

**MATEMATICKO-FYZIKÁLNÍ
FAKULTA**
Univerzita Karlova

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Bc. Jiří Vojík

**Senzorické vlastnosti modifikovaných vrstev oxidu
wolframu**

Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí diplomové práce: doc. RNDr. Karel Mašek, Dr.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Fyzika povrchů a ionizovaných prostředí

Praha 2017

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval(a) 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 má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle §60 odst. 1 autorského zákona.

V Praze dne 9. 5. 2017

Podpis autora

Děkuji doc. RNDr. Karlu Maškovi, Dr. za jeho ochotu, odborné vedení této diplomové práce, za jeho rady a čas, který mi věnoval. Také děkuji RNDr. Janu Poláškovu, Ph.D. a Mgr. Romaně Šedivé za jejich rady a pomoc při měření. Dále děkuji Mgr. Petru Kúšovi za jeho pomoc a rady týkající se senzorických měření. V neposlední řadě také děkuji mé rodině za její podporu během mého celého studia.

Název práce: Senzorické vlastnosti modifikovaných vrstev oxidu wolframu

Autor: Bc. Jiří Vojík

Katedra: Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí diplomové práce: doc. RNDr. Karel Mašek, Dr., Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Abstrakt: Předmětem předložené práce je studium senzorických vlastností čistých, platinou dopovaných a zlatem dopovaných tenkých vrstev oxidu wolframu. Požadované vrstvy byly připraveny magnetronovým naprašováním na sklo a oxidovaný křemík. Jejich chemické složení bylo studováno metodou XPS. Jejich morfologie byla měřena pomocí AFM a SEM. Senzorická odezva vrstev v intervalu 1 000 až 10 000 ppm vodíku byla studována při teplotách od 100 do 350 °C. Ukázalo se, že během senzorických testů docházelo k částečné redukci oxidů platiny PtO₂ a PtO až na kovovou platinu a jejímu zapouzdření oxidem wolframovým. Citlivost dopovaných vrstev byla zvláště na nižší koncentrace vodíku mnohem vyšší než v případě čistých vrstev. V případě platinou dopovaných vrstev citlivost klesala s rostoucí teplotou na rozdíl od zlatem dopovaných vrstev, kde citlivost naopak s teplotou rostla. Zlato se po přípravě nacházelo ve dvou stavech – v kovovém a ve formě oxidu Au₂O₃. Během senzorických testů došlo k jeho redukci. Senzorické testy způsobily zvětšení krystalických zrn a v případě platinou dopovaných vrstev také výrazné zvýšení jejich hrubosti.

Klíčová slova: konduktometrický senzor, vodík, oxid wolframu, XPS

Title: Gas sensing properties of tungsten oxide thin films

Author: Bc. Jiří Vojík

Department: Department of Surface and Plasma Science

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

Abstract: The purpose of this thesis is a study of sensing properties of pure, platinum-doped and gold-doped tungsten oxide thin films. Required films were prepared by magnetron sputtering on glass and passivated silicon. Their chemical composition was investigated by XPS. The morphology of the films was measured using AFM and SEM. Sensing response of these films to hydrogen was investigated in the range from 1,000 to 10,000 ppm and temperatures between 100 and 350 °C. It was found that platinum oxides PtO₂ and PtO were partially reduced during the sensing tests. The possible encapsulation of the platinum by the tungsten oxide was discovered. The sensitivity of the metal doped films was much higher than the sensitivity of the pure films. In the case of platinum-doped films the sensitivity decreased with increasing temperature in contrast to the gold-doped films where the sensitivity increased. The gold was present in two metallic and oxidized states. The gold was reduced during the reactions with hydrogen. After the sensing tests, the size of crystalline grains increased and the platinum-doped films became coarser.

Keywords: conductometric sensor, hydrogen, tungsten oxide, XPS

Obsah

Úvod	2
1 Teoretická část	4
1.1 Současný stav problematiky	4
1.1.1 Konduktometrické senzory	5
1.2 Teoretické základy použitých metod	8
1.2.1 Fotoelektronová spektroskopie	8
1.2.2 Mikroskopie atomárních sil.....	12
1.2.3 Rastrovací elektronový mikroskop.....	15
1.2.4 Magnetronové naprašování.....	16
2 Experimentální část	18
2.1 Použité aparatury.....	18
2.1.1 XPS aparatura.....	18
2.1.2 Testovací stanice senzorů	19
2.2 Metodika měření a zpracovávání dat	20
2.2.1 Fotoelektronová spektra.....	20
2.2.2 Sensorické vlastnosti.....	20
2.3 Příprava vzorků	22
3 Výsledky	24
3.1 Čistá vrstva WO ₃	24
3.2 Vrstva WO ₃ s platinou	27
3.2.1 Časový vývoj sensorické odezvy.....	27
3.2.2 Teplotní závislost sensorické odezvy	33
3.3 Vrstva WO ₃ se zlatem.....	38
Závěr	45
Seznam použité literatury	47
Seznam použitých zkratk	51

Úvod

Předmětem řady výzkumů v současné době je hledání nových a pokud možno obnovitelných zdrojů energie, které by nahradily neekologická fosilní paliva, jejichž spalováním vznikají skleníkové plyny, a které by omezily znečišťování naší planety. Nejen z tohoto důvodu dochází k rychlému rozvoji mnoha technologií, které pracují s různými a často i nebezpečnými plyny. Mezi ně se řadí např. vodíkové nebo metanolové palivové články [1], které mají nahradit ropu, nebo fúzní reaktory, které by mohly nahradit uhelné a jednou možná i jaderné elektrárny.

S nebezpečnými plyny se hojně pracuje nejen v experimentální fyzice, ale také v průmyslu. Například vodík, který se vzduchem tvoří výbušnou směs, se používá jako redukční činidlo v metalurgii a při výrobě některých sloučenin (např. HCl a NH₃) v chemickém průmyslu, dále při sváření nebo řezání vodíko-kyslíkovým plamenem. Oxid uhelnatý, který je pro člověka velmi jedovatý, zase vzniká při výrobě oceli nebo nedokonalým hořením.

Mnohé z těchto plynů jsou však bezbarvé, nemají žádný zápach a nelze je detekovat lidskými smysly. K jejich monitorování a včasnému odhalení jejich případného úniku jsou proto potřeba plynové detektory nebo senzory, které převádějí koncentraci sledovaného plynu na elektrický signál. Snahou mnoha vědců tedy je vyvinout co nejcitlivější senzory s vysokou selektivitou a rychlou odezvou. Vhodnými kandidáty jsou konduktometrické senzory, jejichž základem je citlivá vrstva, která v přítomnosti sledovaného plynu mění svoji vodivost.

Vhodným materiálem ke konstrukci konduktometrického senzoru je oxid wolframový, který byl na Katedře fyziky povrchů a plazmatu již studován ve formě modelových systémů (např. v [2, 3]). Krystalografická struktura oxidu wolframového je tvořena různě vůči sobě natočenými osmistěny s šesti atomy kyslíku ve vrcholech a jedním atomem ve středu základní krystalografické buňky. Při teplotách od 17 do 330 °C tyto osmistěny tvoří monoklinickou mříž, jejíž parametry se blíží kubické [4]. Zajímavé vlastnosti WO₃ získává díky strukturálním defektům, a to kyslíkovým vakancím. Ty se chovají jako donory a zvyšují tak jeho vodivost [5]. Díky tomu, že tyto vakance jsou ovlivňovány adsorbovaným plynem [6], je oxid wolframu studován pro

detekci oxidů dusíku [7], amoniaku [8], oxidu uhelnatého [9], sulfanu [10] a v neposlední řadě také vodíku [11].

Senzorické vlastnosti oxidu wolframu se zlepšují jeho dopováním ušlechtilými kovy (Au, Pd, Pt), které mění jeho strukturu (deformují osmistěny [12]). Protože citlivost konduktometrického senzoru závisí na velikosti aktivní plochy citlivé vrstvy a ušlechtilé kovy jsou drahé, je potřeba připravovat vrstvy s co největším poměrem aktivního povrchu k objemu. Takovýto požadavek splňuje např. prášek. Tenká vrstva z práškového WO_3 připravená ultrazvukovou rozprašovací pyrolýzou dokonce vykazovala téměř lineární odezvu na koncentrace vodíku v rozsahu 100-1500 ppm [11]. Relativně velký povrch mívají také vrstvy připravené magnetronovým naprašováním či metodou sol-gel.

Předložená práce se zabývá sensorickými vlastnostmi čistých a platinou nebo zlatem dopovaných vrstev oxidu wolframu, které byly připraveny magnetronovým naprašováním. Chemické složení testovaných vrstev bylo sledováno rentgenovou fotoelektronovou spektroskopií, jejich morfologie pomocí mikroskopu atomárních sil a rastrovacího elektronového mikroskopu.

Diplomová práce je rozčleněna do tří číslovaných kapitol. První kapitola se skládá ze dvou částí. První část popisuje současný stav problematiky v oblasti plynových senzorů se zaměřením na konduktometrické, ve druhé části jsou pak vysvětleny teoretické základy použitých metod. Druhá kapitola se zabývá experimentálními podmínkami. Ve třetí kapitole, kterou lze rozdělit na tři základní části, jsou diskutovány samotné výsledky práce. První část popisuje nejen sensorické vlastnosti čistého oxidu wolframu, druhá část se zabývá vrstvami oxidu wolframového s platinou a třetí vrstvami WO_3 dopovanými zlatem.

Cílem této práce bylo připravit čisté a vzácnými kovy (Pt, Au) dopované vrstvy oxidu wolframu, změřit jejich chemické složení a chemický stav, jejich morfologii a porovnat jejich sensorickou odezvu na vodík.

1 Teoretická část

1.1 Současný stav problematiky

Plynový senzor dokáže na rozdíl od plynového detektoru, který jen zjišťuje přítomnost určitého plynu, určit i jeho koncentraci. Základní charakteristikou plynového senzoru je jeho citlivost S , která udává míru odezvy na určitou koncentraci měřeného plynu v dané atmosféře. Citlivost konduktometrického senzoru, který v přítomnosti zkoumaného plynu mění svůj elektrický odpor, na danou koncentraci c měřeného plynu je pak dána vztahem

$$S = \frac{R_0 - R_c}{R_0}, \quad (1.1)$$

kde R_c je odpor senzoru při jeho vystavení dané koncentraci plynu a R_0 je jeho ustálený odpor při nulové koncentraci měřeného plynu. Další důležitou vlastností plynových senzorů je rychlost odezvy, která se charakterizuje dobou, za kterou dosáhne odezva určité poměrné části (nejčastěji 90 %). Doba obnovy pak určuje čas potřebný k regeneraci senzoru. Pro plynové senzory je také důležitá schopnost reagovat jen na určité plyny, která se charakterizuje selektivitou, a časová stálost parametrů plynového senzoru, tedy stabilita.

Pro detekci plynů lze využít různé fyzikální metody, kdy se měří změna určitých vlastností senzoru, ke které dojde v důsledku vystavení sledovanému plynu. Podle jejich principu je možné je rozdělit následovně [13-16]:

- Optické senzory – využívají změn optických vlastností vznikajících v důsledku interakce analyzovaného plynu s citlivou částí senzoru. Měří se např. odrazivost měnící se v důsledku adsorpce analytu (kyslíkové senzory) nebo absorpance, kdy je světlo absorbováno buď samotným analytem, nebo jeho reakcí s vhodným indikátorem.
- Gravimetrické senzory – detekují změnu hmotnosti v důsledku nashromáždění analyzovaného plynu na povrchu speciální vrstvy. Zde se měří změna frekvence piezoelektrického oscilátoru [17] nebo změny v rychlosti akustických vln [18].

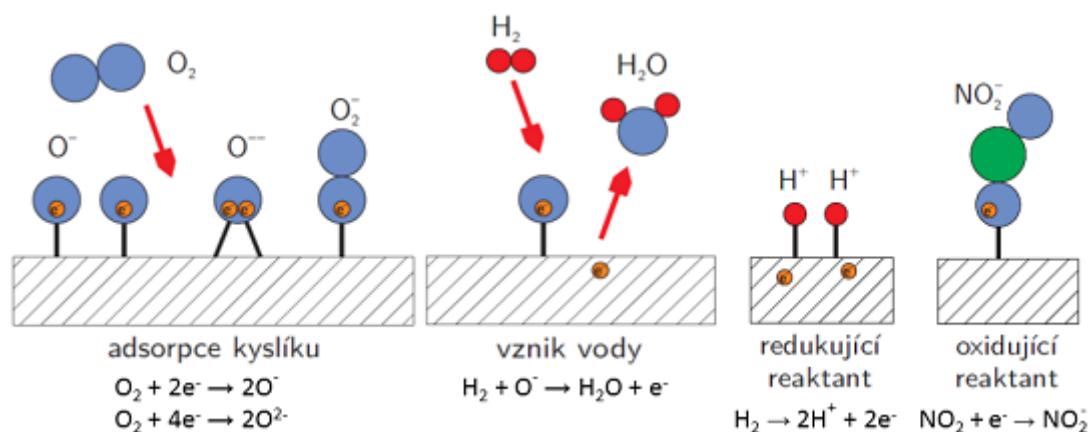
- Teplotní senzory – měří změnu teploty způsobenou chemickou reakcí s plynem nebo jeho adsorpcí (kalorimetrické senzory [19]). Plyn je možné detekovat také měřením změn teplotní vodivosti (např. detektory CO [20]).
- Magnetické senzory – jsou založené na změně paramagnetických vlastností. Používají se zejména k monitorování kyslíku [21].
- Elektrochemické senzory – zaznamenávají elektrochemickou interakci analytu s elektrodou. Patří sem např. potenciometrické senzory, které využívají pevné vysokoteplotní elektrolyty.
- Elektrické senzory – detekují změnu elektrických vlastností v důsledku interakce s analyzovaným plynem. Díky tomu je možné je jednoduše integrovat do různých elektrických přístrojů. Do této skupiny patří konduktometrické senzory měnící svoji elektrickou vodivost (odpor). Kromě rychlé odezvy a dobré citlivosti vynikají tyto senzory jednoduchostí a malými rozměry [22].

1.1.1 Konduktometrické senzory

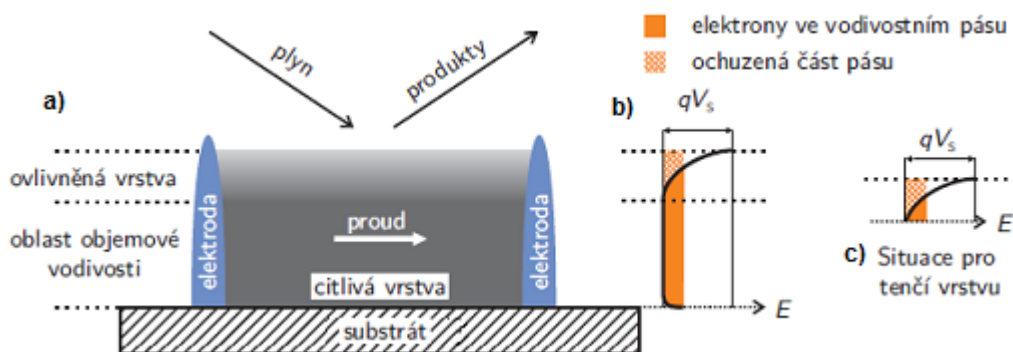
Princip konduktometrického senzoru je založen na změně jeho odporu vlivem detekovaného plynu: Na povrchu citlivé vrstvy dochází k disociaci adsorbovaného kyslíku ze vzduchu na atomární kyslíkové ionty. Ty k sobě vážou vodivostní elektrony citlivé vrstvy (obrázek 1.1), čímž u jejího povrchu vytvářejí elektronově ochuzenou vrstvu. Tím dojde ke snížení koncentrace nositelů náboje a odpor citlivé vrstvy vzroste. Redukční plyn (H_2 , CO, CH_4), kterému je senzor vystaven, na sebe naváže naadsorbovaný kyslík (v případě vodíku vzniká molekula vody, která odchází z povrchu pryč) a tím uvolní kyslíkem uvězněný elektron, což se projeví na snížení elektrického odporu citlivé vrstvy. Redukční plyn může také po adsorpci přímo předat své elektrony citlivé vrstvě (viz obrázek 1.1 – redukující reaktant). U oxidačních plynů (např. NO_2) jsou elektrony vázány samotným plynem, což způsobí další nárůst elektrického odporu.

Z výše popsaného principu je zjevné, že detekovaný plyn ovlivňuje pouze elektrony blízké povrchu. Tloušťka elektronově ochuzené vrstvy (u kompaktních vrstev) odpovídá Debyeově délce λ_D v daném materiálu [23], která se pohybuje v řádu

nanometrů (např. pro WO_3 je přibližně 5 nm [24]). Z tohoto důvodu se jako konduktometrické senzory používají tenké vrstvy (čím větší poměr aktivního povrchu ku objemu tím větší citlivost). U vrstev, jejichž tloušťka je mnohem větší než Debyeova délka, totiž převládá objemový proud procházející oblastí neovlivněnou povrchovými procesy (obrázek 1.2), a změny jejich odporu jsou tak mnohem menší než u tenkých vrstev. Tenkovrstvé senzory mívají také rychlejší odezvu [25] a jejich povrch je tvořen menšími zrn, což bývá také výhodné (rozměrový jev [26, 27]).



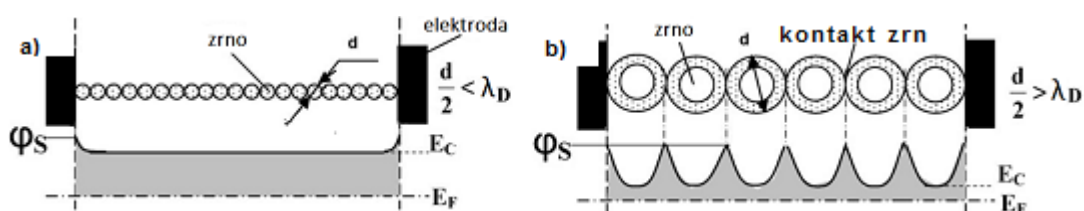
Obrázek 1.1: Princip konduktometrického senzoru. Odpor senzoru vzroste po adsorpci kyslíku nebo oxidujícího reaktantu, a naopak poklesne při adsorpci redukcujícího plynu nebo za vzniku vody [23]



Obrázek 1.2: Schéma ovlivnění citlivé vrstvy adsorbovaným plynem (a) a vliv této adsorpce na vodivostní pás tlusté (b) a tenké vrstvy (c) [23]

Adsorbované ionty O^- nejenže snižují koncentraci nositelů náboje, ale také ohýbají valenční a vodivostní pás v blízkosti povrchu. Tím u zrnitých vrstev vytvářejí potenciálovou bariéru (tzv. Schottkyho dvojitá bariéra [28, 29]) na rozhraní zrn, která snižuje pohyblivost nositelů náboje a tím dochází k dalšímu nárůstu elektrického odporu vrstvy. Tato bariéra se projevuje především u zrn, jejichž poloměr r je větší než Debyeova délka (obrázek 1.3 b). V tomto případě je citlivost senzoru částečně

nezávislá na velikosti zrn [22]. Více závisí na tvarech přechodu mezi zrny [23]. Menší zrna ($r < \lambda_D$) se na vytvoření bariéry podílejí celým svým objemem (obrázek 1.3 a), a omezení nositelů náboje je tedy výraznější. Další podrobnosti o vodivostním modelu konduktometrických senzorů je možné nalézt např. v [27, 30]. Současnou snahou je tedy připravit tenkou polykrystalickou vrstvu s malými zrny. Dobré sensorické vlastnosti vykazují také nanostrukturované systémy, jako např. nanotyčky oxidu wolframu [23]. S takovými nanostrukturami ale přichází problém s jejich elektrickým kontaktováním [31].

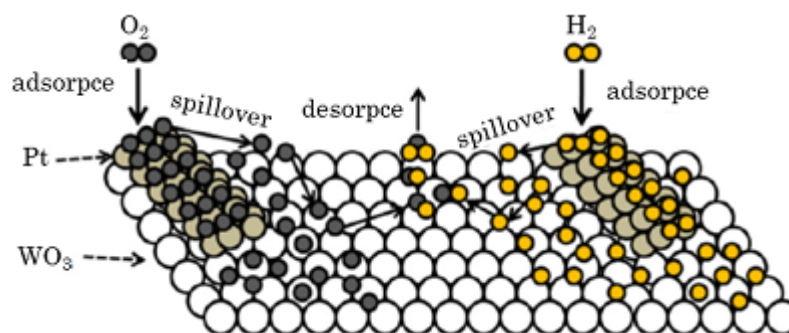


Obrázek 1.3: Ohyb vodivostního pásu po adsorpci kyslíku na vrstvě tvořené malými (a) a velkými (b) zrny [27]

Nejčastěji používaným materiálem pro citlivé vrstvy konduktometrických senzorů jsou oxidy kovů (např. ZnO [32], SnO₂ [33], TiO₂ [34]). Jako vhodné se pak jeví zejména WO₃ nebo MoO₃, u kterých může s redukčním plynem reagovat i mřížový kyslík [12]. Během této reakce jsou kyslíkové atomy odstraněny z mřížky a oxid přestává být stechiometrický. Díky vyššímu množství kyslíku vstupujícího do reakce mají tyto oxidy vyšší citlivost. Konduktometrické senzory pak vzniknou deponováním těchto citlivých materiálů na nevodivé substráty ve formě tenkých vrstev nebo nanostruktur a jejich kontaktováním.

Oxidové vrstvy mají při pokojové teplotě vysoký elektrický odpor, který klesá s rostoucí teplotou. Konduktometrické senzory tedy zpravidla pracují při vysokých teplotách (150-1000 °C podle materiálu a provozních podmínek [22]). U oxidu wolframového vysoká teplota navíc umožňuje migraci mřížového kyslíku na povrch, a reakce se tak může účastnit prakticky všechen kyslík [12]. To má za následek nárůst citlivosti s pracovní teplotou. Vysoká teplota také urychluje desorpční procesy na povrchu citlivé vrstvy, čímž se zkracuje reakční doba senzoru.

Pracovní teplotu je možné snížit přidáním ušlechtilých kovů (Pt, Au, Pd), které snižují aktivační bariéru povrchových reakcí. Dopované vrstvy také vykazují vyšší citlivost a rychlejší odezvu [22]. Dopanty také zvyšují selektivitu, jelikož snížení ideální pracovní teploty nemusí být pro všechny plyny stejné. Změnou pracovní teploty pak lze vybírat sledovaný plyn [35]. Vliv dopantů na funkci konduktometrických senzorů závisí také na geometrickém uspořádání. Zatímco dopanty v objemu ovlivňují jen elektronovou strukturu, v případě klastrů vzácného kovu či jiných lokalizovaných útvarů na povrchu se uplatňuje tzv. *spillover* efekt [36]. Při něm disociované adsorbované částice plynu difundují z povrchu dopantu na méně aktivní podložku. Tento jev je na obrázku 1.4 znázorněný na platinových nanodrátcích deponovaných na podložce z WO_3 .



Obrázek 1.4: Znázornění *spillover* efektu na platinových nanodrátcích na podložce z oxidu wolframového [37]

1.2 Teoretické základy použitých metod

1.2.1 Fotoelektronová spektroskopie

Fotoelektronová spektroskopie¹ je jedna z nejpoužívanějších povrchově citlivých metod zjišťujících prvkové složení povrchu pevné látky včetně jeho chemického stavu. PES je založena na měření energetického rozdělení elektronů emitovaných povrchem ozářené pevné látky v důsledku fotoelektrického jevu. Dopadající foton o energii $h\nu$ předává svoji energii nějakému elektronu v ozářeném atomu. Pokud je energie záření dostatečná na překonání vazebné energie E_b vztažené k Fermiho mezi a výstupní práce vzorku Φ_v , je elektron emitován do vakua

¹PES – photoelectron spectroscopy – často také označována zkratkou ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical analysis)

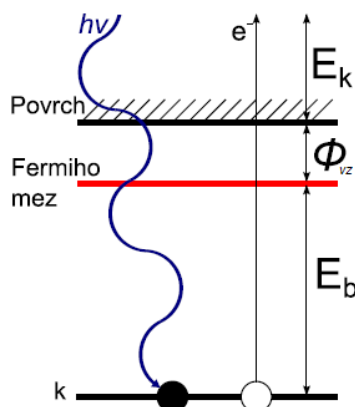
s kinetickou energií E_k , pro kterou dle obrázku 1.5 platí:

$$h\nu = E_b + E_k + \Phi_v . \quad (1.2)$$

V reálném případě jsou ale elektrony tříděny podle energie v analyzátoru. Elektron tak musí překonat ještě kontaktní potenciál, který je roven rozdílu výstupních prací analyzátoru a vzorku a musí se započítat do bilanční rovnice (1.2). Po této úpravě a vyjádření vazebné energie tedy dostáváme vztah

$$E_b = h\nu - E_k - \Phi_a , \quad (1.3)$$

který nezávisí na výstupní práci vzorku, nýbrž na výstupní práci analyzátoru Φ_a . Tu je možné určit kalibrací (změřením referenčního vzorku). Protože je vazebná energie charakteristická pro jednotlivé prvky, je možné z naměřených spekter určit prvkové složení povrchu vzorku.



Obrázek 1.5: Schéma fotoemise elektronu z pevné látky [3]

Emitovaný elektron však po sobě zanechá díru a pohybuje se v jejím poli. Tím dochází k jeho brždění, a tedy i ke snížení jeho kinetické energie o tzv. relaxační energii E_r . Tato díra je pak zaplněna a systém relaxuje do konečného stavu, který se může od počátečního stavu lišit. Tento jev (tzv. elektronové stínění) je závislý na chemickém okolí atomu, a z relaxační energie lze tedy zjistit informace o chemickém okolí (tzv. chemický posuv). Do bilanční rovnice by se také měla ještě připočítat relativistická a korelační korekce. Ty jsou však zanedbatelně malé, takže výsledný vztah pro vazebnou energii má tvar

$$E_b = h\nu - E_k - \Phi_a - E_r . \quad (1.4)$$

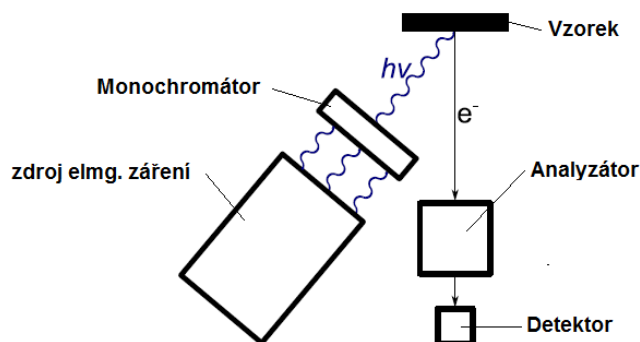
Ve fotoelektronovém spektru se objevují také linie odpovídající Augerovým elektronům. Ty vznikají v důsledku zaplnění díry po vyraženém elektronu elektronem

z vyšší slupky. Jeho přebytečná energie se předá dalšímu elektronu z vyšší slupky. Ten je pak z atomu emitován jako Augerův elektron. Jejich energie závisí jen na zúčastněných hladinách, a ne na energii budícího záření. Díky tomu je lze ve spektru snadno odlišit od fotoelektronových linií.

Typické experimentální uspořádání je zobrazeno na obrázku 1.6. Pokud se jako zdroj záření použije heliová výbojka produkující ultrafialové záření, mluvíme o ultrafialové fotoelektronové spektroskopii (UPS). Ta je díky nízké energii záření (21,2 eV pro spektrální čáru He I a 40,8 eV pro čáru He II) velice povrchová a získává informace z valenčního pásu.

Další možností je použít jako zdroj rentgenové záření. Metoda zvaná rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS – X-ray Photoelectron Spectroscopy) využívá rentgenové lampy s anodami z různých materiálů. Nejčastěji se používá hliník a hořčík. Rentgenová lampa s hliníkovou anodou poskytuje záření o energii 1486,6 eV ($\text{Al K}\alpha$), s hořčíkovou anodou pak záření o energii 1253,6 eV ($\text{Mg K}\alpha$). To umožňuje zkoumat vnitřní hladiny. Rentgenové lampy však kromě hlavní charakteristické linie produkují ještě vedlejší na vyšších energiích. Ty se pak ve změřených spektrech projevují jako satelitní linie posunuté k nižším vazebným energiím. Na anodě vzniká také navíc brzdné záření, které přispívá do pozadí spektra. Monochromátor, který by omezil vedlejší linie, se většinou nepoužívá, protože by příliš snížil intenzitu záření.

Metoda SRPES (Synchrotron Radiation Photoelectron Spectroscopy) využívá synchrotronového záření. To je velmi intenzivní, takže umožňuje použití monochromátoru. Záření má navíc laditelnou energii a umožňuje měřit spektra s vysokým rozlišením.



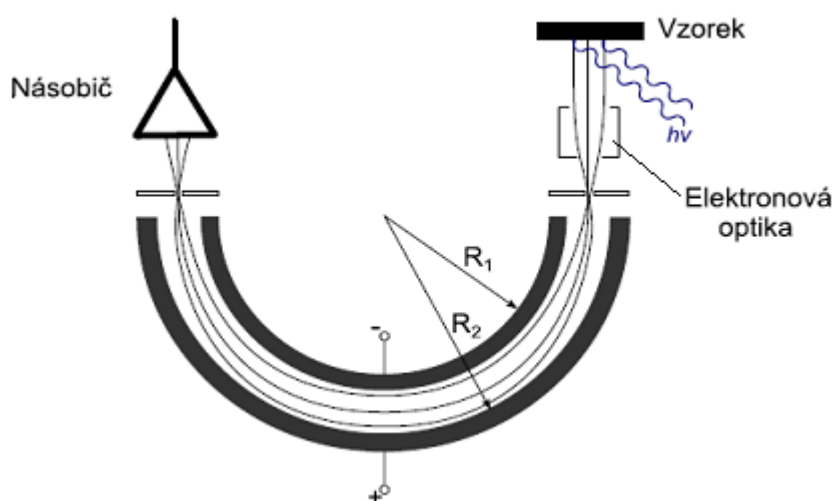
Obrázek 1.6: Schéma experimentálního uspořádání PES [4]

Rentgenové záření proniká hluboko pod povrch pevné látky. Povrchovost XPS je však dána střední neelastickou volnou dráhou elektronu v látce (IMFP – Inelastic Mean Free Path), jejíž velikost je v řádu nanometrů. Elektrony, které při cestě k povrchu prodělají nepružnou interakci, přispívají k pozadí. To se na spektrech projevuje nárůstem pozadí za každým spektrálním maximem (směrem k vyšší vazebné energii). Aby se elektrony dostaly od vzorku až do detektoru, musí být v aparatuře dostatečně nízký tlak (10^{-3} Pa). Kvůli udržení čistoty se ale aparatury čerpají na mnohem vyšší vakuum (10^{-7} Pa).

Elektrony se rozdělují podle kinetické energie v analyzátoru, kterých existuje několik druhů. Nejčastěji používaným analyzátozem pro XPS je hemisférický analyzátor, jehož schéma je zobrazeno na obrázku 1.7. V jeho první části jsou elektrony zpomalovány o energii eV_0 a fokusovány do vstupní štěrbině. Následně putují mezi dvě soustředné polokoule o poloměrech R_1 a R_2 , na které je přiložen rozdílný potenciál. Vzniklé elektrické pole dovolí proletět pouze elektronům s kinetickou energií E_p , pro kterou platí

$$eV_0 = E_p \left(\frac{R_2}{R_1} - \frac{R_1}{R_2} \right), \quad (1.5)$$

kde V_0 je rozdíl potenciálů na polokoulích.



Obrázek 1.7: Schéma hemisférického analyzátoru [3]

Takto uspořádaný hemisférický analyzátor je možné provozovat ve dvou režimech. V režimu FRR (Fixed Retarding Ratio) se mění brzdné napětí a potenciál na polokoulích tak, aby poměr kinetické energie elektronů k průletové energii zůstal

konstantní. V tomto režimu se zachovává relativní rozlišení $\Delta E/E$. Absolutní rozlišení je tedy úměrné kinetické energii. Tento režim se používá především pro Augerovu elektronovou spektroskopii (AES – Auger Electron Spectroscopy). Ve druhém režimu FAT (Fixed Analyser Transmission) zůstává konstantní průletová energie analyzátoru a mění se brzdné napětí. Díky tomu rozlišení nezávisí na energii. Měření XPS probíhá většinou v tomto režimu.

XPS umožňuje i kvantitativní analýzu. Určovat koncentraci přímo z intenzity, která závisí na mnoha veličinách (na průřezu fotoionizace konkrétní hladiny, transmisní funkci analyzátoru, toku primárních fotonů, střední neelastické volné dráze, úhlu snímání emitovaných elektronů a koncentraci emitujících atomů), by bylo velmi složité. K určení relativní koncentrace C_x jednotlivých prvků se proto používají empirické citlivostní faktory:

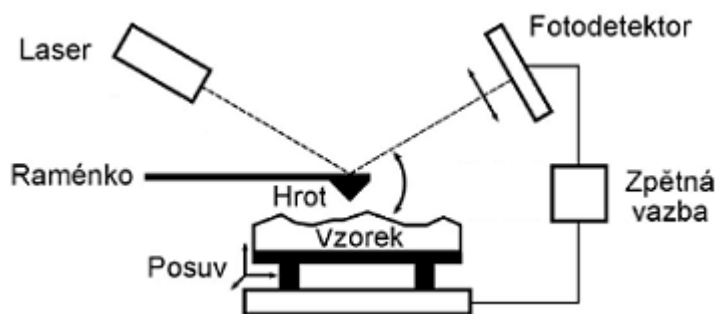
$$C_x = \frac{I_x/S_x}{\sum_i I_i/S_i}, \quad (1.6)$$

kde index i odpovídá jednotlivým prvkům, index x pak prvku, pro který koncentraci počítáme, I je intenzita změřeného signálu a S příslušný citlivostní faktor. Tato metoda požaduje spoustu předpokladů, kterým nelze zcela vyhovět. Chyba vypočtené koncentrace tedy může být velmi velká (dokonce i desítky procent).

1.2.2 Mikroskopie atomárních sil

Jedním ze současných nástrojů používaných pro měření morfologie je mikroskop atomárních sil (AFM – Atomic Force Microscope), který při prostorovém zobrazování povrchu pevných látek využívá interakce atomů na povrchu s ostrým hrotem. Velkou výhodou této metody je možnost měření velké škály vzorků včetně nevodivých.

Hrot rastrující po vzorku je umístěn na pružném raménku, které se v důsledku meziatomárních sil působících mezi hrotem a povrchem vzorku ohýbá. Tento ohyb se měří pomocí laseru, který se odráží od hrotu do segmentového (nejčastěji kvadrantového) detektoru. Piezoelektrické elementy pak zajišťují vzájemný pohyb vzorku a hrotu a jeho rastrování. Zjednodušené schéma AFM je na obrázku 1.8.



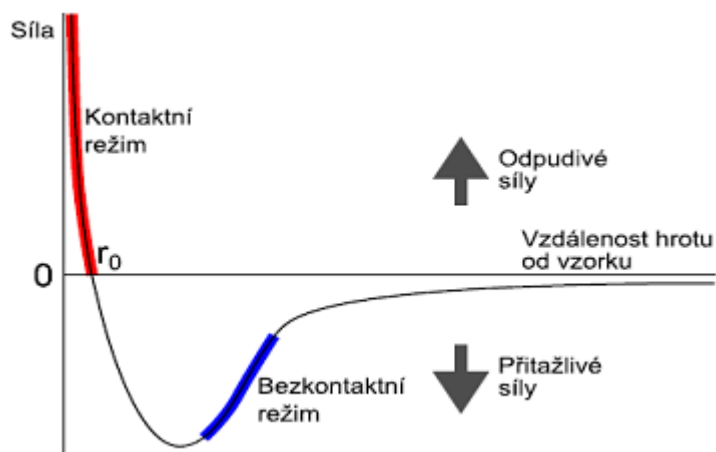
Obrázek 1.8: Zjednodušené schéma AFM [3]

Síly, které působí mezi atomy povrchu vzorku a hrotu, se často popisují pomocí Lennard–Jonesova potenciálu U_L daného vztahem

$$U_L(r) = U_0 \left[-2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 + \left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} \right], \quad (1.7)$$

kde r je vzdálenost hrotu od vzorku a U_0 je minimální potenciál odpovídající rovnovážné vzdálenosti r_0 . Člen se šestou mocninou ve vztahu (1.7) odpovídá přitažlivým van der Waalsovým silám, které vznikají v důsledku interakce mezi dipóly vzorku a hrotu. Tyto síly mají delší dosah než odpudivé síly, které odpovídají členu s dvanáctou mocninou a vznikají v důsledku Pauliho vylučovacího principu interakcí mezi elektrony atomů hrotu a vzorku.

Nejjednodušším režimem AFM je kontaktní režim, při kterém se hrot pohybuje v oblasti odpudivých sil (viz obrázek 1.9). V tomto režimu se tedy hrot pohybuje velmi blízko vzorku, takže jeho pohyb mohou ovlivňovat třecí síly, které se projevují torzí raménka. Zpracování dat je pak sice složitější, ale lze získat více informací o studovaném vzorku. Při měření na vzduchu pak na hrot působí ještě kapilární síly kvůli naadsorbované vrstvě vody. Měření v tomto režimu je možné provádět dvěma způsoby. Buď se hrot pohybuje v konstantní výšce a měří se prohnutí raménka, nebo se pomocí zpětné vazby mění výška hrotu tak, aby prohnutí raménka bylo konstantní. Zde se tedy zachovává vzdálenost raménka od povrchu vzorku, a naměřená výška tak odpovídá topografii vzorku. Nevýhodou kontaktního režimu je možnost nárazu hrotu do vzorku a jejich následného poškození.



Obrázek 1.9: Závislost síly mezi hrotem a vzorkem na jejich vzdálenosti [3]

V bezkontaktním režimu je hrot v oblasti přitažlivých sil rozkmitán s malou amplitudou (< 10 nm) na frekvenci blízkou rezonanční. Zde je měření dynamické, kdy se zaznamenávají změny frekvence nebo amplitudy nucených kmitů. Změny ve fázi je možné použít k odlišení různých typů materiálu na povrchu. Tento režim je vhodný zejména pro málo odolné vzorky. Při měření na vzduchu se ale získá topografie povrchu změněná o adsorbovanou vrstvu vody.

Častěji používaným režimem je tzv. semikontaktní režim (nazývaný také jako „tapping mode“), při kterém je hrot rozkmitán jako v bezkontaktním režimu, ale s velkou amplitudou (až 100 nm). Díky tomu se hrot dostává až do oblasti odpudivých sil, a naměřená topografie tak není ovlivněna adsorbovanou vrstvou. Oproti kontaktnímu režimu je šetrnější k měřeným vzorkům. Další formou dynamického kontaktního režimu je tzv. „peak force tapping“, kde je frekvence kmitů hrotu výrazně menší než rezonanční. Během celého měření je pak měřena křivka síly.

Laterální rozlišení je ovlivněno tvarem hrotu a jeho poloměrem křivosti, protože změřená topografie je konvolucí skutečného reliéfu vzorku a tvaru hrotu. Přesnost AFM také snižují nedokonalé vlastnosti piezoelektrických materiálů jako tepelný drift, hystereze nebo tečení (*creep*). Pohyb piezoelektrického materiálu v jednom směru může také způsobit nevyžádaný pohyb v jiném směru (tzv. křížový jev). Tato metoda je také citlivá na mechanický neklid okolí, takže mikroskop musí být mechanicky stabilizován. Nevýhodou AFM je jeho časová náročnost, kdy pořízení jednoho snímku trvá poměrně dlouhou dobu.

1.2.3 Rastrovací elektronový mikroskop

Rozlišovací schopnost optických mikroskopů využívajících světlo je omezena jeho vlnovou délkou (Abbeho kritérium). To vedlo k vývoji elektronového mikroskopu, který nahradil světlo vysokoenergetickým svazkem elektronů, který má menší vlnovou délku, a lze tak dosáhnout mnohem většího rozlišení (jednotky nanometrů).

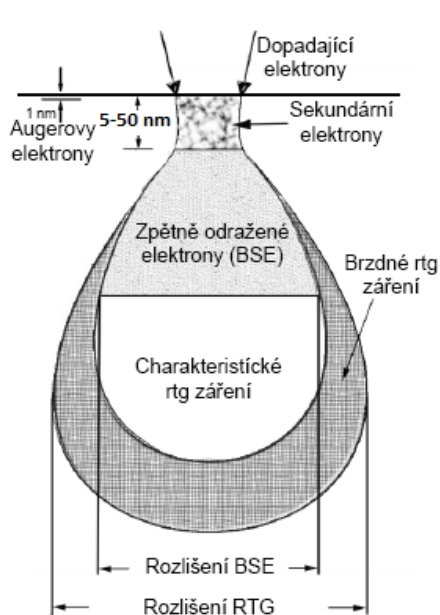
Rastrovací elektronový mikroskop (SEM – Scanning Electron Microscope) zobrazuje povrch pevné látky pomocí rastrujícího vysokoenergetického (několik keV) elektronového svazku, který s ním reaguje několika způsoby (obrázek 1.10). Některé elektrony se pružně odrazí zpět a zachovávají si svoji vysokou energii. Množství těchto zpětně odražených elektronů (BSE – Back-Scattered Electrons) závisí na atomovém čísle atomu, od kterého se odrážejí. Díky tomu je možné na získaných snímcích rozeznat oblasti s různým chemickým složením.

Dopadající elektrony předně indukují emisi sekundárních elektronů (SE – Secondary Electrons), které mají relativně malou energii (zpravidla nepřesahuje 50 eV). Sekundární elektrony poskytují jak materiálový, tak morfologický kontrast. Jejich výtěžek totiž závisí na velikosti interakční plochy, která zase závisí na úhlu, pod kterým primární svazek dopadá na konkrétní místo vzorku.

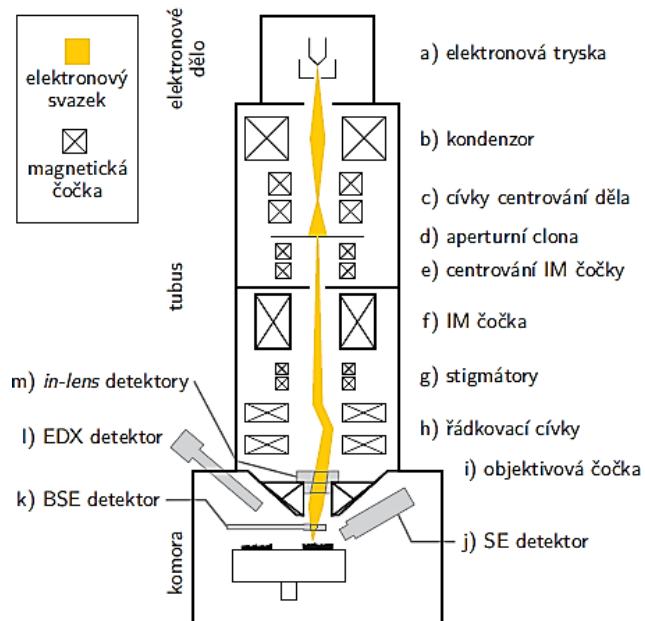
Pokud je díra po vyraženém elektronu zaplněna elektronem z vyšší hladiny, je přebytečná energie využita na emisi Augerova elektronu, nebo vyzářena ve formě charakteristického rentgenového záření (tzv. katodoluminiscence). To je možné použít ke kvantitativní prvkové analýze vzorku.

SEM umožňuje získat pouze dvourozměrnou informaci. Vzorek je ale možné pozorovat z více úhlů a ze získaných snímků si lze udělat představu i o třetím rozměru.

Typické uspořádání rastrovacího elektronového mikroskopu je zobrazeno na obrázku 1.11. Elektronový svazek putuje z elektronového děla do soustavy elektromagnetických čoček, které slouží k jeho fokusaci, kompenzaci astigmatismu a vychylování pro rastrování po vzorku. Nakonec prochází objektivovou čočkou, která ho fokusuje tak, aby po dopadu na vzorek měl daný průměr. Emitované elektrony a záření jsou pak detekovány pomocí různých detektorů.



Obrázek 1.10: Znázornění oblastí, ze kterých lze detekovat různý signál [6]



Obrázek 1.11: Schéma rastrovacího elektronového mikroskopu [23]

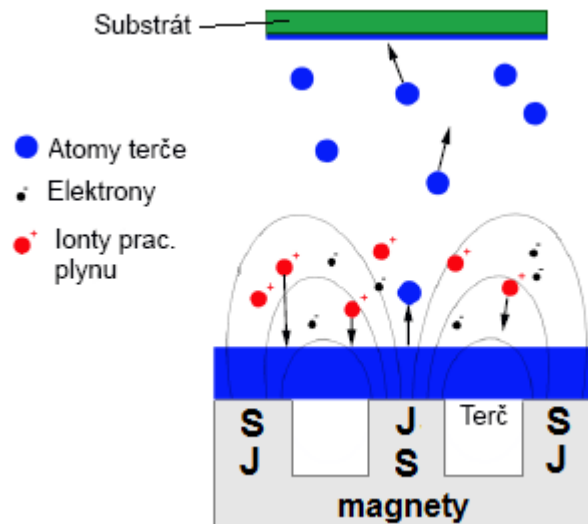
Aby nedocházelo k nabíjení vzorku a tím i k deformaci snímaného obrazu, je potřeba, aby byl vzorek dostatečně vodivý. Málo vodivé vzorky je možné pokrýt tenkou vodivou vrstvou, která dokáže odvádět nahromaděný náboj. Nejčastěji se používají kovy nebo uhlík. S takto upravenými vzorky už ale nelze dále pracovat. Dalším způsobem je využití metody ESEM (Environmental Scanning Electron Microscope), u které nemusí být vzorek díky diferenciálnímu čerpání ve vysokém vakuu. Místo toho je k němu napuštěn pracovní plyn, jehož ionty dokáží náboj ze vzorku odvést. Díky vyššímu tlaku je možné touto metodou měřit i biologické vzorky.

1.2.4 Magnetronové napařování

Magnetronové napařování patří do kategorie PVD (Physical Vapour Deposition) technik. Jeho výhodou je především velká rychlost depozice a možnost připravovat tenké vrstvy z velké škály materiálů. Schéma magnetronového napařování je zobrazeno na obrázku 1.12.

Principem napařování je přenos částic terče, který se nachází v doutnavém výboji, na substrát. Ionty pracovního plynu, kterým je nějaký inertní plyn (nejčastěji argon), dopadají na povrch terče, čímž z něj odprašují materiál. Odprašené částice

pak putují k substrátu, kde vytváří tenkou vrstvu. Magnetické pole buzené permanentními magnety je kolmé na elektrické pole a výsledná síla tak nutí elektrony pohybovat se po šroubovici. Tím se v oblasti výboje udrží delší dobu a zvyšují tak ionizaci pracovního plynu.



Obrázek 1.12: Schéma magnetronového naprašování [6]

Pro vodivé materiály (např. kovy) je mezi substrát a terč přiloženo stejnosměrné napětí. Při depozici nevodivých materiálů by ale v důsledku dopadu iontů pracovního plynu docházelo k nabíjení terče a následnému vyhasnutí výboje. Proto se používá střídavý radiofrekvenční signál (tzv. RF magnetronové naprašování), kdy v první polovině periody dochází k rozprašování materiálu a ve druhé pak k vybíjení terče.

Kromě inertního plynu je možné do komory připustit i nějaký reaktivní plyn. Deponovaný materiál pak reaguje s tímto plynem a lze tak připravovat jeho sloučeniny (nitridy, oxidy). Tato metoda se nazývá reaktivní naprašování.

2 Experimentální část

2.1 Použité aparatury

Morfologie zkoumaných vrstev byla měřena pomocí mikroskopu atomárních sil MultiMode V od firmy Bruker a rastrovacího elektronového mikroskopu Mira 3 od firmy Tescan nacházejících se v laboratořích KFPP (Katedry fyziky povrchů a plazmatu) MFF UK.

2.1.1 XPS aparatura

XPS měření probíhala na aparatuře nacházející se v laboratoři RHEED na KFPP. Aparatura je složena ze dvou komor – přípravné a hlavní. Přípravná komora slouží ke vkládání a výměně vzorků bez porušení ultravysokého vakua v hlavní komoře. Přenos vzorků mezi komorami zajišťuje magnetický transfer. Přípravná komora je také vybavena dalšími nástroji umožňujícími úpravu vzorků jako např. iontové dělo pro jejich čištění. Čerpání přípravné komory na mezní tlak menší než 10^{-5} Pa zajišťuje turbomolekulární a rotační scroll vývěva.

Mezní tlak v hlavní komoře, která je čerpána iontovou sorpční a titanovou sublimační vývěvou, je nižší než 10^{-7} Pa. Držák vzorku v této komoře umožňuje nastavit polohu vzorku ve třech směrech, jeho naklánění a rotaci. Navíc je vybaven zařízením pro elektronový bombard, který slouží k ohřevu vzorku až nad 1000 °C.

V aparatuře se za účelem měření XPS nachází rentgenová lampa XR50 od firmy Specs s hliníkovou a hořčíkovou anodou a hemisférický analyzátor HA100 od firmy VSW o středním poloměru 100 mm. Ten může pracovat v režimech FAT i FRR a umožňuje rozdělit elektrony podle energií v rozsahu $0-1600$ eV. Elektrony prošlé analyzátozem jsou pak detekovány šestnáctikanálovým detektorem a kanálkovou destičkou.

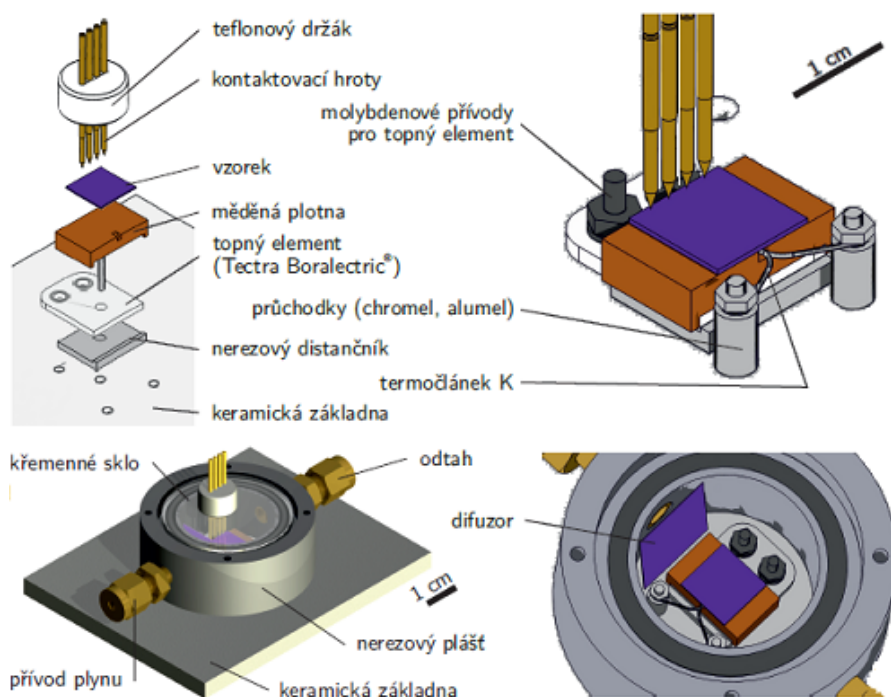
Aparatura dovoluje měřit i dalšími metodami, jako je RHEED (Difrakce rychlých elektronů na odraz) [4].

Při měření spekter v této práci byla využita spektrální čára Al K_{α} . Hemisférický analyzátor byl provozován v režimu FAT.

2.1.2 Testovací stanice senzorů

Senzorické vlastnosti vzorků byly měřeny na testovací stanici senzorů sestavené v letech 2012-2013 ve skupině povrchů na KFPP (viz [23]). Její hlavní částí je reakční komora, která je tvořena válcovým nerezovým pláštěm a dvěma mosaznými přípojkami (obrázek 2.1), které zajišťují přívod a odvod pracovního plynu. V její spodní části se nachází uhlíková topná spirála uzavřená v keramickém pouzdře, která slouží k ohřevu vzorku. O rozvod tepla k celému vzorku se stará měděná plotna, která odděluje vzorek od topné spirály. Na ní je připevněn termočlánek typu K, který měří teplotu na jejím povrchu – těsně pod vzorkem. Zpětnou PID (proporcionálně integrálně derivační) vazbou (realizovanou softwarově) je pak řízeno napájení topného elementu. Aby se omezilo ochlazování vzorku proudem plynu, umísťuje se mu do cesty mezi vzorek a přívod plynu vyjímatelný difuzor.

Reakční komora je shora přes vitonové těsnění překryta křemenným sklem se čtyřmi otvory pro pružné zlaté hroty, které zajišťují elektrický kontakt se vzorkem. Hroty jsou umístěné v teflonovém držáku, se kterým jsou společně šroubovým mechanismem přitlačovány ke vzorku. Rozsah teplot je kvůli vitonovým těsněním omezen na teploty do cca 400 °C.



Obrázek 2.1: Modely reakční komory senzorické stanice [23]

Míchání pracovního plynu, který udržuje pracovní atmosféru v reakční komoře v dynamické rovnováze, je prováděno elektronicky. Obsluhující program (vytvořený v prostředí LabView) na základě požadované koncentrace a celkového průtoku spočte proudy jednotlivých plynů. Ty pak nastavuje pomocí hmotnostních regulátorů průtoku od firmy Alicat. Podrobnější informace o této stanici je možné nalézt v [23].

2.2 Metodika měření a zpracování dat

Snímky z AFM byly zpracovány v programu Gwyddion². U získaných snímků byly srovnány řádky pomocí mediánu a případně dále opraveny. Ke statistickému zpracování zrn byla použita metoda stékajících kapek.

2.2.1 Fotoelektronová spektra

Naměřená fotoelektronová spektra jsou v důsledku nabíjení vzorku posunuta k vyšším vazebným energiím. Toto posunutí je možné opravit podle uhlíku pocházejícího z povrchové kontaminace vzorku při vystavení atmosférickému vzduchu. Emisní linie C 1s příslušná tomuto uhlíku by totiž měla být na vazebné energii 285 eV.

Ke zpracování detailních fotoelektronových spekter byl použit program KolXPD³. Symetrické emisní linie byly po odečtení Shirleyho pozadí prokládány součinem Lorentzovy a Gaussovy funkce (tzv. pseudo-Voigt), asymetrické linie kovů pak konvolucí této křivky s Doniach-Sunjicovo funkcí.

2.2.2 Senzorické vlastnosti

Po vložení měřené vrstvy do komory senzorické stanice se musí nejprve stabilizovat její vlastnosti na vysoké teplotě, aby byla dosažena termodynamická rovnováha. Během stabilizace je vrstva vystavena nosnému plynu (při detekci vodíku se jedná o syntetický vzduch). Periodicky je vrstva vystavována také určité koncentraci měřeného plynu (zde bylo u všech vzorků použito 10 000 ppm vodíku). Tímto procesem je citlivá vrstva také očišťována od adsorbovaných nečistot. Po určité

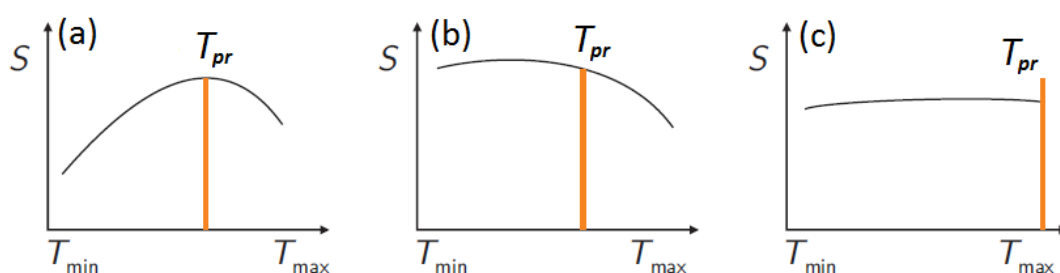
²Webové stránky programu Gwyddion: <http://gwyddion.net>

³Webové stránky programu KolXPD: <http://www.kolibrik.net/science/kolxpd/cs>

době se odpor vrstvy ustálí a může se přejít k samotnému měření senzoričských vlastností.

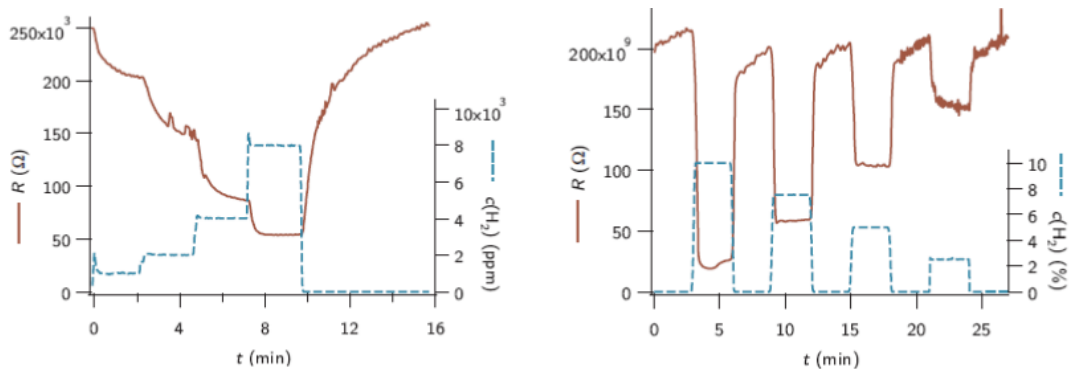
Už během stabilizace je však třeba zkontrolovat voltampérovou charakteristiku. Na hroty je totiž třeba přiložit takové napětí, abychom se při měření pokud možno pohybovali v její lineární části. Kdyby tomu tak nebylo (např. při malých napětích), naměřená citlivost by byla zkreslena. Příliš velká napětí zase mohou poškodit citlivou vrstvu senzoru.

Po stabilizaci je potřeba zvolit pracovní teplotu. To je možné provést změřením závislosti citlivosti na teplotě (tzv. křivka citlivosti): Nejdříve se při definovaném poklesu teploty změní průběh odporu měřené vrstvy, která je vystavena dané koncentraci detekovaného plynu. Poté se koncentrace tohoto plynu sníží na nulu, vrstva se ohřeje na původní teplotu a změní se průběh odporu při stejném poklesu teploty. Citlivost se pak pro každou teplotu vypočte ze vzorce (1.1). Výsledná křivka citlivosti může mít tři základní tvary (viz obrázek 2.2). Pokud má křivka citlivosti maximum (případ a), jako operační teplota se zvolí ta, která odpovídá maximální citlivosti. V případě, že citlivost s rostoucí teplotou klesá (b), je vhodnější zvolit o trochu vyšší teplotu jako kompromis mezi citlivostí a reakční dobou, která se s rostoucí teplotou zkracuje. Když citlivost s teplotou roste nebo je konstantní (c), volí se nejvyšší možná teplota, aby byla reakční doba co nejkratší.



Obrázek 2.2: Tři modelové podoby křivky citlivosti [23]

Při dané pracovní teplotě se pak měří senzoričská odezva vzorků na různé koncentrace detekovaného plynu. Existují dva základní průběhy koncentrace testovaného plynu, kterým se vystavují citlivé vrstvy, a to „schody“ a „zuby“ koncentrace (obrázek 2.3). Měření pomocí „zubů“ je vhodné pro rychle reagující vzorky. Pro senzory s pomalou regenerací je vhodnější použít schodovitý průběh.



Obrázek 2.3: Měření odporu senzoru v závislosti na měnící se koncentraci sledovaného plynu pomocí „schodů“ (vlevo) a „zubů“ koncentrace (vpravo) [23]

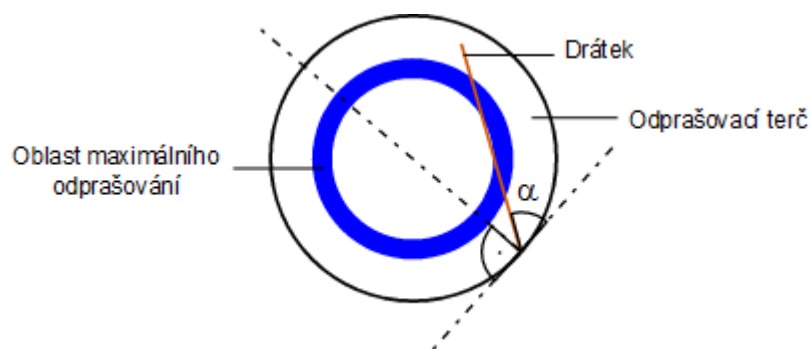
Odezva odporu na skokovou změnu koncentrace vodíku mívá exponenciální průběh. Díky tomu lze naměřené křivky proložit exponenciálními (případně dvojitými exponenciálními) funkcemi [38]. Ze získaných parametrů lze pak určit jak hodnotu ustáleného odporu, tak reakční dobu. To umožňuje zkrátit dobu měření na daných koncentracích tím, že se nemusí čekat na úplné ustálení odporu.

2.3 Příprava vzorků

Jako substrát byl použit leštěný oxidovaný křemík a křemenné sklo o rozměrech 10×10 mm. Diamantovým hrotem nařezané čtverce z křemíkového waferu (orientace (100), od firmy On Semiconductor) byly v peci na vzduchu ohřívány při $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 400 min, aby došlo k pasivaci křemíkového povrchu.

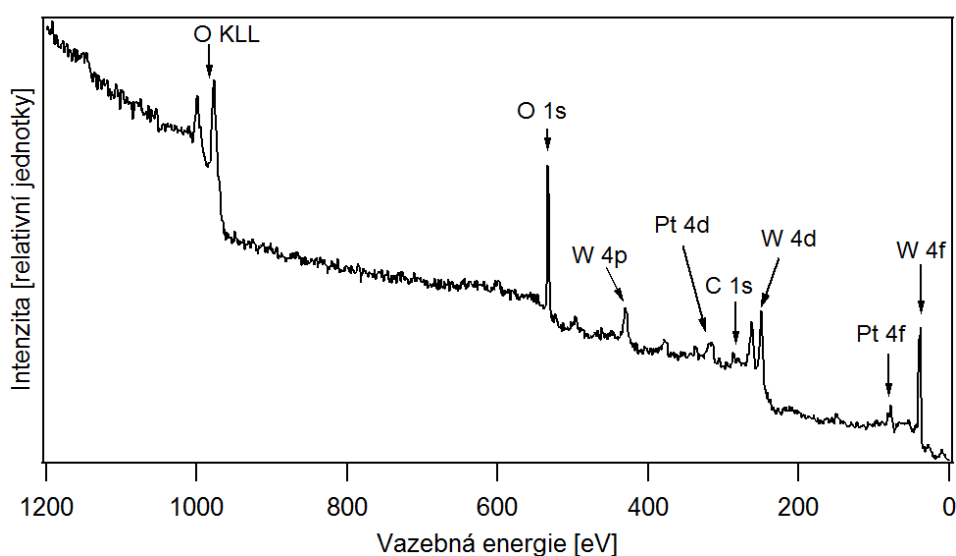
Všechny vzorky byly připraveny magnetronovým napařováním z terče WO_3 . Aby se zajistila dostatečná čistota připravovaných vrstev, byla komora magnetronu před začátkem depozice vyčerpána na tlak $2,5 \cdot 10^{-3}$ Pa. Oxid wolframu je nevodivý, proto napařování probíhalo v RF (radiofrekvenčním) módu. Protože během napařování dochází k částečné redukci deponovaného oxidu wolframu, bylo v komoře kromě argonu také menší množství kyslíku (0,1 Pa), který zajišťoval reoxidaci rostoucí vrstvy. Celkový tlak pracovního plynu činil 2,0 Pa. Výkon radiofrekvenčního výboje byl během depozice nastaven na 60 W. Čisté vrstvy oxidu wolframového byly deponovány 16 min a vrstvy s dopantem 14 min. Tyto doby depozice odpovídaly tloušťce připravených vrstev přibližně 30 nm. Rychlost depozice byla okalibrována již v rámci autorovy bakalářské práce [39].

Přítomnost dopantu (Pt, Au) byla zajišťována zlatým nebo platinovým drátkem připevněným k terči. Délka obou použitých drátků o průměru 2 mm byla 1,5 cm. Množství dopantu se nastavuje polohou drátku na terči. Změnou úhlu α (viz obrázek 2.4) se totiž ovládá velikost části drátku nacházející se v oblasti maximálního odprašování (erozní zóny), která má tvar mezikruží. U připravovaných vzorků byl úhel drátku 40°.



Obrázek 2.4: Umístění drátku zajišťujícího dopování naprašované vrstvy na odprašovací terči

Chemické složení připravených vrstev bylo kontrolováno pomocí XPS. Na obrázku 2.5 je zobrazeno široké fotoelektronové spektrum připravené vrstvy oxidu wolframu s platinou na oxidovaném křemíku. Připravená vrstva je relativně čistá. Kromě wolframu, kyslíku a platiny obsahuje ještě malé množství uhlíku, jehož emisní linie C 1s byla použita k opravě nabíjení (viz výše).



Obrázek 2.5: Široké fotoelektronové spektrum vrstvy oxidu wolframu s platinou na oxidovaném křemíku změřené po přípravě

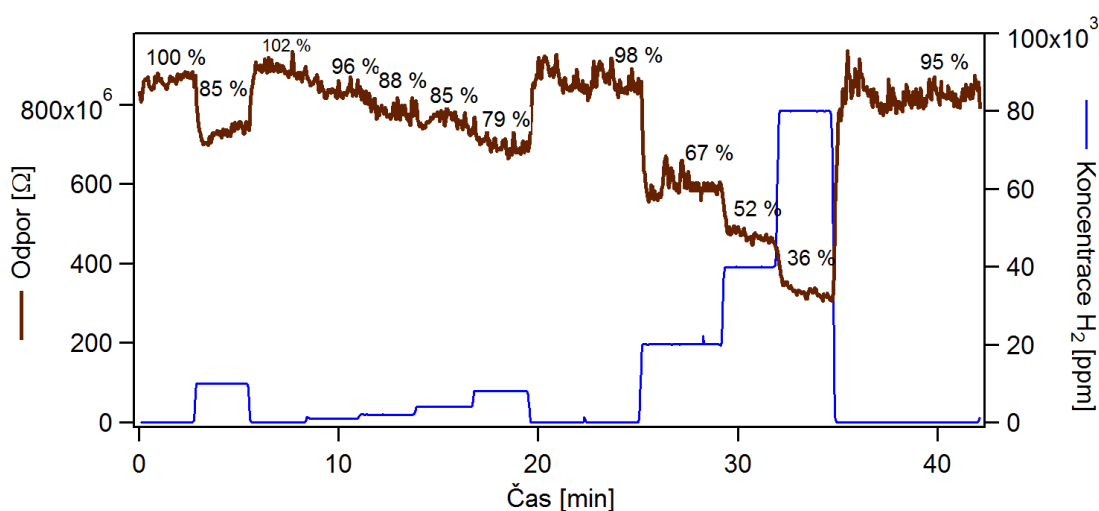
3 Výsledky

3.1 Čistá vrstva WO₃

Senzorické vlastnosti čistých vrstev WO₃ (podmínky přípravy jsou uvedeny v kapitole 2.3) byly studovány při 300 °C. Citlivost čisté vrstvy totiž roste s teplotou [12], ale čím je požadovaná teplota vyšší, tím hůře se stabilizuje její hodnota a případné teplotní oscilace by se projeví na měřeném odporu, který na teplotě silně závisí.

Měřený vzorek byl umístěn do komory senzorické stanice (o ní pojednává kapitola 2.1.2) a šroubovým mechanismem nakontaktován. Atmosféra v komoře se vzorkem byla zajišťována proudem pracovního plynu. Ten zůstal v průběhu celého měření konstantní a pro všechny měřené vzorky byla jeho hodnota 240 sccm. Pracovní plyn se skládal ze syntetického vzduchu tvořeného směsí dusíku a kyslíku v poměru 78:21 a z požadované koncentrace měřeného plynu – tedy vodíku.

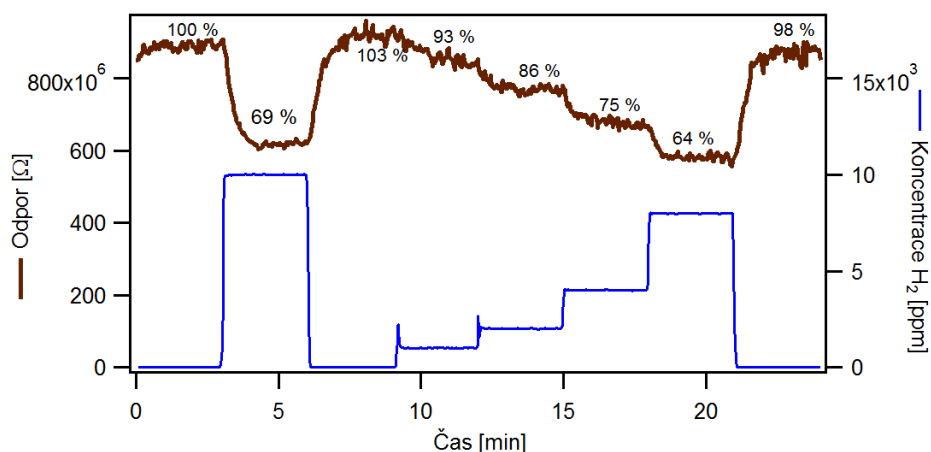
Po přibližně dvouhodinové stabilizaci vrstev (viz kapitola 2.2.2) při teplotě 300 °C byly vrstvy vystaveny schodovitému průběhu koncentrace vodíku v syntetickém vzduchu (obrázek 3.1). Během tohoto procesu byl zaznamenáván jejich odpor, který byl měřen dvoubodovou metodou, kdy byly vybírány dva hroty s nejlepším chováním. Čtyřbodová metoda většinou bohužel nedávala správné hodnoty v důsledku velkého odporu vrstev a také neideálních kontaktů.



Obrázek 3.1: Senzorická odezva čisté vrstvy oxidu wolframu na skle při 300 °C (popisky v procentech udávají poměrnou část odporu k jeho původní ustálené hodnotě)

Čistá vrstva oxidu wolframu deponovaná na skle reaguje na koncentrace do deseti tisíc ppm vodíku při 300 °C jen malým snížením svého elektrického odporu (viz obrázek 3.1). Její citlivost na 10 000 ppm vodíku je dle vzorce (1.1) jen 0,15. Na vyšší koncentrace je sice už vrstva citlivější, ale její velký odpor – více než 800 M Ω – se obtížně měří. To se mimo jiné projevuje nestabilitou měřeného odporu a jeho „oscilacemi“. Doba obnovy, kterou lze tedy určit pouze přibližně, je relativně krátká – jen 0,3 min. Podobné je to i s dobou odezvy, jejíž hodnota je přibližně dvacet sekund. Z krátkých dob odezvy a obnovy vyplývá, že kinetika reakcí na povrchu této vrstvy je celkem rychlá.

O trochu lépe reagovala tatáž vrstva připravená na oxidovaném křemíku. Při jejím vystavení 10 000 ppm vodíku klesl její odpor na 69 % své původní hodnoty (obrázek 3.2). Ale doba odezvy této vrstvy na oxidovaném křemíku (26 s) je ve srovnání se skleněným substrátem o trochu delší. Její doba obnovy je přibližně 0,4 min. Čistá vrstva oxidu wolframu na obou substrátech sice relativně dobře reaguje na vysoké koncentrace vodíku, ale pro detekci jeho nižších koncentrací vhodná není.

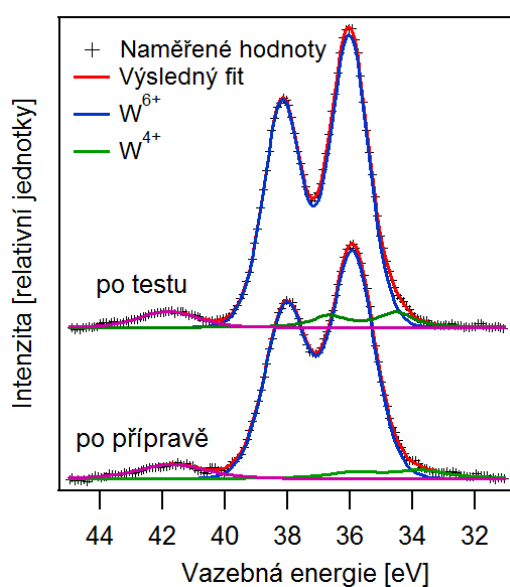


Obrázek 3.2: Senzorická odezva čisté vrstvy oxidu wolframu na oxidovaném křemíku při 300 °C

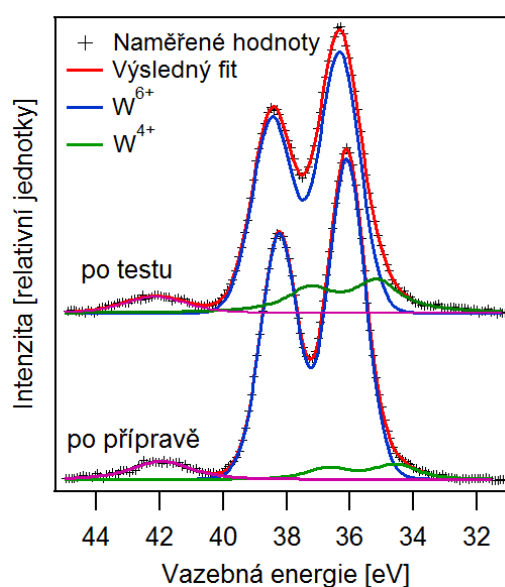
Chemické složení a stav vrstev byly zkoumány pomocí rentgenové fotoelektronové spektroskopie. Detailní fotoelektronové spektrum wolframu W 4f (obrázek 3.3) vrstvy na skle se skládá ze dvou dubletů. Ty vznikly rozštěpením spektrální linie W 4f v důsledku spin-orbitální interakce na W 4f_{7/2} a 4f_{5/2} se vzdáleností emisních linií 2,1 eV a poměrem intenzit 1,3. Dublet na vazebné energii

35,9 eV (myšlena pozice emisní linie $4f_{7/2}$, stejně tak později v textu) přísluší oxidovému stavu W^{6+} , který odpovídá signálu z objemu zrn WO_3 . Menší dublet na pozici 34 eV pak připadá oxidovému stavu W^{4+} , který odpovídá strukturálním defektům, konkrétně kyslíkovým vakancím [6, 40]. Dublety se po senzorkém testu posunuly o 0,2 eV k vyšší vazebné energii. Tento posun je pravděpodobně důsledkem morfologických změn, ke kterým mohlo dojít při reakcích s vodíkem. Změna velikosti krystalických zrn má totiž za následek posun fotoelektronových linií (tzv. „size effect“). Signál na vazebné energii 41,8 eV odpovídá emisní linii wolframu $W 5p_{3/2}$.

Detailní spektrum wolframu $W 4f$ téže vrstvy na oxidovaném křemíku (obrázek 3.4) ukázalo tytéž emisní linie. Jen je jejich poloha posunuta o 0,2 eV k vyšší vazebné energii v důsledku odlišné morfologie vrstev. Vrstvy na skle totiž mají větší hrubost.



Obrázek 3.3: Fotoelektronové spektrum $W 4f$ vrstvy oxidu wolframu na skle změřené po přípravě a po senzorkém testu



Obrázek 3.4: Fotoelektronové spektrum $W 4f$ vrstvy oxidu wolframu na oxidovaném křemíku změřené po přípravě a po senzorkém testu

Zatímco po přípravě byla pološířka dubletu W^{6+} u vrstvy na skle větší než u vrstvy na křemíku, po testech se jejich pološířky srovnaly. Rozdílné pološířky a změna vazebné energie spektrálních linií obecně souvisí s rozdílnou morfologií a také s interakcí se substrátem. Zde by posun dubletů a změny jejich pološířek mohly být vysvětleny interakcí oxidové vrstvy s křemíkem, jehož povrch byl sice před

depozicí vrstvy pasivován ohřevem na vzduchu, ale pořád mohl zůstat reaktivnější než sklo. Během testů, které probíhaly při vysoké teplotě, zřejmě došlo ke krystalizaci vrstev a ke zvětšení jejich krystalických zrn, čímž se pološířky dubletů obou vrstev srovnaly.

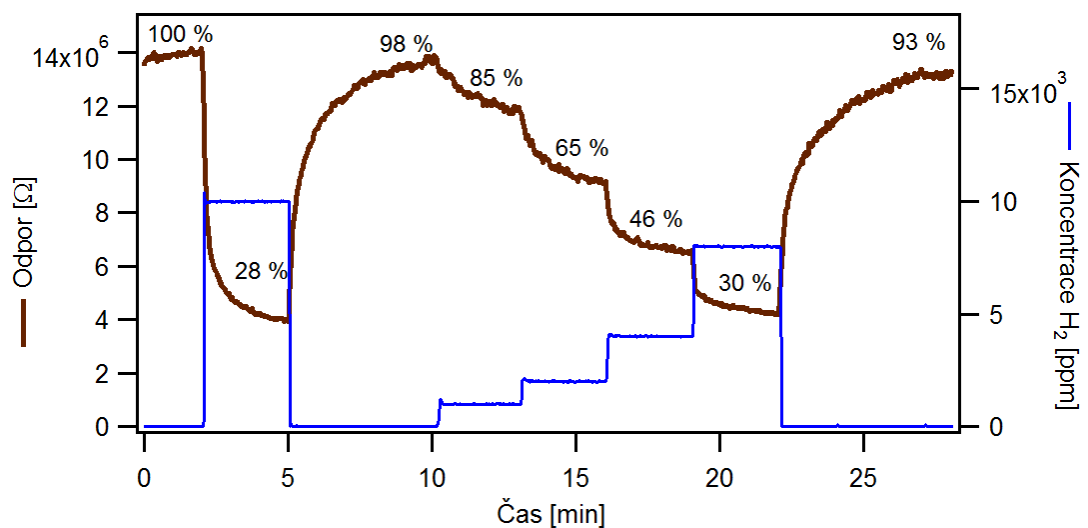
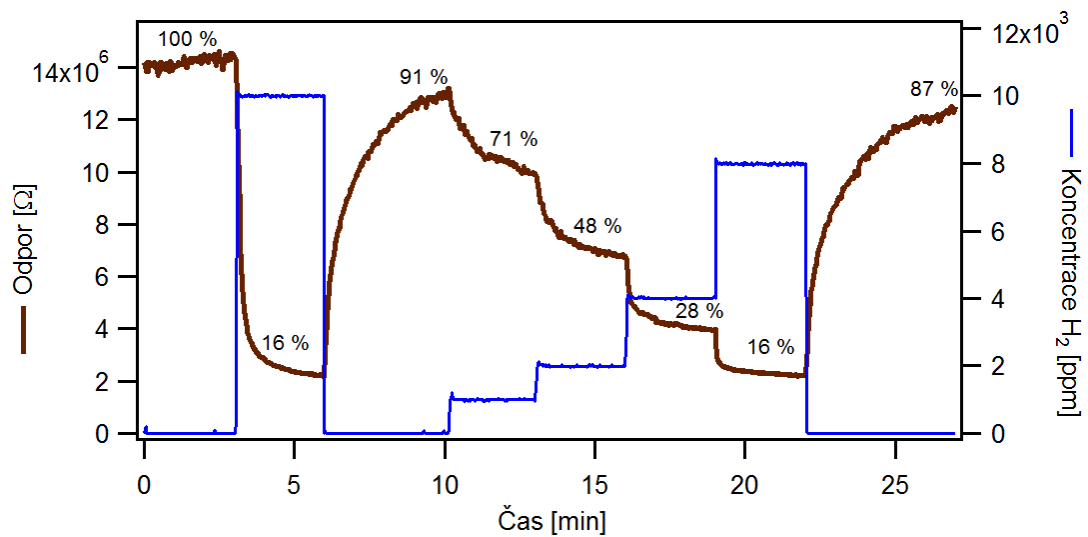
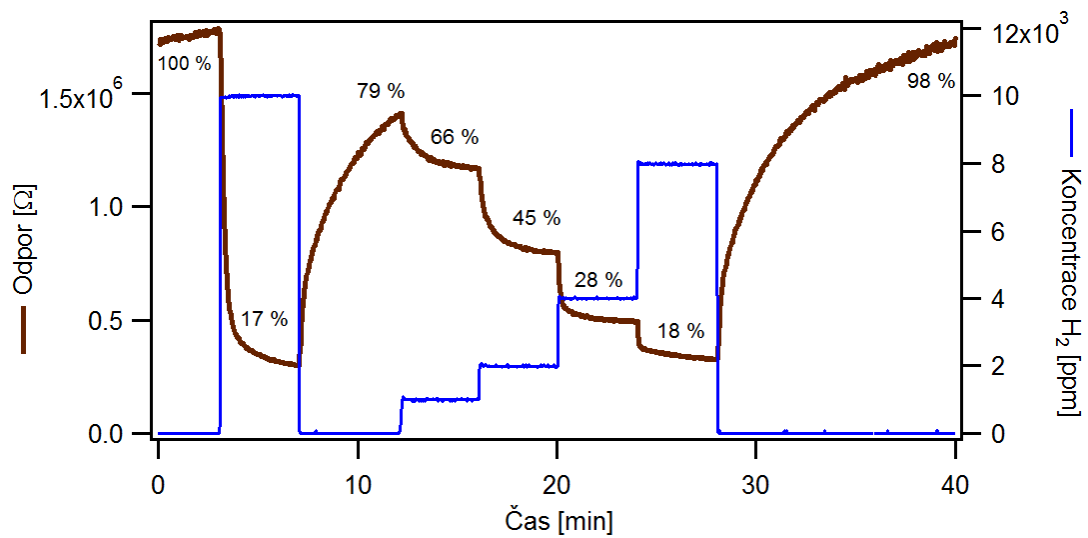
3.2 Vrstva WO_3 s platinou

3.2.1 Časový vývoj senzorické odezvy

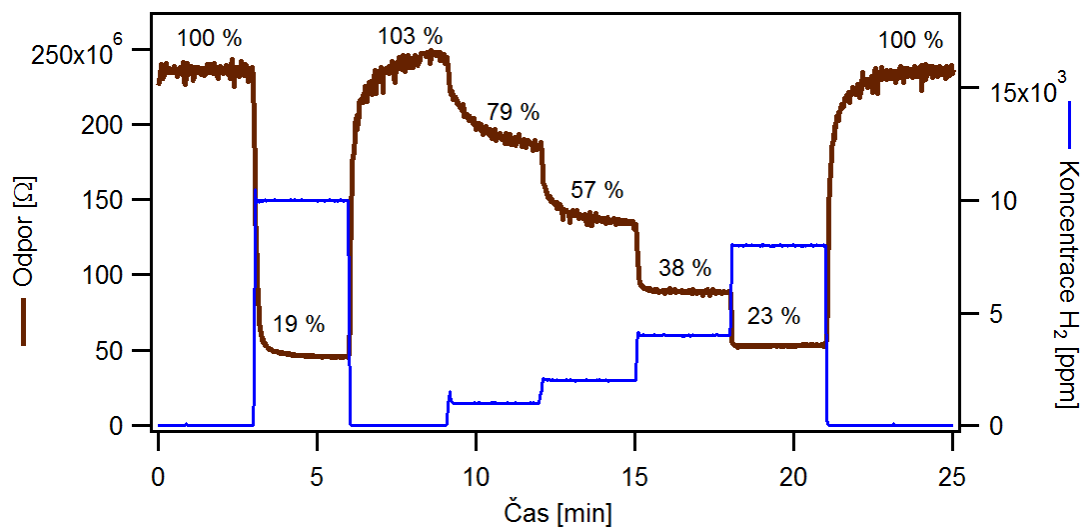
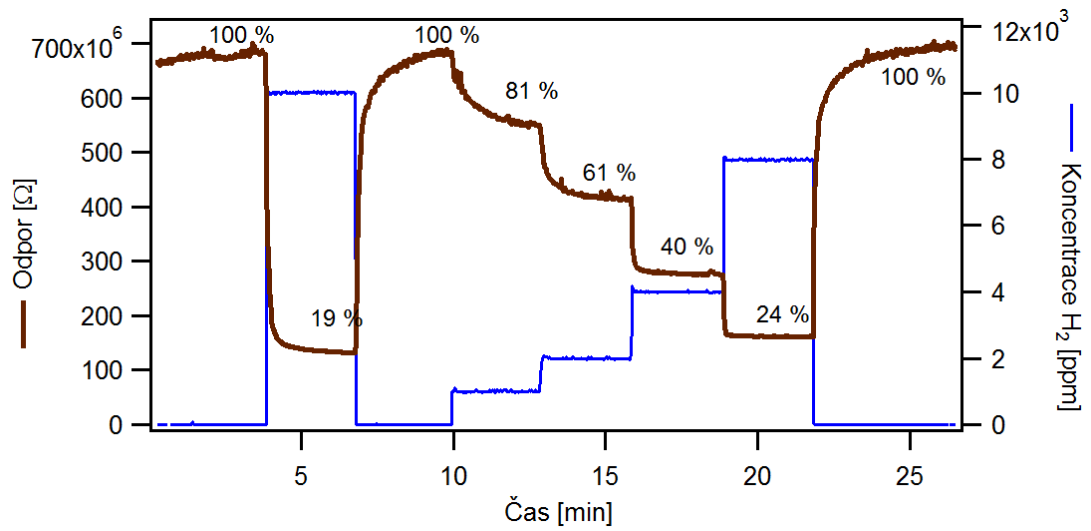
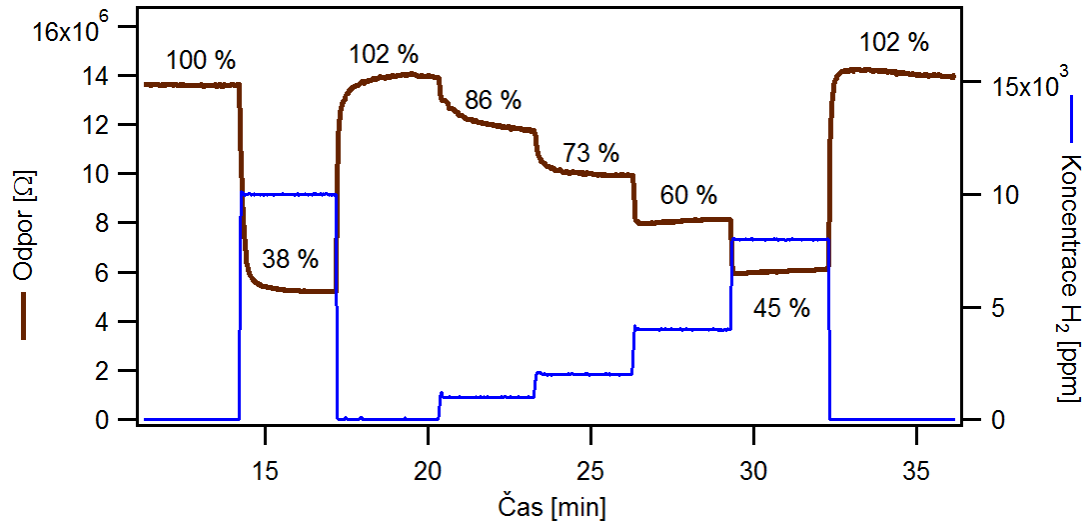
U následujících vzorků byl zjišťován vývoj jejich odezvy v čase. Vrstvy (po jejich stabilizaci) byly cyklicky vystaveny senzorickým testům a následně byl změřen jejich chemický stav pomocí XPS, aby bylo možné zjistit, k jakým případným změnám v jejich chemickém stavu došlo.

Vrstvy oxidu wolframového dopované platinou vykazují lepší senzorické vlastnosti. Při vystavení této vrstvy deponované na oxidovaném křemíku 10 000 ppm vodíku klesl její elektrický odpor na pouhých 17 % své původní hodnoty (obrázek 3.5). Její citlivost ($S = 0,83$) je tedy mnohem větší než v případě čisté vrstvy. Její další výhodou oproti vrstvě bez platiny je, že má také menší odpor, a lze ho tedy snáze měřit. Vývoj odporu této vrstvy v závislosti na koncentraci vodíku a čase je zobrazen na obrázku 3.5. Z porovnání jednotlivých testů plyne, že došlo ke zrychlení odezvy vrstvy i její regenerace, a to zejména při druhém měření. Zatímco doba obnovy vrstvy byla při prvním měření pět minut, při druhém se zkrátila na 3,1 min, a při třetím dokonce klesla na pouhé 2,2 min. Podobně se chovala i doba odezvy, kdy z 50 s při prvním testu klesla na 30 s při testu druhém.

U těžce vrstvy deponované na skle (viz obrázek 3.6) není urychlení reakčních dob pozorovatelné. Tento vzorek byl totiž rychlý už při prvním testu a jeho doby obnovy i odezvy jsou kratší než u vrstvy na křemíku. Doba odezvy klesá pod 20 s a doba obnovy se pohybuje kolem půl minuty. Zatímco mezi prvním a druhým testem došlo u tohoto vzorku ke zvýšení citlivosti (na 10 000 ppm vodíku) z 0,62 na 0,81, při dalším testu se už nenavýšila. Citlivost vrstvy na oxidovaném křemíku byla tedy sice vyšší, ale při třetím testu se snížila z 0,83 (při prvním a druhém testu) na 0,72. Odlišné chování vrstev na skle a na oxidovaném křemíku je nejspíše dáno jejich různou morfologií (viz níže).



Obrázek 3.5: Senzorická odezva vrstvy Pt-WO₃ na oxidovaném křemíku při 300 °C při prvním (nahore), druhém (veprostřed) a třetím testu (dole)

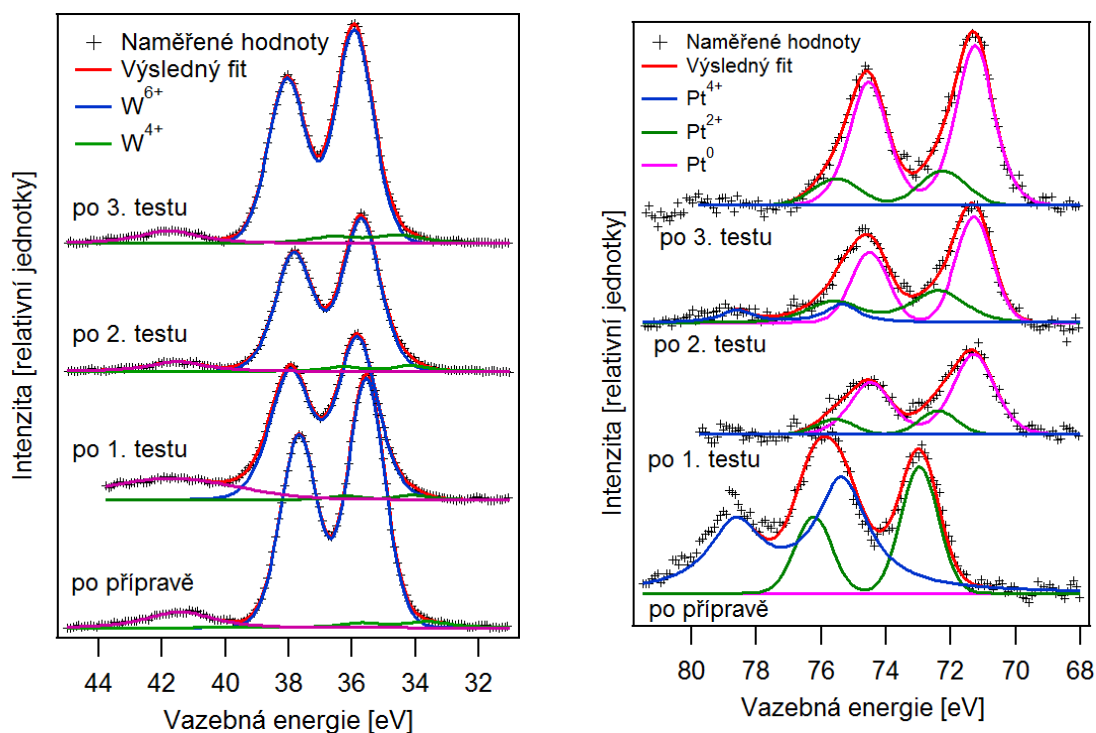


Obrázek 3.6: Sensorická odezva vrstvy Pt-WO₃ na skle při 300 °C při prvním (nahore), druhém (veprostřed) a třetím testu (dole)

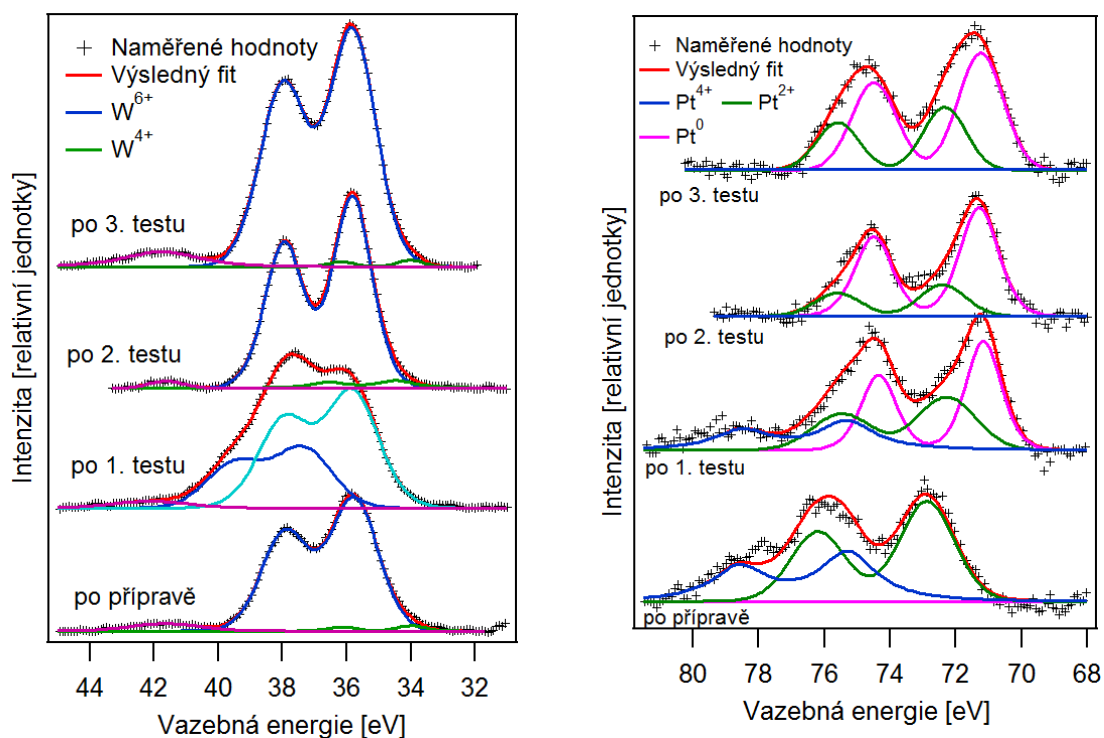
Ke změně „základního“ odporu (ustáleného při nulové koncentraci vodíku) vrstvy na skle mohl přispět vliv kontaktů, který dvoubodová metoda nedokáže potlačit. Tento vzorek bylo totiž oproti vrstvě na křemíku obtížnější správně nakontaktovat.

Detailní XPS linie W 4f vrstvy s platinou na oxidovaném křemíku (obrázek 3.7 vlevo) ukazují stejné dublety jako u čisté vrstvy, jen posunuté k nižší vazebné energii v důsledku silné interakce s platinou (SMSI – Strong Metal Substrate Interaction) [6]. Tyto dublety se opět po senzorickém testu posunuly k vyšší vazebné energii v souvislosti se změnou morfologie vrstvy (viz níže). Podobné je i spektrum téže vrstvy deponované na skle (obrázek 3.8 vlevo). Během jejího měření na XPS ovšem docházelo k různému nabíjení vzorku při měření různých regionů. Každé detailní spektrum tedy muselo být posunuto zvlášť podle spekter ostatních vzorků. Navíc na spektru W 4f (obrázek 3.8 vlevo) jsou po prvním testu pozorovatelné dvě složky pocházející pravděpodobně ze dvou oblastí, které se různě nabíjely.

Fotoemisní linie platiny Pt 4f jsou v důsledku spin-orbitální interakce rozštěpeny na složky Pt 4f_{5/2} a Pt 4f_{7/2} se vzájemnou vzdáleností 3,3 eV a poměrem intenzit 1,3. Fotoelektronové spektrum Pt 4f vrstvy WO₃ s platinou na oxidovaném křemíku (obrázek 3.7 vpravo) ukázalo, že přítomná platina je po přípravě ve dvou oxidových stavech. Stav Pt⁴⁺ na vazebné energii 75,4 eV (myšlena linie Pt 4f_{7/2}) odpovídá PtO₂ a stav Pt²⁺ na vazebné energii 73,0 eV odpovídá PtO. Během senzorických testů však došlo k její částečné redukci na kovovou platinu (nesymetrický dublet na vazebné energii 71,3 eV). Také došlo k posunu stavu Pt²⁺ k nižší vazebné energii na 72,4 eV. Platina přítomná ve vrstvě na skle byla po přípravě také ve stavu Pt²⁺ a Pt⁴⁺, které se během testů redukovaly na kovovou platinu Pt⁰ (viz obrázek 3.8 vpravo). Pozice jednotlivých linií byly u této vrstvy ale kvůli různému nabíjení (viz výše) posunuty podle ostatních vzorků.



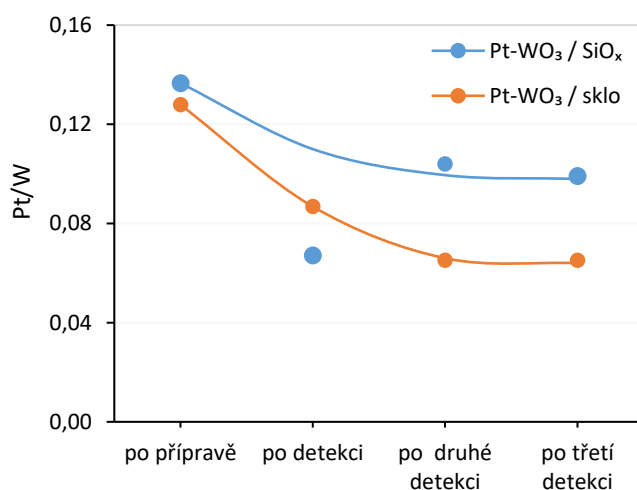
Obrázek 3.7: Vývoj fotoelektronového spektra W 4f (vlevo) a Pt 4f (vpravo) vrstvy oxidu wolframu s platinou na oxidovaném křemíku



Obrázek 3.8: Vývoj fotoelektronového spektra W 4f (vlevo) a Pt 4f (vpravo) vrstvy oxidu wolframu s platinou deponované na skle

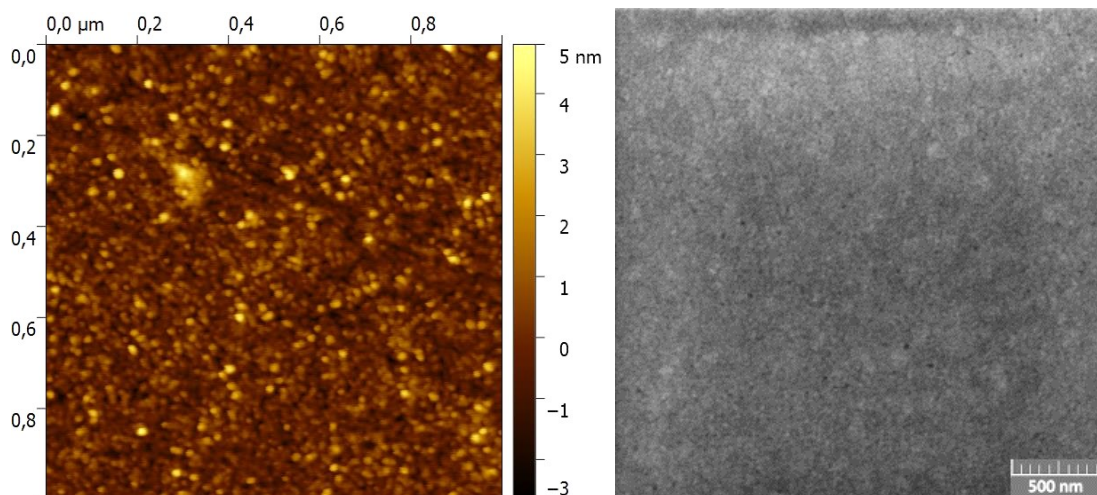
Kvantitativní analýza ukázala, že poměr platiny k wolframu je po přípravě vrstev 0,14. Během testů pak došlo k poklesu relativní koncentrace platiny v obou

vrstvách (obrázek 3.9). U vrstvy na skle došlo k postupnému poklesu při prvních dvou testech až na polovinu (na 0,07). U vrstvy na křemíku došlo k poklesu pouze na 0,1. Po prvním testu byl sice tento poměr 0,07, ale to je pravděpodobně způsobeno jen chybou měření. Z celkového pohledu se tedy množství platiny během testů snížilo. Pokles signálu od platiny a posun stavu Pt^{2+} by mohl být vysvětlen zapouzdřením platiny oxidem wolframu, ke kterému docházelo u modelových systémů Pt/ WO_x v důsledku silné interakce mezi platinou a oxidem wolframu [3, 41]. Odlišné chování poměru platiny k wolframu u vrstev na různých substrátech je pravděpodobně způsobeno jejich odlišnou morfologií, kdy vrstvy na oxidovaném křemíku jsou mnohem rovnější.

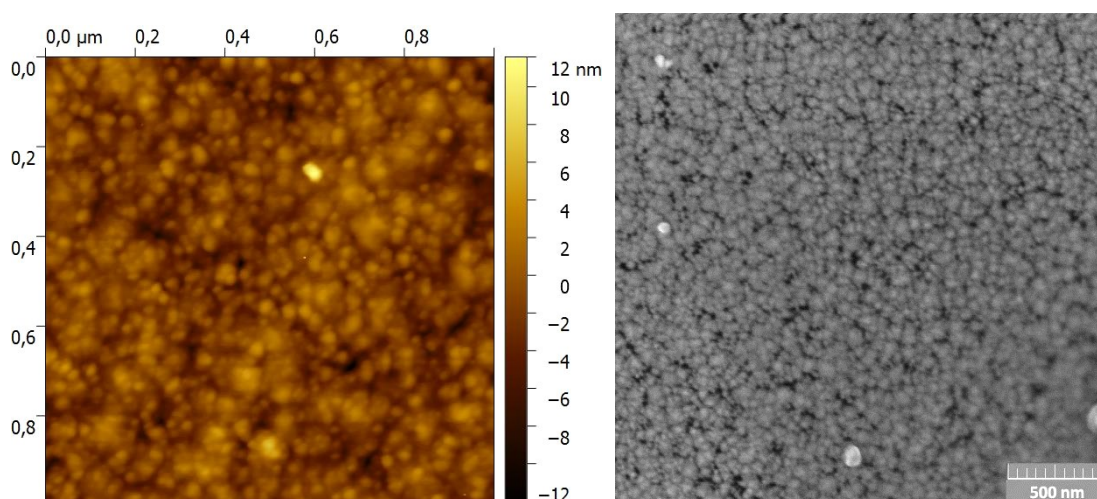


Obrázek 3.9: Vývoj poměru platiny k wolframu ve vrstvách oxidu wolframu během senzorických testů

Po dokončení testů byla změřena morfologie zkoumaných vrstev pomocí mikroskopů SEM a AFM. Získané snímky vrstvy oxidu wolframu s platinou na oxidovaném křemíku na obrázku 3.10 ukázaly, že tato vrstva je i po testech homogenní a relativně hladká. Střední velikost zrn označených metodou stékajících kapek (AFM) vychází 12 nm. Jak ukázal snímek z rastrovacího elektronového mikroskopu (obrázek 3.11 vpravo), vrstva na skle je složena z větších zrn. To potvrzuje i snímek z AFM (obrázek 3.11 vlevo), ze kterého byla určena jejich střední velikost na 30 nm. Vrstva na skle také vykazuje větší hrubost. To je pravděpodobně dáno tím, že křemíkový substrát je leštěný a sklo má relativně hrubý povrch již před depozicí.



Obrázek 3.10: AFM (vlevo) a SEM (vpravo) snímek vrstvy oxidu wolframu s platinou na oxidovaném křemíku po třetím senzoričtém testu



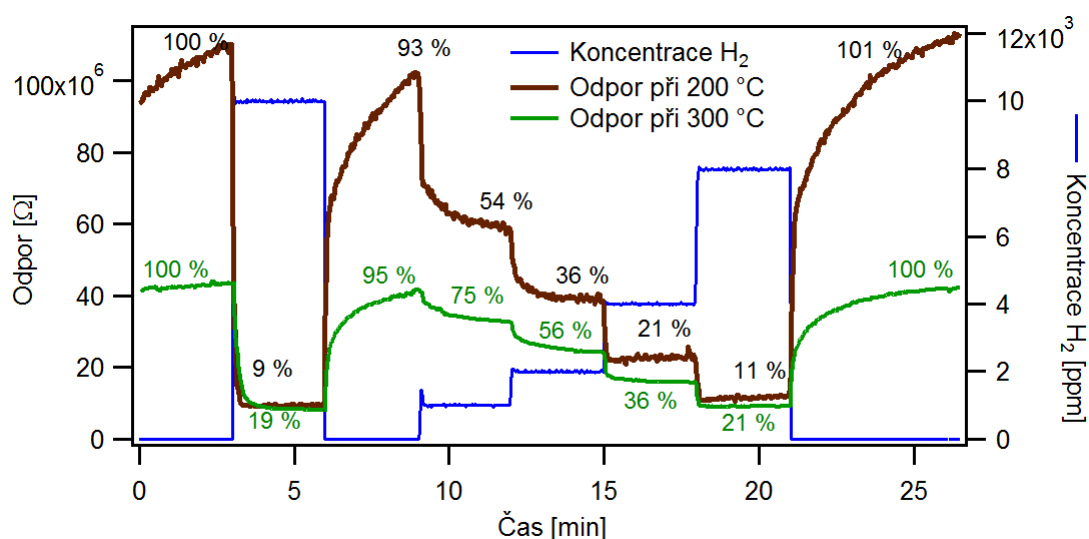
Obrázek 3.11: AFM (vlevo) a SEM (vpravo) snímek vrstvy oxidu wolframu s platinou deponované na skle po třetím senzoričtém testu

3.2.2 Teplotní závislost senzoričtí odezvy

Pro teplotní studium senzoričtích vlastností byla (stejným způsobem jako odpovídající předchozí vzorek) připravena vrstva oxidu wolframu s platinou na oxidovaný křemík. Vrstva na oxidovaném křemíku se totiž při předchozích měřeních snáze kontaktovala a její „základní“ odpor měl stabilnější hodnotu.

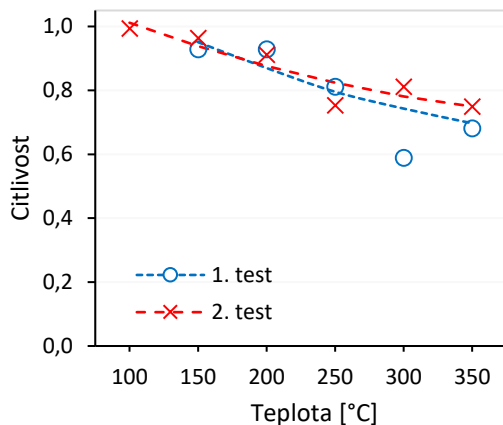
Senzoričtá odezva této vrstvy na zvyšující se koncentrace vodíku byla změřena pro několik teplot v rozmezí mezi 100 a 350 °C. Poté byl změřen chemický stav pomocí XPS a morfologie na SEM. Morfologie byla také měřena pomocí AFM na vzduchu. Následně byla vrstva podrobena další sadě senzoričtích testů.

Na obrázku 3.12 je znázorněn průběh jejího odporu při různých koncentracích vodíku při pracovních teplotách 200 a 300 °C. Zatímco za nulové koncentrace vodíku je její odpor při vyšší teplotě menší, při vystavení 10 000 ppm vodíku je její odpor zhruba stejný při obou teplotách. To je zřejmě důvodem klesající citlivosti s rostoucí teplotou (viz níže). Tento rozdíl je ještě více vidět při expozici 1 000 ppm vodíku, na kterou je citlivost této vrstvy při 200 °C (0,46) téměř dvakrát větší než při 300 °C (0,25). Z tohoto obrázku je také patrné, že regenerace této vrstvy probíhá snáze a rychleji při 300 °C, tedy při vyšší teplotě.

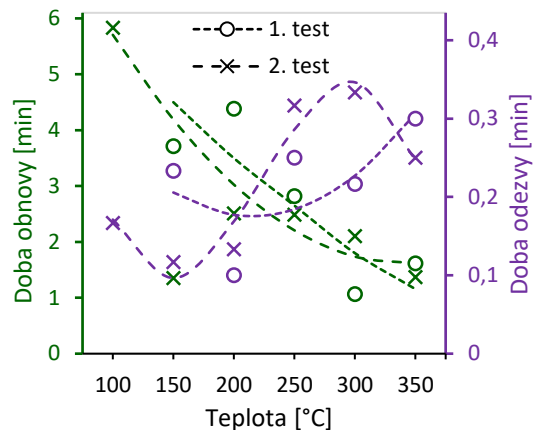


Obrázek 3.12: Senzorická odezva vrstvy oxidu wolframu s platinou na oxidovaném křemíku při dvou pracovních teplotách (200 a 300 °C)

Zatímco při nízkých teplotách je citlivost této vrstvy na 10 000 ppm vodíku blízko pod jedničkou, při vyšších teplotách (od 250 °C) klesá pod 0,8. Teplotní závislost citlivosti je vynesena na obrázku 3.13, ze kterého je patrné, že s rostoucí teplotou klesá. To se shoduje s výsledky R. J. Bose a kol. v [12], kde také u vrstvy oxidu wolframu s platinou naměřili mírný pokles citlivosti s rostoucí teplotou. Závislost doby odezvy a obnovy této vrstvy na teplotě je možné pozorovat na obrázku 3.14. Celkově je možné konstatovat, že doba obnovy s rostoucí teplotou (výjimkou je 150 °C, při kterých je velmi nízká) klesá. Tento pokles odpovídá teoretickým předpokladům o rychlejších reakcích na povrchu této vrstvy. Doba odezvy se pohybuje mezi 5 a 20 s bez zjevného trendu.



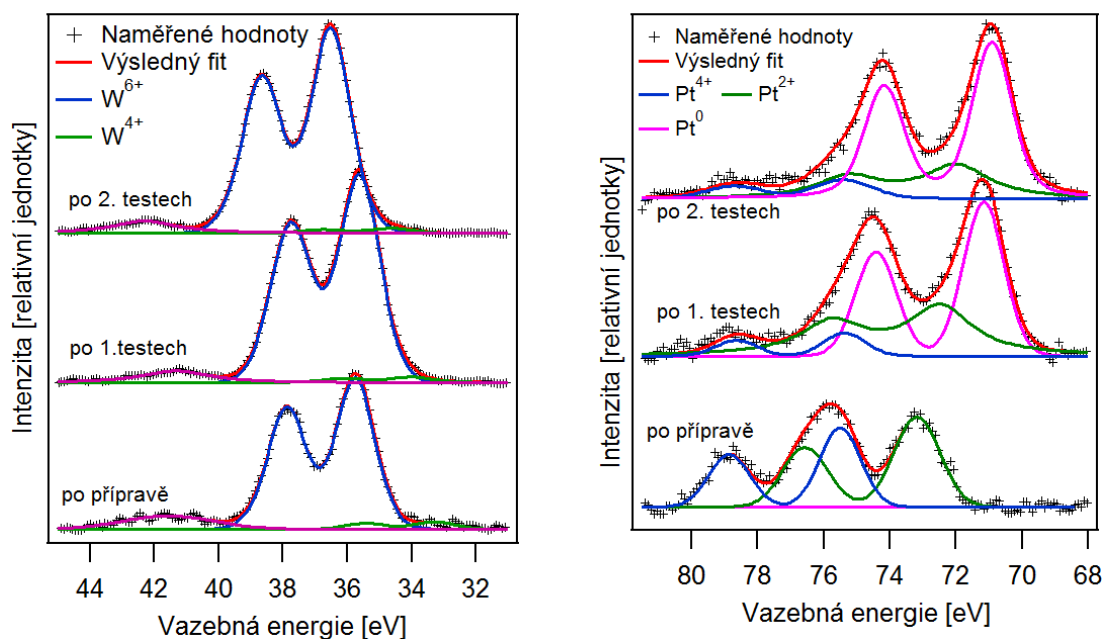
Obrázek 3.13: Teplotní závislost citlivosti vrstvy oxidu wolframu s platinou deponované na oxidovaném křemíku na 10 000 ppm vodíku



Obrázek 3.14: Teplotní závislost doby odezvy a obnovy z 10 000 ppm vodíku vrstvy oxidu wolframu s platinou na oxidovaném křemíku

Fotoelektronová spektra se podobají spektrům odpovídajícího vzorku z předchozích měření. Z emisních linií wolframu W 4f (obrázek 3.15 vlevo) je patrné, že opět došlo k posunu dubletu W^{6+} k vyšší vazebné energii, tentokrát ale až po druhé sadě testů. Tento posun může být vysvětlen změnou morfologie – zhrubnutím vrstvy, ke kterému došlo během senzorických testů (viz níže). Detailní fotoelektronové spektrum Pt 4f (obrázek 3.15 vpravo) ukázalo, že platina se opět během senzorických testů částečně redukovala z Pt^{4+} a Pt^{2+} na Pt^0 . Dublet odpovídající Pt^{2+} se také při prvním testu stejně jako u předchozí vrstvy posunul k nižší vazebné energii. Zde se může jednat o důsledek interakce wolframu s platinou a jí odpovídajícím morfologickým změnám, kdy došlo např. ke zvětšení zrn.

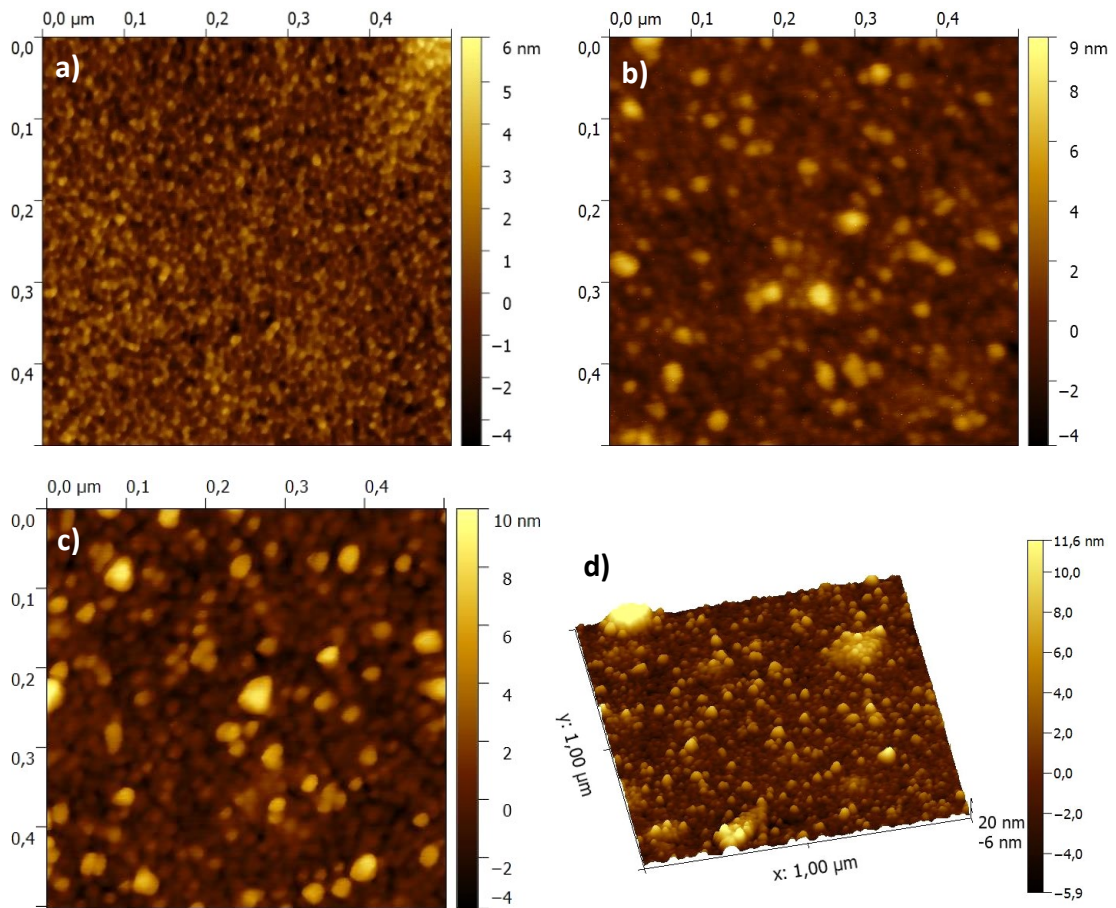
Fotoelektronová kvantitativní analýza zapouzdření platiny u tohoto vzorku ale nepotvrdila. Po přípravě byl totiž poměr platiny k wolframu 0,15 a během testů nedošlo kromě malých odchylek k jeho změně.



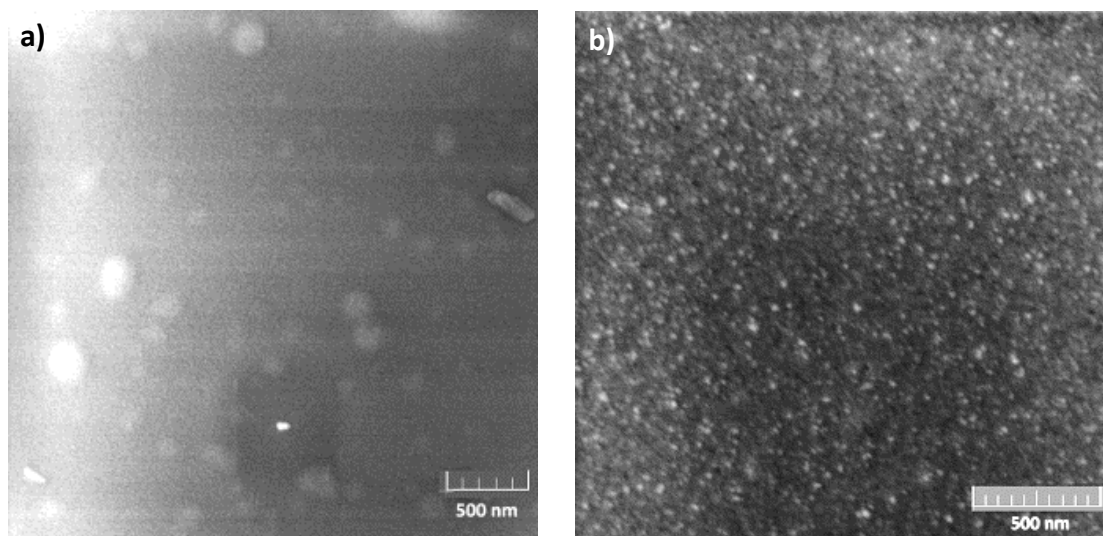
Obrázek 3.15: Vývoj fotoelektronového spektra W 4f (vlevo) a Pt 4f (vpravo) vrstvy oxidu wolframu s platinou na oxidovaném křemíku

Morfologie vrstvy včetně jejího vývoje po senzoričských testech byla změněna pomocí mikroskopů AFM a SEM. Získané snímky z AFM (obrázek 3.16) ukázaly, že během prvních senzoričských testů vrstvy zhrubly. Zatímco po přípravě je vrstva homogenní s relativně malými zrny (jejich střední velikost je 8 nm), během testů se na povrchu vytvořila větší zrna, která z vrstvy jakoby více vyčnívají. Totéž potvrzují i snímky z rastrovacího elektronového mikroskopu (obrázky 3.17 a 3.18). Elektronový mikroskop má navíc materiálový kontrast, ale ze získaných snímků nelze jednoznačně určit, zda se jedná o částice platiny.

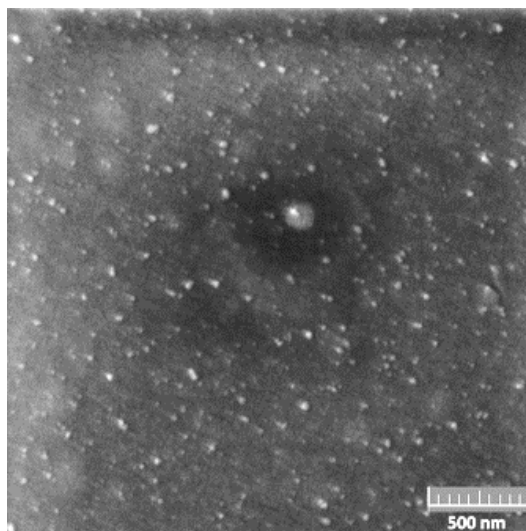
Na snímcích předchozí vrstvy stejného složení, u které dle XPS k zapouzdření platiny došlo (obrázek 3.10), vidíme menší hrubost i po senzoričských testech. Onen vzorek byl totiž testován jen při 300 °C, a navíc jen kratší dobu. Ke zhrubnutí tedy došlo až při 350 °C nebo také v důsledku déle trvajících senzoričských testů. Méně výrazná morfologická změna vrstvy může mít za následek, že se zapouzdření platiny neprojevilo v XPS spektrech.



Obrázek 3.16: AFM snímky vrstvy oxidu wolframu s platinou na oxidovaném křemíku změřené po přípravě (a), po prvních testech (b) a po druhých testech (c). Snímek (d) znázorňuje trojrozměrný pohled na téže vrstvu po druhých testech jen s polovičním zvětšením.



Obrázek 3.17: SEM snímky vrstvy oxidu wolframu s platinou deponované na oxidovaném křemíku změřené po přípravě (a) a po prvních testech (b)



Obrázek 3.18: SEM snímek vrstvy oxidu wolframu s platinou deponované na oxidovaném křemíku změřený po druhých testech

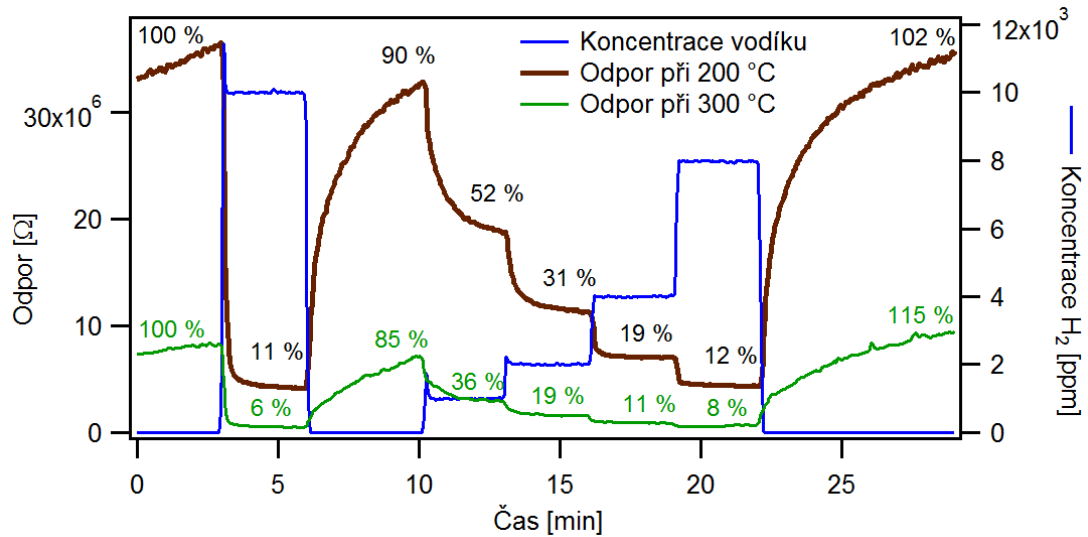
3.3 Vrstva WO_3 se zlatem

U vrstev oxidu wolframu s platinou dochází během testů stejně jako u modelového systému Pt/ WO_x k zapouzdření platiny. Modelové systémy Pt-Au/ WO_x však toto chování nevykazovaly (silná interakce mezi zlatem a platinou totiž oslabila interakci platiny s oxidem wolframu a tím snížila zapouzdřování platiny) [42]. Proto byly připraveny vrstvy oxidu wolframu dopované zlatem, aby se zjistilo, jaký vliv má zlato na senzorické vlastnosti vrstev.

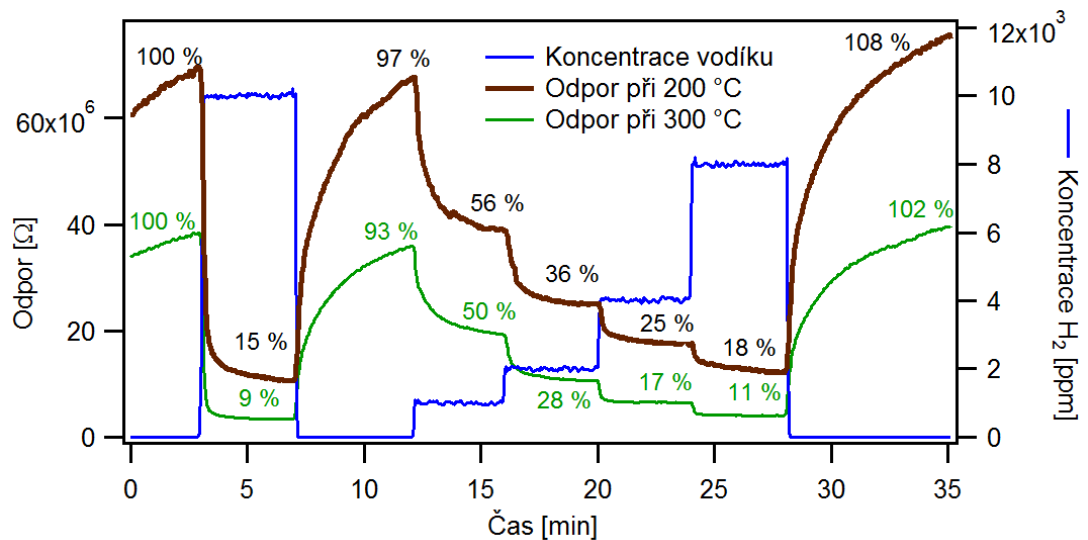
Po sadě senzorických testů na vodík, které probíhaly stejným způsobem jako u vrstev s platinou, byl změřen jejich chemický stav na XPS a jejich morfologie pomocí mikroskopů AFM a SEM (SEM bylo možné použít pouze u vrstvy na oxidovaném křemíku, protože vrstva na skle se příliš nabíjela). Následně byla opět změřena senzorická odezva pro několik teplot.

Vývoj elektrického odporu vrstvy oxidu wolframu se zlatem na oxidovaném křemíku při jejím vystavení různým koncentracím vodíku při 200 a 300 °C je znázorněn na obrázku 3.19. Při pracovní teplotě 300 °C je „základní“ odpor vrstvy přibližně čtyřikrát menší než při 200 °C. Na rozdíl od vrstvy s platinou klesl její odpor s vyšší teplotou i při vystavení vyšším koncentracím vodíku. Citlivost této vrstvy je tedy vyšší při 300 °C, a to i při nižších koncentracích vodíku.

Stejně se chová i vrstva oxidu wolframu připravená na skle. Její senzoričká odezva při 200 a 300 °C je srovnána na obrázku 3.20. Její citlivost na nižší koncentrace vodíku se ale při navýšení teploty na 300 °C nezvýšila tolik jako u vrstvy na pasivovaném křemíku. Ve srovnání s ní má také vyšší elektrický odpor.



Obrázek 3.19: Senzoričká odezva vrstvy oxidu wolframu se zlatem na oxidovaném křemíku při dvou pracovních teplotách (200 a 300 °C)



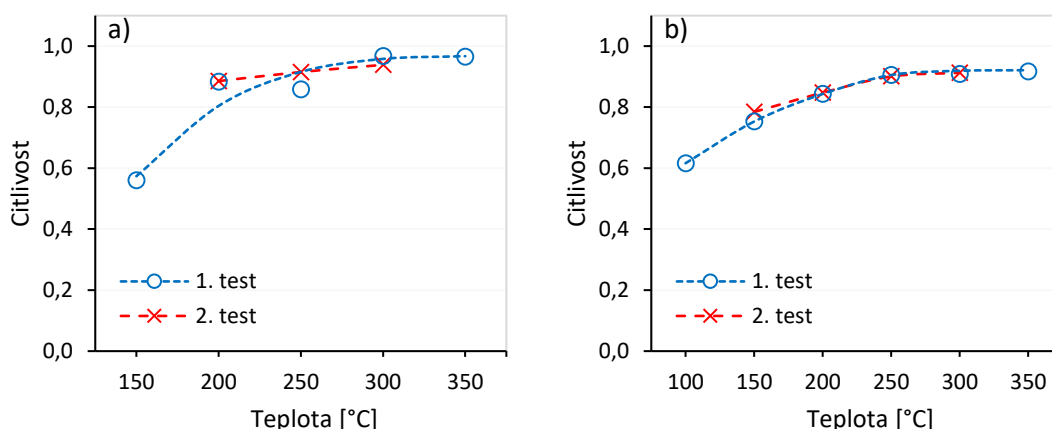
Obrázek 3.20: Senzoričká odezva vrstvy oxidu wolframu se zlatem na skle při dvou pracovních teplotách (200 a 300 °C)

Obrázek 3.21 potvrzuje, že teplotní závislost citlivosti vrstev se zlatem je rostoucí i pro ostatní měřené teploty. Jejich citlivost se tedy vzhledem k teplotě chová opačně, než tomu bylo u vrstev s platinou, jejichž citlivost s rostoucí teplotou klesala.

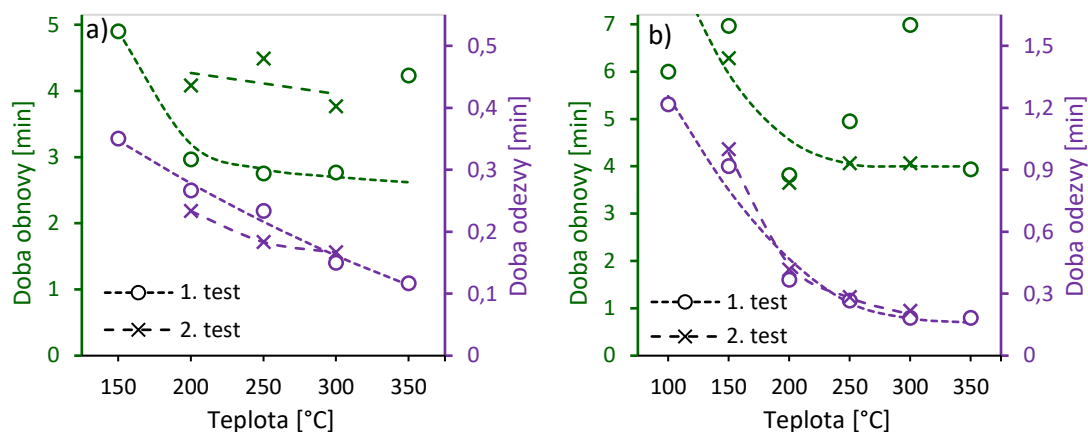
Zatímco vrstvy s platinou by měly pracovat při „středních“ teplotách jako kompromis mezi dobou obnovy a citlivostí, senzory s citlivými vrstvami oxidu wolframu se zlatem je naopak díky rostoucí citlivosti vhodné provozovat při vysokých teplotách.

Doba odezvy vrstvy oxidu wolframu se zlatem jak na oxidovaném křemíku (obrázek 3.22 a), tak na skle (b) s rostoucí teplotou klesá díky rychlejšímu desorpčním procesům. Pro vrstvu na skle jsou pak její hodnoty vyšší. To je dobře vidět hlavně při nízkých teplotách. Zatímco doba odezvy vrstvy na oxidovaném křemíku je při 150 °C 20 s, u vrstvy na skle je její hodnota při stejné teplotě kolem jedné minuty. Při vyšších teplotách už rozdíl není tak velký (jen pár sekund). Tento obrázek také ukazuje, že vrstva na oxidovaném křemíku má ve srovnání s vrstvou na skle kratší i dobu obnovy. U čisté vrstvy a u vrstvy s platinou to ale bylo přesně obráceně. Vrstvy na skle měly totiž oproti vrstvám na oxidovaném křemíku rychlejší obnovu i odezvu.

Doba obnovy vrstvy se zlatem na oxidovaném křemíku s rostoucí teplotou (až na 350 °C) klesá. U těžké vrstvy na skle je teplotní trend doby obnovy, alespoň při druhém testu, nerostoucí. Její doba obnovy totiž klesá z necelých sedmi minut při 150 °C na čtyři minuty při 200 °C. Při vyšších teplotách už zůstává přibližně na této hodnotě. U první sady testů má doba obnovy podobné hodnoty, jen při teplotách 250 a 300 °C je větší. Doba obnovy vrstev se zlatem je delší než u vrstev s platinou.



Obrázek 3.21: Teplotní závislost citlivosti na 10 000 ppm vodíku vrstvy oxidu wolframu se zlatem na oxidovaném křemíku (a) a skle (b)



Obrázek 3.22: Teplotní závislost doby odezvy a obnovy vrstvy oxidu wolframu se zlatem na oxidovaném křemíku (a) a skle (b)

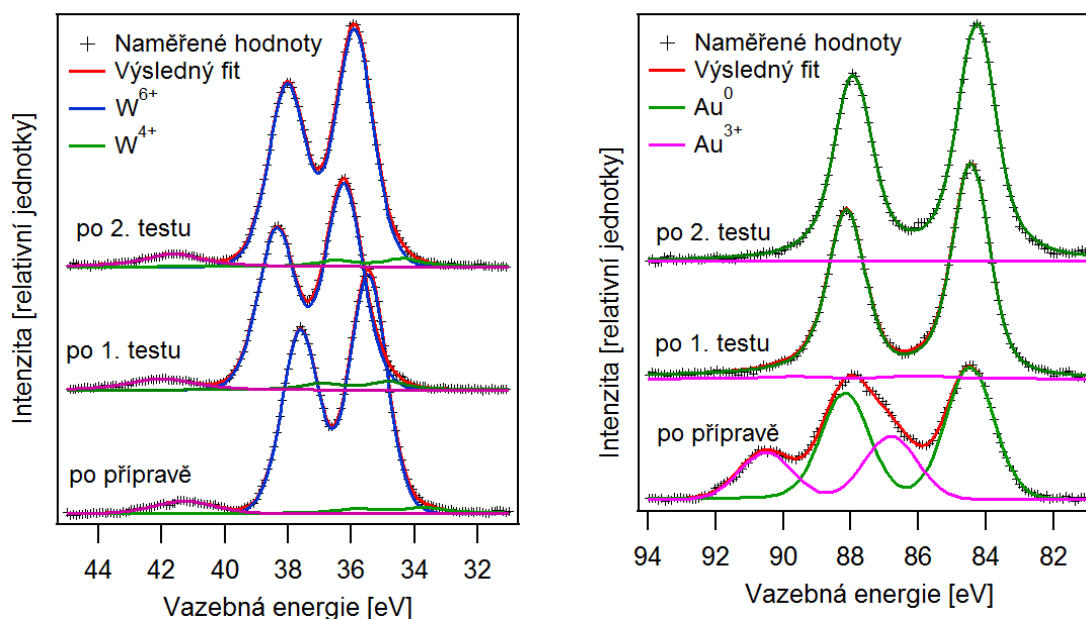
Fotoelektronová spektra W 4f vrstev oxidu wolframu se zlatem na oxidovaném křemíku (obrázek 3.23 vlevo) a na skle (obrázek 3.24 vlevo) ukazují stejné dublety jako předchozí vrstvy. Po sensorickém testu opět došlo k jejich posunu k vyšší vazebné energii.

Fotoelektronové spektrum⁴ Au 4f ukázalo, že zlato přítomné ve vrstvě na oxidovaném křemíku (obrázek 3.23 vpravo) je po přípravě ve dvou stavech. Dublet na vazebné energii⁵ 86,8 eV přísluší oxidovému stavu Au³⁺, který odpovídá oxidu zlatitému. Dublet na 84,4 eV pak odpovídá kovovému zlatu. Rozdíl oproti tabulkové hodnotě 84,0 eV je způsoben malou velikostí zlatých částic v důsledku rozměrového jevu (anglicky *size effect*). Během sensorických testů pak došlo k jeho redukci a složka příslušející stavu Au³⁺ téměř vymizela.

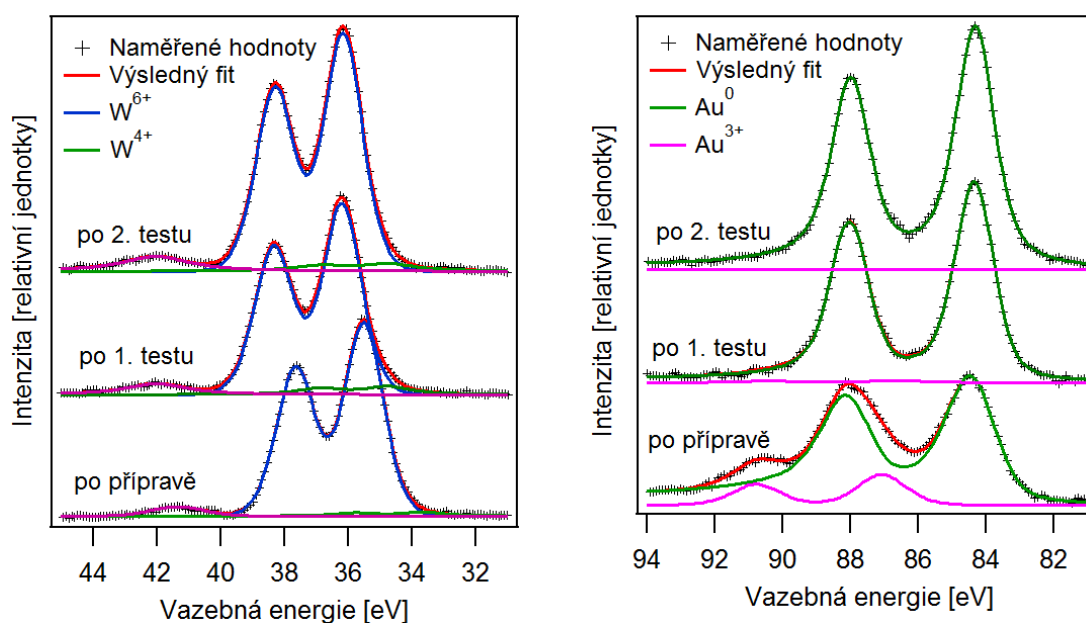
Stejně emisní linie ukázalo i spektrum Au 4f téže vrstvy deponované na skle (obrázek 3.24 vpravo). Oxidační stav Au³⁺ měl však po přípravě menší zastoupení než u vrstvy na oxidovaném křemíku. Během sensorických testů pak také došlo k redukci stavu Au³⁺ na kovové zlato.

⁴Spektrum Au 4f je tvořeno dublety vzniklými v důsledku spin-orbitální interakce se vzdáleností emisních linií (Au 4f_{5/2} a Au 4f_{7/2}) 3,7 eV a poměrem intenzit 1,3

⁵Uvedená energie odpovídá emisní linii Au 4f_{7/2}



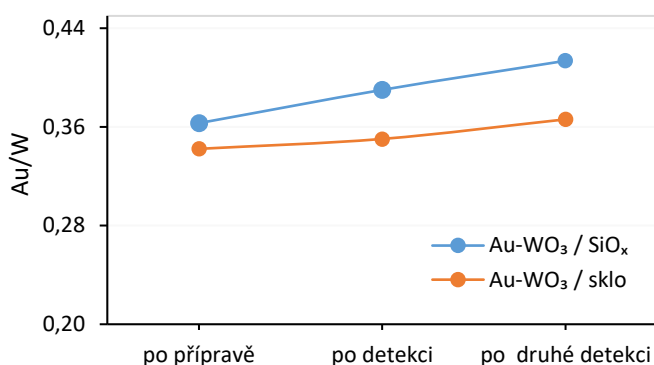
Obrázek 3.23: Vývoj fotoelektronového spektra W 4f (vlevo) a Au 4f (vpravo) vrstvy oxidu wolframu se zlatem na oxidovaném křemíku



Obrázek 3.24: Vývoj fotoelektronového spektra W 4f (vlevo) a Au 4f (vpravo) vrstvy oxidu wolframu se zlatem deponované na skle

Kvantitativní analýza ukázala, že poměr zlata k wolframu je po přípravě vrstev přibližně 0,35. Jeho vyšší množství v připravených vrstvách je způsobeno tím, že zlato se odprašuje snadněji než platina. Během testů ale na rozdíl od platiny (u vzorků s platinou) nedošlo k jeho úbytku. Právě naopak jeho relativní koncentrace mírně narostla (obrázek 3.25). To může být důsledek většího povrchu zlata (viz morfologie

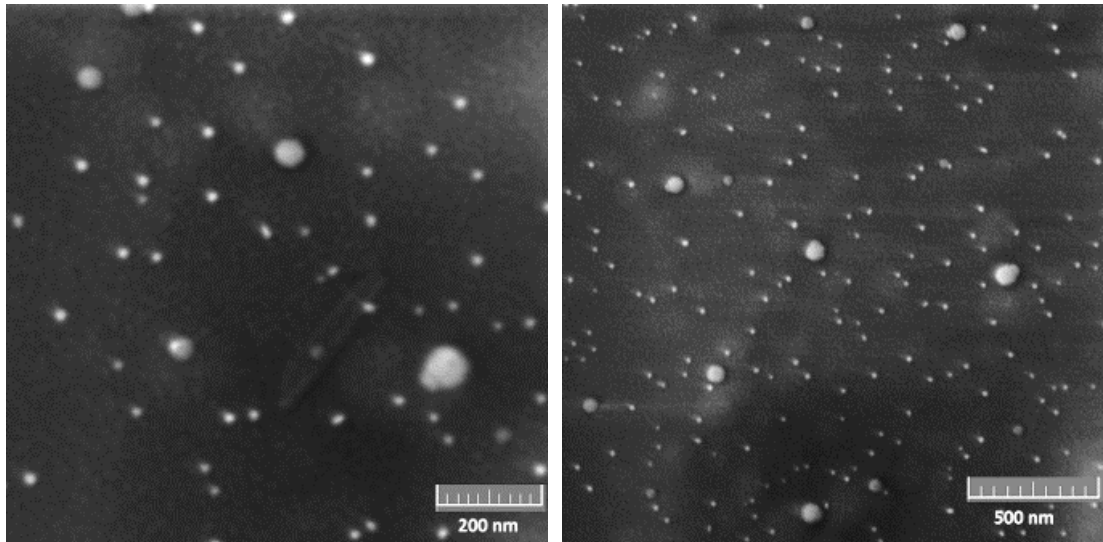
vrstev níže). Ve vrstvě připravené na skle byl změřený poměr zlata k wolframu o trochu menší a jeho nárůst během testů nebyl tak velký jako u vrstvy na oxidovaném křemíku. To může být opět vysvětleno větší reaktivitou povrchu pasivovaného křemíku. Na rozdíl od vzorků s platinou tedy nedochází k zapouzdření dopantu – tedy zlata – stejně jako u modelových systémů Au/WO_x [42].



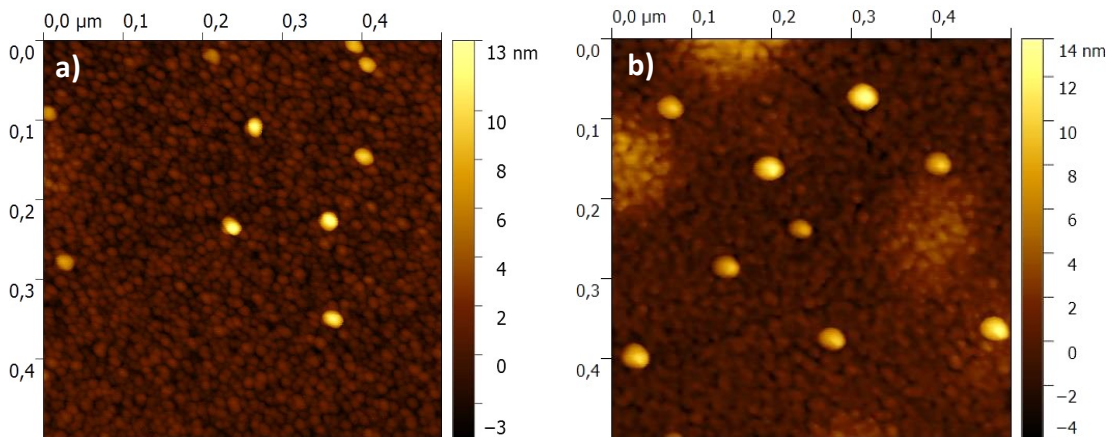
Obrázek 3.25: Vývoj poměru zlata k wolframu ve vrstvách oxidu wolframu během sensorických testů

Jak ukázaly snímky z rastrovacího elektronového mikroskopu (obrázek 3.26), vrstva oxidu wolframu na oxidovaném křemíku je po přípravě relativně hladká. Na jejím povrchu se ale objevují vyčnívající zrna. Ty je možné díky materiálovému kontrastu SEM přisoudit zlatu. Přítomnost zrn na jinak hladké vrstvě ukazují i snímky z AFM (obrázek 3.27). Ze získaných snímků je také patrné, že během sensorických testů došlo ke zvětšení zlatých zrn. Zatímco po přípravě byla jejich střední velikost 18 nm, po sensorických testech se zvýšila na 27 nm. Na rozdíl od vrstvy s platinou ale nedošlo ke zvětšení její hrubosti.

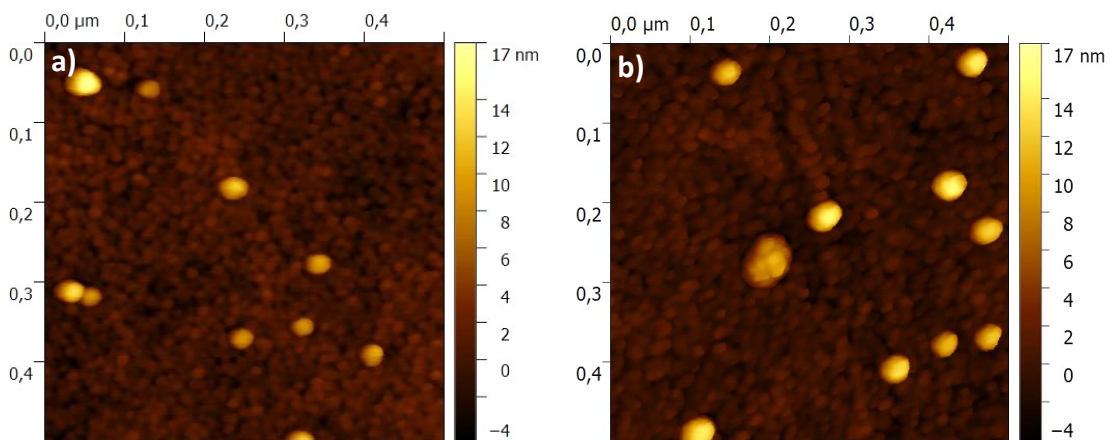
AFM snímky téže vrstvy deponované na skle (obrázek 3.28) ukazují také docela hladký povrch se zlatými zrny, která jsou oproti vrstvě na pasivovaném křemíku větší. Během sensorických testů se jejich střední velikost zvýšila z 22 nm na 31 nm. Ani u tohoto vzorku nedošlo k výraznému zvýšení hrubosti, k jakému došlo u vrstvy s platinou. Zvětšení zlatých částic může vysvětlovat vyšší naměřenou intenzitu zlata v XPS po sensorických testech. To přináší hypotézu, že část zlata z objemu vrstvy při sensorických testech migrovala k povrchu, kde docházelo ke koalescenci s již existujícími zlatými klastry.



Obrázek 3.26: SEM snímky vrstvy oxidu wolframu se zlatem deponované na oxidovaném křemíku změřené po přípravě



Obrázek 3.27: AFM snímky vrstvy oxidu wolframu se zlatem na oxidovaném křemíku změřené po přípravě (a) a po prvních testech (b)



Obrázek 3.28: AFM snímky vrstvy oxidu wolframu se zlatem na skle změřené po přípravě (a) a po prvních testech (b)

Závěr

V rámci předložené práce byly magnetronovým naprašováním připraveny čisté a vzácnými kovy (platinou nebo zlatem) dopované vrstvy oxidu wolframu na sklo a oxidovaný křemík. Rentgenová fotoelektronová spektroskopie ukázala, že většina wolframu přítomného ve vrstvách je ve stavu W^{6+} , který odpovídá WO_3 . Citlivost čistých vrstev na koncentrace do 10 000 ppm vodíku je menší než 0,3. Na vyšší koncentrace vodíku jsou už čisté vrstvy citlivější, ale kvůli svému velkému elektrickému odporu se na senzory nehodí. Mnohem větší citlivost měly vrstvy dopované platinou nebo zlatem.

Citlivost vrstev s platinou klesala s rostoucí teplotou (z téměř jedné při 150 °C klesla na 0,75 při 350 °C). Stejně tak s rostoucí teplotou klesala i doba obnovy, kdy u vrstvy na oxidovaném křemíku klesla z 6 min při 100 °C na 1,4 min při 350 °C. Doba obnovy téže vrstvy na skle byla mnohem kratší – při 300 °C se pohybovala kolem 0,5 min. O rychlejších reakcích na povrchu vrstvy na skle svědčila i kratší doba odezvy. Rozdílné sensorické chování vrstev s různými substráty bylo přisouzeno jejich různým morfologickým vlastnostem, kdy vrstva na skle má větší hrubost.

XPS spektra ukázala, že platina přítomná ve vrstvách je po přípravě ve formě oxidu platnatého a platičitého. Během sensorických testů pak došlo k jejich částečné redukci na kovovou platinu. Pokles relativní koncentrace platiny, ke kterému u většiny vrstev s platinou během reakcí s vodíkem došlo, byl vysvětlen jejím zapouzdřením oxidem wolframu. Tuto teorii také potvrdila různá poloha dubletů W^{6+} u čistých a platinou dopovaných vrstev, která poukázala na silnou interakci oxidu wolframu s platinou. To, že během sensorických testů došlo k morfologické změně, dokazují i snímky z AFM a SEM. Ty ukázaly, že se zvětšila velikost krystalických zrn a hrubost vrstev. Vrstva na skle pak celkově vykazovala větší hrubost ve srovnání s vrstvou na oxidovaném křemíku.

Citlivost zlatem dopovaných vrstev naopak s rostoucí teplotou rostla. Její hodnota se při vysokých teplotách vyšplhala až nad 0,9. Doba odezvy a obnovy vrstev dopovaných zlatem je delší než u vrstev dopovaných platinou a klesá s rostoucí

teplotou. Na rozdíl od vrstev s platinou jsou obě doby kratší u vrstvy na oxidovaném křemíku.

Fotoelektronová spektroskopie ukázala, že zlato přítomné v těchto vrstvách bylo jak v kovovém stavu, tak ve formě oxidu zlatitého. Během reakcí s vodíkem pak došlo k jeho redukci do kovového stavu. Na rozdíl od platiny u vrstev dopovaných platinou zde nedošlo ke snížení relativní koncentrace zlata, a tedy ani k jeho zapouzdření.

Snímky získané z AFM a SEM vrstev oxidu wolframu se zlatem ukázaly relativně rovný povrch se zlatými zrny. Ta se během sensorických testů zvětšila. K výraznému zvýšení hrubosti, jaké bylo pozorováno u vrstev s platinou, ale nedošlo.

Oxidové vrstvy se tedy při reakcích s vodíkem chovaly v souladu s modelovými systémy Pt/WO_x a Au/WO_x studovanými na KFPP. Tyto výsledky tak mohou být použity při dalším výzkumu sensorických vlastností oxidu wolframu. Zajímavé vlastnosti by mohla mít zejména vrstva dopovaná platinou i zlatem současně. Odpovídající modelový systém Au-Pt/WO_x byl již na katedře zkoumán a k zapouzdření platiny u něj nedocházelo.

Seznam použité literatury

- [1] LYKHACH, Y.; NEITZEL, A.; LIBUDA, J.; FIGUEROBA, A.; NEYMAN, K.M.; CAMELLONE, M.F.; NEGREIROS, F.R.; FABRIS, S.; SKÁLA, T.; VOROKHTA, M.; TSUD, N.; MATOLÍN, V.; PRINCE, K.C: Reactivity of atomically dispersed Pt²⁺ species towards H₂: Model Pt-CeO₂ fuel cell catalyst, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18 (11): 7672-7679, 2016
- [2] MAŠEK, K.; NEMŠÁK, S.; MRAVČÁKOVÁ, M.; BLUMENTRIT, P.; ŠKODA, M.; MATOLÍN, V.; SKÁLA, T: Photoemission spectroscopy and electron diffraction study of Pd/tungsten oxide/W (110) epitaxial system, *Journal of Physics: Conference Series*, 100 (1), 2008
- [3] J. POLÁŠEK: Studium modelového systému kov/oxid wolframu metodou RHEED a metodami elektronových spektroskopí, (diplomová práce), MFF UK, Praha, 2012
- [4] R. ŠEDIVÁ: Příprava a charakterizace tenkých epitaxních vrstev oxidu wolframu, (diplomová práce), MFF UK, Praha, 2013
- [5] GILLET, M.; LEMIRE, C.; GILLET, E.; AGUIR, K: The role of surface oxygen vacancies upon WO₃ conductivity, *Surface Science*, 532, 519-525, 2003
- [6] J. POLÁŠEK: Studium fyzikálně-chemických vlastností povrchově modifikovaného oxidu wolframu, (disertační práce), MFF UK, Praha, 2016
- [7] V. V. GANBAVLEA, S. V. MOHITEA, J. H. KIMB, K. Y. RAJPURE: Effect of solution concentration on physicochemical and gas sensing properties of sprayed WO₃ thin films, *Current applied physics*, 15 (2), 84-93, 2015
- [8] VIBHA SRIVASTAVA; KIRAN JAIN: Highly sensitive NH₃ sensor using Pt catalyzed silica coating over WO₃ thick films, *Sensors & Actuators: B. Chemical*, 133 (1), 46-52, 2008
- [9] SUSANTI, D; DIPUTRA, AAGP; TANANTA, L; PURWANINGSIH, H; KUSUMA, GE; WANG, CH; SHIH, S; HUANG: WO₃ nanomaterials synthesized via a sol-gel method and calcination for use as a CO gas sensor, *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 8 (2), 179-187, 2014
- [10] SOLIS, J.L; SAUKKO, S; KISH, L; GRANQVIST, C.G; LANTTO: Semiconductor gas sensors based on nanostructured tungsten oxide, *Thin Solid Films*, 391 (2), 255-260, 2001

- [11] 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
- [12] R. JOLLY BOSE, NAVAS ILLYASKUTTY, K. S. TAN, R. S. RAWAT, MURUKESHAN VADAKKE MATHAM, HEINZ KOHLER, V. P. MAHADEVAN PILLAI: Hydrogen sensors based on Pt-loaded WO₃ sensing layers, *Europhysics Letters*, 114 (6), 2016
- [13] HULANICKI, A; GLAB, S; INGMAN, F: Chemical sensors: definitions and classification, *Chemical Business*, 26 (4), 33-35, 2012
- [14] V. E. BOCHENKOV, G. B. SERGEEV: Sensitivity, Selectivity, and Stability of Gas-Sensitive Metal-Oxide Nanostructures, *Metal Oxide Nanostructures and Their Applications*, 3, 31-52, 2010
- [15] K. POLÁŠKOVÁ: Příprava uhlíkových nanomateriálů pro aplikace v senzorce, (bakalářská práce), Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Brno, 2014
- [16] HÜBERT, T.; BOON-BRETT, L.; BLACK, G.; BANACH, U: Hydrogen sensors – A review, *Sensors & Actuators: B. Chemical*, 157 (2), 329-352, 2011
- [17] ADAMS, J.D.; ROGERS, B.; MANNING, L.; HU, Z.; THUNDAT, T.; CAVAZOS, H.; MINNE, S.C.: Piezoelectric self-sensing of adsorption-induced microcantilever bending, *Sensors & Actuators: A. Physical*, 121 (2), 457-461, 2005
- [18] DONG, S.; BAI, F.; LI, J.; VIEHLAND, D.: Sound-resonance hydrogen sensor, *Applied Physics Letters*, 82 (25), 4590-4592, 2003
- [19] NAM-HEE PARK; TAKAFUMI AKAMATSU; TOSHIO ITOH; NORIYA IZU; WOOSUCK SHIN.: Calorimetric Thermoelectric Gas Sensor for the Detection of Hydrogen, Methane and Mixed Gases, *Sensors*, 14 (5), 8350-8362, 2014
- [20] TARDY, PASCAL; COULON, JEAN-RENÉ; LUCAT, CLAUDE; MENIL, FRANCIS.: Dynamic thermal conductivity sensor for gas detection, *Sensors & Actuators: B. Chemical*, 98 (1), 63-68, 2004
- [21] VONDERSCHMIDT, STEFAN; MÜLLER, JÖRG.: A fluidic bridge based MEMS paramagnetic oxygen sensor, *Sensors & Actuators: B. Chemical*, 188, 22-30, 2013
- [22] P. KÚŠ: Studium plynových senzorů Pt – SnO_x, (diplomová práce), MFF UK, Praha, 2013

- [23] S. HAVIAR: Příprava a charakterizace nanostruktur pro katalýzu a detekci plynů, (disertační práce), MFF UK, Praha, 2014
- [24] NGUYEN DUC HOA, SHERIF A EL-SAFETY: Gas nanosensor design packages based on tungsten oxide: mesocages, hollow spheres, and nanowires, *Nanotechnology*, 22 (48), 2011
- [25] KOROTCHENKOV G., BRYNZARI V., DMITRIEV S: SnO₂ films for thin film gas sensor design, *Materials Science*, 63 (3), 195-204, 1999
- [26] KOROTCENKOV, G.; BRINZARI, V.; CERNEAVSCHI, A.; IVANOV, M.; GOLOVANOV, V.; CORNET, A.; MORANTE, J.; CABOT, A.; ARBIOL, J: The influence of film structure on In₂O₃ gas response, *Thin Solid Films*, 460 (1), 315-323, 2004
- [27] G. KOROTCENKOV: The role of morphology and crystallographic structure of metal oxides in response of conductometric-type gas sensors, *Materials Science & Engineering R*, 61 (1), 1-39, 2008
- [28] P. ĎURINA: Detektory plynov na báze tenkých vrstiev TiO₂, (autoreferát disertační práce), Univerzita Komenského, Fakulta matematiky, fyziky a informatiky, Bratislava, 2012
- [29] R. BALSANO, CH. DURCAN, M. AKITOMO, J. N. AVYAYA, V. P. LABELLA: Relating spatially resolved maps of the Schottky barrier height to metal/semiconductor interface composition, *Journal of Applied Physics*, 119 (9), 095302-1-095302-8, 2016
- [30] NICOLAE BARSAN, UDO WEIMAR: Conduction Model of Metal Oxide Gas Sensors, *Journal of Electroceramics*, 7 (3), 143-167, 2001
- [31] Š. CHLUPOVÁ: Kontaktování nanostruktur pro senzorická měření, (bakalářská práce), MFF UK, Praha, 2014
- [32] WU, XIAONAN; XIONG, SHUNSHUN; MAO, ZHENGHAO; GONG, YOUJIN; LI, WEI; LIU, BOYU; HU, SHENG; LONG, XINGGUI: In-situ deposited ZnO film-based sensor with controlled microstructure and exposed facet for high H₂ sensitivity, *Journal of Alloys and Compounds*, 704, 117-123, 2017
- [33] BHATNAGAR, MEHAR; DHALL, SHIVANI; KAUSHIK, VISHAKHA; KAUSHAL, AKSHEY; MEHTA, BODH RAJ: Improved selectivity of SnO₂: C alloy nanoparticles towards H₂ and ethanol reducing gases; role of SnO₂, *Sensors & Actuators: B. Chemical*, 246, 336-343, 2017

- [34] ZHANG, MAOLIN; NING, TAO; ZHANG, SHUYUAN; LI, ZHIMIN; YUAN, ZHANHENG; CAO, QUANXI: Response time and mechanism of Pd modified TiO₂ gas sensor, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 17, 149-154, 2014
- [35] POURFAYAZ, F.; KHODADADI, A.; MORTAZAVI, Y.; MOHAJERZADEH, S.S: CeO₂ doped SnO₂ sensor selective to ethanol in presence of CO, LPG and CH₄, *Sensors & Actuators: B. Chemical*, 108 (1), 172-176, 2005
- [36] G. KOROTCENKOV: Gas response control through structural and chemical modification of metal oxide films: state of the art and approaches, *Sensors & Actuators B: Chemical*, 107 (1), 209-232, 2005
- [37] YI LUO, JIAN; XIAN CHEN, XUE; DA LI, WEI; YUAN DENG, WEI; LI, WEI; YUAN WU, HAO; FENG ZHU, LIAN; GUANG ZENG, QING: Variable-temperature Raman spectroscopic study of the hydrogen sensing mechanism in Pt-WO₃ nanowire film, *Applied Physics Letters*, 102 (11), 113104-113108, 2013
- [38] EL ACHHAB, MHAMED; SHANAK, HUSSEIN; SCHIERBAUM, KLAUS: NO₂ sensing properties of WO₃ nanorods grown on mica, *Physica Status Solidi (A) - Applications and Materials Science*, 208 (6), 1229-1234, 2011
- [39] J. VOJÍK: Studium senzoričkých vlastností tenkých vrstev oxidu wolframu, (bakalářská práce), MFF UK, Praha, 2015
- [40] K. MAŠEK, P. BLUMENTRIT, J. BERAN, T. SKÁLA, I. PÍŠ, J. LIBRA, V. MATOLÍN: Pt-doped tungsten oxide surface: photoemission and RHEED study, *Surface and Interface Analysis*, 42 (6-7): 540-544, 2010
- [41] K. MAŠEK, P. BLUMENTRIT, J. BERAN, T. SKÁLA, I. PÍŠ, J. POLÁŠEK, V. MATOLÍN: Structural and electronic studies of supported Pt and Au epitaxial clusters on tungsten oxide surface, *Vacuum*, 86 (6), 586-589, 2012
- [42] J. POLÁŠEK, K. MAŠEK, J. BERAN, P. BLUMENTRIT, M. VOROKHTA, N. TSUD, V. MATOLÍN: Photoemission and RHEED study of the supported Pt and Au epitaxial alloy clusters, *Applied Surface Science*, 282 (Oct), 746-756, 2013

Seznam použitých zkratek

- AES – Augerova spektroskopie (Auger Electron Spectroscopy)
- AFM – Mikroskop atomárních sil (Atomic Force Microscope)
- ESEM – Environmental Scanning Electron Microscope
- FAT – Fixed Analyser Transmission
- FRR – Fixed Retarding Ratio
- IMFP – Střední neelastická volná dráha elektronu v látce (Inelastic Mean Free Path)
- KFPP – Katedra fyziky povrchů a plazmatu
- PES – Fotoelektronová spektroskopie (Photoelectron Spectroscopy)
- ppm – Počet částic na milion (particles per million)
- RHEED – Difrakce rychlých elektronů na odraz (Reflection High Energy Electron Diffraction)
- sccm – Standardní kubický centimetr za minutu (standard cubic centimetres per minute)
- SEM – Rastrovací elektronový mikroskop (Scanning Electron Microscope)
- XPS – Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (X-ray Photoelectron Spectroscopy)