

HELENA TETERYCZ

**GRUBOWARSTWOWE
CHEMICZNE CZUJNIKI GAZÓW
NA BAZIE DWUTLENKU CYNY**



OFICyna WYDAWNICZA POLITECHNIKI WROCLAWSKIEJ
WROCLAW 2005

Recenzenci
Andrzej Dziedzic
Jan Szmidt

Redaktor
Alicja Kordas

Korekta
Maria Izbicka

Projekt okładki
Zofia i Dariusz Godlewscy

© Copyright by Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2005

ISBN 83-7085-874-0

OFICZYNA WYDAWNICZA POLITECHNIKI WROCLAWSKIEJ
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

Drukarnia Oficyny Wydawniczej Politechniki Wrocławskiej. Zam. nr 312/2005

SPIS RZECZY

Spis najważniejszych akronimów i oznaczeń.....	5
1. Wstęp.....	9
2. Chemiczne półprzewodnikowe czujniki gazów	13
2.1. Definicja czujnika.....	13
2.2. Klasyfikacja czujników	14
2.3. Rys historyczny rozwoju chemicznych czujników gazu.....	16
2.4. Wymagania użytkowe	18
2.5. Materiały gazoczułe	23
2.6. Przewodnictwo elektryczne materiałów gazoczułych.....	27
2.7. Podsumowanie.....	36
3. Procesy katalityczne w technice sensorowej	38
3.1. Materiały ceramiczne w technice sensorowej i katalizie.....	38
3.2. Kataliza heterogeniczna a chemiczne czujniki gazu	40
3.3. Domieszki modyfikujące.....	44
3.4. Podsumowanie.....	46
4. Oddziaływanie gazów z powierzchnią tlenku o właściwościach półprzewodnikowych	49
4.1. Oddziaływanie tlenu.....	49
4.2. Oddziaływanie innych gazów z półprzewodnikowymi materiałami gazoczułymi (SnO ₂)	61
4.3. Podsumowanie.....	78
5. Właściwości proszków dwutlenku cyny.....	82
5.1. Właściwości fizyczne i chemiczne cyny i jej związków z tlenem	82
5.2. Preparatyka proszków tlenku cyny (IV).....	89
5.3. Charakterystyka proszków tlenku cyny (IV).....	91

5.4. Modyfikowanie właściwości proszków tlenku cyny (IV).....	103
5.5. Podsumowanie.....	112
6. Grubowarstwowy rezystancyjny czujnik gazu	114
6.1. Technologie wytwarzania czujników	114
6.2. Elementy konstrukcji czujników grubowarstwowych.....	118
6.2.1. Podłoże	119
6.2.2. Elektrody	122
6.2.3. Grzejniki i pomiar temperatury	124
6.2.4. Warstwa gazoczująca.....	134
6.2.5. Filtry	146
6.3. Podsumowanie.....	156
7. Stabilność długookresowa czujników gazu	159
Podsumowanie.....	176
8. Wnioski końcowe	178
Literatura	181

Spis najważniejszych akronimów i oznaczeń

AES	– <i>Auger Electron Spectroscopy</i> – spektroskopia Auger
BET	– <i>Braunauer, Emmett i Teller</i> – metoda wyznaczania powierzchni właściwej i porowatości
EPR	– <i>Electron Paramagnetic Resonance</i> – spektroskopia elektronowego rezonansu paramagnetycznego
FET	– <i>Field Effect Transistor</i> – tranzystor polowy
FTIR	– <i>Fourier Transform InfraRed</i> – spektroskopia w podczerwieni
IMEC	– <i>Interuniversity MicroElectronics Centre</i> , Leuven – Belgia
ISFET	– <i>Ion-Sensitive Field Effect Transistor</i> – jonoczuły tranzystor polowy
IUPAC	– <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> – Międzynarodowy Komitet Chemii Czystej i Stosowanej
LPG	– <i>Liquefied Petroleum Gas</i> – gaz skroplony, paliwo silnikowe – mieszanina propanu i butanu
LTCC	– <i>Low Temperature Cofiring Ceramic</i> – niskotemperaturowa ceramika współwypalana
NTCR	– <i>Negative Temperature Coefficient of Resistance</i> – termistor o ujemnym temperaturowym współczynniku rezystancji
PTCR	– <i>Positive Temperature Coefficient of Resistance</i> – termistor o dodatnim temperaturowym współczynniku rezystancji
RH	– <i>Relative Humidity</i> – wilgotność względna
SEM	– <i>Scanning Electron Microscope</i> skaningowy mikroskop elektronowy
TGS	– Taguchi Gas Sensors – firma produkująca chemiczne rezystancyjne czujniki gazów
TPR	– temperaturowo programowana redukcja
TWR	– temperaturowy współczynnik rezystancji
UV	– <i>Ultra Violet</i> – promieniowanie z zakresu ultrafioletu
WEMIF PWr	– Wydział Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki Politechniki Wrocławskiej

A	– czynnik „przedeksponencjalny”
C_{gb}	– pojemność granicy ziaren
d	– grubość warstwy powierzchniowej
d.p.	– czujnik, w którym obszar warstwy czynnej jest równy obszarowi grzejnika
$d_{porów}$	– średnica porów
σ	– konduktywność
$\Delta\phi_{Rh}$	– praca wyjścia z rodu
e	– wartość ładunku elementarnego, tj. $1,6 \cdot 10^{-19}$ C
e'	– elektron – zgodnie z notacją Krögera–Vinka
$[e']$	– koncentracja elektronów
eV_S	– wysokość bariery energetycznej między ziarnami
E_F	– energia poziomu Fermiego
$E_t^{O_2^-}$	– energia stanu powierzchniowego dla jonu O_2^-
$E_t^{O^-}$	– energia stanu powierzchniowego dla jonu O^-
ϵ_0	– przenikalność elektryczna próżni
ϵ_r	– względna przenikalność elektryczna
$f(x)$	– funkcja przetwarzania
$f_{og}(c_i)$	– ogólna funkcja szybkości reakcji
$f(c_i)$	– funkcja opisująca zależność szybkości reakcji od składu mieszaniny gazowej przy stałym składzie powierzchni materiału gazoczułego
$f_{sc}(c_i)$	– funkcja opisująca wpływ stanu materiału gazoczułego – struktura, skład, liczba centrów aktywnych na szybkość reakcji
G_b	– konduktancja objętościowa
G_c	– konduktancja całkowita
G_{g21}	– konduktancja w atmosferze gazowej po 21 dniach pracy czujnika
G_{gaz}	– konduktancja w atmosferze gazowej w dniu pomiaru; konduktancja czujnika w powietrzu o szukanej koncentracji oznaczanego gazu
G_{gb}	– konduktancja obszaru międzyziarnowego
G_0	– konduktancja w czystym powietrzu lub w atmosferze gazowej o ściśle określonym składzie – tzw. atmosfera zerowa; konduktancja w syntetycznym powietrzu w dniu pomiaru
G_{021}	– konduktancja w syntetycznym powietrzu w 21 dniach pomiarów
G_s	– konduktancja powierzchniowa
G_{wzg}	– konduktancja względna
$G_{g\%}$	– szybkość względnych zmian konduktancji w atmosferze detekowanego gazu
ΔG	– zmiana energii swobodnej
h	– stała Plancka
\hbar	– $\hbar = h/2\pi$
E_a	– energia aktywacji reakcji chemicznej
k	– stała Boltzmanna; stała szybkości reakcji chemicznej

K	– stała równowagi reakcji chemicznej
L_D	– efektywna długość Debye’a
m	– masa elektronu
n_m	– czas trwania eksperymentu w miesiącach
n_0	– koncentracja elektronów przewodzących w klastrze rodu, m^{-3}
m.p.	– czujnik, w którym obszar warstwy czynnej jest znacznie mniejszy niż obszar grzejnika
n_t	– koncentracja centrów adsorpcji na powierzchni klastra, m^{-2}
μ_n	– ruchliwość ładunku elektrycznego
n	– półprzewodnik typu elektronowego
n	– wykładnik potęgi
n_e	– koncentracja elektronów
N_b	– koncentracja objętościowa wakancji tlenowych
N_c	– koncentracja ładunku powierzchniowego
N_O	– założona koncentracja ładunku powierzchniowego
N_{surf}	– gęstość powierzchniowa wakancji tlenowych
O_2^-	– chemisorbowany jon cząsteczkowy tlenu
O^-	– chemisorbowany jon atomowy tlenu
O^{2-}	– atom tlenu na -2 stopniu utlenienia
O_O^x	– anion O^{2-} w prawidłowej pozycji węzłowej – zgodnie z notacją Krögera–Vinka
O_{ads}^-	– zaadsorbowany jon tlenu
$[O_2^-]$	– koncentracja powierzchniowa jonu O_2^-
$[O^-]$	– koncentracja powierzchniowa jonu O^-
p	– półprzewodnik typu dziurowego
p_{gaz}	– prężność parcjalna gazu
p_{O_2}	– prężność parcjalna tlenu
q	– ładunek elektryczny jonu
R	– stała gazowa
R_{gb}	– rezystancja granicy ziaren
r_n	– szerokość połączenia międzyziarnowego – szyjki
r_z	– promień ziarna
R_b	– rezystancja objętościowa
S	– czułość czujnika
Sn_{Sn}^x	– kation Sn^{+4} w prawidłowej pozycji węzłowej – zgodnie z notacją Krögera–Vinka
Sn'_{Sn}	– kation Sn^{+3} w węzle sieci – zgodnie z notacją Krögera–Vinka

$\text{Sn}_{\text{Sn}}^{\prime\prime}$	– kation Sn^{+2} w węźle sieci – zgodnie z notacją Krögera–Vinka
$\text{Sn}_{\text{Sn}}^{\prime\prime\prime}$	– atom Sn^0 w węźle sieci – zgodnie z notacją Krögera–Vinka
S_{wzg}	– względne zmiany czułości
$S_{\text{wzg } 21}$	– względne zmiany czułości w 21 dniu pracy czujnika
$S_{\text{wzg } x}$	– względne zmiany czułości w dniu pomiarów
$S_{g\%}$	– procentowa szybkość względnych zmian czułości
T	– temperatura bezwzględna
T_{wyp}	– temperatura wypalania
τ_{od}	– czas odpowiedzi
τ_{po}	– czas powrotu
τ_{wyp}	– czas wypalania
Θ	– stopień zapelnienia
ν	– szybkość reakcji
$V_{\text{porów}}$	– objętość porów
$V_{\text{O(surf)}}^{\bullet\bullet}$	– powierzchniowe wakancje tlenowe – zgodnie z notacją Krögera–Vinka
$V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$	– wakancje tlenowe – zgodnie z notacją Krögera–Vinka
$[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]$	– koncentracja wakancji tlenowych
x	– wejściowy sygnał nieelektryczny – fizyczny lub chemiczny
y	– sygnał wyjściowy

1. WSTĘP

Poważnym skutkiem ubocznym szybkiej industrializacji, z którą mamy do czynienia w ostatnich dwóch wiekach, jest znaczne zwiększenie zagrożenia środowiska. Potrzebne są więc czujniki do szybkiej i dokładnej kontroli poziomu skażenia gleby, wody i atmosfery oraz do sterowania procesami technologicznymi. Standardowe pomiary instrumentalne wymagają wyszkolonego personelu, najczęściej drogiej aparatury oraz żmudnego i czasochłonnego przygotowania próbki, co powoduje, że na wyniki analizy trzeba na ogół długo czekać. W przeciwieństwie do tych pomiarów, pomiary z zastosowaniem czujników są proste, tanie i zapewniają szybką odpowiedź. Przemysł energetyczny potrzebuje czujników, które dobierałyby optymalne warunki procesów spalania, ale również czujników kontroli koncentracji produktów spalania. Środki komunikacji z roku na rok wyposażane są w coraz większą liczbę czujników, od których zależy nie tylko efektywność pracy silników spalinowych, poziom emitowanych przez nie szkodliwych substancji, ale przede wszystkim bezpieczeństwo ludzi.

Prace nad czujnikami gazu rozpoczęto już na początku XX wieku. W 1923 roku opracowano pierwszy czujnik katalityczny. Praktycznego zastosowania doczekał się on jednak dopiero czterdzieści lat później. W latach pięćdziesiątych ubiegłego wieku odkryto, że adsorpcja gazów na powierzchni półprzewodników może powodować znaczne zmiany ich konduktancji. Zjawisko to jest podstawą działania chemicznych rezystancyjnych czujników gazu. Te półprzewodnikowe chemiczne czujniki gazów stanowią obecnie bardzo popularną i obszerną grupę detektorów. Są stosowane do detekcji różnych gazów, zarówno toksycznych, jak i wybuchowych. Od ponad dwudziestu lat prowadzone są badania nad nosami elektronicznymi, których głównym elementem detekcyjnym są właśnie tego rodzaju czujniki. Ich zalety, w porównaniu z analizą instrumentalną, to duża szybkość odpowiedzi, możliwość pomiarów bezpośrednio w miejscu emisji zanieczyszczenia, prosta konstrukcja oraz niewielki koszt wytwarzania i użytkowania.

Podstawą działania chemicznych czujników gazów jest zmiana konduktancji (rezystancji) półprzewodnikowego materiału tlenkowego, zależna od składu atmosfery otoczenia. Wartość zmiany konduktancji jest funkcją prężności parcjalej wykrywanego gazu.

Ze względu na bardzo dobrą stabilność fizykochemiczną najczęściej stosowanym materiałem gazoczułym jest dwutlenek cyny. Dotychczas opracowano różne techniki otrzymywania i różne metody domieszkowania półprzewodnikowego SnO₂. Opracowano różne rozwiązania konstrukcyjne czujników i dobrano warunki ich pracy (szczególnie temperaturę) najbardziej odpowiednie do detekcji różnych związków lotnych. Należy przy tym podkreślić, że dwutlenek cyny pełni ważną rolę w innych zastosowaniach, takich jak:

- ◆ ogniwa słoneczne [12, 31, 168, 207, 299, 428],
- ◆ warystory [50, 57, 338, 339],
- ◆ katalizator heterogeniczny [4, 10, 112, 113, 213, 394, 424],
- ◆ materiał na przezroczyste elektrody przewodzące [3, 7, 15, 32, 80, 102, 147, 206, 269, 277, 296, 387, 401, 434],
- ◆ inne [11, 66, 158, 203, 354, 402, 462, 464].

Niniejsza rozprawa jest poświęcona grubowarstwowym chemicznym czujnikom gazów na bazie dwutlenku cyny. Rezystancyjne czujniki gazów powinny charakteryzować się dużą czułością i selektywnością oraz dobrą stabilnością długoczasową. Czas odpowiedzi na zmienne warunki otoczenia powinien być możliwie krótki. Istotną rolę odgrywa również koszt ich wytwarzania. Dotychczas największą wadą rezystancyjnych czujników półprzewodnikowych jest ich niezadowalająca selektywność, związana z różnymi heterogenicznymi reakcjami katalitycznymi zachodzącymi na powierzchni materiałów gazoczułych.

Autor w pracach własnych koncentrował się przede wszystkim na:

- ◆ opracowaniu nowych metod preparatyki znanych już materiałów gazoczułych,
- ◆ opracowaniu metod preparatyki nowych materiałów gazoczułych,
- ◆ ocenie i interpretacji ich właściwości fizykochemicznych,
- ◆ modyfikacji parametrów technologicznych wytwarzania czujników,
- ◆ opracowywaniu nowych konstrukcji czujników,
- ◆ analizie zjawisk fizykochemicznych na podstawie stałoprądowych charakterystyk elektrycznych, wyznaczanych w atmosferze gazowej o zmiennym składzie,
- ◆ ocenie stabilności serii czujników półprzewodnikowych pracujących w warunkach laboratoryjnych,
- ◆ badaniu przyczyn niestabilności czujników.

Czujniki wytwarzano zarówno z materiałów opracowywanych we własnym zakresie, jak i z materiałów wytwarzanych według opisów zawartych w literaturze przedmiotu. Połączenie procesu preparatyki proszków, przygotowania past i wytwarzania sensorów z obszerną charakterystyką fizykochemiczną wyjściowego materiału proszkowego i elektryczną charakterystyką gotowych czujników umożliwiło kompleksowy opis analizowanych obiektów i krytyczne spojrzenie na problemy rozwiązywane dotychczas w niezadowalający sposób.

We wstępnej części pracy omówiono podstawowe parametry użytkowe czujników (czułość, selektywność, czas odpowiedzi, stabilność) i poddano je krytycznej analizie. Dokonano podziału materiałów tlenkowych i scharakteryzowano domieszki modyfikujące materiały gazoczułe. Omówiono mechanizmy przewodnictwa elektrycznego w polikrystalicznych, porowatych materiałach gazoczułych. Warto zauważyć, że do tej pory nie udało się określić uniwersalnej funkcji, określającej zależność konduktancji od składu atmosfery. Dlatego najczęściej zależność wartości sygnału wyjściowego sensora od koncentracji detekowanych gazów wyznacza się eksperymentalnie. Problemy związane z działaniem i pracą chemicznych rezystancyjnych czujników gazu na bazie dwutlenku cyny przewijają się będą w dalszych rozdziałach niniejszej monografii.

Chemiczny rezystancyjny czujnik gazów jest prostym ceramicznym elementem półprzewodnikowym, o którego parametrach decydują właściwości powierzchniowe materiału sensorowego. Zjawiska zachodzące na powierzchni materiału gazoczułego są procesami charakterystycznymi dla katalizy heterogenicznej. Omówienie i porównanie detekcji gazów przy użyciu czujników półprzewodnikowych z procesem typowej katalizy heterogenicznej przedstawiono w rozdziale 3. Ponadto w rozdziale tym zaprezentowano metody modyfikacji (domieszkowania) materiałów gazoczułych i wpływ domieszek na parametry fizykochemiczne półprzewodników gazoczułych.

W rozdziale 4. przedstawiono oddziaływanie gazów, w pierwszej kolejności tlenu, z powierzchnią gazoczułego materiału półprzewodnikowego. Adsorpcja tlenu na powierzchni tego rodzaju materiału powoduje zaginanie się pasm energetycznych w kierunku zależnym od typu półprzewodnika. W zależności od temperatury czujnika tlen ulega adsorpcji fizycznej lub chemicznej. Zależy to również od rodzaju domieszki wprowadzonej do podstawowego materiału gazoczułego. Podano też wyniki badań temperaturowo programowanej redukcji, które powiązано z wynikami badań elektrycznych. Wyznaczono między innymi energię aktywacji stałoprądowego przewodnictwa elektrycznego. Omówiono wpływ gazów innych niż tlen na parametry elektryczne czujników. Uzasadniono, dlaczego zmiany parametrów elektrycznych gazoczułego materiału półprzewodnikowego, spowodowane oddziaływaniem tych gazów, są przyczyną słabej selektywności rezystancyjnych czujników gazu. Szczególnie wiele miejsca poświęcono oddziaływaniu wody z powierzchnią ceramicznego materiału półprzewodnikowego.

Właściwości fizykochemiczne cyny i jej związków z tlenem omówiono w rozdziale 5. Analizowano wpływ parametrów preparatyki proszków na morfologię materiałów gazoczułych (powierzchnię właściwą, rozmiar krystalitów i porowatość). Oceniono, jak sposób domieszkowania wpływa na rodzaj i moc powierzchniowych centrów aktywnych.

Kształtowanie parametrów czujnika półprzewodnikowego zależy od wielu procesów, szczególnie od preparatyki proszków i technologii wytwarzania warstwy gazoczułej (czasu i temperatury wypalania, krotności sitodruku). Badania rentgenowskie, pomiary powierzchni właściwej i porowatości metodą BET (opartą na wykorzystaniu

izotermy adsorpcyjnej BET), obserwacje przy użyciu mikroskopu skaningowego (SEM), spektroskopia w podczerwieni (FTIR), temperaturowo programowana redukcja (TPR) pozwoliły na kompleksową charakterystykę preparowanych materiałów. Ocenę ich właściwości katalitycznych uzyskano w testowej reakcji katalizy heterogenicznej, jaką jest kondensacja dwucząsteczkowa alkoholu pierwszorzędowego.

Parametry czujników zależą zarówno od właściwości fizykochemicznych zastosowanego gazoczułego półprzewodnika, jak i od konstrukcji czujnika.

W kolejnym rozdziale omówiono wpływ stabilności temperatury i jej rozkładu na podłożu oraz rodzaju materiału elektrod na parametry sensorów. Ponadto przeanalizowano wpływ domieszek, szczególnie rodu i tlenku rutenu, na odpowiedź czujników. Wskazano na możliwość stosowania filtrów do poprawy selektywności. Analizowano też wpływ domieszek na stabilność długoczasową czujników.

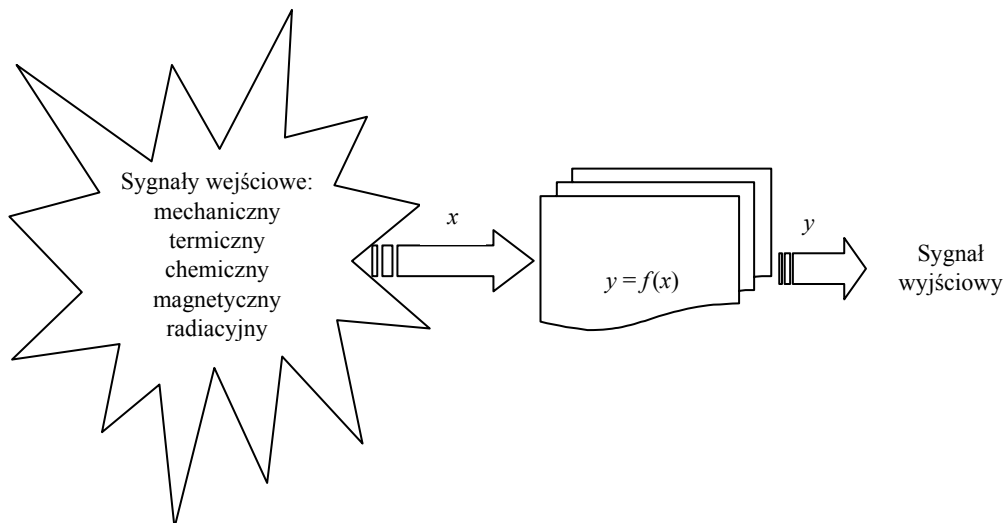
Oryginalne wyniki prac autora nad grubowarstwowymi chemicznymi czujnikami gazów opisano w rozdziałach 6. i 7. Na ich podstawie i na podstawie danych literaturowych zaproponowano kierunki prowadzenia dalszych badań nad poprawą parametrów czujników rezystancyjnych, a szczególnie ich selektywności.

2. CHEMICZNE PÓLPRZEWODNIKOWE CZUJNIKI GAZÓW

2.1. DEFINICJA CZUJNIKA

Czujnik (*sensor*) to w systemach czasu rzeczywistego cyfrowy lub analogowy element automatyki, występujący między sterowanym urządzeniem a komputerem (mikrokontrolerem), wysyłający do komputera sygnały o stanie urządzenia [343].

Według innej definicji – czujnik to przyrząd pomiarowy, przekształcający pewne mierzone wielkości nieelektryczne na dogodny do pomiaru sygnał elektryczny lub inny „sygnał” fizyczny (masa, wielkości optyczne). Powinien on odwzorowywać za pomocą funkcji $y = f(x)$ w sposób jednoznaczny wejściowy sygnał nieelektryczny x (fizyczny lub chemiczny) na sygnał wyjściowy y (rys. 2.1) [234].



Rys. 2.1. Ogólny schemat działania czujnika

Funkcja $f(x)$ jest nazywana funkcją przetwarzania. Opisuje ona wzajemne przyporządkowanie między sygnałem wejściowym x a wielkością wyjściową y , które powinno być ciągłe i monotoniczne. Oznacza to, że czujniki, reagując na zmianę parametru zewnętrznego x , powinny zmieniać przynajmniej jedną ze swych właściwości.

2.2. KLASYFIKACJA CZUJNIKÓW

Czujniki można sklasyfikować według wielu kryteriów. Najczęściej stosowane kryteria to: rodzaj sygnału wyjściowego, sposób działania, przeznaczenie, zastosowany materiał, technologia wykonania. Najogólniej, w zależności od rodzaju sygnału działającego na materiał czujnikowy, sensory można podzielić na fizyczne i chemiczne (tab. 2.1).

Tabela 2.1. Podział czujników według sygnału wejściowego

CZUJNIK			
Sygnał wejściowy x		Funkcja przetwarzania	Sygnał wyjściowy y
fizyczny	chemiczny		
Mechaniczny	„obecność”	$\rightarrow\rightarrow\rightarrow y = f(x) \rightarrow\rightarrow\rightarrow$	elektryczny
Termiczny	koncentracja		termiczny
Magnetyczny	pH		optyczny
Radiacyjny	wilgotność		chemiczny

W czujnikach fizycznych sygnałem oddziałującym na materiał czujnikowy jest zewnętrzny parametr fizyczny x , np. ciśnienie, przyspieszenie, przemieszczenie, naprężenie mechaniczne, temperatura, natężenie pola magnetycznego, natężenie promieniowania elektromagnetycznego.

W czujnikach chemicznych sygnałem wejściowym jest obecność danej substancji, przekroczenie dopuszczalnej koncentracji gazu lub par związków organicznych, składników cieczy, poziom kwasowości i wilgotność. Według IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) czujnik chemiczny jest urządzeniem, w którym chemiczny sygnał wejściowy zostaje przetworzony na użyteczny analitycznie sygnał wyjściowy zależny od rodzaju czujnika (tab. 2.2).

Każdy czujnik chemiczny musi zawierać minimum dwa podstawowe elementy – część receptorową i część przetwornikową (aktuatorową).

W części receptorowej warstwa aktywna chemicznie reaguje z oznaczanym czynnikiem, w wyniku czego ulegają zmianie jej parametry. Ta zmiana jest przekształcana w sygnał z zastosowaniem przetwornika. Główną rolą przetwornika jest konwersja mierzonej wielkości chemicznej na użyteczny sygnał wyjściowy, np.:

- ◆ elektryczny,
- ◆ optyczny,
- ◆ akustyczny.

Wśród chemicznych czujników można wyróżnić trzy najważniejsze podgrupy:

- ◆ czujniki elektrochemiczne,
- ◆ biosensory,
- ◆ chemiczne rezystancyjne czujniki gazów (zarówno toksycznych jak i wybuchowych).

Tabela 2.2. Rodzaje czujników chemicznych i ich charakterystyczne sygnały wyjściowe

Rodzaj czujnika chemicznego	Sygnał wyjściowy y
Elektrochemiczny z elektrolitem ciekłym	siła elektromotoryczna, prąd, konduktancja, ładunek
Elektrochemiczny z elektrolitem stałym	siła elektromotoryczna, prąd
Chemiczny rezystancyjny	konduktancja
Chemiczny pojemnościowy	pojemność
Kalorymetryczny	ciepło adsorpcji lub reakcji
Czuły na masę	masa zaadsorbowanej substancji, częstotliwość rezonansowa
Optochemiczny lub fotochemiczny	zmiana parametrów optycznych fali o danej długości

Czujniki elektrochemiczne to najstarsza i największa grupa sensorów chemicznych. Ze względu na rodzaj mierzonego sygnału elektrycznego w grupie tej wyróżnia się czujniki:

- ◆ potencjometryczne (pomiar różnicy potencjałów między elektrodą roboczą (pracującą) a referencyjną) [14, 138, 139, 336, 350, 417*, 418, 438, 459],
- ◆ amperometryczne (pomiar natężenia prądu) [195, 196, 297, 298],
- ◆ konduktometryczne (pomiar przewodnictwa) [93, 244, 295, 373, 382, 467],
- ◆ kulometryczne (pomiar ładunku elektrycznego przeniesionego w wyniku procesów elektrodowych) [279].

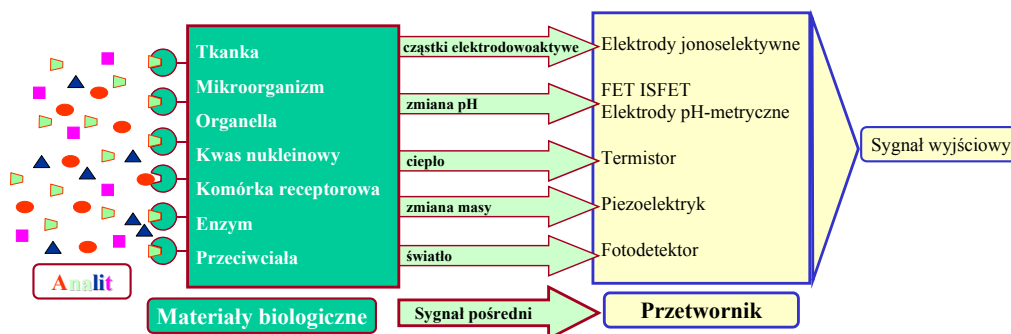
Inny podział czujników elektrochemicznych wiąże się ze stanem skupienia stosowanych w nich elektrolitów. Z tego powodu rozróżnia się czujniki elektrochemiczne z elektrolitem ciekłym lub elektrolitem stałym.

Chemiczne rezystancyjne czujniki gazów ze względu na bardzo duże zapotrzebowanie i prostotę konstrukcji są grupą sensorów najczęściej badanych w ostatnich czterdziestu latach chociaż komercyjnie są już dostępne od 1962 roku [391]. Są one także podstawowymi elementami nosów elektronicznych.

Bioczujniki (biosensory) to obecnie jedna z bardzo intensywnie rozwijanych grup czujników. Są one elementami wyposażenia urządzeń służących do szybkiej i precy-

* Drukiem pogrubionym zaznaczono publikacje, w których współautorem (lub autorem) jest autor niniejszej monografii.

zyjnej oceny stanu zdrowia pacjentów. Przedrostek „bio” mówi, że jednym z elementów tego rodzaju czujnika jest materiał biologiczny, który ma bezpośredni kontakt z analizowaną substancją (analitem). Materiałem biologicznym w tych sensorach może być tkanka, mikroorganizm, organella, kwas nukleinowy, komórki receptorowe, enzymy, przeciwciała itp. Biosensory są integralnie połączone z fizykochemicznym przetwornikiem lub z mikrosystemem chemicznym, optycznym, elektrochemicznym, termometrycznym, piezoelektrycznym (rys. 2.2). Uzyskane za ich pomocą elektryczne sygnały wyjściowe są proporcjonalne do koncentracji oznaczanej substancji w analizie lub koncentracji grup z nią związanych. Specyficzne oddziaływanie składników analitu z biologiczną warstwą immobilizowaną na powierzchni sensora powoduje zmiany fizykochemiczne, które mogą być wykrywane i mierzone przez przetwornik. Sygnał wyjściowy może mieć charakter jakościowy lub ilościowy [231, 244, 347, 353, 379, 380, 382, 420, 451].



Rys. 2.2. Schemat działania biosensora

2.3. RYS HISTORYCZNY ROZWOJU CHEMICZNYCH CZUJNIKÓW GAZU

Historia rozwoju chemicznych czujników gazu rozpoczęła się w latach dwudziestych ubiegłego stulecia, gdy w 1923 roku opracowano tzw. pelistor, czyli katalityczny detektor gazów palnych (tab. 2.3). Początkowo elementy te określano różnie. Z biegiem czasu w języku angielskim powszechnie zaczęto posługiwać się terminem „sensor”, w języku polskim zaś terminami „czujnik”, „detektor” lub również „sensor”. Idea chemicznych rezystancyjnych czujników gazu powstała w roku 1952, gdy Brattain i Bardeen jako pierwsi opisali gazoczułe właściwości germanu [36]. W roku 1961 w okolicy jeziora Kawaguchi (Japonia) nastąpiła w zakładach petrochemicznych, eksplozja gazu, w wyniku której zginęło ośmiu pracowników. Wskutek tego rozpoczęto niesłychanie intensywne poszukiwania taniego, przenośnego miernika gazów wybu-

chowych i palnych. W pierwszych chemicznych rezystancyjnych czujnikach gazu jako materiał gazoczuły zastosowano tlenek cynku [365]. W tym samym czasie Nauoshi Taguchi stwierdził, że do tego celu można również stosować spiek dwutlenku cyny [391, 392, 393] i zaproponował prototyp takiego czujnika. W 1962 założył on firmę Figaro, która rozpoczęła produkcję sensorów na bazie dwutlenku cyny (TGS – *Taguchi Gas Sensors*). Pierwsze czujniki firma Figaro produkowała, opierając się na standardowej technologii ceramicznej. Obecnie oferuje ona również czujniki wytwarzane techniką warstw grubych [104].

W 1967 roku Shaver [369] i Loh [273, 274] pokazali, że czułość rezystancyjnych chemicznych czujników gazów jest zwiększana przez dodatki takich metali jak platyna, pallad, iryd czy rod. Wpływ dodatków modyfikujących na właściwości materiałów gazoczułych został potwierdzony i pojawiło się wiele propozycji stosowania domieszek różnych metali, tlenków czy też ich kombinacji. Problem ten dokładnie omówiono w rozdziale 6.

Tabela 2.3. Historia rozwoju czujników chemicznych [364]

Rok	Rodzaj czujnika	Autor
1	2	3
1923	katalityczny czujnik gazów palnych (pelistor)	Jonson
1930	praktyczne zastosowanie elektrody szklanej do pomiarów pH	MacInnes
1938	czujnik wilgotności na warstwie LiCl	Dunmore
1952	czujnik gazu typu ogniwa galwanicznego	Hersch
1957	teoria ogniwa elektrochemicznego ze stałym elektrolitem	Wagner
1961	czujnik na bazie elektrolitu stałego (na bazie stabilizowanego dwutlenku cyrkonu)	Weissburt i Ruka
1961	elektroda jonoselektywna	Pungor
1962	podstawowa koncepcja biosensorów	Clark
1962	rezystancyjny półprzewodnikowy czujnik gazów	Seiyama
1962	rezystancyjny półprzewodnikowy czujnik gazów	Taguchi
1964	czujnik piezoelektryczny na kryształach kwarcu	King
1964	praktyczne zastosowanie termistorów jako czujników gazu (Shingenshisky)	Denshisokki Co.
1964	pierwszy „elektroniczny nos” oparty o reakcje red-ox zapachów zachodzące na elektrodzie	Wilkins i Hatman
1965	praktyczne zastosowanie katalitycznych czujników gazu	Riken-Keiki Co.
1965	modulacja konduktancji i potencjału elektrycznego przez związki zapachowe	Draviecks, Rotter, Buck i inni
1966	czujnik glukozy	Updike i Hicks
1967	praktyczne zastosowanie tlenkowych półprzewodnikowych czujników gazów	Figaro Eng. Inc.
1967	praktyczne zastosowanie elektrody jonoselektywnej	Metrimpex Co.
1970	ISFET – jonoczuły tranzystor polowy	Bergfeld
1970	światłowodowy czujnik gazu	Harsick
1974	praktyczne zastosowanie potencjometrycznego elektrochemicznego czujnika gazu	Belanger

1	2	3
1975	czujnik wodoru – tranzystor polowy (FET) z bramką Pd	Lundström
1976	praktyczne zastosowanie czujników tlenu w motoryzacji	Bosch Co.
1976	praktyczne zastosowanie ceramiki $MgCr_2O_4-TiO_2$ w czujniku wilgotności	Matsushita Elec. Ind. Co.
1976	praktyczne zastosowanie czujnika typu FET z bramką Pd	Lundström
1977	FET – czujnik enzymatyczny (po raz pierwszy użyto terminu <i>biosensor</i>)	Janata
1982	koncepcja elektronicznego nosa na bazie rezystancyjnych czujników gazu	Persaud & Dodd
1983	pierwsze międzynarodowe sympozjum czujników chemicznych (Fukuoka)	
1985	praktyczne zastosowanie ISFET-a	Kuraray Co.
1985	zastosowanie matrycy czujników chemicznych w inteligentnym nosie elektronicznym do rozróżniania zapachów	Ikegami i inni

Od pierwszej informacji na temat półprzewodnikowego rezystancyjnego czujnika gazu wielu naukowców poświęciło badaniu tych elementów wiele pracy i środków. W wyniku rozległych prac badawczych zaproponowano wykorzystanie w tym celu różnych materiałów gazoczułych. Są to zarówno materiały nieorganiczne, jak i organiczne. Najczęściej jednak, ze względu na swoje właściwości fizykochemiczne, są to proste lub złożone tlenki różnych metali, głównie *d*-elektronowe, wykazujące właściwości półprzewodnikowe [144, 293, 342]. W wyniku tych prac przeanalizowano także wpływ wielu domieszek modyfikujących właściwości katalityczne różnych materiałów gazoczułych. Od czterdziestu lat ciągle jednak najpowszechniej jest badany i stosowany polikrystaliczny dwutlenek cyny.

2.4. WYMAGANIA UŻYTKOWE

Podobnie jak różnym elementom elektronicznym, tak i czujnikom chemicznym stawia się wiele wymagań. Szczególnie trudne wymagania stawia się czujnikom gazów toksycznych i wybuchowych, gdyż od dokładności ich działania zależy bezpieczeństwo i życie człowieka. Oprócz podstawowych wymagań, takich jak dokładność i powtarzalność wskazań, definiowanych jak dla każdego pomiaru, powinny one spełniać wiele wymagań dodatkowych, takich jak:

- ◆ odpowiednia czułość (ang. *sensitivity*) – nachylenie krzywej odpowiedzi sensora, wyrażone jako wartość sygnału przypadająca na jednostkę stężenia (koncentracji),
- ◆ krótki czas odpowiedzi (ang. *response time*) – czas mierzony od momentu zmiany koncentracji gazu aż do chwili, gdy wyjściowy sygnał sensora osiągnie (najczęściej) 90% wartości końcowej,
- ◆ dobra selektywność (ang. *selectivity* lub *cross sensitivity*) – zdolność sensora do pomiaru stężenia jednego składnika chemicznego w obecności innych,

- ◆ szeroki zakres dynamiczny (ang. *dynamic range*) – zakres stężeń, w którym sygnał wyjściowy różni się od poziomu szumów i zależy od koncentracji gazu,
- ◆ stabilność długoczasowa i długi czas życia (ang. *life time*) – przedział czasu, podczas którego sensor pracuje poprawnie, tj. zachowuje swoje parametry w dopuszczalnym zakresie,
- ◆ małe zużycie mocy,
- ◆ bezpieczeństwo zastosowania,
- ◆ opłacalność ekonomiczna.

W zasadzie element jest czujnikiem, gdy generowany przezeń sygnał wyjściowy jest względnie duży (**odpowiednia czułość**) i zmienia się przy zmianach sygnału wejściowego. Ten efekt powinien być odwracalny, tzn. przy zaniku sygnału wejściowego wartość sygnału wyjściowego powinna powrócić do wartości początkowej w sposób powtarzalny (brak histerezy). Czułość pomiarową czujnika S definiuje się jako pochodną funkcji przetwarzania po mierzonej wielkości nieelektrycznej ($S = df/dx$). Zwykle trudno jest jednak uzyskać analityczną postać funkcji przetwarzania rezystancyjnego czujnika gazów. Dlatego parametr ten definiuje się na dwa sposoby:

- ◆ jako stosunek wartości sygnału wyjściowego do wartości początkowej, np. w rezystancyjnych czujnikach gazów

$$S = \frac{G_{\text{gaz}}}{G_0}, \quad (2.1)$$

gdzie:

G_{gaz} – konduktancja czujnika w powietrzu o szukanej koncentracji oznaczanego gazu,
 G_0 – konduktancja w czystym powietrzu lub w atmosferze gazowej o ściśle określonym składzie (tzw. atmosfera zerowa),

- ◆ albo jako

$$S = \frac{G_{\text{gaz}} - G_0}{G_0} = \frac{G_{\text{gaz}}}{G_0} - 1. \quad (2.2)$$

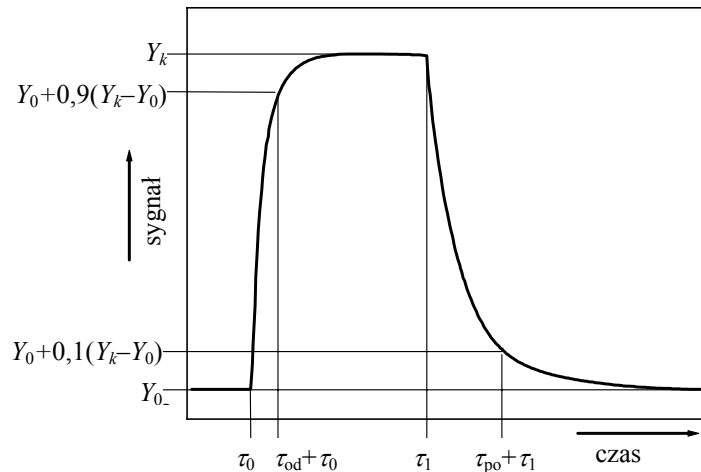
Zbyt mała czułość detektora może stanowić zagrożenie, a zbyt duża często powoduje fałszywe alarmy, narażając użytkowników na straty i niedogodności. Na współczesnym poziomie technologii problem czułości jest już właściwie rozwiązany.

Szybkość odpowiedzi (ang. *response time*) τ_{od} , czyli czas ustalenia się wartości sygnału wyjściowego po zmianie wartości ustalonej dla danego sygnału wejściowego. Powinien on być jak najkrótszy. Również czas powrotu (ang. *recovery time*) τ_{po} do wartości początkowej sygnału wyjściowego powinien być krótki.

Najczęściej przyjmuje się, że czas odpowiedzi τ_{od} to czas potrzebny do osiągnięcia przez układ 0,9 wartości różnicy między ustalonymi równowagowymi sygnałami Y_0 i Y_k . Analogicznie, czas powrotu τ_{po} to czas potrzebny do osiągnięcia 0,9 różnicy między stanami ustalonymi Y_k i Y_0 (rys. 2.3).

Wymaga się, aby czas zadziałania czujników używanych do zapewniania bezpieczeństwa był krótszy niż 10 s. W przypadku czujników regulujących stosunek paliwa

do powietrza w silniku samochodowym (tzw. czujnikach *lambda*) czas odpowiedzi powinien być rzędu milisekund.



Rys. 2.3. Typowy czasowy przebieg zmian sygnału wyjściowego y czujnika przy skokowej zmianie sygnału wejściowego r

Selektywność to bardzo istotny parametr różnego rodzaju chemicznych czujników gazów. Czujniki powinny charakteryzować się dobrą selektywnością, tzn. reagować na zmiany oznaczanego gazu lub danej grupy gazów. Na przykład detektor alkoholu stosowany przez służby czuwające nad bezpieczeństwem ludzi, szczególnie na drogach, powinien reagować tylko na obecność tego związku chemicznego. Stosowany zaś w mieszkaniach czujnik metanu powinien reagować nie tylko na zmiany koncentracji metanu, ale również jego homologów. Nie powinien natomiast odpowiadać np. na obecność alkoholu lub środków zapachowych.

Selektywność czujnika zależy od efektywności części receptorowej, ponieważ część przetwornikowa nie wykazuje selektywności chemicznej!

Dzięki różnym zabiegom technologicznym, konstrukcyjnym i różnym technikom pomiarowym można osiągać, jak już wspomniano, zadowalającą czułość rezystancyjnych czujników gazu (np. przez wprowadzanie domieszek do materiału gazoczułego). Nadal jednak nie został rozwiązany problem selektywności tych elementów [41, 170].

W latach siedemdziesiątych ubiegłego stulecia przebadano wiele materiałów, poszukując materiału najwłaściwszego, charakteryzującego się dobrą stabilnością fizykochemiczną, łatwego w preparatyce, taniego i zapewniającego odpowiednią czułość. Jako najbardziej obiecujący wybrano dwutlenek cyny i jemu poświęcono największą liczbę prac. Ponieważ zarówno w produkcji, jak i w badaniach nie osiągnięto zadowalających parametrów czujników, w dalszym ciągu trwają więc poszukiwania i badania różnych materiałów, nie tylko prostych, ale także o bardziej złożonym składzie. Bada-

nia prowadzi się w celu opracowania materiałów optymalnych z punktu widzenia czułości względem określonego gazu, przy zagwarantowaniu dużej selektywności. Krytyczna analiza literatury na temat dwutlenku cyny pozwala jednak przypuszczać, że żaden nowy materiał gazoczuły również nie będzie spełniał wszystkich wymagań stawianych chemicznym czujnikom półprzewodnikowym. Aby dany materiał mógł spełniać jak największą liczbę wymagań, konieczna jest właściwa jego modyfikacja. W przypadku nowo opracowywanego materiału jest to ogromnie trudne zadanie, choćby ze względu na ogromną liczbę dostępnych domieszek i sposobów domieszkania. Z uwagi na charakter zjawisk fizykochemicznych, zachodzących podczas detekcji gazów w czujnikach chemicznych, problem absolutnej selektywności zawsze w nich wystąpi, niezależnie od zastosowanego materiału gazoczułego. Materiał gazoczuły pełni rolę warstwy katalitycznej w czujniku, a zjawiska chemiczne zachodzące w warstwie receptorowej podczas detekcji gazu są, jak już wspomniano, typowe dla katalizy heterogenicznej. Mimo że procesy katalityczne znane są od prawie 200 lat, dobór katalizatorów nadal odbywa się w mniejszym lub większym stopniu na drodze empirycznej [148]. Wykorzystując powszechnie stosowany SnO_2 można – zdaniem autora – uzyskać satysfakcjonującą selektywność, jak to pokazano w dalszych rozdziałach pracy.

Poprawę selektywności, niezależnie od zastosowanego materiału gazoczułego, można również uzyskać przez:

- ◆ zapewnienie jednorodnego rozkładu temperatury w obszarze warstwy czynnej (rozd. 6.),
- ◆ zastosowanie odpowiednich domieszek modyfikujących (rozd. 6.)
- ◆ zastosowanie filtrów katalitycznych (rozd. 6.).

Ponadto, jak to pokazano w rozdziale dotyczącym stabilności długoczasowej, poprawnie wykonane czujniki grubowarstwowe na bazie dwutlenku cyny charakteryzują się bardzo dobrą stabilnością (rozd. 7.).

Z tych powodów w pracy przedstawiano wyniki wielu prowadzonych badań nad materiałami opartymi na dwutlenku cyny. Uzyskiwane wyniki badań dwutlenku cyny można odnosić do wyników innych ośrodków badawczych. Ponadto pewne domieszki, jako niespełniające swoich zadań, można pominąć. Równocześnie wiedza nabyta przy pracy z materiałami na bazie dwutlenku cyny pozwala stwierdzić, że jest to materiał o bardzo dobrych właściwościach gazoczułych. Nie należy jednak zaprzestawać poszukiwań nowych materiałów, gdyż jest to jedna z dróg poprawy selektywności i poszerzenia spojrzenia na zjawiska decydujące o parametrach czujników.

Stabilność długoczasowa to jeden z czynników decydujących o możliwości wprowadzenia elementu na rynek. Wymaga się, aby nieprzerwany czas pracy czujnika był półroczny, chociaż oczywiście lepszy jest dłuższy. Ten parametr zależy od wielu czynników i musi być ściśle określony. Najczęściej podawane są procentowe zmiany wskazań czujnika w ciągu określonego czasu (np. miesiąca). Ponieważ parametry czujników zmieniają się w czasie, dlatego często zaleca się kalibrację tych urządzeń.

Małe zużycie mocy to wymaganie istotne w miejscach szczególnie narażonych na niebezpieczeństwo, na przykład w kopalniach nie dopuszcza się do stosowania czujników potrzebujących mocy zasilania większej od 0,5 W. Również w przenośnych detektorach jest to ważny parametr, gdyż od niego zależy ciężar i koszt eksploatacji urządzenia. Postęp w technologii elektronicznej umożliwia wykonywanie miniaturowych czujników gazu, co powoduje zmniejszenie zapotrzebowania na energię elektryczną. Postęp w inżynierii materiałowej pozwala natomiast na wykonywanie małych i lekkich akumulatorów, o dużej pojemności elektrycznej [325]. W technice sensorowej coraz łatwiej jest więc zrealizować wymaganie małego zużycia mocy.

Bezpieczeństwo użytkowania czujników gazu zależy przede wszystkim od temperatury ich pracy. Większość z nich prawidłowo funkcjonuje w podwyższonej temperaturze, co jest szczególnie niebezpieczne przy pracy w środowisku gazów wybuchowych lub palnych.

Oplacalność ekonomiczna jest parametrem bardzo istotnym w warunkach gospodarki rynkowej. Wymaga się, aby produkcja czujników była tania, a ich konstrukcja pozwalała na łatwe połączenie z innymi elementami elektronicznymi.

Analizując wymagania użytkowe rezystancyjnych czujników gazów, a wśród nich czujników opartych na SnO_2 , należy zauważyć, że nie spełniają one wszystkich powyższych wymagań na zadowalającym poziomie. Szczególnie dotyczy to ich:

- ◆ małej selektywności (dużej czułości skrośnej – ang. *large cross sensitivity*); czujniki w danych warunkach odpowiadają jednocześnie na obecność wielu gazów obecnych w otoczeniu,
- ◆ wrażliwości na wpływ pary wodnej,
- ◆ ograniczonej stabilności długoczasowej, szczególnie w środowisku agresywnym.

Wymienione wady chemicznych rezystancyjnych czujników gazu często zawężają pole ich zastosowań.

Ze względu na te niedoskonałości obecnie prace badawcze w świecie prowadzi się w następujących kierunkach:

- ◆ poszukiwanie nowych domieszek, modyfikujących właściwości stosowanych już materiałów gazoczułych [13, 287],
- ◆ poszukiwanie nowych materiałów, równie stabilnych chemicznie jak SnO_2 , ale selektywnie odpowiadających na określone gazy [285],
- ◆ poszukiwanie filtrów i membran jako barier dyfuzyjnych dla interferujących cząsteczek [301, 413],
- ◆ poszukiwanie nowych technik pomiarowych lub wykorzystywanie pomiaru nietypowych parametrów elektrycznych warstw gazoczułych, np. pracy wyjścia [329, 359],
- ◆ budowa matryc czujnikowych, wykorzystujących parametryczne lub nieparametryczne metody rozpoznawania wzorca (np. sieci neuronowe) [5, 290].

2.5. MATERIAŁY GAZOCZUŁE

Podstawowym elementem każdego czujnika rezystancyjnego jest materiał gazoczuły. Jak już wspomniano wcześniej, materiałem najczęściej stosowanym w tego typu czujnikach jest dwutlenek cyny (tab. 2.4), będący również typowym katalizatorem w wielu reakcjach heterogenicznych [59, 111, 113, 112, 169].

Tabela 2.4. Wybrane rodzaje techniki formowania, rodzaje materiałów gazoczułych i rodzaje domieszek stosowanych w chemicznych rezystancyjnych czujnikach różnych gazów

Material/postać warstwy gazoczułej	Domieszka	Wykrywane gazy	Literatura
1	2	3	[4]
SnO ₂ /monokryształ	Sb, Gd	CO	[453]
SnO ₂ /ceramika	Pt, Pd	CO	[363]
SnO ₂ /ceramika	Ag	H ₂	[458]
SnO ₂ /ceramika	Pd, ThO ₂	CO	[322]
SnO ₂ /ceramika	PdO, MgO, ThO ₂	CO	[323]
SnO ₂ /ceramika	siarczanowanie	H ₂ S, węglowodory	[237]
SnO ₂ /ceramika	CuO	H ₂ S	[83], [400]
SnO ₂ /ceramika	Pt, Pd, Ag	H ₂ , CO, CH ₄	[214]
SnO ₂ /ceramika	Pd, Al ₂ O ₃ , Nb ₂ O ₅	CH ₃ CN, CO	[62]
SnO ₂ /warstwa cienka		CO	[238]
SnO ₂ /warstwa cienka	In, V, Pt, In	NO ₂ , CO	[275]
SnO ₂ /warstwa cienka	Pd	H ₂	[331]
SnO ₂ /warstwa cienka	Sb ₂ O ₃ , Au	H ₂	[2]
SnO ₂ /warstwa cienka	Pt, In, Sb, V, Ni	CO, NO _x	[375]
SnO ₂ /warstwa cienka	Pt, Sb	CO	[6]
SnO ₂ /warstwa gruba	RuO ₂ , Pt	CH ₄	[253]
SnO ₂ /warstwa cienka	Ag	H ₂	[468]
SnO ₂ /warstwa cienka	Pd	CH ₃ COOH	[235]
SnO ₂ /warstwa cienka		AsH ₃	[300]
SnO ₂ /warstwa cienka		C ₂ H ₅ OH	[429]
SnO ₂ /warstwa cienka		NO ₂ , NO _x	[357]
SnO ₂ /warstwa cienka	Cd	NO ₂ , NO _x	[367]
SnO ₂ /warstwa cienka	Pt, In, Al	CO, NO _x	[356]
SnO ₂ /warstwa cienka	Fe, Au	H ₂ , CO	[324]
SnO ₂ /warstwa gruba	Sb ₂ O ₃	H ₂	[461]
SnO ₂ /warstwa gruba	Pt _{czerni} (czerń platynowa)	CH ₄	[250]
SnO ₂ /warstwa gruba	Pd, Bi, AlSiO ₃	NH ₃	[72]
SnO ₂ /warstwa gruba	Pt _{czerni} , Rh, Pd	C ₂ H ₅ OH	[419]
SnO ₂ /warstwa gruba	ThO ₂ +SiO ₂	CO	[345]
SnO ₂ /warstwa gruba	Pt	CO	[99]
SnO ₂ /warstwa gruba	CeO ₂ , Rh	CO, CH ₄	[256]
SnO ₂ /warstwa gruba	Pd	CH ₄	[287]
SnO ₂ /warstwa gruba	CeO ₂ , Rh	CH ₄	[414]
SnO ₂ /warstwa gruba	Pt, Pd	CO, NO ₂	[20]

1	2	3	4
SnO ₂ /warstwa gruba	Pd, Bi, AlSiO ₃	CH ₃ COOH	[72]
SnO ₂ /warstwa gruba	Bi ₂ O ₃	CO	[84]
SnO ₂ /warstwa gruba		H ₂ S	[239]
SnO ₂ /warstwa gruba	Bi ₂ O ₃	NO ₂ , NO _x	[443]
SnO ₂ /warstwa gruba	Pd	CCl ₄ , NO ₂ , NO _x	[421]
SnO ₂ /warstwa gruba		NH ₃	[263]
SnO ₂ /warstwa gruba	Pd	CO	[63]
SnO ₂ /warstwa gruba		NO ₂ , NO _x	[116]
SnO ₂ /warstwa gruba	In	NO ₂ , NO _x	[440]
Ga ₂ O ₃ /warstwa cienka		CO	[361]
Ga ₂ O ₃ /warstwa cienka		CO, CH ₄	[108]
SrTiO ₃ /warstwa cienka	Ta, Al	CO, CO ₂ , H ₂ , H ₂ O, CH ₄	[125]
V ₂ O ₅ ·TiO ₂ /warstwa gruba		CH ₄ , CO	[49]
In ₂ O ₃ /warstwa cienka		CO	[238]
α-Fe ₂ O ₃	Zn, Sn, SO ₄ ²⁻	CO	[162]
α-Fe ₂ O ₃ /warstwa cienka		NO ₂	[172]
α-Fe ₂ O ₃ /warstwa cienka		C ₂ H ₅ OH	[270]
ZnO/warstwa cienka	Pd	C ₂ H ₅ OH	[188]
Ca _x La _{1-x} FeO ₃ /ceramika		C ₂ H ₅ OH, LPG	[268]
FeNbO ₄		H ₂ , H ₂ S	[115]
WO ₃ /warstwa cienka		NO ₂	[43]
MoO ₃ /warstwa cienka		NO ₂	[103]
α-Fe ₂ O ₃ /ceramika		CO	[51]
ZnO/warstwa gruba	Sb	H ₂ , CO, CH ₄	[78]
V ₂ O ₅	ZrO ₂	LPG	[289]
Al ₂ O ₃	V ₂ O ₅	NO _x , LPG	[183]
In ₂ O ₃	Rb ₂ O	CO	[455]
TiO ₂ /warstwa gruba	Nb, Cr	O ₂	[368]
LaFeO ₃ /warstwa gruba lub SmFeO ₃ /warstwa gruba		CO, NO ₂	[285]
TiO ₂ /warstwa gruba	Nb	CO, NO _x	[48]
TiO ₂ ·WO ₃ /warstwa cienka		NO ₂	[102]
TiN/warstwa cienka		NH ₃	[329]
WO ₃ /warstwa cienka		H ₂ S	[377]
AgCl		NH ₃	[242]
Cr _{1,8} Ti _{0,2} O ₃		NH ₃	[308]
Cr _{2-x} Ti _x O _{3+δ}		NH ₃	[197]
ZnO	RuO ₂	NH ₃	[13]
TiO ₂		NH ₃	[282]
TiO ₂ /warstwa cienka lub gruba	Nb	CO	[151]
WO ₃ /warstwa gruba Co ₃ O ₄ /warstwa gruba AlVO ₄ /warstwa gruba		CO, CH ₄	[344]
In ₂ O ₃ , SnO ₂ /warstwa cienka	Pt, Pd	H ₂ , C ₂ H ₅ OH	[342]
TiO ₂ ·SnO ₂ /ceramika		H ₂ , CH ₄	[466]
Sn _x Ti _{1-x} O ₂ /ceramika Sn _x Ti _{1-x} O ₂ /warstwa cienka		H ₂	[346]

Wyniki licznych badań pokazały, że na powierzchni tlenków katalizujących reakcje utleniania jest obecny słabo lub silnie zaadsorbowany tlen [60, 330, 352, 436]. Na podstawie badań metodami EPR (spektroskopia elektronowego rezonansu paramagnetycznego) i pomiaru potencjału powierzchniowego uważa się powszechnie, że na powierzchni tlenków metali *d*-elektronowych, na powierzchni metali osadzonych na nośnikach tlenkowych oraz na niektórych tlenkach pierwiastków bloku *s* (tlenek magnezu) lub *p* (dwutlenek krzemu) tlen występuje w postaci jonów O_2^- i O^- . Analiza trwałości tych jonów tlenu wykazała, że mogą być one trwałe tylko w postaci zaadsorbowanej [33]. Doświadczalnie stwierdzono, że w temperaturze około 400 K na powierzchni tlenków występują jony O_2^- , natomiast w temperaturze około 650 K występują jony O^- . Jon O^{2-} w formie zaadsorbowanej nie jest trwały. Trwały jest tylko po wbudowaniu w sieć krystaliczną materiału [33].

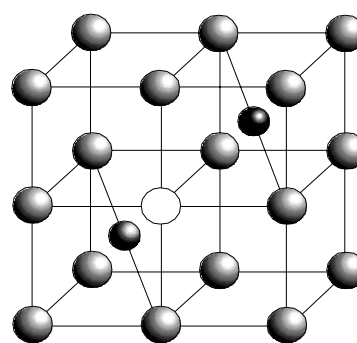
W zależności od charakteru tlenków i głównej postaci jonowej tlenu chemisorbowanego na ich powierzchni, wykorzystywane zarówno w katalizie heterogenicznej, jak i w technice sensorowej materiały tlenkowe można podzielić na [33]:

- ♦ tlenki metali przejściowych wykazujące właściwości charakterystyczne dla półprzewodników typu *p*; kationy metali w tych tlenkach w wyniku adsorpcji chemicznej tlenu mogą zwiększać swój stopień utlenienia przekazując elektrony do cząsteczki tlenu; do tej grupy należą NiO, MnO, FeO, Fe₂O₃, Co₃O₄; w wyniku chemisorpcji na tych tlenkach łatwo powstają formy jonowe tlenu bogate w elektrony (O^- i O^{2-}),

- ♦ tlenki wykazujące właściwości charakterystyczne dla półprzewodników typu *n* (TiO₂, ZnO, SnO₂); w wyniku chemisorpcji na ich powierzchni powstają przede wszystkim jony O_2^- i O^- ,

- ♦ tlenki, które nie adsorbują tlenu cząsteczkowego; materiały te absorbują tlen po uprzednim zredukowaniu; ten proces adsorpcji tlenu można traktować jako przeciwny do redukcji, zaś w jego wyniku następuje wbudowywanie tlenu w wakacje powierzchniowe,

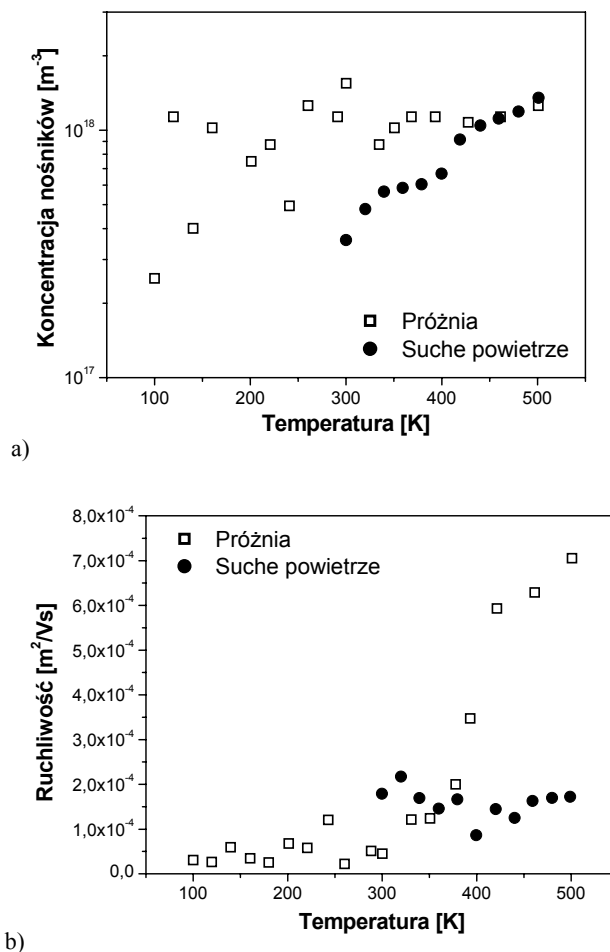
- ♦ tlenki, które nie adsorbują tlenu na swojej powierzchni, ponieważ tworzące je jony metali nie ulegają redukcji, ale które mają dużą ilość wakacji tlenowych, mimo że uprzednio nie zostały zredukowane. Duża liczba wakacji w tych materiałach tlenkowych jest skutkiem objętościowego domieszkowania kationami o mniejszej wartościowości niż wartościowość jonu centralnego, jak np. w tlenku cyrkonu (IV) stabilizowanym magnezem (rys. 2.4).



Rys. 2.4. Widok na „połowę” podstawowej komórki krystalograficznej dwutlenku cyrkonu domieszkowanego tlenkami nieekwiwalentnymi [409]



Po uwzględnieniu podanego podziału i rozpatrzeniu wybranych materiałów stosowanych w czujnikach (tab. 2.4) widać, że najczęściej są to tlenki należące do drugiej grupy powyższego podziału. Najpowszechniej stosowany materiał gazoczuły, jakim jest dwutlenek cyny, również należy do tej grupy. Jest on półprzewodnikiem typu n o szerokiej przerwie zabronionej, wynoszącej około 3,5 eV, i względnej przenikalności elektrycznej $\epsilon_r = 14$ [192]. Koncentracja nośników (tab. 2.5, rys. 2.5) zależy od temperatury, domieszki i składu atmosfery gazowej [182], a ich ruchliwość od temperatury i mikrostruktury [182, 194]. Ruchliwość nośników ładunku elektrycznego w monokryształach dwutlenku cyny (mierzona w identycznych warunkach) jest około dziesięciokrotnie większa niż w polikryształach.



Rys. 2.5. Temperaturowa zależność: a) koncentracji nośników ładunku elektrycznego, b) ich ruchliwości w warstwach dwutlenku cyny o grubości 0,5 μm w próżni i syntetycznym powietrzu [100]

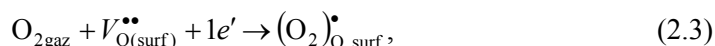
Tabela 2.5. Wartość koncentracji nośników i ich ruchliwości w cienkich warstwach dwutlenku cyny

Koncentracja nośników m^{-3}	Ruchliwość $\text{m}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$	Warunki pomiaru: temperatura, skład atmosfery gazowej	Autor
$2\cdot 10^{24}$	$1,5\cdot 10^{-4}$	523 K, powietrze, wodór	[157]
$1,2\div 2,6\cdot 10^{24}$	$0,64\div 11\cdot 10^{-4}$	283 K, próżnia, azot, powietrze syntetyczne lub powietrze zawierające 1000 ppm metanu	[352]
$2\cdot 10^{24}$	$1,5\cdot 10^{-4}$	523 K, powietrze	[212]
$2\div 7\cdot 10^{26}$	$2\div 10\cdot 10^{-4}$	288 K, powietrze syntetyczne	[119]
$0,2\div 3,5\cdot 10^{23}$	$1\div 16\cdot 10^{-4}$	300÷550 K, powietrze syntetyczne	[152]

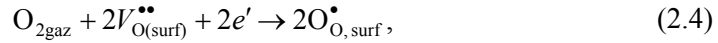
2.6. PRZEWODNICTWO ELEKTRYCZNE MATERIAŁÓW GAZOCZUŁYCH

W wyniku procesów zachodzących w części receptorowej czujnika (którym poświęcona jest większa część pracy) zachodzi zmiana konduktancji materiału gazoczulęgo. Jak wspomniano, dwutlenek cyny jest związkami niestechiometrycznym, w którym stosunek molowy O/Sn jest mniejszy niż 2. Fakt ten większość autorów tłumaczy występowaniem wakacji tlenowych w podsieci anionowej. Niektórzy autorzy [193] przyjmują jednak występowanie zdefektowania w podsieci kationowej w postaci międzywęzłowych jonów cyny*. Oba postulowane modele defektów dobrze tłumaczą właściwości elektryczne SnO_2 .

Powszechnie przyjęty mechanizm przewodnictwa elektrycznego w dwutlenku cyny jest oparty na równowadze między tlenem gazowym i wakancjami tlenowymi w materiale półprzewodnikowego tlenku. Wakancje te powstają w całej objętości materiału w procesie technologicznym. Cząsteczki tlenu ulegają adsorpcji na wakancjach powierzchniowych zgodnie z przykładowymi reakcjami (2.3, 2.4), wyłapując jeden lub dwa elektrony z objętości ziaren (zapis w notacji Krögera–Vinka [309])



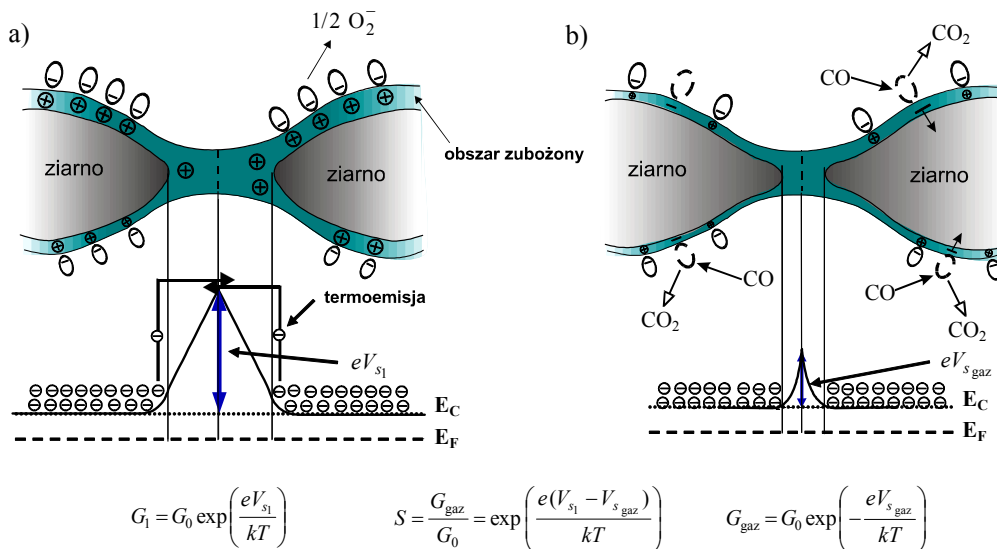
* Przyjmuje się, że w czystym dwutlenku cyny donorami mogą być zarówno wakancje tlenowe, jak i jony (lub atomy) cyny w położeniach międzywęzłowych [193]. Mogą one powstawać w wyniku reakcji (a) $2\text{SnO}_2 \leftrightarrow 2\text{Sn}_{\text{Sn}}^x + 2\text{O}_{\text{O}}^x + 2V_{\text{O}}^{\bullet\bullet} + 4e' + \text{O}_2 \uparrow$ lub reakcji (b) $\text{SnO}_2 \leftrightarrow \text{Sn}_i^{4+} + 4e' + \text{O}_2 \uparrow$. W roku 1973 Samson i Fonstad zauważyli, że w zakresie prężności parcyjnych tlenu od $1\cdot 10^3$ Pa do $1\cdot 10^5$ Pa i w zakresie temperatur od 1370 do 1600 K dominującymi donorami są podwójnie zjonizowane wakancje tlenowe [351]. Obecnie autorzy prac dotyczących czujników na bazie dwutlenku cyny również uważają, że defektami dominującymi w czystym SnO_2 są rzeczywiste wakancje tlenowe [71, 145, 163, 215, 218, 241, 281, 352, 359, 460]. Oba postulowane rodzaje defektów są nierozróżnialne w świetle wynikających z nich właściwości elektrycznych materiału. Dlatego też w celu zachowania prostoty opisu ograniczono się w rozprawie do modelu wakancyjnego (częściej cytowanego przez innych autorów).



gdzie:

- $V_{\text{O}(\text{surf})}^{\bullet\bullet}$ – powierzchniowa wakancja tlenowa podwójnie zjonizowana,
- e' – elektron w pasmie przewodnictwa tlenku półprzewodnikowego,
- $(\text{O}_2)_{\text{O,surf}}^{\bullet}$ – jon O_2^- na powierzchni (jedna z postaci chemisorbowanego tlenu),
- $(\text{O})_{\text{O,surf}}^{\bullet}$ – jon O^- na powierzchni (inna postać chemisorbowanego tlenu).

Ten proces powoduje powstanie na powierzchni ziaren warstwy zubożonej w elektrony. W jego wyniku na granicy ziarna powstaje bariera potencjału, której wysokość ma oznaczony wpływ na konduktancję materiału [219, 311, 312] (rys. 2.6).



Rys. 2.6. Model połączenia dwóch ziaren w polikrystalicznym półprzewodniku typu n oraz pasm energetycznych na granicy tych ziaren:
a) w atmosferze tlenu, b) w obecności tlenku węgla [246]

Wskutek obsadzenia wakancji powierzchniowych tlenem może on dyfundować (w odpowiedniej temperaturze) do objętości materiału, zmniejszając koncentrację zjonizowanych wakancji [378]. To powoduje spadek koncentracji elektronów (n_b) i wzrost rezystancji objętościowej (R_b). W konsekwencji zwiększa się szerokość warstwy zubożonej (L_D – efektywna długość Debye'a) [190]

$$L_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_r kT}{e^2 n_b}} \quad (2.5)$$

i maleje pojemność granicy ziaren (C_{gb})

$$C_{gb} \sim \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{L_D}, \quad (2.6)$$

gdzie:

ε_0 – przenikalność elektryczna próżni,

ε_r – względna przenikalność elektryczna materiału,

k – stała Boltzmanna,

T – temperatura bezwzględna,

e – wartość ładunku elementarnego, tj. $1,6 \cdot 10^{-19}$ C,

n_b – koncentracja elektronów.

Jeśli ze wzrostem temperatury zwiększa się koncentracja elektronów, to szerokość warstwy zubożonej maleje. W tlenkach typowa koncentracja powierzchniowa zaadsorbowanego tlenu wynosi $10^{12} \div 10^{13}$ cm⁻². Szerokość warstwy zubożonej wynosi wówczas 2÷4 nm (powietrze syntetyczne, ≈ 600 K) [100, 433], (2÷100 nm w temperaturze 573 K w atmosferze syntetycznego powietrza zawierającego 800 ppm H₂) [433].

Proces adsorpcji chemicznej tlenu, prowadzący do wzrostu jego koncentracji na powierzchni, wpływa głównie na parametry granicy ziaren, powodując zwiększenie rezystancji R_{gb} i zmniejszenie pojemności C_{gb} granicy ziaren (tab. 2.6).

Tabela 2.6. Zmiana parametrów elektrycznych poszczególnych obszarów materiału gazoczułego (β -Ga₂O₃) przy zwiększeniu koncentracji tlenu w temperaturze 1100 K [209].
Pomiar wykonano w zakresie częstotliwości od 100 kHz do 50 MHz

Skład atmosfery	Rezystancja objętościowa R_b kΩ	Pojemność objętościowa C_b μF	Rezystancja granicy ziaren R_{gb} kΩ	Pojemność granicy ziaren C_{gb} μF
1% O ₂ +N ₂	11,6	0,30	16,2	1,7
20% O ₂ +N ₂	15,1	0,27	32,0	1,3

Rezystywność spieku ceramicznego ρ jest wypadkową dwu składowych: rezystywności granic ziarnowych ρ_{gb} oraz ziaren ρ_g . W przypadku drobnokrystalicznego materiału decydującą rolę gra składowa ρ_{gb} . Jej zależność od temperatury wyraża się następująco [302, 306]

$$\rho_{gb}(T) = \rho_g(p_{O_2}, T) \exp\left(\frac{eV_S}{kT}\right), \quad (2.7)$$

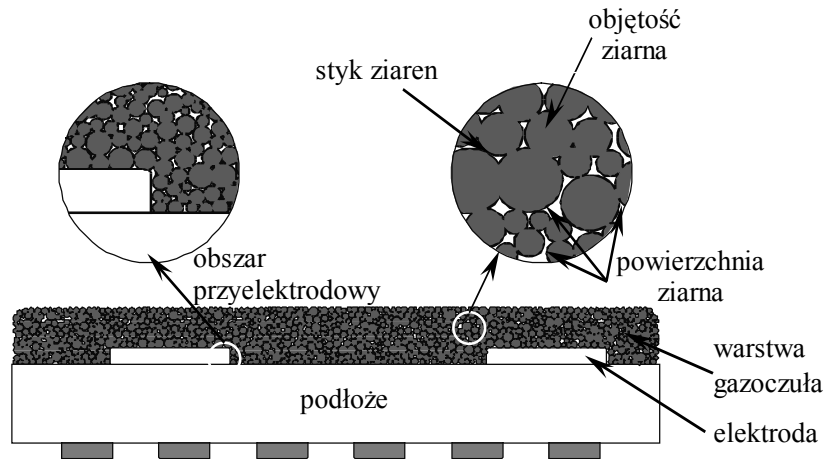
gdzie:

ρ_{gb} – rezystywność obszaru międzyziarnowego,

p_{O_2} – prężność parcjalna tlenu,

eV_S – wysokość bariery energetycznej między ziarnami.

Oba czynniki funkcji (2.7) zależą od ciśnienia parcjalego tlenu w otoczeniu oraz od temperatury [302, 306, 352]. Sygnał wyjściowy czujnika jest wypadkową procesów fizykochemicznych zachodzących na powierzchni materiału gazoczułego i w jego objętości (np. na granicy ziaren, na stykach ziaren, w obszarach przyelektrodowych) (rys. 2.7) [144].



Rys. 2.7. Schemat czujnika z zaznaczonymi obszarami mającymi wpływ na wartość sygnału wyjściowego

W przypadku materiałów gazoczułych, zależnie od ich mikrostruktury, rozpatruje się cztery mechanizmy przewodnictwa elektrycznego [21, 144, 217]:

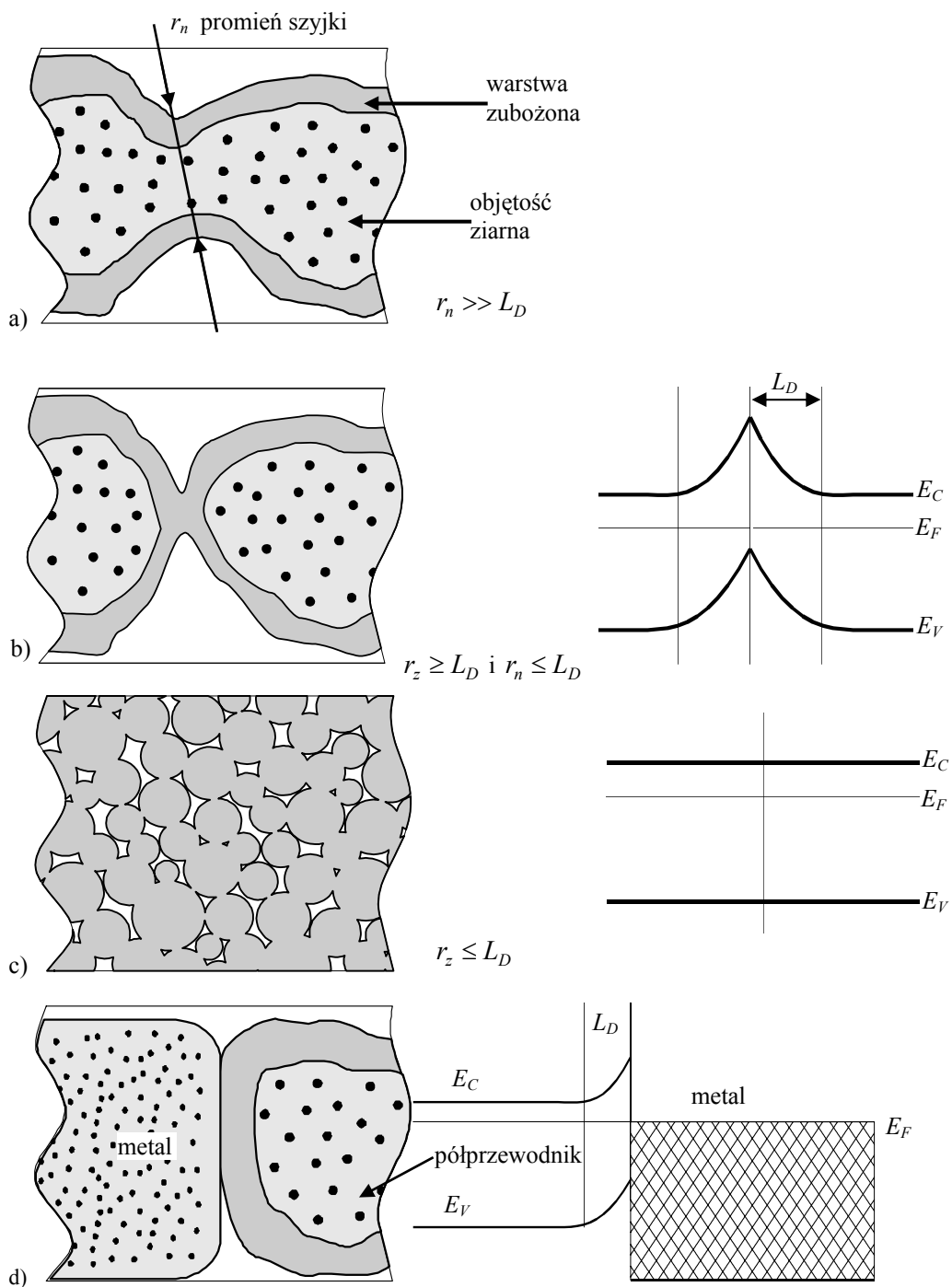
- a) powierzchniowy, gdy promień połączenia międzyziarnowego $r_n \gg L_D$,
- b) na granicy ziaren, gdy ich promień $r_z \geq L_D$,
- c) w objętości ziaren, gdy ich $r_z \leq L_D$,
- d) na kontakcie Schottky'ego.

Zmiany rezystancji powierzchniowej decydują o wartości sygnału wyjściowego czujnika, jeśli promień połączenia międzyziarnowego (szyjki) (r_n) jest większy niż efektywna długość Debye'a L_D (rys. 2.8a).

Jeżeli promień szyjki jest mniejszy od efektywnej długości Debye'a, to granica ziaren pełni istotną rolę w procesie transportu ładunku elektrycznego w przypadku, gdy promień ziarna jest większy od szerokości warstwy zubożonej (rys. 2.8b).

Gdy promień ziarna jest mniejszy od długości Debye'a, wówczas elektrony z całej objętości nanokrystalitów zostają związane z powierzchniowo chemisorbowanym tlenem i wtedy o konduktancji decyduje objętość ziaren (rys. 2.8c).

Jeżeli największe zmiany parametrów elektrycznych podczas chemisorpcji dotyczą kontaktu metal-półprzewodnik, to decydującą rolę pełni kontakt Schottky'ego (rys. 2.8d).



Rys. 2.8. Modele przewodnictwa elektrycznego czujników gazów w tlenie i gazie redukującym

Zależność sygnału wyjściowego czujników półprzewodnikowych (ich konduktancji) od temperatury i składu atmosfery gazowej jest bardzo złożona [21]. Autorzy zajmujący się tymi zjawiskami stosowali różne podejścia analityczne i przyjmowali różne stałe, aby opisać odpowiedź czujnika (tab. 2.7).

Tabela 2.7. Empiryczne równania opisujące zależność odpowiedzi (konduktancji lub rezystancji) czujnika gazu na bazie SnO_2 od G_0 i R_0 w powietrzu i od koncentracji gazów redukujących.

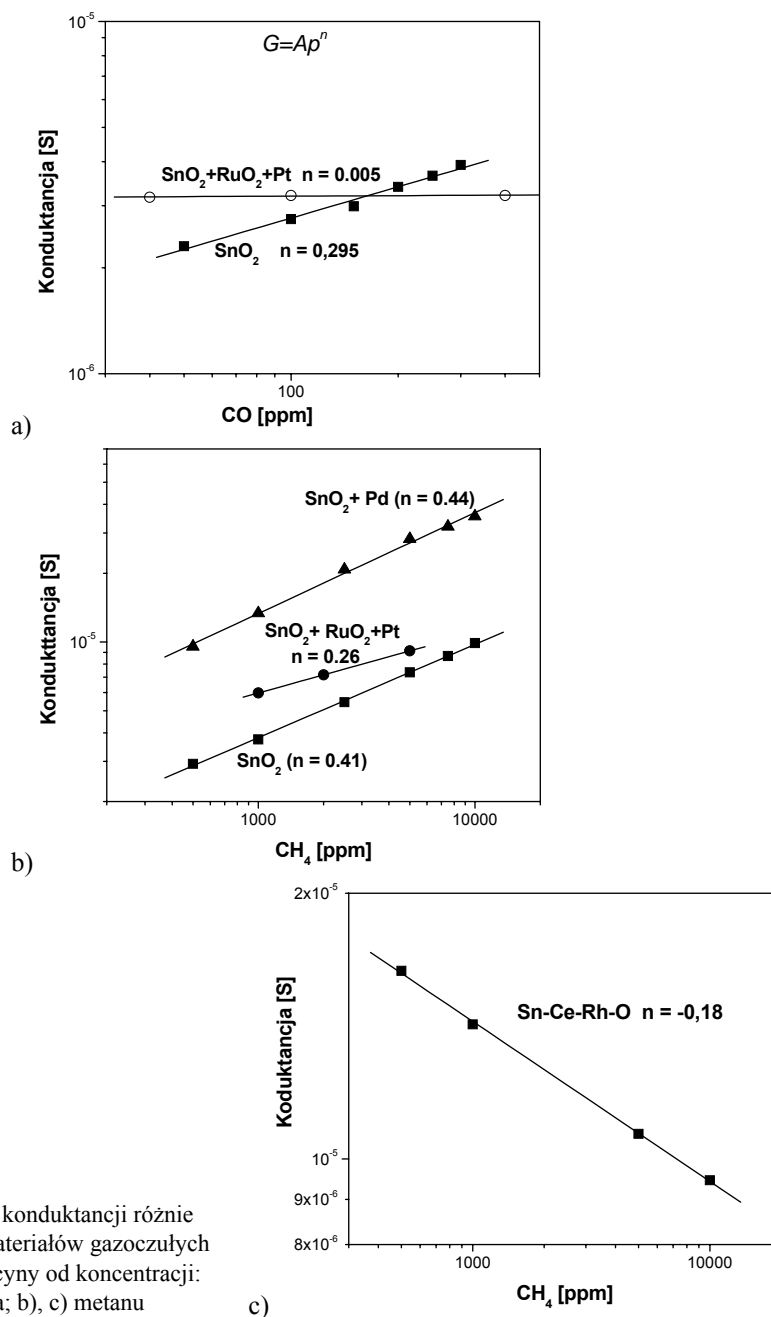
Różne indeksy i stałe są stosowane w obliczeniach lub aproksymacji,

A – stała, K_{CO} – stała równowagi reakcji CO z tlenem, p_R – parcjalna prężność gazów

Równanie	Literatura
$G = Ac^\beta$	[104]
$G = G_0 + Ap_{\text{CO}}^{1/2}$	[444]
$G = G_0 p_{\text{O}_2}^{-\beta} (1 + K_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{CO}})^\beta$	[71]
$G \sim (p_R p_{\text{H}_2\text{O}})^{1/3}$	[384]
$G = p_{\text{O}_2}^{-m/2,18} (A_0 + A_1 p_R^m)^{0,92}$	[441]
$G = A_0 + A_1 p_{\text{CO}}^\beta + \frac{1}{A_2 p_{\text{CO}}^\beta + 1/(G_0 - A_0)}$	[19]
$G = p_R^{-\beta}$	[280]
$\frac{G}{G_0} = \Pi \left(\frac{p_i}{p_{i,0}} \right)^\beta$	[359]
$\frac{G^2 - G_0^2}{G_0} \approx p_{\text{CO}}$	[181]
$\frac{G}{G_0} = \left(\frac{p_{\text{CO}}}{p_{0,\text{CO}}} \right)^{\beta_{\text{CO}}} \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{0,\text{H}_2\text{O}}} \right)^{\beta_{\text{H}_2\text{O}}}$	[17]
$G = p_R^{2m/(s+1)}$	[18]
$G = A_0 (A_1 p_R)^\beta$	[23]
$\sigma \propto p_{\text{CO}}^\beta$	[200]
$G = G_0 + Ap_R^n$	[212]

Dotychczas nie udało się opracować uniwersalnego modelu działania półprzewodnikowych czujników gazu, gdyż zachowanie się czujnika w głównej mierze zależy od rodzaju materiału gazoczułego, jego właściwości fizykochemicznych, sposobu jego syntezy, zastosowanych domieszek i metody domieszkania, technologii i konstrukcji czujnika. Ponadto całość komplikują równoczesne oddziaływania różnych składni-

ków atmosfery na poszczególne elementy czujnika oraz na siebie nawzajem. W przypadku mieszanin wilgotnych i bardziej złożonych związków organicznych zależności empiryczne są obarczone bardzo dużym błędem.



Rys. 2.9. Zależność konduktancji różnie domieszkowanych materiałów gazoczułych na bazie dwutlenku cyny od koncentracji:
a) tlenku węgla; b), c) metanu

Najczęściej zmiany konduktancji czujnika w temperaturze jego pracy (temperatura, w której czujnik wykazuje maksimum czułości) można opisać zależnością eksperymentalną

$$G_{\text{gaz}} \propto Ap_{\text{gaz}}^n, \quad (2.8)$$

w której:

A – stała,

n – wykładnik wyznaczany doświadczalnie; zależy on od temperatury detekcji, rodzaju materiału gazoczułego, zastosowanej domieszki modyfikującej oraz oznaczonego gazu (rys. 2.9).

Stałą równowagi reakcji (2.4) określa równanie [202]

$$K_{\text{O}} = \frac{[\text{O}_{\text{O, surf}}^{\bullet}]^2}{[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]^2 [e']^2 p_{\text{O}_2}}, \quad (2.9)$$

w którym:

$[\text{O}_{\text{O, surf}}^{\bullet}]$ – koncentracja chemisorbowanych jonów tlenu $[\text{O}^-]$,

$[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]$ – koncentracja wakancji tlenowych,

$[e']$ – koncentracja elektronów.

Zgodnie z zależnością (2.10) konduktywność σ jest funkcją koncentracji $[e']$ i ruchliwości nośników μ

$$\sigma = [e'] \mu e, \quad (2.10)$$

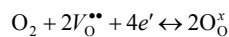
gdzie e jest ładunkiem elementarnym.

Ruchliwość ładunku elektrycznego jest stała w danej temperaturze. Konduktancja materiału gazoczułego jest zatem proporcjonalna do koncentracji elektronów, a po uwzględnieniu równania (2.9) do prężności tlenu

$$\sigma \propto [e'] \propto (p_{\text{O}_2})^{-n}. \quad (2.11)$$

W przypadku zmiany konduktancji objętościowej (*bulk resistance*) czystego materiału półprzewodnikowego (samoistnego) wykładnik n wynosi 1/6. Jeśli półprzewodnik zawiera domieszkę akceptorową, to wykładnik wynosi 1/4, w przypadku zaś zastosowania domieszki donorowej o dużej koncentracji wykładnik wynosi 0 [202]*.

* Reakcję pomiędzy tlenem a dwutlenkiem cyny można zapisać równaniem



Stała równowagi tej reakcji tej reakcji wynosi

$$K = \frac{1}{[e']^4 [V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]^2 p_{\text{O}_2}}. \quad (a)$$

Gdy w atmosferze otaczającej czujnik pojawi się gaz redukujący (na rys. 2.6b jest to CO), wówczas następuje jego reakcja z chemisorbowanym tlenem i powstaje dwutlenek węgla, który desorbuje do atmosfery



W procesie utleniania tlenku węgla (2.12) elektron zostaje oddany do pasma przewodnictwa, powodując obniżenie bariery potencjału i wzrost konduktancji SnO_2 (rys. 2.6). Przy założeniu, że ustala się równowaga termodynamiczna tej reakcji

$$K = \frac{[\text{CO}_2][e']}{[\text{O}_{\text{ads}}^-] p_{\text{CO}}}, \quad (2.13)$$

koncentracja chemisorbowanego powierzchniowo tlenu jest proporcjonalna do prężności tlenu w atmosferze otoczenia oraz liczby centrów aktywnych. Stąd (dla stałej

Warunek elektroobojętności sieci dla niedomieszkowanego SnO_2 ma postać

$$[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] = \frac{1}{2}[e'], \quad (b)$$

po wstawieniu równania (b) do zależności (a) otrzymujemy

$$[e'] = 2^{1/3} K^{-1/6} p_{\text{O}_2}^{-1/6}. \quad (c)$$

Przyjmując, że ruchliwość elektronów nie zależy od p_{O_2} , uzyskujemy

$$\sigma \propto p_{\text{O}_2}^{-1/6}. \quad (d)$$

Dla dwutlenku cyny zawierającego domieszkę akceptorową Me^{m+} (np. Fe^{3+} , In^{3+}) warunek elektroobojętności przyjmuje postać

$$(4 - m) [V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] = 2 [\text{Me}_{\text{Sn}}^{(4-m)-}]. \quad (e)$$

Z zależności (a) i (e) otrzymujemy

$$[e'] = \left(\frac{2}{4 - m} [\text{Me}_{\text{Sn}}^{(4-m)-}] \right)^{-1/2} K^{-1/4} p_{\text{O}_2}^{-1/4}, \quad (f)$$

stąd

$$\sigma \propto p_{\text{O}_2}^{-1/4}. \quad (g)$$

W przypadku SnO_2 zawierającego domieszkę donorową o koncentracji $[D^{\bullet}] \gg [V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]$ warunek elektroobojętności sieci przyjmuje postać

$$[e'] = [D^{\bullet}] = \text{const.} \quad (h)$$

Oznacza to, że koncentracja elektronów jest równa koncentracji domieszki donorowej i jest stała. W takim przypadku wartość wykładnika n jest równa zeru i przewodność nie zależy od koncentracji tlenu

$$\sigma \neq f(p_{\text{O}_2}).$$

temperatury) koncentracja elektronów powstałych w wyniku tej reakcji jest proporcjonalna do prężności tlenku węgla w atmosferze

$$[e'] = \frac{K [\text{O}_{\text{ads}}^-] p_{\text{CO}}}{[\text{CO}_2]} \propto p_{\text{CO}}. \quad (2.14)$$

Procesy adsorpcji tlenu i reakcji z wykrywanym gazem powodują zmianę parametrów elektrycznych materiału gazoczułego. Rozpoznanie gazu (funkcja receptorowa) zachodzi w wyniku powierzchniowych heterogenicznych reakcji chemicznych, zachodzących na centrach reakcji, pełniących rolę receptorów dla gazu. Z drugiej strony zmiana parametrów warstwy powierzchniowego ładunku przestrzennego, powodująca zmianę konduktancji (funkcja przetwornika), zachodzi wskutek procesów fizycznych odpowiedzialnych za transport nośników ładunku elektrycznego – elektronów. Te procesy są determinowane nie tylko przez właściwości elektryczne tlenku półprzewodnikowego, ale również przez mikrostrukturę elementu (średnica ziaren materiału i geometria połączeń między cząsteczkami). Rozpatrując więc i modyfikując właściwości warstwy gazoczułej, należy uwzględnić zarówno procesy chemiczne [291, 398, 456], jak i elektryczne. Stąd wykładnik n przyjmuje tak różne wartości (rys. 2.7). Szczegółowo wpływ procesu adsorpcji różnych gazów na parametry elektryczne dwutlenku cyny omówiono w rozdziale 4.

2.7. PODSUMOWANIE

W rozdziale 2. podano definicję czujnika oraz przedstawiono podział czujników w zależności od rodzaju sygnału wejściowego. Jeśli sygnałem wejściowym jest parametr fizyczny, mówimy o czujnikach fizycznych. Jeśli sygnałem wejściowym jest obecność danej substancji w atmosferze otoczenia, to mamy do czynienia z czujnikami chemicznymi, które albo podają poziom koncentracji danego związku, albo sygnalizują przekroczenie dopuszczalnego stężenia. Wśród czujników chemicznych wyróżnia się trzy najważniejsze podgrupy. Jedną stanowią czujniki elektrochemiczne, drugą – chemiczne rezystancyjne czujniki gazów, trzecią zaś biosensory.

Przedstawiono krótką historię chemicznych rezystancyjnych czujników gazu, w których jako materiał gazoczuły stosuje się głównie polikrystaliczny półprzewodnikowy dwutlenek cyny.

Dokonano krytycznej oceny wymagań stawianych rezystancyjnym czujnikom gazów. Wiele z tych wymagań jest spełnianych przez czujniki komercyjnie dostępne. Mimo jednak ogromnego wysiłku wielu naukowców z licznych ośrodków naukowych całego świata, najważniejszy parametr, jakim jest selektywność, nie został osiągnięty na zadowalającym poziomie. Dlatego zaprezentowano kierunki obecnie prowadzonych badań z zakresu chemicznych czujników gazu na bazie tlenków metali, wśród

których najdokładniej badany jest ciągle dwutlenek cyny. Problemy związane z pracą i działaniem chemicznych rezystancyjnych czujników gazu właśnie na bazie dwutlenku cyny przewijać się będą w dalszych rozdziałach niniejszej monografii.

Podano wykaz tlenkowych materiałów gazoczułych stosowanych w różnej postaci (spieki ceramiczne, warstwy grube, warstwy cienkie) do detekcji wielu gazów. Do modyfikacji ich właściwości fizykochemicznych stosuje się domieszki, wśród których najczęściej stosowanymi są platyna i pallad – najpowszechniej stosowane katalizatory w typowej katalizie chemicznej. Dokonano podziału tlenków metali na cztery grupy, biorąc za kryterium podziału charakter tlenków i rodzaj głównej postaci jonowej tlenu chemicznie zaadsorbowanego na ich powierzchni.

Przedstawiono cztery podstawowe modele przewodnictwa elektrycznego w materiałach gazoczułych, które szczegółowo są omówione w pracach [21, 144, 217, 390]. Okazuje się, że – ze względu na wzajemne oddziaływanie części receptorowej (odpowiedzialnej za procesy heterogeniczne) na część aktuatorową (odpowiedzialną za sygnał wyjściowy) – do tej pory nie udało się opracować uniwersalnego modelu opisującego wpływ atmosfery gazowej, parametrów materiału i temperatury na konduktancję gazoczułego materiału. Najczęściej zależność wartości sygnału wyjściowego danego materiału od koncentracji oznaczonych gazów wyznacza się eksperymentalnie.

3. PROCESY KATALITYCZNE W TECHNICIE SENSOROWEJ

3.1. MATERIAŁY CERAMICZNE W TECHNICIE SENSOROWEJ I KATALIZIE

W elektronice stosuje się materiały półprzewodnikowe zarówno o strukturze monokrystalicznej, jak i polikrystalicznej. Materiały polikrystaliczne, np. w postaci ceramiki, stosuje się do produkcji różnych elementów [175, 176, 177, 333]. Ze swej natury materiały ceramiczne to nieorganiczne, polikrystaliczne i porowate układy jedno- lub wielofazowe [333]. Wobec tego wyróżnia się:

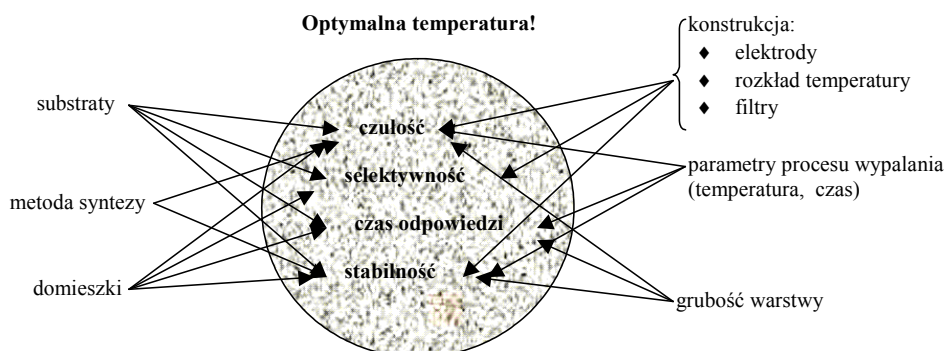
- ◆ elementy wykorzystujące właściwości objętościowe ziaren (termistory wysokotemperaturowe, termistory NTCR, czujniki tlenu na bazie stabilizowanego dwutlenku cyrkonu, czujniki „lambda” na bazie TiO_2) [107, 297, 298],
- ◆ elementy wykorzystujące właściwości granic krystalitów (termistory PTCR, warystory ZnO , kondensatory z warstwą pośrednią) [50, 57],
- ◆ elementy wykorzystujące właściwości powierzchni (czujniki wilgotności, rezystancyjne czujniki gazu) [27, 257, 321].

Zgodnie z tą klasyfikacją chemiczne rezystancyjne czujniki gazów to ceramiczne rezystory półprzewodnikowe, które zmieniają swoją rezystancję (konduktancję) podczas procesów chemicznych zachodzących tylko na powierzchni materiału gazoczułego oraz sensory lambda, których rezystancja zależy od procesów fizykochemicznych zachodzących w całej objętości materiału.

Przedmiotem tej rozprawy są czujniki, których konduktancja jest uwarunkowana kinetyką procesów powierzchniowych. W tych procesach chemicznych biorą udział cząsteczki oznaczanych gazów, znajdujących się w atmosferze otoczenia. Jeszcze raz należy zatem podkreślić, że **chemiczny rezystancyjny czujnik gazów jest prostym ceramicznym elementem półprzewodnikowym, o którego parametrach decydują właściwości powierzchniowe materiału sensorowego.**

Realizacja chemicznego czujnika gazów o parametrach, odpowiadających wymaganiom eksploatacyjnym wymienionym w rozdziale 2., jest jednak bardzo trudna,

gdyż o jakości tego rodzaju elementów decydują zarówno parametry materiału gazoczułego, jak i wszystkie cechy związane z technologią oraz konstrukcją czujnika (np. jakość i stabilność grzejnika, rozkład temperatury w obrębie warstwy gazoczułej, rodzaj elektrod itp.) (rys. 3.1).



Rys. 3.1. Wpływ różnych czynników na podstawowe parametry czujnika w optymalnej temperaturze jego pracy

Aby zapewnić stabilną długoczasową pracę czujnika, każdy z jego elementów konstrukcyjnych musi być precyzyjnie zaprojektowany, w powtarzalny sposób wykonywany i kontrolowany. Parametry tych elementów decydują o właściwościach sensora. Dążąc do poprawy jednej właściwości czujnika (np. czułości), można równocześnie pogorszyć inną – np. stabilność długoczasową. Jak już wspomniano, czujniki to elementy elektroniczne, których parametry determinuje jakość powierzchni. Na przykład aby osiągnąć dużą czułość, warstwa gazoczuła powinna charakteryzować się dużą powierzchnią właściwą. Należy jednak pamiętać, że rezystancyjne czujniki chemiczne pracują w podwyższonych temperaturach, w których zachodzą takie procesy, jak rekryształizacja czy też rozrost ziaren. Dlatego też zapewnienie dużej powierzchni właściwej oraz porowatości podczas długoczasowej pracy sensora może się okazać trudne.

Według podanej klasyfikacji chemiczne rezystancyjne czujniki gazów to rezystory ceramiczne, wykorzystujące właściwości powierzchni tlenków metali, które zmieniają swoją konduktancję (rezystancję) podczas chemicznego oddziaływania powierzchni z cząsteczkami oznaczanych gazów, znajdującymi się w fazie gazowej. Tlenkowe materiały ceramiczne o charakterze półprzewodnikowym (SnO_2 , Fe_2O_3 , In_2O_3 , Ga_2O_3 , TiO_2 , NiO itd. – tab. 2.4), stosowane jako materiały gazoczułe w chemicznych rezystancyjnych czujnikach gazu, wykorzystywane są też często jako katalizatory w typowej katalizie heterogenicznej. Materiały te więc, niezależnie od tego, czy są stosowane jako elementy gazoczułe czy jako typowe katalizatory procesów chemicznych, biorą udział w heterogenicznej reakcji katalitycznej i zmieniają swoje parametry elektryczne (konduktancję, pracę wyjścia). Ponadto, niezależnie od zastosowania ceramicznego

materiału tlenkowego – czy jako warstwy gazoczułej czy typowego katalizatora – o przebiegu procesów, w których te materiały uczestniczą, decydują te same właściwości związane z parametrami powierzchni materiału.

W typowych procesach chemicznych ceramiczne katalizatory tlenkowe najczęściej stosowane są w heterogenicznych reakcjach utleniania katalitycznego związków nieorganicznych (np. SO_2 do SO_3 na katalizatorach V_2O_5 , CO do CO_2 , np. na katalizatorach CeO_2 [423] czy SnO_2 [111, 404, 408]) lub związków organicznych, np. alkoholi do aldehydów lub ketonów na tlenkach ZrO_2 [409, 470], węglowodorów aromatycznych w utleniającym odwodornieniu, np. etylobenzenu do styrenu wobec Fe_2O_3 [452]. Prowadzi się również badania nad wykorzystaniem katalizatorów tlenkowych do otrzymywania węglowodorów z mieszaniny tlenku węgla i wodoru lub wody na katalizatorach ThO_2 czy ZrO_2 [187].

Podczas detekcji tlenku węgla, siarkowodoru, amoniaku, tlenku siarki (IV), węglowodorów alifatycznych i aromatycznych, na powierzchni materiałów gazoczułych przebiegają katalityczne procesy utleniania.

3.2. KATALIZA HETEROGENICZNA A CHEMICZNE CZUJNIKI GAZU

Zachodzące podczas pracy półprzewodnikowych czujników chemicznych zjawiska fizykochemiczne są typowe dla katalizy heterogenicznej. W typowym procesie chemicznym z udziałem katalizatora, jak i podczas detekcji gazów w chemicznych rezystancyjnych czujnikach, półprzewodnik bierze aktywny udział w pośrednich stadiach reakcji. Rola półprzewodnika jako katalizatora polega na tym, że uczestniczy on w reakcjach cząstkowych jako jeden z jej substratów, nie występuje jednak w produktach końcowych. Katalizator zwiększa szybkość reakcji. Dzięki temu reakcja osiąga szybciej stan równowagi termodynamicznej, charakterystyczny dla danych warunków temperatury i ciśnienia [133].

W istocie większość reakcji chemicznych jest złożona z wielu równoległe i szeregowo przebiegających etapów pośrednich. Sumaryczna szybkość jest limitowana przez etap zachodzący najwolniej. Katalizator powoduje zwiększenie szybkości określonych stadiów reakcji w różnym stopniu. W konsekwencji sumaryczna reakcja chemiczna może przebiegać inaczej w obecności katalizatora, a inaczej pod jego nieobecność.

Jeśli w danym procesie chemicznym reagujące substancje biorą udział w kilku równoległe przebiegających reakcjach, to szybkość tych reakcji może być zmieniana w różnym stopniu. Oznacza to, że aktywność katalizatora w stosunku do tych reakcji jest różna. Katalizator może zatem praktycznie zmienić nie tylko szybkość, ale i kierunek danej reakcji chemicznej. Zdolność katalizatora do preferowania tylko jednego kierunku reakcji chemicznej nazywa się selektywnością lub specyficnością działania.

Podstawowe pojęcia, które określają właściwości katalityczne katalizatora, to jego „aktywność” i „selektywność”. Podstawowymi parametrami określającymi właściwości warstwy gazoczułej są natomiast „czułość” i „selektywność”. Względny wzrost szybkości dochodzenia do stanu równowagi termodynamicznej reakcji chemicznej w obecności katalizatora nazywa się aktywnością katalizatora. Pojęciem równoważnym, określającym jakość półprzewodnikowej warstwy gazoczułej, jest jej czułość, czyli względne zwiększenie lub zmniejszenie konduktancji (rezystancji), zależnie od zastosowanego półprzewodnikowego tlenku i rodzaju oznaczanego gazu.

W technice sensorowej parametry elektryczne materiału gazoczułego zmieniają się na skutek heterogenicznych reakcji chemicznych, zachodzących na powierzchni materiału tlenkowego z udziałem gazów znajdujących się w atmosferze. Jeśli wzrośnie stała szybkości reakcji chemicznej zachodzącej na powierzchni warstwy gazoczułej, to spowoduje to większe względne zmiany parametrów fizycznych (np. konduktancji) charakteryzujących czujnik (materiał gazoczuły) i tym samym zwiększy się czułość sensora.

Podczas detekcji najczęściej należy określić koncentrację tylko jednego gazu. Wymaga się zatem, aby na warstwie gazoczułej (katalitycznej) zachodziła tylko reakcja chemiczna z udziałem tego oznaczanego gazu. Tę właściwość warstwy gazoczułej określa się mianem selektywności. W zasadzie znaczenie słowa „selektywny” w obu przypadkach jest takie samo – katalizator lub warstwa gazoczuła (katalizator) mają preferować tylko jedną reakcję z wielu zachodzących równolegle w ich obecności.

Po zakończeniu reakcji katalizator powinien ulec pełnej regeneracji. Oznacza to, że jego parametry fizykochemiczne (aktywność, selektywność) powinny być takie same, jak przed rozpoczęciem reakcji. Właściwość ta jest bardzo istotnym parametrem charakteryzującym materiał katalityczny. W wielu przypadkach w trakcie procesu zachodzi zmiana składu katalizatora (starzenie). Katalizator może także wchodzić w reakcje chemiczne ze śladowymi ilościami substancji stanowiących zanieczyszczenia substratów. W wyniku tych procesów katalizator traci swoją aktywność (zachodzi zatrucie).

W przypadku chemicznych czujników gazu zachowanie ich dobrej czułości jest problemem jeszcze trudniejszym do rozwiązania niż zachowanie na odpowiednim poziomie aktywności katalizatora danej reakcji chemicznej. Materiały gazoczułe, stanowiące warstwę katalityczną, są bowiem narażone na działanie atmosfery o bardzo zmiennym składzie. Tymczasem skład substratów w typowych procesach chemicznych, z udziałem katalizatorów, jest ściśle zdefiniowany. Ponadto w typowych procesach chemicznych katalizatory wprowadzane są do określonego środowiska i wymaga się od nich jak największej selektywności i wydajności określonego produktu. Czujniki gazu natomiast pracują w atmosferze o zmiennym składzie i różnej koncentracji składników (np. spaliny), mimo to najczęściej wymaga się od nich wykrywania i ilościowej informacji o koncentracji tylko jednego składnika, np. w spalinach – tylko NO_x .

Trudnym problemem, zarówno w technice sensorowej, jak i w katalizie, jest dobór odpowiednich materiałów, zapewniających odpowiednią czułość (aktywność) przy zachowaniu dużej selektywności i wydajności w typowych procesach chemicznych lub przy zapewnieniu dużej selektywności w technice sensorowej. Rozwiązaniem tego problemu jest opanowanie umiejętności powtarzalnego wytwarzania i modyfikowania właściwości materiałów podstawowych oraz właściwy dobór domieszek modyfikujących (aktywatorów i inhibitorów), co w konsekwencji pozwala na modyfikację ich aktywności i selektywności w pożądanym kierunku.

Poprawę lub pogorszenie właściwości katalitycznych mogą spowodować niewielkie ilości pewnych substancji. Substancje, które chwilowo lub trwale dezaktywują katalizator, nazywa się truciznami, uniemożliwiają one substratom dostęp do centrów aktywnych katalizatora. Proces dezaktywacji katalizatorów jest zatem spowodowany znacznie silniejszą adsorpcją trucizn przez katalizator niż substratów danej reakcji. Katalizatorami, które łatwo ulegają działaniu trucizn, są katalizatory metaliczne. W procesie detekcji trucizny skracają czas życia czujników, zmniejszając ich czułość i selektywność. Oba te parametry mogą również zmieniać się podczas pracy czujników wskutek procesów starzeniowych, np. rekrytalizacji ziaren materiałów, osadzania się na powierzchni katalizatora substancji będących produktem reakcji (np. depozyt węglowy) itp.

W procesie katalizy znane i używane są również pewne substancje, które dodane do układu w niewielkich ilościach powodują zwiększenie jego aktywności katalitycznej [148, 189]. Substancje te nazywa się promotorami lub aktywatorami. Na ogół – jako pojedyncze składniki – nie wykazują one aktywności katalitycznej, jednak przez właściwy dobór promotorów można zwiększać lub zmniejszać aktywność katalizatora i jego selektywność. Promotory, wprowadzone do podstawowego materiału katalizatora, mogą modyfikować właściwości chemiczne bądź fizyczne lub jednocześnie chemiczne i fizyczne. W przypadku katalizatorów tlenkowych, powszechnie stosowanych w rezystancyjnych czujnikach gazu, substancje te mogą modyfikować właściwości objętościowe i powierzchniowe lub tylko powierzchniowe tych materiałów. Dodane promotory, modyfikując właściwości objętościowe, zmieniają strukturę elektronową półprzewodnika, a w konsekwencji jego właściwości elektryczne i katalityczne. W przypadku półprzewodnikowego katalizatora heterogenicznego zdolność adsorpcyjna w stosunku do cząsteczek danego rodzaju zależy od położenia poziomu Fermiego dla powierzchni półprzewodnika [16, 450]. Obniżenie poziomu Fermiego zmniejsza zdolność adsorpcyjną cząsteczek-akceptorów, a w przypadku cząsteczek będących donorami powoduje jej zwiększenie. Modyfikowanie powierzchni ciała stałego akceptorem również utrudnia adsorpcję gazów akceptorowych, a ułatwia adsorpcję gazów donorowych [332]. Z tego powodu, jeżeli dwa adsorbowane gazy są tej samej natury (dwa donory lub dwa akceptory), to będą sobie wzajemnie przeszkadzać. Będą one wzmacniać swoje zdolności adsorpcyjne, gdy jeden jest akceptorem, a drugi donorem.

W technice sensorowej pojawia się jeszcze jeden istotny parametr – czas odpowiedzi. Prawie wszystkie sensory o krótkim czasie odpowiedzi zawierają dodatki mo-

dyfikujące podstawowy materiał gazoczuły [144, 241]. Ponieważ domieszki są aktywatorami reakcji chemicznych, powodują one zatem zwiększenie szybkości osiągnięcia stanu równowagi termodynamicznej, obniżając energię aktywacji [133], a tym samym powodując zwiększenie szybkości odpowiedzi czujników.

Aktywatory, domieszki modyfikujące właściwości fizykochemiczne materiałów stosowanych w półprzewodnikowych czujnikach gazu, wprowadza się najczęściej w celu poprawy selektywności. Domieszkując odpowiednio materiał gazoczuły, można wyraźnie zmniejszyć jego czułość na jeden gaz i nie wpływać w znacznym stopniu na jego czułość na wybrany gaz [13, 41, 62, 81].

Żeby osiągnąć dużą czułość i szeroki zakres odpowiedzi dynamicznej półprzewodnikowych elementów ceramicznych, wykorzystujących właściwości powierzchniowe, materiał gazoczuły powinien charakteryzować się dużym stosunkiem powierzchni do objętości. O selektywności obu procesów decyduje natomiast głównie jakość powierzchni, tzn. liczba i charakter centrów aktywnych, a szczególnie rodzaj adsorpcji i formy zaadsorbowanych jonów tlenowych.

W reakcjach katalizy heterogenicznej powszechnie się przyjmuje, że przebieg procesu zależy od charakteru i mocy centrów aktywnych, znajdujących się na powierzchni ciała stałego, a liczba zaadsorbowanych cząsteczek uczestniczących w reakcji – od liczby centrów aktywnych. Centrami aktywnymi na powierzchni ciała stałego biorącymi udział w reakcji heterogenicznej mogą być:

- ◆ atomy na narożach,
- ◆ atomy na krawędziach płaszczyzn krystalograficznych,
- ◆ atomy z niewysyconymi wiązaniami, wskutek zaburzenia periodyczności sieci krystalicznej,
- ◆ obce atomy,
- ◆ wakancje,
- ◆ defekty elektronowe.

Na powierzchni ciała stałego znajduje się wiele różnych centrów, ale centra aktywne biorące udział w etapach pośrednich reakcji chemicznych są szczególną grupą, różniącą się strukturą i charakterem. Uwzględniając chemiczny charakter tych centrów, można je podzielić na:

- ◆ kwasowe (Brönsteda lub Lewisa),
- ◆ zasadowe (Brönsteda lub Lewisa),
- ◆ redoksowe.

Centra kwasowe Brönsteda może tworzyć woda zaadsorbowana na powierzchni tlenku. Według Brönsteda i Lowrego [34] kwasy to substancje, które są dawcami protonów, natomiast zasady to substancje przyjmujące protony, czyli akceptory protonów.

Centra **kwasowe Lewisa** to miejsca wykazujące właściwości elektrofilowe, tzn. są **akceptorami pary elektronowej**, natomiast **zasady Lewisa** to substancje o właściwościach nukleofilowych – **dawcy pary elektronowej** [148, 189].

Centra redoksove mogą tworzyć:

- ◆ jony o zmiennej wartościowości, które w obecności reagentów ulegają utlenieniu lub redukcji,

- ◆ cząstki, które są zdolne do tworzenia kompleksów z przeniesieniem ładunku (*charge transfer complexes*) w obecności reagentów o charakterze akceptorów lub donorów.

Polikrystaliczne ciała stałe, które najczęściej stosuje się w technice sensorowej, mogą mieć na powierzchni centra aktywne o różnym charakterze. Na powierzchni tlenków metali przejściowych mogą występować:

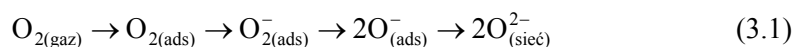
- ◆ centra redoksove (ponieważ jony metali przejściowych wykazują zmienną wartościowość),

- ◆ centra kwasowe typu Lewisa (powierzchniowe jony metali),

- ◆ centra zasadowe typu Lewisa (jon O^{2-} może działać jako centrum zasadowe Lewisa),

- ◆ centra kwasowe Brönsteda, których źródłem jest zaadsorbowana woda.

Dany katalizator, zależnie od warunków reakcji (temperatury) i typu reagentów, może mieć różne centra powierzchniowe. Na przykład zaadsorbowane cząsteczki tlenu ze wzrostem temperatury ulegają stopniowym przekształceniom (3.1), zyskując coraz więcej elektronów i wskutek tego stają coraz mniej elektrofilowe, a coraz bardziej nukleofilowe



Tlen zaadsorbowany na powierzchni tlenków metali przejściowych jako O_2^- lub O^- jest uważany za czynnik „elektrofilowy” – centra kwasowe typu Lewisa, natomiast związane z siecią na powierzchni jony O^{2-} są traktowane jako czynnik „nukleofilowy” – centra zasadowe typu Lewisa [154].

3.3. DOMIESZKI MODYFIKUJĄCE

Domieszki modyfikujące właściwości materiałów gazoczułych należy podzielić na dwie grupy. Pierwsza grupa to domieszki-promotory wpływające na kinetykę reakcji chemicznych przebiegających z udziałem powierzchni materiału gazoczułego. Druga grupa to domieszki zmieniające inne parametry materiału, takie jak stopień krystaliczności czy szybkość rekrystalizacji, a więc poprawiające stabilność czujników.

Promotory wprowadzane do warstw gazoczułych na bazie SnO_2 , które często mylnie są nazywane katalizatorami [56, 188, 324, 468], to w rzeczywistości aktywatory (promotory) katalizatora, czyli warstwy gazoczułej. Materiał gazoczuły nie stanowi podłoża [188, 288] dla wprowadzanych domieszek modyfikujących, lecz jest aktywnym chemicznie katalizatorem procesów zachodzących podczas detekcji gazów.

Domieszki modyfikujące wprowadza się do materiału gazoczułego w celu poprawy jego czułości, selektywności i stabilności długoczasowej. Domieszkowanie wykonuje się najczęściej trzema metodami:

- ◆ mieszania [8, 253, 260, 261],
- ◆ współstrącania [252, 257, 259, 411, 412, 414],
- ◆ nasączenia [56, 81, 256, 363, 346].

W zależności od metody domieszka może stanowić układ jednofazowy z podstawowym materiałem gazoczułym lub odrębną fazę.

Metodą mieszania otrzymuje się układy dwu- lub wielofazowe [131, 184, 246, 253, 260, 282, 322, 457].

W procesie współstrącania następuje domieszkowanie objętościowe materiału gazoczułego, które – w zależności od rodzaju domieszki – wpływa na położenie poziomu Fermiego. Domieszki wprowadzone tą metodą modyfikują przede wszystkim parametry objętościowe półprzewodnika, mniej wpływają na właściwości powierzchniowe [41, 42, 56].

Domieszkowanie metodą nasączenia modyfikuje głównie właściwości powierzchniowe półprzewodnika. W wyniku tego procesu otrzymany materiał charakteryzuje się często zwiększeniem czułości, selektywności i szybkości odpowiedzi [241].

Dodatki modyfikujące właściwości katalityczne podstawowego materiału gazoczułego mogą wpływać na jego parametry na dwa sposoby.

Pierwszy sposób dotyczy domieszek powierzchniowych. Oddziałują one bezpośrednio na proces chemisorpcji tlenu, powodując skrócenie czasu ustalania równowagi, zwiększenie koncentracji tlenu powierzchniowego [84] lub tworząc centra ułatwiające dysocjację wybranych lotnych związków chemicznych [408]. Gazy i pary związków chemicznych po rozpadzie na tych centrach aktywnych łatwiej i szybciej ulegają utlenieniu na powierzchni ziaren SnO_2 – zwiększa się szybkość reakcji [184, 220]. Domieszki powierzchniowe modyfikują również parametry czujników, wpływając na wzajemne oddziaływanie adsorbowanych i reagujących gazów [155]. Na zmianę parametrów podstawowego materiału gazoczułego ma wpływ koncentracja domieszki modyfikującej [267, 287, 288]. Równie ważny wpływ ma sposób przygotowania tego materiału [62, 106, 312] (tab. 3.1).

Tabela 3.1. Wpływ rodzaju domieszki, temperatury kalcynacji proszku i temperatury wypalania warstwy na parametry elektryczne czujników CO i CH_3CN [62]

Materiał	T_{kal} K	T_{wyp} K	R w 293 K $\text{k}\Omega$	$T_{\text{max CO}}$ K	$T_{\text{max CH}_3\text{CN}}$ K
SnO_2	1123	1073	0,45	643	593
0,5% wag. $\text{PdCl}_2 + \text{SnO}_2$	1123	1073	3200	553	523
0,5% wag. $\text{PdCl}_2 + \text{SnO}_2$	873	923	1500	553	523
2,0% wag. $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2$	1123	1073	50	633	593
2,0% wag. $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{SnO}_2$	1123	1073	0,38	643	593

T_{max} – temperatura maksymalnej czułości na CO lub CH_3CN , T_{kal} – temperatura kalcynacji, T_{wyp} – temperatura wypalania.

Przy domieszkowaniu powierzchniowym należy stosować tylko takie domieszki, które charakteryzują się małą szybkością dyfuzji w głąb ziaren dwutlenku cyny. Na przykład stabilną domieszką powierzchniową jest platyna, natomiast szybko dyfundującą – miedź [70].

W drugim przypadku domieszki wpływają pośrednio na kinetykę heterogenicznych reakcji, dostarczając dodatkowych nośników większościowych – elektronów. Większa koncentracja elektronów umożliwia zwiększenie ilości tlenu chemisorbowanego powierzchniowo. W przypadku pojawienia się gazu redukującego następuje większy, niż w przypadku półprzewodnika samoistnego, spadek wartości rezystancji [366, 457] i tym samym wzrost czułości czujnika. Zależy to jednak od rodzaju domieszki. Na przykład domieszkowanie dwutlenku cyny antymonem przesuwają poziom Fermiego (E_F) w górę, ponieważ Sb jest domieszką donorową. Natomiast ind i pallad przesuwają E_F w dół, gdyż są to domieszki akceptorowe. Domieszki mogą zmieniać gęstość elektronów na orbitalu $4d$ Sn [44]. Platyna nie zmienia poziomu Fermiego [44], stanowi jednak bardzo dobrą domieszkę katalityczną dla SnO_2 [42].

Modyfikację powierzchni materiałów katalitycznych, w tym również o właściwościach gazoczułych, uzyskuje się np. przez zmianę jakości centrów aktywnych przez bezpośrednie zanurzenie w kwasie siarkowym [162, 332] lub wstępne wygrzewanie w atmosferze dwutlenku siarki [237, 310]. Tego typu modyfikacja materiału gazoczułego wpływa na poprawę selektywności i stabilności czujników. Jest to metoda znana w typowej katalizie chemicznej – jest stosowana np. do wytwarzania selektywnych katalizatorów na bazie dwutlenku cyrkonu [77].

Domieszki objętościowe wpływają na stopień krystalizacji ziaren SnO_2 , powodując zmianę struktury warstwy, zwiększenie powierzchni właściwej lub ułatwiając rozproszenie domieszki powierzchniowej itp. Prowadzi to również do zmian czułości czujnika [58, 79, 303, 454]. Niektóre z tych domieszek poprawiają ponadto stabilność długoczasową czujników, zapobiegając rekrystalizacji [42, 408].

3.4. PODSUMOWANIE

Ceramiczne materiały polikrystaliczne są powszechnie stosowane w elektronice do konstrukcji różnych elementów, zwłaszcza jako materiał gazoczuły w chemicznych rezystancyjnych czujnikach gazu. Ze względu na to, że oddziaływanie gazu z materiałem gazoczułym zachodzi na jego powierzchni, w celu uzyskania dobrej czułości pożądaną jest stosowanie ciał stałych o rozwiniętej powierzchni. Wówczas jednak, podczas pracy czujnika, zachodzą procesy rekrystalizacji i wzrost wielkości ziaren właściwie użytego ciała stałego. Procesy te zmieniają w sposób nieodwracalny właściwości materiału, powodując zmniejszenie stabilności długoczasowej czujnika. O parametrach eksploatacyjnych sensora decyduje nie tylko skład chemiczny warstwy gazoczułej, lecz również morfologia materiału, a także cechy pozostałych części urzą-

dzenia (elektrody, element grzejny). Najwięcej prac poświęconych jest modyfikacji parametrów materiału gazoczułego [6, 9, 20, 28, 41, 44, 56, 62, 79, 106, 116, 125, 129, 150, 212, 235, 237, 246, 247, 248, 253, 255, 256, 259, 265, 287, 292, 324, 346, 356, 362, 363, 375, 413, 414, 453, 457, 466]. Niewiele natomiast jest prac, w których przeprowadzono ocenę wpływu temperatury (w szerokim zakresie) na parametry fizykochemiczne materiału gazoczułego [22, 71, 116, 129, 276, 311, 446, 447, 448]. Nie zauważa się prawie zupełnie wpływu nierównomiernego rozkładu temperatury w obszarze warstwy gazoczułej i wynikających z niego efektów termoelektrycznych na parametry fizykochemiczne materiału gazoczułego, takie jak jakość i liczba centrów aktywnych oraz na kinetykę procesów chemicznych zachodzących przy jej udziale [445, 448, 463, 374].

Tlenkowe materiały ceramiczne, używane jako materiały gazoczułe, wykorzystywane są również w katalizie heterogenicznej i niezależnie od ich zastosowania o przebiegu procesów decydują właściwości fizykochemiczne powierzchni tych materiałów. Zjawiska zachodzące podczas pracy półprzewodnikowych chemicznych czujników gazu są typowe dla katalizy heterogenicznej. Zarówno w katalizie heterogenicznej, jak i podczas detekcji gazów w chemicznych czujnikach rezystancyjnych ceramiczny półprzewodnik nie jest biernym podłożem, lecz aktywnie uczestniczy w etapach elementarnych reakcji chemicznej. Nie bierze on udziału w sumarycznej reakcji (ani jako substrat, ani produkt tej reakcji).

Takie pojęcia jak „selektywność”, „czułość” i „stabilność długoczasowa” są używane zarówno w katalizie, jak i w sensoryce. Istotnym parametrem dodatkowo określającym jakość czujnika jest czas odpowiedzi. W odróżnieniu od typowych heterogenicznych procesów katalitycznych, chemiczne czujniki gazów pracują w zmiennej atmosferze otoczenia. Dlatego trudniej jest zrealizować sensor o zadowalających parametrach, a szczególnie o wysokiej selektywności.

W celu poprawy parametrów katalizatorów typowych procesów chemicznych wprowadza się odpowiednie domieszki, zwane aktywatorami lub promotorami. Również w technice sensorowej stosuje się domieszki modyfikujące właściwości materiałów gazoczułych. Najczęściej ich zadaniem jest poprawa czasu odpowiedzi, czułości, selektywności i stabilności długoczasowej czujników. Domieszki modyfikujące wprowadza się do materiału gazoczułego najczęściej metodą mieszania, nasączenia lub współstrącania. W zależności od rodzaju domieszki i sposobu domieszkowania ulegają zmianie właściwości objętościowe i powierzchniowe materiałów gazoczułych lub tylko ich właściwości powierzchniowe.

Najpoważniejszym problemem występującym w rezystancyjnych sensorach jest ich selektywność. Jedną z metod poprawy selektywności jest modyfikacja parametrów materiału, polegająca na wprowadzeniu domieszek działających jako trucizny (inhibitory) selektywnie blokujące pewne centra aktywne, z którymi oddziałują cząsteczki interferujące z oznaczanym gazem. W wyniku tego oddziaływania nie będzie się obserwować wpływu obecności tego gazu na wskazania sensora. Działanie inhibitorów jest powszechnie znane w katalizie heterogenicznej.

Ze względu na to, że procesy zachodzące w części aktuatorowej chemicznych rezystancyjnych czujników gazu są typowymi procesami charakterystycznymi dla katalizy heterogenicznej zachodzącej z udziałem ceramicznych materiałów półprzewodnikowych, część przetwornikowa zaś wiąże się ze zjawiskami elektrycznymi występującymi w tychże polikrystalicznych materiałach, rozwiązania problemów występujących w chemicznych rezystancyjnych sensorach gazu należy więc upatrywać we współpracy interdyscyplinarnej specjalistów z takich dziedzin jak inżynieria materiałowa (w szczególności ceramika), kataliza heterogeniczna oraz elektronika.

4. ODDZIAŁYWANIE GAZÓW Z POWIERZCHNIĄ TLENKU O WŁAŚCIWOŚCIACH PÓŁPRZEWODNIKOWYCH

4.1. ODDZIAŁYWANIE TLENU

W modelu pasmowym znane jest zjawisko zaginania się pasm energetycznych w obszarze przypowierzchniowym (tzw. *band bending*). Wiele jest powodów tego zjawiska, między innymi rodzime stany powierzchniowe [190, 283, 426]. Jak podaje Stoneham [383], zaginanie się pasm w półprzewodnikach tlenkowych (SnO_2) ujawnia ogólne cechy materiałów, w których aniony są usuwane z węzłów sieci. Taki właśnie proces występuje w tlenkach półprzewodnikowych o przewodnictwie typu *n*.

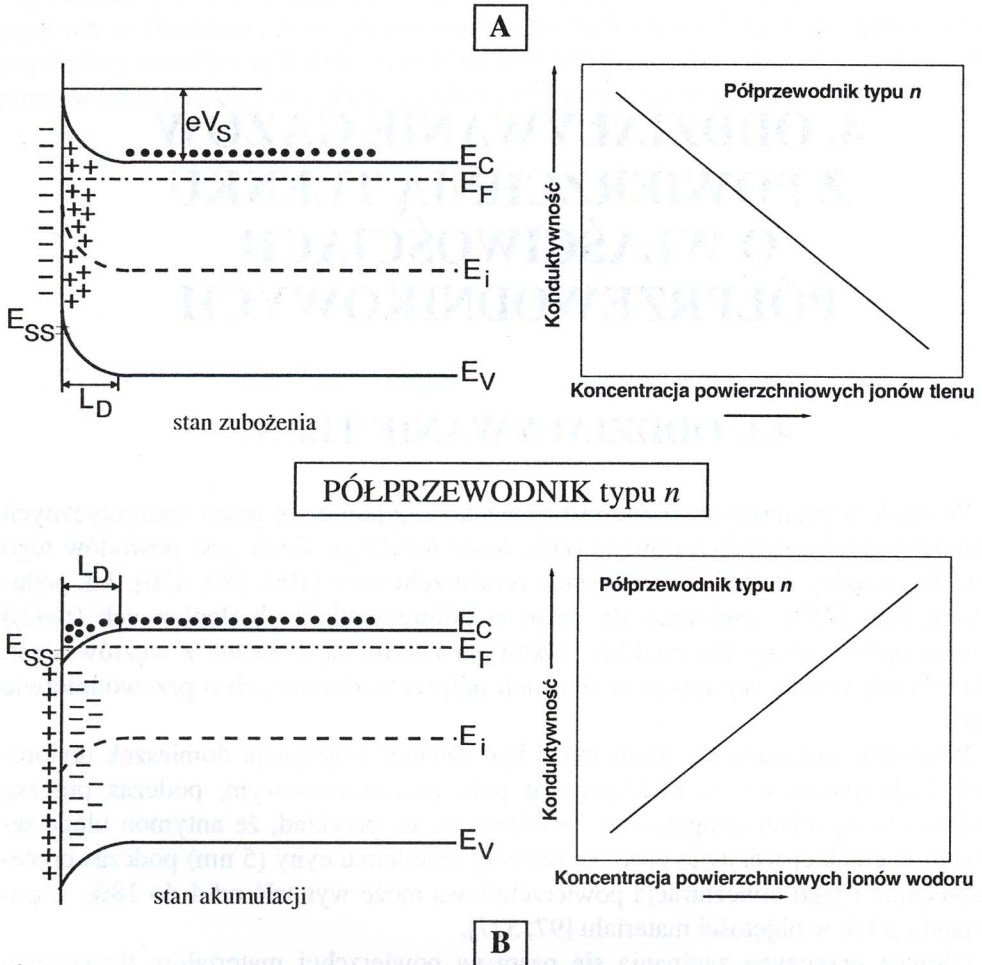
Powodem zaginania się pasm może być również segregacja domieszek donorowych i akceptorowych w elektrycznym polu powierzchniowym, podczas procesu spiekania w wysokiej temperaturze. Stwierdzono na przykład, że antymon ulega segregacji w cienkiej warstwie powierzchniowej dwutlenku cyny (5 nm) podczas procesu spiekania i jego koncentracja powierzchniowa może wynosić od 4 do 18%, w porównaniu z 1% w objętości materiału [97, 327].

Główną przyczyną zaginania się pasm na powierzchni materiałów tlenkowych o właściwościach charakterystycznych dla półprzewodników typu *n* jest jednak chemisorpcja gazu utleniającego (tlenu) lub redukującego (wodoru), związana z wymianą elektronów. Podczas oddziaływania gazów z powierzchnią materiałów półprzewodnikowych możliwe są cztery główne rodzaje oddziaływań [318]:

- ◆ gazu o właściwościach akceptorowych z półprzewodnikiem mającym poziomy donorowe, np. tlen – półprzewodnik typu *n* (rys. 4.1A),

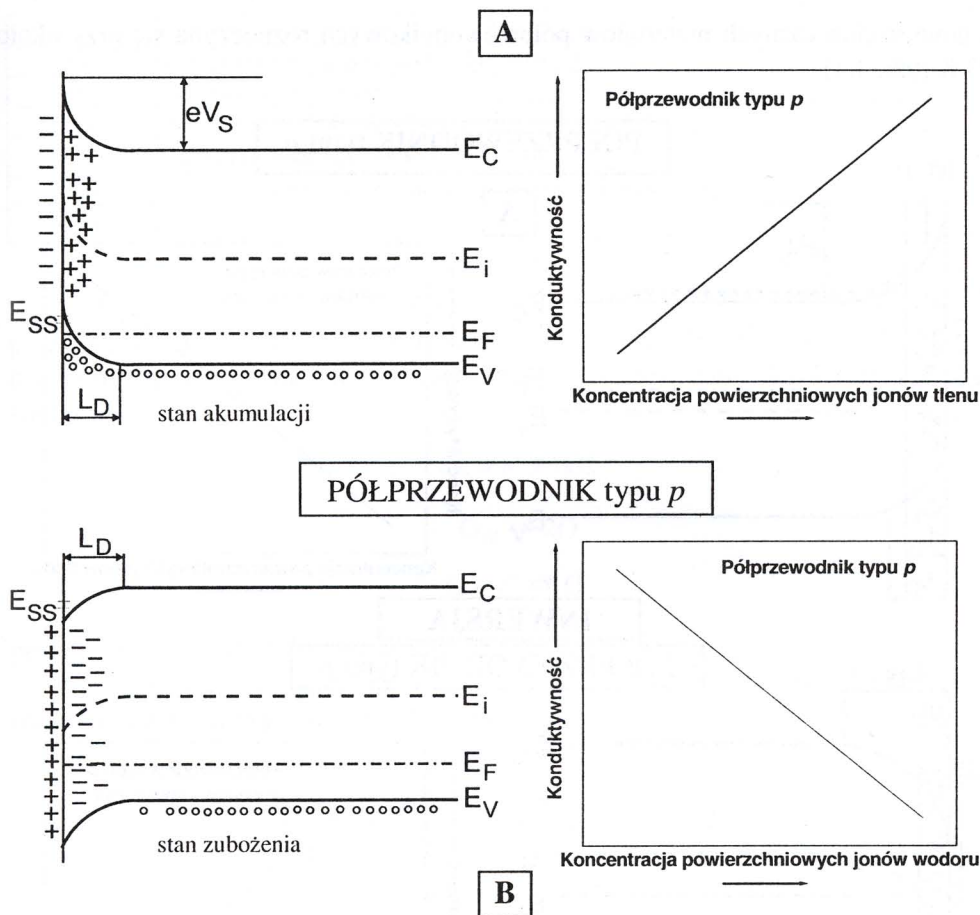
- ◆ gazu o właściwościach donorowych z półprzewodnikiem mającym poziomy donorowe, np. wodór – półprzewodnik typu *n* (rys. 4.1B),

- ♦ gazu o właściwościach akceptorowych z półprzewodnikiem mającym poziomy akceptorowe, np. tlen – półprzewodnik typu p (rys. 4.2A),
- ♦ gazu o właściwościach donorowych z półprzewodnikiem mającym poziomy akceptorowe, np. wodór – półprzewodnik typu p (rys. 4.2B).



Rys. 4.1. Schemat poziomów energetycznych w półprzewodniku typu n oraz kierunek zmian konduktancji powierzchniowej tego materiału po adsorpcji na jego powierzchni:
 A) cząsteczek gazu o właściwościach akceptorowych (tlenu),
 B) cząsteczek gazu o właściwościach donorowych (wodoru)

Możliwe są jednak jeszcze dwa przypadki (rys. 4.3), spowodowane wystąpieniem warstw inwersyjnych [283] na powierzchni materiału gazoczułego [69, 124, 179, 247, 256, 414].



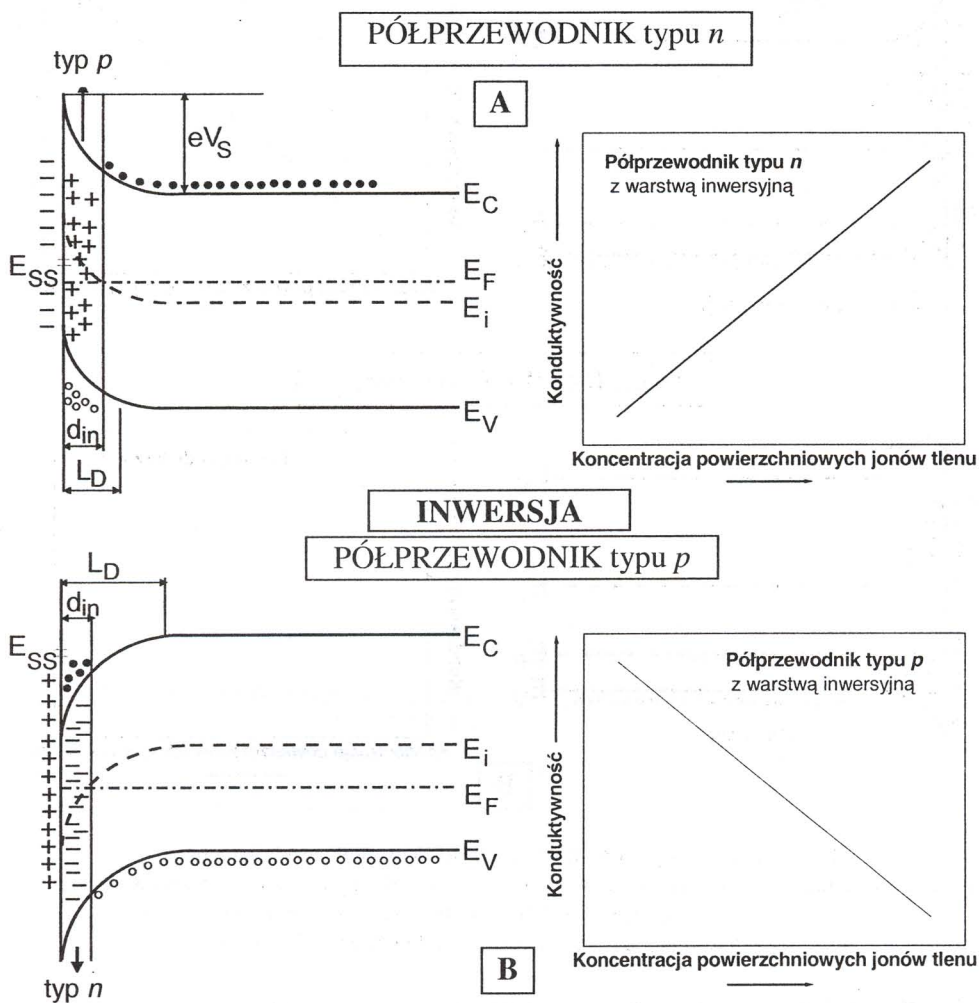
Rys. 4.2. Schemat poziomów energetycznych w półprzewodniku typu p oraz kierunek zmian konduktancji powierzchniowej tego materiału po adsorpcji na jego powierzchni:
 A) cząsteczek gazu o właściwościach akceptorowych (tlenu),
 B) cząsteczek gazu o właściwościach donorowych (wodoru)

Jeżeli w półprzewodniku typu n wystąpi inwersja, to jego konduktancja zmniejsza się w obecności gazów ulegających reakcji utleniania na jego powierzchni.

W chemicznych czujnikach rezystancyjnych, pracujących w atmosferze otoczenia (zawierającej około 21% O_2), najczęściej występują przypadki adsorpcji tlenu na powierzchni tlenku typu n [144, 145, 193, 194, 215, 216, 286] lub na powierzchni półprzewodnika tlenkowego typu p [278, 280, 460].

Występowanie chemisorbowanego tlenu na powierzchni tlenków półprzewodnikowych zostało dowiedzione eksperymentalnie. Z pomiarów elektronowego rezonansu spinowego [54], pomiarów efektu Halla [64], temperaturowo programowanej desorpcji [143, 399, 405] i pomiarów elektrycznych wynika, że dysocjacja O_2 do O^-

na powierzchni różnych materiałów półprzewodnikowych rozpoczyna się przy około 423 K (tab. 4.1).



Rys. 4.3. Schemat poziomów energetycznych i zmian konduktancji półprzewodników: A) typu *n*, B) typu *p* w przypadku wystąpienia zjawiska inwersji w warstwie przypowierzchniowej

Tabela 4.1. Zmiany fizyczne i chemiczne dwutlenku cyny w wyniku adsorpcji tlenu lub wody na jego powierzchni

<i>T</i> , K	Zmiany fizyczne i chemiczne	Literatura
1	2	3
423	desorpcja O_2^-	[456]
433	rozpoczyna się przemiana $O_2^- \rightarrow O^-$	[55]

1	2	3
500	zaczyna się przegięcie na charakterystyce $R = f(T)$	[291]
553	zaczyna ubywać wody	[291]
623+673	staje się widoczne maksimum odpowiedzi gazowej	[291]
673	następuje desorpcja wody w postaci OH^-	[225], [456]
723	całkowita utrata wody, maksimum rezystancji w powietrzu	[291]
793	desorpcja O^-	[456]

Teoretycznego szacunku wartości ilorazu O^-/O_2^- na powierzchni typowego półprzewodnika tlenkowego typu n dokonał Morrison [280]. Można przyjąć, że przy ustalaniu się równowagi procesu adsorpcji występują tylko najprostsze etapy pośrednie



przy czym wszystkie substraty zostają zaadsorbowane.

Zastosowanie statystyki Fermiego–Diraca i prawa działania mas do powyższych reakcji pozwala na wyznaczenie stosunku [280]

$$\frac{[\text{O}^-]}{[\text{O}_2^-]} = \left(\frac{K}{p_{\text{O}_2}} \right)^{1/2} \exp \left[\frac{E_t^{\text{O}_2^-} - E_t^{\text{O}^-} - \frac{\Delta G}{2}}{kT} \right], \quad (4.4)$$

gdzie:

$[\text{O}_2^-]$ i $[\text{O}^-]$ – koncentracja powierzchniowa różnych form jonowych zaadsorbowanego tlenu,

ΔG – zmiana energii swobodnej dysocjacji cząsteczek tlenu,

$E_t^{\text{O}_2^-}$, $E_t^{\text{O}^-}$ – energie stanów powierzchniowych dla O_2^- i O^- .

Ze wzrostem temperatury zwiększa się iloraz O^-/O_2^- , co oznacza, że znak energii ($E_t^{\text{O}_2^-} - E_t^{\text{O}^-} - \Delta G/2$) jest ujemny. Przy umiarkowanie wysokim ciśnieniu tlenu całkowita koncentracja ładunku powierzchniowego N_c równa się

$$N_c = N_0 + [\text{O}_2^-] + [\text{O}^-] \quad (4.5)$$

gdzie N_0 jest założoną koncentracją ładunku powierzchniowego, odpowiadającą za możliwość zagięcia pasma przed adsorpcją tlenu. Jest ona zasadniczo stała i niezależna od temperatury i ciśnienia parcjalnego tlenu.

Koncentracja jonów O^- dana jest więc wzorem

$$[O^-] = \frac{(N_t - N_o)}{\left\{ 1 + \left(\frac{p_{O_2}}{K} \right)^{1/2} \exp \left[- \frac{(E_t^{O_2^-} - E_t^{O^-} - \Delta G/2)}{kT} \right] \right\}}, \quad (4.6)$$

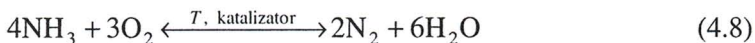
z którego wynika, że przy niskim ciśnieniu tlenu i (lub) wysokiej temperaturze dominującą postacią jonową tlenu na powierzchni będą jony O^- .

Procesy utleniania różnych związków, niezależnie od tego, czy zachodzą na powierzchniach warstw gazoczułych czy też katalizatorów, można przedstawić:

♦ jako proces przyłączania tlenu bezpośrednio do cząsteczki, np.



♦ jako proces odrywania atomów wodoru od cząsteczki, np.

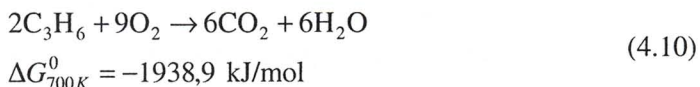


♦ lub jako proces częściowego odrywania atomów wodoru i przyłączania atomów tlenu, w wyniku czego otrzymuje się produkty o różnej liczbie atomów tlenu połączonych z atomem centralnym, np.



Szczególnie wyraźnie widoczny jest ten proces podczas reakcji utleniania związków organicznych.

Reakcje katalitycznego utleniania węglowodorów można podzielić na reakcje całkowitego utleniania i procesy niepełnego utleniania. W pierwszych z nich zachodzi całkowite spalanie, którego produktami są woda i dwutlenek węgla, wówczas zmiany energii swobodnej Gibbsa ΔG^0 są największe (4.10) i dlatego te procesy są korzystniejsze niż procesy niepełnego utleniania (4.11)



Należy zatem przyjąć, że podczas pracy czujników chemicznych w atmosferze otoczenia w przypadku detekcji związków organicznych zachodzą przede wszystkim reakcje pełnego spalania. Jeśli ilość tlenu jest niewystarczająca, to w procesie detekcji danego gazu może wystąpić reakcja niepełnego spalania [360] lub reakcja redukcji objętościowej materiału gazoczułego [406].

Proces adsorpcji tlenu na powierzchni różnych materiałów tlenkowych, zależnie od temperatury, można zapisać następującymi równaniami:



gdzie $T_1 < T_2 < T_3 < T_4$.

W niskiej temperaturze zachodzi adsorpcja fizyczna, natomiast ze zwiększeniem temperatury w wyniku chemisorpcji na powierzchni powstają formy jonowe tlenu coraz bogatsze w elektrony.

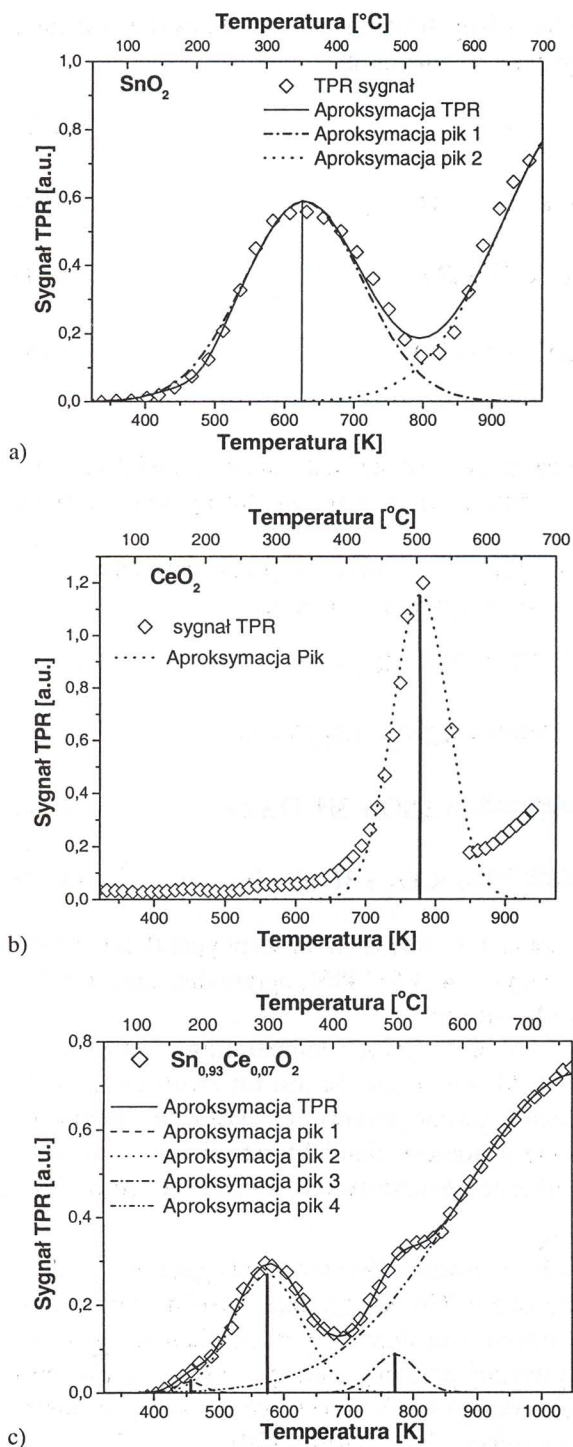
Procesy utleniania różnych związków podczas ich detekcji przez chemiczne czujniki rezystancyjne można zatem opisać następującymi równaniami:



Wartość temperatury, w której występuje dana forma chemisorpcyjna tlenu, zależy od rodzaju i składu materiału tlenkowego (rys. 4.4, 4.5) [405], optymalna zaś temperatura detekcji gazu zależy od jego natury chemicznej.

W przypadku czystego dwutlenku cyny na krzywych temperaturowo programowanej redukcji zaobserwowano jeden pik. Można uznać, że jest on związany z obecnością na powierzchni tego materiału tlenu w postaci jonowej O^- . Położenie tego pików w temperaturze około 630 K jest zgodne z doniesieniami literaturowymi [60, 144, 154, 241]. Nie zaobserwowano pików niskotemperaturowych, świadczących o obecności jonów O_2^- na powierzchni.

Tylko jeden pik adsorpcji tlenu zaobserwowano również w przypadku dwutlenku ceru. Pojawia się on w temperaturze około 780 K. Zgodnie z równaniem (4.14) obecność tego pików należy powiązać z obecnością tlenu w postaci chemicznie zaadsorbowanych jonów O^- . Cały charakterystyczny przebieg zmiany sygnału katarometru podczas temperaturowo programowanej redukcji CeO_2 może być związany z obserwowaną dla tego materiału tendencją do redukcji objętościowej [30].

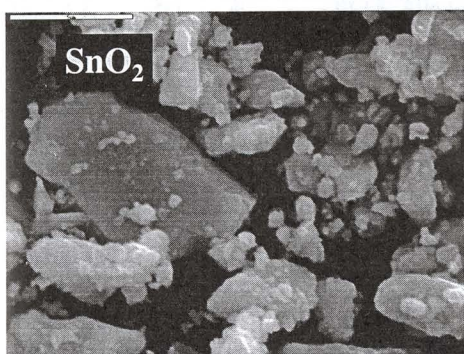


Rys. 4.4. Przebieg temperaturowej zależności sygnału temperaturowo programowanej redukcji dla:
 a) czystego dwutlenku cyny,
 b) dwutlenku ceru,
 c) jednofazowej kompozycji Sn_{0,93}Ce_{0,07}O₂ [405]

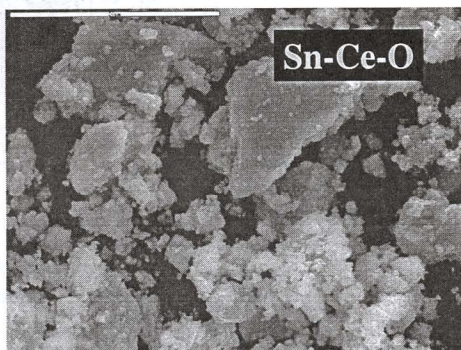
W przypadku kompozycji jednofazowej zawierającej 93% mol dwutlenku cyny oraz 7% mol dwutlenku ceru, wykazującej charakterystyczną dla SnO_2 strukturę krystalograficzną typu rutyłu [230], stwierdzono istnienie dwóch charakterystycznych pików TPR: jednego – w zakresie temperatur jak w czystym dwutlenku cyny, i drugiego – jak w czystym dwutlenku ceru.

Zwiększenie sygnału TPR powyżej 800 K dla SnO_2 , powyżej 830 K dla CeO_2 i powyżej 700 K w przypadku kompozycji $\text{Sn}_{0,93}\text{Ce}_{0,07}\text{O}_2$ (Sn-Ce-O), świadczy o redukcji objętościowej tych materiałów w tych temperaturach. Wyraźne obniżenie temperatury rozkładu termicznego SnO_2 po zdomieszkowaniu go tlenkiem ceru (IV) jest często obserwowane w podobnych przypadkach [433].

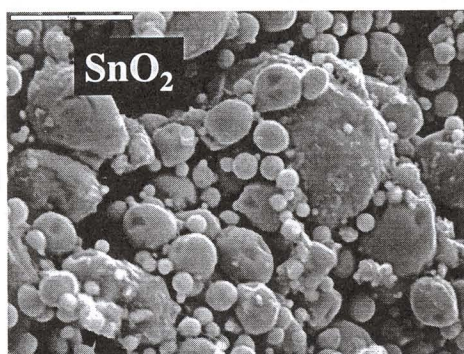
Redukcja objętościowa materiałów tlenkowych tego typu (grupa 2., rozdz. 3.) może zachodzić również w atmosferze redukującej, w temperaturze znacznie niższej niż wynikająca z badań temperaturowo programowanej redukcji (TPR) (rys. 4.5).



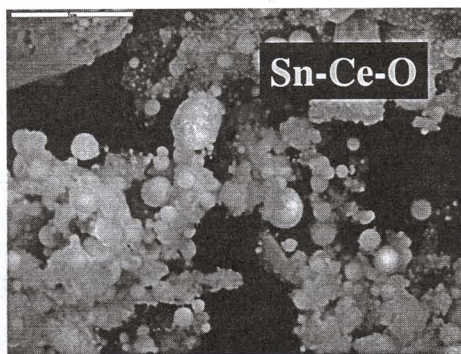
a)



b)



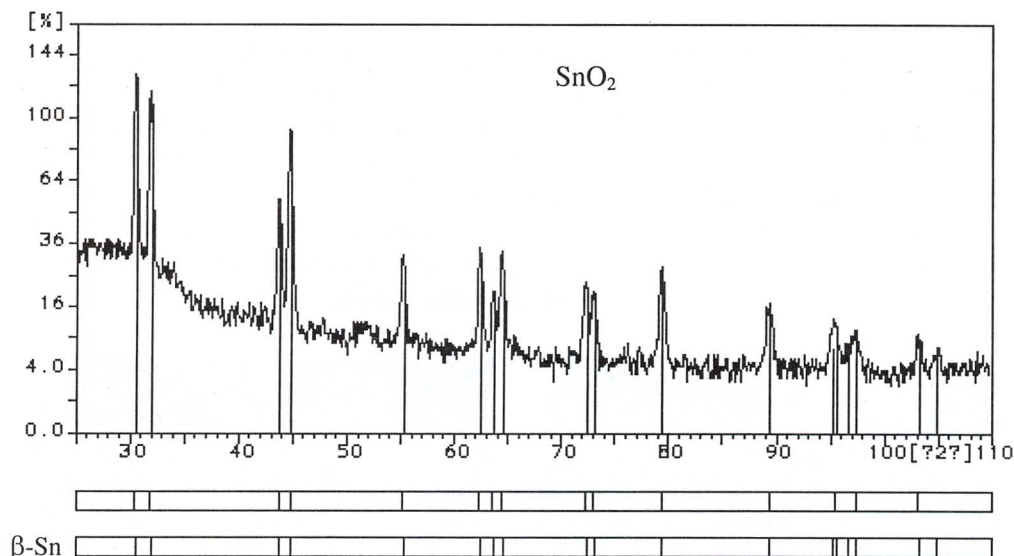
c)



d)

Rys. 4.5. Mikrostruktura (SEM) proszków przed reakcją: a) dwutlenek cyny, b) kompozycja jednofazowa Sn-Ce-O , oraz odpowiednio: c) i d) oba te rodzaje proszków po reakcji w atmosferze alkoholu *n*-butylowego o małej zawartości tlenu. Temperatura procesu niższa niż 670 K

Analiza rentgenowska proszków dwutlenku cyny i kompozycji jednofazowej Sn–Ce–O wykazała, że po reakcji w atmosferze alkoholu *n*-butylowego w temperaturze poniżej 670 K materiały te uległy redukcji do metalicznej cyny (rys. 4.6).



Rys. 4.6. Dyfraktogram rentgenowski proszku dwutlenku cyny (rys. 4.5c), który uległ redukcji w atmosferze alkoholu *n*-butylowego. Temperatura procesu $T < 670$ K

Proces redukcji dwutlenku cyny w atmosferze alkoholu o małej zawartości tlenu (≈ 100 ppm) wystąpił ze względu na zbyt małą koncentrację tlenu w atmosferze, niewystarczającą do pełnego utlenienia tego substratu [360]. Proces obniżenia stopnia utlenienia cyny można przedstawić szeregiem następujących reakcji:



w których:

Sn^x_{Sn} – kation Sn^{+4} w prawidłowej pozycji węzłowej,

Sn'_{Sn} – kation Sn^{+3} w prawidłowej pozycji węzłowej,

$\text{V}^{\bullet\bullet}$ – wakancje tlenowe w strukturze SnO_2 ;





w których:

Sn_Sn'' – kation Sn_Sn^{+2} w prawidłowej pozycji węzłowej,

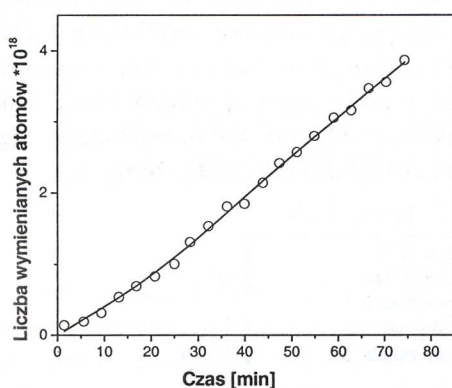
Sn_Sn'''' – kation Sn_Sn^{+1} w prawidłowej pozycji węzłowej,

Sn_Sn'''' – atom Sn^0 w prawidłowej pozycji węzłowej.

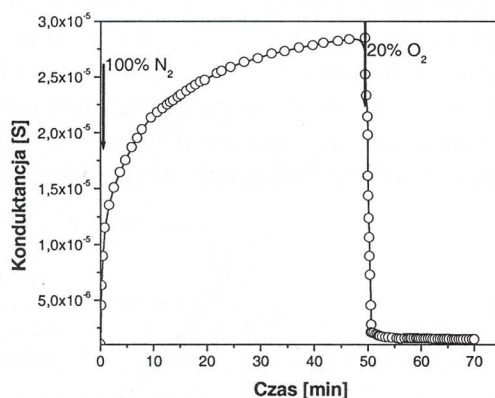
Ponieważ dla jonów cyny termodynamicznie najbardziej trwałymi stopniami utlenienia są +2 i +4 [222], najbardziej prawdopodobnymi etapami pośrednimi procesu redukcji są zatem reakcje (4.20), (4.22) i (4.24).

Heiland i Kohl [163] również rozpatrywali możliwość udziału w reakcji nie tylko zaadsorbowanych cząsteczek tlenu, z fazy gazowej, ale także z węzłów sieci. Wymianę tlenu pomiędzy tlenkiem i fazą gazową badano także we względnie niskich temperaturach, wykorzystując izotopy tlenu ^{18}O [284] (rys. 4.7).

Tego typu zmiany potwierdza zachowanie się grubowarstwowego czujnika SnO_2 w temperaturze 790 K podczas szybkich zmian ciśnienia parcjalnego tlenu (rys. 4.8) [240]. W określonym czasie zmieniano skokowo koncentrację tlenu w gazie przepływającym przez komorę testową – z czystego tlenu (100% O_2) na azot o zawartości 1 ppm tlenu, a po 50 minutach ponownie wracano do czystego tlenu [240].



Rys. 4.7. Zależność liczby wymienianych cząsteczek tlenu od czasu nad czystym SnO_2 (90 mg)



Rys. 4.8. Zmiany konduktancji grubowarstwowego czujnika SnO_2 w 823 K przy szybkich zmianach ciśnienia parcjalnego tlenu

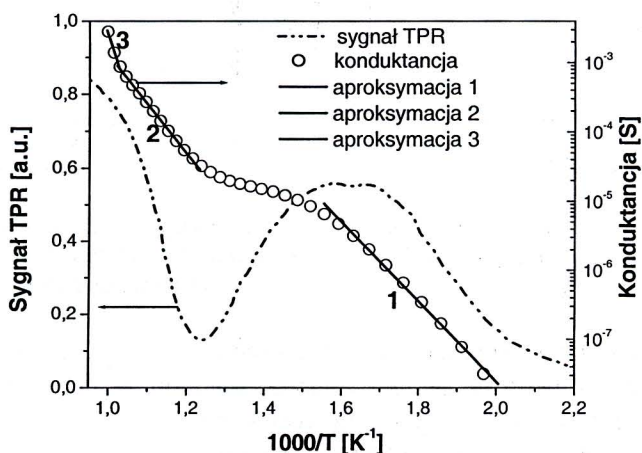
Zaobserwowano dwa różne mechanizmy, wolny – przy skokowej zmianie na azot i szybki – przy powrocie do atmosfery czystego tlenu, co jest wyraźnie widoczne na rysunku 4.8. Obserwowane zmiany są spowodowane różną szybkością procesów adsorpcji, desorpcji i dyfuzji tlenu w objętości materiału gazoczułego [240]. W warunkach eksperymentu desorpcja tlenu z powierzchni zachodzi z dużą szybkością (por. rys. 4.4a), dyfuzja tlenu natomiast z objętości, związana z dysocjacją termiczną SnO_2

według reakcji (4.21) i (4.22), nie jest procesem równie szybkim. Zachodzi ona jednak, o czym świadczy zaobserwowana redukcja katalizatorów na bazie SnO_2 , podczas reakcji kondensacji alkoholu *n*-butylowego. Po 50 minutach, gdy do układu wprowadzono ponownie czysty tlen, szybko ustala się równowaga adsorpcja–desorpcja tlenu na powierzchni częściowo zredukowanego materiału, powodując szybki spadek konduktancji powierzchniowej.

Konduktancja całkowita G_c polikrystalicznego porowatego SnO_2 jest sumą konduktancji powierzchniowej G_s i objętościowej G_b [334, 362]

$$G_c = G_b + G_s \quad (4.25)$$

Początkowe szybkie zwiększenie wartości konduktancji, przy skokowej zmianie atmosfery, spowodowane jest desorpcją zaadsorbowanego tlenu. Dalszy powolny wzrost konduktancji, pokazany na rysunku 4.8, jest wywołany dyfuzją jonów tlenu z objętości materiału do wakancji powierzchniowych, powstałych w wyniku desorpcji. Mimo małej objętości komórki pomiarowej, pewien wpływ na czas odpowiedzi czujnika ma także ustalanie się koncentracji tlenu w całym układzie. Po poddaniu czujnika ponownie działaniu atmosfery czystego tlenu następuje szybka adsorpcja chemiczna tlenu na powierzchni warstwy czujnikowej, powodująca powstanie warstwy zubożonej i szybki spadek konduktancji. To, że zmiany te są spowodowane dysocjacją termiczną SnO_2 , potwierdzono w pracy [240]. Opisane w niej grubowarstwowe czujniki SnO_2 odpowiadały na obecność CO w atmosferze azotu, zawierającego śladowe ilości tlenu (około 1 ppm). Obserwowana przez autorów pracy [240] w danej temperaturze stała koncentracja dwutlenku węgla w produktach dowodzi, że w podwyższonej temperaturze, w atmosferze redukującej zachodzi proces dyfuzji tlenu z objętości SnO_2 , powodując jego redukcję według reakcji opisanych równaniami (4.20)–(4.24) [192, 202, 406].



Rys. 4.9. Porównanie przebiegów temperaturowej zależności sygnału TPR oraz temperaturowej zależności konduktancji dwutlenku cyny

Interesujące jest porównanie wyników badań temperaturowo programowanej redukcji i pomiarów elektrycznych w suchym syntetycznym powietrzu metodą temperaturowo stymulowanej konduktancji (rys. 4.9). W obu metodach wykonuje się pomiary (wielkości mierzonej, tj. sygnału katarometru lub konduktancji) podczas zmiany temperatury z określoną szybkością. Na krzywej zależności konduktancji od temperatury można wyróżnić trzy obszary, w których z dużą dokładnością występuje zależność liniowa $\log G = f(1/T)$. Wyznaczone dla tych obszarów energie aktywacji przewodnictwa elektrycznego wynoszą odpowiednio: 1,15 eV (obszar 1.), 1,4 eV (obszar 2.) oraz 3,47 eV (obszar 3.).

Zgodnie z pracą [330] wartość energii aktywacji w obszarze pierwszym jest związana z chemisorpcją tlenu na powierzchni SnO_2 w wyniku reakcji



Obszar drugi odpowiada bezpośredniej wymianie tlenu z atmosfery otoczenia z tlenem zaadsorbowanym chemicznie w postaci jonów O^- [156]. Proces ten określa reakcja



Energia aktywacji przewodnictwa elektrycznego w trzecim obszarze odpowiada energii wiązania tlenu w dwutlenku cyny 292 kJ/mol, obliczonej na podstawie danych termodynamicznych ciepła dysocjacji SnO_2 [142]

4.2. ODDZIAŁYWANIE INNYCH GAZÓW Z PÓLPRZEWODNIKOWYMI MATERIAŁAMI GAZOCZUŁYMI (SnO_2)

Jak już wspomiano, czujniki gazów, w odróżnieniu od typowych katalizatorów reakcji chemicznych, pracują w atmosferze o różnym składzie i zmiennej koncentracji. Obecne w atmosferze otoczenia cząsteczki interferujące oddziałują na półprzewodnikowy materiał gazoczuły i modyfikują sygnał wyjściowy czujnika. W atmosferze tlenowej sygnał wyjściowy czujnika może ulegać zmianie wskutek:

- ◆ obsadzania centrów aktywnych przez interferujące cząsteczki,
- ◆ konkurencyjnych reakcji interferujących gazów z cząsteczkami zaadsorbowanego tlenu,
- ◆ wymiany zaadsorbowanego tlenu przez molekuły interferującego gazu (jeśli ten gaz wykazuje duże powinowactwo chemiczne do centrów obsadzonych przez tlen),
- ◆ tworzenia nowych centrów aktywnych, modyfikujących kinetykę procesów charakterystycznych dla oznaczanego gazu.

Podczas detekcji w atmosferze otoczenia zawsze obecne są **molekuły wody**. Dlatego oddziaływanie H_2O z powierzchnią półprzewodnikowych materiałów tlenkowych

jest bardzo istotne dla prawidłowej pracy czujników. Oznaczane gazy bardzo często reagują z centrami uwikłanymi w oddziaływania z wodą lub zaadsorbowana woda modyfikuje właściwości fizykochemiczne powierzchni [180]. Ze względu na detekcję nie tylko problemy związane z interferencją wody mają duże znaczenie, równie istotne są oddziaływania innych cząsteczek zawierających w swoim składzie wodór (zarówno związki organiczne, jak i nieorganiczne) [163]. W niskiej temperaturze na powierzchni adsorbenta tlenkowego cząsteczki wodoru ulegają sorpcji fizycznej, nie powodując zmian jego konduktancji (4.28)



Jeśli w obecności H_2 następuje zwiększenie wartości konduktancji warstwy gazoczułej, to rozważane się dwa procesy powodujące ten efekt. W obu wymagana jest rodnikowa dysocjacja cząsteczek wodoru. Może ona zachodzić pod wpływem temperatury, a gdy ta jest zbyt niska, wówczas konieczne są specjalne katalizatory (odpowiedni metal lub tlenek metalu) (4.29).

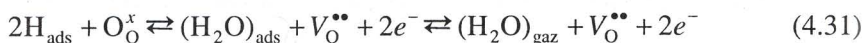


Pierwszy proces, prowadzący do zwiększenia wartości konduktancji tlenków półprzewodnikowych typu n , zachodzi w średnich temperaturach. Wodór, ulegając sorpcji chemicznej, dostarcza elektronów – pełni tym samym rolę donora (4.30):



W wyniku tej reakcji na powierzchni półprzewodnika powstaje warstwa akumulacyjna bez udziału innych cząsteczek powierzchniowych (rys. 4.1). Następuje zwiększenie wartości konduktancji materiału gazoczułego. Podczas wzrostu temperatury zachodzi reakcja odwrotna, tj. desorpcja wodoru z powierzchni materiału tlenkowego, która nie powoduje zmian stechiometrii adsorbenta (warstwy gazoczułej), a tlen pozostaje wewnątrz sieci krystalograficznej. Z tego powodu obserwowane podczas adsorpcji zwiększenie konduktancji jest odwracalne podczas wygrzewania tlenku w odpowiedniej temperaturze i w umiarkowanej próżni [294].

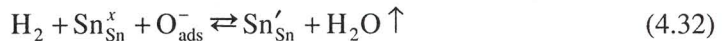
Drugi proces powodujący zwiększenie wartości konduktancji gazoczułego materiału w atmosferze wodoru występuje w wyższej temperaturze, zachodzi wówczas reakcja chemiczna wodoru z tlenem sieciowym



W jej wyniku tlen jest usuwany z węzłów sieci i powstają wakancje $V_\text{O}^{\bullet\bullet}$, które pełnią rolę donorów. W rezultacie następuje zwiększenie wartości konduktancji tlenku półprzewodnikowego. Ten proces powoduje redukcję objętościową materiału. Wakancje tlenowe mogą powstawać nie tylko w wyniku reakcji chemicznych w atmosferze wodoru, ale również podczas wygrzewania materiału gazoczułego w atmosferze o niedoborze tlenu

lub w próżni [346, 406]. Wzrost konduktancji w próżni jest nieodwracalny już w umiarkowanej temperaturze [202, 294]. Początkowa wartość konduktancji może jednak być przywrócona przez wygrzanie SnO_2 w odpowiednio wysokiej lub w podwyższonej temperaturze i pod podwyższonym ciśnieniem w tlenie (lub w innym gazie utleniającym).

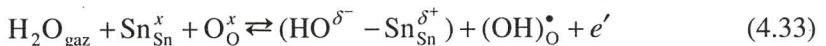
Jeśli atmosfera gazowa oprócz wodoru zawiera dodatkowo tlen, to w średniej i wyższej temperaturze zachodzi proces katalitycznego spalania wodoru (4.32). W wyniku tego procesu obserwuje się zwiększenie wartości konduktancji półprzewodników tlenkowych typu n taki, jaki występuje podczas detekcji typowych gazów redukujących



Źródłem atomów wodoru mogą być także związki nieorganiczne oraz cząsteczki związków organicznych o dużej masie cząsteczkowej, zawierające w swym składzie wodór. Po ekspozycji SnO_2 w atmosferze zawierającej AsH_3 lub pewne węglowodory wśród innych desorbujących cząsteczek znajdowano wodę. Niekiedy obserwowano nawet śladowe ilości wodoru. Zależnie od temperatury materiału półprzewodnikowego niektóre związki organiczne (np. kwas octowy) mogą generować wodę i wodór [163].

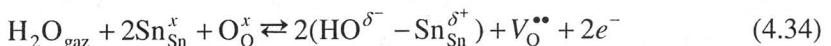
Zmianę konduktancji tlenkowych materiałów półprzewodnikowych obserwuje się również w wilgotnej atmosferze tlenowej. Właśnie zależność sygnału wyjściowego czujnika od prężności pary wodnej jest wymieniana jako jedna z wad chemicznych czujników rezystancyjnych [45, 117, 155]. Para wodna powoduje bowiem bardzo duże zmiany czułości na pewne gazy oraz pogarsza stabilność długoczasową sensorów [314, 397]. Jako wyjaśnienie zjawiska zwiększania wartości konduktancji materiału gazoczułego w obecności pary wodnej proponowane są trzy mechanizmy.

W pierwszym mechanizmie [163] przyjmuje się, że wzrost konduktancji może być konsekwencją następujących po sobie reakcji dysocjacji i redukcji. Zakłada się, że w wyniku adsorpcji wody na powierzchni materiału gazoczułego powstają dwa rodzaje grup hydroksylowych – jedna związana z tlenem z sieci, druga – cyną sieciową (4.33) [163]



gdzie grupa $(\text{HO}^{\delta-} - \text{Sn}_{\text{Sn}}^{\delta+})$ jest traktowana jako izolowana grupa hydroksylowa lub jako „cząsteczka-OH” (dipol), natomiast grupa $(\text{OH})_{\text{O}}^{\bullet}$ jest traktowana jako mocno związana z powierzchnią – „zakorzeniona”. Aby ta reakcja zaszła, wymagana jest rodnikowa dysocjacja wody i następcza reakcja obojętnego atomu H z tlenem sieciowym. „Zakorzenione” grupy OH, mając niższe powinowactwo elektronowe, mogą ulegać jonizacji i stawać się donorami – wstrzykując elektron do pasma przewodnictwa.

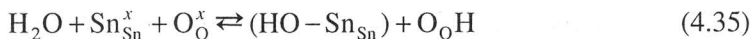
W drugim mechanizmie jest rozważana możliwość reakcji atomów wodoru z tlenem sieciowym z utworzeniem dwóch grup OH związanych z atomem cyny. W wyniku tej reakcji powstaje wakancja tlenowa i elektrony według reakcji [163]



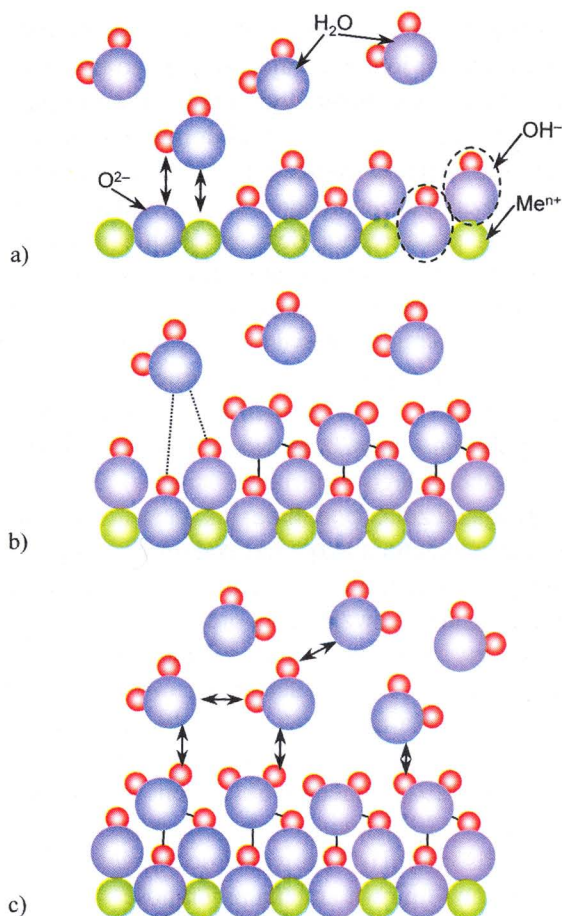
Trzeci mechanizm, bardziej prawdopodobny, zakłada pośredni wpływ pary wodnej na zmiany konduktancji tlenkowych półprzewodników ceramicznych [167, 302, 306]. Zgodnie z nim zwiększenie wartości konduktancji materiałów gazoczułych w obecności cząsteczek wody może być spowodowane oddziaływaniem zarówno grup hydroksylowych, jak i wodoru. Grupy OH powstają w wyniku reakcji cząsteczek wody z centrami kwasowymi lub zasadowymi, którymi są również akceptorowe stany powierzchniowe. W wyniku tego oddziaływania może zmieniać się powinowactwo elektronowe (a więc i praca wyjścia). Zaadsorbowana woda może również wpływać na koadsorbpcję innego adsorbentu, będącego akceptorem. Sugerowano też, że wcześniej zaadsorbowany tlen może być wypierany przez akceptorowe cząsteczki wody [167].

Według autora, właściwości fizykochemiczne wody, oznaczanego gazu i powierzchni adsorbenta, niezależnie od proponowanego mechanizmu, pełnią najistotniejszą rolę w procesach oddziaływania woda–materiał gazoczuły. Woda jest prostym związkiem chemicznym, w którym atom tlenu ulega hybrydyzacji sp^3 . Polaryzacja wiązań w cząsteczce wody powoduje, że wykazuje ona duży moment dipolowy $6,17 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m} = 1,85 \text{ D}$ i wyjątkowo dużą względną przenikalność elektryczną, wynoszącą w temperaturze pokojowej 80,4 (w stanie ciekłym). Woda ma cztery centra reakcji: dwa na atomach wodoru z deficytem elektronów oraz dwa, którymi są wolne pary elektronowe atomu tlenu. H_2O charakteryzuje się bardzo dużą trwałością – w temperaturze 2000 °C zaledwie 2% cząsteczek ulega dysocjacji termicznej na tlen i wodór [222]. Ze względu na tak dużą trwałość wody, trudno się zgodzić z koncepcją dysocjacji rodnikowej wody, powszechnie natomiast przyjmuje się, że na centrach powierzchniowych ceramicznych higroczułych materiałów półprzewodnikowych, ulega ona adsorbpcji połączonej z dysocjacją elektrolityczną [29, 65, 73, 132, 134, 135, 146, 161, 166, 185, 186, 318, 319, 341, 348, 388, 422, 437].

Ceramiczne materiały tlenkowe, zarówno higroczułe, jak i gazoczułe, są nierozpuszczalne w wodzie (ich iloczyny rozpuszczalności są bardzo małe) [318]. W wyniku oddziaływania cząsteczek wody z powierzchnią tlenków higroczułych (ZnO , TiO_2 , Fe_2O_3 , MgCr_2O_4 , ZnCr_2O_4 , SnO_2) zmienia się ich konduktancja [129, 130, 134, 136, 135, 227], podobnie jak w materiałach gazoczułych. Zmiana ta nie zależy jednak od typu przewodnictwa elektrycznego, tzn. konduktancja higroczułych materiałów półprzewodnikowych zawsze się zwiększa w obecności pary wodnej. Uważa się, że adsorbpcja wody w rezystancyjnych czujnikach wilgotności jest procesem wielostopniowym. Parametry tego procesu zależą przede wszystkim od geometrii powierzchni i oddziaływań między cząsteczkami adsorbentu i adsorbentu [65, 266, 410]. W pierwszym etapie zachodzi adsorbpcja H_2O , połączona z dysocjacją elektrolityczną wody (4.35)



W wyniku tego procesu na powierzchni ceramiki higroczułej powstaje warstwa chemisorbowanych grup hydroksylowych (rys. 4.10a). Chemisorbcja wody w postaci grup hydroksylowych zachodzi, gdy wilgotność względna otoczenia jest mniejsza niż 30% RH.



Rys. 4.10. Schemat procesu adsorpcji wody na powierzchni tlenku metalu:
a) powstawanie warstwy grup hydroksylowych,
b) powstawanie pierwszej warstwy fizycznie adsorbowanych cząsteczek wody,
c) tworzenie się kolejnych warstw fizycznie adsorbowanej wody

Gdy wilgotność względna otoczenia jest większa niż 30% RH, wówczas tworzy się kolejna warstwa fizycznie adsorbowanych cząsteczek wody (rys. 4.10b). Wiążą się one dwoma wiązaniami wodorowymi z grupami OH związanymi z powierzchnią, tworząc sztywną warstwę. Następne warstwy sorbowanej wody, już o mniejszym stopniu uporządkowania, powstają przy dalszym zwiększaniu prężności cząsteczkowej pary wodnej (rys. 4.10c). Gdy wilgotność względna przekroczy 93%, cząsteczki H_2O ulegają kondensacji na powierzchni materiału ceramicznego w miejscach termodynamicznie uprzywilejowanych [134, 166, 319, 348]. W zależności od rodzaju materiału tlenkowego i rozmiaru powierzchni właściwej procesem dominującym jest adsorpcja wody w postaci monowarstwy lub w postaci klastrów [266].

W celu poprawy czułości również powierzchnie ceramicznych materiałów higroczułych modyfikuje się różnymi jonami. Najczęściej są to tzw. jony inertyne* glinu lub rodu, ponieważ stałe szybkości wymiany wody dla tych jonów zawarte są w przedziale $10^{-3} \div 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ [227]. Wymaga się, aby rozkład domieszek modyfikujących zdolność adsorpcyjną powierzchni materiałów higroczułych był jednorodny, wówczas cała powierzchnia warstwy higroczułej uczestniczy w sorpcji cząsteczek wody [226].

Na adsorpcję wody na powierzchni tlenków [94] wpływają również domieszki modyfikujące parametry powierzchniowe materiałów gazoczułych.

Według autora, w odróżnieniu od czujników wilgotności, zmiana wskazań innych chemicznych czujników gazu pod wpływem wody może być wynikiem nie tylko zmian *rezystancji powierzchniowej*. Ulegająca adsorpcji woda może powodować bezpośrednio lub pośrednio zmiany *rezystancji objętościowej* tych materiałów. Zmiany pośrednie mogą być wynikiem *modyfikacji kinetyki reakcji heterogenicznych*, zachodzących na powierzchni gazoczułego materiału.

Tlenkowe materiały gazoczułe, podobnie jak ceramiczne materiały higroczułe, charakteryzują się dużą powierzchnią aktywną. Wskutek adsorpcji wody konduktancja ceramicznych rezystancyjnych czujników wilgotności zwiększa się o około 5 rzędów wartości przy zmianie wilgotności względnej otoczenia od 0 do 95% RH [65, 135, 227, 319, 320, 321]. Zmiany *rezystancji powierzchniowej* w rezystancyjnych czujnikach gazu, ze względu na duże powinowactwo ich powierzchni do tlenu, mogą być mniejsze. Zmiany te z pewnością są jednak spowodowane specyficznymi właściwościami fizykochemicznymi wody oraz jonowym charakterem wiązań występujących w materiałach gazoczułych [291]. Energia aktywacji sorpcji wody na powierzchni SnO_2 , wynosząca 0,5–0,6 eV [291], świadczy o tym, że jest ona adsorbowana nie tylko fizycznie. Ten proces adsorpcji H_2O prowadzi do zmniejszania rezystancji materiału gazoczułego. Obserwowana liniowa zmiana pojemności badanego czujnika w funkcji wilgotności [340] potwierdza te rezultaty. Adsorpcja wody powoduje również zmiany *elektrycznych parametrów objętościowych* materiałów gazoczułych. Mogą być one wynikiem:

- ◆ dyfuzji cząsteczek wody w głąb kryształitu,
- ◆ adsorpcji wody na różnych centrach aktywnych,
- ◆ zmian kinetyki heterogenicznych reakcji zachodzących na powierzchni gazoczułej.

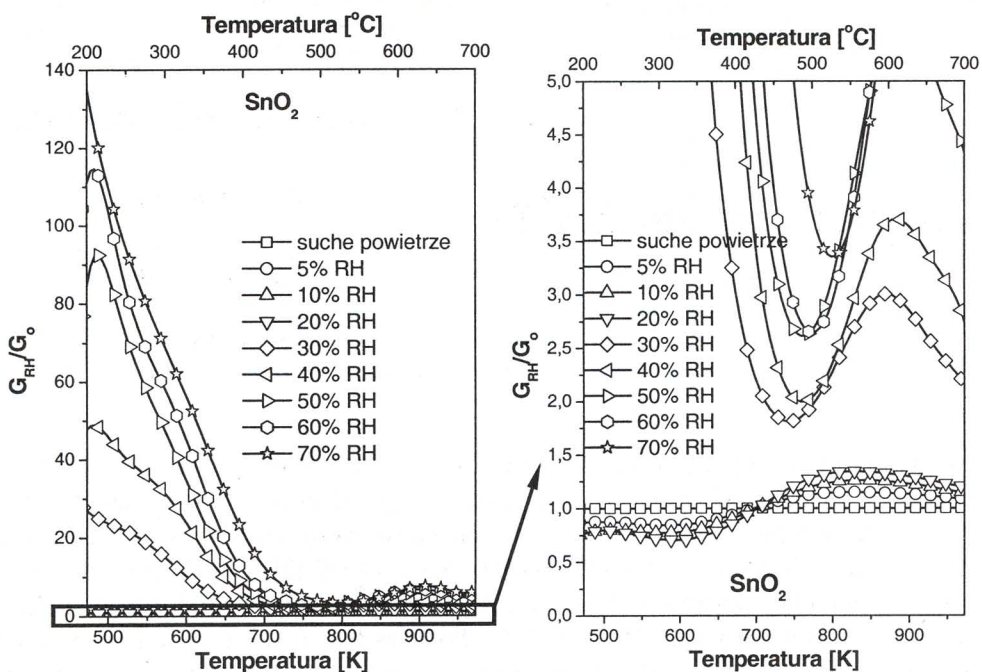
Gdy cząsteczki wody wnikają w strukturę krystalograficzną materiału, może zmieniać się jego rezystancja objętościowa. Zjawisko to występuje w materiałach zawierających kanały o średnicy większej niż 0,4 nm. Cząsteczki wody ze względu na swój rozmiar, wynoszący $0,4 \times 0,4 \text{ nm}^2$, dyfundują wówczas do objętości kryształitów i modyfikują ich parametry elektryczne [160, 191]. W kryształach gazoczułych półprzewodników tlenkowych występują kanały, ich średnica jest jednakże zbyt mała, wobec

* Inertyne jony to takie jony, dla których stałe szybkości wymiany cząsteczek wody z pierwszej sfery koordynacyjnej są zawarte w przedziale od 10^{-3} do 10^{-6} s^{-1} .

tego nie jest możliwa dyfuzja wody do objętości tych materiałów, powodująca zmiany konduktancji objętościowej.

Konduktancja objętościowa materiału gazoczułego może natomiast ulegać zmianie wskutek procesu adsorpcji wody na powierzchni. Cząsteczki wody z wolnymi parami elektronów przy atomie tlenu mogą ulegać adsorpcji na centrach elektrofilowych, na których ulega adsorpcji także tlen cząsteczkowy. Wobec niedoboru elektronów przy atomach wodoru spolaryzowane cząsteczki wody mogą ulegać adsorpcji również na centrach nukleofilowych, które tworzy zaadsorbowany tlen (p. 4.1). Gdy cząsteczki wody obsadzają centra, niezajęte przez inne gazy, lub wypierają różne formy zaadsorbowanego tlenu z ich centrów aktywnych podczas reakcji wymiany tlenu powierzchniowego [202], wówczas zachodzi zmiana *konduktancji objętościowej*.

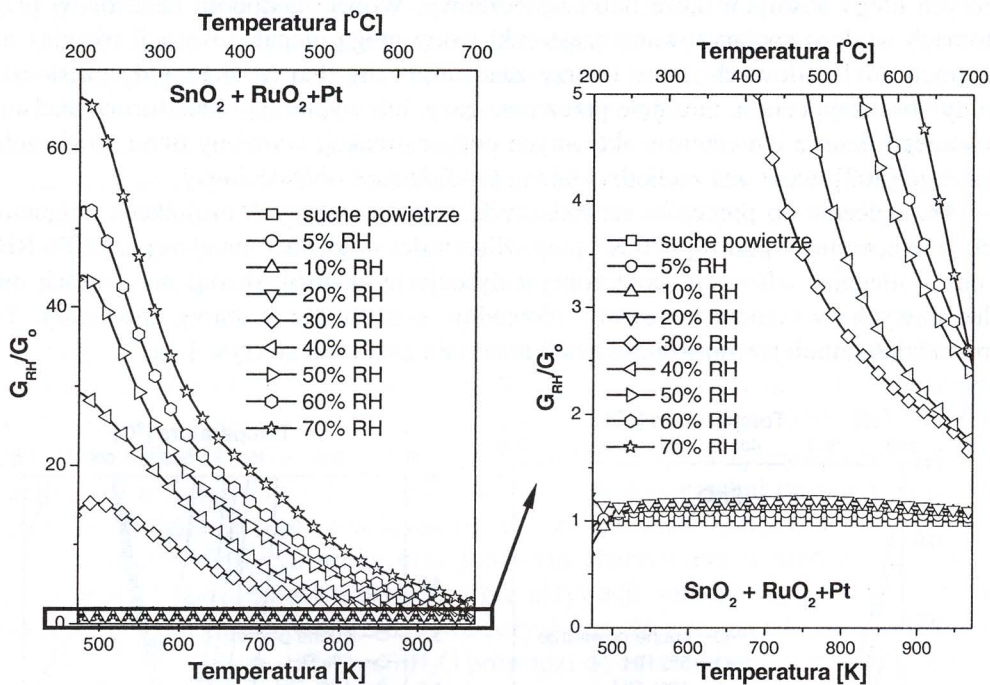
Analogicznie do procesów zachodzących w rezystancyjnych czujnikach wilgotności, w temperaturze poniżej 670 K i przy wilgotności względnej mniejszej niż 30% RH, woda – ulegając adsorpcji (połączonej z dysocjacją elektrolityczną) na centrach nukleofilowych (wakancje tlenowe) – powoduje poszerzenie warstwy zubożonej. To prowadzi do zmniejszenia konduktancji materiału gazoczułego (rys. 4.11).



Rys. 4.11. Wpływ wilgotności względnej otoczenia na temperaturową zależność czułości $S = G_{gaz}/G_0$ warstwy grubej dwutlenku cyny

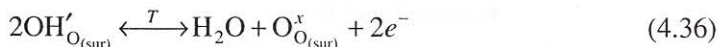
Przy wilgotności względnej około 30% RH na chemisorbowanych grupach hydroksylowych zaczyna się tworzyć druga warstwa fizycznie zaadsorbowanej wody

(rys. 4.10b, c). Duża ruchliwość jonów wodorowych w tej warstwie powoduje gwałtowne zwiększenie przewodnictwa powierzchniowego (rys. 4.11). Efekty te zależą również od rodzaju materiału gazoczułego [266, 329, 361] oraz od stosowanych domieszek modyfikujących [23] (rys. 4.11, 4.12).



Rys. 4.12. Wpływ wilgotności otoczenia na wskazania czujnika.
Warstwa gazoczuła – kompozycja $\text{SnO}_2 + \text{RuO}_2 + \text{Pt}$, grubość warstwy 40 μm

Badania termoprogramowanej desorpcji (TPD) potwierdziły obecność wody na powierzchni gazoczułych materiałów w postaci grup OH oraz w postaci molekularnej w tym zakresie temperatur. Wykazały one obecność wody głównie w dwóch zakresach temperatur do około 400 K oraz między 670 i 770 K [291, 456]. Obecność grup OH na powierzchni tlenków półprzewodzących potwierdziły wyniki badań spektroskopowych w podczerwieni [45, 159, 205]. Podczas badań w zakresie podczerwieni z użyciem deuterowanej wody stwierdzono, że niskotemperaturowa desorpcja jest spowodowana molekularnie zaadsorbowaną wodą, podczas gdy proces wysokotemperaturowy jest wynikiem rekombinacji grup od OH do H_2O [291]. Proces rekombinacji grup hydroksylowych wymaga pewnej energii aktywacji. Zachodzi on podczas ogrzewania tlenku (4.36) i jest odpowiedzialny za zwiększenie wartości konduktancji w podwyższonej temperaturze



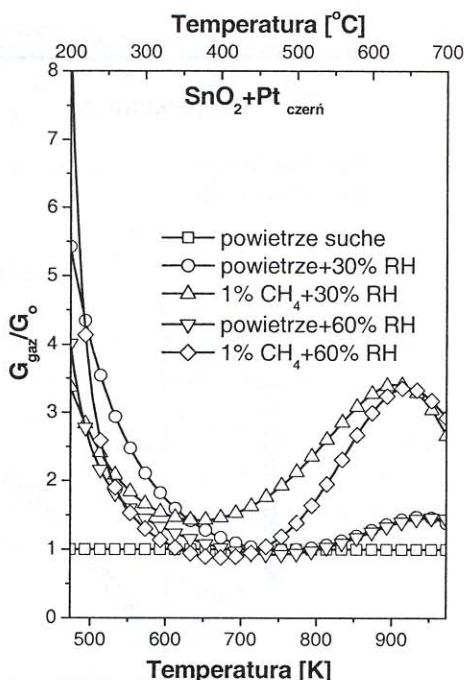
gdzie:

$\text{OH}'_{\text{O}(\text{sur})}$ – powierzchniowa grupa hydroksylowa,

$\text{O}^x_{\text{O}(\text{sur})}$ – anion O^{2-} w powierzchniowej, prawidłowej pozycji węzłowej.

Wysokotemperaturowy pik związany z obecnością wody zaobserwowano również po ekspozycji SnO_2 w wodorze w 473 K. Wzrost konduktancji, spowodowany obecnością wody w atmosferze otoczenia, zanika w materiałach higroczułych po procesie desorpcji wysokotemperaturowej. Zjawisko to powszechnie wykorzystuje się w ceramicznych czujnikach wilgotności do ich regeneracji [318, 319, 320, 321].

Wilgotność atmosfery otoczenia wpływa nie tylko na parametry wyjściowe warstwy receptorowej, ale również na zmiany konduktancji podczas detekcji różnych gazów (rys. 4.13, 4.14), kiedy to jest obserwowane zjawisko „hiperczułości” [314].

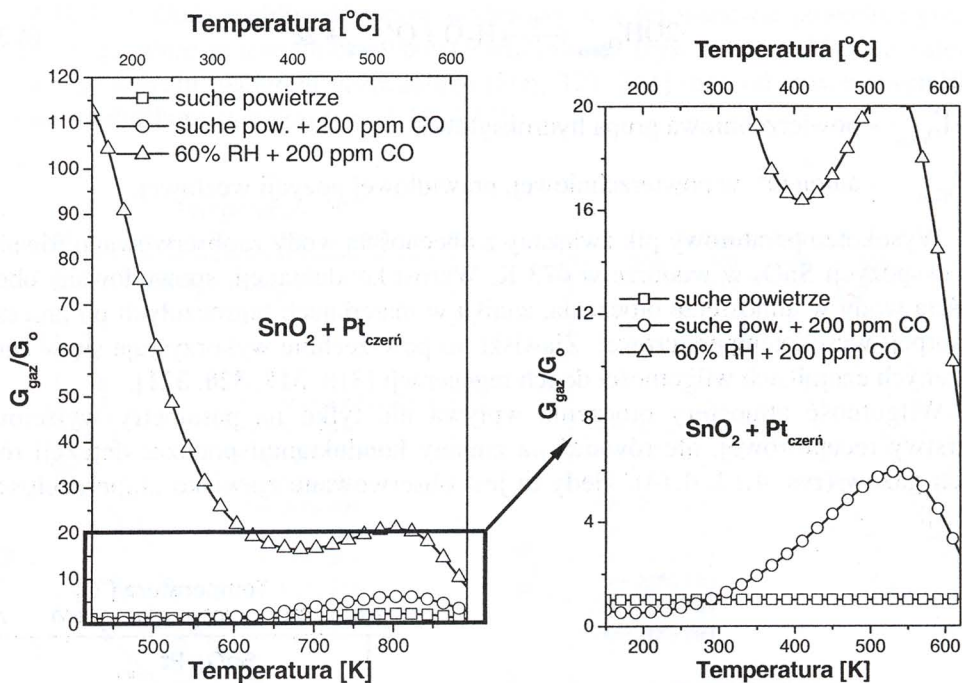


Rys. 4.13. Wpływ wilgotności na temperaturową zależność czułości na metan.

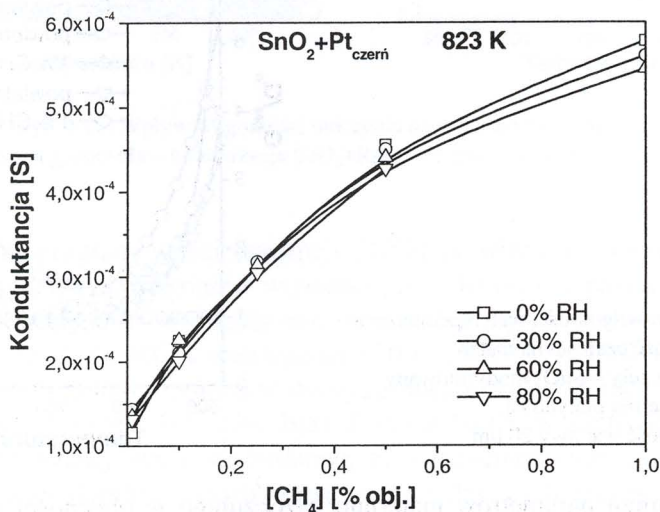
Materiał gazoczuły – SnO_2 modyfikowany czernią platynową.

Grubość warstwy 20 μm

Wielkość zmian parametrów materiału gazoczułego w obecności analizowanego gazu zależy nie tylko od rodzaju materiału, zastosowanej domieszki i temperatury, ale bardzo wyraźnie od samego oznaczanego gazu (rys. 4.13, rys. 4.14). W temperaturze pracy czujnika metanu, wynoszącej około 823 K, wpływ wody jest mały (w granicy błędu) (rys. 4.15).

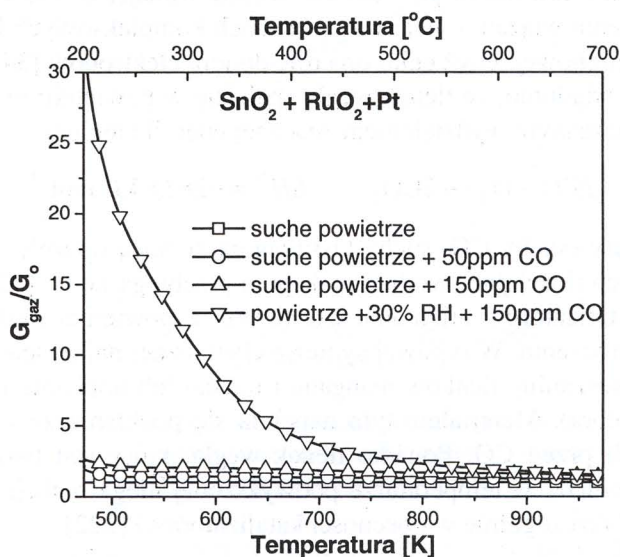


Rys. 4.14. Wpływ wilgotności na temperaturową zależność czułości na tlenek węgla. Materiał gazoczuły – SnO_2 modyfikowany czernią platynową. Grubość warstwy $20 \mu\text{m}$



Rys. 4.15. Wpływ wilgotności otoczenia na zależność konduktancji warstwy gazoczułej od koncentracji metanu. Warstwa gazoczuła – dwutlenek cyny domieszkowany platynową metodą nasączenia. Grubość warstwy $40 \mu\text{m}$ [250]

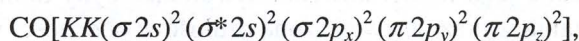
W przypadku detekcji tlenku węgla w obecności H₂O wartość konduktancji materiału gazoczułego zwiększa się niezależnie od rodzaju domieszki modyfikującej (rys. 4.14, rys. 4.16).



Rys. 4.16. Wpływ wilgotności na temperaturową zależność czułości na tlenek węgla.
 Kompozycja gazoczuła – SnO₂ + RuO₂ modyfikowana platynową.
 Grubość warstwy 40 μm

Tlenek węgla jest gazem bezbarwnym i bezwonny, będącym silną trucizną, gdyż wiąże się z głównym składnikiem krwi, tj. hemoglobina, przekształcając ją w karboksyhemoglobinę, która nie przyswaja tlenu, doprowadzając zatrutego do uduszenia.

Zgodnie z teorią orbitali molekularnych opisując strukturę elektronową CO należy uwzględnić elektrony walencyjne wszystkich atomów i podać, w jaki sposób zapełniają one poszczególne orbitale w cząsteczce. W przypadku tlenku węgla łączna ich liczba wynosi 10 (4 elektrony C + 6 elektronów O). Elektrony te obsadzają wszystkie orbitale wiążące σ i π oraz antywiążący σ^* . W rezultacie konfigurację CO można przedstawić następująco:



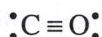
gdzie:

KK – rdzeń atomowy cząsteczki tlenku węgla,

σ^* – orbital antywiążący,

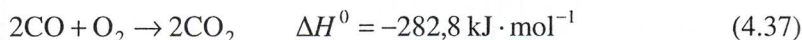
σ, π – orbitale wiążące.

Z takiego rozkładu elektronów wynika następujący wzór cząsteczki



O takiej budowie cząsteczki tlenku węgla świadczy jej mały moment dipolowy, wynoszący $0,3 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m} = 0,1 \text{ D}$, mimo dużej różnicy elektroujemności węgla i tlenu. Elektroujemność atomu węgla w skali Paulinga wynosi 2,55, a tlenu – 3,44 [34]. Powszechnie uważa się, że para elektronowa przy atomie tlenu powoduje, że CO charakteryzuje się zdolnością tworzenia wiązań w licznych związkach kompleksowych lub w czujnikach w atmosferze beztlenowej, gdyż pełni ona rolę donora elektronów [34, 155].

Powszechnie wiadomo, że tlenek węgla spala się w powietrzu niebieskawym płomieniem z równoczesnym wydzieleniem znacznej energii cieplnej

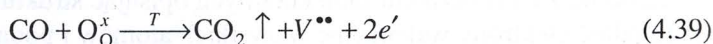


Suche substraty (suchy CO, suchy O_2) reagują ze sobą opornie, w obecności natomiast niewielkich ilości pary wodnej reakcja ta przebiega łatwo [222]. W obecności odpowiednich katalizatorów utlenianie CO tlenem z powietrza może zachodzić już w temperaturze otoczenia. W typowej syntezie chemicznej najczęściej jako katalizatorów używa się mieszaniny tlenków manganu i miedzi lub hopkalitu (mieszanina tlenków kobaltu i srebra). Materiałem tym napełnia się pochłaniacze masek gazowych, zabezpieczających przed CO. Ponadto tlenek węgla, który jest trwałym związkiem w niskiej temperaturze, w temperaturze podwyższonej ulega reakcji dysproporcjonowania do CO_2 i C (szczególnie w obecności katalizatorów) [222]



Tlenek węgla powoduje zwiększenie wartości konduktancji SnO_2 w UV [218, 219] lub w atmosferze pozbawionej tlenu i wody w temperaturze poniżej 673 K [155, 291].

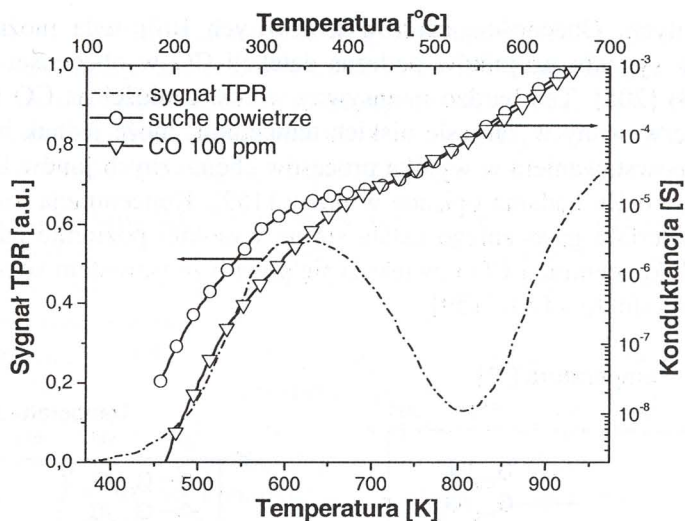
W atmosferze zawierającej tylko CO zachodzi objętościowa redukcja materiału tlenkowego. W konsekwencji następuje zwiększenie wartości konduktancji w wyniku reakcji



W atmosferze beztlenowej i bezwodnej czułość na tlenek węgla jest największa w temperaturze 573 K [155]. W suchej atmosferze czułość SnO_2 na CO maleje ze wzrostem koncentracji tlenu. Zachowanie się materiału w suchej atmosferze CO zależy również od sposobu jego modyfikowania. Dwutlenek cyny domieszkowany palladem metodą nasączania wykazuje zwiększoną czułość w obecności wody ze wzrostem koncentracji tlenu. Domieszkowany platyną zachowuje się podobnie jak czysty dwutlenek cyny [155].

W suchej atmosferze otoczenia zawierającej tlenek węgla podczas jego oddziaływania z SnO_2 występują dwa różne zakresy zmian konduktancji, w porównaniu ze zmianą w czystym powietrzu (rys. 4.17).

W zakresie temperatur wysokich konduktancja czujników w czystym powietrzu i powietrzu zawierającym tlenek węgla nie różni się.



Rys. 4.17. Temperaturowe zależności: konduktancji dwutlenku cyny w atmosferze suchego powietrza o różnej koncentracji tlenku węgla oraz sygnału katarametru podczas badań TPR

W obszarze niskich temperatur wartość konduktancji w powietrzu zawierającym tlenek węgla jest mniejsza niż w suchym powietrzu (rys. 4.17) [155]. Dzieje się to w obszarze przemiany jonów O_2^- w postać O^- , o czym świadczy przebieg sygnału TPR w tym zakresie temperatur (rys. 4.17). Przyczyną tego może być reakcja

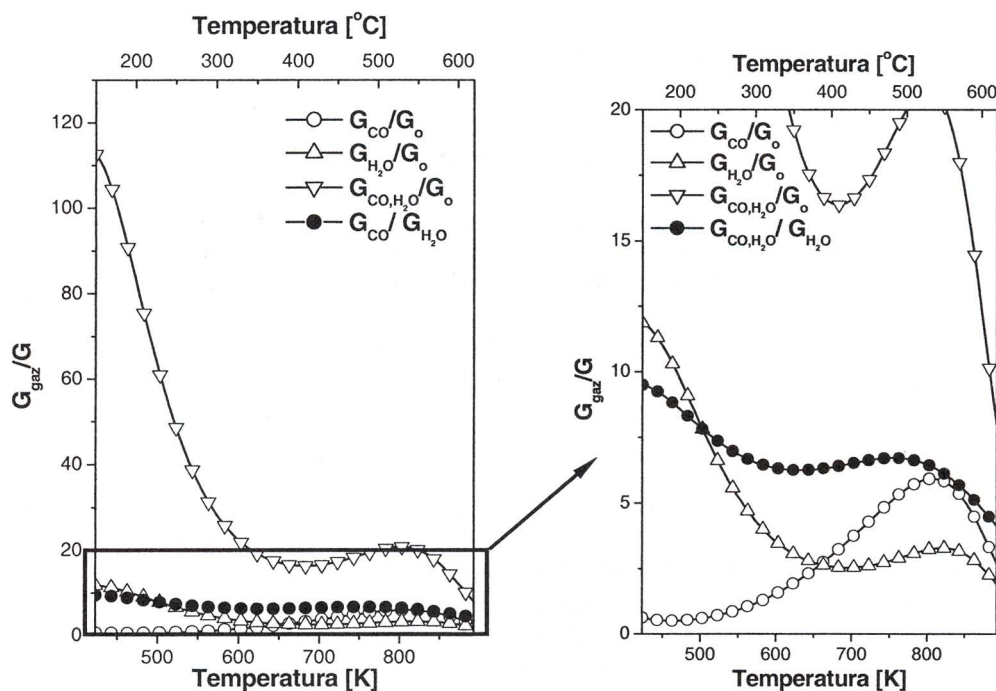


gdyż dwutlenek cyny jest katalizatorem tej reakcji [111].

Kohl i inni [216, 219, 221] w badaniach termoprogramowanej desorpcji stwierdzili, że z powierzchni SnO_2 desorbują głównie CO. Dlatego wydaje się bardzo prawdopodobne, że już sama adsorpcja CO na ujemnie naładowanej powierzchni (wskutek chemisorpcji tlenu) powoduje przesunięcie elektronów z obszaru przypowierzchniowego w stronę bardziej elektroujemnego tlenu cząsteczki CO, powodując zwiększenie szerokości warstwy zabronionej.

W atmosferze zawierającej H_2O czułość na tlenek węgla zwiększa się zarówno w obszarze wysokotemperaturowym, jak i niskotemperaturowym. W zakresie niskich temperatur wpływ ten jest bardzo duży i bardzo mocno zależy od zastosowanej domieszki [155, 159] (rys. 4.14, 4.16). Jak już wspomniano, pierwszy etap sorpcji wody jest połączony z jej dysocjacją elektrolityczną (rys. 4.10) i powstaniem grup hydroksylowych związanych z jonami sieciowymi cyny (Sn_{Sn}^x). Powstają one również podczas ekspozycji materiału gazoczułego w wodorze lub w obecności innych cząsteczek zawierających wodór. Grupy hydroksylowe stanowiące centra kwasowe typu Brönsteda wpływają na kinetykę reakcji heterogenicznych zachodzących na powierzchni mate-

riałów gazoczułych. Obecnością centrów kwasowych Brönsteda można tłumaczyć znaczny wzrost sygnału czujników podczas detekcji CO w obecności pary wodnej (rys. 4.14, 4.18) [205]. Ten bardzo intensywny wzrost czułości na CO w wilgotnym powietrzu, obserwowany w zakresie niskich temperatur, może jednak być spowodowany również powstawaniem w wyniku procesów chemicznych jonów H_3O^+ , których obecność potwierdziły badania opisane w pracy [159]. Koncentracja jonów H_3O^+ na powierzchni materiału gazoczułego ustala się na wysokim poziomie natychmiast po podaniu małych koncentracji CO i zwiększa się powoli ze wzrostem koncentracji substratu, tj. CO i produktu – CO_2 [159].



Rys. 4.18. Wpływ wilgotności i tlenku węgla na konduktancję chemicznego czujnika gazu na bazie dwutlenku cyny domieszkowanego czernią platynową.

Konduktancja warstwy gazoczułej: G_0 – w atmosferze suchego powietrza,

G_{CO} – w atmosferze suchego powietrza zawierającego 500 ppm CO,

$G_{\text{H}_2\text{O}}$ – w powietrzu o wilgotności 60% RH,

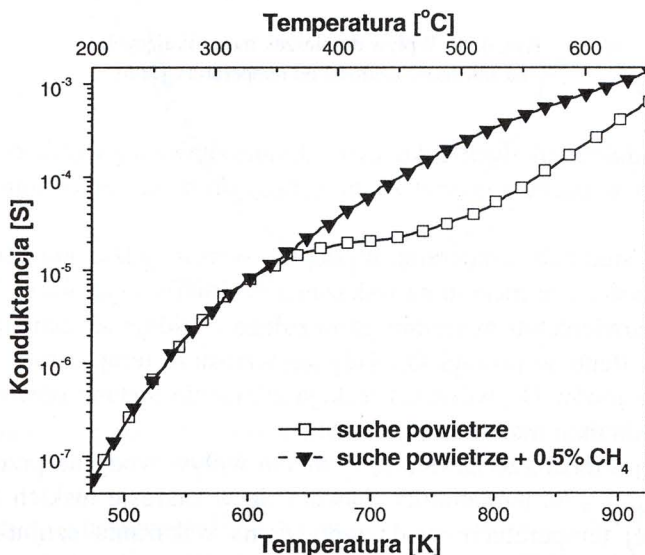
$G_{\text{CO,H}_2\text{O}}$ – w powietrzu o wilgotności 60% RH zawierającym 500 ppm CO

Wpływ przewodnictwa powierzchniowego, spowodowanego obecnością ruchliwych jonów H^+ , jest wyraźnie widoczny na charakterystykach konduktancji dwutlenku cyny domieszkowanego czernią platynową w atmosferze suchego lub wilgotnego powietrza oraz suchego lub wilgotnego powietrza zawierającego 500 ppm tlenku wę-

gła (rys. 4.18). Zmiany konduktancji w wilgotnej atmosferze zawierającej CO w stosunku do konduktancji w suchym powietrzu są bardzo duże, gdyż są one sumą zmian spowodowanych wpływem wody na kinetykę reakcji utleniania CO oraz zmian konduktancji powierzchniowej, spowodowanej obecnością jonów H_3O^+ na powierzchni adsorbenta (por. krzywą G_{CO}/G_0 i $G_{\text{CO, H}_2\text{O}}/G_{\text{H}_2\text{O}}$ na rys. 4.18).

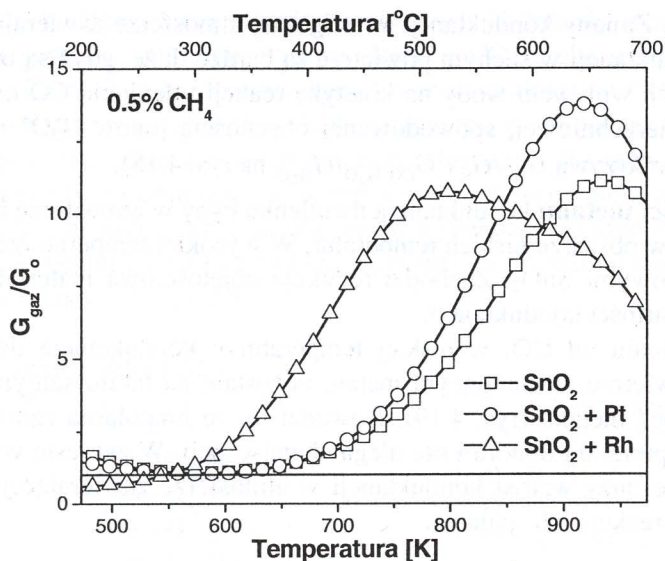
W obecności **metanu** konduktancja dwutlenku cyny w atmosferze beztlenowej nie ulega zmianie w obszarze niskich temperatur. W wysokiej temperaturze metan reaguje z jonami sieciowymi SnO_2 . Zachodzi redukcja objętościowa materiału, powodująca zwiększenie wartości konduktancji.

W odróżnieniu od CO, w niskiej temperaturze konduktancja dwutlenku cyny, w suchym powietrzu zawierającym metan, pozostaje na takim samym poziomie jak w powietrzu bez metanu (rys. 4.19). Dowodzi to, że niepolarna cząsteczka CH_4 nie pełni roli akceptora ani donora i nie ulega chemisorpcji. W zakresie wysokich temperatur występuje duży wzrost konduktancji w atmosferze zawierającej węglowodory, spowodowany reakcją ich spalania.



Rys. 4.19. Wpływ temperatury i składu atmosfery na konduktancję czujnika na bazie dwutlenku cyny

Domieszki modyfikujące parametry fizykochemiczne dwutlenku cyny zmieniają przebieg zależności czułości od temperatury. Ich wpływ jest szczególnie widoczny w zakresie wysokich temperatur (rys. 4.20). Pod wpływem domieszek przesuną się położenie maksimum czułości. Domieszki wpływają również na wzajemne oddziaływanie adsorbowanych i reagujących gazów [110, 155, 220].

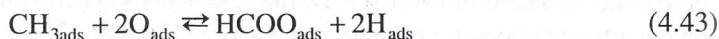


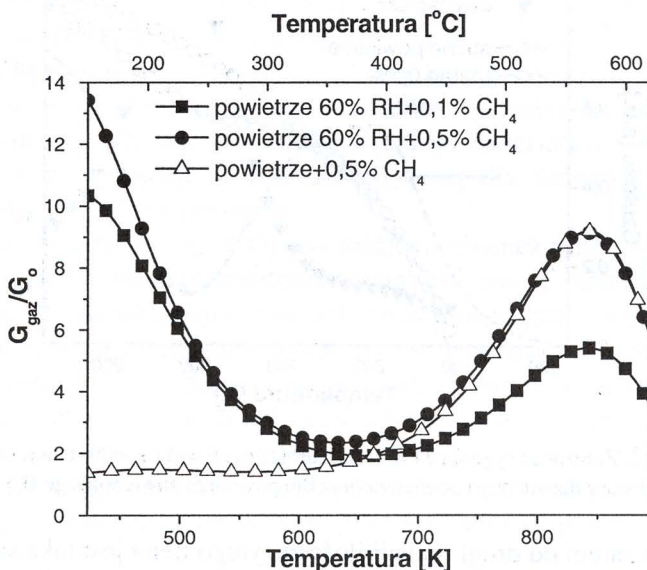
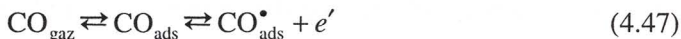
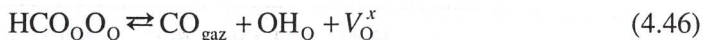
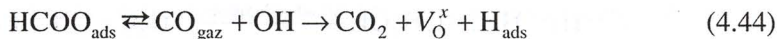
Rys. 4.20. Wpływ domieszek modyfikujących na zależność czułości od temperatury [256]

Spadek konduktancji dwutlenku cyny domieszkowanego rodem w obszarze niskich temperatur w suchym powietrzu zawierającym metan omówiono w podrozdziale 5.4.

W zakresie średnich temperatur występuje obszar, gdzie nie obserwuje się ani wpływu wilgotności, ani metanu na wskazania czujników (rys. 4.21). W tym zakresie temperatur na powierzchni materiału gazoczułego znajduje się największa ilość chemisorbowanego tlenu w postaci O^- . Gdy ze wzrostem temperatury maleje stężenie powierzchniowe jonów O^- , wówczas reakcja utleniania metanu powoduje największe zmiany w konduktancji materiału (rys. 4.22).

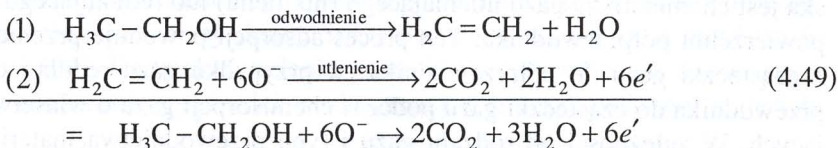
W wilgotnej atmosferze zawierającej metan wpływ wody na przebieg zależności czułości $S = G_{\text{gaz}}/G_0$ od temperatury ujawnia się w zakresie niskich temperatur (rys. 4.21). W niskiej temperaturze woda wpływa na wskazania czujnika metanu (rys. 4.21), podobnie jak w przypadku tlenku węgla (rys. 4.18), aczkolwiek nie w tak dużym stopniu. To ostatnie wynika z faktu, że w tym zakresie temperatur para wodna nie wpływa na proces detekcji metanu. W literaturze jest wiele reakcji tłumaczących ko-adsorpcję cząsteczek mieszaniny CH_4 i H_2O , np.

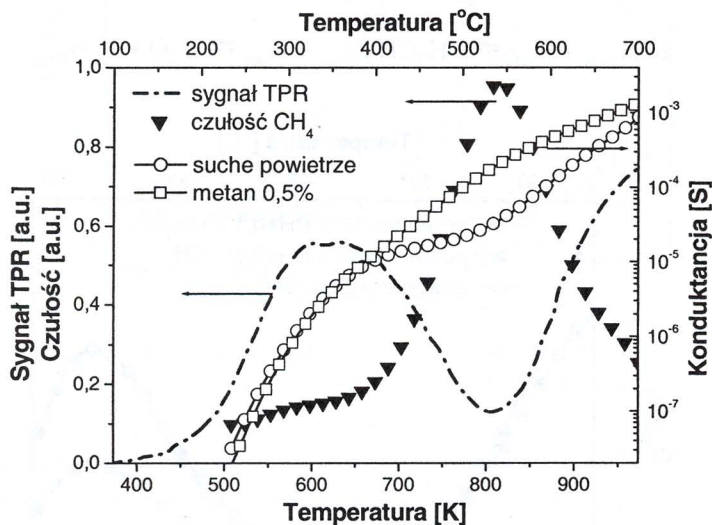
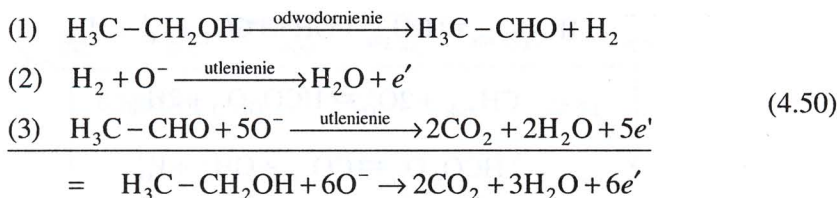




Rys. 4.21. Wpływ wilgotności na przebieg temperaturowej zależności czułości czujnika metanu na bazie SnO_2 domieszkowanego czernią platynową

Ze względu na właściwości fizykochemiczne metanu wszystkie te reakcje są możliwe w obecności specyficznych katalizatorów oraz w atmosferze beztlenowej i bezwodnej lub o małej zawartości wody [216, 221]. Chemiczne czujniki półprzewodnikowe pracują w wilgotnej atmosferze utleniającej. Niezależnie więc od tego, czy etapami pośrednimi detekcji np. alkoholi będzie reakcja odwodnienia (4.48) czy odwodornienia (4.49), produktami końcowymi są dwutlenek węgla i woda [281, 360]





Rys. 4.22. Zależność sygnału TPR oraz czułości (oś lewa) i konduktancji (oś prawa) od temperatury dla suchego powietrza oraz dla powietrza zawierającego 0,5 % metanu

Niezależnie zatem od drogi reakcji ilość zużytego tlenu jest taka sama, a co za tym idzie – zmiany konduktancji gazoczułego materiału nie zależą od etapów pośrednich. Świadczy o tym niezmienny stosunek konduktancji G_{gaz}/G_0 w obecności pary wodnej w zakresie największej czułości (rys. 4.21).

4.3. PODSUMOWANIE

W niniejszym rozdziale omówiono proces oddziaływania gazów z powierzchnią SnO_2 , powodujący zaginanie się pasm energetycznych. Główną przyczyną tego zjawiska jest chemisorpcja gazu utleniającego (np. tlenu) lub redukującego (np. wodoru) na powierzchni półprzewodnika. Ten proces adsorpcji powoduje przeniesienie elektronu z cząsteczki gazu do półprzewodnika (w przypadku gazu redukującego) lub z półprzewodnika do cząsteczki gazu podczas chemisorpcji gazu o właściwościach utleniających. W zależności od rodzaju gazu i typu przewodnictwa materiału gazoczułego

możliwe są cztery przypadki oddziaływań gaz–półprzewodnik ceramiczny. W specyficznych warunkach może wystąpić inwersja w warstwie przypowierzchniowej, powodując wystąpienie dwóch dodatkowych przypadków.

W chemicznych czujnikach rezystancyjnych stosowane są najczęściej półprzewodniki tlenkowe typu *n*, rzadziej typu *p*. Występowanie chemisorbowanego tlenu na powierzchni tych materiałów zostało dowiedzione eksperymentalnie. W zależności od temperatury otoczenia i materiału gazoczułego na ich powierzchni stwierdzono obecność tlenu w różnych postaciach: O_{2ads} , O_2^- , O^- , O^{2-} . Przedstawiona w pracy [280] analiza pokazuje, że w przypadku niskiego ciśnienia tlenu lub wysokiej temperatury dominującą postacią jonową tlenu na powierzchni będą jony O^- . Wartość temperatury, w której występuje dana forma chemisorpcyjna tlenu, zależy jednak od rodzaju i składu materiału tlenkowego [408]. Analiza wyników badań temperaturowo programowanej redukcji i temperaturowo stymulowanej konduktancji wykazała, że dany gaz reaguje z określoną formą chemisorpcyjną tlenu, która występuje w charakterystycznej dla siebie temperaturze. Dlatego dla każdego rodzaju materiału i oznaczanego gazu maksymalna czułość występuje w charakterystycznej dla danego układu (materiał gazoczuły–oznaczany gaz) temperaturze.

Detekcja pewnych gazów (np. CO) jest możliwa również przy bardzo małej koncentracji tlenu [240]. W takich przypadkach zmiany rezystancji materiału gazoczułego mogą być wynikiem chemisorpcji cząsteczek oznaczanego gazu na powierzchni półprzewodnika (w niskiej temperaturze) lub reakcją tego gazu z tlenem sieciowym (w wyższej temperaturze). W pierwszym przypadku zmiany te są odwracalne i nie powodują zmian stechiometrii materiału gazoczułego, w drugim przypadku zachodzi redukcja objętościowa tego materiału [294, 346, 406].

Redukcja, a także wymiana tlenu między tlenkiem i fazą gazową [284], jest możliwa w zakresie podwyższonych temperatur, gdy uwzględni się proces



gdzie $0 < x \leq 2$.

Zachodzi on w każdym zakresie prężności parcjalnej tlenu (p_{O_2}), jeśli p_{O_2} nie jest mniejsza od prężności równowagowych dla układu SnO_2 – SnO lub układu SnO_2 – Sn . Produktem reakcji (4.51) (w zależności od p_{O_2}) jest niestechiometryczny związek, w którego strukturze krystalicznej znajdują się wakancje tlenowe lub (i) międzywęzłowe jony cyny [193]. Gdy prężność parcjalna tlenu jest równa prężności równowagowej dla układu SnO_2 – SnO , wówczas x osiąga wartość równą jedności, a produktem reakcji jest tlenek cyny (II). Gdy natomiast prężność tlenu osiąga wartość prężności równowagowej układu SnO_2 – Sn , wówczas zachodzi redukcja do metalicznej cyny [406]. Dodatek dwutlenku ceru do SnO_2 w procesie współstrącania powoduje zwiększenie prężności rozkładowej domieszkowanego materiału [405].

Chemiczne czujniki gazów pracują w atmosferze o różnym składzie chemicznym i o zmiennej prężności cząstkowej analizowanego gazu, dlatego cząsteczki różnych gazów mogą wpływać na sygnał wyjściowy czujnika wskutek konkurencyjnego obsadzenia centrów aktywnych, konkurencyjnych reakcji interferujących gazów z cząsteczkami zaadsorbowanego tlenu, wymiany zaadsorbowanego tlenu przez molekuly innego gazu czy też tworzenia nowych centrów aktywnych.

Wpływ interferujących cząsteczek na sygnał wyjściowy czujnika zależy przede wszystkim od właściwości fizykochemicznych adsorbentu i adsorbentu. Analizę możliwych zjawisk zachodzących podczas pracy sensorów chemicznych należy rozpocząć od rozpatrzenia, jakimi właściwościami charakteryzują się, w temperaturze pracy sensora, nie tylko oznaczany gaz, ale i interferujący gaz. Specyficznym gazem, który silnie wpływa na wskazania chemicznych rezystancyjnych gazów, jest para wodna [45, 117, 155, 314, 397]. Dlatego też szczególną uwagę zwrócono na proces oddziaływania pary wodnej z powierzchnią materiałów gazoczułych. Dokonano krytycznej analizy proponowanych mechanizmów wpływu wody na sygnał wyjściowy rezystancyjnych czujników gazu. Ze względu na duże podobieństwo budowy chemicznej i mikrostruktury ceramicznych materiałów gazoczułych i ceramicznych materiałów higroczułych, po analizie zjawisk zachodzących w ceramicznych rezystancyjnych czujnikach wilgotności stwierdzono, że wpływ pary wodnej na wskazania rezystancyjnego sensora gazu zależy od temperatury, rodzaju oznaczanego gazu oraz składu materiału gazoczułego. Oddziaływanie wody z powierzchnią materiału gazoczułego może mieć charakter oddziaływań bezpośrednich (zmiana rezystancji powierzchniowej wskutek adsorpcji) bądź cząsteczki wody mogą modyfikować powierzchniowe centra aktywne, np. mogą powstawać centra kwasowe Brönsteda. Centra te powstają, gdyż podczas adsorpcji na centrach powierzchniowych ceramicznych higroczułych materiałów półprzewodnikowych cząsteczki wody ulegają dysocjacji elektrolitycznej [65, 134, 136, 146, 161, 166, 186, 318, 319, 341, 348, 422, 437].

W ceramicznych rezystancyjnych czujnikach wilgotności zmiany rezystancji spowodowane są przede wszystkim zmianami rezystancji powierzchniowej. Autor niniejszej pracy uważa natomiast, że wpływ wody na sygnał wyjściowy innych chemicznych czujników gazu jest wynikiem zmian rezystancji powierzchniowej materiałów gazoczułych tylko wówczas, gdy materiał gazoczuły charakteryzuje się dużą powierzchnią właściwą i dużą porowatością. W przeciwnym razie oddziaływanie materiału gazoczułego może mieć również charakter bezpośrednich lub pośrednich zmian rezystancji objętościowych materiałów gazoczułych. Zmiany bezpośrednie mogą być wynikiem zmian ładunku powierzchniowego i przypowierzchniowego, wskutek adsorpcji cząsteczek wody mających duży moment dipolowy lub zajęcia centrów aktywnych tlenu przez H_2O . Zmiany pośrednie mogą być konsekwencją wpływu zaadsorbowanych na powierzchni gazoczułego materiału cząsteczek wody na kinetykę reakcji heterogenicznych, zachodzących z udziałem tego materiału. Szczególnie wyraźnie wpływ wody na kinetykę reakcji heterogenicznych zachodzących w sensorach gazu jest widoczny podczas oznaczania tlenu węgla w zakresie niskich temperatur [314].

Z opublikowanych przez autorów pracy [291] badań wynika, że w temperaturze 553 K woda cząsteczkowa zaczyna desorbować z powierzchni SnO_2 , w 673 K następuje desorpcja molekuł wody tworzących się z zaadsorbowanych centrów OH^- [225, 456]. W temperaturze 723 K materiał całkowicie traci wodę [291]. Oznaczanie (wykrywanie) jakiegokolwiek gazu w temperaturze poniżej 723 K musi więc być uwikłane w oddziaływania z wodą. Podczas oznaczania gazów powyżej 723 K nie powinno się natomiast obserwować wpływu wilgotności otoczenia na wskazania sensora.

Wyniki badań autora z zakresu ceramicznych rezystancyjnych sensorów wilgotności oraz gazów pozwoliły na opracowanie czujnika metanu, którego sygnał wyjściowy w optymalnej temperaturze pracy 823 K nie zależał od zawartości pary wodnej w otoczeniu [249–251].

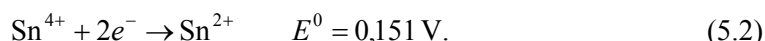
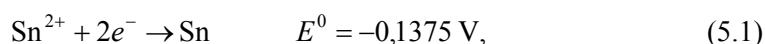
W literaturze przedmiotu można znaleźć wiele różnych modeli opisujących wpływ wody na wskazania czujnika metanu. Autor uważa jednak, uwzględniając właściwości fizykochemiczne metanu, w atmosferze nieutleniającej i bezwodnej lub o małej zawartości pary wodnej, że w obecności specyficznych katalizatorów wszystkie te modele są możliwe [216, 221]. Chemiczne rezystancyjne czujniki półprzewodnikowe pracują na ogół w wilgotnej atmosferze utleniającej. Niezależnie zatem od tego, jakie będą etapy pośrednie reakcji zachodzących podczas oznaczania węglowodorów, produktami końcowymi są zawsze dwutlenek węgla i woda [281].

5. WŁAŚCIWOŚCI PROSZKÓW DWUTLENKU CYNY

5.1. WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE I CHEMICZNE CYNY I JEJ ZWIĄZKÓW Z TLENEM

Cyna metaliczna krystalizuje jako α -Sn (szara) w układzie regularnym $Fd\bar{3}m$ ($a = 648,92$ pm). W temperaturze $T = 286,4$ K przechodzi w odmianę β -Sn (biała), która krystalizuje w układzie tetragonalnym $I4_2/amd$ ($a = 583,16$ pm, $c = 318,13$ pm) [337, 427]. Konfigurację elektronową cyny można zapisać jako $[Kr]4d^{10}5s^25p^2$. W związkach chemicznych cyna występuje najczęściej na najtrwalszym +4 stopniu utlenienia. Promień jonowy Sn^{+4} wynosi 74 pm. Metaliczna cyna reaguje ze stężonymi kwasami z wydzielaniem wodoru. W reakcji z kwasem azotowym powstaje natomiast uwodniony tlenek cyny (IV) $SnO_2 \cdot nH_2O$ ($n \leq 2$).

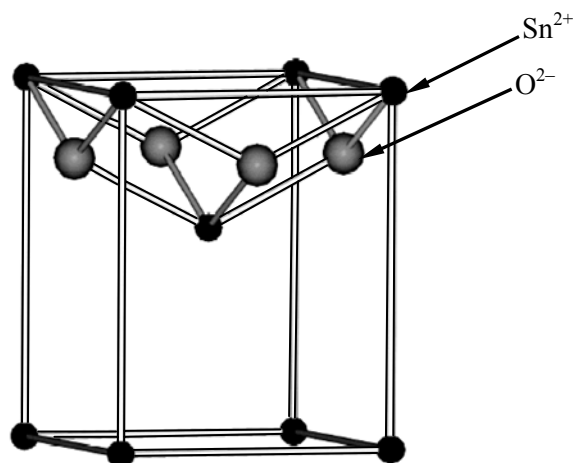
Standardowy potencjał redoks E^0 dla podstawowych reakcji redukcji wynosi:



Związki cyny na +2 stopniu utlenienia są silnymi reduktorami.

Cyna tworzy dwa trwałe tlenki: tlenek cyny (II) na +2 stopniu utlenienia oraz tlenek cyny (IV) na +4.

Tlenek cyny (II) SnO. W podwyższonej temperaturze, w wyniku niedomiaru mocnego wodorotlenku dodawanego do roztworu soli cyny (II), powstaje uwodniony tlenek cyny (II) $5SnO \cdot 2H_2O$. Ogrzewany bez dostępu powietrza powyżej temperatury 390 K przekształca się w trwały, niebieskoczerwony, krystaliczny tlenek cyny (II). Ma on strukturę warstwową – dookoła każdego jonu tlenu ułożone są tetraedrycznie cztery jony cyny, z których każdy sąsiaduje z czterema jonami tlenu ułożonymi w podstawie piramidy tetragonalnej (rys. 5.1). Odległość między jonem cyny a jonem tlenu wynosi w tym związku 0,221 nm. SnO jest amfoteryczny, a po ogrzaniu w powietrzu spala się do białego tlenku cyny (IV).



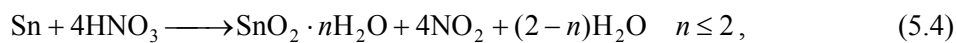
Rys. 5.1. Struktura krystalograficzna tlenku cyny (II)

Dwutlenek cyny SnO₂ najczęściej otrzymuje się w reakcjach:

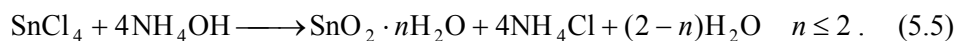
- ◆ spalania cyny w strumieniu powietrza



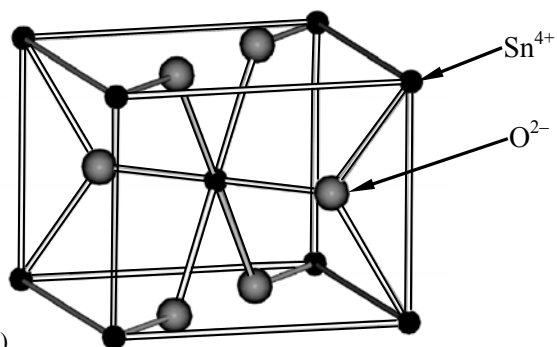
- ◆ działania kwasu azotowego na metaliczną cynę



- ◆ wymiany, np.



SnO₂ jest polimorficzny i występuje w trzech odmianach krystalograficznych, z których najtrwalsza jest odmiana o strukturze rutylu – układ tetragonalny w ramach grupy przestrzennej P₄/nm, o parametrach sieciowych $a = 0,4747 \text{ nm}$, $c = 0,3191 \text{ nm}$ [337, 427] (rys. 5.2).

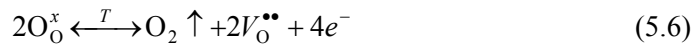


Rys. 5.2. Podstawowa komórka krystalograficzna tlenku cyny (IV)

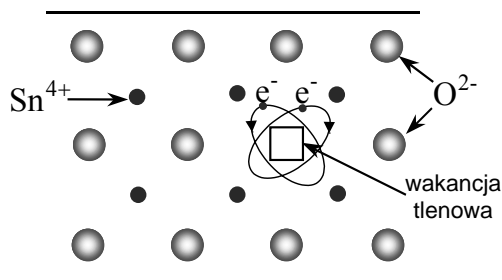
Jony tlenu są rozmieszczone wokół jonów cyny w narożach zdeformowanego ośmiościanu. Każdy jon tlenu jest otoczony przez trzy jony cyny rozmieszczone w tej samej płaszczyźnie w wierzchołkach trójkąta równoramiennego (prawie równobocznego).

Tlenek cyny (IV) jest chemicznie i termicznie bardzo odporny. Praktycznie jest nierozpuszczalny w kwasach i zasadach. SnO_2 , dzięki dobrej stabilności fizykochemicznej, a szczególnie dzięki dobrym właściwościom adsorpcyjnym, był i jest bardzo wnikliwie badany pod kątem przydatności w czujnikach do pomiaru koncentracji gazów. Nie rozpuszcza się w wodzie, nie ulega działaniu wodnych roztworów kwasów i zasad, dzięki temu może być stosowany w środowiskach agresywnych.

Tlenek cyny (IV) wykazuje właściwości charakterystyczne dla niestechiometrycznych półprzewodników typu n . Stosunek atomów cyny do tlenu w SnO_2 wynosi $1:(2-x)$, gdzie $0 \leq x \leq 1$. W związku z tym w dwutlenku cyny występują defekty – wakancje tlenowe (rys. 5.3), które są odpowiedzialne za właściwości półprzewodnikowe tego materiału. Powstają one w wyniku obróbki temperaturowej SnO_2 zgodnie z równaniem (5.6)

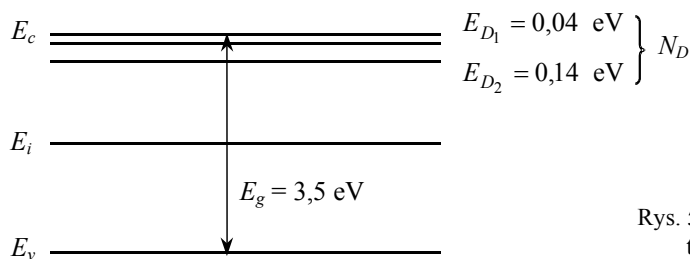


W wyniku tej reakcji zmieniają się właściwości zarówno objętościowe, jak i powierzchniowe SnO_2 .



Rys. 5.3. Struktura SnO_2 z uwzględnieniem wakancji tlenowych występujących w tym materiale [248]

W reakcji (5.6) powstają cztery wolne elektrony, które obsadzają dwa poziomy donory w paśmie zabronionym. Jeden poziom donorowy znajduje się w odległości $=0,04 \text{ eV}$, a drugi $=0,14 \text{ eV}$ od dolnej krawędzi pasma przewodnictwa (rys. 5.4, tab. 5.1).

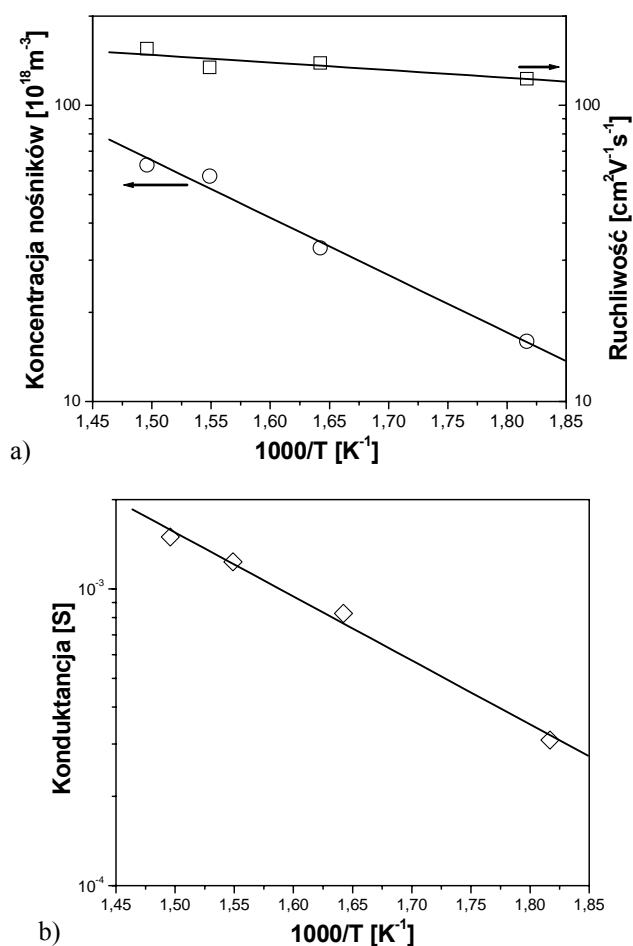


Rys. 5.4. Poziomy energetyczne tlenku cyny(IV) [248]

Tabela 5.1. Objętościowe parametry elektryczne monokryształu SnO₂ w temperaturze pokojowej [16]

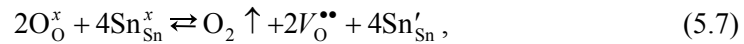
Parametr	Wartość
N_D – koncentracja wakancji tlenowych	$2,50 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$
N_A – koncentracja elektronów	$5,00 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$
E_{D1} – odległość pierwszego poziomu donorowego od dna pasma przewodnictwa	0,04 eV
E_{D2} – odległość drugiego poziomu donorowego od dna pasma przewodnictwa	0,14 eV
E_A – energia aktywacji przewodnictwa	0,78 eV

W temperaturze pokojowej konduktywność monokrystalicznego dwutlenku cyny wynosi w przybliżeniu $10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ i zwiększa się eksponencjalnie z temperaturą (rys. 5.5).

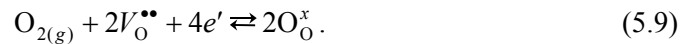
Rys. 5.5. Zależność koncentracji nośników ładunku elektrycznego i ich ruchliwości oraz konduktancji cienkiej warstwy SnO₂ od temperatury [211]

Przewodnictwo elektryczne tlenku cyny (IV) jest warunkowane koncentracją wakancji tlenowych, których koncentracja zależy od temperatury i aktywności tlenu w otaczającej SnO_2 atmosferze. W wysokiej temperaturze koncentracja wakancji tlenowych, elektronów i dziur może ulegać zmianie w wyniku rozkładu termicznego (jonizacji wewnętrznej) SnO_2 zgodnie z reakcją (5.6). Temperatura wpływa również na ruchliwość wakancji.

W atmosferze redukującej powstają luki (wakancje) tlenowe i elektrony, zgodnie z poniższymi równaniami (zapisanymi w notacji Krögera–Vinka [309]):



W atmosferze utleniającej natomiast, ze względu na wysoką aktywność tlenu, może występować zanik luk tlenowych zgodnie z reakcją



Reakcja (5.7) może spowodować redukcję objętościową tlenku cyny (IV) do tlenku cyny (II). Można przyjąć, że w początkowym etapie tego procesu ((5.7), (5.8)), zwiększa się obsadzenie poziomów donorowych E_{01} i E_{02} . W dalszym natomiast etapie powstaje tlenek cyny (II), tj. materiał o innej strukturze pasmowej i o innej szerokości pasma zabronionego.

Wakancje, powstałe w reakcjach (5.6) lub (5.7), są rozłożone równomiernie zarówno w objętości, jak i na powierzchni materiału. Wakancje objętościowe modyfikują wartości objętościowych parametrów elektrycznych. Powierzchniowe wakancje tlenowe pełnią natomiast rolę centrów chemisorpcji [17, 76] wobec cząsteczek z wolną parą elektronową. Ich koncentrację (gęstość powierzchniową) można obliczyć, dzieląc liczbę wakancji znajdujących się w warstwie powierzchniowej o grubości d (d jest rzędu stałej sieciowej a SnO_2 , tj. około 0,5 nm) przez powierzchnię ziarna. Zakładając, że układ jest dwuwymiarowy oraz pomijając możliwość przebudowę powierzchni, dla kulistego ziarna otrzymujemy następującą zależność

$$N_{\text{surf}} = \frac{N_b \left(\frac{4}{3} \pi r_z^3 - \frac{4}{3} \pi (r_z - d)^3 \right)}{4 \pi r_z^2} \left[\frac{\text{m}^{-3} \cdot \text{m}^3}{\text{m}^2} \right] \quad (5.10)$$

i stąd, po przekształceniach,

$$N_{\text{surf}} = N_b d \left(1 - \frac{d}{r_z} + \frac{d^2}{3r_z^2} \right). \quad (5.11)$$

Według Kohla [216] N_b (koncentracja objętościowa wakancji tlenowych w polikrystalicznym SnO_2 , w temperaturze pokojowej, w atmosferze otoczenia) wynosi $3,50 \cdot 10^{24} \text{ m}^{-3}$, wówczas gęstość powierzchniowa wakancji N_{surf} wynosi około $1,75 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-2}$. Bârsan podaje natomiast (tab. 5.2), że w temperaturze 700 K (syntetyczne powietrze) koncentracja objętościowa wakancji wynosi $N_b = 2,6 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3}$ [16]. Jeśli zatem $r_z \gg d$, to w tej temperaturze koncentracja powierzchniowa wakancji wynosi $N_{\text{surf}} = 1,3 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-2}$.

Tabela 5.2. Parametry objętościowe monokrystalu SnO_2 w funkcji temperatury [16]

T K	$n_e \cdot 10^{-19}$ n_e – koncentracja objętościowa elektronów m^{-3}	$\mu_b \cdot 10^4$ ruchliwość objętościowa $\text{m}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$	λ_D – efektywna długość Debye'a nm	λ – droga swobodna elektronu nm
400	1	178	129	1,96
500	11	87	43	1,07
600	58	49	21	0,66
700	260	31	11	0,45

Wakancje powierzchniowe nie tylko wpływają na parametry elektryczne gazoczułych materiałów, ale pełnią także rolę centrów chemisorpcji. Decydują również o czułości i selektywności czujnika.

Gdy wielkość krystalitów maleje, wówczas zwiększa się liczba wakancji powierzchniowych. Osiąga ona maksymalną wartość, gdy promień ziarna jest równy grubości warstwy powierzchniowej. Można wówczas przyjąć, że wszystkie wakancje biorą udział w procesie chemisorpcji.

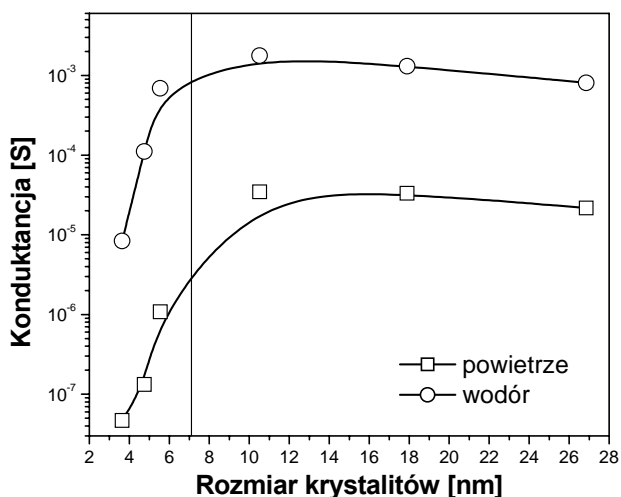
Ze względu na mały stosunek powierzchni materiału monokrystalicznego do jego objętości przewodnictwo powierzchniowe w materiałach monokrystalicznych można pominąć, natomiast w polikrystalicznych materiałach porowatych, stosowanych w technice sensorowej, przewodność powierzchniowa jest dominująca. Dlatego też w gazoczułym SnO_2 czynnikami decydującymi o jego przewodnictwie elektrycznym, oprócz temperatury, rodzaju i koncentracji domieszek, są również:

- ◆ wielkość krystalitów,
- ◆ wielkość powierzchni właściwej,
- ◆ porowatość,
- ◆ skład atmosfery otoczenia.

Wartość pierwszych trzech czynników zależy od parametrów technologicznych, takich jak metoda preparatyki proszków SnO_2 , czas wygrzewania i temperatura wygrzewania.

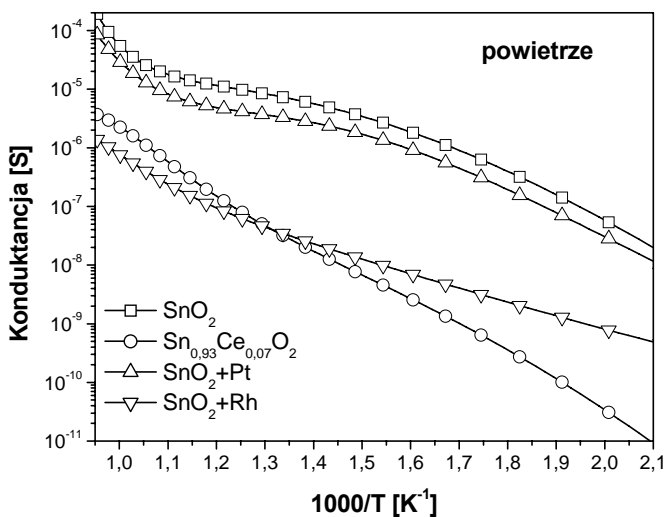
Podczas procesu technologicznego, szczególnie podczas obróbki termicznej, zachodzi stopniowa rekrytalizacja materiału, powodując wzrost wielkości krystalitów. W konsekwencji tego procesu zwiększa się wartość konduktancji materiału (rys. 5.6). Zarówno w powietrzu, jak i w środowisku gazu aktywnego (redukującego) polikrysta-

liczny materiał zbudowany z bardzo małych krystalitów charakteryzuje się małą konduktancją (ze względu na dużą liczbę granic między krystalitami w ziarnie). Gdy rozmiar krystalitów przekracza 7 nm (stała sieciowa $a = 0,4737$ nm), wówczas o konduktancji materiału decyduje jakość połączeń międzyziarnowych.



Rys. 5.6. Zależność konduktancji warstwy grubej SnO₂ od wielkości krystalitów i składu atmosfery otoczenia w temperaturze 573 K [454]

Konduktancję materiałów gazoczułych na bazie tlenków półprzewodnikowych, można również modyfikować przez wprowadzenie różnych domieszek (rys. 5.7). Domieszki modyfikujące parametry elektryczne wpływają równocześnie na czułość i na selektywność czujników zbudowanych na ich bazie.



Rys. 5.7. Zależność konduktancji od rodzaju domieszek i temperatury dla różnych materiałów na bazie tlenku cyny (IV) w suchym powietrzu

5.2. PREPARATYKA PROSZKÓW TLENKU CYNY (IV)

Skład chemiczny, budowa krystalograficzna i fazowa, mikrostruktura i tekstura materiałów gazoczułych często w istotny sposób zależą od metody otrzymywania oraz od takich jej parametrów, jak:

- ◆ rodzaj substratów wyjściowych,
- ◆ stężenie substratów,
- ◆ temperatura,
- ◆ pH.

Oprócz reakcji chemicznych zachodzących podczas strącania proszków na preparatykę materiału gazoczułego składa się wiele procesów fizycznych (mieszanie, oddzielanie osadu przez filtrowanie czy odwirowywanie, płukanie, suszenie, krystalizacja). Duża liczba procesów zachodzących podczas preparatyki materiałów gazoczułych oraz jeszcze większa liczba parametrów wpływających na ich przebieg utrudnia otrzymywanie powtarzalnych preparatów gazoczułych [225].

W celu otrzymywania czujników o powtarzalnych parametrach konieczne jest opanowanie i sterowanie poszczególnych etapów procesu technologicznego, począwszy od preparatyki proszków (rys. 5.8). W polikrystalicznych, porowatych warstwach półprzewodnikowego materiału gazoczułego czynnikami wpływającymi w sposób istotny na jego właściwości czujnikowe, podobnie jak jego przewodnictwa elektrycznego, oprócz temperatury, są:

- ◆ struktura krystalograficzna,
- ◆ powierzchnia właściwa,
- ◆ porowatość,
- ◆ rodzaj domieszki modyfikującej,
- ◆ koncentracja domieszki modyfikującej.

Wartość trzech pierwszych czynników zależy od metody preparatyki gazoczułych proszków półprzewodnikowych SnO₂ oraz od czasu i temperatury wygrzewania. Dlatego wybór technologii syntezy proszków materiałów tlenkowych do chemicznych rezystancyjnych czujników gazu oraz parametry tego procesu są bardzo istotne dla późniejszych parametrów sensorów.

Rys. 5.8. Poszczególne etapy wytwarzania i charakteryzowania czujnika



Domieszkami modyfikującymi właściwości elektryczne SnO₂ mogą być zarówno metale, jak i niemetale, pierwiastki jak i związki chemiczne (najczęściej tlenki – tab. 2.4). Przykładowymi domieszkami metalicznymi, modyfikującymi właściwości elek-

tryczne SnO₂, są ind (In) [232], pallad (Pd) [53, 120], platyna (Pt) [204], antymon (Sb) [97] lub wanad (V) [96].

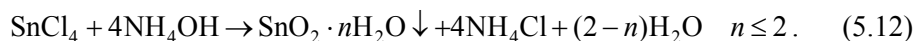
Stosowane do wytwarzania czujników proszki dwutlenku cyny otrzymuje się zazwyczaj:

- ◆ metodą hydrotermalną [61],
- ◆ działając stężonym kwasem azotowym na metaliczną cynę, a następnie poddając hydrolizie otrzymany roztwór [28, 111],
- ◆ w reakcjach wymiany.

W metodzie hydrotermalnej rozwój kwasu azotowego z rozpuszczoną czystą cyną metaliczną poddaje się rozkładowi termicznemu. Otrzymywane tą metodą krystality SnO₂ charakteryzują się średnim rozmiarem około 5 nm [61].

W reakcjach wymiany stosuje się głównie dwie metody – metodę standardową i metodę Okazaki. Najczęściej stosowanym substratem w preparatyce proszków SnO₂ jest bezwodny chlorek cyny (IV) SnCl₄.

Metoda standardowa [111] polega na strącaniu osadu uwodnionego dwutlenku cyny z wodnego roztworu chlorku cyny (IV) roztworem wodnym amoniaku (5.12)



W **metodzie Okazaki** [311, 326] proszki SnO₂ · nH₂O otrzymuje się w wyniku hydrolizy bezwodnego chlorku cyny (IV), rozpuszczonego w lodowatym kwasie octowym. Roztwór chlorku cyny w lodowatym kwasie octowym dodany do dużej ilości wody o temperaturze 353 K ulega hydrolizie. Wytrąca się bardzo drobnoziarnisty osad uwodnionego SnO₂.

Strącone osady SnO₂ · nH₂O, niezależnie od metody preparatyki, przemywa się wodą destylowaną, aż do ujemnej próby na jony chlorkowe (próba z jonami Ag⁺), suszy w temperaturze około 323 K i wygrzewa [230].

Metoda standardowa otrzymywania proszków SnO₂ pozwala na współstrącanie z jonami cyny innych jonów stanowiących domieszki – np. Pd [42], Pt [42, 457], Ce [412, 414]. Najczęściej wykorzystywanymi solami powszechnie stosowanych domieszek są chlorki, np. PdCl₂ czy PtCl₄.

Zastosowana metoda preparatyki SnO₂ i parametry technologiczne reakcji wytrącania proszku decydują o średnim rozmiarze krystalitów, a w konsekwencji o powierzchni właściwej i porowatości materiału (tab. 5.3). Duży wpływ na średni rozmiar krystalitów otrzymywanych proszków ma również temperatura kalcynacji i rodzaj domieszki.

Obserwacje te potwierdzają również prace innych autorów [173, 241].

Jak już powiedziano, podczas preparatyki proszku zachodzą nie tylko reakcje chemiczne, ale również wiele procesów fizycznych. Przez modyfikację ich parametrów można wpływać na wielkość powierzchni właściwej i porowatość otrzymywanych proszków SnO₂. W metodzie Okazaki dodawanie do wody podczas etapu płukania różnych prostych alkoholi powoduje zmianę napięcia powierzchniowego roztworu i otrzymanie proszków o większej powierzchni właściwej.

Tabela 5.3. Porównanie powierzchni właściwej określonej metodą BET i porowatości niekalcynowanych proszków SnO₂ (po suszeniu w 323 K)

Metoda syntezy	S_{BET} m ² /g (po suszeniu w 323 K)	$V_{\text{porów}}$ cm ³ /g	$d_{\text{porów}}$ nm
Standardowa (IMEC Belgia)	320	brak danych	brak danych
Standardowa (WEMIF PWr. Wrocław)	180	0,157	8,08 ± 0,07
Okazaki (IMEC Belgia)	90	brak danych	brak danych
Okazaki modyfikowana (WEMIF PWr. Wrocław)	246	0,165	3,87 ± 0,01

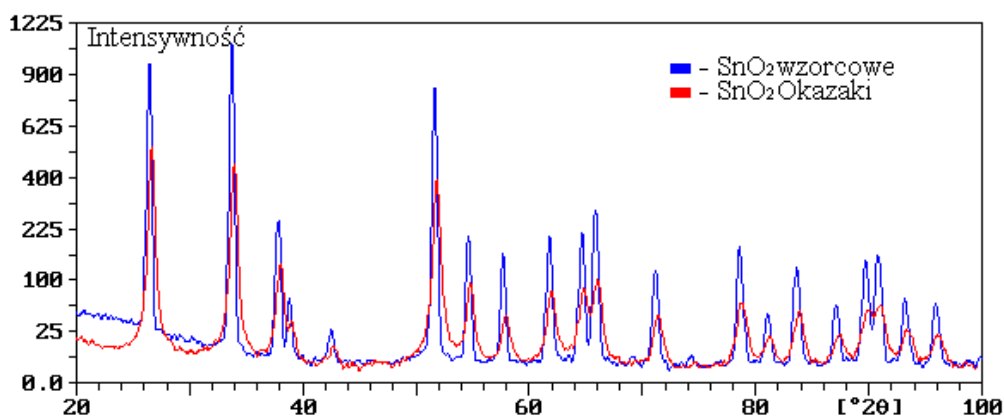
Największe zmiany powoduje alkohol izopropylowy. Przemycie osadu czystym alkoholem izopropylowym bezpośrednio przed suszeniem ułatwia otrzymywanie proszków SnO₂ o dużej powierzchni właściwej. Dzięki takiej modyfikacji metody Okazaki otrzymane proszki wykazywały dużo większą powierzchnię właściwą niż preparowane metodą standardową. Porównanie wyników pomiarów powierzchni właściwej przedstawionych w tabeli 5.3 z wynikami zamieszczonymi w pracy [173] pokazuje jak wartość tego parametru zależy od indywidualnych cech danego ośrodka badawczego [148] ze względu na dużą liczbę zmiennych czynników wpływających na właściwości fizykochemiczne proszków.

5.3. CHARAKTERYSTYKA PROSZKÓW TLENKU CYNY (IV)

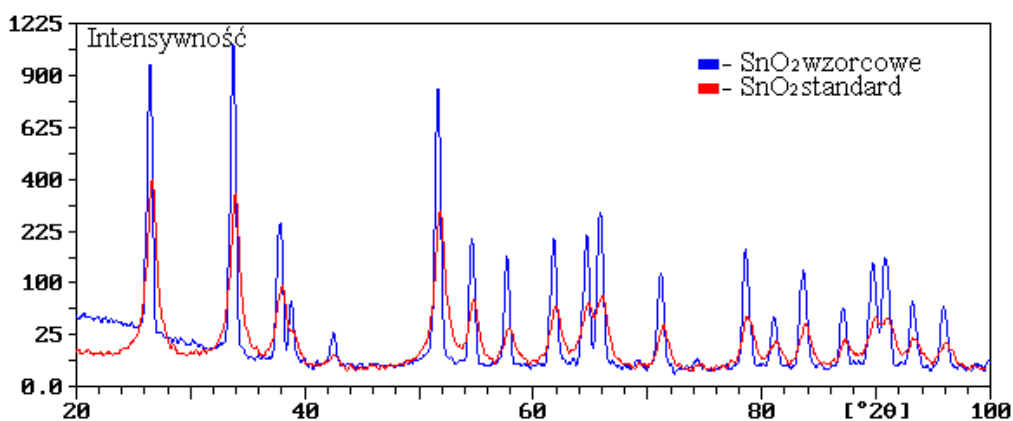
Proszki materiałów gazoczułych na bazie SnO₂ po suszeniu (w temperaturze 323 K) wykazują strukturę typu rutylu i charakteryzują się bardzo małym stopniem krystaliczności (rys. 5.9, 5.10, 5.11, 5.12) [230].

Wprowadzenie domieszki ceru w procesie współstrącania lub palladu metodą nasączenia spowodowało duże poszerzenie szerokości połówkowej linii dyfrakcyjnych, co świadczy, że proszki te są zbudowane z bardzo małych krystalitów. Linie dyfrakcyjne tych materiałów mają to samo położenie co wzorcowy dwutlenek cyny, czyli nie uwidaczniają domieszek jako niezależnych faz (rys. 5.11, 5.12). Może to być związane z tym, że:

- ◆ stopień krystaliczności proszku jest na tyle mały, że refleksy są rozmyte i gubią w sobie małe piki zawartej w nim domieszki,
- ◆ procentowy udział domieszek w proszku jest na tyle mały, że jest on niemierzalny, tzn. ziarna domieszki nie dają mierzalnego efektu dyfrakcyjnego,
- ◆ ani platyna, ani dwutlenek ceru nie tworzą niezależnych faz.

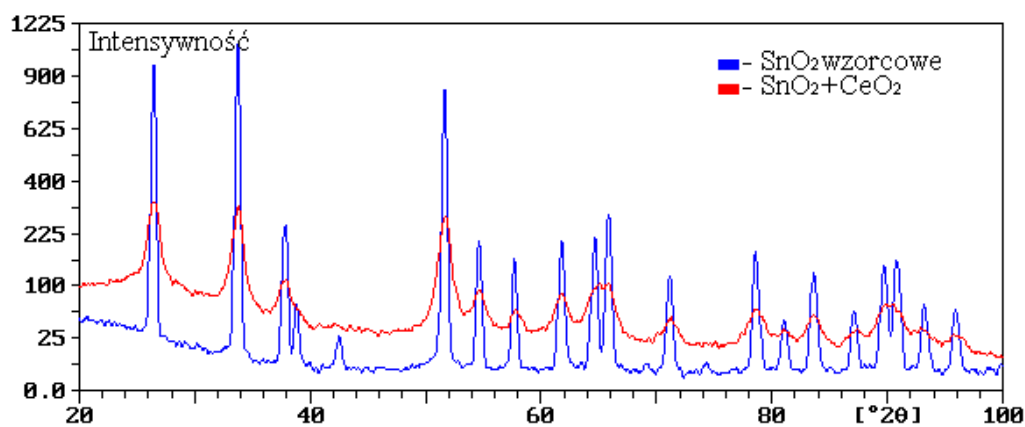


Rys. 5.9. Dyfraktogramy rentgenowskie proszków SnO₂: wzorcowego i syntezowanego metodą Okazaki

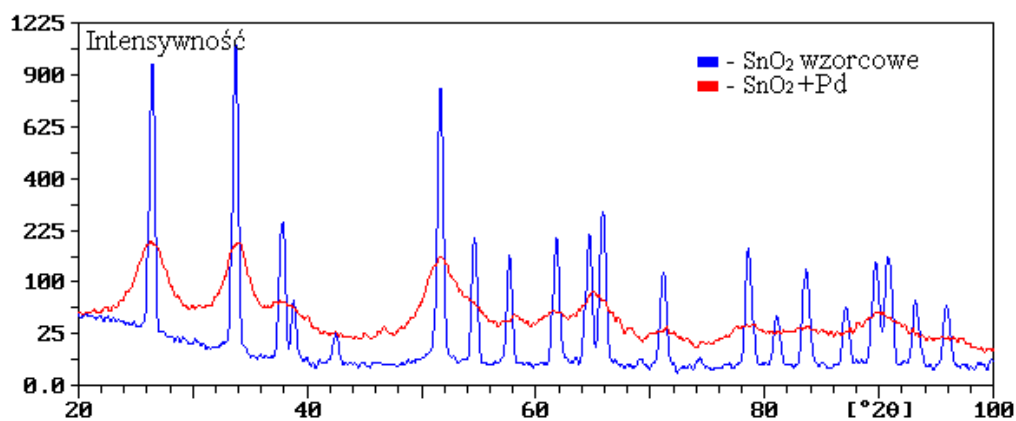


Rys. 5.10. Dyfraktogramy rentgenowskie proszków SnO₂: wzorcowego i otrzymywanego metodą standardową

Na podstawie zależności Debye–Scherrera wyznaczono średni rozmiar krystalitów. Obliczenia pokazały, jak wielkość krystalitów zależy od temperatury wygrzewania proszków, czasu trwania tego procesu, rodzaju wprowadzanych domieszek i metody domieszkowania. Średni rozmiar krystalitów po procesie suszenia jest bardzo zbliżony dla wszystkich przedstawianych kompozycji i nie zależy ani od metody preparatyki, ani od składu chemicznego (tab. 5.4).



Rys. 5.11. Dyfraktogramy proszku SnO₂ wzorcowego oraz SnO₂ modyfikowanego CeO₂ otrzymanego metodą współstrącania



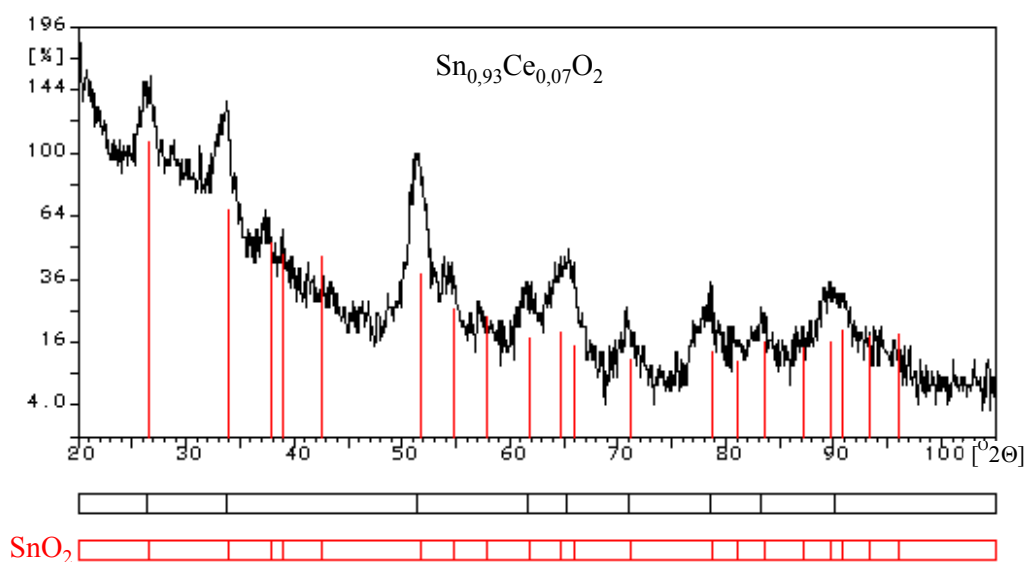
Rys. 5.12. Dyfraktogramy rentgenowskie proszku SnO₂ wzorcowego oraz SnO₂ domieszkowanego Pd metodą nasączania

Tabela 5.4. Średni rozmiar krystalitów różnie domieszkowanych proszków SnO₂, po procesie suszenia w temperaturze 323 K i po wygrzaniu tych proszków w 873 K w czasie 30 min

Kompozycja metoda preparatyki proszku SnO ₂	Rozmiar krystalitów proszku, nm	
	po suszeniu w 323 K	po wygrzaniu (873 K, 30 min)
1	2	3
SnO ₂ Okazaki	2,0	18,1
SnO ₂ standardowa	2,2	24
SnO ₂ +Pt _{cz} Okazaki	2,1	SnO ₂ – 18,5 Pt – 66

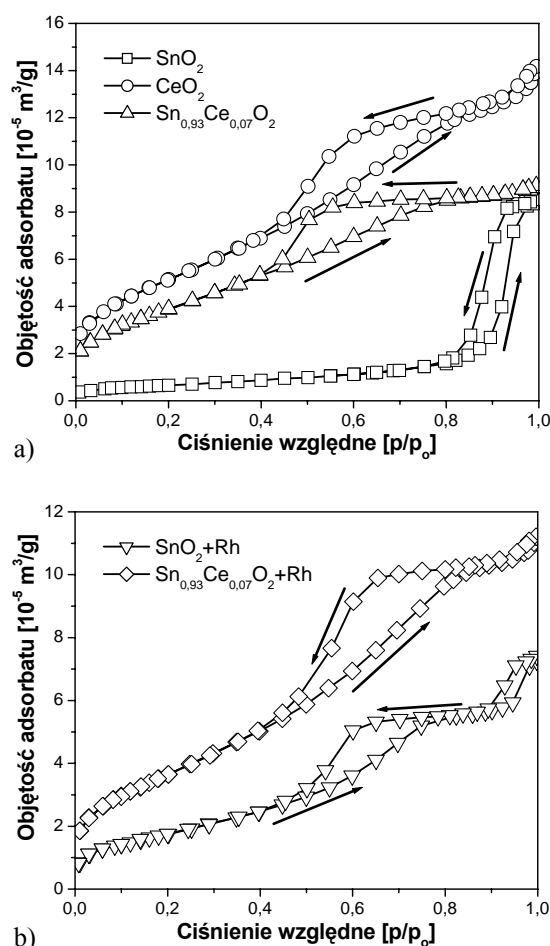
	1	2	3
SnO ₂ +Rh Okazaki		2,0	10,5
SnO ₂ +CeO ₂ standardowa – współstrącanie		amorficzny	5,0
SnO ₂ +CeO ₂ +Rh standardowa – współstrącanie		amorficzny	5,0
CeO ₂ standardowa		2,6	19,8

Różnice w wielkości krystalitów ujawniają się po procesie wygrzania (tab. 5.4). Proces ten prowadzono w atmosferze otoczenia w temperaturze 873 K w czasie 30 min w celu usunięcia z proszku związanej wody. Podczas wygrzewania (873 K, 30 min) następuje bardzo duży wzrost stopnia krystaliczności. Jest on największy dla czystego tlenku cyny (IV), otrzymywanego metodą standardową (tab. 5.4). Tlenek cyny (IV) współstrącany z cerem charakteryzuje się najmniejszym średnim rozmiarem krystalitów po procesie kalcynacji. Mimo sporej zawartości ceru (7% mol) nie stwierdzono obecności fazy odpowiadającej CeO₂ (rys. 5.13). Wobec tego należy uznać, że cer wbudowuje się w sieć krystaliczną tlenku cyny (IV), tworząc układ jednofazowy. Wyraźnie najmniejszy stopień krystaliczności tego materiału może być wynikiem dużej różnicy promienia jonowego cyny (Sn⁴⁺) i ceru (Ce⁴⁺), $r_{\text{Sn}^{4+}} = 74 \text{ pm}$, $r_{\text{Ce}^{4+}} = 94 \text{ pm}$ [68].



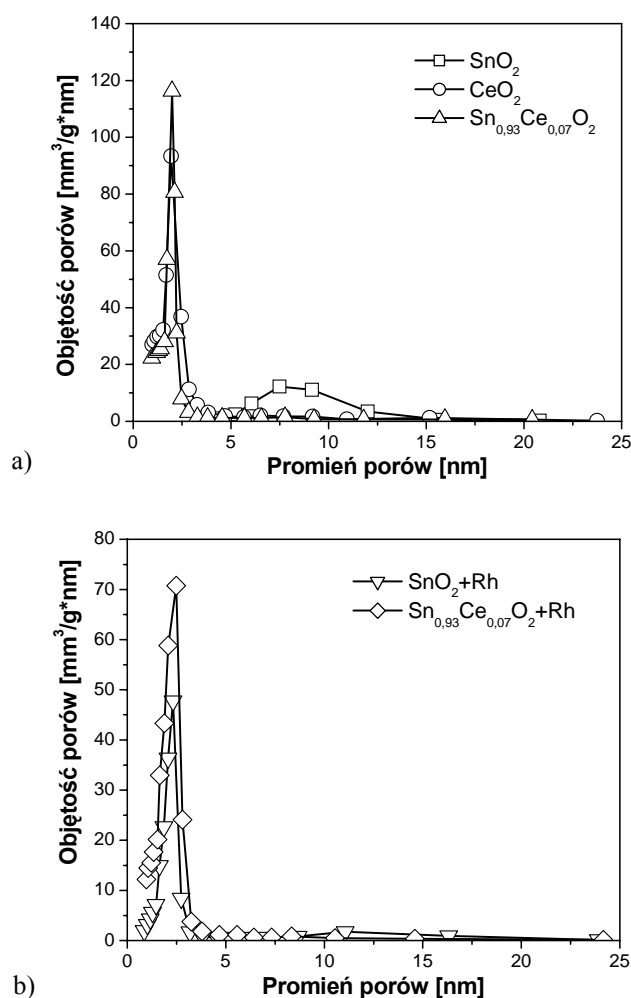
Rys. 5.13. Dyfraktogram rentgenowski proszku jednofazowego materiału gazoczułego Sn_{0,93}Ce_{0,07}O₂ po kalcynacji w 873 K w czasie 30 min

Wielkość powierzchni właściwej oraz porowatość są bardzo istotnymi parametrami oceny jakości materiałów gazoczułych [302, 364, 396, 397], gdyż oba te parametry w dużej mierze decydują o czułości i czasie odpowiedzi czujników. Informację o wielkości tych parametrów uzyskiwano z analizy krzywych adsorpcji i desorpcji azotu na powierzchni tych materiałów, tj. metodą BET. Uwodnione tlenki cyny wykazują dużą powierzchnię właściwą ($90\div 320\text{ m}^2/\text{g}$) (tab. 5.3) i są materiałem o mikroporowatej strukturze (średnica porów mniejsza niż 4 nm). Parametry te ulegają jednak bardzo silnej zmianie pod wpływem temperatury. Po wygrzaniu tych materiałów w temperaturze z zakresu $823\div 923\text{ K}$ wielkość powierzchni właściwej maleje kilkakrotnie i następuje transformacja materiału w strukturę mezoporowatą o średnim rozmiarze porów od 4 do 50 nm (rys. 5.14, 5.15, tab. 5.5). Zmiana powierzchni właściwej oraz rozmiaru porów jest proporcjonalna do temperatury i czasu wygrzewania.



Rys. 5.14. Krzywe adsorpcji–desorpcji azotu na powierzchni różnych materiałów gazoczułych

Analiza krzywych adsorpcji–desorpcji azotu na powierzchni pozwoliła podzielić materiały na trzy różne grupy. Do pierwszej można zaliczyć czysty dwutlenek cyny, który po wygrzaniu w temperaturze 873 K przez 30 min staje się typowym materiałem makroporowatym (rys. 5.14a). Po wprowadzeniu (metodą nasączenia) rodu do dwutlenku cyny w materiale tym zaczynają przeważać mezopory, ale obecne również są makropory (rys. 5.14b, 5.15b). Czysty dwutlenek ceru oraz materiały Sn–Ce–O i Sn–Ce–Rh–O, zawierające 93% mol cyny i 7% mol ceru, to typowe materiały mezo-porowate. Wprowadzenie rodu i ceru do czystego SnO₂ zmieniło charakter porowatości tych materiałów, średni rozmiar porów i w konsekwencji również wielkość ich powierzchni właściwej (rys. 5.15, tab. 5.5).



Rys. 5.15. Zależność objętości porów od ich średnicy dla różnych materiałów gazoczułych

Tabela 5.5. Powierzchnia właściwa, powierzchnia porów, objętość porów oraz średni promień porów materiałów gazoczułych, na bazie SnO₂ z różnymi domieszkami, po wygrzaniu w temperaturze 873 K w czasie 30 min

Materiał	Powierzchnia właściwa m ² /g	S _{porów} o promieniu 1,7÷300 nm m ² /g	V _{porów} o promieniu 1,7÷300 nm mm ³ /g	Średni promień porów nm
SnO ₂	23,71	24,15	132	21,60
Sn–Rh–O	65,13	75,42	116	6,74
Sn–Ce–O	143,27	135,88	135	3,85
Sn–Ce–Rh–O	135,18	141,81	173	4,88
CeO ₂	187,79	179,09	211	4,36

Największą powierzchnię właściwą wykazywał czysty dwutlenek ceru, natomiast SnO₂ – najmniejszą (tab. 5.5). Wprowadzenie do SnO₂ małej ilości ceru (0,5% mol) powoduje znaczny spadek jego stopnia krystaliczności – blisko trzykrotne zwiększenie powierzchni właściwej tego materiału. Jeszcze większe zmiany w mikrostrukturze dwutlenku cyny powoduje wprowadzenie do niego ceru. Następuje wówczas prawie siedmiokrotne zwiększenie powierzchni właściwej SnO₂. Uważa się, że zmiany wielkości porów i zwiększenie powierzchni właściwej SnO₂ po domieszkowaniu go tlenkiem ceru (IV) są spowodowane właściwościami CeO₂. Dwutlenek ceru ponadto:

- ◆ ułatwia dyspersję metali na powierzchni katalizatorów,
- ◆ poprawia stabilność termiczną podłoża,
- ◆ „magazynuje” tlen,
- ◆ promuje reakcje utleniania, np. CO,
- ◆ zapobiega starzeniu katalizatora [423].

Wyniki badań rentgenowskich i BET potwierdziły obserwacje wielu autorów [28, 106, 224, 241, 230, 396, 397, 460], że nie tylko temperatura i czas, ale również domieszki modyfikują wielkość krystalitów, a w konsekwencji wielkość powierzchni właściwej, porowatość oraz średni promień porów (tab. 5.5).

Wiadomo, że rodzaj i jakość centrów aktywnych są jednymi z najważniejszych czynników decydujących o właściwościach katalitycznych materiału, a zatem również o jego właściwościach gazoczułych (rozdz. 4.) [25, 110, 189, 148].

Wprowadzane w procesie technologicznym domieszki modyfikujące właściwości fizykochemiczne materiału podstawowego również wpływają na właściwości powierzchniowe, takie jak charakter i moc centrów aktywnych [407, 408]. Centra aktywne badano metodą spektroskopii w podczerwieni (FTIR) przy użyciu pirydyny, która pełni rolę silnej zasady Lewisa z uwagi na obecność wolnej pary elektronowej na atomie azotu. Z tego też powodu jest ona stosowana do oceny centrów kwasowych Lewisa lub Brönsteda [307]. Przed badaniem materiał poddaje się aktywacji w temperaturze 673 K, a następnie adsorpcji pirydyny w 323 K. W tym celu przez kuwetę

własnej konstrukcji, pracującą w systemie przepływowym, przepuszcza się azot jako gaz nośny o czystości 99,999%. Aktywację *self-supported wafer* (waga $4\div 5$ mg/cm²) prowadzi się w strumieniu gazu nośnego (3 dm³/h) w temperaturze 673 K w czasie dwóch godzin. Po schłodzeniu kuwety do temperatury około 323 K wstrzykuje się do niej 3 µl pirydyny przez *septum* umieszczone przed kuwetą. Następnie, w celu usunięcia fizycznie zaadsorbowanej pirydyny oraz nadmiaru par w kuwecie, całą próbkę ogrzewa się do 373 K i wykonuje pomiary widm w podczerwieni co 0,5 h. Po ustaleniu się warunków, w których intensywność pasm pirydyny związanej z centrami kwasowymi typu Lewisa nie ulega zmianie, dokonuje się właściwego pomiaru intensywności i wykonuje obliczenia. Pomiary w podczerwieni FTIR wykonywano w spektrometrze Vector 22 firmy BRÜKER.

W badaniach nie stwierdzono występowania na powierzchni tych materiałów centrów kwasowych Brönsteda. Wykazały one natomiast, że czysty, niedomieszkowany dwutlenek cyny nie adsorbuje pirydyny, co świadczy o braku centrów kwasowych typu Lewisa na jego powierzchni (tab. 5.6). Występują one natomiast na powierzchni domieszkowanego tlenku cyny (IV). Ich liczba i jakość wyraźnie zależą od rodzaju domieszki wprowadzonej do SnO₂ (tab. 5.6).

Tabela 5.6. Liczba centrów kwasowych typu Lewisa na powierzchni badanych materiałów gazoczułych wyznaczona metodą spektroskopii w podczerwieni

Materiał	Liczba centrów Lewisa a.u.	Moc centrów
SnO ₂	brak	
Sn–Rh–O	brak	
CeO ₂	1,424	
Sn–Ce–O	3,009	bardzo mocne
Sn–Ce–Rh–O	3,206	bardzo mocne

Dwutlenek cyny domieszkowany rodem nie wykazuje żadnej sorpcji pirydyny. Należy zatem uznać, że również na powierzchni tego materiału nie występują centra kwasowe Lewisa. Odmienne cechy wykazuje dwutlenek cyny domieszkowany cerem lub cerem i rodem. Na powierzchni tych materiałów stwierdzono występowanie dużej liczby centrów kwasowych Lewisa (tab. 5.6, rys. 5.16). Centra charakteryzują się dużą mocą, gdyż nawet po desorpcji w temperaturze 473 K występuje silne pasmo adsorpcyjne dla liczby falowej 1444 cm⁻¹ (rys. 5.16) zarówno dla kompozycji Sn–Ce–O, jak i Sn–Ce–Rh–O.

Oddziaływanie reagentów z powierzchnią warstwy gazoczułej, która w istocie pełni rolę katalizatora w chemicznych rezystancyjnych czujnikach gazów, ma podstawowe znaczenie w pracy tych elementów. Oddziaływanie to można stosunkowo szybko i prosto badać różnymi metodami temperaturowo programowanymi, takimi jak:

- ◆ TPD – temperaturowo programowana desorpcja,
- ◆ TPR – temperaturowo programowana redukcja,
- ◆ TPO – temperaturowo programowane utlenianie,
- ◆ TPSR – temperaturowo programowana reakcja powierzchniowa.

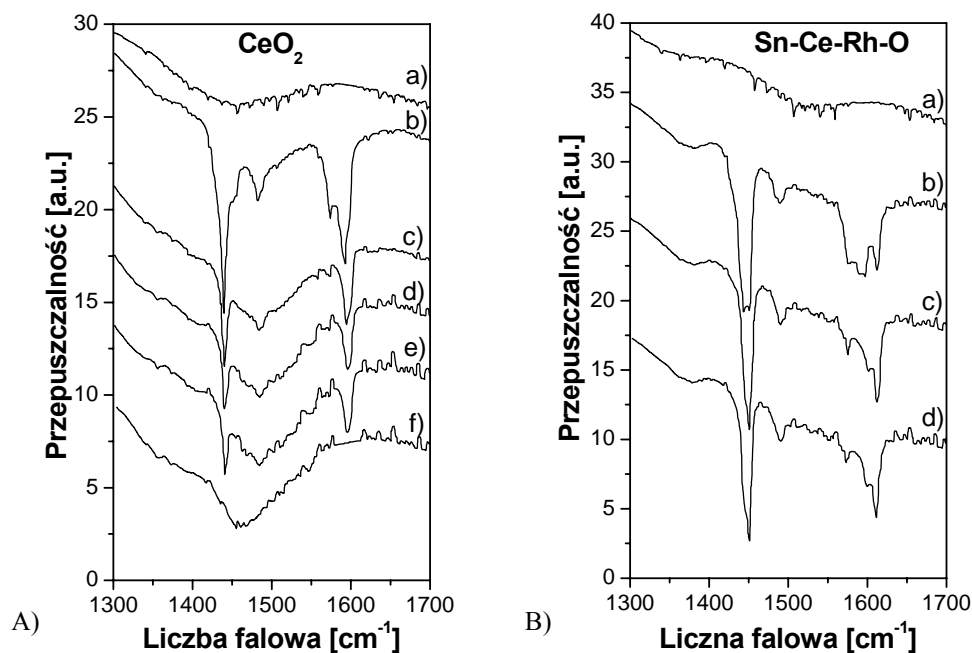
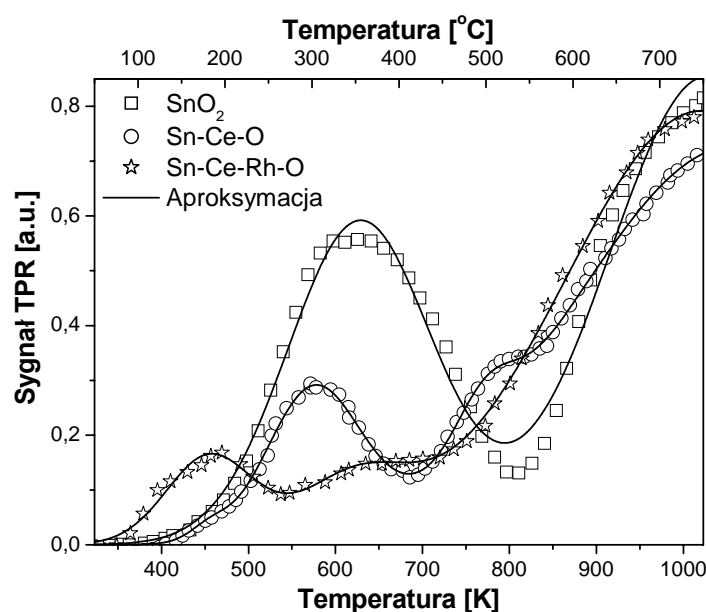


Fig. 5.16. Widmo IR adsorpcji pirydyny na powierzchni: A) czystego CeO_2 po:
 a) termicznej aktywacji w temperaturze 673 K, a następnie
 b) aktywacji pirydyną – 3 μl w 323 K, c) po 30 min w 373 K,
 d) po następnych 30 min w 373 K, e) po kolejnych 30 min w 373 K,
 f) i po kolejnych 30 min w 473 K,
 B) jednofazowego układu Sn–Ce–Rh–O po:
 a) termicznej aktywacji w temperaturze 673 K,
 a następnie b) aktywacji pirydyną – 3 μl w 50 °C, c) po 30 min w 373 K,
 d) po następnych 30 min w 473 K

Metody te są powszechnie stosowane do badań typowych katalizatorów [335]. Wielu naukowców stosuje również te techniki do badania adsorpcji gazów na metalach i tlenkach metali [201, 245], gdyż pozwalają one na badania oddziaływań gaz–warstwa gazoczuła (katalizator–ciało stałe) w warunkach zbliżonych do warunków ich pracy.

Badania gazoczułych tlenków metali metodą TPR wykonano w automatycznym układzie AMI-1 (Altamira-Zeton) stosowanym do charakterystyki typowych materiałów o właściwościach katalitycznych [335]. W badaniach TPR stosowano mieszaninę 90% obj. argonu + 10% obj. wodoru. Szybkość przepływu mieszaniny argonowo-

-wodorowej wynosiła $30 \text{ cm}^3/\text{min}$. W badaniach temperatura zawierała się w zakresie od 293 do 1023 K, a szybkość liniowego narostu temperatury była równa $10 \text{ K}/\text{min}$. Jak wykazały te badania, powierzchnie tlenków różnią się podatnością na redukcję, tzn. zawierają różne formy zaadsorbowanego tlenu (rozdz. 4.). Temperatura, w której występują poszczególne postacie jonowe tlenu, uległa przesunięciu, w porównaniu do czystego tlenku cyny (IV) (rys. 5.17). Mimo że jednofazowy materiał gazoczuły $\text{Sn}_{0,93}\text{Ce}_{0,07}\text{O}_2$ niedomieszkowywany rodem oraz zawierający 0,5% mol rodu wykazują na swojej powierzchni bardzo podobną liczbę centrów kwasowych typu Lewisa (rys. 5.16), różnią się jednak podatnością na redukcję (rys. 5.17).



Rys. 5.17. Wynik badań metodą TPR domieszgowanych proszków dwutlenku cyny

Mikrostrukturę proszków obserwowano za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego JSM 5800 LV firmy Jeol, który jest wyposażony w układ do mikroanalizy rentgenowskiej ISIS 300 firmy Oxford z detektorem półprzewodnikowym analizującym energię charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego. Przystawka do mikroanalizy rentgenowskiej (MAR) umożliwia jakościową mikroanalizę rentgenowską pierwiastków od litu (Li) do uranu (U).

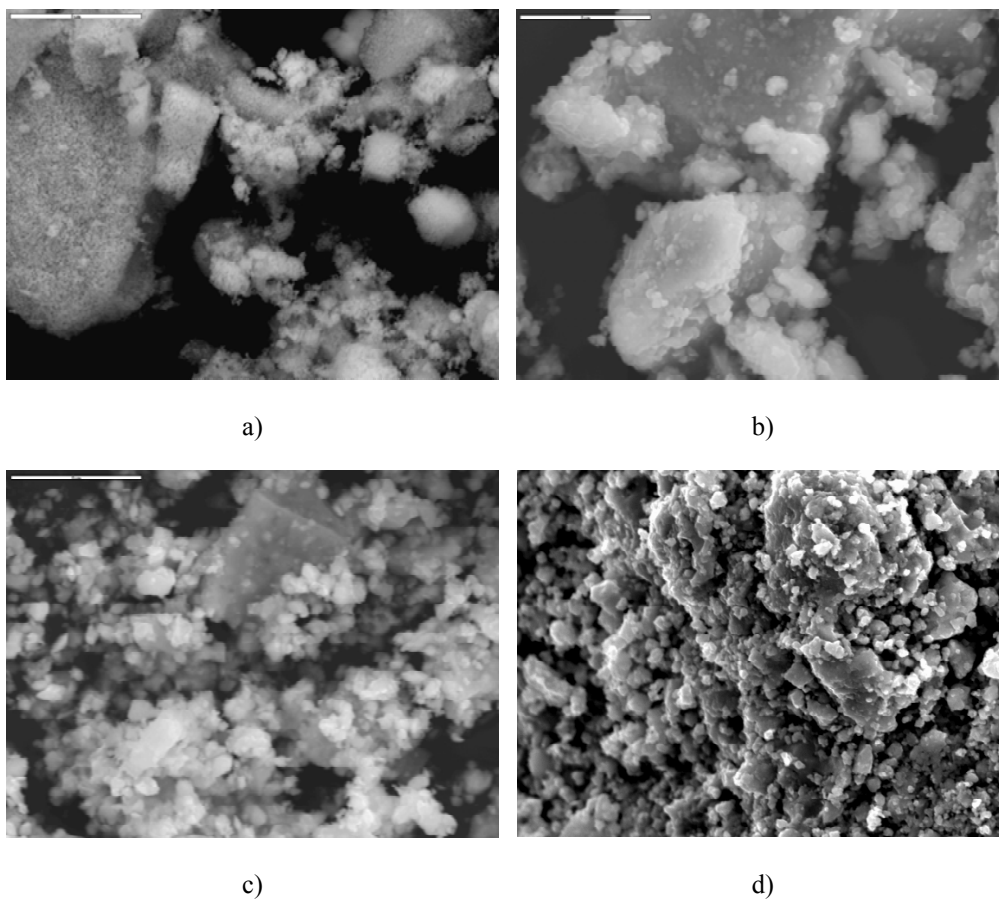
Do badań mikrostruktury wykorzystywano dwa różne detektory sygnału:

1. Detektor elektronów wtórnych (SE), dający obraz topografii, który służył do uzyskania obrazów wielkości i kształtu ziaren.

2. Detektor elektronów wstecznie rozproszonych (BSE) – detektor kontrastu materiałowego (fazowego), dający informacje o składzie chemicznym różnych fragmentów

próbki. Fazy zawierające pierwiastki o wyższej liczbie atomowej są jaśniejsze, natomiast fazy składające się z lekkich pierwiastków są ciemniejsze. Obraz taki jest tym wyraźniejszy, im większa jest różnica liczb porządkowych pierwiastków budujących dany materiał. W badanych materiałach proszkowych uzyskane obrazy są nieco nieczytelne, gdyż w próbkach o nierównej powierzchni (konglomeraty ziaren) na obraz kontrastu materiałowego nakłada się obraz topografii.

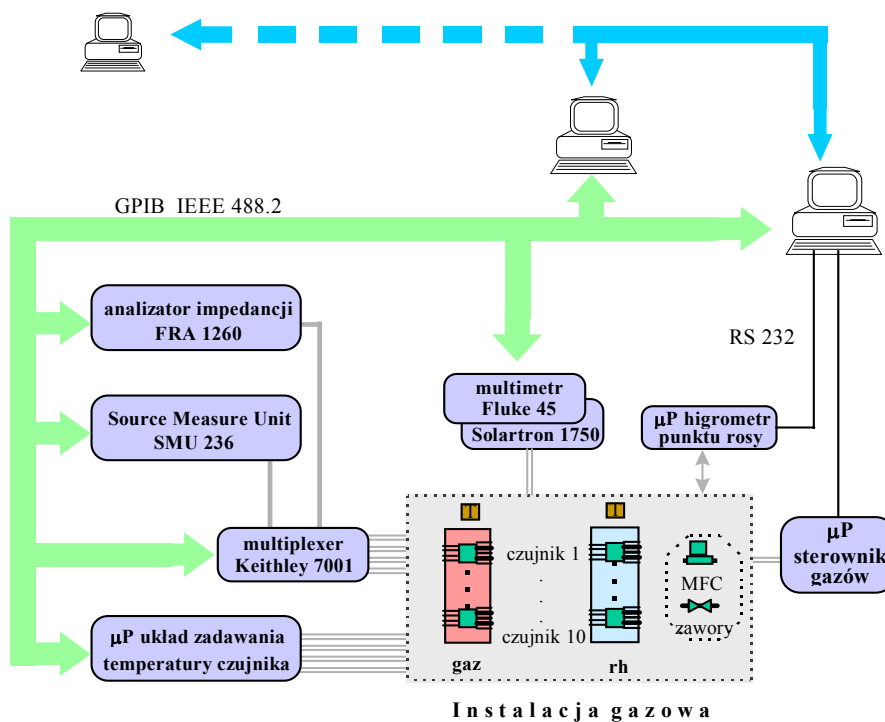
Jak wykazały obserwacje mikroskopowe, ziarna preparowanych proszków na bazie SnO_2 są zlepkiem krystalitów. Rozmiar ziaren zależy od metody preparatyki i rodzaju domieszki (rys. 5.18).



Rys. 5.18. Mikrostruktura proszków:

- a) SnO_2 otrzymywanego modyfikowaną metodą Okazaki,
- b) SnO_2 współstrącanego z CeO_2 i domieszkowanego rodem metodą nasączenia (Sn-Ce-Rh-O),
- c) SnO_2 domieszkowanego rodem metodą nasączenia otrzymywanego metodą standardową,
- d) kompozycji dwufazowej $\text{SnO}_2+\text{RuO}_2$ domieszkowanej platyną metodą nasączenia

Pomiary elektryczne grubowarstwowych czujników wykonywano na stanowisku do testowania czujników gazu i wilgotności Wydziału WEMiF (rys. 5.19) [258].



Rys. 5.19. Stanowisko do badań czujników wilgotności oraz gazów [258]

Stanowisko to składa się z dwóch niezależnych torów: gazowego i wilgotnościowego, w których kontrolę i stabilizację przepływów realizują kontrolery przepływu masy MFC firm MKS Instruments oraz Brooks. W torze wilgotnościowym stosowana jest ultradźwiękowa metoda generacji par wody, umożliwiająca regulację i stabilizację temperatury atmosfery gazowej. Temperatura przepływającego gazu jest kontrolowana za pomocą czujników Pt 100, a wilgotność w komórce roboczej za pomocą mikroprocesorowego higrometru punktu rosy. Komórki robocze każdego z torów umożliwiają testowanie do 10 czujników gazów lub wilgotności. Do przełączania mierzonych czujników stosowany jest 7001 High Density Switch System z kartą multipleksera 7067 firmy Keithley, która pozwala na szybką selekcję 10 lub 20 obiektów w zależności od sposobu ich pomiaru (2- lub 4-punktowy). Mikroprocesorowy układ sterowania temperaturą grzejnika umożliwia stabilizację temperatury 10 grzejników niezależnie oraz pozwala na zadanie dowolnego cyklu temperaturowego na każdy czujnik. Temperaturę reguluje się przez zmianę mocy zasilacza. Stałą temperaturę czujnika osiąga się poprzez kontrolę mocy zasilacza lub stabilizację rezystancji grzejnika. Najlepsze

rezultaty uzyskuje się wówczas, gdy stosuje się obie metody. Pomiary elektryczne sensorów wykonywano za pomocą systemu pomiarowego SMU 236 (Source Measure Unit) firmy Keithley, służącego do pomiarów stałoprądowych oraz badania odpowiedzi próbki w dziedzinie czasu na pobudzenie dowolnym, cyfrowo kształtowanym sygnałem prądowym lub napięciowym w odpowiednich zakresach od 100 μV do 110 V i od 100 fA do 100 mA.

Podczas pomiarów automatycznie regulowano skład mieszaniny gazów, temperaturę w komórce pomiarowej, temperaturę czujników oraz wilgotność atmosfery gazowej. Instalacja umożliwia testowanie czujników w syntetycznym powietrzu, azocie lub tlenie oraz w ich mieszaninach z CO i (lub) CH₄ w zakresie wilgotności względnej od 10 do 95% Rh.

Pracę systemu kontrolował komputer umożliwiający równoczesną obserwację zachowania się testowanych czujników w funkcji dowolnej liczby zmiennych stymulujących badany czujnik. Komputerową kontrolę przebiegu pomiarów i sterowanie wszystkimi urządzeniami osiągnięto za pomocą własnych aplikacji przygotowanych w programie graficznym VEE firmy Hewlett Packard. Oprogramowanie obsługi całości eksperymentu zaprojektowano jako szereg niezależnych procesów działających współbieżnie i komunikujących się ze sobą w środowisku Windows 95. Dzięki temu uzyskano dużą możliwość zmiany warunków prowadzenia testów oraz dowolność w konfiguracji przyrządów pomiarowych. W oprogramowaniu zastosowano ideologię wizualizacji parametrów i wyników eksperymentu w czasie rzeczywistym, co pozwala prowadzącemu badania na ich kontrolę i ingerencję w przebieg pomiarów podczas ich przebiegu.

5.4. MODYFIKOWANIE WŁAŚCIWOŚCI PROSZKÓW TLENKU CYNY (IV)

Półprzewodnikowe czujniki gazu normalnie pracują w stałej temperaturze wyższej niż 570 K, którą uzyskuje się po przyłożeniu stałego napięcia na rezystor grzejny zintegrowany ze strukturą czujnika. Pracujące w takim trybie czujniki zmieniają swoje parametry w obecności różnych gazów nieorganicznych, np. CO, H₂, NO_x, SO₂, H₂S, Cl₂, a także organicznych (tab. 2.4, rozdz. 4.). Ponadto ich parametry ulegają zmianie przy różnej wilgotności względnej atmosfery otoczenia. W celu poprawy selektywności:

- ◆ wykorzystuje się różne materiały gazoczułe [293] (tab. 2.4),
- ◆ dodaje się różne domieszki, modyfikujące właściwości katalityczne [225, 255, 260, 261, 292, 293] (tab. 2.4),
- ◆ wykonuje się dodatkową modyfikację powierzchni materiałów gazoczułych [236, 355],
- ◆ stosuje się filtry [67, 105, 114, 272, 301, 413],
- ◆ steruje się grubością warstwy [8, 223, 229],
- ◆ stosuje się pulsację temperatury czujnika [2, 52, 98, 149, 243, 449].

Spośród tych metod poprawy selektywności najpowszechniej stosowane jest domieszkowanie podstawowego materiału gazoczułego. Według Morrisona [305] w literaturze dotyczącej sensorów istnieją dziesiątki tysięcy artykułów opisujących selektywność, lecz problem dobrej selektywności nadal nie jest rozwiązany w sposób zadowalający. Niestety, chociaż zjawisko katalizy znane jest od ponad 200 lat, ciągle jednak są bardzo duże problemy z projektowaniem katalizatorów o dobrych parametrach [148]. Wynika to z ogromnej liczby parametrów, zarówno chemicznych, jak i fizycznych, podlegających kontroli podczas preparatyki materiałów o właściwościach katalitycznych (p. 5.2).

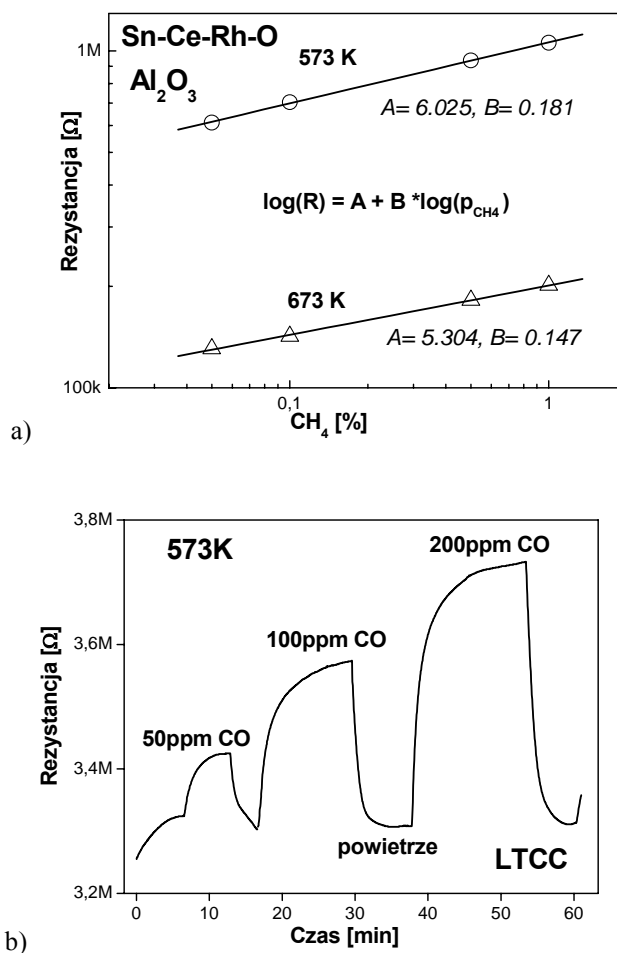
W przypadku półprzewodnikowych czujników gazu występuje problem nie tylko właściwego wyboru podstawowego materiału gazoczułego, ale także doboru odpowiedniego inhibitora lub aktywatora. Inhibitora – gdy należy zmniejszyć sygnał pochodzący od interferującej cząsteczki, a aktywatora – gdy chcemy wzmocnić sygnał oznaczanego gazu. Ponadto z zasady działania chemicznego półprzewodnikowego czujnika gazu wynika problem wyboru i rozłożenia domieszki modyfikującej na (lub w) podstawowym materiale gazoczułym. Domieszki te, zmieniając energię aktywacji reakcji zachodzących na powierzchni katalitycznego materiału gazoczułego, tj. modyfikując właściwości części akceptorowej, powinny poprawiać wartość sygnału wyjściowego – modyfikować również konduktancję. Reakcje zachodzące w czujnikach rezystancyjnych z domieszkami modyfikującymi niekoniecznie wpływają na zmiany konduktancji podstawowego materiału półprzewodnikowego. Morrison [304] podaje trzy sposoby wpływu domieszek na zmiany konduktancji:

- ◆ Reakcja z udziałem domieszki może powodować wzrost temperatury półprzewodnika (tylko przy dużych koncentracjach) [122]. Efekt ten wykorzystuje się od roku 1923 w katalitycznych czujnikach gazów – pelistorach (tab. 2.3) [141, 313, 395, 442]. W pelistorach materiałem o właściwościach katalitycznych jest najczęściej SnO_2 , a stosowanym aktywatorem platyna. Wydzielana w pelistorach energia cieplna powoduje zmiany rezystancji elementu grzejnego, które są sygnałem wyjściowym. W typowych czujnikach rezystancyjnych na bazie czystego lub domieszkowanego (z aktywatorami) SnO_2 również zachodzi typowa reakcja utleniania połączona z efektem termicznym. Sygnałem wyjściowym są jednakże zmiany konduktancji materiału gazoczułego, spowodowane wymianą elektronów w reakcji heterogenicznej między cząsteczkami gazu a półprzewodnikiem czułym na gaz. Ciepło wydzielane w czujniku, w wyniku zachodzących w nim procesów chemicznych, również powoduje zmiany konduktancji materiału gazoczułego, stąd wynika konieczność dobrej stabilizacji temperatury w tego rodzaju czujnikach [445].

- ◆ Mogą wpływać na położenie poziomu Fermiego, wstrzykując lub wyciągając z objętości półprzewodnika wolne nośniki ładunku elektrycznego [42, 44, 153, 450].

- ◆ Może wystąpić migracja (ang. *spill-over*) zaadsorbowanych aktywowanych form substratów z powierzchni aktywatora na sąsiadujący obszar półprzewodnika. Elektrony są wówczas wstrzykiwane lub ekstrahowane z objętości półprzewodnika. Tego typu oddziaływanie zaproponowali autorzy prac [69, 124, 179, 247, 248 256, 414, 468].

Spill-over może powodować zjawisko inwersji w przypowierzchniowej warstwie półprzewodników tlenkowych [256, 414, 468], wówczas odpowiedź czujnika jest anomalna. Otóż typowo czujniki rezystancyjne na bazie półprzewodników typu *n* zmniejszają swoją rezystancję w atmosferze gazów redukujących (rozd. 4.). Czujnik grubowarstwowy, wykonany na bazie dwutlenku cyny domieszkowanego dwutlenkiem ceru w procesie współstrącania, a następnie domieszkowanego rodem ($\text{Sn}_{0,93}\text{Ce}_{0,07}\text{O}_2+\text{Rh}$) w procesie nasączenia [256, 414], zwiększa natomiast swoją rezystancję w obecności gazów redukujących (rys. 5.20a). Wykonany w standardowej technologii warstw grubych, a także w technologii LTCC, charakteryzuje się takim samym typem odpowiedzi (rys. 5.20b).

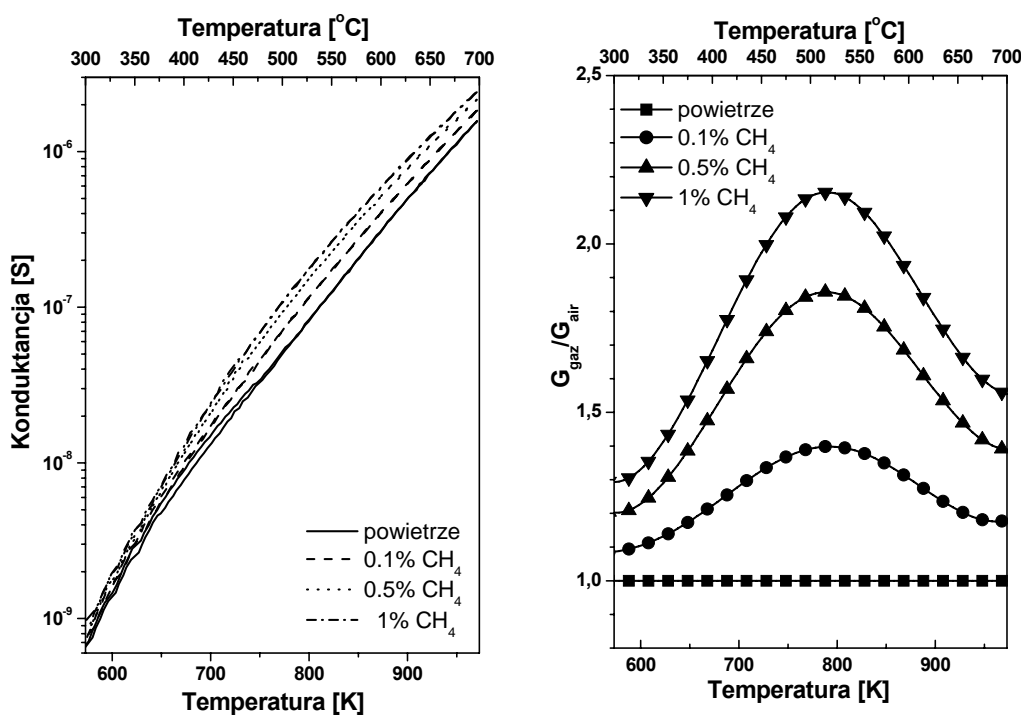


Rys. 5.20. Wzrost rezystancji czujnika z warstwą gazoczułą $\text{Sn}_{0,93}\text{Ce}_{0,07}\text{O}_2+\text{Rh}$ w obecności:
 a) metanu – podłoże alundowe, b) tlenku węgla – podłoże LTCC [414]

Wzrost rezystancji w obecności gazów redukujących występował niezależnie od temperatury (rys. 5.20a).

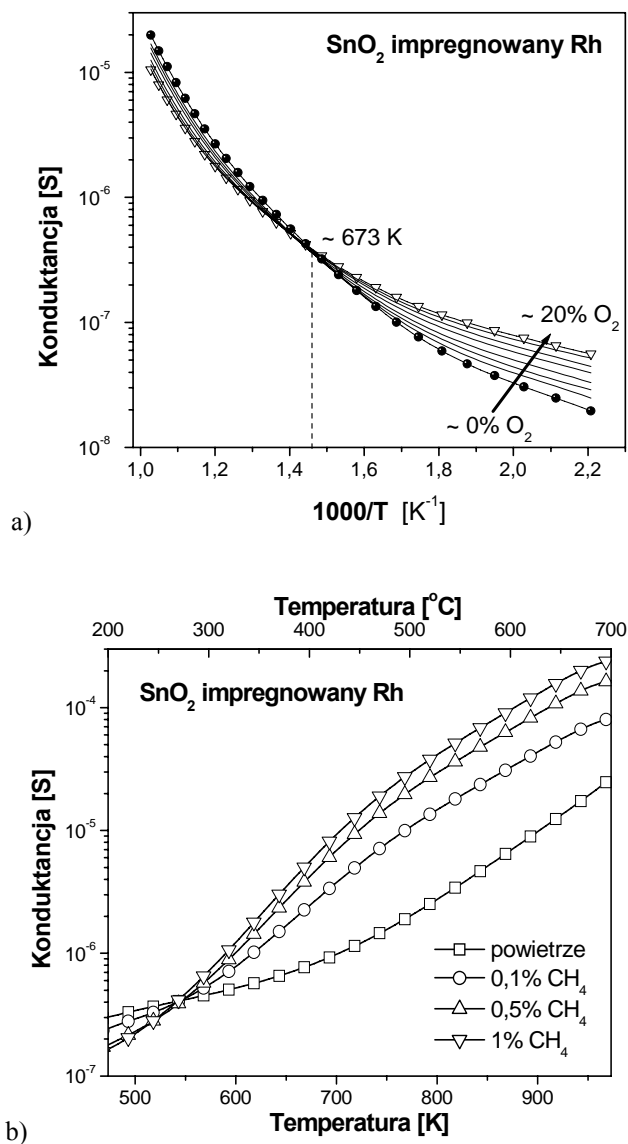
Czysty dwutlenek cyny jest półprzewodnikiem typu n , także dwutlenek ceru wykazuje tego samego typu właściwości półprzewodnikowe [178, 197]. W wysokich temperaturach lub odpowiednio domieszkowany wykazuje właściwości charakterystyczne dla szybkich przewodników jonowych [178, 425]. Ponadto, w najtrwalszych odmianach tlenków, oba pierwiastki – cer i cyna – występują na tym samym stopniu utlenienia, tj. na +4.

$\text{Sn}_{0,93}\text{Ce}_{0,07}\text{O}_2$ zachowuje się normalnie (typowo dla półprzewodnika typu n) w obecności gazów redukujących (rys. 5.21). Domieszkowany rodem w procesie nasączenia wykazuje w szerokim zakresie temperatur odpowiedź anomalną w gazach redukujących (rys. 5.22)



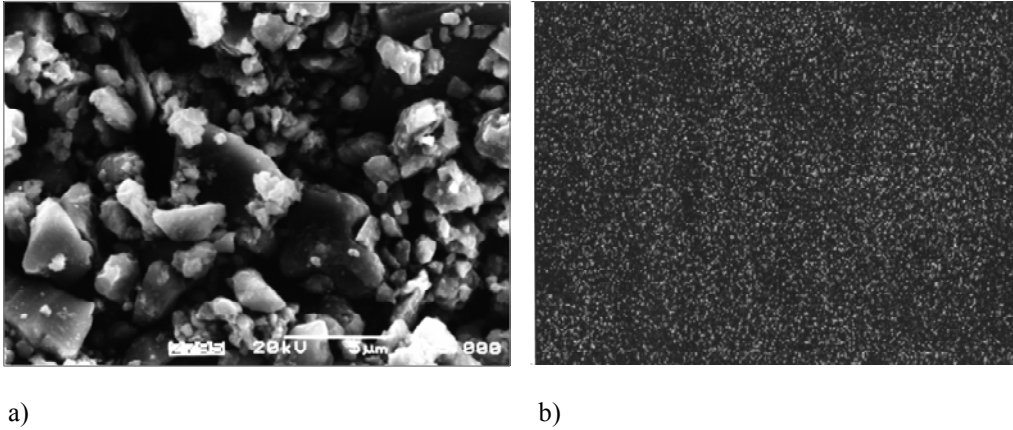
Rys. 5.21. Zmiany konduktancji i czułości czujnika z warstwą gazoczułą $\text{Sn}_{0,93}\text{Ce}_{0,07}\text{O}_2$ w obecności metanu

Czujnik domieszkowany rodem w procesie impregnacji wykazuje natomiast dwa typy zmian konduktancji. W zakresie niskich temperatur SnO_2 impregnowany rodem odpowiada anomalnie. Drugi rodzaj odpowiedzi, charakterystyczny dla półprzewodnika typu n , występuje w zakresie wysokich temperatur (rys. 5.21).



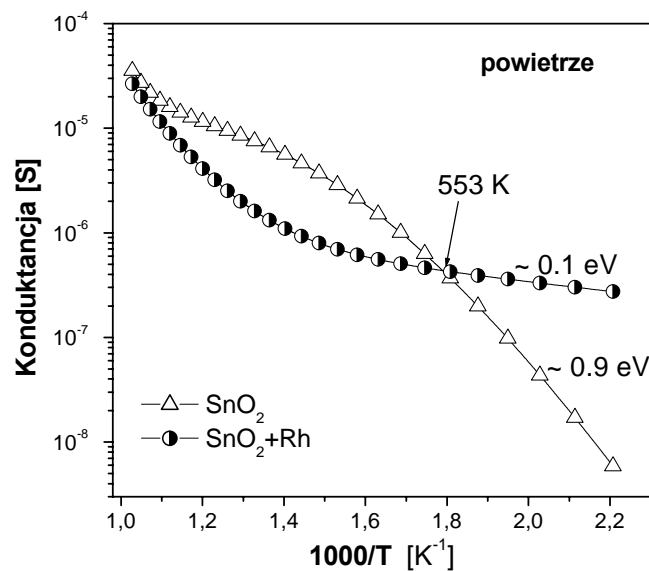
Rys. 5.22. Zmiany konduktancji dwutlenku cyny modyfikowanego powierzchniowo rodem: a) w atmosferze o różnej zawartości tlenu, b) w metanie [256]

Obserwacje mikrostruktury przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego wykazały, że materiał ten charakteryzuje się strukturą drobnokrystaliczną (rys. 5.23a). Analiza składu powierzchni tego materiału nie wykazuje żadnej segregacji poszczególnych składników tej kompozycji. Rod jest rozłożony na powierzchni równomiernie (rys. 5.23b).

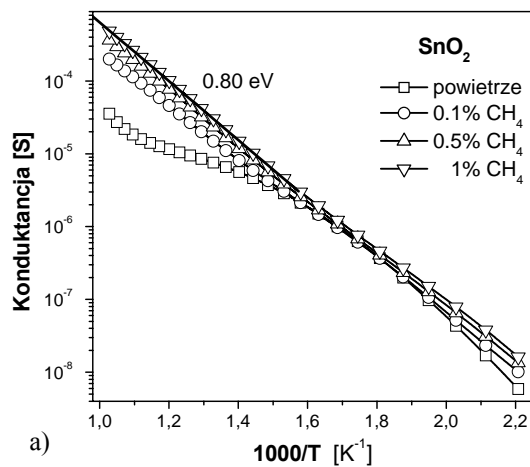


Rys. 5.23. Tlenek cyny (IV) domieszkowany powierzchniowo rodem:
a) mikrostruktura proszku (SEM), b) rozkład rodu na powierzchni ziaren [256]

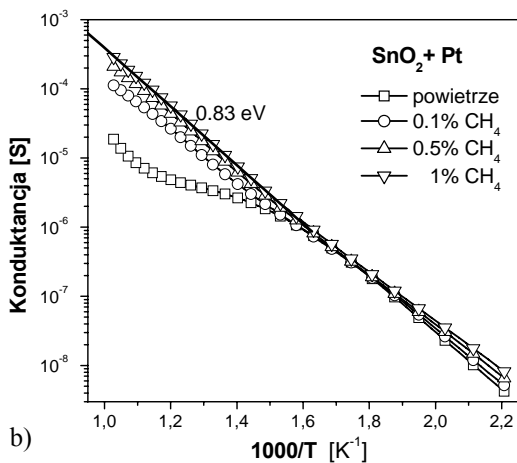
Wyznaczona na podstawie pomiarów elektrycznych energia aktywacji przewodnictwa elektrycznego w powietrzu oraz w atmosferze metanu wyraźnie się różniła od tejże energii dla dwutlenku cyny niedomieszkowanego i domieszkowanego czernią platynową (rys. 5.24, 5.25).



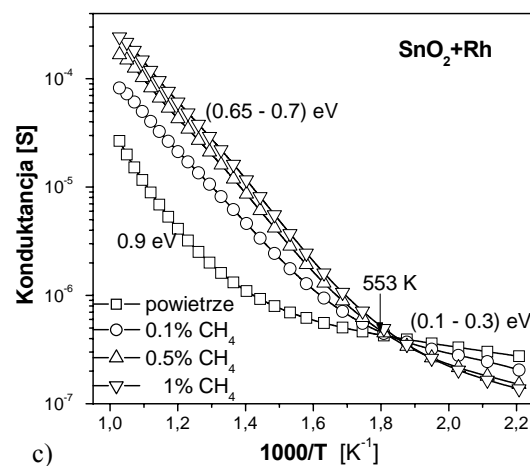
Rys. 5.24. Konduktancja czystego i domieszkowanego rodem dwutlenku cyny w funkcji odwrotności temperatury (atmosfera-powietrze) [256]



a)



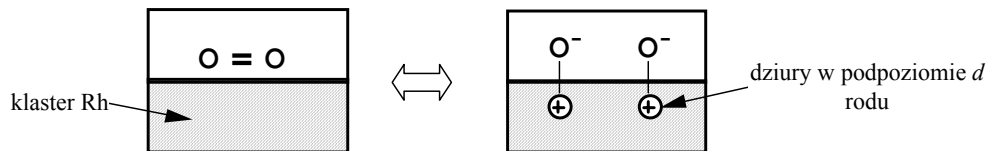
b)



c)

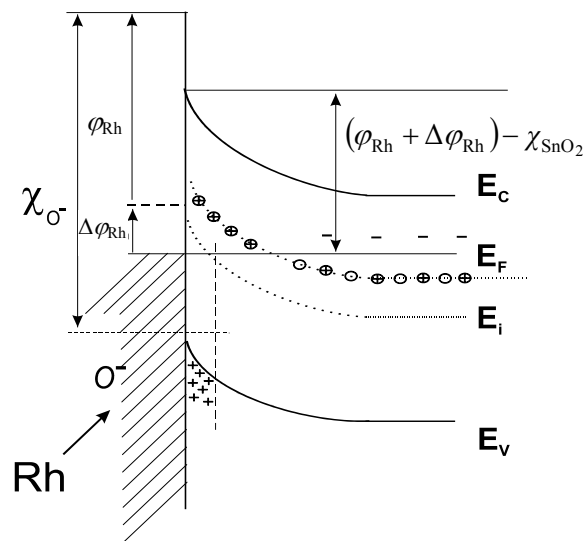
Rys. 5.25. Zależność konduktancji od odwrotności temperatury w atmosferze zawierającej metan dla:
 a) czystego dwutlenku cyny,
 b) SnO₂ domieszkowanego czernią platynową,
 c) SnO₂ domieszkowanego rodem (czujniki o identycznej konstrukcji) [256]

Takie zachowanie jest spowodowane specyficznymi właściwościami rodu, który jest pierwiastkiem przejściowym o konfiguracji elektronowej $[\text{Kr}]4d^85s^1$. Zgodnie z elektronową teorią katalizy [450] na powierzchni rodu może wystąpić słaba postać chemisorpcji tlenu (rys. 5.26).



Rys. 5.26. Schemat słabej postaci chemisorpcji tlenu na powierzchni klastra rodu [256]

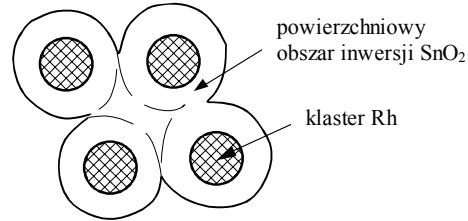
Taka postać nie tłumaczy jeszcze anomalnej odpowiedzi tego materiału. Wartość energii poziomu Fermiego w rodzie zależy zarówno od elektronów s , jak i d . Elektrony wychwycone przez tlen z podpowłoki d powodują obniżenie poziomu Fermiego w klastrach rodu. Jest to równoznaczne ze zwiększeniem pracy wyjścia z rodu o wartość $\Delta\varphi_{\text{Rh}}$. Oznacza to, że wzrasta wysokość bariery międzyziarnowej i zachodzi zjawisko inwersji (rys. 5.27) [256].



Rys. 5.27. Wpływ klastrów rodu na wysokość bariery potencjału φ_{Rh} powierzchni SnO_2+Rh , gdy dominuje chemisorbowana forma tlenu O^- .

E_c – pasmo przewodnictwa, E_F – energia Fermiego SnO_2+Rh w niskich temperaturach,
 E_i – poziom neutralności (poziom Fermiego samoistnego SnO_2), E_v – pasmo walencyjne,
 χ_{O^-} – powinowactwo elektronowe O^- do klastrów Rh, φ_{Rh} – praca wyjścia rodu,
 χ_{SnO_2} – powinowactwo elektronowe z SnO_2 [256]

Koncentracja powierzchniowa klastrów musi być jednak na tyle duża, aby mogła spowodować inwersję w obszarze przypowierzchniowym tlenku cyny (IV) (rys. 5.28).



Rys. 5.28. Schemat pokrywania się obszarów powierzchniowej inwersji SnO₂ [256]

Jeżeli założy się, że klaster rodu ma kształt półkuli o objętości V , to znajduje się w nim N_o elektronów

$$N_o = n_o V = \frac{2}{3} \pi r^3 n_o, \quad (5.13)$$

gdzie:

n_o – koncentracja elektronów przewodzących w klastrze rodu, m⁻³,

r – promień klastra, m.

W stałej temperaturze (poniżej punktu przecięcia, tj. 553 K (rys. 5.25) lub 673 K (rys. 5.22)) tlen adsorbowany chemicznie na powierzchni klastra rodu pobiera N_i elektronów

$$N_i = 2\pi r^2 \Theta n_t, \quad (5.14)$$

gdzie:

n_t – koncentracja centrów adsorpcji na powierzchni klastra, m⁻²,

Θ – stopień zapelnienia.

Liczbę elektronów w klastrze można więc wyrazić zależnością

$$N_1 = N_o - N_i = \frac{2}{3} \pi r^3 n_o \left(1 - \frac{3\theta n_t}{r n_o} \right). \quad (5.15)$$

Zależność (5.15) można uprościć, jeśli założy się, że energię Fermiego E_F elektronów w klastrze można opisać zależnością prawdziwą dla metali w postaci litej

$$E_F = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{3}{\pi} n_o \right)^{3/2}, \quad (5.16)$$

gdzie:

m – masa elektronu,

$\hbar = h/2\pi$, h – stała Plancka.

Po procesie adsorpcji chemicznej tlenu w postaci O⁻ energia Fermiego zmniejszy się do wartości E_{F_1}

$$E_{F_1} = E_F \left(1 - \frac{3\theta n_t}{r n_o} \right)^{3/2}. \quad (5.17)$$

Stwierdzono, że zwiększenie pracy wyjścia elektronu z rodu $\Delta\varphi_{\text{Rh}}$ będzie w przybliżeniu równe

$$\Delta\varphi_{\text{Rh}} \approx -(E_{F_1} - E_F) = -E_F \left[\left(1 - \frac{3\theta n_t}{r n_o} \right)^{3/2} - 1 \right]. \quad (5.18)$$

Po zastosowaniu rozwinięcia dwumianu Newtona otrzymujemy

$$\left(1 - \frac{3\theta n_t}{r n_o} \right)^{3/2} \approx 1 - \frac{9}{2} \frac{\theta n_t}{r n_o}, \quad (5.19)$$

a stąd

$$\Delta\varphi_{\text{Rh}} \approx \frac{9}{2} E_F \frac{\theta n_t}{r n_o}. \quad (5.20)$$

Jak wynika ze wzoru (5.20), $\Delta\varphi_{\text{Rh}}$ zależy od koncentracji centrów adsorpcji n_t znajdujących się na powierzchni klastra i od jego promienia (r).

Ze wzrostem temperatury następuje desorpcja tlenu z powierzchni rodu (badania TPR – p. 5.2), co prowadzi do zmniejszenia stopnia zapelnienia θ i w konsekwencji $\Delta\varphi_{\text{Rh}}$.

Podczas analizy składu powierzchni SnO_2 domieszkowanego Rh przy użyciu mikros sondy rentgenowskiej zaobserwowano, że koncentracja tlenu jest o około 16% większa niż wynika to ze stechiometrii materiału. Można więc przyjąć, że stopień zapelnienia powierzchni klastrów (θ) tlenem O^- wynosi około 0,16. Jeżeli ponadto $E_F = 5$ eV, $r = 10^{-8}$ m i $n_t/n_0 = 10^{-9}$, to z zależności (5.20), uzyskuje się $\Delta\varphi_{\text{Rh}} \approx 0,45$ eV. Jeśli w otoczeniu pojawi się metan, to dominująca jest reakcja z O^- w niskiej temperaturze. Elektrony oddawane są do pasma walencyjnego. Koncentracja dziur zmniejsza się i obszar wzbogacany w dziury staje się węższy. Jak wynika z pomiarów elektrycznych (rys. 5.24, 5.25) SnO_2+Rh zachowuje się podobnie jak półprzewodnik typu p poniżej charakterystycznego punktu temperaturowego (553 lub 673 K).

5.5. PODSUMOWANIE

Dwutlenek cyny jest najczęściej stosowanym tlenkiem w półprzewodnikowych czujnikach gazów. Jego właściwości, charakterystyczne dla półprzewodników typu n , wynikają z zaburzenia stechiometrii. Powstające w wyniku obróbki temperaturowej SnO_2 wakacje tlenowe są odpowiedzialne za właściwości półprzewodnikowe tego materiału. Koncentracja luk tlenowych w dwutlenku cyny zależy od temperatury oraz od prężności cząstkowej tlenu w atmosferze. W wysokiej temperaturze koncentracje wakancji, elektronów i dziur mogą ulegać zmianie podczas rozkładu termicznego

SnO₂. W atmosferze redukującej powstają dodatkowe wakancje tlenowe, natomiast w atmosferze utleniającej mogą one zanikać.

Powierzchniowe wakancje tlenowe pełnią rolę centrów adsorpcji wobec molekuł z wolną parą elektronową. Gdy wielkość krystalitów maleje, wówczas zwiększa się liczba wakancji powierzchniowych.

W gazoczułym dwutlenku cyny czynnikami decydującymi o jego przewodności elektrycznej, oprócz temperatury oraz rodzaju i koncentracji domieszki, są parametry strukturalne, takie jak wielkość krystalitów i powierzchni właściwej oraz porowatość. Wartość tych parametrów zależy od metody preparatyki, szczególnie od czasu i temperatury wygrzewania.

Preparatyka proszku gazoczułego jest jednym z najistotniejszych etapów otrzymywania czujnika o odpowiednich parametrach. Duże znaczenie ma dobór domieszki modyfikującej oraz sposobu jej wprowadzania do podstawowego tlenku gazoczułego. Podczas preparatyki proszku gazoczułego zachodzą nie tylko reakcje chemiczne, ale również wiele procesów fizycznych. Przez modyfikację parametrów tych procesów można kontrolować stopień krystaliczności, wielkość powierzchni właściwej i porowatość.

Wielkość powierzchni właściwej i porowatość w dużej mierze decydują o czułości i czasie odpowiedzi czujników. Proszki gazoczułe dwutlenku cyny o dużej powierzchni właściwej można otrzymywać metodą Okazaki. W tym rozdziale przedstawiono charakterystykę proszków SnO₂ otrzymywanych zmodyfikowaną metodą Okazaki. Proszki te charakteryzowały się dużą powierzchnią właściwą i małym stopniem krystaliczności. Stopień krystaliczności tych proszków znacznie wzrastał po procesie kalcynacji prowadzonej w 873 K. Ziarna materiałów gazoczułych były zlepkiem krystalitów. Stopień krystaliczności zależał w dużej mierze od rodzaju domieszki. Dwutlenek cyny współstrącony z dwutlenkiem ceru charakteryzował się najmniejszym stopniem krystaliczności.

Wprowadzane domieszki modyfikujące właściwości fizykochemiczne materiału podstawowego wpływają również na właściwości powierzchniowe, takie jak charakter i moc centrów aktywnych. Zmianie ulega też podatność na redukcję tych materiałów.

Podstawowym powodem wprowadzania domieszek modyfikujących jest dążenie do poprawy selektywności czujników. Wyróżnia się trzy możliwości wpływu domieszek na wartość konduktancji czujnika. W pierwszym reakcja z udziałem domieszki może powodować wzrost temperatury czujnika, a tym samym zmiany jego konduktancji. W drugim przypadku domieszki mogą powodować zmianę położenia poziomu Fermiego, wstrzykując do półprzewodnikowego tlenku lub wyciągając z jego objętości wolne nośniki ładunku elektrycznego. W kolejnym może nastąpić migracja zaadsorbowanych aktywnych cząsteczek substratów z powierzchni aktywatora na sąsiadujący obszar półprzewodnika. Zjawisko to może powodować inwersję w przypowierzchniowej warstwie półprzewodnikowej, powodując anomalną odpowiedź czujnika, tzn. zmniejszanie jego rezystancji w obecności tlenu.

6. GRUBOWARSTWOWY REZYSTANCYJNY CZUJNIK GAZU

Proces wytwarzania chemicznego rezystancyjnego czujnika można podzielić na dwa etapy – preparatyki materiału gazoczułego (rozdz. 5.) i formowania czujnika.

W technologii warstw grubych czujnik jest wytwarzany za pomocą następujących procesów:

- ◆ wstępne przygotowanie podłoża, np. zarysowanie,
- ◆ przygotowanie past o dobrych właściwościach reologicznych,
- ◆ sitodruk i wypalanie grzejnika, doprowadzeń elektrycznych i elektrody lub elektrod – zależnie od konstrukcji,
- ◆ sitodruk i wypalanie warstwy gazoczułej,
- ◆ nanoszenie warstw zabezpieczających lub filtrów i wygrzewanie.

6.1. TECHNOLOGIE WYTWARZANIA CZUJNIKÓW

Chemiczne rezystancyjne czujniki gazów na bazie tlenków półprzewodnikowych są wytwarzane różnymi technologiami (tab. 6.1). W zależności od techniki kształtowania katalitycznego materiału gazoczułego można wyróżnić trzy ich zasadnicze rodzaje:

- ◆ standardową technologię ceramiczną [312, 371, 469],
- ◆ technologię warstw cienkich (włączając do niej również technologie mikromechaniczne) [85, 233, 271, 275, 357],
- ◆ technologię warstw grubych:
 - standardową [38, 47, 150, 198, 381, 439],
 - LTCC [**131**, 140, **210**, 342, **403**].

W ostatnich latach pojawiły się prace na temat otrzymywania czujników chemicznych o dobrych parametrach metodą „zol-żel” [45, 48, 79, 386, 429] oraz metodą elektroforezy [313, 395].

Tabela 6.1. Główne techniki formowania materiałów gazoczułych

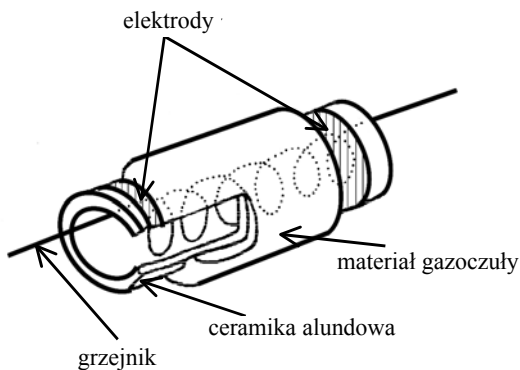
Rodzaj techniki	Jej odmiany	Kształt
PVD (<i>Physical Vapour Deposition</i>)	naparowywanie termiczne	warstwa cienka
	rozpylanie	warstwa cienka
	platerowanie jonowe (<i>ion plating</i>)	warstwa cienka
	reaktywne modyfikacje tych procesów	warstwa cienka
CVD (<i>Chemical Vapour Deposition</i>)	termiczne CVD	warstwa cienka
	plazmowo aktywowane CVD	warstwa cienka
	fotonowo aktywowane CVD	warstwa cienka
	laserowo wywoływane CVD	warstwa cienka
Metody elektrochemiczne	utlenianie anodowe	warstwa cienka
	elektroforeza	warstwa gruba
Osadzanie chemiczne	piroliza	warstwa cienka
	zol-żel	warstwa cienka
Proces ceramiczny	standardowy	spiek
Technologia warstw grubych	standardowa	warstwa gruba
	LTCC	warstwa gruba

Każda ze stosowanych technik ma swoje zalety, ale także wady (tab. 6.2), co powoduje, że również parametry czujników wykonanych tymi technologiami się różnią [22, 286, 313, 358].

Tabela 6.2. Porównanie technik wykonywania czujników

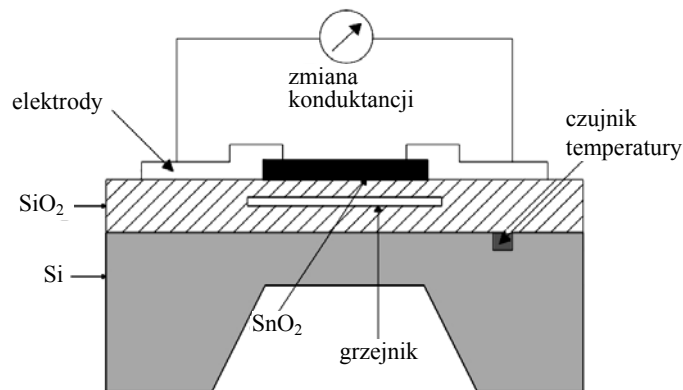
Techniki wykonania	Konstrukcja mikromechaniczna – cienka warstwa gazoczuła	Cienko-warstwowa	Grubo-warstwowa	Ceramiczna
Cechy charakterystyczne				
Stabilność	dobra	dobra	duża	bardzo duża
Temperatura pracy	do 670 K	do 870 K	do 1270 K	do 1270 K
Powtarzalność parametrów	duża	duża	średnia	średnia
Koszt opracowania	bardzo duży	duży	średni	niewielki
Koszt wykonania jednego czujnika	bardzo mały	mały	mały	niewielki
Koszt badań i opracowania	bardzo duży	bardzo duży	średni	średni
Możliwości modyfikacji technologii	mała	duża	średnia	duża

Najstarszą grupę, nadal łatwo dostępną w handlu, stanowią czujniki produkowane standardową technologią ceramiczną. W takich elementach warstwa gazoczuła jest nanoszona na rurkę alundową, na której uprzednio wykonano dwie elektrody złote. Elementem grzeijnym jest umieszczona wewnątrz rurki alundowej spirala platynowa. Mimo skomplikowanej budowy (rys. 6.1) czujniki te charakteryzują się dobrą stabilnością. Ich główną wadą jest brak możliwości integracji grzejnika ze strukturą czujnikową.



Rys. 6.1. Ceramiczny rezystancyjny czujnik gazów TGS firmy Figaro

W porównaniu z typową techniką ceramiczną struktury cienkowarstwowe otrzymuje się w bardzo dobrze zdefiniowanym środowisku, w klimatyzowanych laboratoriach (ang. *clean-room*). Ponadto, co jest szczególnie widoczne w czujnikach mikro-mechanicznych, techniki cienkowarstwowe pozwalają na wykonanie na jednym podłożu wielu czujników i umożliwiają ich integrację z elementami elektronicznymi [46, 174, 435]. Proces technologiczny rozpoczyna się od oczyszczenia podłoża krzemowych (pokrytych azotkiem lub tlenkiem termicznym), alundowych szkliwionych (o bardzo dużej gładkości, w porównaniu z podłożami stosowanymi w technice sitodruku) lub szafirowych. Na podłoża te nanosi się najpierw warstwy adhezyjne (tytan lub chrom), a następnie wykonuje się warstwy gazoczułe, elektrody (złote lub platynowe), grzejnik oraz czujnik temperatury. Elektryczne doprowadzenia wykonuje się w procesie zgrzewania termokompresyjnego (rys. 6.2).



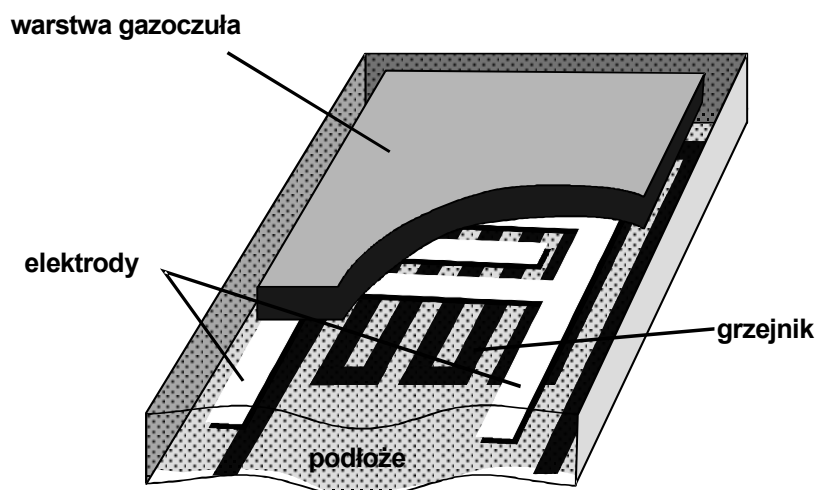
Rys. 6.2. Rezystancyjny czujnik gazu wykonany techniką warstw cienkich na membranie krzemowej

Niedomieszkowany dwutlenek cyny nanosi się metodą reaktywną, stosując targety z czystej cyny w atmosferze zawierającej tlen. Domieszkowanie objętościowe można

przewodzić równocześnie, stosując odpowiednie targety. Domieszkowanie powierzchniowe można wykonywać, nanosząc warstwy modyfikujące już po naniesieniu SnO_2 . Specyficzne profile koncentracji różnych pierwiastków otrzymuje się w procesie implantacji.

Tańszą i alternatywną techniką jest termiczne utlenienie uprzednio naniesionej metalicznej warstwy cyny, a następnie przeprowadzenie modyfikacji jej parametrów w procesie domieszkowania [121, 377]. Pomimo wielu zalet technologii cienkowarstwowych, problemem w czujnikach chemicznych gazu wykonanych tymi technologiami jest ich stabilność [27].

Kolejna grupa czujników, coraz łatwiej dostępnych na rynku, to elementy wykonane w technologii warstw grubych (rys. 6.3). Jest to prosta i tania technologia, umożliwiająca m.in. integrację grzejnika z podłożem, na którym po przeciwległej stronie znajdują się elektrody oraz warstwa czynna. Technikę warstw grubych można też z powodzeniem łączyć z technologiami mikromechanicznymi [431, 432].

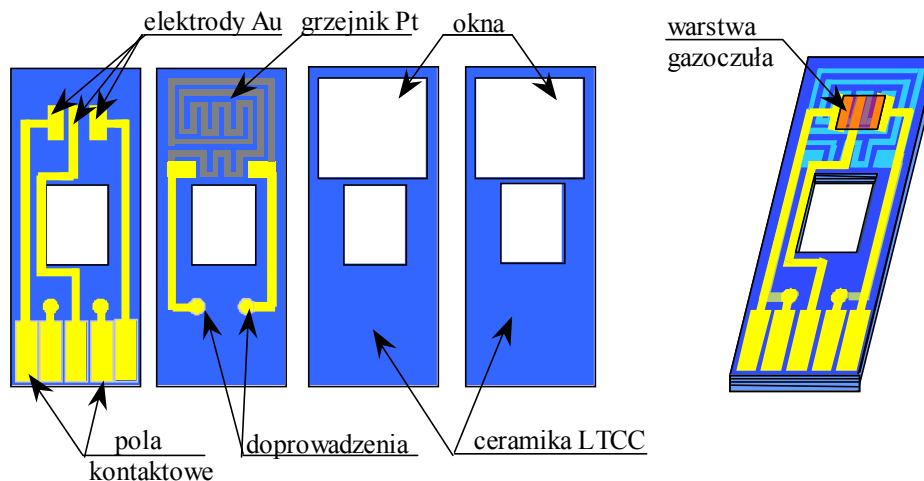


Rys. 6.3. Konstrukcja chemicznego czujnika wykonanego standardową techniką warstw grubych

Odmiana standardowej technologii warstw grubych, jaką jest technika niskotemperaturowej ceramiki współwypalanej LTCC (*Low Temperature Cofiring Ceramic*) (rys. 6.4), pozwala na zwiększenie stopnia integracji sensorów z elementami elektronicznymi. Technika ta daje ponadto możliwość przestrzennego formowania struktur. Ze względu jednak na dużą ilość szkliwa w materiałach podłożowych, stosowanych w tej technice (*green-tape*), należy się liczyć z możliwością jego dyfuzji do materiału gazoczułego podczas obróbki wysokotemperaturowej.

Standardowa technika warstw grubych oraz technika LTCC są technikami tanimi, dającymi możliwość zmieniania parametrów technologicznych w szerokim zakresie

i wydają się najodpowiedniejsze do masowego wytwarzania rezystancyjnych czujników gazu [140]. Prezentowane wyniki prac autora dotyczą czujników wykonanych właśnie techniką warstw grubych.



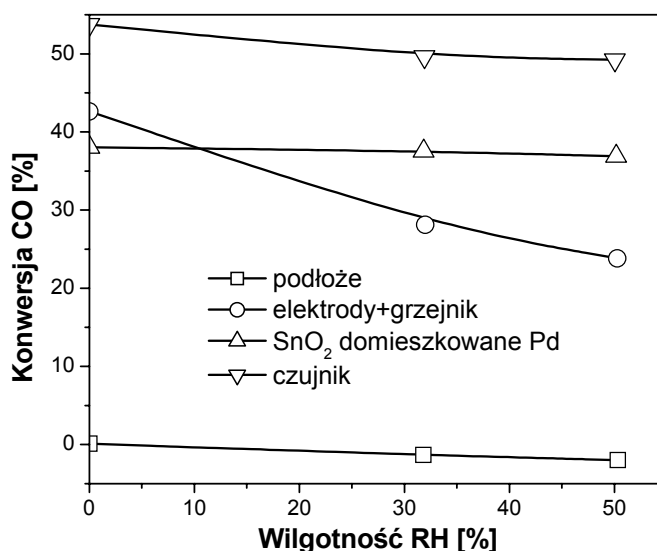
Rys. 6.4. Schemat poszczególnych warstw czujnika gazu wykonywanego techniką LTCC (złożonego z czterech warstw) [403]

6.2. ELEMENTY KONSTRUKCJI CZUJNIKÓW GRUBOWARSTWOWYCH

Chemiczne rezystancyjne czujniki gazów to ceramiczne, grubo- lub cienkowarstwowe rezystory półprzewodnikowe, które zmieniają swoją konduktancję (rezystancję) w wyniku reakcji chemicznej, zachodzącej z udziałem cząsteczek oznaczanych gazów na powierzchni warstwy gazoczułej. Niezależnie od technologii zastosowanej do ukształtowania materiału gazoczułego (tab. 2.4) są one zbudowane z:

- ◆ podłoża,
- ◆ warstwy gazoczułej,
- ◆ grzejnika,
- ◆ czujnika temperatury,
- ◆ elektrod,
- ◆ doprowadzeń elektrycznych,
- ◆ warstw zabezpieczających,
- ◆ filtrów.

Najistotniejszym elementem jest oczywiście warstwa gazoczuła. Podczas projektowania takich czujników należy jednak uwzględnić wszystkie elementy, gdyż każdy z nich może wpływać na pracę czujnika (rys. 6.5) [205].



Rys. 6.5. Konwersja CO przez poszczególne elementy grubowarstwowego czujnika na bazie dwutlenku cyny domieszkowanego palladem w zależności od wilgotności otoczenia. Poszczególne elementy: podłoże alundowe, elektrody platynowe i grzejnik Pt na podłożu alundowym, podłoże alundowe z warstwą gazoczułą, czujnik [205]

6.2.1. PODŁOŻE

Niezależnie od techniki wytwarzania warstwę gazoczułą nakłada się zawsze na podłoże, które jest elementem nośnym całej konstrukcji sensora. Powinno ono zapewniać przede wszystkim odpowiednią stabilność mechaniczną, dobrą przewodność termiczną i charakteryzować się dużą rezystywnością.

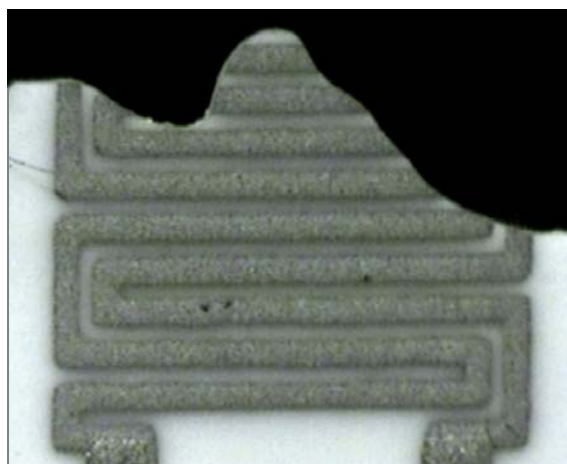
W standardowej technologii warstw grubych na podłoża stosuje się typową ceramikę alundową (96% Al₂O₃). W technologii LTCC podłoża są wykonywane z użyciem niewypalonych folii ceramicznych [140]. Folie z surowej ceramiki mają różną grubość (100÷200 μm). Zawierają ceramikę, szkło i nośnik organiczny. Podłoża wykonane w technologii LTCC umożliwiają wykonywanie struktur przestrzennych, które np. pozwalają na modyfikację rozkładów temperatury na podłożach. W porównaniu do podłoża alundowych charakteryzują się mniejszą przewodnością cieplną (tab. 6.3) [140], są jednak również odpowiednimi podłożami dla czujników gazu [342, 403].

Zaletą standardowych podłoży alundowych jest niska cena, wadą zaś pękanie przy zbyt dużym gradiencie temperatur [333, 445] (rys. 6.6.).

Gradyenty temperatury w strukturach czujnikowych można kontrolować, odpowiednio projektując strukturę czujnika, szczególnie grzejnik [211, 445, 447, 448].

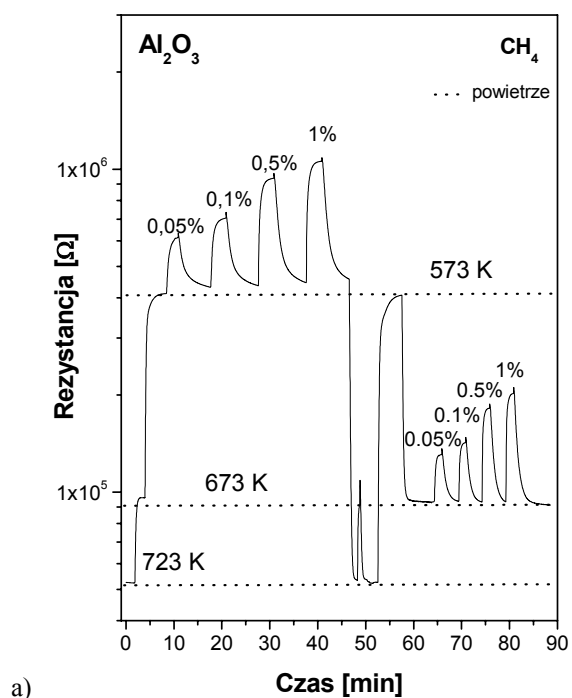
Tabela 6.3. Najważniejsze parametry elektryczne i cieplne podłoży stosowanych w technologii warstw grubych [140]

Parametr	LTCC	Podłoże alundowe (96% Al ₂ O ₃)
Względny współczynnik przenikalności elektrycznej ϵ_r ($f = 1$ MHz)	5,9÷9	9,5
Przewodność cieplna W/(m·K)	2÷3	10÷35
Rezystywność $\Omega\cdot m$	$>10^{12}$	$>10^{14}$
Rozszerzalność termiczna $10^{-6}/K$	5,8÷7	7,3
Zawartość szkła	do 50%	≈4%

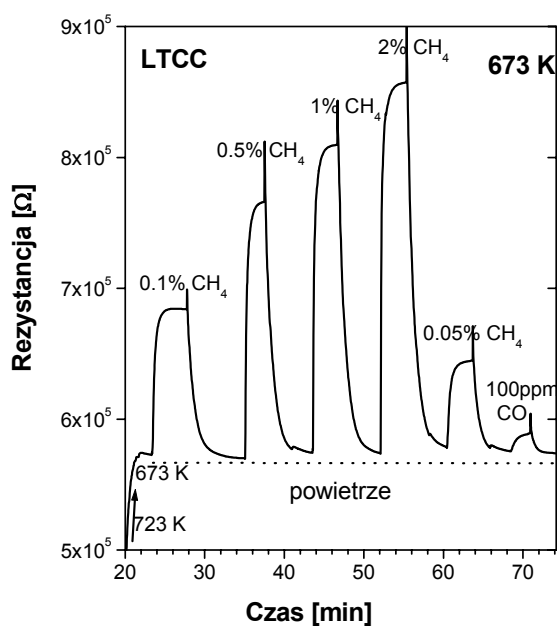


Rys. 6.6. Czujnik grubowarstwowy na podłożu alundowym uszkodzony wskutek zbyt dużego gradientu temperatury (widok od strony grzejnika) [445]

W przeprowadzonych badaniach nie zauważono wpływu rodzaju podłoża (ceramika alundowa, podłoża LTCC) na wskazania czujników grubowarstwowych [131, 403] (rys. 6.7).



a)



b)

Rys. 6.7. Rezystancja czujnika grubowarstwowego z warstwą gazoczułą Sn–Ce–Rh–O na ceramice alundowej i ceramice LTCC (Heraeus CT700) dla różnych koncentracji metanu i temperatury [403]

Różnice w rezystancji wyjściowej porównywanych czujników były spowodowane różnymi odległościami między elektrodami [414]. Odległość między elektrodami dla standardowej konstrukcji grubowarstwowej wynosiła 200 μm , w konstrukcji LTCC natomiast 500 μm .

6.2.2. ELEKTRODY

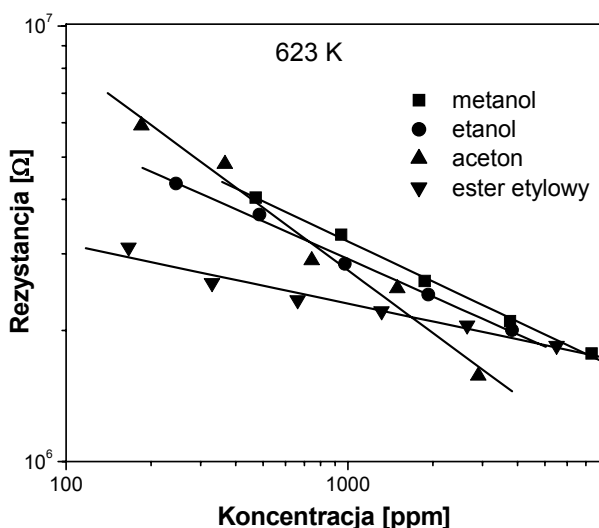
Zmiana rezystancji materiału gazoczułego stanowi źródło sygnału wyjściowego, do pomiaru którego konieczne są elektrody. Materiał elektrody powinien:

- ◆ być stabilny fizykochemicznie,
- ◆ zapewniać kontakt omowy z warstwą czynną,
- ◆ nie wchodzić w reakcje z warstwą czynną,
- ◆ nie modyfikować właściwości katalitycznych warstwy gazoczułej.

Jako materiały na elektrody badano Pt, Pd, Au, Ag, NiP i RuO_2 [26, 128, 171, 430, 469].

Platyna i pallad to typowe metale wykazujące właściwości katalityczne i stosowane jako promotory właściwości katalitycznych SnO_2 (tab. 2.4). Przy identycznej konstrukcji czujniki ze **złotymi** elektrodami charakteryzują się mniejszą, w porównaniu z elementami z elektrodami platynowymi, rezystancją w gazach [45, 128]. Złoto, podobnie jak platyna, jest materiałem stabilnym chemicznie w szerokim zakresie temperatur, ale wykazuje znacznie słabsze od niej właściwości katalityczne [42], dlatego jest najczęściej stosowanym materiałem na elektrody w rezystancyjnych czujnikach gazu.

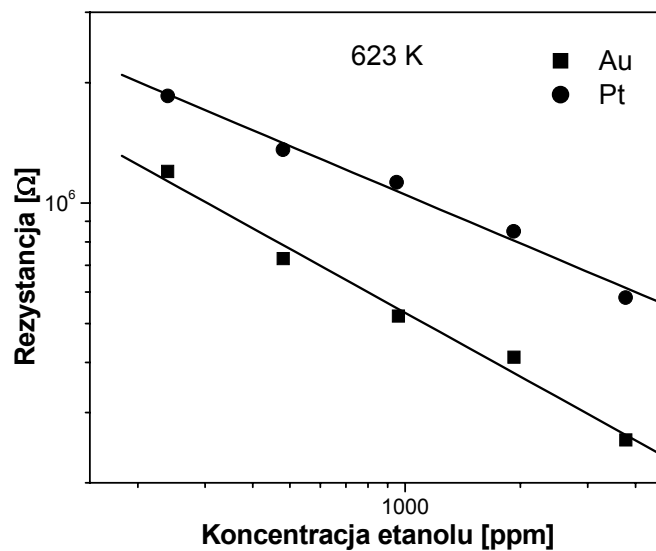
Srebro charakteryzuje się słabą odpornością chemiczną w podwyższonej temperaturze, szczególnie w obecności lotnych związków siarki [34]. Istnieje możliwość zamiany elektrod platynowych lub złotych na inne, np. oparte na RuO_2 lub NiP, ale te



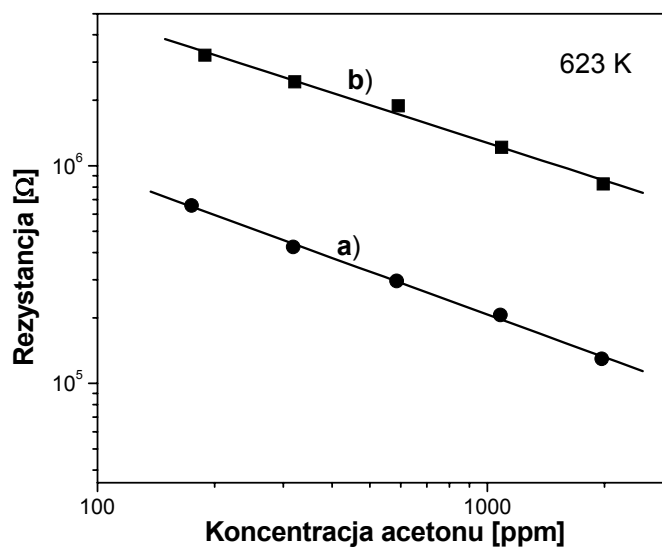
mogą pracować tylko w temperaturze do 623 K [128] (rys. 6.8). Przewodzące warstwy dwutlenku rutenu zawierają w swym składzie do 40% szkliva, które w procesie wypalania może dyfundować do warstwy gazoczułej, zmieniając jej parametry, a ponadto ułatwia dyfuzję glinu z podłoża [127].

Rys. 6.8. Zależność rezystancji czujnika chemicznego z elektrodami palczastymi z NiP w zależności od rodzaju gazu i jego koncentracji [128]

Wartość rezystancji czujnika chemicznego wykonanego w technologii warstw grubych zależy nie tylko od materiału elektrod (rys. 6.9), ale również od położenia elektrod względem materiału gazoczułego (rys. 6.10).



Rys. 6.9. Zmiany rezystancji czujnika na bazie dwutlenku cyny w zależności od rodzaju elektrod [128]



Rys. 6.10. Rezystancja czujnika w obecności acetonu dla różnych położenia elektrod platynowych względem warstwy gazoczułej: a) elektrody przykryte warstwą dwutlenku cyny, b) elektrody położone na warstwie gazoczułej SnO₂ [128]

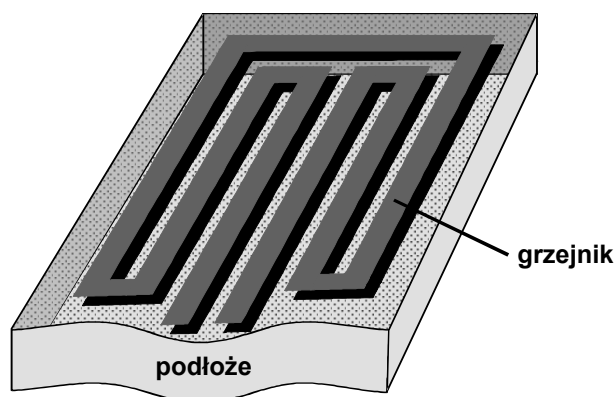
Materiał elektrod powinien zapewniać odpowiedni kontakt elektryczny z materiałem gazoczułym, nie powinien natomiast z nim oddziaływać. Elektrody złote uznaje się zatem za najodpowiedniejsze, gdyż zapewniają najmniejszą rezystancję kontaktu, a równocześnie wykazują słabe właściwości katalityczne [45, 123, 145, 205].

6.2.3. GRZEJNIKI I POMIAR TEMPERATURY

Rezystancyjne czujniki gazu pracują zazwyczaj w podwyższonej temperaturze (do około 873 K), aczkolwiek istnieją informacje o możliwości ich pracy w temperaturze otoczenia [329, 442]. Do ich właściwej pracy konieczne są zatem grzejniki, które powinny się charakteryzować następującymi parametrami:

- ◆ stabilnością fizyczną i chemiczną,
- ◆ liniową zależnością rezystancji od temperatury w szerokim zakresie temperatur (mogą wówczas służyć również do pomiaru temperatury warstwy),
- ◆ konstrukcją zapewniającą równomierny rozkład temperatury w obrębie warstwy gazoczułej.

Spośród wielu badanych materiałów (Pt, Au, PtAu, RuO₂/szkliwo) [46, 87, 88, 89, 91, 137, 211, 228, 276, 445, 447, 448] najlepsze parametry fizykochemiczne wykazuje platyna. Charakteryzuje się ona dużą rezystancją powierzchniową ($\rho = 50\div 80 \text{ m}\Omega/\sim$), dużym temperaturowym współczynnikiem rezystancji ($\text{TWR} = 3600\div 3900 \text{ ppm/K}$), w pierwszym przybliżeniu liniową zmianą rezystancji w funkcji temperatury (do około 870 K) oraz dużą odpornością chemiczną. W czujnikach ceramicznych grzejnikiem jest drut platynowy (rys. 6.2). W czujnikach wykonywanych technikami cienkowarstwowymi lub grubowarstwowymi grzejnikami są natomiast meandry (rys. 6.11) o różnym kształcie, zapewniające właściwy rozkład temperatury na podłożach [445, 448]. W temperaturze do 670 K jako materiał na grzejnik można stosować kompozycje na bazie dwutlenku rutenu [88].



Rys. 6.11. Grzejnik platynowy (meander) stosowany w chemicznych czujnikach gazu cienko- lub grubowarstwowymi (meander Pt)

Procesy chemiczne, powodujące zmiany konduktancji materiału gazoczułego, jak każda reakcja chemiczna, zależą od temperatury. Oprócz składu atmosfery, to właśnie temperatura jest czynnikiem decydującym o szybkości reakcji. Opisuje to prawo Arrheniusa

$$\ln k = A - \frac{E_a}{RT}, \quad (6.1)$$

gdzie:

k – stała szybkości reakcji chemicznej,

E_a – energia aktywacji reakcji chemicznej,

R – stała gazowa,

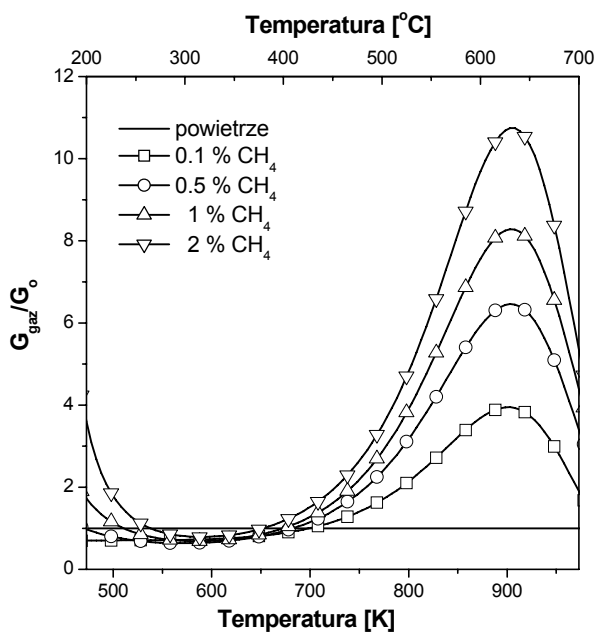
T – temperatura, w której zachodzi proces.

Zgodnie natomiast z równaniem (6.2) temperatura decyduje o położeniu stałej równowagi reakcji

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}, \quad (6.2)$$

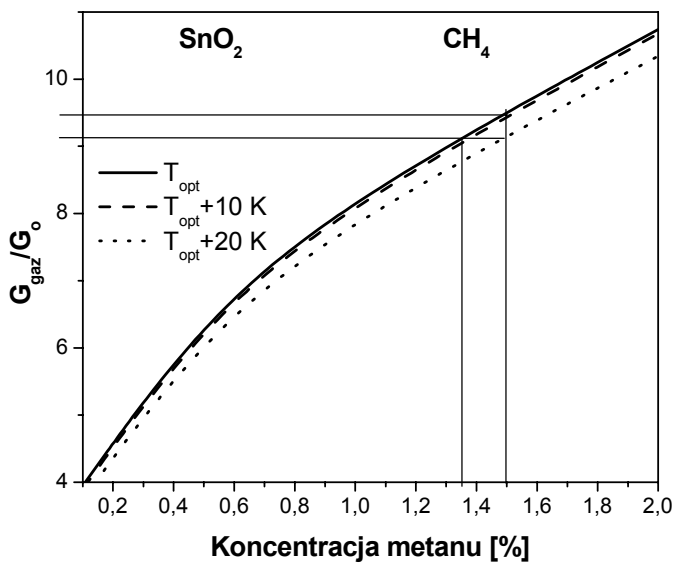
gdzie K – stała równowagi reakcji chemicznej.

Wartość stałej równowagi heterogenicznej reakcji chemicznej, zachodzącej z udziałem warstwy czynnej, decyduje o czułości sensorów. Szybkość ustalenia się stanu równowagi termodynamicznej decyduje natomiast o szybkości odpowiedzi czujnika na obecność oznaczanej substancji, dlatego obserwuje się silną zależność czułości od temperatury [71, 150, 164, 311] (rys. 6.12)

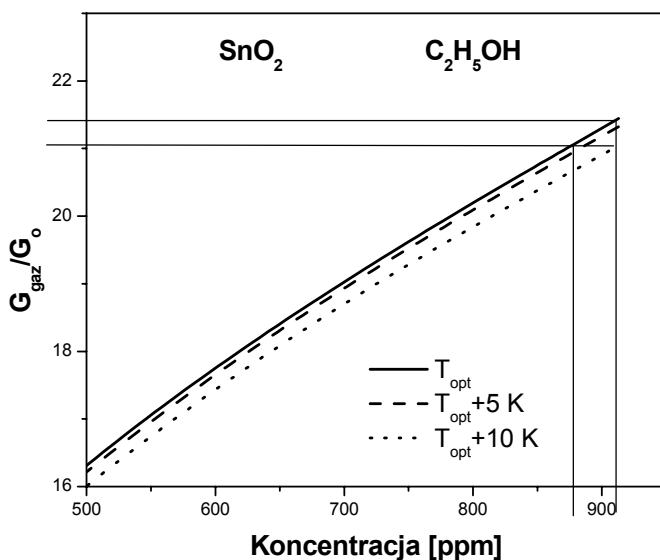


Rys. 6.12. Wpływ temperatury na czułość czujnika metanu z warstwą niedomieszkowanego dwutlenku cyny [259]

W czujnikach rezystancyjnych dla każdego gazu istnieje optymalna temperatura, w której jego czułość osiąga wartość największą [62, 72, 172, 225, 370, 372, 346]. Zarówno powyżej, jak i poniżej tej temperatury czułość sensorów gazu bardzo mocno się zmienia. Tak silny wpływ temperatury na czułość powoduje konieczność bardzo dokładnej stabilizacji temperatury pracy czujnika. Niekontrolowane wahania temperatury czujników podczas ich pracy wpływają bowiem na wartość sygnału wyjściowego (rys. 6.13, 6.14) [445].



Rys. 6.13. Błąd wskazań grubowarstwowego czujnika metanu na bazie SnO_2 domieszkowanego czernią platynową Pt_{czern} , przy zmianie temperatury o +10 lub +20 K

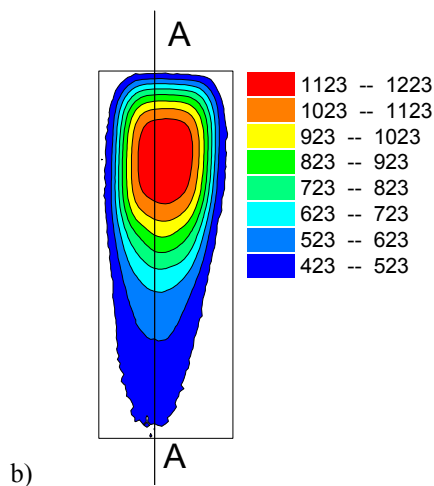
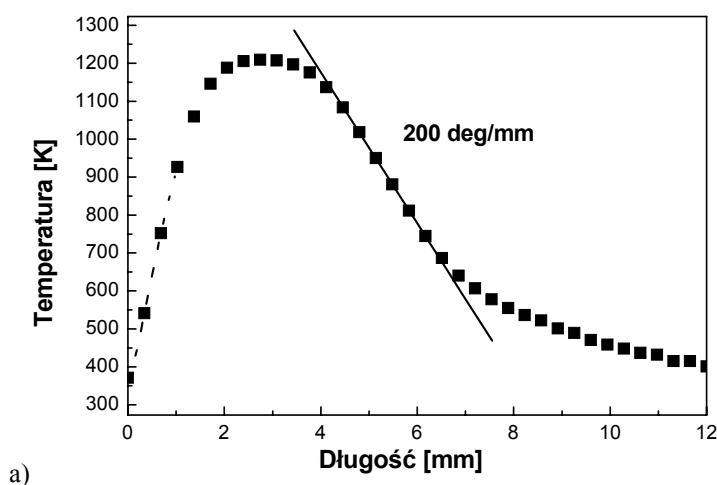


Rys. 6.14. Błąd wskazań grubowarstwowego czujnika alkoholu etylowego na bazie kompozycji SnO_2 przy zmianie temperatury o +5 lub +10 K.

T_{opt} – temperatura maksymalnej czułości

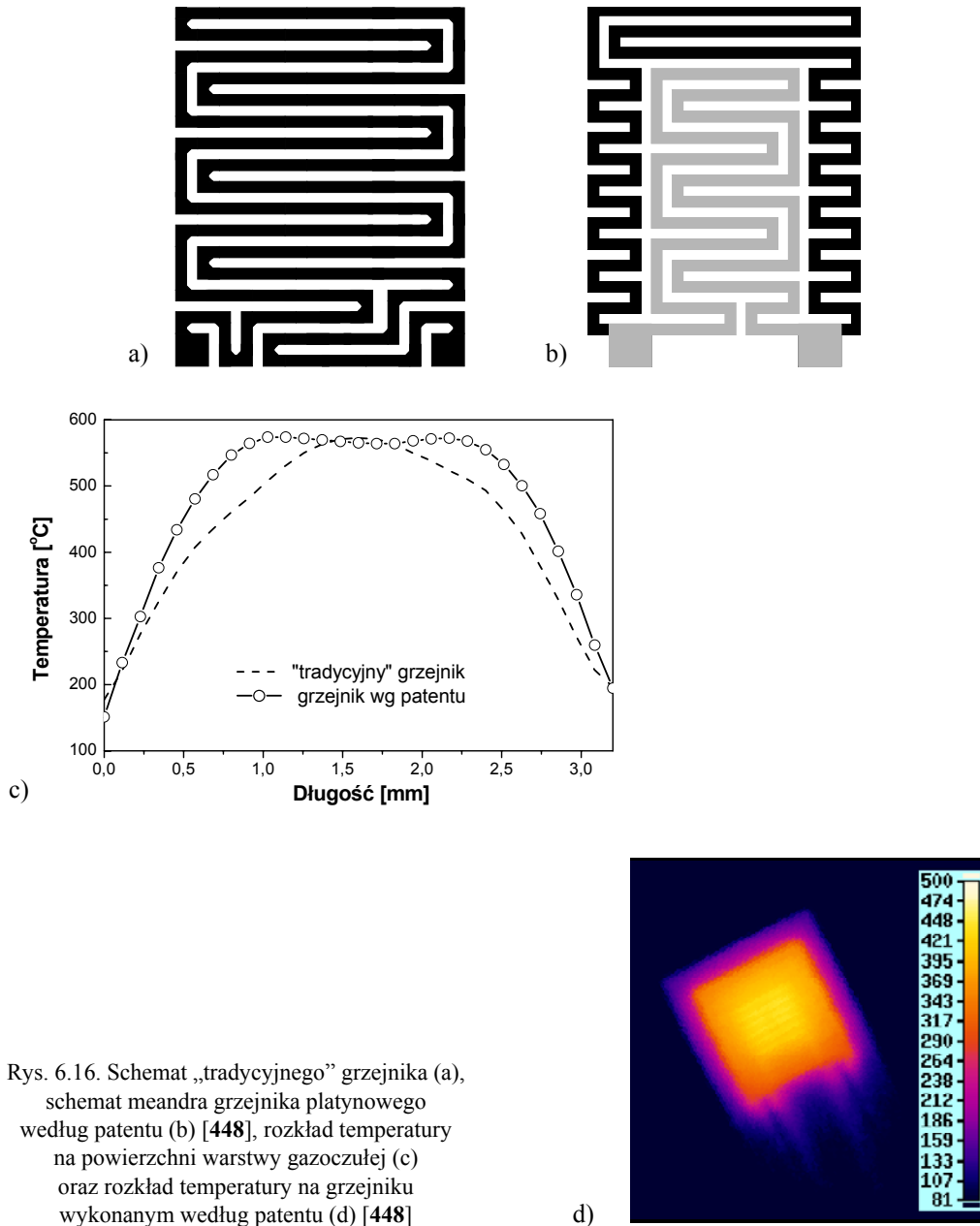
Błąd wskazań czujnika alkoholu wyznaczony przy niekontrolowanym wzroście temperatury od temperatury optymalnej (dla której występuje maksymalna czułość) o 10 K wynosi około 5%. Wartość tego błędu zależy od charakteru zmian czułości danego sensora w funkcji temperatury, tzn. od wartości energii aktywacji reakcji zachodzącej na powierzchni sensora.

Ponieważ czujniki są elementami o skończonych wymiarach, w ich obszarze występuje gradient temperatury (rys. 6.15), spowodowany różnymi mechanizmami odprowadzania ciepła.



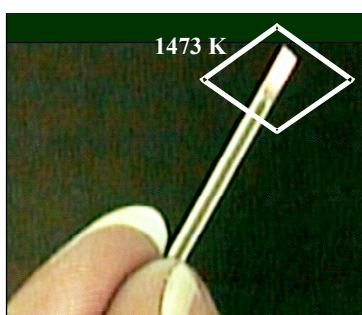
Rys. 6.15. Rozkład temperatury wzdłuż A–A na powierzchni czujnika (a) oraz obraz rozkładu obserwowany za pomocą kamery termowizyjnej AGEMA 900 (b) [445]

Gradient minimalizuje się odpowiednimi zabiegami konstrukcyjnymi [448], co powoduje, że pole warstwy gazoczułej znajduje się w obszarze o równomiernym rozkładzie temperatury (rys. 6.16). Dzięki takiemu rozkładowi temperatury na powierzchni materiału gazoczułego zachodzą reakcje określone warunkami termodynamicznymi charakterystycznymi dla jednej temperatury.



Zastosowanie odpowiednich proporcji rezystancji grzejników oraz odpowiedni dobór kształtu meandrów umożliwia uzyskanie pożądanego rozkładu temperatury na podłożu. Dobór materiałów o odpowiednich temperaturowych współczynnikach rezystancji umożliwia natomiast sterowanie rozkładem mocy na powierzchni oraz samostabilizację rozkładu temperatury (rys. 6.16d).

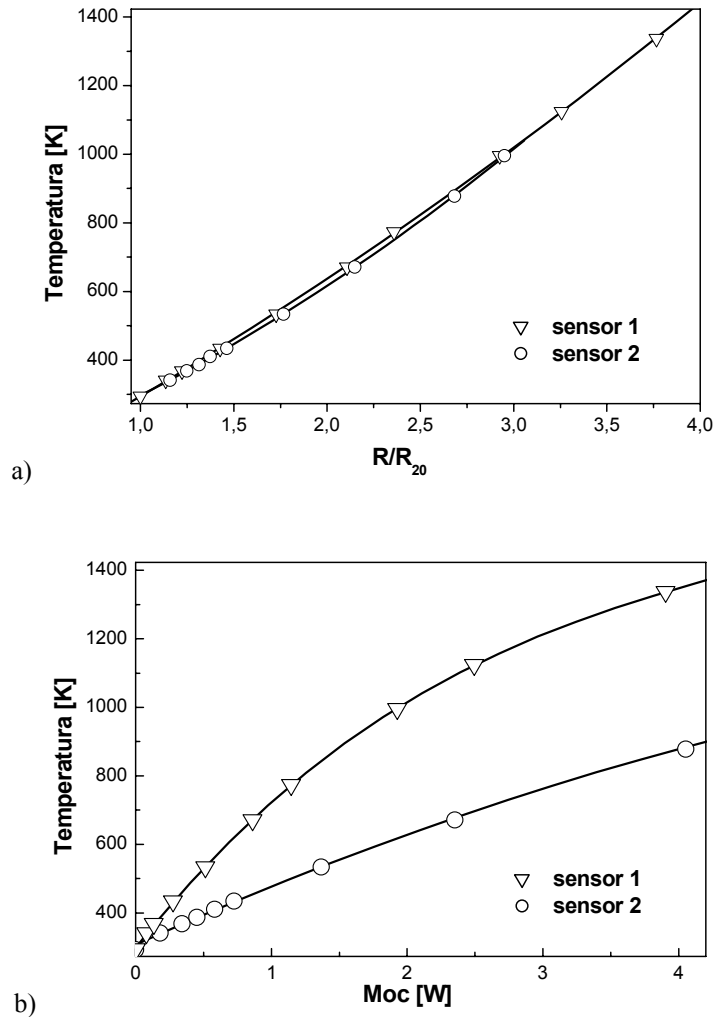
Poprawna konstrukcja czujników grubowarstwowych i zastosowanie platynowych grzejników o odpowiedniej konstrukcji umożliwia ich stabilną pracę od temperatury pokojowej aż do temperatury wypalania warstwy platynowej, to jest do 1723 K. Równocześnie możliwy jest standardowy montaż elektroniczny (rys. 6.17) [446, 448].



Rys. 6.17. Poprawnie zaprojektowany i wykonany grzejnik platynowy pracujący w temperaturze 1473 K

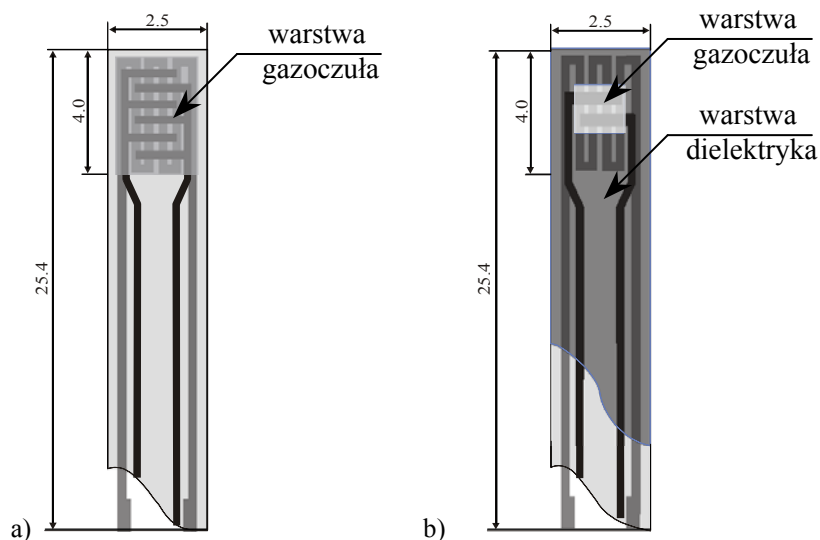
Podczas badań długoczasowych zaobserwowano, że w procesie starzenia czujników grubowarstwowych w atmosferze związków organicznych, na „zimnej” powierzchni podłoża alundowego pojawia się depozyt węglowy. Depozyt ten powoduje duży spadek rezystancji powierzchniowej podłoża. Powstawanie depozytu węglowego zachodzi, ponieważ podłoże alundowe wykazuje słabe właściwości katalityczne, których intensywność zwiększa się ze wzrostem temperatury i wilgotności otoczenia [24]. W celu zapobieżenia niepożądanym reakcjom między atmosferą gazową otaczającą czujnik i jego elementami konstrukcyjnymi stroną podłoża, na której znajdują się warstwa czynna i elektrody z doprowadzeniami, pokrywa się **warstwą szkliva** o typowych właściwościach dielektrycznych [446].

Do kontroli temperatury warstw w sensorach chemicznych stosuje się różne czujniki temperatury. W monolitycznych sensorach cienkowarstwowych takim elementem jest dioda [5, 85, 300]. W strukturach grubowarstwowych rolę czujnika temperatury pełni natomiast grzejnik platynowy [126, 133, 246, 445]. Ze względu na dobrą stabilność fizykochemiczną, dużą rezystywność i duży TWR, platyna jest powszechnie stosowanym termoelementem do pomiaru temperatury (rys. 6.18a). Moc potrzebna do osiągnięcia pożądanego temperatury pracy czujnika zależy przede wszystkim od rozmiarów pola aktywnego czujnika (rys. 6.18b).



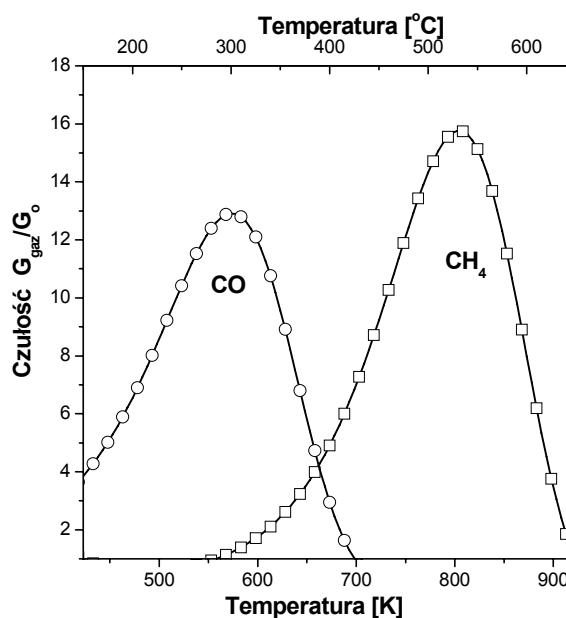
Rys. 6.18. Zależność rezystancji grubowarstwowych grzejników platynowych o różnym rozmiarze od temperatury (a) oraz zależność temperatury czujników o różnych wymiarach od mocy dostarczanej do grzejników (b). Grubość podłoża alundowego $250 \mu\text{m}$. Sensor 1 – rozmiar pola grzejnika $2 \times 3 \text{ mm}$, sensor 2 $4 \times 5 \text{ mm}$

Pożądaný rozkład temperatury w obszarze warstwy gazoczułej można również uzyskać przez znaczne zmniejszenie obszaru warstwy czynnej w stosunku do pola grzejnika. Ten prosty zabieg konstrukcyjny pozwala uzyskać czujniki grubowarstwowe, w których różnica temperatury w obrębie warstwy czynnej wynosi $\pm 3 \text{ K}$ (rys. 6.19).



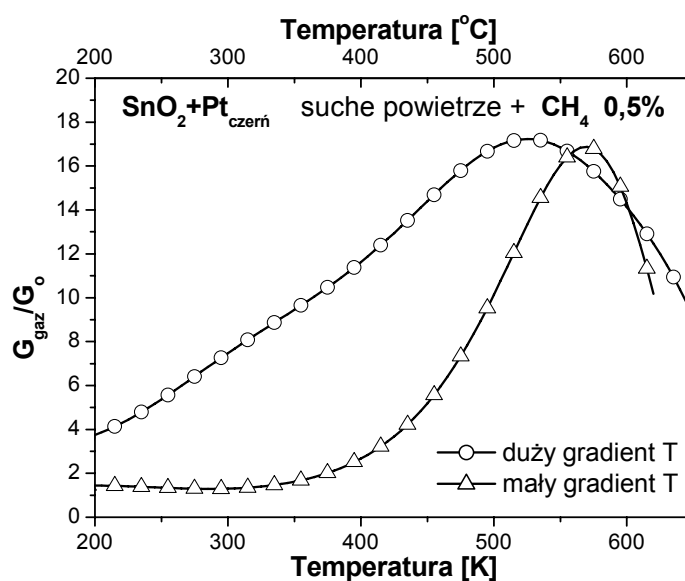
Rys. 6.19. Schemat konstrukcji grubowarstwowych czujników gazu: a) obszar warstwy gazoczułej równy obszarowi grzejnika – duży gradient temperatury, b) obszar warstwy gazoczułej znacznie mniejszy niż obszar grzejnika – równomierny rozkład temperatury w obszarze warstwy gazoczułej

W chemicznych rezystancyjnych czujnikach gazu w danej temperaturze powinna zachodzić tylko jedna reakcja chemiczna termodynamicznie możliwa. W wyniku tej reakcji zmianie ulegną parametry elektryczne sensora (rys. 6.20).



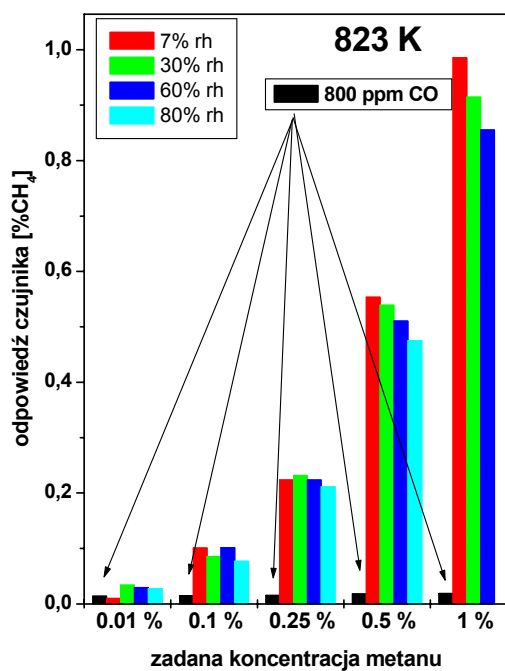
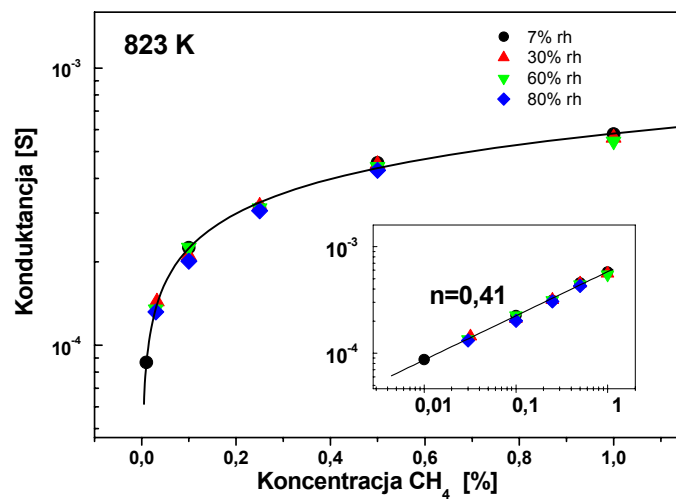
Rys. 6.20. Przykładowa (modelowa) zależność czułości od temperatury dla tlenku węgla i metanu

Jeśli w obszarze warstwy czynnej będzie nierównomierny rozkład temperatury (rys. 6.19a), to na powierzchni materiału czulego na gaz będą zachodziły wszystkie reakcje chemiczne, możliwe termodynamicznie dla danego układu i danego zakresu temperatur, powodując zmianę parametrów elektrycznych sensora. Piek czułości w funkcji temperatury będzie wówczas ulegał poszerzeniu (rys. 6.21). W reakcji heterogenicznej na powierzchni materiału gazoczułego będą uczestniczyć nie tylko gazy znajdujące się w atmosferze otoczenia, ale również mogą brać w niej udział produkty pośrednie reakcji już zachodzących.



Rys. 6.21. Czułość sensora metanu z warstwą gazoczułą dwutlenku cyny domieszkowanego czernią platynową w funkcji temperatury dla różnych rozkładów temperatury w obrębie warstwy gazoczułej. Duży gradient temperatury – konstrukcja czujnika według rys. 6.19a. Mały gradient temperatury – konstrukcja czujnika według rys. 6.19b

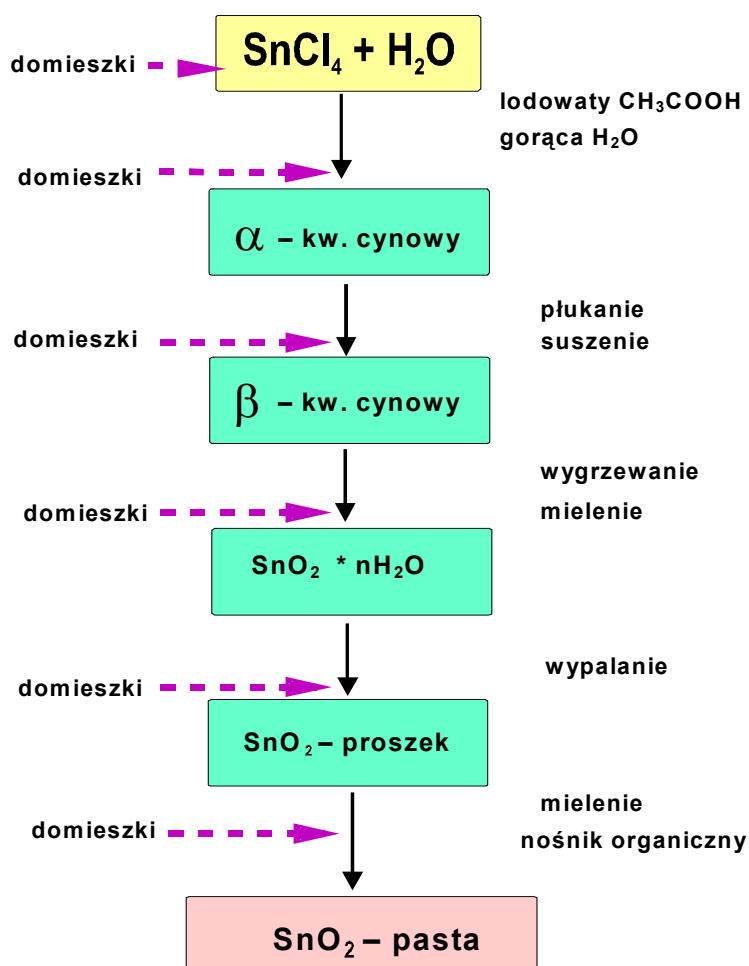
Do temperatury 673 K na wskazania rezystancyjnych czujników istotny wpływ ma wilgotność względna otoczenia (p. 4.1). Powyżej tej temperatury, jak pokazują wyniki badań spektroskopowych w podczerwieni, cząsteczki wody zaadsorbowane na powierzchni SnO₂ ulegają desorpcji [266, 291, 456]. Poprawna konstrukcja grubowarstwowego czujnika, wykonana przy znacznym udziale autora, pozwoliła wytworzyć sensor metanu, na którego parametry w temperaturze pracy w niewielkim stopniu wpływają zmiany wilgotności otoczenia lub koncentracji tlenku węgla (rys. 6.22).



Rys. 6.22. Wpływ wilgotności względnej otoczenia i koncentracji tlenku węgla na wskazania czujnika metanu. Wstawka ilustruje zależność konduktancji od koncentracji metanu w układzie podwójnie logarytmicznym

6.2.4. WARSTWA GAZOCZUŁA

Warstwa gazoczuła to najistotniejszy element półprzewodnikowego czujnika gazu. Wykonywana techniką sitodruku ma grubość zależną od krotności druku. Zaletą technologii warstw grubych jest możliwość domieszkowania materiału gazoczułego na różnych etapach przygotowania pasty. Domieszkowanie metodą współstrącania można stosować już na etapie preparatyki proszku dwutlenku cyny [412]. Można również modyfikować powierzchniowo metodą impregnacji już wypaloną strukturę czujnikową [414] (rys. 6.23).



Rys. 6.23. Proces otrzymywania proszku i pasty SnO₂ oraz możliwości wprowadzania domieszek na poszczególnych etapach procesu [259]

Pasty materiału gazoczułego otrzymuje się, mieszając proszki SnO_2 , wygrzane w temperaturze 873 K w czasie 30 min, z nośnikiem organicznym. Otrzymane pasty, o odpowiednich właściwościach reologicznych, nanosi się w procesie wielokrotnego sitodruku, zazwyczaj na podłoża alundowe (96% Al_2O_3). Warstwy suszy się i wypala w temperaturze optymalnej dla danego materiału gazoczułego.

Standardowa temperatura wypalania powinna zapewnić odpowiednie połączenia międzyziarnowe, dające dobry kontakt elektryczny i dobrą wytrzymałość mechaniczną. Doświadczalnie wybrano temperaturę wypalania 1123 K przez 2 godziny. Proces wypalania powodował zwiększenie stopnia krystaliczności, w porównaniu z wygrzаныmi proszkami (tab. 6.4). Wzrost ten jednak nie był już tak wyraźny jak w procesie wygrzewania (tab. 5.4).

Tabela 6.4. Zmiana rozmiaru krystalitów materiałów gazoczułych po procesie wypalania warstwy w 1123 K w czasie 2 godzin

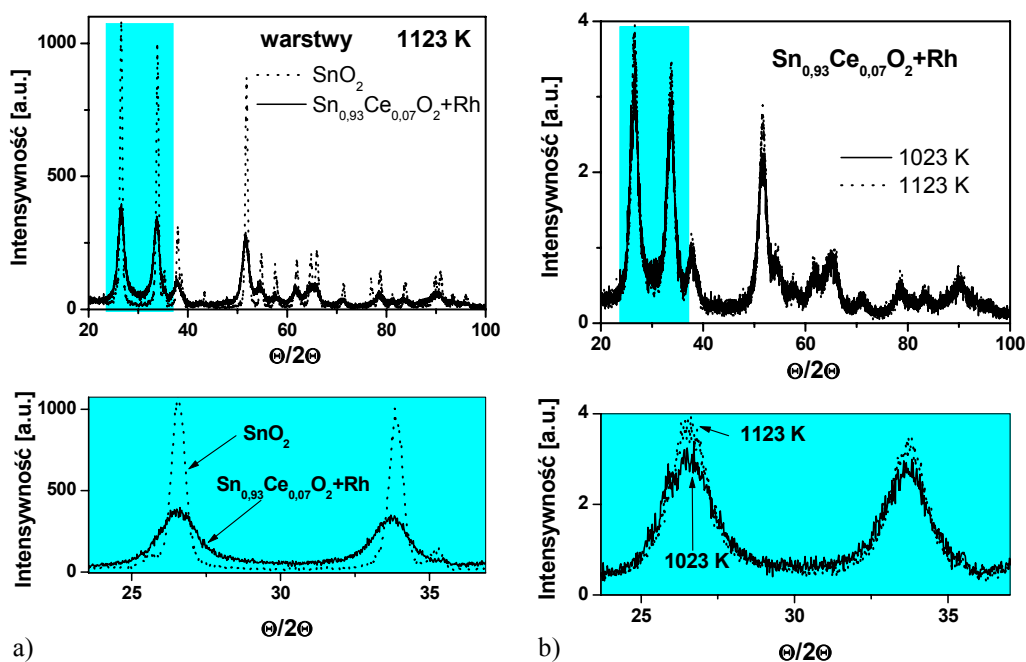
Kompozycja metoda preparatyki proszku SnO_2	Rozmiar krystalitów, nm		
	po wygrzaniu (873 K, 30 min)	po wypaleniu (1123 K, 2 h)	zwiększenie rozmiaru krystalitu po procesie wypalania, %
SnO_2 Okazaki	18,1	31,7	74
SnO_2 standardowa	24,0	42,0	75
$\text{SnO}_2+\text{Pt}_{\text{cz}}$ Okazaki	$\text{SnO}_2 - 18,5$ $\text{Pt} - 66,0$	$\text{SnO}_2 - 32,0$ $\text{Pt} - 73$	73
SnO_2+Rh Okazaki	10,5	30,0	186
$\text{SnO}_2+\text{CeO}_2$ standardowa – współstrącanie	5,0	8,0	60
$\text{SnO}_2+\text{CeO}_2+\text{Rh}$ standardowa – współstrącanie	5,0	9,0	80
CeO_2 standardowa	19,8	39,4	99

Najmniejszy procentowy wzrost rozmiaru krystalitów wykazywała warstwa tlenku cyny współstrącanego z dwutlenkiem ceru, a największy – warstwa SnO_2 domieszkowana rodem.

Wyznaczone na podstawie wyników badań rentgenowskich wartości stałych sieciowych (tab. 6.5) materiałów na bazie SnO_2 niezawierających ceru są bardzo zbliżone do wzorca. Materiały zawierające dwutlenek ceru wykazują znaczne zwiększenie stałych sieciowych przy równoczesnym znacznym zmniejszeniu średniego rozmiaru krystalitu. Stanu tego nie zmienia zwiększenie temperatury wypalania warstwy. Zachowana jednak została struktura tetragonalna, charakterystyczna dla czystego dwutlenku cyny (rys. 6.24).

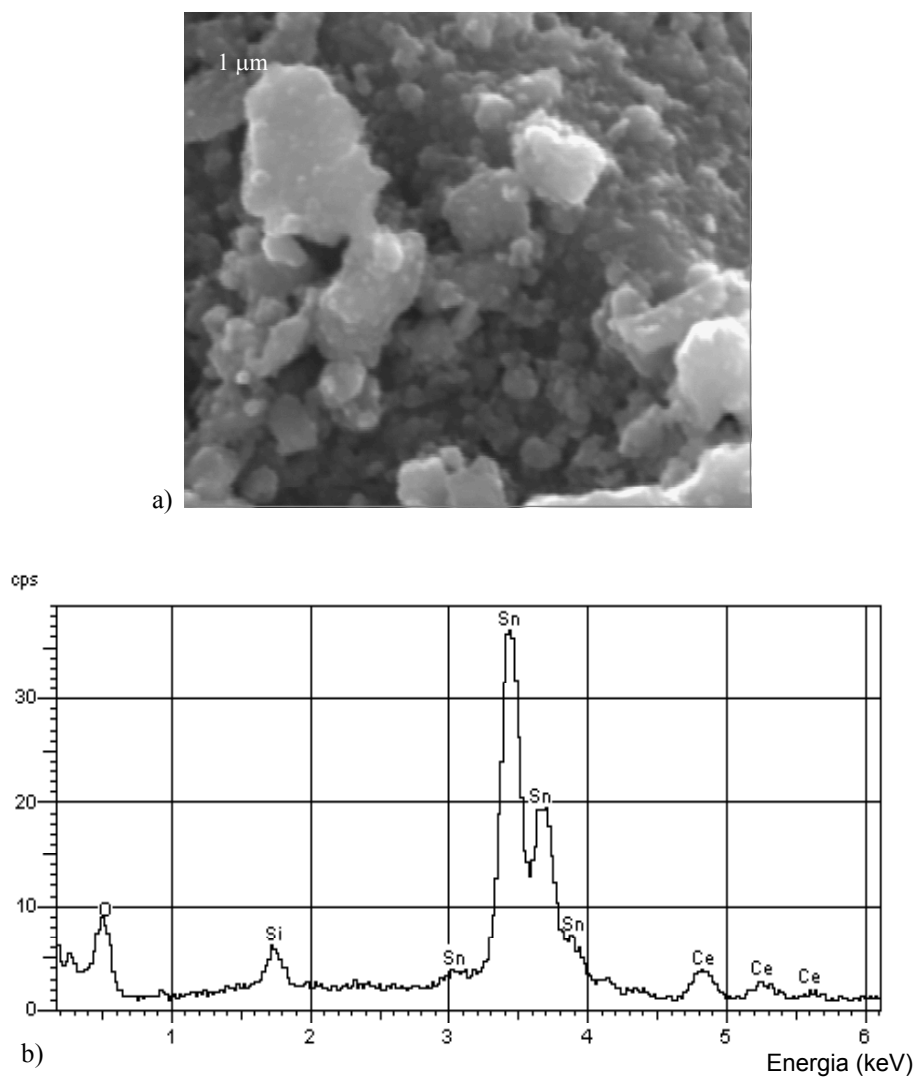
Tabela 6.5. Rodzaj struktury krystalograficznej, parametry komórki, średni wymiar krystalitów oraz promień jonowy kationów badanych materiałów [408]

Material	Rodzaj struktury krystalicznej, parametry wzorca nm	Zmierzone parametry podstawowej komórki nm	Promień kationu pm
SnO ₂	C4 typ rutylu tetragonalna $a = 0,474, c = 0,318$	$a = 0,474$ $c = 0,319$	$r_{\text{Sn}^{4+}} = 74$
CeO ₂	C1 typ fluorytu regularna $a = 0,541$	$a = 0,542$	$r_{\text{Ce}^{4+}} = 94$
Sn _{0,93} Ce _{0,07} O ₂ (Sn–Ce–O)	typ rutylu	$a = 0,531$ $c = 0,355$	$r_{\text{Sn}^{4+}} = 74$ $r_{\text{Ce}^{4+}} = 94$
SnO ₂ +Rh (0,5% mol)	typ rutylu	$a = 0,474,$ $c = 0,319$	$r_{\text{Sn}^{4+}} = 74$ $r_{\text{Rh}^{3+}} = 75$
Sn–Ce–Rh–O (Sn _{0,93} Ce _{0,07} O ₂ +Rh _{0,005})	typ rutylu	$a = 0,531,$ $c = 0,355$	$r_{\text{Sn}^{4+}} = 74$ $r_{\text{Ce}^{4+}} = 94$ $r_{\text{Rh}^{3+}} = 75$



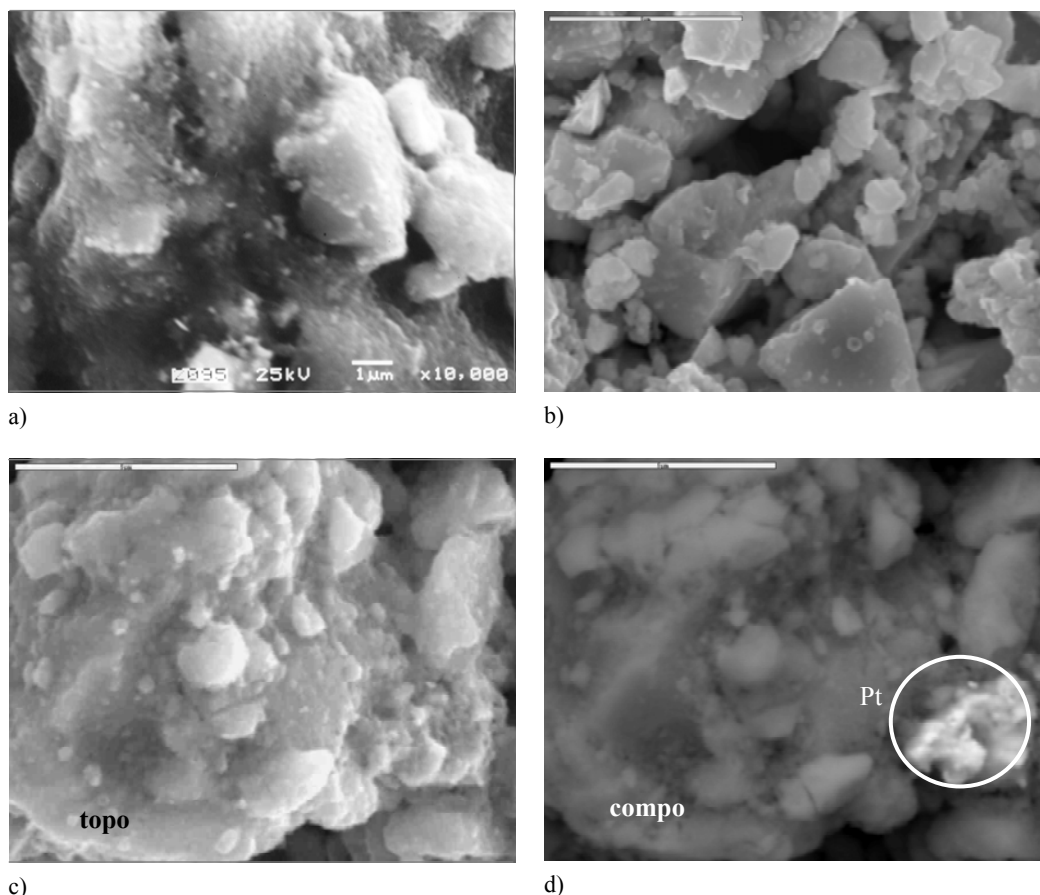
Rys. 6.24. Dyfraktogramy rentgenowskie: a) porównanie czystego dwutlenku cyny oraz dwutlenku cyny domieszkowanego dwutlenkiem ceru w procesie współstrącania i nasączonego RhCl₃ (Sn–Ce–Rh–O = Sn_{0,93}Ce_{0,07}O₂+Rh_{0,005}), b) porównanie warstw Sn–Ce–Rh–O wypalanych w temperaturze 1023 i 1123 K [414]

Badania mikroskopowe pozwoliły ocenić mikrostrukturę warstw i rozkład domieszek w materiale. Analiza składu powierzchni warstwy dwutlenku cyny domieszkowanego tlenkiem ceru potwierdziła obecność ceru w jednofazowym materiale $\text{Sn}_{0,93}\text{Ce}_{0,07}\text{O}_2$ (rys. 6.25)



Rys. 6.25. Mikrostruktura warstwy $\text{Sn}_{0,93}\text{Ce}_{0,07}\text{O}_2$ (a) oraz wynik analizy składu powierzchni przy użyciu mikroskopy rentgenowskiej (b)

Nie zaobserwowano wyraźnej zmiany mikrostruktury warstw (rys. 6.26) w porównaniu z warstwą niedomieszkowanego dwutlenku cyny.



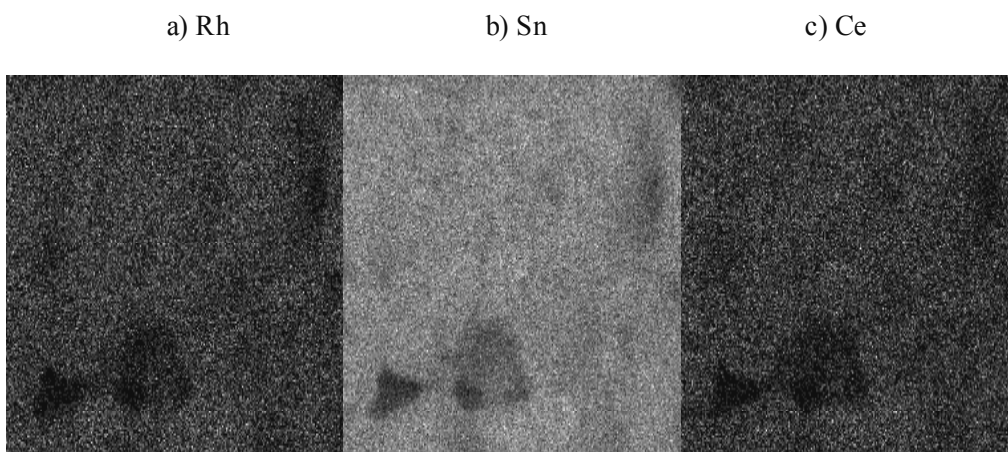
Rys. 6.26. Mikrostruktura gazoczułych warstw grubych po wypaleniu w temperaturze 1123 K w czasie 2 godzin: a) SnO_2 otrzymywany modyfikowaną metodą Okazaki, b) SnO_2 nasączany rodem, c), d) SnO_2 domieszkowany czernią platynową

Domieszki modyfikujące właściwości katalityczne tlenku cyny (IV), wprowadzane zarówno metodą nasączania, jak i współstrącania, były rozłożone równomiernie na powierzchni (rys. 6.27).

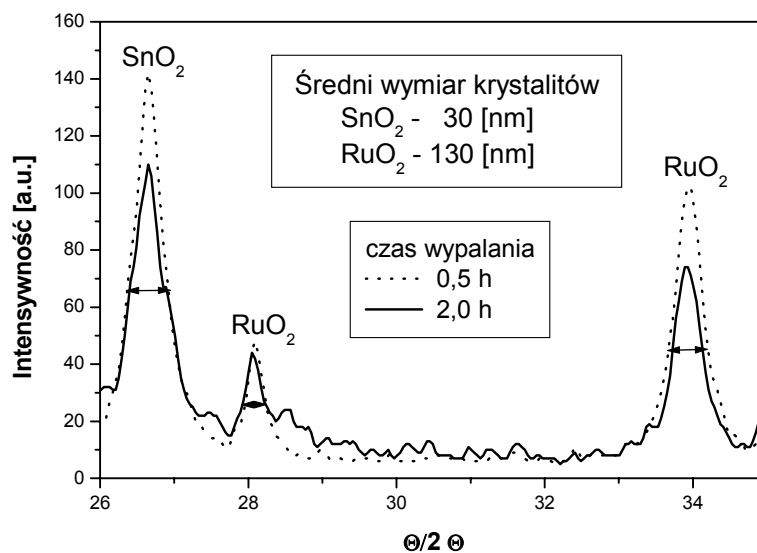
Wyjątek stanowiły kompozycje otrzymane w wyniku zmieszania materiałów: $\text{SnO}_2 + \text{Pt}_{\text{czerni}}$ i $\text{SnO}_2 + \text{RuO}_2 + \text{Pt}$, które po procesie spiekania warstw również stanowiły układ wielofazowy (rys. 6.26c, d, 6.28, 6.29). $\text{SnO}_2 + \text{Pt}_{\text{czerni}}$ – materiał otrzymany przez zmieszanie wysuszonego proszku dwutlenku cyny z czernią platynową – stanowił układ kompozytowy zawierający skupiska metalicznej platyny na powierzchni dwutlenku cyny (rys. 6.26c, d).

Kompozyt $\text{SnO}_2 + \text{RuO}_2 + \text{Pt}$ otrzymano przez zmielenie na mokro proszku SnO_2 (otrzymanego metodą Okazaki) z dostępnym w handlu dwutlenkiem rutenu. Następnie, po wysuszeniu, otrzymaną mieszaninę domieszkowano platyną metodą nasączania.

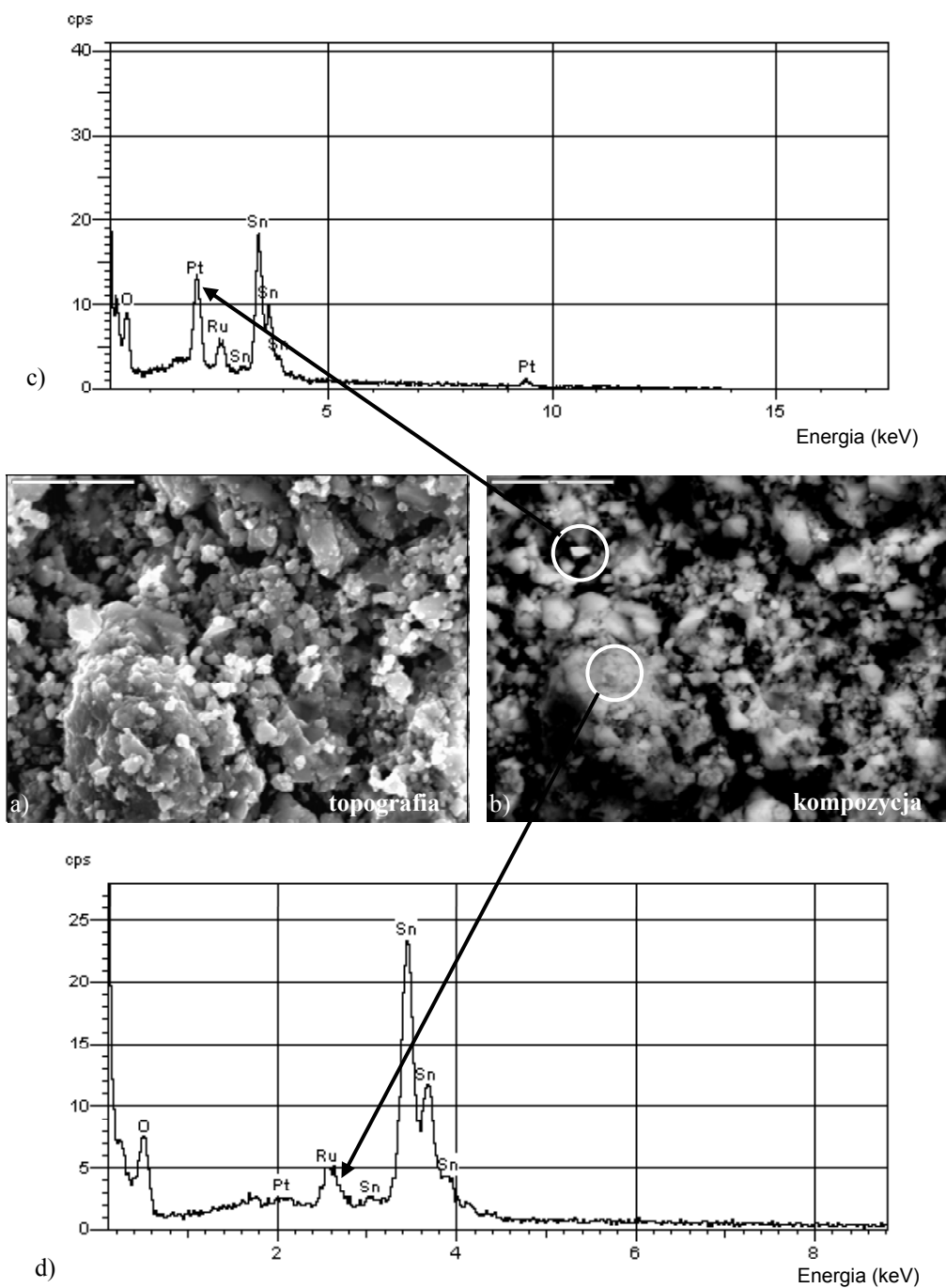
nia z chlorku platyny (IV). W wyniku otrzymano układ trójfazowy, w którym można wyróżnić obszary SnO_2 , RuO_2 i metalicznej platyny (rys. 6.28, 6.29). Analiza wykonana przy użyciu mikrosondy rentgenowskiej ujawniła, że platyna, aczkolwiek wprowadzana z fazy ciekłej metodą nasączenia, jest rozłożona na powierzchni mieszaniny tlenków cyny (IV) i rutenu (IV) w postaci kłastrów (rys. 6.29). Układ zachowuje swój wielofazowy charakter po wypalaniu warstw na bazie tej kompozycji w temperaturze 1123 K w czasie 2 godzin (rys. 6.28, 6.29).



Rys. 6.27. Rozkład atomów rodu, cyny i ceru w kompozycji Sn-Ce-Rh-O [404]



Rys. 6.28. Dyfraktogram rentgenowski kompozycji $\text{SnO}_2 + \text{RuO}_2 + \text{Pt}$

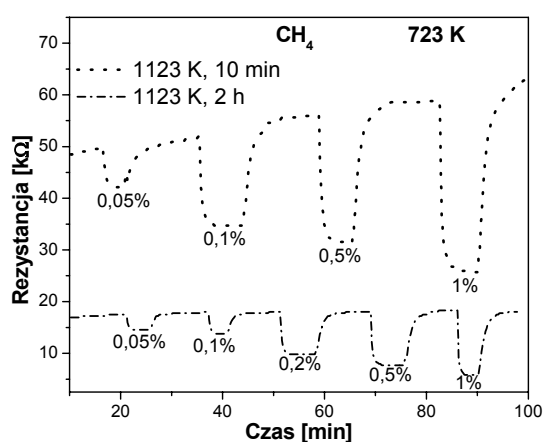


Rys. 6.29. Obserwacje SEM mikrostruktury kompozycji $\text{SnO}_2 + \text{RuO}_2 + \text{Pt}$:
 a) obraz topo, b) obraz kompo oraz c) i d) wyniki analizy wykonanej
 przy użyciu mikroskopy rentgenowskiej, z dwóch obszarów

Znaczne różnice szerokości połówkowych refleksów SnO_2 i RuO_2 świadczą o istotnych różnicach wielkości krystalitów tych dwóch składników warstwy. Nieznaczna jest natomiast różnica tych szerokości przy różnych czasach wypalania. Wyznaczony średni rozmiar krystalitów dwutlenku cyny wynosił 30 nm, a dwutlenku rutenu 130 nm.

Zaobserwowano, że temperatura i czas wypalania warstw decydują nie tylko o wielkości krystalitów, porowatości i powierzchni właściwej, ale wpływają też na szybkość ustalania się odpowiedzi czujnika oraz wartość sygnału pomiarowego (rys. 6.30).

Rys. 6.30. Przykładowy przebieg zmian rezystancji czujnika z warstwą $\text{SnO}_2 + \text{Pt}_{\text{czerni}}$ (dla dwóch różnych czasów wypalania warstwy, $T_{\text{wyp}} = 1123 \text{ K}$) w odpowiedzi na skokowe zmiany koncentracji metanu. Temperatura pomiaru 723 K



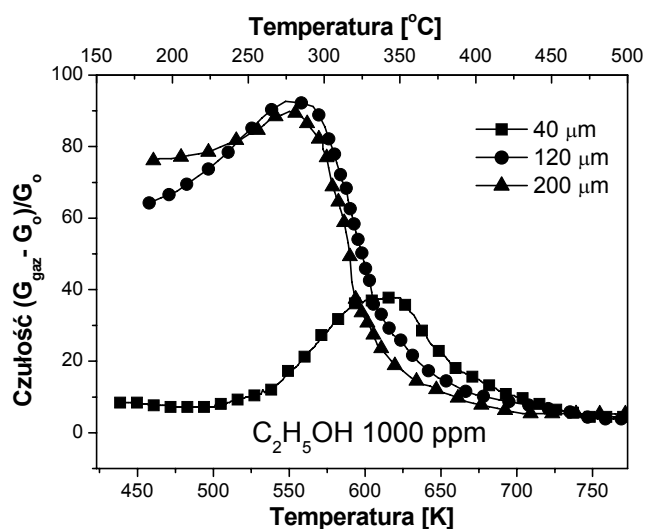
Wydłużenie czasu wypalania tej samej kompozycji:

- ◆ zwiększa konduktancję materiału gazoczułego,
- ◆ wpływa na jego czułość,
- ◆ poprawia stabilność sensora,
- ◆ zwiększa szybkość odpowiedzi na skokowe zmiany koncentracji gazu.

Zmniejszenie wyjściowej wartości rezystancji (w powietrzu) w wyniku wydłużenia czasu obróbki termicznej jest spowodowane wzrostem średniej wielkości krystalitów oraz poprawą jakością połączeń między ziarnami. Wzrost średniego rozmiaru porów powoduje zwiększenie szybkości odpowiedzi, gdyż każda reakcja heterogeniczna zachodząca w obecności katalizatora w fazie stałej (wobec tego również zachodząca na materiale gazoczułym) składa się z wielu następujących po sobie etapów:

- ◆ dyfuzji substratów do powierzchni granicznej,
- ◆ dyfuzji substratów w porach katalizatora ku jego powierzchni wewnętrznej,
- ◆ adsorpcji na powierzchni katalizatora,
- ◆ reakcji na powierzchni katalizatora,
- ◆ desorpcji produktów reakcji z powierzchni katalizatora,
- ◆ dyfuzji produktów z wewnętrznych obszarów katalizatora,
- ◆ dyfuzji produktów z powierzchni granicznej do atmosfery otoczenia.

W chemicznych rezystancyjnych czujnikach gazu należy wyróżnić dwa rodzaje procesów dyfuzji: do powierzchni warstwy gazoczułej oraz w jej głąb (w głąb mikroporów). Proces dyfuzji gazów do granicy faz zachodzi w podwyższonej temperaturze w atmosferze gazowej. Przebiega on zatem szybko i nie zależy od parametrów materiału półprzewodnikowego (stan powierzchni, rezystywność), gdyż zachodzi poza materiałem. W przypadku gazoczułych materiałów mikroporowatych o zbyt dużej grubości dyfuzja w mikroporach takiego materiału może wpływać na szybkość reakcji. Wykazano, że istnieje optymalna grubość warstwy gazoczułej, powyżej której czułość się zmniejsza (rys. 6.31) [229]. Zależy ona od rozmiaru cząsteczki i jej powinowactwa chemicznego do materiału adsorbenta.



Rys. 6.31. Wpływ grubości warstwy gazoczułej na temperaturową zależność czułości na alkohol etylowy. SnO₂ otrzymany metodą Okazaki [229]

Domieszki wprowadzane do podstawowego materiału gazoczułego powodują wyraźną zmianę parametrów sensora. Modyfikacja może powodować zarówno zmianę parametrów powierzchniowych, jak i objętościowych lub tylko powierzchniowych albo tylko objętościowych. Otrzymany materiał może być jednofazowy (jak kompozycja Sn–Ce–O) lub wielofazowy (np. SnO₂ domieszkowany czernią platynową). W konsekwencji może on wykazywać inną czułość i selektywność.

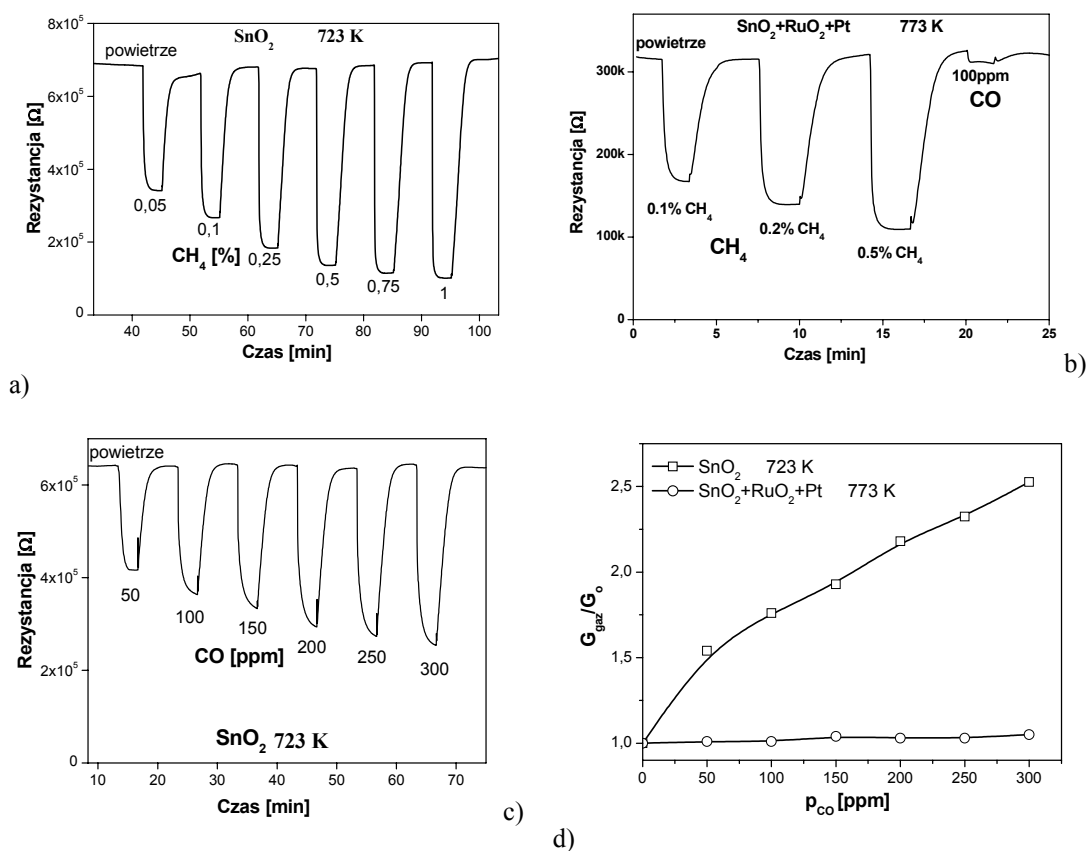
Przykładem materiału wielofazowego jest kompozyt SnO₂–RuO₂–Pt [260, 261]. W podwyższonej temperaturze, podczas detekcji CO, zachodzi na powierzchni czystego SnO₂ reakcja



a podczas detekcji metanu (6.4)



Wprowadzona do dwutlenku cyny domieszka platyny poprawia czułość w obu przypadkach [6, 155, 204, 208, **249**, **250**, **259**, 301, 363, 375]. Również SnO_2 domieszkowany RuO_2 [84, 95] jest dobrym materiałem w detekcji CO oraz CH_4 . Materiał trójskładnikowy $\text{SnO}_2\text{-RuO}_2\text{-Pt}$ charakteryzuje się natomiast bardzo dobrą selektywnością na metan w obecności tlenku węgla (rys. 6.32).



Rys. 6.32. Zmiany rezystancji czujników na bazie czystego SnO_2 (a i c) oraz kompozycji $\text{SnO}_2 + \text{RuO}_2 + \text{Pt}$ (b) w odpowiedzi na skokowe zmiany składu atmosfery otoczenia oraz zależność czułości obu czujników od ciśnienia parcjalego tlenku węgla (d) [253]

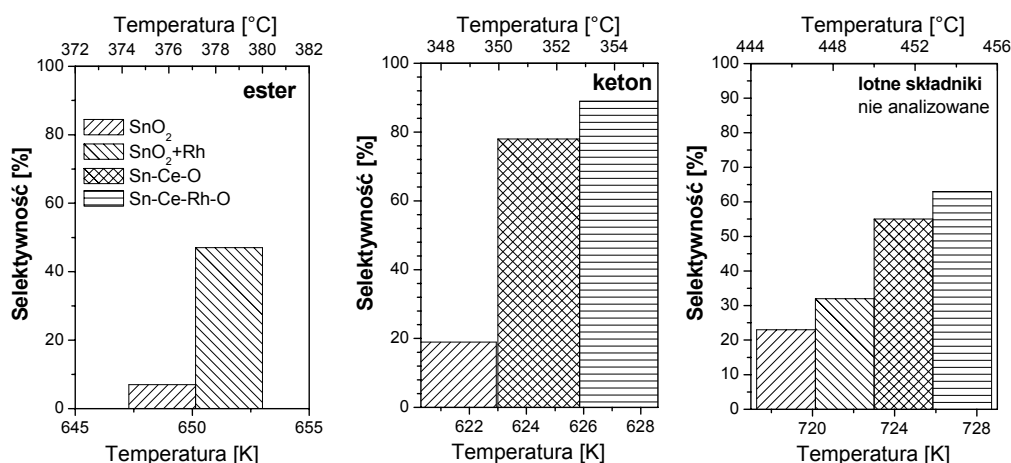
Z tego krótkiego przeglądu wynika, że aby nastąpiła zmiana czułości czy selektywności, domieszkowanie niekoniecznie musi dać układ jednofazowy. Zmieszanie półprzewodnikowego tlenku typu n , jakim jest SnO_2 , z tlenkiem RuO_2 (o elektrycznym przewodnictwie metalicznym) i dodanie Pt (najpowszechniej stosowany w świe-

cie katalizator) zdecydowanie poprawiło selektywność czujnika. Dwutlenek rutenu w połączeniu z platyną okazał się typowym dezaktywatorem dla reakcji utleniania tlenku węgla (6.3) na katalizatorze SnO_2 (rys. 6.32d).

Wprowadzane do katalizatora aktywatory-domieszki mogą ponadto zapobiegać rekryształizacji katalizatora, zwiększać jego odporność na inhibitory, zapobiegać osadzaniu się depozytu itp. Wśród domieszek modyfikujących właściwości SnO_2 tego typu efekt obserwowano po wprowadzeniu do układu ceru i rodu (Sn-Ce-Rh-O).

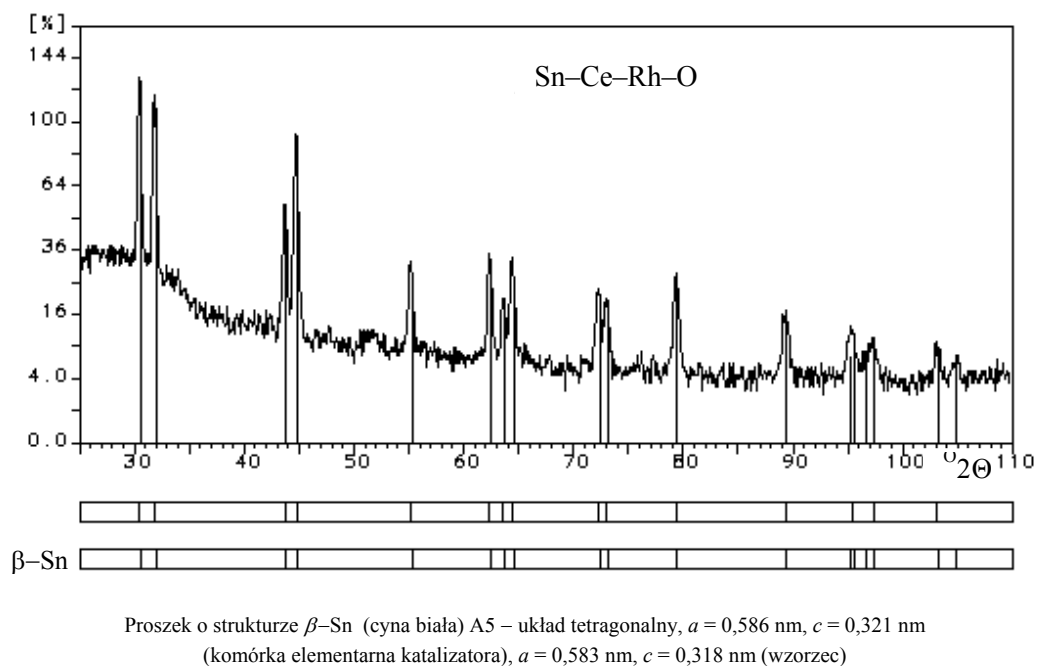
Badania właściwości katalitycznych różnych materiałów na bazie tlenku cyny (IV) w reakcji kondensacji alkoholu *n*-butylowego wykazały, że mimo niezadowalającej selektywności tych materiałów w zastosowaniach czujnikowych, charakteryzują się one wyraźnie różną selektywnością i wydajnością w tej reakcji.

W temperaturze około 653 K tlenek cyny (IV) domieszkowany rodem jest selektywny w stosunku do estru (maślanu butylu) (rys. 6.33a). Produkt ten nie powstaje wobec katalizatora $\text{Sn}_{0,93}\text{Ce}_{0,07}\text{O}_2$ zawierającego rod.



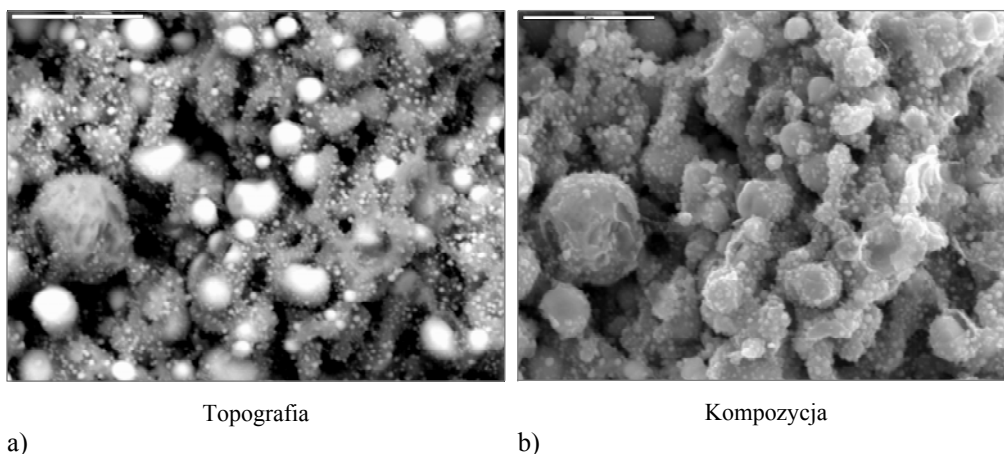
Rys. 6.33. Selektywność różnych katalizatorów gazoczułych w reakcji kondensacji alkoholu *n*-butylowego. Ester – maślan butylu, keton dipropyłowy

W temperaturze niższej o około 20 K katalizatory na bazie dwutlenku cyny zawierające cer są selektywne w stosunku do reakcji tworzenia ketonu dipropyłowego, który w tych warunkach nie powstaje wobec katalizatora $\text{SnO}_2 + \text{Rh}$ (rys. 6.33b). W wyższej temperaturze wobec katalizatorów zawierających cer powstawało najwięcej lotnych składników, będących produktami rozkładu alkoholu, a także jego reakcji z tlenem ze złoża katalitycznego. Proces ten prowadzi do redukcji objętościowej tych materiałów (rys. 6.34) oraz drastycznej zmiany ich mikrostruktury (6.35) [406]. Poddane jednak procesowi regeneracji (wygrzewanie w temperaturze 870 K w czasie 30 min w atmosferze otoczenia) katalizatory te odzyskują swoje parametry fizykochemiczne [406].



Rys. 6.34. Dyfraktogram katalizatora $\text{Sn}_{0,93}\text{Ce}_{0,07}\text{O}_2 + \text{Rh}$ po reakcji kondensacji alkoholu *n*-butylowego w temperaturze około 733 K

Wzrost parametrów komórki elementarnej w stosunku do wzorca może świadczyć o wbudowaniu się w sieć krystaliczną cyny białej dodatkowych atomów rodu i ceru.



Rys. 6.35. Mikrostruktura katalizatora $\text{Sn}_{0,93}\text{Ce}_{0,07}\text{O}_2 + \text{Rh}$ po reakcji kondensacji alkoholu *n*-butylowego w temperaturze około 733 K

6.2.5. FILTRY

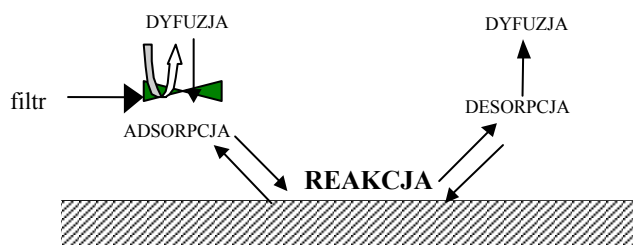
Chemiczne rezystancyjne czujniki gazu, jak już wspomiano, składają się z dwóch podstawowych elementów – części receptorowej oraz części aktuatorowej. Część receptorową (gazoczułą) stanowią polikrystaliczne tlenki metali wykazujące właściwości charakterystyczne dla półprzewodników (tab. 2.4). Podczas detekcji katalityczne materiały gazoczułe są narażone na działanie atmosfery o bardzo zmiennym składzie. Z tego powodu parametry elektryczne rezystancyjnych czujników gazu ulegają zmianie nie tylko w wyniku oddziaływania z molekułami oznaczanego gazu, lecz także wskutek reakcji z cząsteczkami innych gazów, obecnych w atmosferze gazowej (rozd. 4.). Chociaż półprzewodnikowe czujniki gazu wykazują dużą czułość (tj. małe zmiany składu atmosfery gazowej powodują bardzo duże zmiany rezystancji), to jednak, niezależnie od rodzaju materiału warstwy receptorowej, ich selektywność i stabilność ciągle pozostają na poziomie niewystarczającym dla wielu zastosowań [40, 105, 117]. Inne gazy w atmosferze szczególnie intensywnie wpływają na parametry elektryczne materiału gazoczułego, jeśli ich właściwości fizykochemiczne są podobne do właściwości oznaczanego gazu. Ponadto półprzewodnikowy materiał warstwy receptorowej traci stopniowo czułość z uwagi na nieodwracalną adsorpcję śladowych zanieczyszczeń atmosfery. Proces ten, zwany zatrutowaniem, powoduje blokowanie powierzchniowych centrów aktywnych, co w konsekwencji powoduje dryft parametrów elektrycznych w czasie (zła stabilność długoczasowa) [148, 189].

Poprawę selektywności chemicznych czujników gazu uzyskuje się zazwyczaj przez:

- ◆ modyfikację konstrukcji [9, 251],
- ◆ poprawę właściwości materiału gazoczułego [13, 74, 247, 249, 250, 252, 253, 265],
- ◆ dobór warunków pracy dla danego gazu [46, 86],
- ◆ stosowanie filtrów [40, 67, 264, 301, 328, 465],
- ◆ tworzenie matrycy złożonej z różnych czujników [82, 109, 126]; dane z układu czujników (z matrycy) wymagają dodatkowej obróbki sygnału zazwyczaj przy użyciu sieci neuronowych [37, 118, 246, 290, 389].

W czujnikach grubowarstwowych i cienkowarstwowych na podłożach krzemowych (mikromechaniczne podłoża krzemowe) poprawę selektywności uzyskuje się w wyniku kontroli lub modulacji temperatury podczas pomiarów [164, 165, 315, 316, 349, 463].

Jak już powiedziano, zmiana parametrów elektrycznych materiału gazoczułego zachodzi w wyniku heterogenicznej reakcji wieloetapowej (rys. 6.36). Pierwszym etapem tej reakcji jest dyfuzja substratów ku i w głąb powierzchni materiału gazoczułego. Dlatego po zastosowaniu odpowiednich filtrów hamujących proces dyfuzji cząsteczek gazowych w różnym stopniu można uzyskać poprawę selektywności [40, 67, 105, 301, 303, 328, 465].



Rys. 6.36. Schemat przebiegu poszczególnych etapów heterogenicznej reakcji zachodzącej podczas detekcji gazów

Ogólnie w technice sensorowej stosuje się dwa rodzaje filtrów. Pierwszy rodzaj to filtry pasywne, które nie dopuszczają do powierzchni materiału gazoczułego cząstek gazu interferującego. Drugi to filtry aktywne, które przekształcają cząsteczki interferującego gazu w molekuly niepowodujące zmiany parametrów elektrycznych czujnika. Dotychczas najczęściej stosuje się filtry (membrany) pasywne, które ograniczają szybkość dyfuzji interferującego gazu. Efekt ten można uzyskać dwoma sposobami – przez zablokowanie dostępu interferujących cząstek do powierzchni materiału gazoczułego (filtry blokujące) lub ich adsorpcję w porach filtru (adsorpcyjne). Gdy średnica porów filtru jest mniejsza niż średnica interferujących cząstek, wówczas całkowicie blokowany jest ich dostęp do powierzchni materiału gazoczułego. Warunek ten jest jednak bardzo trudny do spełnienia, gdyż gazami interferującymi są m.in. substancje o małym średnim rozmiarze cząsteczki (CO , H_2O , NH_3). W pasywnych filtrach adsorpcyjnych parametry dyfuzji cząstek gazu zależą od zdolności adsorpcji molekuł gazu na powierzchni ich porów oraz od stosunku rozmiaru porów filtru i cząsteczek gazu. Filtry adsorpcyjne dobrze spełniają swoją funkcję, gdy w atmosferze występują śladowe ilości interferującego gazu. Jeśli koncentracja tego gazu jest duża, to mogą one ulegać nasyceniu [105]. Zjawisko to występuje, gdy gaz interferujący nie wchodzi w reakcję z powierzchnią filtru lub gdy nie ulega procesowi desorpcji. W warunkach pracy czujnika ustala się równowaga termodynamiczna między liczbą cząstek ulegających adsorpcji i desorpcji, która nie pozwala na swobodne usuwanie cząstek interferującego gazu z powierzchni porów.

Rozwiązaniem problemów związanych ze stosowaniem filtrów pasywnych są filtry aktywne (katalityczne). Na ich powierzchni zachodzą reakcje katalityczne konwersji interferujących gazów. W wyniku tych reakcji powinny powstawać cząstki neutralne, nie oddziałujące z materiałem gazoczułym i łatwo ulegające desorpcji z powierzchni filtru. Tego typu filtry katalityczne stosuje się w postaci tlenków dielektrycznych, cienkich warstw metalicznych lub dyspergowanych układów katalitycznych na powierzchni tlenków półprzewodnikowych [67, 214, 301, 355]. Metaliczne membrany są uważane za najlepsze filtry aktywne. W celu zwiększenia ich powierzchni efektywnej nanosi się je na mezoporowatą krzemionkę. Do ich wytwarzania stosuje się metale najpowszechniej używane w katalizie chemicznej – pallad i platynę [40, 67, 114, 301, 328, 385].

Filtr katalityczny, efektywnie poprawiający selektywność i stabilność czujników chemicznych, powinien również sam odznaczać się dobrą selektywnością i stabilnością. Powszechnie jednak wiadomo, że katalizatory metaliczne charakteryzują się niezadowalającą selektywnością oraz łatwo ulegają dezaktywacji [148]. Ponadto, w przypadku stosowania w rezystancyjnych czujnikach gazów katalitycznych filtrów metalicznych, może występować zjawisko zwierania elektrycznego lub dyfuzja atomów metalu do warstwy gazoczułej. Procesy te spowodują zmianę parametrów elektrycznych czujnika w czasie [67].

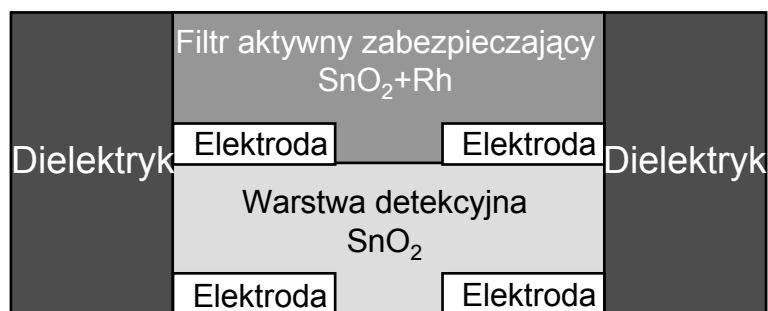
Opisane zabezpieczenia warstwy czulej przed wpływem szkodliwych czynników – interferencją różnych gazów i zatrucaniem katalizatorów – nie są zadowalające. Po analizie procesów zachodzących w półprzewodnikowych czujnikach gazu autor sformułował hipotezę, że najskuteczniejszym aktywnym filtrem zabezpieczającym warstwę gazoczułą powinna być inna kompozycja gazoczuła, stanowiąca dodatkową warstwę aktywną (rys. 6.37) [415]. Na tej dodatkowej warstwie aktywnej przemianom chemicznym powinny ulegać interferujące gazy i adsorbować cząsteczki dezaktywujące katalizator. W konsekwencji interferujące gazy nie powinny wpływać na poziom sygnału wyjściowego czujnika. Warstwa detekcyjna nie powinna ponadto ulegać dezaktywacji, a więc powinna nastąpić poprawa stabilności długoczasowej.

Aby warstwa gazoczuła, stanowiąca aktywny filtr zabezpieczający, spełniała swoją rolę, powinna znajdować się bezpośrednio na właściwej (detekcyjnej) warstwie gazoczułej. Ta z kolei nie powinna mieć bezpośredniego kontaktu z atmosferą otoczenia. Gazy dyfundujące do warstwy detekcyjnej będą na powierzchni filtru aktywnego selektywnie oczyszczane z interferujących gazów (w reakcji konwersji), a w procesie selektywnej adsorpcji będą oczyszczane z substancji stanowiących trucizny dla warstw gazoczułych.

Zgodnie z przedstawioną hipotezą zaprojektowano i wykonano czujniki z aktywnym filtrem zabezpieczającym. Były to czujniki wielowarstwowe wykonane w standardowej technologii grubowarstwowej na podłożach alundowych (rys. 6.37) [415, 416]. Na jednej stronie podłoża umieszczono grzejnik platynowy pełniący równocześnie funkcję czujnika temperatury, bezpośrednio na stronie przeciwległej metodą sitodruku wykonano dwie elektrody złote, a na nie dwukrotnie nadrukowano warstwę gazoczułą z czystego dwutlenku cyny i wypalano w standardowych warunkach (temperatura 1123 K, czas 10 min). Następnie cały obszar czujnika, oprócz warstwy gazoczułej i kontaktów, pokrywano dwukrotnie warstwą dielektryka, który również wypalano w warunkach standardowych. Na tak przygotowaną strukturę ponownie nadrukowano dwie elektrody złote i przykrywano je dwukrotnie nadrukowaną warstwą dwutlenku cyny domieszkowanego rodem. Gotowy czujnik wypalono w temperaturze 1123 K w czasie 2 godzin. Dielektryk uniemożliwił warstwie detekcyjnej bezpośredni kontakt z atmosferą otoczenia (rys. 6.37).

Wykorzystane w czujniku wielowarstwowym proszki dwutlenku cyny otrzymano zmodyfikowaną metodą Okazaki. Domieszkowanie rodem wykonano metodą

nasączenia. Proszek SnO_2 nasączony chlorkiem rodu suszono w temperaturze 323 K, a następnie wygrzewano w 873 K w czasie 0,5 h. Z proszków wykonano pasty o odpowiednich właściwościach reologicznych, mieszając je z nośnikiem organicznym.



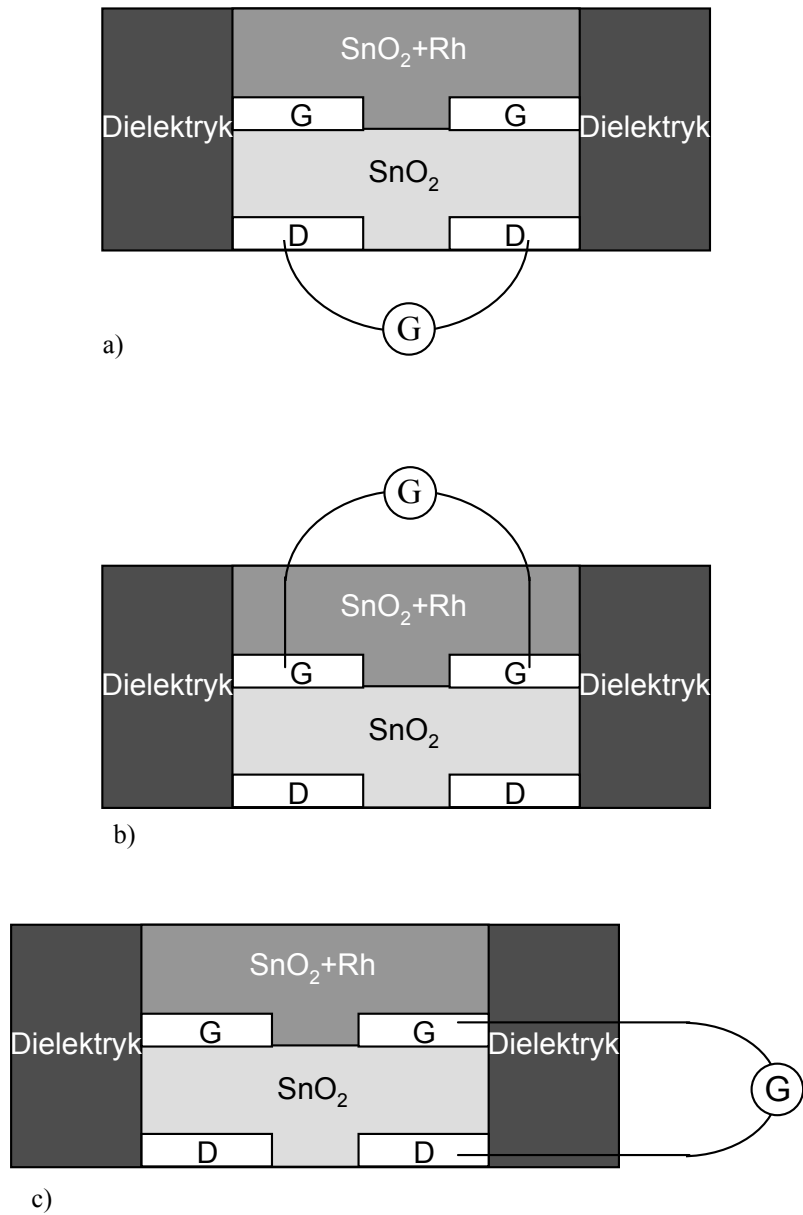
Rys. 6.37. Wielowarstwowy czujnik gazu z aktywnym filtrem zabezpieczającym

Konstrukcja wielowarstwowego czujnika z aktywnym filtrem zabezpieczającym [413, 416] pozwala na pomiar rezystancji między: dolnymi elektrodami znajdującymi się pod warstwą gazoczułą SnO_2 (D–D), elektrodą dolną znajdującą się pod warstwą gazoczułą SnO_2 i górną elektrodą leżącą na warstwie SnO_2 (D–G) lub elektrodami górnymi znajdującymi się między warstwą SnO_2 i warstwą $\text{SnO}_2 + \text{Rh}$ (G–G) (rys. 6.38).

Podstawową warstwę gazoczułą (detekcyjną) stanowił czysty, niedomieszkowany dwutlenek cyny. Rolę aktywnego filtra zabezpieczającego pełniła warstwa dwutlenku cyny domieszkowanego rodem. Kompozycję $\text{SnO}_2 + \text{Rh}$ wybrano ze względu na interesujące właściwości gazoczułe tego materiału [256] oraz duże powinowactwo rodu do cząsteczek wody [75, 186, 227]. Rod jest jednym z czterech jonów bardzo silnie adsorbujących cząsteczki wody, które znacząco modyfikują parametry elektryczne powierzchni materiałów higroczułych o dużej powierzchni właściwej (rozd. 4.).

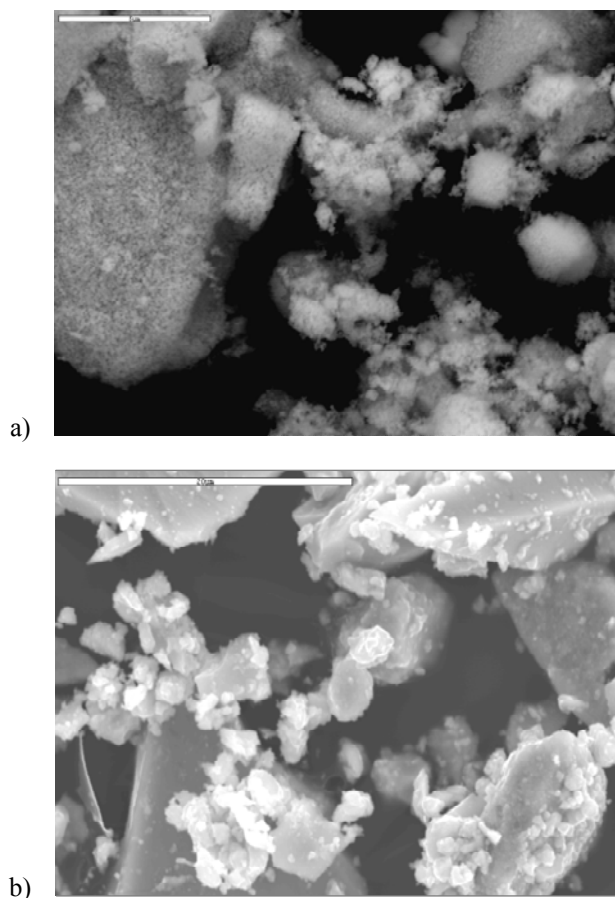
Struktura krystalograficzna materiału warstwy detekcyjnej i filtra aktywnego jest taka sama. Warstwy obu materiałów zbudowane są z ziaren, będących zlepkiem kryształitów o średnim rozmiarze wynoszącym około 30 nm (rys. 6.39).

Materiały te różnią się jednak powierzchnią właściwą i porowatością. Dwutlenek cyny jest materiałem makroporowatym, natomiast w dwutlenek cyny domieszkowanego rodem dominują mezopory. Powierzchnia właściwa dwutlenku cyny modyfikowanego rodem jest prawie trzykrotnie większa niż powierzchnia właściwa czystego SnO_2 . Średni rozmiar porów $\text{SnO}_2 + \text{Rh}$ jest natomiast prawie trzykrotnie mniejszy niż średni rozmiar porów warstwy detekcyjnej (tab. 5.5).



Rys. 6.38. Przekrój wielowarstwowego czujnika gazu z zaznaczonymi możliwościami pomiarów elektrycznych:

- a) pomiar D–D pomiędzy elektrodami znajdującymi się pod warstwą gazoczułą na bazie dwutlenku cyny,
 b) pomiar D–G między elektrodą leżącą pod warstwą SnO_2 i znajdującą się pomiędzy warstwą gazoczułą a warstwą pełniącą rolę aktywnego filtra,
 c) pomiar G–G między elektrodami znajdującymi się pomiędzy warstwami SnO_2 i SnO_2 modyfikowanym rodem (Rh) [264]

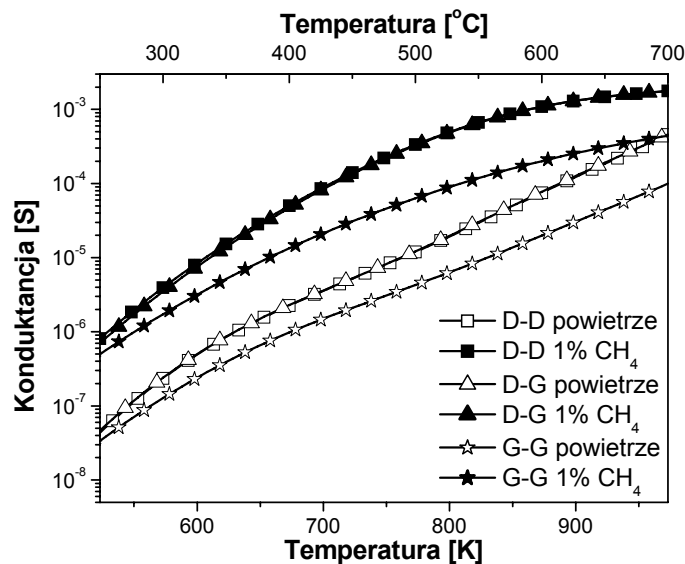


Rys. 6.39. Mikrostruktura: a) warstwy detekcyjnej SnO_2 , b) aktywnego filtru

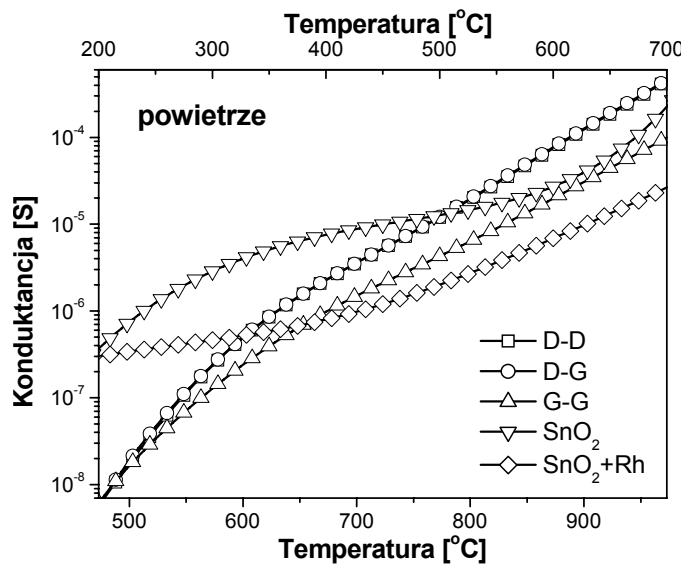
Pomiary elektryczne, wykonane metodą termostymulowanej konduktancji, wykazały, że konduktancja, czułość i stabilność długoczasowa wyraźnie zależą od układu elektrod pomiarowych. Przebieg konduktancji mierzonej w konfiguracji (D–D) i w konfiguracji D–G w syntetycznym powietrzu i w metanie nie wykazywał istotnych różnic (rys. 6.40). Wyraźnie natomiast odmienny był przebieg konduktancji mierzonej między elektrodami G–G, znajdującymi się na warstwie SnO_2 .

Zmiany konduktancji w funkcji temperatury w czujniku wielowarstwowym mają odmienny przebieg, w porównaniu ze standardowymi czujnikami wykonanymi tylko na bazie SnO_2 lub SnO_2 domieszkowanego rodem. W czujniku wielowarstwowym, w obszarze niskich temperatur, konduktancja czystego dwutlenku cyny, mierzona zarówno w konfiguracji planarnej (D–D), jak i kondensatorowej (D–G), jest znacznie niższa niż w czujniku standardowym (rys. 6.41). W obszarze wysokich temperatur jest odmiennie. Również odmiennie przebiegi konduktancji w funkcji temperatury wykazu-

je SnO_2 domieszkowany rodem i materiał gazoczuły znajdujący się między elektrodami G–G (rys. 6.41).



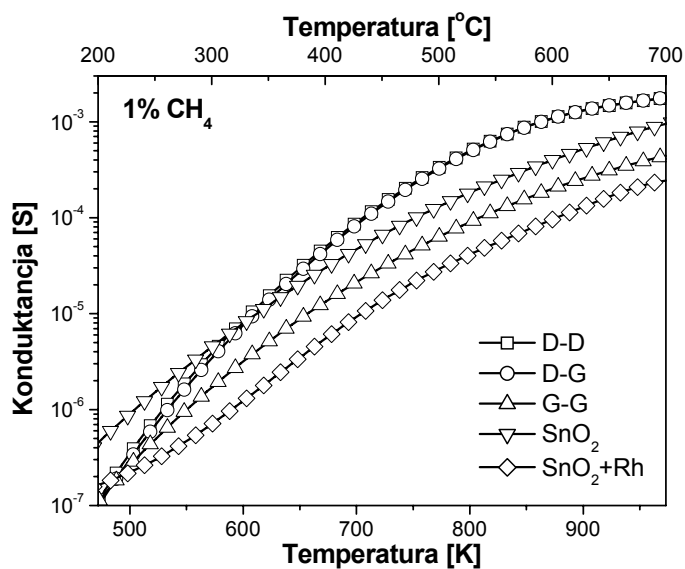
Rys. 6.40. Zależność konduktancji od temperatury dla różnej konfiguracji elektrod czujnika wielowarstwowego [416]



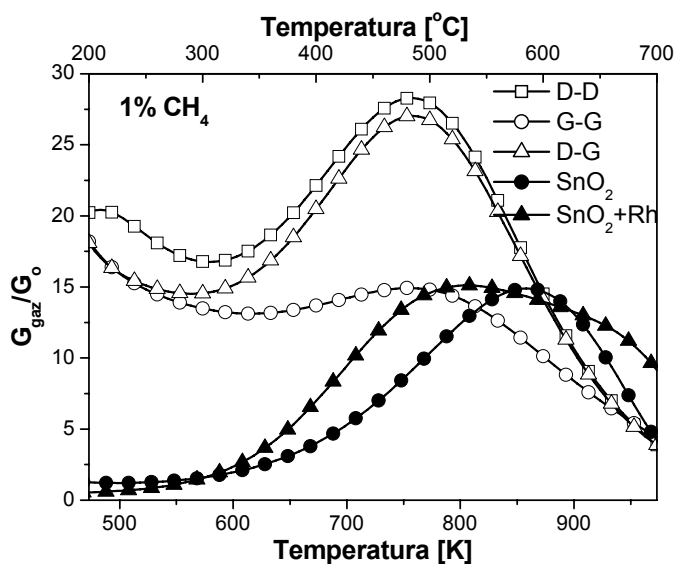
Rys. 6.41. Temperaturowa zależność konduktancji czujnika wielowarstwowego dla różnych konfiguracji elektrod pomiarowych oraz prostych czujników na bazie SnO_2 i SnO_2 domieszkowanego rodem w powietrzu

Wyraźne różnice w zmianach konduktancji są również obserwowane w obecności metanu (rys. 6.42). Konduktancja zmierzona (elektrody G–G) na granicy między warstwą czystego SnO₂ i SnO₂ modyfikowanego rodem ma wartość pośrednią w stosunku do konduktancji obu tych materiałów. W konsekwencji czułość wyznaczona dla elektrod znajdujących się pod warstwą SnO₂ (D–D) i elektrod D–G jest bardzo podobna, co widać na rysunku 6.43. Występuje natomiast wyraźne zmniejszenie i rozmycie piku czułości dla elektrod górnych (G–G).

Rys. 6.42. Temperaturowa zależność konduktancji czujnika wielowarstwowego dla różnych konfiguracji elektrod pomiarowych oraz prostych czujników na bazie SnO₂ i SnO₂ domieszkowanego rodem w metanie

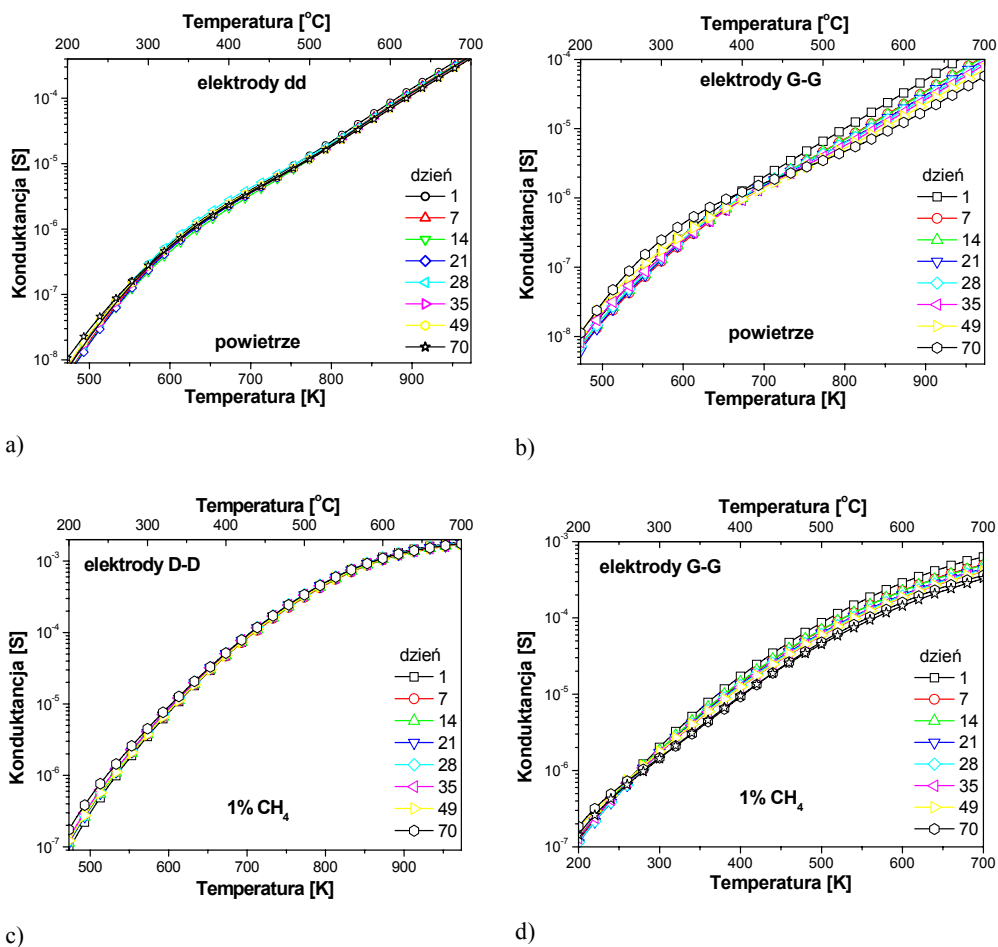


Rys. 6.43. Temperaturowa zależność czułości czujnika wielowarstwowego dla różnych konfiguracji elektrod pomiarowych oraz czujników prostych na bazie SnO₂ i SnO₂ domieszkowanego rodem



Porównując czułości czujnika wielowarstwowego dla poszczególnych konfiguracji elektrod z czułościami prostych czujników wykonanych z tych samych materiałów gazoczułych, zaobserwowano, że warstwa dwutlenku cyny wykazuje mniejszą czułość niż wyznaczona dla elektrod znajdujących się pod warstwą dwutlenku cyny (D–D) czy obejmujących ten materiał (D–G).

Czułość wyznaczona dla elektrod G–G jest porównywalna z czułością prostego czujnika wykonanego na bazie dwutlenku cyny domieszkowanego rodem (rys. 6.43). Nie zaobserwowano zwiększenia całkowitego czasu odpowiedzi i powrotu badanych czujników wielowarstwowo-
wych.

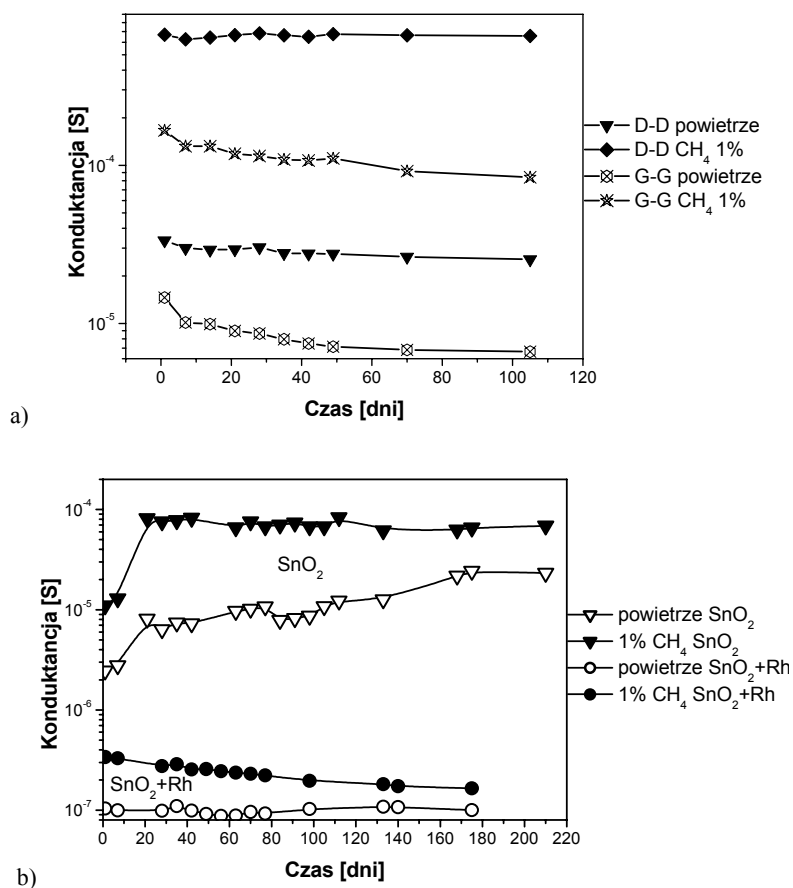


Rys. 6.44. Wpływ czasu eksploatacji czujnika na temperaturową zależność konduktancji czujnika wielowarstwowego w powietrzu i w metanie dla:

- a), c) – elektrod znajdujących się pod warstwą czystego dwutlenku cyny,
b), d) – elektrod znajdujących się pod warstwą dwutlenku cyny modyfikowanego rodem

Różnice czułości w obszarze niskich temperatur oraz przesunięcie pików czułości są spowodowane różnym rozmiarem warstw gazoczułych w badanych konstrukcjach czujników. Warstwy gazoczułe w czujnikach prostych znajdowały się w obszarze o jednakowej temperaturze (p. 6.2.3), w czujniku wielowarstwowym w obszarze warstwy gazoczułej występował natomiast znaczny gradient temperatury.

Zwiększenie czułości warstwy SnO_2 w czujniku wielowarstwowym w porównaniu z prostym czujnikiem, wykonanym na bazie tego materiału, potwierdza słuszność założeń. Bezpośredni kontakt z atmosferą otoczenia ma tylko warstwa gazoczuła SnO_2+Rh , pełniąca rolę aktywnego filtra blokującego. Wobec tego na niej ulegają adsorpcji śladowe zanieczyszczenia, nie powodując zmian w czułości warstwy detekcyjnej SnO_2 . Bardzo duże zwiększenie czułości na granicy warstwy dwutlenku cyny czystego i modyfikowanego rodem może być spowodowane dużym powinowactwem rodu do adsorbowanych cząsteczek wody, które powstają w procesie utleniania metanu na warstwie detekcyjnej.



Rys. 6.45. Zależność konduktancji od czasu eksploatacji:
a) czujnika wielowarstwowego oraz b) czujników standardowych

Potwierdzeniem słuszności założeń są również wyniki badania stabilności długoczasowej (rys. 6.44). Zarówno w powietrzu, jak i w gazie redukującym (metanie) w przypadku konfiguracji D–D zmiany konduktancji w czasie wynosiły około 3,5%/miesiąc (rys. 6.44a, c), natomiast w czasie w konfiguracji elektrod G–G wynosiły około 10%/miesiąc (rys. 6.44b, d). Badania starzeniowe w temperaturze pracy (około 823 K) wykazały, że zmiany konduktancji warstwy SnO₂ w czujniku wielowarstwowym są wyraźnie mniejsze niż w czujniku prostym (rys. 6.45).

Obserwowane zmiany starzeniowe warstwy SnO₂+Rh prostego czujnika i zmiany materiału czujnika wielowarstwowego, którego sygnał mierzono przy użyciu elektrod G–G są porównywalne (rys. 6.45).

6.3. PODSUMOWANIE

W tym rozdziale omówiono wpływ poszczególnych elementów konstrukcyjnych półprzewodnikowych czujników chemicznych gazów na jego parametry. Każdy sensor jest zbudowany z minimum pięciu podstawowych elementów: podłoża, ceramicznego półprzewodnikowego materiału gazoczułego, elektrod, grzejnika oraz czujnika temperatury. W sensorach wykonywanych tradycyjną technologią ceramiczną lub techniką warstw grubych element grzejny pełni bardzo często również funkcję czujnika temperatury. Mimo że najistotniejszym elementem rezystancyjnego czujnika gazów jest warstwa czynna, jego parametry zależą od poprawności wykonania całej konstrukcji, a przede wszystkim grzejnika, gdyż temperatura jest jednym z najważniejszych parametrów decydujących o kinetyce każdej reakcji chemicznej oraz o położeniu stanu równowagi. Temperatura determinuje również wyjściową wartość rezystancji półprzewodnika. Z tych powodów w chemicznych czujnikach istnieje konieczność nie tylko dobrej stabilizacji temperatury na właściwym poziomie [22, 46, 116, 164, 311, 445, 447, 448], ale również jednorodnego jej rozkładu w obszarze całej warstwy.

Wykazano, że równomierny rozkład temperatury w obrębie warstwy czynnej grubowarstwowego sensora można uzyskać dwiema metodami: dzięki zmniejszeniu stosunku pola warstwy czynnej do obszaru zajmowanego przez grzejnik lub wykonując meander grzejny z dwóch materiałów charakteryzujących się różnym temperaturowym współczynnikiem rezystancji. Dzięki takim rozwiązaniom można ograniczyć liczbę procesów zachodzących w obszarze warstwy czynnej.

Uzyskane wyniki badań umożliwiły zaprojektowanie i wykonanie nowego selektywnego czujnika metanu o małych różnicach temperatury w warstwie gazoczułej (poniżej (± 5 K)). Czujnik ten charakteryzował się niewielką czułością poprzeczną względem pary wodnej i tlenku węgla. Okazało się ponadto, że wykazywał on krótszy czas odpowiedzi od dotychczasowych rozwiązań.

Problemy związane z rozkładem temperatury w obszarze warstwy czynnej, jej pomiarem i stabilizacją (podczas wykrywania zachodzą w sensorze reakcje chemiczne po-

łączone z efektami termicznymi) są przeważnie w literaturze traktowane marginalnie czy też wręcz ignorowane. Zdaniem autora są one często jedną z przyczyn rozbieżności w wartościach danych eksperymentalnych podawanych przez różne ośrodki badawcze.

W urządzeniu elektronicznym każdy element składowy jest ważny, ale – jak już zauważono – najistotniejszym elementem półprzewodnikowego czujnika gazu jest warstwa gazoczuła. Uważa się, że już niemodyfikowane materiały gazoczułe charakteryzują się dobrymi właściwościami [43, 83, 116, 124, 172, **210**, 314, 329, 429]. W celu jednak poprawy czułości, selektywności, czasu odpowiedzi i stabilności długoczasowej wprowadza się do całej objętości tych materiałów różne domieszki [28, 56, 62, 74, 125, 162, 204, 346, 356, **410**, **411**, **414**, **415**, 453, 457] lub też modyfikuje się je tylko powierzchniowo [162, 236, 237, 292]. Domieszki modyfikujące właściwości materiałów gazoczułych mogą powodować zmianę parametrów objętościowych i powierzchniowych lub tylko powierzchniowych albo tylko objętościowych. Najczęściej domieszki rozmieszczone są równomiernie w całej objętości materiału gazoczułego, który jest wówczas układem homogenicznym [41, 56, 62, **131**, 212, **247**, 265, 287, 356, **414**, 457]. Znacznie rzadziej jako materiału gazoczułego używa się układów heterogenicznych, takich jak: tlenek półprzewodnikowy (1)–tlenek półprzewodnikowy (2), tlenek półprzewodnikowy–metal czy też tlenek półprzewodnikowy–tlenek o właściwościach metalicznych [74, **250**, **253**, 298, 346, 400, 466]. Materiały takie charakteryzują się nie tylko różnymi lub wręcz odmiennymi parametrami elektrycznymi, lecz także wykazują inne właściwości katalityczne. Zdaniem autora ten rodzaj modyfikacji pozwala na efektywniejszą poprawę selektywności, gdyż możliwe jest wykonanie kompozytowego materiału gazoczułego, którego sygnał wyjściowy będzie determinowany tylko przez materiał półprzewodnikowy, ale drugi składnik tego materiału będzie wykazywał duże powinowactwo do cząsteczek interferujących. Taki materiał kompozytowy otrzymano w wyniku wprowadzenia do dwutlenku cyny dwóch domieszek, dwutlenku rutenu metodą mieszania oraz platyny metodą nasączenia. Charakteryzował się on bardzo dobrą selektywnością i stabilnością długoczasową (rozd. 7.). Czujnik na bazie tego materiału wykazywał wysoką czułość względem metanu, natomiast w obecności tlenku węgla zmiany jego parametrów elektrycznych były znikome.

Inną metodą poprawy parametrów elektrycznych, szczególnie selektywności i stabilności długoczasowej chemicznych czujników gazu, jest stosowanie różnych filtrów. Filtry takie mogą być pasywnymi lub aktywnymi elementami konstrukcji rezystancyjnych sensorów gazu oraz ich krytycznej analizy.

Właściwy dobór materiałów gazoczułych, uwzględniający takie parametry fizykochemiczne, jak:

- ◆ porowatość,
- ◆ powierzchnia właściwa,
- ◆ rezystancja,
- ◆ czułość,
- ◆ powinowactwo chemiczne w adsorpcji gazów,

umożliwił autorowi skonstruowanie wielowarstwowego czujnika z aktywnym filtrem blokującym o ulepszonych parametrach. Rolę aktywnego filtra blokującego pełniła warstwa gazoczuła. Czułość warstwy detekcyjnej (SnO_2) w czujniku wielowarstwowym jest większa niż w dotychczasowym. Czułość kompozycji $\text{SnO}_2 + \text{Rh}$, zastosowanej jako aktywny filtr blokujący, jest porównywalna do czułości w standardowej konstrukcji czujnika. Ponadto czujnik wielowarstwowo charakteryzuje się takim samym całkowitym czasem odpowiedzi i lepszą stabilnością w porównaniu z konstrukcją standardową.

Wyniki badań autora z zakresu filtrów wskazują, że dalsze prace powinny koncentrować się na właściwym doborze materiałów, zarówno na warstwę detekcyjną, jak i na aktywny filtr blokujący, aby uzyskać maksymalną czułość. Zdaniem autora jest to najprostsza i najtańsza metoda poprawy selektywności i stabilności czujników półprzewodnikowych przy zachowaniu niezmienionej czułości materiału gazoczułego.

7. STABILNOŚĆ DŁUGOOKRESOWA CZUJNIKÓW GAZU

Czułość, selektywność i stabilność są najważniejszymi parametrami czujnika, zarówno podczas wykrywania śladowych zanieczyszczeń, jak i podczas analizy ilościowej. Ponadto stabilność długoczasowa parametrów i czas życia to parametry decydujące o możliwości zastosowania czujnika w matrycy czujnikowej czy w nosach elektronicznych [22]. W tych urządzeniach kalibracja i wymiana czujników jest ograniczona, dlatego wymaga się, aby dryft ich parametrów był jak najmniejszy [117].

W przypadku czujników TGS producent gwarantuje stabilność parametrów przez rok [104], ale w praktyce czujniki te zachowują poprawne parametry przez dwa lub trzy lata. Średnie zmiany konduktancji w czasie 9 miesięcy pracy (syntetyczne powietrze + 50% RH) chemicznych czujników grubowarstwowych na bazie dwutlenku cyny domieszkowanego palladem wynosiły 45%, domieszkowanego platyną 58%, a komercyjnych czujników firmy Figaro (TGS 822) 35% [22]. W czasie badań uległ zmianie również poziom konduktancji mierzony w atmosferze zawierającej 100 ppm tlenu węgla. Zmiany wynosiły odpowiednio 20, 60 i 26% dla czujnika TGS 822.

Czujniki grubowarstwowe opracowane na Wydziale Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki Politechniki Wrocławskiej również zostały poddane badaniom starzeniowym, których wyniki omówiono w dalszej części monografii.

Ze względu na:

- ◆ złożoność konstrukcji rezystancyjnych czujników gazu (różne materiały kontaktujące się ze sobą, istnienie części receptorowej i części aktuatorowej),

- ◆ zmienność składu atmosfery w szerokim zakresie zawartości i koncentracji,

- ◆ podwyższoną temperaturę pracy,

można oczekiwać, że zmiany parametrów czujników w czasie ich pracy mogą być spowodowane wieloma czynnikami. Do najważniejszych należą:

- ◆ niestabilność grzejnika,

- ◆ dyfuzja jonów metali z elektrod do warstwy aktywnej,

- ◆ dezaktywacja centrów aktywnych,

- ◆ rekrytalizacja ziaren SnO_2 ,

- ◆ wpływ wody [314].

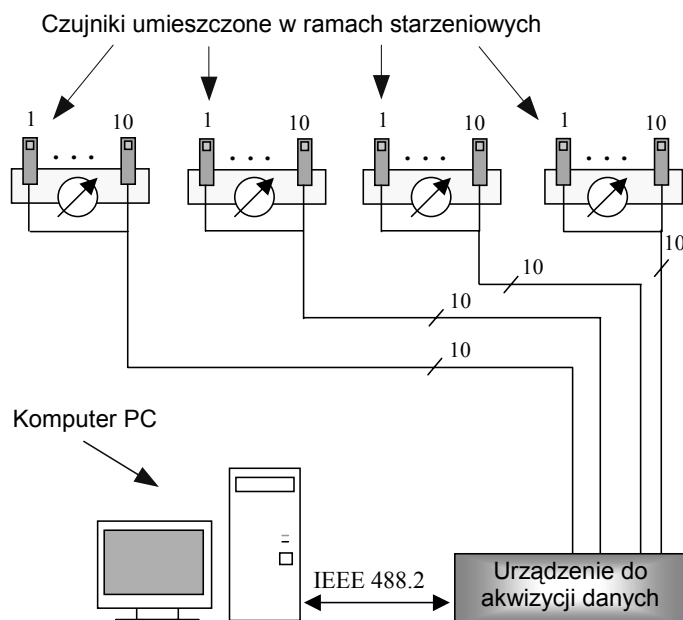
Niezależnie od konstrukcji, składowymi elementami czujników, których zachowanie w czasie może powodować dryft parametrów czujników, są: elektrody, grzejnik i warstwa gazoczuła. Jeśli czujnik zawiera filtr, to zmiany jego parametrów w czasie będą również wpływały na stabilność sensora.

Elektrody

Najpowszechniej stosowane są elektrody złote. Dyfuzja złota do obszaru przyelektrodowego warstwy gazoczułej wprawdzie zachodzi, ale jej szybkość jest bardzo mała. Na podstawie pomiarów AES (*Auger Electron Spectroscopy*) określono, że głębokość penetracji złota do warstwy dwutlenku cyny w temperaturze 673 K wynosi 0,5 nm/miesiąc [99, 317]. Można zatem przyjąć, że zmiany konduktancji całkowitej spowodowane dyfuzją Au z elektrod do SnO₂ są pomijalnie małe w, interesujących autora, czujnikach grubowarstwowych. Wobec tego należy uznać, że elektrody złote nie wpływają na stabilność długoczasową czujnika.

Grzejnik

Głównym parametrem pracy czujnika jest temperatura (rozd. 6). Od stabilności pracy grzejników w dużej mierze zależy stabilność czujnika. Z tego powodu w badaniach czujników prowadzonych na Wydziale Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki wiele wysiłków poświęcono opracowaniu właściwej konstrukcji i opanowaniu procesu technologicznego, umożliwiającego wytwarzanie stabilnie pracujących grzejników platynowych [87, 88, 90, 91, 137, 246, 254, 376, 445]. W wyniku tych badań powstały grzejniki wykonane z pasty platynowej ESL Pt-5545. Ich badanie długoczasowe przeprowadzono na stanowisku testowym w atmosferze laboratoryjnej (rys. 7.1).



Rys. 7.1. Układ do pomiarów starzeniowych czujników [376]

Grzejniki (cztery serie po 10 sztuk) pracowały nieprzerwanie przez 18 miesięcy w ustalonej temperaturze 873 K. Dwie serie czujników – S-1 i S-2 – umieszczono w pojemniku szklanym, częściowo uniemożliwiającym ciągłą wymianę powietrza z atmosferą laboratoryjną, a serie S-3 i S-4 pracowały w otwartej atmosferze laboratorium. Rezystancję testowanych grzejników kontrolowano co pewien czas w funkcji zmian temperatury. Pomimo ciągłej pracy w wysokiej temperaturze maksymalne różnice w wartościach rezystancji grzejników na początku i końcu procesu starzenia nie przekraczają 2,3% (tab. 7.1).

Tabela 7.1. Największe i najmniejsze zmiany rezystancji grzejnika w każdej serii czujników po 18 miesiącach pracy [376]

Seria czujników	Minimalne bezwzględne ΔR Ω	Minimalne względne δR %	Maksymalne bezwzględne ΔR Ω	Maksymalne względne δR %
S-1	0,045	0,6	0,060	0,9
S-2	0,029	0,4	0,070	1,0
S-3	0,122	1,8	0,157	2,3
S-4	0,107	1,6	0,137	2,0

Należy zauważyć, że zmiany rezystancji są niewielkie (około 1% na rok). Widoczny jest jednak wpływ atmosfery na ich stabilność. Pomędzy seriami S-1 i S-2 a seriami S-3 i S-4 obserwuje się mniej więcej dwukrotną różnicę dryftu rezystancji.

Prezentowane wyniki wskazują, że opracowane konstrukcje grzejników są strukturami bardzo stabilnymi i takie grzejniki nie mają istotnego wpływu na stabilność pracy czujnika.

Material gazoczuly

Rezystancyjne czujniki gazów pracują w trudnych warunkach – podwyższona temperatura, zmienna atmosfera otoczenia, czasami zawierająca składniki agresywne. Zachodzące w tych warunkach procesy starzeniowe mogą powodować zmiany nie tylko parametrów części receptorowej, ale również części aktuatorowej. Właśnie te zmiany mają decydujący wpływ na stabilność długoczasową czujników. Szybkość reakcji heterogenicznych zachodzących w półprzewodnikowym czujniku gazu, która warunkuje jego odpowiedź elektryczną, jest funkcją temperatury i jest proporcjonalna do koncentracji cząsteczek ulegających adsorpcji oraz koncentracji centrów aktywnych (7.1)

$$v = k f_{og}(c_i), \quad (7.1)$$

gdzie:

v – szybkość reakcji,

k – stała szybkości reakcji zależna od temperatury,

$f_{og}(c_i)$ – ogólna funkcja szybkości reakcji, którą można wyrazić w postaci kombinacji dwóch innych funkcji

$$f_{og}(c_i) = f(c_i) f_{sc}(c_i), \quad (7.2)$$

gdzie:

$f(c_i)$ – funkcja określająca zależność szybkości reakcji od składu mieszaniny gazowej przy stałym składzie powierzchni materiału gazoczułego,

c_i – koncentracja w fazie gazowej i -tego gazu,

$f_{sc}(c_i)$ – funkcja określająca wpływ stanu materiału gazoczułego (struktura, skład, liczba centrów aktywnych) na szybkość reakcji.

Ze względu na to, że

$$k = A \exp \frac{-E_a}{RT}, \quad (7.3)$$

szybkość reakcji można wyrazić zależnością

$$v = A \exp \frac{-E_a}{RT} f(c_i) f_{sc}(c_i). \quad (7.4)$$

W odróżnieniu od typowych procesów chemicznych z udziałem katalizatorów, czujniki na ogół pracują w atmosferze powietrza, a detekowany gaz pojawia się np. w razie awarii. Można zatem uznać, że pracują one w dwóch środowiskach, które różnie będą wpływały na obie funkcje ((7.2), (7.4)) decydujące o szybkości reakcji. Zakładając, że w temperaturze pracy sensorów skład substratów i produktów reakcji zachodzących z udziałem materiału gazoczułego nie zmienia się w czasie, należy uznać, że funkcja $f(c_i)$ nie powoduje zmian starzeniowych. Druga funkcja $f_{sc}(c_i)$ określająca zależność szybkości reakcji od stanu materiału gazoczułego (struktura, skład, liczba centrów aktywnych) będzie decydowała o przebiegu procesów starzeniowych. W czujnikach półprzewodnikowych procesy te zachodzą zarówno w atmosferze gazów, jak i w powietrzu [22]. Z tego powodu zmiany starzeniowe oceniano na podstawie zachowania się w czasie dwóch parametrów – konduktancji względnej (7.5) oraz czułości względnej (7.7). Konduktancję względną G_{wzg} definiuje się wzorem

$$G_{wzg} = \frac{G_{gaz}}{G_{g21}}, \quad (7.5)$$

w którym:

G_{gaz} – konduktancja w atmosferze gazowej w dniu pomiaru,

G_{g21} – konduktancja w atmosferze gazowej po 21 dniach pomiarów – tj. gdy można uznać, że ustalił się stan stacjonarny (dla większości badanych czujników czas ustalania się stanu stacjonarnego był krótszy od 21 dni i dlatego tę wartość przyjęto arbitralnie do wszystkich obliczeń).

Szybkość względnych zmian konduktancji w atmosferze oznaczanego gazu $G_{g\%}$ wyznaczano na podstawie zależności

$$G_{g\%} = \frac{\frac{G_{g21} - G_{gaz}}{G_{g21}} \cdot 100\%}{n_m}, \quad (7.6)$$

w której n_m – czas trwania eksperymentu w miesiącach.

Zdefiniowana wzorem (7.5) konduktancja względna pozwala na ocenę zmian starzeniowych tylko w atmosferze gazowej. W celu uwzględnienia zmian starzeniowych zachodzących w powietrzu atmosferycznym wprowadzono parametr czułości względnej

$$S_{wzg} = \frac{G_{gaz} - G_0}{G_{021}}, \quad (7.7)$$

gdzie:

S_{wzg} – względne zmiany czułości,

G_0 – konduktancja w syntetycznym powietrzu w dniu pomiaru,

G_{021} – konduktancja w syntetycznym powietrzu w 21 dniu pomiarów.

Tak zdefiniowana względna czułość uwzględnia zmiany starzeniowe zachodzące zarówno w atmosferze gazowej, jak i w suchym syntetycznym powietrzu.

Procentową szybkość względnych zmian czułości ($S_{g\%}$) wyznaczano z następującej zależności

$$S_{g\%} = \frac{\frac{S_{wzg21} - S_{wzgx}}{S_{wzg21}} \cdot 100\%}{n_m}, \quad (7.8)$$

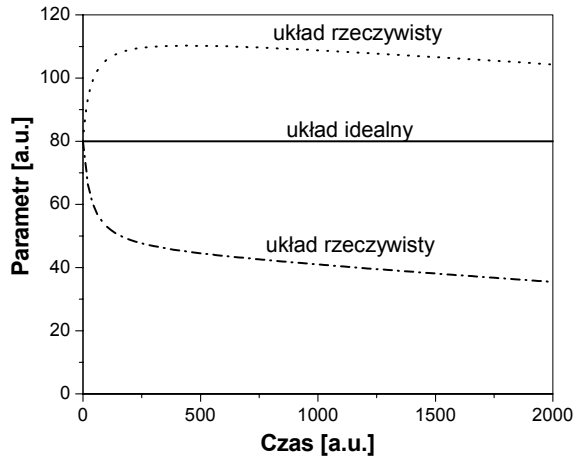
gdzie:

S_{wzg21} – względne zmiany czułości po 21 dniach pracy czujnika,

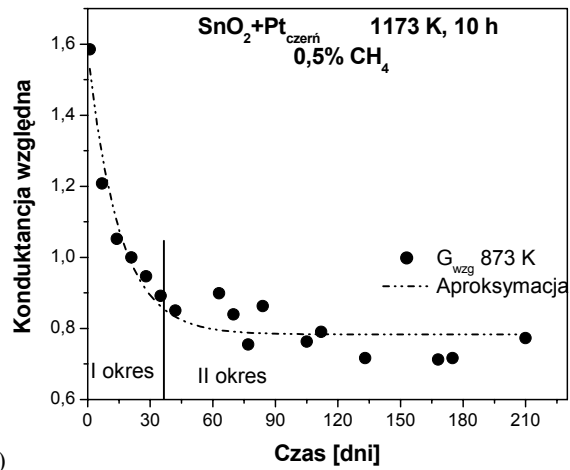
S_{wzgx} – względne zmiany czułości w dniu pomiarów.

W idealnych procesach chemicznych z udziałem katalizatorów po okresie wstępnego ustalania się aktywności katalitycznej powinien wystąpić stan stacjonarny (rys. 7.2). W tym stanie parametry złoża katalitycznego nie powinny zmieniać się w czasie.

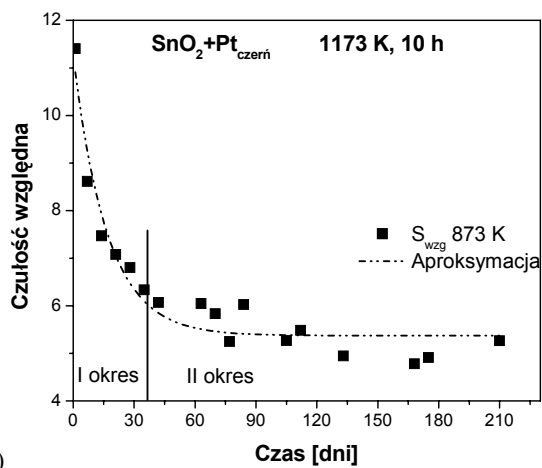
W układach rzeczywistych w stanie ustalonym następuje proces starzenia się – dezaktywacji katalizatora, który trwa od kilku miesięcy do kilku lat, w zależności od rodzaju materiału katalizatora, rodzaju procesu oraz jego parametrów [148]. Analogicznie do typowych katalizatorów również w czujnikach wyróżnia się dwa obszary (rys. 7.3).



Rys. 7.2. Zmiany parametrów katalizatora w czasie w układzie idealnym i rzeczywistym



a)



b)

Rys. 7.3. Zmiany parametrów czujnika w dwóch okresach pracy (0,5% CH_4)

W początkowej fazie starzenia (okres I) czujnik dochodzi do stanu ustalonego. Czas trwania tego okresu może wynosić do 100 dni. Zależy on od:

- ◆ rozkładu temperatury w obszarze warstwy gazoczułej warunkowanego konstrukcją,
- ◆ składu chemicznego materiału gazoczułego,
- ◆ temperatury i czasu wypalania materiału,
- ◆ temperatury pracy czujnika.

W tym czasie może występować zmiana czułości, zależna od wyżej wymienionych parametrów. Może ona wynosić od kilkudziesięciu do kilkuset procent. Po okresie I ustala się stan materiału gazoczułego różny od wyjściowego. Zmiany w początkowym okresie pracy czujnika spowodowane są przede wszystkim ustalaniem się równowagi adsorpcja–desorpcja tlenu na powierzchni półprzewodnika polikrystalicznego (ustala się wartość funkcji $f(c_i)$). Dlatego czujnik na bazie dwutlenku cyny domieszkowany rodem, wykazujący duże powinowactwo do tlenu [256], osiąga równowagę prawie natychmiast. Ponadto w tym okresie pracy czujnika ustala się skład, struktura, tekstura warstw powierzchniowych i koncentracja centrów aktywnych (ustala się wartość funkcji $f_{sc}(c_i)$).

Drugi obszar to czas właściwej pracy czujnika. W czujniku idealnym jego parametry nie powinny się wówczas zmieniać. W układach rzeczywistych proces starzenia (dezaktywacji warstwy gazoczułej) zachodzi jednak z różną szybkością. Może on być wynikiem nieodwracalnego blokowania centrów adsorpcji substancjami nieaktywnymi, powstającymi podczas reakcji, lub zanieczyszczeniami atmosfery gazowej. Ten proces można zahamować przez odpowiednią modyfikację powierzchni [39, 332].

Procesy starzeniowe mogą być również wynikiem wzmożonej ruchliwości elementów sieci krystalograficznej polikrystalicznego półprzewodnika pod wpływem wysokiej temperatury pracy czy też obecności reagentów reakcji. Ten proces dezaktywacji, związany z rekrytalizacją i dyfuzją w wyniku procesów w fazie stałej, tylko częściowo można zahamować, stosując domieszkowanie objętościowe, np. dwutlenkiem ceru [423]. Trudności w ograniczeniu tego procesu dezaktywacji wynikają z faktu, że stosowane jako materiały gazoczułe półprzewodnikowe ciała stałe w większości przypadków znajdują się w czujnikach w stanie dużego rozdrobnienia.

Procesy spiekania małych krystalitów, tworzących ziarna gazoczułych ciał stałych, powodują zmniejszenie powierzchni właściwej, objętości porów i liczby defektów.

Rekrytalizacja, powodująca zmniejszenie powierzchni właściwej, prowadzi do zmniejszenia liczby centrów aktywnych. Wobec tego obniża się efektywność części receptorowej czujnika i tym samym zmniejsza się czułość. Rekrytalizacja może również powodować zwiększenie średnicy połączeń międzyziarnowych. Ułatwia to proces transportu ładunku, gdyż wzrasta udział konduktancji objętościowej (niezależnej od składu atmosfery otoczenia) w sygnale wyjściowym. Maleje wówczas również czułość, która jest stosunkiem konduktancji materiału gazoczułego w atmosferze badanej

do jego konduktancji w atmosferze odniesienia. W technice sensorowej atmosferę odniesienia stanowi najczęściej suche powietrze o określonej koncentracji danego gazu, np. 100 ppm CO [104].

Podczas testowania czujników unika się stosowania czystego syntetycznego powietrza, gdyż zawiera ono zawsze małe i zmienne koncentracje związków wpływających na parametry sensora (rozd. 4.).

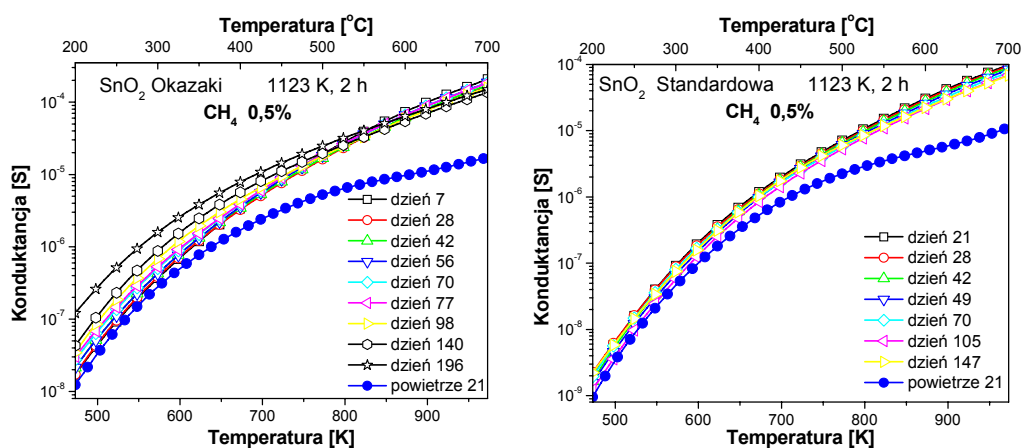
Na Wydziale Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki Politechniki Wrocławskiej badania długoczasowe chemicznych czujników półprzewodnikowych z różnymi warstwami gazoczułymi (tab. 7.2) przeprowadzono metodą termoprogramowanej konduktancji [35, 254, 262, 376]. Wykazały one, że zmiany starzeniowe czujników dla większości kompozycji gazoczułych bardzo silnie zależą od temperatury (rys. 7.4, tab. 7.2). Porównania wykonano dla trzech temperatur: 673, 773 oraz 873 K. Ta ostatnia jest temperaturą najbardziej zbliżoną do temperatury największej czułości sensorów.

Tabela 7.2. Rodzaje badanych kompozycji gazoczułych oraz kierunki zmian konduktancji w metanie (0,5%) oraz w powietrzu w czasie ich pracy

Skład	Metoda syntezy SnO ₂	Domieszka	T _{wyp} K	τ _{wyp} h	T wysokie		T niskie	
					G _{gaz}	G ₀	G _{gaz}	G ₀
(1) SnO ₂ (2) SnO ₂	Okazaki	–	1123	2	≈	↑	↑↑↑	↑
(1) SnO ₂ (2) SnO ₂	standardowa	–	1123	2	p↓ p↓	p↑ p↑	p↓ p↓	p↓ p↓
SnO ₂ +Pt _{czerni}	Okazaki	Pt	1123	2	≈ p↓	≈ ≈	p↑ ↑↑↑	≈ ↑↑↑
SnO ₂ +Pt _{czerni}	Okazaki	Pt	1173	10	≈ ≈	p↑ ≈	≈ p↑	p↑ ≈
SnO ₂ +Pd	Okazaki	Pd	1123	2	p↓	p↑	p↑	p↑
SnO ₂ +RuO ₂ +Pt	Okazaki	RuO ₂ , Pt	1173	10	bp↑	bp↑	↑	↑
SnO ₂ +Rh	Okazaki	Rh	1123	2	↓	≈	≈	≈

- ≈ – znikome zmiany konduktancji,
bp↑ – bardzo wolny wzrost konduktancji,
p↓ – powolny spadek konduktancji w czasie,
p↑ – powolny wzrost konduktancji w czasie,
↑ – wzrost konduktancji,
↓ – spadek konduktancji,
↑↑ – duży wzrost konduktancji

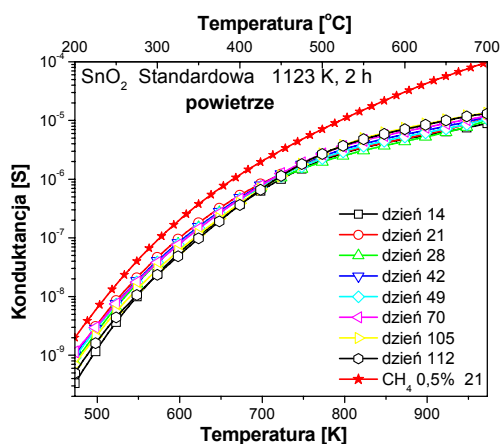
Konduktancja dwutlenku cyny otrzymanego metodą Okazaki w zakresie temperatur niskich wyraźnie się zwiększa w czasie (rys. 7.4a). W zakresie wysokich temperatur zmiany konduktancji w obu czujnikach są małe (rys. 7.4).



a)

b)

Rys. 7.4. Zmiany konduktancji w funkcji temperatury w atmosferze metanu i w powietrzu podczas badań długoczasowych czujników rezystancyjnych na bazie dwutlenku cyny otrzymanego metodą:
a) Okazaki,
b) i c) standardową ($T_{\text{wyp}} = 1123 \text{ K}$, $\tau_{\text{wyp}} = 2 \text{ h}$)

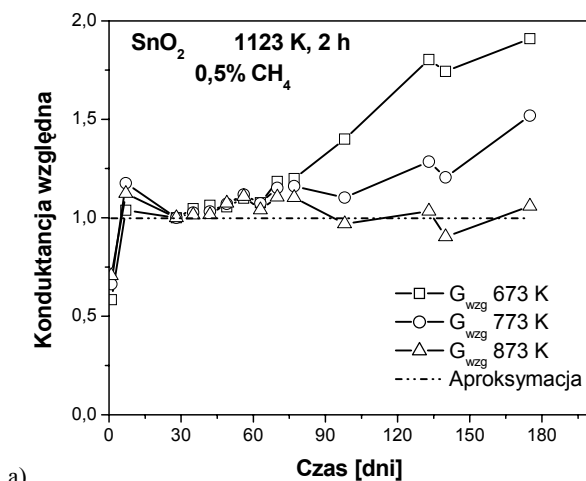


c)

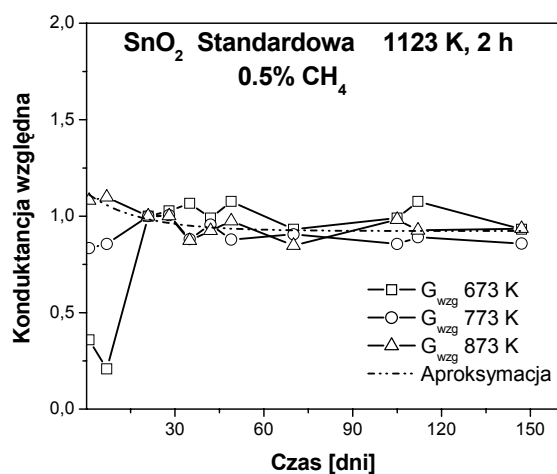
Wpływ preparatyki wyraźnie jest widoczny na krzywych termostymulowanej konduktancji w zakresie niskich temperatur. Preparatyka powoduje różnice zarówno w konduktancji względnej, jak i w czułości względnej (rys. 7.5).

Oba dwutlenki cyny zachowują się odmiennie w procesie starzenia. Konduktancja względna SnO₂ syntezowanego metodą Okazaki w niskich temperaturach się zwiększa, natomiast otrzymywanego metodą standardową we wszystkich temperaturach pomiaru jest w przybliżeniu stała. Powodem tego jest różnica w krystaliczności tego

materiału. Dwutlenek cyny otrzymany metodą Okazaki charakteryzuje się małym rozmiarem krystalitów ($d_{sr} = 30$ nm). Otrzymany metodą standardową jest zbudowany z krystalitów o średnim rozmiarze około 150 nm. Drobnokrystaliczny dwutlenek cyny podczas procesu starzenia łatwiej ulega rekryształizacji – zwiększa się średni rozmiar krystalitów oraz poprawia się jakość połączeń międzyziarnowych (szybek).



a)

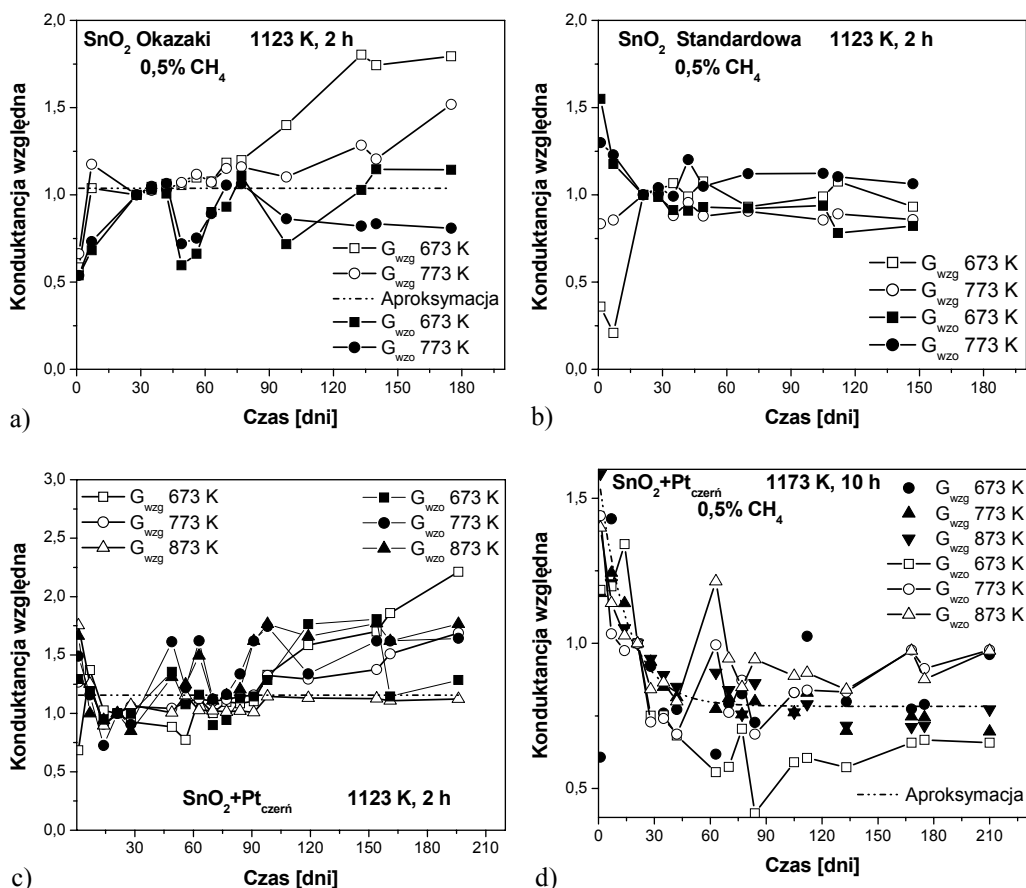


b)

Rys. 7.5. Zmiany konduktancji względnej dwutlenku cyny preparowanego metodą:
a) Okazaki, b) standardową

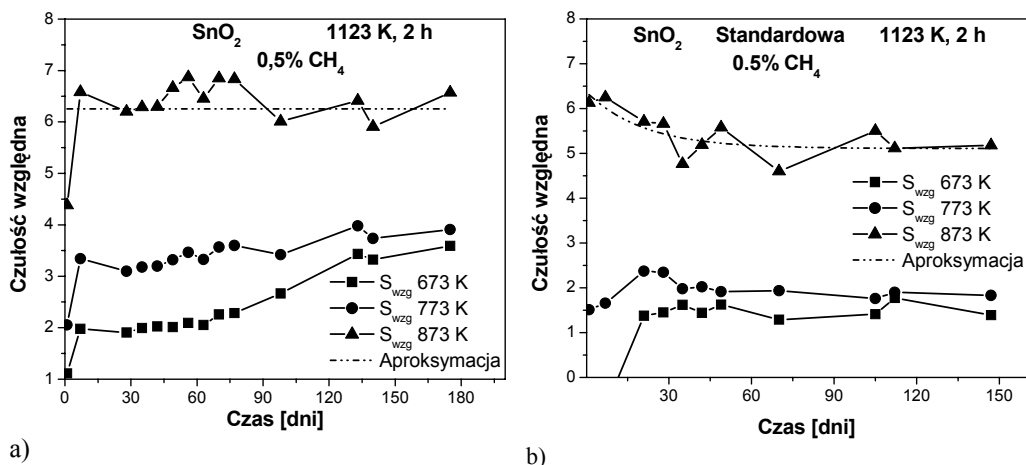
W temperaturze detekcji metanu (około 873 K) w wyniku reakcji utleniania CH_4 elektrony są oddawane do pasma przewodnictwa SnO_2 , powodując zwiększenie koncentracji elektronów n_b . Maleje szerokość warstwy zubożonej (L_D – efektywna długość Debye'a) wyrażona zależnością (2.5). Ta zmiana jest tak duża, że zmiany rezy-

stancji, spowodowane rekrytalizacją materiału, są mało istotne w tym przedziale czasowym. W niższych temperaturach znacznie zmniejsza się szybkość reakcji utleniania metanu i zwiększa szerokość warstwy zubożonej. Dlatego w tych temperaturach wzrost stopnia krystaliczności materiału i poprawa jakości szybek w czasie będzie powodować zwiększenie konduktancji względnej. Świadczą o tym zmiany konduktancji względnej podczas starzenia w powietrzu, zdefiniowanej analogicznie do konduktancji względnej w gazie, oraz zmiany konduktancji w funkcji temperatury wypalania (rys. 7.6). W powietrzu syntetycznym konduktancja względna w niższych temperaturach jest podobna do przebiegu w 873 K, niezależnie od materiału (rys. 7.6a, b). Efekt wzrostu konduktancji w niższych temperaturach jest obserwowany również w materiałach gazoczułych wypalanych w wyższej temperaturze i w znacznie dłuższym czasie (rys. 7.6c, d).



Rys. 7.6. Zmiany konduktancji względnej w gazie i atmosferze otoczenia podczas procesu starzenia warstw gazoczułych: a) SnO₂ drobnokrystalicznego, b) SnO₂ grubokrystalicznego oraz SnO₂ domieszkowanego czernią platynową wypalane c) w 1123 K w czasie 2 h, d) w 1173 K w czasie 10 h (duże rozrzuty wyników pomiarowych w powietrzu są wynikiem zmian składu powietrza syntetycznego)

Takie zachowanie się konduktancji podczas długoczasowych badań znajduje swoje odzwierciedlenie w przebiegu czułości względnej (rys. 7.7).

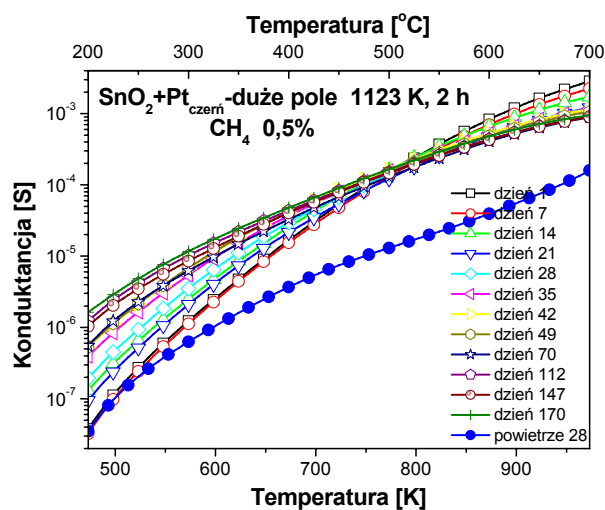


Rys. 7.7. Zmiany czułości względnej dwutlenku cyny preparowanego metodą:
a) Okazaki, b) standardową

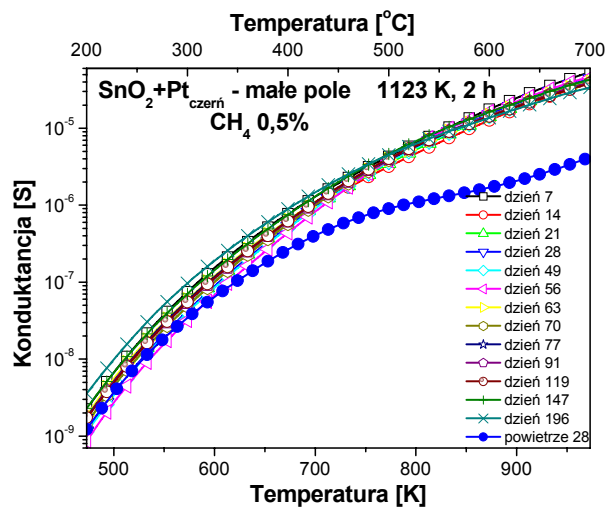
W pierwszym okresie starzenia ustala się wartość dwóch funkcji: $f(c_i)$ – określającej wpływ składu mieszaniny gazowej na szybkość reakcji, oraz $f_{sc}(c_i)$ – określającej zależność szybkości reakcji od stanu materiału gazoczułego (struktura, skład, liczba centrów aktywnych). Czas ustalania się stanu stacjonarnego reakcji chemicznych zachodzących na powierzchni polikrystalicznego SnO₂ zależy od temperatury, stałych szybkości adsorpcji i desorpcji oraz ciśnienia parcyjnego substancji ulegających sorpcji. Biorąc pod uwagę, że parametry te bardzo szybko osiągają wartość ustaloną, ustalanie się zatem funkcji $f(c_i)$ w temperaturze 873 K nie powoduje różnic w czasach ustalania się stanu stacjonarnego. W tym okresie pracy czujnika ustalają się również: skład, struktura i topografia warstw powierzchniowych. W temperaturze 873 K procesy te związane są między innymi z dyfuzją tlenu z objętości do powierzchni [92, 202, 192] (rozd. 4.). To powoduje, że okres dochodzenia do stanu stacjonarnego warstwy gazoczułej o większym średnim rozmiarze krystalitów jest dłuższy. Nieznaczne różnice w poziomie czułości obu materiałów (dla tej samej temperatury) są spowodowane różną wielkością krystalitów [173].

Duży wpływ na stabilność czujników ma rozkład temperatury w obrębie warstwy czynnej. Zmiany konduktancji czujników, w których obszar warstwy czynnej jest równy obszarowi grzejnika – (duże pole, rozdz. 6) są zdecydowanie większe niż w czujnikach, w których warstwa czynna znajduje się w obszarze o jednakowej temperaturze (małe pole, rys. 7.8). Różnice te są wynikiem oddziaływania produktów reakcji, szczególnie wody, z obszarami chłodniejszymi warstwy gazoczułej [314, rozdz. 5.]. Ponadto konduktancja czujników w gazie oraz w powietrzu w zakresie

niskich temperatur zwiększa się w czasie, w zakresie wyższych temperatur natomiast maleje. Istnieje zatem obszar, w którym krzywe zależności konduktancji przecinają się i dla tego obszaru względne zmiany konduktancji i czułości są najmniejsze.



a)



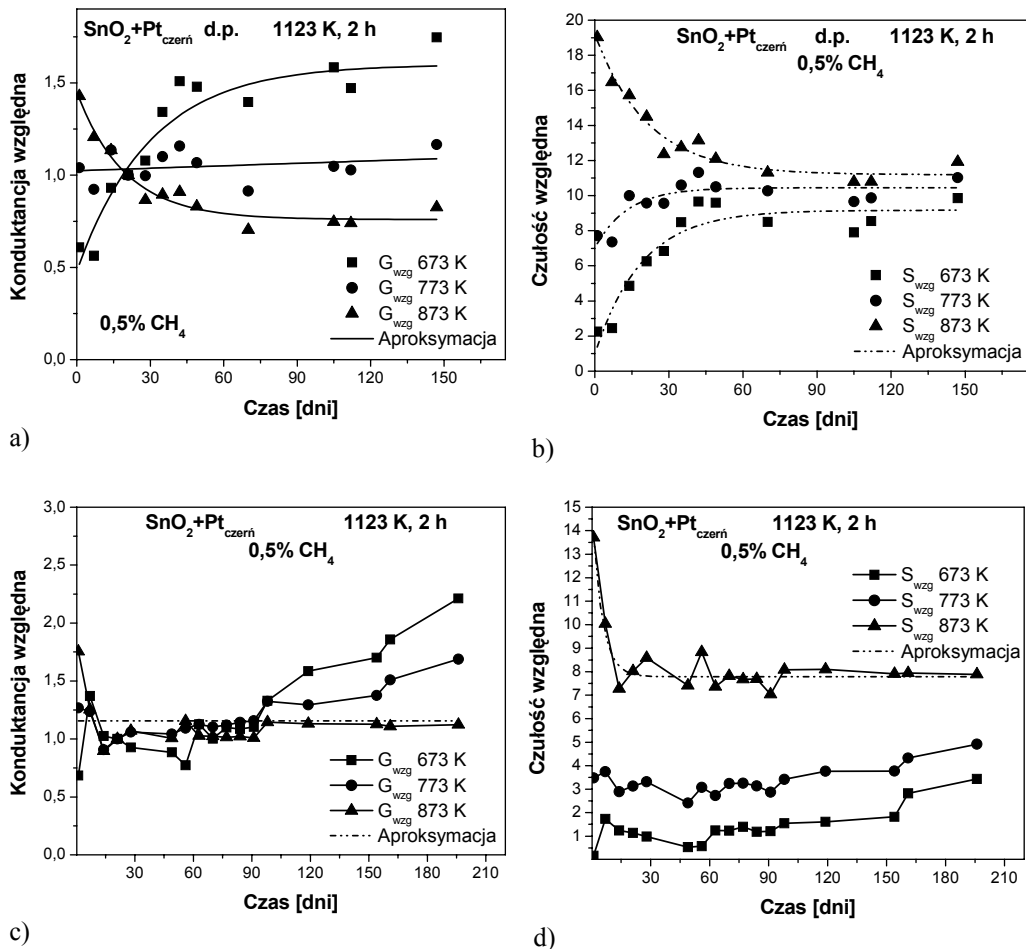
b)

Rys. 7.8. Zmiany konduktancji czujników o różnej konstrukcji podczas badań długoczasowych:

a) duże pole (d.p.) – obszar warstwy czynnej równy obszarowi grzejnika
(duży gradient temperatury w obrębie warstwy czynnej),

b) małe pole (m.p.) – obszar warstwy czynnej znacznie mniejszy niż obszar grzejnika
(bardzo mały gradient temperatury w obrębie warstwy czynnej)

Wyznaczone dla obu konstrukcji wartości względnej konduktancji i czułości bardzo wyraźnie ukazują wpływ rozkładu temperatury na zmianę parametrów sensora w czasie (rys. 7.9).

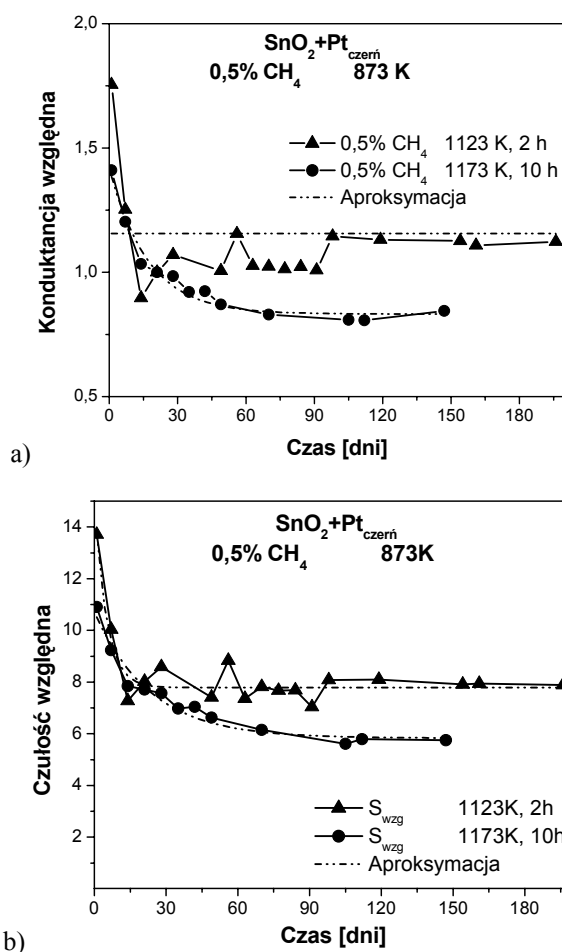


Rys. 7.9. Zmiany względnych parametrów – konduktancji i czułości dla czujników: a), b) z dużym obszarem warstwy czynnej (d.p.); c), d) z małym obszarem warstwy czynnej (m.p.)

Czujnik, w którym występuje duży gradient temperatury w obszarze warstwy czynnej osiąga ustalone wartości parametrów po bardzo długim czasie (około 50 dni). Warto jednak zauważyć, że przez następne 100 dni nie występują istotne zmiany jego parametrów (rys. 7.9b).

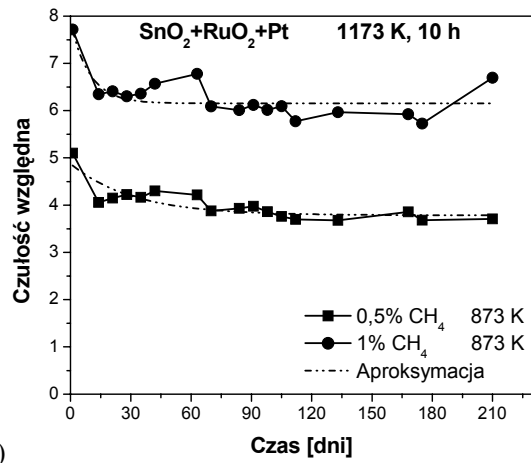
Czujnik, w którym obszar warstwy czynnej ma jednakową temperaturę, charakteryzuje się dużą stabilnością tylko w temperaturze około 873 K. W niższych temperaturach jego parametry ulegają wyraźnym zmianom w czasie (rys. 7.9c, d). Wzrost tem-

peratury i czasu wypalania warstwy gazoczułej powodował spadek stabilności, zarówno w atmosferze metanu, jak i w atmosferze otoczenia (rys. 7.10a, b). Jest on spowodowany bardzo wyraźnym wydłużeniem czasu potrzebnego do osiągnięcia stanu stacjonarnego (I okres). Obserwowany efekt może być spowodowany wzrostem krystalitów podczas wypalania w takich warunkach (1173 K, 10 h) i jest analogiczny do obserwowanego w czystym SnO₂ syntezowanym różnymi metodami.

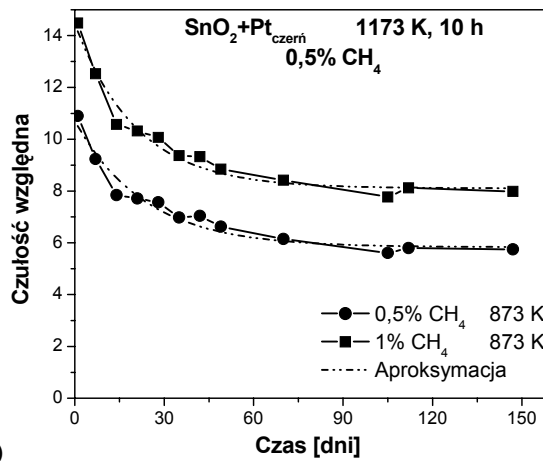


Rys. 7.10. Wpływ warunków wypalania na parametry czujnika:
a) konduktancję względną, b) czulość względną w procesie starzenia

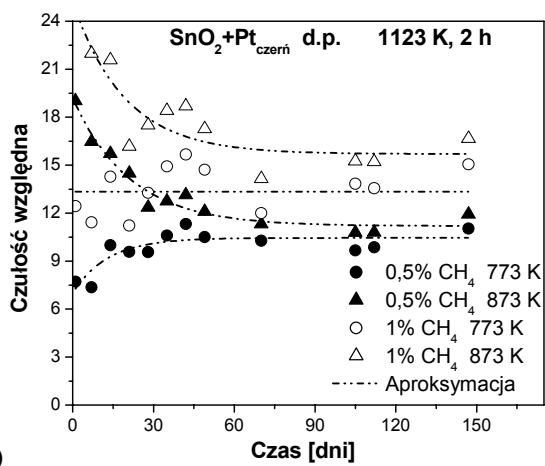
W temperaturze pracy czujników (około 870 K), niezależnie od rodzaju zastosowanego materiału gazoczułego, zmiany względnej czulości i względnej konduktancji w czasie nie zależały od koncentracji gazu w atmosferze otoczenia (rys. 7.11) z wyjątkiem czujnika o dużym polu (rys. 7.11c).



a)



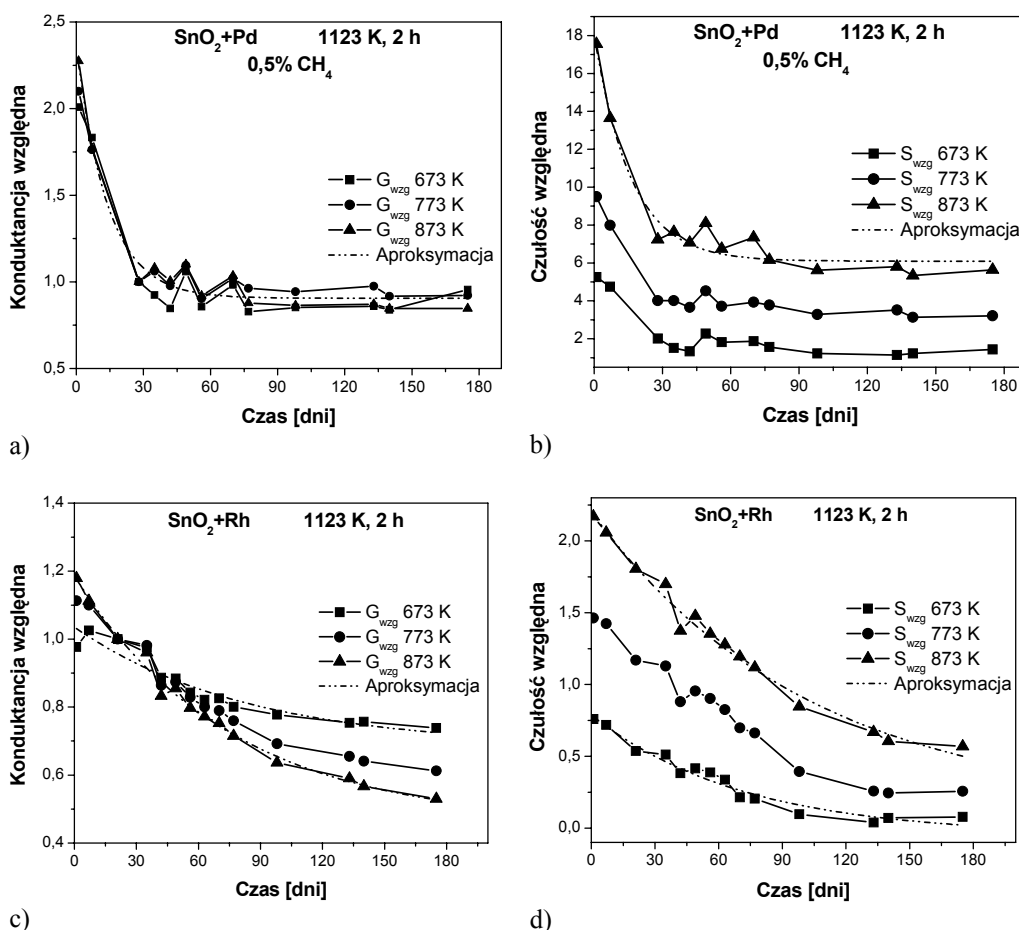
b)



c)

Rys. 7.11. Wpływ koncentracji metanu i temperatury detekcji na czasową zależność czułości względnej

Duży wpływ na parametry czujników podczas procesu starzenia miał rodzaj stosowanych domieszek modyfikujących właściwości podstawowego materiału gazoczułego (rys. 7.10, 7.11, 7.12, tab. 7.3).



Rys. 7.12. Wpływ domieszki modyfikującej dwutlenek cyny na czułość względną i konduktancję względną czujników:
 a), b) – nasączonych palladem; c), d) – nasączonych rodem

Dezaktywacja warstwy czynnej, czyli spadek sprawności części receptorowej czujnika, spowodowany jest zmniejszaniem się liczby centrów aktywnych. Powodem tego jest obecność w atmosferze pracy czujników śladowych ilości substancji szkodliwych (trucizn) o dużym powinowactwie chemicznym do centrów aktywnych materiału gazoczułego.

Tabela 7.3. Zależność parametrów starzenia od rodzaju warstwy gazoczułej

Skład	Domieszka	T_{wyp} K	τ_{wyp} h	Czas I okresu dni	$G_{g\%}$ %	$S_{g\%}$ %
SnO ₂ – Okazaki	–	1123	2	21		
SnO ₂ – stand.	–	1123	2	21	1,5	1,5
SnO ₂ +Pt _{czerń}	Pt	1123	2	0 lub 100*	1	1,5
SnO ₂ +Pt _{czerń}	Pt	1173	10	35	3	3
SnO ₂ +Pd	Pd	1123	2	21	3	4
SnO ₂ +RuO ₂ +Pt	RuO ₂ , Pt	1173	10	14	0,3	1,8
SnO ₂ +Rh	Rh	1123	2	0	8	13

*) konstrukcja d.p. – „duże pole”

Powolny spadek czułości może wystąpić również wskutek rekrytalizacji materiału gazoczułego powodującej zmniejszenie wielkości powierzchni właściwej, a co za tym idzie zmniejszenie liczby centrów aktywnych. Wzrost wielkości krystalitów może prowadzić do zmian w części aktuatorowej – mniejsza liczba barier międzyziarnowych spowoduje zwiększenie konduktancji nie spowodowany obecnością oznaczanego gazu. Oba te procesy występują równocześnie, wobec tego trudno je rozróżnić.

PODSUMOWANIE

Jednym z najważniejszych parametrów czujnika jest jego stabilność. Parametr ten jest szczególnie istotny przy doborze czujników do pracy w matrycach czujnikowych czy też w nosach elektronicznych. Wymaga się, aby dryft ich parametrów był jak najmniejszy. Ze względu na konstrukcję czujników grubowarstwowych oraz warunki ich pracy dryft ich parametrów może być powodowany przez elektrody, grzejniki, filtry i warstwy gazoczułe.

Powszechnie stosowane w chemicznych rezystancyjnych czujnikach gazu elektrody złote są materiałem bardzo stabilnym w kontakcie z dwutlenkiem cyny [317], ponadto nie wykazują właściwości katalitycznych [42].

Kolejnym bardzo ważnym elementem wpływającym na stabilność czujnika jest grzejnik. Poprawnie zaprojektowane i wykonane techniką warstw grubych grzejniki są bardzo stabilnym elementem czujników półprzewodnikowych. Maksymalne różnice w wartościach rezystancji grzejników pracujących w temperaturze 873 K w sposób ciągły nie przekraczają 2,3% w ciągu jednego roku.

Czujniki rezystancyjne pracują w trudniejszych warunkach niż typowe katalizatory procesów chemicznych. Elementem, który jest najbardziej narażony na działanie tych warunków, jest materiał gazoczuły. Procesy starzeniowe zachodzące podczas pracy czujników powodują zmiany parametrów zarówno części receptorowej, jak i aktuatorowej.

Zaobserwowano dwa obszary zmian parametrów czujnika. W pierwszym obszarze starzenia czujnik dochodzi do stanu stacjonarnego. Po tym okresie ustala się stan materiału gazoczułego różny od stanu wyjściowego. Drugi obszar to czas właściwej pracy czujnika. W idealnych układach parametry czujnika nie powinny zmieniać się w tym czasie. W układach rzeczywistych zachodzi jednak proces dezaktywacji warstwy gazoczułej, spowodowany między innymi zmianami mikrostruktury wskutek rekrytalizacji i blokowaniem centrów aktywnych zanieczyszczeniami atmosfery. Czas trwania pierwszego okresu, jak również szybkość zmian starzeniowych we właściwym obszarze pracy czujnika, zależał od:

- ◆ konstrukcji czujnika, szczególnie rozkładu temperatury w obszarze warstwy czynnej,
- ◆ metody otrzymywania materiału gazoczułego,
- ◆ rodzaju domieszki modyfikującej,
- ◆ metody domieszkowania podstawowego materiału gazoczułego.

Zmiany starzeniowe zależały bardzo silnie od temperatury pomiaru. Kierunek tych zmian był inny dla zakresu niskich temperatur pomiaru niż dla zakresu temperatur wysokich. Podczas pracy czujników w zakresie niskich temperatur ich konduktancja wzrastała w czasie z różną szybkością, natomiast w zakresie wysokich temperatur zazwyczaj malała.

Przeprowadzone na Wydziale Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki badania wykazały, że wykonane grubowarstwowe czujniki na bazie dwutlenku cyny syntezowanego charakteryzują się bardzo dobrą stabilnością. Procentowe zmiany konduktancji oraz czułości pokazały, że najmniejszymi zmianami starzeniowymi charakteryzowały się czujniki wykonane na bazie czystego dwutlenku cyny oraz SnO_2 domieszkowanego czernią platynową lub dwutlenkiem rutenu i platyną w procesie nasączenia. Wyniki badań długoczasowych potwierdziły poprawność konstrukcji grubowarstwowych czujników półprzewodnikowych i dobrą jakość materiału gazoczułego.

8. WNIOSKI KOŃCOWE

Problemy związane z otrzymywaniem i pełnym opisem działania chemicznych rezystancyjnych czujników gazu wynikają głównie z niedoskonałości opisu zjawisk fizykochemicznych, na zasadzie których one działają. Od odkrycia przez Brattaina i Bardeena w 1952 roku gazoczułych właściwości germanu [36] do pierwszego praktycznego ich wykorzystania minęło dziesięć lat, a od tego momentu mijają kolejne 43 lata. Nadal jednak najistotniejsze problemy związane z detekcją gazów za pomocą rezystancyjnych czujników nie są w pełni rozwiązane. Problemem wciąż jest zbyt mała selektywność, zwłaszcza zbyt silny wpływ pary wodnej i niezadowalająca stabilność tych elementów. W atmosferze zawierającej cząsteczki wody w temperaturach poniżej optymalnej temperatury sorpcji tego związku zawsze należy się liczyć z jej wpływem na wskazania czujnika. Problem ten można ominąć, konstruując wielowarstwowe struktury czujnikowe, zbudowane z materiałów gazoczułych, charakteryzujących się różnym stopniem powinowactwa do molekuł wody, lub stosując materiały, które oddziałują z oznaczanym gazem powyżej temperatury maksymalnej adsorpcji wody.

Stabilność długoczasową natomiast osiąga się przez poprawne projektowanie i dokładne wykonanie całej konstrukcji czujnika. Badania autora przeprowadzone w Katedrze Elektroniki i Fotoniki WEMIF Politechniki Wrocławskiej wykazały, że takie sensory charakteryzują się stabilnością nie gorszą niż czujniki komercyjne. Jak wynika z tych prac, poprawę stabilności można uzyskać dzięki konstruowaniu układów wielowarstwowych o różnej aktywności.

Analizując problemy występujące w innych grupach czujników gazu niż półprzewodnikowe, np. w czujnikach elektrochemicznych czy w czujnikach z akustyczną falą powierzchniową (SAW), można zauważyć, że również tam pojawiają się problemy z selektywnością. Mimo niepodważalnych zalet sensorów elektrochemicznych, akustycznych (BAW, SAW), kalorymetrycznych itp., czujniki rezystancyjne pełnią wiodącą rolę w detekcji gazów. W tym między innymi w pracach nad konstrukcją tzw. nosów elektronicznych (e-nosów). Do konstruowania e-nosów poszukuje się jak najbardziej różniących się parametrami, stabilnych, ale prostych w działaniu czujników. Problemy stabilności, selektywności dotyczą również biosensorów, w których szczególnie trudny jest problem immobilizacji materiału biologicznego. W zastosowaniach klinicznych od biosensorów wymaga się dużej precyzji, stabilności oraz braku nega-

tywnego wpływu na stan pacjenta. Wymagania te z kolei podnoszą ich koszty ekonomiczne.

W literaturze można spotkać doniesienia, że rezystancyjne czujniki półprzewodnikowe są odpowiednie do detekcji gazów o dużej koncentracji, czujniki elektrochemiczne natomiast do detekcji gazów o małej prężności cząstkowej. Wydaje się jednak, że jest to zbyt duże uogólnienie, gdyż pewne gazy bardzo silnie zmieniają rezystancję czujników, np. związki siarki na minus drugim stopniu utlenienia. Z pewnością bardzo ważną cechą rezystancyjnych półprzewodnikowych czujników gazu jest prostota ich konstrukcji oraz niewielki koszt wytwarzania.

W ostatnich latach obserwuje się powrót do poszukiwań materiałów odpowiadających selektywnie na określony czynnik. Niezależnie jednak od zastosowanego materiału gazoczułego, zasada działania czujników, czyli oddziaływanie katalityczne powierzchni z oznaczanym gazem, najczęściej przy udziale tlenu, pozostaje taka sama. Dlatego trudno oczekiwać na tej drodze absolutnego rozwiązania problemu selektywności, ale można uzyskać wyraźną jej poprawę, o czym świadczą prace autora. Przykładem może być selektywna odpowiedź trójfazowej kompozycji gazoczułej zawierającej dwutlenek cyny, dwutlenek rutenu i platynę. Jedną z obiecujących nowych dróg jest wytwarzanie wielowarstwowych struktur czujnikowych. Zdaniem autora wyniki wieloletnich badań nad technologią, konstrukcją, właściwościami fizykochemicznymi, elektrycznymi, katalitycznymi i stabilnością chemicznych półprzewodnikowych czujników gazu pokazują, że prace nad tymi elementami wnoszą nowe wartości do rozwoju mikroelektroniki. Przekonanie autora jest oparte na interesujących wynikach badań własnych i dogłębnej analizie literatury dotyczącej przedmiotu niniejszej rozprawy. Pozwoliły one porządkować wiadomości dotyczące wpływu różnych czynników, szczególnie pary wodnej, na podstawowe parametry czujnika. Ważne jest podkreślenie i wyjaśnienie, że proces detekcji gazów w czujnikach rezystancyjnych opiera się na zjawisku katalizy heterogenicznej. Półprzewodnikowy materiał gazoczuły pełni rolę katalizatora w tego rodzaju elementach elektronicznych, a o jego parametrach decydują te same czynniki, które decydują o jakości materiału katalizatora. W praktyce problem jest bardziej złożony, gdyż czujnik jest zbudowany z dwóch części – receptorowej (chemicznie aktywnej) i aktuatorowej, między którymi zachodzi sprzężenie zwrotne. Modyfikując właściwości materiału gazoczułego odpowiadające za poprawność działania części akceptorowej wpływa się również na parametry części aktuatorowej. Dlatego też wymagane jest kompleksowe badanie obejmujące nie tylko poprawę własności materiału gazoczułego, ale również optymalizację wszystkich elementów czujnika.

Badania autora realizowane samodzielnie lub prowadzone przy jego istotnym udziale obejmowały:

- ♦ opracowanie preparatyki proszków gazoczułych na bazie czystego dwutlenku cyny,
- ♦ opracowanie metod modyfikowania różnymi domieszkami – zarówno metalicznymi, jak i niemetalicznymi – właściwości proszków gazoczułych,
- ♦ opracowanie kompozycji gazoczułej anomalnie odpowiadającej na gazy redukujące w atmosferze otoczenia,

- ◆ opracowanie stabilnej konstrukcji rezystancyjnego czujnika gazów,
- ◆ opracowanie konstrukcji wielowarstwowego czujnika z warstwą aktywną chemicznie jako filtrem,
 - ◆ ocenę makro- i mikrostruktury proszków i warstw gazoczułych w zależności od rodzaju materiałów i parametrów technologicznych,
 - ◆ ocenę redukowalności dwutlenku cyny i wpływu domieszkowania na ten proces,
 - ◆ ocenę wpływu domieszki modyfikującej właściwości gazoczułe SnO₂ na jakość i moc centrów aktywnych na jego powierzchni,
 - ◆ analizę zjawisk zachodzących w grubowarstwowym czujnikach gazu podczas starzenia,
 - ◆ analizę zjawisk zachodzących w półprzewodnikowych czujnikach gazu w funkcji temperatury i składu atmosfery otoczenia.

W niniejszej pracy przedstawiono najistotniejsze osiągnięcia autora. Realizacja badań i uzyskanie wyników ważnych zarówno z poznawczego punktu widzenia, jak i z punktu widzenia ich aplikacji (np. w nosach elektronicznych) nie byłoby oczywiście możliwe bez udziału osób współpracujących z autorem. Do najważniejszych osiągnięć autora należy zaliczyć:

- ◆ opracowanie zoptymalizowanej konstrukcji grubowarstwowego czujnika o bardzo dobrym rozkładzie temperatury w obszarze warstwy czynnej i bardzo dobrej stabilności,
- ◆ wykazanie, że dla każdego gazu i określonej kompozycji gazoczułej istnieje odpowiednia optymalna temperatura pracy,
- ◆ opracowanie konstrukcji czujników na bazie kompozycji ceramika–metal, w której nie obserwuje się wpływu wody na wskazania czujnika; możliwe jest to dzięki zaprojektowaniu stabilnej konstrukcji czujnika z równomiernym rozkładem temperatury w obszarze warstwy czynnej,
- ◆ opracowanie czujnika rezystancyjnego gazów w technologii LTCC (pierwszego w świecie),
 - ◆ wyjaśnienie zjawiska anomalnej odpowiedzi w czujnikach zawierających jednofazowy układ Sn–Ce–Rh–O jako materiał gazoczuły (po raz pierwszy w literaturze),
 - ◆ wyjaśnienie wpływu wody na wskazania czujnika metanu i tlenku węgla,
 - ◆ opracowanie odpowiedniej konstrukcji pozwalającej na selektywne rozróżnianie CO i metanu (po raz pierwszy w literaturze),
 - ◆ wykazanie, że stabilność chemicznych rezystancyjnych czujników bardzo mocno zależy od rodzaju domieszki modyfikującej właściwości podstawowego materiału gazoczułego,
 - ◆ wykazanie, że w wielowarstwowym strukturach możliwa jest nie tylko poprawa selektywności, ale również poprawa stabilności (po raz pierwszy w literaturze).

Autor jest przekonany, że zagadnienia rozwiązane w niniejszej pracy odegrają znaczącą rolę w projektowaniu i wytwarzaniu chemicznych półprzewodnikowych czujników gazu oraz będą stanowiły impuls do dalszych badań nad rezystancyjnymi czujnikami gazów.

LITERATURA

- [1] Advani G.N., Beard R., Nanis L., *Gas measurement method*, U.S. Patent 4399684, 1983.
- [2] Advani G.N., Komem Y., Hasenkopf J., Jordan A.G., *Improved performance of SnO₂ thin-film sensors due to gold diffusion*, Sensors and Actuators, 2, 1981, s. 139–147.
- [3] Alam M.J., Cameron D.C., *Optical and electrical properties of transparent conductive ITO thin films deposited by sol-gel process*, Thin Solid Films, 377–378, 2000, s. 455–459.
- [4] Albonetti S., Blanchard G., Burattin P., Cavani F., Masetti S., Trifiro A., *Propane ammoxidation to acrylonitrile over a tin-based mixed-oxide catalyst*, Catalysis Today, 42, 1998, s. 283–295.
- [5] Althainz P., Goschnick J., Ehrmann S., Ache H.J., *Multisensor microsystem for contaminants in air*, Sensors and Actuators B, 33, 1996, s. 72–76.
- [6] Ambrazevicine V., Kaldikas A., Grebinskij S., Mitronas A., Tvardauskas H., *Gas-sensing properties of chemically deposited SnO_x films doped with Pt and Sb*, Sensors and Actuators, 17, 1993, s. 27–33.
- [7] Amjoud M.B., Maury F., Soukane S., Duverneuill P., *Making of specific electrodes by CVD*, Surface and Coatings Technology, 100–101, 1998, s. 169–172.
- [8] Angelis de L., Riva R., *Selectivity and stability of a tin dioxide sensor for methane*, Sensors and Actuators B, 28, 1995, s. 25–29.
- [9] Anton M., Büdy B., *The influence of rhodium on SnO₂-CO gas sensor*, Sensors and Actuators B, 18–19, 1994, s. 500–501.
- [10] Antunes S.R.M., Santos J.D., Antunes A.C., Longo E., Varela J.A., *MNDO theoretical study of ethanol decomposition process on SnO₂ surface*, Journal of Molecular Structure (Theochem), 357, 1995, s. 153–159.
- [11] Aricò A.S., Poltarzewski Z., Kim H., Morana A., Giordano N., Antonucci V., *Investigation of a carbon-susorted quaternary Pt-Ru-Sn-W catalyst for direct methanol fuel cells*, Journal of Power Sources, 55, 1995, s. 159–166.
- [12] Armstrong N.R., Carter C., Donley C., Simmonds A., Lee P., Brumbach M. et al., *Interface modification of ITO thin films: organic photovoltaic cells*, Thin Solid Films, 445, 2003, s. 342–352.
- [13] Aslam M., Chaudhary V.A., Mulla I.S., Saikar S.R., Mandale A.B., Belhekar A.A., Vijayamohan K., *A highly selective ammonia gas sensor using surface-ruthenated zinc oxide*, Sensors and Actuators A, 75, 1999, s. 162–167.
- [14] Barbarat Ph., Matar S.F., *First-principles investigations of the electronic, optical and chemical bonding properties of SnO₂*, Computational Materials Science, 10, 1998, s. 368–372.

- [15] Barret P., *Kinetyka chemiczna w układach heterogenicznych*, PWN, Warszawa 1979.
- [16] Bârsan N., *Conduction models in gas-sensing SnO₂ layers – grain size effect and ambient atmosphere influence*, Sensors and Actuators B, 17, 1994, s. 241–246.
- [17] Bârsan N., Grigorovici R., Ionescu R., Motronea M., Vancu A., *Mechanism of gas detection in polycrystalline thick film gas sensors*, Thin Solid Films, 171, 1989, s. 53–63.
- [18] Bârsan N., Ionescu R., *The mechanism of the interaction between CO and the SnO₂ surface – the role of water vapor*, Sensors and Actuators B, 12, 1993, s. 71–75.
- [19] Bârsan N., Pentia E., Schweizer-Berberich M., Diéguez A., Romano-Rodriguez A., Weimar U., *Nanocrystalline tin dioxide gas sensors to monitor CO and NO₂: the effect of Pt and Pd surface doping*, Proc. 6th Int Meeting on Chemical Sensors, Gaithersburg (USA) 1996, s. 257–261.
- [20] Bârsan N., Schweizer-Berberich M., Göpel W., *Fundamental and practical aspects in the design of nanoscaled SnO₂ sensors: a status report*, Fresenius J. Anal. Chem., 365, 1999, s. 287–304.
- [21] Bârsan N., Stetter J.R., Findlay M., Göpel W., *High performance gas sensing of CO: comparative tests for (SnO₂-based) semiconducting and for electrochemical sensors*, Sensors and Actuators B, 66, 2000, s. 31–33.
- [22] Bârsan N., Tomescu A., *The temperature dependence of the response of SnO₂ based gas sensing layers to O₂, CH₄ and CO*, Sensors and Actuators B, 26–27, 1995, s. 45–48.
- [23] Bârsan N., Weimar U., *Understanding the fundamental principles of metal oxide based gas sensors; the example of CO sensing with sensors in the presence of humidity*, J. Phys.: Condens. Matter, 15, 2003, s. R813–R839.
- [24] Barthomauf D., *Catalysis on solid bases or super bases*, Proc. DGMK – Conference, Berlin, March 14–15, 1996, s. 65–77.
- [25] Bauer M., Bârsan N., Ingrisich K., Zesenfeld A., Denk I., Schumann B., Weimar U., Göpel W., *Influence of measuring voltage and geometry of the sensing layer on the characteristics of thick film SnO₂ gas sensors*, Proc. 11th European Microelectronics Conference, Venice, May 1997, s. 37–44.
- [26] Bâk T., Nowotny J., Rekas M., Sorrell C.C., *Dynamics of solid-state cell for CO₂ monitoring*, Solid State Ionics, 152–153, 2002, s. 823–826.
- [27] Becker Th., Ahlers S., Bosch V., Braunmühl Chr., Müller G., Kieseletter O., *Gas sensing properties of thin- and thick-film tin-oxide materials*, Sensors and Actuators B, 77, 2001, s. 55–61.
- [28] Beher G., Fliegel W., *Electrical properties and improvement of the gas sensitivity in multiple-doped SnO₂*, Sensors and Actuators B, 26–27, 1995, s. 33–37.
- [29] Berlicki T.M., Murawski E., Muszyński M., Osadnik S.J., Prociów E.L., *Thermoelement humidity sensor*, Sensors and Actuators A, 64, 1998, s. 213–217.
- [30] Bernal S., Cauqui M.A., Cifredo G.A., Gatica J.M., Larese C., Perez Omil J.A., *Chemical and microstructural investigation of Pt/CeO₂ catalysts reduced at temperatures ranging from 473 to 973 K*, Catalysis Today, 29, 1996, s. 77–81.
- [31] Bernède J.C., Marsilliac S., *Band alignment at the interface of a SnO₂/γ-In₂O₃ heterojunction*, Materials Research Bulletin, 32, 1997, s. 1193–1200.
- [32] Bertran E., Corbella C., Vives M., Pinyol A., Person C., Porqueras I., *RF sputtering deposition of Ag/ITO coatings at room temperature*, Solid State Ionics, 165, 2003, s. 139–148.

- [33] Bielański A., Haber J., *Oxygen in catalysis on transition metal oxides*, Catal. Rev. Sci. Eng., 19, 1979, s. 1–7.
- [34] Bielański A., *Podstawy chemii nieorganicznej*, PWN, Warszawa 1994.
- [35] Bocser J., Licznarski B.W., Nitsch K., Szostek W., Tankiewicz S., *Thermostimulated conductance measurements of the thick film sensors based on SnO₂*, Proc. Workshop on Thick and Thin Film Sensors and Their Application in Ecology, Szklarska Poręba 1994, s. 150–153.
- [36] Brattain W.H., Bardeen J., *Surface properties of germanium*, Bell Syst. Tech. J., 32, 1952, s. 1–9.
- [37] Brezmes J., Ferreras B., Llobet E., Vilanova X., Correig X., *Neural network based electronic nose for the classification of aromatic species*, Analytica Chimica Acta, 348, 1997, s. 503–509.
- [38] Brignell J.E., White N.M., Cranny A.W.J., *Sensor applications of thick-film technology*, IEE Proceedings, 135, 1988, s. 77–84.
- [39] Brousse T., Schleich D.M., *Sprayed and thermally evaporated SnO₂ thin films for ethanol sensors*, Sensors and Actuators B, 31, 1996, s. 77–79.
- [40] Cabot A., Arbiol J., Cornet A., Morante J.R., Fanglin Chen, Meilin Liu, *Mesoporous catalytic filters for semiconductor gas sensors*, Thin Solid Films, 436, 2003, s. 64–69.
- [41] Cabot A., Diaz R., Vila A., Morante J.R., *Correlation between CO sensor response and catalytic conversion using SnO₂ nanoparticles modified with noble metal additives*, Proc. 16th European Conference on Solid-State Transducers, Prague, September 2002, s. 1077–1080.
- [42] Cabot A., Diéguez A., Romano-Rodríguez, Morante J.R., Bärsan N., *Influence of the catalytic introduction A. Procedure on the nano-SnO₂ gas sensor performances. Where and how stay the catalytic atoms?*, Sensors and Actuators B, 79, 2001, s. 98–106.
- [43] Cantalini C., Sun H.T., Faccio M., Pelino M., Santucci S., Lozzi L., Passacantando M., *NO₂ sensitivity of WO₃ thin film obtained by high vacuum thermal evaporation*, Sensors and Actuators B, 31, 1996, s. 81–87.
- [44] Cao X., Cao L., Yao W., Ye X., *Influences of dopands on the electronic structure of SnO₂ thin films*, Thin Solid Films, 317, 1998, s. 443–445.
- [45] Capone S., Siciliano P., Quaranta F., Rella R., Epifani M., Vasanelli L., *Moisture influence and geometry effect of Au and Pt electrodes on CO sensing response of SnO₂ microsensors based on sol-gel thin film*, Sensors and Actuators B, 77, 2001, s. 503–511.
- [46] Cardinali G.C., Dori L., Maccagnani P., and Liberali V., *An integrated microstructure with temperature control for gas sensors*, Proc. 21st Int. Conf. on Microelectronics, MIEL'97, Niš (Yugoslavia), Sept. 1997, s. 515–518.
- [47] Carotta M.C., Dallara C., Martinelli G., Passari L., *CH₄ thick-film gas sensors: characterization and theoretical explanation*, Sensors and Actuators B, 3, 1991, s. 191–196.
- [48] Carotta M.C., Ferroni M., Gherardi S., Guidi V., Malagu C., Martinelli G., Sacerdoti M., Di Vona M.L., Licocchia S., Traversa E., *Thick-film gas sensors based on vanadium-titanium oxide powders prepared by sol-gel synthesis*, Journal of the European Ceramic Society, 24, 2004, s. 1409–1413
- [49] Carotta M.C., Ferroni M., Gnani D., Guidi V., Merli M., Martinelli G., Casale M.C., Notaro M., *Nanostructured pure and Nb-doped TiO₂ as thick film gas sensors for environmental monitoring*, Proc. Conf. Eurosensors XII, Sept. 1998, s. 637–641.

- [50] Castro M.S., Aldao C.M., *Prebreakdown conduction tin zinc oxide varistors: thermionic of tunnel currents and one-step or two-step conduction processes*, Appl. Phys. Lett., 63, 1993, s. 1077–1079.
- [51] Catalini C., Faccio M., Ferri G., Pelino M., *The influence of water vapour on carbon monoxide sensitivity of α -Fe₂O₃ microporous ceramic sensors*, Sensors and Actuators B, 18–19, 1994, s. 437–442.
- [52] Cavicchi R.E., Suehle J.S., Kreider K.G., Gaitan M., Chaparala P., *Optimized temperature-pulse sequences for the enhancement of chemically specific response patterns from micro-hotplate gas sensors*, Sensors and Actuators B, 33, 1996, s. 142–146.
- [53] Cavicchi R.E., Sukharev V., Semancik S., *Time-dependent conductance of Pd-dosed SnO₂ (110)*, Surface Science, 418, 1998, s. L81–L88.
- [54] Chang S.-C., *Oxygen chemisorption on tin oxide: correlation between electrical conductivity and EPR measurements*, J. Vac. Sci. Technol., 17, 1980, s. 366–342.
- [55] Chang S.-C., *Sensing mechanisms of thin film tin oxide*, Proc. Int. Meet. Chem. Sensors, Fukuoka, Japonia, Ed. Seiyama T., Kodansha, Elsevier, Tokyo, Amsterdam, 1983, s. 78–83.
- [56] Chang-Bin Lim, Seajin Oh, *Microstructure evolution and gas sensitivities of Pd-doped SnO₂-based sensor prepared by three different catalyst-addition processes*, Sensors and Actuators B, 30, 1996, s. 223–231.
- [57] Changpeng Li, Jinfeng Wang, Wenbin Su, Hongcun Chen, Wenxin Wang, Dexin Zhuang, *Investigation of electrical properties of SnO₂·Co₂O₃·Sb₂O₃ varistor system*, Physica B, 307, 2001, s. 1–8.
- [58] Chaonan Xu, Jun Tamaki, Norio Miura, Yamazoe N., *Grain size effects on gas sensitivity porous SnO₂ based elements*, Sensors and Actuators B, 3, 1991, s. 147–155.
- [59] Chavan S.P., Zubaidha P.K., Dantale S.W., Keshavaraja A., Ramaswamy A.V., Ravindranathan T., *Use of solid superacid (sulphated SnO₂) as efficient catalyst in facile transesterification of ketoesters*, Tetrahedron Letters, 37, 1996, s. 233–236.
- [60] Che M., Tench A.J., *Characterization and reactivity of mononuclear oxygen species on oxide surface*, Adv. Catal., 31, 1982, s. 77–133.
- [61] Chengyun Wang, Yuan Hu, Yitai Qian and Guwen Zhao, *A novel method to prepare nanocrystalline SnO₂*, Nanostructured Materials, 7, 1996, s. 421–427.
- [62] Cheong Hae-Won, Choi Jeong-Ja, Kim Heesook P., Kim Jong-Myong, Kim Jae-Mook and Churn Gil-Sung, *The role of additives in tin dioxide-based gas sensors*, Sensors and Actuators B, 9, 1992, s. 227–231.
- [63] Chiorino A., Ghiotti G., Carotta M.C., Martinelli G., *Electrical and spectroscopic characterization of SnO₂ and Pd-SnO₂ thick films studied as CO gas sensors*, Sensors and Actuators B, 47, 1998, s. 205–212.
- [64] Chon H., Pajares J., *Hall effect studies on oxygen chemisorption on zinc oxide*, J. Catal., 14, 1969, s. 257–260.
- [65] Chou Kan-Sen, Lee Tzy-Kuang, Liu Feng-Jiin, *Sensing mechanism of a porous ceramic as humidity sensor*, Sensors and Actuators B, 56, 1999, s. 106–111.
- [66] Chouhaid Naser, Prashant V. Kamat, Surat Hotchandani, *Photoelectrochemical behavior of coupled SnO₂/CdSe nanocrystalline semiconductor films*, J. Electroanalytical Chemistry, 420, 1997, s. 201–207.

- [67] Chul Han Kwon, Dong Hyun Yun, Hyung-Ki Hong, Seung-Ryeol Kim, Kyuchung Lee, Ho Yeon Lim, Ki Hyun Yoon, *Multi-layered thick-film gas sensor array for selective sensing by catalytic filtering technology*, Sensors and Actuators B, 65, 2000, s. 327–330.
- [68] Ciba J., Trojanowska J., Zołotajkin M., *Mała encyklopedia pierwiastków*, PWN, Warszawa 1996.
- [69] Cimino A., Molinari E., Cramarossa F., *Oxygen chemisorption and surface p-type behavior of zinc oxide powders*, J. Catal., 2, 4, 1963, s. 315–321.
- [70] Cirilli F., Kačiulis S., Mattogno G., Galdikas A., Mironas A., Senuliene D., Šetkus A., *Influence of Cu overlayer on the properties of SnO₂-based sensors*, Thin Solid Films, 315, 1998, s. 310–315.
- [71] Clifford P.K., Tuma D.T., *Characteristics of semiconductor gas sensors II. Transient response to temperature change*, Sensors and Actuators, 3, 1983, s. 255.
- [72] Coles G.S.V., Gallangher K.J., Watson J., *Fabrication and preliminary results on tin (IV)-oxide-based gas sensors*, Sensors and Actuators, 7, 1985, s. 89–96.
- [73] Comini E., Faglia G., Sberveglieri G., Li Y.X., Wlodarski W., Ghantasala M.K., *Sensitivity enhancement towards ethanol and methanol of TiO₂ films doped with Pt and Nb*, Sensors and Actuators B, 64, 2000, s. 169–174.
- [74] Costello de Lacy B.P.J., Ewen R.J., Guernion N., Ratcliffe N.M., *Highly sensitive mixed oxide sensors for the detection of ethanol*, Sensors and Actuators B, 87, 2002, s. 207–210.
- [75] Cotton F.A., Wilkinson G., Gaus P.L., *Chemia nieorganiczna – podstawy*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1995.
- [76] Cox D.F., Fryberger T.B., Semancik S., *Oxygen vacancies and defect electronic states on the SnO₂ (110) 1x1 surface*, Phys. Rev. B, 38, 1988, s. 2078–2083.
- [77] Davis B.H., Koegh R.A., Srinivasan K., *Sulfated zirconia as a hydrocarbon conversion catalyst*, Catalysis Today, 20, 1994, s. 219–257.
- [78] Dayan N.J., Sainkar S.R., Karekar R.N., Aiyer R.C., *Formulation and characterization of ZnO:Sb thick film gas sensors*, Thin Solid Films, 325, 1998, s. 255–258.
- [79] De G., Licciuli A., Massaro C., Quirini A., Rella R., Siciliano P., Vasanelli L., *Sol-gel derived pure and palladium activated tin oxide for gas-sensing applications*, Sensors and Actuators B, 55, 1999, s. 134–139.
- [80] De Pauli C.P., Trasatti S., *Electrochemical surface characterization of IrO₂+SnO₂ mixed oxide electrocatalysis*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 396, 1995, s. 161–168.
- [81] Delabie L., Honore M., Lenaerts S., Huyberechts G., Roggen J., Maes G., *The effect of sintering and Pd-doping on the conversion of CO to CO₂ on SnO₂ gas sensor materials*, Sensors and Actuators B, 44, 1997, s. 446–451.
- [82] Demarne V., Romanowicz B., Grisel A., Fournier J., *Domestic gas detection system using two SnO₂ integrated sensors*, Sensors and Actuators B, 18–19, 1994, s. 658–660.
- [83] Devi G.S., Manorama S.V., Rao V.J., *High sensitivity of an SnO₂ sensors to H₂S at around 100°C*, Sensors and Actuators B, 28, 1995, s. 31–37.
- [84] Devi G.S., Manorama S.V., Rao V.L., *SnO₂/Bi₂O₃: A suitable system for selective carbon monoxide detection*, J. Electrochemical Soc., 145, 1998, s. 1039–1044.
- [85] Dibber U., *A substrate for thin-film gas sensors in microelectronic technology*, Sensors and Actuators B, 2, 1990, s. 63–70.

- [86] Doll T., Lechner J., Eisele I., Schierbaum K-D., Göpel W., *Ozone detection in the ppb range with work function sensors operating at room temperature*, Sensors and Actuators B, 34 1996, s. 506–510.
- [87] Dziedzic A., Golonka L.J., Kozłowski J., Licznarski B.W., Nitsch K., *Thick-film resistive temperature sensors*, Meas. Sci. Technol., 8, 1997, s. 78–85.
- [88] Dziedzic A., Golonka L.J., Kozłowski J., Licznarski B.W., Nitsch K., *Grubowarstwowe rezystancyjne czujniki temperatury*, materiały IV konferencji „Czujniki optoelektroniczne i elektroniczne” COE '96, t. I, 1996, s. 97–100.
- [89] Dziedzic A., Golonka L.J., Licznarski B.W., Hielscher G., *Heaters for gas sensors from thick film conductive or resistive films*, Sensors and Actuators B, 18–19, 1994, s. 535–539.
- [90] Dziedzic A., Golonka L.J., Licznarski B.W., Morten B., Prudenziati M., *Technika grubowarstwowa i jej zastosowania*, Wyd. Monada. Wrocław 1998.
- [91] Dziedzic A., Kozłowski J., Nitsch K., Szeloch R.F., *Thick film heaters for chemical sensors*, Proc. 13th ISHM – Poland Conf., 1990, s. 153–156.
- [92] Dzwonetskiy Z., Muzykantov A., *Isotopic exchange of oxygen with tin dioxide*, Kinet. Katal., 12, 1971, s. 207–211.
- [93] Dzyadevych S.V., Arkhypova V.N., Korpan Y.I., El'skaya A.V., Soldatkin A.P., Jaffrezic-Renault N., Martelet C., *Conductometric formaldehyde sensitive biosensor with specifically adapted analytical characteristics*, Analytica Chimica Acta, 445, 2001, s. 47–55.
- [94] Egashira M., Nakashima M., Kawasumi S., *Change of thermal desorption behavior of adsorbed oxygen with water coadsorption on Ag⁺-doped Tin (IV) oxide*, J. Chem. Soc. Commun., 1981, s. 1047.
- [95] Egashira M., Shimizu Y., Takao Y., *Trimethylamine sensor based on semiconductor metal oxides for detection of fish freshness*, Sensors and Actuators B, 1, 1990, s. 108–112.
- [96] Egdell R.G., Gulino A., Rayden C., Peacock G., Cox P.A., *Nature of donor states in V-doped SnO₂*, J. of Materials Chemistry, 5, 1995, s. 499–504.
- [97] Egdell R.G., Rebane J., Walker T.J., Law D.S.L., *Competition between initial and final-state effects in valence- and core-level X-ray photoemission of Sb-doped SnO₂*, Physical Review B, 59, 1999, s. 1792–1799.
- [98] Eicker H., *Method and apparatus for determining the concentration of one gaseous component in mixture of gases*, U. S. Patent 4012692, 1977.
- [99] Esper M.J., Logothies E.M., Chu J.C., *Titanium exhaust gas sensor for automotive applications*, SAE Automot. Eng. Congr. Ser. 790, 1979, s. 140–145.
- [100] Faglia G., Comini E., Sberveglieri G., Rella R., Siciliano P., Vasanelli L., *Square and collinear four probe array and Hall measurements on metal oxide thin film gas sensors*, Sensors and Actuators B, 53, 1998, s. 69–75.
- [101] Fahland M., Karlsson P., Charton C., *Low resistivity transparent electrodes for displays on polymer substrates*, Thin Solid Films, 392, 2001, s. 334–337.
- [102] Ferroni M., Ganani D., Guidi V., Martinelli G., Nelli P., Sberveglieri G., *Nanosized sensing films of titanium-tungsten oxides achieved by r. f. reactive sputtering*, Proc. Conf. Eurosensors XII, Sept. 1998, s. 617–621.
- [103] Ferroni M., Guidi V., Martinelli G., Sacerdoti M., Nelli P., Sberveglieri G., *MoO₃-based sputtered thin films for fast NO₂ detection*, Sensors and Actuators B, 48, 1998, s. 285–288.
- [104] Figaro Electronics Ltd. – <http://www.figarosensor.com>.

- [105] Fleischer M., Kornely S., Weh T., Frank J., Meixner H., *Selective gas detection with high-temperature operated metal oxides using catalytic filters*, Sensors and Actuators B, 69, 2000, s. 205–210.
- [106] Fliegel W., Behr G., Werner J., Krabbes G., *Preparation, development of microstructure, electrical and gas-sensitive properties of pure and doped SnO₂ powders*, Sensors and Actuators B, 18–19, 1994, s. 474–477.
- [107] Francioso L., Presicce D.S., Taurino A.M., Rella R., Siciliano P., Ficarella A., *Automotive application of sol-gel TiO₂ thin film-based sensor for lambda measurement*, Sensors and Actuators B, 95, 2003, s. 66–72.
- [108] Frank J., Fleischer M., Meixner H., *Electrical doping of gas-sensitive, semiconducting Ga₂O₃ thin films*, Sensors and Actuators B, 34, 1996, s. 373–377.
- [109] Frank J., Meixner H., *Sensor system for indoor air monitoring using semiconducting metal oxides and IR-absorption*, Sensors and Actuators B 59, 2001, s. 1–5.
- [110] Freund H.J., *Adsorption of gases on solid surfaces*, Proc. of 94th Annual Meeting of the Deutsche Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie “Reaktivität und Dynamik an Festkörperoberflächen”, Bremen, May, 1995.
- [111] Fuller M.J., Warwick M.E., *The catalytic oxidation of carbon monoxide on tin (IV) oxide*, Journal of Catalysis, 29, 1973, s. 441–450.
- [112] Gaigneaux E.M., Tsiakaras P.E., Herla D., Ghenne L., Ruiz P., Delmon B., *Catalytic synergy via spillover at low temperature: the dehydration and dehydrogenation of sec-butanol in the presence of oxygen*, Catalysis Today, 33, 1997, s. 151–160.
- [113] Galanov S.I., Kurina L.N., Galanov A. I., Davydov A.A., Belousova V.N., *Catalytic oxidative conversion of methane*, Catalysis Today, 24, 1995, s. 293–295.
- [114] Galdikas A., Mironas A., Senulienė D., Šetkus A., *CO-gas-induced resistance switching in SnO₂/ultrathin Pt sandwich structure*, Sensors and Actuators B, 32, 1996, s. 87–92.
- [115] Ganansekar K.I., Jayaraman V., Prabhu E., Ganansekar T., Periaswami G., *Electrical and sensor properties of FeNbO₄: a new sensor material*, Sensors and Actuators B, 55, 1999, s. 170–174.
- [116] Garbi G.D., Blanco D.S., *Structure of tin oxide layers and operating temperature as factors determining the sensitivity performances to NO_x*, Sensors and Actuators B, 15–16, 1993, s. 372–378.
- [117] Gardner J.W., Varadan V.K., Awadelkarim O.O., *Microsensors, MEMS, and Smart Devices*, John Wiley & Sons, 2000.
- [118] Gardner J.W., Vijay K.V., Osama O.A., *Microsensors MEMS and Smart Devices*, Wiley, NY 10158-0012, New York 2001.
- [119] Gasparro G., Pütz J., Ganz D., Aegerter M.A., *Parameters affecting the electrical conductivity of SnO₂:Sb sol-gel coatings*, Solar Energy Materials and Solar Cells, 54, 1998, s. 287–296.
- [120] Geiger J.F., Beckmann P., Schierbaum K.D., Göpel W., *Interaction of Pd-overlayers with SnO₂: comparative XPS, SIMS, and SNMS studies*, Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 341, 1991, s. 25–30.
- [121] Geiger J.F., Schierbaum K.D., Göpel W., *Surface spectroscopic studies on Pd–SnO₂*, Vacuum, 41, 1990, s. 1629–1632.
- [122] Geloven Van P., Honore M., Roggen J., Leppavuori S., Rantala T., *The influence of relative humidity on the response of tin oxide gas sensors to carbon monoxide*, Sensors and Actuators B, 4, 1991, s. 185–188.

- [123] Geloven Van P., Honore M., Roggen J., Mertens R., *A thermal model helpful to explain power law behaviour of tin oxide gas*, Proc. of 3rd Int. Meet. Chem. Sensors, Cleveland, USA, Sept. 1990, s. 27–30.
- [124] Gerblinger J., Hesel U., Meixner H., *Accurate sensors offering unrestricted recalibration and long-term stability for determining high temperatures on the basis of gas-sensitive effects of different gases on metal oxides*, Sensors and Actuators B, 34, 1994, s. 224–228.
- [125] Gerblinger J., Lampe U., Meixner H., Perczel I.V., Giber J., *Cross-sensitivity of various doped strontium titanate films to CO, CO₂, H₂, H₂O and CH₄*, Sensors and Actuators B, 18–19, 1994, s. 529–534.
- [126] Getino J., Gutiérrez J., Arés L., Robla J.I., Horrillo M.C., Sayago I., Agapito J.A., *Integrated sensor array for gas analysis in combustion atmospheres*, Sensors and Actuators B, 33, 1996, s. 128–133.
- [127] Golonka L.J., *Cermetowe rezystory grubowarstwowe*, Prace Naukowe Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1991.
- [128] Golonka L.J., Kozłowski J., Licznarski B.W., *The influence of the electrode material on the sensitivity of an SnO₂ thick-film gas sensor*, Sensors and Actuators B, 18–19, 1994, s. 453–456.
- [129] Golonka L.J., Licznarski B.W., Nitsch K., Szecówka P., Tankiewicz S., **Teterycz H.**, Wiśniewski K., *Humidity, temperature and gas integrated sensor*, Proc. 18th Int. Spring Seminar on Electronic Technology. ISSE '95, Temesvar, Czech Republic, June, 1995, s. 142–146.
- [130] Golonka L.J., Licznarski B.W., Nitsch K., Tankiewicz S., **Teterycz H.**, *Influence of electrode materials on humidity sensor parameters*, Proc. 18th IMAPS – Poland Conf., 1995, s. 221–224.
- [131] Golonka L.J., Licznarski B.W., Nitsch K., **Teterycz H.**, Bauer R., Wolter K.J., *Examples of gas sensors by application of thick film technology*, Proc. 43th Internationales Wissenschaftliches Kolloquium, Ilmenau, Germany, Sept. 1998, s. 465–470.
- [132] Golonka L.J., Licznarski B.W., Nitsch K., **Teterycz H.**, *Different materials for thick film humidity sensor*, Proc. 18th International Spring Seminar on Electronic Technology (ISSE '95) Temesvar (Czech Republic), June 1995, s. 132–136.
- [133] Golonka L.J., Licznarski B.W., Nitsch K., **Teterycz H.**, *Grubowarstwowe chemiczne czujniki gazu*, materiały konferencji „Czujniki optoelektroniczne i elektroniczne”, COE '96, Szczyrk, maj 1996, t. 1, s. 247–250.
- [134] Golonka L.J., Licznarski B.W., Nitsch K., **Teterycz H.**, *Thick film humidity sensors based on different materials*, Proc. Int. Microelectronics Symp. (IMAPS-US, Reston USA), October 1995, s. 107–112.
- [135] Golonka L.J., Licznarski B.W., Nitsch K., **Teterycz H.**, *Thick-film humidity sensors*, Meas. Sci. Technol., 8, 1997, s. 92–98.
- [136] Golonka L.J., Licznarski B.W., Nitsch K., **Teterycz H.**, Wiśniewski K., *ZnCr₂O₄-TiO₂ spinel thick film as a humidity sensitive material*, Proc. 19th Int. Spring Seminar on Electronics Technology (ISSE '96) God, Hungary, May 1996, s. 91–95.
- [137] Golonka L.J., Licznarski B.W., Nitsch K., **Teterycz H.**, Wiśniewski K., *Właściwości grubowarstwowych grzejników do czujników gazu*, materiały VI konferencji naukowej „Technologia elektronowa”, ELTE 97, Krynica, maj 1997, s. 645–648.

- [138] Golonka L.J., *Parameters and technology of thick film electrolytic SO₂ sensor*, NATO Advanced Research Workshop on MCM-C/Mixed Technologies, Florida, 1994, s. 189–193.
- [139] Golonka L.J., Paściak G., Barycka I., *Thick film SO₂ sensor*, Proc. 9th European Hybrid Microelectronics Conference ISHM, Nicea 1993, s. 289–295.
- [140] Golonka L.J., *Zastosowanie ceramiki LTCC w mikroelektronice*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2001.
- [141] Golovanov V., Solis J.L., Lantto V., Leppavuori S., *Different thick-film methods in printing of one-electrode semiconductor gas sensors*, Sensors and Actuators B, 34, 1996, s. 401–406.
- [142] Golodes G.I., Piatnicki J.I., Gondaruk V.W.V., *O termodinamičeskich i kinetičeskich charakteristikach, primeniaemych dla ocenki odnositelnoj katalitičeskoj aktivnosti okislov*, Tier. Eksp. Chem., 4, 1968, s. 53–57.
- [143] Göpel W., *Reactions of oxygen with ZnO-1010 surfaces*, J. Vac. Sci. Technol., 15, 1978, s. 1298–1310.
- [144] Göpel W., Schierbaum K.L., *SnO₂ sensors: current status and future prospects*, Sensors and Actuators B, 26–27, 1995, s. 1–12.
- [145] Göpel W., *Ultimate limits in the miniaturization of chemical sensors*, Sensors and Actuators A, 56, 1996, s. 83–10.
- [146] Greenblatt M., Shuk P., *Solid-state humidity sensors*, Solid State Ionics, 86–88, 1996, s. 995–1000.
- [147] Gregory Otto J., Luo Qing, Crisman Everett E., *High temperature stability of indium tin oxide thin films*, Thin Solid Films, 406, 2002, s. 286–293.
- [148] Grzybowska-Świerkosz B., *Elementy katalizy heterogenicznej*, PWN, Warszawa 1993.
- [149] Guerrero M., Menini P., Erades L., Martinez A., *Method of C₂H₄ detection in humid atmospheres using a nanoparticulate SnO₂ gas sensor*, Proc. 16th European Conference on Solid-State Transducers, Prague, Sept. 2002, s. 1019–1022.
- [150] Guidi V., Butturi M.A., Carotta M.C., Cavicchi B., Ferroni M., Malagù C., Martinelli G., Vincenzi D., Sacerdoti M., Zen M., *Gas sensing through thick film technology*, Sensors and Actuators B, 84, 2002, s. 72–77.
- [151] Guidi V., Carotta M.C., Ferroni M., Martinelli G., Paglialonga L., Nelli P., Sberveglieri G., *Nano-sized titania thin film and thick films as gas sensors*, Proc. Conf. Eurosensors XII, Sept. 1998, s. 501–504.
- [152] Gutiérrez F.J., Arés L., Robla J.I., Getino J.M., Horrillo M.C., Sayago I., Agapito de J.A., *Hall coefficient measurements for SnO₂ doped sensors, as a function of temperature and atmosphere*, Sensors and Actuators B, 15–16, 1993, s. 98–104.
- [153] Gutiérrez J., Getino J., Horrillo M.C., Arés L., Robla J.I., Garcia C., Sayago I., *Electrical characterization of thin film tin oxide sensor array for VOCs detection*, Thin Solid Films, 317, 1998, s. 429–431.
- [154] Haber J., *Catalysis and surface chemistry of oxides*, Proc. 8th Int. Congress on Catalysis, Berlin, F.R.G., July 1984, Vol. 1, s. 85–112.
- [155] Hahn S. H., Bârsan N., Weimar U., Ejakov S.G., Visser J.H., Soltis R.E., *CO sensing with SnO₂ thick film sensors: role of oxygen and water vapour*, Thin Solid Films, 436, 2003, s. 17–24.
- [156] Halpern B., Germain J.E., *Thermodesorption of oxygen from powdered transition metal oxide catalysts*, J. Catal. 37, 1975, s. 44–56.

- [157] Hammond J.W., Liu Ch.Ch., *Silicon based microfabricated tin oxide gas sensor incorporating use of Hall effect measurement*, Sensors and Actuators B, 81, 2001, s. 25–31.
- [158] Hanada Takeshi, Takiguchi Hiroshi, Okada Yuji, Yoshida Yuji, Tanigaki Nobutaka, Yase Kiyoshi, *Film growth of an organic photoconductor: titanyl-phthalocyanine on an indium–tin–oxide substrate*, Journal of Crystal Growth, 204, 1999, s. 307–310.
- [159] Harbeck S., Szatvanyi A., Bârsan N., Weimar U., Hoffmann V., *DRIFT studies of thick film SnO₂ sensors: Direct characterization and CO detection mechanism*, Proc. 16th European Conference on Solid-State Transducers, Prague, Sept. 2002, s. 447–449.
- [160] Hasche John M., Ricketts Thomas E., *Adsorption of water on plutonium dioxide*, Journal of Alloys and Compounds, 252, 1997, s. 148–156.
- [161] Hassen M.A., Clarke A.G., Swetnam M.A., Kumar R.V., Fray D.J., *High temperature humidity monitoring using doped strontium cerate sensors*, Sensors and Actuators B, 69, 2000, s. 138–143.
- [162] He F.J., Yao T., Qu B.D., Han J.S., Yu A.B., *Gas sensitivity of Zn doped α -Fe₂O₃ (SO₄²⁻, Sn, Zn) to carbon monoxide*, Sensors and Actuators B, 40, 1997, s. 183–186.
- [163] Heiland G., Kohl D., *Physical and chemical aspects of oxide semiconductor gas sensors*, in Chemical sensor technology, Vol.1, Ed. T. Seiyama, Kodansha LTD, 1988, s. 15–38.
- [164] Heiling A., Bârsan N., Weimar U., Göpel W., *Selectivity enhancement of SnO₂ gas sensors: Simultaneous monitoring of resistances and temperatures*, Sensors and Actuators B, 58, 1999, s. 302–309.
- [165] Heiling A., Bârsan N., Weimar U., Schweizer-Berberich M., Gardner J. W., Göpel W., *Gas identification by modulation temperatures of SnO₂-based thick film sensors*, Sensors and Actuators B, 43, 1997, s. 45–51.
- [166] Henderson Michael A., *The interaction of water with solid surfaces: fundamental aspects revisited*, Surface Science Reports, 46, 2002, s. 1–308.
- [167] Henrich V.A., Cox P.A., *The surface science of metal oxides*, Cambridge: Cambridge University Press, s. 321.
- [168] Herrero J., Guillén C., *Transparent films on polymers for photovoltaic applications*, Vacuum, 67, 2002, s. 611–616.
- [169] Herrmann J.M., Disdier J., Fernandez A., Jimenez V.M., Snachez-Lopez J.C., *Oxygen gas sensing behavior of nanocrystalline tin oxide prepared by the gas phase condensation method*, Nanostructured Materials, 8, 1997, s. 675–686.
- [170] Hoefler U., Frank J., Fleischer M., *High temperature Ga₂O₃-gas sensors and SnO₂-gas sensors: a comparison*, Sensors and Actuators B, 78, 2001, s. 6–11.
- [171] Hoefler U., Steiner K., Wagner E., *Contact and sheet resistance of SnO₂ thin films from transmission-line model measurements*, Sensors and Actuators B, 26–27, 1995, s. 59–63.
- [172] Hong-Tao Sun, Catalini C., Faccio M., Pellino M., *NO₂ gas sensitivity of sol-gel-derived α -Fe₂O₃ thin films*, Thin Solid Films, 269, 1995, s. 97–101.
- [173] Honoré M., Lenaerts S., Desmet J., Huyberegts G., Roggen J., *Synthesis and characterisation of tin dioxide powders for the realisation of thick film sensors*, Sensors and Actuators B, 18–19, 1994, s. 621–624.
- [174] Horrillo M.C., Sayago I., Arés L., Roddrigo J., Gutiérrez J., Götz A., Gràcia I., Fonseca L., Cané C., Lora-Tamayo E., *Detection of low power micromachined tin oxide gas sensors*, Proc. Conf. Eurosensors XII, Sept. 1998, s. 645–648.

- [175] Ichinose N., *Ceramic materials herald the future of sensors*, Am. Ceram. Soc. Bull., 65, 1986, s. 1582–1586.
- [176] Ichinose N., *Ceramic sensors in the microprocessor industry*, High-Tech Ceramics, ed. P. Vincenzini, Elsevier, Amsterdam 1995.
- [177] Ichinose N., *Electronic ceramics for sensors*, Am. Ceram. Soc. Bull., 64, 1985, s. 1581–1585.
- [178] Inaba Hedeaki, Tagawa Hiroaki, *Ceria-based solid electrolytes*, Solid State Ionics, 83, 1996, s. 1–16.
- [179] Ionescu R., *Ageing and p-type conduction in SnO₂ gas sensor*, Sensors and Actuators B, 58, 1999, s. 375–379.
- [180] Ionescu R., Vancu A., Moise C., Tomescu A., *Role of water vapour in the interaction of SnO₂ gas sensors with CO and CH₄*, Sensors and Actuators B, 61, 1999, s. 39–42.
- [181] Ionescu R., Vasilescu V., Vancu A., *Conduction-concentration relationship in chemoresistive thick-film SnO₂ gas sensors*, Sensors and Actuators B, 8, 1992, s. 151–154.
- [182] Ippomatsu M., Ohnishi, Sasaki H., Matsumoto T., *Study on the sensing mechanism of tin oxide flammable gas sensors using the Hall effect*, J. Appl. Phys., 69, 1991, s. 8369–8374.
- [183] Ishihara T., Shiokawa K., Eguchi K., Arai H., *The mixed oxide Al₂O₃–V₂O₅ as a semiconductor gas sensors*, Sensors and Actuator, 19, 1989, s. 259–265.
- [184] Ivanovskaya M., Bogdanov P., Faglia G., Sberveglieri G., *The features of thin film and ceramic sensors at the detection of CO and NO₂*, Sensors and Actuators B, 68, 2000, s. 344–350.
- [185] Jachowicz R., Weremczuk J., *Sub-cooled water detection in silicon dew point hygrometer*, Sensors and Actuators A, 85, 2000, s. 75–83.
- [186] Jachowicz R.S., *Humidity sensors*, Proc. Workshop Thick and Thin-Film Sensors, Szklarska Poręba, June, 1994, s. 30–47.
- [187] Jackson N.B., Ekerdt J.G., *The surface characteristics required for isosynthesis over zirconium dioxide and modified zirconium dioxide*, J. Catal., 126/1, 1990, 31–45.
- [188] Jacobs H., Mokwa W., Kohl D., Heiland G., *Characterization of structure and reactivity of ZnO and SnO₂ supported Pd catalysts*, Vacuum, 33, 1983, s. 869–870.
- [189] Jacobs P.A., *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Eds. G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, Wiley-VCH, 2284, 1997.
- [190] Jakubowski A., Marciniak W., Przewłocki H., *„Pomiary elektryczne w diagnostyce produkcji układów scalonych LSI i VLSI”*, WNT Warszawa 1991.
- [191] Jakubowski W., *Przewodniki superjonowe*, WNT, Warszawa 1988.
- [192] Jamnik J., Kamp B., Merkle R., Maier J., *Space charge influenced oxygen incorporation in oxides: in how far does it contribute the drift of Taguchi sensors?*, Solid State Ionics, 150, 2002, s. 157–166.
- [193] Jarzebski Z.M., Marton J.P., *Physical properties of SnO₂ materials – I. Preparation and defect structure*, J. Electrochemical Society, 123, 1976, p. 199C–205C.
- [194] Jarzebski Z.M., Marton J.P., *Physical properties of SnO₂ materials – II. Electrical properties*, J. Electrochemical Society, 123, 1976, s. 299C–310C.
- [195] Jasiński P., Nowakowski A., **Teterycz** H., Wiśniewski K., Nitsch K., *Czujnik elektrochemiczny do pomiaru stężenia kilku gazów jednocześnie i sposób jego wytwarzania*, Zgłoszenie patentowe nr P-328645, 1998.

- [196] Jasiński P., Nowakowski A., **Teterycz** H., Wiśniewski K., *Thick film sensor based on NASICON for gas mixture detection*, Ionics, 5, 1999, s. 64–69.
- [197] Jasiński P., Suzuki T., Anderson H.U., *Nanocrystalline undoped ceria oxygen sensor*, Proc. 16th European Conference on Solid-State Transducers, Prague, Sept. 2002, s. 1127–1130.
- [198] Jayaraman V., Gnanasekar K. I., Prabhu E., Gnanasekaran T., Periaswami G., *Preparation and characterisation of $Cr_{2-x}Ti_xO_{3+\delta}$ and its sensor properties*, Sensors and Actuators B 55, 1999, s. 175–179.
- [199] Jeffery P.D., Burp P.M., Cranny A., Atkinson J.K., *Thick-film chemical sensor array allows flexibility in specificity*, Proc. Int. Conf. Measurement Exhibition Test and Transducer, 1987, s. 1–9.
- [200] Jerome F. McAleer, Moseley P.T., Norris J.O.W., Williams D.E., *Tin dioxide gas sensors*, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1, 83, 1987, s. 1323–1346.
- [201] Jones A., Mc Nicol B., *Programmed reduction for solid material characterisation*, Marcel Dekker, New York 1986.
- [202] Kamp B., Merkle R., Maier J., *Chemical diffusion of oxygen in tin dioxide*, Sensors and Actuators B, 77, 2001, s. 534–542.
- [203] Kao Wen-Hong, *Substrate materials for bipolar lead/acid batteries*, Journal of Power Sources, 70, 1998, s. 8–15.
- [204] Kappler J., Bârsan N., Weimar U., Diegez A., Alay J.L., Romano-Rodriguez A., Morante J.R., and Göpel W., *Correlation between XPS, Raman and TEM measurements and gas sensitivity of Pt and Pd doped SnO_2 based gas sensors*, Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 361, 1998, s. 110–114.
- [205] Kappler J., Tomescu A., Bârsan N., Weimar U., *CO consumption of Pd doped SnO_2 based sensors*, Thin Solid Films, 391, 2001, s. 186–191.
- [206] Kawashima Takuya, Matsui Hiroshi, Tanabe Nobuo, *New transparent conductive films: FTO coated ITO*, Thin Solid Films, 445, 2003, s. 241–244.
- [207] Keshaw Singh, Tamakloe R.Y., *Power output of Al/ SnO_2 /n-Si solar cell*, Solar Energy, 56, 1996, s. 343–348.
- [208] Kiss G., Josepovits V. K., Kovács K., Ostrick B., Fleischer M., Meixner H., Réti F., *CO sensitivity of the Pt/ SnO_2 and PdO/ SnO_2 layer structures. Kelvin probe and XPS analysis*, Proc. 16th European Conference on Solid-State Transducers, Prague, Sept. 2002, s. 1004–1006.
- [209] Kiss G., Pintér Z., Perczel I.V., Sassi Z., Réti F., *Study of oxide semiconductor sensor materials by selected methods*, Thin Solid Films, 391, 2001, s. 216–223.
- [210] Kita J., Wolter K.J., Bauer R., Luniak M., **Teterycz** H., Golonka L.J., Nitsch K., *Investigations a gas sensor in Low Temperature Cofiring Ceramics Technology*, Proc. 20th International Spring Seminar on Electronic Technology (ISSE '97), Szklarska Poręba, June 1997, s. 39–44.
- [211] Klepacki D., Potencki J., *Ocena stabilności czasowej rezystywnych grzejników hybrydowych*, Mat. Konf. ELTE'97, Polska, maj 1997, s. 197–201.
- [212] Klöber J., Ludwig M., Schneider H.A., *Effects of thickness and additives on thin-film SnO_2 gas sensors*, Sensors and Actuators B, 3, 1991, s. 69–74.
- [213] Kobayashi Tetsuhiko, Guilhaume Nolven, Miki Jun, Kitamura Naoyuki, Haruta Masatake, *Oxidation of methane to formaldehyde over Fe/ SiO_2 and Sn-W mixed oxides*, Catalysis Today, 32, 1996, s. 171–175.

- [214] Kocemba I., Paryjczak T., *Metal films on a SnO₂ surface as selective gas sensors*, Thin Solid Films, 272, 1996, s. 15–17.
- [215] Kocemba I., Paryjczak T., *Półprzewodnikowe czujniki gazowe*, Wiadomości Chemiczne, 46, 1992, s. 285–303.
- [216] Kohl D., *Function and applications of gas sensors*, J. Phys. D: Appl. Phys, 34, 2001, s. R125–R149.
- [217] Kohl D., *Fundamentals and new applications of semiconductor gas sensors*, Sci., Tech. Appl., 279, 1996, s. 39–47.
- [218] Kohl D., *Oxidic semiconductor gas sensors*, in “Gas Sensors”, Ed. G. Sbeverglieri, Kulwer Academic Publishers, Dordrecht 1992, s. 43–88.
- [219] Kohl D., *Surface process in the detection of reducing gases with SnO₂ based devices*, Sensors and Actuators, 18, 1989, s. 71–113.
- [220] Kohl D., *The role of noble materials in chemistry of solid-state gas sensors*, Sensors and Actuators B, 1, 1990, s. 158–165.
- [221] Kohl D., Thoren W., Schnakenberg U., Schuell G., Herland G., *Decomposition of gaseous acetic acid*, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 87, 1991, s. 2647–2653.
- [222] Kolditz L., *Chemia nieorganiczna*, PWN, Warszawa 1994.
- [223] Komori S., Sakai S., Komatsu K., *Sintered SnO₂ sensor for methane*, Proc. Int. Meet. Chem. Sensors, Fukuoka, Japan, Eds. T. Seiyama et al., Kodansha, Elsevier, Tokyo, Amsterdam 1983, s. 57–61.
- [224] Komornicki S., Szklarski Z., *Gas sensitive semiconductors structures*, Bull. of the Polish Academy of Science Chem., 37, 1989, s. 231–245.
- [225] Komornicki S., Szklarski Z., *Single crystal and sintered ceramic gas sensors*, Bull. of the Polish Academy of Science Chem., 37, 1989, s. 221–230.
- [226] Kozłowska K., *Technologia i właściwości elektryczne grubowarstwowych czujników wilgotności*, rozprawa doktorska, Politechnika Wrocławska, Wrocław 2000.
- [227] Kozłowska K., **Teterycz H.**, Wiśniewski K., *Wpływ domieszek na stabilność warstw higroskopijnych wykonanych na bazie ZnCr₂O₄-TiO₂*, materiały VI konferencji naukowej „Czujniki optoelektroniczne i elektroniczne” COE 2000, Gliwice, czerwiec 2000, t. 1, s. 136–141.
- [228] Kozłowski J., Dziedzic A., Nitsch K., Szeloch R.F., *Thick film resistor as a heater*, Hybrid Circuits, No. 12, January 1987, s. 46–48.
- [229] Kozłowski J., Golonka L.J., Licznarski B.W., Nitsch K., **Teterycz H.**, *DC properties of the thick films SnO₂ gas sensors*, Proc. of Workshop on Thick and Thin Film Sensors and their Application in Ecology, Szklarska Poręba, June 1994, s. 172–175.
- [230] Kozłowski J., **Teterycz H.**, Licznarski B.W., Trzeciak T., *X-ray analysis of thick-film SnO₂ based gas sensors materials*, Proc. 20th IMAPS – Poland Conf., Jurata, September 1996, s. 181–184.
- [231] Kukla A.L., Kanjuk N.I., Starodub N.F., Shirshov Yu.M., *Multienzyme electrochemical sensor array for determination of heavy metal ions*, Sensors and Actuators B, 57, 1999, s. 213–218.
- [232] Kulkarni A.K., Knickerbocker S.A., *Estimation and verification of the electrical properties of indium tin oxide based on the energy band diagram*, Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum Surfaces and Films, 14, 1996, s. 1709–1713.

- [233] Kunishima Y. N., Miyayama M., *Effects of external electric field from a substrate on conductance of SnO₂ thin films*, J. Electrochem. Soc., 143, 1996, s. 1334–1338.
- [234] Kwaśniewski J., *Wprowadzenie do inteligentnych przetworników pomiarowych*, WNT, Warszawa 1990.
- [235] Labeau M., Toutheron B., Delabouglise G., Peña J., Ragel V., Varela A., Román J., Martínez L., González-Cabet J. M., Vallet-Regí M., *Synthesis, structure and gas sensitivity properties of pure and doped SnO₂*, Sensors and Actuators B, 15–16, 1993, s. 390–396.
- [236] Lalauze R., Bui N., Pijolat C., *Interpretation of the electrical properties of a SnO₂ gas sensor after treatment with sulfur dioxide*, Sensors and Actuators, 6, 1984, s. 119–125.
- [237] Lalauze R., Le Thiesse J.C., Pijolat C., Soustelle C., *SnO₂ gas sensors. Effect of SO₂ treatment on the electrical properties of SnO₂*, Solid State Ionics, 12, 1984, s. 453–457.
- [238] Lantto V., Golovanov V., Lychkovski Y., *Carbon monoxide monitoring in combustion emissions using SnO₂ and In₂O₃ gas sensors*, Proc. TTFS'94 Workshop, Szklarska Poręba 1994, s. 180–184.
- [239] Lantto V., Rompainen P., Rantela T.S., Lappävuori S., *Equilibrium and non-equilibrium conductance response of sintered SnO₂ samples to H₂S*, Sensors and Actuators B, 4, 1991, s. 451–455.
- [240] Lantto V., Rompainen P., Leppävuori S., *Response studies of some semiconductor gas sensors under different experimental conditions*, Sensors and Actuators, 15, 1988, s. 347–357.
- [241] Lantto V., *Semiconductor gas sensors based on SnO₂ thick films*, in Gas Sensors, Ed. G. Sberveglieri, Kulwer, Dordrecht, 1992, s. 117–167.
- [242] Lauer U., Maier J., Göpel W., *Conductance effects of ammonia on silver chloride boundary layers*, Sensors and Actuators B, 2, 1990, s. 125–131.
- [243] Le Vine H.D., *Method and apparatus for operating a gas sensor*, U. S. Patent 3906483, 1975.
- [244] Lee Won-Yong, Kim Seung-Ryeol, Kim Tae-Han, Lee Kang Shin, Shin Min-Chol, Park Je-Kyun, *Sol-gel-derived thick-film conductometric biosensor for urea determination in serum*, Analytica Chimica Acta, 404, 2000, s. 195–203.
- [245] Lemaitre J.L., *Temperature Programmed Methods in characterisation of heterogeneous catalyst*, Ed. by Delannay, Marcel Dekker, New York 1984.
- [246] Licznarski B.W., Nitsch K., Szecówka P., **Teterycz H.**, Wiśniewski K., *Development and characterization of gas microsensors*, Proc. of Workshop "Microtechnology and Thermal Problems in Electronics", Microtherm '98, Zakopane, September 1998, s. 68–73.
- [247] Licznarski B.W., Nitsch K., **Teterycz H.**, *Analiza anomalnej odpowiedzi czujników z warstwą SnO₂ domieszkowaną rodem*, materiały VII konferencji naukowej „Czujniki optoelektroniczne i elektroniczne” (COE 2002), Rzeszów, czerwiec 2002, s. 19–24.
- [248] Licznarski B.W., Nitsch K., **Teterycz H.**, *Polycrystalline wide bandgap materials in sensor technology*, Proc. 3rd Conf. Novel applications of wide bandgap layers, Zakopane, June 2001, s. 32–35.
- [249] Licznarski B.W., Nitsch K., **Teterycz H.**, Szecówka P., Wiśniewski K., *Humidity insensitive thick film methane sensor*, Proc. 12th European Conference on Solid-State Transducers and 9th UK Conference on Sensors and their Applications, Eurosensors XII, Ed. by N.M. White, Southampton, UK, Sept. 1998, Vol. 1, s. 493–496.

- [250] Licznerski B.W., Nitsch K., **Teterycz** H., Szecówka P.M., Wiśniewski K., *Humidity insensitive thick-film methane sensor based on SnO₂/Pt*, Sensors and Actuators B, 57, 1999, s. 192–196.
- [251] Licznerski B.W., Nitsch K., **Teterycz** H., Wiśniewski K., *Eliminacja wpływu wilgotności w grubowarstwowych czujnikach metanu*, materiały V konferencji naukowej „Czujniki optoelektroniczne i elektroniczne” (COE '98), Jurata, maj 1998, t. 2, s. 429–432.
- [252] Licznerski B.W., Nitsch K., **Teterycz** H., Wiśniewski K., *Grubowarstwowe czujniki chemiczne*, materiały VI konferencji naukowej „Czujniki optoelektroniczne i elektroniczne” (COE 2000), Gliwice, czerwiec 2000, t. 1, s. 7–10.
- [253] Licznerski B.W., Nitsch K., **Teterycz** H., Wiśniewski K., Kozłowski J., *Kompozycja SnO₂/RuO₂ z katalizatorem jako selektywny czujnik gazu*, materiały V konferencji naukowej „Czujniki optoelektroniczne i elektroniczne” (COE '98, Jurata, maj 1998, t. 2, s. 425–428.
- [254] Licznerski B.W., Nitsch K., **Teterycz** H., Wiśniewski K., Sobański T., *Badanie stabilności długookresowej grubowarstwowych czujników gazu*, materiały VI konferencji naukowej „Czujniki optoelektroniczne i elektroniczne” (COE 2000), Gliwice, czerwiec 2000, t. 1, s. 3–6.
- [255] Licznerski B.W., Nitsch K., **Teterycz** H., Wiśniewski K., *The effect of Rh surface doping on DC and AC properties of thick film SnO₂ gas sensors*, Proc. 14th European Conference on Solid-State Transducers, Eurosensors XIV, Ed. by R. de Reus and S. Bouwstra, Copenhagen, Denmark, August 2000, s. 121–123.
- [256] Licznerski B.W., Nitsch K., **Teterycz** H., Wiśniewski K., *The influence of Rh surface doping on anomalous properties of thick-film SnO₂ gas sensors*, Sensors and Actuators B, 79, 2001, s. 157–162.
- [257] Licznerski B.W., Nitsch K., **Teterycz** H., Wiśniewski K., *Thick film semiconductor gas sensor based on SnO₂*, Proc. 18th International Spring Seminar on Electronic Technology (ISSE '95), Temesvar, Czech Republic, June 1995, s. 137–141.
- [258] Licznerski B.W., Nitsch K., Wiśniewski K., *Automatyczny system do testowania czujników gazu*, materiały VI konferencji naukowej „Technologia elektronowa” ELTE 1997, Krynica Górska, maj 1997, t. 2, s. 717–720.
- [259] Licznerski B.W., **Teterycz** H., Nitsch K., *Thick film sensors – and what's next?* Proc. 23rd Conf. Int. Microelectronics and Packaging Society Poland Chapter, Koszalin–Kołobrzeg, Sept. 1999, s. 35–50.
- [260] Licznerski B.W., **Teterycz** H., Nitsch K., Wiśniewski K., *Ceramiczny detektor gazu*, Patent PL 183508 B1.
- [261] Licznerski B.W., **Teterycz** H., Nitsch K., Wiśniewski K., *Kompozycja ceramiczna czuła na gaz*, Patent PL 183470 B1.
- [262] Licznerski B.W., **Teterycz** H., Sobański T., *Wpływ procesów starzeniowych na właściwości katalityczne materiałów gazoczułych*, materiały VII konferencji naukowej „Czujniki optoelektroniczne i elektroniczne” (COE 2002, Rzeszów, czerwiec 2002. t. 1, s. 67–72.
- [263] Licznerski B.W., Wiśniewski K., **Teterycz** H., Nitsch K., *Czujnik amoniaku*, materiały VI konferencji naukowej „Czujniki optoelektroniczne i elektroniczne” (COE 2000, Gliwice, czerwiec 2000, t. 1, s. 445–448.

- [264] Licznernski B.W., Nitsch K., **Teterycz** H., Sobański T., Wiśniewski K., *Characterisation of electrical parameters for multilayer SnO₂ gas sensors*, Sensors and Actuators B, 103, 2004, s. 69–75.
- [265] Lim Chang-Bin, Oh Seajin, *Microstructure evolution and gas sensitivities of Pd-doped SnO₂-based sensor prepared by three different catalyst-addition processes*, Sensors and Actuators B, 30, 1996, s. 223–231.
- [266] Lindman Philip J. D., *Water chemistry at the SnO₂ (110) surface: the role of intermolecular interactions and surface geometry*, Chemical Physics Letters, 328, 2000, s. 325–329.
- [267] Ling Z., Leach C., Freer R., *NO₂ sensitivity of a heterojunction sensor based on WO₃ and doped SnO₂*, Journal of the European Ceramic Society, 23, 2003, s. 1881–1891.
- [268] Ling-Bing Kong, Yu-Sheng Shen, *Gas-sensing property and mechanism of Ca_xLa_{1-x}FeO₃ ceramics*, Sensors and Actuators B, 30, 1996, s. 217–221.
- [269] Lis L., Pletcher D., *The preparation and characterization of tin dioxide coated titanium electrodes*, Electrochimica Acta, 42, 1997, s. 1091–1099.
- [270] Liu X.Q., Tao S.W., Shen Y.S., *Preparation and characterization of nanocrystalline α -Fe₂O₃ by a sol-gel process*, Sensors and Actuators B, 40, 1997, s. 161–165.
- [271] Liu Y., Zhu W., Tan O.K., Yao X., Shen Y., *Structural and gas-sensing properties of nanometer tin oxide prepared by PECVD*, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 7, 1996, s. 279–292.
- [272] Logothies E.M., Hurley M.D., Kaiser W.J., Yao Y.C., *Selective methane sensors*, Proc. 2nd Int. Meet. Chem. Sensors, Bordeaux, France, July 1986, s. 175–178.
- [273] Loh J.C., Fr. Patent 1545292.
- [274] Loh J.C., Japan Patent 43–28560.
- [275] Löw H., Sulz G., Lacher M., Uptmoor G., Reiter H., Steiner K., *Thin-film In-doped V-catalysed SnO₂ gas sensors*, Sensors and Actuators B, 9, 1992, s. 215–219.
- [276] Lowery P., Corcoran P., Walker A.R., Loasby J.M., *Accurate temperature control of thick film metal oxide gas sensors*, Proc. of Eurosenors XII, Southampton, Sept. 1998, s. 649–652.
- [277] Luis A., Nunes de Carvalho C., Lavareda G., Amaral A., Brogueira P., Godinho M.H., *ITO coated flexible transparent substrates for liquid crystal based devices*, Vacuum, 64, 2002, s. 475–479.
- [278] Lundström I., *Approaches and mechanisms to solid state based sensing*, Sensors and Actuators B, 35–36, 1996, s. 11–19.
- [279] Luniak M., Bauer R., Berthold Ch., Schimer E., *Electrochemical gas sensors in thick film technology*, Proc. 11th European Microelectronics Conference, Venice 1997, s. 543–547.
- [280] Madou M.J., Morrison S.R., *Chemical sensing with solid state devices*, Academic Press, San Diego and London, 1989.
- [281] Maekawa T., Tamaki J., Miura N., Yamazoe N., *Development of SnO₂-based ethanol gas sensor*, Sensors and Actuators B, 9, 1992, s. 63–69.
- [282] Manno D., Micocci G., Rella R., Serra A., Taurino A., Tepore A., *Titanium oxide thin films for NH₃ monitoring: structural and physical characterisation*, J. Appl. Phys., 82, 1997, s. 54–59.
- [283] Marciniak W., *Przyrządy półprzewodnikowe i układy scalone*, WNT, Warszawa 1979.

- [284] Martin D., Kaur P., Duprez D., Gaigneaux F., Ruiz E., Delmon B., *Impact of surface mobility in selective oxidation. Isotopic exchange of $^{18}\text{O}_2$ with $^{16}\text{O}_2$ on various oxides: MoO_3 , SnO_2 and Sb_2O_4 . Effect of reducer gas*, *Catalysis Today*, 32, 1996, s. 329–336.
- [285] Martinelli G., Carotta M.C., Ferroni M., Sadaoka Y., Traversa E., *Screen-printed perovskite-type thick films as gas sensors for environmental monitoring*, *Sensors and Actuators B*, 55, 1999, s. 99–110.
- [286] Martinelli G., Carotta M.C., *Thick film gas sensors*, *Sensors and Actuators B*, 23, 1995, s. 157–161.
- [287] Martinelli G., Carotta M.C., *Influence of additives on the sensing properties of screen-printed SnO_2 gas sensors*, *Sensors and Actuators B*, 15–16, 1993, s. 363–366.
- [288] Matsushima S., Maekawa T., Tamaki J., Miura N., Yamazoe N., *New methods for supporting palladium on a tin oxide gas sensor*, *Sensors and Actuators B*, 9, 1992, s. 71–78.
- [289] Matsuzawa T., Sugai T., Okuda A., *ZnO gas sensor for LPG*, *Anal. Chem. Symp. Ser.*, 17, 1983, s. 108–112.
- [290] Maziarz W., Potempa P., Sutor A., Pisarkiewicz T., *Dynamic response of a semiconductor gas sensor analyzed with the help of fuzzy logic*, *Thin Solid Films*, 436, 2003, s. 127–131.
- [291] McAleer J.F., Moseley P.T., Norris J.O.W., Williams D.E., *Tin Dioxide gas sensors. Part 1 – Aspects of the surface chemistry revealed by electrical conductance variations*, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 83, 1987, s. 1323–1346.
- [292] McAleer J.F., Moseley P.T., Norris J.O.W., Williams D.E., Tofield B.C., *Tin dioxide gas sensors, Part 2 – The role of surface additives*, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 84, 1988, s. 441–457.
- [293] Meixner H., Lampe U., *Metal oxide sensors*, *Sensors and Actuators B*, 33, 1996, s. 182–202.
- [294] Messias F.R., Vega B.A.V., Scalvi L.V.A., Siu Li M., Santilli C.V., Pulcinelli S.H., *Electron scattering and effects of sources of light on photoconductivity of SnO_2 coatings prepared by sol-gel*, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 247, 1999, s. 171–175.
- [295] Miró M., Estela J.M., Cerdà V., *Application of flowing stream techniques to water analysis. Part I. Ionic species: dissolved inorganic carbon, nutrients and related compounds*, *Talanta*, 60, 2003, s. 867–886.
- [296] Mitsui A., Masumo K., *Effect of a zirconium oxide undercoat on microstructure and properties of tin-doped indium oxide films for organic light emitting devices*, *Thin Solid Films*, 442, 2003, s. 140–144.
- [297] Miura N., Lu G., Yamazoe N., *High-temperature potential/amperometric NO_x sensors combining stabilized zirconia with mixed-potential oxide electrode*, *Sensors and Actuators B*, 52, 1998, s. 169–178.
- [298] Miura N., Lu G., Yamazoe N., *Mixed potential type NO_x sensor based on stabilized zirconia and oxide electrode*, *J. Electrochem. Soc.*, 143, 1996, s. L43–L46.
- [299] Miyazaki H., Ota T., Yasui I., *Design of ITO/transparent resin optically selective transparent composite*, *Solar Energy, Materials and Solar Cells*, 79, 2003, s. 51–55.
- [300] Mokwa W., Kohl D., Heiland G., *An SnO_2 thin film for sensing arsine*, *Sensors and Actuators*, 8, 1985, s. 101–108.
- [301] Montmeat P., Pijolat C., Tournier G., Viricelle J.-P., *The influence of a platinum membrane on the sensing properties of tin dioxide thin film*, *Sensors and Actuators B*, 84, 2002, s. 148–159.

- [302] Morrison S.R., *Chemical Sensors*, in: "Semiconductor Sensors", Ed. by S.M. Sze, Wiley, 1994.
- [303] Morrison S.R., *Selectivity in semiconductor gas sensors*, Sensors and Actuators, 12, 1987, s. 425–440.
- [304] Morrison S.R., *Selectivity in semiconductor sensors*, Proc. 2nd Int. Meet. Chem. Sensors, Bordeaux, July 1986, s. 39–48.
- [305] Morrison S.R., *Semiconducting-oxide chemical sensors*, IEEE Circuits Devices, 7, 1991, s. 32–35.
- [306] Morrison S.R., *Semiconductor gas sensors*, Sensors and Actuators B, 2, 1982, s. 329–341.
- [307] Morrtera, C. Cerrato, G., *On the use of pyridine adsorption as an analytical tool in surface chemistry*, Langmuir, 6, 1990, s. 1810–1816.
- [308] Moseley P.T., Williams D.E., *A selective ammonia sensor*, Sensors and Actuators B, 1, 1990, s. 113–115.
- [309] Mrowec S., *Defekty strukturalne i zjawiska transportu w kryształach jonowych*, Ossolineum, Wrocław 1979.
- [310] Murakami K., Tanaka K., Sasaki K., Ihokura K., *The influence of sintering temperature on the characteristics of SnO₂ combustion monitor sensors*, Anal. Chem. Symp. Ser., Chemical Sensors, 17, 1993, s. 165–171.
- [311] Murakami K., Yasunaga S., Sunahara S., Ihokura K., *Sensitivity on temperature of SnO₂ gas sensor*, Proc. International Meeting on Chemical Sensors, 1983 by Kodansha Tokyo s.18–23.
- [312] Murakami N., Yasunaga S., Ihokura K., *Sensitivity and sintering temperature of SnO₂ gas sensors*, Anal Chem. Symp. Ser., 17, 1983, s. 18–25.
- [313] Naganori D., Takada T., *Modification of metal oxide semiconductor gas sensor by electrophoretic deposition*, Sensors and Actuators B, 93, 2003, s. 316–320.
- [314] Nakamura Y., *Stability of the sensitivity of SnO₂-based elements in the field*, Ed. T. Seiyama, Chemical sensor technology, Vol. 2, Kodansha, Tokyo, 1989, s. 71–82.
- [315] Nakata S., Kaneda Y., Nakamura H., Yoshikawa K., *Detection and quantification of CO gas based on the dynamic response of a ceramic sensor*, Chem. Lett., 1991, s. 1505–1508.
- [316] Nakata S., Nakamura H., Yoshikawa K., *New strategy for the development of a gas sensor based on the dynamic characteristics: principle and preliminary experiment*, Sensors and Actuators B, 8, 1992, s. 187–189.
- [317] Nelli P., Cereda E., Gabetta G., Dieguez A., Romano-Rodriguez A., Groselli S., Morante J.M., Sberveglieri G., *Electrical and structural characterization of long term ageing effect on SnO₂-Au thin film sensors*, Proc. of Eurosensors XII, Southampton, September 1998.
- [318] Nenov T.G., Yordanov S.P., *Ceramic Sensors: Technology and Applications*, Technomic Publishing CO., Lancaster, Pennsylvania USA.
- [319] Nitsch K., Licznarski B.W., **Teterycz** H., Golonka L.J., Wiśniewski K., *AC equivalent circuits of thick film humidity sensors*, Vacuum, 50, 1998, s. 131–137.
- [320] Nitsch K., Mateja K., **Teterycz** H., Wiśniewski K., *Characterization of ZCT based thick film humidity sensors*, Proc. 43th Internationales Wissenschaftliches Kolloquium, Ilmenau, Sept. 1998, s. 375–379.

- [321] Nitsch K., **Teterycz** H., Kozłowska K., Wiśniewski K., *The influence of additives on the change of electrical parameters of the thick film, hygrosensitive ZCT composition*, Proc. 13th European Conference on Solid-State Transducers Eurosensors XIII, Delft (Netherlands), Sept. 1999, s. 141–144.
- [322] Nitta M., Haradome M., *CO detection by ThO₂-doped SnO₂*, J. Electron. Mater., 8, 1987, s. 571–578.
- [323] Nitta M., Haradome M., *Oscillation phenomenon in thin-film CO sensor*, IEEE Trans. Electron Devices, 26, 1979, s. 219–225.
- [324] Nomura K., Shiozawa H., Takana T., Reuther H., Richter E., *Gas-sensor properties of SnO₂ films implanted with gold and iron ions*, J. of Materials Science: Materials in Electronics, 8, 1997, s. 301–306.
- [325] Ogden J.M. et al., *A comparison of hydrogen, methanol and gasoline as fuel cell vehicle: implications for vehicle design and infrastructure development*, J. Power Source, 79, 1999, s. 143–168.
- [326] Okazaki Y., Kamiyama K., Takeuchi, JP 61122123.
- [327] Ono T., Yamanaka T., Kubokawa Y., Komiyama M., *Structure and catalytic activity of Sb oxide highly dispersed on SnO₂ for propene oxidation*, J. Catal., 109, 1988, s. 423–432.
- [328] O-Shik Kwon, Sook-I Hwang, Chang-Hyun Shim, Bong-Chull Kim, Gi-Hong Rue, Jeung-Soo Huh, Dug-Dong Lee, *Effect of thermal-oxidized tin black filter on SnO₂ gas sensors*, Sensors and Actuators B, 89, 2003, s. 158–164.
- [329] Ostrick B., Pohle R., Fliescher M., Meixner H., *TiN in work function type sensors: A stable ammonia sensitive material for room temperature operation with low humidity cross sensitivity*, Proc. Conf. Eurosensors XIII, Sept. 1999, s. 181–183.
- [330] Oveido J., Gillan M.J., *First-principles study of the interaction of oxygen with the SnO₂ (110) surface*, Surface Science, 490, 2001, s. 221–236.
- [331] Oyabu T., *Sensing characteristics of SnO₂ thin film gas sensors*, J. Appl. Phys., 53, 1982, s. 2785–2791.
- [332] Ozaki Y., Suzuki S., Morimitsu M., Matsunaga M., *Enhanced long-term stability of SnO₂-based CO gas sensors modified by sulfuric acid treatment*, Sensors and Actuators B, 62, 2000, s. 220–225.
- [333] Pampuch R., Błażewicz S., Górny G., *Materiały ceramiczne dla elektroniki*, Wyd. AGH Kraków 1993.
- [334] Papadopoulos C.A., Zvaritsiotis J.N., *A model for the gas sensing properties of tin oxide thin films with surface catalysts*, Sensors and Actuators B, 1995, s. 201–210.
- [335] Paryjczak T., Szyrkowska M.I., *Zastosowanie technik temperaturowo programowanych w katalizie*, Zeszyty Naukowe Politechniki Łódzkiej, Chemia z. 46, 791, 1998, s. 5–37.
- [336] Pasierb P., Komornicki S., Gajerski R., Koziński S., Rękas M., *The performance and long-time stability of potentiometric CO₂ gas sensors based on the (Li–Ba)CO₃/Nasicon/(Na–Ti–O) electrochemical cell*, Solid State Ionics, 137, 2003, s. 357–363.
- [337] Penkala T., *Zarys krystalografii*, PWN, Warszawa 1983.
- [338] Pianaro A., Bueno P.R., Longo E., Varela J.A., *A new SnO₂-based varistor system*, J. Mat. Sci. Lett., 14, 1995, s. 692–699.
- [339] Pianaro S.A., Bueno P.R., Longo E., Varela J.A., *Microstructure and electric properties of a SnO₂ based varistor*, Ceramics International, 25, 1999, s. 1–6.

- [340] Pichlmaier J., *Compensation of the influence of humidity on the measurement of an SO₂ sensor by signal processing*, Sensors and Actuators B, 26–27, 1995, s. 286–288.
- [341] Pingale S.S., Patil S.F., Vinod M.P., Pathak G., Vijayamohanan K., *Mechanism of humidity sensing of Ti-doped MgCr₂O₄ ceramics*, Mater. Chem. Phys., 86, 1996, s. 72–76.
- [342] Pisarkiewicz T., Sutor A., Potempa P., Maziarz W., Thust H., Thelemann T., *Microsensors based on low temperature cofired ceramics and gas-sensitive thin film*, Thin Solid Films, 436, 2003, s. 84–89.
- [343] Płoski Z., *Słownik Encyklopedyczny – Informatyka*, Wydawnictwa Europa, 1999.
- [344] Pohle R., Fleischer M., Meixner H., *Infrared emission spectroscopic study of the adsorption of oxygen on gas sensors based on polycrystalline metal oxide films*, Sensors and Actuators B, 78, 2001, s. 133–137.
- [345] Prudenziati M., Morten B., *Thick-film sensors: an review*, Sensors and Actuators, 10, 1986, s. 65–82.
- [346] Radecka M., Zakrzewska K., Rękas M., *SnO₂–TiO₂ solid solutions for gas sensors*, Sensors and Actuators B, 47, 1998, s. 194–204.
- [347] Ramanathan K., Rank M., Svitel J., Dzgoev A., Danielsson B., *The development and applications of thermal biosensors for bioprocess monitoring (Review)*, Trends in Biotechnology, 17, 1999, s. 499–505.
- [348] Rittersma Z.M., *Recent achievements in miniaturised humidity sensors – a review of transduction techniques*, Sensors and Actuators A, 96, 2002, s. 196–210.
- [349] Roth M., Hartinger R., Faul R., Endres H.-E., *Drift reduction organic coated gas-sensors by temperature modulation*, Sensors and Actuators B, 35–36, 1996, s. 358–362.
- [350] Róg. G., *Ogniwa z elektrolitami ceramicznymi*, Ceramika – Materiały Ogniwiotrwale, 53, 2001, s. 3–7.
- [351] Samson S., Fonstad C.G., *Defect structure and electronic donor levels in stannic oxide crystals*, J. Appl. Phys., 44, 1973, s. 4618–4621.
- [352] Sanjines R., Lévy F., Demarne V., Grisel A.A., *Some aspects of the interaction of oxygen with polycrystalline SnO_x thin films*, Sensors and Actuators B, 1, 1990, s. 176–182.
- [353] Sant W., Pourciel-Gouzy M.L., Launay J., Do Conto T., Colin R., Martinez A., Temple-Boyer P., *Development of a creatinine-sensitive sensor for medical analysis*, Sensors and Actuators B, 103, 2004, s. 260–264.
- [354] Santos L.R.B., Pulcinelli S.H., Santilli C.V., *Preparation of SnO₂ supported membranes with ultrafine pores*, J. of Membrane Science, 127, 1997, s. 77–86.
- [355] Sauvan M., Pijolat Ch., *Selectivity improvement of SnO₂ films by superficial metallic films*, Sensors and Actuators B, 58, 1999, s. 295–301.
- [356] Sayago I., Gutiérrez J., Arés L., Robla J.I., Horrillo M.C., Getino J., Rino J., Agapito J.A., *The effect of additives in tin oxide on the sensitivity and selectivity to NO_x and CO*, Sensors and Actuators B, 26–27, 1996, s. 19–23.
- [357] Schierbaum K.D., Vaihinger S., Göpel W., Van den Vlekkert H.H., Kloeck B., N. F. de Rooij, *Prototype structure for systematic investigations of thin-film gas sensors*, Sensors and Actuators B, 1, 1990, s. 171–175.
- [358] Schierbaum K.D., Weimar U., Göpel W., *Comparison of ceramic thick-film and thin-film chemical sensors based upon SnO₂*, Sensors and Actuators B, 7, 1992, s. 709–716.

- [359] Schierbaum K.D., Weimar U., Göpel W., Kowalkowski R, *Conductance, work function and catalytic activity of SnO₂-based gas sensors*, Sensors and Actuators B, 3, 1991, s. 205–214.
- [360] Schmid W., Bârsan N., Weimar U., *Sensing of hydrocarbons with tin oxide sensors: possible reaction path as revealed by consumption measurements*, Sensors and Actuators B, 89, 2003, s. 232–236.
- [361] Schwebel T., Fleischer M., Meixner H., Kohl C.-D., *CO-sensor for domestic use based on high temperature stable Ga₂O₃ thin films*, Sensors and Actuators B, 49, 1998, s. 46–51.
- [362] Schweizer-Berberich M., *Gas sensors based on stannic oxide – material, design, performance, and modeling aspects*, Ph. D. Dissertation, University Tübingen, Shaker Verlag, Aachen 1998.
- [363] Schweizer-Berberich M., Zeng J.G., Weimar U., Göpel W., Bârsan N., Pentia E., Tomescu A., *The effect of Pt and Pd surface doping on the response of nanocrystalline tin dioxide gas sensors to CO*, Sensors and Actuators B, 31, 1996, s. 71–75.
- [364] Seiyama T., *Chemical sensors – current state and future outlook*, in „Chemical Sensors Technology”, Vol. 1, Ed. T. Seiyama, Elsevier, Amsterdam, Kodansha LTD, Tokyo 1988.
- [365] Seiyama T., Kato A., Fujiishi K., Nagatani M., *A new detector for gaseous components using semiconductive thick films*, Anal. Chem., 34, 1962, s. 1502–1507.
- [366] Semancik S., Fryberger T.B., *Model studies of SnO₂- based gas sensors: vacancy defects and Pd additive effects*, Sensors and Actuators B, 1, 1990, s. 97–102.
- [367] Serveglieri G., Groseli S., Neli P., *Highly sensitive and selective NO_x and NO₂ sensors based on Cd-doped SnO₂ thin films*, Sensors and Actuators B, 4, 1991, s. 457–461.
- [368] Sharma R.K., Bhatnagar M.C., *Improvement of the gas sensitivity in doped TiO₂ thick films*, Sensors and Actuators B, 56, 1999, s. 215–219.
- [369] Shever J. C., *Doping on gas sensing materials*, Appl. Phys. Lett., 11, 1967, s. 255–261.
- [370] Shimizu Y., Maekawa T., Nakamura Y., Egashira M., *Effects of gas diffusivity and reactivity on sensing properties of thick film SnO₂-based sensors*, Sensors and Actuators B, 46, 1998, s. 163–168.
- [371] Shimizu Y., Nakamura Y., Egashira M., *Effects of diffusivity of hydrogen and oxygen through pores of thick film SnO₂-based sensors on their sensing properties*, Sensors and Actuators B, 13–14, 1993, s. 128–131.
- [372] Shimizu Y., Yamaguchi K., Fukunaga K., Takao Y., Hyodo T., Egashira M., *Acetaldehyde gas-sensing properties and surface chemistry of SnO₂-based sensor materials*, J. Electrochem. Soc., 146, 1999, s. 1222–1226.
- [373] Shvarev A.E., Rantsan D.A., Mikhelson K.N., *Potassium-selective conductometric sensor*, Sensors and Actuators B, 76, 2001, s. 500–505.
- [374] Simon I., Bârsan N., Bauer M., Weimar U., *Micromachined metal oxide gas sensors: opportunities to improve sensor performance*, Sensors And Actuators B 73, 2001, s. 1–26.
- [375] Sluz G., Kucher G., Reiter H., Uptmoor G., Schweizer W., Low H., Locher M., Steiner K., *Ni, In, Sb implanted Pt and V catalyzed thin-film SnO₂ gas sensors*, Sensors and Actuators B, 15–16, 1993, s. 390–395.
- [376] Sobański T., Licznarski B.W., Nitsch K., **Teterycz H.**, Wiśniewski K., *Long-term stability of gas sensors*, Proc. 23th Spring Seminar on Electronics Technology, ISSE 2000, Balatonfüred (Węgry), s. 325–328.

- [377] Solis J.L., Saukko S., Kish L., Granqvist C.G., Lantto V., *Semiconductor gas sensors based on nanostructured tungsten oxide*, Thin Solid Films, 391, 2001, s. 255–260.
- [378] Somorjai G.A., *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, Wiley, New York, 1994.
- [379] Starodub N.F., Kanjuk N.I., Kukla A.L., Shirshov Yu.M., *Multi-enzymatic electrochemical sensor: field measurements and their optimisation*, Analytica Chimica Acta, 385, 1999, s. 461–466.
- [380] Starodub N.F., Torbicz W., Pijanowska D., Starodub V.M., Kanjuk M.I., Dawgul M., *Optimisation methods of enzyme integration with transducers for analysis of irreversible inhibitors*, Sensors and Actuators B, 58, 1999, s. 420–426.
- [381] Stein S.J., Huang C., Grunstein T., Sykora G., *Thick film sensors for methane detection*, Proc. Int. Microelectronics Symp. ISHM, USA, 1993, s. 1–6.
- [382] Steinschaden A., Adamovic D., Jobst G., Glatz R., Urban G., *Miniaturised thin film conductometric biosensors with high dynamic range and high sensitivity*, Sensors and Actuators B, 44, 1997, s. 365–369.
- [383] Stoneham A.M., *Oxide surface: The basic processes of sensor behaviour*, w Solid State Gas Sensors, Eds. Moseley P.T. Abd Tofield, Adam Hilger, Bristol, USA, 1987, s. 151–168.
- [384] Strässler S., Reis A., *Simple models for n-type metal oxide gas sensors*, Sensors and Actuators, 1983 s. 465–472.
- [385] Strathmann S., Schweizer-Berberich M., Seube A., Sharma R., Peyre-Lavigne A., Göpel W., *Filters to avoid VOC cross-sensitivity of SnO₂- based CO sensors*, Proc. Conf. Eurosensors XII, Sept. 1998, s. 641–645.
- [386] Sun Hong-Tao, Catalini C., Faccio M., Pelino M., *NO₂ gas sensitivity of sol-gel derived α -Fe₂O₃ thin films*, Thin Solid Films, 269, 1995, s. 97–101.
- [387] Sun X.W., Wang L.D., Kwok H.S., *Improved ITO thin films with a thin ZnO buffer layer by sputtering*, Thin Solid Films, 360, 2000, s. 75–81.
- [388] Suri Komilla, Annapoorni S., Sarkar A.K., Tandon R.P., *Gas and humidity sensors based on iron oxide-polypyrrole nanocomposites*, Sensors and Actuators B, 81, 2002, s. 277–282.
- [389] Szczurek A., Szczówka P.M., Licznarski B.W., *Application of sensor array and neural networks for quantification of organic solvent vapours in air*, Sensors and Actuators B, 58, 1999, s. 427–432.
- [390] Szuber J., *Semiconductor gas sensors*, Electron Technology, 30, 1997, s. 125–133.
- [391] Tachugi N., Japanese Patent 45-38200.
- [392] Tachugi N., Japanese Patent 47-38840.
- [393] Tachugi N., US Patent 3 644 795.
- [394] Tahir S.F., Koh C.A., *Catalytic oxidation of ethane over supported metal oxide catalysts*, Chemosphere, 34, 1997, s. 1787–1793.
- [395] Takada T., Shiozawa H., Kobayashi H., Tanjou T., Furukawa A., *Miniaturized hot wire type semiconductor gas sensor operated with a small battery*, Proc. of the Sensors'97, Nurnberg (Germany), vol. B 4.1, 1997, s. 159–164.
- [396] Takahata K., *Tin dioxide sensors – development and applications*, in „Chemical Sensor Technology”, vol. 2, Ed. by T. Seiyama, Kodansha, Tokyo, 1989, s 39–55.
- [397] Takahata K., *Tin dioxide sensors*, in “Chemical Sensor Technology” Vol. 1, Ed. by T. Seiyama, Elsevier, Amsterdam, Kodansha, Tokyo 1988, s. 157–185.

- [398] Tamaki J., Nagaishi M., Teraoka Y., Miura N., Yamazoe N., Moriya K., Nakamura K., *Adsorption behaviour of CO and interfering gases on SnO₂*, Surf. Sci., 221, 1989, s. 183–196.
- [399] Tanaka K., Blyholder G., *Adsorbed species of oxygen on dark and on illuminated zinc oxide*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 21, 1971, s. 1343–1344.
- [400] Tanaki J., Maekawa T., Miura N., Yamazoe N., *CuO-SnO₂ element for highly sensitive and selective detection of H₂S*, Sensors and Actuators B, 9, 1992, s. 197–203.
- [401] Tang Bang-Tai, Yu Qing-Xuan, Lee Hsin-Ying, Lee Ching-Ting, *Ohmic performance of ZnO and ITO/ZnO contacted with n-type GaN layer*, Materials Science and Engineering B, 82, 2001, s. 259 – 261.
- [402] Tang Sanchuan, Yao Jisheng, Chen Jian, Luo Jianguo, *Preparation of indium tin oxide (ITO) with a single-phase structure*, Journal of Materials Processing Technology, 137, 2003, s. 82–85.
- [403] **Teterycz** H., Kita J., Bauer R., Golonka L.J., Licznerski B.W., Nitsch K., Wiśniewski K., *New design of an SnO₂ gas sensor on low temperature cofiring ceramics*, Sensors and Actuators B, 47, 1998, s. 100–103.
- [404] **Teterycz** H., Klimkiewicz R., Licznerski B.W., *A new metal oxide catalyst in alcohol condensation*, Applied Catalysis A: General, 214, 2001, s. 243–249.
- [405] **Teterycz** H., Klimkiewicz R., Licznerski B.W., Kocemba I., *The influence of admixtures on reducibility of gas sensitive materials*, Proc. 26th International Spring Seminar of Electronics Technology, High Tatras (Slovakia), May 2003, s. 375–378.
- [406] **Teterycz** H., Klimkiewicz R., Licznerski B.W., *The behaviour of gas sensitive materials in the atmosphere with oxygen shortage*, Proc. 26th International Spring Seminar of Electronics Technology, High Tatras, May 2003, s. 379–383.
- [407] **Teterycz** H., Klimkiewicz R., Łaniecki M., Licznerski B.W., *Possibilities to modify active centers on gas sensitive materials*, Proc. 26th International Spring Seminar of Electronics Technology, High Tatras, May 2003, s. 384–388.
- [408] **Teterycz** H., Klimkiewicz R., Łaniecki M., *The physico-chemical properties of tin dioxide based gas sensitive materials used in condensation reactions of n-butanol*, Applied Catalysis A: General, 274, 2004, s. 49–60.
- [409] **Teterycz** H., Klimkiewicz R., Łaniecki M., *The role of Lewis acidic centers in stabilized zirconium dioxide*, Applied Catalysis A: General, 249, 2003, s. 313–326.
- [410] **Teterycz** H., Kozłowska K., *Wpływ temperatury na parametry elektryczne czujnika wilgotności*, materiały VII konferencji naukowej „Technologia elektronowa” ELTE 2000, Polanica Zdrój, wrzesień 2000, t. 2, s. 1317–1320.
- [411] **Teterycz** H., Licznerski B.W., Nitsch K., Golonka L.J., Wiśniewski K., *Ceramiczny detektor gazu*, Patent PL 183487 B1, 1997.
- [412] **Teterycz** H., Licznerski B.W., Nitsch K., Golonka L.J., Wiśniewski K., *Kompozycja ceramiczna czuła na gaz*, Patent PL 183511 B1, 1997.
- [413] **Teterycz** H., Licznerski B.W., Nitsch K., Sobański T., Wiśniewski K., *New design of thick film gas sensors with active filter*, Proc. 17th European Conference on Solid-State Transducers Eurosensors XVII, Guimaraes, Portugal, Sept, 2003, s. 926–929.
- [414] **Teterycz** H., Licznerski B.W., Nitsch K., Wiśniewski K., Golonka L.J., *Anomalous behavior of new thick film gas sensitive composition*, Sensors and Actuators B, 47, 1998, s. 153–157.

- [415] **Teterycz H.**, Licznarski B.W., Nitsch K., Wiśniewski K., Sobański T., *Detektor gazu*, Zgłoszenie patentowe P354206, 2002.
- [416] **Teterycz H.**, Licznarski B.W., Nitsch K., Wiśniewski K., Sobański T., *Wielowarstwowy czujnik do detekcji gazów*, materiały VII konferencji naukowej „Czujniki optoelektroniczne i elektroniczne” (COE 2002), Rzeszów, czerwiec 2002, t. 1, s. 79–82.
- [417] **Teterycz H.**, Nitsch K., Wiśniewski K., *Measurements of ionic super conductor based on silver sulfate and alkali metals*, Proc. 43th Internationales Wissenschaftliches Kolloquium, Ilmenau (Germany), Sept. 1998, s. 731–734.
- [418] **Teterycz H.**, Nitsch K., Wiśniewski K., *Thick films superionic conductor based on silver and lithium sulphate*, Proc. 13th European Conference on Solid-State Transducers, Eurosensors XIII, Hague, Sept. 1999, s. 207–210.
- [419] **Teterycz H.**, Wiśniewski K., Nitsch K., Licznarski B.W., Nowak M., *Grubowarstwowy czujnik alkoholu*, materiały VII konferencji naukowej „Technologia elektronowa” ELTE 2000, Polanica Zdrój, wrzesień 2000, t. 2, s. 1202–1205.
- [420] Torbicz W., Pijanowska D.G., *pH-ISFET based urea biosensor*, Sensors and Actuators B, 44, 1997, s. 370–376.
- [421] Torrela H., Pijole C., Lalauze R., *Dual response at tin dioxide gas sensors: characteristics of gaseous carbon tetrachloride*, Sensors and Actuators B, 4, 1991, s. 445–450.
- [422] Traversa E., *Ceramic sensors for humidity detection: The state-of-the-art and future developments*, Sensors and Actuators B, 23, 1995, s. 135–156.
- [423] Trovarelli A, *Catalysis by ceria and related materials*, w “Catalytic Science Series” – Vol. 2, edited by Alessandro Trovarelli, Publisher: World Scientific PUB CO INC, 2002.
- [424] Tsang S.C., Burch R., Nishiyama S., Gleeson D., Cruise N.A., Glidle A., Caps V., *Nanoscope tin oxide films on mesoporous silica as novel catalysts for hydrogen transfer reactions*, Nanostructured Materials, 12, 1999, s. 999–1002.
- [425] Tuller H.L., Nowick A.S., *Doped ceria as a solid oxide electrolyte*, J. Electrochem. Soc., 122, 1975, s. 255–259.
- [426] Van der Ziel, *Podstawy fizyczne elektroniki ciała stałego*, WNT Warszawa 1980.
- [427] Van Meerssche M., Feneau-Dupont J., *Krytalografia i chemia strukturalna*, PWN, Warszawa 1984.
- [428] Varol H.S., Vazar A., *A hybrid high efficiency single-basin solar still*, Int. J. Energy Research, 20, 1996, s. 541–546.
- [429] Verghase O.K., Malhotra L.K., Sharma G.L., *High ethanol sensitivity in sol-gel derived SnO₂ thin films*, Sensors and Actuators B, 55, 1999, s. 161–165.
- [430] Vilanova X., Liobet E., Alcubilla R., Sueiras J.E., Correing X., *Analysis of the conductance transient in thick-film tin oxide gas sensors*, Sensors and Actuators B, 31, 1996, s. 175–180.
- [431] Vincenzi D., Butturi A.M., Guidi V., Carotta M.C., Martinelli G., Guarnieri V., Brida S., Margesin F., Giacomozzi F., Zen M., Giusti D., Soncini G., Vasiliev A.A., Pisliakov A.V., *Gas-sensing devices implemented on a micromachined membrane: a combination of thick-film and very large scale integrated technologies*, J. Vac. Sci. Technol. B, 18, 2000, s. 2441–2448.
- [432] Vincenzi D., Butturi M.A., Stefancich M., Malagù C., Guidi V., Carotta M.C., Martinelli G., Guarnieri V., Brida S., Margesin B., Giacomozzi F., Zen M., Vasiliev A.A., Pisliakov A.V., *Low-power thick-film gas sensor obtained by a combination of screen printing and micromachining techniques*, Thin Solid Films, 391, 2001, s. 288–292.

- [433] Vlačić G., Fornasiero P., Geremia S., Kašpar, J., Graziani M., *Relationship between the zirconia-promoted reduction in the Rh-loaded $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ mixed oxide and the Zr–O local structure*, Journal of Catalysis, 168, 1997, s. 386–392.
- [434] Volkov A.G., Gugeshashvili M.I., Zelent B., Côte D., Munger G., Tessier A., Blanchet P.-F., Leblanc R.M., *Light energy conversion with chlorophyll α and pheophytin α monolayers at the optically transparent SnO_2 electrode: artificial photosynthesis*, Bioelectrochemistry and Bioenergetics, 38, 1995, s. 333–342.
- [435] Walton R.M., Liu H., Gland J.L., Schwank J.W., *Resistance measurements of platinum-titania thin film gas detectors in ultra-high vacuum (UHV) and reactive ion etcher (RIE) systems*, Sensors and Actuators B, 41, 1997, s. 143–151.
- [436] Wang L., Chen L., Li C., *Roles of cerium oxide and the reducibility and recoverability of the surface oxygen species in the $CeO_2/MgAl_2O_4$ catalysts*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 139, 1999, 315–323.
- [437] Wang Wensheng, Virkar Anil V., *A conductometric humidity sensor based on proton conducting perovskite oxides*, Sensors and Actuators B, 98, 2004, s. 282–290.
- [438] Weppner W., *Solid state electrochemical gas sensors*, Proc. 2nd Int. Meeting on Chemical Sensors, Bordeaux, France, July 1986, s. 59–68.
- [439] White N.M., Cranny A.W.J., *Design and fabrication of thick-film sensors*, Hybrid Circuits, 12, 1987, s. 32–35.
- [440] Wiegand G., Heitbaum J., *Semiconductor gas sensor for detecting NO and CO traces in ambient air of road traffic*, Sensors and Actuators B, 17, 1994, s. 93–99.
- [441] Williams D.E., *Conduction and gas response of semiconductor gas sensors*, in “Solid State Gas Sensors” eds. Moseley P.T., Tofield B.C., (1st edn) Adam Hilger, Bristol 1987.
- [442] Williams E.W., Keeling A.G., *Thick film tin oxide sensors for detecting carbon monoxide at room temperature*, J. of Materials Science: Materials in Electronics, 9, 1998, s. 51–54.
- [443] Williams G., Coles G.S.V., *NO_x response of tin dioxide based gas sensors*, Sensors and Actuators B, 15–16, 1993, s. 349–353.
- [444] Windischman H., Mark P., *A model for the operation of a thin film SnO_x conductance modulation carbon monoxide sensor*, J. Electrochem. Soc., 12, 1979, s. 627–633.
- [445] Wiśniewski K., Licznarski B.W., Nitsch K., **Teterycz H.**, *Thick film high temperature heaters for microsystems*, Proc. 22nd Int. Spring Seminar on Electronics Technology ISSE'99, Dresden, May 1999, s. 116–120.
- [446] Wiśniewski K., Licznarski B.W., **Teterycz H.**, Nitsch K., *Grubowarstwowy czujnik gazu*, Zgłoszenie patentowe P 333956, 1999.
- [447] Wiśniewski K., Licznarski B.W., **Teterycz H.**, Nitsch K., *Problemy temperaturowe w mikroczujnikach gazu*, materiały VI konferencji naukowej „Czujniki optoelektroniczne i elektroniczne”, Gliwice, czerwiec 2000, t. 1, s. 27–32.
- [448] Wiśniewski K., **Teterycz H.**, Licznarski B.W., Nitsch K., *Grzejnik powierzchniowy*, Zgłoszenie patentowe P 333955, 1999.
- [449] Włodek S., Colbow K., Consadori F., *Signal-shape analysis of a thermally cycled tin-oxide gas sensor*, Sensors and Actuators B, 3, 1991, s. 63–68.
- [450] Wolkensztejn F.F., *Elektronowa teoria katalizy na półprzewodnikach*, PWN, Warszawa 1962.

- [451] Wróblewski W., Wojciechowski, K., Dybko A., Brzózka Z., Egberink R.J.M., Snellink-Ruël B.H.M., Reinhoudt D.N., *Durability of phosphate-selective CHEMFETs*, Sensors and Actuators B, 78, 2001, s. 315–319.
- [452] Wrzyszczyński J., Grabowska H., Klimkiewicz R., Syper L., *Reactions of normal alcohols in the presence of a dehydrogenating iron catalyst*, Catal. Lett., 54, 1998, s. 55–58.
- [453] Xu C., Tamaki J., Miura N., Yamazoe Y., *Promoting effects of additives on thermal stability of tin oxide fine particles*, J. Mater. Sci. Lett., 8, 1989, s. 1092–1094.
- [454] Xu Chaonan, Tamaki Jun, Miura Norio, Yamazoe Noboru, *Grain size effects on gas sensitivity of porous SnO₂-based elements*, Sensors and Actuators B, 3, 1991, s. 147–155.
- [455] Yamaura H., Tamaki J., Moriya K., Miura N., Yamazoe N., *Selective detection by using indium oxide-based semiconductor gas sensor*, J. Electrochem. Soc., 143, 1996, s. L36–L37.
- [456] Yamazoe N., Fuchigami J., Kishikawa M., Seiyama T., *Interactions of tin oxide surface with O₂, H₂O and H₂*, Surface Science, 86, 1979, s. 335–344.
- [457] Yamazoe N., Kurokawa Y., Seiyama T., *Effects of additives on semiconductor gas sensors*, Sensors and Actuators, 4, 1983, s. 283–289.
- [458] Yamazoe N., Kurosawa Y., *Catalytic sensitization of SnO₂ sensors*, Proc. Int. Meet. Chemical Sensors, Fukuoka, Japan, 1983, s. 35–40.
- [459] Yamazoe N., Miura N., *Development of gas sensors for environmental protection*, IEEE Transactions on Components, Packaging, and Manufacturing Technology – Part A, 18, 1995, s. 252–256.
- [460] Yamazoe N., Miura N., *Some basic aspects of semiconductor gas sensors*, in “Chemical Sensor Technology”, Vol. IV, 1992, Ed. T. Seiyama, Tokyo-Kodansha in cooperation with Elsevier, Amsterdam.
- [461] Yannopolous L.N., *Antimony-doped stannic oxide-based thick film gas sensors*, Sensors and Actuators, 12, 1987, s. 77–89.
- [462] Yao J.N., Loo B.H., *Improved visible-light photochromism in Au-MoO₃-SnO₂ thin films*, Solid State Communications, 105, 1998, s. 479–480.
- [463] Yoshikawa K., Kato Y., Kitora M., *Temperature-dependent dynamic response enables the qualification and quantification of gases by a single sensor*, Sensors and Actuators B, 40, 1997, s. 33–37.
- [464] Yu K.N., Xiong Yong-Hong, Xiong Cao-Shui, Qian Yi-Tai and Hu Yuan, *Investigation of microstructural and optical properties in SnO₂ nanocluster-assembled solids*, NanoStructured Materials, 5, 1995, s. 819–828.
- [465] Yun-Su Lee, O-Shik Kwon, Sang-Mun Lee, Kap-Duck Song, Chang-Hyun Shim, Gi-Hong Rue, Dug-Dong Lee, *Thermally oxidized tin black films for gas sensing*, Sensors and Actuators B, 93, 2003, s. 556–561.
- [466] Zakrzewska K., *Mixed oxides as gas sensors*, Thin Solid Films, 391, 2001, s. 229–238.
- [467] Zemmann Andreas J., *Conductivity detection in capillary electrophoresis*, TrAC Trends in Analytical Chemistry, 20, 2001, s. 346–354.
- [468] Zhang J., Colbow K., *Surface silver clusters as oxidation catalyst on semiconductor gas sensors*, Sensors and Actuators B, 40, 1997, s. 47–52.
- [469] Zhou X., Xu Y., Cao Q., Niu S., *Metal-semiconductor ohmic contact of SnO₂-based ceramic gas sensors*, Sensors and Actuators B, 41, 1997, s. 163–167.
- [470] *Zirconium in catalysis*, Eds. Moles P.J. in Catalysis Today, 20/2, 1994.