

Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



Jiří Vojík

Studium senzorických vlastností tenkých vrstev oxidu wolframu

Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí bakalářské práce: Doc. RNDr. Karel Mašek, Dr.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Obecná fyzika

Praha 2015

Děkuji Doc. RNDr. Karlu Maškovi, Dr. za odborné vedení této bakalářské práce, za jeho rady a čas, který mi věnoval. Děkuji Mgr. Janu Poláškoví a Mgr. Peteru Kúšovi za pomoc při měření.

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů.

Beru na vědomí, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorského zákona v platném znění, zejména skutečnost, že Univerzita Karlova v Praze má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona.

V Praze dne 18. května

Jiří Vojík

Název práce: Studium senzorických vlastností tenkých vrstev oxidu wolframu

Autor: Jiří Vojík

Katedra: Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí bakalářské práce: Doc. RNDr. Karel Mašek, Dr., Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Abstrakt: Předmětem předložené práce je studium plynově senzorických vlastností čistých a platinou dopovaných tenkých vrstev oxidu wolframu na skleněném substrátu. Potřebné vrstvy byly připravovány magnetronovým naprašováním z wolframoxidového terče. Chemické složení a morfologie vrstev byly studovány metodami XPS a SEM. Zjistilo se, že deponované vrstvy jsou relativně rovné, homogenní a skládají se z polykystalického WO_3 . Také se ukázalo, že platina přítomná v modifikovaných vrstvách je ve formě oxidů PtO_2 a PtO . Během následného ohřevu na vzduchu, který je potřebný pro správné fungování vrstev jako senzorů, došlo ke zvýšení vodivosti vrstev a také k částečné redukci PtO_2 . Senzorické vlastnosti vrstev byly studovány při pracovní teplotě 300 °C. Větší citlivost na expozici vodíku prokázala platinou dopovaná vrstva.

Klíčová slova: oxid wolframu, odporový senzor, vodík, platina, XPS

Title: Study of gas sensing properties of tungsten oxide thin films

Author: Jiří Vojík

Department: Department of Surface and Plasma Science

Supervisor: Doc. RNDr. Karel Mašek, Dr., Department of Surface and Plasma Science

Abstract: Purpose of this thesis is a study of gas sensing properties of pure and platinum doped tungsten oxide thin films, which are deposited on a glass substrate. Needed films were prepared by magnetron sputtering method. Chemical composition and morphology of the films were investigated by means of XPS and SEM. It was discovered that prepared films are relatively flat and homogenous. They consist of polycrystalline WO_3 . It emerged that platinum which is present in modified films is in form of the PtO_2 and PtO oxides. During subsequent heating of the films in air, which is needed for right function of films as sensors, PtO_2 partially reduced. The resistance of the films decreased after heating. Sensing properties of the films were studied at 300 °C. The platinum doped film was more sensitive to exposition of hydrogen than the pure film.

Keywords: tungsten oxide, conductometric sensor, hydrogen, platinum, XPS

Obsah

Úvod	1
1 Teoretická část	3
1.1 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS)	3
1.2 Magnetronové naprašování	5
1.3 Mikroskopie atomárních sil (AFM).....	6
1.4 Rastrovací elektronový mikroskop (SEM).....	8
1.5 Odporový senzor	9
2 Experimentální část	11
3 Výsledky	13
3.1 Příprava vzorků.....	13
3.2 Stabilizace vzorků	20
3.3 Studium senzorických vlastností	25
Závěr	31
Seznam použité literatury	32
Seznam použitých zkratk	34

Úvod

Vodík se již delší dobu používá v mnoha odvětvích průmyslu i experimentální fyziky. Používá se například při sváření, řezání vodíko-kyslíkovým plamenem nebo při výrobě některých sloučenin (např. NH_3 a HCl). Dále slouží jako chladivo alternátorů v elektrárnách, nebo jako redukční činidlo v chemickém průmyslu. V současné době navíc dochází k rychlému rozvoji vodíkových palivových článků, které mají nahradit dosud používaná neekologická fosilní paliva. Vodík je však bezbarvý plyn bez zápachu a s kyslíkem, kterého je v zemské atmosféře 21 %, tvoří výbušnou směs. Z tohoto důvodu je potřeba mít vodíkové detektory schopné okamžitě zaznamenat co nejnižší koncentraci vodíku.

V současnosti se používá několik druhů plynových detektorů [1] např. optické [2], elektrochemické [3] a ultrazvukové [4]. Základem konduktometrického detektoru je elektroda z vhodného materiálu (oxidy kovů), který v přítomnosti detekovaného plynu změní svůj odpor. Tento efekt je tím větší, čím je větší aktivní povrch vzorku. Proto byly v [5] zkoumány senzorické vlastnosti jednorozměrných nanotyček oxidu wolframu, které byly schopny zaznamenat pouhé stovky ppm (parts per million) vodíku. Použití tohoto systému v praxi je však komplikované, neboť se, jak můžeme vidět také v [6], velmi obtížně kontaktuje. Nejpoužívanější strukturou s velkým povrchem a malým množstvím potřebného materiálu je prášek. Senzorická odezva tenkých vrstev z práškového oxidu wolframového (WO_3) připravených ultrazvukovou rozprašovací pyrolýzou na expozici vodíku byla již popsána v [7].

Senzorické vlastnosti oxidu wolframu jsou ovlivněny jeho strukturou a chemicko-fyzikálními vlastnostmi, které závisí na způsobu a podmínkách přípravy. Kromě zmíněné ultrazvukové rozprašovací pyrolýzy lze vrstvy oxidu wolframu také připravovat magnetronovým napařováním, metodou sol-gel, nebo tepelným napařováním. Například v [8] byl studován vliv koncentrace použitého roztoku na strukturu a vlastnosti sprejovou pyrolýzou vytvořené vrstvy WO_3 .

Odporové senzory zpravidla pracují při vysokých teplotách (150 – 1000 °C), avšak některé senzory jsou schopny dobře fungovat i při pokojové teplotě. Např. v [9] dokázaly nanokrystalické relativně tlusté vrstvy oxidu wolframu při pokojové

teplotě velmi dobře detekovat sirovodík a v [10] se odpor vrstvy WO_3 dopované platinou připravené metodou sol-gel při expozici jednomu procentu vodíku snížil dokonce milionkrát právě při pokojové teplotě.

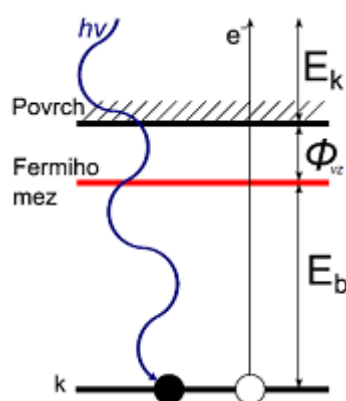
V předložené bakalářské práci byly studovány senzorické vlastnosti tenkých vrstev oxidu wolframu připravených magnetronovým naprašováním. Chemický stav používaných vrstev byl zjišťován pomocí XPS (X-ray photoelectron spectroscopy), což je pravděpodobně nejčastěji používaná metoda fotoelektronové spektroskopie. Pro lepší charakterizaci vrstev byla změřena i jejich morfologie rastrovacím elektronovým mikroskopem.

Bakalářská práce je rozčleněna do tří číslovaných kapitol. První kapitola popisuje teoretické základy použitých experimentálních metod. Ve druhé kapitole jsou popsány použité aparatury a další experimentální podrobnosti. Třetí kapitola, která se zabývá samotnými výsledky práce, je rozdělena do tří částí. První část je zaměřena na chemické vlastnosti a morfologii připravených vrstev. Ve druhé části jsou popisovány změny v chemickém stavu vrstev, ke kterým došlo během jejich ohřevu na vzduchu, a třetí část se zabývá samotnými plynově senzorickými vlastnostmi tenkých vrstev WO_3 .

1 Teoretická část

1.1 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS)

Fotoelektronová spektroskopie je povrchově citlivá metoda, která umožňuje zjistit nejen prvkové složení povrchu pevné látky ale i jeho chemický stav. Základem této metody je měření energetického rozdělení elektronů emitovaných povrchem měřené pevné látky v důsledku fotoelektrického jevu, jehož schéma je znázorněno na obrázku 1.1.



Obrázek 1.1: Fotoemise elektronu z pevné látky [11]

Dopadající elektromagnetické záření (v případě XPS rentgenové) o energii $h\nu$ předává svoji energii ozářeným elektronům v nějaké vrchní slupce atomu na povrchu měřeného vzorku. Pokud je energie záření dostatečná, je ozářený elektron emitován. Pro jeho kinetickou energii E_k pak platí vztah

$$h\nu = E_b + E_k + \Phi_v, \quad (1)$$

kde E_b je vazebná energie emitovaného elektronu vztažená k Fermiho mezi a Φ_v je výstupní práce měřeného vzorku. Při použití tohoto vztahu je k výpočtu vazebné energie třeba znát výstupní práci vzorku. To lze ale obejít díky tomu, že rychlost vystupujícího elektronu je ovlivněna kontaktním potenciálem, který je roven rozdílu výstupních prací spektrometru a vzorku. Pro vazebnou energii lze tedy psát

$$E_b = h\nu - E_k - \Phi_s, \quad (2)$$

kde Φ_s je výstupní práce spektrometru. Dalším efektem, který ovlivňuje kinetickou energii emitovaného elektronu, je tzv. elektronové stínění, kdy elektron po sobě zanechá kladně nabitou díru, která zpomaluje emitovaný elektron, a dochází

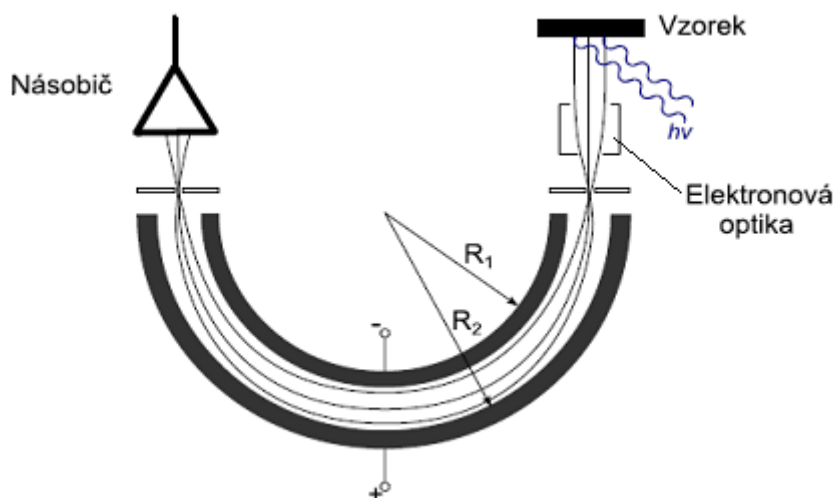
k relaxaci systému do obecně jiného než počátečního stavu. Vazebná energie je navíc ovlivňována okolními atomy. Tento chemický posuv lze využít k určení chemického stavu vzorku.

Ve fotoelektronovém spektru se kromě maxim odpovídajícím vazebným energiím elektronů měřeného vzorku objevují i linie odpovídající Augerovým elektronům. Ty vznikají, když je díra po vyraženém elektronu zaplněna elektronem z vyšší slupky, jehož přebytečná energie je předána jinému elektronu z vyšší slupky, který je pak emitován z atomu. Tyto Augerovy elektrony lze ve spektru snadno rozeznat, protože jejich energie nezávisí na energii budícího záření, ale pouze na zúčastněných hladinách. Pokud jako zdroj rentgenového záření použijeme rentgenku, ve spektrech můžeme pozorovat i tzv. satelity, které vznikají v důsledku toho, že rentgenky kromě hlavní linie charakteristického záření vyzařují také vedlejší linie na vyšší energii, ale s menší intenzitou. Na anodě rentgenové lampy také vzniká brzdné záření, které se projevuje zvětšením pozadí.

Povrchovost fotoelektronové spektroskopie je dána střední neelastickou volnou dráhou elektronu v látce (IMFP – Inelastic Mean Free Path), jejíž velikost je v řádu nanometrů. Fotoelektrony a Augerovy elektrony, které prodělaly další nepružnou interakci, ztrácí část své energie, a přispívají tedy k pozadí. To se na grafu, na kterém je vynesena intenzita v závislosti na vazebné energii, projeví nárůstem pozadí za každým spektrálním maximem směrem k vyšší vazebné energii.

Nejběžnějším typem analyzátoru, který slouží k energetickému rozdělení elektronů, je hemisférický analyzátor (obrázek 1.2). V jeho první části jsou elektrony zpomalovány o definovanou energii a fokusovány elektronovou optikou. Následně elektrony putují do prostoru mezi dvěma soustřednými polokoulemi, na které je přiloženo napětí. Elektrické pole mezi polokoulemi propustí k výstupní štěrbině pouze elektrony o určité kinetické energii. Toto zapojení dovoluje měření ve dvou režimech. V režimu FRR (Fixed Retarding Ratio) zůstává konstantní brzdné napětí a mění se napětí na polokoulích. V tomto režimu je relativní rozlišení $\Delta E/E$ konstantní na celém spektru. Druhým režimem je FAT (Fixed Analyser Transmission), kdy naopak zůstává konstantní napětí na polokoulích a mění se brzdné napětí

elektronové optiky. Tento režim je výhodný proto, že šířka spektrálních linií nezávisí na kinetické energii elektronů.



Obrázek 1.2: Hemisférický analyzátor [11]

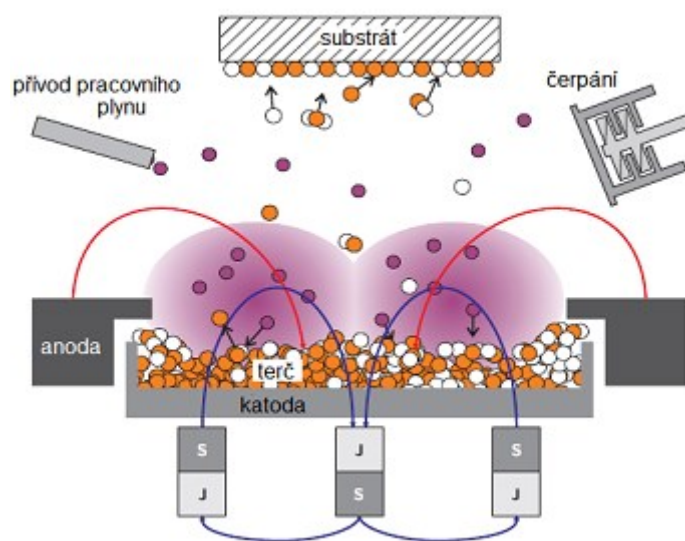
Aby elektrony donesly informace až do detektoru, musí být jejich střední volná dráha elektronu dostatečně velká. To zajistí dostatečně nízký tlak uvnitř aparatury (menší než 10^{-3} Pa). Aparatura se ale kvůli delšímu zachování čistoty vzorků čerpá na mnohem vyšší vakuum.

1.2 Magnetronové naprašování

Princip magnetronového naprašování můžeme pozorovat na obrázku 1.3. Do komory magnetronu se přivede pracovní plyn a před terčem z materiálu, který chceme deponovat, se zapálí doutnavý výboj. Permanentní magnety jsou v magnetronu uspořádány tak, že jimi buzené magnetické pole je kolmé k přítomnému elektrickému poli. Výsledná Lorentzova síla zakřivuje dráhu elektronů do šroubovitého tvaru. Tím se zdelšíuje doba, po kterou elektrony zůstávají v oblasti výboje, což zvětšuje pravděpodobnost, že ionizují další atomy pracovního plynu. Vzniklé kationty pak bombardují terč, čímž z něj vyrážejí částice, které následně putují k pokrývanému substrátu. Na něm se pak tvoří homogenně rozložená polykrystalická vrstva.

Aby během naprašování nevodivého materiálu nedocházelo k nabíjení terče ionty pracovního plynu s následným vyhasnutím výboje, používá se střídavý

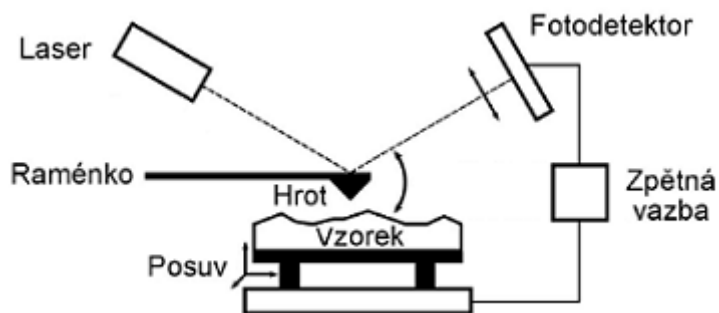
radiofrekvenční signál (tzv. RF magnetronové naprašování). Jednou z výhod této metody je vysoká depoziční rychlost.



Obrázek 1.3: Schéma magnetronového naprašování [5]

1.3 Mikroskopie atomárních sil (AFM)

Mikroskop atomárních sil (AFM – Atomic Force Microscope) zobrazuje trojrozměrný povrch pevných látek pomocí interakce ostrého hrotu s povrchem vzorku. Hrot umístěný na pružném raménku rastruje přes zvolenou oblast vzorku a v důsledku interakce se vzorkem dochází k ohýbání raménka. Ohnutí raménka a poloha vzorku se měří pomocí laseru a fotodetektoru (obvykle kvadrantového), kdy se měří odražený laserový paprsek od raménka. Pohyb vzorku je zajišťován piezoelektrickými materiály. Zjednodušené schéma mikroskopu můžeme pozorovat na obrázku 1.4.



Obrázek 1.4: Zjednodušené schéma mikroskopu AFM [12]

Síly působící mezi vzorkem a hrotem se popisují pomocí Lennard–Jonesova potenciálu U_{LJ} daného předpisem

$$U_{LJ}(r) = U_0 \left[-2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 + \left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} \right], \quad (3)$$

kde r je vzdálenost hrotu od vzorku, r_0 je rovnovážná vzdálenost a U_0 je minimální potenciál odpovídající této poloze. Při přibližování hrotu ke vzorku se nejprve začnou projevovat dalekodosahové přitažlivé Van der Waalsovy síly (první člen v hranaté závorce v (3)). Druhý člen v tomto vztahu odpovídá krátkodosahovým odpudivým silám vznikajícím v důsledku Pauliho vylučovacího principu. Průběh Lennard–Jonesova potenciálu můžeme pozorovat na obrázku 1.5.



Obrázek 1.5: Průběh Lennard–Jonesova potenciálu [12]

Měření lze provádět v několika režimech. V kontaktním režimu, kdy se hrot pohybuje v oblasti odpudivých sil, jsou možné dva způsoby pohybu hrotu. V módu konstantního prohnutí raménka se mění výška hrotu tak, že síla a tedy i vzdálenost hrotu od vzorku zůstává konstantní. Hrot tedy přesně kopíruje povrch vzorku. Ve druhém módu se nechává konstantní výška hrotu nad vzorkem a měří se síla ohýbající raménko. Nevýhodou kontaktního režimu je možnost zničení hrotu nárazem do vzorku. V bezkontaktním režimu je hrot rozkmitán na frekvenci blízkou jeho rezonanční s malou amplitudou (několik nm). Měří se změna amplitudy a frekvence nucených kmitů, které závisí na topografii vzorku. Aby nedocházelo ke kontaktu raménka se vzorkem, musí být raménko z tuhého materiálu, což ovšem způsobí malou intenzitu měřeného signálu. Další nevýhodou tohoto režimu při

měření na vzduchu je, že se naměří topografie vzorku změněná o naadsorbovanou vrstvu. Bezkontaktní režim se hodí zejména pro málo odolné vzorky. Nejpoužívanějším režimem je tzv. tapping mod, který se podobá bezkontaktnímu režimu s tím rozdílem, že amplituda kmitů je větší (až 100 nm). Hrot se tedy dostává i do oblasti odpudivých sil, kde dokáže překonat kapilární síly. Pomocí zpětné vazby je měněna výška hrotu nad vzorkem tak, že amplituda kmitů zůstává konstantní.

Výhodou AFM je možnost pozorovat velkou škálu vzorků včetně nevodivých. Přesnost této metody je však snížena nedokonalými vlastnostmi piezoelektrických materiálů používaných k pohybu hrotu, kdy změna jejich délky není přesně lineárně úměrná přiloženému napětí. Také může docházet k tzv. křížovému jevu, kdy pohyb v zamýšleném směru způsobí nevyžádaný pohyb ve směru jiném. Tato metoda je také citlivá na otřesy okolí a poměrně časově náročná, kdy na pořízení jednoho snímku je potřeba několik minut. Více informací o AFM lze najít v [13].

1.4 Rastrovací elektronový mikroskop (SEM)

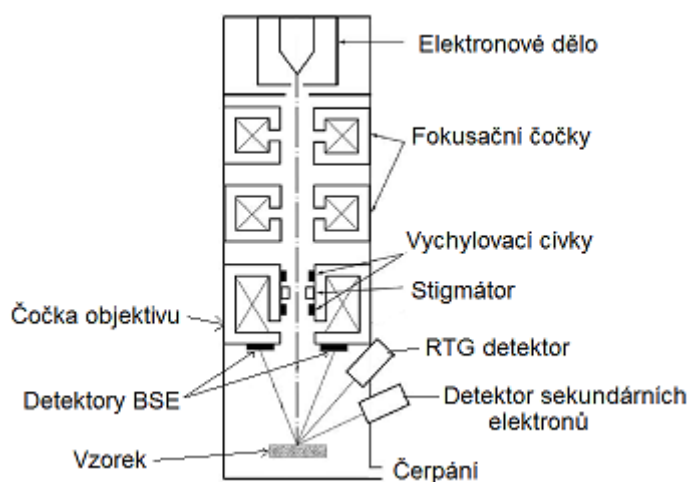
Rastrovací elektronový mikroskop (Scanning elektron Microscope) používá k určení morfologie a zobrazení povrchu vodivého vzorku vysokoenergetický elektronový svazek. Jeho vlnová délka je mnohem menší než vlnová délka viditelného světla používaného v optickém mikroskopu, což poskytuje možnost dosáhnout rozlišení v řádu jednotek nanometrů. Dopadající elektrony elektronového svazku, který rastruje po povrchu vzorku, interagují se vzorkem několika způsoby. Pružně rozptýlené elektrony, které se pod určitým úhlem odrazily zpět od vzorku (zpětně odražené elektrony), si zachovávají vysokou energii. Detekcí zpětně odražených elektronů získáme informaci o složení povrchu, neboť elektrony se snadněji odrážejí od atomů s vyšším atomovým číslem.

Primární elektrony také mohou ze vzorku vyrazit tzv. sekundární elektrony. Jejich energie nepřesahuje 50 eV. Množství sekundárních elektronů závisí na velikosti plochy, na kterou dopadá primární svazek. Velikost této plochy zase závisí na tvaru povrchu vzorku, který lze díky tomu zjistit z intenzity sekundárních elektronů. Pokud díru po vyraženém elektronu z vnitřní slupky atomu zaplní elektron z vyšší energetické hladiny, je přebytečná energie spotřebována na emisi

Augerova elektronu nebo charakteristického rentgenového záření, které lze použít ke kvantitativní chemické analýze.

Zdrojem elektronů může být žhavené wolframové vlákno, kde dochází k termoemisi, nebo ostrý wolframový hrot, kde dochází k autoemisi elektronů v důsledku vysokého elektrického pole. Kombinaci předchozích efektů využívá Schottkyho zdroj, který bývá tvořen wolframovým hrotem a oxidem zirkonia snižujícím výstupní práci. Tento zdroj se vyznačuje vysokým jasem a dlouhou životností.

Skenování svazku po povrchu vzorku je zajišťováno vychylovacími cívkami a jeho zaostření zajišťují fokusační elektromagnetické čočky, jejichž schématické umístění v rastrovacím elektronovém mikroskopu můžeme pozorovat na obrázku 1.6.



Obrázek 1.6: Schéma rastrovacího elektronového mikroskopu [14]

1.5 Odporový senzor

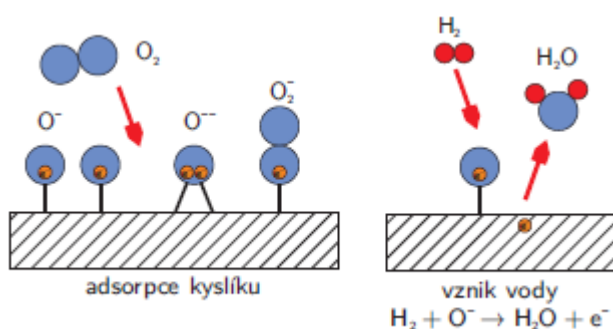
V současné době se jako odporové (konduktometrické) senzory nejčastěji používají tenké vrstvy oxidů kovů (např. WO_3 , TiO_2 , SnO_2) deponované na nevodivém substrátu [15]. Díky jejich polovodičové povaze je výhodné používat tyto senzory při vysokých teplotách (150 – 1 000 °C v závislosti na materiálu), protože jejich odpor s rostoucí teplotou klesá. Další výhodou vyšších teplot je urychlení desorpčních procesů na povrchu sensorických vrstev, což zlepšuje jejich vlastnosti jako odporových senzorů.

Princip odporového senzoru je založen na změně jeho odporu vlivem detekovaného plynu: Na povrchu vrstvy dochází k disociaci adsorbovaného kyslíku na atomární kyslíkový ion (obrázek 1.7). Ten k sobě přitáhne vodivostní elektrony vrstvy, čímž zmenšuje koncentraci nositelů náboje ve vrstvě a tím zvětšuje její odpor. Redukční plyn, kterému je senzor vystaven, pak na sebe naváže naadsorbovaný kyslík a tím uvolní kyslíkem uvězněný elektron, což se projeví na snížení elektrického odporu. Je zjevné, že detekovaný plyn ovlivňuje pouze elektrony blízke povrchu. Z tohoto důvodu se jako odporové senzory používají tenké vrstvy. U tlustých vrstev totiž převládá objemový proud a změny jejich odporu jsou tak mnohem menší než u tenkých vrstev. Další informace o odporových senzorech lze najít např. v [16] nebo v [17].

Tvar časové odezvy odporu na skokovou změnu koncentrace detekovaného plynu mívá exponenciální tvar. Rychlost odezvy senzoru se zpravidla charakterizuje dobou, za kterou odpor vrstvy při dané skokové změně koncentrace poklesne o 90 % z jeho celkové změny. Další významnou veličinou charakterizující senzory je tzv. citlivost S , která se definuje vztahem

$$S = \frac{R_{vz} - R_x}{R_{vz}}, \quad (4)$$

kde R_{vz} je odpor vrstvy na vzduchu a R_x je odpor vrstvy při expozici dané koncentrace detekovaného plynu.



Obrázek 1.7: Schéma reakce probíhající na povrchu odporového senzoru [5]

2 Experimentální část

Měření fotoelektronových spekter XPS probíhalo na aparatuře, na které lze měřit i metodou RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction) a která je umístěna v laboratoři skupiny fyziky povrchů na Katedře fyziky povrchů a plazmatu (KFPP). Aparatura je složena z přípravné a hlavní komory. Přípravná komora slouží k vyměňování vzorků bez porušení vakua v hlavní komoře. Pohyb vzorků je zajišťován magnetickým transferem. Přípravná komora je čerpána rotační scroll vývěvou a turbomolekulární vývěvou, což zajišťuje mezní tlak menší než 10^{-5} Pa. Mezní tlak v hlavní komoře je díky iontové sorpční vývěvě menší než 10^{-7} Pa.

Za účelem měření XPS je aparatura vybavena rentgenkou (XR50 od firmy Specs) s hořčíkovou a hliníkovou anodou. K energetickému rozdělení fotoelektronů slouží hemisférický analyzátor HA100 firmy VSW o středním poloměru 100 mm, který je umístěn ve spodní části aparatury. K detekci analyzátozem prošlých elektronů je v aparatuře použit šestnáctikanálový detektor o energetickém rozsahu 0 – 2000 eV. Tato aparatura dovoluje provádět měření v módu FAT i FRR.

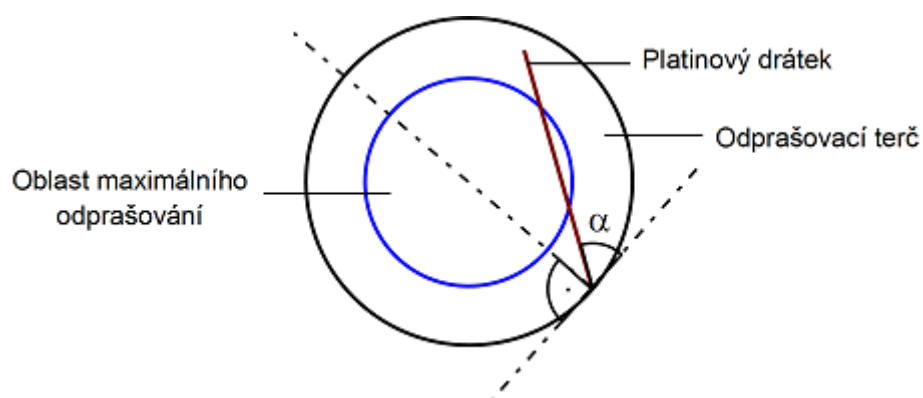
Jako zdroj rentgenového záření byla v této práci použita rentgenka s hliníkovou anodou vydávající záření o energii 1486,6 eV.

Získaná fotoelektronová spektra byla zpracovávána pomocí programu KolXPD (<http://www.kolibrik.net/science/kolxpd>). Spektrální linie byly po odečtení Shirleyho pozadí prokládány pseudo-Voigtovo funkcí (součin Lorentzovy a Gaussovy funkce). Oprava na nabíjení vzorku byla provedena posunutím všech detailních naměřených spekter tak, aby linie uhlíku C 1s byla na vazebné energii 285 eV.

Aparatura na magnetronové naprašování je primárně čerpána rotační olejovou a sekundárně turbomolekulární vývěvou. To dovoluje dosáhnout tlaku v řádu 10^{-3} Pa za relativně krátkou dobu.

Přítomnost platiny v deponovaných vrstvách byla zajišťována platinovým drátkem o průměru 1 mm a délce 1,5 cm připevněným na wolframoxidovém terči. Množství platiny v naprašované vrstvě oxidu wolframu se nastavuje pomocí úhlu α mezi drátkem a tečnou k terči (viz obrázek 2.1). Na tomto úhlu totiž závisí velikost

části drátku umístěné v oblasti maximálního odprašování (uvnitř modrého kruhu na obrázku 2.1), která je dána tvarem magnetického pole.



Obrázek 2.1: Umístění platinového drátku na odprašovací terči

Testovací stanice senzorů, která byla v této práci použita k měření sensorických vlastností tenkých vrstev, vznikla v laboratoři skupiny fyziky povrchů na KFPP v letech 2012–2013. Reakční komora tvořená válcovým pláštěm a dvěma přípojkami je překryta křemenným sklem s otvory pro kontaktovací hroty. Ve spodní části komory je umístěna uhlíková topná spirála uzavřená v keramickém pouzdře, která zajišťuje ohřev vzorku na pracovní teplotu. Její napájení je řízeno elektronicky díky termočlánku typu K, který měří teplotu měřeného vzorku. Aby nedocházelo k výraznému ochlazení vzorku proudem pracovního plynu, dává se mezi vzorek a přívod plynu vyjímatelný difuzor. Přesto je vhodné po celou dobu měření udržovat konstantní průtok plynu, aby nežádanou změnou teploty nedocházelo k ovlivňování sensorické odezvy. Míchání pracovního plynu je zajišťováno elektronicky pomocí regulátorů průtoku plynů od firmy Alicat. Doba, za kterou koncentrace plynu v komoře dosáhne 90 % požadované hodnoty, je při průtoku plynu 200 sccm (standardní kubický centimetr za minutu) přibližně 7 s. Podrobnější informace o této stanici lze nalézt v disertační práci Stanislava Haviara [5].

Během práce byly dále použity řádkovací elektronový mikroskop (SEM) Mira od firmy Tescan a mikroskop atomárních sil Multimode 8 od firmy Bruker.

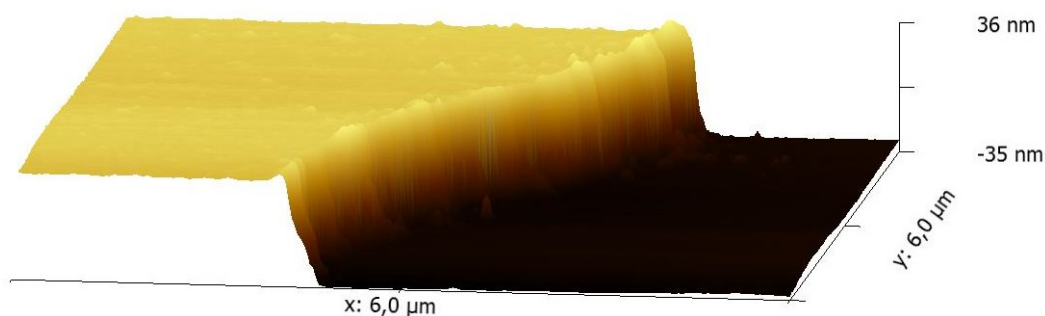
Snímky získané pomocí AFM byly zpracovány v programu Gwyddion (informace o tomto programu jsou dostupné na <http://gwyddion.net>).

3 Výsledky

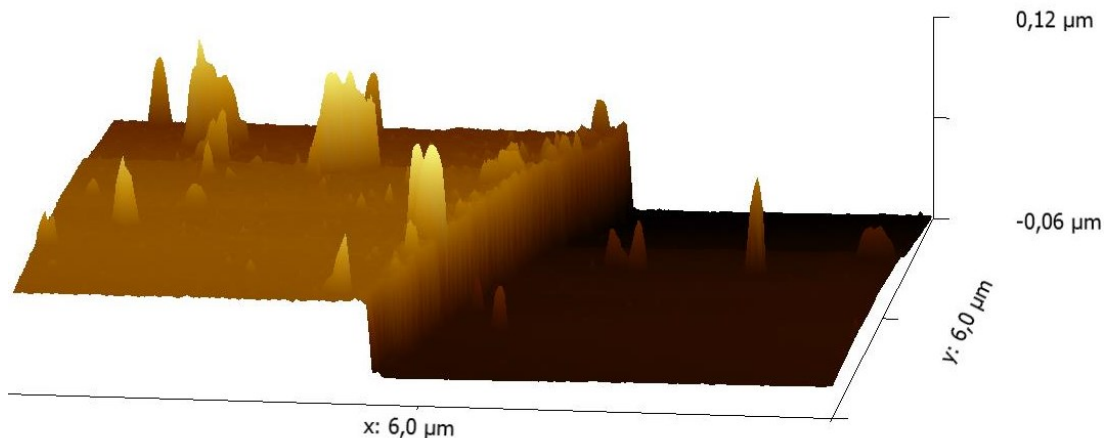
3.1 Příprava vzorků

Všechny vzorky byly připraveny magnetronovým naprašováním. Vzduch v komoře magnetronu byl vyčerpán až do tlaku $2,5 \cdot 10^{-3}$ Pa. Poté byl do komory napouštěn pracovní plyn tvořený argonem s příměsí kyslíku. Proces naprašování způsobuje částečnou redukci deponovaného oxidu wolframu a přimíchávání kyslíku do pracovního plynu tak slouží k reoxidaci rostoucí vrstvy. Tlak pracovního plynu dosahoval 2 Pa. Zatímco při přípravě čistého oxidu wolframu byl parciální tlak kyslíku 0,2 Pa, při naprašování vrstvy oxidu wolframu dopovaného platinou byl tlak kyslíku pouze 0,1 Pa. Výkon použitého radiofrekvenčního výboje byl 60 W po celou dobu expozice. Přítomnost platiny v deponované vrstvě byla zajištěna platinovým drátkem připevněným na odprašovací terči z oxidu wolframu. Zastoupení platiny v naprašované vrstvě oxidu wolframu závisí na úhlu umístění platinového drátku. Tato závislost byla na katedře zkoumána již dříve a pro požadované 20% množství platiny je odpovídající úhel drátku 48° .

Ke stanovení doby potřebné k naprašování vrstvy čistého oxidu wolframu o požadované tloušťce 30 nm byl po dobu 30 minut naprašován oxid wolframu na rovnou podložku, na které byla fixem nakreslená tečka. Ta se po naprašování oxidové vrstvy odstranila pomocí acetonu a na jejím místě zůstal čistý povrch podložky bez deponované vrstvy. To samé se provedlo i pro oxid wolframu s příměsí platiny. Tloušťka naprašované vrstvy byla změřena pomocí AFM.



Obrázek 3.1: Snímek deponované vrstvy čistého oxidu wolframu v místě schodu pořízený pomocí AFM



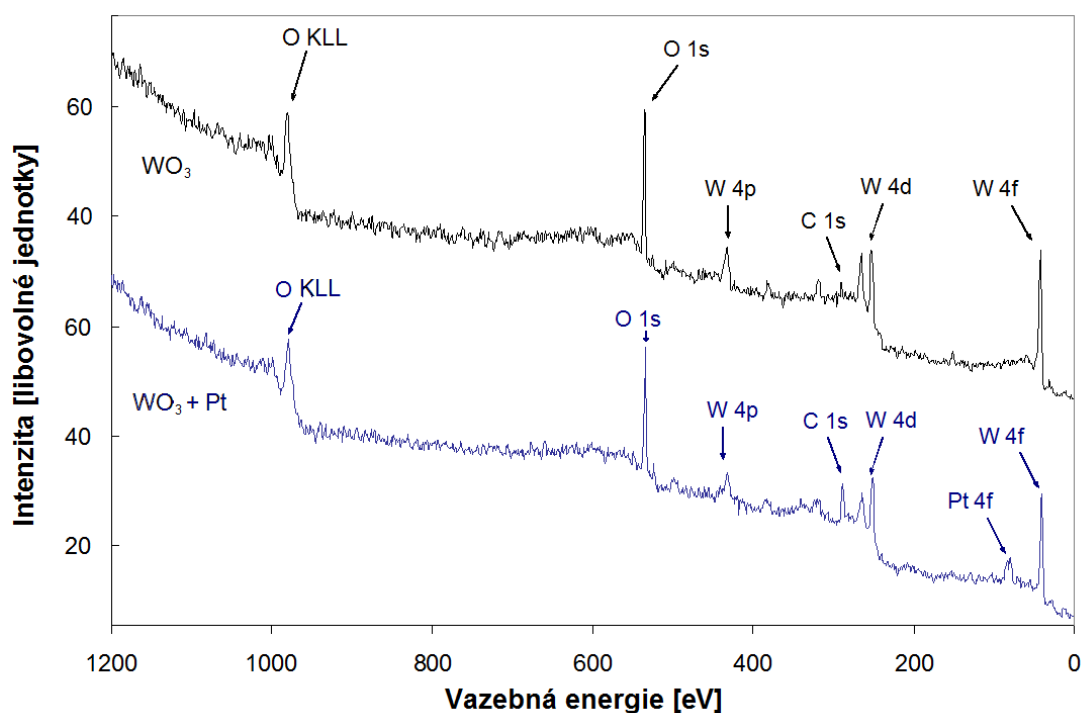
Obrázek 3.2: Snímek deponované vrstvy oxidu wolframu dopovaného platinou v místě schodu pořízený pomocí AFM

Na obrázcích 3.1 a 3.2 je viditelný schod mezi naprášenou vrstvou a substrátem v místě odstraněné tečky. Tloušťka wolfram-oxidové vrstvy je 56 nm a vrstvy s příměsí platiny je 67 nm. Doba potřebná k depozici vrstvy čistého oxidu wolframu o tloušťce 30 nm tedy je 16 min. Pro vrstvu s platinou je tato doba kratší a činí 13,5 min.

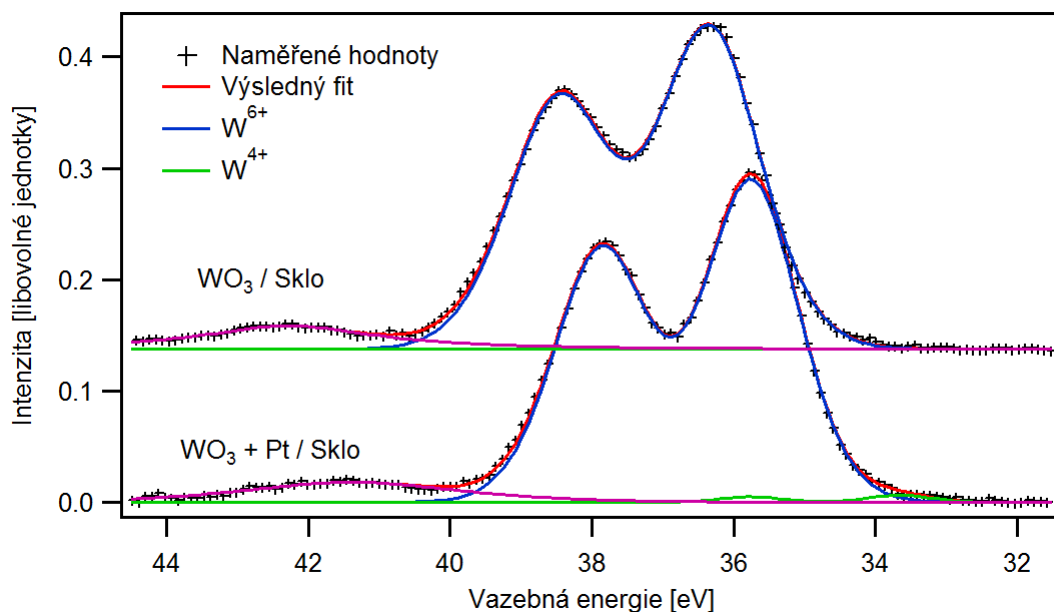
Dále byly stejným způsobem připraveny vzorky čistého oxidu wolframu a oxidu wolframu s 20% příměsí platiny o tloušťce vrstvy 30 nm deponované na vyleštěné sklo. To se před depozicí očistilo v ultrazvukové pračce. Povrchové složení těchto vzorků, tedy složení deponované vrstvy, bylo zkoumáno metodou XPS v režimu FAT (Fixed Analyser Transmission). Široké fotoelektronové spektrum na obrázku 3.3 ukázalo, že vrstva kromě wolframu a kyslíku obsahuje také uhlík na vazebné energii 285 eV, který pochází z povrchové kontaminace vzorku v důsledku vystavení atmosférickému vzduchu. Detekovaný signál uhlíku je možné použít ke zjištění velikosti posunu a následné opravě XPS spektra, které je posunuto k vyšším vazebným energiím v důsledku nabíjení vzorku. Linie wolframu W 4f jsou v důsledku spin-orbitální interakce rozštěpeny na dublet W 4f_{7/2} – 4f_{5/2} se vzdáleností emisních linií 2,1 eV a poměrem intenzit 1,3. Z detailního pohledu na fotoelektronové spektrum W 4f na obrázku 3.4 lze vyvodit, že wolfram přítomný ve vzorku se nachází v oxidovém stavu W⁶⁺ o vazebné energii 36,3 eV, který odpovídá

krystalické formě oxidu wolframového WO_3 . Na obrázku 3.4 si lze také všimnout signálu na vazebné energii 42,2 eV, který odpovídá linii wolframu $\text{W } 5p_{3/2}$.

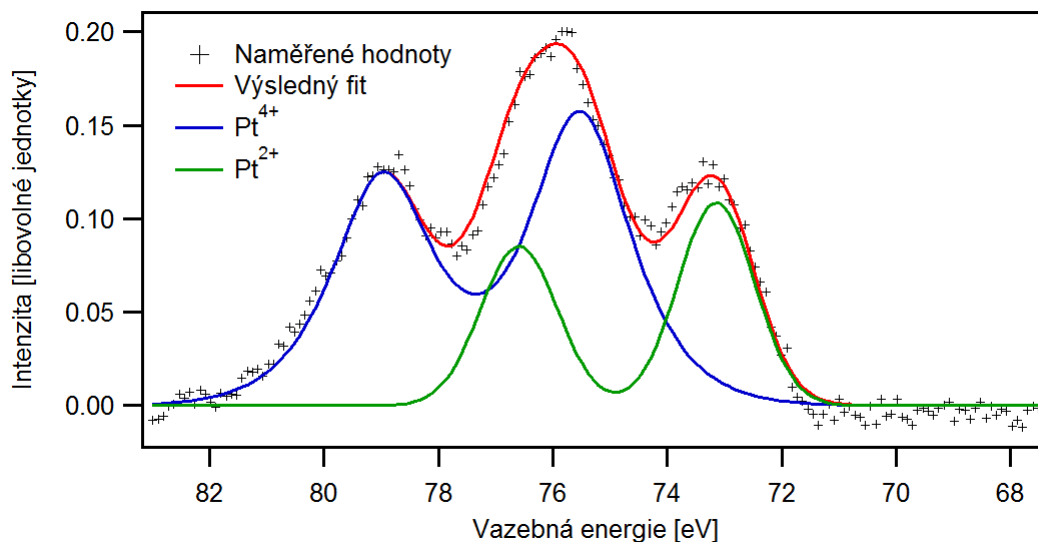
Složení vrstvy oxidu wolframu dopovaného platinou je téměř stejné jako vrstvy čistého oxidu wolframu, navíc obsahuje pouze platinu. To vyplývá ze širokého XPS spektra na obrázku 3.3. Na detailním měření emisní linie $\text{W } 4f$ na obrázku 3.4 je vidět, že wolfram je zde opět v oxidovém stavu W^{6+} o vazebné energii 35,7 eV. Na rozdíl od čisté oxidové vrstvy se zde nachází ještě slabé zastoupení stavu W^{4+} na vazebné energii 33,6 eV, který odpovídá defektům na povrchu (kyslíkovým vakancím). Z detailního spektra platiny $\text{Pt } 4f$ na obrázku 3.5 je patrné, že platina se nachází ve dvou oxidových stavech: Pt^{2+} na vazebné energii 73,1 eV a Pt^{4+} na vazebné energii 75,5 eV. Tyto stavy odpovídají oxidům platiny PtO a PtO_2 . Dublety platiny vznikly rozštěpením hladiny 4f spin-orbitální interakcí na komponenty $\text{Pt } 4f_{7/2}$ a $\text{Pt } 4f_{5/2}$ se vzdáleností linií 3,4 eV a s poměrem intenzit 1,3.



Obrázek 3.3: Široká XPS spektra po přípravě vrstvy čistého oxidu wolframu na skle (nahore) a dopovaného platinou (dole)



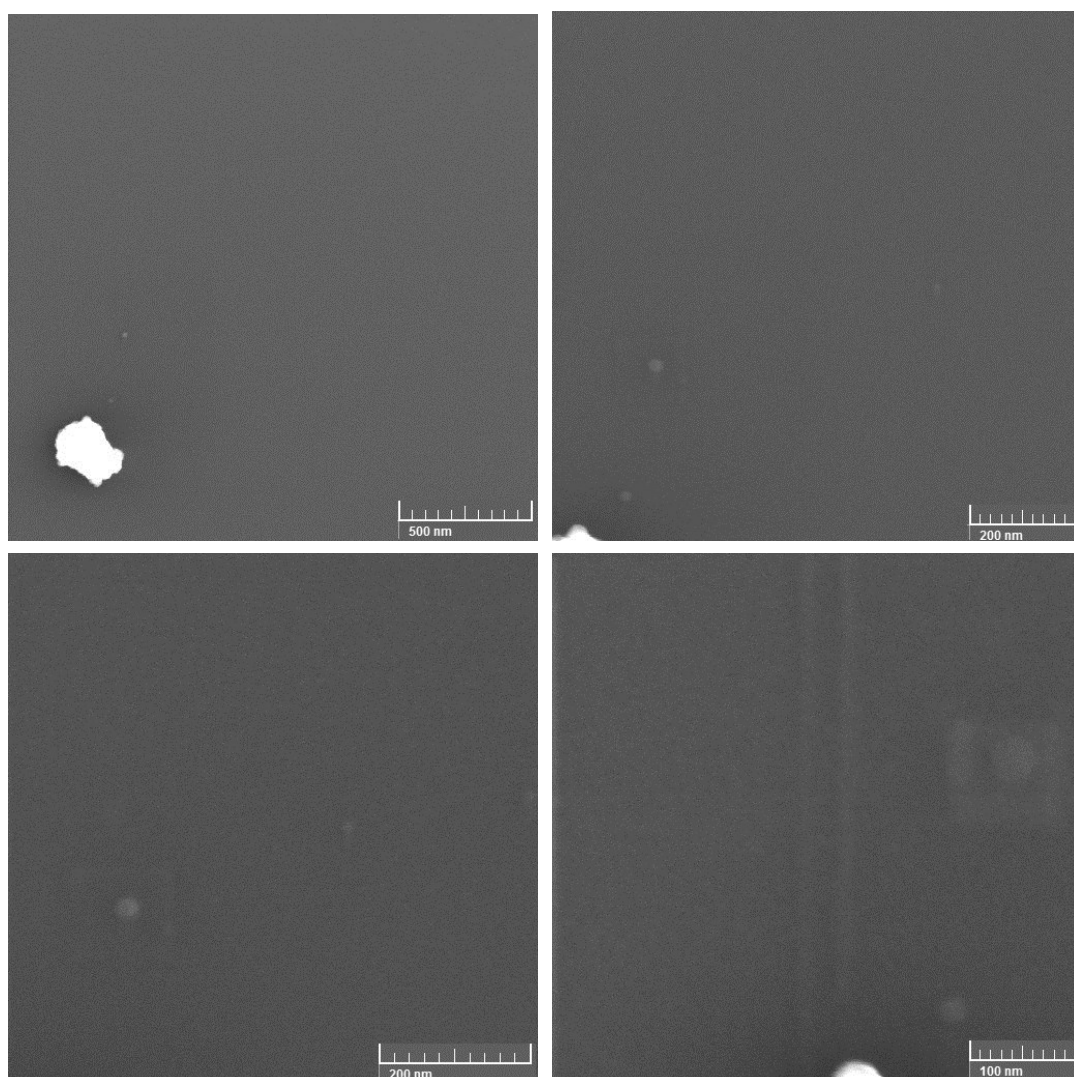
Obrázek 3.4: XPS spektra W 4f vrstvy čistého WO_3 na skle (nahore) a dopovaného platinou (dole) po přípravě



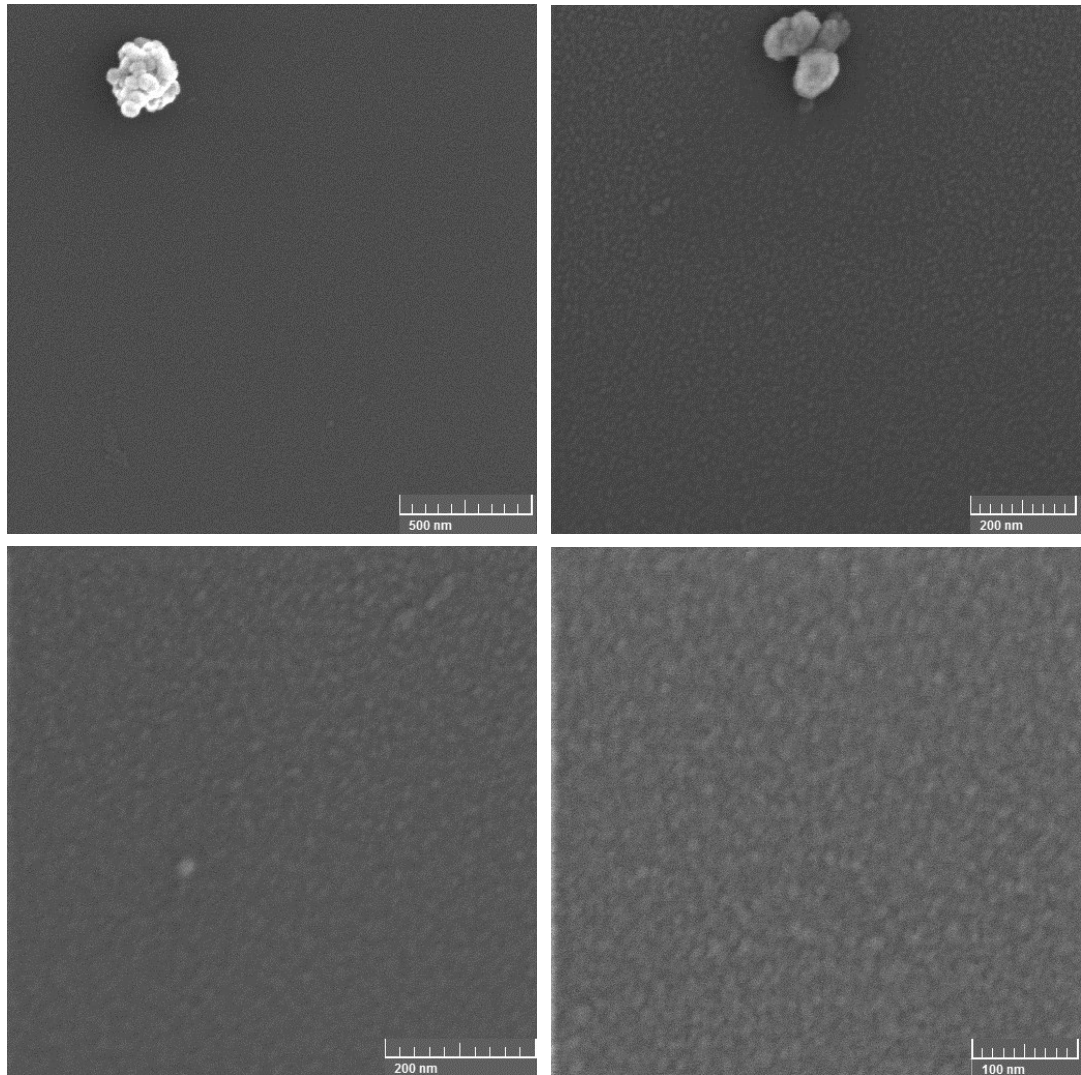
Obrázek 3.5: XPS spektrum Pt 4f vrstvy WO_3 na skle dopované platinou po přípravě

Protože vrstvy málo vodivého oxidu wolframu byly naprášeny na nevodivém substrátu, docházelo při měření morfologie pomocí řádkovacího elektronového mikroskopu (SEM) k nabíjení vzorku. To znemožnilo použití SEM k zjištění hrubosti naprášených vrstev. Z tohoto důvodu byla ještě připravena vrstva, jak čistého oxidu wolframu, tak s příměsí platiny, na lépe vodivý křemík. Ten již byl schopný odvádět

elektrony pocházející z elektronového svazku SEM, a bylo tedy možné změřit hrubost povrchu deponované vrstvy. Měření morfologie proběhlo při různých zvětšeních. Ze všech pořízených snímků lze usoudit, že naprášené vrstvy oxidu wolframu jsou homogenní a relativně rovné, až na drobné nečistoty nacházející se na povrchu (viz obrázek 3.6). Porovnáním s obrázkem 3.7 je možné pozorovat, že vrstvy dopované platinou jsou trochu hrubší než vrstvy čistého WO_3 a tedy, že příměs platiny způsobuje vyšší zrnitost vrstev.

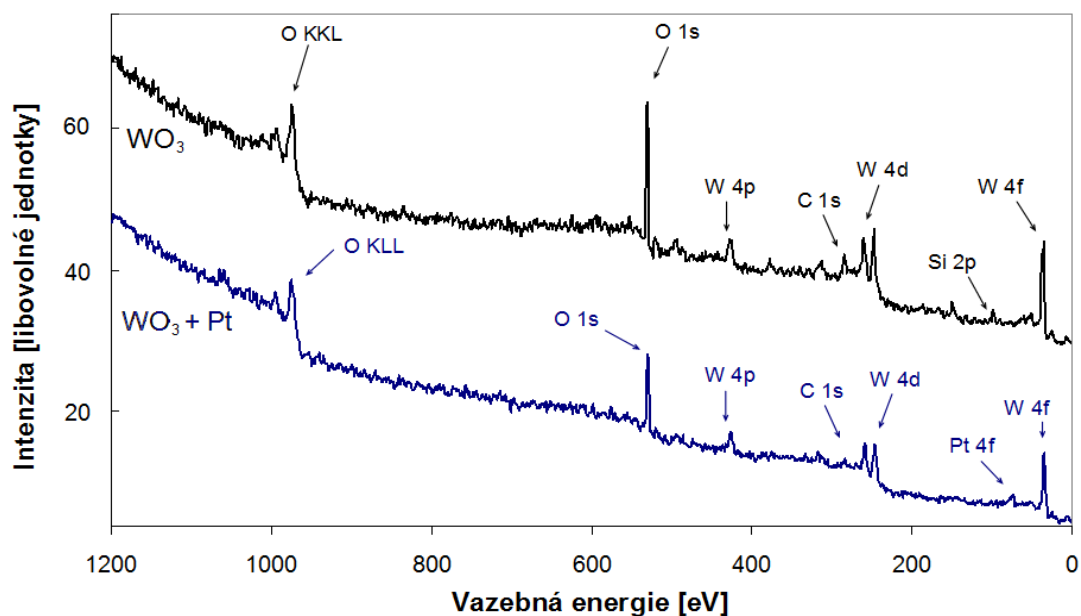


Obrázek 3.6: Snímky ze SEM vrstev WO_3 na křemíku po přípravě

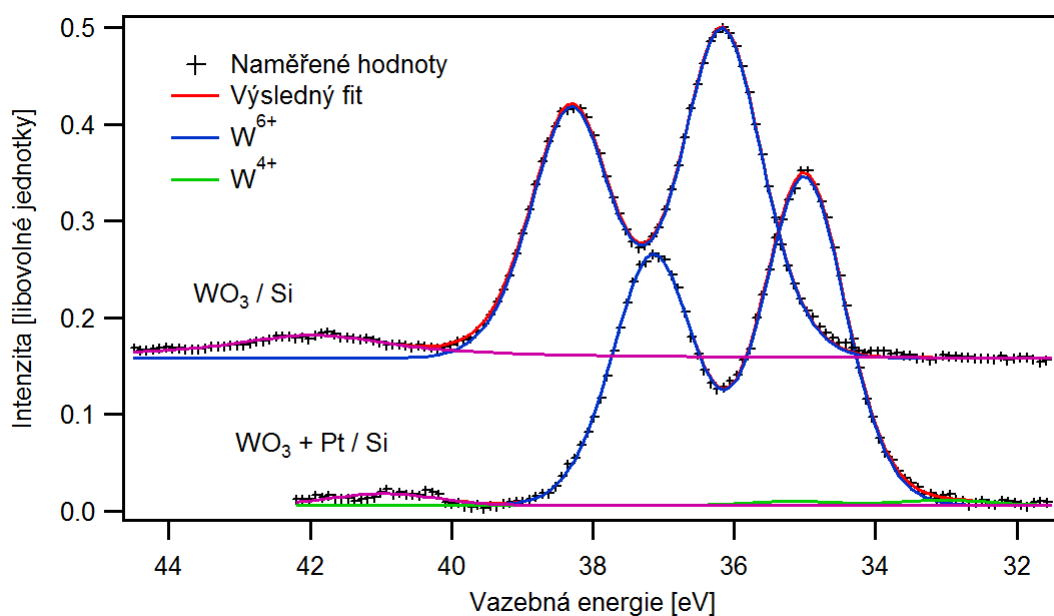


Obrázek 3.7: Snímky ze SEM vrstvy WO_3 na křemíku dopované platinou po přípravě

Chemické složení vrstev WO_3 naprášených na křemíku bylo pro kontrolu změřeno pomocí XPS. Ze změřených širokých spekter zobrazených na obrázku 3.8 je patrné, že složení vrstev naprášených na křemíku je shodné se složením vrstev na skle (obrázek 3.3), a že zde kromě uhlíku nejsou žádné další nečistoty. Detailní spektrum W 4f čisté oxidové vrstvy na obrázku 3.9 prozrazuje, že přítomný wolfram je také v oxidovém stavu W^{6+} . Jemu odpovídající dublet se od dubletu W^{6+} čisté vrstvy deponované na skle (obrázek 3.4) liší pouze ve tvaru, což je způsobeno tím, že pološířka komponent dubletu W^{6+} čisté vrstvy na křemíku je menší než pološířka dubletu čisté vrstvy na skle.



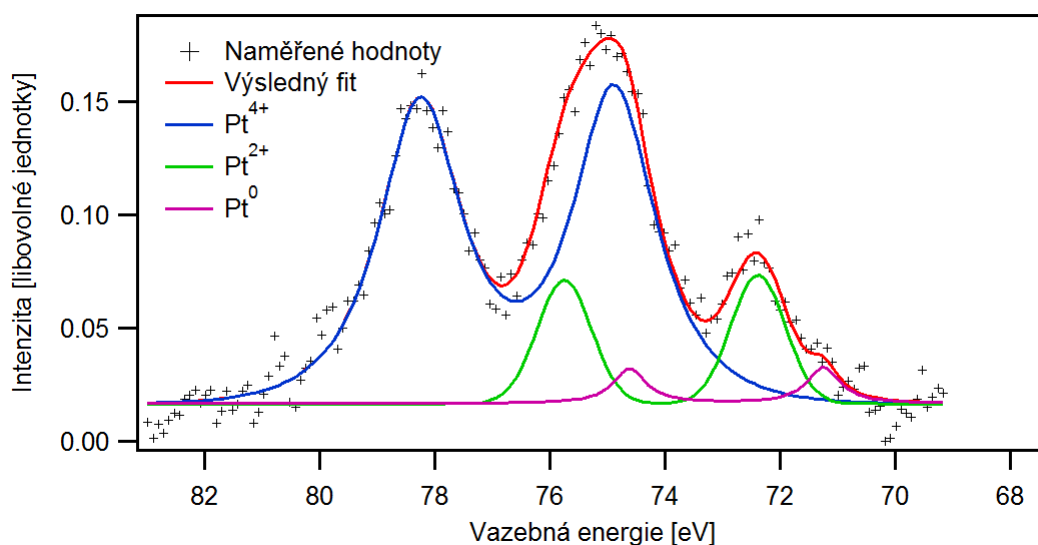
Obrázek 3.8: Fotoelektronová spektra vrstvy čistého (nahore) a platinou dopovaného (dole) oxidu wolframu po depozici na křemík



Obrázek 3.9: Fotoelektronové spektrum W 4f vrstvy čistého (nahore) a platinou dopovaného (dole) oxidu wolframu po depozici na křemík

Chemický stav wolframu v platinou dopované vrstvě deponované na křemíku, který lze vyčíst z obrázku 3.9, se také příliš neliší od stejné vrstvy deponované na skle (obrázek 3.4). Dublet W^{6+} vrstvy na křemíku je vůči dubletu vrstvy na skle pouze posunutý k nižší vazebné energii a jeho pološířka je také menší. Rozdíly v pološířkách a ve vazebných energiích obecně souvisí s různou morfologií

a s interakcí se substrátem. Zde mohou být tyto rozdíly vysvětleny tím, že povrch vyleštěného skla, na který byl vzorek deponován, je hrubší než povrch křemíku. Detailní linie platiny Pt 4f (obrázek 3.10) prozrazují, že tato vrstva ve srovnání s vrstvou připravenou na skle obsahuje větší podíl platiny ve stavu Pt^{4+} na úkor stavu Pt^{2+} . Také navíc obsahuje malé množství kovové platiny, jejíž dublet je na vazebné energii 71,2 eV.



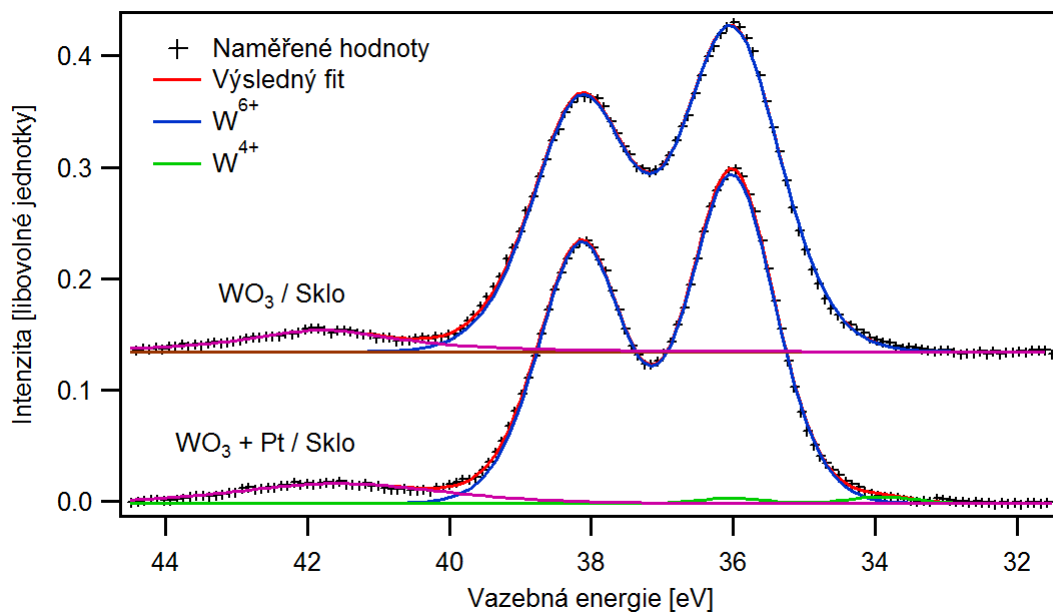
Obrázek 3.10: Fotoelektronové spektrum Pt 4f vrstvy oxidu wolframu dopované platinou po depozici na křemík

3.2 Stabilizace vzorků

Senzorické vlastnosti vrstev budou zkoumány při vyšší než pokojové teplotě. Vyšší teplota totiž urychluje desorpční procesy na povrchu vzorků a navíc při pokojové teplotě má oxid wolframu příliš velký odpor, který znemožňuje užití vrstvy jako odporového senzoru. Protože vlivem teploty dochází ke změnám v morfologii a v chemickém stavu tenkých vrstev a tedy i sensorických vlastností, byly vzorky předem stabilizovány ohřevem na vzduchu při 350 °C po dobu 150 min.

Chemický stav stabilizovaných vrstev byl změřen pomocí XPS. Široká fotoelektronová spektra čistého i platinou dopovaného oxidu wolframu se shodují se spektry změřenými před ohřevem (a nemá tedy cenu je zobrazovat). To znamená, že během manipulace se vzorky ani během jejich ohřevu nedošlo k pozorovatelnému znečištění jejich povrchu. Z detailních spekter wolframu čistého

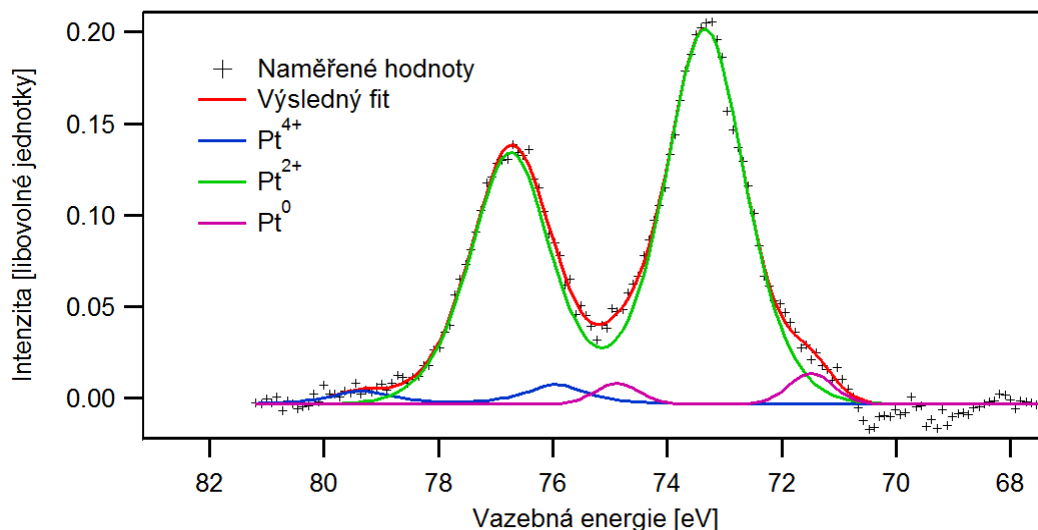
a modifikovaného vzorku na obrázku 3.11 vyplývá, že během ohřevu ani jednoho ze vzorků nedocházelo k redukci ani k oxidaci WO_3 . Porovnáním spektra čistého vzorku s jeho spektrem před ohřevem (obrázek 3.4) vidíme, že ohřev způsobil pokles pološířky komponent dubletu W^{6+} a jeho posun k nižší vazebné energii. Tyto změny jsou pravděpodobně způsobeny změnou morfologie, kdy došlo ke zvětšení krystalových zrn WO_3 .



Obrázek 3.11: XPS spektrum W 4f čisté (nahore) a platinou dopované (dole) vrstvy oxidu wolframu na skle po ohřevu na vzduchu

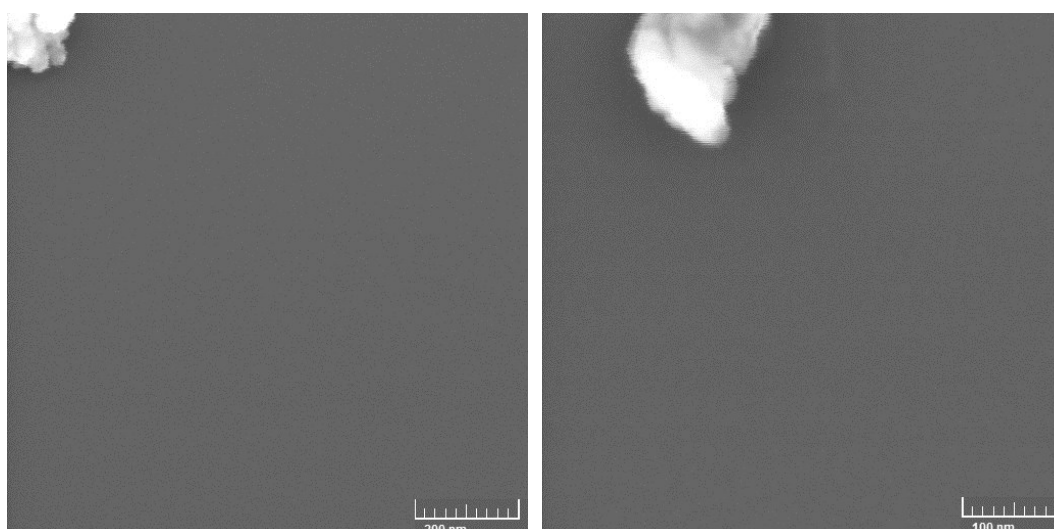
Z linie wolframu W 4f vrstvy WO_3 dopované platinou (viz obrázek 3.11) vyplývá, že wolfram zůstal ve stavu W^{6+} . V porovnání s neohřátým vzorkem (obrázek 3.4) došlo k podobným změnám jako u čistého vzorku, avšak dublet W^{6+} se tentokrát posunul k vyšší vazebné energii. Polohy dubletů W^{6+} čisté i platinou dopované vrstvy jsou po ohřevu stejné, zatímco před ohřevem byly vůči sobě trochu posunuty. Z detailního spektra platiny Pt 4f na obrázku 3.12 je zřejmé, že většina platiny přítomné ve vzorku se nachází ve formě PtO na vazebné energii 73,3 eV. Zbytek platiny je ve formě PtO_2 na vazebné energii 75,9 eV a ve formě kovové platiny na vazebné energii 71,5 eV. Porovnáním tohoto spektra se spektrem neohřátého vzorku lze usoudit, že během ohřevu se PtO_2 , kterého bylo v neohřátém vzorku více než PtO, redukoval na PtO a jeho menší část pak na kovovou platinu.

Odlíšné posuvy emisních linií ve spektrech W 4f po ohřevu u čistých a platinou dopovaných vzorků je možné vysvětlit jednak odlišnou morfologií vrstev a také interakcí s platinou vytvářením směsného oxidu.

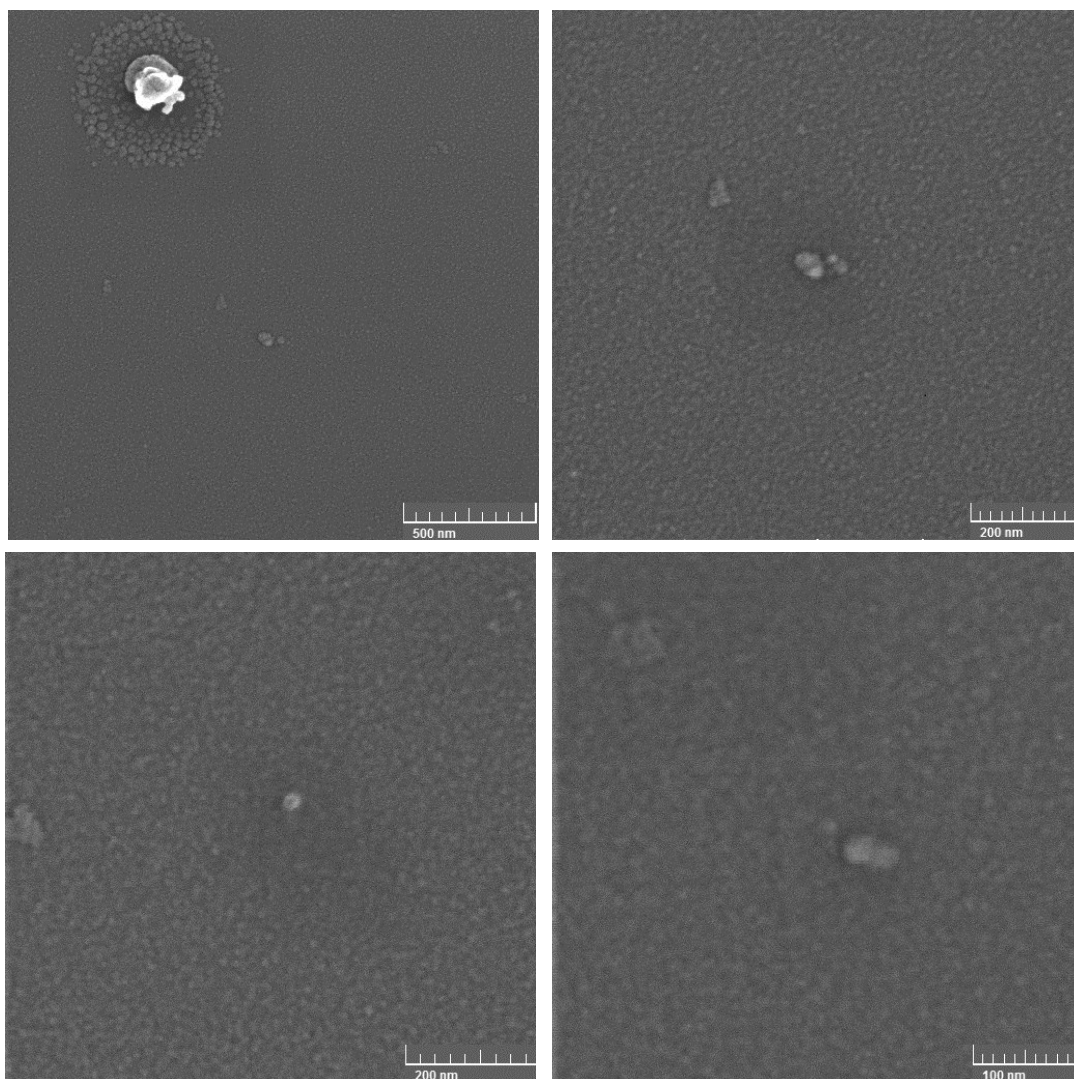


Obrázek 3.12: XPS spektrum Pt 4f vrstvy oxidu wolframu na skle dopované platinou po ohřevu na vzduchu

Ke změření morfologie stabilizovaných vzorků pomocí SEM byly opět použity vzorky deponované na křemíku. Ze získaných snímků na obrázku 3.13 vyplývá, že vrstva čistého oxidu wolframu zůstala rovná i po ohřevu. Ze snímků vrstvy dopované platinou na obrázku 3.14 je vidět, že během ohřevu dochází k mírnému zvětšení zrn a vytvoření zrnité struktury v okolí nečistot (viz obrázek 3.14 vlevo nahoře).



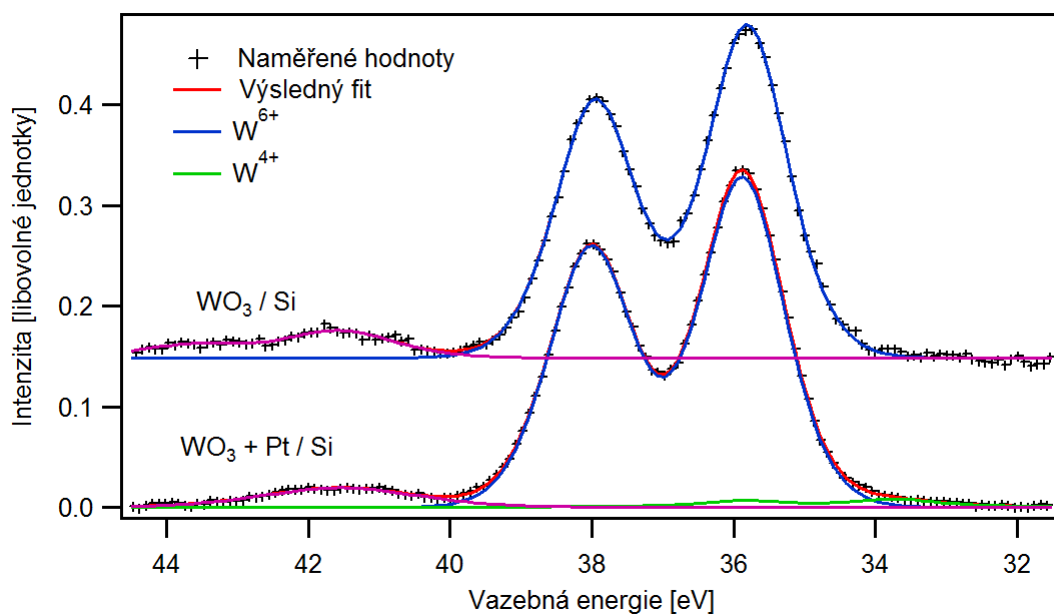
Obrázek 3.13: Snímky ze SEM vrstev WO₃ po ohřevu na vzduchu



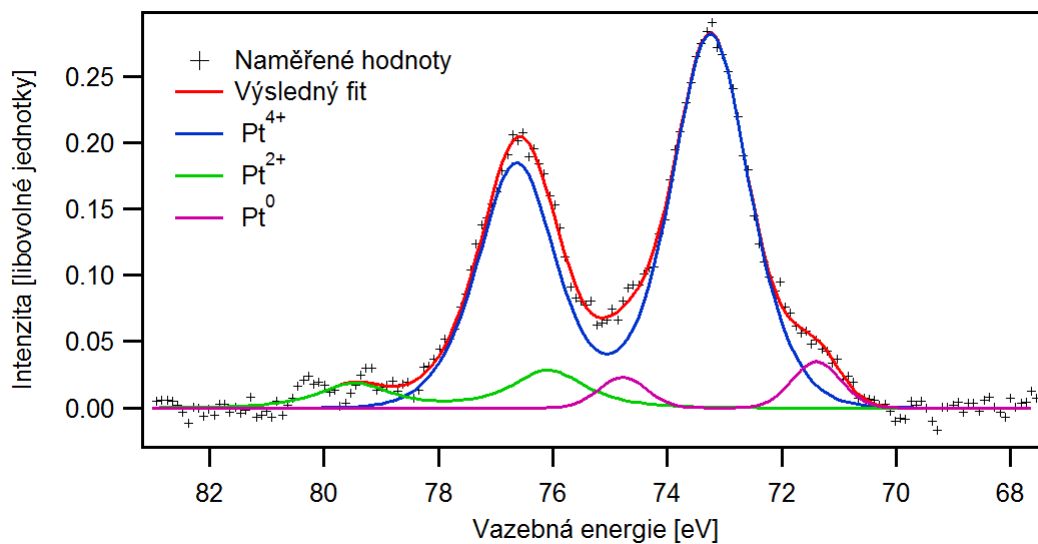
Obrázek 3.14: Snímky ze SEM vrstev WO_3 dopované platinou po ohřevu na vzduchu

Chemický stav vrstev deponovaných na křemíku po ohřevu byl pro kontrolu změřen pomocí XPS. Z detailního fotoelektronového spektra W 4f na obrázku 3.15 vyplývá, že během ohřevu nedošlo ke změně oxidového stavu wolframu přítomného v čisté ani v modifikované vrstvě stejně jako u vrstev deponovaných na skle. Dublety wolframu odpovídající stavu W^{6+} čistého a modifikovaného vzorku jsou po ohřevu na stejné vazebné energii, zatímco před ohřevem byly vůči sobě posunuty. Avšak na rozdíl od vzorků na skleněném substrátu nedošlo během ohřevu ke změně tvaru spektra W 4f. Z toho můžeme usoudit, že morfologické změny vrstev připravených na křemíku způsobené ohřevem jsou méně výrazné než na skle. Z detailního fotoelektronového spektra platiny Pt 4f zobrazeného na obrázku 3.16 je patrné, že většina přítomné platiny je ve stavu Pt^{2+} . Zbytek platiny se nachází ve

stavu Pt^{4+} a Pt^0 . Stejně jako u vzorku deponovaného na skle se tedy PtO_2 v této vrstvě během ohřevu redukoval na PtO .



Obrázek 3.15: XPS spektrum W 4f vrstvy čistého (nahore) a platinou dopovaného (dole) oxidu wolframu deponovaných na křemíku po ohřevu na vzduchu



Obrázek 3.16: XPS spektrum Pt 4f vrstvy oxidu wolframu dopovaného platinou deponované na křemíku po ohřevu na vzduchu

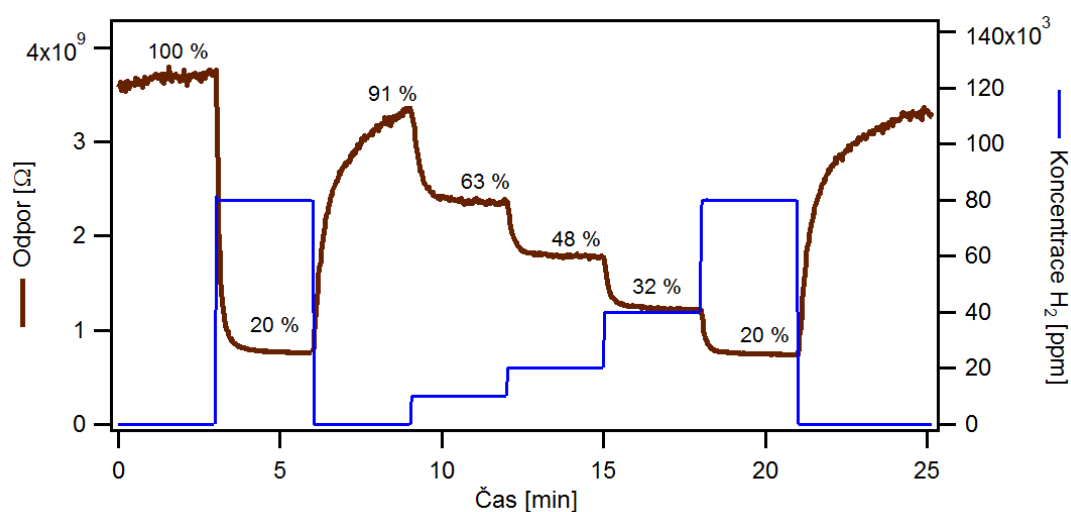
3.3 Studium senzorických vlastností

Plynově senzorické vlastnosti vzorků byly měřeny v testovací stanici senzorů už dříve vytvořené podle návrhů Stanislava Haviara. Elektrické spojení aparatury se vzorkem bylo zajištěno pomocí čtyř hrotů, které byly šroubovým mechanismem přitlačovány ke vzorku. Pro zlepšení elektrického kontaktu byly hroty pomazány stříbrnou pastou. Vzorky se po umístění do reakční komory stanice zahřály na požadovanou pracovní teplotu. Po několika hodinách došlo k zaschnutí stříbrné pasty, čímž se stabilizoval elektrický kontakt. Vzorky byly již během této doby vystaveny pracovnímu plynu, který je zbavoval kyslíkových nečistot (díky reakci vodíku s chemisorbovaným kyslíkem) a také stabilizoval jejich plynově senzorické vlastnosti (interakcí oxidové vrstvy s vodíkem – viz popis XPS spekter níže).

Měření odporu probíhalo dvoubodovou metodou, kdy byly vybrány dva hroty s nejlepším elektrickým kontaktem (vykazující nejrozumnější chování). Čtyřbodovou metodu nebylo bohužel možné použít v důsledku příliš velkého odporu oxidových vrstev. Na hroty se přiložilo konstantní napětí 4 V a měřila se velikost elektrického proudu. Odpor vrstev byl pak počítán pomocí Ohmova zákona. Pracovní atmosféra v komoře byla udržována průtokem pracovního plynu, jehož velikost zůstávala během celého měření konstantní a pro všechny vzorky byla 240 sccm (standard cubic centimeters per minute – standardní kubický centimetr za minutu). Pracovní plyn byl tvořen syntetickým vzduchem (78 dílů dusíku a 21 dílů kyslíku), do kterého byl pomocí počítače na požadovanou koncentraci přimícháván vodík.

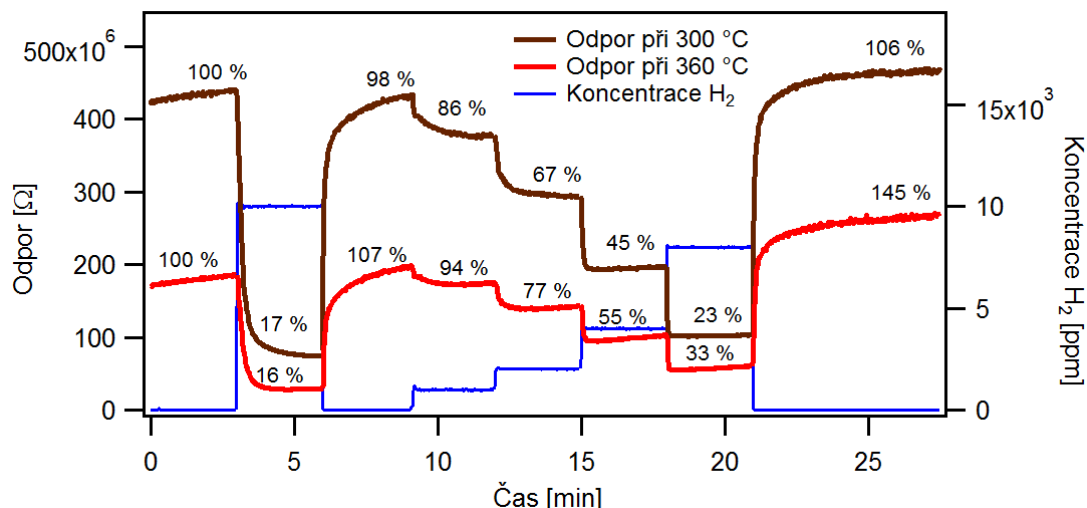
Čistá vrstva oxidu wolframu byla nejprve vystavena 80 000 ppm (parts per million) vodíku, pak jeho koncentrace klesla na nulovou hodnotu. Po té se schodovitě zvyšovala od 10 000 ppm do 80 000 ppm, kdy se po každých třech minutách zdvojnásobila. Změny elektrického odporu této vrstvy, který se pohybuje v řádu gigaohmů, v závislosti na změnách koncentrace vodíku při pracovní teplotě 300 °C můžeme pozorovat na obrázku 3.17. Popisky na tomto obrázku udávají podíl (v procentech) saturační hodnoty odporu vrstvy při expozici dané koncentrace vodíku k jejímu odporu při jeho nulové koncentraci. Z obrázku 3.17 je patrné, že odpor této čisté vrstvy se se změnou koncentrace neměnil lineárně. Velikost změny

odporu dokonce klesala s rostoucí změnou koncentrace vodíku. Citlivost senzoru na expozici 8 % vodíku (definovaná jako podíl rozdílu odporů vrstvy na vzduchu a při expozici dané koncentraci vodíku k odporu vrstvy na vzduchu) je 80 %. Odpor vrstvy při stejné expozici klesl o 90 % své celkové změny za 17 s (tzv. doba odezvy). Doba úplného zotavení vrstvy je větší než tři minuty, po kterých se odpor vrstvy vrátil pouze na 91 % své původní hodnoty. Nejnižší koncentraci, kterou tato vrstva dokázala při 300 °C průkazně zaznamenat, byla 2 500 ppm.



Obrázek 3.17: Časový vývoj elektrického odporu čisté vrstvy oxidu wolframu při teplotě 300 °C v závislosti na koncentraci vodíku v syntetickém vzduchu

Platinou dopovaná vrstva WO₃ vykazovala stejné změny odporu už při nižších koncentracích vodíku. Díky tomu bylo možné snížit rozsah měřených koncentrací vodíku na 10 000 ppm. Pak byla opět měněna schodovitě, tentokrát ale jen do 8 000 ppm. Z obrázku 3.18 je patrné, že odpor této vrstvy při 300 °C je přibližně desetkrát menší než odpor čisté vrstvy WO₃ při stejné teplotě, což je způsobené přítomnou platinou. Změny odporu této vrstvy se na rozdíl od čisté vrstvy (obrázek 3.17) s rostoucími změnami koncentrace vodíku zvětšují, avšak ani zde lineárně. Senzorická citlivost této vrstvy na 10 000 ppm vodíku je 83 %. Zatímco doba úplné obnovy díky přítomné platině klesla ke třem minutám (a na 90 % své původní hodnoty se odpor vrátil už po jedné minutě), doba odezvy mírně vzrostla na 28 s.



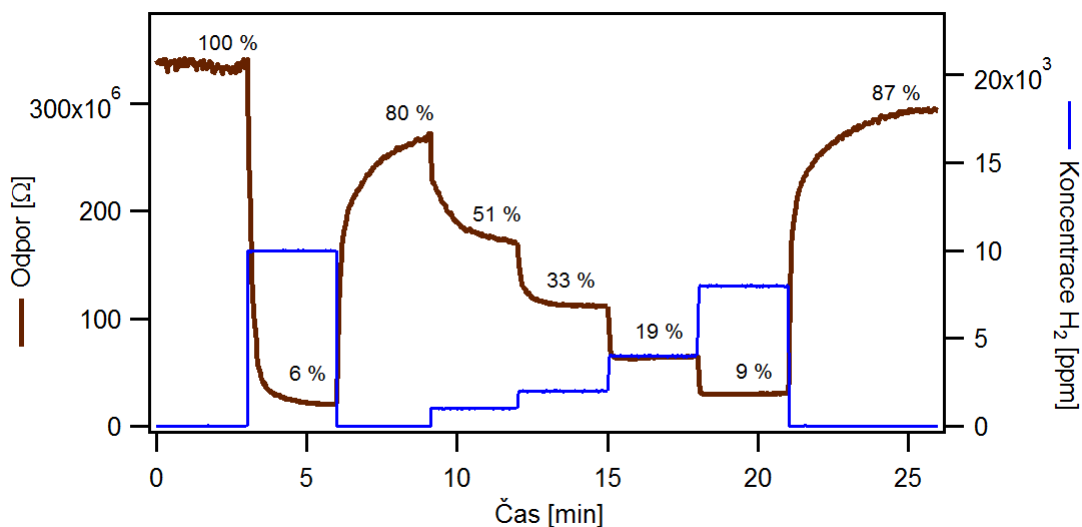
Obrázek 3.18: Časový vývoj elektrického odporu platinou dopované vrstvy oxidu wolframu při teplotě 300 °C a 360 °C v závislosti na koncentraci vodíku v syntetickém vzduchu

Zahřátím této vrstvy na 360 °C se její odpor zmenšil na méně než polovinu, což odpovídá polovodičové povaze WO_3 . Změny odporu při 360 °C se skokovými změnami koncentrace H_2 jsou ve skutečnosti větší, než které můžeme pozorovat na obrázku 3.18, neboť velikost odporu během měření bohužel rostla. Citlivost této vrstvy ani doba odezvy na expozici 1 % vodíku se se zvětšením teploty téměř nezměnily.

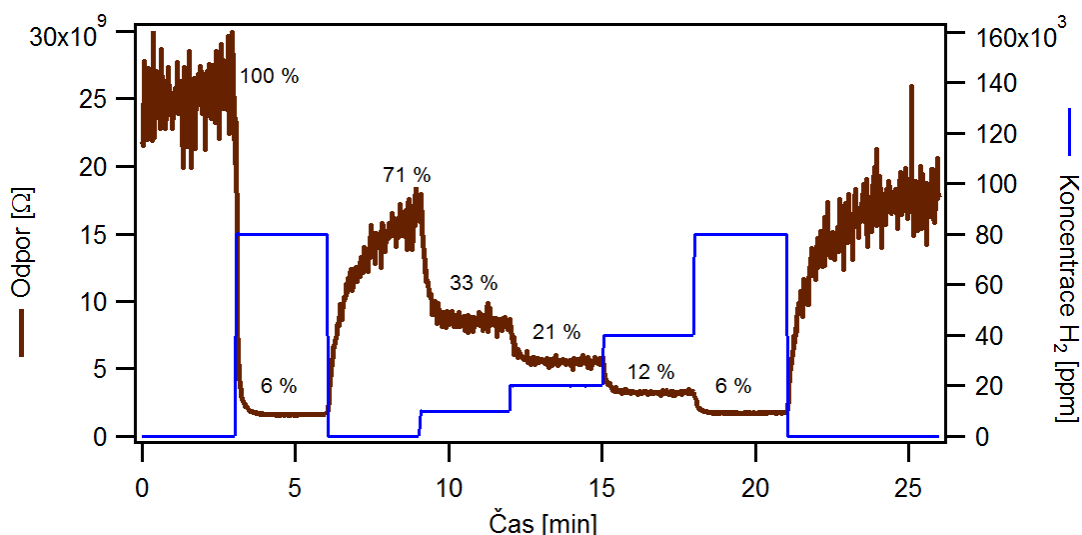
Při měření sensorických vlastností předem nestabilizované vrstvy oxidu wolframu (stabilizace vrstev – viz kapitola 3.2) s příměsí platiny bylo přiložené napětí na hrotech dokonce 4,95 V. Zatímco předem stabilizovaná vrstva se jako odporový senzor chovala od začátku, odezva nestabilizované vrstvy na vodík byla nejprve téměř náhodná. Postupem času se ale typická sensorická odezva objevila a začala se zvětšovat. Přibližně po půl dni se stabilizovala. Její sensorické vlastnosti byly pak podobné vlastnostem předem stabilizované vrstvy. Změny odporu této vrstvy s koncentrací vodíku lze pozorovat na obrázku 3.19: Její citlivost na 10 000 ppm vodíku je 94 % a doba odezvy na tutéž expozici je 23 s. Nevýhodou této vrstvy oproti předem stabilizované vrstvě (obrázek 3.18) je, že má delší doby odezvy a delší dobu obnovy.

Ještě horší sensorické vlastnosti vykazovala předem nestabilizovaná čistá vrstva oxidu wolframu. Ze začátku byl její odpor pro svoji velikost neměřitelný.

Během ohřevu se ale ve vrstvě WO_3 vytvářely kyslíkové vakance, které zajišťují její vodivost, a odpor tedy postupně klesal. Ani po dlouhé době neustaly oscilace odporu a ani jeho další pokles, což ztěžovalo měření sensorických vlastností, které je možné přibližně určit z obrázku 3.20. Přestože odpor této nestabilizované vrstvy po expozici 8 % vodíku klesl více než u stabilizované vrstvy, nelze ji jako senzor kvůli nestabilitě použít.



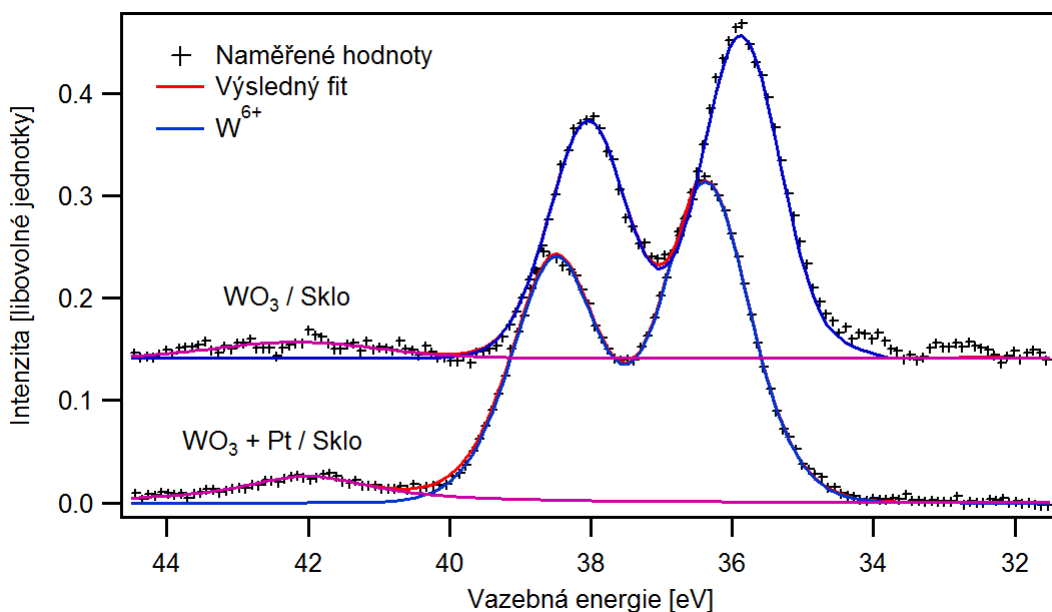
Obrázek 3.19: Časový vývoj elektrického odporu platinou dopované vrstvy oxidu wolframu, která nebyla předem ohřevem stabilizována, při pracovní teplotě 300 °C v závislosti na koncentraci vodíku v syntetickém vzduchu



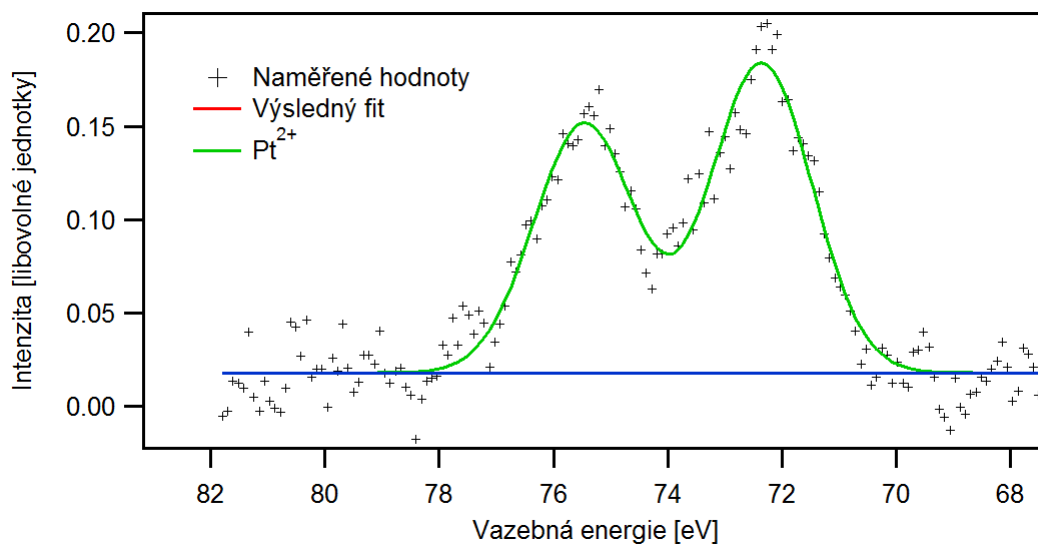
Obrázek 3.20: Časový vývoj elektrického odporu čisté vrstvy oxidu wolframu, která nebyla předem ohřevem stabilizována, při pracovní teplotě 300 °C v závislosti na koncentraci vodíku v syntetickém vzduchu

Vrstvy je tedy výhodné ohřevem předem stabilizovat. Jednak se tím zkrátí doba ustálení odezvy na změnu koncentrace a také se zlepší jejich senzorkové vlastnosti.

Změny v chemickém stavu oxidových vrstev proběhlé během detekování vodíku byly zjištěny pomocí XPS. Z důvodu poruchy technického vybavení rtg zdroje u metody XPS byla intenzita naměřeného signálu menší než u předchozích měření, a na naměřených spektrech tedy není možné pozorovat takové detaily. Z detailní linie wolframu W 4f na obrázku 3.21 je zřejmé, že během detekce došlo k posunu dubletu W^{6+} čisté vrstvy k nižší vazebné energii a ke zmenšení jeho pološířky. U modifikované vrstvy se dublet W^{6+} naopak posunul k vyšší vazebné energii a jeho pološířka se nezměnila. Fotoelektronové spektrum Pt 4f (obrázek 3.22) prozrazuje, že téměř všechna přítomná platina se nachází ve stavu Pt^{2+} . Případná malá zastoupení dalších stavů se kvůli malé intenzitě signálu nepodařilo naměřit. Změny ve spektrech mohou být vysvětleny změnou morfologie vrstev v důsledku interakce s vodíkem.



Obrázek 3.21: XPS spektrum W 4f čisté (nahore) a platinou dopované (dole) vrstvy oxidu wolframu po detekci vodíku



Obrázek 3.22: XPS spektrum Pt 4f vrstvy oxidu wolframu dopované platinou po detekci vodíku

Závěr

V rámci předložené bakalářské práce byly magnetronovým naprašováním připraveny čisté a platinou dopované tenké vrstvy oxidu wolframu na nevodivé sklo (za účelem měření sensorické odezvy) a na vodivý křemík (za účelem měření morfologie pomocí SEM). Fotoelektronová spektroskopie ukázala, že forma wolframu přítomného ve všech vrstvách odpovídá WO_3 . Modifikované vrstvy obsahovaly navíc pouze PtO_2 a v menším množství také PtO. Z rozdílů v XPS spektrech vrstev deponovaných na skle a na křemíku vyšlo najevo, že vrstvy na křemíku oproti vrstvám na skle vykazují ještě vyšší zastoupení PtO_2 na úkor PtO. Snímky z rastrovacího elektronového mikroskopu prozradily, že naprášené vrstvy jsou homogenní a relativně rovné. Trochu větší hrubost vykazovaly vrstvy dopované platinou.

Vlastnosti vrstev pak byly stabilizovány ohřevem na vzduchu. Fotoelektronová spektra ohřátých vrstev prozradila, že během ohřevu docházelo k částečné redukci PtO_2 na PtO a kovovou platinu. Snímky těchto vrstev získaných pomocí SEM ukázaly, že zatímco morfologie čistých vrstev se během ohřevu téměř nezměnila, u platinou dopovaných vrstev WO_3 došlo k drobnému nárůstu velikosti krystalových zrn.

Lepší plynově sensorické vlastnosti měla platinou dopovaná vrstva, neboť stejně velké změny odporu nastaly už při osmkrát menší koncentraci vodíku. Také doba obnovy této vrstvy byla ve srovnání s čistou vrstvou WO_3 kratší. Navíc odpor čisté vrstvy oxidu wolframu byl zhruba desetkrát větší než odpor platinou dopované vrstvy, která je tedy pro použití jako senzor vodíku vhodnější.

Seznam použité literatury

- [1] HULANICKI A., GLAB S., INGMAN F.: *Chemical sensors: definitions and classification*, 63 (9): 1247-1250, 1991
- [2] BOGUE R.: *Detecting gases with light: a review of optical gas sensor technologies*, Sensor Review 35 (2): 133-140, 2015
- [3] BHOGA S. S., SINGH K.: *Electrochemical solid state gas sensors: An overview*, Ionics 13 (6): 417-427, 2007
- [4] LOMPERSKI S., ANSELMINI M., HUHTINIEMI I.: *Ultrasonic and resistive hydrogen sensors for inert gas-water vapour atmospheres*, Measurement Science & Technology 11 (5): 518-525, 2000
- [5] HAVAIR STANISLAV: *Příprava a charakterizace nanostruktur pro katalýzu a detekci plynů*, (disertační práce), MFF UK, Praha, 2014
- [6] CHLUPOVÁ ŠÁRKA: *Kontaktování nanostruktur pro senzorická měření*, (bakalářská práce), MFF UK, Praha, 2014
- [7] YANG TAISHENG, ZHANG YUE, LI CHEN: *Large scale production of spherical WO₃ powder with ultrasonic spray pyrolysis assisted by sol-gel method for hydrogen detection*, Ceramics International, 40 (1): 1765-1769, 2014
- [8] GANBAVLEA V. V., MOHITEA S. V., KIMB J. H., RAJPURE K. Y.: *Effect of solution concentration on physicochemical and gas sensing properties of sprayed WO₃ thin films*, Current applied physics, 15 (2): 84-93, 2015
- [9] SOLIS J. L., SAUKKO S., KISH L. B., GRANQVIST C. G., LANTTO V.: *Nanocrystalline tungsten oxide thick-films with high sensitivity to H₂S at room temperature*, Sensors and Actuators B-Chemical, 77 (1-2): 316-321, 2001
- [10] NAKAGAWA H., YAMAMOTO N., OKAZAKI S., CHINZEI T., ASAKURA S.: *A room-temperature operated hydrogen leak sensor*, Sensors and Actuators B-Chemical 93 (1-3): 468-474, 2003

- [11] POLÁŠEK JAN: *Studium modelového systému kov/oxid wolframu metodou RHEED a metodami elektronových spektroskopii*, (Diplomová práce), MFF UK, Praha, 2012
- [12] PAVLÍKOVÁ ROMANA: *Příprava a charakterizace tenkých epitaxních vrstev oxidu wolframu*, (Diplomová práce), MFF UK, Praha, 2013
- [13] BINNIG G., QUATE CF., GERBER C.: *Atomic Force Microscope*, Physical Review Letters 56 (9): 930-933, 1986
- [14] POLÁŠEK JAN: *Studium modelového bimetalického systému Pt-Au/WO₃/W (110)*, (Bakalářská práce), MFF UK, Praha, 2010
- [15] MEIXNER H., LAMPE U.: *Metal oxide sensors*, Sensors and Actuators B-Chemical 32 (1): 61-69, 1996
- [16] KÚŠ PETER: *Studium plynových senzorů Pt – SnO_x*, (Diplomová práce), MFF UK, Praha, 2013
- [17] BARSAN N., WEIMAR U.: *Conduction model of metal oxide gas sensors*, Journal of Electroceramics , 7 (3): 143–167, 2001

Seznam použitých zkratek

- AFM – Mikroskop atomárních sil (Atomic Force Microscope)
- IMFP – Střední neelastická volná dráha elektronu v látce (Inelastic Mean Free Path)
- KFPP – Katedra fyziky povrchů a plazmatu
- ppm – Počet částic na milion (parts per million)
- RHEED – Difrakce rychlých elektronů na odraz (Reflection High Energy Electron Diffraction)
- sccm – Standardní kubický centimetr za minutu (standard cubic centimeters per minute)
- SEM – Rastrovací elektronový mikroskop (Scanning Electron Microscope)
- XPS – Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (X-ray Photoelectron Spectroscopy)