



Wpływ wygrzewania na właściwości sensorowe cienkich warstw WO_3

PAULINA KAPUŚCIK, MICHAŁ MAZUR, DAMIAN WOJCIESZAK

Politechnika Wrocławska, Wydział Elektroniki, Fotoniki i Mikrosystemów
Studenckie Koło Naukowe „Transparentna Elektronika”, ul. Janiszewskiego 11/17, 50-372 Wrocław
paulina.kapuscik@pwr.edu.pl, michal.mazur@pwr.edu.pl, damian.wojcieszak@pwr.edu.pl

Streszczenie. Trójtlenek wolframu (WO_3) jest półprzewodnikiem o szerokiej optycznej przerwie energetycznej, do jego zalet należą wysoka stabilność chemiczna oraz niska cena. Ponadto ma właściwości chromogeniczne, czyli zdolność do zmian zabarwienia w odpowiedzi na różne bodźce, w tym temperaturę, promieniowanie świetlne, pole elektryczne oraz ekspozycję na wodór. Ze względu na wysoką wydajność barwienia i szybkie przełączanie cienkie warstwy WO_3 mogą być stosowane w lustrach antyodblaskowych i inteligentnych oknach, jak również w czujnikach gazów. W pracy przedstawiono wyniki badań wpływu wygrzewania na właściwości cienkich warstw WO_3 wytwarzanych metodą impulsowego rozpylenia magnetronowego (GIMS) z warstwą palladu w roli katalizatora. Próbkę były wygrzewane w temperaturach od 200 do 400°C. Odpowiedź sensorową powłok scharakteryzowano na podstawie pomiaru widm transmitancji podczas wprowadzania powietrza i mieszaniny H_2/Ar o stężeniu wodoru od 25 do 1000 ppm. Ponadto zbadano wpływ wygrzewania na strukturę oraz morfologię powłok.

Wygrzewanie w temperaturze 400°C spowodowało zmianę struktury powłok z amorficznej na krystaliczną. Po wprowadzeniu mieszaniny H_2/Ar zaobserwowano spadek transmitancji dla wszystkich próbek. Dla warstw wygrzewanych w temperaturze 200°C i 300°C wartość transmitancji spadała podczas całego cyklu barwienia, natomiast w przypadku warstw wygrzewanych w 400°C nasycenie sygnału osiągnięto po 7 minutach.

Stwierdzono, że najlepszymi właściwościami sensorowymi charakteryzują się powłoki wygrzewane w temperaturze 400°C, ze względu na wysokie wartości odpowiedzi sensorowej dla bardzo małego stężenia wodoru ($SR = 6,3$ dla 25 ppm H_2) oraz krótki czas odpowiedzi i powrotu.

Słowa kluczowe: elektronika, tlenek wolframu, cienkie warstwy, impulsowe rozpylenie magnetronowe, właściwości sensorowe

DOI: 10.5604/01.3001.0054.6365

1. Wprowadzenie

Trójtlenek wolframu (WO_3) jest półprzewodnikiem o szerokiej optycznej przerwie energetycznej. Może występować w różnych strukturach krystalicznych, między innymi w układzie jednoskośnym (w temperaturze do 330°C), rombowym ($330\text{--}740^\circ\text{C}$) i tetragonalnym (powyżej 740°C) [1, 2]. Do jego zalet należą wysoka stabilność chemiczna oraz niska cena [3, 4]. Ponadto WO_3 ma właściwości chromogeniczne, czyli zdolność do zmian zabarwienia z bladeżółtego na ciemnoniebieskie w odpowiedzi na różne bodźce, w tym ekspozycję na wodór, dzięki czemu może być wykorzystywany w czujnikach gazów [1, 3–7].

W gazochromowych czujnikach wodoru na bazie WO_3 wykorzystywane są cienkie warstwy metali szlachetnych w roli katalizatora. Umożliwiają one adsorpcję H_2 i jego dysocjację do jonów H^+ . W jednym z proponowanych mechanizmów wyjaśniających następujący po tym proces barwienia jony H^+ oddziałują z WO_3 , prowadząc do redukcji W^{6+} na powierzchni materiału i powstania wakansów tlenowych (równanie 1). Powstałe centra barwne dyfundują w objętości materiału, powodując zmianę zabarwienia na niebieskie, natomiast woda (produkt uboczny reakcji redoks) desorbuje z powierzchni. W procesie wybielania (równanie 2) interakcja z tlenem atmosferycznym prowadzi do utlenienia W^{5+} z powrotem do W^{6+} i zwiększenia przezroczystości materiału [1, 3].



Cienkie warstwy WO_3 do zastosowań gazochromowych mogą być przygotowane przy użyciu różnych metod, w tym zol–żel [8], parowania wiązką elektronową [9], parowania termicznego [10], ablacji laserowej [11, 12] i rozpylania magnetronowego [13]. W roli katalizatora stosuje się warstwę palladu [9, 11, 13, 14], platyny [7, 10, 11, 15] lub złota [16] naniesioną na powierzchnię warstwy WO_3 .

2. Część eksperymentalna

Cienkie warstwy WO_3 zostały naniesione metodą rozpylania magnetronowego z impulsem gazu (*Gas Impulse Magnetron Sputtering*, GIMS). Powłoki naniesiono na podłoża z krzemionki amorficznej oraz krzemu. Czas osadzania powłok wynosił 45 minut. Po naniesieniu próbki wygrzewano przez cztery godziny w atmosferze powietrza w temperaturach 200 , 300 i 400°C . Grubość naniesionych powłok, zmierzona za pomocą profilometru optycznego, wynosiła około 420 nm. W roli katalizatora zastosowano warstwę palladu o grubości 5 nm naniesioną metodą parowania wiązką elektronową.

W celu scharakteryzowania właściwości optycznych wytworzonych cienkich warstw wykonano pomiary charakterystyk transmisji światła w zakresie od 300 do 1000 nm. Pomiary wykonano za pomocą spektrofotometru OceanOptics QE65000 oraz źródła światła DH-BAL 2000 wyposażonego w lampę halogenową i deuterową. Przed pomiarem źródło światła pracowało przez 15 min w celu ustabilizowania temperatury pracy zasilacza, a spektrofotometr realizował pomiar przy chłodzeniu linijki detektorów CCD w temperaturze -15°C, co pozwoliło na eliminację błędów pomiarowych do poziomu poniżej ±1%. Na ich podstawie wyznaczono położenie krawędzi optycznej absorpcji (λ_{cutoff}) oraz szerokość optycznej przerwy energetycznej (E_g^{opt}) na podstawie zależności Tauca [17]. Właściwości gazochromowe powłok określono na podstawie pomiarów widm transmisji podczas wprowadzania powietrza i mieszaniny H₂/Ar o stężeniu wodoru od 200 do 1000 ppm. Odpowiedź sensorowa (SR) została zdefiniowana jako stosunek początkowego współczynnika transmisji światła powłoki do minimalnej wartości transmisji po ekspozycji na wodór, natomiast czas odpowiedzi i czas powrotu zdefiniowano jako czas potrzebny do osiągnięcia 90% zmiany transmisji po ekspozycji na wodór i powietrze. Oprócz pomiarów sensorowych scharakteryzowano właściwości strukturalne powłok metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) oraz morfologię powierzchni i przekrojów powłok metodą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM).

3. Wyniki

Wyniki pomiarów cienkich warstw WO₃ metodą dyfrakcji rentgenowskiej przedstawione są na rysunku 1. Powłoki po naniesieniu oraz po wygrzewaniu w 200°C charakteryzowały się budową amorficzną. Po wygrzewaniu w temperaturze 300°C widoczne jest rozpoczęcie przemiany fazowej, natomiast próbka wygrzewana w temperaturze 400°C ma strukturę krystaliczną (WO₃ w układzie rombowym). Wszystkie warstwy charakteryzowały się gładką powierzchnią bez widocznych ziaren i spękań. Powłoki po naniesieniu oraz wygrzewane w 200°C i 300°C były jednorodne i bez widocznych ziaren. Próbka wygrzewana w 400°C charakteryzowała się budową włóknistą.

Wygrzewanie w temperaturze 200 oraz 300°C spowodowało wzrost przezroczystości powłok (rysunek 2), natomiast po wygrzewaniu w temperaturze 400°C wartość współczynnika transmisji światła zmalała. Krawędź optycznej absorpcji powłok po naniesieniu oraz wygrzewaniu w temperaturze 200 i 300°C wynosiła około 340 nm. Po wygrzewaniu w temperaturze 400°C wartość λ_{cutoff} wzrosła o około 20 nm, natomiast szerokość optycznej przerwy energetycznej zmalała z wartości około 3 eV do około 2,5 eV. Właściwości optyczne powłok zestawiono w tabeli 1.

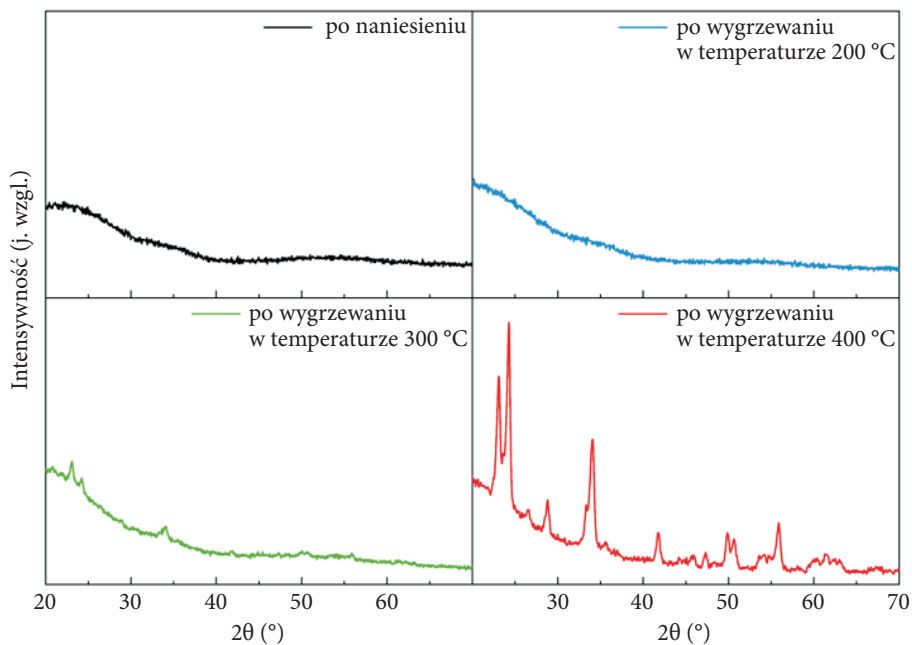
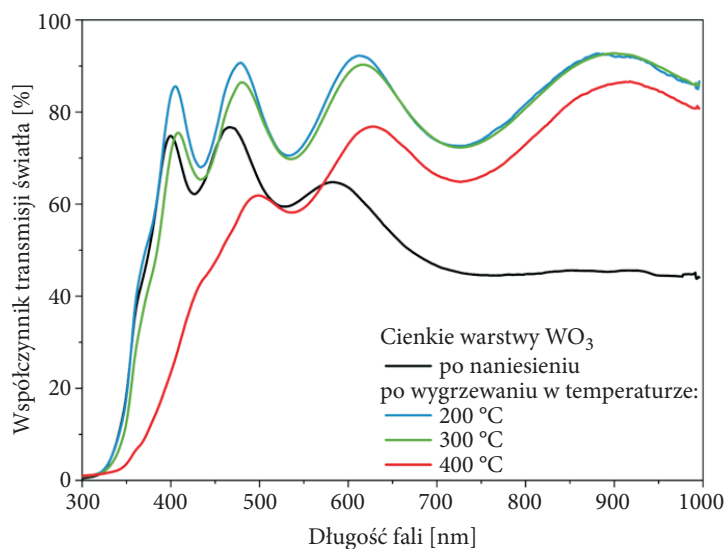
Rys. 1. Wyniki pomiarów cienkich warstw WO₃ metodą XRDRys. 2. Charakterystyki transmisji cienkich warstw WO₃

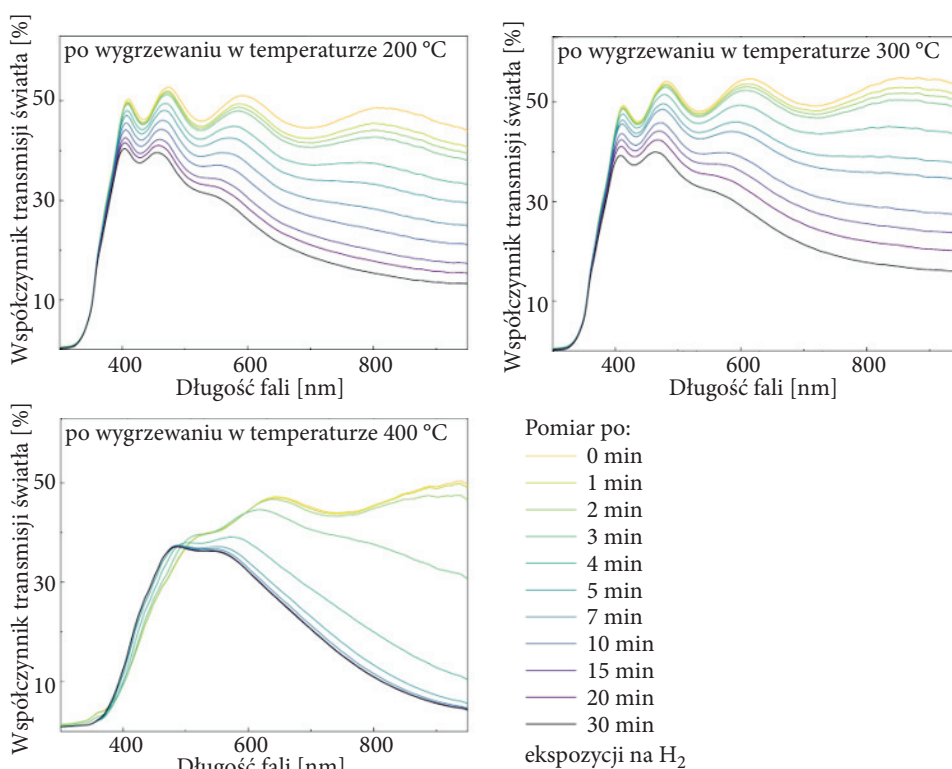
TABELA 1

Zestawienie właściwości optycznych cienkich warstw WO₃

		E_g^{opt} (eV)	λ_{cutoff} (nm)
Po naniesieniu		3,07	337,5
Wygrzewane w temperaturze	200 °C	3,05	338,9
	300 °C	2,99	341,9
	400 °C	2,53	360,0

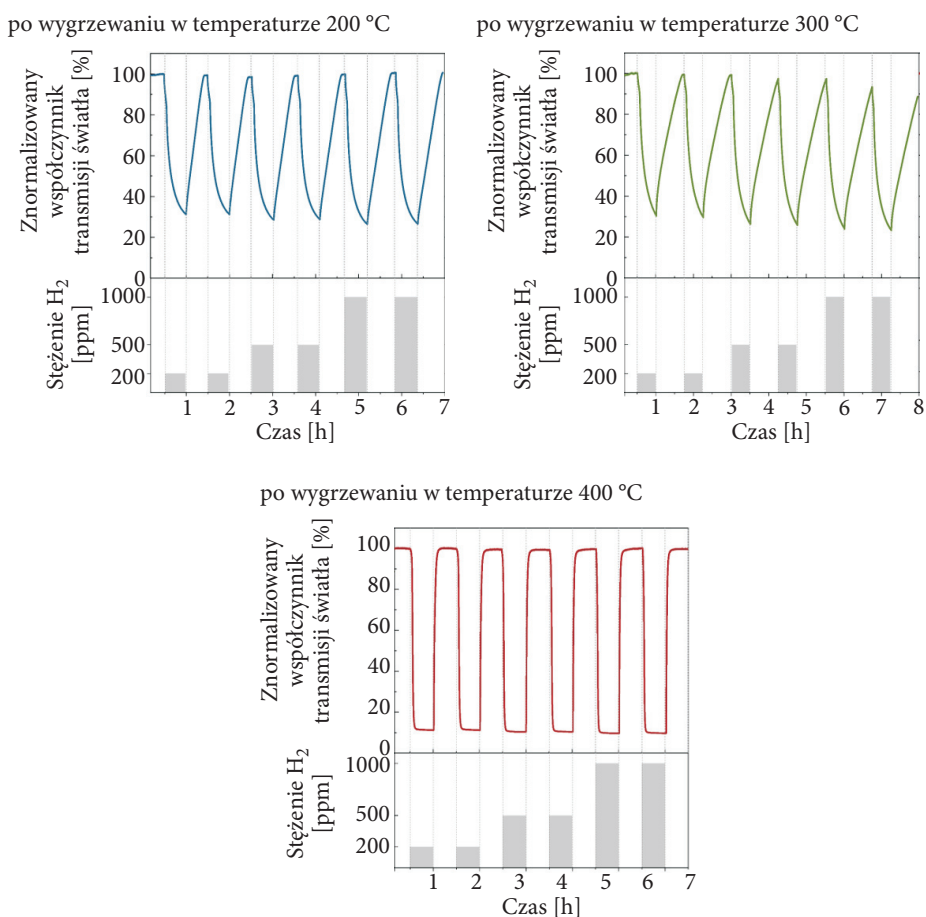
Właściwości gazochromowe cienkich warstw WO₃ scharakteryzowano na podstawie pomiaru widm transmisji w zakresie od 300 do 1000 nm podczas wprowadzania powietrza i mieszaniny H₂/Ar. Stężenia H₂ wynosiły: 200 ppm, 500 ppm i 1000 ppm. Pomiar przeprowadzono w kriostacie w temperaturze 150°C.

Przykładowe wyniki pomiarów właściwości gazochromowych przedstawiono na rysunku 3. Po wprowadzeniu mieszaniny gazów H₂/Ar zaobserwowano spadek współczynnika transmisji światła dla wszystkich analizowanych powłok. Największą zmianę zauważono dla fal o długości większej niż 500 nm.



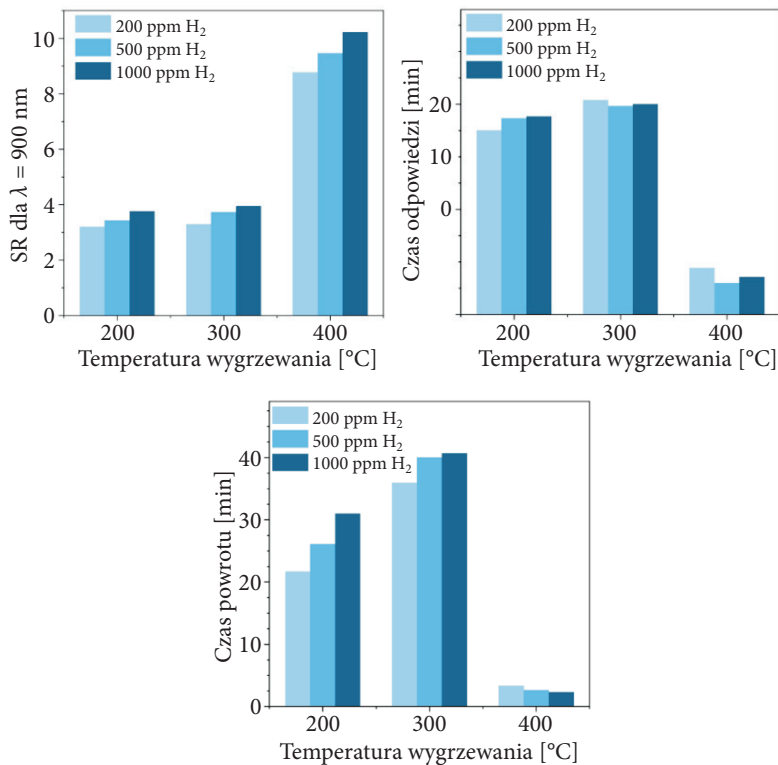
Rys. 3. Zmiana współczynnika transmisji światła cienkich warstw WO₃ wygrzewanych w temperaturze 200°C, 300°C i 400°C w czasie ekspozycji na mieszaninę H₂/Ar o stężeniu wodoru 200 ppm

W celu dokładniejszego scharakteryzowania dynamiki procesu zabarwienia wartość współczynnika transmisji przy długości fali $\lambda = 900$ nm była zbierana w odstępach 1 s podczas kilku cykli barwienia/wybielania (rysunek 4). Czas trwania każdego cyklu barwienia wynosił 30 minut, natomiast długość cyklu wybielania była wybierana niezależnie dla każdej próbki, tak aby uzyskać pełny powrót transmisji światła do wartości początkowej. Dla powłok wygrzewanych w temperaturze 200 i 300°C wartość współczynnika transmisji malała podczas całego cyklu barwienia, natomiast dla powłoki wygrzewanej w temperaturze 400°C minimalna transmisja została osiągnięta po około 7 minutach ekspozycji na wodór.



Rys. 4. Zależność znormalizowanej wartości współczynnika transmisji światła przy $\lambda = 900$ nm dla cienkich warstw WO₃ wygrzewanych w temperaturze 200°C, 300°C i 400°C od czasu

Właściwości sensorowe powłok WO_3 zestawiono na rysunku 5. Obliczona odpowiedź sensorowa mieściła się w zakresie od 3,2 do 3,9 dla warstw wygrzewanych w temperaturach 200 i 300°C oraz od 8,8 do 10,2 dla powłoki wygrzewanej w temperaturze 400°C. Zarówno czas odpowiedzi, jak i czas powrotu były najkrótsze dla warstwy wygrzewanej w temperaturze 400°C.



Rys. 5. Zestawienie właściwości sensorowych cienkich warstw WO_3 nanoszonych metodą rozpylania magnetronego w zależności od temperatury wygrzewania

4. Podsumowanie

W pracy przedstawiono wyniki badań wpływu wygrzewania na właściwości cienkich warstw WO_3 wytwarzanych metodą impulsowego rozpylenia magnetroнового (GIMS) z warstwą Pd w roli katalizatora. Próbkę były wygrzewane w temperaturach od 200 do 400°C. Odpowiedź sensorową powłok scharakteryzowano na podstawie pomiaru widm współczynnika transmisji światła podczas wprowadzania powietrza i mieszaniny H_2/Ar o stężeniu wodoru od 200 do 1000 ppm. Ponadto zbadano wpływ wygrzewania na strukturę oraz morfologię powłok. Stwierdzono, że najlepszymi właściwościami sensorowymi charakteryzują się powłoki wygrzewane w temperaturze 400°C — ze względu na wysokie wartości odpowiedzi sensorowej ($SR = 8,8$ dla 200 ppm H_2) oraz krótki czas odpowiedzi i powrotu.

Praca została zrealizowana w ramach projektu SONATA (UMO-2020/39/D/ST5/00424) finansowanego ze środków NCN w latach 2021–2024.

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.

Artykuł wpłynął do redakcji 25.08.2023. Zatwierdzono do publikacji 17.01.2024.

Paulina Kapuścik <https://orcid.org/0009-0001-9150-4380>

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

Damian Wojcieszak <https://orcid.org/0000-0001-6831-4477>

LITERATURA

- [1] MIRZAEI A., KIM J.H., KIM H.W., KIM S.S., *Gasochromic WO_3 Nanostructures for the Detection of Hydrogen Gas: An Overview*, Applied Sciences, 9, 9, 2019, <https://doi.org/10.3390/app9091775>
- [2] OBSTARCZYK A., MAZUR M., KACZMAREK D., DOMARADZKI J., WOJCIESZAK D., GROBELNY M., KALISZ M., *Influence of Post-process Annealing Temperature on Structural, Optical, Mechanical and Corrosion Properties of Mixed TiO_2 WO_3 Thin Films*, Thin Solid Films, 698, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2020.137856>.
- [3] GAO C., GUO X., NIE L., WU X., PENG L., CHEN J., *A Review on WO_3 Gasochromic Film: Mechanism, Preparation and Properties*, International Journal of Hydrogen Energy, 48, 6, 2023, 2442–2465, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.10.100>.
- [4] MAZUR M., WOJCIESZAK D., WIATROWSKI A., KACZMAREK D., LUBAŃSKA A., DOMARADZKI J., MAZUR P., KALISZ M., *Analysis of Amorphous Tungsten Oxide Thin Films Deposited by Magnetron Sputtering for Application in Transparent Electronics*, Applied Surface Science, 570, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151151>.

- [5] TAKAHASHI H., OKAZAKI S., NISHIJINIA Y., ARAKAWA T., *Optimization of Hydrogen Sensing Performance of Pt/WO₃ Gasochromic Film Fabricated by Sol-Gel Method*, Sensors and Materials, 29, 9, 2017, 1259–1268, <https://doi.org/10.18494/SAM.2017.1585>.
- [6] TAVAKOLI FOROUSHANI F., TAVANAI H., RANJBAR M., BAHRAMI H., *Fabrication of Tungsten Oxide Nanofibers Via Electrospinning for Gasochromic Hydrogen Detection*, Sensors and Actuators, B: Chemical, 268, 2018, 319–327, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.04.120>.
- [7] YAMAGUCHI Y., EMOTO Y., KINERI T., FUJIMOTO M., MAE H., YASUMORI A., NISHIO K., *Hydrogen Gas-sensing Properties of Pt/WO₃ Thin Film in Various Measurement Conditions*, Ionics, 18, 2012, 449–453, <https://doi.org/10.1007/s11581-012-0683-2>.
- [8] LI D., WU G., GAO G., SHEN J., HUANG F., *Ultrafast Coloring-bleaching Performance of Nanoporous WO₃-SiO₂ Gasochromic Flms Doped with Pd Catalyst*, ACS Applied Materials and Interfaces, 3, 12, 2011, 4573–4579, <https://doi.org/10.1021/am200781e>.
- [9] HWAN CHO S., MIN SUH J., JEONG B., HYUNG LEE T., SOON CHOI K., HOON EOM T., KIM T., WON JANG H., *Fast Responding and Highly Reversible Gasochromic H₂ Sensor Using Pd-decorated Amorphous WO₃ Thin Films*, Chemical Engineering Journal, 446, 1, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.136862>.
- [10] LI Z., YANG M., DAI J., WANG G., HUANG C., TANG J., HU W., SONG H., HUANG P., *Optical Fiber Hydrogen Sensor Based on Evaporated Pt/WO₃ Film*, Sensors and Actuators, B: Chemical, 206, 2015, 564–569, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.09.093>.
- [11] TAHMASEBI GARAVAND N., MAHDAVI S.M., IRAJI ZAD A., *Pt and Pd as Catalyst Deposited by Hydrogen Reduction of Metal Salts on WO₃ Films for Gasochromic Application*, Applied Surface Science, 273, 2013, 261–267, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.02.027>.
- [12] GARAVAND N.T., MAHDAVI S.M., ZAD A.I., RANJBAR M., *The Effect of Operating Temperature on Gasochromic Properties of Amorphous and Polycrystalline Pulsed Laser Deposited WO₃ Films*, Sensors and Actuators, B: Chemical, 169, 2012, 284–290, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.04.082>.
- [13] LEE Y.A., KALANUR S.S., SHIM G., PARK J., SEO H., *Highly Sensitive Gasochromic H₂ Sensing by Nano-columnar WO₃-Pd Films with Surface Moisture*, Sensors and Actuators, B: Chemical, 238, 2017, 111–119, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.07.058>.
- [14] WISITSOORAT A., AHMAD M.Z., YAACOB M.H., HORPRATUM M., PHAKARATKUL D., LOMAS T., TUANTRANONT A., WLODARSKI W., *Optical H₂ Sensing Properties of Vertically Aligned Pd/WO₃ Nanorods Thin Films Deposited Via Glancing Angle rf Magnetron Sputtering*, Sensors and Actuators 2013, B: Chemical, 182, 2013, 795–801, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.03.091>.
- [15] OKAZAKI S., JOHJIMA S., *Temperature Dependence and Degradation of Gasochromic Response Behavior in Hydrogen Sensing with Pt/WO₃ Thin Film*, Thin Solid Films, 558, 2014, 411–415, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.02.080>.
- [16] AHMAD M.Z., SADEK A.Z., YAACOB M.H., ANDERSON D.P., MATTHEWS G., GOLOVKO V.B., WLODARSKI W., *Optical Characterisation of Nanostructured Au/WO₃ Thin Films for Sensing Hydrogen at Low Concentrations*, Sensors and Actuators, B: Chemical, 179, 2013, 125–130, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.09.102>.
- [17] TAUC J., *Amorphous and Liquid Semiconductors*, MA: Springer US, Boston 1974, <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-8705-7>.

P. KAPUŚCIK, M. MAZUR, D. WOJCIESZAK

Influence of annealing on gas sensing properties of WO₃ thin films

Abstract. Tungsten trioxide (WO₃) is a wide-bandgap semiconductor. Its advantages include high chemical stability and low price. Furthermore, WO₃ has chromogenic properties, that is, the ability to switch between pale yellow and dark blue in response to various stimuli, including temperature, light irradiation, electric field, and exposure to hydrogen. Due to its high colouring efficiency and fast switching, it can be used in antidazzling mirrors and smart window applications, as well as in gas sensing. In this paper, we present the influence of annealing on the properties of WO₃ coatings that were annealed at temperatures in the range from 200°C to 400°C. The sensing response was characterised based on the transmittance measurement during exposure to air and Ar/H₂ mixture with hydrogen concentrations from 25 ppm to 1000 ppm. Furthermore, the influence of annealing on the structure and morphology of the coatings was examined. Annealing at 400°C led to a structure change from amorphous to crystalline one. After the introduction of the Ar/H₂ mixture, a decrease in transmittance was observed for all of the analysed coatings. For films annealed at 200°C and 300°C, the transmittance value decreased during the entire colouring cycle, while for the coating annealed at 400°C a plateau was reached after 7 minutes of exposure. It was found that the best sensing characteristics were obtained for the WO₃ thin film annealed at 400°C due to high sensor response to very low hydrogen concentrations (SR = 6.3 for 25 ppm H₂) as well as short response and recovery times.

Keywords: electronics, tungsten oxide, thin film, gas impulse magnetron sputtering, gas sensing properties

DOI: 10.5604/01.3001.0054.6365