

Západočeská univerzita v Plzni

Fakulta aplikovaných věd

Katedra fyziky



Příprava a charakterizace nanostrukturních oxidových  
vrstev

Diplomová práce

Vedoucí práce:

RNDr. Stanislav Haviar, Ph.D.

Autor:

Bc. Markéta Fialová

Plzeň 2016

Na tomto místě bych chtěla poděkovat vedoucímu diplomové práce RNDr. Stanislavu Haviarovi, Ph.D. za odborné vedení, cenné připomínky a rady, které mi v průběhu vypracování práce poskytl. Dále bych chtěla poděkovat Ing. Radomíru Čerstvému za RTG analýzy. V neposlední řadě bych chtěla také poděkovat své rodině a svému manželovi, kteří mě podporovali po celou dobu studia.

Předkládám k posouzení a obhajobě diplomovou práci, kterou jsem zpracovala na Fakultě aplikovaných věd Západočeské univerzity v Plzni.

Dále prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně, pod vedením RNDr. Stanislava Haviara, Ph.D. a s využitím odborné literatury, jejíž seznam je součástí předkládané práce.

V Plzni dne 31. 5. 2016

.....

## **Abstrakt**

V rámci této práce byly připraveny vrstvy oxidu wolframu s různými stechiometriemi pomocí reaktivního magnetronového naprašování s použitím wolframového terče. Tyto vrstvy mohou sloužit jako plynové senzory. K zlepšení sensorické odezvy na vodík bylo použito palladium jako katalyzátor. Vrstvy byly zkoumány pomocí rentgenové difrakce, mikroskopu atomárních sil, skenovacího elektronového mikroskopu a testovány na sensorickou odezvu. Připravené vrstvy vykazují dobrou sensorickou odezvu a nejnižší měřitelná koncentrace je 100 ppm. Vlastnosti senzoru jsou ovlivněny použitím přidaného vzácného kovu, stechiometrií a tloušťkou vrstvy.

**Klíčová slova:** oxid wolframu, plynové senzory, vodík, magnetronové naprašování, skenovací elektronový mikroskop

## **Abstract**

Thin films of tungsten oxide with various stoichiometries were prepared by reactive magnetron sputtering using a metal target. These films can be used as gas sensors. To improve the sensorial response to hydrogen palladium was used as a catalyst. The films were characterized by X-ray diffraction, atomic force microscopy, scanning electron microscopy and tested for the sensorial response. The prepared films exhibit good response, the lowest measured concentration was 100 ppm. The sensorial characteristics are significantly influenced by use of the added noble metal, stoichiometry and thickness of films.

**Keywords:** tungsten oxide, gas sensors, hydrogen, magnetron sputtering, scanning electron microscopy

# Obsah

1	Úvod .....	9
2	Přehled problematiky.....	10
2.1	Oxidy wolframu .....	10
2.1.1	Struktura .....	10
2.1.2	Příprava.....	11
2.1.3	Vlastnosti .....	11
2.1.4	Nanostrukturované oxidy wolframu .....	13
2.2	Detekce plynů .....	15
2.2.1	Senzory vytvořené z oxidů kovů .....	16
2.2.2	Základní mechanismus $WO_x$ senzoru detekující vodík .....	17
3	Cíle.....	20
4	Metody zpracování .....	21
4.1	Depozice vrstev .....	21
4.1.1	Naprašování .....	21
4.1.2	Depoziční systém.....	24
4.1.3	Depoziční podmínky.....	27
4.2	Analytické metody .....	28
4.2.1	Skenovací elektronový mikroskop .....	28
4.2.2	Energiově disperzní spektroskopie .....	32
4.2.3	Vlnově disperzní spektroskopie.....	33
4.2.4	Mikroskop atomárních sil .....	34
4.2.5	Aparatura pro měření senzorické odezvy .....	35
5	Výsledky a diskuze .....	38
5.1	Struktura.....	38
5.1.1	Vliv teploty substrátu.....	38
5.2	Prvkové složení.....	39
5.3	Snímkování .....	42
5.3.1	SEM .....	42
5.3.2	AFM.....	44
5.4	Senzorická odezva .....	46

5.4.1	Vliv palladia.....	47
5.4.2	Vliv stechiometrie.....	48
5.4.3	Vliv tloušťky.....	49
5.4.4	Stabilita senzoru a módy měření.....	51
5.4.5	Rychlost senzoru.....	52
5.4.6	Nejnižší naměřená koncentrace .....	52
6	Závěr.....	54
	Použitá literatura .....	56

# 1 Úvod

V poslední době se stále klade větší důraz na nahrazení spalování fosilních paliv jinými, čistšími, zdroji energie. Nejedná se pouze o ekologický vliv, ale také o ubývající světové zásoby ropy, uhlí a zemního plynu. To vede k hledání nových zdrojů energie a jejich způsobu zpracování. Jednou z možností, jak vyřešit oba problémy, je využívání vodíkových technologií. Téměř neomezené zásoby vodíku ve vodstvu naší planety poskytují čistý zdroj energie. Z vody se vodík vyrábí za využití čistých zdrojů elektrické energie. Prostřednictvím palivového článku lze pak chemickou energii vodíku přímo převést na energii elektrickou. Pokud je vodík chemicky vázaný nebo rozpuštěný ve speciálních slitinách, lze ho, na rozdíl od elektřiny, snadno skladovat, transportovat a mimo jiné použít i jako palivo pro automobily. Technologie výroby vodíku jsou v současnosti intenzivně zkoumány a vodík tak má všechny předpoklady uplatnit se jako palivo budoucnosti.

Vodík však vytváří výbušné směsi se vzduchem, a to v širokém rozsahu koncentrací (4–70 %). Výbuch pak může způsobit i malá jiskra či žhavý předmět. Vodík má velmi malé molekuly, které mohou procházet různými materiály, a při skladování je třeba sledovat případné úniky. Kvůli výbušnosti směsi vodíku je potřeba včas detekovat jeho přítomnost v ovzduší.

Mimo detekci těchto vysokých koncentrací je pro nové technologie také potřeba velmi přesně regulovat malé koncentrace vodíku přicházejících do citlivých zařízení, která ho zpracovávají.

Oba tyto úkoly jsou řešeny plynovými senzory. Jednou z možností, jak detekovat vodík v ovzduší, je použití senzorů tvořených oxidy kovů. Tato diplomová práce se zabývá přípravou a charakterizací tenkovrstvého oxidu wolframu a jeho senzorkou odezvou na již zmíněný vodík.



## 2 Přehled problematiky

### 2.1 Oxidy wolframu

Oxid wolframu je materiál, který nachází široké uplatnění v elektronických i tenkovrstvých aplikacích. Amorfni  $WO_3$  lze využít například při výrobě displejů [1] či tzv. chytrých oken [2], kdy v závislosti na změně napětí se mění barva okna, a tím i množství procházejícího světla a tepla. Vrstvy s různou stechiometrií ( $WO_x$ ) mohou najít uplatnění např. ve fotokatalytických aplikacích, optických záznamových zařízeních nebo jako plynové senzory. Tyto vrstvy vykazují vysokou citlivost na různé plyny (např. CO [3],  $NO_x$  [4],  $H_2$  [5–7]). Senzory mohou pracovat na různých principech.

#### 2.1.1 Struktura

Oxidy wolframu se nachází v různých stechiometriích. Nejvíce prozkoumaným oxidem je oxid wolframový ( $WO_3$ ) [8, 9]. V závislosti na teplotě se  $WO_3$  nachází v různých fázích, které jsou uvedeny v tab. 2.1. Při vytváření nanostrukturního materiálu dochází k fázovým přeměnám při nižších teplotách. Např. ke změně  $\gamma - WO_3$  na  $\beta - WO_3$  dojde již při 270 °C [10]. Existují také další plně stechiometrické oxidy jako je např.  $WO_2$  [11, 12].

Tab. 2.1 Přehled fází  $WO_3$  v závislosti na teplotě.

Krystalická fáze	Symetrie	Teplota
$\varepsilon - WO_3$	monoklinická	$< -43\text{ °C}$
$\delta - WO_3$	triklinická	$-43\text{ °C} \div 17\text{ °C}$
$\gamma - WO_3$	monoklinická	$17\text{ °C} \div 330\text{ °C}$
$\beta - WO_3$	ortorombická	$330\text{ °C} \div 740\text{ °C}$
$\alpha - WO_3$	tetragonální	$> 740\text{ °C}$

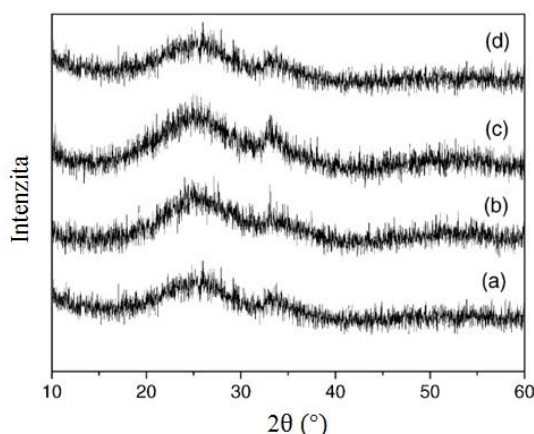
Kromě vrstev s plnou stechiometrií jsou v současnosti zkoumány vrstvy s neúplnými stechiometriemi ( $WO_x$ ). Stechiometrie se obvykle pohybuje kolem čísla tři. Častěji jsou vytvářeny podstechiometrické vrstvy  $WO_x$ , kde  $x < 3$  [13, 14]. Byly také připraveny nadstechiometrické vrstvy  $WO_{3+\delta}$  ( $0,3 < \delta < 0,7$ ) [15]. Vzniklé materiály mohou mít také různé fáze v závislosti na přípravě. Chybějící kyslík ovlivňuje pásovou strukturu, a tím dochází ke změně vlastností oproti plně stechiometrickým materiálům.

## 2.1.2 Příprava

Příprava oxidů wolframu je možná různými způsoby. Lze je připravit např. pomocí tepelného napařování [16, 17], napařováním pomocí elektronového svazku [18, 19], sol-gel metodou [20], pulsní laserovou depozicí [21] či metodami CVD [22]. Dalším možným způsobem, jak připravit plně stechiometrické i neúplně stechiometrické oxidy wolframu, je využití reaktivního magnetronového napařování [23–25]. O přípravě materiálů pomocí reaktivního magnetronového napařování pojednává kapitola 4.1.1.

## 2.1.3 Vlastnosti

Volba metody přípravy a nastavení pracovních parametrů ovlivňují výslednou strukturu a vlastnosti materiálu. Amorfnní  $\text{WO}_3$  tenké vrstvy vykazují elektrochromní vlastnosti. Lze je vytvořit pomocí DC magnetronového napařování při určité teplotě substrátu.



Obr. 2.1 Difraktogramy  $\text{WO}_3$  vrstev deponovaných při různých průtocích  $\text{O}_2$  a) 9 sccm, b) 12 sccm, c) 16) sccm d) 24 sccm. <sup>1</sup>

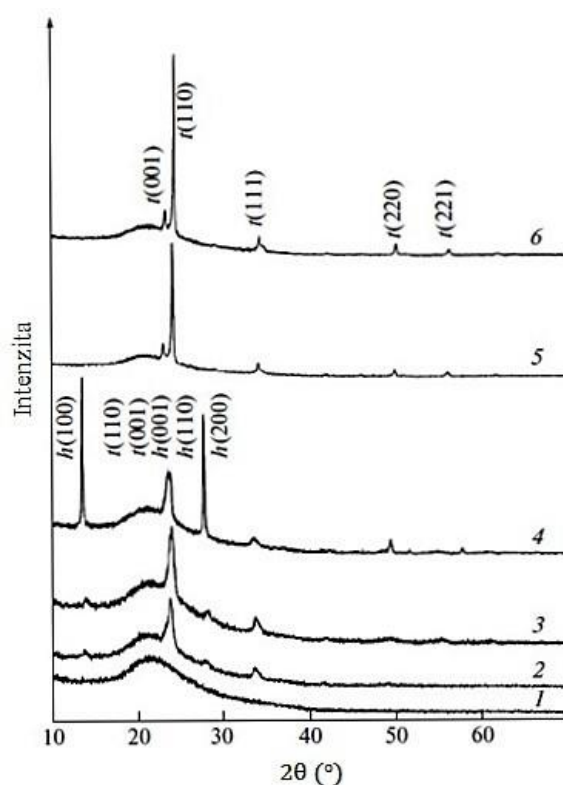
Dodatečným vyhříváním vzorků dochází ke krystalizaci vrstvy [23]. Autoři zkoumali strukturní a elektrochromní vlastnosti  $\text{WO}_3$ . Vrstva byla připravena prostřednictvím DC magnetronového napařování použitím wolframového terče v  $\text{O}_2/\text{Ar}$  atmosféře. Průtok Ar byl nastaven na konstantní hodnotu 40 sccm a celkový tlak v komoře se měnil dle nastaveného průtoku kyslíku (9, 12, 16 a 24 sccm). Hodnota celkového tlaku se pohybovala v rozmezí

<sup>1</sup> Převzato z T. Yang et al., Applied Surface Science, 252, 2005.

$0,7 \div 2,7 \cdot 10^{-1}$  Pa. Byl zkoumán vliv průtoku  $O_2$  na strukturu pomocí rentgenové difrakce. Výsledek je znázorněn na obr. 2.1.

Vrstva s nejlepšími vlastnostmi byla vytvořena při průtoku kyslíku 16 sccm, kdy se vytvořily krystality o velikosti 10–20 nm. Dodatečným žiháním na 200 °C a na 300 °C krystality ještě narostly, a tím se ještě zlepšily vlastnosti. Přípravou a vlastnostmi  $WO_3$  se zabývá také článek [26].

Nestechiometrickými vrstvami se zabývají autoři v [25]. Jsou zde zkoumány krystalické fáze tvořené oxidy wolframu ( $WO_{3-x}$ ). Vrstvy byly připraveny DC magnetronovým naprašováním na křemenné sklo v  $O_2/Ar$  atmosféře. Následně byly žihány ve vakuu a na vzduchu v rozmezí 500 °C až 750 °C. Při žhací teplotě od 650 °C do 750 °C ve vakuu byly pozorovány dvě krystalické fáze: tetragonální  $WO_3$  a hexagonální  $WO_{3-x}$  fáze. Vzorky žihané na vzduchu vedou pouze na tetragonální  $WO_3$  fázi. Difraktogramy pro jednotlivé teploty jsou znázorněny na obr. 2.2.



Obr. 2.2 Difraktogramy  $WO_3$  vrstev žiháných ve vakuu při 1) 500 °C a 600 °C, 2) 650 °C, 3) 700 °C, 4) 750 °C a na vzduchu při 5) 500 °C a 6) 700 °C.<sup>2</sup>

<sup>2</sup> Převzato z V. I. Shapovalov et al., Technical Physics Letters, 38, 2012.

## 2.1.4 Nanostrukturované oxidy wolframu

Oxidy wolframu lze vytvořit s různými tvary částic, které pak ovlivňují celkové vlastnosti materiálu. Částice jsou znázorněny na obr. 2.3. Je možné je připravit ve formě:

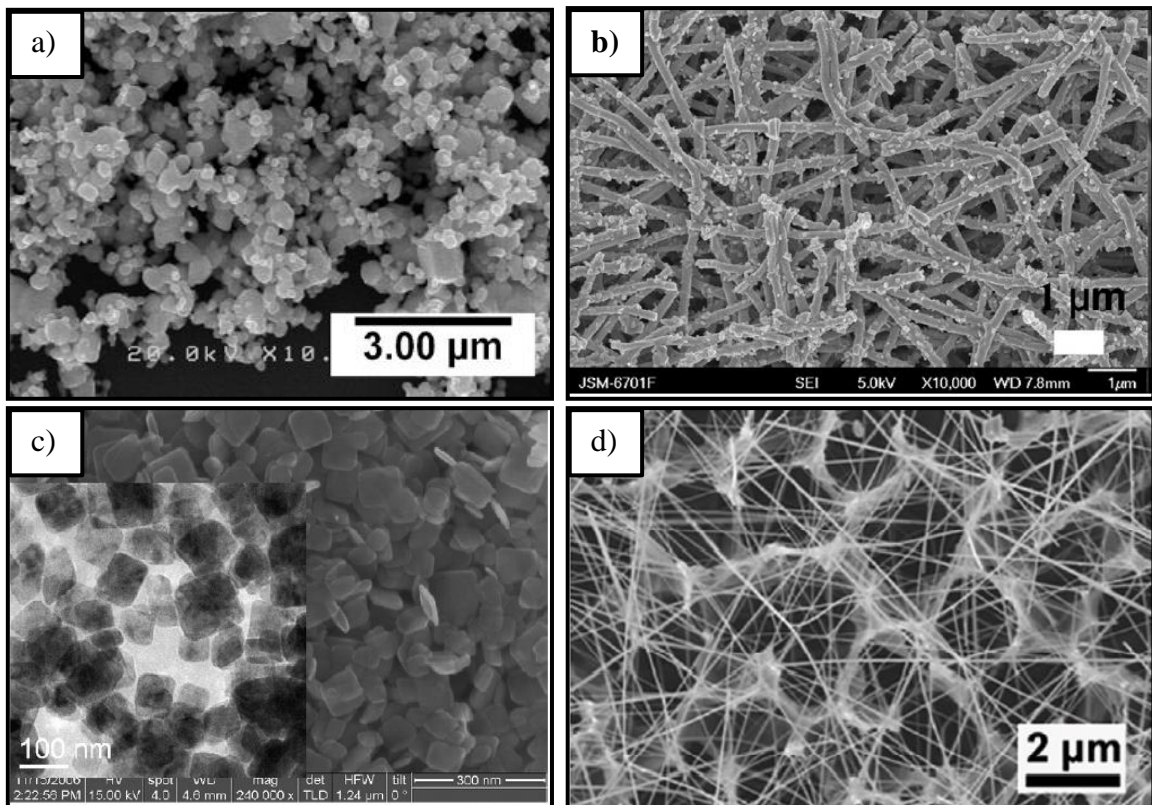
- nanočástic,
- nanotrubiček,
- nanodestiček,
- nanodrátků.

Nanočástice lze připravit např. pomocí odpařování při žárovém nástřiku. Průměr připravených částic byl v rozmezí 18–73 nm. Nanočástice lze také připravit pomocí plazmové technologie, kde vznikly částice o průměru 7–19 nm. Nanočástice vykazují vysokou adsorpční schopnost, která je závislá na velikosti částic. Menší částice vykazují lepší adsorpční schopnost bez ohledu na metodu přípravy [27].

Příprava nanotrubiček je možná pomocí elektrostatické metody a následné kalcinace. Připravené nanotrubičky měly průměr okolo 200 nm. Struktura nanotrubiček vytváří velkou plochu povrchu, která je výhodná při výrobě plynových senzorů. Struktura nanotrubiček zlepšuje citlivost senzorů. Oxidy wolframu ve formě nanotrubiček jsou vhodnými materiály pro senzory detekující aceton [28].

Nanodestičky se připravují např. prostřednictvím hydrotermální metody. Připravené nanodestičky byly průměrně velké 129 nm. Dodatečným ohřevem velikost destiček roste. Při teplotě 500 °C destičky dosáhly průměrně velikosti 188 nm. Velikost destiček je také dána metodou přípravy. Při využití v plynových senzorech nanodestičky vykazují nižší odezvu než nanodrátky [29, 30].

Oxidy wolframu ve formě nanodrátků lze připravit pomocí vypařování. Průměr připravených drátků se pohyboval v rozmezí 40–60 nm a délka 20–30  $\mu\text{m}$ . Teplota substrátu ovlivňuje morfologii nanodrátků. S rostoucí teplotou substrátu se snižuje průměr drátků. Plynové senzory vytvořené z nanodrátků jsou vhodné k detekci  $\text{NO}_2$  [31].



Obr. 2.3 Oxid wolframu ve formě a) nanočástic b) nanotrubiček c) nanodestiček d) nanodrátků.<sup>3</sup>

<sup>3</sup> Převzato z a) Hidayat et al., Materials Research Bulletin, 45, 2009 b) Chi et al., Sensors and Actuators B, 194, 2014 c) Rout et al., Sensors and Actuators B, 128, 2008 d) Ma et al., Sensors and Actuators B, 192, 2014.

## 2.2 Detekce plynů

Detektor plynu je zařízení, které je schopno určit přítomnost molekul plynu ve zkoumaném objemu. O senzor se jedná v případě, je-li možné určit i koncentraci přítomného plynu. Při dopadu hledaného plynu na citlivý materiál dojde k reakci mezi nimi, a tím se změní vlastnosti materiálu. Změnu zaregistruje snímač, který převede reakci na měřitelnou fyzikální veličinu. Lze sledovat optické vlastnosti [32], mechanické parametry [33], tepelné parametry [34] či elektrické veličiny [35]. Při zkoumání senzoru jsou zkoumány: [36]

- 1) citlivost ( $S$ ) – vyjadřuje do jaké míry je senzor schopen reagovat na určitou koncentraci sledovaného plynu. Lze ji vyjádřit jako poměr výstupního signálu  $y$  (např. změna elektrického odporu) k dané koncentraci  $x$ .

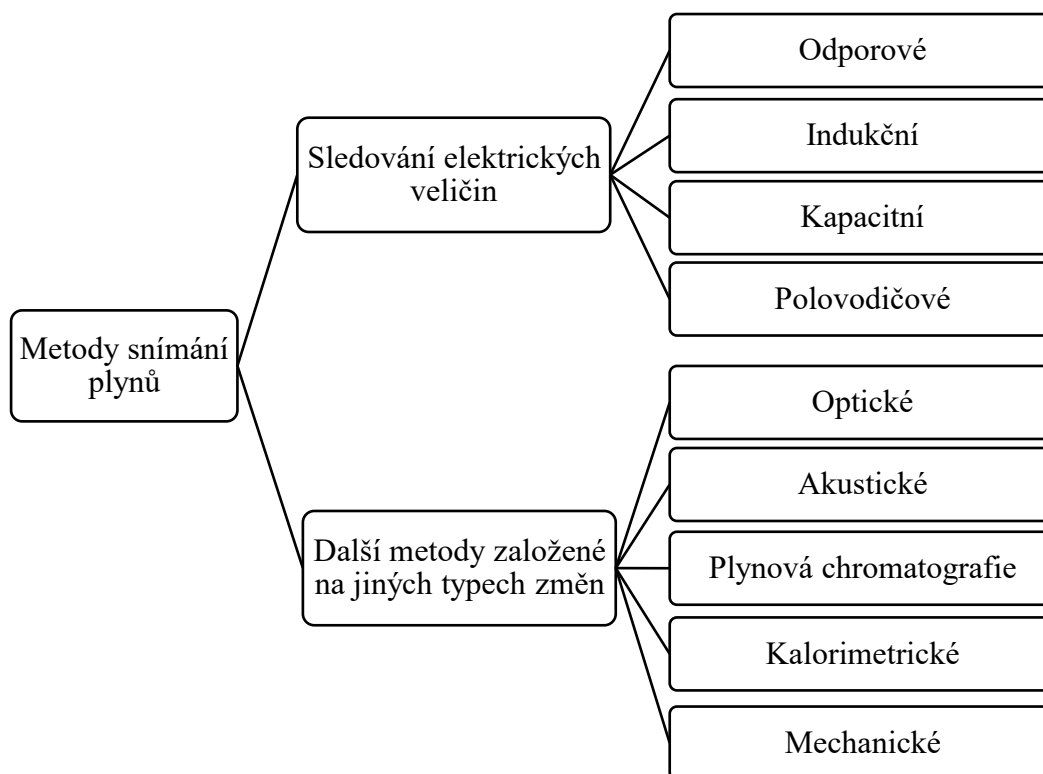
$$S = \frac{dy}{dx} \quad (1)$$

- 2) selektivita ( $Q$ ) – udává schopnost senzoru reagovat na konkrétní plyn ve směsi plynů. Jedná se o poměr citlivosti na jiný plyn k citlivosti hledaného plynu.

$$Q = \frac{\frac{dy}{dx'}}{\frac{dy}{dx}} \quad (2)$$

- 3) stabilita – schopnost senzoru vrátit se opakovaně do původního stavu bez změny parametrů po odeznění působících plynů.
- 4) rychlost odezvy – vyjádřena časem, za který senzor reaguje na detekovaný plyn při skokové změně koncentrace.

Metody, na níž jsou založeny senzory plynů, lze rozdělit do dvou základních skupin. Dělení je znázorněno na obr. 2.4 (zpracováno dle [37]).



Obr. 2.4 Rozdělení metod, které lze využít k detekci plynů.

Nejčastěji používaným typem senzoru je senzor vytvořený z oxidu kovů. U těchto senzorů je často měřena změna jejich elektrických vlastností. Jedná-li se o změnu elektrické vodivosti, označují se jako konduktometrické. Dalším typem jsou např. impedimetrické senzory, které sledují chování citlivých látek při buzení střídavým proudem [35].

### 2.2.1 Senzory vytvořené z oxidů kovů

Oxidy kovů jsou vhodnými materiály pro konduktometrické senzory. Oxidy kovů jsou teplotně stabilní a vykazují rychlou odezvu na přítomný plyn. Protože princip spočívá v reakci molekul plynu na povrchu materiálu, je snahou zvětšit tento aktivní povrch. Za tímto účelem jsou vytvářeny oxidy kovů v podobě nanočástic [38], nanotrubiček [39] či nanodrátků [40] aj. Nanokrystalické materiály jsou rozděleny do různých kategorií v závislosti na jejich dimenzi a struktuře. Mohou vzniknout jedno-, dvou- a třídímenzionální struktury. Vlastnosti senzoru jsou ovlivněny substrátem, na který jsou tyto částice nanášeny, a metodou jakou jsou připraveny. Vhodnými oxidy jsou polovodiče typu  $n$  s různou šířkou zakázaného pásu. Zástupci v této skupině jsou např.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [41],  $\text{TiO}_2$  [42],  $\text{SnO}_2$  [43]. Lze použít i polovodič typu  $p$ , např.  $\text{NiO}_x$  [44].

Zvýšení citlivosti může být dosaženo použitím dopantů. Vhodnými dopanty pro senzory tvořené oxidem wolframu jsou např. Pd [45], Pt [46], Cu [47], které mohou být nanášeny na povrch v podobě klastrů [36, 48].

### 2.2.2 Základní mechanismus $WO_x$ senzoru detekující vodík

Oxid wolframu je polovodič typu  $n$ . Při kontaktu detekovaného plynu se senzorem dochází k adsorpci plynu. Pokud adsorbovaný plyn oxiduje povrch, odebírá elektrony z vrstvy, a tím snižuje její vodivost.

Redukující plyny (jako je  $H_2$ ) jsou typicky detekovány složitějším mechanismem, který předpokládá přítomnost preadsorbovaného kyslíku, který je obsažen v atmosféře okolo senzoru před kontaktem s molekulou vodíku. Adsorbovaný kyslík může zachytit elektron z vnitřku vrstvy. Vznikne negativní náboj, a tím dojde ke snížení vodivosti. V závislosti na pracovní teplotě vznikají různé druhy kyslíkových částic: molekulární ( $O_2^-$ ) a atomární ( $O^-$ ,  $O^{2-}$ ) ionty. Obecně lze říci, že pod teplotou  $150\text{ }^\circ\text{C}$  vzniká molekulární forma a nad touto teplotou atomární forma. [49]

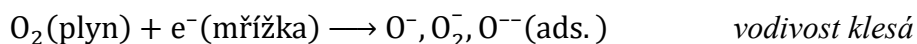
Při přímé adsorpci vodíku dojde k injektování elektronu do vrstvy. Tím se zvýší vodivost. Dochází také k reakci vodíku s adsorbovaným kyslíkem, vzniká vodní pára, která může desorbovat. Odcházející kyslík navrácí do materiálu elektron, který na sebe vázal, a vodivost se zvyšuje.

Výše popsaný mechanismus je však velmi nepravděpodobný na čistém  $WO_3$ . Vodík totiž adsorbuje v molekulární formě a reakce neprobíhá. Proto jsou používány materiály, které katalyzují disociaci vodíku.

#### Senzor Pd/ $WO_3$

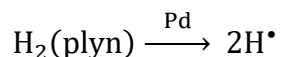
Příkladem výše zmíněného typu senzoru je senzor tvořený vrstvou  $WO_3$  a s přidaným palladiem na povrch sloužící k detekci vodíku. Mechanismus detekce je popsán v [50]. Reakci v suchém vzduchu bez přítomnosti vodní páry můžeme popsat takto:

##### 1. Preadsorbce kyslíku

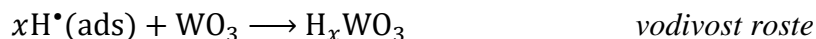
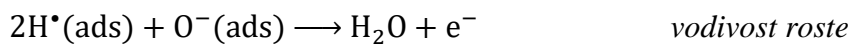




## 2. Fyzisorpce vodíku

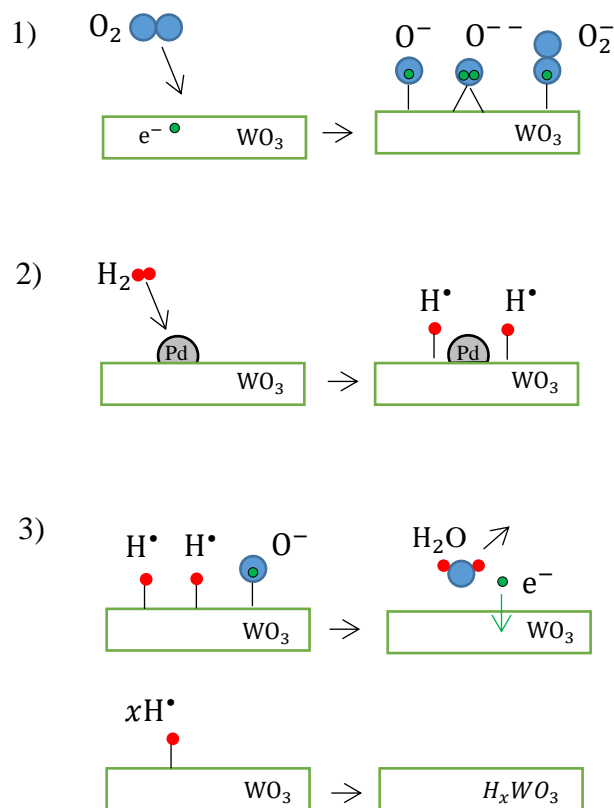


## 3. Reakce vodíku



V případě reakce vodíku s kyslíkem navrácí kyslík elektron do vodivostního pásu, a proto vodivost vrstvy roste. V případě reakce vodíku s oxidovou mříží hraje vodík roli donoru a poskytuje svůj elektron do vodivostního pásu.

Výše popsany mechanismus je znázorněn na obr. 2.5.



Obr. 2.5 Znázornění reakce plynového senzoru tvořeného vrstvou  $\text{WO}_3$  s Pd s vodíkem v suchém vzduchu.

Mechanismus reakce ve vzduchu obsahujícím vodní páru je složitější a obsahuje další reakční kanály, které vedou ke změnám vodivosti.

Rozhodující vliv na povrchovou vodivost má povrchová stechiometrie. Vakance kyslíku se chová jako donor, který zvyšuje vodivost povrchu. Zatímco adsorbované ionty kyslíku se chovají jako akceptory a snižují povrchovou vodivost.[49]

### 3 Cíle

1. Studium literatury o využití nanostrukturovaného a tenkovrstvého oxidu wolframu. Studium literatury o možnostech jeho přípravy a určování jeho strukturních parametrů.
2. Studium literatury o skenovací elektronové mikroskopii a přidružených analytických metodách: energiově disperzní spektroskopie (EDS), vlnově disperzní spektroskopie (WDS).
3. Seznámit se s ovládáním skenovacího elektronového mikroskopu (SU-70, Hitachi) a měřením a vyhodnocením chemického složení pomocí metody EDS.
4. Adaptovat stávající aparaturu pro depozici tenkých vrstev pro přípravu oxidu wolframu metodou reaktivního naprašování. Samostatně připravit a charakterizovat vrstvy oxidu wolframu s proměnnými parametry (stechiometrie, krystaličnost) pomocí reaktivního magnetronového naprašování.
5. Provést diskuzi výsledků měření na připravených vrstvách a porovnat je s literaturou.

## 4 Metody zpracování

### 4.1 Depozice vrstev

#### 4.1.1 Naprašování

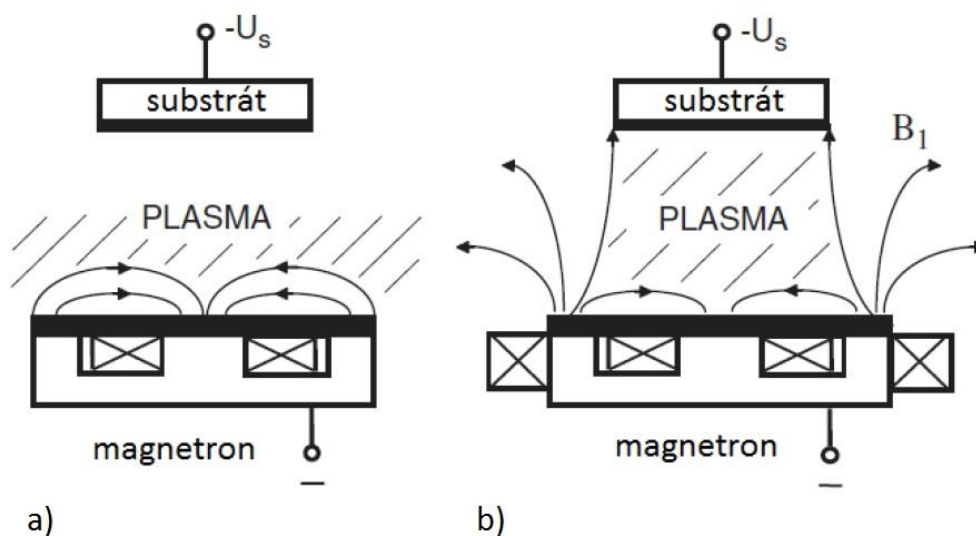
##### Reaktivní magnetronové naprašování

Reaktivní naprašování patří mezi PVD (*Physical Vapour Deposition* – fyzikální depozice z plynné fáze) metody přípravy tenkých vrstev. Naprašování spočívá v zapálení doutnavého výboje mezi katodou (terčem) a anodou (stolek se substrátem) při vysokém napětí ve vakuové komoře. Pro udržení výboje je zapotřebí tlak řádově jednotky Pa a nižší, který je řízen regulací přítoku pracovního plynu (typicky Ar) nebo změnou čerpací rychlosti vakuové pumpy (škrcením, omezením příkonu). Kladné ionty pracovního plynu dopadají na katodu a způsobují rozprašování terče. Rozprašené částice dopadají na stěny komory a povrch substrátu, kde vytváří příslušnou vrstvu. Nevýhodou naprašování je nízká depoziční rychlost, proto bylo vyvinuto magnetronové naprašování.

Magnetronové naprašování spočívá ve využití magnetického pole v oblasti terče. Magnetické pole může být vytvořeno pomocí magnetů nebo cívek. Dochází k ohýbání a prodlužování dráhy všech pohybujících se elektricky nabitých částic. Důležitým důsledkem magnetronového naprašování je schopnost udržet výboj při nízkých tlacích. Dle tvaru magnetického pole lze magnetrony obecně rozdělit na:

- vyvážený magnetron (CM – *Conventional Magnetron*)
- nevyvážený magnetron (UM – *Unbalanced Magnetron*) [51].

Princip jednotlivých druhů magnetronů je znázorněn na obr. 4.1.



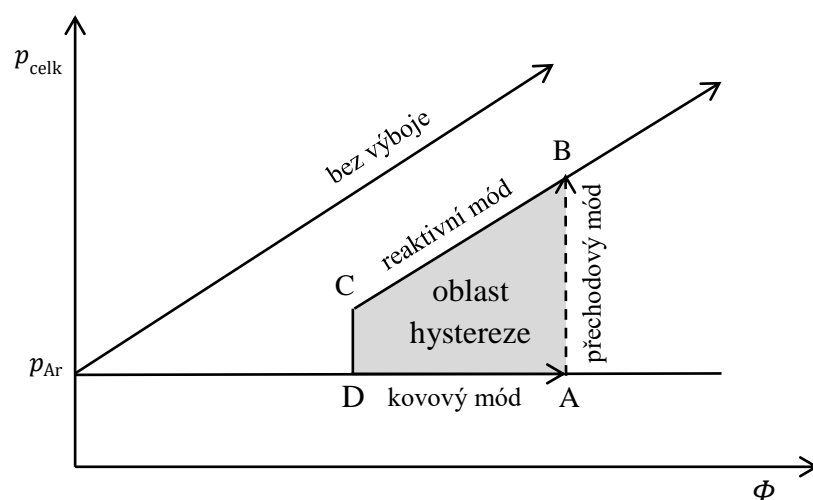
Obr. 4.1 Znárodnění a) nprašovacího systému s vyváženým magnetronem b) nprašovacího systému s nevyváženým magnetronem.<sup>4</sup>

Při reaktivním nprašování se do depoziční komory přivádí reaktivní plyn. Na substrát jsou deponovány chemické sloučeniny použitého terče a reaktivního plynu. Nejčastěji je přiváděn kyslík (vznik oxidů) a dusík (vznik nitridů). Reaktivní plyn je obvykle smíchán s inertním pracovním plynem. Při reaktivním nprašování nedochází ke tvorbě sloučeniny pouze na substrátu, ale i v jeho okolí. Problém nastává v případě vytváření sloučeniny na terči, kdy v důsledku vzniku sloučeniny dojde k poklesu depoziční rychlosti: pravděpodobnost vyražení částice (rozprašovací výtěžek) z terče prudce poklesne. Tento jev se nazývá otrávení terče.

Kromě poklesu depoziční rychlosti se zde vyskytuje jev označovaný jako hystereze. Průběh hystereze je znárodněn na obr. 4.2.

<sup>4</sup>

Převzato z Musil et al., Materials Surface Processing by Directed Energy Techniques, 2006.



Obr. 4.2 Závislost celkového tlaku  $p_{\text{celk}}$  na průtoku reaktivních plynů  $\phi$ .<sup>5</sup>

Při reaktivním naprašování můžeme rozlišit tři režimy naprašování. Jedná se o kovový, přechodový a reaktivní mód.

Z obr. 4.2 je zřejmé, že při zvyšování průtoku reaktivního plynu až do bodu A se nemění parciální tlak reaktivního plynu. Je to dáno tím, že téměř všechny částice reaktivního plynu reagují s odprašenými atomy terče, s povrchem substrátu, nebo s povrchem terče. Tato oblast je označována jako kovový mód. V kovovém módu je získaná vrstva téměř vždy podstechiometrická.

Po dosažení bodu A dochází k významnému pokrytí terče sloučeninou, a tím ke snížení rozprašovacího výtěžku atomů kovu z terče. Současně dochází k výraznému poklesu depoziční rychlosti. Spotřeba reaktivních plynů se sníží a nastane strmý nárůst parciálního tlaku reaktivního plynu do bodu B. Tato oblast se nazývá reaktivní mód. Vrstvy deponované v tomto módu bývají stechiometrické. Pokud se sníží průtok reaktivního plynu, dojde k lineárnímu poklesu parciálního tlaku.

V bodě C dochází ke zvyšování toku odpařovaných částic z terče, což je způsobeno snižováním pokrytí terče sloučeninou, a parciální tlak reaktivního plynu se vrátí zpět do bodu D. V bodě D je z povrchu terče odstraněna sloučeninová vrstva.

<sup>5</sup> Překleseno dle Kadlec et al., Journal of Physics, 19, 1986.

Takzvaný přechodový mód je stav, kdy terč není významně pokryt sloučeninou. Je zde už nenulový parciální tlak reaktivního plynu a nedochází ke značnému snížení depoziční rychlosti. Tento mód je nejčastěji využíván pro depozici [52].

Šířka hystereze je ovlivněna mimo jiné i čerpací rychlostí systému. Při dostatečně veliké čerpací rychlosti se hystereze neprojevuje a je možno regulací toku reaktivního plynu ovlivňovat stechiometrii připravených vrstev [53].

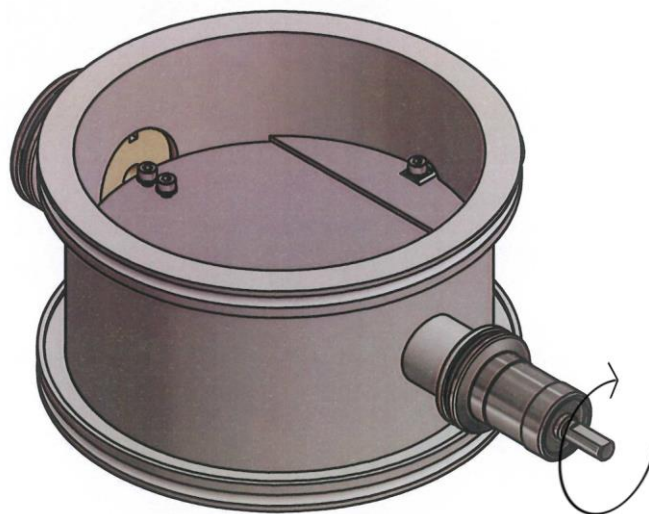
### **Radiofrekvenční naprašování**

Radiofrekvenční (RF) naprašování využívá střídavého napětí s frekvencí obvykle 13,56 MHz, které je přiloženo na rozprašovaný terč. Terč se díky vyšší pohyblivosti elektronů nabíjí záporně a kladné ionty bombardují a rozprašují materiál. Je-li použit nevodivý terč, chová se jako střídavě nabíjený a vybíjený kondenzátor. Výhodou RF naprašování je, že se mohou naprašovat nevodivé materiály a výboj je udržitelný při nižších tlacích a napětí než u DC naprašování [54].

#### **4.1.2 Depoziční systém**

Vzorky zkoumané v diplomové práci byly připraveny pomocí depozičního systému LEYBOLD-HERAEUS LH Z400, jehož zjednodušené schéma je znázorněno na obr. 4.4. Depoziční systém je tvořen ocelovou vakuovou komorou obsahující tři katody a tři stolky. Jedna z katod je vyvážený magnetron. Systém umožňuje nastavit libovolnou katodu nad libovolný stolec. Pro účely diplomové práce byly použity dva terče: wolframový (instalovaný na magnetron) o průměru 72 mm a palladiový o průměru 50 mm. Stolky lze využít k depozici více vzorků v rámci jednoho vyčerpání komory. Jeden ze stolků je vyhříván a jeho teplota je monitorována pomocí termočlánku připojeného k digitálnímu multimetru. Vzdálenost mezi terčem a stolkem je 70 mm. Systém je vybaven DC i RF zdrojem pro naprašování.

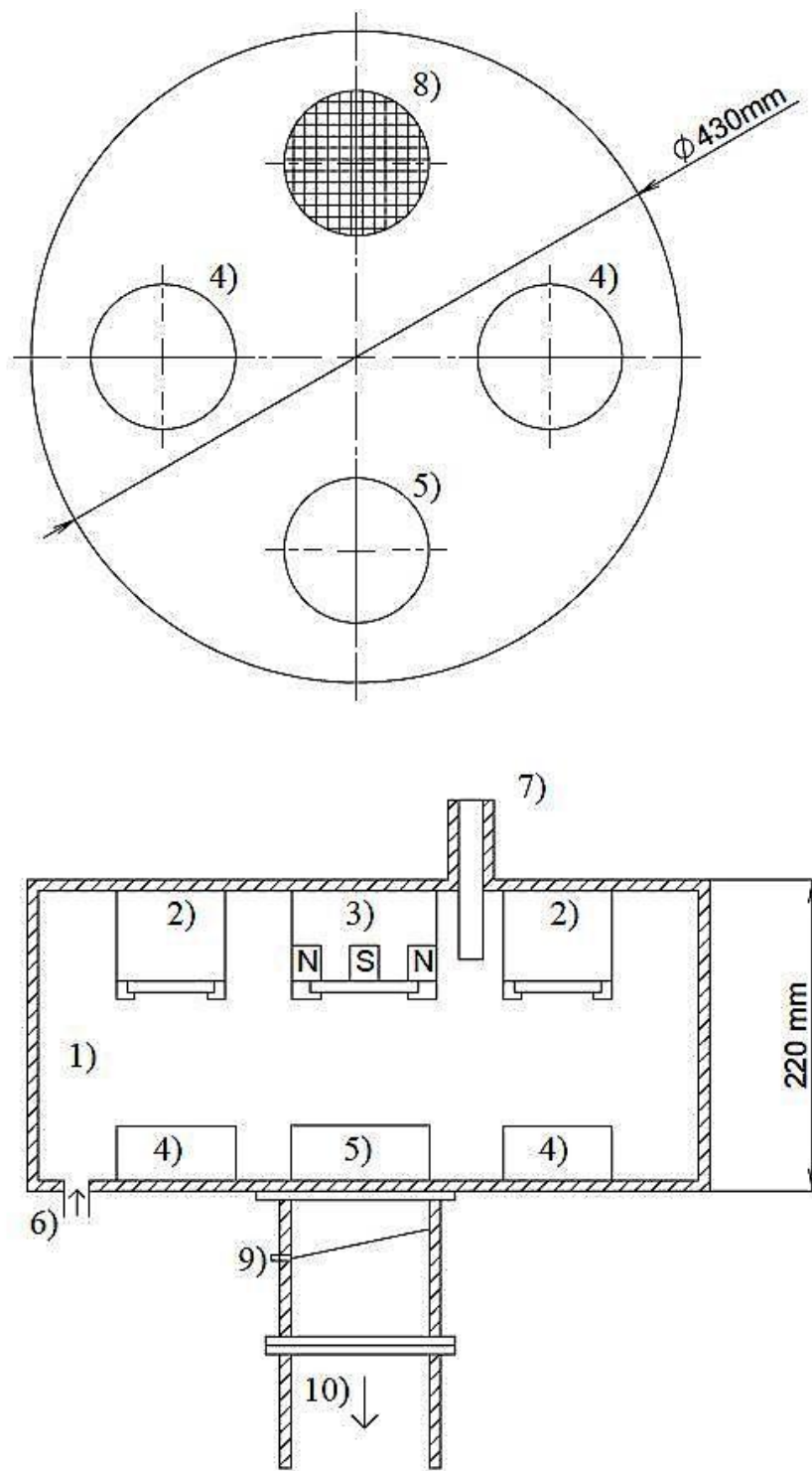
Vakuum je generováno pomocí scroll vývěvy SCROLLVAC SC 15 D a turbomolekulární vývěvy TURBOVAC SL 700 (obojí Oerlikon Leybold Vacuum). Tlak v komoře je měřen Piraniho, Penningovým, ionizačním a kapacitním vakuometrem. K udržení stejné čerpací rychlosti pro všechny depozice byla v rámci řešení diplomové práce připravena škrticí klapka, která byla sestavena z navržených komponent a umístěna mezi komoru a turbomolekulární vývěvu. Zařízení se skládá z ocelového dutého válce a otočné clony, jejímž prostřednictvím lze regulovat čerpací rychlost, a tím i tlak v komoře. Schéma instalovaného zařízení je na obr. 4.3.



Obr. 4.3 Schéma sestrojené škrticí klapky čerpacího systému umístěné ve vakuovém dílu s přírubou DN 160 ISO-K.

Průtok pracovních plynů je řízen pomocí regulátorů průtoku (MKS MASS-FLOW CONTROLLER) o velikostech 10 sccm ( $O_2$ ), 20 sccm ( $N_2$ ) a 100 sccm (Ar). Během jedné depozice byl průtok pracovních plynů nastaven na konstantní hodnotu.





Obr. 4.4 Depoziční systém: 1) ocelová komora, 2) katoda, 3) magnetron 4) stolek, 5) vyhřívaný stolek, 6) přívody pracovních plynů, 7) vstup pro chlazení dusíkem, 8) připojení ke škrtkové cloně a čerpacímu systému, 9) otočná clona, 10) připojení k čerpacímu systému.

### 4.1.3 Depoziční podmínky

V rámci diplomové práce byly připraveny vrstvy  $WO_x$  s různými stechiometriemi na depozičním zařízení popsaném v kap. 4.1.2. K přípravě vrstev byl použit wolframový terč (99,5 hm. % W) a kyslík jako reaktivní plyn. Průtokem kyslíku byla řízena stechiometrie vrstev. Vrstvy  $WO_x$  byly připraveny DC magnetronovým naprašováním. Parametry depozice jednotlivých vrstev jsou znázorněny v tab. 4.1.  $WO_x$  vrstvy byly připraveny na křemíkové substráty a křemenné sklo. Depoziční rychlost pro DC reaktivní naprašování je znázorněna na obr. 4.5. S vyšším průtokem reaktivního plynu, klesá depoziční rychlost.

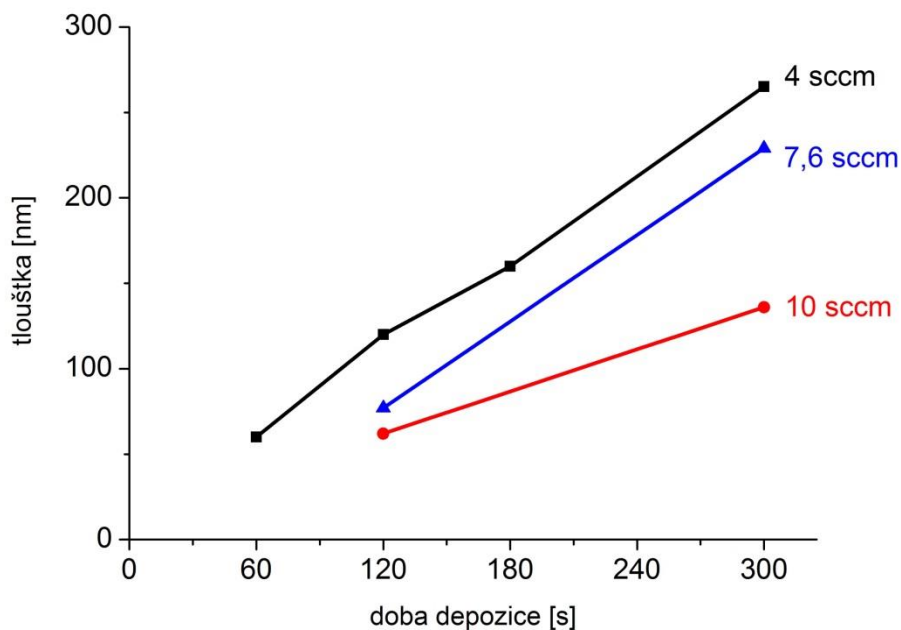
Na některé oxidické vrstvy byly nanесeny tenké vrstvy palladia metodou radiofrekvenčního naprašování. K přípravě byl použit palladiový terč (99,99 hm. % Pd). Parametry naprašování jsou uvedeny v tab. 4.2. Depoziční rychlost palladia byla určena pomocí AFM měření na  $3,8 \text{ nm} \cdot \text{hod}^{-1}$ .

Tab. 4.1 Depoziční parametry DC reaktivního naprašování.

tlak argonu	$p_{\text{Ar}} = 500 \text{ mPa}$
průtok argonu	$\varphi_{\text{Ar}} = 17,5 \text{ sccm}$
průtok kyslíku	$\varphi_{\text{O}_2}$ – proměnný
výkon	$P = 50 \text{ W}$
teplota substrátu	$T = 30 \div 500 \text{ }^\circ\text{C}$
doba depozice	$t = 2 \div 5 \text{ min}$
doba čištění terče	$t_{\text{pre}} = 5 \text{ min}$

Tab. 4.2 Depoziční parametry RF naprašování.

pracovní frekvence	$f = 13,56 \text{ MHz}$
napětí	$U = 3,3 \text{ kV}$
proud	$I = 98 \text{ mA}$
tlak argonu	$p_{\text{Ar}} = 500 \text{ mPa}$
průtok argonu	$\varphi_{\text{Ar}} = 17,5 \text{ sccm}$
doba depozice	$t = 15 \text{ min}$
doba čištění terče	$t_{\text{pre}} = 5 \text{ min}$



Obr. 4.5 Tloušťky vrstev měřené pomocí AFM pro výkon  $P = 50$  W a teplotu substrátu  $T = 500$  °C v závislosti na době depozice.

## 4.2 Analytické metody

K analýzám vzorků popsaných ve výsledkové části bylo použito několika metod. Principy některých z nich jsou představeny v této zvláštní kapitole, protože v některých případech se jedná o metody na pracovišti nové a jejich použití bylo pro práci klíčové. Jedná se o skenovací elektronovou mikroskopii, energiově disperzní spektroskopii, vlnově disperzní spektroskopii či mikroskop atomárních sil.

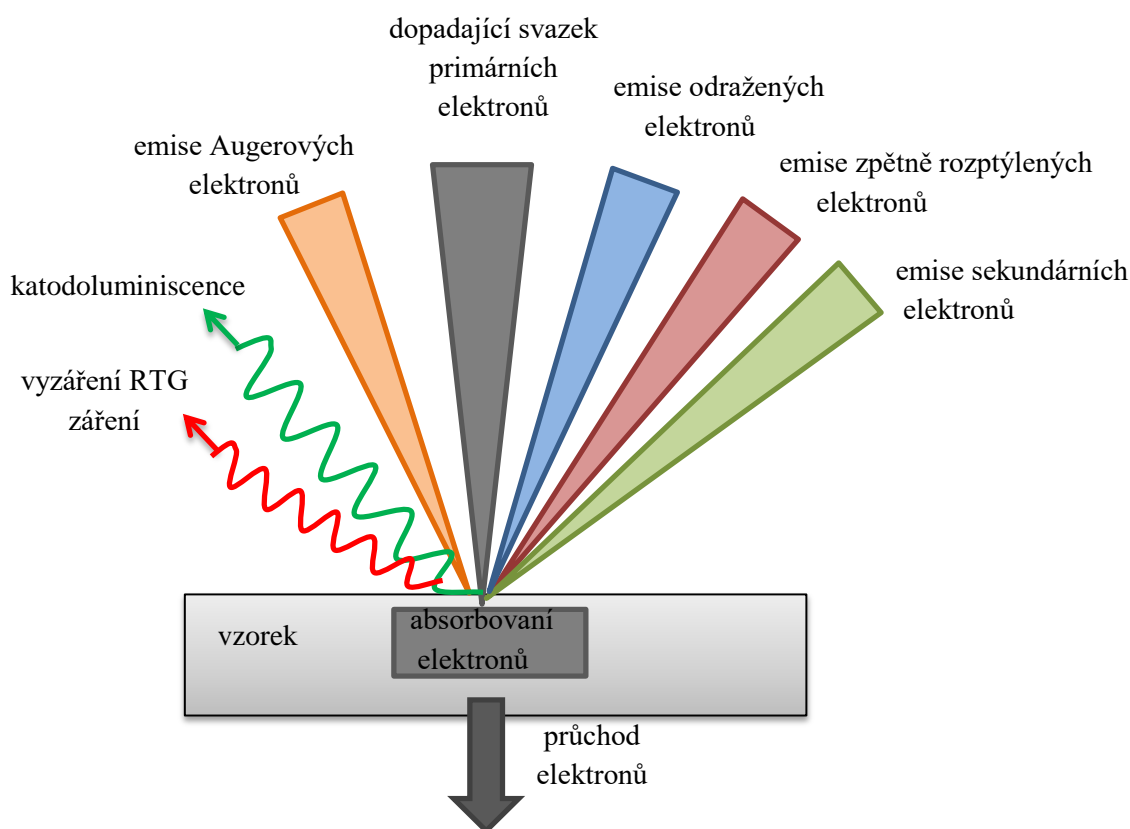
### 4.2.1 Skenovací elektronový mikroskop

Dle [55, 56].

Skenovací elektronový mikroskop (SEM) slouží k zobrazování povrchů typicky pevných látek s rozlišením až  $10^{-9}$  m. SEM nachází uplatnění v nespočtu výzkumných oblastí, mimo výzkum nových materiálů ve fyzice tedy např. i v biologii [57, 58], medicíně [59–61] a archeologii [62, 63].

K zobrazování se využívá svazek fokusovaných elektronů, který dopadá na zkoumaný vzorek. Před dopadem na vzorek je svazek upravován soustavou čoček a cívek. Při interakci elektronu se vzorkem může dojít k několika jevům, které jsou znázorněny na obr. 4.6.

Částice, které opouští zkoumaný vzorek, jsou detekovány příslušnými detektory. Počet částic, které opustí vzorek, závisí výrazně na hloubce pronikání primárního svazku do vzorku, ta je ovlivněna energií elektronu a složením, popř. hustotou, zkoumaného materiálu.



Obr. 4.6 Znázornění jevů probíhajících při interakci primárního svazku elektronů se vzorkem.

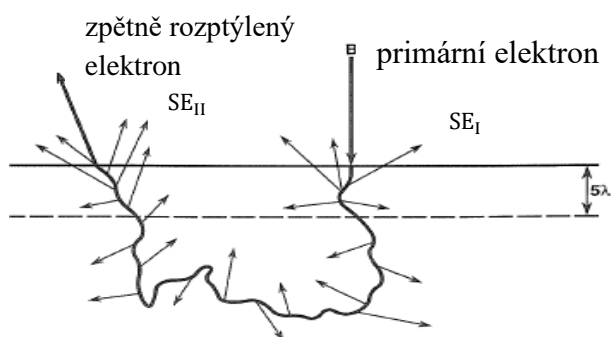
### Zpětně rozptýlené elektrony

Po dopadu primárního svazku elektronů na vzorek elektron pronikne do vzorku, srazí se s ostatními částicemi a pak opustí povrch (zpětně rozptýlený elektron). Odrazení elektronu závisí na atomovém čísle a úhlu dopadajícího primárního svazku. K vyššímu odrazu dochází u těžších prvků a/nebo u materiálů s vyšší hustotou. Odražené elektrony nesou informaci z větší hloubky. Signál těchto elektronů se označuje jako BSE (*back scattered electrons*).

## Sekundární elektrony

Sekundární elektrony vznikají při nepružných srážkách, kdy dojde k vyražení elektronu z atomu. Vznikne-li sekundární elektron v místě dopadu primárního svazku, označuje se jako  $SE_I$ . Sekundární elektron z místa výstupu se označuje jako  $SE_{II}$ . Mechanismus vzniku sekundárních elektronů je znázorněn na obr. 4.7. Sekundární elektrony opouští vzorek z malé hloubky (přibližně desítky nm), a tím se získává informace o tenké povrchové vrstvě.

Tyto elektrony se označují také jako pravé sekundární elektrony, signál těchto elektronů je označován jako SE (*secondary electrons*).



Obr. 4.7 Ilustrace původu sekundárních elektronů.<sup>6</sup>

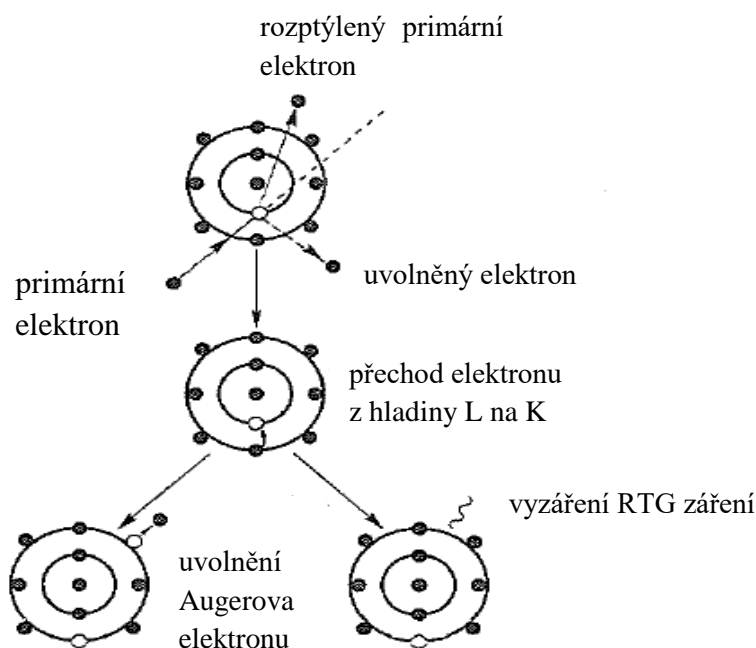
## Rentgenové záření

Nastane-li pružná srážka primárního svazku elektronů s povrchem materiálu, dojde k vyzáření rentgenového záření. Vznik rentgenového záření je znázorněn na obr. 4.8. Podrobnější popis rentgenového záření a jeho druhů je uveden v kapitole 4.2.2.

## Augerovy elektrony

Při uvolnění elektronu z atomu nemusí dojít pouze k vyzáření rentgenového záření, ale může nastat vytvoření tzv. Augerova elektronu, viz obr. 4.8. Energie získaná při přechodu elektronu z vyšší energetické hladiny na uvolněné místo je předána jako kinetická energie jinému elektronu. Tento elektron má pak dostatečnou energii k opuštění. Tyto pro materiál charakteristické elektrony je možné detekovat pouze z tenké povrchové vrstvy, a mají tak význam pouze v UHV variantách SEM.

<sup>6</sup> Převzato z Goldstein et al., Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, 2003.



Obr. 4.8 Proces ionizace atomu s generováním RTG záření či Augerova elektronu.<sup>7</sup>

### Elektrony prošlé vzorkem

Rychlé elektrony, které mají dostatečnou energii, projdou vzorkem. Lze je detekovat zvláštním detektorem, a tak získat transmisní obraz pomocí SEM. Takto zachycený signál je označován jako TE (*transmitted electrons*).

### Použitý SEM

K analýze povrchu a zjištění chemického složení vzorku byl použit analytický skenovací elektronový mikroskop Hitachi SU-70. Mikroskop se skládá ze zdroje elektronů, tubusu, komory a detektorů.

Zdrojem elektronů je Schottkyho emisní katoda, která poskytuje dostatečné rozlišení a zároveň dostatečně vysoký proud pro chemické analýzy. Vzorky jsou vkládány přes transportní komoru (*load lock*). Mikroskop je vybaven několika detektory sekundárních elektronů, zpětně rozptýlených elektronů a detektorem pro skenovací transmisní mód.

<sup>7</sup> Převzato z Goldstein et al., *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, 2003.

Mikroskop umožňuje prvkovou a mikrostrukturní analýzu. K prvkové analýze slouží detektory vlnově disperzní spektroskopie (WDS MagnaRay) a energiově disperzní spektroskopie (UltraDry EDS Detector). K mikrostrukturní analýze se používá detektor difraktovaných zpětně odražených elektronů (QUASOR<sup>TM</sup> Electron Backscatter Diffraction). Všechny uvedené detektory byly dodané firmou Thermo Scientific<sup>TM</sup>.

#### 4.2.2 Energiově disperzní spektroskopie

Při energiově disperzní spektroskopii (*energy dispersive spectroscopy* – EDS) dochází k měření energie rentgenového záření. Při interakci elektronového svazku se vzorkem vznikají dva druhy rentgenového záření: charakteristické a brzdné rentgenové záření.

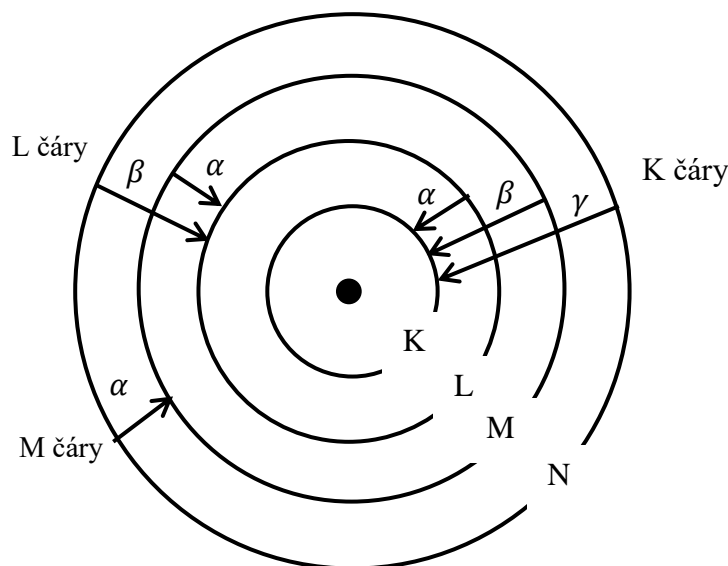
Charakteristické rentgenové záření nastává při zaplnění elektronové díry na vnitřní hladině atomu. Nadbytečná energie je uvolněna jako charakteristické rentgenové kvantum, jehož energie závisí na atomovém čísle prvku, a je tedy charakteristické pro každý prvek.

Spojitě brzdné záření vzniká, když svazek elektronů interaguje s jádrem atomu. Při interakci elektrony ztrácí energii, která se uvolňuje ve formě kontinuálního brzdného záření. Ztráta energie je plynulá a není charakteristická pro daný prvek. Spojitě brzdné záření je hlavní složkou většinou nežádaného pozadí ve spektrech.

Podle toho, na jaké a z jaké hladiny přechází elektron v atomu, se označují čáry charakteristického rentgenového záření. Nejčastějším případem je přechod elektronu z hladiny L na K označovaný jako  $K_{\alpha}$  záření. V důsledku štěpení energie jednotlivých hladin vznikají podhladiny. Přechod z dané podhladiny se rozlišuje prostřednictvím spodních indexů, tj. má-li hladina L tři podhladiny  $L_1$ ,  $L_2$ ,  $L_3$ , může dojít k záření  $K_{\alpha_1}$ ,  $K_{\alpha_2}$ . Zjednodušený princip označování přechodů mezi hladinami vedoucí k emisi charakteristického záření pomocí této tzv. Siegbahnovy notace je znázorněn na obr. 4.9.

Vyzářené rentgenové záření je zachyceno detektorem. EDS detektor se zpravidla skládá z polovodičového prvku, např. křemíkového krystalu s různými dopanty. Při průchodu rentgenového kvanta detektorem, dochází ke generování párů elektron-díra a oddělení těchto nábojů na elektrody. Následně je tento signál zesilován a dále zaznamenáván. Detektor určuje intenzitu a energii dopadajícího záření. Rozlišení detektorů se pohybuje okolo 120 eV.

Výstupem energiově disperzní spektroskopie je spektrum četností rentgenového záření v závislosti na energii. Tato metoda umožňuje určení prvkového složení ve vzorku, ale i kvantitativní zastoupení jednotlivých prvků. Analýza je rychlá a dostatečně přesná pro rozlišení jednotlivých prvků. Výhodou EDS je, že umožňuje současné měření širokého rozsahu prvků, typicky od boru až po uran [55, 56, 64].



Obr. 4.9 Zjednodušený princip pojmenování čar charakteristického rentgenového záření.

### EDS kvantitativní analýza

K přesnému stanovení prvkového složení pomocí EDS analýzy jsou zapotřebí standardy. Standardem může být čistý prvek nebo sloučenina, u nichž je přesně známo chemické složení.

K vlastnímu měření byly použity standardy s čistým wolframem (pro normování wolframového spektra) a  $\text{SiO}_2$  (pro normování kyslíkového spektra). K získání spekter bylo nastaveno urychlovací napětí svazku 5 kV. Stejné napětí bylo použito i při měření vzorků. Po naměření spekter vzorků se porovná signál ze získaného spektra se spektrem standardu a vyhodnotí se obsah jednotlivých prvků ve vzorku pomocí korekčního algoritmu ZAF nebo Proza ( $\Phi\rho z$ ).

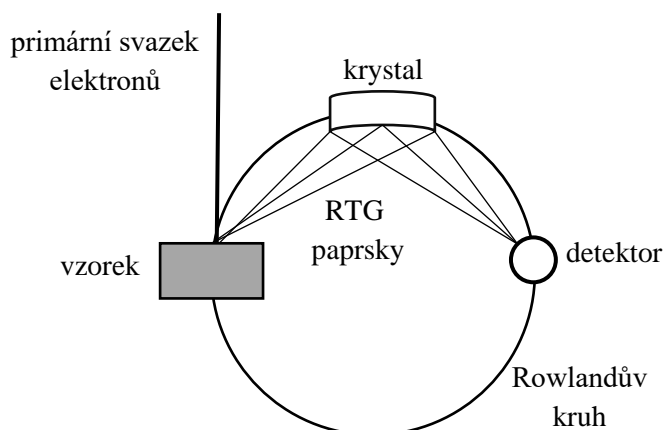
### 4.2.3 Vlnově disperzní spektroskopie

Vlnově disperzní spektroskopie (wavelength dispersive spectroscopy – WDS) slouží stejně jako metoda EDS k zjišťování druhu a množství prvku ve vzorku. Rentgenové záření vzniká stejným způsobem jako u energiově disperzní spektroskopie. Záření je však analyzováno na



difrakčních krystalech a detekováno postupně pro jednotlivé energie plynovým čítačem pulzů. Princip je znázorněn na obr. 4.10.

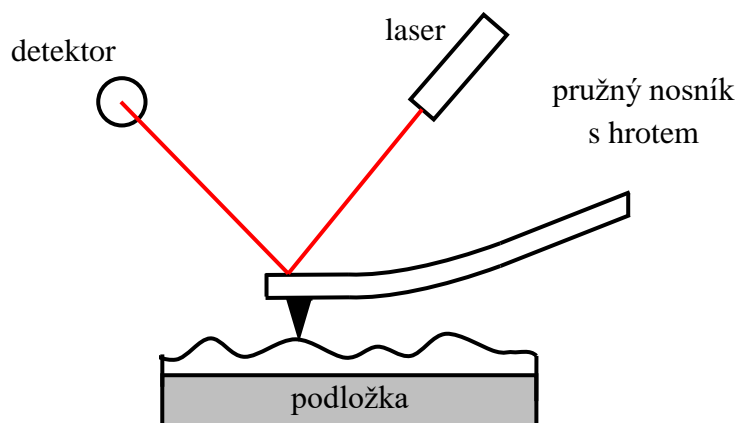
Ve srovnání s EDS je tato metoda pomalejší, ale poskytuje vyšší energiové rozlišení, lepší odstup signál/šum, a tedy i vyšší citlivost. Tato metoda může být také vhodnější pro analýzu lehkých prvků (O, N, B, C).



Obr. 4.10 Princip vlnově disperzní spektroskopie.

#### 4.2.4 Mikroskop atomárních sil

Mikroskop atomárních sil (AFM) slouží k prostorovému zobrazení povrchu s vysokým rozlišením. Měřicí hrot rastruje povrch vzorku, a tím získává informaci o velikosti síly mezi ním a atomy na povrchu. Hrot je umístěn na pružném nosníku a jeho průhyb je monitorován prostřednictvím laserového paprsku, který se odráží od nosníku a dopadá na detektor. Zjednodušené schéma je znázorněno na obr. 4.11.



Obr. 4.11 Zjednodušený princip měření mikroskopu atomárních sil.

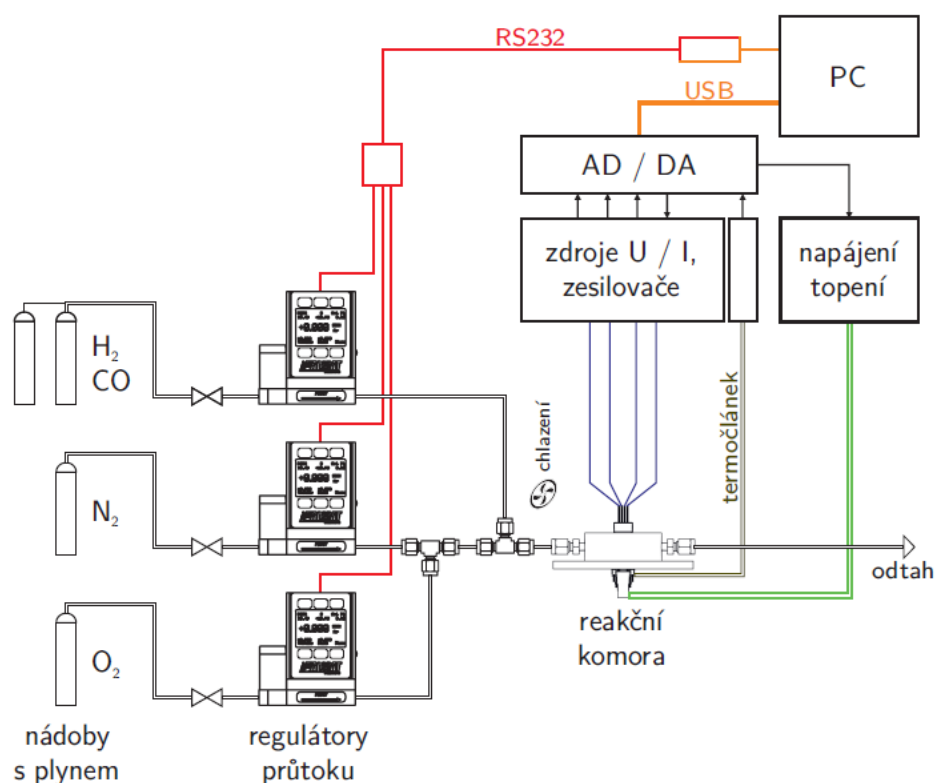
## Použitý mikroskop atomových sil

K analýze geometrie povrchu a měření tloušťek připravených vzorků byl použit mikroskop atomových sil SmartSPM od firmy AIST-NT. Vlastní měření probíhalo v semi-kontaktním režimu. Planární rozlišení dosahuje hodnoty okolo 3 nm (v závislosti na typu ale i stavu hrotu) a vertikální 0,1 nm.

### 4.2.5 Aparatura pro měření senzorické odezvy

Dle [48].

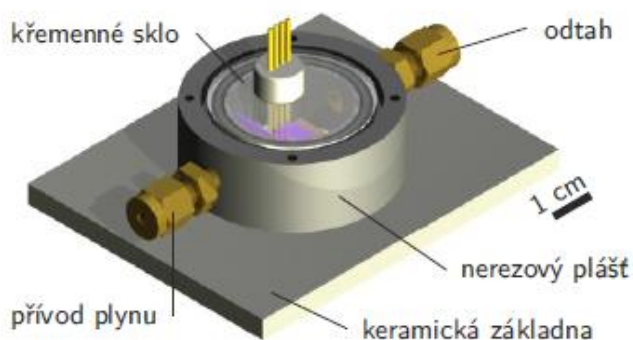
Měření senzorické odezvy bylo provedeno v laboratoři Katedry fyziky povrchů a plazmatu Matematicko-fyzikální fakulty Univerzity Karlovy v Praze. Je zde k dispozici zařízení k měření senzorické odezvy konduktometrických senzorů, jehož blokové schéma je znázorněno na obr. 4.12.



Obr. 4.12 Schéma aparatury pro měření odezvy konduktometrických senzorů.<sup>8</sup>

<sup>8</sup> Převzato z Haviar, Příprava a charakterizace nanostruktur pro katalýzu a detekci plynů, Praha, 2014, Disertační práce, Univerzita Karlova, Matematicko-fyzikální fakulta, Katedra fyziky povrchů a plazmatu.

Vzorky se umisťují do reakční komory, která se skládá z keramické základny, nerezového pláště, křemenného skla a dvou přípojek pro přívod a odvod plynů. Ve skle jsou vytvořeny otvory pro průchod kontaktních hrotů, viz obr. 4.13. Mísení pracovních plynů ( $O_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2$ ,  $CO$ ) se provádí pomocí regulátorů průtoku a je řízeno pomocí PC. Měření odezvy probíhá běžně za zvýšené teploty, a proto je komora vybavena uhlíkovou topnou spirálou v keramickém pouzdře, která ohřívá vzorek. Teplota je sledována pomocí termočlánku. Měření lze provádět až do teplot okolo  $400\text{ }^\circ\text{C}$ . Všechny parametry měření lze řídit pomocí připraveného software, výstupem je časový průběh měřených veličin.



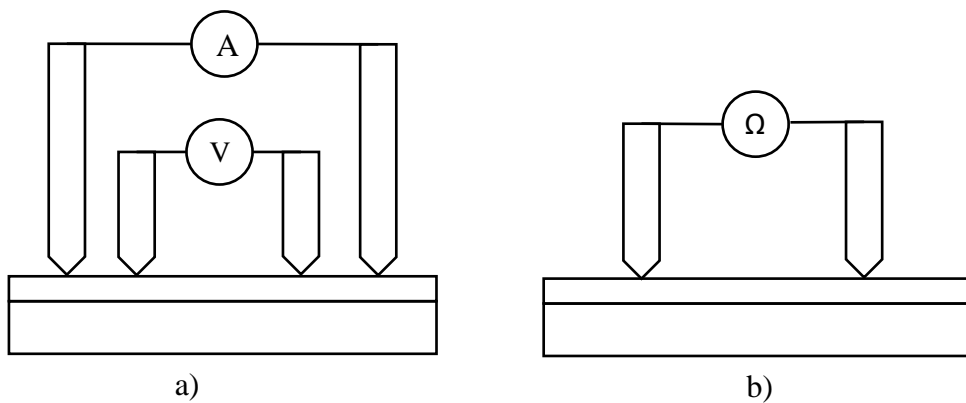
Obr. 4.13 Reakční komora.<sup>9</sup>

### Princip měření

Odezva senzorů se pozoruje prostřednictvím změny odporu vzorku při skokové změně koncentrace vodíku v nosném plynu. Odpor může být měřen dvoubodovou nebo čtyřbodovou metodou. Měření bylo prováděno v lineárním ekvidistantním uspořádání hrotů, vzájemná vzdálenost hrotů je 2 mm. V případě čtyřbodové metody je mezi krajní vodiče přiveden proud a měří se napětí mezi prostředními vodiči. Odpor se následně vypočítá z Ohmova zákona. U dvoubodové metody je odpor měřen přímo. Obě metody jsou schematicky znázorněny na obr. 4.14

---

<sup>9</sup> Převzato z Haviar, Příprava a charakterizace nanostruktur pro katalýzu a detekci plynů, Praha, 2014, Disertační práce, Univerzita Karlova, Matematicko-fyzikální fakulta, Katedra fyziky povrchů a plazmatu.



Obr. 4.14 Lineární uspořádní a) čtyřbodová b) dvoubodová metoda.

## 5 Výsledky a diskuze

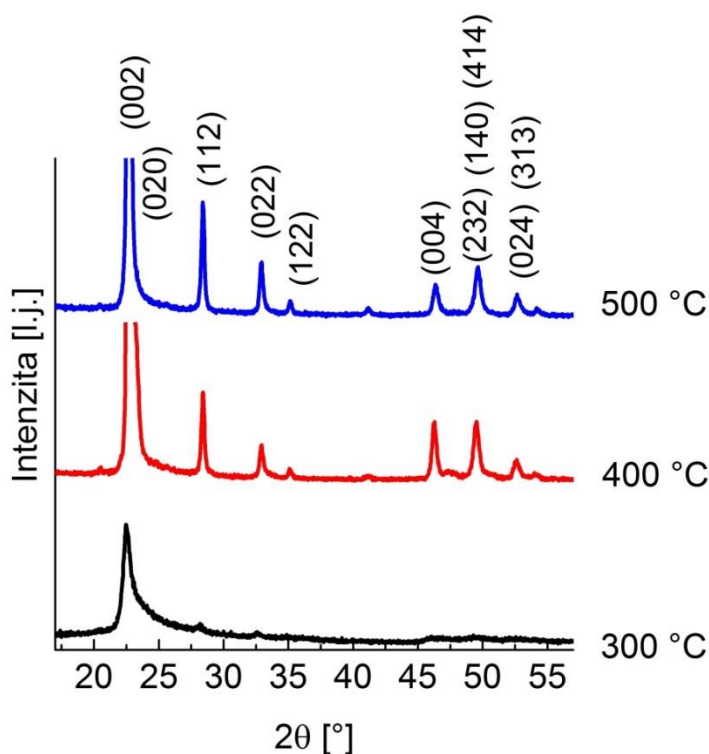
V této kapitole jsou shrnuty výsledky charakterizace připravených vrstev. V kapitolách 5.1 až 5.3 jsou popsány vzorky z pohledu rentgenové difrakce (XRD), elektronově dispersní spektroskopie (EDS), skenovací elektronové mikroskopie (SEM) a mikroskopie atomárních sil (AFM).

### 5.1 Struktura

Struktura vzorků byla zkoumána pomocí XRD difraktometru PANalytical X'pert PRO v Bragg-Brentanovu uspořádání se zářením  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 0,15406 \text{ nm}$ ).

#### 5.1.1 Vliv teploty substrátu

Vrstvy  $\text{WO}_x$  byly připraveny při různých depozičních podmínkách. Jedním z těchto parametrů byla teplota substrátu, který byl umístěn na vyhřívaném stolku. Difraktogramy pro vrstvy připravené při parametrech ( $\varphi_{\text{O}_2} = 7,0 \text{ sccm}$ ,  $t = 300 \text{ s}$ ) a různých teplotách substrátu ( $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ) jsou znázorněny na obr. 5.1.



Obr. 5.1 Difraktogramy zkoumaných vrstev pro průtok kyslíku  $\varphi_{\text{O}_2} = 7,0 \text{ sccm}$ , čas depozice  $t = 300 \text{ s}$  a teploty  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Ukazuje se, že pro přípravu krystalických vrstev, které jsou nutné pro kvalitní senzorickou aplikaci, je třeba při daných depozičních podmínkách používat zvýšenou teplotu substrátu. Vrstvy připravené při pokojové teplotě jsou XRD amorfni (difraktogram není znázorněn). Se vzrůstající teplotou se zvyšuje krystaličnost vrstvy. Pro další depozice a pro přípravu vzorků pro senzorická měření byla používána teplota substrátu 500 °C.

Na základě fázové analýzy bylo určeno, že vrstvy mají pravděpodobně ortorombickou strukturu. Vzniklá mřížka je deformovaná a má posunuté mřížkové parametry. To způsobuje posunutí peaků oproti použitému standardu. Další možná shoda je se strukturou tetragonální, avšak ta samotná by nevysvětlila peak na 35°. Na základě měření nebylo možné potvrdit shodu s jinými stabilními fázemi než WO<sub>3</sub>.

Poměry velikostí jednotlivých peaků se liší mezi jednotlivými vzorky a použitými substráty. To je nejspíše dáno texturou, která u jednotlivých vrstev vznikla. Příznaky krystalické textury jsou znatelné i na SEM a AFM snímcích, kde jsou viditelná zrna podlouhlého tvaru, viz obr. 5.5 a obr. 5.7.

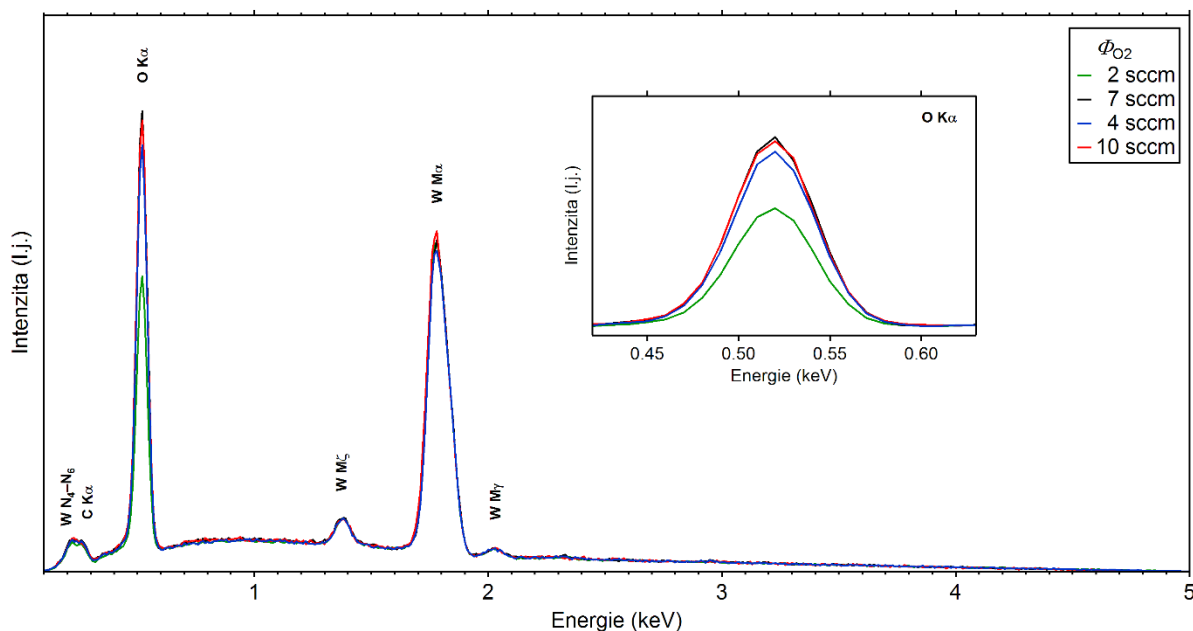
XRD difraktogramy též potvrdily, že vrstvy jsou krystalické při použití substrátu Si i křemenného skla (při zvýšené teplotě substrátu).

## 5.2 Prvkové složení

Prvkové složení bylo zjištěno analýzou EDS. Měření probíhalo při použití primárního napětí 5 kV, vyhodnocení proběhlo s použitím standardů (wolfram METM25-44 1AW, křemen MINM25-33 2AT, ASTIMEX Standards Ltd.). Při měření spekter tenkých vrstev, které jsou vhodné pro měření senzorické odezvy, může být pozorována odezva od substrátu. Proto byly pro měření stechiometrie připraveny vrstvy s dvojnásobným depozičním časem o tloušťce okolo 200 nm. Předpokládáme, že složení tenkých vrstev se při zachování depozičních podmínek nemění od složení vrstev tlustých. Odhadnutá chyba měření je 1 % at.

Pro ukázkou byla vybrána čtyři různá spektra pro vrstvy s rozdílnými průtoky kyslíku (2,0 sccm, 4,0 sccm, 7,0 sccm a 10,0 sccm). Spektra jsou znázorněna na obr. 5.2. U všech spekter je zřetelná čára O K<sub>α</sub>, a čára odpovídající wolframu. Ta vzniká spojením čar W M<sub>α</sub> a W M<sub>β</sub>. Z těchto měření byla zjištěna závislost průtoku kyslíku na složení vrstvy. Hodnoty jsou uvedeny v tab. 5.1. Závislost množství kyslíku na teplotě substrátu a průtoku kyslíku je na obr. 5.3. Až do obsahu kyslíku 7,0 sccm platí, jednoduchý závěr, že vyšší obsah kyslíku

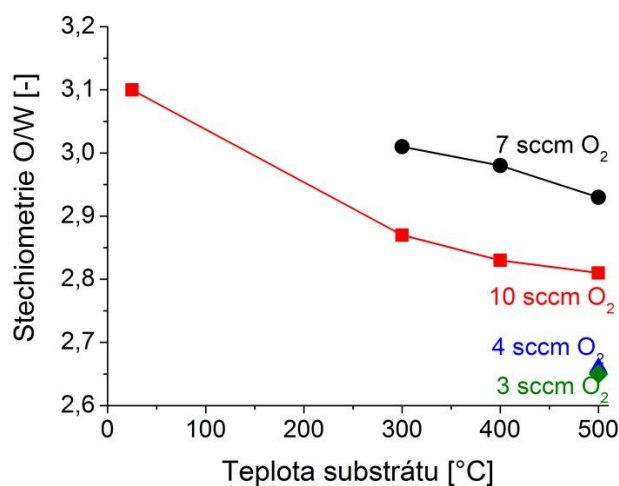
v pracovním plynu znamená vyšší obsah kyslíku ve vrstvě. Nižší obsah kyslíku ve vzorcích připravených s nejvyšším podílem kyslíku v pracovním plynu (10,0 sccm) je možné vysvětlit přítomností fáze s nižší stechiometrií (např.  $WO_2$ ) s kineticky náročnější nukleací. Taková nukleace je pravděpodobnější při silnějším bombardování zápornými kyslíkovými ionty. Stejně tak tento kinetický efekt může vysvětlovat chování se vzrůstající teplotou, tedy že obsah kyslíku přítomný ve vrstvách se snižuje. Protože i s vyšší teplotou je pravděpodobnější nukleace fáze chudší na kyslík. Potvrzení této spekulace by vyžadovalo přípravu širšího spektra vzorků a ověření nezávislou měřicí metodou, to však překračuje rámec této diplomové práce. V dalším textu jsou vrstvy označovány jako  $WO_x$  s příslušnou hodnotou  $x$ .



Obr. 5.2 Spektra pro čtyři různé průtoky reaktivního plynu  $\phi_{O_2}$ .

Tab. 5.1 Vliv průtoku reaktivního plynu  $\varphi_{O_2}$  na stechiometrii vrstev při konstantním průtoku inertního plynu  $\varphi_{Ar} = 17,5$  sccm a teplotě substrátu 500 °C.

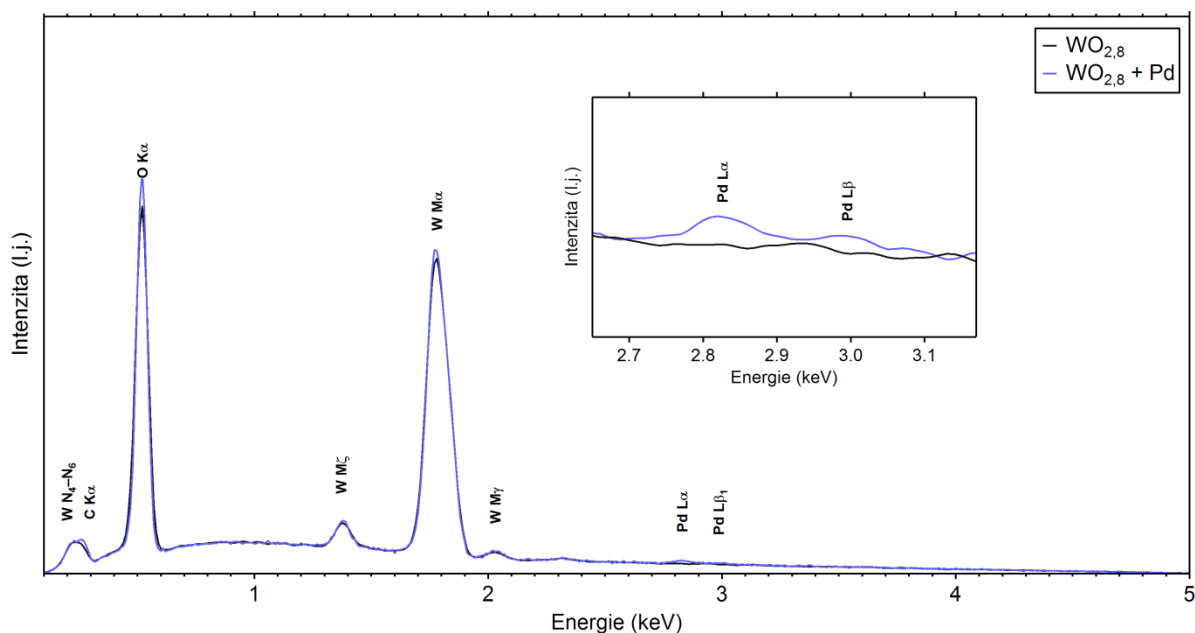
$\varphi_{O_2}$ [sccm]	W [atom. %]	O [atom. %]	$\frac{W}{O}$ [-]
2,0	65,8	34,1	1,93
3,0	71,5	26,1	2,74
4,0	72,3	27,2	2,66
7,0	73,2	26,0	2,93
10,0	73,3	26,0	2,82



Obr. 5.3 Závislost stechiometrie vrstev na teplotě substrátu pro různé průtoky reaktivního plynu  $\varphi_{O_2}$ .

Dále byla pomocí EDS analýzy kontrolována přítomnost naneseného palladia. Spektra s a bez palladia jsou znázorněny na obr. 5.4. Spektra jsou téměř identická až na malý peak palladia  $L_{\alpha}$  na energii 2,83 keV. Peak palladia je téměř nezatelný, množství palladia totiž odpovídalo vrstvě o tloušťce méně než 1 nm.





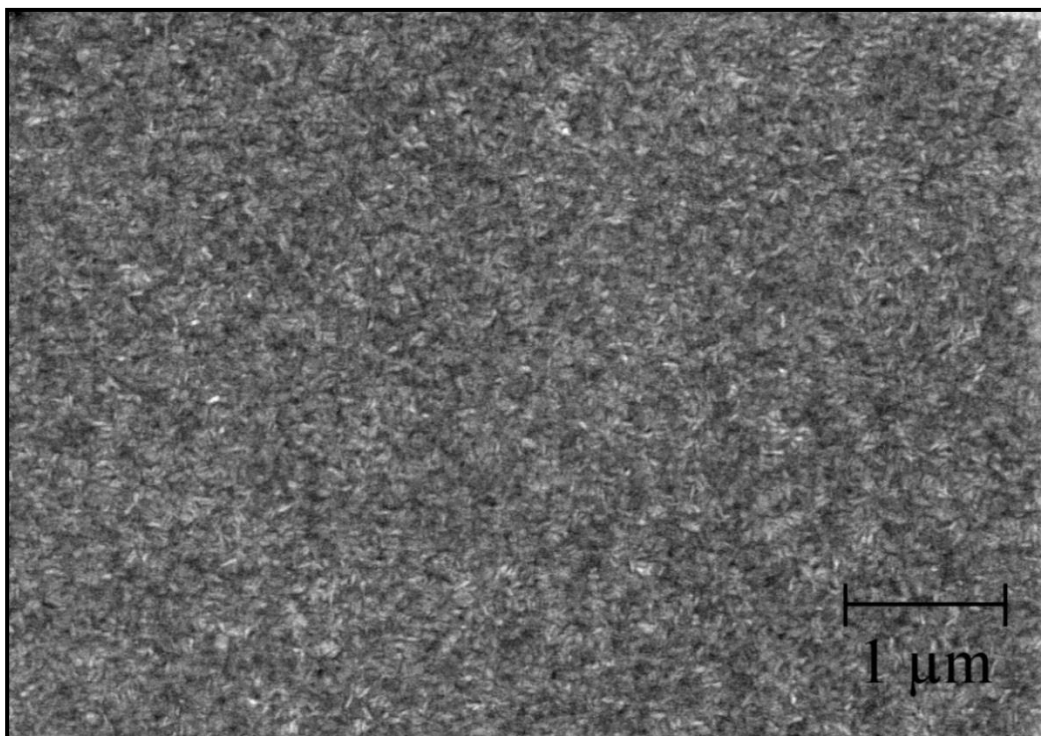
Obr. 5.4 EDS spektra pro oxid wolframu s přidanou vrstvou palladia a bez ní.

## 5.3 Snímkování

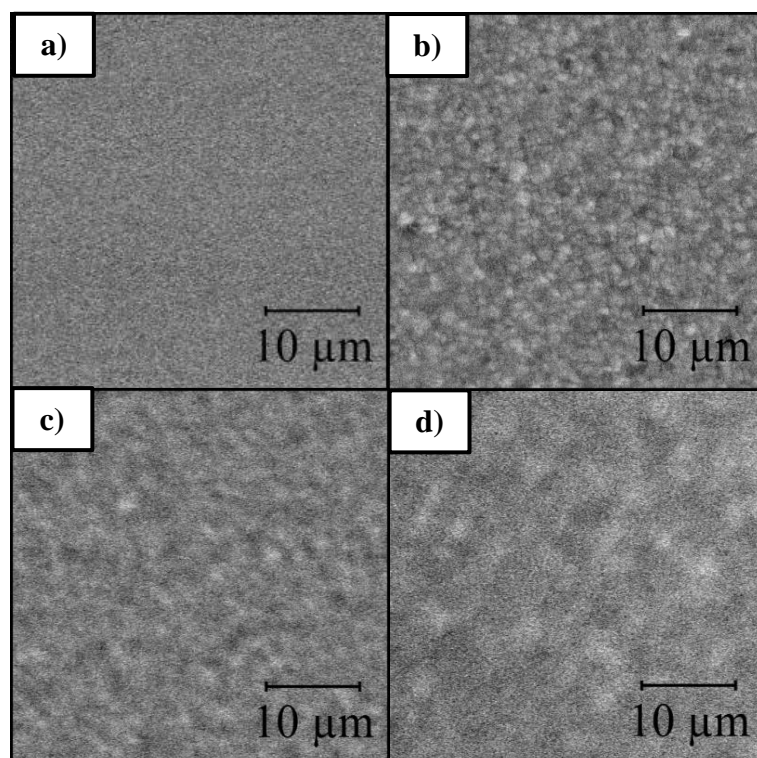
### 5.3.1 SEM

Připravené vrstvy byly pozorovány skenovacím elektronovým mikroskopem. K pozorování struktury bylo použito pro všechny vzorky urychlovací napětí svazku 5 kV a pro zobrazení byly použity sekundární elektrony. Všechny připravené vrstvy se jeví homogenní a ploché. Struktura vrstvy pro průtok kyslíku  $\varphi_{Ar} = 7,0$  sccm, čas depozice  $t = 300$  s a  $T = 500$  °C je znázorněna na obr. 5.5. Podobná struktura je také pozorovatelná prostřednictvím mikroskopu atomárních sil, viz obr. 5.7. Obrázky se zásadně neliší.

Dále byl prozkoumán vliv teploty depozice na strukturu. Při stejných depoziciích parametrech ( $\varphi_{Ar} = 17,5$  sccm,  $\varphi_{O_2} = 10,0$  sccm,  $t = 300$  s) byla měněna teplota substrátu. Teplota substrátu byla postupně pokojová, 300 °C, 400 °C a 500°C. Snímky pro tyto teploty jsou znázorněny na obr. 5.6. Ze snímků je patrné, že teplota ovlivňuje strukturu materiálu. Pro pokojovou teplotu je pozorovaná struktura velmi jemná a s rostoucí teplotou rostou vzniklé útvary.



Obr. 5.5 Snímek vrstvy oxidu wolframu s depozičními parametry  $\varphi_{Ar} = 7$  sccm,  $t = 300$  s a  $T = 500$  °C. Na snímku lze vidět podlouhlá zrna materiálu.

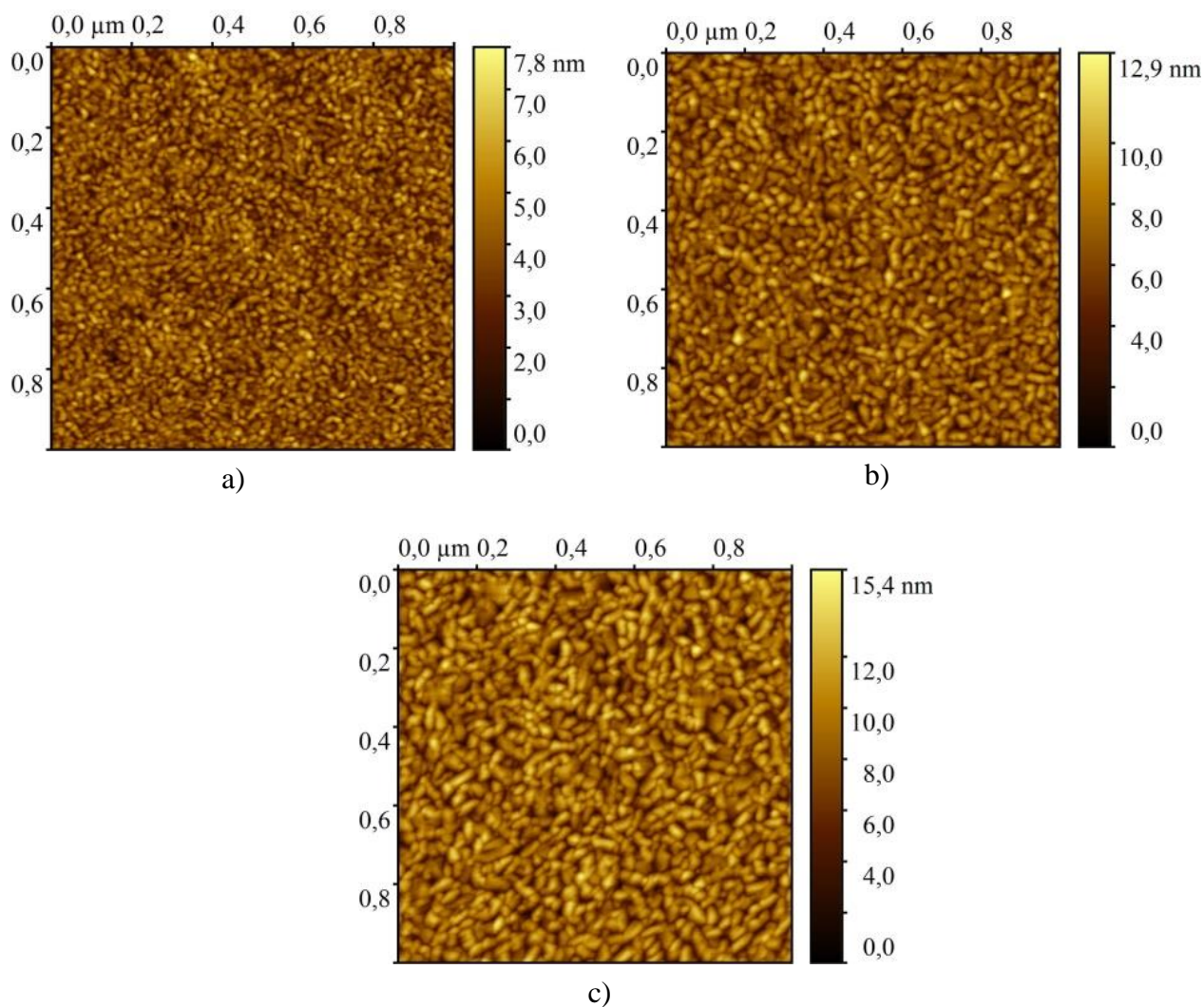


Obr. 5.6 Snímky SEM pro a) pokojovou teplotu b) 300 °C, c) 400 °C, d) 500 °C při průtoku kyslíku  $\varphi_{O_2} = 10,0$  sccm, a době depozice  $t = 300$  s.

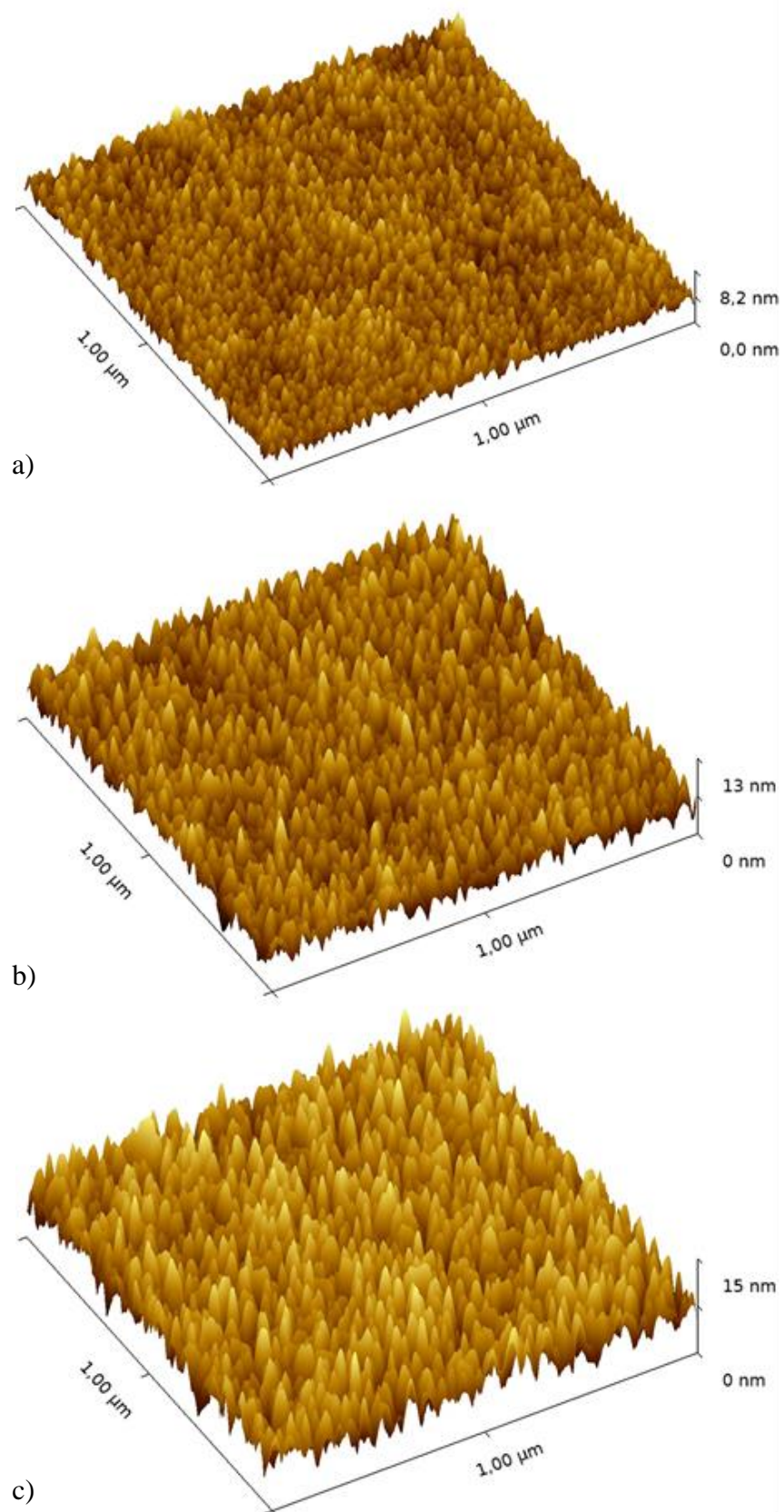
### 5.3.2 AFM

Protože vzniklé vrstvy byly ploché a tenké (řádově stovky nm), byl nejen ke zkoumání struktury vrstev, ale i k měření tloušťek použit mikroskop atomárních sil, který pro ploché vrstvy poskytuje lepší kontrast než SEM.

Byla zkoumána morfologie povrchu pro vrstvy se stejnými depozičními parametry ( $\varphi_{Ar} = 17,5$  sccm,  $\varphi_{O_2} = 4,0$  sccm,  $T = 500$  °C) s rozdílnou dobou depozice  $t$ . Snímky morfologie pro jednotlivé doby depozice jsou znázorněny na obr. 5.7 a 3D snímky na obr. 5.8. S rostoucí dobou depozice roste velikost pozorovaných zrn, a tím i drsnost povrchu. Tloušťky vrstev  $h$  a drsnost povrchu  $R_a$  jsou vyhodnoceny v tab. 5.2. Měření probíhala bezprostředně za sebou bez výměny hrotu.



Obr. 5.7 Snímky AFM pro čas depozice a) 60 s b) 120 s c) 180 s.



Obr. 5.8 AFM 3D snímky vrstev pro čas depozice a) 60 s b) 120 s c) 180 s.

Tab. 5.2 Hodnoty tloušťky vrstev  $h$  a drsnosti povrchu  $R_a$  v závislosti na době depozice  $t$ .

	$t$ [s]	$h$ [nm]	$R_a$ [nm]
a)	60	63	0,746
b)	120	117	1,255
c)	180	161	1,668

## 5.4 Senzorická odezva

V rámci diplomové práce bylo zkoumáno, jsou-li připravené vrstvy vhodným materiálem k přípravě plynových senzorů. Senzorická odezva vzorků byla měřena na aparatuře popsané v kapitole 4.2.5. Vrstvy pro měření senzorické odezvy byly připraveny na substráty z křemenného skla. Byla testována jejich odezva na vodík v syntetickém vzduchu. Podle předpokladu vrstvy oxidu wolframu reagují na přítomnost vodíku poklesem odporu. Senzorická odezva byla vyjádřena prostřednictvím citlivosti  $S$ , která je dána odporem při určité koncentraci vodíku  $c_{H_2}$  a odporem s nulovou koncentrací vodíku  $c_0$

$$S(c_{H_2}) = \frac{R_{c_{H_2}} - R_{c_0}}{R_{c_{H_2}}} \quad (3)$$

Měření senzorické odezvy probíhá za zvýšené teploty ( $50 \div 200$  °C) a mohlo by tedy docházet ke změně strukturních vlastností. Morfologická změna byla vyloučena kontrolou povrchu vzorků po měření senzorické odezvy na mikroskopu atomárních sil. Změnu krystaličnosti při takto malých teplotách nepředpokládáme.

Měření senzorické odezvy probíhalo tak, že byl vzorek nejprve ohřát a ustálen na dané teplotě. Poté byl exponován ustáleným proudem syntetického vzduchu. Reakcí kyslíku na povrchu vzorku klesla vodivost vrstvy. Poté se skokově přivedl do proudu vzduchu vodík o koncentraci 10000 ppm a nechal se působit případně 5 minut. Při tomto procesu se pozoruje velikost a rychlost změny odporu vrstvy, který je v případě připravených vrstev řádově k $\Omega$ . Po ukončení napouštění kyslíku se pozoruje jeho schopnost vrátit se zpět do stavu, ve kterém byl před vystavením vodíku (cca 5 min).

Posléze se testuje odezva na nižší koncentrace vodíku. Celý průběh testovací rutiny je znázorněn na obr. 5.9.

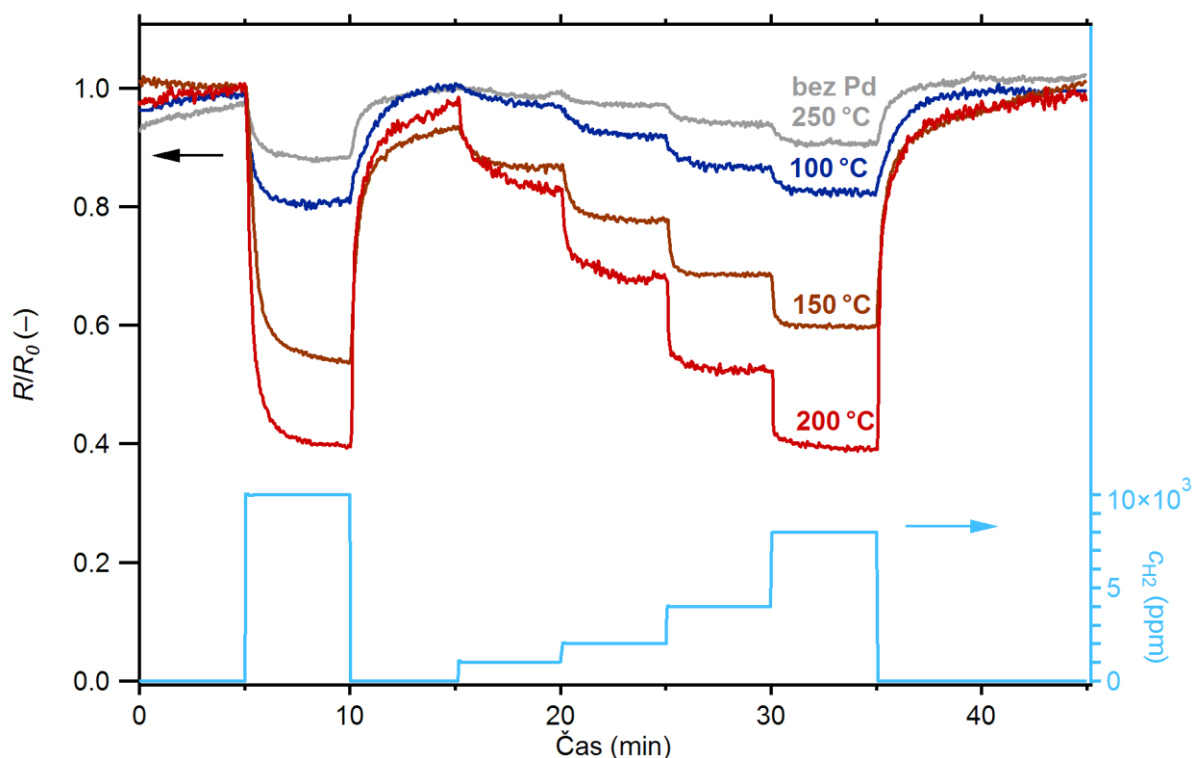


### 5.4.1 Vliv palladia

Jak již bylo zmíněno, byly připraveny vrstvy oxidu wolframu s a bez částic palladia. Dle literatury by palladium mělo zlepšit senzoričnou odezvu. Tento předpoklad byl potvrzen. Na obr. 5.9 je znázorněna odezva senzoru bez palladia a s palladiem. Obě vrstvy byly připraveny během jedné depozice a na jednu vrstvu bylo následně deponováno palladium RF naprašováním. Minimální detekovaná koncentrace pro vrstvu bez palladia byla 1000 ppm. Vrstva s palladiem vykazuje vyšší odezvu a minimální detekovaná koncentrace 100 ppm.

Pro teploty nižší než 250 °C nebylo u vrstvy bez palladia možné detekovat jakoukoliv stabilní odezvu, zatímco vrstvy s palladiem reagovaly stabilně i při teplotě 100 °C.

V literatuře se lze setkat se senzory připravenými pouze nanesením palladia na skleněný substrát [65]. Oproti vrstvám s palladiem nanesených na oxidech wolframu je reakce nižší a pomalejší. U našich připravených vrstev se tedy jedná opravdu o reakci oxidu wolframu, tak jak je popsána v kapitole 2.2.2.



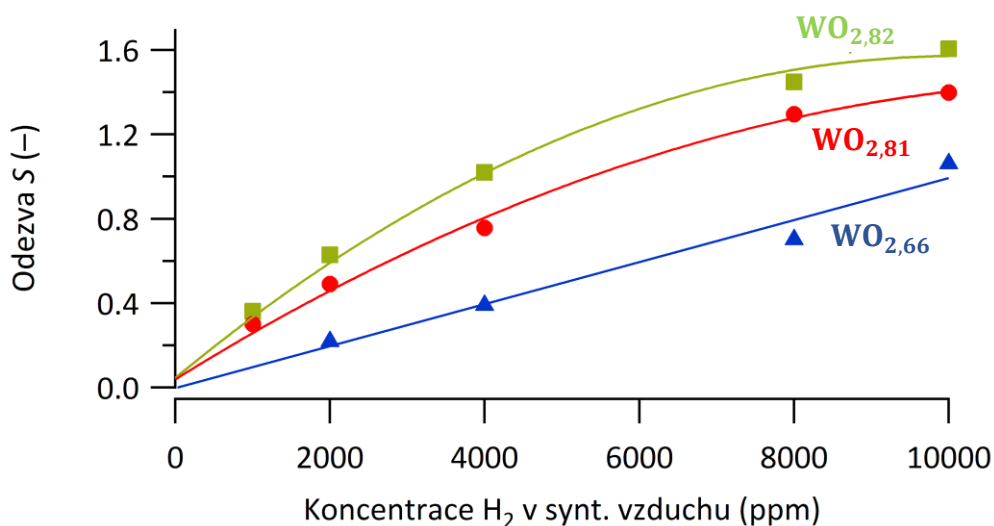
Obr. 5.9 Relativní velikost rezistivity  $R/R_0$  ( $R$  – odpor při působení vodíku v syntetickém vzduchu a  $R_0$  – odpor při působení syntetického vzduchu) v závislosti na koncentraci vodíku  $c_{H_2}$  v syntetickém vzduchu pro vrstvu  $WO_{2,81}$  bez přidaného palladia při pracovní teplotě 250 °C a pro vrstvu s přidaným palladiem pro pracovní teploty 100, 150 a 200 °C.

## 5.4.2 Vliv stechiometrie

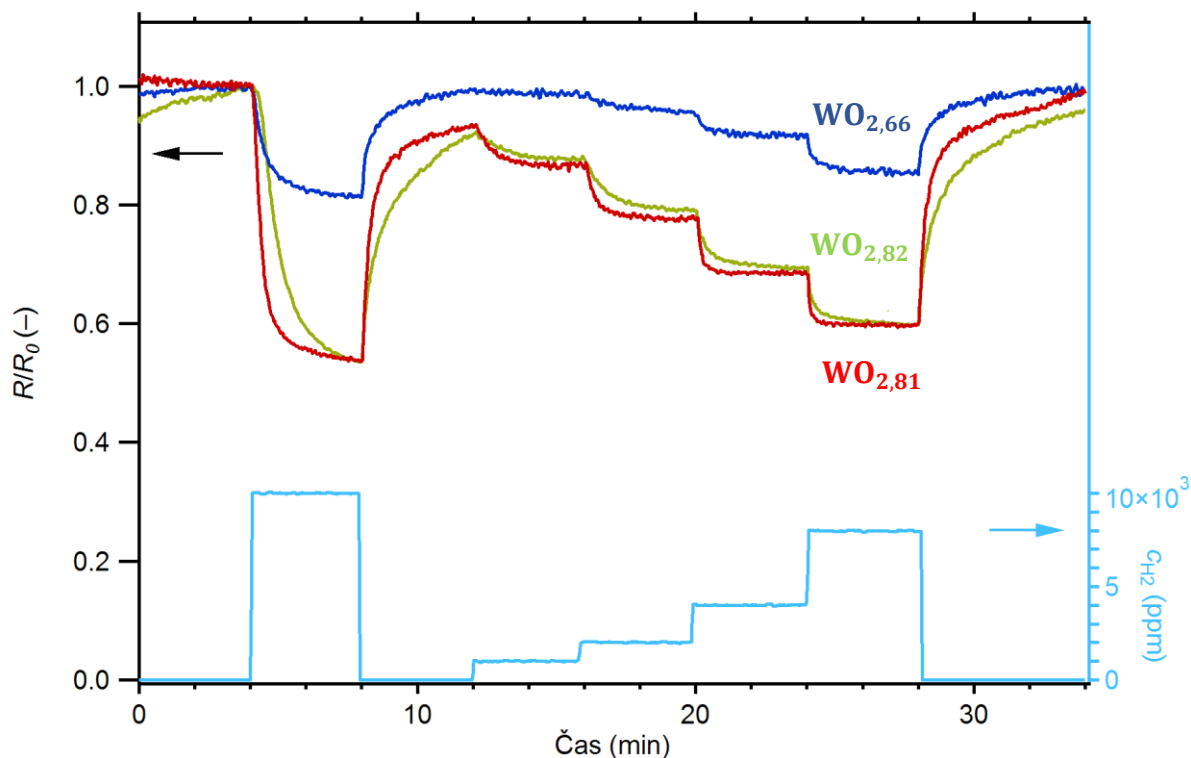
Vrstvy oxidu wolframu byly připraveny s různým obsahem kyslíku. Všechny vrstvy byly připraveny při stejné době depozice  $t = 120$  s a teplotě  $T = 500$  °C a měnícím se průtoku reaktivního plynu. Vytvořená stechiometrie ovlivňuje senzoricou odezvu, viz obr. 5.10. Měření ukázalo, že senzoricá odezva vrstvy závisí na stechiometrii vrstvy. Vrstvy s vyšším obsahem kyslíku vykazují lepší senzoricou odezvu. Jednotlivé odezvy vyjádřené změnou odporu v závislosti na koncentraci vodíku jsou znázorněny na obr. 5.11.

O vlivu stechiometrie na senzoricou odezvu pojednávají i články [66] a [67]. Z článků plyne, že stechiometrie má vliv na pracovní teplotu senzorů. Nestechiometrické vrstvy jsou schopny reagovat již při pokojové teplotě. Kdežto vrstvy  $WO_3$  potřebují vyšší teploty. Tento jev se vysvětluje tím, že nestechiometrické vrstvy obsahují velké množství kyslíkových vakancí, které mohou sloužit jako adsorpční místa a usnadňují chemisorpci kyslíku při nízké teplotě.

V rámci omezených možností testování senzorů v externí laboratoři nebylo možné proměřit detailní časové závislosti jednotlivých vzorků s různými stechiometriemi. Pro lepší porozumění vlivu stechiometrie u naprašovaných vrstev bude potřeba připravit širší škálu vzorků s různými obsahy kyslíku a i plně stechiometrické vzorky se stechiometrií ( $WO_{3,0}$ ).



Obr. 5.10 Odezva senzoru vyjádřená prostřednictvím citlivosti  $S$  pro vrstvy  $WO_{2,66}$ ,  $WO_{2,81}$  a  $WO_{2,82}$ .



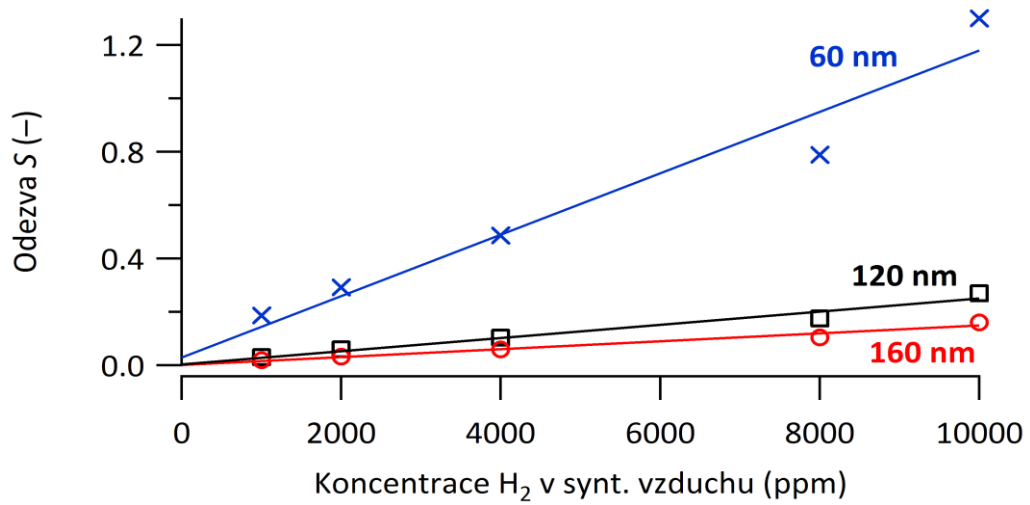
Obr. 5.11 Sensorická odezva vrstev  $WO_{2,66}$ ,  $WO_{2,81}$  a  $WO_{2,82}$  vyjádřená změnou odporu pro různé koncentrace vodíku.

### 5.4.3 Vliv tloušťky

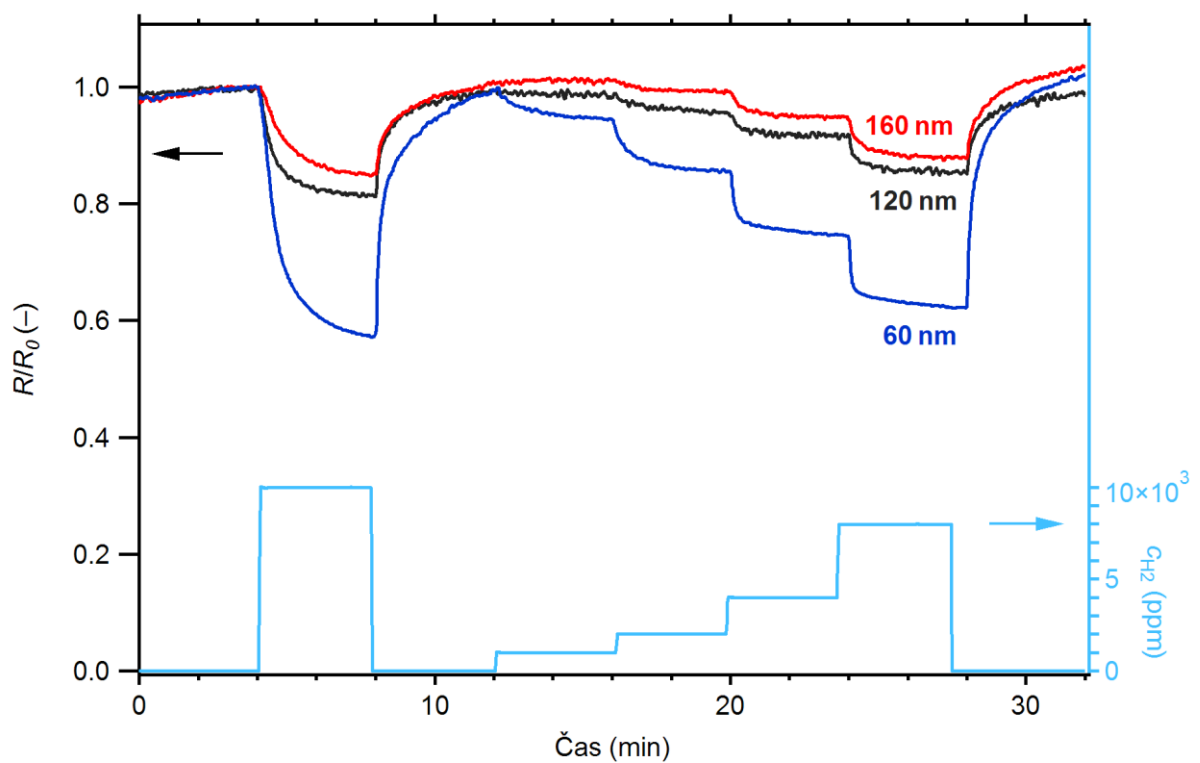
Pro ověření vlivu tloušťky byly připraveny substechiometrické vrstvy o tloušťce 60 nm, 120 nm a 160 nm. Tloušťka byla řízena změnou času depozice 60 s, 120 s a 180 s. Pro vrstvy byl použit průtok reaktivního plynu  $\varphi_{O_2} = 4,0$  sccm a teplota substrátu  $T = 500$  °C. Odezvy vyjádřené citlivostí senzoru pro jednotlivé vrstvy jsou znázorněny na obr. 5.12. Z obrázku je patrné, že tenčí vrstva vykazuje lepší odezvu a s rostoucí tloušťkou vrstvy klesá odezva. Odezva vyjádřená prostřednictvím odporu pro jednotlivé tloušťky vrstev je znázorněna na obr. 5.13. Vliv tloušťky je dán odporem vrstvy.

Vliv tloušťky lze vysvětlit přes změnu hustoty volných nosičů náboje, která nastává u povrchu senzoru. Mocnost ovlivněné vrstvy je omezená a přibližně stejná pro všechny tloušťky deponovaných vrstev. Vodivost v této vrchní části se změní, avšak její příspěvek k vodivosti celé vrstvy je relativně jiný v závislosti na celkové tloušťce oxidu.





Obr. 5.12 Odezva senzoru vyjádřená prostřednictvím citlivosti  $S$  pro tloušťky vrstev 60 nm, 120 nm a 160 nm.

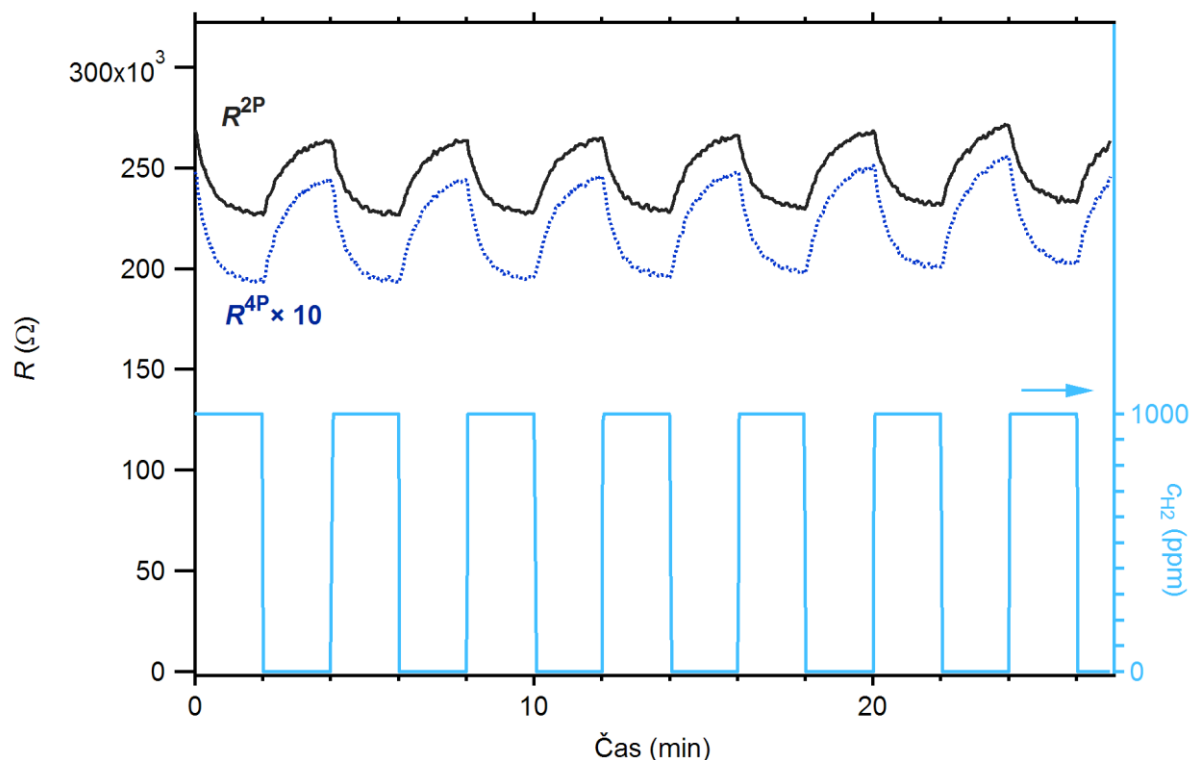


Obr. 5.13 Senzorická odezva vrstev o tloušťce 60 nm, 120 nm a 160 nm vyjádřená změnou odporu pro různé koncentrace vodíku.

#### 5.4.4 Stabilita senzoru a módy měření rezistivity

Jak již bylo zmíněno v kapitole 2.2, stabilita senzoru je schopnost senzoru udržet si parametry po odeznění působících plynů. Pro účely měření stability nebyly provedeny dlouhodobé zátěžové testy. Při měřeních docházelo ke driftu odporu přibližně po dobu dvou hodin (v závislosti na teplotě). Po této době byla odezva senzoru stabilní a senzor nevykazoval změnu rezistivity vyšší než 10 %.

Příklad odezvy substechiometrického vzorku na cyklickou expozici 1000 ppm vodíku je na obr. 5.14. Obrázek také dobře ilustruje rozdíl mezi odporem senzoru měřeným mezi krajními hroty ( $R^{2P}$ ) a odporem změřeným čtyřbodovou metodou ( $R^{4P}$ ). Hodnoty odporu  $R^{4P}$  jsou řádově menší, a někdy je problematické jejich hodnotu měřit (přístroj totiž měří úbytek napětí mezi dvěma středovými hroty, které může být dosti malé). Avšak u vzorků, u kterých bezpečný proud umožnil snímání i  $R^{4P}$ , platí, že citlivost určená z měření čtyřbodovou metodou je vyšší. Měřená rezistivita není totiž ovlivněna odpory přechodů mezi hroty a vzorkem. Tato hodnota je navíc stabilnější a opakovatelně měřitelná, zatímco odpor měřený mezi dvěma hroty je závislý na kvalitě „zapíchnutí“ hrotu do vrstvy.



Obr. 5.14 Odezva substechiometrického vzorku na cyklickou expozici 1000 ppm vodíku při 150 °C.

### 5.4.5 Rychlost senzoru

Rychlost odezvy senzoru se udává pomocí parametru  $\tau_{90}$ , který určuje, za jakou dobu dosáhne velikost změny odporu senzoru 90 % limitní hodnoty. Příklad takových hodnot pro různé koncentrace pro vzorek se stechiometrií 2,81 při pracovní teplotě 150 °C je uveden v tab. 5.3.

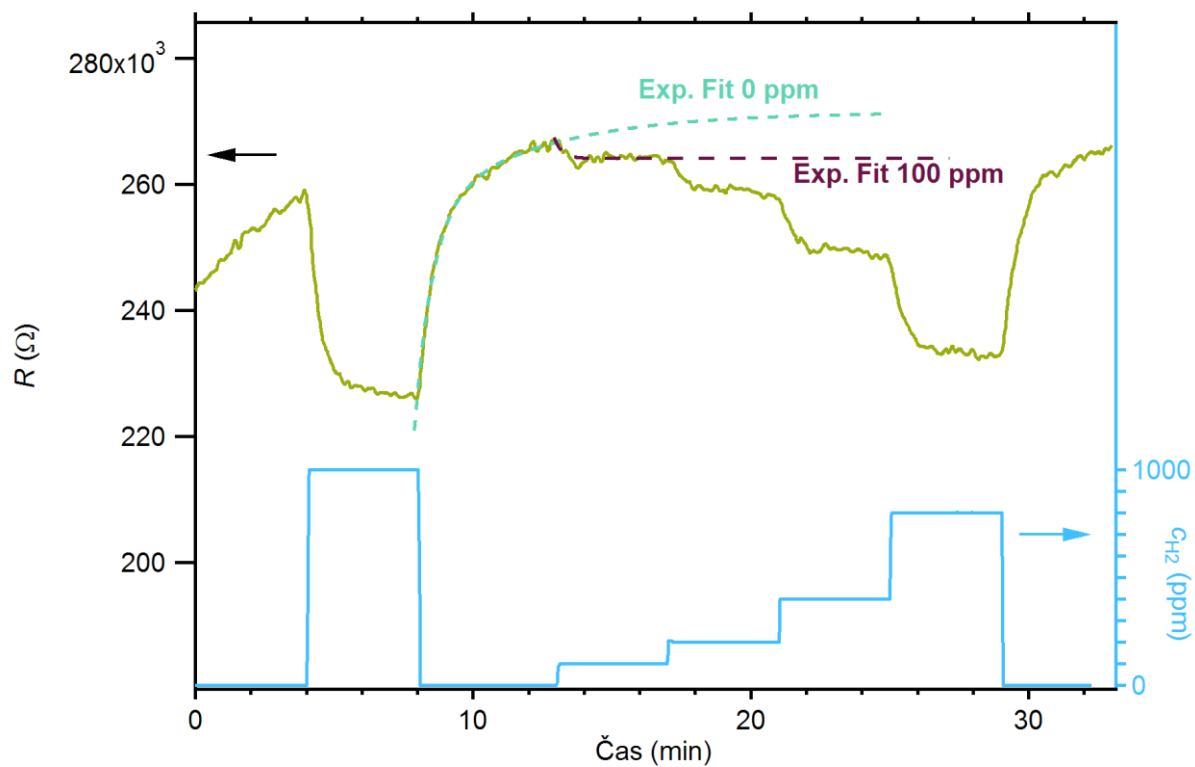
Interpretace hodnot u našich měření je však obtížná, hodnoty se občas vymykají předpokladům, které jsou většinou: rychlejší reakce pro vyšší koncentrace, delší *recovery time* ( $\tau_{90}$  pro 0 ppm) a rychlejší odezva pro vyšší pracovní teploty. Pravděpodobně se bude jednat o nedokonalou stabilizaci senzoru, tj. předčasné spuštění měřicí rutiny před plnou stabilizací na syntetickém vzduchu při dané teplotě, případně krátké intervaly s koncentrací 0 ppm po expozici vysokou koncentrací jako je 10 000 ppm.

Tab. 5.3 Rychlost odezvy vrstvy  $WO_{2,81}$  s přidaným palladiem pro různé koncentrace vodíku při pracovní teplotě 150 °C vyjádřená pomocí parametru  $\tau_{90}$ . Hodnoty pro 0 a 10000 ppm se vymykají předpokladu. Vysvětlení v textu.

Koncentrace [ppm]	$\tau_{90}$
0	2,20
1000	2,79
2000	2,52
4000	0,73
8000	0,59
10000	8,00

### 5.4.6 Nejnižší naměřená koncentrace

Na obr. 5.15 je vidět průběh reakce substechiometrického vzorku na expozici vodíku o koncentraci 1000 ppm a nižší. Minimální detekovaná koncentrace byla 100 ppm. V grafu je také vidět metodika vyhodnocování odezvy, kdy jsou jednotlivé části křivky nafitovány pomocí exponenciální funkce a do vzorce (3) jsou dosazovány limitní hodnoty. Více o zpracování je v [48].



Obr. 5.15 Průběh reakce substechiometrického vzorku pro různé koncentrace vodíku.

## 6 Závěr

Rešeršním cílem diplomové práce bylo studium literatury o využití nanostrukturovaného a tenkovrstvého oxidu wolframu, o možnostech jeho přípravy a určování strukturních parametrů. Tento cíl je splněn v 2.1. Dále bylo cílem studium literatury o skenovací elektronové mikroskopii a přidružených analytických metodách. Výstupy jsou zpracovány v kapitole 4.2.

Dalším cílem bylo seznámit se s ovládáním skenovacího elektronového mikroskopu (SU-70, Hitachi), měřením a vyhodnocením chemického složení pomocí metody EDS. Toho bylo využito při snímkování a analýze připravených vrstev.

Před přípravou vrstev byla upravena stávající depoziční aparatura přidáním škrticí klapky. V aparatuře byly definovaně připraveny vrstvy oxidu wolframu pomocí reaktivního magnetronového naprašování s proměnnými parametry. Na některé vrstvy bylo deponováno palladium RF naprašováním.

V rámci diplomové práce byla připravena série vrstev oxidu wolframu na křemíkových substrátech a křemenném skle, na některé pak byla přidána vrstva palladia. Na připravených vrstvách bylo zkoumáno složení a struktura. Dále byly vrstvy testovány na senzorickou odezvu.

Vrstvy oxidu wolframu lze využít jako plynové senzory. Senzorickou odezvu ovlivňují různé parametry, jakými jsou např. stechiometrie vrstev, tloušťka vrstev a použití dopujícího kovového prvku. Kov přidaný na povrch senzoru má významný vliv na senzorickou odezvu. Při použití palladia jako dopujícího prvku je senzorická odezva větší a rychlejší. Dále lepší senzorickou odezvu vykazují vrstvy tenčí a nejlepší senzorická odezva byla změřena pro stechiometrii 2,82.

Získané výsledky jsou srovnatelné s literaturou. Autoři v [68] připravili a zkoumali senzorickou odezvu vrstev Pd/WO<sub>3</sub> na expozici 1% vodíkem. Senzory jsou založené na optických vlastnostech a citlivost takto připravených senzorů byla  $S = 0,2$ . Vrstva WO<sub>2,82</sub> připravená v této práci má při podobných pracovních podmínkách odezvu  $S = 0,7$ .

V článku [69] byly připraveny akustické senzory (*surface acoustic wave*) s vrstvou Pd/WO<sub>3</sub>. Tyto senzory detekují minimální koncentraci 250 ppm při pracovní teplotě 123°C. Při podobné

pracovní teplotě (150 °C), vrstvy připravené v rámci této práce detekují už koncentraci 100 ppm. Tato koncentrace je detekovatelná i při teplotě 75 °C.

Konduktometrické senzory připravené z Pt/WO<sub>3</sub> v článku [6] vykazují mnohem vyšší citlivost při pracovních teplotách 200°C a vyšších. Při teplotě 100 °C jsou výsledky pouze o půl řádu lepší.

Na tento základní výzkum, který měl ověřit možnosti aparatury pro přípravu vrstev a stanovit základní parametry přípravy vrstev WO<sub>3</sub>, naváže další hlubší výzkum senzorických vrstev WO<sub>x</sub> dopovaných částicemi vzácných kovů.

## Použitá literatura

- [1] M. C. Rao, “Structure and properties of WO<sub>3</sub> thin films for electrochromic device application,” *J. Non-Oxide Glas.*, vol. 5, no. 1, s. 1–8, 2013.
- [2] C. G. Granqvist, “Electrochromics for smart windows: Oxide-based thin films and devices,” *Thin Solid Films*, vol. 564, s. 1–38, 2014.
- [3] M. Hübner, C. E. Simion, A. Haensch, N. Barsan, and U. Weimar, “CO sensing mechanism with WO<sub>3</sub> based gas sensors,” *Sensor Actuat B-Chem.*, vol. 151, s. 103–106, 2010.
- [4] M. Penza, C. Martucci, and G. Cassano, “NO<sub>x</sub> gas sensing characteristics of WO<sub>3</sub> thin films activated by noble metals (Pd , Pt , Au ) layers,” *Sensor Actuat B-Chem.*, s. 52–59, 1998.
- [5] A. Boudiba, C. Zhang, P. Umek, C. Bittencourt, R. Snyders, M. Olivier, and M. Debliquy, “Sensitive and rapid hydrogen sensors based on Pd - WO<sub>3</sub> thick films with different morphologies,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 5, s. 2565–2577, 2012.
- [6] Y. Yamaguchi, Y. Emoto, and T. Kineri, “Hydrogen gas-sensing properties of Pt / WO<sub>3</sub> thin film in various measurement conditions,” *Ionics (Kiel)*, s. 449–453, 2012.
- [7] C. Zhang, A. Boudiba, C. Navio, C. Bittencourt, M. Olivier, R. Snyders, and M. Debliquy, “Highly sensitive hydrogen sensors based on co-sputtered platinum-activated tungsten oxide films,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 1, s. 1107–1114, 2011.
- [8] H. Long, W. Zeng, and H. Zhang, “Synthesis of WO<sub>3</sub> and its gas sensing: a review,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, s. 4698–4707, 2015.
- [9] C. G. Granqvist, “Electrochromic tungsten oxide films: Review of progress 1993 - 1998,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 60, 2000.
- [10] H. Zheng, J. Z. Ou, M. S. Strano, R. B. Kaner, A. Mitchell, and K. Kalantar-zadeh, “Nanostructured Tungsten Oxide - Properties, Synthesis, and Applications,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 21, no. 12, s. 2175–2196, 2011.
- [11] T. Aoki, T. Matsushita, A. Suzuki, K. Tanabe, and M. Okuda, “Write-once optical recording using WO<sub>2</sub> films prepared by pulsed laser deposition,” *Thin Solid Films*, vol. 509, s. 107–112, 2006.
- [12] F. H. Jones, R. G. Egdell, A. Brown, and F. R. Wondre, “Surface structure and spectroscopy of WO<sub>2</sub> (012),” *Surf. Sci.*, vol. 6028, no. 96, 1997.
- [13] P. Uppachai, V. Harnchana, S. Pimanpang, V. Amornkitbamrung, A. P. Brown, and R. M. D. Brydson, “A substoichiometric tungsten oxide catalyst provides a sustainable and efficient counter electrode for dye-sensitized solar cells,” *Electrochim. Acta*, vol. 145, s. 27–33, 2014.
- [14] I. Kostis, N. Vourdas, M. Vasilopoulou, A. Douvas, G. Papadimitropoulos, and N. Konofaos, “Formation of stoichiometric , sub-stoichiometric undoped and hydrogen doped tungsten oxide films , enabled by pulsed introduction of O<sub>2</sub> or H<sub>2</sub> during hot-wire vapor deposition,” *Thin Solid Films*, vol. 537, s. 124–130, 2013.

- [15] A. I. Inamdar, Y. S. Kim, B. U. Jang, H. Im, W. Jung, D. Kim, and H. Kim, "Effects of oxygen stoichiometry on electrochromic properties in amorphous tungsten oxide films," *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 16, s. 5367–5371, 2012.
- [16] J. C. O. Pazinato, L. S. Dorneles, C. Radtke, and I. T. S. Garcia, "Tungsten Oxide Thin Films Grown by Thermal Evaporation with High Resistance to Leaching," vol. 25, no. 5, s. 822–830, 2014.
- [17] I. T. S. Garcia, D. S. Corrêa, D. S. De Moura, J. C. O. Pazinato, M. B. Pereira, and B. D. Nadja, "Surface & Coatings Technology Multifaceted tungsten oxide films grown by thermal evaporation," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 283, s. 177–183, 2015.
- [18] K. V. Madhuri and M. B. Babu, "Studies on Electron Beam Evaporated WO<sub>3</sub> Thin Films," *Materials Today Proc.*, vol. 3, s. 84–89, 2016.
- [19] R. Sivakumar, R. Gopalakrishnan, M. Jayachandran, and C. Sanjeeviraja, "Preparation and characterization of electron beam evaporated WO<sub>3</sub> thin films," *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 29, s. 679–687, 2007.
- [20] A. B. Kulal, M. K. Dongare, and S. B. Umbarkar, "Environmental Sol – gel synthesised WO<sub>3</sub> nanoparticles supported on mesoporous silica for liquid phase nitration of aromatics," *Applied Catal. B, Environ.*, vol. 182, s. 142–152, 2016.
- [21] S. Yamamoto, A. Inouye, and M. Yoshikawa, "Structural and gasochromic properties of epitaxial WO<sub>3</sub> films prepared by pulsed laser deposition," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res.*, vol. 266, s. 802–806, 2008.
- [22] H. X. Zhang, B. Q. Yang, and P. X. Feng, "Ambient Pressure Synthesis of Nanostructured Tungsten Oxide Crystalline Films," *J. Nanomater.*, vol. 2008, 2008.
- [23] T. Yang, Z. Lin, and M. Wong, "Structures and electrochromic properties of tungsten oxide films prepared by magnetron sputtering," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 252, s. 2029–2037, 2005.
- [24] S. H. Mohamed, H. A. Mohamed, and H. A. A. El, "Development of structural and optical properties of WO<sub>x</sub> films upon increasing oxygen partial pressure during reactive sputtering," *Phys. B Phys. Condens. Matter*, vol. 406, no. 4, s. 831–835, 2011.
- [25] V. I. Shapovalov, a. E. Lapshin, a. E. Komlev, and a. a. Komlev, "Crystallization and thermochromism in tungsten oxide films annealed in vacuum," *Tech. Phys. Lett.*, vol. 38, no. 6, s. 555–558, 2012.
- [26] V. Madhavi, P. Kondaiah, O. M. Hussain, and S. Uthanna, "Structural , Optical , and Luminescence Properties of Reactive Magnetron Sputtered Tungsten Oxide Thin Films," *ISRN Opt.*, vol. 2012, 2012.
- [27] D. Hidayat, A. Purwanto, W. Wang, and K. Okuyama, "Preparation of size-controlled tungsten oxide nanoparticles and evaluation of their adsorption performance," *Mater. Res. Bull.*, vol. 45, s. 165–173, 2010.
- [28] X. Chi, C. Liu, L. Liu, Y. Li, Z. Wang, and X. Bo, "Tungsten trioxide nanotubes with high sensitive and selective properties to acetone," *Sensor Actuat B-Chem.*, vol. 194, s. 33–37, 2014.



- [29] S. Lee, Y. Lee, D. Kwak, M. Kim, J. Lee, D. Kim, and K. Park, "Improved pseudocapacitive performance of well-defined  $\text{WO}_{3-x}$  nanoplates," *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 3, s. 4989–4995, 2015.
- [30] C. S. Rout, M. Hegde, and C. N. R. Rao, " $\text{H}_2\text{S}$  sensors based on tungsten oxide nanostructures," *Sensor Actuat B-Chem.*, vol. 128, s. 488–493, 2008.
- [31] S. Ma, M. Hu, P. Zeng, M. Li, W. Yan, and Y. Qin, "Synthesis and low-temperature gas sensing properties of tungsten oxide nanowires/porous silicon composite," *Sensors Actuators B. Chem.*, vol. 192, no. 2, s. 341–349, 2014.
- [32] E. Vargas-rodríguez and H. N. Rutt, "Design of  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  and  $\text{CH}_4$  gas sensors based on correlation spectroscopy using a Fabry-Perot interferometer," *Sensor Actuat B-Chem.*, vol. 137, s. 410–419, 2009.
- [33] F. M. Battiston, J. Ramseyer, H. P. Lang, M. K. Baller, and C. Gerber, "A chemical sensor based on a microfabricated cantilever array with simultaneous resonance-frequency and bending readout," *Sensor Actuat B-Chem.*, vol. 77, s. 122–131, 2001.
- [34] I. Simon and M. Arndt, "Thermal and gas-sensing properties of a micromachined thermal conductivity sensor for the detection of hydrogen in automotive applications," *Sensors Actuators A Phys.*, vol. 98, s. 104–108, 2002.
- [35] F. Segura-quijano, J. Sacristán-riquelme, J. García-cantón, M. T. Osés, and A. Baldi, "Towards Fully Integrated Wireless Impedimetric Sensors," *Sensors*, s. 4071–4082, 2010.
- [36] G. W. Ho, "Gas Sensor with Nanostructured Oxide Semiconductor Materials," *Sci. Adv. Mater.*, vol. 3, s. 150–168, 2011.
- [37] X. Liu, S. Cheng, H. Liu, S. Hu, D. Zhang, H. Ning, and I. Engineering, "A Survey on Gas Sensing Technology," *Sensors*, s. 9635–9665, 2012.
- [38] M. H. S. Abadi, M. N. Hamidon, A. H. Shaari, N. Abdullah, N. Misron, and R. Wagiran, "Characterization of Mixed  $x\text{WO}_3(1-x)\text{Y}_2\text{O}_3$  Nanoparticle Thick Film for Gas Sensing Application," *Sensors*, s. 5074–5089, 2010.
- [39] S. Park, S. Kim, S. Park, W. I. Lee, and C. Lee, "Effects of Functionalization of  $\text{TiO}_2$  Nanotube Array Sensors with Pd Nanoparticles on Their Selectivity," *Sensors*, vol. 14, s. 15849–15860, 2014.
- [40] M. N. Cardoza-Contreras, J. M. Romo-Herrera, and L. A. Rí, "Single ZnO Nanowire-Based Gas Sensors to Detect Low Concentrations of Hydrogen," *Sensors*, s. 30539–30544, 2015.
- [41] D. Nagai, M. Nishibori, T. Itoh, and T. Kawabe, "Ppm level methane detection using micro-thermoelectric gas sensors with Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  combustion catalyst films," *Sensors Actuators B. Chem.*, vol. 206, s. 488–494, 2015.
- [42] V. Galstyan, E. Comini, G. Faglia, and G. Sberveglieri, " $\text{TiO}_2$  Nanotubes: Recent Advances in Synthesis and Gas Sensing Properties," *Sensors*, s. 14813–14838, 2013.
- [43] S. Wang and M. O. Shaikh, "A Room Temperature  $\text{H}_2$  Sensor Fabricated Using High Performance Pt-Loaded  $\text{SnO}_2$  Nanoparticles," *Sensors*, s. 14286–14297, 2015.

- [44] A. Wisitsoraat, A. Tuantranont, E. Comini, G. Sberveglieri, and W. Wlodarski, "Characterization of n-type and p-type semiconductor gas sensors based on NiO<sub>x</sub> doped TiO<sub>2</sub> thin films," *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 8, s. 2775–2780, 2009.
- [45] J. Moon, J. Park, S. Lee, T. Zyung, and I. Kim, "Pd-doped TiO<sub>2</sub> nanofiber networks for gas sensor applications," *Sensors Actuators B. Chem.*, vol. 149, no. 1, s. 301–305, 2010.
- [46] Y. Wang, S. Wang, Y. Zhao, B. Zhu, F. Kong, D. Wang, S. Wu, W. Huang, and S. Zhang, "H<sub>2</sub>S sensing characteristics of Pt-doped -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thick film sensors," *Sensors Actuators B. Chem.*, vol. 125, s. 79–84, 2007.
- [47] C. Wang, W. Zeng, L. Luo, P. Zhang, and Z. Wang, "Gas-sensing properties and mechanisms of Cu-doped SnO<sub>2</sub> spheres towards H<sub>2</sub>S," *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 8, s. 10006–10013, 2016.
- [48] S. Haviar, *Příprava a charakterizace nanostruktur pro katalýzu a detekci plynů*, disertační práce, Praha, Univerzita Karlova, Matematicko-fyzikální fakulta, Katedra fyziky a povrchů, 2014.
- [49] Y.-F. Sun, S.-B. Liu, F.-L. Meng, J.-Y. Liu, Z. Jin, L.-T. Kong, and J.-H. Liu, "Metal Oxide Nanostructures and Their Gas Sensing Properties: A Review," *Sensors*, s. 2610–2631, 2012.
- [50] A. Boudiba, P. Roussel, C. Zhang, M. Olivier, R. Snyders, and M. Debligny, "Sensing mechanism of hydrogen sensors based on palladium-loaded tungsten oxide (Pd – WO<sub>3</sub>)," *Sensors Actuators B. Chem.*, vol. 187, s. 84–93, 2013.
- [51] J. Musil, J. Vlcek, and P. Baroch, "Magnetron Discharges for Thin Films," *Mater. Surf. Process. by Dir. Energy Tech.*, s. 67–110, 2006.
- [52] S. Kadlec, J. Musil, and H. Vyskočil, "Hysteresis effect in reactive sputtering: A problem of system stability," *J. Phys. D Appl. Phys.*, vol. 19, s. 187–190, 1986.
- [53] J. Čapek, "Speciální oborový seminář", Plzeň, ZČU, 2016, s. 219–230.
- [54] W. D. Westwood, "RF Diode Discharge", *Sputter Deposition*. New York: AVS, 2003, s. 35–40.
- [55] *Scanning Electron Microscope A To Z*, dostupné z URL: <<http://www.jeolusa.com>>.
- [56] J. Goldstein, D. Newbury, D. Joy, C. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, and J. Michae, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*.
- [57] M. Popielarska-Konieczna, J. Bohdanowicz, and E. Starnawska, "Extracellular matrix of plant callus tissue visualized by ESEM and SEM," *Protoplasma*, s. 121–125, 2010.
- [58] M. J. Talbot and R. G. White, "Cell surface and cell outline imaging in plant tissues using the backscattered electron detector in a variable pressure scanning electron microscope," *Plant Methods*, s. 1–16, 2013.
- [59] C. Cheng, H. Chang, T. Chen, P. Tsai, Y. Huang, P. Huang, and S. Lin, "Spectral and morphological classification of different chronic and acute Taiwanese gallstones via FTIR, SEM and ESEM-EDX microanalyses," *Dig. Liver Dis.*, vol. 48, no. 5, s. 519–527, 2016.

- [60] A. Rajan and U. Bagai, “SEM studies on blood cells of Plasmodium berghei infected Balb / c mice treated with artesunate and homeopathic medicine China,” *J. Parasit. Dis.*, vol. 35, no. 2, s. 134–139, 2011.
- [61] S. Naem, “Equine stomach worm, Drashia megastoma (Spirurida : Habronematidae): first SEM report,” *Parasitol. Res.*, s. 913–918, 2007.
- [62] G. Velraj, S. Tamilarasu, and R. Ramya, “FTIR , XRD and SEM-EDS studies of archaeological pottery samples from recently excavated site in Tamil Nadu , India,” *Mater. Today Proc.*, vol. 2, no. 3, s. 934–942, 2015.
- [63] E. Figueiredo, R. J. C. Silva, M. F. Araújo, and J. C. Senna-Martinez, “Identification of ancient gilding technology and Late Bronze Age metallurgy by EDXRF, Micro-EDXRF, SEM-EDS and metallographic techniques,” *Microchim. Acta*, s. 283–291, 2010.
- [64] B. Hafner, *Energy Dispersive Spectroscopy on the SEM: A Primer*. dostupné z URL: <<http://www.charfac.umn.edu/>>.
- [65] S. Öztürk and N. Kılınç, “Pd thin films on flexible substrate for hydrogen sensor,” *J. Alloys Compd.*, vol. 674, s. 179–184, 2016.
- [66] Y. S. Kim, S. Ha, K. Kim, H. Yang, and J. T. Park, “Room-temperature semiconductor gas sensor based on nonstoichiometric tungsten oxide nanorod film,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, s. 1–3, 2005.
- [67] J. Zhang, X. Liu, G. Neri, and N. Pinna, “Nanostructured Materials for Room-Temperature Gas Sensors,” s. 795–831, 2016.
- [68] N. Kim, C. W. Seo, and H. Cheong, “Improved Durability of Pd/WO<sub>3</sub> Hydrogen Sensor Films Prepared by Sputtering,” *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 52, s. 50–53, 2008.
- [69] M. Vanotti, V. Blondeau-patissier, D. Rabus, L. Richard, and S. Ballandras, “Surface Acoustic Wave Devices Exploiting Palladium Layer Properties for Selective Detection of Hydrogen,” in *The Third International Conference on Sensor Device Technologies and Applications Surface*, 2012, s. 143–147.