen energy requires cheap and high-precision optical sensors based on  $H_2$ . Palladium oxide is reduced in a hydrogen atmosphere due to an autocatalytic reaction characterized by a slow rate constant, while palladium in Pd/PdO structures greatly improves response speed and sensitivity. In this work, a focused cw laser beam was used to form Pd/PdO structures; in this case, the initial Pd nanofilm was locally oxidized with the formation of periodic PdO regions in the beam waist. The response was detected in the reflection mode. By optimizing the structure of the sensor element, the optical response time was reduced by more than 1000 times. The relative intensity of the

response can be significantly increased by using the Pd/PdO nanostructure as a diffraction grating and by detecting the signal in the first diffraction order.

*Keywords:* Optical sensor, Laser lithography, Diffraction grating.