

STRESZCZENIE

Rozprawa doktorska dotyczy badania i analizy wybranych właściwości cienkich warstw mieszanin tlenków miedzi i tytanu (CuTi)Ox wytworzonych metodą rozpylania magnetronowego, które mogą znaleźć zastosowanie jako czujniki wodoru. W takich cienkich warstwach wartość rezystancji może być odwracalnie zmieniana pod wpływem oddziaływania zaadsorbowanych cząsteczek gazu na ich powierzchni. Obecnie produkcja czujników gazu jest kluczową kwestią ze względu na rosnące zapotrzebowanie na kontrolę szkodliwych i łatwopalnych gazów w środowisku i procesach przemysłowych.

Wodór jest bezbarwnym i bezwonny gazem, stosowanym powszechnie w wielu takich gałęziach przemysłu, jak: przemysł spożywczy, chemiczny, metalurgiczny czy petrochemiczny. Określany jest mianem „paliwa przyszłości”, jednak z powodu wysokiego współczynnika dyfuzji oraz łatwopalności może być niebezpieczny dla zdrowia i życia człowieka. Ze względów bezpieczeństwa, wraz z rozwojem technologii opartych na wodorze, również rozwój czujników wodoru jest kluczowy.

Tlenki metali powszechnie stosowane jako czujniki gazów (SnO_2 , TiO_2 , ZnO) są w większości półprzewodnikami typu n, jednak półprzewodniki takie jak tlenki miedzi czy niklu są również warte uwagi. Powszechną procedurą stosowaną do opracowania niezawodnych czujników gazu jest tworzenie heterostruktur składających się z dwóch lub więcej tlenków metali np. SnO_2 - TiO_2 . Niniejsza praca poświęcona jest mieszaninom tlenków miedzi i tytanu, w których stężenie miedzi i tytanu zmienia się w szerokim zakresie. Podstawowe właściwości (mikrostruktura, właściwości optyczne lub elektryczne) np. mieszanin 50 at. % Cu_xO i 50 at.% TiO_x nie są dobrze poznane. Brak kompleksowych badań takich heterostruktur był jedną z motywacji do podjęcia tego tematu. Co więcej, takie materiały mają duży potencjał do zastosowania w technologii wykrywania gazu.

W Zespole Technologii Cienkowarstwowych, naniesiono metodą rozpylania magnetronowego sześć cienkich warstw mieszanin o zawartości miedzi od 0 do 100% at. Cu. Proces rozpylania prowadzono w warunkach niedoboru tlenu. Następnie cienkie warstwy (CuTi)Ox wygrzewano w temperaturach 200°C, 250°C i 300°C, aby spowodować tylko częściowe utlenienie miedzi i tytanu. Wytworzono również referencyjne warstwy TiO_x i Cu_xO . Celem niniejszej pracy było określenie wpływu czynników takich jak skład materiału, mikrostruktury i właściwości powierzchni warstw na wydajność wykrywania wodoru. Pomiary odpowiedzi czujnikowej warstw w różnych temperaturach i dla różnych koncentracji wodoru (100-1000 ppm) umożliwiły określenie mechanizmów detekcji wodoru w rezystancyjnych czujnikach gazu opartych na mieszaninach (CuTi)Ox.

Skaningowy mikroskop elektronowy został wykorzystany do scharakteryzowania morfologii cienkich warstw (CuTi)Ox. Proces wygrzewania spowodował znaczące zmiany w chropowatości cienkich warstw i powstawanie nanodrutów widocznych na powierzchni materiału. Wykorzystując metodę dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego, zaobserwowano zmiany w strukturze krystalicznej cienkich warstw (CuTi)Ox, co pozwoliło na opracowanie uproszczonego diagramu fazowego układu Cu-Ti-O. Tlenki Cu i Ti wykazują przeciwne typy przewodnictwa elektrycznego, natomiast mieszaniny (CuTi)Ox były półprzewodnikami o silnym dziurowym typie przewodnictwa elektrycznego. Umożliwiło to zbadanie, do tej pory słabo poznanych, właściwości czujnikowych cienkich warstw tlenków metali o dziurowym typie przewodnictwa. Mieszaniny (CuTi)Ox wykazały wyższą czułość na wodór niż warstwy referencyjne Cu_xO i TiO_x . Określono również optymalną temperaturę pracy warstw (CuTi)Ox, w której odpowiedzi czujnikowe znacznie przekraczały te przedstawione w literaturze dla struktur opartych na tlenkach miedzi i tytanu. Kompleksowa charakterystyka obejmowała również badania wykonane metodą rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów oraz badania in situ z użyciem wodoru. Zidentyfikowano tlenki obecne na powierzchni warstw i zbadano redukcję TiO_2 do Ti_2O_3 i CuO do tlenków Cu_2O w wyniku oddziaływania wodoru z powierzchnią cienkich warstw. W oparciu o obszerną charakterystykę cienkich warstw (CuTi)Ox opracowano propozycję mechanizmu wykrywania wodoru przez te materiały.

Emilia Hanłowska