



## Wyniki badań odpowiedzi gazochromowej na wodór cienkich warstw $WO_3$ naniesionych za pomocą parowania wiązką elektronową

WIKTORIA WEICHBRODT, MICHAŁ MAZUR

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

**Streszczenie.** Wśród materiałów chromowych dużym zainteresowaniem cieszy się trójtlenek wolframu ( $WO_3$ ). Jest to bezbarwny półprzewodnik charakteryzujący się brakiem toksyczności oraz wysoką stabilnością chemiczną.  $WO_3$  wykazuje właściwości gazochromowe, co oznacza, że materiał ulega odwracalnym zmianom właściwości optycznych pod wpływem gazu. Te właściwości sprawiają, że trójtlenek wolframu jest odpowiednim materiałem do zastosowań czujnikowych. W pracy przedstawiono wyniki badań właściwości strukturalnych i optycznych cienkich warstw trójtlenku wolframu wytworzonych metodą parowania wiązką elektronową i wygrzewanych w temperaturze od 400 do 800°C. Właściwości optyczne, w tym również właściwości gazochromowe, określono na podstawie widm transmisji światła w atmosferze zawierającej wodór o stężeniu od 50 do 500 ppm. Badano właściwości optyczne warstw  $WO_3$  zarówno z naniesioną warstwą katalizatora w postaci palladu, jak i bez tej warstwy. Wygrzewanie próbek w temperaturze powyżej 400°C spowodowało krystalizację warstw, a dalsza modyfikacja poprocesowa w temperaturze 800°C spowodowała sublimację warstwy, stworzenie wysp krystalicznych ziaren o dużych rozmiarach oraz znaczne pogorszenie właściwości optycznych. Zmiana współczynnika transmisji światła nastąpiła we wszystkich próbkach z naniesioną warstwą katalizatora po ekspozycji warstw na wodór. Na podstawie zaprezentowanych wyników badań stwierdzono, że najlepszymi właściwościami gazochromowymi charakteryzują się warstwy wygrzewane w temperaturze 400°C, ponieważ wykazują największą zmianę transmisji światła pod wpływem wodoru. W pracy potwierdzono możliwość poprawy odpowiedzi gazochromowej cienkich warstw trójtlenku wolframu wytworzonych metodą parowania wiązką elektronową za pomocą wygrzewania, co zgodnie z bieżącą wiedzą nie zostało wcześniej osiągnięte.

**Słowa kluczowe:** elektronika,  $WO_3$ , parowanie wiązką elektronów, cienka warstwa, właściwości gazochromowe, właściwości optyczne, wygrzewanie, optyczny czujnik wodoru

**DOI:** 10.5604/01.3001.0054.7919

## 1. Wprowadzenie

Wśród materiałów chromowych dużym zainteresowaniem cieszy się trójtlenek wolframu ( $\text{WO}_3$ ). Jest to bezbarwny tlenek metalu charakteryzujący się brakiem toksyczności oraz wysoką stabilnością chemiczną [1]. Zaliczany jest do półprzewodników typu n z szeroką przerwą energetyczną wynoszącą ok. 3 eV [2].  $\text{WO}_3$  wykazuje właściwości chromowe, co oznacza, że materiał ulega odwracalnym zmianom właściwości optycznych pod wpływem czynnika zewnętrznego [2]. Trójtlenek wolframu charakteryzuje się dobrymi właściwościami elektrochromowymi, fotochromowymi i gazochromowymi [3]. Gazochromizm  $\text{WO}_3$  polega na wzroście lub spadku transmisji światła w pewnym zakresie długości fal pod wpływem ekspozycji na gaz [4]. Właściwości gazochromowe  $\text{WO}_3$  są powiązane głównie z wodorem, jednak zmiana transmisji warstwy następuje tylko w obecności katalizatora [5].

Możliwość kontroli transmisji światła cienkiej warstwy trójtlenku wolframu pozwala na oszczędzanie energii, co znajduje zastosowanie w inteligentnych oknach [6]. Możliwość optycznej detekcji stężeń wodoru w badanej atmosferze sprawia, że trójtlenek jest odpowiednim materiałem do zastosowań czujnikowych [7]. Dąży się do poprawy takich parametrów użytkowych czujników wodoru jak zwiększenie czułości oraz skrócenie czasu odpowiedzi. Na właściwości gazochromowe warstwy, a więc na odpowiedź czujnika z warstwą aktywną  $\text{WO}_3$ , ma wpływ morfologia oraz struktura krystaliczna warstwy. Wybór metody wytwarzania cienkiej warstwy trójtlenku wolframu odgrywa znaczącą rolę w strukturze warstw. Co więcej, zmianę parametrów użytkowych warstwy można osiągnąć m.in. przez obróbkę termiczną [8].

W pracy omówiono właściwości powierzchni i gazochromowe cienkich warstw trójtlenku wolframu. Celem było określenie wpływu modyfikacji termicznej na odpowiedź gazochromową cienkich warstw trójtlenku wolframu wytworzonych metodą parowania wiązki elektronów.

Motywacją do wykonania badań była niewielka liczba prac o wpływie termicznej modyfikacji na właściwości gazochromowe warstw  $\text{WO}_3$ . Praktyczny zakres pracy obejmował wytworzenie cienkich warstw trójtlenku wolframu, ich wygrzewanie oraz wykonanie pomiarów. Metodę syntezy opisano w rozdziale drugim. Część trzecia obejmowała metody charakteryzacji właściwości powierzchni oraz właściwości optycznych otrzymanych i wygrzewanych powłok. W rozdziale czwartym przedstawiono wyniki pomiarów właściwości gazochromowych badanych cienkich warstw  $\text{WO}_3$ . Podsumowanie całości badań w formie wniosków zawarto w ostatniej części.

## 2. Materiały i metoda

Cienkie warstwy trójtlenku wolframu otrzymano metodą parowania wiązki elektronów. Materiałem źródłowym był granulát WO<sub>3</sub> o czystości 99,99%. Ciśnienie końcowe w komorze roboczej wynosiło około  $1,5 \cdot 10^{-5}$  mbarów. Do komory, podczas procesu osadzania, doprowadzono dodatkowy przepływ tlenu w ilości 100 ml/min. Warstwy trójtlenków wolframu osadzono na dwóch różnych podłożach: krzemionce amorficznej (SiO<sub>2</sub>) oraz krzemie (Si). Nie zastosowano działą jonowego oraz dodatkowych źródeł ciepła. W następnej kolejności cienkie warstwy WO<sub>3</sub> wygrzewano w piecu rurowym Nabertherm w temperaturach 400°C oraz 800°C, a czas wygrzewania w temperaturze docelowej wynosił 4 godz. Po analizie właściwości powierzchni na warstwę trójtlenku wolframu naniesiono katalizator w postaci palladu o grubości 5 nm, ponownie wykorzystując metodę parowania wiązki elektronową.

## 3. Metody charakteryzacji

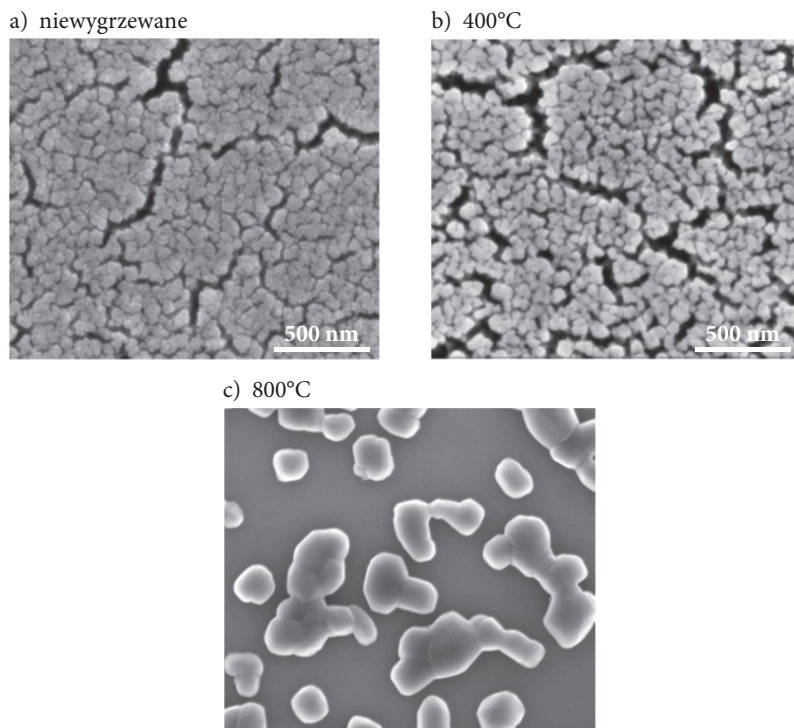
Za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego FE-SEM FEI Nova NanoSEM 230 z użyciem detektora TLD elektronów wtórnych otrzymano obrazy morfologii powierzchni cienkich warstw. Struktura krystaliczna wytworzonych i wygrzanych powłok została określona za pomocą metody dyfrakcji rentgenowskiej z użyciem dyfraktometru Empyrean PANalytical. Ocena właściwości optycznych, w tym gazochromowych, została dokonana na podstawie widm transmisji światła z wykorzystaniem spektrofotometru Ocean Optics QE65000 i źródła DH-BAL 2000 z lampą halogenową i deuterową w zakresie spektralnym 300-1000 nm. Widma zmierzono podczas wprowadzania powietrza i mieszaniny H<sub>2</sub>/Ar o stężeniu wodoru 50 oraz 500 ppm.

## 4. Wyniki

### 4.1. Właściwości powierzchni

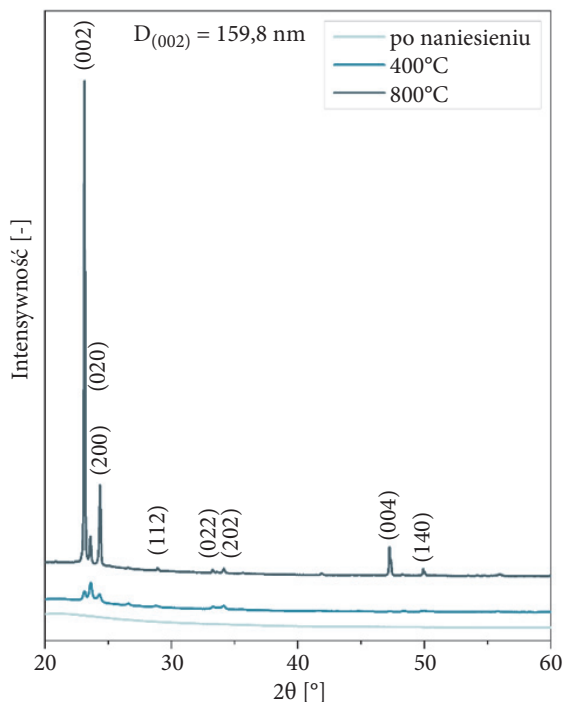
Na podstawie wyników badań stwierdzono zmianę mikrostruktury cienkich warstw trójtlenku wolframu w wyniku wygrzewania powłok. Po naniesieniu warstwa tlenku metalu charakteryzowała się strukturą amorficzną, jednak wygrzewanie próbek w temperaturze powyżej 400°C spowodowało krystalizację warstw do fazy jednoskośnej WO<sub>3</sub>. Dalsza modyfikacja poprocesowa w temperaturze 800°C

spowodowała sublimację warstwy, utworzenie wysp ziaren o bardzo dużych rozmiarach (rys. 1). Wielkość krystalitów powłok wygrzewanych w temperaturze 400°C obliczona dla płaszczyzny (002) wynosiła 38 nm, a dla powłok wygrzanych w 800°C aż ok. 160 nm (rys. 2).



Rys. 1. Obrazy SEM morfologii powierzchni cienkich warstw trójtlenków wolframu wygrzewanych w różnych temperaturach

Na podstawie wyników dyfrakcji rentgenowskiej oraz obserwacji mikroskopowych można wnioskować, że wygrzewanie warstw w badanych temperaturach znacznie zmieniło ich morfologię i strukturę krystaliczną. Wielkość krystalitów i ziaren rosła wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania.

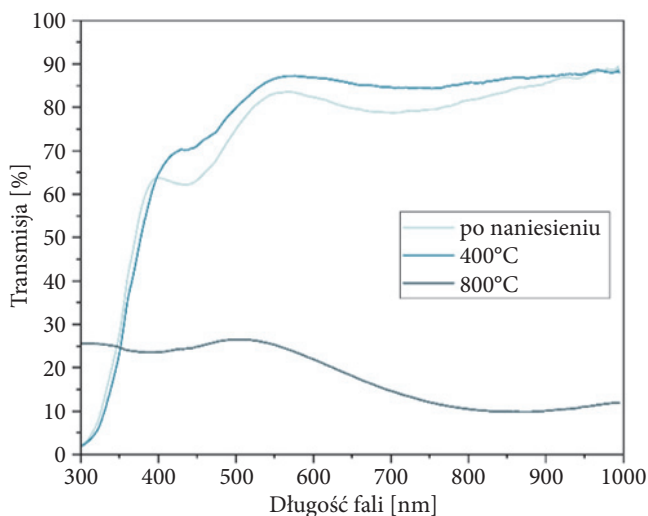


Rys. 2. Widma dyfrakcji rentgenowskiej cienkich warstw WO<sub>3</sub> wygrzewanych w różnych temperaturach

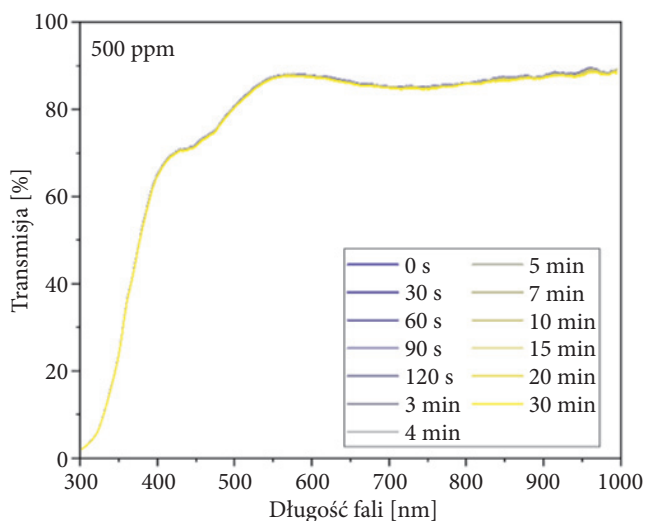
#### 4.2. Właściwości optyczne i gazochromowe

Charakterystyki transmisji światła naniesionych i wygrzanych powłok przedstawiono na rysunku 3. Współczynnik transmisji światła warstw WO<sub>3</sub> bezpośrednio po naniesieniu wynosił około 80% w zakresie widzialnych fal światła. Modyfikacja poprocesowa w temperaturze 400°C skutkowałą zwiększeniem wartości transmisji w zakresie światła widzialnego, czego powodem mogło być zmniejszenie liczby defektów struktury krystalicznej oraz dotlenienie warstwy podczas procesu wygrzewania. Jednak dalsze wygrzewanie w temperaturze 800°C spowodowało znaczący spadek wartości transmisji światła. Wynika to z wyspowego charakteru tej powłoki, tj. występowania ziaren o wielkości 1-3 μm, które nie pokrywają całkowicie podłoża z krzemionki amorficznej. To z kolei powoduje znaczne rozpraszanie światła oraz jest odpowiedzialne za mleczny kolor tej próbki.

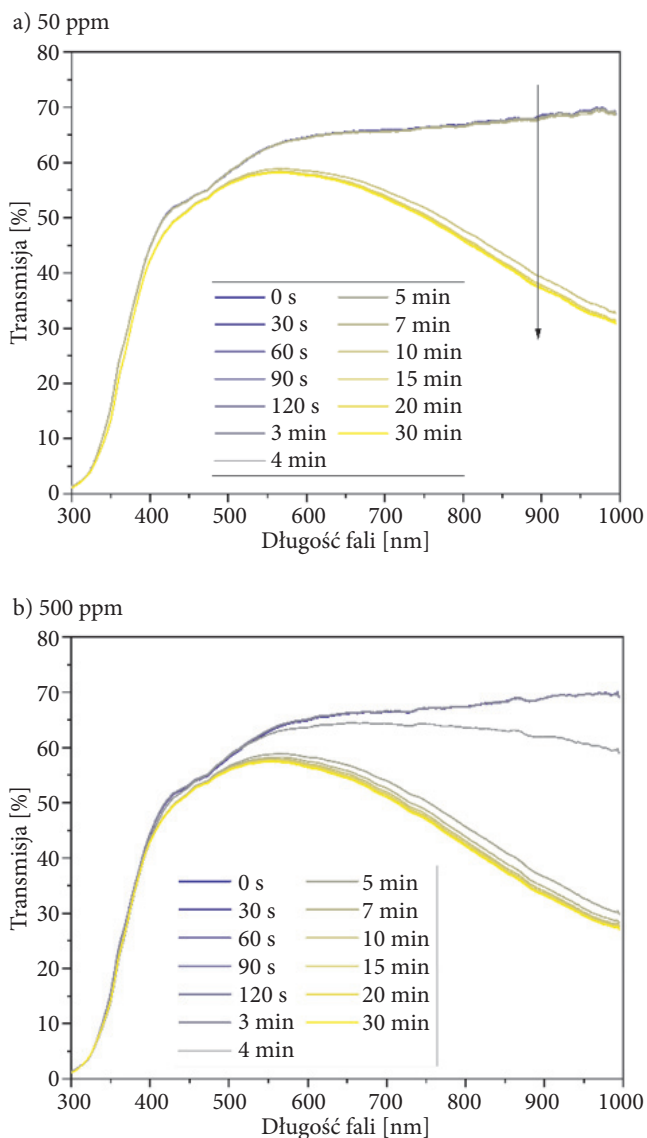
Właściwości gazochromowe warstw trójtlenku wolframu można wyznaczyć na podstawie zmian transmisji powłok pod wpływem wodoru. Początkowo zmierzono zmianę właściwości optycznych warstw bez katalizatora (rys. 4), a następnie z naniesioną warstwą katalizatora w postaci palladu (rys. 5). Zmiana współczynnika transmisji światła nastąpiła tylko w próbkach z naniesioną warstwą katalizatora po wprowadzeniu mieszaniny wodoru z argonem, co jest zgodne z literaturą [2, 5].



Rys. 3. Widma transmisji światła cienkiej warstwy WO<sub>3</sub>



Rys. 4. Widma transmisji światła cienkiej warstwy WO<sub>3</sub> wygrzewanej w temperaturze 400°C



Rys. 5. Widma transmisji światła cienkiej warstwy WO<sub>3</sub> wygrzewanej w temperaturze 400°C z naniesioną warstwą katalizatora podczas procesu gazochromowego dla stężenia wodoru 50 ppm (a) oraz 500 ppm (b)

Stwierdzono, że najlepszymi właściwościami sensorowymi charakteryzuje się warstwa trójtlenku wolframu wygrzewana w temperaturze 400°C — ze względu na największą zmianę transmisji pod wpływem wodoru. Odpowiedź sensorowa tej próbki dla długości fali 900 nm oraz stężenia wodoru 50 ppm wynosiła 1,65, a dla stężenia 500 ppm 1,84.

## 5. Wnioski

Wytworzono cienkie warstwy trójtlenku wolframu o strukturze amorficznej metodą parowania wiązką elektronów. Następnie warstwy wygrzewano w temperaturze 400 i 800°C, czego wynikiem była krystalizacja powłok. Modyfikacja poprocesowa w temperaturze 800°C spowodowała znaczne pogorszenie właściwości optycznych. Właściwości optyczne, w tym również właściwości gazochromowe, określono na podstawie widm transmisji światła w atmosferze zawierającej wodór o stężeniu 50 ppm oraz 500 ppm.

W literaturze jednym z parametrów zjawiska gazochromowego jest  $\Delta T$ , czyli różnica wartości transmisji światła w stanie zatrucia i odtrucia. Podczas badań zmiana transmisji światła dla wodoru w stężeniu 50 ppm wynosiła 31%, a dla 500 ppm 36%. Nishizawa w swojej pracy osiągnął  $\Delta T = 70\%$  dla wodoru w stężeniu 4% oraz długości fali 670 nm [5]. Odpowiedź na wodór w stężeniu 1% dla warstw wytworzonych metodą parowania wiązką elektronową przez Hwan Cho wynosiła  $\Delta T = 57\%$  dla  $\lambda = 808$  nm [9]. Nie i inni [10] w swojej pracy opisali warstwy trójtlenku wolframu otrzymane metodą zol-żel, dla których zmiana transmisji światła pod wpływem 4% wodoru wynosiła niecałe 30%. Warto zwrócić uwagę, że badania opisane w artykułach naukowych opisują reakcję warstw na wodór najczęściej w stężeniu 1% lub 4%, co wiąże się z jego granicą wybuchowości. W tym badaniu przeanalizowano reakcję cienkich warstw  $WO_3$  na stężenia  $H_2$  mieszczące się w zakresie od 0,005% do 0,05%, co stanowi wartości kilkusetkrotnie niższe. Wskazuje to na duże możliwości zastosowań badanej warstwy. Co więcej, osiągnięto poprawę odpowiedzi gazochromowej przez wygrzewanie warstw  $WO_3$ . Poprawa właściwości wynika najprawdopodobniej z większej powierzchni aktywnej oraz wzrostu udziału fazy krystalicznej w warstwie wygrzanej w 400°C. W pracy udało się opracować czujnik na bazie trójtlenku wolframu, który odpowiada optycznie na niskie stężenia wodoru.

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 25.04.2024.

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



## LITERATURA

- [1] NOVAK T.G., KIM J., DESARIO P.A., JEON S., *Synthesis and Applications of WO<sub>3</sub> Nanosheets: the Importance of Phase, Stoichiometry, and Aspect Ratio*, *Nanoscale Adv.*, 3, 2021, 5166-5182.
- [2] GAO C., GUO X., NIE L., WU X., PENG L., CHEN J., *A Review on WO<sub>3</sub> Gasochromic Film: Mechanism, Preparation and Properties*, *International Journal of Hydrogen Energy*, 48, 6, 2023, 2442-2465.
- [3] SHAKOURY R., ARMAN A., REZAAE S., KORPI A.G., KULESZA S., LUNA C., BRAMOWICZ M., MARDANI M., *Optical Properties and Morphology Analysis of Hexagonal WO<sub>3</sub> Thin Films Obtained by Electron Beam Evaporation*, *J Mater Sci: Mater Electron*, 32, 2021, 798-805.
- [4] Çoban Ö., Tüzemen S., *Gasochromic Properties of Thin Film Oxides in Terms of Surface Physics*, *Materials Today: Proceedings*, 46, 16, 2021, 7021-7024.
- [5] NISHIZAWA K., YAMADA Y., YOSHIMURA K., *Low-temperature Chemical Fabrication of WO<sub>3</sub> Gasochromic Switchable Films: a Comparative Study of Pd and Pt Nanoparticles Dispersed WO<sub>3</sub> Flms Based on Their Structural and Chemical Properties*, *Thin Solid Films*, 709, 2020, 138201.
- [6] ZAKIRULLIN R., *Grating Optical Filters for Smart Windows: Materials, Calculations and Prospects*, *AIMS Materials Science*, 7, 6, 2020, 720-771.
- [7] LEI G., LOU C., LIU X., XIE J., LI Z., ZHENG W., ZHANG J., *Thin Films of Tungsten Oxide Materials for Advanced Gas Sensors*, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 341, 2021, 129996.
- [8] BURKHARDT S., ELM M.T., LANI-WAYDA B., KLAR P.J., *In Situ Monitoring of Lateral Hydrogen Diffusion in Amorphous and Polycrystalline WO<sub>3</sub> Thin Films*, *Adv. Mater. Interfaces*, 5, 2018, 1701587.
- [9] HWAN CHO S., MIN SUH J., JEONG B., HYUNG LEE T., SOON CHOI K., HOON EOM T., KIM T., JANG H.W., *Fast Responding and Highly Reversible Gasochromic H<sub>2</sub> Sensor Using Pd-decorated Amorphous WO<sub>3</sub> Thin Films*, *Chem. Eng. J.*, 446, 1, 2022, 136862.
- [10] Nie L., Guo X., Gao C., Wu X., Chen J., Peng L., *Optical H<sub>2</sub>-sensing Properties of Ordered Porous WO<sub>3</sub> Films Prepared by Colloidal Template Method*, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 33, 2022, 1604-1617.

W. WEICHBRODT, M. MAZUR

### Results of the gasochromic response on hydrogen of WO<sub>3</sub> thin films deposited by electron beam evaporation

**Abstract.** Among chromogenic materials, tungsten trioxide (WO<sub>3</sub>) is of great interest. It is a colourless semiconductor characterised by a lack of toxicity and high chemical stability. WO<sub>3</sub> exhibits gasochromic properties, meaning that the material undergoes reversible changes in optical properties when it is exposed to gas. These properties make tungsten oxide a suitable material for sensing applications. This paper presents the results of an analysis of the surface, structural and optical properties of tungsten oxide thin films fabricated by electron beam evaporation and annealed at 400°C to 800°C. Optical properties, including gasochromic properties, were determined from light transmission spectra in an atmosphere containing hydrogen at the concentrations ranging from 50 ppm to 500 ppm. The optical properties of WO<sub>3</sub> films without and with a palladium catalyst layer are applied. Annealing the samples at temperatures above 400°C resulted in crystallisation of the layers, and further post-process modification at 800°C led to sublimation, the formation of islands of crystalline grains of large size and a significant deterioration in optical properties. A change in the light transmission coefficient occurred for all samples with the catalyst layer applied after the introduction of a hydrogen-argon mixture. Based on the results, it can be concluded that the layers annealed at 400°C had the best gasochromic

properties due to the greatest changes in light transmission under hydrogen. The study confirms that it is possible to improve the gasochromic response of tungsten trioxide thin films produced by electron beam evaporation using thermal modification, which, to the best of current knowledge, has not previously been achieved.

**Keywords:** electronics,  $\text{WO}_3$ , electron beam evaporation, gasochromic properties, optical properties, annealing, optical hydrogen gas sensor

**DOI:** 10.5604/01.3001.0054.7919