



Właściwości sensorowe cienkich warstw mieszanin tlenków miedzi i tytanu

EWA MAŃKOWSKA, MICHAŁ MAZUR

Politechnika Wroclawska, Wydział Elektroniki, Fotoniki i Mikrosystemów,
ul. Janiszewskiego 11/17, 50-372 Wrocław, ewa.mankowska@pwr.edu.pl, michal.mazur@pwr.edu.pl

Streszczenie. Przedmiotem badań były cienkie warstwy mieszanin tlenków miedzi i tytanu o różnym składzie pierwiastkowym, wytworzone za pomocą rozpylania magnetronowego i wygrzane poprocesowo. Wpływ składu pierwiastkowego oraz temperatury wygrzewania na morfologię cienkich warstw określono na podstawie zdjęć ze skaningowego mikroskopu elektronowego. Strukturę krystaliczną i skład chemiczny mieszanin tlenków miedzi i tytanu (CuTi)Ox zbadano za pomocą dyfrakcji promieni rentgenowskich. Przeprowadzono również badania czujnikowe na wodór o stężeniach od 100 do 1000 ppm. Rezystancja wytworzonych mieszanin (CuTi)Ox rosła podczas ekspozycji na wodór, co świadczy o możliwości stosowania tych tlenków w czujnikach wodoru. Dodatkowo dla mieszanin uzyskano lepsze odpowiedzi sensorowe niż dla pojedynczych tlenków miedzi lub tlenków tytanu. Mieszaniny tlenków miedzi oraz tytanu mogą być obiecującymi materiałami do zastosowań jako czujniki wodoru.

Słowa kluczowe: mieszaniny tlenków miedzi i tytanu, czujniki wodoru, cienkie warstwy, rozpylanie magnetronowe

DOI: 10.5604/01.3001.0054.2895

1. Wprowadzenie

Wodór jest bezbarwnym, bezwonnym gazem lżejszym od powietrza, który łatwo ulega dyfuzji. To dobry nośnik energii, dlatego jego znaczenie w przemyśle nieustannie rośnie. Zwłaszcza w czasie restrykcji wprowadzanych np. przez UE dotyczących ograniczeń emisji CO₂. Ponieważ wodór ma niską energię zapłonu i w mieszaninie z powietrzem jest wybuchowy, bardzo ważna jest nieustanna kontrola wycieków tego gazu [1, 2].

Jednym z rodzajów czujników do wykrywania gazów niebezpiecznych dla zdrowia człowieka ze względu np. na wybuchowość czy toksyczność są czujniki na bazie tlenków metali, np. tlenków cyny, wolframu, tytanu, miedzi czy niklu [3]. Detekcja gazów jest możliwa na skutek adsorpcji/desorpcji związków chemicznych na powierzchni tlenku, która powoduje zmianę rezystancji takiego materiału sensorowego. Zjawisko to zostało odkryte po raz pierwszy w germanie na początku lat 50. przez Brattaina i Bardeena [4]. Już ok. 20 lat później Taguchi wyprodukował i opatentował grubowarstwowe rezystancyjne czujniki gazów oparte na dwutlenku cyny (SnO_2) [5]. Obecnie dużo uwagi poświęca się badaniom nanosensorów, które wykazują lepszą zdolność detekcji dzięki większej powierzchni aktywnej, a także charakteryzują się większą stabilnością pracy niż ich grubowarstwowe odpowiedniki. Z tego powodu nanometryczne struktury takie jak cienkie warstwy, nanodruły, nanodruły jednego materiału pokryte nanocząstkami drugiego materiału czy struktury typu rdzeń-płaszcz są często wykorzystywane przy projektowaniu nowych czujników. Obecnie produkcja tanich, niezawodnych i stabilnych w czasie czujników jest kluczowa ze względu na rosnące zapotrzebowanie na monitorowanie szkodliwych i łatwopalnych substancji w środowisku i procesach przemysłowych. Co więcej, cienkie warstwy wrażliwe na gaz są wykorzystywane w opiece zdrowotnej, np. w analizatorach wydychanego powietrza [6, 7] i tekstronice [8, 9].

W literaturze dużo uwagi poświęca się badaniom mieszanin tlenków o różnych typach przewodnictwa, które mogą wykazywać lepsze właściwości niż pojedyncze tlenki. Jednak do tej pory heterostruktury na bazie tlenków miedzi i tytanu zostały słabo poznane. Z tego względu celem pracy jest wytworzenie różnych mieszanin tlenków miedzi i tytanu, w których proporcje poszczególnych tlenków będą zmieniać się w zakresie od 0 do 100% (np. 30% tlenku miedzi i 70% tlenku tytanu), a także zbadanie ich wybranych właściwości.

2. Część eksperymentalna

Cienkie warstwy TiO_x , $(\text{CuTi})\text{O}_x$ oraz Cu_xO naniesiono za pomocą rozpylania magnetronowego na podłoża z krzemu (do badań SEM), krzemionki amorficznej (do badań XRD) oraz na podłoża ceramiczne ze zintegrowanymi elektrodami (pomiaru odpowiedzi czujnikowej). W trakcie procesu rozpylania $(\text{CuTi})\text{O}_x$ jednocześnie zasilało magnetrony z targetami z miedzi i tytanu. Ciśnienie w komorze roboczej wynosiło 10^{-2} mbar, a proces nanoszenia trwał 15 min, w rezultacie otrzymano cienkie warstwy o grubości od 430 do 670 nm (tabela 1). Warstwy nanoszono przy obniżonej zawartości tlenu (ok. 15%) w mieszaninie z gazem roboczym — argonem (ok. 85%). Celowo otrzymane niedotlenione tlenki wygrzewano poprocesowo w powietrzu w temperaturze 200°C przez 4 godz. w piecu firmy Nabertherm. Najważniejsze parametry procesu rozpylania oraz grubości warstw zestawiono w tabeli 1.

TABELA 1

Zestawienie najważniejszych parametrów procesu rozpylania magnetronowego

| Cienka warstwa | Czas nanoszenia (min) | Moc dostarczona do magnetronów z targetami (W) | | | Grubość warstw (nm) |
|--|-----------------------|--|-----|-----|---------------------|
| | | Ti | Cu | Ti | |
| TiO _x | 20 | 590 | — | 465 | 540 |
| (Cu _{0,41} Ti _{0,59})Ox | 15 | 525 | 140 | 580 | 570 |
| (Cu _{0,77} Ti _{0,23})Ox | 15 | 250 | 250 | 260 | 430 |
| Cu _x O | 25 | — | 255 | — | 430 |

Aby określić względną ilość miedzi oraz tytanu w warstwach (CuTi)Ox, wykonano pomiar mikroanalizy rentgenowskiej (EDS), a morfologię powierzchni zobrazowano za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). Do określenia struktury krystalicznej oraz zidentyfikowania stanów chemicznych pierwiastków wykorzystano takie techniki pomiarowe jak dyfrakcja promieni rentgenowskich (XRD) oraz spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania rentgenowskiego (XPS). Do pomiarów XRD użyto anody Cu, a do pomiarów XPS anody Al. Do rejestracji dyfraktogramu w zakresie kątów 2θ od 30° do 80° użyto dyfraktometru PANalytical PIXel3D, a do analizy widma skorzystano z programu MDI JADE 5.0. Widma XPS zarejestrowano za pomocą hemisferycznego analizatora Phoibos 100 MCD-5 (Specs). Wykonano dwa rodzaje skanów: przeglądowy i wysokorozdzielczy dla miedzi, tytanu, tlenu oraz węgla. Wszystkie widma zostały skalibrowane na pozycję węgla 284,8 eV.

Pomiary czujnikowe prowadzono w zamkniętej komorze, do której naprzemienianie dostarczano wodór o stężeniu od 100 do 1000 ppm (rozcieńczony w argonie) oraz suche powietrze. Pomiary prowadzono w temperaturze 200°C, a rezystancję warstw mierzono za pomocą rejestratora danych Agilent 34970A.

3. Wyniki

Za pomocą rozpylania magnetronowego wytworzono cztery cienkie warstwy: tlenek miedzi (Cu_xO), tlenek tytanu (TiO_x) oraz dwie warstwy będące mieszaniną tlenków miedzi i tytanu o różnych proporcjach Cu/Ti, o wzorze ogólnym (CuTi)Ox. Aby określić dokładne proporcje miedzi i tytanu, wykorzystano spektroskopię dyspersji energii (EDS), która pokazała, że jedna z mieszanin zawierała 41% Cu oraz 59% Ti, natomiast druga 77% miedzi i 23% tytanu.

W celu określenia struktury krystalicznej przeprowadzono badania XRD. Piki z otrzymanych dyfraktogramów porównano z kartami PDF (ang. *Powder Diffraction Files*) Cu, Cu₂O, CuO, Ti, TiO, TiO₂. Z analizy wynika, że po wygrzaniu w 200°C cienka warstwa TiO_x była w znacznym stopniu amorficzna, jednak oznaczono szerokie

i mało intensywne piki pochodzące od TiO. Natomiast pozostałe cienkie warstwy składały się z krystalitów Cu₂O, od których refleksy pojawiały się przy kątach 2θ wynoszących 36,5°. W dyfraktogramie (Cu_{0,41}Ti_{0,59})Ox występowały również piki pochodzące od metalicznej miedzi oraz od dwutlenku tytanu. Zestawienie rodzaju i wielkości krystalitów w poszczególnych próbkach przedstawia tabela 2.

W przypadku zarówno miedzi, jak i tytanu w krótkim czasie od naniesienia powierzchnia obu tych metali utlenia się, dlatego związki chemiczne występujące w objętości materiału mogą znacząco różnić się od tych występujących na powierzchni. Za pomocą metody XPS można określić skład chemiczny w obszarze o grubości ok. 10 nm od powierzchni. W przypadku cienkiej warstwy TiO_x jej powierzchnia zawierała jedynie dwutlenek tytanu, natomiast w pozostałych cienkich warstwach na powierzchni występował tylko tlenek miedzi(II). Oznacza to, że powierzchnie wszystkich wytworzonych próbek uległy utlenieniu pod wpływem tlenu zawartego w powietrzu. Określenie składu chemicznego powierzchni ma znaczący wpływ na analizę właściwości gazoczułych cienkich warstw, zwłaszcza tych o dziurowym typie przewodnictwa.

TABELA 2

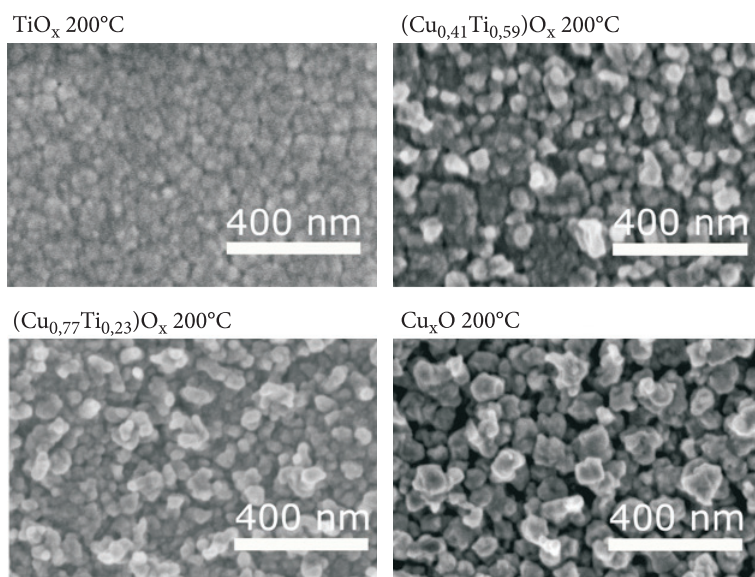
Zestawienie faz krystalicznych występujących w objętości oraz związków znajdujących się na powierzchni cienkich warstw

| Cienkie warstwy | Fazy krystaliczne występujące w objętości cienkich warstw | Tlenki występujące na powierzchni cienkich warstw |
|--|---|---|
| TiO _x | TiO | TiO ₂ |
| (Cu _{0,41} Ti _{0,59})Ox | TiO ₂ + Cu + Cu ₂ O | CuO |
| (Cu _{0,77} Ti _{0,23})Ox | Cu ₂ O | CuO |
| Cu _x O | Cu ₂ O | CuO |

Morfologię cienkich warstw przedstawiono na rysunku 1. Jak pokazano na zdjęciach SEM, powierzchnia TiO_x po wygrzaniu w temperaturze 200°C jest płaska i jednorodna. Widoczne są ziarna, pomiędzy którymi znajdują się puste przestrzenie o małych rozmiarach. Można jednak powiedzieć, że warstwa jest gęsto upakowana. Morfologia wszystkich cienkich warstw zawierających miedź znacząco różni się od morfologii TiO_x, ponieważ powierzchnia nie jest już płaska, widać równomiernie rozmieszczone granularne ziarna, a pomiędzy nimi duże przestrzenie.

Właściwości czujnikowe cienkich warstw mieszanin tlenków miedzi oraz tytanu (CuTi)Ox po wygrzaniu w temperaturze 200°C porównano z podatnością na zmiany rezystancji w obecności atmosfery wodoru warstw Cu_xO i TiO_x. Wodór (w argonie) o stężeniach 100, 200, 500 oraz 1000 ppm wprowadzany był do komory naprzemiennie z suchym powietrzem w godzinnych odstępach czasu.

Przed rozpoczęciem pomiarów próbki stabilizowane były w atmosferze powietrza przez godzinę w temperaturze pracy czujników wynoszącej 200°C. Wodór jest gazem redukującym, powoduje spadek rezystancji w przypadku materiałów o elektronowym typie przewodnictwa oraz wzrost wartości rezystancji w przypadku materiałów, w których nośnikami większościowymi są dziury. Tylko w warstwie TiO_x po wprowadzeniu do komory H_2 rezystancja malała, co świadczy o tym, że dla tego tlenku nośnikami większościowymi są elektrony, a warstwy zawierające miedź są półprzewodnikami typu p.



Rys. 1. Zdjęcia SEM powierzchni cienkich warstw

Odpowiedź czujnika (SR) w zależności od typu przewodnictwa materiału oraz od typu gazu (redukującego lub utleniającego) określana jest jednym z dwóch wzorów [10]:

$$SR = \frac{R_{\text{gazu}}}{R_{\text{powietrza}}}, \quad (1)$$

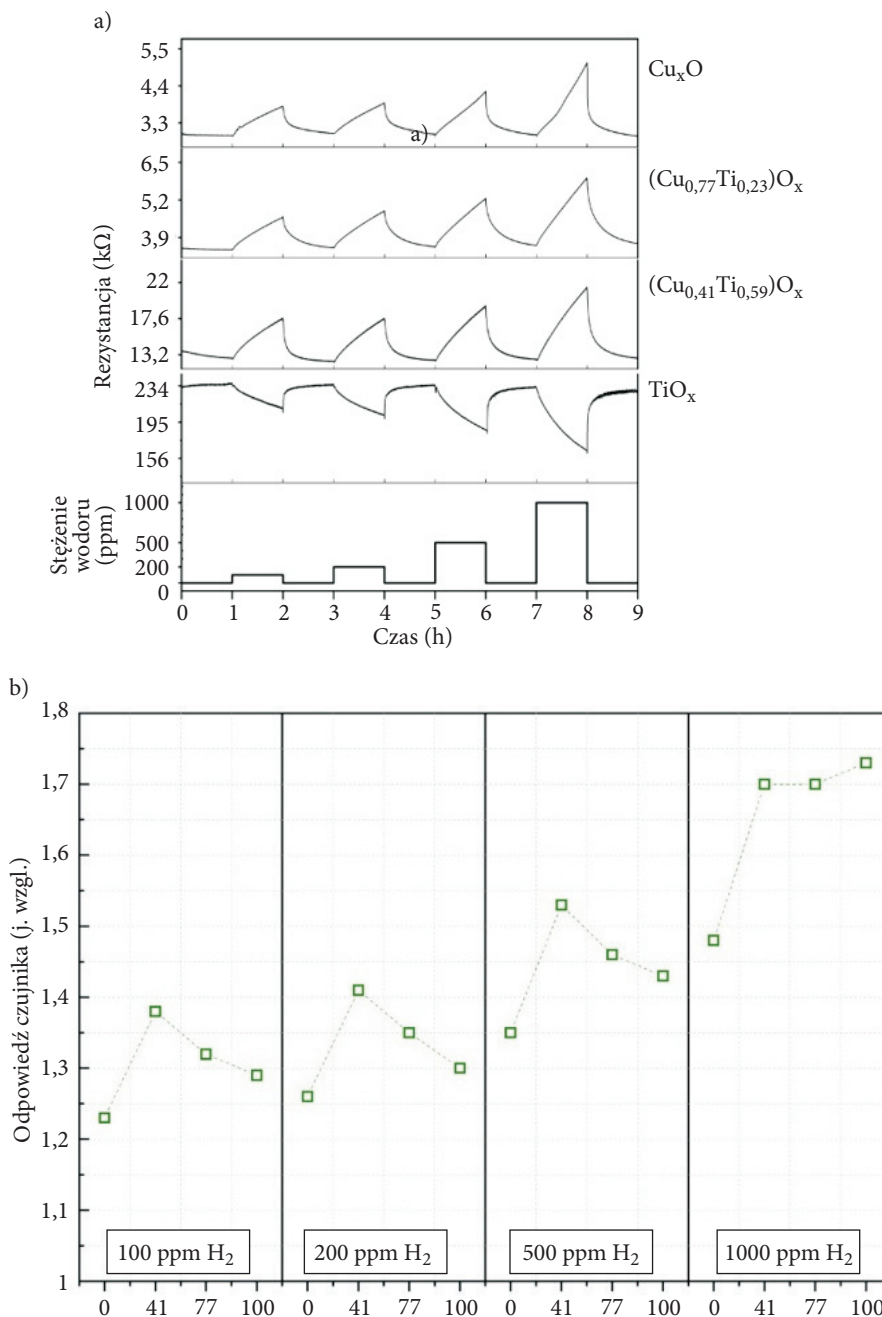
$$SR = \frac{R_{\text{powietrza}}}{R_{\text{gazu}}}, \quad (2)$$

gdzie R_{gazu} to maksymalna wartość rezystancji dla warstwy w obecności badanego gazu, $R_{\text{powietrza}}$ to wartość rezystancji w powietrzu. Odpowiedzi sensorowe dla warstw zawierających miedź zdefiniowane były według wzoru 1, a dla warstwy TiO_x

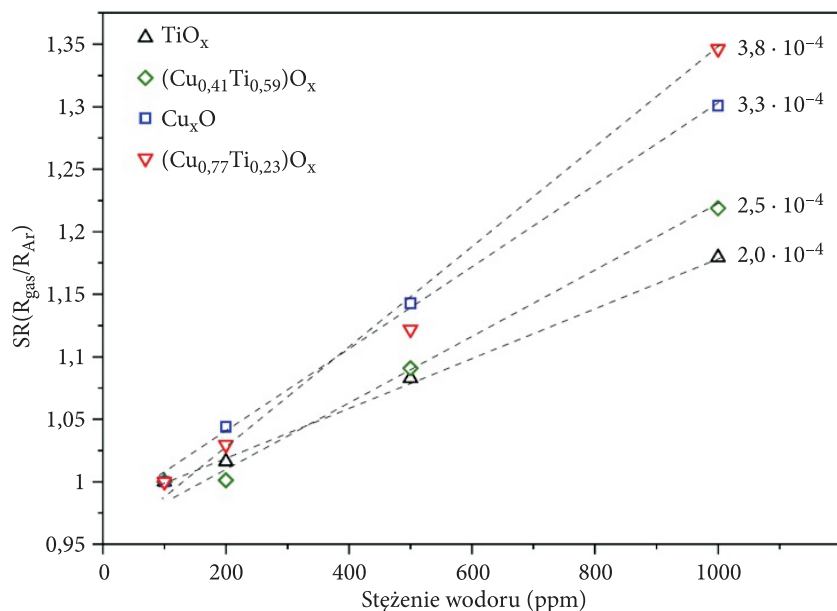
odpowiedź zdefiniowana była wzorem 2. Na rysunku 2a przedstawiono wykresy zmian rezystancji w powietrzu i po wprowadzeniu wodoru o różnych stężeniach, na rysunku 2b zależności odpowiedzi sensorowej czujnika od zawartości miedzi w warstwie oraz od stężenia wodoru w komorze pomiarowej. Dla wszystkich warstw wraz ze wzrostem stężenia wodoru w atmosferze pomiarowej odpowiedź sensorowa również rosła. Dla koncentracji wodoru 100, 200, 500 ppm najlepiej odpowiadała warstwa zawierająca 41% Cu, a następnie $(\text{Cu}_{0,77}\text{Ti}_{0,23})\text{O}_x$. Oznacza to, że połączenie tlenków miedzi z tlenkami tytanu w mieszaninie i wygrzanie ich w temperaturze 200°C poprawia parametry pracy czujnika wodoru. Zaskakujący jest fakt, że warstwa Cu_xO o dziurowym typie przewodnictwa wykazywała lepszą odpowiedź sensorową niż warstwa TiO_x o elektronowym typie przewodnictwa. Zazwyczaj to półprzewodniki typu *n* charakteryzują się lepszymi parametrami ze względu na fakt, że odpowiedź pochodzi z całej objętości, a nie jak w przypadku materiałów typu *p* tylko z powierzchni [10]. To nietypowe zachowanie może być spowodowane np. znacznymi różnicami w morfologii tych dwóch warstw, tzn. powierzchnia aktywna, na której może zaadsorbować się H_2 , była dużo większa dla Cu_xO .

Dla największego stężenia wodoru dla warstw zawierających miedź odpowiedź czujnikowa była równa ok. 1,7 w porównaniu z 1,48 dla tlenku tytanu. Kolejnym istotnym parametrem pracy czujnika gazu jest czas odpowiedzi i powrotu. Jest to czas potrzebny do osiągnięcia 90% zmiany rezystancji w cyklach wprowadzania wodoru lub powietrza. Cienkie warstwy tlenków miedzi i tytanu charakteryzowały się bardzo długim czasem odpowiedzi wynoszącym ponad 50 min. Za to czas odpowiedzi był znacznie krótszy i wynosił poniżej 15 min dla warstwy TiO_x i pomiędzy 20 a 30 min dla warstw zawierających miedź.

Dodatkowo, aby ograniczyć wpływ przejścia z atmosfery utleniającej do obojętnej na zmianę rezystancji, policzono również, jak rezystancja czujnika w koncentracjach wodoru 200, 500 i 1000 ppm zmieniała się względem maksymalnej rezystancji czujnika w wodorze o koncentracji 100 ppm, a wyniki pokazano na rysunku 3. Wartości odpowiedzi policzonej w ten sposób dla cienkiej warstwy $(\text{Cu}_{0,77}\text{Ti}_{0,23})\text{O}_x$ były większe niż dla warstwy Cu_xO dla 200 i 500 ppm H_2 . Natomiast przy najwyższej mierzonej koncentracji wodoru (1000 ppm) najlepszą odpowiedzią charakteryzowała się warstwa tlenku miedzi. Wyznaczono również współczynniki nachylenia zależności odpowiedzi sensorowej (względem 100 ppm H_2) względem stężenia wodoru. Najmniej czuła na zmianę stężenia wodoru była warstwa TiO_x (współczynnik kierunkowy równy $2,0 \cdot 10^{-4}$), a najbardziej warstwa Cu_xO (współczynnik kierunkowy $3,8 \cdot 10^{-4}$). Mieszaniny tlenków miedzi były bardziej czułe na zmianę stężenia wodoru niż TiO_x , ale mniej czułe niż Cu_xO .



Rys. 2. Zależności odpowiedzi sensorowych od stężenia wodoru oraz od zawartości miedzi w warstwie



Rys. 3. Zależności odpowiedzi sensorowych policzonych względem rezystancji warstwy w gazie obojętnym (100 ppm wodoru w argonie) od stężenia wodoru oraz od zawartości miedzi w warstwie

4. Podsumowanie

Za pomocą rozpylania magnetonowego naniesiono cztery warstwy tlenków miedzi i tytanu. Dwie z nich były mieszaninami tlenków tych dwóch pierwiastków, a pozostałe dwie to pojedyncze tlenki miedzi lub tytanu. Po naniesieniu warstw próbki wygrzewano w temperaturze 200°C przez cztery godziny. Zbadano morfologię, strukturę krystaliczną oraz przeprowadzono analizę jakościową składu chemicznego na powierzchni warstw. Zaobserwowano znaczną różnicę pomiędzy morfologią warstwy TiO_x a pozostałych tlenków. Zauważono również istotną różnicę w stopniach utlenienia miedzi i tytanu w materiałach objętościowych oraz na powierzchni tych warstw. Dodatkowo przeprowadzono badanie w kierunku możliwości zastosowania mieszanin miedzi i tytanu jako rezystancyjnych czujników wodoru. Dla mieszanin otrzymano znacząco lepsze odpowiedzi sensorowe na wodór (względem powietrza) niż dla pojedynczych tlenków Cu_xO oraz TiO_x , natomiast warto prowadzić dalsze badania takich czujników w atmosferze gazu obojętnego oraz badania odpowiedzi warstw $(\text{CuTi})\text{O}_x$ na wodór rozcieńczony w powietrzu.

Artykuł opracowany na podstawie referatu zaprezentowanego na XXXVII Konferencji Elektroniki, Telekomunikacji i Energetyki Studentów i Młodych Naukowców SECON 2023 — zorganizowanej przez Wydział Elektroniki Wojskowej Akademii Technicznej wraz z Kołem Naukowym Elektroników oraz Kołem Naukowym Energetyków — w Warszawie w dniach 13-14 czerwca 2023 r.

Praca została sfinansowana ze środków subwencji przekazanych przez MNiSzW na naukę na rok 2022 dla Laboratorium Technologii Próżniowych i Diagnostyki Nanomateriałów Politechniki Wrocławskiej.

Artykuł wpłynął do redakcji 25.08.2023. Zatwierdzono do publikacji 25.09.2023.

Ewa Mańkowska: <https://orcid.org/0000-0003-3635-6634>

Michał Mazur: <https://orcid.org/0000-0002-6997-4204>

LITERATURA

- [1] PHANICHPHANT S., *Semiconductor Metal Oxides as Hydrogen Gas Sensors*, *Procedia Eng.*, 87, 2014, 795-802.
- [2] Komunikat Komisji do Parlamentu Europejskiego, Rady Europejskiej, Europejskiego Komitetu Ekonomiczno-Społecznego i Komitetu Regionów: Strategia w zakresie wodoru na rzecz Europy neutralnej dla klimatu, Bruksela, COM, 8.07.2020 r.
- [3] WOJCIESZAK D., OBSTARCZYK A., MAŃKOWSKA E., MAZUR M., KACZMAREK D., ZAKRZEWSKA K., MAZUR P., DOMARADZKI J., *Thermal oxidation impact on the optoelectronic and hydrogen sensing properties of p-type copper oxide thin films*, *Mater. Res. Bull.*, 147, 2022, 111646.
- [4] BRATTAIN B.W.H., BARDEENT J., *Properties of Germanium*, *Am. Teleph. Electr. Co.*, 32, 1952, 1-41.
- [5] NERI G., *First fifty years of chemoresistive gas sensors*, *Chemosensors.*, 3, 2015, 1-20.
- [6] GOUMA P., KALYANASUNDARAM K., YUN X., STANAČEVIĆ M., WANG L., *Nanosensor and breath analyzer for ammonia detection in exhaled human breath*, *IEEE Sens. J.*, 10, 2010, 49-53.
- [7] RIGHETTONI M., AMANN A., PRATSINIS S.E., *Breath analysis by nanostructured metal oxides as chemo-resistive gas sensors*, *Mater. Today.*, 18, 2015, 163-171.
- [8] ZHOU C., SHI N., JIANG X., CHEN M., JIANG J., ZHENG Y., WU W., CUI, HAICK H., TANG N., *Techniques for wearable gas sensors fabrication*, *Sensors Actuators B Chem.*, 353, 2022, 131133.
- [9] MAZIARZ W., *TiO₂/SnO₂ and TiO₂/CuO thin film nano-heterostructures as gas sensors*, *Appl. Surf. Sci.*, 480, 2019, 361-370.
- [10] MAŃKOWSKA E., MAZUR M., DOMARADZKI J., WOJCIESZAK D., *p-type (CuTi)Ox thin films deposited by magnetron co-sputtering and their electronic and hydrogen sensing properties*, *Coatings*, 13, 2023, 220.

E. MAŃKOWSKA, M. MAZUR

Gas sensing properties of mixtures of copper and titanium oxides thin films

Abstract. The subject of the current studies were mixtures of copper and titanium oxide thin films, with various elemental compositions, deposited by magnetron sputtering and annealed in the post-process. The effect of elemental composition and annealing temperature on the morphology of thin films was determined using scanning electron microscope images. The crystal structure and chemical composition of copper–titanium oxide (CuTi)Ox mixtures were investigated by X-ray diffraction. Hydrogen gas sensing experiments were performed for hydrogen with concentrations ranging from 100 to 1,000 ppm. The resistance of the prepared (CuTi)Ox mixtures increased during hydrogen exposure, demonstrating the applicability of these oxides in hydrogen sensing. In addition, better sensor responses were obtained for the mixtures in comparison to single copper oxides or titanium oxides. Mixtures of copper oxides and titanium oxides may be promising materials for hydrogen sensor applications.

Keywords: mixtures of copper and titanium oxides, hydrogen gas sensors, mixed copper and titanium oxides, thin films, magnetron sputtering

DOI: 10.5604/01.3001.0054.2895