

***Pomiary
lotnych związków
organicznych
rezystancyjnymi
czujnikami gazów***

***Andrzej
Szczurek***

Andrzej Szczurek

**Pomiary
lotnych związków organicznych
rezystancyjnymi czujnikami gazów**



**Oficina Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej
Wrocław 2006**

Recenzenci
Andrzej Dziejczak
Tomasz Winnicki

Opracowanie redakcyjne
Alicja Kordas

Korekta
Alina Kaczak

Projekt okładki
Janusz Marcin Szafran

Wszelkie prawa zastrzeżone. Opracowanie w całości ani we fragmentach nie może być powielane ani rozpowszechniane za pomocą urządzeń elektronicznych, mechanicznych, kopiujących, nagrywających i innych bez pisemnej zgody posiadacza praw autorskich.

© Copyright by Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2006

ISBN 83-7085-981-X

Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 53-370 Wrocław
<http://www.oficyna.pwr.wroc.pl>
oficwyd@pwr.wroc.pl

Drukarnia Oficyny Wydawniczej Politechniki Wrocławskiej. Zam. nr 861/2006

SPIS TREŚCI

| | |
|--|-----|
| WYKAZ WAŻNIEJSZYCH OZNACZEŃ | 5 |
| 1. WSTĘP | 7 |
| 2. DEFINICJA, ZASADA DZIAŁANIA I KLASYFIKACJA CZUJNIKÓW | 10 |
| 3. CHARAKTERYSTYKA REZYSTANCYJNYCH CZUJNIKÓW GAZÓW | 12 |
| 3.1. Budowa | 12 |
| 3.1.1. Elementy receptorowo-przetwornikowe | 12 |
| 3.1.2. Podłoża | 15 |
| 3.1.3. Elektrody | 16 |
| 3.1.4. Grzejniki | 17 |
| 3.1.5. Filtry | 18 |
| 3.1.6. Urządzenia wspomagające pracę rezystancyjnych czujników gazów | 18 |
| 3.2. Zalety i wady rezystancyjnych czujników gazów | 18 |
| 3.3. Mechanizm działania rezystancyjnych czujników gazów | 20 |
| 3.3.1. Centra aktywne | 21 |
| 3.3.2. Dyfuzja | 23 |
| 3.3.3. Adsorpcja | 24 |
| 3.3.4. Powierzchniowe zjawiska elektronowe | 27 |
| 3.3.5. Wpływ tlenu i pary wodnej na właściwości elektronowe chemicznie czułych rezystorów | 43 |
| 3.3.6. Przemiany chemiczne zachodzące w rezystancyjnych czujnikach gazów | 46 |
| 3.3.7. Kataliza | 50 |
| 3.3.8. Mechanizm powstawania odpowiedzi rezystancyjnych czujników gazów na lotne związki organiczne | 53 |
| 3.4. Czynniki wpływające na właściwości rezystancyjnych czujników gazów | 54 |
| 3.4.1. Wpływ materiałów czułych chemicznie na właściwości sensorów | 54 |
| 3.4.2. Wpływ dodatków na właściwości rezystancyjnych czujników gazów | 63 |
| 3.4.3. Wpływ właściwości fizycznych elementu receptorowo-przetwornikowego na cechy pomiarowe rezystancyjnych czujników gazów | 70 |
| 3.4.4. Modyfikowanie właściwości czujników stanem powierzchni elementu receptorowo-przetwornikowego | 77 |
| 3.4.5. Wpływ podłoża, elektrod, grzejnika i filtra na właściwości pomiarowe rezystancyjnych czujników gazów | 81 |
| 3.4.6. Wpływ technologii na właściwości pomiarowe czujników | 86 |
| 3.4.7. Wpływ parametrów pracy na właściwości pomiarowe rezystancyjnych czujników gazów | 92 |
| 3.4.8. Zależność cech pomiarowych rezystancyjnych czujników gazów od zastosowanego trybu pracy | 99 |
| 4. CZUJNIKOWE MATRYCE DO POMIARU GAZÓW | 102 |
| 4.1. Zasada działania czujnikowej matrycy pomiarowej | 102 |
| 4.2. Czynniki decydujące o zastosowaniu sensorów w matrycach czujnikowych | 102 |
| 4.3. Tryb i parametry pracy matryc czujnikowych | 104 |
| 4.4. Metody stosowane w analizie danych pochodzących z matryc czujnikowych | 104 |

| | |
|---|-----|
| 5. POMIARY LOTNYCH ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH MATRYCĄ CZUJNIKÓW TGS | 112 |
| 5.1. Aparatura pomiarowa | 112 |
| 5.2. Procedura pomiarowa | 117 |
| 5.2.1. Płukanie aparatury pomiarowej | 117 |
| 5.2.2. Przygotowanie wzorcowej mieszaniny gazów | 118 |
| 5.2.3. Pomiar odpowiedzi czujników | 120 |
| 5.2.4. Czyszczenie aparatury pomiarowej po zakończonej ekspozycji | 120 |
| 5.3. Jednostki i normalizacja sygnału pomiarowego | 121 |
| 5.4. Analiza błędów | 122 |
| 6. WYNIKI POMIARÓW ORAZ ICH DYSKUSJA | 124 |
| 6.1. Wpływ właściwości fizycznych i chemicznych cząsteczek badanych związków na sygnały elektryczne generowane w czujnikach TGS | 124 |
| 6.2. Odpowiedzi czujników TGS na pary alkanów | 125 |
| 6.3. Odpowiedzi czujników TGS na pary alkoholi | 128 |
| 6.4. Odpowiedzi czujników TGS na pary eterów | 138 |
| 6.5. Odpowiedzi czujników TGS na pary związków karbonylowych – aldehydów i ketonów | 144 |
| 6.6. Odpowiedzi czujników TGS na pary kwasów karboksylowych | 168 |
| 6.7. Odpowiedzi czujników TGS na pary estrów kwasów karboksylowych | 178 |
| 6.8. Odpowiedzi czujników TGS na pary bezwodnika kwasowego | 187 |
| 6.9. Odpowiedzi czujników TGS na pary halogenków alkilowych | 189 |
| 6.10. Odpowiedzi czujników TGS na pary chlorowanych alkoholi | 192 |
| 6.11. Odpowiedzi czujników TGS na pary nitroalkanów | 195 |
| 6.12. Odpowiedzi czujników TGS na pary nitryli | 206 |
| 6.13. Odpowiedzi czujników TGS na pary amin alifatycznych | 217 |
| 6.14. Odpowiedzi czujników TGS na pary związków aromatycznych | 223 |
| 6.14.1. Odpowiedzi czujników TGS na pary benzenu | 223 |
| 6.14.2. Odpowiedzi czujników TGS na pary pochodnych benzenu | 226 |
| 6.15. Wpływ wiązań chemicznych na odpowiedzi czujników TGS | 245 |
| 6.16. Wpływ budowy cząsteczek na odpowiedzi czujników TGS | 254 |
| 7. ANALIZA DANYCH POMIAROWYCH | 266 |
| 7.1. Korelacje między odpowiedziami czujników TGS na badane gazy | 266 |
| 7.2. Zastosowanie sieci neuronowych w czujnikowym systemie pomiarowym | 268 |
| 8. PODSUMOWANIE | 276 |
| 9. WNIOSKI KOŃCOWE | 279 |
| LITERATURA | 281 |

WYKAZ WAŻNIEJSZYCH OZNACZEŃ

| | |
|-----------------------|---|
| a | – całkowita ilość gazu zaadsorbowanego przypadająca na jednostkę masy adsorbentu |
| A | – stała |
| a_m | – graniczna wartość dla całkowitego pokrycia powierzchni jednocząsteczkową warstwą gazu |
| $a(x)$ | – współczynnik adsorpcji, $\text{kmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ |
| b | – współczynnik adsorpcji, Pa^{-1} |
| Cl_0^\bullet | – atom chloru zlokalizowany w sieci krystalicznej |
| e | – ładunek elementarny |
| E | – natężenie pola elektrycznego |
| E_A | – energia lokalnego, powierzchniowego stanu akceptorowego |
| E_A | – energia aktywacji |
| E_C | – energia dna pasma przewodnictwa |
| E_D | – energia lokalnego, powierzchniowego stanu donorowego |
| E_F | – energia Fermiego |
| E_V | – energia wierzchołka pasma walencyjnego |
| $G_{(\text{gaz})}$ | – gaz przed reakcją |
| h^+ | – dziura elektronowa |
| j | – gęstość prądu w elemencie receptorowo-przetwornikowym |
| k | – stała, która zależy od temperatury oraz właściwości gazu i powierzchni |
| k | – stała Boltzmanna |
| L | – średni liniowy rozmiar pojedynczego ziarna |
| L_D | – długość Debye’a |
| m | – współczynnik, który charakteryzuje czułość danego materiału na zmianę stężenia tlenu O_2 |
| M | – atomy metalu |
| n | – stała, która zależy od temperatury oraz właściwości gazu i powierzchni |
| n | – koncentracja nośników ładunku |
| n_0 | – koncentracja równowagowa elektronów i dziur |
| n_e | – koncentracja elektronów |
| n_h | – koncentracja dziur |
| N | – liczba kryształitów przypadająca na jednostkę długości |
| N_D | – liczba zjonizowanych stanów donorowych w jednostce objętości |

| | |
|------------------------|--|
| N_S | – liczba stanów powierzchniowych przypadająca na jednostkę powierzchni |
| O | – atom tlenu |
| O_O^x | – atom tlenu wchodzącego w skład sieci krystalicznej |
| p | – ciśnienie gazu |
| p_{O_2} | – ciśnienie parcjale tlenu |
| p_R | – ciśnienie parcjale gazu |
| p_T | – ciśnienie całkowite gazu |
| $P_{(gaz)}$ | – gaz po reakcji |
| T | – temperatura bezwzględna |
| V | – całkowity spadek napięcia na elemencie receptorowo-przetwornikowym |
| V_O | – wakansja tlenowa |
| $V_O^{\bullet\bullet}$ | – zjonizowana wakansja tlenowa |
| x | – stężenie gazu, ppm |
| x | – wymiar poprzeczny kontaktu między ziarnami |
| ΔV | – spadek napięcia na pojedynczym ziarnie |
| ε | – względna przenikalność dielektryczna materiału |
| ε_0 | – przenikalność dielektryczna próżni |
| ϕ_s | – potencjał powierzchniowy |
| μ | – ruchliwość nośników ładunku |
| μ_e | – ruchliwość elektronów |
| μ_h | – ruchliwość dziur |
| θ | – stopień pokrycia powierzchni adsorbentu gazami |
| σ | – przewodnictwo elektryczne |

1. WSTĘP

Zanieczyszczenie środowiska to jeden z najpoważniejszych problemów, z jakim styka się ludzkość w obecnych czasach, dlatego coraz częściej konieczna jest kontrola czystości poszczególnych komponentów biosfery. W tego rodzaju działalności niezbędne jest pozyskiwanie informacji o ilości i jakości szkodliwych substancji wytwarzanych, wprowadzanych i obecnych w środowisku.

Dane o zanieczyszczeniach mogą być otrzymywane w różny sposób [1–5]. Metoda pomiarowa należy do najbardziej wiarygodnych i najczęściej stosowanych. Współczesna nauka i technika oferują wiele instrumentów pomiarowych. Dostępne obecnie przyrządy prezentują zróżnicowany poziom techniczny, użytkowy i metrologiczny. Do dyspozycji są więc stosunkowo tanie, proste w użyciu i budowie urządzenia wskaźnikowe. Ich możliwości pomiarowe są, niestety, mocno ograniczone. Do analizy zanieczyszczeń stosuje się także aparaturę zaawansowaną pod względem technicznym. Umożliwia ona dokładne, precyzyjne i czułe oznaczenia. Poważną wadą tego typu instrumentów jest wysoka cena, kosztowna eksploatacja, a także konieczność stworzenia odpowiednich warunków do pracy. Z tych powodów omawiane urządzenia nie mogą być stosowane powszechnie.

W praktyce pomiarowej wyraźnie odczuwalny jest brak przyrządów charakteryzujących się stosunkowo niską ceną i dobrymi parametrami metrologicznymi, technicznymi i użytkowymi, które umożliwiłyby wykonywanie oznaczeń w sposób automatyczny, bezpośredni, ciągły i w czasie rzeczywistym. Wiele przesłanek wskazuje na to, że tę istotną lukę aparaturową będą w stanie wypełnić instrumenty działające na podstawie techniki czujnikowej [6–9]. Wychodząc naprzeciw tym tendencjom, postanowiono przedstawić zagadnienia, które dotyczą systemów pomiarowych działających na podstawie rezystorów czułych chemicznie i sieci neuronowych.

Zaprezentowany materiał można podzielić pod względem tematycznym na kilka grup. Pierwszą z nich przedstawiono w rozdziałach 2 i 3, w których podano ogólną charakterystykę czujników gazów (rozd. 2), a następnie omówiono rezystory czułe chemicznie (rozd. 3). Szczególnie dużo uwagi poświęcono budowie, mechanizmowi działania i czynnikom decydującym o właściwościach pomiarowych tych urządzeń. Podstawą dla tego fragmentu monografii były badania literaturowe. Zamieszczone informacje pochodziły z kilkuset publikacji. Wszechstronne potraktowanie omawianych zagadnień miało na celu udowodnienie, że budowa i zasada działania rezystancyjnych czujników gazów w połączeniu z dostępnymi obecnie technologiami i metodami pomiarowymi pozwala wytwarzać sensory reagujące na różne gazy w niejednakowy sposób.

Powyższe stwierdzenie stanowiło fundament dla drugiej części pracy (rozd. 4). Na podstawie doniesień literaturowych wykazano w niej, że matryce zbudowane z kilku lub kilkunastu nieselektywnie działających czujników, wspomagane odpowiednią analizą danych pomiarowych, mogą być wykorzystane do chemicznych oznaczeń

gazów występujących w mieszaninie z innymi lotnymi substancjami. Informacje na temat tak funkcjonujących systemów pomiarowych znane są od pewnego czasu. Dotyczą one jednak stosunkowo małej grupy substancji – ważnych ze względu na technologie przemysłowe, procesy spalania lub bezpieczeństwo i higienę pracy. Znane są więc publikacje dotyczące czujnikowych systemów do pomiaru H_2 , CO , NO i SO_2 w wieloskładnikowych mieszaninach gazów. Pojawiły się też doniesienia o układach sensorowych umożliwiających mierzenie stężenia lotnych związków organicznych, wśród których znalazły się węglowodory alifatyczne (metan, etan, propan, butan), węglowodory aromatyczne (benzen, toluen, ksylen), alkohole (etanol, butanol), freony.

W badaniach zajmujących się nowymi technikami analitycznymi lotne związki organiczne wzbudzają duże zainteresowanie. Wynika to z kilku powodów. W pierwszej kolejności należy wspomnieć o ciągle poszerzającym się obszarze zastosowań tego rodzaju substancji. Stale rosnące zużycie związków organicznych w przemyśle, motoryzacji, rolnictwie, budownictwie czy też w życiu codziennym ludzi prowadzi do znaczącego zwiększenia ich emisji do atmosfery. Nie jest to korzystne zjawisko, ponieważ w wielu przypadkach omawiane substancje mają negatywny wpływ na człowieka i jego środowisko. Z badań wynika, że po pyłach związki te stanowią najliczniejszą grupę zanieczyszczeń atmosfery. Jest więc konieczna kontrola ich ilości w powietrzu i gazach odlotowych.

Pozyskiwanie danych o tego rodzaju gazach nie należy do łatwych zadań, ponieważ:

- źródła emisji są liczne i zróżnicowane;
- warunki panujące w punktach pomiarowych sprawiają często problemy;
- do omawianej grupy zanieczyszczeń zalicza się setki substancji charakteryzujących się różnymi właściwościami fizycznymi i chemicznymi, co utrudnia stosowanie uniwersalnych przyrządów pomiarowych;
- wykorzystywane obecnie metody i techniki analityczne tylko w ograniczonym zakresie spełniają wymagania wynikające z praktyki pomiarowej.

Informacje zamieszczone w literaturze specjalistycznej uzasadniają opinie, że systemy czujnikowe przyczynią się do przynajmniej częściowego rozwiązania wymienionych problemów. Stwierdzenie to stanowiło główny argument przemawiający za tym, aby w niniejszej pracy skoncentrować uwagę na lotnych związkach organicznych i odpowiedziach sensorów na te substancje.

Prowadzone w tej dziedzinie badania dotyczą najczęściej nowych materiałów, konstrukcji, metod pomiarowych itp., innymi słowy – optymalizacji czynników, od których zależą właściwości rezystancyjnych czujników gazów. W niniejszej pracy zrezygnowano z takiego podejścia. Autor nie zamierzał poprawiać techniki sensorowej. Na zagadnienia związane z czujnikowymi systemami pomiarowymi postanowił spojrzeć od strony właściwości badanych gazów i ich wpływu na generowane w tych urządzeniach sygnały elektryczne. Innymi słowy – informacje pozwalające osiągnąć lepsze parametry pracy omawianych układów pomiarowych zdecydował się uzyskać nie metodą technicznego doskonalenia czujników, ale przez analizę reakcji sensorów na możliwie dużą grupę lotnych związków organicznych.

W pracy przyjęto założenie, że matryca pomiarowa będzie zbudowana z komercyjnych, ogólnodostępnych rezystorów czułych chemicznie. Przy takim podejściu do badań czujniki pełniły rolę standardowych elementów układu pomiarowego. W zależności od potrzeb analitycznych mogły być dobierane i zmieniane, tak jak się to dzieje z innymi częściami składowymi aparatury pomiarowej.

Przedstawione założenia określiły główny cel pracy. Autor na podstawie wyników badań eksperymentalnych zamierzał w miarę szczegółowo zidentyfikować te cechy cząsteczek lotnych związków organicznych, które w znaczącym stopniu wpływały na generowane w komercyjnych czujnikach sygnały elektryczne. Wiedza na tak sformułowany temat ma duże znaczenie praktyczne, może być na przykład wykorzystana przy projektowaniu czujnikowych systemów pomiarowych. Aby osiągnąć postawiony cel, należało:

- skonstruować aparaturę umożliwiającą mierzenie odpowiedzi czujników na analizowane związki;
- opracować procedury kalibracyjne;
- oszacować błędy popełniane w trakcie oznaczeń.

Sposoby oraz środki techniczne, jakich użyto do realizacji wymienionych zadań, omówiono w trzeciej części pracy (rozdz. 5). Ten oraz następny fragment monografii (rozdz. 6) stanowi oryginalny dorobek autora.

W rozdziale 6 zamieszczono wyniki wykonanych doświadczeń oraz ich dyskusję. Badaniem objęto grupę kilkudziesięciu lotnych związków organicznych. Różniły się one na przykład grupami funkcyjnymi, rozkładem gęstości elektronów w cząsteczce, momentem dipolowym, długością łańcucha węglowego, wiązaniami, budową przestrzenną itd. Analiza wyników pomiarów pozwoliła ustalić interesujące prawidłowości występujące między generowanymi sygnałami elektrycznymi i określonymi cechami molekuł. Stwierdzono ponadto niejednakową reakcję różnych czujników na te same właściwości oznaczanego związku. Ta ostatnia konkluzja stanowiła uzasadnienie do prowadzenia badań, które wykazały, że system pomiarowy składający się z matrycy czujnikowej i sieci neuronowej może być zastosowany do wyznaczenia stężeń dwóch związków organicznych i pary wodnej, gdy substancje te znajdowały się w czystym powietrzu atmosferycznym. Możliwości analityczne tak zbudowanych układów przedstawiono na kilku przykładach w piątej części pracy (rozdz. 7).

Monografię kończy podsumowanie (rozdz. 8) oraz wnioski końcowe (rozdz. 9), które sprowadzają się do następującej konkluzji: technika sensorowa wsparta odpowiednią analizą danych może stanowić podstawę instrumentów analitycznych mierzących stężenia lotnych związków organicznych, które występują w kilkuskładnikowych mieszaninach.

2. DEFINICJA, ZASADA DZIAŁANIA I KLASYFIKACJA CZUJNIKÓW

W metrologii czujnikami (sensorami) nazywane są urządzenia służące do odbierania w sposób bezpośredni informacji o badanym obiekcie. W praktyce pomiarowej zakłada się dodatkowo, że czujniki nie mogą być drogie, a ponadto powinny umożliwiać szybkie, nieskomplikowane i ciągłe (lub co najmniej wielokrotne) pomiary wielkości mierzonej. Ważne jest, aby pod wpływem ich działania nie zmieniał się badany obiekt.

Ogólnie rzecz ujmując, czujniki można podzielić na parametryczne i generacyjne. W urządzeniach należących do pierwszej grupy pod wpływem wielkości mierzonej zmieniają się właściwości (parametry) czujnika, a wraz z nimi sygnał wyjściowy pochodzący z zasilacza. W czujnikach generacyjnych w trakcie pomiaru powstaje pewna ilość energii, która jest przetwarzana na inną, łatwiejszą do zmierzenia formę.

Produkowane obecnie sensory stosowane są do pomiaru różnych wielkości, np. chemicznych. Zgodnie z zaleceniami Międzynarodowej Unii Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC), czujnikami chemicznymi przyjęto nazywać urządzenia przeznaczone do przekształcania informacji chemicznej na sygnał użyteczny pod względem analitycznym. Urządzenia te powinny służyć zarówno do pomiarów jakościowych, jak i ilościowych. Otrzymywana za pomocą tego rodzaju sensorów informacja może pochodzić od reakcji chemicznych lub właściwości fizycznych badanego obiektu.

Ogólna zasada działania czujnika chemicznego polega na wywołaniu przez mierzoną wielkość zmiany przynajmniej jednej z jego właściwości. Zmiany te są przetwarzane na mierzalny sygnał, który bezpośrednio lub po wzmocnieniu, standaryzacji, a czasami również przekształceniu na postać cyfrową przesyłany jest do miernika.

Zasada działania omawianych urządzeń determinuje ich budowę. Czujniki chemiczne składają się z: receptora i przetwornika.

W pierwszym elemencie dochodzi do odbioru i przekształcenia informacji chemicznej na energię, która zmienia właściwości (parametry) sensora w sposób mierzalny dla przetwornika. Aby uzyskać taki efekt, wykorzystuje się różne zjawiska fizyczne, procesy chemiczne, a obecnie coraz częściej biochemiczne. Na tym etapie procesu pomiarowego należy zapewnić maksymalną czułość, selektywność i szybkość w rozpoznawaniu cząsteczek oznaczanych substancji, które w większości przypadków występują w złożonych mieszaninach. Istotne jest, aby ilościowy wynik przekształcenia informacji chemicznej na sygnał pomiarowy zależał od stężenia analitu. Najlepiej jest, gdy zależność ta przyjmuje postać funkcji liniowej. Warto jednak podkreślić, że spełnienie tego warunku nie jest konieczne do prawidłowej pracy czujnika. Pozwalają na to stosowane obecnie techniki obliczeniowe.

W zależności od zjawiska wykorzystywanego w receptorze wynikiem identyfikacji może być:

- wytworzenie mierzalnej ilości produktów reakcji chemicznej zachodzącej z udziałem oznaczanej substancji;
- zmiana co najmniej jednego z parametrów fizycznych sensora, np. masy, temperatury, potencjału elektrochemicznego, rezystancji, przenikalności dielektrycznej, natężenia prądu elektrycznego, polaryzacji, widma promieniowania optycznego, czasu gaszenia fluorescencji itp.

W czujnikach chemicznych receptory mogą występować w różnej postaci. Jakość pracy tych urządzeń zależy od sposobu ich wykonania, zastosowanych technologii, a także od użytych materiałów.

W omawianych urządzeniach bardzo istotną funkcję pełni również przetwornik. Element ten przetwarza zmianę właściwości (parametru) sensora, która jest spowodowana przez oznaczaną substancję i receptor, na sygnał elektryczny, optyczny lub akustyczny. Dwa ostatnie warianty są stosunkowo rzadko stosowane. Generowane w przetworniku sygnały mogą być w postaci zmian natężenia prądu elektrycznego, rezystancji, pojemności, siły elektromotorycznej, natężenia promieniowania optycznego oraz amplitudy, częstotliwości i przesunięcia fazowego fali akustycznej itp.

Czujniki chemiczne działają według różnych zasad pomiaru. Zjawiska wykorzystywane do celów analitycznych zależą m.in. od badanego obiektu. Biorąc to pod uwagę, czujniki gazów dzieli się na:

- grawimetryczne;
- termiczne;
- optyczne;
- elektrochemiczne;
- elektryczne.

Wśród omawianych przyrządów duże znaczenie praktyczne mają te, które należą do ostatniej grupy. Elektryczne czujniki gazów to urządzenia działające na podstawie zmian wielkości elektrycznych, które są spowodowane przez substancje znajdujące się w stanie gazowym. Informacje o badanym obiekcie uzyskuje się najczęściej przez pomiar różnicy potencjałów, natężenia prądu lub fotoprądu, rezystancji, impedancji, stałej dielektrycznej, pracy wyjścia, współczynnika Seebecka, charakterystyk np. prądowo-napięciowych lub pojemnościowo-napięciowych. W związku z tym elektryczne czujniki gazów mogą być czuły chemicznie:

- rezystorami;
- kondensatorami (o strukturze MIS lub MOS);
- diodami (np. typu MIS lub MOS, Schottky'ego, tunelowymi);
- tranzystorami (przede wszystkim polowymi);
- heterozłączami i heterokontaktami;
- warystorami;
- urządzeniami jednoelektrodowymi.

W pomiarach zanieczyszczeń powietrza ważną rolę odgrywają sensory zaliczane do pierwszej grupy. Wynika to z właściwości tych urządzeń.

3. CHARAKTERYSTYKA REZYSTANCYJNYCH CZUJNIKÓW GAZÓW

3.1. Budowa

- Rezystory czule chemicznie składają się z:
- elementu receptorowo-przetwornikowego;
 - podłoża;
 - elektrod;
 - grzejnika.

Dodatkowo sensory te mogą być wyposażone w filtry oraz inne, wspomagające ich pracę, urządzenia.

3.1.1. Elementy receptorowo-przetwornikowe

Dla pracy rezystancyjnych czujników gazów podstawowe znaczenie ma pierwsza z wymienionych części. Odpowiada ona za receptorowe i przetwornikowe funkcje sensora. Element ten wykazuje duże zróżnicowanie pod względem fizycznym, chemicznym i strukturalnym. W rezystorach czułych chemicznie może on występować w postaci:

- kryształu;
- warstwy;
- granulki (ceramicznej lub sprasowanej).

Najczęściej jest on wielofazowym układem ciał stałych, przy czym jedną z faz zawsze stanowi materiał czuły chemicznie, którego przewodnictwo elektryczne zmienia się pod wpływem badanych gazów. Rola pozostałych składników ogranicza się do modyfikowania i stabilizowania właściwości pomiarowych elementu receptorowo-przetwornikowego.

Materiały czule chemicznie

W rezystancyjnych czujnikach gazów materiałami czułymi chemicznie mogą być różne substancje. Zalicza się do nich na przykład metale, wśród których zainteresowanie wzbudzają: Au, Ag, Cu, Te, Pd/Ni. Należy jednak podkreślić, że materiały te stosuje się stosunkowo rzadko i wyłącznie w postaci ultracienkich warstw, o grubości wynoszącej kilkanaście nanometrów.

Do pomiaru gazów można także wykorzystać węgiel. Podobnie jak metale musi on być w postaci warstwy cienkiej.

W rezystancyjnych czujnikach gazów materiałami czułymi chemicznie są przede wszystkim półprzewodniki. Pierwsze wzmianki dotyczące wykorzystania tych substancji do detekcji gazów pochodzą z początku lat pięćdziesiątych dwudziestego wieku. W 1953 roku W.H. Brattain i J. Bardeen opublikowali pracę, w której informowali, że przewodnictwo elektryczne germanu zależy od otoczenia gazowego tego półprze-

wodnika [10]. Doniesienie to potwierdził S.J. Morrison [11]. W 1962 roku T. Seiyama zaproponował detektor gazów, w którym zastosował cienką warstwę ZnO [12]. Pierwsze czujniki półprzewodnikowe zbudował jednak N. Taguchi [13–15]. Założona przez niego firma FIGARO rozpoczęła produkcję tych urządzeń na masową skalę w roku 1969. Przedsiębiorstwo to wciąż należy do najważniejszych producentów półprzewodnikowych czujników gazów na świecie.

Półprzewodniki, jako materiały czułe chemicznie, nie są w stanie samodzielnie zapewnić czujnikom gazów optymalnych parametrów pracy, dlatego w elementach receptorowo-przetwornikowych stosowane są dodatkowe substancje. Mają one za zadanie polepszyć właściwości omawianych urządzeń. Dotyczy to przede wszystkim:

- poprawy selektywności, czułości i progu wykrywalności;
- skrócenia czasu odpowiedzi czujnika;
- obniżenia temperatury jego pracy;
- zmniejszenia dryftu sygnału elektrycznego.

Do optymalizacji parametrów pracy omawianych sensorów półprzewodnikowych stosuje się:

- katalizatory;
- domieszki;
- spoiwa i stabilizatory.

Za pomocą tych substancji można wpływać na stan powierzchni, strukturę wewnętrzną oraz skład chemiczny elementu receptorowo-przetwornikowego.

Katalizatory

Katalizatory należą do najważniejszych składników rezystancyjnych czujników gazów. Przede wszystkim są one odpowiedzialne za funkcje receptorowe omawianych urządzeń. Ich zadaniem jest między innymi:

- zwiększenie szybkości reakcji chemicznych wykorzystywanych w procesie pomiarowym;
- zagęszczenie cząsteczek badanych gazów na powierzchni elementu receptorowo-przetwornikowego sensora;
- odpowiednie ukierunkowanie wymiany energii i masy w trakcie powstawania sygnału pomiarowego.

Przed tego rodzaju substancjami stawia się wiele wymagań. W pierwszej kolejności należy wspomnieć, że mogą one uczestniczyć tylko w określonych reakcjach chemicznych, obniżając ich energię aktywacji. Nie powinny przy tym rozkładać się ani tworzyć silnych, a przede wszystkim trwałych wiązań z cząsteczkami badanych gazów. Oznacza to, że katalizator musi się regenerować, tzn. powracać do stanu pierwotnego, po każdej przemianie chemicznej, w której uczestniczył. Dla jakości pracy sensora ważna jest długookresowa stabilność działania tego materiału. Niestety, w praktyce występuje spadek jego aktywności z upływem czasu. Dezaktywacja spowodowana jest przez proces starzenia, polegający na zmianie składu chemicznego i struktury wewnętrznej tego materiału. To niekorzystne zjawisko wynika z rekrystali-

zacji, a także działania niektórych substancji, nazywanych truciznami. W pewnych sytuacjach możliwe jest odtworzenie aktywności katalizatora. Połączone jest to jednak z czasochłonną regeneracją.

Skuteczność działania katalizatorów zależy od wielu, nie do końca poznanych, czynników. Z badań wiadomo, że duże znaczenie ma np. koncentracja oraz postać fizyczna, w jakiej występują omawiane substancje, a także ich struktura wewnętrzna, stopień rozdrobnienia itd. Dla pracy sensora ważny jest zatem sposób preparacji oraz wprowadzania tych materiałów do elementu receptorowo-przetwornikowego.

Mechanizm działania katalizatorów w rezystancyjnym czujniku gazów nie jest w pełni wyjaśniony. Z tego powodu w technice sensorowej substancje te są dobierane metodą prób i błędów, dlatego duże znaczenie ma doświadczenie i intuicja wytwórcy sensorów.

W omawianych urządzeniach jako katalizatory wykorzystuje się najczęściej:

- metale grupy IB (Ag, Au, Cu), VB (Sb, Bi), IIA (Ca), IIB (Cd), VIII (Fe, Ni, Rh, Ru, Pd, Os, Ir, Pt), VIA (Cr, Mo, W) i VIIA (Mn);
- tlenki metali przejściowych grup głównych III i IV (Bi_2O_3 , Sb_2O_3 , CeO_2 , CuO , Ag_2O , TiO_2 , MoO_3);
- kompleksy metaloorganiczne.

Dla rezystorów czułych chemicznie duże znaczenie mają katalizatory, które są tlenkami metali i półprzewodnikami typu p. Interesujące właściwości tych materiałów wynikają ze słabo związanych jonów tlenu sieciowego.

Katalizatory stanowią odrębną fazę w elemencie receptorowo-przetwornikowym sensora. Stosowane są w niewielkich ilościach, w postaci silnie rozdrobnionej. Bardzo często występujące na powierzchni półprzewodnika ziarna mają średnice submikronowe lub nanometrowe. Katalizatory mogą występować w całej objętości elementu receptorowo-przetwornikowego lub tylko na jego powierzchni. Ważny jest jednolity rozkład tego materiału.

Aktywność katalizatorów w rezystancyjnych czujnikach gazów można zwiększyć przez dodanie aktywatorów. Substancje te przyczyniają się do powstania nowych centrów aktywnych. Miejsca te tworzą się w następstwie deformacji sieci krystalicznej katalizatora, a także zmian, do których dochodzi w jego strukturze wewnętrznej. Jako aktywatory używane są tlenki manganu, żelaza, wanadu, cynku, chromu, a także krzemionka, żelazo, glin i inne metale oraz pierwiastki niemetaliczne.

Domieszki

W rezystancyjnych czujnikach gazów znacznie częściej niż półprzewodniki samostne stosuje się półprzewodniki domieszkowane, ponieważ przez celowe i kontrolowane wprowadzanie obcych atomów można wpływać zarówno na wartość i typ przewodnictwa elektrycznego, jak też na cały mechanizm działania sensora. Domieszki stosowane są w celu:

- zmodyfikowania elektrycznych właściwości półprzewodnika przez wytworzenie w jego strukturze pasmowej dodatkowych stanów elektronowych;

- uzyskania i ustabilizowania odpowiedniej budowy wewnętrznej materiału czułego chemicznie (dotyczy to przede wszystkim jego mikrostruktury oraz wielkości i kształtu ziaren);
- osiągnięcia stanu powierzchni elementu receptorowo-przetwornikowego, który charakteryzuje się optymalną koncentracją centrów aktywnych.

W rezystancyjnych czujnikach gazów domieszkami mogą być np.:

- atomy następujących pierwiastków: Sb, Cu, In, Ni, Ag, Pt, Pd, Al, Au, Ru, Bi, K, Mg, Ca, Fe, Cd, Nb, Mn, Ce, Sn, Ir;
- cząsteczki tlenków: Bi_2O_3 , Sb_2O_3 , CeO_2 , CuO , Ag_2O , TiO_2 , MoO_3 , Cr_2O_3 , RuO_2 , Ir_2O_3 , NiO , La_2O_3 , Nd_2O_3 , SrO , CoO , Mn_2O_3 , GeO_2 , Fe_2O_3 , Nb_2O_5 , Rh_2O_3 .

Substancje te wprowadzane są do czujnika różnymi metodami. Najczęściej proces domieszkowania polega na:

- dodaniu wybranych pierwiastków lub związków podczas procesu wytwarzania elementu receptorowo-przetwornikowego;
- domieszkowaniu składników, które są prekursorami materiału czułego chemicznie;
- wprowadzeniu do półprzewodnika określonych jonów metodą dyfuzji, np. pod wpływem wysokiej temperatury.

W rezystorach czułych chemicznie proces domieszkowania może obejmować swoim zasięgiem zarówno powierzchnię, jak i całą objętość elementu receptorowo-przetwornikowego.

Spoiwa

W niektórych technologiach produkcji rezystancyjnych czujników gazów ważną rolę odgrywają spoiwa. Materiały te mają zapewnić elementowi receptorowo-przetwornikowemu:

- dobrą wytrzymałość mechaniczną;
- spoistość wewnętrzną (kohezję);
- adhezję do podłoża.

Spoiwa mogą ponadto wpływać na wielkość krystalitów półprzewodnikowych oraz na porowatość materiału czułego chemicznie. Od właściwości tych substancji zależy więc m.in. czułość wskazań, temperatura pracy i czas odpowiedzi sensora.

W rezystancyjnych czujnikach gazów spoiwem może być Al_2O_3 , szkło krzemionkowe, alkohol poliwinylowy, krzemian glinu i krzemian etylu.

Do stabilizacji struktury wewnętrznej chemicznie czułego materiału stosuje się przede wszystkim tlenki metali: Al_2O_3 , CuO , Bi_2O_3 , Sb_2O_3 .

3.1.2. Podłoża

Elementy receptorowo-przetwornikowe w rezystancyjnych czujnikach gazów są najczęściej nanoszone na podłoże. Ta część urządzenia pełni również funkcję nośnika elektrod, grzejnika i sensora temperatury. Oprócz tego jest radiatorem energii cieplnej, która powstaje podczas pracy przyrządu. W związku z tym podłoże musi być zarówno

dobrym przewodnikiem ciepła, jak i izolatorem elektrycznym. Nie może reagować chemicznie z materiałami naniesionymi na jego powierzchni i gazami znajdującymi się w otoczeniu czujnika. Powinno być także wytrzymałe termicznie i mechanicznie. Musi się charakteryzować odpowiednią chropowatością i porowatością powierzchni, ponieważ wpływają one na właściwości elementu receptorowo-przetwornikowego. Wymagana jest również jednolita struktura wewnętrzna, aby zapewniony był jednorodny rozkład temperatury podczas pracy sensora.

Podłoże występuje najczęściej w postaci płytki, rurki lub pręta. W takiej formie jest ono, niestety, źródłem dużych strat ciepła potrzebnego do ogrzania elementu receptorowo-przetwornikowego. Prowadzone są badania nad zastosowaniem w czujnikach rezystancyjnych membran. Do wykonania tego typu elementów próbuje się wykorzystać mikromechanikę krzemową. Podłoża produkowane w takiej technologii zawieszane są w strukturze półprzewodnikowej. Pozwala to w znacznym stopniu ograniczyć straty energii cieplnej w trakcie pracy sensora. Do wytworzenia membran wykorzystuje się SiO_2 , Si_3N_4 lub porowaty p-Si.

Obecnie standardowym materiałem, z którego wykonuje się podłoża rezystancyjnych czujników gazów, jest Al_2O_3 . Ceramika alundowa może być zastąpiona przez BeO , MgO , $\text{SiO}_2(\text{Si})$, a także różnego rodzaju szkła.

3.1.3. Elektrody

Elektrody to części czujnika znajdujące się w bezpośrednim kontakcie z materiałem czułym chemicznie, do których przyłożona jest z zasilacza różnica potencjałów. Wytworzone napięcie elektryczne może być stałe lub zmienne w czasie. Elektrody wraz z przyłączonymi do nich przewodami elektrycznymi odpowiadają za odbiór, a następnie przekazanie sygnału pomiarowego z elementu receptorowo-przetwornikowego do miernika. Duże znaczenie ma więc materiał, z jakiego są one wykonane. W technice sensorowej wymagane jest, aby był on dobrym przewodnikiem prądu elektrycznego, tworzył kontakt omowy z półprzewodnikiem, wykazywał stabilność termiczną pozwalającą utrzymywać m.in. stałe wymiary elektrod. Ponadto materiał ten nie może reagować chemicznie z otaczającymi gazami i półprzewodnikiem, katalizować przemian chemicznych na granicy elektrody z elementem receptorowo-przetwornikowym, migrować po powierzchni podłoża, ponieważ prowadzi to do niekontrolowanego domieszkowania półprzewodnika. Spełnienie wymienionych wymagań jest trudne. Jako materiały elektrodowe używane są przede wszystkim metale, np.: Au, Ag, Pt, Pd, Ni, Al, W. Spośród nich największym uznaniem cieszy się złoto. Metal ten wykazuje dobrą odporność chemiczną, nie jest katalizatorem i tworzy kontakt omowy z wieloma półprzewodnikami. Niestety, w wysokich temperaturach jego cząsteczki migrują po powierzchni podłoża. To niekorzystne dla prawidłowej pracy czujnika zjawisko można znacząco ograniczyć przez wcześniejsze osadzenie na wspomnianym nośniku warstwy Ti, Ni, Cr lub Mo. Ułatwia ona adhezję Au do podłoża. Omawiany metal jest drogi i dlatego w produkcji wielkoseryjnej zastępowany jest przez alumi-

nium. Takie rozwiązanie jest szczególnie przydatne, gdy czujnik pracuje w temperaturze nieprzekraczającej 773 K, ponieważ powyżej tej wartości Al szybko się utlenia, a ponadto – podobnie jak złoto – łatwo migruje po powierzchni podłoża.

Przy opracowywaniu rezystancyjnych czujników gazów należy wziąć pod uwagę pracę wyjścia nośników ładunku z półprzewodnika i materiału elektrodowego. Od różnicy tych dwóch wielkości zależy kontakt omowy między elektrodą i elementem receptorowo-przetwornikowym sensora. Na przykład praca wyjścia elektronów w SnO₂ wynosi 4,7 eV, a w platynie wynosi ona 5,7 eV. Oznacza to, że na granicy tych dwóch materiałów może się tworzyć bariera Schottky'ego.

Rezystywność półprzewodników szerokopasmowych wynosi najczęściej powyżej $10^2 \div 10^3 \Omega \text{cm}$. W związku z tym w rezystorach czułych chemicznie powinny być stosowane układy elektrodowe o odpowiedniej geometrii. Przede wszystkim musi być zapewniona mała odległość między elektrodami.

3.1.4. Grzejniki

Mechanizm działania rezystancyjnych czujników gazów w bardzo dużym stopniu zależy od temperatury elementu receptorowo-przetwornikowego, ponieważ wielkość ta wpływa na najważniejsze etapy procesu pomiarowego. Omawiane urządzenia muszą pracować w ściśle określonych warunkach termicznych. Temperatura pracy rezystorów czułych chemicznie, w których zastosowane są tlenki metali, przyjmuje wartości z przedziału od 500 do 900 K. Z tego powodu urządzenia te muszą być ogrzewane w trakcie pomiarów. Odpowiednią temperaturę pracy zapewniają sensorom grzejniki elektryczne. Ich rezystancja wynosi od kilkunastu do kilkudziesięciu omów. Podłączone są one do miniaturowego zasilacza, umożliwiającego wytworzenie kilku- lub kilkunastowoltowego napięcia.

Grzejniki występują w różnej formie, zależy to przede wszystkim od zastosowanego elementu receptorowo-przetwornikowego i podłoża. W sensorach ceramicznych grzejnikami są cienkie spirale wykonane z drucika platynowego lub chromowego o średnicy rzędu kilkudziesięciu mikrometrów. Umieszczone są one wewnątrz spieku. W czujnikach cienko- lub grubowarstwowych odpowiednią temperaturę pracy zapewniają grzejniki naniesione na podłoże po tej samej lub przeciwnej stronie elementu receptorowo-przetwornikowego. Zazwyczaj mają postać cienkiej warstwy lub odpowiednio ukształtowanego meandra.

W trakcie wykonywania pomiarów temperatura elementu receptorowo-przetwornikowego może podlegać przypadkowym wahaniom z powodu przepływu badanych gazów, turbulencji, egzotermicznych reakcji chemicznych zachodzących na powierzchni półprzewodnika i katalizatora oraz zmieniających się warunków termicznych w otoczeniu sensora. Wpływa to niekorzystnie na jakość pracy czujnika, przede wszystkim na precyzję jego wskazań, dlatego uzasadniona jest kontrola i stabilizacja temperatury elementu receptorowo-przetwornikowego. Z przyczyn praktycznych nie zawsze można to wykonać.

3.1.5. Filtry

W niektórych rezystancyjnych czujnikach gazów do poprawienia selektywności pomiarów stosuje się filtry. Przeznaczone są one do zmiany w określony sposób składu chemicznego oznaczanej mieszaniny gazów. Szczególną wagę przywiązuje się do usunięcia tych składników, które w podobnym stopniu jak oznaczany gaz zmieniają mierzoną wielkość, np. rezystancję, przewodnictwo elektryczne. Filtry pozwalają ponadto w pewnym stopniu zabezpieczyć najbardziej wrażliwe części czujnika przed substancjami powodującymi niekorzystne efekty w postaci korozji lub zatrucia katalizatorów.

Filtracja zmienia skład oznaczanej mieszaniny na skutek:

- fizycznego zablokowania lub utrudnienia dostępu do powierzchni elementu receptorowo-przetwornikowego cząsteczkom niepożądanych gazów;
- chemicznej przemiany składników badanej mieszaniny przeznaczonych do usunięcia.

W rezystancyjnych czujnikach gazów filtry występują w postaci:

- warstwy cienkiej naniesionej bezpośrednio na element receptorowo-przetwornikowy sensora;
- przegrody filtracyjnej zawierającej sorbent lub materiał reagujący chemicznie z określonymi gazami.

W pierwszym przypadku filtr jest traktowany jako pokrycie modyfikujące chemicznie całą powierzchnię czujnika, a przegrody filtracyjne stanowią niezależną część sensora, umieszczoną w pewnej odległości od elementu receptorowo-przetwornikowego.

3.1.6. Urządzenia wspomagające pracę rezystancyjnych czujników gazów

Działanie omawianych sensorów może być wspomagane dodatkowymi urządzeniami, które umożliwiają:

- modyfikowanie badanych mieszanin;
- zateżanie oznaczanych substancji;
- przygotowywanie wzorcowych mieszanin gazów;
- wytworzenie odpowiednich warunków do wykonywania pomiarów, na przykład tych, które są związane z natężeniem przepływu badanych gazów.

3.2. Zalety i wady rezystancyjnych czujników gazów

Zalety rezystancyjnych czujników gazów to przede wszystkim:

- stosunkowo niska cena;
- wieloletni czas użytkowania;
- nieskomplikowana budowa, małe wymiary, niewielki ciężar, solidna konstrukcja i wytrzymałość mechaniczna;

- dobre właściwości dynamiczne;
 - prosta, niewymagająca specjalistycznej wiedzy, obsługa.
- Do wad zalicza się:
- małą selektywność oznaczeń;
 - duże zużycie energii;
 - zmieniające się w czasie parametry pomiarowe (często występuje dryft sygnału elektrycznego oraz fluktuacje czułości);
 - wpływ temperatury i pary wodnej na wyniki pomiarów;
 - powolne dochodzenie do parametrów pracy po włączeniu urządzenia lub zmianie warunków, w jakich działa.

Dla użytkowników rezystancyjnych czujników gazów duże znaczenie ma zachowanie stałych właściwości elementu receptorowo-przetwornikowego w długim czasie. W praktyce wymaganie to nie zawsze jest spełnione. Zmiany zachodzące w tej części czujnika przejawiają się m.in. w dryfcie sygnału elektrycznego. To niekorzystne zjawisko wynika z różnych, często trudnych do kontrolowania przyczyn, np.:

- procesu starzenia;
- osadzania się produktów reakcji chemicznych;
- korozji;
- zatrucia elementu receptorowo-przetwornikowego substancjami szkodliwymi.

Proces starzenia polega głównie na rekrystalizacji i spiekaniu krystalitów półprzewodnika i katalizatora. Taki efekt jest spowodowany przez długotrwałe działanie wysokiej temperatury, która występuje w czasie pracy sensora. Ogrzewanie elementu receptorowo-przetwornikowego prowadzi do nieodwracalnego zlewania się ziaren, zwiększenia ich rozmiarów oraz ograniczenia wolnej przestrzeni między nimi. Innymi słowy – w rezultacie spiekania dochodzi do zmniejszenia porowatości, powierzchni czynnej i koncentracji defektów w półprzewodniku, a także zwiększenia średnicy szyjek i powierzchni kontaktu między ziarnami. W połączeniu z rekrystalizacją zmiany te w znaczącym stopniu wpływają na parametry pomiarowe rezystancyjnych czujników gazów. Przejawia się to m.in. w gorszej czułości oznaczeń.

Podczas pomiarów może dochodzić do osadzania się stałych produktów reakcji chemicznych na powierzchni i w porach materiału czułego chemicznie. Przykładem na to mogą być osady węglowe powstające z CO i CH₄ oraz par lotnych związków organicznych. Skład i struktura tych depozytów są różne i zależą od reakcji, które doprowadziły do ich powstania. Często przyjmują one postać mikrowłókienek węglowych lub warstw smolistych. W odpowiednich warunkach ulegają one zgazowaniu. Osady mogą również pochodzić od związków niezawierających atomów węgla, na przykład SO₂. Bez względu jednak na pochodzenie, depozyty mają istotny wpływ na właściwości elementu receptorowo-przetwornikowego, a szczególnie na jego przewodnictwo elektryczne i koncentrację centrów aktywnych na powierzchni materiału czułego chemicznie.

W przypadku niektórych zastosowań poważnym problemem jest korozja. Zjawisko to jest spowodowane przez H₂, CO, NO, Cl₂, SO₂. Korozja może wywoływać różne

skutki. Na przykład Cl_2 powoduje zmniejszenie grubości warstwy SrTiO_3 oraz zmianę struktury tego półprzewodnika na granicy jego ziaren.

Dla właściwości pomiarowych omawianych sensorów duże znaczenie ma zatrucie elementu receptorowo-przetwornikowego. Proces ten polega na blokowaniu centrów aktywnych przez cząsteczki substancji nazywanych truciznami. Z reguły występują one w badanych mieszaninach przypadkowo, w ilościach śladowych. Zablockowanie centrów aktywnych powoduje, że stają się one niedostępne dla cząsteczek badanych gazów. Proces zatrucia jest z reguły długotrwały i nie przejawia się natychmiastowym uszkodzeniem sensora. Pobieżna obserwacja pracy czujnika nie pozwala najczęściej stwierdzić, że urządzenie to działa niepoprawnie. Dopiero kalibracja umożliwi wykrycie, że wskazania przyrządu są obarczone błędem. Pewnym symptomem zatrucia elementu receptorowo-przetwornikowego jest zmieniający się w długim okresie przebieg linii bazowej rezystancji czujnika.

Do typowych trucizn zalicza się ołów oraz niektóre związki siarki, fosforu, arsenu i krzemu. Pył również może dezaktywować materiał czuły chemicznie. Odbywa się to na zasadzie zatykania wejść do mikroporów, co wyłącza z procesu pomiarowego znaczną część powierzchni czynnej półprzewodnika i katalizatora.

Zatrucie sensora może być odwracalne lub nieodwracalne. Na przykład negatywne skutki działania H_2S są usuwalne, natomiast zatrucie związkami krzemu ma charakter nieodwracalny. Proces regeneracji polega najczęściej na wygrzewaniu elementu receptorowo-przetwornikowego w czystym powietrzu. Zabieg ten jest, niestety, czasochłonny.

Należy podkreślić, że za zmieniające się z upływem czasu właściwości pomiarowe rezystancyjnych czujników gazów odpowiadają nie tylko procesy zachodzące w elemencie receptorowo-przetwornikowym. Na cechy pomiarowe omawianych sensorów wpływają również reakcje chemiczne zachodzące między półprzewodnikiem, katalizatorem, podłożem lub elektrodami. Ważna jest także korozja metalizacji i połączeń elektrycznych oraz wspomniane już wcześniej zmiany chemiczne i strukturalne, do których dochodzi w grzejniku sensora.

Stabilność właściwości poszczególnych części rezystora czułego chemicznie ma podstawowe znaczenie dla jakości pracy tego urządzenia, dlatego różnymi sposobami próbuje się wyeliminować, ograniczyć lub skorygować wpływ negatywnych efektów, które powstają w czujniku w trakcie jego użytkowania. Do najczęściej stosowanych metod należą te, które opierają się na kalibracji. Przydatne są również korekty z zastosowaniem technik obliczeniowych.

3.3. Mechanizm działania rezystancyjnych czujników gazów

Mechanizm powstawania sygnału pomiarowego w rezystancyjnych czujnikach gazów nie został dotychczas w pełni poznany. Dowiedziono jednak, że zależy on od:

- centrów aktywnych znajdujących się w elemencie receptorowo-przetwornikowym;
- dyfuzji;
- adsorpcji;
- zjawisk elektronowych zachodzących na powierzchni półprzewodnika;
- przewodnictwa elektrycznego;
- reakcji chemicznych;
- katalizy.

3.3.1. Centra aktywne

Wyniki badań eksperymentalnych pokazują, że niejednokrotnie niewielka ilość gazów, zbyt mała do pokrycia całej powierzchni materiału czułego chemicznie, wystarczy, aby czujnik w swoim działaniu osiągnął stan nasycenia. Oznacza to, że w procesie powstawania sygnału pomiarowego uczestniczy tylko część elementu receptorowo-przetwornikowego. Z obliczeń wynika, że jest ona stosunkowo niewielka. Te charakterystyczne miejsca są nazywane centrami aktywnymi. Wyróżniają się one największą wartością energii swobodnej, małą energią aktywacji reakcji chemicznych i silnymi oddziaływaniami fizycznymi, na których opiera się mechanizm pracy omawianych czujników. Budowa centrów aktywnych nie jest dokładnie znana. Do ich powstania z pewnością przyczyniają się defekty.

Podstawowym składnikiem rezystorów czułych chemicznie jest półprzewodnik. W materiale tym defekty mogą być pochodzenia strukturalnego lub chemicznego. Do pierwszej grupy zalicza się:

- zerowymiarowe defekty punktowe;
- jednowymiarowe defekty liniowe;
- dwuwymiarowe defekty powierzchniowe;
- trójwymiarowe defekty objętościowe.

Defekty punktowe mają wymiary atomowe. Ich oddziaływanie ogranicza się do najbliższego otoczenia, tzn. jest rzędu stałej sieciowej. Najczęściej są one wytworzone przez położenia antystrukturalne, wakansje oraz implantacje międzysiekowe w sieci krystalicznej. Dla rezystancyjnych czujników gazów ważne są przede wszystkim dwa ostatnie przypadki.

Defektowi wakansji (Schottky'ego) odpowiada puste miejsce w strukturze kryształu, które powstaje po usunięciu z sieci dowolnego atomu lub jonu. Luka ta umożliwia wytworzenie swobodnych centrów aktywnych na powierzchni kryształu. Dochodzi do tego w następstwie przemieszczenia się atomów lub jonów, które zajmują nowe pozycje w płaszczyźnie nadbudowującej kryształ. Brak w węzle sieci dodatniego lub ujemnego jonu oznacza, że takie miejsce zachowuje się podobnie jak ujemny lub dodatni ładunek. Prowadzi to do odpychania lub przyciągania elektronów sąsiadujących z defektem Schottky'ego. W wyniku tego obsadzone przez te nośniki ładunku poziomy energetyczne przesuną się z pasma o dozwolonej energii do pasma wzbronionego.

Innymi słowy – w paśmie wzbronionym pojawiają się dozwolone poziomy energetyczne. Dla rezystancyjnych czujników gazów, szczególnie tych pracujących w wysokiej temperaturze, takie zjawisko ma znaczenie podstawowe.

Implantacje międzywęzłowe polegają na przesunięciu atomu lub jonu między węzły sieci. Najczęściej występują one w postaci następujących kombinacji:

- luka i dodatni jon międzywęzłowy (defekt Frenkla);
- luka i ujemny jon międzywęzłowy (defekt antyfrenklowski).

Implantacje międzywęzłowe, podobnie jak wakansje, tworzą w paśmie energii zabronionych dozwolone poziomy energetyczne, które pełnią ważną rolę w procesie powstawania sygnału pomiarowego.

Punktowe niedoskonałości sieci krystalicznej mogą oddziaływać na siebie. Prowadzi to do powstania złożonych defektów. W kryształach półprzewodnikowym występują na przykład układy zasocjowanych luk i jonów międzywęzłowych.

Defektami liniowymi są przede wszystkim dyslokacje krawędziowe i śrubowe (spiralne). Niedoskonałości te mogą mieć uskoki i załamania. Rzeczywiście istniejące dyslokacje są pewnymi kombinacjami dyslokacji krawędziowych i śrubowych. Zerwanie wiązania chemicznego oraz luźna struktura w pobliżu defektów liniowych ułatwia gromadzenie się w tych miejscach ładunku elektrycznego, jonów oraz obcych atomów, które wpływają w szerokim zakresie na właściwości pomiarowe sensora.

W rezystancyjnych czujnikach gazów bardzo ważną rolę odgrywają defekty powierzchniowe. Powierzchnia, rozumiana jako fizyczne ograniczenie bryły ciała stałego lub jako granica między różnymi fazami bądź ziarnami krystalitu, decyduje o cechach pomiarowych elementu receptorowo-przetwornikowego. Wynika to z tego, że w tym miejscu czujnika dochodzi do gromadzenia się ładunku elektrycznego oraz obcych atomów. Defekty powierzchniowe wynikają z:

- przerwania periodyczności sieci krystalicznej;
- granic istniejących między ziarnami półprzewodnika.

Defektami objętościowymi mogą być:

- puste objętości, np. pory i pęknięcia (od ich kształtu i rozkładu zależy przemieszczanie się badanego gazu wewnątrz materiału czułego chemicznie),
- wtrącenia lub wydzielenia innej fazy, np. metalu lub związku o odmiennej strukturze krystalograficznej (ten rodzaj defektu decyduje o przewodnictwie elektrycznym i aktywności chemicznej elementu receptorowo-przetwornikowego).

W procesie powstawania sygnału pomiarowego ważną rolę odgrywają niedoskonałości kryształu pochodzenia chemicznego. Spowodowane są one przez:

- obce atomy lub jony;
- odchylenia od stechiometrii;
- gazy zaadsorbowane na powierzchni półprzewodnika.

Obce atomy lub jony występują w omawianym materiale jako specjalnie wprowadzone domieszki lub zanieczyszczenia przypadkowe. W kryształach zajmują węzły sieci albo pozycje międzywęzłowe. Defekty te tworzą w pasmowej strukturze półprzewodnika nowe, dozwolone poziomy energetyczne, przez co zmienia się przewodnictwo

elektryczne tego materiału. Wpływają także na reakcje chemiczne zachodzące na powierzchni elementu receptorowo-przetwornikowego. Często są katalizatorami tych przemian.

Stosowane w rezystancyjnych czujnikach gazów półprzewodniki często wykazują brak stechiometrii, tzn. odstępstwo od właściwego składu chemicznego. Niedobór jednego składnika w stosunku stechiometrycznym powoduje podobne efekty jak domieszka chemiczna. W półprzewodnikach będących tlenkami metali odstępstwo od właściwego składu chemicznego może być spowodowane różnymi przyczynami. Najczęściej wynika ono z:

- ilościowego nadmiaru metalu w stosunku do proporcji stechiometrycznych (dodatki atomy są zlokalizowane w pozycjach międzywęzłowych);
- luk występujących w węzłach.

W półprzewodnikach stosowanych w omawianych urządzeniach przeważa ostatni przypadek.

Odchylenia od stechiometrii wpływają nie tylko na przewodnictwo elektryczne chemicznie czułych materiałów, decydują także o selektywności oznaczeń.

3.3.2. Dyfuzja

Dyfuzja odgrywa ważną rolę w mechanizmie powstawania sygnału pomiarowego z kilku powodów. To dzięki niej cząsteczki badanych substancji docierają do powierzchni elementu receptorowo-przetwornikowego, a następnie przemieszczają się wewnątrz porów chemicznie czułego materiału. Niepotrzebne jest więc wymuszanie przepływu analizowanych substancji dodatkowymi urządzeniami, np. pompami. Zjawisko to ma duże znaczenie praktyczne.

Dyfuzja odpowiada również za usuwanie z czujnika gazowych produktów reakcji chemicznych, które powstają w trakcie procesu pomiarowego. Warto nadmienić, że w trakcie pracy czujnika rezystancyjnego zachodzą przemiany chemiczne, które prowadzą do zmiany stężenia gazów przy powierzchni elementu receptorowo-przetwornikowego. Omawiane zjawisko umożliwia szybkie uzyskanie podobnego składu chemicznego w bliższym i dalszym otoczeniu czujnika, co z kolei zapewnia reprezentatywność pomiarów.

Wpływ dyfuzji na wielkość sygnału pomiarowego trudno opisać formułami matematycznymi, szczególnie gdy element receptorowo-przetwornikowy ma złożoną, porowatą strukturę. Widać to na przykładzie czujników ceramicznych [16–19]. W urządzeniach tych można wyróżnić kilka rodzajów dyfuzji, np.:

- przez przypowierzchniową warstwę laminarną;
- powierzchniową (wg Volmera);
- molekularną;
- Knudsena.

Dwie pierwsze odmiany dotyczą zewnętrznej powierzchni elementu receptorowo-przetwornikowego. Dwie następne są charakterystyczne dla struktur znajdujących się

wewnątrz wymienionej części sensora. W porach o dużej średnicy i małym ciśnieniu gazu występuje dyfuzja molekularna. W porach (kapilarach) o średnicy mniejszej od średniej drogi swobodnej ruch cząsteczki odbywa się natomiast zgodnie z mechanizmem Knudsen. Polega to na tym, że dyfundujące molekuly zderzają się ze ściankami porów częściej niż ze sobą. Szybkość tej odmiany dyfuzji zależy przede wszystkim od średnicy porów i jest zdecydowanie mniejsza w porównaniu z dyfuzją molekularną. W elementach receptorowo-przetwornikowych rezystancyjnych czujników gazów rozkład wielkości porów jest z reguły szeroki i dlatego w urządzeniach tych występuje kilka odmian dyfuzji równocześnie.

Szybkość, z jaką omawiane zjawisko zachodzi w rezystorze czułym chemicznie, decyduje o czasie odpowiedzi tego urządzenia na analizowane gazy. Wielkość ta, przy zachowaniu stałego ciśnienia, temperatury i prędkości przepływu, zależy od właściwości badanych substancji, a także od tekstury elementu receptorowo-przetwornikowego.

3.3.3. Adsorpcja

Podczas pomiarów cząsteczki gazów zderzające się z materiałem czułym chemicznie mogą zostać odbite lub zaadsorbowane na jego powierzchni. Dla mechanizmu działania sensora istotne jest to drugie zjawisko [20]. Zachodzi ono wtedy, gdy na powierzchni wspomnianej części czujnika występuje nadmiarowa energia swobodna lub na skutek niecałkowitego wysycenia sił na granicy faz. To zjawisko występuje, ponieważ atomom lub jonom na powierzchni półprzewodnika brakuje partnerów w kierunku prostopadłym do granicy faz. W związku z tym nie mają one w pełni wysyconych wszystkich wiązań chemicznych. A to oznacza, że powierzchnia półprzewodnika wykazuje dużą aktywność fizyczną i chemiczną, która sprzyja oddziaływaniu tej części sensora z cząsteczkami badanych gazów.

Adsorpcja ma podstawowe znaczenie dla pracy omawianych urządzeń, ponieważ powoduje zgromadzenie cząsteczek oznaczanych substancji na elemencie receptorowo-przetwornikowym sensora. W rezystancyjnych czujnikach gazów zjawisko to występuje zarówno w postaci adsorpcji fizycznej, jak i chemisorpcji.

Adsorpcja fizyczna wywołana jest przez siły van der Waalsa, które wynikają z oddziaływań dipolowych, indukcyjnych i dyspersyjnych. Na powierzchni elementu receptorowo-przetwornikowego może występować każda z tych sił. Dla mechanizmu działania czujników rezystancyjnych szczególne znaczenie mają dwa pierwsze oddziaływania. Wynika to z polaryzacji tej części sensora. Ilość zaadsorbowanych fizycznie cząsteczek zależy od temperatury powierzchni i prężności badanego gazu. Molekuly te są zlokalizowane na centrach aktywnych lub poruszają się swobodnie, ruchem postępowym, po powierzchni materiału czułego chemicznie. Migracja ta zależy od temperatury i właściwości elementu receptorowo-przetwornikowego.

Siły van der Waalsa są słabe, a to oznacza, że mają krótki zasięg. Pomimo to mogą doprowadzić do wytworzenia wielomolekularnej warstwy gazów o grubości kilku

średnic cząsteczek, która przylega do powierzchni elementu receptorowo-przetwornikowego. Z uwagi na niewielką energię aktywacji adsorpcja fizyczna zachodzi szybko, o ile nie komplikują jej przebiegu procesy uboczne. Zjawisko to jest całkowicie odwracalne. Zaadsorbowane fizycznie cząsteczki gazów nie podlegają żadnej przemianie i dlatego nie tracą swoich indywidualnych właściwości. Nie dochodzi również do wymiany ładunku między molekułami gazu i materiałem czułym chemicznie. Podczas tego rodzaju adsorpcji powstaje pewna ilość ciepła. Nie jest ona duża. Wytworzona na skutek tego zjawiska energia jest rzędu 4÷80 kJ/mol i jest ona na tyle mała, że można jej nie uwzględniać w przyczynach ewentualnych zmian temperatury elementu receptorowo-przetwornikowego, do których dochodzi podczas procesu pomiarowego. Szacuje się, że na 1 cm² powierzchni półprzewodnika zaadsorbowanych fizycznie jest około 10¹⁵ cząsteczek gazów. Nie zmieniają one w sposób bezpośredni przewodnictwa elektrycznego sensora. Mogą jednak blokować dostęp do centrów aktywnych i tym samym pośrednio wpływać na właściwości tej części czujnika. Znaczenia adsorpcji fizycznej dla procesu powstawania sygnału pomiarowego należy upatrywać nie tylko w pomniejszaniu powierzchni czynnej sensora. Bardzo ważne jest również to, że inicjuje ona chemisorpcję, która odgrywa główną rolę w mechanizmie działania omawianych urządzeń.

Chemisorpcja w czujnikach rezystancyjnych polega na wiązaniu cząsteczek badanego gazu z elementem receptorowo-przetwornikowym sensora przez wiązania atomowe lub jonowe. Zaadsorbowane w ten sposób molekuly nie poruszają się swobodnie po powierzchni materiału czułego chemicznie. Zlokalizowane są na centrach aktywnych. Zazwyczaj tworzą monomolekularną warstwę na granicy faz. Jednym z efektów chemisorpcji jest wytworzenie wiązań chemicznych. Wywołuje to częściowe lub całkowite przesunięcie ładunku elektrycznego między materiałem czułym chemicznie i molekułami gazu. Tym przejściom towarzyszą zmiany właściwości elektronowych półprzewodnika, np. potencjału powierzchni, pracy wyjścia elektronu, siły termoelektrycznej lub współczynnika Halla. Zmiany gęstości elektronowej, do których dochodzi w następstwie chemisorpcji znajdują odbicie nie tylko w parametrach charakteryzujących element receptorowo-przetwornikowy kolektywnie, tzn. jako jedną całość. Wpływają również na właściwości indywidualnych atomów i jonów półprzewodnika oraz katalizatora. Dla mechanizmu działania czujników rezystancyjnych ma to znaczenie podstawowe.

Zaadsorbowane chemicznie cząsteczki gazów pełnią rolę defektów na powierzchni kryształów półprzewodnika. Stanowią centra lokalizacji lub delokalizacji wolnych elektronów albo dziur. Innymi słowy działają jako akceptory lub donory nośników ładunku elektrycznego.

W czujnikach gazów na powierzchni półprzewodnika mogą występować dwa typy chemisorpcji: słaba i silna. Pierwsza z nich jest charakterystyczna dla cząsteczek gazów mających niesparowany elektron, które pozostają elektrycznie obojętne, a z atomem centrum adsorpcyjnego łączą się wiązaniem jednoelektronowym. W silnej chemisorpcji dochodzi do wychwytu elektronów lub dziur. Z tego powodu układ

utworzony przez cząsteczkę gazu i centrum adsorpcyjne jest elektrycznie naładowany, a to oznacza zmiany przewodnictwa elektrycznego materiału czułego chemicznie.

Wytworzony na skutek chemisorpcji ładunek elektryczny powoduje, że zaadsorbowane chemicznie molekuly odpychają się elektrostatycznie. Efekt ten przyczynia się do zahamowania adsorpcji chemicznej, dlatego stopień pokrycia kryształu półprzewodnikowego gazami oddziałującymi elektrycznie z jego powierzchnią jest stosunkowo mały. Najczęściej mieści się w przedziale 1÷2%. Tak niewielkie pokrycie odpowiada za stosunkowo małą czułość wskazań rezystancyjnych czujników gazów.

W procesie generowania sygnału pomiarowego ważną rolę odgrywają zmiany spowodowane przez chemisorpcję, które polegają na jonizacji lub dysocjacji molekuł zaadsorbowanych gazów. Prowadzą one do powstania atomów, cząsteczek, rodników albo jonów wykazujących dużą aktywność chemiczną. Nowo utworzone formy chemisorpcyjne uczestniczą w różnych reakcjach na powierzchni elementu receptorowo-przetwornikowego, przyczyniając się do zmiany jego gęstości elektronowej.

Chemisorpcja nie zawsze jest odwracalna. Wpływa to niekorzystnie na powtarzalność pracy sensora. Chemiczna odmiana adsorpcji w porównaniu z fizyczną zachodzi wolniej, ponieważ do jej zainicjowania niezbędna jest duża energia aktywacji. Znajduje to swoje odzwierciedlenie w czasie odpowiedzi czujnika na badane substancje. W rezystancyjnych czujnikach gazów proces aktywacji polega na ogrzewaniu elementu receptorowo-przetwornikowego do odpowiednio wysokiej temperatury. Podczas chemisorpcji dochodzi też do wydzielania znacznej ilości ciepła. Energia ta jest rzędu kilkuset kJ/mol. Efektu tego nie można pominąć przy rozpatrywaniu zmian temperatury materiału czułego chemicznie, do których dochodzi w trakcie pomiarów.

Chemisorpcja w rezystancyjnych czujnikach gazów zależy od wielu czynników, m.in. od geometrii i właściwości elektronowych powierzchni elementu receptorowo-przetwornikowego. Cechy tego rodzaju urządzeń pomiarowych są więc silnie powiązane z zastosowaną technologią oraz użytymi materiałami.

Występującego w rezystancyjnych czujnikach gazów zjawiska adsorpcji nie udało się dotychczas wyrazić za pomocą funkcji matematycznych. Takie ujęcie byłoby bardzo przydatne przy formułowaniu zależności między wielkością sygnału pomiarowego a stężeniem oznaczanego gazu.

Do opisu odpowiedzi omawianych sensorów na badane substancje można skorzystać z kilku modeli adsorpcji, na przykład wyznaczonego doświadczalnie równania izotermy Freundlicha

$$a = kp^{1/n}, \quad n > 1, \quad (3.1)$$

gdzie: a – całkowita ilość substancji zaadsorbowanej przypadająca na jednostkę masy adsorbentu, p – ciśnienie gazu, k i n – stałe, które zależą od temperatury oraz właściwości gazu i powierzchni.

Przedstawiona zależność dotyczy zarówno fizycznej, jak i chemicznej adsorpcji, nie może być jednak stosowana w całym zakresie stężeń badanej substancji, ponieważ

w pobliżu stanu nasycenia występują odstępstwa od tej funkcji. Zależność (3.1) przyjmuje postać liniową, jeżeli ciśnienie gazu jest małe.

Przy opisywaniu mechanizmu działania chemicznie czułych rezystorów można również wziąć pod uwagę izotermę adsorpcji Langmuira

$$\theta = \frac{kp}{1 + kp}. \quad (3.2)$$

W przedstawionym wzorze θ wyraża stopień pokrycia powierzchni adsorbentu i równa się $\theta = a/a_m$, gdzie a_m oznacza graniczną wartość dla całkowitego pokrycia powierzchni jednocząsteczkową warstwą danego gazu.

W przypadku chemisorpcji gazów na warstwie SnO₂ izotermę adsorpcji Langmuira można powiązać ze stężeniem tych substancji następującą zależnością

$$a(x) = a_m \frac{Kx}{1 + Kx}, \quad (3.3)$$

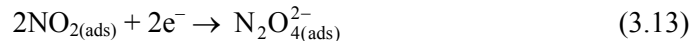
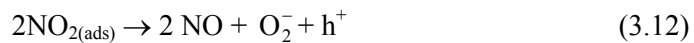
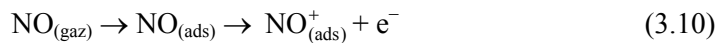
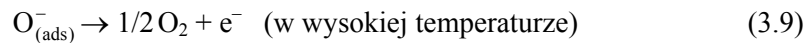
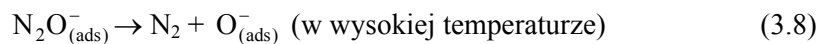
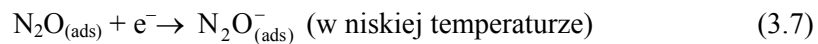
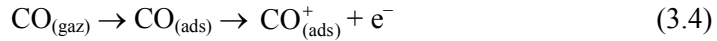
w której: $a(x)$ – współczynnik adsorpcji wyrażony w kmol·kg⁻¹, $K = bp_T \cdot 10^{-6}$, b – współczynnik adsorpcji w Pa⁻¹, p_T – ciśnienie całkowite, x – stężenie gazu wyrażone w ppm, $x = p_R \cdot 10^6 / p_T$, p_R – ciśnienie parcjale gazu.

Teoria Langmuira jest interesująca ze względu na mechanizm działania omawianych sensorów, ponieważ dotyczy adsorpcji na powierzchni mającej określoną liczbę jednakowych centrów adsorpcyjnych. Na każdym z tych miejsc może być zaadsorbowana tylko jedna cząsteczka. Zakres oddziaływania centrów adsorpcyjnych jest na tyle mały, że powierzchnia pokryta jest tylko jedną warstwą gazu. Z drugiej jednak strony wiązania istniejące między cząsteczkami gazu i ciała stałego są na tyle silne, że zaadsorbowane molekuly nie mogą się poruszać swobodnie po powierzchni. W teorii Langmuira zakłada się ponadto brak oddziaływań między cząsteczkami adsorbentu. Odstępstwa od omawianego modelu wynikają z rzeczywistej budowy warstwy adsorpcyjnej, która może nie być monomolekularna. Taki przypadek opisuje teoria Brunauera, Emmeta, Tellera (BET). Oba modele opierają się na założeniach w znacznym stopniu upraszczających proces adsorpcji. Nie uwzględnione są na przykład oddziaływania poziome między cząsteczkami czy też energetyczne niejednorodności występujące na powierzchni. Z tego powodu trudno jest przedstawić omawiane zjawisko za pomocą funkcji matematycznych, a następnie uwzględnić je w ogólnej formule opisującej odpowiedź rezystorów czułych chemicznie na oznaczone gazy.

3.3.4. Powierzchniowe zjawiska elektronowe

Sygnal pomiarowy powstający w rezystancyjnych czujnikach gazów wynika ze zmian przewodnictwa elektrycznego elementu receptorowo-przetwornikowego, do których dochodzi pod wpływem badanych substancji.

Występująca na powierzchni materiału czułego chemicznie chemisorpcja prowadzi często do przeniesienia ładunku elektrycznego między półprzewodnikiem i badaną substancją. Pokazują to następujące przykłady:



Przeniesienie elektronów e^- między zaadsorbowanymi molekułami i półprzewodnikiem oznacza zmianę koncentracji nośników ładunku, a tym samym zmianę przewodnictwa elektrycznego σ elementu receptorowo-przetwornikowego, ponieważ wielkość ta równa się

$$\sigma = en\mu, \quad (3.14)$$

gdzie: e – ładunek elementarny, n i μ – odpowiednio – koncentracja i ruchliwość nośników ładunku.

Ten prosty opis tylko w przybliżeniu tłumaczy sposób, w jaki powstaje sygnał pomiarowy w rezystancyjnych czujnikach gazów. W rzeczywistości mechanizm działania omawianych urządzeń jest znacznie bardziej skomplikowany. Bardzo ważną rolę odgrywają w nim ładunki i pole elektryczne wytworzone w obszarze przypowierzchniowym kryształu półprzewodnika. Znajduje to swoje uzasadnienie w teorii ciała stałego. Wynika z niej, że funkcje falowe elektronów znajdujących się na granicy faz zanikają wykładniczo w miarę oddalania się od powierzchni półprzewodnika, dlatego nośniki te nie mogą się poruszać w kierunku wnętrza kryształu. Oznacza to, że elektrony gromadzą się przede wszystkim w pobliżu powierzchni ciała stałego, gdzie nie ma ograniczeń na zmianę położenia. W związku z tym mogą one uczestniczyć w procesach umożliwiających powstanie sygnału pomiarowego.

W wielu zjawiskach elektronowych zachodzących w rezystorach czułych chemicznie duże znaczenie mają stany powierzchniowe. Z fizycznego punktu widzenia są to poziomy energetyczne wygenerowane w paśmie zabronionym półprzewodnika. Ich koncentracja, położenie energetyczne, przekrój czynny na wychwyt nośników ładunku

zależą m.in. od właściwości materiału czułego chemicznie, stanu jego powierzchni, a także cech zaadsorbowanych gazów.

Stany powierzchniowe występujące w kryształach półprzewodników stosowanych w czujnikach rezystancyjnych mogą być samoistne lub niesamoistne. Pierwsza grupa powstaje na skutek przerwanych wiązań, a także defektów chemicznych i strukturalnych. Dla pracy sensorów rezystancyjnych szczególnie istotne są niewysyczone wiązania.

Jedną z najważniejszych cech kryształów jest struktura periodyczna. Powierzchnia, rozumiana jako fizyczne ograniczenie bryły ciała stałego lub jako granica między różnymi fazami krystalitów, w sposób istotny zakłóca ciągłość sieci krystalicznej i – co się z tym wiąże – narusza okresową zmienność potencjału występującego na powierzchni półprzewodnika. Zaburzenie to nie prowadzi do zmian stanów elektronowych w pasmach dozwolonych. Przyczynia się natomiast do wytworzenia dyskretnych poziomów energetycznych w paśmie zabronionym. Dochodzi do tego nawet wtedy, gdy kryształ jest pozbawiony zanieczyszczeń chemicznych, ma doskonałą strukturę wewnętrzną i znajduje się w wysokiej próżni. W takich warunkach tworzą się stany Shockleya i Tamma. Proces ich powstawania jest całkowicie samorzutny. Koncentracja tak wygenerowanych stanów jest ściśle powiązana z liczbą atomów znajdujących się na powierzchni kryształu i przeciętnie wynosi około 10^{15} na 1 cm^2 . Stany Tamma i Shockleya są aktywnymi centrami adsorpcyjnymi, dlatego zanikają stosunkowo szybko.

Stany samoistne wpływają na właściwości kryształów bezpośrednio lub pośrednio. W przypadku rezystancyjnych czujników gazów pierwszy sposób jest mało istotny, ponieważ dotyczy powierzchni czystych występujących w wysokich próżniach. W praktyce pomiarowej takie warunki są nierealne, dlatego dla pracy omawianych urządzeń znacznie ważniejszy jest pośredni wpływ stanów powierzchniowych na właściwości elektronowe kryształów półprzewodnikowych. Dochodzi do tego przez zaadsorbowane molekuly gazów.

Stany niesamoistne powstają na skutek fizycznego i chemicznego niedopasowania warstwy zaadsorbowanych gazów z zewnętrzną płaszczyzną atomową kryształów, z których składa się element receptorowo-przetwornikowy sensora. Wygenerowane w ten sposób stany są dodatkowymi, dyskretnymi poziomami energetycznymi w paśmie zabronionym. Stany niesamoistne w porównaniu z samoistnymi zawierają więcej informacji o gazach znajdujących się w otoczeniu czujnika.

Związane ze stanami powierzchniowymi poziomy energetyczne mogą zajmować różne położenie w strukturze pasmowej półprzewodnika. Dla właściwości pomiarowych sensora ma to istotne znaczenie. Na przykład głębokość, na jakiej są one zlokalizowane w paśmie zabronionym, decyduje o czasie niezbędnym do osiągnięcia równowagi elektronowej w materiale czułym chemicznie sensora. Od tej wielkości zależy z kolei szybkość odpowiedzi urządzenia na badane gazy, a także czas jego regeneracji. Pod tym względem można wyróżnić stany szybkie i powolne. Pierwsza grupa wymienia ładunek elektryczny z wnętrzem kryształu w czasie nieprzekraczającym 10^{-8} s.

Ten rodzaj stanów jest umiejscowiony przede wszystkim na granicy rozdziału kryształ–zaadsorbowana warstwa gazów, tzn. bezpośrednio na powierzchni półprzewodnika. Ich koncentrację szacuje się na około 10^{11} – 10^{12} na 1 cm^2 . Stany te mają dyskretny rozkład energetyczny. O ich właściwościach decyduje sposób przygotowania powierzchni oraz jej jakość w trakcie użytkowania.

Stany powolne równowagę elektronową osiągają po stosunkowo długim czasie, wynoszącym od 10^{-3} do 10^3 s. Jest to spowodowane ich lokalizacją. Znajdują się one na powierzchni warstwy zaadsorbowanych gazów lub produktów chemicznych reakcji, np. tlenków. Przy takim położeniu elektrony muszą przejść przez stosunkowo grubą warstwę materiału dielektrycznego, co wydłuża czas potrzebny do osiągnięcia równowagi elektronowej. Koncentracja stanów powolnych zależy od jakości powierzchni i od właściwości zaadsorbowanych gazów. W przybliżeniu wartość ta wynosi od 10^{13} do 10^{15} na 1 cm^2 . Ten rodzaj stanów ma decydujący wpływ na proces powstawania sygnału pomiarowego.

Występujące na powierzchni kryształu półprzewodnika stany powierzchniowe bardzo często są naładowane elektrycznie, co oznacza, że mogą być donorami lub akceptorami elektronów [21, 22]. W pierwszym przypadku elektrony z poziomu domieszkowego łatwo przechodzą do leżącego w pobliżu pasma przewodnictwa, gdzie ulegają delokalizacji. Towarzyszy temu pojawienie się na powierzchni półprzewodnika nadwyżkowego ładunku dodatniego. Stany donorowe tworzą gazy elektrododatnie, tzn. takie, które wykazują właściwości redukujące. Zalicza się do nich na przykład wodór, parę wodną, amoniak oraz liczne związki organiczne. W substancjach tych najwyższy zajęty poziom energetyczny leży powyżej poziomu nieobsadzonych stanów półprzewodnika i w związku z tym następuje przeniesienie ładunku ujemnego z cząsteczki gazu do ciała stałego. Prowadzi to do powstania dodatnich jonów w warstwie zaadsorbowanej substancji.

Odwrotne zjawisko zachodzi wtedy, gdy wygenerowany stan powierzchniowy jest akceptorem elektronów. W tym przypadku poziom domieszkowy znajduje się poniżej poziomu Fermiego półprzewodnika, dlatego elektrony z pasma przewodnictwa łatwo go zapelniają. Wywołuje to akumulację ładunku ujemnego na granicy ciała stałego i fazy gazowej. Stany akceptorowe powstają pod wpływem gazów elektroujemnych, tzn. utleniaczy, wśród których szczególnie ważny jest tlen. Substancje te mają powinowactwo elektronowe większe od pracy wyjścia elektronu z półprzewodnika, dlatego dochodzi do przeniesienia ładunku elektrycznego i wytworzenia powierzchniowej warstwy jonów ujemnych. W kryształach półprzewodników tworzących element receptorowo-przetwornikowy sensora stany donorowe i akceptorowe mogą występować równocześnie.

W obojętnych elektrycznie kryształach, a z takich składa się element receptorowo-przetwornikowy sensora, wygenerowany przez zaadsorbowane cząsteczki gazów ładunek powierzchniowy musi być skompensowany przez pochodzący z wnętrza kryształu równy co do wielkości, ale przeciwnego znaku, ładunek objętościowy (prze-strzenny). Równowaga elektryczna uzyskiwana jest dzięki indukcji elektrostatycznej.

W wyniku przyciągania przez ładunek powierzchniowy swobodnych nośników elektryczności powstaje warstwa podwójnie naładowana. Prowadzi to do utworzenia następującego układu:

- naładowana elektrycznie powierzchnia półprzewodnika;
- przypowierzchniowy obszar ładunku przestrzennego;
- obojętne elektrycznie wnętrze kryształu.

Wielkością charakteryzującą grubość warstwy podwójnej, w obrębie której dochodzi do ekranowania ładunku powierzchniowego, jest długość Debye'a L_D . Wielkość ta jest definiowana jako odległość, przy której natężenia pola elektrycznego przenikającego przez materiał zmniejsza się e razy (e – podstawa logarytmów naturalnych). Długość Debye'a można obliczyć ze wzoru

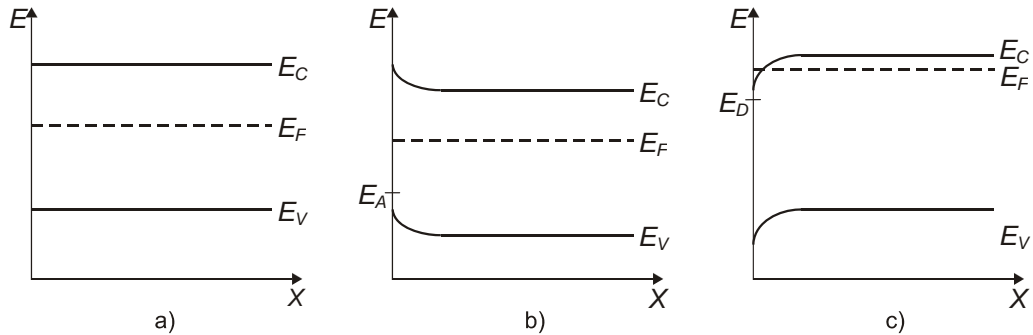
$$L_D = \sqrt{\frac{\varepsilon \varepsilon_0 k T}{e^2 n_0}}, \quad (3.15)$$

w którym: ε – względna przenikalność dielektryczna materiału, ε_0 – przenikalność dielektryczna próżni, k – stała Boltzmanna, T – temperatura bezwzględna, e – ładunek elementarny, n_0 – koncentracja równowagowa elektronów i dziur.

Z przedstawionego wzoru wynika, że wielkość L_D jest tym większa, im mniejsza jest koncentracja nośników ładunku elektrycznego. W półprzewodnikach koncentracje elektronów i dziur są stosunkowo niewielkie i dlatego przypowierzchniowy obszar ładunku przestrzennego rozciąga się na głębokość od 10^{-5} do 10^{-3} cm. Na przykład w półprzewodniku, dla którego $n_0 = 10^{14}$ cm $^{-3}$, a $\varepsilon = 14$, pole elektryczne przenika w głąb kryształu na 4 μ m. W metalach koncentracja swobodnych elektronów n_0 jest równa około 10^{22} cm $^{-3}$, stała dielektryczna ε wynosi 1, dlatego długość drogi ekranowania jest rzędu 10^{-8} cm. Oznacza to, że zasięg oddziaływania ładunku powierzchniowego jest ograniczony do jednej warstwy atomów. W związku z tym gazy zaadsorbowane na metalach nie mogą w znaczącym stopniu zmienić właściwości elektrycznych tych materiałów, chyba że mają one postać ziaren o wymiarach nanometrowych. W półprzewodnikach sytuacja wygląda inaczej. Wytworzenie warstwy o grubości 10^{-5} – 10^{-3} cm nie stanowi problemu, dlatego filmy półprzewodnikowe mogą być używane w technice sensorowej. Rozmiary warstwy podwójnej są również ważne dla czujników grubowarstwowych. W tym przypadku istotna jest różnica między długością Debye'a a średnicą ziaren półprzewodnika, z których składa się element receptorowo-przetwornikowy sensora.

Wytworzone na skutek chemisorpcji ładunki powierzchniowe i objętościowe są źródłem pola elektrostatycznego, niezależnego od zewnętrznych układów zasilania. Pole to powoduje zakrzywienie wszystkich poziomów energetycznych, w tym również tych, które zostały wytworzone przez domieszki w paśmie zabronionym. Na rysunku 3.1 przedstawiono schematycznie zagięcie pasm energetycznych dla półprzewodnika typu n znajdującego się w otoczeniu gazów, które po zaadsorbowaniu wytwarzają stany powierzchniowe będące akceptorami (rys. 3.1b) lub donorami elektronów (rys.

3.1c). Na rysunku 3.1a zaprezentowano natomiast strukturę pasmową kryształu półprzewodnika znajdującego się w wysokiej próżni. E_C , E_V , E_F , E_A i E_D oznaczają odpowiednio: E_C – energię dna pasma przewodnictwa, E_V – energię wierzchołka pasma walencyjnego, E_F – energię Fermiego, E_A – energię lokalnego, powierzchniowego stanu akceptorowego, E_D – energię lokalnego, powierzchniowego stanu donorowego.



Rys. 3.1. Zagięcie pasm energetycznych w półprzewodniku typu n, który znajduje się w próżni (rys. a), w otoczeniu gazów o właściwościach akceptorowych (rys. b) lub w otoczeniu gazów o właściwościach donorowych (rys. c)

Na rysunku 3.2 jako przykład przedstawiono zmiany w strukturze pasmowej SnO_2 , które zostały spowodowane przez zaadsorbowany tlen. Ponieważ gaz ten wykazuje właściwości elektronoakceptorowe, a SnO_2 jest półprzewodnikiem typu n, dlatego pasma energetyczne zagięte są do góry.

Zagięcie pasm energetycznych powoduje istotne zmiany potencjału ϕ_s w obszarze przypowierzchniowym. W niektórych materiałach prowadzi to do wytworzenia bariery energetycznej między ciałem stałym i fazą gazową. Taki przypadek zachodzi na przykład wtedy, gdy półprzewodnik jest typu n, a zaadsorbowane gazy mają właściwości elektronoakceptorowe. Wysokość wytworzonej bariery $e\phi_s$ można obliczyć ze wzoru Schottky'ego

$$e\phi_s = \frac{e^2 N_s^2 \theta^2}{2N_D \epsilon \epsilon_0}, \quad (3.16)$$

w którym: ϕ_s – potencjał powierzchniowy, e – ładunek elementarny, N_s – liczba stanów powierzchniowych przypadająca na jednostkę powierzchni, θ – stopień pokrycia, $N_s \theta$ – koncentracja gazu zaadsorbowanego w postaci jonów na powierzchni kryształu półprzewodnika, N_D – liczba zjonizowanych stanów donorowych w jednostce objętości, ϵ – stała dielektryczna półprzewodnika, ϵ_0 – przenikalność dielektryczna próżni.

W tabeli 3.1 przedstawiono wysokość barier energetycznych występujących w elementach receptorowo-przetwornikowych wytworzonych z zastosowaniem różnych technologii [23].

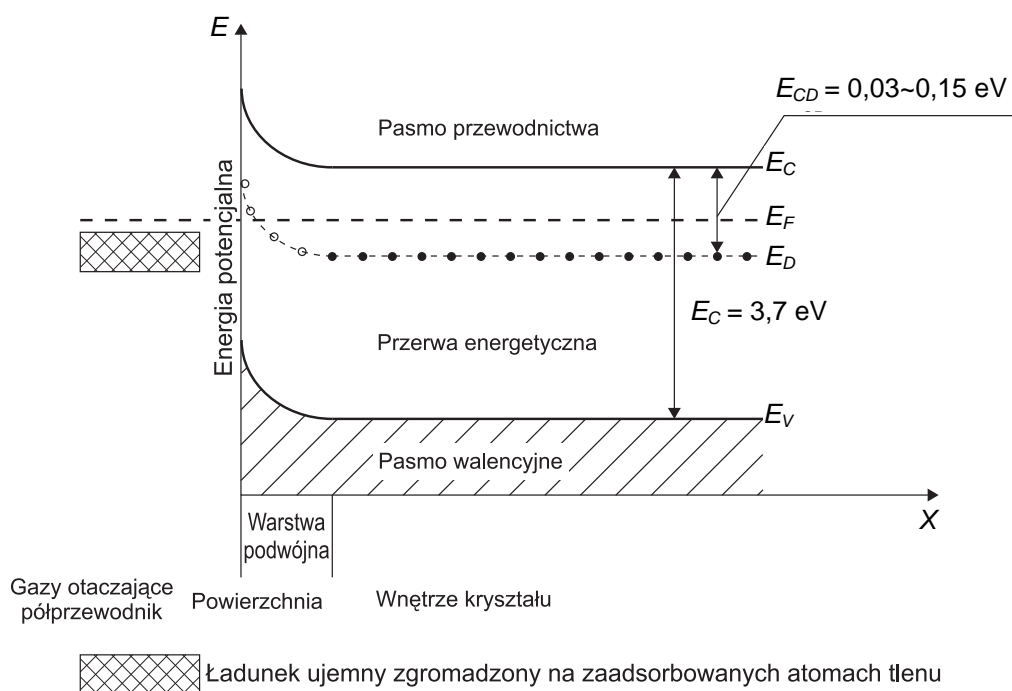
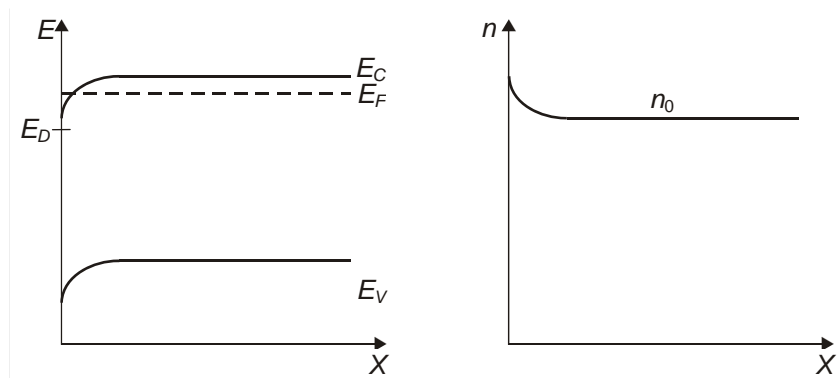
Rys. 3.2. Struktura pasmowa kryształu SnO_2 znajdujące się w otoczeniu tlenu

Tabela 3.1. Bariery energetyczne między krystalitami półprzewodnika w elementach receptorowo-przetwornikowych wytworzonych różnymi technologiami [23]

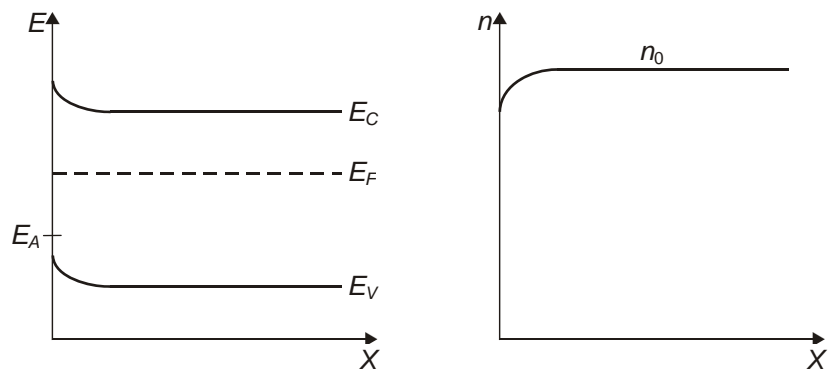
| Element | Bariera eV | Temperatura K | O_2 ppm |
|--|------------|---------------|------------------|
| Spiek ceramiczny z czujnika TGS | 0,64 | 770 | 10^6 |
| Spiek ceramiczny z czujnika TGS | 0,615 | 770 | 10^6 |
| Cienka warstwa SnO_2 (rozpylona) | 0,73 | 700 | 10^4 |
| Cienka warstwa SnO_2 (naparowana) | 0,20 | 773 | $2,1 \cdot 10^5$ |
| Cienka warstwa SnO_2 (rozpylona) | 0,65 | 773 | $2,1 \cdot 10^5$ |

Chemisorpcja wpływa nie tylko na przebieg pasm energetycznych w kryształach półprzewodnika. Zmienia także koncentrację nośników ładunku elektrycznego w pobliżu granicy faz. Zjawisko to można prześledzić na przykładzie półprzewodnika typu n. Jeżeli zaadsorbowane gazy generują donorowe stany powierzchniowe, to pasma zakrzywiają się do dołu, co oznacza wytworzenie obszaru wzbogacenia, charakteryzującego się większą koncentracją większościowych nośników, tzn. elektronów, w porównaniu z tą, która występuje wewnątrz kryształu. Pokazano to na rysunku 3.3.



Rys. 3.3. Struktura pasmowa półprzewodnika typu n oraz rozkład koncentracji elektronów, gdy zaadsorbowane gazy generują stany donorowe

Zagięcie pasm energetycznych zmienia się, gdy wytworzone stany są akceptorami elektronów. W warstwie podwójnej powstaje wówczas obszar zubożenia odznaczający się zmniejszoną koncentracją większościowych nośników ładunku elektrycznego. Schematycznie przedstawiono to na rysunku 3.4.



Rys. 3.4. Struktura pasmowa półprzewodnika typu n oraz rozkład koncentracji elektronów, gdy zaadsorbowane gazy generują stany akceptorowe

Przy bardzo silnej chemisorpcji może dojść do wytworzenia warstwy inwersyjnej, w której koncentracja nośników mniejszościowych zwiększa się do takiej wartości, że stają się one nośnikami większościowymi. Efekt taki występuje tylko przy bardzo dużym potencjale powierzchniowym, tzn. w przypadku silnej chemisorpcji.

W półprzewodnikach typu p omówione wyżej zjawiska mają przebieg odwrotny. Obszar zubożenia powstaje, gdy dziury elektronowe są pułapkowane przez stany powierzchniowe. W tym przypadku pasma energetyczne zagięte są do dołu. Z kolei do wzbogacenia warstwy podwójnej w nośniki ładunku dochodzi wtedy, gdy elektrony są

wychwytywane przez defekty wygenerowane na skutek chemisorpcji. Pasma zaginają się wtenczas do góry. Oddziałujące z półprzewodnikiem gazy mogą więc, bez względu na typ większościowych nośników ładunku, spowodować wytworzenie w obszarze przypowierzchniowym kryształu warstwy wzbogacenia, zubożenia lub inwersji.

Chemisorpcja przyczynia się nie tylko do zmian koncentracji elektronów lub dziur w materiale czułym chemicznie sensora. Zjawisko to wpływa również na ruchliwość nośników ładunku elektrycznego.

Zależność wymienionych wielkości od chemisorpcji oznacza, że zaadsorbowane gazy mogą zmienić przewodnictwo elektryczne kryształów półprzewodnika, z których składa się element receptorowo-przetwornikowy sensora. Stwierdzenie to wynika z następującej funkcji

$$\sigma = e(n_e\mu_e + n_h\mu_h), \quad (3.17)$$

w której: σ – przewodnictwo elektryczne, e – ładunek elementarny, n_e i n_h – koncentracje elektronów i dziur, μ_e i μ_h – ruchliwości tych nośników ładunku.

W półprzewodnikach typu n i p większościami nośnikami są odpowiednio elektrony i dziury, dlatego z dobrym przybliżeniem można przyjąć, że przewodnictwo elektryczne dla półprzewodników typu n i p równa się $\sigma = en_e\mu_e$ lub $\sigma = en_h\mu_h$.

Wartość ładunku elementarnego e dla elektronów i dziur jest stała. Koncentracja n i ruchliwość μ mogą natomiast przyjmować wartości z szerokiego przedziału. Pokazuje to przykład cienkich warstw SnO_2 składających się z kryształitów o średnicy od 5 do 60 nm. Ziarna o takich wymiarach są optymalne do zastosowań w rezystancyjnych czujnikach gazów. Koncentracja nośników ładunku elektrycznego n w takim materiale wynosi od 10^{17} do 10^{20} cm^{-3} . Ruchliwość μ mieści się natomiast w przedziale od 1 do $50 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$. Za tak dużą rozpiętość wartości, jakie mogą przyjmować wymienione wielkości, odpowiada w dużym stopniu chemisorpcja i powierzchniowe zjawiska elektronowe.

Wpływ zaadsorbowanych gazów na ruchliwość i koncentracje nośników ładunku elektrycznego w kryształach półprzewodnika zmniejsza się ze zwiększeniem odległości od granicy faz. Z tego względu w badaniach mechanizmu działania rezystancyjnych czujników gazów bierze się pod uwagę zarówno przewodnictwo elektryczne powierzchniowe, jak i objętościowe. Od proporcji, w jakich te dwie wielkości występują, zależy wartość generowanego sygnału pomiarowego. W omawianych urządzeniach dąży się do tego, aby składowa powierzchniowa miała jak największy udział w całkowitym przewodnictwie półprzewodnika wchodzącego w skład sensora.

Sposób, w jaki zjawiska elektronowe wpływają na pracę rezystancyjnych czujników gazów, zależy w dużej mierze od grubości i struktury wewnętrznej elementu receptorowo-przetwornikowego. W związku z tym w modelach opisujących mechanizm działania omawianych urządzeń osobno są rozważane sensory:

- grubo- i cienkowarstwowe o zwartej strukturze wewnętrznej;
- porowate;
- składające się z ziaren o wymiarach nanometrycznych.

W czujnikach, w których elementy receptorowo-przetwornikowe mają strukturę zwartą, badane gazy nie mogą wnikać do ich wnętrza, dlatego zjawiska elektronowe zachodzące z udziałem zaadsorbowanych cząsteczek występują wyłącznie na powierzchni zewnętrznej warstwy materiału czułego chemicznie. W praktyce oznacza to, że zmiany przewodnictwa elektrycznego półprzewodnika, które decydują o wartości sygnału pomiarowego, bardzo silnie zależą od wymiarów poprzecznych tego materiału. Jeżeli grubość elementu receptorowo-przetwornikowego jest zdecydowanie większa od długości Debye'a, to w przewodnictwie elektrycznym warstwy półprzewodnikowej dominującą rolę odgrywa składowa objętościowa. Na jej wartość badane gazy mają niewielki wpływ. W takim przypadku natężenie prądu płynącego przez element receptorowo-przetwornikowy jest relatywnie duże, ale w niewielkim stopniu zależy od otoczenia gazowego czujnika. W czujnikach grubowarstwowych o zwartej strukturze sygnał pomiarowy powstaje zatem tylko wówczas, gdy oznaczana substancja występuje w dużych stężeniach.

Zmniejszenie grubości warstwy półprzewodnikowej do poziomu długości Debye'a powoduje, że w procesie powstawania sygnału pomiarowego duży udział ma przewodnictwo powierzchniowe, na które wpływają badane gazy. W czujnikach cienkowarstwowych poprawie ulegają takie parametry pomiarowe, jak czułość wskazań i próg detekcji. Jednocześnie dochodzi do dużego wzrostu rezystancji omawianego urządzenia. Z wymienionych powodów tego typu sensory umożliwiają pomiar stosunkowo niewielkich stężeń gazów. Wyniki pomiarów są, niestety, zakłócane przez szумы.

W rezystancyjnych czujnikach gazów, w których chemicznie czuły materiał ma porowatą strukturę, gazy mogą swobodnie dyfundować do jego wnętrza, dlatego zjawiska elektronowe związane z chemisorpcją zachodzą zarówno na zewnętrznej, jak i na wewnętrznej powierzchni elementu receptorowo-przetwornikowego, co z kolei uzależnia odpowiedź omawianych urządzeń na badane gazy nie tylko od wymiarów poprzecznych tej części sensora, ale również od uziarnienia zastosowanego półprzewodnika. Szczególnie ważne są wymiary kryształów tego materiału oraz rodzaj połączeń między nimi.

Na podstawie badań stwierdzono dwie ważne prawidłowości:

- przewodnictwo elektryczne porowatego elementu receptorowo-przetwornikowego zależy w decydującym stopniu od niezmienną się pod wpływem gazów rezystancji wewnętrznej półprzewodnika, gdy średnica d jego ziaren jest większa od podwójnej długości Debye'a $2L_D$;
- wpływ otoczenia gazowego na natężenie prądu płynącego przez sensor staje się istotny, kiedy wymienione wielkości są porównywalne.

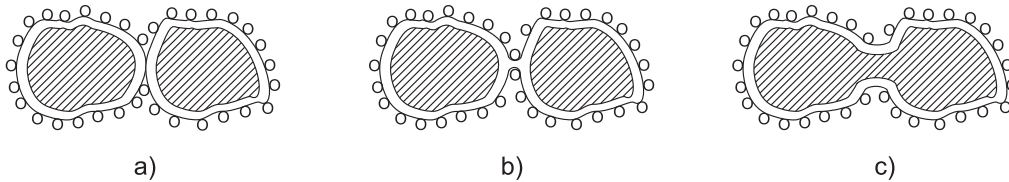
Właściwości pomiarowe elementu receptorowo-przetwornikowego sensora związane są również z wielkością połączeń, jakie występują między ziarnami materiału czułego chemicznie. W półprzewodnikach stosowanych w rezystancyjnych czujnikach gazów przyjmują one postać:

- kontaktów o niewielkiej powierzchni ($x < L_D$);
- cienkich szyjek ($x \cong L_D$);
- grubych szyjek ($x > L_D$).

L_D i x oznaczają odpowiednio długość Debye'a i wymiar poprzeczny kontaktu.

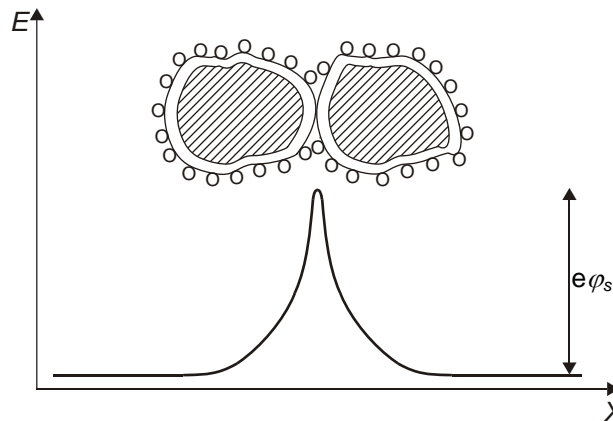
Dwa pierwsze rodzaje połączeń są charakterystyczne dla warstw polikrystalicznych, słabo spieczonych. Trzeci przypadek spotykany jest w dobrze wypalanej ceramice.

Rozkład ładunku przestrzennego w różnie połączonych krystalitach półprzewodnika przedstawiono schematycznie na rysunku 3.5.



Rys. 3.5. Rozkład ładunku przestrzennego w połączeniach między ziarnami półprzewodnika, dla których spełnione są następujące warunki: $x < L_D$ (rys. a), $x \cong L_D$ (rys. b), $x > L_D$ (rys. c). Obszar niezakreskowany oznacza warstwę podwójną, obszar zakreskowany przedstawia wnętrze kryształu, znak „o” symbolizuje zaadsorbowane cząsteczki gazów

Na jego podstawie można stwierdzić, że warstwa podwójna wytworzona przez cząsteczki zaadsorbowane decyduje o prądzie elektrycznym płynącym między ziarnami, które stykają się na bardzo małej powierzchni lub są połączone cienkimi szyjkami. Taki wpływ gazów na właściwości elektryczne elementu receptorowo-przetwornikowego wynika z bariery energetycznej, jaka powstaje na granicy między sąsiednimi kryształami. Widać to na rysunku 3.6 (zaadsorbowanym gazem jest tlen, a półprzewodnik wykazuje przewodnictwo elektronowe).

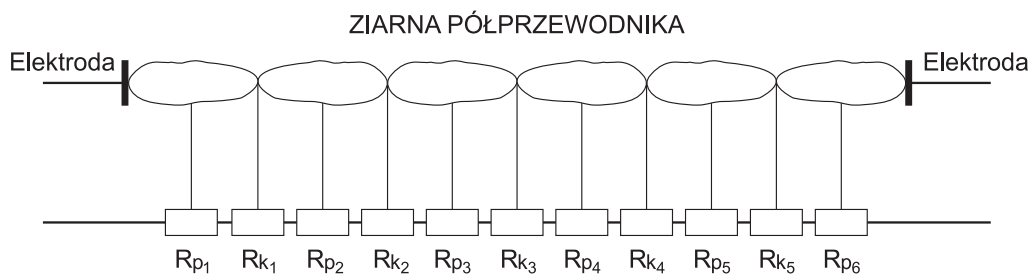


Rys. 3.6. Bariery energetycznej między kryształami półprzewodnika wytworzona przez zaadsorbowane gazy

Przedstawiony mechanizm nie może być uogólniony na połączenia w postaci grubych szyjek. W tym przypadku dominujący udział w przewodnictwie elektrycznym

czujnika ma jego składowa objętościowa, która w niewielkim stopniu zależy od gazów znajdujących się w otoczeniu czujnika.

Omówione efekty stanowią podstawę działania większości rezystancyjnych czujników gazów. Elementy receptorowo-przetwornikowe w tych urządzeniach mają wprawdzie złożoną strukturę polikrystaliczną, ale pod względem elektrycznym mogą być traktowane jako zbiór połączonych ze sobą dwóch grup rezystorów (rys. 3.7). Pierwsza z nich reprezentuje niezmienną się pod wpływem badanych gazów rezystancję R_p wnętrza kryształów półprzewodnika. Druga grupa charakteryzuje natomiast rezystancję R_k , występującą między ziarnami materiału czułego chemicznie. Wielkość ta zależy od barier energetycznych wytworzonych przez zaadsorbowane gazy. Schematycznie pokazano to na przykładzie półprzewodnika typu n znajdującego się w otoczeniu lotnych substancji o właściwościach utleniających (rys. 3.8). Jak już wcześniej wspomniano, bariery te są silnie powiązane z wielkością i formą połączeń występujących między krystalitami.



Rys. 3.7. Zbiór rezystorów R_p i R_k charakteryzujących rezystancję elementu receptorowo-przetwornikowego sensora

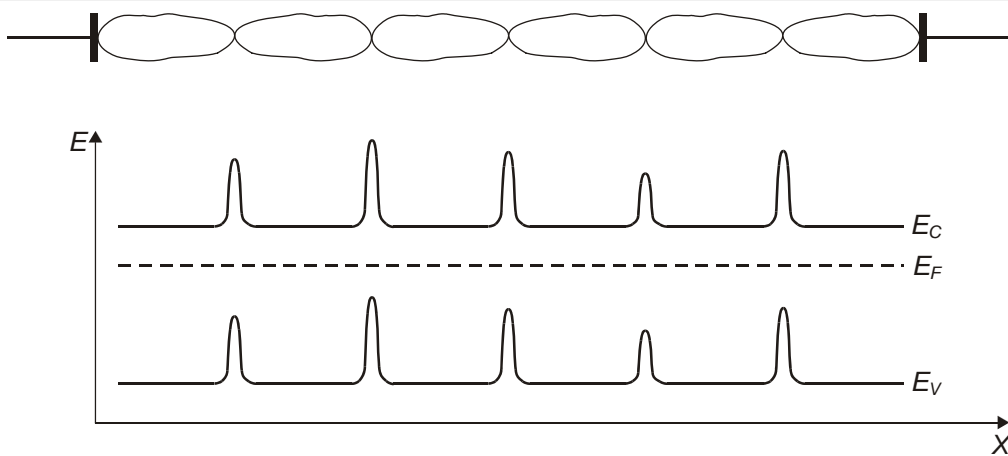
W literaturze specjalistycznej zaproponowano kilka teorii tłumaczących udział zjawisk powierzchniowych w mechanizmie działania rezystancyjnych czujników gazów. Do najczęściej rozważanych należą modele, w których zakłada się, że sygnał pomiarowy powstaje na skutek zmian przewodnictwa barierowego. Modele te opracowano dla sensorów charakteryzujących się następującymi cechami:

- granice między krystalitami tworzącymi chemicznie czułą warstwę czujnika mają potencjał, którego wartość zależy od stężenia i właściwości chemicznych badanych gazów;
- powierzchnia kontaktu między poszczególnymi krystalitami ma wymiary poprzeczne porównywalne z długością Debye'a;
- droga swobodna nośników ładunku elektrycznego w półprzewodniku jest większa od rozmiaru jego ziaren.

Zgodnie z teorią przewodnictwa elektrycznego gęstość prądu w elemencie receptorowo-przetwornikowym, który charakteryzuje się wymienionymi wcześniej właściwościami jest równa

$$j = AT^2 \exp(-e\phi_s/kT) [\exp(e\Delta V/kT) - 1], \quad (3.18)$$

gdzie: A – stała, T – temperatura bezwzględna, e – ładunek elementarny, ϕ_s – potencjał powierzchniowy, k – stała Boltzmanna, ΔV – spadek napięcia na pojedynczym ziarnie.



Rys. 3.8. Struktura pasmowa polikrystalicznej warstwy półprzewodnika typu n znajdującego się w otoczeniu gazów utleniających.

Zaadsorbowane chemicznie substancje powodują powstanie barier energetycznych między ziarnami

W czujnikach gazów wielkość ΔV spełnia następujący warunek $\Delta V \ll kT/e$, dlatego

$$j = AT^2 (e\Delta V/kT) \exp(-e\phi_s/kT). \quad (3.19)$$

Jeżeli założy się, że ziarna półprzewodnika mają podobne wymiary, to ΔV można wyrazić następującą zależnością: $\Delta V = V/NL = E/N$, gdzie V jest całkowitym spadkiem napięcia na elemencie receptorowo-przetwornikowym, N – liczbą krystalitów przypadającą na jednostkę długości, L – średnim liniowym rozmiarem pojedynczego ziarna, E – natężeniem pola elektrycznego. Ponieważ $j = \sigma E$, przewodnictwo właściwe elementu receptorowo-przetwornikowego równa się zatem

$$\sigma = (ATe/kN) \exp(-e\phi_s/kT) = \sigma_0 \exp(-e\phi_s/kT). \quad (3.20)$$

Po uwzględnieniu wzoru Schottky'ego (3.16) zależność (3.20) przyjmie postać

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-e^2 N_S \theta^2 / 2 \epsilon \epsilon_0 kT N_D) = \sigma_0 \exp(-B\theta^2), \quad (3.21)$$

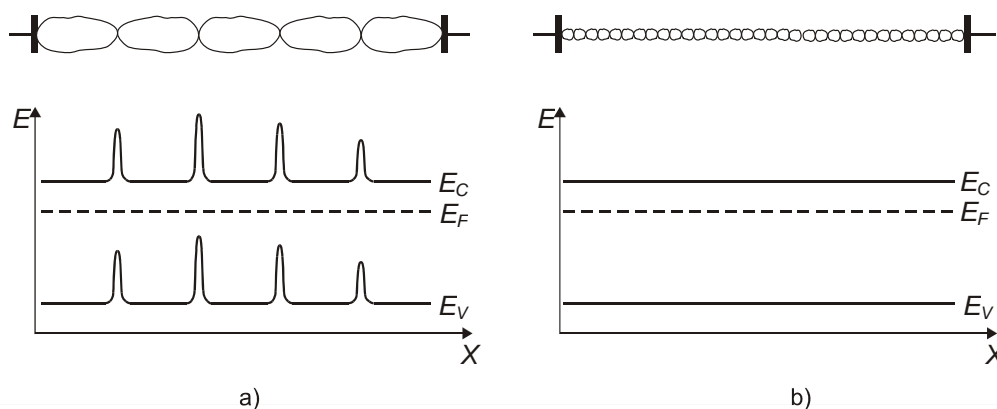
gdzie: $B = e^2 N_S / 2 \epsilon \epsilon_0 kT N_D$. Zlogarytmowanie tej funkcji prowadzi do zależności

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - B\theta^2 \quad (3.22)$$

z której wynika, że niewielka zmiana stopnia pokrycia powierzchni półprzewodnika gazami aktywnymi chemicznie powoduje duże zmiany przewodnictwa elektrycznego elementu receptorowo-przetwornikowego.

W omawianym modelu wielkość σ można powiązać ze stężeniem oznaczanych gazów na przykład przez wzór Freundlicha (3.1). Wyniki pomiarów tylko częściowo potwierdzają poprawność otrzymanej w ten sposób zależności.

Modele oparte na przewodnictwie barierowym nie mogą posłużyć do wyjaśnienia mechanizmu działania czujników, w których ładunek wytworzony przez zaadsorbowane cząsteczki gazów występuje na obszarze o wymiarach poprzecznych mniejszych w porównaniu z długością Debye'a. Innymi słowy – taki sposób tłumaczenia procesu powstawania sygnału pomiarowego nie obejmuje elementów receptorowo-przetwornikowych wytworzonych z użyciem nanotechnologii. W tego typu sensorach zasięg oddziaływania ładunku przestrzennego obejmuje całą objętość nanokryształu. Powoduje to podwyższenie wszystkich pasm energetycznych w kryształach półprzewodnika. Nie dochodzi jednak do powstania barier potencjałów między sąsiednimi ziarnami. Na rysunku 3.9 porównano strukturę pasmową dwóch polikrystalicznych warstw półprzewodnikowych. Pierwsza z nich spełnia warunek $x \approx L_D$, druga natomiast składa się z nanokryształów, tzn. $x \ll L_D$.



Rys. 3.9. Struktura pasmowa polikrystalicznych warstw półprzewodnikowych spełniających warunek $x \approx L_D$ (rys. a) lub $x \ll L_D$ (rys. b)

Zgodność modeli teoretycznych z rzeczywistością można poprawić, jeżeli uwzględni się:

- zjawiska występujące podczas przechodzenia nośników ładunku elektrycznego przez barierę potencjałów – przede wszystkim dyfuzję i emisję termoelektro-nową;
- pracę wyjścia elektronów, która zależy od potencjału powierzchniowego i powinowactwa elektronowego;
- wzajemne oddziaływanie zaadsorbowanych cząsteczek.

W mechanizmie działania rezystancyjnych czujników gazów duże znaczenie mają również zjawiska zachodzące na defektach sieci krystalicznej półprzewodnika. Szcze-

gólnie istotne są efekty, których występowanie wiąże się z obecnością wakansji tlenowych w kryształach. Tego typu niedoskonałości sieci tworzą się na skutek braku stechiometrii. W tlenkach metali, które są głównym składnikiem elementu receptorowo-przetwornikowego w chemicznie czułych rezystorach, zjawisko to jest bardzo często spotykane. Brak stechiometrii wynika z deficytu atomów tlenu w sieci krystalicznej. Na powierzchni półprzewodnika stan taki powstaje w wyniku wygrzewania, przemian chemicznych lub fotolizy. Za powstanie tego rodzaju zakłóceń wewnątrz kryształów odpowiada przede wszystkim reakcja redukcji.

Wpływ wakansji tlenowych na pracę rezystorów czułych chemicznie jest złożony. Przede wszystkim defekty te są silnymi centrami adsorpcyjnymi i dlatego odgrywają ważną rolę w chemisorpcji. Ich migracja powoduje degradację powierzchni między ziarnami półprzewodnika. Ponadto omawiane defekty uczestniczą w zjawiskach elektronowych zarówno na powierzchni, jak i wewnątrz kryształu półprzewodnika.

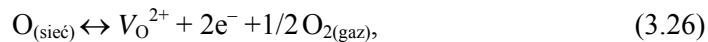
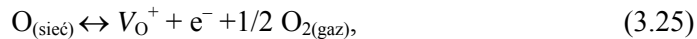
Wakansje tlenowe mogą być elektrycznie obojętne lub zjonizowane. W wysokiej temperaturze, tzn. między 700 i 1100 K, przemieszczają się swobodnie w kryształach. Wynikające z tego zjawiska efekty zależą od temperatury i gradientu koncentracji rozpatrywanych defektów. Dyfundujące wewnątrz kryształów wakansje tlenowe mogą oddziaływać z nośnikami ładunku elektrycznego, np. ze słabo związanymi elektronami pasma przewodnictwa:



gdzie: V_O i e^- oznaczają odpowiednio wakansję tlenową i elektron.

Prowadzi to do wytworzenia stanów elektronowych w paśmie zabronionym półprzewodnika. W SnO_2 powstają w ten sposób dwa stany donorowe o energii jonizacji równej odpowiednio $E_{01} = 30 \text{ meV}$ i $E_{02} = 150 \text{ meV}$.

Występujące na granicy faz wakansje tlenowe reagują z zaadsorbowanymi cząsteczkami tlenu. Między tymi defektami i gazem tworzy się stan równowagi termodynamicznej opisywany dwoma równaniami:



gdzie: $O_{(\text{sieć})}$ oznacza tlen związany w sieci krystalicznej, V_O^+ i V_O^{2+} są zjonizowanymi wakansjami tlenowymi, a $O_{2(\text{gaz})}$ to tlen w postaci gazowej.

Z przedstawionych zależności wynika, że zmiany stężenia tlenu w fazie gazowej powinny wpływać na koncentrację swobodnych nośników ładunku w kryształach przez defekty sieci, a tym samym na przewodnictwo elektryczne półprzewodnika. Badania potwierdzają to stwierdzenie. Na podstawie wyników doświadczeń wyznaczono funkcję

$$\sigma = A \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right) p_{O_2}^{1/m}, \quad (3.27)$$

w której: σ – przewodnictwo właściwe półprzewodnika, A – stała, E_A – energia aktywacji, p_{O_2} – ciśnienie parcjale tlenu, m – współczynnik, który charakteryzuje czułość danego materiału na zmianę stężenia tlenu O_2 . Jego wartość bezwzględna zależy od właściwości dominujących defektów, znak natomiast wynika z typu przewodnictwa. Jeżeli jest ono elektronowe, to $1/m$ przyjmuje wartości ujemne. Wartość $1/m$ staje się dodatnia, gdy przewodnictwo jest dziurowe. W tabeli 3.2 zamieszczono wartości współczynników m dla niektórych półprzewodników.

Tabela 3.2. Wartości współczynnika m dla wybranych półprzewodników

| Półprzewodnik | m | Temperatura pracy czujnika K | Literatura |
|--|----------------|---------------------------------|------------|
| TiO ₂ | -4, -6 | 973÷1273 | [23–25] |
| TiO ₂ (Nb, Cr) | -4, -6 | 1273 | [25] |
| Nb ₂ O ₅ | -4, -8 | 973÷1273 | [23] |
| Nb ₂ O ₅ | -4, -8 | 1173 | [25] |
| CeO ₂ | -6 | 973÷1273 | [24] |
| CeO ₂ | -6, -4 | 973÷1373 | [23] |
| CeO ₂ | -6 | 1173 | [23] |
| Ga ₂ O ₃ | -2 | 1173 | [24] |
| Ga ₂ O ₃ | -4 | 1173÷1273 | [25] |
| Ga ₂ O ₃ | -4, -2 | 1173÷1273 | [23] |
| Ga ₂ O ₃ | -4 | 1273 | [23] |
| Cr ₂ O ₃ | +8 | 1173 | [23] |
| ThO ₂ | +2 | 1173 | [23] |
| SrTiO ₃ | +4 | 973 | [24] |
| SrTiO ₃ | -6, -4 | 973÷1373 | [25] |
| SrTiO ₃ | -6, -4, +4, +3 | 973÷1273 | [23] |
| ZnCr ₂ O ₄ | +3 | 1073 | [23] |
| SrMg _x Ti _{1-x} O _{3-δ} | +4 | 973 | [23] |

Wakansje tlenowe wpływają na przewodnictwo elektryczne półprzewodnika nie tylko przez koncentrację nośników ładunku. Cząsteczki zaadsorbowanych gazów, oddziałując z tymi defektami, powodują również zmiany innych ważnych parametrów decydujących o właściwościach elektrycznych omawianych materiałów. Zalicza się do nich na przykład pracę wyjścia elektronu, poziom Fermiego [26].

Warto nadmienić, że wakansje tlenowe oddziałują nie tylko z cząsteczkami tlenu. Świadczy o tym następujący przykład:



gdzie: $V_O^{\bullet\bullet}$ – wakansja tlenowa, Cl_O^\bullet – atom chloru zlokalizowany w sieci krystalicznej, h^+ – dziura elektronowa.

Wakansje tlenowe są ważne przede wszystkim dla czujników pracujących w wysokiej temperaturze. Pomiar współczynnika Halla wykonane dla półprzewodników czułych chemicznie, których temperatura pracy wynosiła od 973 do 1273 K, pokazują,

że postać krystaliczna nie decyduje o ruchliwości nośników ładunku w tych materiałach, tzn. wielkość ta jest taka sama w monokryształach oraz w warstwach polikrystalicznych [27–29]. Oznacza to, że zmiany przewodnictwa elektrycznego spowodowane przez zaadsorbowane cząsteczki gazów nie wynikają z wytworzonych przez te molekuly barier Schottky’ego. Można więc wnosić, że za generowany sygnał pomiarowy odpowiedzialna jest przede wszystkim koncentracja nośników ładunku, która zależy od wakansji tlenowych oraz od charakteru oddziaływań tych defektów z otoczeniem gazowym.

W niskiej temperaturze pracy (673÷873 K) udział wakansji tlenowych w mechanizmie działania rezystancyjnych czujników gazów jest stosunkowo niewielki, jeżeli pominiemy udział tych defektów w chemisorpcji. Wynika to z małej ruchliwości (w porównaniu z elektronami) i niedużej aktywności chemicznej (w zestawieniu z zaadsorbowanymi jonami gazów).

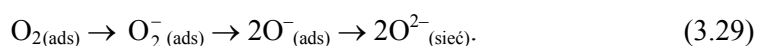
3.3.5. Wpływ tlenu i pary wodnej na właściwości elektronowe chemicznie czułych rezystorów

W zjawiskach elektronowych zachodzących w elemencie receptorowo-przetwornikowym bardzo ważną rolę odgrywa tlen i para wodna. Wpływ ten zapoczątkowuje chemisorpcja, ponieważ cząsteczki tych substancji łatwo gromadzą się na defektach powierzchniowych kryształu półprzewodnika.

Tlen na materiale czułym chemicznie czujnika rezystancyjnego może występować w kilku postaciach. Różnią się one ładunkiem elektrycznym oraz sposobem wiązania z innymi atomami. Przyjmowana przez ten gaz forma zależy w głównej mierze od jego temperatury. Poniżej 373 K na powierzchni półprzewodnika zachodzi przede wszystkim sorpcja fizyczna, za którą odpowiadają słabe siły van der Waalsa, dlatego zaadsorbowany tlen jest w postaci niezdysocjowanych, elektrycznie obojętnych cząsteczek O_2 . Wzrost temperatury elementu receptorowo-przetwornikowego powoduje termiczną aktywację molekuł tego gazu. Jak pokazują wyniki badań wykonanych metodą TPD (temperaturowo programowana desorpcja), FTIR (spektroskopia w podczerwieni z fourierowską transformacją) i EPR (spektroskopia elektronowego rezonansu paramagnetycznego) w takich warunkach dochodzi do jonizacji cząsteczek O_2 . W przedziale temperatury 373÷473 K powstają przede wszystkim jony O_2^- . Tworzą się one na skutek przeniesienia elektronów z pasma przewodnictwa półprzewodnika lub z powierzchniowych kationów do cząsteczki gazów. Możliwy jest także częściowy transfer ładunku z centrów aktywnych do zaadsorbowanych molekuł. Tlen w postaci O_2^- wykazuje różne zorientowanie względem powierzchni półprzewodnika. Dalszy wzrost temperatury, do około 650 K, prowadzi do wytworzenia jonorodników O^- . Dochodzi do tego w rezultacie dysocjacji cząsteczek O_2 i jonów O_2^- . W procesie tym uczestniczą defekty punktowe półprzewodnika, np. wakansje i implantacje międzywęzłowe. Następująca po dysocjacji jonizacja O jest konsekwencją przeniesienia elektronu z katalizatora lub półprzewodnika do tego atomu. Niewykluczone jest również

przejęcie ładunku z tlenu sieciowego. Różnica energii między $1/2\text{O}_{2(\text{gaz})}$ i $1/2(\text{O}_{2(\text{ads})})^-$ wynosi 1,5 eV. Chemisorpcja tlenu w postaci jonów nie może, z powodu odpychania elektrostatycznego, zachodzić w sposób nieograniczony (jest to tzw. warunek Weisza). Powyżej 650 K tlen występuje jako O^{2-} . Jony te nie są trwale na powierzchni elementu receptorowo-przetwornikowego. Stabilność uzyskują dopiero po wbudowaniu w sieć krystaliczną półprzewodnika. Proces ten zachodzi bezpośrednio z fazy gazowej i odgrywa ważną rolę w czujnikach pracujących w wysokiej temperaturze. Różnica energii między O^{2-} znajdującym się w sieci krystalicznej i O^{2-} zaadsorbowanym wynosi 20 eV.

W podsumowaniu można stwierdzić, że rosnącej temperaturze elementu receptorowo-przetwornikowego towarzyszy zmiana formy, w jakiej występuje zaadsorbowany tlen. Schematycznie przedstawia to następujący szereg:



Dla sygnału pomiarowego powstającego w czujniku istotne jest, że przedstawione formy tlenu wykazują różną elektroujemność. Na przykład O_2 , O_2^- i O^- mają właściwości elektrofilowe, natomiast O^{2-} jest nukleofilem.

Wpływ tlenu na przewodnictwo elektryczne elementu receptorowo-przetwornikowego zależy od postaci, w jakiej jest on zaadsorbowany a także od rodzaju większościowych nośników ładunku w półprzewodniku. W czujnikach pracujących w temperaturze poniżej 650 K, w których zastosowane są półprzewodniki typu n, chemisorpcja omawianego gazu powoduje powstanie:

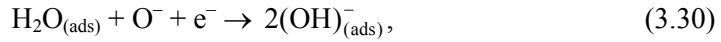
- warstwy ładunku ujemnego bezpośrednio na granicy faz;
- warstwy ładunku dodatniego w obszarze przypowierzchniowym.

Prowadzi to do zakrzywienia pasm o około 1 eV oraz do wytworzenia barier energetycznych między ziarnami półprzewodnika. Obszar przypowierzchniowy o zmniejszonej koncentracji elektronów sięga na głębokość 10^{-5} – 10^{-6} cm. Efekty te powodują zwiększenie rezystancji między krystalitami półprzewodnika, które spełniają następujący warunek $x \approx L_D$, gdzie x oznacza wymiar poprzeczny powierzchni kontaktu między ziarnami, a L_D jest długością Debye'a [30].

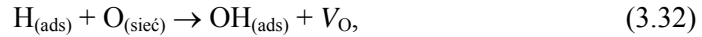
Odwrotne zjawisko występuje wówczas, gdy temperatura pracy sensora wynosi mniej niż 650 K, ale użyty półprzewodnik jest typu p. W tym przypadku zaadsorbowane cząsteczki tlenu tworzą akceptorowe stany powierzchniowe, na których pułapowane są elektrony walencyjne. Wywołuje to wzrost koncentracji większościowych nośników ładunku elektrycznego (dziur) w obszarze przypowierzchniowym półprzewodnika. Jednym z efektów tego zjawiska jest obniżenie rezystancji między ziarnami tego materiału i związany z tym spadek rezystancji sensora.

Udział pary wodnej w zjawiskach elektronowych zachodzących w chemicznie czułych rezystorach zależy, podobnie jak w przypadku tlenu, od temperatury. Poniżej 423 K na powierzchni elementu receptorowo-przetwornikowego zachodzi adsorpcja fizyczna. Jak wspomniano wcześniej, siły występujące w tym zjawisku są na tyle słabe, że cząsteczki H_2O nie ulegają pod wpływem tych oddziaływań rozpadowi. W kontakcie

z półprzewodnikiem typu n molekuly te wykazują właściwości redukujące, tzn. są donorami elektronów, a to skutkuje wzrostem przewodnictwa elektrycznego sensora. W przedziale temperatury 273÷523 K na powierzchni elementu receptorowo-przetwornikowego dochodzi do zmiany charakteru adsorpcji. Przechodzi ona w odmianę chemiczną. Dla pracy rezystora czułego chemicznie transformacja ta ma podstawowe znaczenie, ponieważ siły odpowiedzialne za chemisorpcję są wystarczające do rozbitcia cząsteczki H₂O. Z badań wynika, że możliwe są dwa mechanizmy dysocjacji [31, 32]:

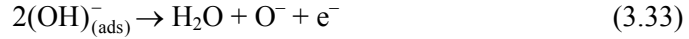


Wytworzone w ten sposób produkty rozpadu wody są zaadsorbowane na powierzchni półprzewodnika i odznaczają się dużą aktywnością chemiczną. Grupy hydroksylowe wykazują powinowactwo do atomów metalu. Odpowiedzialne są one za pułapkowanie elektronów, a tym samym za zwiększenie rezystancji sensora. Drugi produkt dysocjacji H₂O, tzn. wodór, oddziałuje z atomami tlenu wbudowanymi w sieć krystaliczną półprzewodnika. Odbywa się to zgodnie z reakcją [33]



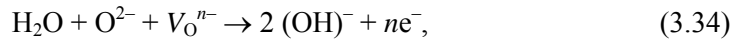
gdzie: V_O oznacza wakansję tlenową, która jest donorem elektronów.

Wzrost temperatury sensora powyżej 523 K prowadzi do desorpcji grup hydroksylowych. Proces ten zachodzi w szerokim przedziale temperatury. Obserwowany jest nawet w 773 K. Dehydroksylacji towarzyszy reakcja [34]

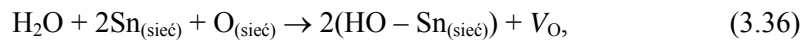
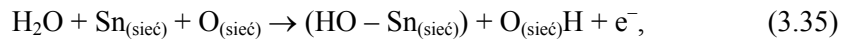


Dla mechanizmu działania sensora efekt ten ma duże znaczenie, ponieważ powoduje uwolnienie spułapkowanych elektronów. To z kolei przyczynia się do zwiększenia przewodnictwa elektrycznego elementu receptorowo-przetwornikowego.

W literaturze specjalistycznej zaproponowano kilka modeli opisujących wpływ pary wodnej na właściwości elektryczne rezystorów czułych chemicznie. Według Yamazoe [35] w procesie tym decydują rolę odgrywa reakcja



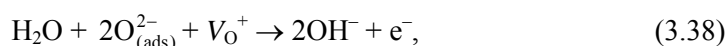
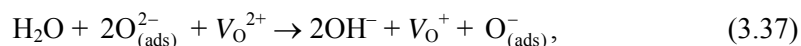
Dla Kohla i Heilanda [36] bardziej prawdopodobne są mechanizmy oparte na następujących reakcjach:



gdzie Sn_(sieć) i O_(sieć) oznaczają odpowiednio atomy cyny i tlenu zlokalizowane w strukturze krystalicznej chemicznie czułego materiału.

Jako przykładowy półprzewodnik wybrano SnO₂. W podobny sposób tłumaczony jest wpływ pary wodnej na przewodnictwo elektryczne α-Fe₂O₃ [37]. W wysokiej

temperaturze, tzn. powyżej 773 K, zmienia się mechanizm, w jaki para wodna wpływa na przewodnictwo elektryczne półprzewodnika. W takich warunkach dużego znaczenia nabierają wakansje tlenowe, które mogą uczestniczyć w następujących reakcjach [38]:



Uwalniane w tych przemianach elektrony są wstrzykiwane do pasma przewodnictwa półprzewodnika. Tym samym dochodzi do zwiększenia natężenia prądu elektrycznego płynącego przez element receptorowo-przetwornikowy sensora. Doświadczalnie stwierdzono, że wakansje tlenowe oraz grupy hydroksylowe odgrywają decydującą rolę w mechanizmie działania czujników, w których zastosowano $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ [39], SrTiO_2 domieszkowany Ta, CeO_2 lub $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ [40].

3.3.6. Przemiany chemiczne zachodzące w rezystancyjnych czujnikach gazów

Działanie rezystorów czułych chemicznie opiera się nie tylko na fizycznych oddziaływaniach, które występują między cząsteczkami badanych gazów i półprzewodnikiem. Dla procesu powstawania sygnału pomiarowego ważne są również reakcje chemiczne zachodzące w elemencie receptorowo-przetwornikowym sensora. W przemianach tych mogą uczestniczyć:

- zaadsorbowane na półprzewodniku lub katalizatorze cząsteczki gazów lub ich jony;
- atomy tworzące materiał czuły chemicznie;
- defekty sieci krystalicznej.

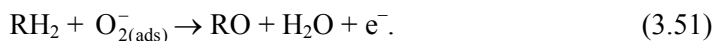
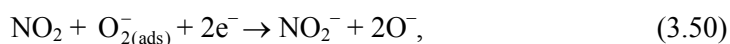
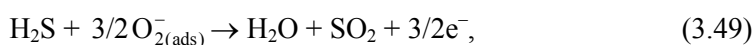
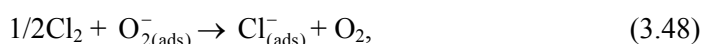
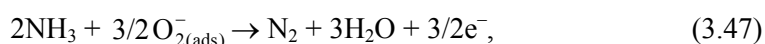
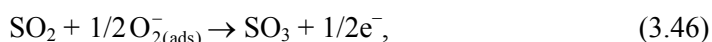
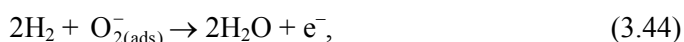
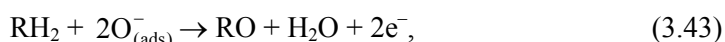
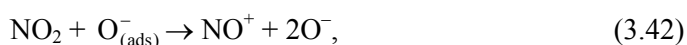
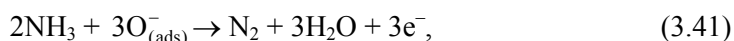
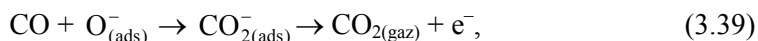
Analiza wyników badań pokazuje, że dla pracy omawianych czujników szczególnie istotne są reakcje, które zachodzą z udziałem tlenu, ponieważ gaz ten:

- wykazuje dużą aktywność chemiczną;
- w istotnym stopniu wpływa na właściwości elektryczne kryształów półprzewodnikowych;
- występuje zawsze w badanych próbach, a ponadto jest trudno usuwalny z analizowanych mieszanin gazów.

Reakcje utleniania są egzotermiczne. Na powierzchni półprzewodnika zachodzą w temperaturze 600÷800 K.

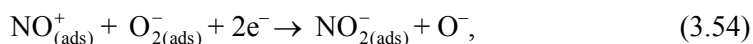
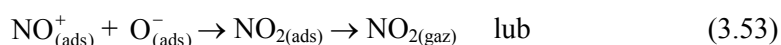
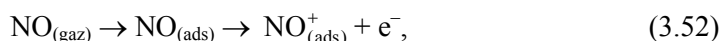
Reaktywność zaadsorbowanego tlenu zależy od postaci, w jakiej gaz ten znajduje się na powierzchni elementu receptorowo-przetwornikowego. Najmniejszą aktywność chemiczną wykazują cząsteczki O_2 , dlatego mają niewielki udział w tworzeniu sygnału pomiarowego. W przeciwieństwie do O_2 jonorodniki O^- charakteryzują się dużą reaktywnością. Na przykład z wodorem, alkanami i alkenami reagują szybko i nieodwracalnie. W przemianach tych bardzo często odszczepiany jest H_2 , a ponadto powstają rodniki i jony. Każdy z tych produktów podlega dalszemu utlenianiu, przyczyniając się tym samym do zmian przewodnictwa elektrycznego półprzewodnika.

W zestawieniu z O^- tlen w postaci O_2^- jest mniej aktywny chemicznie. Pomimo to jego roli w mechanizmie działania czujników rezystancyjnych nie można wykluczyć. Aktywność chemiczna O_2^- jest zdeterminowana przez różne czynniki. Zalicza się do nich np. temperaturę lub pozycję w sieci krystalicznej. Poniżej przedstawiono przykłady kilku reakcji, w których tlen występował w postaci O^- lub O_2^- :

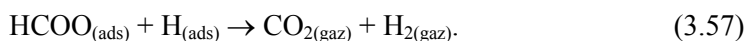
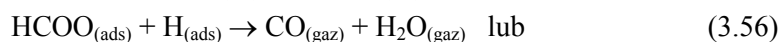
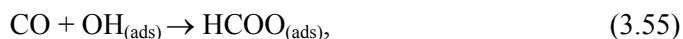


W wymienionych reakcjach RH_2 oznacza cząsteczkę węglowodoru.

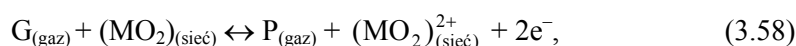
Zachodzące w sensorze podczas pomiarów przemiany chemiczne mogą być poprzedzone dysocjacją cząsteczek reagentów. Taki etap występuje np. w przypadku NO :



Jeżeli badane gazy są wilgotne, to dużą rolę w powstawaniu sygnału pomiarowego odgrywają produkty dysocjacji cząsteczek wody, tzn. H i OH . Pokazuje to na przykład reakcja, w której uczestniczy CO :

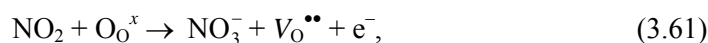
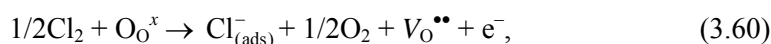
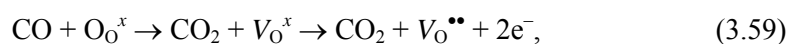


Gazy oznaczane rezystancyjnymi czujnikami gazów mogą również reagować z atomami kryształu półprzewodnika. Prowadzi to do naruszenia stechiometrii, a tym samym do wytworzenia defektów w sieci krystalicznej. Jak już wspomniano, zaburzenie periodycznej struktury kryształu powoduje powstanie stanów energetycznych w paśmie zabronionym półprzewodnika, które wpływają na przewodnictwo elektryczne elementu receptorowo-przetwornikowego. Jeżeli w sensorze półprzewodnikiem jest tlenek metalu i cząsteczki badanego gazu reagują z atomami tlenu sieciowego, to zachodzące w tym materiale przemiany można ogólnie przedstawić jako



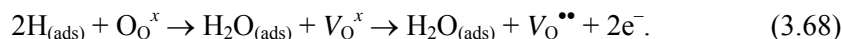
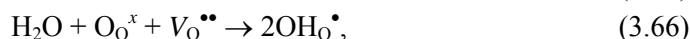
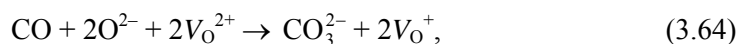
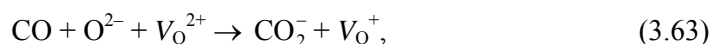
gdzie: $G_{(\text{gaz})}$ i $P_{(\text{gaz})}$ – odpowiednio – gaz przed i po reakcji, M i O – atomy metalu i tlenu, $(\text{MO}_2)_{(\text{sieć})}$ i $(\text{MO}_2)_{(\text{sieć})}^{2+}$ – podstawowe elementy strukturalne kryształu przed i po reakcji z badanym gazem.

Jako przykłady mogą posłużyć następujące reakcje:



w których: O_0^x – atom tlenu wchodzący w skład sieci krystalicznej, a V_0^x i $\text{V}_0^{\bullet\bullet}$ – wankacje tlenowe obojętne elektrycznie lub obdarzone ładunkiem.

W przemianach chemicznych zachodzących w rezystancyjnych czujnikach gazów możliwe są także takie reakcje:



Wpływ tego rodzaju reakcji na mechanizm działania omawianych urządzeń zależy od:

- jakości kryształów półprzewodnika (stanu ich powierzchni, stopnia zdefektowania sieci krystalicznej);
- temperatury pracy sensora;
- stężenia początkowego reagentów.

Występujące w procesie powstawania sygnału pomiarowego przemiany chemiczne bardzo często są wieloetapowe i mają złożony charakter. Pokazuje to przykład metanu

CH₄. Na początku gaz ten ulega adsorpcji fizycznej, która wymaga dostarczenia energii w ilości 0,3 eV na jedną cząsteczkę [41]:



W dalszej kolejności dochodzi do dysocjacji molekuł CH₄. Potrzebna jest do tego energia 4,05 eV. Innymi słowy – element receptorowo-przetwornikowy sensora musi być ogrzany do temperatury co najmniej 680 K:



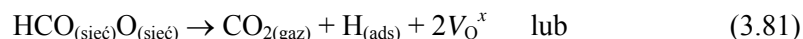
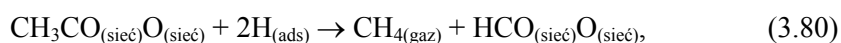
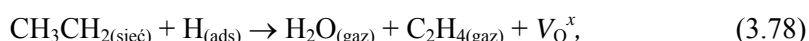
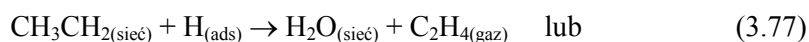
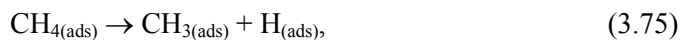
Po dostarczeniu jeszcze większej ilości energii możliwy jest rozpad grupy metylowej:



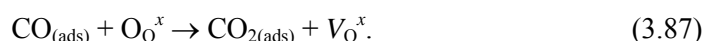
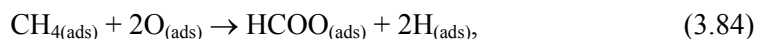
Produkty tej dysocjacji reagują z atomami tlenu sieciowego:



Przemiany chemiczne, jakim podlegają molekuły CH₄ w rezystancyjnych czujnikach gazów, mogą też mieć inny przebieg. Pokazują to następujące reakcje:



Możliwy jest również jeszcze inny zestaw reakcji.



Dla mechanizmu działania rezystancyjnych czujników gazów ważne jest, że reakcje utleniania zachodzące w elemencie receptorowo-przetwornikowym mogą być całkowite lub częściowe. Najbardziej korzystny pod względem termodynamicznym jest pierwszy przypadek. Prowadzi on do powstania CO_2 i H_2O . W omawianych urządzeniach tak zachodzące przemiany nie zawsze występują.

Częściowe utlenianie zachodzi w dwóch odmianach. Istniejące między tymi wariantami różnice wynikają z zachowania stałej liczby atomów węgla w cząsteczce lub częściowej degradacji molekularnej. Produkty reakcji pośrednich, w zależności od siły wiązania z powierzchnią materiału czulego chemicznie, desorbują lub reagują z pozostałymi cząsteczkami. Częściowe utlenianie powoduje bardzo często powstanie wzbudzonych cząsteczek, rodników i swobodnych elektronów. Produkty te wykazują dużą aktywność fizyczną i chemiczną, w przeciwieństwie do CO_2 , na którym kończy się proces całkowitego utleniania. Ruchliwość tych indywiduów chemicznych na powierzchni chemicznie czulego materiału, zdolność do reakcji z innymi substancjami, a także szybkość, z jaką desorbują z półprzewodnika, decyduje o wielkości generowanego sygnału pomiarowego.

Przebieg procesu utleniania zależy od warunków panujących na powierzchni elementu receptorowo-przetwornikowego. Na przykład ilość produktów degradacji powstających w omawianych reakcjach zwiększa się ze wzrostem temperatury.

Złożony charakter przemian chemicznych, którym podlegają oznaczane gazy na powierzchni elementu receptorowo-przetwornikowego, to ważna cecha mechanizmu działania czujników rezystancyjnych. Przyczynia się ona do zróżnicowania odpowiedzi tych urządzeń na badane substancje, ale jednocześnie utrudnia opis (modelowanie) ich pracy.

W przedstawianych procesach chemicznych ważną rolę odgrywa zjawisko przeniesienia masy i energii. Szybkość tej wymiany ma duże znaczenie dla dynamiki działania czujnika. W praktyce pomiarowej oznacza to, że czas odpowiedzi i regeneracji sensora jest zdeterminowany przez najwolniejsze stadium jego pracy. Etapami limitującymi tempo zachodzenia reakcji chemicznych w elemencie receptorowo-przetwornikowym są najczęściej chemisorpcja, desorpcja i dyfuzja zarówno zewnętrzna, jak też zachodząca wewnątrz porów.

Analizując znaczenie przemian chemicznych dla procesu powstawania sygnału pomiarowego, należy wspomnieć o produktach reakcji, które nie zawsze ulegają całkowitej desorpcji. W ten sposób tworzą się depozyty zatrzymujące element receptorowo-przetwornikowy. W przypadku pomiarów lotnych związków organicznych takim niepożądanym produktem może być węgiel. Powstaje on w wyniku niepełnego utleniania tych substancji. Niekorzystna jest również depozycja siarczanów. Powstają one podczas oznaczania SO_2 [42].

3.3.7. Kataliza

W działaniu rezystancyjnych czujników gazów bardzo ważną rolę odgrywa kataliza [43]. Zjawisko to polega na specyficznym oddziaływaniu odpowiednio dobranych substancji (katalizatorów) na układ utworzony przez oznaczany gaz i półprzewodnik. Kataliza

zmienia kinetykę przemian chemicznych zachodzących w elemencie receptorowo-przetwornikowym, nie wpływa przy tym na stechiometrię i termodynamikę układu reagującego. Zjawisko to przyczynia się do zmniejszenia energii aktywacji reakcji chemicznych, które uczestniczą w procesie powstawania sygnału pomiarowego. Na skutek tego dochodzi do obniżenia temperatury pracy sensora i skrócenia czasu jego odpowiedzi.

Dla mechanizmu działania rezystancyjnych czujników gazów duże znaczenie ma złożony charakter katalizy. Na poszczególnych etapach, w zależności od zastosowanego katalizatora, mogą tworzyć się różne:

- nietrwałe kompleksy aktywne, które są zespołami addycyjnymi składającymi się z atomów oddziałujących substancji;
- kompleksy adsorpcyjne powstające po rozpadzie kompleksów aktywnych;
- zaadsorbowane produkty pośrednie, podlegające dalszym przemianom chemicznym;
- produkty końcowe, ulegające desorpcji do fazy gazowej.

Zarówno kompleksy aktywne oraz adsorpcyjne, jak i produkty przejściowe oraz finalne mają swój udział w procesie generowania sygnału pomiarowego. Dla techniki sensorowej istotne jest, że odpowiednio dobranymi katalizatorami można wpływać na przebieg przemian chemicznych. Innymi słowy – materiały te pozwalają dobrać najkorzystniejszy ze względu na mechanizm działania czujników łańcuch następujących po sobie reakcji pośrednich.

Kataliza pozwala także na przyspieszenie przemian chemicznych zachodzących w jednym z termodynamicznie dozwolonych kierunków. Uzyskuje się dzięki temu lepszą selektywność oznaczeń. Należy jednak dodać, że poprawa tej cechy czujnika dotyczy jedynie określonych grup związków chemicznych, a nie ściśle określonych substancji. Tak selektywnie działających katalizatorów nie udało się do tej pory zastosować w rezystancyjnych sensorach gazów.

Sposób, w jaki kataliza uczestniczy w mechanizmie działania omawianych urządzeń, nie został dotychczas całkowicie wyjaśniony. Wiadomo, że ważną rolę w tym procesie odgrywa dopasowanie geometryczne i elektronowe reagujących ze sobą cząsteczek. Tworzący się podczas oddziaływania gazu z katalizatorem układ przestrzenny atomów jest szczególnie ważny, gdy molekuly badanych substancji mają skomplikowaną budowę.

Przydatność katalizatorów do celów analitycznych zależy w dużej mierze od ich struktury elektronowej. Powinna ona umożliwiać powstawanie wiązań powierzchniowych z molekułami oznaczanych gazów. Z tego powodu duże znaczenie mają substancje składające się z atomów z częściowo obsadzonymi orbitalami d. Wynika to ze stosunkowo dużej gęstości stanów w tym paśmie, w porównaniu z pasmami s i p. Metale przejściowe charakteryzują się tą cechą i między innymi dlatego są często stosowane w rezystancyjnych czujnikach gazów.

Ważną właściwością katalizatorów jest częściowe wysycenie zdolności wiążących atomów znajdujących się na powierzchni tego materiału. Ułatwia to chemisorpcję cząsteczek badanych gazów, a ponadto przyczynia się do ich aktywacji. Należy jednak zauważyć, że wiązania powstające dzięki odpowiedniej strukturze elektronowej kataliza-

tora nie mogą być zbyt silne, ponieważ taki stan może spowodować problemy z regeneracją sensora, a w skrajnych przypadkach wywołać zatrucie elementu receptorowo-przetwornikowego. Oddziaływania między katalizatorem i gazem muszą zatem mieć charakter przejściowy. Ich rozpad jest z reguły wieloetapowy. Oznacza to, że zanim do wytworzenia produktu końcowego, w procesie katalizy wystąpi kilka stadiów pośrednich. Podobnie jak w przypadku wcześniej omawianych przemian chemicznych, odgrywają one ważną rolę w generowaniu zmian przewodnictwa elektrycznego czujnika.

Katalizatory uczestniczą w tworzeniu sygnału pomiarowego przez mechanizm elektronowy lub chemiczny. W pierwszym modelu zakłada się, że omawiane materiały są polirodnikami dostarczającymi elektronów lub dziur, które mają właściwości wolnych wartościowości. Ich obecność na powierzchni katalizatora przyspiesza chemisorpcję. W mechanizmie elektronowym zaadsorbowane cząsteczki badanych gazów tworzą w polikrystalicznych ziarnach katalizatora defekty strukturalne o właściwościach akceptorowych lub donorowych. Dzięki temu zmieniają położenie poziomu Fermiego oraz pracę wyjścia elektronów, a tym samym wpływają na przewodnictwo elektryczne elementu receptorowo-przetwornikowego przez wymianę ładunku między katalizatorem i półprzewodnikiem. W mechanizmie elektronowym nie uwzględnia się przepływu masy oraz oddziaływań występujących na granicy półprzewodnik–gaz. Ważna jest tylko wymiana elektronów między oznaczaną substancją i katalizatorem oraz jej wpływ na koncentrację nośników ładunku elektrycznego w materiale czułym chemicznie. Przy tak sformułowanych założeniach półprzewodnik pełni wyłącznie rolę przetwornika sygnału. Funkcje receptorowe natomiast przypisane są jedynie katalizatorowi.

Przedstawiony model dobrze opisuje działanie czujników, które są zbudowane z SnO_2 i Pd. Nie może być jednak stosowany, gdy materiał czuły chemicznie składa się z SnO_2 i Pt. W tym przypadku bardziej odpowiedni jest mechanizm chemiczny. Opiera się on na zjawisku „spillover”. W teorii katalizy oznacza to rozplýwanie, migrację fragmentów cząsteczek zaadsorbowanych cząsteczek z jednej na inną, która w danych warunkach nie uczestniczy w procesie dysocjacji. W rezystancyjnych czujnikach gazów fazy biorące udział w zjawisku „spillover” są utworzone przez katalizator i półprzewodnik. W omawianym modelu przyjmuje się, że zaadsorbowane na powierzchni pierwszego z wymienionych materiałów cząsteczki gazów ulegają dysocjacji. Wytworzone w tym procesie produkty rozplýwają się szybko po powierzchni drugiej fazy, tzn. półprzewodnika. Prawdopodobnie migracja ta odbywa się po następującej po sobie powstawaniu i rozrywaniu wiązań chemicznych. Poruszające się po powierzchni półprzewodnika fragmenty molekuł odznaczają się dużą aktywnością fizyczną i chemiczną. W zależności od swoich właściwości mogą one:

- pułapkować lub wstrzykiwać nośniki ładunku;
- oddziaływać zaadsorbowanymi cząsteczkami innych substancji, np. tlenem;
- reagować z atomami sieci krystalicznej półprzewodnika, zmieniając tym samym jego stechiometrię.

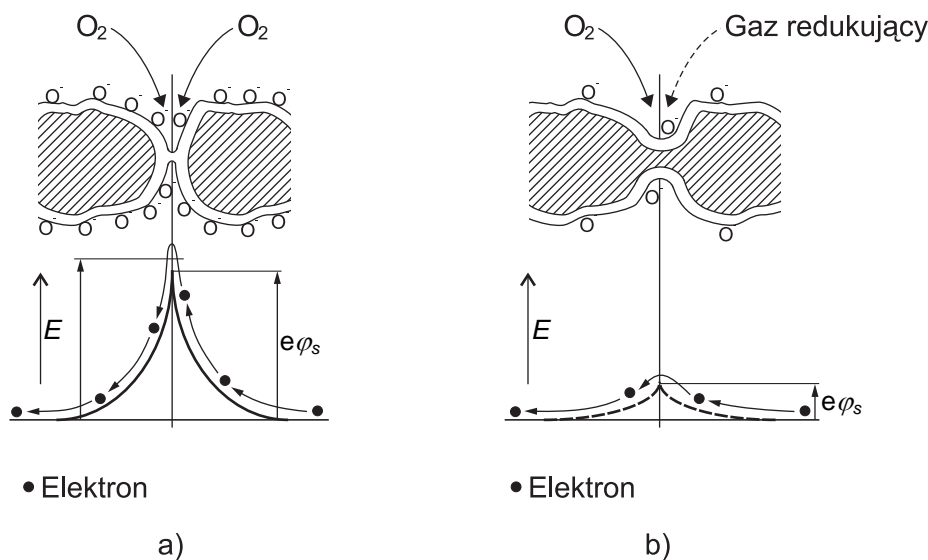
Każdy z tych wariantów wpływa bezpośrednio lub pośrednio na przewodnictwo elektryczne sensora. W mechanizmie chemicznym, w przeciwieństwie do elektrono-

wego, występuje zarówno wymiana masy, jak i ładunku. Istotne jest również to, że półprzewodnik spełnia nie tylko funkcje przetwornikowe.

Warto podkreślić, że żaden z przedstawionych modeli nie wyjaśnia w pełni mechanizmu działania katalizatorów w rezystancyjnych czujnikach gazów. Wiadomo jednak, że rola, jaką odgrywa zjawisko katalizy w procesie powstawania sygnału pomiarowego, jest ważna i skomplikowana.

3.3.8. Mechanizm powstawania odpowiedzi rezystancyjnych czujników gazów na lotne związki organiczne

Odpowiedź rezystancyjnych czujników gazów na lotne związki organiczne powstaje w rezultacie złożonego procesu. Jego początki tkwią w chemisorpcji tlenu. Zjawisko to, jak już wielokrotnie wspomiano, prowadzi do wytworzenia barier energetycznych między ziarnami SnO_2 , co wywołuje zwiększenie rezystancji elementu receptorowo-przetwornikowego sensora. Wielkość ta zmienia się, gdy w otoczeniu czujnika pojawi się powietrze zawierające lotne związki organiczne, które reagują z zaadsorbowanym tlenem. Powstające podczas tych przemian chemicznych produkty pośrednie lub końcowe ulegają desorpcji. Oznacza to, że koncentracja tlenu na powierzchni półprzewodnika się zmniejsza. Przedstawiony proces w rezultacie prowadzi do obniżenia barier energetycznych między ziarnami półprzewodnika. Schematycznie pokazano to na rysunku 3.10. Zmiany wysokości barier energetycznych są rejestrowane przez układ pomiarowy czujnika TGS jako sygnał pomiarowy.



Rys. 3.10. Zmiana wysokości bariery energetycznej między ziarnami półprzewodnika na skutek reakcji zaadsorbowanego tlenu z gazami redukującymi. Wysokość bariery energetycznej gdy półprzewodnik znajduje się: a – w czystym powietrzu, b – po reakcji tlenu z gazami redukującymi

3.4. Czynniki wpływające na właściwości rezystancyjnych czujników gazów

Z przedstawionego mechanizmu działania chemicznie czułych rezystorów płynnie wniosek, że odpowiedź omawianych urządzeń na badane gazy zależy od wielu czynników. Wynikają z tego konsekwencje zarówno pozytywne, jak i negatywne. Na przykład problemy sprawia konieczność dokładnej kontroli procesu wytwarzania omawianych sensorów, ponieważ w przeciwnym razie będą one produkowane w sposób niepowtarzalny, a ich cechy pomiarowe zmieniają się z upływem czasu. Korzyści dotyczą natomiast możliwości kształtowania właściwości czujników w szerokim zakresie.

W praktyce odbywa się to przez:

- materiały czułe chemicznie;
- domieszkowanie;
- fizyczne cechy elementu receptorowo-przetwornikowego;
- parametry pracy i sposób (tryb) wykonywania oznaczeń;
- urządzenia pomocnicze.

Wpływ wielu czynników na mechanizm działania omawianych urządzeń pozwala na wytwarzanie sensorów różnie odpowiadających na badane gazy, co stanowi podstawę funkcjonowania systemów czujnikowych do pomiaru mieszanin gazów.

3.4.1. Wpływ materiałów czułych chemicznie na właściwości sensorów

Stosowane w rezystancyjnych czujnikach gazów materiały czułe chemicznie mogą być wykorzystywane do pomiaru różnych substancji. W tabeli 3.3 wymieniono kilka ultracienkich warstw metali oraz gazy, które zmieniały ich przewodnictwo elektryczne.

Tabela 3.3. Cienkie warstwy metali oraz gazy zmieniające ich przewodnictwo elektryczne

| Cienka warstwa metalu | Gaz | Literatura |
|-----------------------|--|------------|
| Au | NO | [44] |
| Ag | H ₂ S | [45] |
| Cu | NO ₂ , organofosforowe związki | [46] |
| Te | CO, propyloamina C ₃ H ₇ NH ₃ | [47, 48] |
| Pd/Ni | H ₂ | [49] |

Z kolei cienkie warstwy węgla, otrzymane metodą termicznego rozkładu polimeru, reagują na obecność pary wodnej, metanolu i etanolu [50]. Warstwy te można chemicznie modyfikować. Poprawia się w ten sposób ich właściwości pomiarowe. Na przykład modyfikacja Na lub K ułatwia oznaczanie wilgoci [51, 52]. Dodatek Pt jest natomiast użyteczny w pomiarach H₂ [53]. W technice sensorowej duże zainteresowa-

nie wzbudzają także nanorurki węglowe. Mogą one być przydatne do oznaczania pary wodnej, CO, CO₂, a szczególnie NH₃ [54].

Wśród materiałów czułych chemicznie największe znaczenie mają półprzewodniki. Ich przydatność do celów pomiarowych wynika z właściwości, którymi się charakteryzują [55]. Współczesna technika pozwala kształtować cechy tych materiałów w szerokim zakresie. Dla zastosowań w czujnikach gazów bardzo ważna jest na przykład rezystywność półprzewodników. W rezystorach czułych chemicznie jej wartość musi mieścić się w określonym przedziale. Nazbyt mała rezystywność komplikuje wykrycie i zmierzenie efektów, które stanowią podstawę działania czujnika. Duża rezystancja wywołuje natomiast podatność sensora na zakłócenia zewnętrzne, zmniejsza jego czułość, powoduje problemy natury metrologicznej, które uniemożliwiają korzystanie z dobrze poznanych metod pomiarowych oraz standardowych, łatwo dostępnych mierników. W omawianych czujnikach rezystywność materiału czułego chemicznie powinna wynosić od 10⁴ do 10⁸ Ω·cm. Dla metali wielkość ta przyjmuje wartości z przedziału od 10⁻⁶ do 10⁻⁴ Ω·cm, co oznacza, że jest za mała. Rezystywność półprzewodników mieści się w granicach od 10⁻⁴ do 10⁸ Ω·cm. W dielektrykach wielkość ta przyjmuje wartości powyżej 10¹⁰ Ω·cm. Z przedstawionego zestawienia wynika, że pod względem rezystywności najbardziej odpowiednie są półprzewodniki.

Do pomiaru gazów można stosować różne półprzewodniki. Wśród nich są zarówno substancje nieorganiczne, jak i organiczne. Pierwszą grupę tworzą proste pierwiastki, np. Si, oraz złożone związki chemiczne, przede wszystkim binarne i potrójne.

Dla techniki sensorowej ważne jest, że półprzewodniki czułe chemicznie nie reagują jednakowo na badane gazy. Oznacza to, że wśród tych materiałów można znaleźć takie, których właściwości elektryczne zmieniają się pod wpływem analizowanych substancji w sposób szczególnie wyraźny. Na przykład, przewodnictwo elektryczne amorficznego krzemu, α-Si:H, zmienia się pod wpływem O₂ [56], NO₂ [57] oraz par metanolu, etanolu, chloroformu i toluenu [58]. Stwierdzono ponadto, że natężenie prądu płynącego przez mezoporowatą warstwę tego materiału rośnie pod wpływem wilgoci [59].

W grupie półprzewodników binarnych dominującą pozycję zajmują tlenki metali przejściowych. W tabeli 3.4 zamieszczono najważniejsze przykłady tego typu związków.

Tabela 3.4. Tlenki metali przejściowych, których przewodnictwo elektryczne zależy od otaczającej atmosfery gazowej

| Grupa | Tlenki metali przejściowych |
|------------|--|
| 1 | 2 |
| Miedziowce | CuO |
| Berylowce | BaO, SrO, MgO |
| Cynkowce | ZnO, CdO |
| Lantanowce | La ₂ O ₃ , CeO ₂ , Nd ₂ O ₃ , Pr ₆ O ₁₁ |
| Borowce | Ga ₂ O ₃ , In ₂ O ₃ , Tl ₂ O ₃ |
| Tytanowce | TiO, TiO ₂ |

| 1 | 2 |
|------------|---|
| Węglowce | SnO ₂ , PbO, GeO ₂ |
| Wanadowce | V ₂ O ₅ , V ₂ O ₃ , Nb ₂ O ₅ , Ta ₂ O ₅ |
| Azotowce | Bi ₂ O ₃ , Sb ₂ O ₅ , Sb ₂ O ₃ |
| Chlorowce | Cr ₂ O ₃ , MoO ₃ , WO ₃ |
| Manganowce | Mn ₂ O ₃ , MnO ₂ |
| Żelazowce | Fe ₂ O ₃ , Co ₃ O ₄ , NiO |

Dla techniki sensorowej szczególnie ważny jest SnO₂. Materiał ten może być stosowany na przykład do pomiaru par etanolu [60, 61], CO [62], CH₄ [63], H₂S [64], H₂ [65], toluenu [66], NO₂ [67], SO₂ [42]. Zbliżone do SnO₂, ale nie takie same, właściwości pomiarowe ma ZnO. Półprzewodnika tego można użyć do oznaczania gazów palnych w powietrzu, pary wodnej i O₂. Do pomiaru lotnych substancji redukujących nadaje się również Fe₂O₃. Właściwości elektryczne tego materiału zmieniają się pod wpływem H₂, i-C₄H₁₀ [68] i oparów benzyny [69]. W technice sensorowej duże zainteresowanie wzbudza TiO₂. Związek ten znalazł już zastosowanie w czujnikach tlenu. Ponadto może być on użyty do oznaczeń CO [70], etanolu i H₂ [71]. Wiele przesłanek wskazuje na to, że duże znaczenie praktyczne będą miały rezystory czułe chemicznie, w których zostanie użyty WO₃. Badania dowodzą, że materiał ten, w porównaniu z dotychczas omówionymi półprzewodnikami, reaguje inaczej na analizowane gazy. WO₃ szczególnie dobrze nadaje się do pomiaru O₃ [72–74], Cl₂ [75], NO i NO₂ [76–80] i H₂S [81]. Dla systemów czujnikowych dużą wartość ma również MoO₃. Odnacza się on dobrymi właściwościami katalitycznymi. Z tego powodu od dawna jest używany do utleniania węglowodorów i alkoholi. W reakcjach tych wykazuje dużą aktywność chemiczną. Cecha ta pozwala stosować MoO₃ w czujnikach do pomiaru NH₃ [82], H₂ [83], CO [84] i NO₂ [85]. Do wyznaczania stężenia gazów redukujących i utleniających można użyć In₂O₃. Tlenek ten jest szczególnie przydatny w pomiarach H₂, CO, C₃H₈ [86], O₃ [87], NO₂ [88]. Zaletą In₂O₃ jest relatywnie niska temperatura pracy. Pod względem użytkowym cennym materiałem jest także Ga₂O₃. Charakteryzuje się on wyjątkową odpornością na czynniki chemiczne i termiczne. W czujnikach wykonanych z Ga₂O₃ można stosować modulację temperaturową, ponieważ maksymalna czułość oznaczeń różnych gazów nie występuje w takiej samej temperaturze. Pokazują to następujące przykłady. Stężenie O₂ najlepiej mierzyć, gdy temperatura pracy sensora wynosi 1173÷1273 K. Dla CH₄ ogrzewanie elementu receptorowo-przetwornikowego powinno być na poziomie 1013÷1053 K. Z kolei największa czułość oznaczeń węglowodorów, H₂ i CO występuje w 773÷923 K. Z przedstawionego zestawienia wynika, że czujniki wykonane z Ga₂O₃ mogą być użyteczne w pomiarach substancji zarówno o właściwościach utleniających (O₂) [89], jak i redukujących (CH₄, H₂ i CO) [90, 91]. Warto nadmienić, że w porównaniu z innymi tlenkami metali Ga₂O₃ mierzy stężenie CO i NO₂ z mniejszą czułością. Dużą odpornością na czynniki chemiczne i termiczne odznaczają się również elementy receptorowo-przetwornikowe sporządzone z CeO₂. Sensory, w których wykorzystano ten półprzewodnik mogą być przydatne w pomiarach O₂ [92], NO i acetonu [93]. Innym tlenkiem

pierwiastków ziem rzadkich, który może być stosowany w urządzeniach tworzących czujnikowy system pomiarowy jest Pr_6O_{11} . Półprzewodnik ten ma skład niestechiometryczny, a jego rezystancja zależy od stężenia etanolu [94]. Funkcja łącząca te dwie wielkości jest w szerokim przedziale liniowa. Spowodowane przez tlen zmiany przewodnictwa elektrycznego Pr_6O_{11} są odwracalne. Wyniki badań pokazują, że tlenek ten lepiej się nadaje do pomiaru wymienionego alkoholu niż często stosowany SnO_2 domieszkowany Pd. Niejednokrotnie odpowiedzi sensorów zbudowanych z różnych półprzewodników widać również na przykładzie Nb_2O_5 oraz TiO_2 lub ZrO_2 . Materiały te różnią się nie tylko pod względem reakcji na gazy. Pierwszy z wymienionych związków odznacza się na przykład względnie małą rezystywnością (10^2 – $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$), krótkim czasem odpowiedzi i dobrą czułością oznaczeń O_2 [95].

Wśród półprzewodników binarnych znajdują się nie tylko tlenki metali przejściowych. Przykładem na to mogą być następujące substancje: CdS, CdSe, InP, TiP, LaF_3 oraz AgCl.

Półprzewodnikami trójskładnikowymi wykorzystywanymi w sensorach gazów są przede wszystkim związki o strukturze perowskitu. Do ich opisu używa się wzoru ogólnego ABO_3 , gdzie A i B oznaczają atomy metali, a O jest tlenem. W tej grupie półprzewodników często występuje niestechiometryczna ilość tlenu. Ilustruje to wzór strukturalny $\text{ABO}_{2,5+x}$, gdzie $0 \leq x \leq 0,5$. Odchylenie od stechiometrii jest spowodowane przez atomy metalu B, który może znajdować się na drugim lub wyższym stopniu utlenienia. Podobnie jak w przypadku tlenków metali przejściowych, skład niestechiometryczny powoduje powstanie wakansji tlenowych, odgrywających zasadniczą rolę w przewodnictwie elektrycznym półprzewodnika, szczególnie wtedy, gdy pracuje on w wysokiej temperaturze. Przez zmianę koncentracji tych defektów można wpływać na jego właściwości. Dla techniki sensorowej jest ważne, że nośnikami ładunku elektrycznego w perowskitach mogą być zarówno elektrony, jak i dziury. Rodzaj przewodnictwa zależy od kilku czynników, m.in. od składu chemicznego związku. Czujniki działające na podstawie omawianych materiałów mogą być używane w skrajnie niekorzystnych warunkach, ponieważ charakteryzują się dobrą odpornością termiczną i chemiczną. Na przykład kryształy SrTiO_3 nie podlegają przemianom fazowym w temperaturze dochodzącej nawet do 1473 K, dlatego urządzenia te znalazły zastosowanie w analizie gazów odlotowych w energetyce i motoryzacji. Szczególnie są one przydatne w pomiarach stężenia O_2 [96]. Do perowskitów używanych w chemicznie czułych rezystorach zalicza się przede wszystkim: SrTiO_3 , BaTiO_3 , PbTiO_3 , BaSnO_3 , LaFeO_3 , SmFeO_3 , BiFeO_3 , LaNiO_3 oraz CaZrO_3 . Za pomocą BaSnO_3 można na przykład mierzyć lotne substancje o właściwościach redukujących, np.: CO [97], NO [98], H_2 , węglowodory [99], etanol [100], pary LPG [101]. Do pomiaru NO_2 i CO przydatny jest natomiast LaFeO_3 i SmFeO_3 [102–105]. Do detekcji par etanolu i acetonu dobrze nadaje się BiFeO_3 [106]. W pomiarach związanych ze spalaniem paliw próbuje się stosować LaNiO_3 [107]. Z kolei CaZrO_3 jest odpowiedni do monitorowania stężenia węglowodorów w gazach odlotowych w wysokiej temperaturze [108].

Do materiałów czułych chemicznie zalicza się także półprzewodniki o strukturze spinelu. Związki te są podwójnie izomorficznymi tlenkami metali. Ich ogólny wzór strukturalny jest następujący: AB_2O_4 , gdzie A i B są atomami metali o wartościowości A(II) i B(III), a czasami także A(IV) i B(II) lub A(VI) i B(I). Do zastosowań czujnikowych ważne są przede wszystkim te substancje, w których co najmniej jeden kation ma strukturę elektronową $d^{10}s^0$. W omawianej grupie materiałów warto zwrócić uwagę na ferryty MFe_2O_4 , gdzie M oznacza Co, Zn, Ni, Cu, Cd, lub Mg (tab. 3.5).

Tabela 3.5. Zestawienie gazów zmieniających przewodnictwo ferrytów

| Półprzewodnik | Gaz | Literatura |
|--|-----------------------------------|------------|
| $CoFe_2O_4$ | $H_2S, CO, Cl_2, NH_3, CH_4, H_2$ | [109] |
| $ZnFe_2O_4$ | $H_2S, CO, Cl_2, NH_3, CH_4, H_2$ | [109] |
| $NiFe_2O_4$ | $H_2S, CO, Cl_2, NH_3, CH_4, H_2$ | [109] |
| $CuFe_2O_4$ | $H_2S, CO, Cl_2, NH_3, CH_4, H_2$ | [109] |
| MFe_2O_4 gdzie M = Cu, Zn, Cd lub Mg | $CO, H_2, LPG, C_2H_5OH, C_2H_2$ | [110] |
| $NiFe_2O_4$ | Cl_2 | [111] |
| $ZnFe_2O_4$ | C_2H_5OH | [112] |

Od otoczenia gazowego zależą także właściwości półprzewodników o strukturze wolframitu ($MgWO_4, ZnWO_4, BaWO_4, FeNbO_4$) i pirochloru (Gd_2TiO_7). Na przykład $FeNbO_4$ może być użyty w sensorach mierzących H_2 i H_2S (temperatura pracy 573÷623 K) oraz par LPG (temperatura pracy 673 K).

Trójskładnikowym tlenkiem czułym chemicznie jest Ba_2WO_5 . Nadaje się on dobrze do oznaczeń NO_x [113]. Stężenie amoniaku można z kolei mierzyć $\gamma-Bi_2MoO_6$ [114]. Cechą wyróżniającą ten półprzewodnik, którą warto uwzględnić w czujnikowych systemach pomiarowych, jest stosunkowo niska temperatura pracy. Wynosi ona 500÷575 K. Wśród tlenków trójskładnikowych interesujące właściwości ma również $ZnSb_2O_6$. Grube warstwy tego związku reagują w sposób mierzalny na setne części ppm H_2S [115].

Osobną grupę materiałów czułych chemicznie stanowią nadprzewodniki wysokotemperaturowe. Przykładami na to są: $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ ($x = 0,075$), $Bi_2YSr_2Cu_2O_8$, $Bi_2Sr_2CuO_{6+x}$, $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$, $Bi_{1,8}Pb_{0,2}Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+x}$. Stwierdzono, że pierwsze dwa związki reagują na pary etanolu [116]. Pozostałe trzy nadprzewodniki odpowiadają selektywnie na NO w obecności CO [117, 118].

W produkowanych obecnie rezystorach czułych chemicznie stosuje się przede wszystkim półprzewodniki nieorganiczne. Liczne opracowania wskazują jednak na to, że dla techniki sensorowej interesujące mogą być również półprzewodniki organiczne. Substancje te są zbudowane z cząsteczek, między którymi występują naprzemiennie wiązania pojedyncze i podwójne. W chemii takie połączenia nazywane są układem sprzężonych wiązań podwójnych. Odpowiadają one za przewodnictwo elektryczne omawianych substancji. Zainteresowanie półprzewodnikami organicznymi wynika z kilku powodów. Współczesna chemia oferuje na przykład szeroką gamę metod pozwalających syntezować związki o określonym, dopasowanym do mechanizmu działania czujnika, ciężarze

cząsteczkowym, składzie chemicznym i budowie. Dużą wagę przywiązuje się także do możliwości chemicznego modyfikowania cząsteczek. Zabieg ten polega na wymianie wybranych fragmentów molekuly lub na przyłączeniu do niej w zadanym miejscu odpowiedniej grupy funkcyjnej. Można w ten sposób tworzyć materiały czule chemicznie o różnych, ściśle określonych właściwościach. Półprzewodniki organiczne dobrze się nadają do wytwarzania elementów receptorowo-przetwornikowych odznaczających się odpowiednią do potrzeb analitycznych strukturą, grubością, gęstością itd. Dodatnią cechą tego typu substancji jest słabsze, w porównaniu ze związkami nieorganicznymi, oddziaływanie z parą wodną i tlenem. Ma to duże znaczenie praktyczne, ponieważ wymienione gazy często występują w badanych mieszaninach, a ich wpływ na proces powstawania sygnału pomiarowego jest trudny do wyeliminowania. Do zalet półprzewodników organicznych należy także zaliczyć niską temperaturę pracy. Nie przekracza ona 473 K, a w wielu przypadkach może być temperaturą otoczenia. W ten sposób problem ogrzewania układu pomiarowego staje się drugorzędny. Wyniki badań dowodzą, że omawiana grupa materiałów wykazuje w wielu przypadkach lepszą selektywność oznaczeń i próg wykrywalności, w porównaniu z tlenkami metali, które są najczęściej wykorzystywane w rezystancyjnych czujnikach gazów. Sensory działające w na podstawie półprzewodników organicznych mają też pewne wady. Zalicza się do nich stosunkowo długi, wynoszący ponad minutę, czas odpowiedzi i regeneracji. Problem ten pojawia się przede wszystkim w pomiarach gazów, których stężenia są duże. Dla jakości pracy omawianych czujników niekorzystna jest też niestabilność parametrów pomiarowych. Zjawisko to jest spowodowane przez zmiany zachodzące w strukturze i składzie chemicznym półprzewodnika. Efekt ten można, przynajmniej częściowo, skorygować odpowiednimi procedurami kalibracyjnymi. Ogólnie rzecz ujmując, grupę półprzewodników organicznych czujących chemicznie tworzą przede wszystkim:

- związki małowcząsteczkowe mające wiązania podwójne sprzężone, do których zalicza się policykliczne węglowodory aromatyczne, barwniki i pigmenty;
- kompleksy z przeniesieniem ładunku;
- związki z wolnymi rodnikami;
- polimery przewodzące.

W pracach badawczych nad nowymi materiałami czuлыми chemicznie szczególnie dużo uwagi poświęca się ftalocyjaninom, porfirydom, azulenom i polimerom przewodzącym. Właściwości półprzewodników organicznych pozwalają przypuszczać, że w niedalekiej przyszłości realne stanie się projektowanie i synteza związków, na podstawie których będą produkowane sensory o założonych parametrach pracy. Z dotychczas wykonanych badań wynika, że półprzewodniki organiczne są przydatne przede wszystkim do pomiaru NO i NO₂ [119–134] oraz NH₃ [135–141].

W rezystancyjnych czujnikach gazów mogą być również przydatne kompozyty. Materiały te są utworzone z przynajmniej dwóch różnych składników, przy czym ich właściwości są inne, w porównaniu z cechami komponentów, z których powstały. Na zewnątrz kompozyty prezentują się jako monolit, z makroskopowo widocznymi granicami między składnikami. Dostępne obecnie technologie pozwalają kształtować cechy

tych materiałów w szerokim zakresie, a to ma istotne znaczenie dla techniki sensorowej. Lepsze parametry pomiarowe elementów receptorowo-przetwornikowych wytworzonych z kompozytów są następstwem zmian w strukturze wewnętrznej, wielkości ziaren, koncentracji defektów itd., do których dochodzi w wyniku połączenia składników o różnych właściwościach fizycznych i chemicznych. W rezystancyjnych czujnikach gazów kompozyty występują w postaci:

- mieszanin tlenków metali;
- cząsteczek (agregatów) półprzewodników zdyspergowanych w matrycy czujnikowej;
- sadzy rozproszonej w warstwie polimerowej.

Wśród tych materiałów interesującymi właściwościami pomiarowymi odznaczają się na przykład: ZnO–CuO, ZnO–SnO₂, (TiO₂)_x(NbO_{2,5})_{1-x}, TiO₂–Nb₂O₅, MoO₃–WO₃, WO₃–Bi₂O₃, SiO₂–O₃, TiO₂ zdyspergowany w polimerze, CuS w matrycy PVA i PAA, polipirol w PVA.

W technice sensorowej do wyboru odpowiednich półprzewodników przywiązuje się dużą wagę, ponieważ od właściwości tych materiałów zależą najważniejsze parametry pomiarowe i użytkowe omawianych urządzeń. Na przykład w mechanizmie działania rezystancyjnych czujników gazów ważną rolę odgrywa rodzaj większościowych nośników ładunku elektrycznego, które odpowiadają za przewodnictwo elektryczne elementu receptorowo-przetwornikowego. Do pomiaru gazów mogą być wykorzystywane zarówno półprzewodniki typu n (elektronowe), jak i p (dziurowe). Zbiorcze zestawienie tych materiałów, z podziałem na rodzaj przewodnictwa, przedstawiono w tabeli 3.6.

Tabela 3.6. Zestawienie półprzewodników czułych chemicznie z podziałem na dominujący typ przewodnictwa

| Półprzewodniki typu n | Półprzewodniki typu p |
|---|---|
| ZnO | Cr ₂ O ₃ |
| WO ₃ | Mn ₂ O ₃ |
| TiO ₂ | NiO |
| α-Fe ₂ O ₃ , γ-Fe ₂ O ₃ | TiO |
| Nb ₂ O ₅ | CaO |
| SnO ₂ | CuO |
| CeO ₂ | Cu ₂ O |
| In ₂ O ₃ | Co ₃ P ₄ |
| MoO ₃ | α-PbO, β-PbO |
| V ₂ O ₅ | MgCr ₂ O ₄ , ZnCr ₂ O ₄ , NiCr ₂ O ₄ , LaFeO ₃ , |
| CdO | SmFeO ₃ |
| MnO ₂ | niektóre ftalocyjaniny, np. CuPc, PbPc |
| Tl ₂ O ₃ | |
| Ta ₂ O ₅ | |
| ThO ₂ | |
| Ga ₂ O ₃ | |
| CdFe ₂ O ₄ , ZnFe ₂ O ₄ | |

Jeżeli badana substancja jest reduktorem, to korzystniej jest użyć do jej oznaczeń półprzewodników elektronowych. W tym przypadku oznaczany gaz spowoduje mierzalny spadek rezystancji elementu receptorowo-przetwornikowego. Z takich samych powodów zaleca się stosować półprzewodniki typu p do pomiaru substancji o właściwościach utleniających. Rezystancja tych materiałów jest na ogół tak duża, że nie mogą być one użyte do pomiaru gazów redukujących, ponieważ zmniejszenie wymienionej wielkości byłoby trudne do zmierzenia. Od reguły tej są jednak wyjątki. Ogólne ujęcie charakteru zmian rezystancji półprzewodników typu n i p, do których dochodzi pod wpływem gazów redukujących i utleniających, przedstawiono w tabeli 3.7.

Tabela 3.7. Charakterystyka zmian rezystancji półprzewodników typu p i n spowodowanych przez gazy utleniające i redukujące

| Typ przewodnictwa półprzewodnika | Charakter zmian rezystancji w przypadku gazu utleniającego | Charakter zmian rezystancji w przypadku gazu redukującego |
|----------------------------------|--|---|
| n | + | - |
| p | - | + |

gdzie: „+” i „-”, oznaczają odpowiednio zwiększenie lub zmniejszenie rezystancji.

Stosowane w rezystancyjnych czujnikach gazów tlenki metali wykazują na ogół przewodnictwo elektronowe. Do najczęściej badanych półprzewodników nieorganicznych typu p, będących tlenkami metali, zalicza się: TiO, NiO i Cr₂O₃.

Od zastosowanego półprzewodnika zależy również rezystancja, czułość oznaczeń, temperatura pracy, czas odpowiedzi na badane gazy, a także czas regeneracji elementu receptorowo-przetwornikowego sensora. Pokazują to przykładowo wyniki pomiarów NO, NO₂, CO i C₂H₅OH, które zamieszczono w tabelach 3.8–3.10.

Tabela 3.8. Porównanie czułości oznaczeń i temperatury pracy różnych półprzewodników podczas pomiaru NO (200 ppm) i NO₂ (80 ppm) [142]

| Tlenek metalu | Optymalna temperatura pracy, T (K) | Maksymalna czułość oznaczeń NO (200 ppm) | Maksymalna czułość oznaczeń NO ₂ (80 ppm) |
|--------------------------------|------------------------------------|--|--|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| WO ₃ | 573 | 28,0 | 250,0 |
| In ₂ O ₃ | 473 | 2,9 | 9,6 |
| ZnO | 773 | 2,2 | 8,9 |
| TiO ₂ | 773 | 1,1 | 2,4 |
| SnO ₂ | 773 | 0,7 | 1,2 |
| CeO ₂ | 873 | 0,6 | 1,2 |
| MoO ₃ | 873 | 1,4 | 1,0 |
| V ₂ O ₅ | 573 | 1,4 | 1,0 |
| CdO | 473 | 1,1 | 1,0 |
| MnO ₂ | 473 | 1,0 | 1,0 |

| 1 | 2 | 3 | 4 |
|----------------------------------|-----|-----|-----|
| Tl ₂ O ₃ | 473 | 1,0 | 1,0 |
| α-Fe ₂ O ₃ | 573 | 6,1 | 0,8 |
| Nb ₂ O ₅ | 773 | 0,9 | 0,8 |
| Ta ₂ O ₅ | 873 | 0,8 | 0,7 |
| β-Fe ₂ O ₃ | 523 | 1,7 | 0,5 |
| NiO | 573 | 1,0 | 2,0 |
| CuO | 573 | 1,0 | 1,5 |
| Co ₃ O ₄ | 473 | 1,4 | 1,2 |
| α-PbO | 573 | 1,0 | 1,2 |
| β-PbO | 673 | 1,5 | 1,0 |
| Cr ₂ O ₃ | 573 | 1,3 | 1,0 |
| Bi ₂ O ₃ | 673 | 1,3 | 0,9 |
| Pb ₃ O ₄ | 523 | 1,7 | 0,5 |
| Sb ₂ O ₄ | 673 | 0,4 | 0,5 |

Tabela 3.9. Porównanie rezystancji w czystym powietrzu i czułości oznaczeń różnych półprzewodników podczas pomiaru CO (1000 ppm) [143]

| Tlenek metalu | Rezystancja w czystym powietrzu R_p, Ω | Maksymalna czułość oznaczeń CO 300 ppm |
|--------------------------------|--|---|
| TiO ₂ | $4,0 \cdot 10^8$ | 2,7 |
| V ₂ O ₅ | $5,0 \cdot 10^4$ | 1,0 |
| Cr ₂ O ₃ | $2,0 \cdot 10^5$ | 0,9 |
| MnO ₂ | $8,0 \cdot 10^3$ | 1,0 |
| Fe ₂ O ₃ | $2,0 \cdot 10^8$ | 4,4 |
| Co ₃ O ₄ | $2,0 \cdot 10^3$ | 0,7 |
| NiO | $8,0 \cdot 10^6$ | 0,6 |
| Cu ₂ O | $4,0 \cdot 10^3$ | 0,9 |
| ZnO | $1,0 \cdot 10^6$ | 12,0 |
| Ga ₂ O ₃ | $4,0 \cdot 10^9$ | 1,4 |
| GeO ₂ | $1,0 \cdot 10^7$ | 1,0 |
| Y ₂ O ₃ | $1,0 \cdot 10^{10}$ | 3,6 |
| Nb ₂ O ₅ | $1,0 \cdot 10^9$ | 2,1 |
| MoO ₃ | $4,0 \cdot 10^9$ | 1,3 |
| CdO | $0,0 \cdot 10^6$ | 2,2 |
| In ₂ O ₃ | $4,0 \cdot 10^3$ | 23,0 |
| SnO ₂ | $6,0 \cdot 10^5$ | 22,0 |
| Sb ₂ O ₅ | $2,0 \cdot 10^9$ | 0,1 |
| La ₂ O ₃ | $7,0 \cdot 10^9$ | 3,2 |
| Ta ₂ O ₅ | $3,0 \cdot 10^{10}$ | 1,2 |
| WO ₃ | $2,0 \cdot 10^6$ | 1,9 |
| PbO | $1,0 \cdot 10^7$ | 1,0 |
| Bi ₂ O ₃ | $1,0 \cdot 10^8$ | 0,9 |
| CeO ₂ | $5,0 \cdot 10^8$ | 1,2 |

Tabela 3.10. Porównanie temperatury pracy, czułości oznaczeń, czasu odpowiedzi i regeneracji różnych półprzewodników podczas pomiaru C₂H₅OH (1000 ppm) [144]

| Półprzewodnik | Temperatura pracy K | Czułość oznaczeń 1000 ppm | Czas odpowiedzi s | Czas regeneracji s |
|--|------------------------|------------------------------|----------------------|-----------------------|
| LaFe _{1-y} Co _y O ₃ | 623 | 103,5 | 7 | 10 |
| Cd Fe ₂ O ₄ | 583 | 60,0 | 7 | 7 |
| La _{1-x} Ca _x FeO ₃ | 623 | 66,0 | | |
| (Cd _{1-x} Ag _x)Sb ₂ O _{6,8} | 523 | 63,0 | 25 | 15 |
| Y _{0,94} Zn _{0,06} FeO ₃ | 506 | 46,4 | 20 | 40 |
| YFeO ₃ | 493 | 35,0 | 20 | 600 |
| SnO ₂ -α-Fe ₂ O ₃ | 530 | 845,0 | | |
| Pd-La ₂ O ₃ -In ₂ O ₃ | 573 | 1429,0 | 36 | |
| Cd _{0,90} Ag _{0,10} In ₂ O ₄ | 613 | 19,6 | 10 | 20 |

W przedstawionych badaniach czułość pomiarów S była zdefiniowana jako stosunek $S = R_g/R_p$, gdzie R_g i R_p oznaczają odpowiednio rezystancję półprzewodnika w powietrzu czystym i zawierającym badany gaz.

3.4.2. Wpływ dodatków na właściwości rezystancyjnych czujników gazów

Liczne badania dowodzą, że na właściwości pomiarowe rezystancyjnych czujników gazów można wpływać nie tylko półprzewodnikiem, ale również dodatkowymi substancjami, które tworzą razem z nim element receptorowo-przetwornikowy sensora. Pokazują to na przykład zmiany czułości oznaczeń, które są spowodowane przez różne domieszkowanie półprzewodnika. W tabeli 3.11 przedstawiono porównanie czułości oznaczeń 3000 ppm freonu R-113. Pomiary wykonano czujnikami, w których materiałem czułym chemicznie był różnie domieszkowany SnO₂ [145]. Z zamieszczonych danych wynika, że wartość wymienionej wielkości zależała od substancji występującej wspólnie z półprzewodnikiem.

Tabela 3.11. Porównanie czułości pomiarów 3000 ppm freonu R-113, które wykonano różnie domieszkowanym SnO₂ [145]

| Domieszka | Czułość oznaczeń R_p/R_g | Domieszka | Czułość oznaczeń R_p/R_g |
|------------------|-------------------------------|-----------|-------------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| Niedomieszkowany | 1,88 | Y | 2,65 |
| Na | 1,95 | Zr | 1,48 |
| Mg | 2,41 | Nb | 1,83 |
| Al | 2,80 | Mo | 2,31 |
| Si | 1,05 | Ru | 2,51 |
| P | 1,75 | Rh | 1,30 |

| 1 | 2 | 3 | 4 |
|----|-------|----|------|
| S | 12,10 | Ag | 2,90 |
| Cl | 1,60 | Sb | 1,79 |
| K | 1,25 | Ba | 2,30 |
| Ca | 1,10 | La | 1,46 |
| Ti | 1,18 | Ce | 1,75 |
| V | 1,75 | Nd | 2,70 |
| Cr | 1,02 | Ta | 1,20 |
| Mn | 1,50 | W | 4,40 |
| Fe | 2,43 | Re | 1,91 |
| Co | 1,30 | Ir | 1,03 |
| Ni | 1,21 | Pt | 2,22 |
| Cu | 1,43 | Au | 2,30 |
| Zn | 1,25 | Pb | 2,15 |
| Ge | 4,00 | Bi | 1,80 |

R_p i R_g oznaczają rezystancję czujnika w powietrzu czystym i zawierającym 3000 ppm freonu R-113.

Do podobnego wniosku prowadzą również wyniki pomiarów CH_3SH i $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ zamieszczone w tabelach 3.12 [146] i 3.13 [147]. Na ich podstawie stwierdzono, że domieszkowanie może zarówno zwiększyć, jak i zmniejszyć czułość oznaczeń. W przypadku pierwszego związku wzrost tej wielkości, w porównaniu z niedomieszkowanym SnO_2 , uzyskano tylko dla Pt/ SnO_2 . Inne substancje zmniejszały czułość, przy czym spadki były niejednakowe. W czujniku trimetyloaminy $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ dodatkiem poprawiającym właściwości pomiarowe SnO_2 był La [147]. Metale przejściowe, np. Cr, Cu i Mn, powodowały natomiast odwrotny efekt. Doświadczenia z SnO_2 pokazują, że pierwiastki trójwartościowe oraz tlenki zasadowe, np. La_2O_3 , wywołują wzrost tej wielkości. Z kolei pierwiastki pięciowartościowe oraz tlenki o właściwościach kwasowych powodują jej spadek.

Tabela 3.12. Porównanie czułości pomiarów CH_3SH , które wykonano różnie domieszkowanym SnO_2 [146]

| Półprzewodnik z domieszką | S_{\max} | T_{\max} , K |
|---|------------|----------------|
| Niedomieszkowany | 7750 | 523 |
| 0,5% Pt/ SnO_2 | 10200 | 523 |
| 1,0% Pd/ SnO_2 | 5840 | 573 |
| 1,0% Au/ SnO_2 | 4860 | 573 |
| 1,0% Ag/ SnO_2 | 251 | 623 |
| 1,0% Ir/ SnO_2 | 212 | 623 |
| 6,5% CuO/ SnO_2 | 149 | 473 |
| 0,7% NiO/ SnO_2 | 60 | 873 |
| 0,8% Cr_2O_3 / SnO_2 | 16,2 | 623 |
| 0,6% PbO/ SnO_2 | 1220 | 473 |
| 0,7% ZnO/ SnO_2 | 180 | 473 |
| 0,6% In_2O_3 / SnO_2 | 143 | 473 |

S_{\max} oznacza maksymalną czułość oznaczeń, a T_{\max} – temperaturę, w której została ona uzyskana.

Tabela 3.13. Porównanie czułości pomiarów $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, które wykonano różnie domieszkowanym SnO_2 [147]

| Półprzewodnik z domieszką | Czułość w temperaturze 573 K | Maksymalna czułość |
|---------------------------|------------------------------|--------------------|
| SnO_2 | 11 | 16 |
| La/ SnO_2 | 20 | 95 |
| Cr/ SnO_2 | 1 | 1 |

Wpływ domieszkowania na czułość oznaczeń występował nie tylko w czujnikach, w których zastosowano SnO_2 . Widać to na przykładzie oznaczeń $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, C_4H_{10} , H_2 oraz par benzyny, które zamieszczono w tabeli 3.14. Dane te uzyskano za pomocą elementów receptorowo-przetwornikowych wykonanych z ZnO oraz Ru, Rh, Pt lub Ag [148].

Badania dowiodły również, że odpowiednimi dodatkami można zablokować czułość wymienionego półprzewodnika na pewne substancje. W niektórych pomiarach uzyskuje się dzięki temu lepszą selektywność oznaczeń. Przykładem na to jest CuO . Uniemożliwia on generowanie sygnału elektrycznego przez CO oraz bardzo poważnie ogranicza wpływ H_2 na przewodnictwo elektryczne ZnO [149].

Tabela 3.14. Porównanie czułości oznaczeń $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, C_4H_{10} , H_2 oraz par benzyny, które wykonano różnie domieszkowanym ZnO [148]

| Półprzewodnik z domieszką | T_{max} | 0,01% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | 0,01% benzyna | 0,2% C_4H_{10} | 0,2% H_2 |
|---------------------------|------------------|---------------------------------------|---------------|--------------------------------|-------------------|
| 0,5% Ru– ZnO | 503 | 17,0 | 60,0 | 12,0 | 6,0 |
| 0,5% Ru– ZnO | 673 | 18,5 | 9,0 | 2,0 | 2,0 |
| 0,5% Rh– ZnO | 573 | 55,0 | 27,0 | 11,0 | 115,0 |
| 0,5% Pt– ZnO | 603 | 23,0 | 7,0 | 7,0 | 2,0 |
| 0,5% Ag– ZnO | 673 | 6,0 | 2,0 | 2,0 | 9,0 |

T_{max} oznacza temperaturę, w której uzyskano największą czułość oznaczeń.

Zależność czułości oznaczeń od wprowadzonych dodatkowo substancji jest charakterystyczna dla wszystkich czujników rezystancyjnych. Ten parametr zmieniają nie tylko katalizatory, ale również spoiwa odpowiedzialne w pierwszej kolejności za wytrzymałość mechaniczną elementu receptorowo-przetwornikowego. Przykładem na to mogą być następujące tlenki: SiO_2 [150] i Al_2O_3 [151, 152].

Dane zamieszczone w tabelach 3.12 i 3.14 pozwalają stwierdzić, że domieszkowanie wpływa nie tylko na czułość oznaczeń, ale także na optymalną temperaturę pracy sensora. Odpowiednio dobrane substancje zmniejszają tę wartość nawet o kilkaset stopni Celsjusza [146, 153, 154]. Warto jednak zauważyć, że niektóre dodatki powodują odwrotny efekt. Na przykład Mo wprowadzony do In_2O_3 przyczynia się do pod-

wyższenia optymalnej temperatury pracy sensora przeznaczonego do oznaczeń NO_2 [155]. Domieszkowanie półprzewodnika pozwala również zminimalizować wpływ wahań temperatury na rezystancję elementu receptorowo-przetwornikowego [156, 157]. Dzięki temu uzyskuje się lepszą dokładność pomiarów.

Dla omawianych urządzeń ważne jest, że przez substancje umieszczone w półprzewodniku można ingerować w szybkość działania sensora oraz w proces jego regeneracji po zakończonej ekspozycji. W tabeli 3.15 przedstawiono przykładowo czasy odpowiedzi czujników przeznaczonych do pomiaru CO_2 , które działały na podstawie różnie domieszkowanego SnO_2 [158]. Stężenie tego gazu podczas oznaczeń wynosiło 2080 ppm. Temperatura pracy była równa 673 K.

Tabela 3.15. Czasy odpowiedzi czujnika CO_2 działającego na podstawie różnie domieszkowanego SnO_2 [158]

| Domieszka | Udział masowy domieszki % | Czułość oznaczeń R_p/R_g | Czas odpowiedzi min |
|-------------------------|------------------------------|----------------------------|------------------------|
| Bez domieszki | | 1,02 | 2,4 |
| Li_2O | 0,6 | 1,41 | 0,7 |
| Na_2O | 5,9 | 1,02 | 0,3 |
| K_2O | 2,8 | 0,82 | |
| MgO | 0,6 | 1,24 | 7,8 |
| CaO | 1,3 | 1,53 | 4,3 |
| SrO | 1,1 | 1,53 | 4,2 |
| BaO | 0,5 | 1,68 | 4,5 |
| V_2O_3 | 0,4 | 1,04 | |
| Cr_2O_3 | 1,2 | 1,33 | 2,6 |
| Fe_2O_3 | 0,5 | 1,34 | 1,4 |
| Co_3O_4 | 2,6 | 1,17 | 2,7 |
| NiO | 1,4 | 1,32 | 3,4 |
| CuO | 1,8 | 1,16 | 1,4 |
| ZnO | 2,9 | 0,97 | |
| ZrO_2 | 0,4 | 1,04 | 3,2 |
| MoO_3 | 0,4 | 1,27 | 7,2 |
| La_2O_3 | 4,2 | 1,79 | 0,4 |
| Pr_2O_3 | 3,4 | 1,54 | 0,5 |
| Nd_2O_3 | 4,2 | 1,76 | 0,4 |

R_p i R_g oznaczają rezystancje czujnika w czystym i zawierającym NO_x powietrzu.

Szybkość działania rezystancyjnych czujników gazów zależała także od zastosowanego spoiwa. Wniosek ten wynika między innymi z danych przedstawionych w tabeli 3.16 [159], które pochodzą z badań czujników NO_x . Urządzenia te wykonano z takiego samego półprzewodnika, tzn. WO_3 , jako spoiwa użyto natomiast alkoholu poliwinylowego PVA, zolu krzemionkowego lub Al_2O_3 . Stężenie badanego gazu wynosiło 30 ppm. Zaprezentowane wyniki pokazują, że wymienione spoi-

wa w większym stopniu wpływały na czas odpowiedzi sensorów niż na ich regenerację.

Tabela 3.16. Czas odpowiedzi i regeneracji czujnika NO_x, wykonanego z WO₃, w którym zastosowano różne spoiwa [159]

| Spoiwo | Bez spoiwa | Alkohol poliwinylowy | | Zol krzemionkowy | | Al ₂ O ₃ | |
|-----------------------|------------|----------------------|-----|------------------|-----|--------------------------------|-----|
| | | 5 | 10 | 5 | 10 | 5 | 10 |
| Udział masowy, % | | 5 | 10 | 5 | 10 | 5 | 10 |
| Czas odpowiedzi, min | 3,5 | 2,3 | 2,0 | 2,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| Czas regeneracji, min | 5,0 | 6,0 | 6,0 | 6,0 | 4,5 | 4,5 | 4,5 |

Domieszkowanie należy do metod, które pozwalają w stosunkowo prosty sposób zmienić rezystancję chemicznie czułego półprzewodnika. Możliwość dostosowania wartości tej wielkości do potrzeb jest ważna nie tylko z powodów użytkowych, które zostały wcześniej omówione. Badania dowodzą, że od rezystancji elementu receptorowo-przetwornikowego zależy czułość oznaczeń [160]. Na przewodnictwo elektryczne półprzewodników można wpływać różnymi domieszkami. Na przykład dodanie do SnO₂ pierwiastków grupy piątej (Sb, Nb) powoduje spadek rezystancji tego materiału. Odwrotny efekt występuje, gdy dodawane pierwiastki należą do grupy trzeciej (In, Al). Do zwiększenia wartości tej wielkości dochodzi także pod wpływem Pd i Mn [160]. Wprowadzenie Pt do ceramiki wykonanej z In₂O₃ wywołuje zmniejszenie jej rezystancji [161]. Wzrost tej wielkości zapewnia natomiast Au [161] i Ni [162]. Z kolei dodanie Nb₂O₅ do SnO₂ prowadzi do powstania wakansji, które przyczyniają się do zmniejszenia rezystancji chemicznie czułego materiału [163].

W pewnych zastosowaniach ważne jest, że za pomocą domieszkowania można zmienić nie tylko wartość bezwzględną przewodnictwa elektrycznego półprzewodnika, ale także rodzaj większościowych nośników ładunku. Tak się dzieje w przypadku TiO₂, do którego dodano Nb [164]. Domieszka ta spowodowała zmianę przewodnictwa dziurowego na elektronowe. Podobny efekt stwierdzono w przypadku SrTiO_{3+δ} domieszkowanego Nb [165]. Towarzyszyło temu zwiększenie wartości bezwzględnej przewodnictwa elektrycznego. Zmiana tej wielkości zależała od koncentracji dodawanej substancji. Doświadczalnie stwierdzono, że antymon (Sb) wprowadzony w małych ilościach do CdFe₂O₄ zwiększał przewodnictwo elektryczne tego materiału [166]. Dodatek ten w dużych koncentracjach powodował zmniejszenie wartości wymienionej wielkości.

Dla wszystkich przyrządów pomiarowych podstawowe znaczenie ma stabilność ich właściwości pomiarowych. Niestety, w rezystancyjnych czujnikach gazów często występuje dryft sygnału elektrycznego. Domieszki mogą to niekorzystne zjawisko przynajmniej częściowo ograniczyć. Przykładem są elementy receptorowo-przetwornikowe wykonane z SnO₂ z dodatkiem W [167], Re lub V [168], TiO₂ domieszkowanego Mo lub W [169], Cd₂Sb₂O_{6,8} zawierającego Mg [170] i Co₃O₄ występującego wspólnie z NiO [171]. Stabilność parametrów pracy poprawiają także niektóre spoiwa,

które zwiększają mechaniczną wytrzymałość materiału czułego chemicznie [172] oraz jego adhezję do podłoża [173]. Pod tym względem skuteczność działania domieszki zależy od jej właściwości chemicznych i postaci fizycznej, w jakiej występuje. Badania pokazują, że krystaliny Pt wprowadzone do SnO₂ najlepiej stabilizowały czujnik przeznaczony do pomiaru i-C₄H₁₀, gdy ich wielkość nie przekraczała kilkunastu nanometrów [174]. Domieszki poprawiały również trwałość warstwy czulej chemicznie sporządzonej z proszku TiO₂, składającego się z ziaren o nanometrycznych wymiarach [175].

Dodatki, które w sposób szczególny decydują o aktywności chemicznej rezystancyjnych czujników gazów, są katalizatory. W omawianych sensorach stosuje się przede wszystkim metale szlachetne. Powodują one nie tylko wzrost sygnału pomiarowego. Poprawiają także selektywności oznaczeń. W przypadku niektórych gazów są one wręcz niezbędne do zapoczątkowania złożonego procesu prowadzącego do zmian przewodnictwa elektrycznego czujnika. Przykładem może być pomiar CH₄. Substancja ta charakteryzuje się stosunkowo dużą biernością fizyczną i chemiczną, dlatego w wielu półprzewodnikach nie wywołuje zmian przewodnictwa elektrycznego. Wprowadzenie do tych materiałów katalizatorów, np. Rh, Pt lub Pd, powoduje, że CH₄ ulega szybkiemu utlenieniu na powierzchni elementu receptorowo-przetwornikowego. W wyniku tej reakcji powstają gazowe produkty CO₂, H₂, CH_n lub CH_nO (0 < n < 4). Dochodzi również do zmniejszenia liczby zaadsorbowanych cząsteczek tlenu. Wywołuje to zmianę koncentracji nośników ładunku prowadzącą do powstania sygnału elektrycznego.

W rezystorach czułych chemicznie stosuje się różne katalizatory. Na przykład w czujnikach wykonanych z SnO₂ do pomiaru CO wykorzystuje się Pt. Metal ten jest również przydatny w sensorach do oznaczeń CH₄, a także CH₃SH. W sensorach działających na podstawie SnO₂ często stosuje się jako katalizator Pd. Używany jest on do pomiarów CO, NO₂, węglowodorów alifatycznych, H₂, etanolu. Z kolei CeO₂ poprawia selektywność oznaczeń CO, gdy gaz ten znajduje się w mieszaninie z CH₄ [176]. Taki efekt jest możliwy, ponieważ wymieniona domieszka, w przeciwieństwie do Pt, zmniejsza czułość SnO₂ na CH₄. Tlenek ceru CeO₂ przyczynia się także do zwiększenia czułości i selektywności oznaczeń H₂S [177]. Wyniki doświadczeń dowodzą, że jakość pomiaru tego gazu polepsza się po dodaniu srebra do SnO₂ [178]. Składający się z wymienionych tlenków czujnik charakteryzował się tak dobrymi parametrami pomiarowymi, że podjęto próbę jego zastosowania w systemach monitorujących zanieczyszczenie powietrza atmosferycznego [179]. Ważnymi domieszkami SnO₂ są Al₂O₃ i Fe₂O₃, ponieważ powodują wielokrotne zwiększenie sygnału elektrycznego w sensorze podczas pomiarów HF [180]. Pierwszy z wymienionych tlenków przyczynia się też do większej odpowiedzi czujnika na NO [181]. Stwierdzono ponadto, że czułość oznaczeń H₂ oraz i-C₄H₁₀ można poprawić przez wprowadzenie Al do SnO₂ w ilości od 1 do 5% [182]. Z kolei Bi₂O₃ korzystnie wpływa na parametry pomiarowe sensora przeznaczonego do pomiaru H₂ [183–185] i CO [186]. Do oznaczeń tego ostatniego gazu przydatny jest Sb₂O₃ [186, 187], natomiast 0,5% dodatek SrO do

SnO₂ powoduje, że N₂O generuje w czujniku trzykrotnie wyższy sygnał pomiarowy. Znanym katalizatorem jest MnO₂. Jego obecność w elemencie receptorowo-przetwornikowym sensora przyczynia się do poprawienia selektywności pomiarów CO, gdy gaz ten występuje w mieszaninie z CH₄ [188]. Dobrą czułość oznaczeń CO₂ oraz krótki czas odpowiedzi zapewnia czujnikom rezystancyjnym domieszka La₂O₃ [189, 190]. Tlenek ten korzystnie wpływa na właściwości pomiarowe sensorów przeznaczonych do pomiaru etanolu [191, 192]. Dużą skuteczność działania, w stosunkowo niskiej temperaturze pracy, wynoszącej około 100 °C, zapewnia sensorom H₂S tlenek miedzi CuO [193–197]. Substancja ta w połączeniu z ZnO pozwala uzyskać dużą wartość stosunku czułości oznaczeń CO i H₂ w temperaturze pracy równej 433 K [198]. Współczynnik S_{CO}/S_{H₂} wynosi około 5. Tak duża różnica w czułości wskazań umożliwia osiągnięcie dobrej selektywności w pomiarach. Interesujące właściwości ma również czujnik, którego element receptorowo-przetwornikowy składa się z półprzewodnika SnO₂ domieszkowanego In i V. Dobre cechy pomiarowe tego sensora wynikają z właściwości katalitycznych dwóch ostatnich substancji [199]. Urządzenie to wykazuje dużą czułość w pomiarach NO₂, nie reaguje przy tym na CO, CO₂, H₂ i CH₄. Dla rezystancyjnych sensorów gazów mierzących węglowodory podstawowe znaczenia ma Rh. Katalizator ten wykazuje większą skuteczność działania podczas oznaczeń CH₄, w porównaniu z Pt i Pd [200]. Rod stosuje się również w czujnikach przeznaczonych do pomiaru CO, ponieważ zmniejsza wpływ NO_x na wyniki analiz [201]. Dla rezystorów czułych chemicznie cennym katalizatorem jest Ru. Jego przydatność widać szczególnie dobrze na przykładzie pomiarów węglowodorów. Domieszkowanie tą substancją elementu receptorowo-przetwornikowego zdecydowanie poprawia selektywność i czułość oznaczeń par LPG [202]. Przedstawione przykłady pokazują, w jak szerokim zakresie katalizatory zmieniają możliwości pomiarowe omawianych urządzeń. Stwierdzenie to dotyczy wszystkich rezystorów czułych chemicznie, a nie tylko tych zbudowanych z SnO₂.

Spoiwo to kolejny składnik elementu receptorowo-przetwornikowego, za pomocą którego można kształtować cechy pomiarowe rezystancyjnych sensorów gazów. Taki wpływ na właściwości omawianych urządzeń jest możliwy, ponieważ spoiwo decyduje o charakterze połączeń między ziarnami materiału czułego chemicznie. Znajduje to odbicie w charakterystykach pomiarowych sensorów.

Mechanizm, zgodnie z którym domieszki modyfikują parametry elektryczne elementu receptorowo-przetwornikowego, jest złożony. Opiera się on między innymi na tym, że atomy lub cząsteczki tych substancji tworzą w strukturze pasmowej półprzewodnika nowe stany elektronowe. W zależności od właściwości wprowadzonej domieszki są one donorami lub akceptorami elektronów. Na przykład domieszkowanie ZnO litem prowadzi do wytworzenia dwóch głębokich poziomów donorowych zlokalizowanych 0,38 i 0,81 eV poniżej pasma przewodnictwa. W niedomieszkowanym ZnO poziomy donorowe mają energię 0,16 i 0,48 eV, dlatego rezystancja ZnO zawierającego Li jest o dwa rzędy wyższa, w porównaniu z półprzewodnikiem niedomieszkowanym. Takie właściwości elektronowe powodują, że omawiany materiał może być

użyty do pomiaru tlenu w zakresie stężeń od 0,2 do 20%. Wywołane przez domieszkę zmiany w strukturze pasmowej półprzewodnika wpływają w znaczącym stopniu na powstawanie sygnału pomiarowego. Dochodzi do tego między innymi na skutek przesunięcia poziomu Fermiego [203], od którego zależy koncentracja nośników ładunku. W przypadku SnO_2 domieszkowanego Sb wielkość ta wzrasta o około 0,25 eV, natomiast In i Pd wywołują w tym samym półprzewodniku obniżenie poziomu Fermiego o 0,2 i 0,1 eV [204].

Modyfikacja właściwości pomiarowych rezystancyjnych czujników gazów metodą domieszkowania polega nie tylko na zmianach położenia poziomu Fermiego. Istotną rolę odgrywają też:

- defekty, wśród których szczególnie ważne są wakansje;
- obniżenie lub podwyższenie wysokości bariery potencjałów między ziarnami materiału czułego chemicznie;
- zmiany w budowie wewnętrznej elementu receptorowo-przetwornikowego.

3.4.3. Wpływ właściwości fizycznych elementu receptorowo-przetwornikowego na cechy pomiarowe rezystancyjnych czujników gazów

W procesie powstawania sygnału pomiarowego ważną rolę odgrywają właściwości fizyczne elementu receptorowo-przetwornikowego, dlatego cechy pomiarowe rezystorów czułych chemicznie zależą nie tylko od składu chemicznego elementu receptorowo-przetwornikowego, ważne są także parametry fizyczne tej części sensora.

Grubość elementu receptorowo-przetwornikowego to czynnik, za pomocą którego można zmieniać właściwości rezystancyjnych czujników gazów w szerokim zakresie. Odpowiedzi tych urządzeń zależą od wymiarów poprzecznych, ponieważ zjawiska uczestniczące w procesie powstania sygnału pomiarowego zachodzą zarówno na zewnętrznej, jak i na wewnętrznej powierzchni porów chemicznie czułego materiału. W czujnikach rezystancyjnych elementy receptorowo-przetwornikowe mogą być:

- ultracienkie (grubość od 5 do 100 nm);
- cienkie (grubość od 100 nm do 1 μm);
- grube (grubość od 1 do 300 μm).

Podział ten ma charakter czysto arbitralny, ponieważ o przynależności warstwy do odpowiedniej klasy decyduje najczęściej nie wymiar poprzeczny, ale metoda zastosowana do jej wytworzenia.

Wyniki badań dowodzą, że zwiększenie grubości warstwy półprzewodnika prowadzi z reguły do powiększenia rozmiarów ziaren, z których jest ona zbudowana [205]. Powoduje to spadek rezystancji sensora [206], ale również zmniejszenie powierzchni aktywnej sensora i – co się z tym wiąże – zmniejszenie jego czułości na niektóre badane gazy, np. na H_2 [205, 206]. Grubością półprzewodnika można również decydować o selektywności i czułości oznaczeń. Należy jednak wziąć pod uwagę, że właściwości chemiczne badanych substancji wpływają na charakter zależności między

wymienionymi wielkościami. Cienkie warstwy SnO₂ (50÷300 nm) w temperaturze pracy 673 K odpowiadają w pierwszej kolejności na gazy utleniające, np. O₃, NO₂ [207]. Zwiększenie grubości półprzewodnika powoduje zmianę preferencji pomiarowych. Warstwa SnO₂ o wymiarach poprzecznych wynoszących od 15 do 80 μm reaguje przede wszystkim na substancje redukujące, np. CO i CH₄. Cienka warstwa tego samego półprzewodnika pozwala mierzyć małe stężenia NO₂, gdy związek ten występuje w obecności gazów redukujących [208]. Wzrost grubości SnO₂ prowadzi do zwiększenia czułości skrośnej na H₂. Po zastąpieniu wodoru gazami utleniającymi nie obserwuje się efektów wpływających na wynik pomiarów. Dla wielu gazów maksymalna czułość oznaczeń występuje wówczas, gdy element receptorowo-przetwornikowy jest stosunkowo cienki. Od tej reguły są jednak wyjątki. Czułość pomiaru H₂ jest lepsza w przypadku grubszych warstw półprzewodnika [209].

W procesie powstawania sygnału pomiarowego ważną rolę odgrywiają przemiany chemiczne. Wymiary poprzeczne elementu receptorowo-przetwornikowego wpływają na energię aktywacji tych reakcji. Pokazują to wyniki doświadczeń przedstawione w tabeli 3.17 [207].

Tabela 3.17. Porównanie energii aktywacji reakcji chemicznych zachodzących w warstwach cienkich i grubych SnO₂ podczas pomiarów O₃, NO₂, CO i CH₄ [207]

| Gaz | Energia aktywacji reakcji w warstwach cienkich SnO ₂ , eV | Energia aktywacji reakcji w warstwach grubych SnO ₂ , eV |
|-----------------|--|---|
| O ₃ | 0,55 | 0,45 |
| NO ₂ | 0,60 | 0,46 |
| CO | 0,60 | 0,20 |
| CH ₄ | 0,70 | 0,30 |

Do kształtowania cech pomiarowych rezystancyjnych czujników gazów często wykorzystuje się morfologię i mikrostrukturę materiału czułego chemicznie. Jak wspomniano wcześniej, element receptorowo-przetwornikowy może przyjmować postać:

- kryształu;
- warstwy;
- pastylki (ceramicznej lub sprasowanej).

Monokryształy oraz krystality wzbudzają zainteresowanie w technice sensorowej z powodu swojej uporządkowanej, sieciowej budowy wewnętrznej. Dla czujników gazów cecha ta jest bardzo cenna, ponieważ dzięki niej elementy receptorowo-przetwornikowe mają powtarzalne oraz stabilne w czasie właściwości. Do wytwarzania rezystorów czułych chemicznie próbuje się wykorzystać kryształy, w których węzłach sieci znajdują się atomy, jony, a nawet molekuły. W pracach badawczych związanych z rezystancyjnymi czujnikami gazów stosuje się zarówno monokryształy, jak i krystality. W czujnikach komercyjnych półprzewodniki w takiej postaci nie zna-

lazły dotychczas praktycznego zastosowania, ponieważ nie były w stanie zapewnić dobrego progu wykrywalności i czułości. Wady te wynikają z rozmiarów monokryształów i krystalitów. Satisfakcjonującą czułość i próg wykrywalności można osiągnąć tylko wówczas, gdy wymiar poprzeczny chemicznie czulego kryształu nie przekracza 10^{-5} cm. Dopiero taka wartość zapewnia, że spowodowane przez zaadsorbowane gazy zmiany przewodnictwa powierzchniowego mają znaczący (mierzalny) udział w całym przewodnictwie elektrycznym półprzewodnika. Na obecnym poziomie techniki wytwarzanie tak cienkich kryształów, charakteryzujących się ponadto dobrą pod względem jakości strukturą wewnętrzną, sprawia spore trudności. Pewnym pozytywnym wyjątkiem są kryształy nitkowe (wiskersy). Te bardzo cienkie monokryształy mają średnicę rzędu $1 \mu\text{m}$ i stosunek długości do średnicy równy około 10^3 . Wiskersy odznaczają się prawie idealną (bez dyslokacji) siecią krystaliczną. Stwierdzono, że na przewodnictwo elektryczne kryształów nitkowych SnO_2 wpływa na przykład CH_4 , H_2 , CO [210, 211]. Na gazy są również czule wiskersy ZnO [212]. Warto wspomnieć, że do pomiarów gazów, oprócz tradycyjnych monokryształów i krystalitów, próbuje się również wykorzystać kryształy ciekłe [213].

Struktura wewnętrzna warstw czułych chemicznie jest na ogół mniej uporządkowana, w porównaniu z występującą w monokryształach litych. Wynikające z tej cechy ewentualne obniżenie jakości pracy czujnika jest rekompensowane większymi możliwościami technologicznymi związanymi z produkcją tego typu elementów. Stosowane w rezystancyjnych czujnikach gazów warstwy materiałów czułych chemicznie mogą być amorficzne, tzn. bezpostaciowe, polikrystaliczne, polimerowe, monokrystaliczne, Langmuira-Blodgett, samoorganizujące się lub nieciągłe, tzn. składające się z klastrow. Struktury amorficzne nie wykazują charakterystycznego dla kryształów periodycznego uporządkowania i wynikających z tej cechy właściwości. Stan uporządkowania występuje w takich elementach tylko w najbliższym otoczeniu atomów i nie powtarza się okresowo w przestrzeni. Wiązania między atomami, które należą do różnych obszarów, mogą nie mieć takiej samej długości i energii. Stan nieuporządkowania strukturalnego ułatwia wprawdzie wytwarzanie czujników, ponieważ procesy technologiczne są mniej skomplikowane, ale zarazem utrudnia projektowanie urządzeń o założonych właściwości. Do ciał amorficznych zalicza się przede wszystkim szkła. Wśród nich znajduje się na przykład $\text{V}_2\text{O}_5\text{-SnO-TeO}_2$. Przewodnictwo elektryczne tego materiału zmienia się pod wpływem tlenu [214]. Ten sam gaz wpływa także na konduktancję amorficznego krzemu, $\alpha\text{-Si:H}$ [56]. CO zmienia natomiast właściwości amorficznej, ultracienkiej warstwy SnO_2 , o grubości mniejszej niż 10 nm [215].

W produkowanych obecnie rezystancyjnych czujnikach gazów warstwy czule chemicznie są najczęściej polikrystaliczne. Mają wyraźnie zarysowaną teksturę, a ponadto zdarza się, że zawierają fazę amorficzną. Warstwy polikrystaliczne składają się z licznych, drobnych kryształów i krystalitów, o różnej orientacji przestrzennej. W tego rodzaju strukturach występują wprawdzie obszary o uporządkowanej budowie i wymiarach znacznie większych, w porównaniu z odległościami międzyatomowymi, ale są one oddzielone granicami. Dla tych miejsc charakterystyczny jest skokowo

zmieniający się sposób ułożenia atomów, który decyduje o przewodnictwie elektrycznym warstw polikrystalicznych, a tym samym o mechanizmie działania czujników rezystancyjnych. Z powodu występowania wielu konfiguracji powierzchniowych, różnych płaszczyzn krystalicznych, defektów i granic między ziarnami trudno jest dokładnie zbadać, opisać, a także w sposób powtarzalny produkować warstwy polikrystaliczne. Problemy stwarza również niestabilna struktura wewnętrzna. Cecha ta przyczynia się do zmian właściwości rezystancyjnych czujników gazów w dłuższym okresie ich eksploatacji. Pomimo tych wad warstwy polikrystaliczne odgrywają bardzo ważną rolę w technice sensorowej przeznaczonej do pomiaru gazów.

Poważnym konkurentem omówionych wcześniej struktur są warstwy polimerowe. Do ich wytworzenia wykorzystuje się związki wielkocząsteczkowe, które zawierają od kilku do kilkuset tysięcy atomów. Za spójność takiego układu odpowiadają siły van der Waalsa, działające między poszczególnymi cząsteczkami polimeru. Znaczna długość tych cząsteczek powoduje wzajemne ich przeplatanie, które jest przyczyną dodatkowych sił spójności. Warstwy polimerowe mają skomplikowaną morfologię i strukturę, ponieważ wchodzące w ich skład molekuly mają różną długość łańcucha, ciężar cząsteczkowy, konfigurację i usieciowanie. Warstwy wytworzone z polimerów należą do materiałów o największych możliwościach aplikacyjnych. Obecnie stosowane są przede wszystkim do pomiaru wilgotności.

W technice sensorowej próbuje się stosować do celów pomiarowych warstwy monokrystaliczne. Wytwarzane są one metodą wzrostu epitaksjalnego, tzn. zorientowanej krystalizacji na obcym podłożu. Struktury te odznaczają się interesującymi cechami z powodu periodycznego, długozasięgowego uporządkowania, małej grubości oraz braku granic między ziarnami. Sensory gazów, w których są one wykorzystywane charakteryzują się krótkim czasem odpowiedzi, szybką regeneracją, dobrą stabilnością działania, przejawiającą się w małym dryfcie. Takie właściwości ma na przykład warstwa SnO_2 naniesiona na kryształach szafiru, która była używana do pomiaru spalin i par alkoholu [216].

Warstwy Langmuira-Blodgett to molekularne quasi-krystaliczne struktury utworzone ze związków organicznych, których liniowe cząsteczki mają jedną końcówkę hydrofilową, a drugą hydrofobową. Nanoszone są one na planarne podłoże specjalnie do tego celu opracowaną techniką. Zaletą tego typu struktur jest wysoki stopień uporządkowania, mała grubość, stosunkowo duża powierzchnia, możliwość modyfikowania właściwości, a to oznacza, że warstwy Langmuira-Blodgett powinny wykazywać dużą czułość i stosunkowo dobrą selektywność w pomiarach. Dotychczas nie udało się zastosować takich elementów w czujnikach gazów na szeroką skalę. Wynika to z niewielkiej trwałości tego rodzaju struktur. Szybki rozwój inżynierii materiałowej może jednak spowodować, że znaczenie warstw Langmuira-Blodgett dla techniki sensorowej zdecydowanie się zwiększy w niedalekiej przyszłości.

Podobne perspektywy rysują się przed warstwami samoorganizującymi się. One także wykazują duże uporządkowanie. Do ich wytworzenia wybierane są związki organiczne, których cząsteczki mają grupę funkcyjną wykazującą silne powinowactwo

do atomów podłoża. Przykładem na to mogą być tiole. W skład tych substancji wchodzi m.in. siarka, która silnie oddziałuje z podłożem pokrytym złotem.

Klastry to aglomeraty, w skład których wchodzi od 10 do około 1000 atomów. Przewodnictwo elektryczne nieciągłych warstw utworzonych z takich zgrupowań atomów zależy od wielkości aglomeratów, ale również od zaadsorbowanych na ich powierzchni gazów. Czujniki działające na podstawie klastrów powinny wykazywać dużą czułość oznaczeń. Pewne problemy może sprawiać dryft sygnału elektrycznego, który wynika z niestabilnej struktury wewnętrznej.

Do niedawna materiały czułe chemicznie występowały przede wszystkim w postaci elementów ceramicznych. Najczęściej były to granulki, które charakteryzowały się złożoną, z trudem poddającą się opisowi, strukturą. Za przewodnictwo elektryczne takiego materiału odpowiadały ziarna oraz połączenia między nimi. Te podstawowe elementy strukturalne wykazywały różnorodne zorientowanie w przestrzeni. Ponadto miały niejednakowe kształty i wymiary. Na połączeniach między ziarnami często dochodziło do wydzielenia obcych faz krystalicznych i szklistych. Wszystkie te czynniki komplikowały proces powstawania sygnału pomiarowego. Nie bez znaczenia był również fakt, że z przyczyn ekonomicznych do produkcji ceramicznych elementów receptorowo-przetwornikowych używano odczynników o gorszej czystości chemicznej, w porównaniu z tą, która występowała przy hodowli monokryształów i krystalitów oraz przy wytwarzaniu warstw polikrystalicznych. Z tych powodów omawiane części sensora wykazywały znaczne odchylenia od pożądanego składu stechiometrycznego i rozkładu ziarnowego. Utrudniało to produkcję urządzeń o założonych parametrach pomiarowych, dlatego w technice sensorowej zaczęto rezygnować z ceramicznych elementów receptorowo-przetwornikowych.

Materiały czułe chemicznie mogą występować w rezystancyjnych czujnikach gazów również w postaci sprasowanej. Taka forma zapewnia omawianym urządzeniom dobrą wytrzymałość mechaniczną oraz stabilną strukturę wewnętrzną. Pomimo interesujących cech, sprasowane pod wysokim ciśnieniem materiały czułe chemicznie nie znalazły dotychczas dużego zastosowania w sensorach gazów.

Badania dowodzą, że efektywność działania czujników rezystancyjnych zależy w dużym stopniu od struktury ich elementów receptorowo-przetwornikowych. Na przykład H_2 nie wpływa na przewodnictwo elektryczne cienkiej, amorficznej warstwy SnO_2 . Do zmiany tej wielkości dochodzi dopiero wówczas, gdy półprzewodnik jest w postaci polikrystalicznej [217]. Czujnik zbudowany z wielu warstw SnO_2 charakteryzuje się lepszą czułością oznaczeń CO, w porównaniu z sensorem o strukturze jednowarstwowej [218]. Materiały porowate odznaczają się z kolei krótszym czasem odpowiedzi. Cienka warstwa Fe_2O_3 o strukturze ziarnowej szybciej reaguje na pary lotnych związków organicznych (metanu, propanu, benzenu i toluenu) w zestawieniu z warstwą tego samego półprzewodnika o budowie zwartej [219]. Stwierdzono ponadto, że wykonane z Fe_2O_3 elementy receptorowo-przetwornikowe są jednakowo czułe na pary wymienionych substancji, gdy półprzewodnik ma luźną strukturę. W przypadku warstw o zwartej budowie wewnętrznej czułość oznaczeń zależy od wielkości czą-

steczek oznaczanego związku. Z badań tych płynnie wskazówka, że budową wewnętrzną elementu receptorowo-przetwornikowego można wpływać na selektywność oznaczeń. Warto też nadmienić, że materiały o małej gęstości są często bardziej podatne na działanie pary wodnej. Widać to na przykładzie BaTiO_3 domieszkowanego La [220]. Warstwy półprzewodnikowe o luźnej strukturze, oprócz niewątpliwych zalet, wykazują też pewne wady. Zalicza się do nich małą wytrzymałość mechaniczną oraz słabe przyleganie (adhezję) do podłoża.

Od struktury wewnętrznej elementu receptorowo-przetwornikowego zależy w znacznej mierze jego powierzchnia właściwa. Dąży się do tego, aby była ona duża, ponieważ powoduje to zwiększenie koncentracji centrów aktywnych i wakansji tlenowych [221], a tym samym poprawia się czułość oznaczeń [222, 223]. Duża powierzchnia właściwa może się przyczynić do uzyskania lepszej selektywności pomiarów niektórych gazów, np. metanu, butanu, tlenku węgla [223].

Jak pokazują wyniki badań, wśród różnych cech materiałów czułych chemicznie, które mogą być stosowane w procesie modyfikowania właściwości pomiarowych czujników rezystancyjnych, ważną rolę odgrywa stechiometria [224]. W tlenkach metali często spotyka się odstępstwo od właściwego składu chemicznego. W związkach tych atomy metalu występują w nadmiarze w stosunku do proporcji stechiometrycznych. Umieszczone są one w pozycjach międzywęzłowych kryształu. Do zwiększenia koncentracji atomów metalu dochodzi również na skutek powstania luk w węzłach przeciwnego rodzaju. Wynikający z tego powodu brak stechiometrii występuje znacznie częściej niż odchylenia wywołane nadmiarem jednego z atomów w pozycjach międzywęzłowych. Dla rezystancyjnych czujników gazów duże znaczenie mają przede wszystkim wakansje tlenowe [221]. Niestechiometrię wywołują różne czynniki, które można wykorzystać w procesach technologicznych umożliwiających otrzymanie czujników o odpowiednich cechach pomiarowych.

W mechanizmie działania rezystancyjnych czujników gazów ważną rolę odgrywa rozmiar ziaren półprzewodnika i katalizatora. Z badań stawiających sobie za cel optymalizację pracy chemicznie czułych rezystorów wynika, że wielkość ta powinna być jak najmniejsza, ponieważ małe wymiary zapewniają poprawę wielu parametrów pomiarowych. Dotyczy to przede wszystkim czułości oznaczeń [225]. Z tego powodu dąży się, aby półprzewodniki i katalizatory używane w omawianych urządzeniach występowały w postaci ziaren o średnicach od kilku do 100 nm [226, 227]. W technice sensorowej szczególnie przydatne są aglomeraty atomowe o promieniu rzędu długości Debye'a L_D . Na przykład w przypadku SnO_2 wielkość ta wynosi około 3 nm. Elementy receptorowo-przetwornikowe wykonane z ziaren nanometrowych charakteryzują się dobrą selektywnością i czułością oznaczeń, krótkim czasem odpowiedzi i regeneracji, a także stosunkowo niską temperaturą pracy.

Interesujące właściwości nanomateriałów wynikają z następujących przyczyn:

- przestrzenne ograniczenie zdelokalizowanych elektronów walencyjnych wywołuje efekty kwantowe, które mogą stanowić nowy użyteczny czynnik w mechanizmie działania sensora;

- stany energetyczne w nanostrukturach krystalicznych są inne, w porównaniu ze stanami występującymi w kryształach makroskopowych;
- procesy oparte na kooperatywnych oddziaływaniach mają inny przebieg w aglomeratach kilkunasto- lub kilkudziesięcioatomowych i w dużych ziarnach krystalicznych;
- duże rozdrobnienie nanomateriałów powoduje, że elementy receptorowo-przetwornikowe odznaczają się dużą porowatością i dobrze rozwiniętą powierzchnią zewnętrzną, a to oznacza zwiększenie koncentracji centrów aktywnych odgrywających ważną rolę w mechanizmie działania sensora;
- porównanie materiałów czułych chemicznie składających się z makroskopowych i nanometrowych ziaren półprzewodnika prowadzi do wniosku, że w tym ostatnim przypadku wpływ zjawisk powierzchniowych na przewodnictwo elektryczne jest zdecydowanie większy, a to znajduje swoje odbicie w lepszej efektywności działania czujnika.

W sensorach, w których stosuje się nanomateriały mogą wystąpić problemy związane z:

- dużą rezystancją elementu receptorowo-przetwornikowego;
- niestabilną strukturą wewnętrzną materiału czułego chemicznie.

Do zapewnienia powtarzalności wyników pomiarów w dłuższym czasie ważny jest przede wszystkim drugi problem. Jego przyczyny tkwią w oddziaływaniach między ziarnami nanometrowymi. Aglomeraty o tak niewielkich wymiarach mają strukturę w stanie nierównowagi. Charakteryzuje się ona podwyższoną energią. W określonych warunkach, na przykład podczas ogrzewania w wysokiej temperaturze, stan taki ułatwia spontaniczne, niekontrolowane łączenie się ziaren. Prowadzi to do zmian w strukturze elementu receptorowo-przetwornikowego, a tym samym wpływa na wiele jego właściwości.

Właściwości polikrystalicznych elementów receptorowo-przetwornikowych zależą nie tylko od wymiarów ziaren półprzewodnika. Istotna jest także ich struktura krystaliczna. Decyduje ona o wartości przewodnictwa elektrycznego oraz o rodzaju większościowych nośników ładunku. Widać to na przykładzie TiO_2 . Półprzewodnik ten może mieć strukturę krystaliczną charakterystyczną dla anatazu lub rutyłu. Te dwie odmiany różnią się typem przewodnictwa elektrycznego. W TiO_2 o strukturze anatazu nośnikami większościowymi są elektrony. W odmianie rutyłowej przewodnictwo elektryczne jest typu p. Różnice te odgrywają ważną rolę w mechanizmie działania czujników, w których zastosowano TiO_2 . Mogą one być wykorzystane w pomiarach CO ponieważ pozwalają osiągnąć lepszą selektywność oznaczeń tego gazu, gdy znajduje się on w mieszaninie z CH_4 [228].

Struktura krystaliczna półprzewodnika determinuje także kształt jego ziaren, od których z kolei zależy mikrostruktura elementu receptorowo-przetwornikowego. TiO_2 o strukturze anatazu występuje w postaci sferycznych ziaren o średnicy od 100 do 200 nm. Odmiana rutyłowa tego tlenku przyjmuje natomiast formę wydłużonych pręcików o długości około 1 μm [228]. Różnice w kształcie i wielkości ziaren półprze-

wodnika rzutują na właściwości pomiarowe czujników wykonanych z tych dwóch odmian TiO_2 , na przykład na szybkość ich reakcji. Zjawisko to dobrze pokazuje pomiar H_2S za pomocą WO_3 . Wymieniony gaz zmieniał przewodnictwo elektryczne tetragonalnej i jednoskośnej odmiany tlenku wolframu w przybliżeniu o taką samą wartość. Znaczące różnice występowały natomiast w kinetyce odpowiedzi elementów receptorowo-przetwornikowych działających na podstawie tych materiałów, gdy znalazły się one pod wpływem H_2S [224].

Budowa krystaliczna ma również duże znaczenia dla sensorów wykonanych z półprzewodników organicznych. Podobnie jak w przypadku związków nieorganicznych, decyduje ona o czułości oznaczeń i stabilności parametrów pracy. Bardzo dobrze widać to na przykładzie ftalocyjanin, które występują w kilku odmianach polimorficznych.

Na właściwości rezystancyjnych czujników gazów w istotnym stopniu wpływają kontakty i połączenia między ziarnami półprzewodnika, przy czym ważna jest nie tylko ich koncentracja, ale także postać fizyczna, jaką przyjmują. Podstawowe znaczenie dla mechanizmu działania omawianych urządzeń mają na przykład wymiary szyjek oraz średnia liczba koordynacyjna przypadająca na ziarno. Pierwsza wielkość decyduje o wysokości bariery Schottky'ego. Od liczby koordynacyjnej zależy natomiast liczba elektrycznych połączeń między ziarnami tworzącymi element receptorowo-przetwornikowy.

3.4.4. Modyfikowanie właściwości czujników stanem powierzchni elementu receptorowo-przetwornikowego

W technice sensorowej pożądane cechy pomiarowe często uzyskuje się przez modyfikację powierzchni elementu receptorowo-przetwornikowego. Takie podejście traktuje się jako alternatywne rozwiązanie w stosunku do tych sposobów, w których wykorzystuje się właściwości materiałów czułych chemicznie oraz budowę wewnętrzną warstw półprzewodnikowych. Omawiana metoda jest szczególnie przydatna w czujnikach cienkowarstwowych, ponieważ w tych urządzeniach trudno jest wykonać proces domieszkowania w sposób prosty, trwały i powtarzalny.

Ogólnie rzecz ujmując, w rezystancyjnych czujnikach gazów modyfikacja powierzchni elementu receptorowo-przetwornikowego może polegać na:

- wytworzeniu ultracienkich, nieciągłych struktur;
- nanoszeniu cienkich warstw o zwartej lub mikroporowatej budowie wewnętrznej;
- odpowiednim ukształtowaniu zewnętrznej części warstwy materiału czułego chemicznie.

W praktyce największe znaczenie mają dwie pierwsze metody. Jako materiały modyfikujące stosowane są czyste pierwiastki, np.: Pt, Pd, Ag, Au, V, Ru, Rh, Ti, Co, In lub tlenki: SiO_2 , Rh_2O_3 , RuO_2 , Ir_2O_3 , TiO_x , La_2O_3 , CeO_2 , Ag_2O , CuO , WO_3 , NiO , AlO_4 oraz V_2O_5 . Substancje te na ogół są katalizatorami.

Ultracienkie, nieciągłe struktury składają się z równomiernie rozmieszczonych aglomeratów atomowych (klastrów). Do ich wytworzenia stosuje się wygrzewanie warstwy materiału modyfikującego o grubości kilku nanometrów w odpowiednio wy-

sokiej temperaturze. Osadzone na granicy faz ciało stałe–gaz klastry zmieniają parametry pomiarowe sensora, ponieważ uczestniczą w zjawiskach odpowiedzialnych za powstanie sygnału pomiarowego. Szczególnie istotny jest ich wpływ na:

- aktywność chemiczną elementu receptorowo-przetwornikowego;
- koncentrację centrów adsorpcyjnych i powierzchniowych stanów elektronowych;
- wysokość bariery potencjałów występującą na granicy między ziarnami półprzewodnika lub na szybkach, które je łączą.

Wpływ klastrów na parametry rezystancyjnych czujników gazów zależy od właściwości zastosowanych materiałów oraz od koncentracji i wielkości tych zgrupowań atomów. Z badań wynika, że rozmiary aglomeratów powinny być jak najmniejsze. Najlepiej jest, jeżeli nie są większe od kilkudziesięciu nanometrów. Po zmniejszeniu wymiarów omawianych zgrupowań atomów uzyskuje się lepszą aktywność chemiczną elementu receptorowo-przetwornikowego. Ponadto ułatwione jest przemieszczanie się produktów reakcji chemicznych po powierzchni półprzewodnika. Ten ostatni efekt ma szczególne znaczenie dla czujników, w których mechanizmie działania ważną rolę odgrywa kataliza i związany z nią „spillover”. Klastry o rozmiarach nanometrycznych wyraźnie wpływają na selektywność [229], czułość i czas odpowiedzi sensora [230]. Tak małe aglomeraty można z powodzeniem stosować w rezystancyjnych czujnikach gazów. Konieczne jest jednak zastosowanie środków zapobiegających ich samorzutnemu i nieodwracalnemu łączeniu się. Częstki o niewielkich rozmiarach wykazują naturalną skłonność do tworzenia większych struktur. Przyczyny tego zjawiska mogą być różne, na przykład koalescencja przemieszczających się swobodnie po powierzchni półprzewodnika klastrów albo rozpad aglomeratów, z których fragmentów powstają większe zgrupowania atomów [231]. Do tej pory nie udało się opracować prostej, skutecznej i uniwersalnej metody pozwalającej chronić cząstki o wymiarach nanometrycznych przed łączeniem się.

Trudności, jakie sprawia utrzymanie bardzo małych rozmiarów aglomeratów na powierzchni elementu receptorowo-przetwornikowego, powodują, że do modyfikacji właściwości sensorów stosuje się przede wszystkim cienkie warstwy o zwartej lub mikroporowatej budowie wewnętrznej, nanoszone bezpośrednio na warstwę chemicznie czułego materiału. Pokrycia w takiej postaci zmieniają parametry czujników rezystancyjnych, ponieważ:

- przyczyniają się do specyficznej adsorpcji cząsteczek badanych gazów;
- uczestniczą w reakcjach chemicznych, które usuwają z analizowanych mieszanin składniki wpływające negatywnie na wynik pomiarów;
- odpowiadają za selektywną dyfuzję cząsteczek oznaczanych substancji.

W związku z tym warstwy modyfikujące powierzchnię elementu receptorowo-przetwornikowego pełnią w sensorze rolę:

- filtru stanowiącego fizyczną przeszkodę dla gazów niepożądanych w procesie pomiarowym;
- chemicznie aktywnego pokrycia lub membrany, za pomocą której jest dobierany skład mieszaniny kontaktującej się z półprzewodnikiem.

Nanoszone na element receptorowo-przetwornikowy filtry gazów wykonuje się najczęściej z SiO_2 , Al_2O_3 lub polimerów. Osadzony materiał musi się odznaczać odpowiednią przepuszczalnością dla wybranych gazów. Wielkość ta zależy od porowatości i grubości warstwy filtracyjnej. Badania dowodzą, że wymiary poprzeczne tej części czujnika nie powinny przekraczać kilkudziesięciu nanometrów, w przeciwnym razie dochodzi do poważnego zmniejszenia sygnału pomiarowego oraz znacznego wydłużenia czasu odpowiedzi czujnika na oznaczane substancje.

Gazy wchodzące w skład analizowanych mieszanin z reguły nie są tak samo przepuszczane przez warstwę modyfikującą powierzchnię elementu receptorowo-przetwornikowego. Można to wykorzystać do poprawy selektywności oznaczeń. Różnice współczynników dyfuzji poszczególnych gazów nie są, niestety, duże i dlatego taki sposób rozseparowywania składników analizowanych mieszanin nie odznacza się dużą efektywnością.

Działanie filtrów gazów można znacząco usprawnić, jeżeli na ich powierzchni zostanie dodatkowo naniesiony katalizator. Na przykład Pd umieszczony na cienkiej warstwie Al_2O_3 zwiększa czułość oznaczeń propanu i butanu w porównaniu z etanolem [232]. Pozwala to osiągnąć lepszą selektywność pomiarów wymienionych węglowodorów, gdy występują one w mieszaninie z alkoholami.

Jeszcze lepszą poprawę parametrów pomiarowych sensora uzyskuje się w rezultacie zastosowania chemicznie aktywnych pokryć lub membran, które zmieniają analizowane mieszaniny gazów zarówno pod względem ilościowym, jak i jakościowym. Do tego typu modyfikacji powierzchni używane są przede wszystkim warstwy katalizatorów, np. Pd, Ru i Ag.

Skuteczność działania aktywnych chemicznie pokryć i membran zależy od ich mikrostruktury i grubości. Bardzo istotna jest na przykład porowatość warstwy. Porównanie właściwości pomiarowych czujników, w których zastosowano jedno- lub wielowarstwową strukturę Pt naniesioną na powierzchnię SnO_2 pokazuje, że w drugim przypadku uzyskano lepszą selektywność pomiarów CO [233].

Na parametry pomiarowe sensora można wpływać grubością warstwy modyfikującej powierzchnię elementu receptorowo-przetwornikowego [234, 235]. Grubsze pokrycia zmniejszają wprawdzie wielkość sygnału pomiarowego, ale jednocześnie zapewniają czujnikom lepszą stabilność pracy [234].

Dla szybkości odpowiedzi sensora oraz czasu jego regeneracji duże znaczenie ma fakt, że naniesione na półprzewodnik warstwy nie absorbują cząsteczek badanych gazów. Do gromadzenia oznaczanych substancji nie dochodzi, ponieważ w trakcie pomiaru ulegają one rozpadowi, a powstające produkty szybko desorbują, dlatego nie jest potrzebna kontrola pojemności sorpcyjnej pokrycia oraz okresowego regenerowania tej części czujnika. Warto dodać, że takie czasochłonne czynności muszą być wykonane w trakcie użytkowania sensorów, które są wyposażone w niezależne filtry gazów, wykonane na przykład z węgla aktywnego.

Za pomocą modyfikacji powierzchni można wpływać na najważniejsze cechy rezystancyjnych czujników gazów. W tabelach 3.18–3.21 przedstawiono przykładowo

zmiany czułości pomiarów C_2H_5OH , CO , CH_4 , NO i NO_2 , które spowodowały warstwy Pt, Pd, Mo, Cu i Rh naniesione różnymi metodami na półprzewodnik (SnO_2) [236]. Czulość pomiarów w tym przypadku zdefiniowano jako $S = (G_g - G_p)/G_p$, gdzie G_p i G_g oznaczają odpowiednio przewodność w czystym i zawierającym domieszkę powietrzu.

Tabela 3.18. Czulość pomiarów C_2H_5OH , CO i CH_4 , gdy element receptorowo-przetwornikowy był zbudowany z SnO_2 , Pt/SnO_2 lub Pd/SnO_2 , a temperatura pracy wynosiła 773 K [236]

| Gaz | Czulość pomiarów dla SnO_2 | Czulość pomiarów dla Pt/SnO_2 (Pt – 10 nm) | Czulość pomiarów dla Pd/SnO_2 (Pd – 10 nm) |
|----------------------|------------------------------|--|--|
| C_2H_5OH (100 ppm) | 16,90 | 4,00 | 2,90 |
| CO (300 ppm) | 2,10 | 1,60 | 1,30 |
| CH_4 (1000 ppm) | 1,80 | 1,10 | 0,80 |
| CO/C_2H_5OH | 0,12 | 0,40 | 0,44 |
| CH_4/C_2H_5OH | 0,11 | 0,27 | 0,27 |

Warstwy Pt i Pd naniesiono metodą chemicznego osadzania z fazy gazowej.

Tabela 3.19. Czulość oznaczeń C_2H_5OH , CO i CH_4 , gdy element receptorowo-przetwornikowy był zbudowany z SnO_2 , Pt/SnO_2 lub Pd/SnO_2 , a temperatura pracy wynosiła 773 K [236]

| Gaz | Czulość pomiarów dla SnO_2 | Czulość pomiarów dla Pt/SnO_2 (Pt – 120 nm) | Czulość pomiarów dla Pd/SnO_2 (Pd – 10 nm) |
|----------------------|------------------------------|---|--|
| C_2H_5OH (100 ppm) | 21,70 | 2,20 | 15,70 |
| CO (300 ppm) | 6,00 | 0,80 | 3,20 |
| CH_4 (1000 ppm) | 5,50 | 3,50 | 6,80 |
| CO/C_2H_5OH | 0,27 | 0,36 | 0,20 |
| CH_4/C_2H_5OH | 0,25 | 1,59 | 0,43 |

Warstwy Pt i Pd naniesiono metodą naparowywania.

Tabela 3.20. Czulość pomiarów CO , CH_4 , NO i NO_2 , gdy element receptorowo-przetwornikowy był zbudowany z SnO_2 , Pt/SnO_2 , Mo/SnO_2 lub Cu/SnO_2 , a temperatura pracy wynosiła 773 K [236]

| Gaz | Czulość pomiarów dla SnO_2 | Czulość pomiarów dla Pt/SnO_2 (Pt – 3 nm) | Czulość pomiarów dla Mo/SnO_2 (Mo – 100 nm) | Czulość pomiarów dla Cu/SnO_2 (Cu – 10 nm) |
|-------------------|------------------------------|---|---|--|
| CO (300 ppm) | + 2,33 | + 0,48 | + 2,20 | + 3,50 |
| CH_4 (1000 ppm) | + 0,40 | + 0,72 | + 1,03 | + 1,50 |
| NO (20 ppm) | – 0,07 | | – 0,16 | – 0,35 |
| NO (60 ppm) | – 0,14 | | – 0,21 | |
| NO_2 (10 ppm) | – 0,61 | – 0,93 | – 0,61 | – 0,75 |

Warstwy Pt, Mo i Cu naniesiono metodą naparowywania.

Tabela 3.21. Czulość pomiarów CO, NO i NO₂, gdy element receptorowo-przetwornikowy był zbudowany z SnO₂ lub Rh/SnO₂, a temperatura pracy wynosiła 723 K [236]

| Gaz | Czulość pomiarów dla SnO ₂ | Czulość pomiarów dla Rh/SnO ₂ (Rh – 50 nm) |
|---------------------------|---------------------------------------|--|
| CO (300 ppm) | + 0,40 | + 1,22 |
| NO (150 ppm) | – 0,68 | + 0,10 |
| NO ₂ (100 ppm) | – 0,92 | – 0,43 |

Warstwę Rh naniesiono metodą naporowywania. Symbole „+” i „–” należy rozumieć jako zwiększenie lub zmniejszenie omawianej wielkości.

Występujące między sensorami różnice w czulości oznaczeń pozwalają uzyskać dobrą selektywność w pomiarach wykonywanych matrycami czujnikowymi.

Modyfikowanie powierzchni rezystora czulego chemicznie umożliwia ponadto:

- skrócenie czasu odpowiedzi i regeneracji tego urządzenia [237, 238];
- obniżenie temperatury pracy [239];
- zmniejszenie histerezy [240];
- ograniczenie wpływu wahań temperatury i wilgotności na wyniki pomiarów [241];
- zmniejszenie rezystancji elementu receptorowo-przetwornikowego [235];
- poprawienie dokładności i powtarzalności pomiarów [242];
- ochronę materiału czulego chemicznie przed zatruciem [243].

3.4.5. Wpływ podłoża, elektrod, grzejnika i filtra na właściwości pomiarowe rezystancyjnych czujników gazów

Parametry pomiarowe rezystancyjnych czujników gazów zależą nie tylko od cech elementu receptorowo-przetwornikowego. Do kształtowania właściwości tych urządzeń można wykorzystać także inne składniki sensora, np. podłoże, elektrody lub filtry. Pokazują to następujące przykłady. Ga₂O₃ jest półprzewodnikiem, który nadaje się dobrze do pomiaru gazów redukujących, np. H₂. Temperatura pracy czujnika działającego na podstawie tego materiału jest wysoka i wynosi ponad 873 K. Warstwy napyłone na podłoże z Al₂O₃ i BeO wykazywały różną stabilność i wytrzymałość w takich warunkach termicznych [244]. Wyniki doświadczeń dowodzą, że BeO zapewniał osadzonemu półprzewodnikowi lepszą jakość w porównaniu z Al₂O₃. Naniesione warstwy charakteryzowały się dużą stabilnością w temperaturze wynoszącej nawet 1173 K. Wpływ podłoża na właściwości elementu receptorowo-przetwornikowego widać też na przykładzie czujnika rezystancyjnego wytworzonego z WO₃ [245]. Półprzewodnik ten napyłono na płytki szklane, MgO(001), α-Al₂O₃(0001) i SiO₂/Si. Najlepszą morfologię warstwie czulej chemicznie zapewniało podłoże z SiO₂/Si. Szczegółowa analiza napyłonego materiału wykazała, że zbudowany był on z nanokryształów, które są szczególnie cenione w omawianych sensorach. Właściwości podłoża są ważne zarówno dla czujników zbudowanych z półprzewodników nieorganicznych, jak i organicz-

nych, np. ftalocyjanin. Wyniki badań dowodzą, że ten element wpływa przede wszystkim na czułość, selektywność oraz czas odpowiedzi i regeneracji sensora [246].

Elektrody stanowią kolejną część rezystora czułego chemicznie, która decyduje o jego cechach pomiarowych. Z badań wynika, że właściwości tych urządzeń można zmieniać w szerokim zakresie:

- materiałem elektrodowym;
- sposobem, w jaki jest on nanoszony na podłoże;
- geometrią układu elektrodowego.

Doświadczenia z grubowarstwowymi sensorami wykonanymi z SnO_2 pokazały, że lepszą czułość pomiarów H_2 i CO uzyskano w przypadku elektrod srebrnych niż złotych [247]. Taki efekt nie zawsze musi występować. Widać to na przykładzie sensora H_2 działającego na podstawie SnO_2 i Mn_2O_3 , którego elektrody były sporządzone z Pt, Pd lub Au [248]. W przypadku tego urządzenia materiał elektrodowy nie spowodował wyraźnych różnic w odpowiedziach na badany gaz. W rezystancyjnych czujnikach gazów przyjmuje się, że metale używane w elektrodach nie reagują z badanymi substancjami. Praktyka pokazuje, że nie zawsze jest to zgodne z rzeczywistością. W pewnych przypadkach konieczne jest uwzględnienie katalitycznych właściwości tych materiałów. Przykładem może być Pt. Metal ten jest dobrym katalizatorem, w przeciwieństwie do Au. Reakcje chemiczne na granicy między elektrodą i półprzewodnikiem mogą mieć znaczący udział w procesie powstawania sygnału pomiarowego. Znajduje to swoje odzwierciedlenie w czułości oznaczeń [249].

Zależność czułości oznaczeń od materiału elektrodowego wynika nie tylko z przyczyn chemicznych. O wielkości mierzonego sygnału pomiarowego decyduje także kontakt elektryczny między elektrodą i półprzewodnikiem [250]. Ważne jest, aby był on omowy. Wpływ elektrod na charakterystyki pomiarowe rezystorów czułych chemicznie nie jest jednakowy. Widać to na przykładzie czujnika składającego się z cienkiej warstwy SnO_2 oraz elektrod platynowych lub złotych. Sensor ten był przeznaczony do pomiaru CO i CH_4 . Ustalono, że kontakt elektryczny między półprzewodnikiem i elektrodą miał większe znaczenie dla oznaczeń pierwszego gazu niż drugiego [251].

Rezystancję oraz czułość sensora można ustalać nie tylko za pośrednictwem właściwości materiału elektrodowego. Istotny jest również sposób jego naniesienia na podłoże. W rezystancyjnych czujnikach gazów elektrody są nanoszone na podłożu metodą sitodruku lub fotolitografii. Pierwszy sposób jest stosunkowo tani i mało precyzyjny. Fotolitografia jest natomiast droższa i bardziej skomplikowana, ale umożliwia wytwarzanie układów elektrod o ściśle określonej geometrii i wymiarach. Metoda ta jest stosowana przede wszystkim w technologii cienkowarstwowej.

Na powstawanie sygnału pomiarowego istotne znaczenie ma konfiguracja oraz geometria elektrod [252] i to zarówno w urządzeniach działających na bazie półprzewodników organicznych [253], jak i nieorganicznych [254]. Te dwa czynniki zależą od przewodnictwa elektrycznego materiału czułego chemicznie oraz od formy, w jakiej występuje element receptorowo-przetwornikowy. W ceramicznych czujnikach gazów najczęściej stosuje się dwie elektrody. Przyjmują one postać równolegle naniesionych

warstw metalicznych lub cienkich platynowych albo platynowo-irydowych spirali. W sensorach produkowanych w technologii grubowarstwowej korzysta się z układów koplanarnych z dwiema zachodzącymi na siebie elektrodami grzebieniowymi. W takiej konfiguracji odległość między sąsiadującymi „palcami” wynosi od kilkudziesięciu do kilkuset mikrometrów. W czujnikach cienkowarstwowych używane są zarówno układy koplanarne grzebieniowe, jak i typu „sandwich”. W praktyce częściej wykorzystuje się pierwszą konfigurację, co nie oznacza, że drugi układ pozbawiony jest istotnych zalet. W pracach badawczych pojawiają się także doniesienia o czujnikach, w których zastosowano elektrody o innych niż wymienione kształtach. Przykładem na to mogą być konfiguracje typu zig-zag lub asymetryczne (o różnej powierzchni kontaktu elektrody z półprzewodnikiem). Celem tych badań jest poprawienie jakości sygnału pomiarowego, a także opracowanie nowych metod modulacji mierzonych wielkości.

Większość zjawisk odpowiedzialnych za mechanizm działania rezystorów czułych chemicznie zależy od temperatury, dlatego ważne jest, aby element receptorowo-przetwornikowy sensora utrzymywany był w takich samych warunkach termicznych podczas pomiarów. Grzejnik powinien ponadto zapewniać jednorodny rozkład ciepła na podłożu. W celu spełnienia tych wymagań stosuje się różne metody i techniki. Do laboratoryjnego pomiaru i oceny rozkładu temperatury na powierzchni podłoża lub elementu receptorowo-przetwornikowego wykorzystuje się metodę pirometryczną. Polega ona na pomiarze emisji promieniowania podczerwonego emitowanego z ogrzewanych części czujnika [255]. Problemy związane ze stabilizacją i regulacją temperatury próbuje się rozwiązać za pomocą termistorów [256], logiki rozmytej [257], modulacji termicznej [258]. Grzejniki w rezystorach czułych chemicznie mają postać spirali, meandra lub warstwy. W najnowszej generacji sensorów rezystancyjnych dominuje drugi wariant. Nie zapewnia on, niestety, jednolitego rozkładu ciepła na podłożu. Z tego powodu poszukiwane są nowe rozwiązania. Najczęściej opierają się one na technologii związanej z wytwarzaniem cienkich warstw. Dla pracy omawianych urządzeń ważny jest materiał, z jakiego są wykonane grzejniki. W produkowanych obecnie czujnikach wykorzystuje się przede wszystkim RuO_2 , PdAg, PtAg, PtAu, Au, Pt, NiFe, TiPt, Ni_3B lub krzemionki. Od składu chemicznego zastosowanego materiału oraz od sposobu, w jaki został on naniesiony na podłoże, zależy trwałość tej części czujnika, a także maksymalna temperatura, do jakiej można podgrzać element receptorowo-przetwornikowy sensora. Na przykład RuO_2 pozwala uzyskać 673 K, PtAu – 873 K. Cienka warstwa Pt umożliwia natomiast osiągnięcie każdej temperatury, jaka jest stosowana w rezystancyjnych czujnikach gazów [259]. Do wytworzenia grzejników stosuje się różne techniki, np. sitodruk, napylenie lub naporowywanie w próżni. Elementy te są połączone z zasilaczem za pośrednictwem przewodów drutowych z Au, Pt, PtRh, Al lub Cu pokrytego Ag.

Oceniając pracę rezystancyjnych czujników gazów, należy wziąć pod uwagę, że grzejniki mogą w sposób niekontrolowany wpływać na działanie tych urządzeń zarówno w krótkim, jak i długim przedziale czasu. Dochodzi do tego z różnych przyczyn. Procesy starzeniowe w materiale, z którego wykonany jest grzejnik, powodują

na przykład zmianę jego struktury, a tym samym rezystancji. Wpływa to niekorzystnie na stabilność temperatury elementu receptorowo-przetwornikowego w dłuższym okresie [260]. Źródłem błędów pomiarowych może być także pole elektryczne wytwarzane przez prąd płynący w grzejniku. W przypadku niektórych konstrukcji, szczególnie tych, które charakteryzują się dużą skalą integracji, z tego powodu powstają trudne do uwzględnienia efekty [261]. Pokazuje to następujące porównanie: W produkowanych obecnie czujnikach grubowarstwowych grzejnik i elektrody znajdują się po przeciwnych stronach podłoża o grubości około 0,5 mm. W czasie pracy do grzejnika przyłożone jest napięcie 5 V. W ten sposób dochodzi do wytworzenia pola elektrycznego między dwoma elementami czujnika: receptorowo-przetwornikowym i ogrzewającym. Jego natężenie wynosi około 100 V/cm. W czujnikach z konfiguracją planarną elektrody i grzejnik znajdują się po tej samej stronie podłoża. Elementy te rozdziela jedynie cienka warstwa izolatora (SiO_2 lub Si_3N_4) grubości rzędu 1 μm . Pole elektryczne wytworzone w tym przypadku jest znacznie większe; przyjmuje wartości około 50 kV/cm, dlatego może wpływać na mierzone wielkości.

Poważną wadą większości produkowanych obecnie rezystancyjnych czujników gazów jest duże zapotrzebowania na energię elektryczną. Zużywana jest ona przede wszystkim do ogrzewania elementu receptorowo-przetwornikowego. Cecha ta poważnie obniża walory użytkowe omawianych urządzeń. Duże zużycie energii elektrycznej spowodowane jest w pierwszej kolejności przez straty termiczne, które wynikają z przewodnictwa cieplnego podłoża, konwekcji i wypromieniowywania. W typowych czujnikach ceramicznych i grubowarstwowych zużywana moc wynosi od 200 mW do 1 W i jest zdecydowanie za duża, aby tego rodzaju sensory mogły być zasilane z baterii lub akumulatorów. Ogranicza to istotnie obszar zastosowań czujników ceramicznych i grubowarstwowych. Na przykład nie są one wykorzystane w noszonych monitorach osobistych, detektorach i sygnalizatorach, ponieważ na obecnym poziomie techniki czujniki mogą być zasilane z baterii lub akumulatorów, jeżeli moc ich grzejników nie przekracza 100 mW.

Wysoka temperatura pracy większości rezystancyjnych czujników gazów w połączeniu z wypromieniowywaniem energii termicznej powoduje poważne problemy montażowe. Wynikają one z konieczności zapewnienia dobrej stabilności mechanicznej oraz skutecznej izolacji termicznej poszczególnych części urządzenia. W ceramicznych lub grubowarstwowych sensorach gazów ilość ciepła wydzielanego jest tak duża, że może to doprowadzić do zakłócenia działania podzespołów elektronicznych sąsiadujących z grzejnikiem. Szczególną uwagę należy poświęcić ochronie mikroprocesorów, które są stosowane w czujnikowych systemach pomiarowych do sterowania pracą układu pomiarowego i do gromadzenia wyników oznaczeń.

W technice sensorowej istnieje kilka sposobów na zmniejszenie zużycia energii elektrycznej potrzebnej do prawidłowej pracy czujnika. Ogólnie rzecz ujmując, metody te polegają na zastosowaniu odpowiednich:

- izolatorów;
- rozwiązań konstrukcyjnych umożliwiających miniaturyzację urządzenia;

- materiałów tworzących element receptorowo-przetwornikowy, na przykład bardziej skutecznych katalizatorów, a także półprzewodników organicznych, które nie wymagają aktywacji wysokotemperaturowej.

Filtracja badanych gazów należy do tradycyjnych metod pozwalających wpływać na powstające sygnały w przyrządzie pomiarowym. Taki sposób stosowany jest przede wszystkim do poprawienia selektywności oznaczeń. Działanie filtrów w rezystancyjnych czujnikach gazów może się opierać na:

- zjawisku sorpcji fizycznej;
- selektywnej przepuszczalności gazów przez materiał filtracyjny;
- reakcjach chemicznych usuwających z badanych mieszanin gazów składniki negatywnie wpływające na wyniki pomiarów.

W omawianych urządzeniach jako sorbenty wykorzystuje się najczęściej dobrze znane z innych zastosowań zeolity [262] lub węgiel aktywny [263, 264]. Materiały te pozwalają na przykład polepszyć selektywność pomiarów CO i CH₄ wówczas, gdy gazy te występują łącznie z węglowodorami lub tlenkami azotu.

Skuteczność filtrów wypełnionych zeolitem lub węglem aktywnym jest duża. Pomimo to nie należy zapominać o ich wadach. Zalicza się do nich stosunkowo duże, jak na wymagania techniki sensorowej, wymiary. Można wręcz stwierdzić, że ta część sensora stanowi przeszkodę w miniaturyzacji rezystancyjnych czujników gazów. Ponadto w praktyce pomiarowej duże problemy sprawia zapewnienie optymalnych warunków pracy filtra. Należy tutaj wspomnieć o konieczności utrzymania stałej temperatury, od której zależy efektywność sorpcji. Trudności wynikają również z potrzeby sprawdzania stanu materiału filtracyjnego. Ważna jest na przykład kontrola pojemności filtracyjnej. Kłopotliwe jest także usuwanie pary wodnej, ponieważ ten składnik badanej mieszaniny gazów nie może gromadzić się w filtrze.

W rezystorach czułych chemicznie do selektywnego przepuszczania analizowanych substancji służą membrany o grubości kilkudziesięciu mikrometrów. Zawieszono je bezpośrednio nad elementem receptorowo-przetwornikowym sensora. Do wykonania takich przegród wykorzystuje się na przykład porowaty Si. Jak pokazały doświadczenia materiał ten może być użyteczny w czujnikach benzenu [265].

Chemiczną przemianę niektórych niepożądanych, ze względu na jakość pomiarów, składników analizowanych mieszanin mogą zapewnić zeolity, tlenki glinu, krzemu, baru, wapnia, a także polimery, np. Nafion. Ten ostatni eliminuje wpływ alkoholu etylowego na wynik oznaczeń CO [266]. Porównanie filtrów działających na podstawie przemian chemicznych i sorpcji fizycznej pozwala stwierdzić, że ta pierwsza grupa charakteryzuje się dłuższym czasem użytkowania i lepiej nadaje się do pomiaru dużych stężeń gazów.

Jak wspomniano wcześniej, wchodzące w skład czujnikowych systemów pomiarowych rezystory czułe chemicznie mogą być wspomagane w działaniu przez dodatkowe urządzenia zapewniające:

- termiczną, elektryczną lub chemiczną modyfikację analizowanych mieszanin;
- wstępne zagęszczanie (prekoncentrację) oznaczanej substancji;

- przygotowanie wzorcowych mieszanin;
- stworzenie odpowiednich warunków do wykonywania pomiarów, np. natężenia przepływu badanych gazów.

3.4.6. Wpływ technologii na właściwości pomiarowe czujników

Stosowane w rezystancyjnych czujnikach gazów półprzewodniki odznaczają się najczęściej szeroką przerwą energetyczną. Wynosi ona od 3 do 4,5 eV. Z tego powodu przewodnictwo elektryczne omawianych materiałów zależy od domieszek, niedoskonałości strukturalnych, odchyłeń od stechiometrii. To oznacza, że technologią można wpływać na parametry pomiarowe chemicznie czułych rezystorów. Od sposobu wytwarzania sensora zależy na przykład rodzaj oraz koncentracja zanieczyszczeń zawartych w elemencie receptorowo-przetwornikowym. Te dodatkowe substancje są ważne, ponieważ wpływają na parametry pomiarowe czujników. Pokazuje to chlorek cyny, którego śladowe ilości mogą pozostać w czujnikach zbudowanych z SnO_2 . Związek ten powoduje zmniejszenie powierzchni czynnej warstwy półprzewodnikowej, a tym samym wpływa negatywnie na czułość oznaczeń. Z kolei wprowadzenie do procesu technologicznego etapu suszenia półproduktów w temperaturze ciekłego azotu pozwoliło otrzymać sensor składający się z ziaren półprzewodnika o bardzo małych wymiarach [267]. O tym, jakie metody i środki techniczne zostaną użyte w procesie wytwarzania sensora, decyduje wiele czynników, m.in. grubość elementu receptorowo-przetwornikowego.

Ultracienkie elementy receptorowo-przetwornikowe to najczęściej warstwy epitaksjalne, Langmuira-Blodgett, samoorganizujące się, polimerowe oraz nieciągłe warstwy składające się z klastrów. Do naniesienia materiałów o tak niewielkiej grubości niezbędna jest specjalistyczna aparatura, odpowiednia infrastruktura oraz duże umiejętności, poparte doświadczeniem osób zaangażowanych w tego typu prace. Na obecnym poziomie technologii, przy nanoszeniu ultracienkich warstw często pojawiają się trudności z zapewnieniem ciągłości i małego stopnia zdefektowania wytwarzanej warstwy. Problemy są również z trwałością tego typu struktur. Do tej pory nie udało się uruchomić seryjnej produkcji ultracienkich elementów receptorowo-przetwornikowych. Warto jednak nadmienić, że prace w tym obszarze prowadzone są intensywnie, ponieważ takie sensory będą się odznaczały bardzo interesującymi właściwościami pomiarowymi.

Podobne uwagi dotyczą również cienkowarstwowych czujników rezystancyjnych. Według zgodnej opinii ekspertów, postęp technologiczny spowoduje, że urządzenia te w niedalekiej przyszłości będą się charakteryzować tak ważnymi cechami, jak: niska cena, krótki czas odpowiedzi i regeneracji, dobra czułość oznaczeń, niewielkie zużycie energii elektrycznej, kompatybilność z seryjnie produkowanymi mikroukładami elektronicznymi, możliwość miniaturyzacji sensora. Zalety cienkowarstwowych elementów receptorowo-przetwornikowych wynikają nie tylko z małej grubości. Istotny jest także wysoki stosunek powierzchni do wymiaru poprzecznego warstwy.

Obecnie czujniki działające na podstawie cienkich warstw materiału czułego chemicznie są wytwarzane przede wszystkim w laboratoriach na potrzeby prac badawczych. Mała skala produkcji jest spowodowana przez wady tych urządzeń. Zalicza się do nich niestabilną strukturę wewnętrzną, małą powierzchnię czynną elementu receptorowo-przetwornikowego i zbyt dużą rezystancję, która utrudnia, a niekiedy uniemożliwia korzystanie z tanich mierników i metod pomiaru wielkości elektrycznych.

Stosowane w czujnikach gazów cienkie warstwy materiału czułego chemicznie mogą być amorficzne, polikrystaliczne lub polimerowe. Wytwarza się je różnymi metodami i technikami. Szczególnie istotny jest sposób osadzania materiału czułego chemicznie na podłożu. W technice sensorowej do nanoszenia cienkich warstw stosuje się najczęściej:

- osadzanie fizyczne z fazy gazowej (różne odmiany napyłania i naparowywania);
- osadzanie chemiczne z fazy gazowej (depozycja termiczna, osadzanie aktywowane plazmą lub promieniowaniem laserowym);
- natryskiwanie skojarzone z pirolizą;
- metodę zol-żel;
- pulweryzację.

Przy wyborze sposobu wytwarzania warstwy bierze się pod uwagę przede wszystkim właściwości osadzanych substancji. Do wykonania na przykład warstw polimerowych dobrze się nadaje elektropolimeryzacja. W przypadku polikrystalicznych warstw półprzewodnikowych stosuje się naparowywanie próżniowe lub rozpylanie katodowe. Rzadziej korzysta się z metod elektrochemicznych lub chemicznych, np. nanoszenia z fazy gazowej. Technologie używane do wytwarzania warstw cienkich na ogół nie są tanie. Pozwalają jednak precyzyjnie kontrolować proces osadzania materiału na podłożu. Dzięki temu elementy receptorowo-przetwornikowe sensora są wytwarzane w sposób powtarzalny. Ich struktura wewnętrzna nie wykazuje, niestety, odpowiedniej trwałości w czasie.

W każdej z wymienionych metod istnieją czynniki, za pomocą których można wpływać na właściwości osadzanej warstwy. Na przykład podczas naparowywania bardzo ważna jest temperatura podłoża, na którym kondensuje materiał czuły chemicznie. Od niej zależy skład fazowy powstającej struktury. Z kolei na cechy napyłanej warstwy można wpływać nie tylko temperaturą podłoża, ale również mocą wykorzystywaną do bombardowania elektrody (targetu), składem chemicznym tego elementu, warunkami panującymi w komorze podczas napyłania, np. atmosferą gazową, jej ciśnieniem. Z badań wynika, że czynniki te w pierwszej kolejności decydują o czułości nanoszonych warstw. Duże możliwości modyfikowania właściwości rezystancyjnych czujników gazów istnieją, gdy urządzenia te są wytwarzane techniką laserową. W tym przypadku cechy pomiarowe elementu receptorowo-przetwornikowego można zmieniać długością fali generowanej w laserze. Stwierdzono, że promieniowanie o większej częstotliwości pozwala otrzymywać sensory charakteryzujące się lepszą jakością działania [268]. W metodach określanych jako osadzanie chemiczne

z fazy gazowej duże znaczenie ma temperatura depozycji oraz właściwości substancji pełniących rolę prekursorów procesu. Za pomocą tych czynników można wpływać na rezystancję oraz czas odpowiedzi czujników. Do produkcji rezystorów czułych chemicznie stosowane jest również natryskiwanie skojarzone z pirolizą. W przypadku tej metody właściwości sensora są kształtowane temperaturą, w której zachodzi proces nanoszenia na podłoże, a także stężeniem użytych substancji. Z kolei w metodach proszkowych o jakości otrzymywanych warstw decyduje temperatura podłoża, czas pulweryzacja i natężenie strumienia nanoszonego materiału.

Duże możliwości ingerowania we właściwości rezystorów czułych chemicznie istnieją wtedy, gdy do ich budowy używane są materiały w postaci ziaren o wymiarach nanometrowych. Warstwy składające się z tego rodzaju aglomeratów można wytwarzać różnymi metodami. W technologiach związanych z czujnikami gazów wykorzystuje się przede wszystkim: kondensację z fazy gazowej, rozpylanie, naporowywanie, osadzanie produktów reakcji chemicznych lub pirolizę. Stosowane są także metody oparte na promieniowaniu mikrofalowym i laserowym. W ostatnich latach duże uznanie zyskała technika zol-żel, ponieważ jest ona względnie tania i prosta. Proces domieszkowania wykonuje się w sposób nieskomplikowany. Technika zol-żel umożliwia ponadto otrzymywanie struktur o zadanych parametrach, co pozwala wytwarzać sensory o założonych cechach pomiarowych.

Elementom receptorowo-przetwornikowym odpowiednie cechy nadaje się również po osadzeniu warstwy materiału czułego chemicznie. Najczęściej polega to na wykonaniu obróbki termicznej [269], która prowadzi do:

- pełnego powiązania (fizycznego i chemicznego) wszystkich komponentów elementu receptorowo-przetwornikowego;
- wbudowania domieszek do struktury utworzonej przez półprzewodnik;
- ujednoczenia składu chemicznego tej części sensora, która jest odpowiedzialna za generację sygnału pomiarowego;
- usunięcia naprężeń mechanicznych;
- zwiększenia rozmiarów ziaren materiału czułego chemicznie;
- ustabilizowania koncentracji defektów;
- uporządkowania struktury krystalicznej.

Obróbką termiczną zmienia się:

- wymiary ziaren półprzewodnika i katalizatora oraz budowę wewnętrzną warstwy chemicznie czułego materiału;
- strukturę pasmową i stechiometrię półprzewodnika;
- koncentrację centrów adsorpcyjnych;
- rozkład przestrzenny cząstek substancji domieszkujących.

W tabeli 3.22 przedstawiono średnie wymiary ziaren SnO_2 i domieszki, które tworzyły warstwy czułe chemicznie poddane obróbce termicznej w różnej temperaturze [270]. Badania dowodzą, że takim sposobem wpływa się przede wszystkim na czułość i selektywność pomiarów [271, 272]. Zmniejsza się także dryft sygnału elektrycznego [273].

Tabela 3.22. Średnie wymiary ziaren SnO₂ i domieszki tworzące chemicznie czułe warstwy poddawane obróbce termicznej w różnych temperaturach [270]

| Temperatura wygrzewania K | Średnie wymiary ziaren SnO ₂ i domieszki nm | | | | |
|------------------------------|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | SnO ₂ | SnO ₂ /Pt | SnO ₂ /Pd | SnO ₂ /Os | SnO ₂ /Ni |
| 523 | 4,09 | 3,37 | 5,52 | 5,96 | 4,54 |
| 623 | 5,35 | 5,74 | 5,90 | 5,18 | 5,90 |
| 773 | 6,77 | 9,43 | 7,54 | 6,90 | 6,37 |
| 973 | 11,12 | 7,23 | 7,47 | 11,36 | 9,03 |

Właściwości elementu receptorowo-przetwornikowego kształtuje się nie tylko metodami termicznymi, praktyczne znaczenie ma również obróbka:

- hydrotermiczna [274, 275];
- plazmowa [276];
- chemiczna [277, 278];
- promieniowaniem jonizującym [279].

W komercyjnych czujnikach gazów materiały czułe chemicznie występują przede wszystkim w postaci warstw grubych [280]. Do ich nanoszenia przydatny jest sitodruk. Technologia ta jest stosunkowo tania i mało skomplikowana. Dobrze nadaje się do produkcji wielkoseryjnej. Ponadto daje dużą swobodę w wyborze materiałów oraz parametrów fizycznych warstw. Podczas produkcji konieczna jest dokładna kontrola całego procesu wytwarzania. Od tego zależy powtarzalność otrzymywanych elementów. W wielu przypadkach stanowi to poważne utrudnienie, ponieważ o jakości omawianych warstw decyduje wiele czynników. Warstwy grube otrzymywane są z odpowiednio spreparowanych past, w skład których wchodzi drobnodispersyjna zawiesina materiału czułego chemicznie, rozpuszczalniki organiczne zawierające żywice syntetyczne, spoiwo, lepiszcze, którym najczęściej jest szkło o niskiej temperaturze topnienia oraz różne dodatki modyfikujące, tzw. domieszki. W technologii sitodruku pasty nanosi się na podłoże, przeciskając je przez oczka siatki, wykonanej z tworzywa lub metalu. Proces nanoszenia jest zautomatyzowany. Wytwarzanie pasty natomiast odbywa się ręcznie. Po wysuszeniu warstwa jest wypalana w piecu o regulowanej i kontrolowanej temperaturze. Należy podkreślić, że ważna jest nie tylko wartość tej wielkości, ale również szybkość, z jaką ona narasta, a następnie spada. Proces wypalania ma na celu nadanie warstwie odpowiedniej przyczepności do podłoża oraz cech użytkowo-pomiarowych. Warstwy grube mają strukturę porowatą. Zbudowane są z wielu kontaktujących się ziaren polikrystalicznych. Przewodnictwo elektryczne oraz właściwości pomiarowe takich elementów zależą od wewnętrznej sieci połączeń. Struktura warstw grubych jest skomplikowana. Jej ważną zaletą jest trwałość.

Do niedawna dominującą rolę w rezystancyjnych czujnikach gazów odgrywały elementy receptorowo-przetwornikowe występujące w postaci granulek ceramicznych. Obecnie są one wypierane przez warstwy nanoszone technologią grubowarstwową.

Do wytwarzania ceramiki czulej chemicznie wykorzystuje się pasty wieloskładnikowe. Po ich uformowaniu, wysuszeniu i spiekaniu otrzymuje się element receptorowo-przetwornikowy, który wykazuje dobrą stabilność pod względem mechanicznym, termicznym i chemicznym. W tej stosunkowo nieskomplikowanej technologii należy bezwzględnie kontrolować temperaturę spiekania, ponieważ od niej zależy struktura wytwarzanego materiału. Zbudowany jest on z wielu ziaren polikrystalicznych połączonych ze sobą cienkimi szybkami. Podczas nieodpowiednio prowadzonego procesu spiekania dochodzi do wzrostu ziaren i zmniejszenia powierzchni właściwej. To z kolei prowadzi na przykład do zmniejszenia czułości oznaczeń. Nadwyżka wysokiej temperatury powoduje również zgrubienie szybek, zlewanie się ziaren oraz zmniejszenie objętości porów. Utrudnia to dyfuzję gazów wewnątrz elementu receptorowo-przetwornikowego. Wydłuża się tym samym czas odpowiedzi i regeneracji sensora. Zmiany w strukturze omawianych materiałów, do których dochodzi pod wpływem wysokiej temperatury spiekania, przyczyniają się także do zwiększenia przewodnictwa elektrycznego półprzewodnika, przy jednoczesnym zmniejszeniu składowej powierzchniowej tej wielkości, odpowiedzialnej za powstanie sygnału pomiarowego.

W ostatnich latach obserwuje się odchodzenie od stosowania ceramiki czulej chemicznie w rezystancyjnych czujnikach gazów. Zastępowana jest ona przez elementy receptorowo-przetwornikowe wytwarzane innymi technologiami, zapewniającymi większą powtarzalność właściwości pomiarowych sensora. Taka tendencja wynika z kilku przyczyn. W pierwszej kolejności należy wspomnieć, że materiały ceramiczne mają bardzo złożoną, z trudem poddającą się opisowi strukturę. Charakteryzuje się ona licznymi połączeniami między ziarnami odpowiedzialnymi za przewodnictwo elektryczne sensora. Z reguły są one różnie zorientowane przestrzennie. Mają niejednakowe kształty i wymiary. Ponadto na omawianych kontaktach często dochodzi do wydzielenia obcych faz krystalicznych i szklistych. Wszystkie te czynniki komplikują proces powstawania sygnału pomiarowego. Nie bez znaczenia jest również fakt, że z powodów ekonomicznych do produkcji ceramicznych części sensora używa się substratów o gorszej czystości chemicznej, w porównaniu ze stosowaną w hodowli monokryształów i krystalitów. Wytworzone z tych materiałów elementy wykazują znaczące odchylenia od pożądanego składu stechiometrycznego i rozkładu ziarnowego. Utrudnia to produkcję urządzeń o założonych parametrach pomiarowych.

Sposobem wytwarzania zmienia się też właściwości rezystancyjnych czujników gazów produkowanych metodą prasowania. Stwierdzono, że stosowanie wysokiego ciśnienia zwiększa stabilność pracy omawianych urządzeń, ale jednocześnie powoduje zmniejszenie ich czułości na oznaczane gazy [281].

Dostępne obecnie technologie pozwalają wpływać na cechy pomiarowe rezystancyjnych czujników gazów w szerokim zakresie. W tego rodzaju sensorach szczególnie przydatne są osiągnięcia przemysłu półprzewodnikowego. Świadczy o tym coraz powszechniejsze stosowanie technologii planarnych do wytwarzania rezystorów czułych chemicznie. Przy takiej technologii wszystkie procesy prowadzące do uzyskania założonych struktur oraz połączeń między nimi odbywają się na jednej stronie płytki pół-

przewodnika. Otrzymywane sensory wyróżniają się nieskomplikowaną konstrukcją, prostym montażem i łatwym dostępem do poszczególnych części urządzenia. Najważniejsze zalety stosowania technologii planarnych wynikają z procesu produkcyjnego. Umożliwia on wykonywanie sensorów w sposób powtarzalny, relatywnie tani i w dużych seriach. Rezystancyjne czujniki gazów można wytwarzać różnymi odmianami omawianych technologii, np. MOS i CMOS.

Z powodów technicznych i użytkowych wskazane jest, aby najważniejsze elementy składowe czujnika, a także urządzenia wspomagające jego pracę wraz z połączeniami elektrycznymi, znajdowały się na wspólnym podłożu, tworząc tym samym wysoce zintegrowany układ pomiarowy, który powinien odznaczać się małymi rozmiarami. Zalecana jest wręcz jego miniaturyzacja. W procesie wytwarzania takich złożonych systemów bardzo przydatne są rozwiązania stosowane w produkcji cienko- lub grubowarstwowych układów scalonych [282–285].

Jeszcze większe możliwości w doskonaleniu właściwości pomiarowych rezystorów czułych chemicznie daje mikromechanika krzemowa. Cechą wspólną technologii planarnych i układów scalonych jest wytwarzanie struktur, elementów składowych oraz połączeń między nimi w ramach jednego cyklu produkcyjnego wewnątrz lub na powierzchni wspólnego podłoża. Mikromechanika krzemowa pozwala natomiast stworzyć w półprzewodniku konstrukcje przestrzenne. Innymi słowy – do celów pomiarowych można wykorzystać trzy wymiary, a nie dwa, jak w technologiach planarnych i układach scalonych.

Z zastosowaniem mikromechaniki krzemowej wytwarzane są obecnie czujniki, w których bardzo ważną rolę odgrywa zawieszona membrana. Pełni ona funkcję zarówno podłoża, jak i grzejnika. Sensory z zawieszoną membraną są na razie na etapie badawczo-wdrożeniowym. Uzyskane wyniki wskazują jednak na duże możliwości pomiarowe tego typu urządzeń [286–292].

Postęp w dziedzinie doskonalenia właściwości rezystorów czułych chemicznie nabrał w ostatnich latach dużego przyspieszenia. Zaowocowało to między innymi opracowaniem technologii umożliwiających wytwarzanie mikromechanicznych systemów pomiarowych. W literaturze specjalistycznej pojawiły się już pierwsze doniesienia o czujnikach wyprodukowanych w ten sposób [293–296]. Cechą wyróżniającą urządzenia wytworzone w tej technologii jest mały rozmiar. Na przykład element receptorowo-przetwornikowy mieści się na powierzchni rzędu $500 \times 500 \mu\text{m}^2$.

Miniaturyzacja układu pomiarowego pozwala zmienić pozytywnie wiele cech czujnika. W rezystorach czułych chemicznie dużą rolę odgrywa ogrzewanie elementu receptorowo-przetwornikowego. W sensorach najnowszej generacji temperaturę pracy około 623 K uzyskuje się w 1 ms. Potrzebna jest do tego moc $50 \div 75 \text{ mW}$, tzn. w przybliżeniu 10% zapotrzebowania na energię elektryczną czujników TGS ($230 \div 760 \text{ mW}$). Miniaturyzacja ułatwia także kontrolę oraz zapewnia jednorodny rozkład temperatury na powierzchni elementu receptorowo-przetwornikowego, co korzystnie wpływa na charakterystyki sygnałów elektrycznych generowanych w czujniku.

Wymienione zalety są możliwe między innymi dzięki nowym typom grzejników i podłoży. Części te występują w postaci cienkich membran [297–310]. Do ich wykonania używane są dielektryki o małej bezwładności termicznej i niewielkim przewodnictwie zarówno elektrycznym, jak i cieplnym. Bardzo ważną zaletą tego rodzaju elementów jest małe wypromieniowywanie energii. Cecha ta pozwala zmniejszyć moc potrzebną do utrzymania odpowiedniej temperatury pracy, ponadto umożliwia montaż mikroprocesorów w niewielkiej odległości od źródła ciepła. Mikroprocesory są wrażliwe na wysoką temperaturę i nie mogą być montowane w pobliżu grzejników wykonanych w technologii tradycyjnej. Z tego powodu w sensorach należących do starszej generacji układy pomiarowe są rozbudowane przestrzennie, co przeszkadza w ich miniaturyzacji.

Na podstawie wyników badań można przypuszczać, że wprowadzenie do techniki sensorowej rozwiązań konstrukcyjnych opartych na krzemie i jego związkach przyczyni się do stworzenia przyrządów pomiarowych składających się z czujników, konwerterów sygnału, multiplekserów, mierników i mikroprocesorów. Systemy te będą wysoce zintegrowanymi układami pomiarowymi o niewielkich rozmiarach i wymaganiach użytkowych.

3.4.7. Wpływ parametrów pracy na właściwości pomiarowe rezystancyjnych czujników gazów

Mechanizm działania rezystorów czułych chemicznie powoduje, że generowane w tych urządzeniach sygnały pomiarowe zależą od wielu czynników. Doświadczenia dowodzą, że mogą być one wykorzystane do tworzenia odpowiednich cech pomiarowych.

Temperatura należy do najważniejszych czynników pracy rezystancyjnych czujników gazów. Wynika to z zależności od tej wielkości:

- współczynników dyfuzji, adsorpcji i desorpcji;
- energii aktywacji reakcji chemicznych zachodzących w trakcie procesu pomiarowego;
- pracy wyjścia elektronu, długości Debye’a oraz koncentracji i ruchliwości nośników ładunku elektrycznego.

Dobierając odpowiednio temperaturę pracy, można wpływać na najważniejsze parametry pomiarowe sensora. W pierwszej kolejności należy wymienić czułość i selektywność oznaczeń oraz czas odpowiedzi urządzenia. W rezystancyjnych czujnikach gazów wielkość ta nie może zatem przyjmować dowolnych wartości. W sensorach pracujących w stanach ustalonych temperatura jest utrzymywana na stałym, precyzyjnie ustalonym poziomie. W przypadku pomiarów dokładnych konieczna jest wręcz ciągła jej kontrola i regulacja. W czujnikach działających w stanach nieustalonych temperatura ulega zmianom w czasie cyklu pomiarowego. Odbywa się to zgodnie z przyjętym algorytmem. Z reguły zmiany te mają charakter periodyczny i są wykonywane w sposób automatyczny.

Parametrem, który szczególnie silnie zależy od temperatury jest czułość oznaczeń. Pokazują to wyniki doświadczeń przedstawione w tabelach 3.23–3.26 [311–313].

W omawianych badaniach czułość oznaczeń wyznaczono dla NO (10 ppm), NO (200 ppm), NO₂ (50 ppm), H₂ (1000, 2000, 3000 i 5000 ppm) oraz SO₂ (1000 ppm). W pomiarach stosowano różne materiały czułe chemicznie. W cytowanych pracach czułość oznaczeń była zdefiniowana w dwojaki sposób, jako $S = [(R_g - R_p)/R_p] \cdot 100\%$ (tab. 3.23) lub $S = R_g/R_p$ (tab. 3.24–3.26). R_p i R_g oznaczają rezystancję materiału czułego chemicznie w powietrzu czystym lub zawierającym badany gaz.

Tabela 3.23. Porównanie czułości oznaczeń NO (10 ppm) dla różnych materiałów czułych chemicznie i temperatury [311]

| Materiał czuły chemicznie | Czułość oznaczeń NO % $T = 300 \text{ K}$ | Czułość oznaczeń NO % $T = 425 \text{ K}$ | Czułość oznaczeń NO % $T = 475 \text{ K}$ | Czułość oznaczeń NO % $T = 525 \text{ K}$ | Czułość oznaczeń NO % $T = 575 \text{ K}$ |
|---------------------------------------|--|--|--|--|--|
| SnO ₂ | 10,5 | 36,0 | 81,1 | 319,0 | 251,0 |
| SnO ₂ -Pt-SnO ₂ | 11,0 | 55,0 | 250,0 | 710,0 | 140,0 |
| SnO ₂ -Pt-SnO ₂ | 350,0 | 750,0 | 1090,0 | 233,0 | |
| SnO ₂ -Pt-SnO ₂ | 500,0 | 1200,0 | 920,0 | 200,0 | |

Tabela 3.24. Porównanie czułości oznaczeń NO (200 ppm) dla różnych materiałów czułych chemicznie i temperatury [312]

| Materiał czuły chemicznie | Czułość oznaczeń NO, % $T = 723 \text{ K}$ | Czułość oznaczeń NO, % $T = 773 \text{ K}$ |
|---------------------------|---|---|
| WO ₃ | 3,4 | 1,8 |
| MgWO ₄ | 2,9 | 2,1 |
| CaWO ₄ | 1,2 | 1,2 |
| SrWO ₄ | 2,6 | 1,7 |
| BaWO ₄ | 16,1 | 13,4 |
| MnWO ₄ | 1,0 | 1,0 |
| CoWO ₄ | 2,6 | 1,0 |
| ZnWO ₄ | 2,6 | 1,8 |

Tabela 3.25. Porównanie czułości oznaczeń NO₂ (50 ppm) dla różnych materiałów czułych chemicznie i temperatury [312]

| Materiał czuły chemicznie | Czułość oznaczeń NO ₂ , % $T = 723 \text{ K}$ | Czułość oznaczeń NO ₂ , % $T = 773 \text{ K}$ |
|---------------------------|---|---|
| WO ₃ | 10,5 | 3,9 |
| MgWO ₄ | 33,6 | 11,7 |
| CaWO ₄ | 1,9 | 1,1 |
| SrWO ₄ | 2,2 | 1,5 |
| BaWO ₄ | 13,2 | 5,6 |
| MnWO ₄ | 1,1 | 1,0 |
| CoWO ₄ | 6,7 | 1,0 |
| ZnWO ₄ | 34,7 | 14,8 |

Tabela 3.26. Porównanie czułości oznaczeń H₂ i SO₂ dla różnych materiałów czułych chemicznie i temperatury [313]

| Materiał czuły chemicznie | Badany gaz | Czułość oznaczeń, % <i>T</i> = 373 K | Czułość oznaczeń, % <i>T</i> = 473 K | Czułość oznaczeń, % <i>T</i> = 573 K | Czułość oznaczeń, % <i>T</i> = 673 K |
|--|--------------------------|---|---|---|---|
| SnO ₂ | 1000 ppm H ₂ | 10 | 6 | 16 | 13 |
| SnO ₂ | 2000 ppm H ₂ | 13 | 10 | 32 | 25 |
| SnO ₂ | 3000 ppm H ₂ | 13 | 23 | 50 | 40 |
| SnO ₂ | 5000 ppm H ₂ | 16 | 16 | 63 | 50 |
| SnO ₂ | 1000 ppm SO ₂ | 3 | 3 | 8 | 6 |
| SnO ₂ | 2000 ppm SO ₂ | 3 | 5 | 13 | 10 |
| SnO ₂ | 3000 ppm SO ₂ | 3 | 6 | 16 | 13 |
| SnO ₂ | 5000 ppm SO ₂ | 4 | 8 | 20 | 16 |
| SnO ₂ (Pd) | 1000 ppm H ₂ | 4 | 32 | 50 | 20 |
| SnO ₂ (Pd) | 1000 ppm SO ₂ | 3 | 4 | 4 | 3 |
| SnO ₂ (In ₂ O ₃) | 1000 ppm H ₂ | 4 | 4 | 6 | 6 |
| SnO ₂ (In ₂ O ₃) | 1000 ppm SO ₂ | 1 | 2 | 3 | 3 |
| SnO ₂ (Sb ₂ O ₃) | 1000 ppm H ₂ | 2 | 3 | 4 | 5 |
| SnO ₂ (Sb ₂ O ₃) | 1000 ppm SO ₂ | 1 | 2 | 2 | 3 |

Z zaprezentowanych danych wynika, że czułość oznaczeń zależała nie tylko od materiału czułego chemicznie, ale także od temperatury pracy. Zależność funkcyjna między omawianymi wielkościami ma maksimum, które można wyznaczyć doświadczalnie. Materiały czułe chemicznie różnią się temperaturą, w której występuje optymalna czułość oznaczeń. Widać to na przykładzie wyników zamieszczonych w tabeli 3.27 [143]. Efekt ten można wykorzystać do poprawy selektywności oznaczeń wykonywanych rezystancyjnymi czujnikami gazów. Poza tym niejednakowa czułość pozwala mierzyć tym samym urządzeniem stężenia różnych gazów, należy jedynie wybrać odpowiednią temperaturę pracy. Przykładem na to jest sensor wytworzony z Ga₂O₃ [314]. W wymienionych przedziałach temperatury nadaje się on dobrze do pomiaru O₂ (1173÷1273 K), CH₄ (1013÷1053 K), H₂, CO i węglowodorów (773÷923 K).

Tabela 3.27. Porównanie maksymalnej czułości pomiarów CO (1000 ppm) i optymalnej temperatury pracy [143]

| Tlenek metalu | Maksymalna czułość oznaczeń CO 1000 ppm | Optymalna temperatura pracy <i>T</i> K |
|--------------------------------|--|---|
| 1 | 2 | 3 |
| TiO ₂ | 2,7 | 773 |
| V ₂ O ₅ | 1,0 | 573 |
| Cr ₂ O ₃ | 0,9 | 573 |
| MnO ₂ | 1,0 | 773 |

| 1 | 2 | 3 |
|--------------------------------|------|-----|
| Fe ₂ O ₃ | 4,4 | 573 |
| Co ₃ O ₄ | 0,7 | 573 |
| NiO | 0,6 | 573 |
| Cu ₂ O | 0,9 | 673 |
| ZnO | 12,0 | 673 |
| Ga ₂ O ₃ | 1,4 | 673 |
| GeO ₂ | 1,0 | 673 |
| Y ₂ O ₃ | 3,6 | 773 |
| Nb ₂ O ₅ | 2,1 | 773 |
| MoO ₃ | 1,3 | 773 |
| CdO | 2,2 | 673 |
| In ₂ O ₃ | 23,0 | 623 |
| SnO ₂ | 22,0 | 573 |
| Sb ₂ O ₅ | 0,1 | 673 |
| La ₂ O ₃ | 3,2 | 773 |
| Ta ₂ O ₅ | 1,2 | 773 |
| WO ₃ | 1,9 | 573 |
| PbO | 1,0 | 673 |
| Bi ₂ O ₃ | 0,9 | 573 |
| CeO ₂ | 1,2 | 673 |

Czułość pomiarów S jest zdefiniowana jako stosunek $S = R_g/R_p$, gdzie R_g i R_p oznaczają rezystancję materiału czułego chemicznie w powietrzu czystym lub zawierającym badany gaz.

Warunki termiczne można z powodzeniem wykorzystać do skracania lub wydłużania czasu odpowiedzi rezystorów czułych chemicznie. Wymieniona wielkość oznacza czas potrzebny do osiągnięcia przez czujnik 90% wartości różnicy między sygnałem końcowym i początkowym. Opinię tę dobrze uzasadnia przykład sensorów, w których zastosowano TiO₂ domieszkowany Cr [315]. Zamieszczone w tabelach 3.28–3.30 dane są czasem odpowiedzi tych urządzeń na 500, 1000 i 1200 ppm O₂, gdy temperatura pracy wynosiła 873, 923, 973, 1023 lub 1073 K. Omawiane czujniki różniły się zawartością Cr w elemencie receptorowo-przetwornikowym. Udział tej domieszki wynosił 0,0, 0,2 lub 0,4% wagowego. Z przedstawionych danych wynika, że wydłużenie czasu odpowiedzi czujnika powodowało zarówno nadmierne obniżenie, jak i podwyższenie temperatury pracy. O charakterze zależności między omawianymi wielkościami decyduje mechanizm działania rezystancyjnych czujników gazów. W niskiej temperaturze dochodzi do spowolnienia dyfuzji, chemisorpcji oraz przemian chemicznych, dlatego sensory reagują na badane gazy wolniej. Podobny efekt występuje w wysokiej temperaturze. W tym przypadku desorpcja produktów pośrednich przemian chemicznych jest tak szybka, że nie mogą one uczestniczyć w generowaniu sygnału elektrycznego w półprzewodniku. Takie uzasadnienie omawianej zależności potwierdzają wyniki pomiarów O₂, do których użyto sensora zbudowa-

nego z SrTiO_3 z domieszką Fe. O czasie odpowiedzi tego urządzenia na badany gaz decydowały:

- zjawiska na powierzchni elementu receptorowo-przetwornikowego, gdy temperatura pracy była niska;
- dyfuzja w materiale czułym chemicznie, kiedy stosowano wysoką temperaturę [316].

Tabela 3.28. Porównanie czasów odpowiedzi czystego TiO_2 na O_2 w różnej temperaturze pracy [315]

| Temperatura pracy, K | Czas odpowiedzi t , s TiO_2 na 500 ppm O_2 | Czas odpowiedzi t , s TiO_2 na 1000 ppm O_2 | Czas odpowiedzi t , s TiO_2 na 1200 ppm O_2 |
|----------------------|---|--|--|
| 873 | 28 | 26 | 28 |
| 923 | 24 | 24 | 14 |
| 973 | 12 | 10 | 10 |
| 1023 | 12 | 10 | 12 |
| 1073 | 10 | 9 | 12 |

Tabela 3.29. Porównanie czasów odpowiedzi domieszkowanego TiO_2/Cr (0,2%) na O_2 , w różnej temperaturze pracy [315]

| Temperatura pracy, K | Czas odpowiedzi t , s TiO_2/Cr (0,2%) na 500 ppm O_2 | Czas odpowiedzi t , s TiO_2/Cr (0,2%) na 1000 ppm O_2 | Czas odpowiedzi t , s TiO_2/Cr (0,2%) na 1200 ppm O_2 |
|----------------------|---|--|--|
| 873 | 23 | 19 | 13 |
| 923 | 16 | 12 | 6 |
| 973 | 6 | 5 | 5 |
| 1023 | – | 6 | 7 |
| 1073 | 12 | 7 | 16 |

Tabela 3.30. Porównanie czasów odpowiedzi domieszkowanego TiO_2/Cr (0,4%) na O_2 , w różnej temperaturze pracy [315]

| Temperatura pracy, K | Czas odpowiedzi t , s TiO_2/Cr (0,4%) na 500 ppm O_2 | Czas odpowiedzi t , s TiO_2/Cr (0,4%) na 1000 ppm O_2 | Czas odpowiedzi t , s TiO_2/Cr (0,4%) na 1200 ppm O_2 |
|----------------------|---|--|--|
| 873 | 21 | 19 | 5 |
| 923 | 16 | 19 | 5 |
| 973 | 5 | 5 | 5 |
| 1023 | – | 9 | 16 |
| 1073 | 16 | 16 | 26 |

Temperaturą elementu receptorowo-przetwornikowego można wpływać na wiele wielkości decydujących o powstawaniu sygnału pomiarowego. Na przykład działanie czujnika lotnych związków organicznych zbudowanego z SnO_2 zawierającego do-

mieszkę Ru było zdominowane przez dyfuzję, gdy temperatura pracy wynosiła 523 K [317]; jej wzrost do 623 K powodował, że dominującą rolę w procesie pomiarowym zaczynały odgrywać zjawiska związane z transportem nośników ładunku elektrycznego w półprzewodniku.

Z wielu prac badawczych wynika, że temperaturę można zaliczyć do czynników, które szczególnie dobrze nadają się do kształtowania cech pomiarowych omawianych urządzeń.

Rezystancyjne czujniki gazów bardzo często są zabezpieczone przed działaniem światła. Ma to uniemożliwić zmianę właściwości materiału czułego chemicznie pod wpływem dodatkowego, niekontrolowanego czynnika zewnętrznego. W technice analitycznej związanej z chemicznie czułymi rezystorami takie podejście do promieniowania elektromagnetycznego nie jest jedyne. Znane są badania, które mają na celu wykorzystanie strumienia fotonów do modyfikacji procesu pomiarowego. Nie jest to łatwe zadanie, ponieważ promieniowanie elektromagnetyczne oddziałuje z elementem receptorowo-przetwornikowym sensora w złożony sposób, co wymaga rozpatrzenia wielu efektów. Przede wszystkim należy zauważyć, że strumień fotonów wpływa na adsorpcję gazów na powierzchni półprzewodnika. Dochodzi do tego na skutek zmiany koncentracji centrów adsorpcyjnych oraz energii aktywacji tego zjawiska. Ponadto promieniowanie elektromagnetyczne zaadsorbowane przez materiał czuły chemicznie powoduje lokalny, krótkozasięgowy wzrost temperatury, który wywołuje desorpcję zgromadzonych w tych miejscach cząsteczek gazów. Fotodesorpcja występuje również podczas aktywowanej przez oświetlenie rekombinacji dziur i elektronów. W zjawisku tym uczestniczą poziomy akceptorowe wygenerowane przez cząsteczki gazów oddziałujących z elementem receptorowo-przetwornikowym. Tego rodzaju rekombinacja wpływa na koncentrację swobodnych nośników ładunku elektrycznego, co prowadzi do zmniejszenia lub zwiększenia przewodnictwa elektrycznego sensora. Strumień fotonów generuje również wakansje tlenowe. Przyczynia się także do zmian w obsadzie elektronowej lub dziurowej defektów, zwiększenia koncentracji swobodnych nośników elektryczności, zmniejszenia bariery potencjałów między ziarnami półprzewodnika w następstwie zgromadzonego tam ładunku oraz do indukcji stanów wzbudzonych w półprzewodniku. Efekty powstające na skutek oddziaływania fal elektromagnetycznych z elementem receptorowo-przetwornikowym są na tyle duże, że mogą być wykorzystane do kontrolowanej ingerencji w proces powstania sygnału pomiarowego. Promieniowanie elektromagnetyczne stosowane w rezystancyjnych czujnikach gazów nie może być dowolne. Przede wszystkim musi aktywować zjawiska odpowiedzialne za działanie omawianych urządzeń. Poza tym powinno być tak dobrane, aby w czasie pomiarów nie dochodziło do trwałego uszkodzenia materiału czułego chemicznie. Oświetlenie elementu receptorowo-przetwornikowego bardzo często przyczynia się do wytworzenia defektów strukturalnych w krystalitach półprzewodnika. Wywołane w ten sposób zakłócenia sieci krystalicznej mają krótki zasięg i są odwracalne. Pomimo to ich wpływ na właściwości pomiarowe sensora może być znaczący i długotrwały, dlatego powinien być uwzględniony przy powstawaniu

sygnału pomiarowego. Wspomaganie procesu pomiarowego promieniowaniem elektromagnetycznym ma istotne znaczenie dla czasu odpowiedzi i regeneracji czujnika, a przede wszystkim dla szybkości, z jaką ona zachodzi. Po zakończonym pomiarze i wyłączeniu oświetlenia elementu receptorowo-przetwornikowego ważną rolę odgrywają procesy relaksacyjne, które mogą wydłużyć czas niezbędny do odtworzenia stanu początkowego czujnika. Procesy te ulegają znacznemu przyspieszeniu po zastosowaniu wygrzewania materiału czułego chemicznie. Wysoka temperatura wyraźnie ułatwia osiągnięcie parametrów sprzed oznaczeń.

Nie tylko półprzewodnik absorbuje promieniowanie elektromagnetyczne podczas pomiarów. Strumień fotonów pochłaniają również zaadsorbowane cząsteczki badanych gazów. Dla powstawania sygnału pomiarowego istotne jest, że molekuly niektórych substancji pod wpływem fal elektromagnetycznych ulegają fotodysocjacji. Wytworzone na skutek tej przemiany produkty charakteryzują się dużą aktywnością chemiczną, dlatego są w stanie wywołać mierzalne zmiany przewodnictwa elektrycznego elementu receptorowo-przetwornikowego sensora. Oznacza to, że promieniowaniem elektromagnetycznym można wpływać na sygnał pomiarowy generowany w sensorze zarówno przez zjawiska zachodzące w półprzewodniku, jak i w zaadsorbowanym gazie. Efekty spowodowane przez fale elektromagnetyczne podczas procesu pomiarowego zależą nie tylko od natężenia promieniowania. Istotne znaczenie ma także temperatura pracy sensora, ciśnienie cząsteczkowe badanych gazów oraz stopień zużycia elementu receptorowo-przetwornikowego.

Istnieje wiele przesłanek pozwalających przypuszczać, że rezystory czule chemicznie oświetlone odpowiednim promieniowaniem będą użyteczne w pomiarach gazów. Istotną zaletą fotoaktywacji półprzewodnikowych sensorów gazów jest możliwość wykonywania pomiarów w temperaturze pokojowej. W takich warunkach mierzy się na przykład stężenie:

- CO i O₂ [318], NO₂ [319], trichloroetyleny oraz acetonu [320] za pomocą SnO₂;
- CO i NO₂ z użyciem In₂O₃ [321];
- O₃ z zastosowaniem InO_x [322].

Interesująca zaleta pojawiła się w czujnikach, w których zastosowano promieniowanie nadfioletowe. Absorpcja fal z tego zakresu przeciwdziałała zatruceniu półprzewodnika przez niektóre gazy. Właściwość ta nabiera szczególnej wagi, gdy oznaczenia odbywają się w stosunkowo niskiej temperaturze.

Pomiary rezystancyjnymi czujnikami gazów mogą mieć charakter statyczny lub dynamiczny. W pierwszej metodzie cząsteczki badanych gazów dostają się do powierzchni elementu receptorowo-przetwornikowego przez dyfuzję. Taki sposób dochodzenia do kontaktu fizycznego między molekułami oznaczanej substancji i materiałem czułym chemicznie nie wymaga urządzeń wymuszających przepływ gazów. Ujemną konsekwencją wykorzystywania zjawiska dyfuzji w procesie pomiarowym jest długi czas reakcji czujnika na zmiany składu i stężenia badanych substancji. Metoda dynamiczna pozbawiona jest przynajmniej częściowo tej wady, ponieważ sensor jest umieszczony w trakcie pomiarów w strumieniu analizowanych gazów. Ich prze-

plyw jest wymuszony pompką. Komplikuje to w pewnym stopniu układ pomiarowy, szczególnie pod względem jego rozmiarów oraz zapotrzebowania na energię elektryczną. Badania eksploatacyjne rezystancyjnych czujników gazów wykazały, że przepływem gazów można wpływać na jakość pracy czujnika [323]. Stwierdzono na przykład, że najbardziej rzetelne wyniki uzyskuje się dla przepływów ustabilizowanych.

Kolejnym czynnikiem pozwalającym wpływać na efektywność działania czujników rezystancyjnych jest skład chemiczny gazu nośnego. Szczególnie ważne jest uwzględnienie zawartości tlenu w mieszaninie oddziałującej z elementem receptorowo-przetwornikowym. W przypadku czujników zbudowanych z SnO_2 duże stężenie tego składnika gazu nośnego wywoływało skrócenie czasu regeneracji sensora, zmniejszenie bazowego przewodnictwa elektrycznego elementu receptorowo-przetwornikowego, poszerzenie zakresu dynamicznego oraz liniowości wskazań. Ponadto tlen w gazie nośnym powodował znaczne zmniejszenie czułości oznaczeń niektórych gazów, np. H_2 [324]. Warto zauważyć, że taki efekt nie wystąpił w przypadku pomiarów CH_4 . Z doniesień literaturowych wynika, że składem gazu nośnego można wpływać na selektywność oznaczeń.

3.4.8. Zależność cech pomiarowych rezystancyjnych czujników gazów od zastosowanego trybu pracy

Konstrukcja czujników rezystancyjnych umożliwia pomiar gazów w różny sposób. W większości używanych obecnie sensorów element receptorowo-przetwornikowy jest utrzymywany podczas pomiarów w stanie ustalonym. Innymi słowy – parametry pracy tych urządzeń, na przykład temperatura chemicznie czułego materiału, napięcie przyłożone do elektrod, natężenie przepływu oznaczanego gazu itd., mają stałą wartość. Wyznaczona jest ona na podstawie badań optymalizacyjnych. Taki tryb działania czujnika pozwala osiągnąć dobrą dokładność i powtarzalność wyników pomiarów, ale przyczynia się do utraty wielu informacji o oznaczanych substancjach, które są niezbędne w analizach jakościowych i ilościowych. Z tego powodu prowadzone są badania nad innymi sposobami pracy chemicznie czułych rezystorów, w których to element receptorowo-przetwornikowy znajduje się w stanie nieustalonym (przejściowym). Ten alternatywny tryb pracy sensora polega na ciągłym lub quasi-ciągłym pomiarze określonej cechy elementu receptorowo-przetwornikowego, np. przewodnictwa elektrycznego lub rezystancji, gdy warunki oznaczeń zmieniają się zgodnie z przyjętym algorytmem. Liczne doświadczenia dowodzą, że pomiary dynamiczne pozwalają otrzymać informacje, które umożliwiają rozpoznawanie określonych mieszanin gazów, a także wyznaczenie stężeń substancji wchodzących w ich skład.

W rezystancyjnych czujnikach gazów stan nieustabilizowany uzyskuje się różnymi sposobami. Do najbardziej skutecznych, a zarazem rozpowszechnionych, metod zalicza się modulację termiczną [325–328]. Jej przydatność do celów pomiarowych wynika z tego, że maksymalna czułość oznaczeń gazów przypada najczęściej na różne

wartości temperatury. W związku z tym rezystory czułe chemicznie wykazują odmiennie preferencje pomiarowe, gdy wymieniona wielkość się zmienia. Różnice w czułości oznaczeń są na tyle duże, że pozwalają mierzyć składniki mieszanin gazów w sposób ilościowy. Modulację termiczną wykonuje się najczęściej za pomocą napięcia zasilania grzejnika sensora. Zmiany temperatury w takim trybie pracy sensora mają z reguły charakter periodyczny i mogą przyjmować różną postać, np. okresowo pojawiających się impulsów, funkcji skokowych, piłokształtnych, falowych itd. Do celów analitycznych szczególnie przydatny jest przebieg sinusoidalny.

Modulacja elektryczna w rezystancyjnych czujnikach gazów opiera się na zmianach napięcia przyłożonego do elektrod sensora. W zależności niektórych wielkości elektrycznych, np. impedancji, od częstotliwości tych zmian zawarta jest informacja o przewodnictwie elektrycznym, zgromadzonym ładunku, wytworzonych dipolach, stałej dielektrycznej elementu receptorowo-przetwornikowego. Gazy mogą wpływać na każdą z tych wielkości, dlatego modulacja elektryczna pozwala uzyskać dane o atmosferze otaczającej czujnik. Pomiar, w których wykorzystuje się modulację elektryczną, mogą być wykonywane na różnym poziomie metrologicznym. Najmniej skomplikowane opierają się na wyznaczeniu charakterystyk zmiennoprądowych. Do najbardziej złożonych zalicza się natomiast spektroskopię impedancyjną oraz admitycyjną. Negatywną konsekwencją stosowania modulacji elektrycznej jest komplikacja układu pomiarowego, ponieważ w takim trybie pracy niezbędne jest użycie generatorów zmiennego napięcia. W omawianych urządzeniach wykorzystuje się częstotliwości z przedziału od kilku herców do megaherców.

W rezystancyjnych czujnikach gazów zastosowanie znajduje również modulacja chemiczna. Bazuje ona na szybkich, periodycznych zmianach stężeń gazów kontaktujących się z elementem receptorowo-przetwornikowym sensora. W praktyce polega to na cyklicznym wykonywaniu trzech czynności: wprowadzenie badanych substancji w otoczenie czujnika, ich usunięcie, a następnie zastąpienie gazami referencyjnymi. Efektywność modulacji chemicznej zależy od czasu trwania wymienionych etapów i od składu mieszaniny odniesienia. Czas trwania oraz sposób wykonania poszczególnych etapów może być różny, np. pulsacyjny. Modulacja chemiczna wzbudza zainteresowanie w technice sensorowej, ponieważ umożliwia przetworzenie informacji chemicznej na mierzalny sygnał elektryczny w sposób nieskomplikowany. W procesie tym główną rolę odgrywa zjawisko adsorpcji i desorpcji. Informacje o analizowanych gazach zawarte są przede wszystkim w zależności odpowiedzi czujnika od czasu. Poszczególne etapy procesu pomiarowego wykonywane są z określoną częstotliwością. W takim trybie pracy element receptorowo-przetwornikowy znajduje się w stanie nieustalonym, ponieważ proces dochodzenia do równowagi po każdej wykonanej operacji jest dłuższy niż czas trwania kolejnych etapów modulacji chemicznej. Uzyskane metodą skanowania dane mogą być analizowane bezpośrednio lub przez wyznaczone na ich podstawie zależności. Na przykład stężenie gazu można wyznaczyć na podstawie nachylenia funkcji liniowej zmian przewodnictwa elektrycznego od czasu, gdy otoczenie gazowe sensora podlegało kontrolowanej wymianie [329].

W omawianych urządzeniach stany nieustalone tworzą się nie tylko na skutek wymienionych modulacji. Na przykład wielu reakcjom chemicznym występującym podczas procesu powstawania sygnału pomiarowego towarzyszą jednocześnie zmiany temperatury i rezystancji elementu receptorowo-przetwornikowego. Z pomiarów tych dwóch wielkości można utworzyć zestaw danych (ΔT , ΔR), które zawierają informacje o gazach znajdujących się w otoczeniu czujnika.

Stosowanie dynamicznego trybu pracy jest korzystne z kilku powodów. Przede wszystkim zapewnia on lepszą selektywność oznaczeń w porównaniu z oznaczeniami wykonywanymi w stanach ustalonych. Ograniczony jest na przykład wpływ pary wodnej na wyniki pomiarów. Ponadto w dużym stopniu rozwiązany jest problem dryftu sygnału pomiarowego oraz zakłóceń pochodzących od szumów.

4. CZUJNIKOWE MATRYCE DO POMIARU GAZÓW

4.1. Zasada działania czujnikowej matrycy pomiarowej

Cechą charakterystyczną rezystancyjnych czujników gazów jest nieselektywny sposób działania, w bardzo poważnym stopniu ograniczający obszar zastosowań omawianych urządzeń. Cecha ta jednak może być przydatna w instrumentach służących do identyfikacji określonych mieszanin gazów oraz do wyznaczania stężenia składników, z których są one utworzone. Podstawowym elementem w tego typu przyrządach jest matryca pomiarowa. Wchodzące w jej skład sensory pracują niezależnie od siebie, tzn. są autonomicznymi jednostkami pomiarowymi. Wyniki ich oznaczeń podlegają jednak wspólnej analizie. Zasada działania matrycy czujnikowej opiera się na tym, że każdy z badanych gazów przyczynia się do zmiany przewodnictwa elektrycznego poszczególnych sensorów. W związku z tym w odpowiedziach czujników znajdują się informacje nie o jednym, ale o wielu składnikach analizowanych mieszanin gazów. Działające w taki sposób urządzenia można zastosować w technice pomiarowej pod warunkiem, że ich odpowiedzi na oznaczane substancje będą się różniły.

W omawianych zestawach czujników informację analityczną otrzymuje się przez odpowiednio dobrane:

- sensory;
- parametry pracy;
- metody analizy danych pomiarowych.

4.2. Czynniki decydujące o zastosowaniu sensorów w matrycach czujnikowych

Matryce mogą się składać z różnej liczby czujników. W najprostszych układach występują dwa sensory – pomiarowy i referencyjny. Urządzenia te umożliwiają wykonywanie oznaczeń metodą różnicową. Taki sposób pomiaru pozwala zrekompenzować wpływ wielu niekorzystnych czynników, np. wahań temperatury, zmian natężenia przepływu analizowanych prób, procesów starzeniowych, a także udziału w sygnale pomiarowym substancji innych niż mierzone.

Potencjał pomiarowy matryc czujnikowych zależy od liczby zastosowanych sensorów, ponieważ każde z tych urządzeń jest źródłem informacji. Należy jednak pamiętać, że zbyt duża liczba czujników komplikuje proces obliczeniowy, kalibrację, kontrolę dryftu oraz korektę wskazań. Z tego powodu osłabiona jest wiarygodność pomiarowa matrycy czujnikowej. Ważne są również problemy wynikające z wielkości czujników. Sensory

wytwarzane w tradycyjnych technologiach są stosunkowo duże, dlatego w matrycach czujnikowych muszą być one upakowane. Taki sposób postępowania, oprócz zalet, tzn. zmniejszenia wymiarów, powoduje istotne problemy. Perturbacje pomiarowe wynikają przede wszystkim z niedostatecznego zaizolowania termicznego grzejników wchodzących w skład umieszczonych blisko siebie sensorów [330]. Zakłócenia występowały w postaci niekontrolowanych zmian temperatury elementu receptorowo-przetwornikowego, co wpływało negatywnie na wyniki pomiarów. Tego rodzaju kłopoty stwierdzono na przykład w matrycach do pomiaru CO, które były zbudowane z SnO₂ domieszkowanego Pt [331]. Błąd pomiarowy wynikający z bliskiego sąsiedztwa niezbyt dobrze zaizolowanych 15 czujników oszacowano na 10%, dlatego podczas projektowania matryc czujnikowych dużą wagę przywiązuje się do metod pozwalających wybierać sensory nie tylko pod względem właściwości, ale także ich liczby [332–335].

Z powodu wymienionych problemów w technice czujnikowej dużą wagę przywiązuje się do miniaturyzacji matryc czujnikowych. W pracach poświęconych temu zagadnieniu bardzo przydatne są technologie planarne [336] oraz mikromechanika krzemowa [337–339]. Metody stosowane obecnie w przemyśle półprzewodnikowym umożliwiają produkcję sensorów o powierzchni aktywnej około $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ [337]. Zestaw ośmiu rezystorów czułych chemicznie (2×4) zajmuje natomiast na wspólnym podłożu powierzchnię $2 \times 4 \text{ mm}^2$. Przy tak małych wymiarach moc zużywana na ogrzanie elementu receptorowo-przetwornikowego do temperatury 673 K wynosi 9 mW. Dla rozwoju matryc czujnikowych duże znaczenie ma mikromechanika krzemowa. Wykonane w tej technologii podłoża w postaci cienkich dielektrycznych membran dielektrycznych odznaczają się bardzo małą pojemnością cieplną, dlatego matryca kilkusetstopniową temperaturę pracy osiąga w 10 ms. Bardzo szybko zachodzi również jej schładzanie. Mała bezwładność termiczna jest dużą zaletą omawianych zestawów czujnikowych, szczególnie wtedy, gdy pracują one w trybie nieustalonym.

Jak wspomniano wcześniej, od sensorów używanych w matrycach wymagane jest przede wszystkim zróżnicowanie w odpowiedziach na te same substancje. Warunek ten można spełnić w różny sposób, ponieważ mechanizm działania rezystancyjnych czujników gazów zależy od wielu czynników. Pozwalają one modyfikować właściwości omawianych urządzeń w zależności od postawionych wymagań pomiarowych. Ogólnie rzecz ujmując, czujniki wchodzące w skład matryc różnią się najczęściej:

- materiałami, z których zbudowany jest element receptorowo-przetwornikowych (dotyczy to przede wszystkim półprzewodników, domieszek i katalizatorów);
- grubością oraz strukturą wewnętrzną warstw czułych chemicznie;
- elektrodami, a przede wszystkim ich konfiguracją, kształtem, wymiarami, a także materiałem, z którego są zbudowane;
- konstrukcją;
- elementami pomocniczymi, np. filtrami.

Działanie matryc czujnikowych czasami jest wspomagane urządzeniami umożliwiającymi usunięcie wilgoci [340] czy też wzbogacenie [341] lub stabilizację składu chemicznego [342] badanej próby.

4.3. Tryb i parametry pracy matryc czujnikowych

Do uzyskania informacji o chemicznym składzie badanych gazów za pomocą omawianych zestawów czujnikowych wykorzystuje się również tryb i warunki, w jakich te urządzenia mogą pracować. W trakcie pomiarów sensory tworzące matrycę znajdują się w stanie ustalonym lub nieustalonym. W pierwszym przypadku różne odpowiedzi czujników na oznaczane substancje otrzymuje się za pomocą temperatury pracy, która jest dobierana indywidualnie do każdego urządzenia. Przy wyborze tej wielkości przyjmuje się, że poszczególne sensory będą mierzyły przypisane im składniki analizowanej mieszaniny gazów z maksymalną czułością. Taką metodą uzyskuje się zróżnicowane odpowiedzi pomimo nieselektywnego działania czujników. W przypadku niektórych mieszanin można wręcz korzystać z takich samych sensorów. Konieczne jest jednak, aby każdy z czujników pracował w temperaturze odpowiadającej maksymalnej czułości oznaczeń jednego ze składników badanej mieszaniny. Z doniesień literaturowych wiadomo, że takim sposobem można wykonać proste analizy jakościowe i ilościowe [343].

Do pomiarów w stanach nieustalonych stosuje się najczęściej modulację polegającą na cyklicznych zmianach temperatury lub napięcia elektrycznego przyłożonego do elektrod. Informacje o badanych gazach zawarte są również w geometrycznej postaci funkcji wielkości generowanego sygnału elektrycznego od czasu trwania ekspozycji. Czasami pomiary w stanach nieustalonych opierają się na impulsowym wprowadzaniu badanej próby w otoczenie matrycy.

Odpowiedź tego rodzaju zestawów czujnikowych na analizowane substancje występuje w postaci wielowymiarowego wektora, dlatego konieczne jest powiązanie pracy matrycy z odpowiednią obróbką danych pomiarowych.

4.4. Metody stosowane w analizie danych pochodzących z matryc czujnikowych

Ogólnie rzecz ujmując, dane uzyskane za pomocą matryc czujnikowych mogą być analizowane metodami:

- statystycznymi;
- syntaktycznymi;
- neuronowymi;
- neuronowo-rozmytymi.

Do pomiarów ilościowych mieszanin gazów o znanym składzie chemicznym szczególnie przydatne są narzędzia statystyczne i sieci neuronowe.

Podczas opracowywania wyników pomiarów pochodzących z zestawu czujników ważne miejsce zajmuje wyznaczenie korelacji i regresji. Pierwsza grupa badań ma na celu ocenę współzależności między analizowanymi cechami. Jako miarę współzależ-

ności przyjmuje się kowariancję i współczynniki korelacji. W przypadku matryc czujnikowych analizie korelacyjnej poddawane są przede wszystkim:

- związki występujące między różnymi sensorami;
- odpowiedzi poszczególnych czujników na gazy wzorcowe i oznaczane.

Pierwszy kierunek badań pozwala wybrać urządzenia najmniej skorelowane. Wyniki pochodzące z tych czujników zawierają informacje najbardziej przydatne z analitycznego punktu widzenia. Drugi kierunek badań umożliwia ocenę poprawności sporządzonej analizy. Duże wartości współczynników korelacji między odpowiedziami czujników na wzorcowe i oznaczane gazy świadczą o prawidłowo wykonanych pomiarach.

Teoria regresji znajduje powszechne zastosowanie w analizie danych uzyskanych z matryc czujnikowych, ponieważ umożliwia otrzymanie informacji o składzie ilościowym kilkukomponentowych mieszanin gazów. Do wyznaczenia stężeń badanych składników konieczne jest sformułowanie funkcji regresji, będącej matematycznym przyporządkowaniem średnich wartości zmiennej zależnej konkretnym wartościom zmiennej niezależnej. Do pierwszej grupy zmiennych zalicza się najczęściej stężenia gazów tworzących badaną mieszaninę. Zmiennymi niezależnymi są mierzone wielkości, np. rezystancja, natężenie prądu, spadek napięcia na rezystorze referencyjnym itd.

Sformułowanie funkcji regresji dla pomiarów wykonywanych matrycami czujnikowymi nie należy do łatwych zadań. Trudności wynikają z braku precyzyjnego, matematycznego opisu odpowiedzi sensorów na badane mieszaniny gazów. Jak już wspomniano, zależność przewodnictwa elektrycznego czujnika rezystancyjnego od stężenia oznaczanej substancji, która występuje w otoczeniu gazów nieoddziałujących z elementem receptorowo-przetwornikowym dobrze opisuje funkcja potęgowa

$$G = a C^b, \quad (4.1)$$

gdzie: G – przewodnictwo elektryczne, C – stężenie oznaczanego gazu, a – współczynnik związany z badaną substancją, b – stała charakterystyczna dla danego sensora.

Formułę (4.1) uzyskano metodą empiryczną. Liczne doświadczenia dowodzą, że może być ona stosowana do wyznaczania stężeń pojedynczych gazów. Muszą być jednak spełnione następujące warunki:

- na wyniki pomiarów nie wpływają inne substancje;
- sygnały elektryczne generowane przez cząsteczki oznaczanego gazu są powyżej poziomu szumów i poniżej stanu nasycenia wynikającego ze zjawiska adsorpcji i ograniczonej liczby centrów aktywnych na powierzchni półprzewodnika i katalizatora.

Matematyczny opis odpowiedzi rezystancyjnych czujników ulega znacznemu skomplikowaniu, gdy na właściwości tych urządzeń wpływa kilka gazów jednocześnie. Rozwiązanie tego problemu staje się łatwiejsze, gdy stężenia substancji oddziałujących z elementem receptorowo-przetwornikowym są względnie małe, a adsorpcja jest

typu Freundlicha. W takim przypadku można przyjąć, że zależność przewodnictwa elektrycznego G materiału czułego chemicznie od stężenia $C_1 \dots C_n$ poszczególnych składników oznaczanej mieszaniny ujmuje następujące równanie

$$G = a_0 + a_1 C_1^b + a_2 C_2^b + \dots + a_n C_n^b, \quad (4.2)$$

w którym: a_0 – przewodnictwo elektryczne sensora znajdującego się w czystym powietrzu, $a_1 \dots a_n$ – współczynniki związane z danym sensorem i kolejnymi gazami, b – stała charakterystyczna dla czujnika.

Jeżeli stężenia poszczególnych substancji są małe, to słuszne jest uproszczenie

$$X_i = C_i^b. \quad (4.3)$$

Po takiej transformacji równanie (4.2) przyjmie postać

$$G = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 + \dots + a_n X_n. \quad (4.4)$$

W związku z tym odpowiedź matrycy składającej się z m czujników, która jest poddana na działanie n gazów jednocześnie, przy założeniu, że wartości ich stężenia są małe, opisuje następujący układ równań:

$$\begin{aligned} G_1 &= a_{10} + a_{11}X_1 + a_{12}X_2 + \dots + a_{1n}X_n, \\ G_2 &= a_{20} + a_{21}X_1 + a_{22}X_2 + \dots + a_{2n}X_n, \\ &\vdots \\ G_m &= a_{m0} + a_{m1}X_1 + a_{m2}X_2 + \dots + a_{mn}X_n. \end{aligned} \quad (4.5)$$

W zapisie macierzowym układ (4.5) przyjmuje postać

$$\mathbf{G} = \mathbf{A}\mathbf{X} + \mathbf{A}_0, \quad (4.6)$$

gdzie:

$$\mathbf{G} = \begin{pmatrix} G_1 \\ G_2 \\ \vdots \\ G_m \end{pmatrix} \quad \mathbf{A} = \begin{pmatrix} a_{11}, a_{12}, \dots, a_{1n} \\ a_{21}, a_{22}, \dots, a_{2n} \\ \vdots \\ a_{m1}, a_{m2}, \dots, a_{mn} \end{pmatrix} \quad \mathbf{X} = \begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \\ \vdots \\ X_m \end{pmatrix} \quad \mathbf{A}_0 = \begin{pmatrix} a_{10} \\ a_{20} \\ \vdots \\ a_{m0} \end{pmatrix}.$$

Jeżeli matryca czujników jest zbudowana z sensorów działających w sposób specyficzny, to macierz \mathbf{A} można zapisać w następującej formie (4.7):

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} a_{11}, 0, \dots, 0 \\ 0, a_{22}, \dots, 0 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ 0, 0, \dots, a_{mm} \end{pmatrix}. \quad (4.7)$$

W praktyce taki przypadek jest bardzo rzadko spotykany, ponieważ rezystancyjne czujniki gazów z reguły nie mają wymienionej cechy, dlatego w macierzy \mathbf{A} niezerowe elementy występują również poza przekątną.

Z liniowego charakteru zależności (4.2) wynika, że korzystając z rachunku macierzowego, można wyznaczyć stężenia n składników mieszaniny gazów na podstawie zmierzonych zmian przewodnictwa elektrycznego m czujników tworzących macierzę pomiarową. Konieczne jest jednak spełnienie dwóch wymagań:

- $m \geq n$;
- odpowiedź żadnego z sensorów wchodzących w skład macierzy nie może być liniową kombinacją sygnałów pochodzących z pozostałych czujników.

Występującą w równaniu (4.6) macierz \mathbf{A} oblicza się na podstawie wyników pomiarów kalibracyjnych z następującej zależności:

$$\mathbf{A} = (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^T \mathbf{G}, \quad (4.8)$$

w której: T symbolizuje transpozycję.

Do oszacowania parametrów regresji a_{ij} stosuje się klasyczną metodę najmniejszych kwadratów. Warto nadmienić, że obliczenie wyrażenia $\mathbf{X}^T \mathbf{X}$ może sprawić trudności, ponieważ odpowiedzi sensorów są bardzo często zmiennymi skorelowanymi.

W metodach regresyjnych kłopoty z obliczeniami nie należą do rzadkości. Istniejące problemy można stosunkowo łatwo rozwiązać, gdy pomiary dotyczą małych stężeń kilku gazów. W takim przypadku, jak już wspomniano, bardzo przydatna jest linearyzacja sygnału pomiarowego na etapie wstępnego przetwarzania danych, zamiana zmiennych, a następnie wykonanie obliczeń za pomocą rachunku macierzowego. Trudności obliczeniowe znacząco komplikują się, gdy analizowane są złożone mieszaniny gazów. Ilościowy pomiar takich skomplikowanych pod względem składu chemicznego kompozycji wymaga zastosowania metod numerycznych ściśle powiązanych z techniką komputerową. Utrudnia to realizację procesu pomiarowego. Metoda wielowymiarowej regresji liniowej jest używana do oznaczeń mieszanin, w których liczba oznaczanych składników nie przekracza 4. Praktyczne wykorzystanie różnych odmian wielowymiarowej regresji liniowej jest ograniczone, ponieważ rezystancyjne czujniki gazów:

- nie odpowiadają proporcjonalnie na stężenia badanych substancji;
- w omawianych sensorach nie obowiązuje zasada superpozycji, tzn. sygnał wyjściowy z czujnika nie jest w szerokim przedziale stężeń sumą sygnałów generowanych przez poszczególne substancje tworzące analizowaną mieszaninę.

Z wymienionych powodów podczas wyznaczania względnie dużych stężeń gazów występujących jednocześnie w otoczeniu czujnika korzysta się z nieliniowych metod analizy danych, np. nieliniowej regresji, nieliniowej metody najmniejszych kwadratów cząstkowych.

W ilościowych pomiarach składników mieszanin złożonych, które są wykonywane matrycami czujnikowymi, bardzo interesujące rezultaty otrzymuje się po zastosowaniu sztucznych sieci neuronowych. Inspiracją do stworzenia tego rodzaju systemów obliczeniowych były wyniki badań prowadzonych nad układami nerwowymi istot żywych. Pierwsze prace w tej dziedzinie zostały opublikowane przez W.S. McCullocha i W. Pittsa w 1943 roku. Zaproponowano w nich model neuronu, który był prostym procesorem wykonującym podstawowe operacje logiczne.

Sztuczna sieć neuronowa to układ składający się z wielu pojedynczych jednostek przetwarzających informacje. Przez analogię do organizmów żywych procesory te nazywa się neuronami. W omawianym systemie połączone są one wiązaniami o różnej sile. Tworzy się tym samym zróżnicowany wewnętrznie układ – sieć. Każdemu połączeniu przypisuje się parametr określany jako waga synaptyczna. Jego wstępną wartość zakłada się na początku procesu konstruowania sieci. W trakcie uczenia wielkość ta podlega automatycznej modyfikacji (dopasowaniu).

Ogólnie rzecz ujmując, działanie i -tego neuronu sieci polega na:

- pobraniu skorygowanych sygnałów wejściowych o wartościach x_j , gdzie $j = 1, \dots, N$;
 - zsumowaniu ich z uwzględnieniem wag połączeń w_{ij} ;
 - porównaniu tak otrzymanych wartości z założonym progiem w_{i0} ;
 - wygenerowaniu jednego sygnału wyjściowego y_i .
- Proces ten sprowadza się do wykonania następującej operacji matematycznej:

$$y_i = f(u_i) = \sum w_{ij}x_j + w_{i0}, \quad (4.9)$$

gdzie $f(u_i)$ pełni funkcję aktywacji. Współczynnik w_{ij} , tzn. waga synaptyczna, przyjmuje wartość dodatnią, ujemną lub równą zero. Wpływa tym samym aktywizująco lub hamująco na związany z nimi węzeł sieci.

Właściwości sztucznych sieci neuronowych zależą od:

- zastosowanych neuronów;
- struktury sieci;
- przyjętego algorytmu uczenia.

Istnieje co najmniej kilka modeli neuronów. Do najczęściej stosowanych zalicza się:

- perceptrony;
- sigmoidalne;
- adaline (ADaptive LInear NEurone);
- WTA (Winner Takes All);
- Hebba.

Struktura sieci jest określona przede wszystkim przez:

- liczbę warstw;

- liczbę neuronów w każdej warstwie;
- charakter powiązań wytworzonych między neuronami.

Biorąc to pod uwagę, wyróżnia się sieci:

- jedno- lub wielowarstwowe;
- radialne.

Większość sieci stosowanych w czujnikowych systemach pomiarowych można zaliczyć do jedno- lub wielowarstwowych. W strukturach należących do drugiej grupy wyróżnia się:

- warstwę wejściową przyjmującą odpowiednio wyskalowane dane (z reguły obowiązuje standaryzacja do przedziału $[0, 1]$);
- co najmniej jedną warstwę ukrytą;
- warstwę wyjściową, z której pochodzi ostateczna odpowiedź sieci.

W tego typu układach obliczeniowych duże znaczenie ma liczba warstw ukrytych.

W przypadku czujnikowych systemów pomiarowych, których odpowiedzi na badane substancje trudno opisać formułami matematycznymi, ważne jest, że działanie wielowarstwowych sieci neuronowych można traktować jako aproksymację stochastyczną funkcji wielu zmiennych. Ma ona charakter globalny, ponieważ do odwzorowania danych wejściowych wykorzystuje się wszystkie neurony. Niestety, takie podejście jest dosyć skomplikowane i przede wszystkim czasochłonne, dlatego, jeżeli to możliwe, stosuje się metodę dopasowania wielu pojedynczych funkcji aproksymujących do wartości zadanych w wąskim określonym obszarze przestrzeni wielowymiarowej. W praktyce polega to na tym, że działanie neuronów tworzących warstwę ukrytą opisuje funkcja radialna przyjmująca wartości niezerowe tylko w pobliżu wybranego centrum. Pracujące według takiego mechanizmu sieci neuronowe są nazywane radialnymi. Stosowane są one do klasyfikacji, aproksymacji funkcji wielu zmiennych i predykcji.

Liczba neuronów w sieci zależy od różnych czynników. W warstwie wejściowej i wyjściowej jest ona określona przez wymiar wektorów wejściowych i wyjściowych. W zastosowaniach związanych z matrycami czujnikowymi wymienione wektory tworzą odpowiedzi sensorów i sieci. Liczba neuronów w warstwach ukrytych jest dobierana indywidualnie do każdego zadania. Od trafności tego wyboru zależy wiele cech użytkowych sieci.

Duże znaczenie praktyczne ma również sposób, w jaki neurony połączone są między sobą. Pod tym względem wyróżnia się sieci:

- jednokierunkowe (sygnały przesyłane są tylko w jednym kierunku, tzn. od warstwy wejściowej przez warstwy ukryte do warstwy wyjściowej);
- rekurencyjne, w których występuje sprzężenie zwrotne (przykładem może być sieć Elmana).

W opracowywaniu i stosowaniu sieci neuronowych dużą rolę odgrywa sposób, w jaki są one uczone. Celem tej operacji jest doprowadzenie do wyboru odpowiednich wartości wag, aby przy zadanym wektorze wejściowym uzyskać na wyjściu sieci wartości sygnałów wyjściowych, które z dostateczną dokładnością będą zbliżone do zadanych wartości sygnałów wyjściowych. Do otrzymania tych ostatecznych wielkości słu-

ży kalibracja. W praktyce uczenie sieci polega na iteracyjnym szacowaniu i dobieraniu współczynników wagowych. Taki sposób doboru wartości wag pozwala wytworzyć schemat, według którego będą aktywizowane neurony.

Uczenie sieci odbywa się z nauczycielem (z nadzorem) lub bez nauczyciela (bez nadzoru). Pierwszy tryb polega na adaptacyjnej zmianie wartości wag w taki sposób, aby uzyskany sygnał wyjściowy był jak najbliższy wartości sygnału zadanego (wzorcowego). W uczeniu bez nauczyciela klasyfikacja sygnałów wchodzących na sieć odbywa się bez użycia sygnałów wzorcowych. Wykorzystuje się w tym celu konkurencję neuronów między sobą lub korelację sygnałów uczących.

W praktyce istnieje wiele metod uczenia sztucznych sieci neuronowych. W czujnikowych systemach pomiarowych często korzysta się z algorytmu propagacji wstecznej, dla którego podstawą jest funkcja celu. Najczęściej jest ona zdefiniowana jako suma kwadratów różnic między aktualnymi wartościami sygnałów wyjściowych sieci a wartościami zadanymi. Algorytm propagacji wstecznej polega na aktualizacji wag po każdorazowej prezentacji wzorcowej próbki danych.

Uczenie sieci neuronowej nie jest łatwe. Operacja ta, oprócz stosownej wiedzy, wymaga także pewnego doświadczenia. Problemy stwarza przede wszystkim zatrzymywanie się procesu modyfikacji wag w punktach siodłowych lub w tak zwanych minimach lokalnych, które powstają na skutek nieliniowości wytworzonych przez funkcję aktywacji.

Dla skuteczności uczenia sieci duże znaczenie ma dobór początkowych wartości wag. Nie są znane reguły, zgodnie z którymi dokonuje się takiego wyboru. Najczęściej ma on charakter losowy. Intuicja konstruktora może być, oczywiście, bardzo przydatna.

Dla systemów pomiarowych podstawowe znaczenie ma liczba próbek koniecznych do wykonania operacji uczenia sieci. Wynika to z kilku powodów. Małe zbiory uczące prowadzą do błędnej generalizacji. Z kolei zbyt duża liczba próbek uczących wywołuje zjawisko przewymiarowania, nazywane często przeuczeniem sieci. Należy też podkreślić, że do otrzymania dużego zbioru uczącego konieczne jest wykonanie czasochłonnej kalibracji układu pomiarowego. W praktyce liczba próbek uczących zależy od liczby wag sieci.

Sztuczne sieci neuronowe wzbudzają duże zainteresowanie w układach przeznaczonych do rozpoznawania obiektów. Wynika to z funkcji, jakie mogą one pełnić. Zalicza się do nich: aproksymację, interpolację, klasyfikację, kompresję danych, predykcję, identyfikację, sterowanie oraz asocjację. Sztuczne sieci neuronowe są często brane pod uwagę w pracach związanych z czujnikowymi systemami pomiarowymi, ponieważ umożliwiają wykonywanie analiz zarówno ilościowych, jak i jakościowych. Ponadto w porównaniu z innymi metodami analizy danych:

- są one szybkie w działaniu (wynika to z równoczesnego przetwarzania informacji przez wszystkie neurony);
- wykazują zdolność uczenia się (adaptacji) i generalizacji (to ostatnie określenie oznacza, że potrafią analizować zbiory danych niekompletnych lub nieco odmienne od tych, na których były uczone);

- aproksymują dowolne odwzorowania nieliniowe (cecha szczególnie ważna dla systemów pomiarowych działających na bazie rezystancyjnych czujników gazów);
- są odporne na błędy występujące w niektórych połączeniach (wynika to z dużej liczby połączeń międzyneuronowych).

W analizie danych z matryc czujnikowych stosuje się przede wszystkim jednokierunkowe wielowarstwowe sieci składające się z neuronów typu sigmoidalnego. W literaturze fachowej nazywane są one perceptronami wielowarstwowymi.

Duże zainteresowanie wzbudzają też sieci samoorganizujące się. Występują one w różnych odmianach. Mechanizm ich uczenia opiera się na przykład na konkurencji między neuronami opisywanej regułą Kahonena lub na współzależności między sygnałami, do której stosuje się regułę asocjacji Hebb'a. Na podstawie ostatniego algorytmu tworzone są sieci dokonujące dekompozycji danych według składników głównych (tzw. sieci PCA) oraz sieci dekomponujące dane uczące na składniki niezależne (tzw. sieci ICA). Do analizy danych pomiarowych z matryc czujnikowych użyteczne są sieci samoorganizujące się Sammona. Jak już wspomniano, wyniki zmierzone matrycami czujnikowymi tworzą przestrzeń wielowymiarową. Utrudnia to ich graficzne odwzorowywanie, aby były bardziej zrozumiałe i czytelne dla użytkownika. Samoorganizujące się sieci Sammona umożliwiają zrzutowanie tego rodzaju danych w przestrzeń dwu- maksymalnie trójwymiarową, z jednoczesnym zachowaniem podstawowych cech rozkładu istniejących w przestrzeni wielowymiarowej.

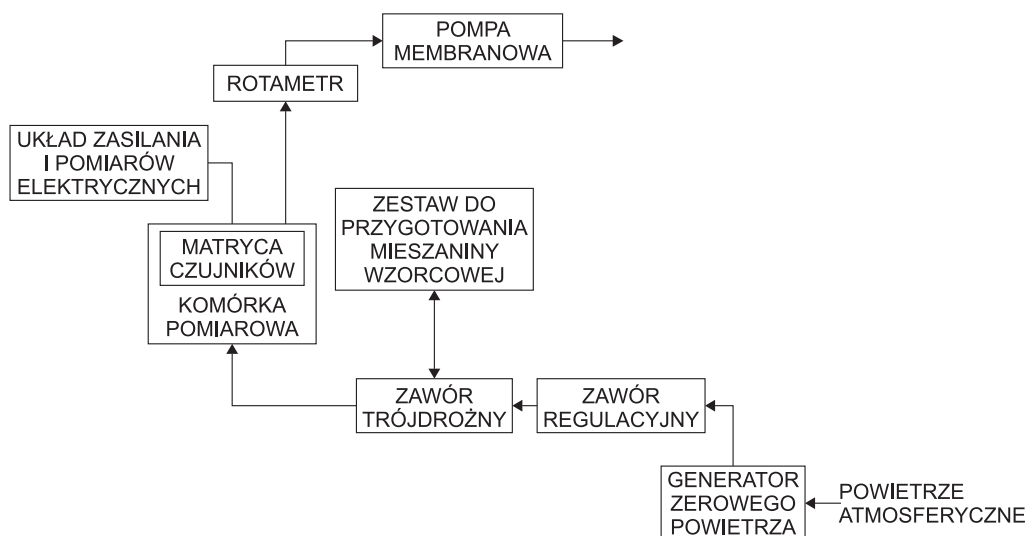
5. POMIARY LOTNYCH ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH MATRYCĄ CZUJNIKÓW TGS

5.1. Aparatura pomiarowa

Odpowiedzi czujników TGS na lotne związki organiczne mierzono aparaturą pomiarową, która składała się z:

- generatora zerowego powietrza;
- zestawu do przygotowywania wzorcowych mieszanin gazów;
- pompki membranowej;
- komórki pomiarowej z matrycą czujników TGS;
- układ zasilania i pomiaru sygnałów elektrycznych.

Schemat blokowy omawianego zestawu przedstawiono na rysunku 5.1.



Rys. 5.1. Schemat blokowy zestawu pomiarowego

Generator zerowego powietrza był produktem japońskiej firmy Horiba. W omawianej pracy urządzenie to służyło do zasysania, sprężania, a następnie usuwania z pobranego powietrza atmosferycznego pary wodnej oraz podstawowych zanieczyszczeń, takich jak: pył, SO₂, NO, NO₂, CO i lotne związki organiczne. Do realizacji wymienionych funkcji korzystano z kompresora bezolejowego oraz zestawu filtrów w postaci pojemników wypełnionych silikazalem, węglem aktywnym, węglanem

wapnia oraz sitami molekularnymi. Wewnątrz generatora powietrza zerowego panowało ciśnienie około 152 kPa. Oczyszczony gaz był wprowadzany do następnego modułu aparatury pomiarowej przez zawór regulacyjno-odcinający, pochodzący z chromatografu firmy Perkin-Elmer. Za tym elementem zainstalowany był szklany zawór trójdrożny. Służył on do ukierunkowywania przepływu strumienia czystego powietrza do komórki pomiarowej zestawu, w którym przygotowywano wzorcowe mieszaniny lub do obu wymienionych części jednocześnie.

Przepływ gazów w omawianej aparaturze był dodatkowo wspomagany pompką membranową. Znajdowała się ona na końcu toru pomiarowego. Do kontroli natężenia przepływu gazów używano rotametrów. Jeden z tych instrumentów umieszczono bezpośrednio przed pompką membranową. Drugi natomiast zainstalowano w zestawie do wytwarzania gazów kalibracyjnych. W wymieniony module, oprócz rotametu, były: podgrzewana wężownica, do odparowywania lotnych związków organicznych, oraz worek tedlarowy, umieszczony w statywie. Ponadto do wytworzenia mieszanin wzorcowych niezbędna była mikropipeta oraz stoper.

Podstawową funkcją komórki pomiarowej było utrzymanie w otoczeniu czujników TGS atmosfery gazowej o określonym składzie chemicznym. Element ten miał postać kolby o objętości 0,5 dm³. Do jego wykonania użyto bardzo dobrego pod względem jakości szkła jenajskiego. Materiał ten nie sorbował i nie reagował chemicznie z analizowanymi substancjami. Komórkę pomiarową wyposażono w trzy króćce. Dwa z nich służyły jako wlot i wylot gazów, przez trzeci wyprowadzone były przewody elektryczne. Ostatni króciec uszczelniono żywicą epoksydową.

Generator zerowego powietrza, zestaw do przygotowywania wzorcowych mieszanin gazów, komórkę pomiarową oraz pompkę membranową połączono rurkami teflonowymi. Zbudowana z tego materiału linia przesyłowa gazów charakteryzowała się dużą odpornością na działanie chemiczne analizowanych gazów. Ponadto na jej powierzchni wewnętrznej nie adsorbowały cząsteczki badanych substancji. Zmniejszono w ten sposób wpływ układu pomiarowego na wyniki oznaczeń.

Wewnątrz szklanej kolby znajdowała się płytka montażowa, do której przylutowano przewody elektryczne oraz sześć sensorów gazów. W ten sposób powstała czujnikowa matryca pomiarowa (rys. 5.2).



Rys. 5.2. Matryca czujników

Do pomiarów lotnych związków organicznych stosowano komercyjne sensory japońskiej firmy FIGARO. Oznaczone są one skrótem TGS (Taguchi Gas Sensor). W badaniach używano czujniki o numerach katalogowych: TGS 800, TGS 822, TGS 824, TGS 825, TGS 880 i TGS 883. Zastosowania proponowane przez firmę FIGARO dla tych urządzeń przedstawiono w tabeli 5.1.

Tabela 5.1. Przykładowe zastosowania badanych czujników TGS

| Numer katalogowy czujnika | Przykładowe zastosowanie |
|---------------------------|---|
| TGS 800 | Detekcja małych (od kilku do kilkunastu ppm) stężeń gazów palnych i wybuchowych, np. CO, H ₂ , par benzyn. Zastosowanie w systemach klimatyzacyjnych i wentylacyjnych w pomieszczeniach zamkniętych i samochodach. |
| TGS 822 | Wykrywanie par alkoholi (100÷5000 ppm) i rozpuszczalników organicznych. Detektory i instalacje alarmowe. |
| TGS 824 | Detekcja amoniaku (30÷300 ppm). Systemy alarmowe, detektory do kontroli ulotu NH ₃ . |
| TGS 825 | Detekcja siarkowodoru (5÷100 ppm). Detektory i systemy alarmowe. |
| TGS 880 | Detekcja małych stężeń (od kilku do kilkunastu ppm) gazów, pary wodnej, substancji zapachowych powstających podczas gotowania. Zastosowanie w kuchenkach mikrofalowych, w systemach wentylacyjnych i klimatyzacyjnych. |
| TGS 883 | Detekcja pary wodnej. Detektory na potrzeby gospodarstw domowych. |

Czujniki TGS wybrano do badań z powodu ich zalet, do których zalicza się:

- niską cenę;
- małe gabaryty;
- długi czas użytkowania (od kilku do kilkunastu lat);
- stosunkowo szybką odpowiedź na oznaczane substancje (do 1 min);
- duży sygnał wyjściowy;
- dobry próg detekcji;
- szeroki zakres pomiarowy;
- stosunkowo dobrą stabilność parametrów pomiarowych.

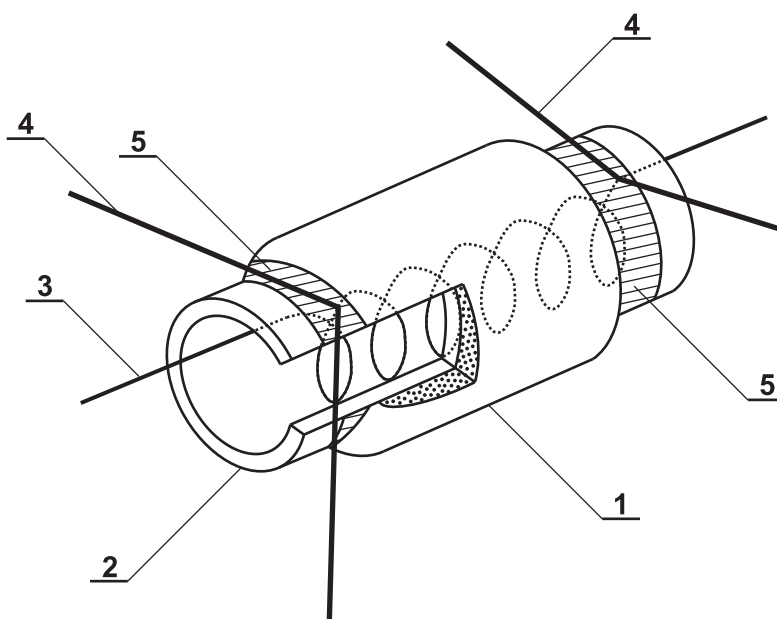
Podczas użytkowania omawianych sensorów brano pod uwagę także ich wady, np.:

- zależność wyników pomiarów od wilgoci i temperatury;
- małą selektywność oznaczeń;
- możliwość uszkodzenia czujnika przez jego kontakt z pyłem, parami krzemu (w tym przypadku dochodzi do nieodwracalnych zmian czułości oznaczeń) i H₂S, SO₂, Cl₂ i HCl (gazy te powodują korozję);
- nagłe, trudne do przewidzenia i wyeliminowania zmiany czułości oznaczeń.

Budowę czujników TGS przedstawiono schematycznie na rysunku 5.3.

Działanie sensorów TGS opiera się na zmianach przewodnictwa elektrycznego SnO₂, które są spowodowane przez badane gazy. Półprzewodnik ten w zależności od przeznaczenia sensora zawierał różne domieszki, przede wszystkim metale szlachetne. Tak spreparowany chemicznie czuły materiał był naniesiony na cienkościennie podło-

że w postaci rurki ceramicznej, o średnicy wewnętrznej około 1 mm, a następnie wypalony w temperaturze $970 \div 1270$ K. Proces ten odbywał się w ściśle określonych warunkach (szczególnie istotna była kontrola zmian temperatury). Do wykonania elementu nośnego użyto Al_2O_3 (alundu), który charakteryzował się bardzo dobrą przewodnością cieplną około 20 W/mK . Na przeciwległych końcach rurki ceramicznej wypalone były złote elektrody. Między nimi wytworzone było napięcie elektryczne o wartości 12 V.



Rys. 5.3. Budowa czujników TGS: 1 – SnO_2 , 2 – rurka alundowa, 3 – grzejnik, 4 – doprowadzenia, 5 – elektroda

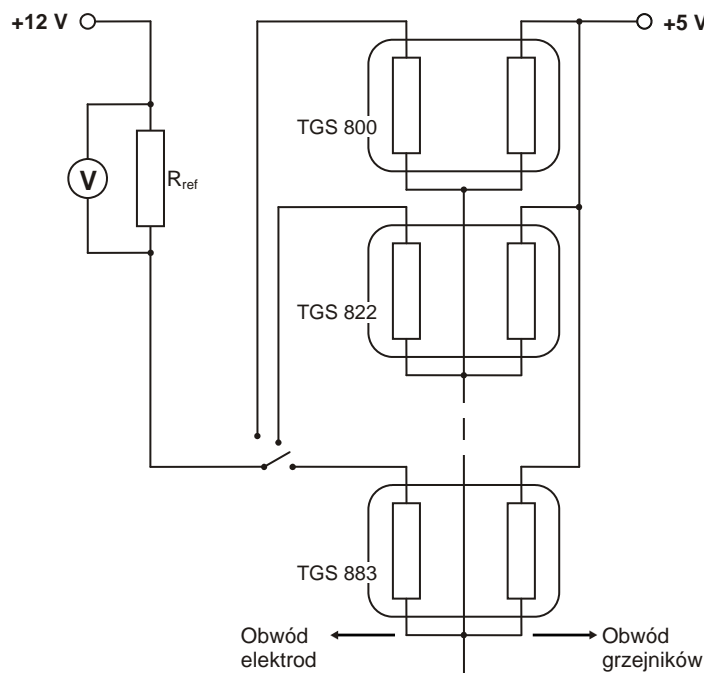
Pomiar lotnych związków organicznych czujnikami TGS był możliwy, gdy temperatura półprzewodnika wynosiła około 623 K. Takie warunki termiczne zapewniał grzejnik umieszczony wewnątrz alundowej rurki. Element ten występował w postaci spirali wykonanej z cienkiego, platynowego lub chromowego drutu oporowego. Jego rezystancja wynosiła kilkadziesiąt omów. Przepływ prądu elektrycznego przez grzejnik powodowało napięcie o wartości 5 V. Do wytworzenia różnicy potencjałów na elektrodach i grzejniku służył zasilacz.

Ze względu na bezpieczeństwo pracy czujniki TGS umieszczone były w plastikowej obudowie wykonanej z Nylonu-66, który odznacza się dużą odpornością na wysokie temperatury i agresywne chemicznie środowisko. Badane gazy dostawały się w bezpośrednie otoczenie sensora przez okienko przykryte podwójną siateczką ze stali nierdzewnej o oczkach rzędu 100 mesh (100 oczek na długości 1 cala). Stanowiła ona skuteczne zabezpieczenie przed zapłonem gazów łatwopalnych. Lotne związki organiczne często należą do tej grupy substancji. Siateczka stabilizowała ponadto strumień

gazu docierającego do powierzchni elementu receptorowo-przetwornikowego czujnika. W tym miejscu warto dodać, że osłona sensora przyczyniała się do powiększenia rozmiarów tego urządzenia, a to z kolei powodowało, że komórka pomiarowa musiała mieć dużą objętość wewnętrzną. W plastikowej obudowie tego urządzenia znajdowały się fabrycznie zamontowane wyprowadzenia (nóżki), do których były zgrzane końcówki grzejnika i wyprowadzenia elektrod.

Czujniki TGS przed właściwymi pomiarami musiały być poddane aktywacji i stabilizacji. Czas trwania tego wstępnego przygotowania wynosił około 1 tygodnia i polegał na wygrzewaniu w atmosferze czystego powietrza. Przyjęto, że sensor osiągnął stan stabilny, gdy jego przewodnictwo elektryczne nie zmieniło się w warunkach laboratoryjnych o więcej niż 5% w czasie miesiąca.

W omawianych badaniach założono, że miarą sygnałów pomiarowych powstających w czujnikach TGS pod wpływem analizowanych substancji będzie spadek napięcia na rezystorze referencyjnym. W związku z tym każdy sensor był połączony z opornikiem, którego rezystancja była dobrana przez producenta, tzn. firmę FIGARO. Różnice potencjałów na poszczególnych rezystorach mierzono za pomocą woltomierza oraz obsługiwanego ręcznie mechanizmu, pozwalającego łączyć wybrany czujnik z miernikiem napięcia. Schemat układu elektrycznego, za pomocą którego wytwarzano różnice potencjałów na elektrodach i grzejniku, a ponadto mierzono sygnały pomiarowe, przedstawiono na rysunku 5.4.



Rys. 5.4. Schemat układu elektrycznego

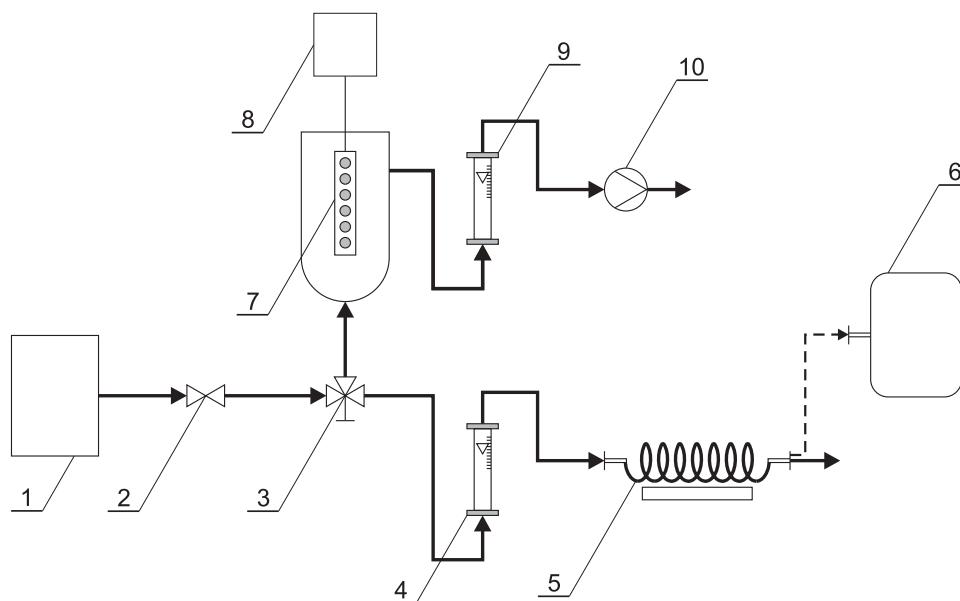
5.2. Procedura pomiarowa

Pomiary odpowiedzi matrycy czujników TGS na lotne związki organiczne były wykonywane według ściśle określonej procedury. Składała się ona z czterech etapów:

- płukania aparatury pomiarowej czystym powietrzem;
- przygotowania wzorcowej mieszaniny gazów;
- pomiaru odpowiedzi czujników na oznaczane substancje;
- czyszczenia aparatury pomiarowej po zakończonej ekspozycji.

5.2.1. Płukanie aparatury pomiarowej

Pomiar sygnałów pomiarowych był zawsze poprzedzony dokładnym płukaniem linii przesyłowej gazów i komórki zawierającej matrycę czystym powietrzem. Ten początkowy etap trwał do momentu, gdy wskazania czujników osiągnęły stałą wartość. Dopiero po spełnieniu tego wymagania w otoczenie czujników TGS wpuszczano wzorcową mieszaninę gazów. Ustawienie aparatury podczas tego etapu przedstawione jest na rysunku 5.5.



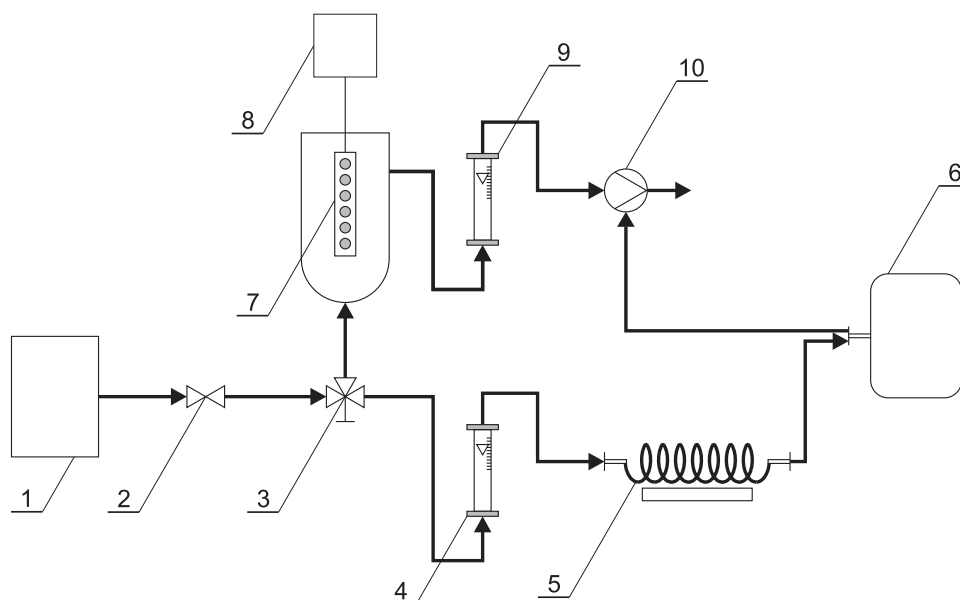
Rys. 5.5. Ustawienie aparatury podczas jej wstępnego płukania:

- 1 – generator zerowego powietrza, 2 – zawór regulacyjny, 3 – zawór trójdrożny, 4 – rotametr,
5 – podgrzewana węzownica, 6 – worek tedlarowy, 7 – komórka pomiarowa z matrycą czujników,
8 – układ zasilania i pomiaru sygnałów elektrycznych, 9 – rotametr, 10 – pompa membranowa

5.2.2. Przygotowanie wzorcowej mieszaniny gazów

Dla jakości pomiarów podstawowe znaczenie miał sposób, w jaki przygotowywano mieszaniny kalibracyjne. W omawianej pracy zastosowano metodę polegającą na odparowaniu określonej ilości oznaczanej substancji w strumieniu czystego powietrza, a następnie na odpowiednim rozcieńczeniu otrzymanej mieszaniny gazów. Do stosowania takiej metody niezbędny był zestaw aparaturowy składający się z rotametr, stopera, płuczki wypełnionej wodą destylowaną, podgrzewanej szklanej wężownicy, worka tedlarowego, pipety, przewodów teflonowych.

Proces wytwarzania mieszanin kalibracyjnych składał się z kilku etapów. Na początku worki tedlarowe, wężownica, a także połączenia teflonowe były kilkakrotnie płukane czystym, suchym powietrzem. Ustawienie aparatury podczas tych czynności schematycznie przedstawiono na rysunku 5.6.

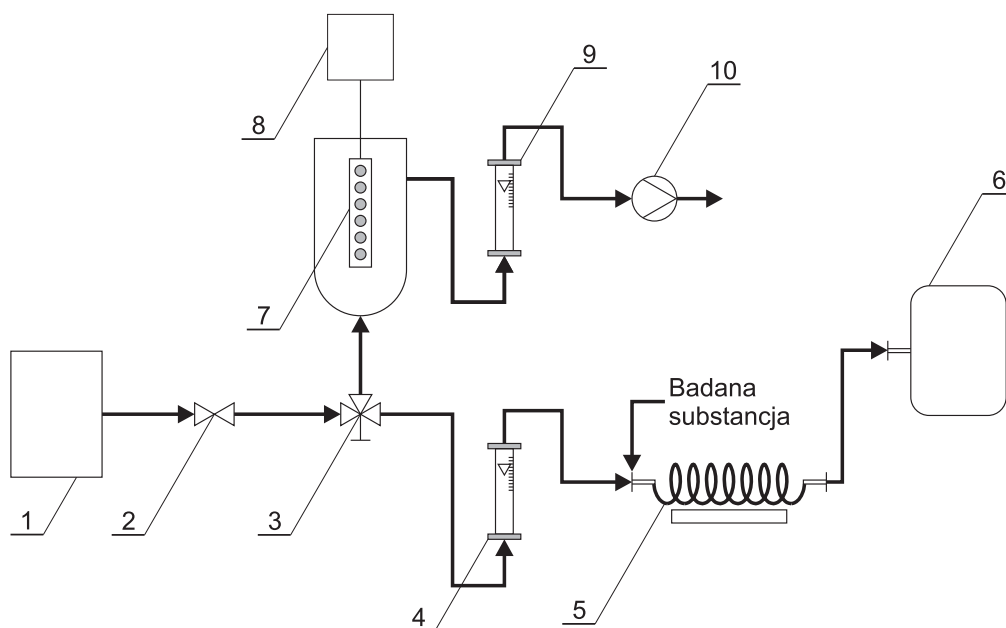


Rys. 5.6. Ustawienie aparatury podczas płukania worków tedlarowych: 1 – generator zerowego powietrza, 2 – zawór regulacyjny, 3 – zawór trójdrożny, 4 – rotametr, 5 – podgrzewana wężownica, 6 – worek tedlarowy, 7 – komórka pomiarowa z matrycą czujników, 8 – układ zasilania i pomiaru sygnałów elektrycznych, 9 – rotametr, 10 – pompa membranowa

Następny etap zaczynał się od pobrania pipetą 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1,0, 1,5, 2,0, 3,0, 4,0 lub 10,0 μl oznaczanej substancji, która znajdowała się w stanie ciekłym. Odmierzoną porcją cieczy przenoszono do szklanej, podgrzewanej wężownicy, która była połączona rurką teflonową z workiem tedlarowym o objętości 12 dm^3 . Po wkropleniu do wężownicy badanej substancji przepuszczano przez nią 10 dm^3 czystego, suchego

powietrza. Gaz ten był pobierany bezpośrednio z generatora. Do wyznaczenia wymienionej objętości powietrza konieczny był pomiar czasu i natężenia przepływu tego gazu. Wielkości te mierzono stoperem i rotametrem. Płynący przez węzownicę strumień powietrza powodował odparowanie znajdującej się w jej wnętrzu porcji cieczy. Wytworzona w ten sposób mieszanina trafiała do worka tedlarowego. Według przedstawionej procedury przygotowywano próby suchego powietrza zawierającego tylko jeden lotny związek organiczny.

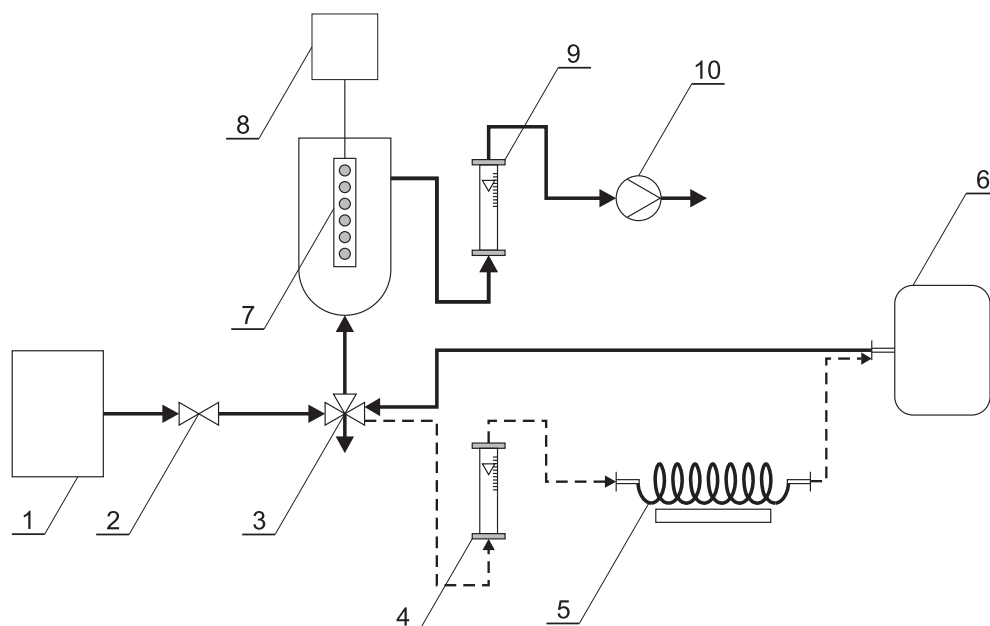
W prezentowanych badaniach nie ograniczono się wyłącznie do tego rodzaju mieszanin. Próby powietrza, w skład których wchodziły dwa lotne związki organiczne i para wodna wytwarzano w podobny sposób, z tą tylko różnicą, że do węzownicy wkraplano nie jedną, ale trzy substancje. Pewną zmianę w procedurze preparacji wprowadzono w przypadku prób powietrza nasyconego parą wodną. W tym przypadku przez węzownicę przepuszczano powietrze, które wcześniej przepłynęło przez płuczkę bełkotkową wypełnioną wodą destylowaną. Według tej metody wytwarzano mieszaniny suchego lub wilgotnego powietrza, które zawierały lotne związki organiczne o stężeniu od kilkudziesięciu do kilkuset ppm. Ustawienie aparatury w czasie tego etapu przedstawiono na rysunku 5.7.



Rys. 5.7. Ustawienie aparatury podczas przygotowywania wzorcowych mieszanin gazów: 1 – generator zerowego powietrza, 2 – zawór regulacyjny, 3 – zawór trójdrożny, 4 – rotametr, 5 – podgrzewana węzownica, 6 – worek tedlarowy, 7 – komórka pomiarowa z matrycą czujników, 8 – układ zasilania i pomiaru sygnałów elektrycznych, 9 – rotametr, 10 – pompa membranowa

5.2.3. Pomiar odpowiedzi czujników

Po ustabilizowaniu się wskazań czujników TGS w ich otoczenie wprowadzano wzorcową mieszaninę gazów. W strumieniu powietrza i par lotnych związków organicznych sensory znajdowały się przez około 4 min. Tak długi czas ekspozycji pozwalał uzyskać wokół matrycy atmosferę gazową o ustalonym składzie chemicznym. Każda z ekspozycji odbywała się w sposób dynamiczny, tzn. sensory znajdowały się w strumieniu gazów. Przyjęto, że natężenie przepływu będzie wynosiło $2 \text{ dm}^3/\text{min}$. Oznaczanie lotnych związków organicznych w strumieniu, a nie w warunkach statycznych, zapewniało lepszą precyzję analiz. Ustawienie aparatury podczas pomiaru sygnału pomiarowego przedstawiono na rysunku 5.8.

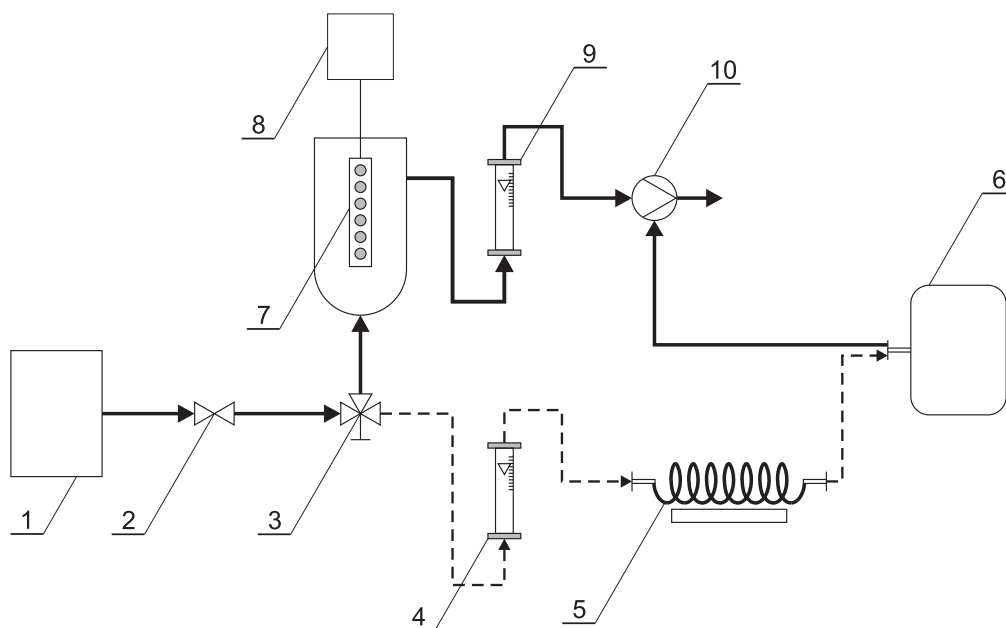


Rys. 5.8. Ustawienie aparatury podczas pomiaru odpowiedzi czujników TGS na badane gazy:
 1 – generator zerowego powietrza, 2 – zawór regulacyjny, 3 – zawór trójdrożny, 4 – rotametr,
 5 – podgrzewana węzownica, 6 – worek tedlarowy, 7 – komórka pomiarowa z matrycą czujników,
 8 – układ zasilania i pomiaru sygnałów elektrycznych, 9 – rotametr, 10 – pompa membranowa

5.2.4. Czyszczenie aparatury pomiarowej po zakończonej ekspozycji

Po zanotowaniu wskazań wszystkich czujników następował ostatni etap procesu pomiarowego. Miał on na celu odtworzenie przewodnictwa elektrycznego omawianych urządzeń. Odniesieniem było natężenie prądu płynącego przez element receptowo-przetwornikowy przed ekspozycją w mieszaninie wzorcowej. Regeneracja sen-

sorów polegała na przepłukiwaniu komórki pomiarowej strumieniem czystego powietrza. Czas trwania tego etapu zależał od stężenia oznaczanych wcześniej substancji i z reguły nie przekraczał kilkunastu minut. Ustawienie aparatury na tym etapie pomiarów przedstawiono na rysunku 5.9.



Rys. 5.9. Ustawienie aparatury podczas jej czyszczenia: 1 – generator zerowego powietrza, 2 – zawór regulacyjny, 3 – zawór trójdrożny, 4 – rotametr, 5 – podgrzewana węzownica, 6 – worek tedlarowy, 7 – komórka pomiarowa z matrycą czujników, 8 – układ zasilania i pomiaru sygnałów elektrycznych, 9 – rotametr, 10 – pompa membranowa

5.3. Jednostki i normalizacja sygnału pomiarowego

Otrzymane za pomocą przedstawionej aparatury wyniki posłużyły do wyznaczenia zależności między generowanymi sygnałami pomiarowymi i stężeniem badanych gazów. Tę ostatnią wielkość wyrażano w ppm, mimo że wymieniona jednostka nie należy do układu SI. O takim wyborze zdecydował cel pracy, zgodnie z którym należało doprowadzić do identyfikacji właściwości związków organicznych wpływających na przewodnictwo elektryczne rezystancyjnych czujników gazów. Przyjęto przy tym założenie, że podstawą do wyciąganych wniosków będzie analiza danych pomiarowych. Jak już napisano w podrozdziale 3.3.8, u podstaw mechanizmu działania chemicznie czułych rezystorów leży oddziaływanie molekuł badanych substancji z powierzchnią elementu receptorowo-przetwornikowego sensora, dlatego generowane

sygnały zależą od liczby cząsteczek gazu znajdującego się w otoczeniu czujnika. Tę ostatnią wielkość można w nieskomplikowany sposób powiązać z ppm. W warunkach normalnych 1 ppm oznacza, że w 1 cm³ gazu znajduje się 2463·10¹³ molekuł. Prosta forma tej relacji ułatwia interpretację wyników pomiarów. Z tego powodu w niniejszej pracy stosowano jednostkę, która nie należy do układu SI. Warto nadmienić, że takie podejście jest często spotykane w literaturze fachowej dotyczącej czujników gazów.

Negatywną cechą sensorów TGS jest dryft sygnału elektrycznego oraz zmiana czułości oznaczeń w czasie. W omawianej pracy postanowiono przynajmniej częściowo ograniczyć wpływ tych efektów na wyniki pomiarów. Korekta polegała na podzieleniu zmierzonej wartości napięcia na rezystorze referencyjnym, gdy sensor znajdował się w otoczeniu wzorcowej mieszaniny gazów, przez wartość napięcia zanotowaną podczas ekspozycji tego urządzenia w strumieniu powietrza zawierającego alkohol etylowy, o stężeniu 236,8 mg/m³. Innymi słowy – analizowany zbiór danych był utworzony nie z bezpośrednich, ale z poddanych normalizacji odpowiedzi czujników. Potrzebne do zrobienia korekty wskazania pomiary wykonywano na początku każdej serii pomiarowej. Przez serię pomiarową należy rozumieć ciąg oznaczeń między kolejnymi włączeniami i wyłączeniami aparatury pomiarowej.

5.4. Analiza błędów

Analizę błędów popełnionych podczas oznaczeń lotnych związków organicznych czujnikami TGS przedstawiono na przykładzie pomiarów trzech stężeń octanu etylu (9,2 ppm, 22,9 ppm i 91,6 ppm). W niniejszej pracy przyjęto, że miarą popełnianego błędu będzie średnie odchylenie od wartości średniej. Do każdego z obliczeń wykorzystano serię składającą się z przynajmniej sześciu wyników pomiarów. Otrzymane rezultaty zamieszczono w tabeli 5.2.

Tabela 5.2. Średnie odchylenia od wartości średniej obliczone dla pomiarów trzech stężeń octanu etylu

| Czujnik TGS | Stężenie octanu etylu ppm | Średnie odchylenie od wartości średniej % |
|-------------|------------------------------|--|
| 1 | 2 | 3 |
| TGS 800 | 9,2 | 3,99 |
| | 22,9 | 3,20 |
| | 91,6 | 1,50 |
| TGS 822 | 9,2 | 4,44 |
| | 22,9 | 4,11 |
| | 91,6 | 1,58 |
| TGS 824 | 9,2 | 5,99 |
| | 22,9 | 9,19 |
| | 91,6 | 4,02 |

| 1 | 2 | 3 |
|---------|------|------|
| TGS 825 | 9,2 | 3,74 |
| | 22,9 | 3,01 |
| | 91,6 | 1,28 |
| TGS 880 | 9,2 | 3,56 |
| | 22,9 | 2,49 |
| | 91,6 | 2,19 |
| TGS 883 | 9,2 | 2,82 |
| | 22,9 | 3,61 |
| | 91,6 | 3,18 |

Obliczenia wykonane dla innych badanych związków organicznych pokazały, że substancje te były mierzone z podobnymi błędami jak octan etylu.

6. WYNIKI POMIARÓW ORAZ ICH DYSKUSJA

6.1. Wpływ właściwości fizycznych i chemicznych cząsteczek badanych związków na sygnały elektryczne generowane w czujnikach TGS

Mechanizm działania rezystorów czułych chemicznie opiera się na dyfuzji, chemisorpcji, reakcjach chemicznych, katalizie oraz zjawiskach elektronowych zachodzących na powierzchni elementu receptorowo-przetwornikowego. Jak już wspomniano, przebieg każdego z tych procesów zależy w istotnym stopniu od właściwości cząsteczek substancji kontaktujących się z sensorem. W przypadku czujników TGS zagadnienie to można przedstawić na kilku przykładach.

W omawianych urządzeniach głównym składnikiem elementu receptorowo-przetwornikowego jest SnO_2 . Część powierzchni tego tlenku wykazuje właściwości charakterystyczne dla kwasu Lewisa. Spowodowane jest to przez kationy cyny, które są centrami elektrofilowymi przyjmującymi elektrony do niecałkowicie zapełnionego orbitalu $5s^25p^2$. Na powierzchni tego półprzewodnika znajdują się również centra zasadowe. Pochodzą one od jonów tlenkowych i są donorami elektronów. Kwasowo-zasadowe właściwości powierzchni SnO_2 powodują, że dla procesu chemisorpcji ważny jest rozkład i moc centrów nukleofilowych i elektrofilowych występujących w molekułach badanych substancji.

Dla mechanizmu działania czujników TGS istotny może być również kształt i wielkość cząsteczek oznaczanych gazów, ponieważ parametry te decydują o fizycznej dostępności do centrów aktywnych na powierzchni elementu receptorowo-przetwornikowego. Różnice w budowie molekuł analizowanych związków, wynikające na przykład z izomerii, powinny zatem znaleźć odzwierciedlenie w wielkości zmian przewodnictwa elektrycznego rezystora czułego chemicznie.

W procesie generowania sygnału pomiarowego główną rolę odgrywają przemiany chemiczne badanych substancji. Przebieg większości reakcji organicznych zależy od obecności grup funkcyjnych tworzących molekuły substratów, dlatego należy oczekiwać, że od właściwości tych charakterystycznych fragmentów cząsteczek będzie zależała odpowiedź sensora na analizowane gazy. Istotne znaczenie może mieć na przykład moc i rozkład centrów elektrofilowych i nukleofilowych w molekułach zaadsorbowanych na powierzchni czujnika TGS. Cechą charakterystyczną wymienionych centrów jest lokalnie występujący deficyt lub nadmiar elektronów. Powoduje on, przez indukcję elektryczną, polaryzację wiązań chemicznych. W przypadku oznaczania lotnych związków organicznych szczególnie istotne jest przesunięcie ładunku w wiązaniach C–C i C–H wywołane przez to zjawisko.

Zachodzące podczas pomiarów w czujnikach TGS przemiany chemiczne polegają głównie na reakcjach utleniania. Zaadsorbowany tlen może występować w różnych

postaciach. W zależności od formy, w jakiej gaz ten się znajduje na powierzchni półprzewodnika, utlenianie przyjmuje charakter elektrofilowy lub nukleofilowy. Pierwszy typ reakcji jest spowodowany przez O_2 , O_2^- i O^- . Tlen w takiej postaci oddziałuje z fragmentami cząsteczki o największej gęstości ładunku elektrycznego, dlatego odpowiedź sensorów powinna zależeć od wiązań chemicznych występujących w molekułach badanych związków. Przykładową reakcją elektrofilową jest rozerwanie wiązania C–C przez O^- , do której dochodzi w wysokiej temperaturze. Za utlenianie nukleofilowe odpowiada tlen sieciowy O^{2-} . Oddziałuje on z tymi fragmentami cząsteczki, które odznaczają się deficytem elektronów. W przeciwieństwie do utleniania elektrofilowego reakcje nukleofilowe mogą być poprzedzone aktywacją polegającą na rozerwaniu wiązania C–H przez O^- . Oderwanie wodoru umożliwia przekazanie elektronów kationowi metalu, na którym zaadsorbowana jest molekula oznaczanej substancji. W ten sposób dochodzi do redukcji metalu i wytworzenia w zaadsorbowanej cząsteczce karbokationu przechwytyjącego nukleofilowy tlen sieciowy O^{2-} . Utlenianie elektrofilowe oraz nukleofilowe prowadzi do rozpadu zaadsorbowanej molekuly. Procesowi temu towarzyszą zmiany koncentracji elektronów i wakansji tlenowych, co znajduje odbicie w przewodnictwie elektrycznym elementu receptorowo-przetwornikowego sensora. Zaprezentowane mechanizmy pokazują, że właściwości cząsteczek analizowanych gazów wpływają na sygnały pomiarowe także przez przebieg reakcji utleniania.

Z przedstawionego omówienia wynika, że zmiany rezystancji czujników działających w oparciu o SnO_2 powinny następować pod wpływem różnych cech molekuł oznaczanych substancji. Na podstawie rezultatów dotychczasowych badań nie jest możliwe szczegółowe określenie zależności odpowiedzi sensorów TGS od właściwości lotnych związków organicznych [344–351]. W prezentowanej pracy postanowiono zwrócić uwagę na to, w jakim stopniu generowane w tych urządzeniach sygnały elektryczne zależą od takich czynników, jak:

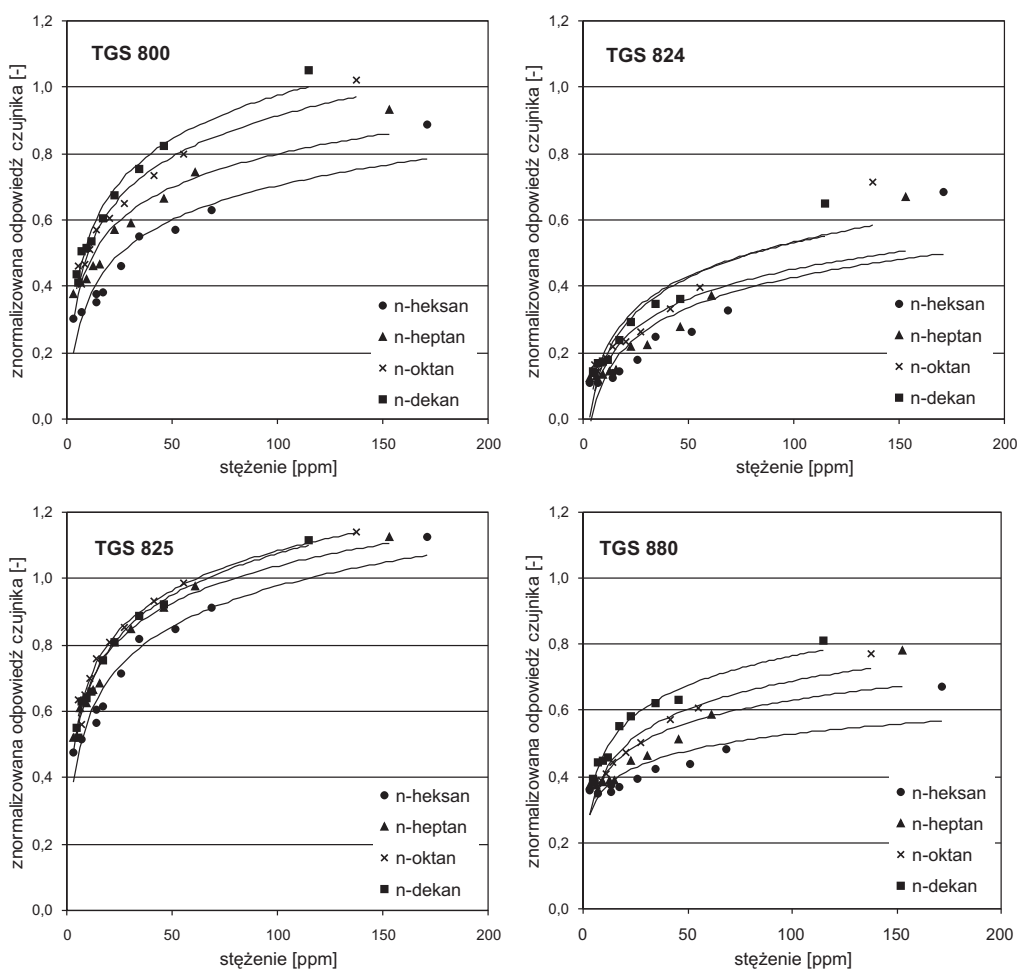
- klasa chemiczna, do której oznaczana substancja jest zaliczana;
- liczba i rodzaj grup funkcyjnych występujących w cząsteczce;
- rozkład i moc centrów elektrofilowych i nukleofilowych;
- wiązania molekularne;
- odmiana izomorficzna;
- budowa cząsteczki.

Do badań wytypowano związki należące do następujących klas chemicznych: alkanów, alkoholi, eterów, aldehydów, ketonów, kwasów karboksylowych i ich bezwodników, estrów, fluorowcowęglowodorów, nitryli, związków nitrowych, amin oraz substancji, w których cząsteczkach znajduje się pierścień aromatyczny.

6.2. Odpowiedzi czujników TGS na pary alkanów

Alkany, opisywane ogólnym wzorem C_nH_{2n+2} , są węglowodorami nasyconymi. Atomy węgla i wodoru w cząsteczkach tych substancji są połączone pojedynczymi

wiązaniami kowalencyjnymi typu σ . Dla mechanizmu powstawania sygnału pomiarowego podstawowe znaczenie ma niewielka różnica w elektrojemności węgla i wodoru. Wynika z niej znikoma polaryzacja wiązań C–H (około 0,3 D), co oznacza, że w molekułach alkanów nie występują centra nukleofilowe i elektrofilowe. Moment dipolowy tych związków jest równy zero. Takie właściwości utrudniają szybką chemisorpcję cząsteczek węglowodorów nasyconych na powierzchni elementu receptorowo-przetwornikowego sensora TGS. Decydują także o ich małej aktywności chemicznej.

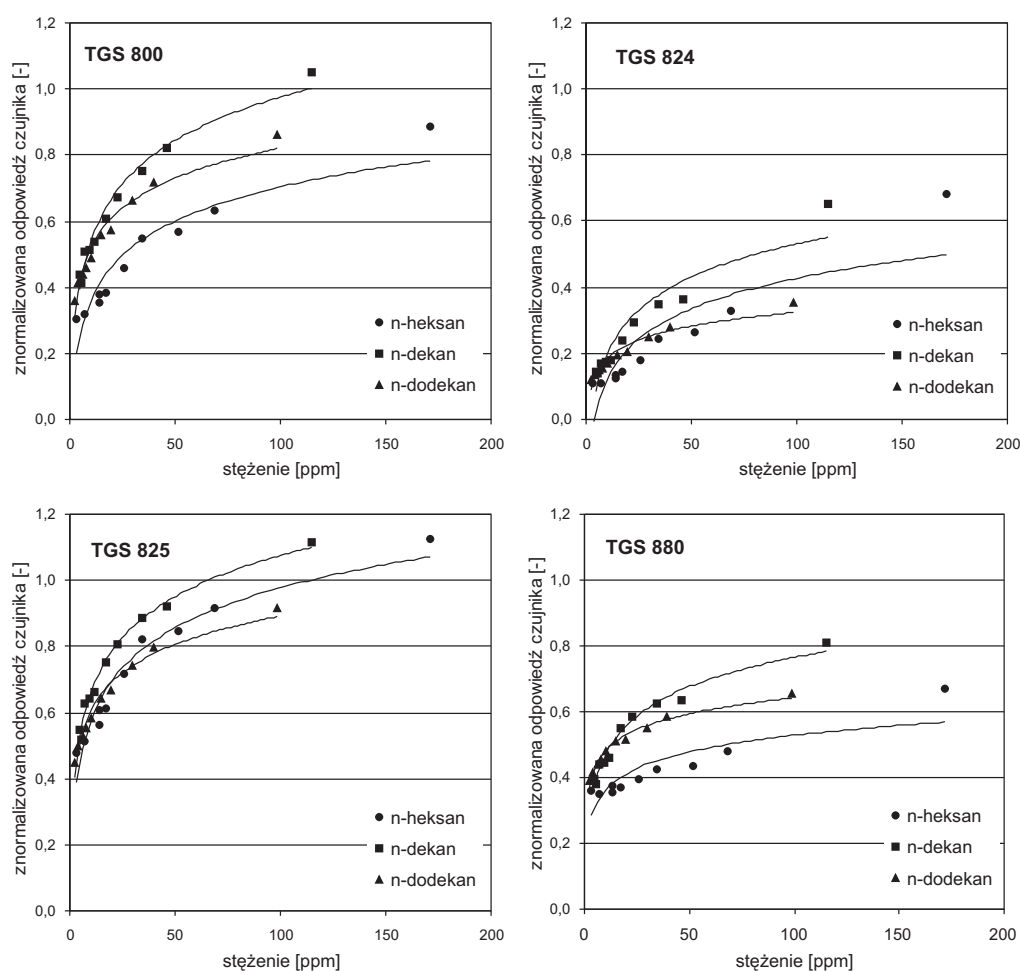


Rys. 6.1. Odpowiedzi czujników TGS 800 TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na pary *n*-heksanu, *n*-heptanu, *n*-oktanu i *n*-dekanu

W procesie powstawania sygnału analitycznego decydujące znaczenie mają przemiany o charakterze fizycznym i chemicznym, którym podlegają alkanu w trakcie

procesu pomiarowego. W pierwszym przypadku pod uwagę należy wziąć termiczny rozkład tych związków. Wysoka temperatura pracy czujników TGS oraz obecność katalizatorów umożliwia rozerwanie wiązań C–H (odwodornienie) i C–C (rozszczerzenie). Podczas rozpadu termicznego nasycone węglowodory alifatyczne ulegają przede wszystkim procesowi rozszczepienia, a nie odwodornienia. Wynika to z różnicy energii potrzebnej do zajścia tego typu przemian.

Wiązania w węglowodorach nasyconych odznaczają się dużą trwałością, dlatego związki te wykazują bierność chemiczną. Cecha ta w istotnym stopniu utrudnia powstawanie sygnału analitycznego.



Rys. 6.2. Odpowiedzi czujników TGS 800 TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na pary *n*-heksanu, *n*-dekanu i *n*-dodekanu

Za przemiany chemiczne, w których alkanany uczestniczą podczas pomiarów, odpowiadają w pierwszej kolejności łańcuchowe reakcje rodnikowe. Powodują one utlenienie wiązań C–C i C–H. Dla mechanizmu działania czujników TGS ważne jest, jakie są produkty tych reakcji. Mogą być one bardzo różne. W wyniku tych przemian powstają na przykład aktywne chemicznie rodniki, aldehydy, alkohole, kwasy karboksylowe, ditlenek węgla i woda. Wśród wymienionych związków tylko dwa ostatnie są traktowane jako produkty końcowe. Pozostałe powstają na etapach pośrednich procesu utleniania. Na łańcuchowe reakcje rodnikowe, zachodzące w czasie oznaczeń alkanów w istotnym stopniu wpływa temperatura. Duże znaczenie mają też substancje występujące razem z tymi związkami, ponieważ mogą one ułatwiać powstanie wolnych rodników.

Zdolność utleniania alkanów zależy także od ich masy cząsteczkowej. Znajduje to odbicie w wielkości generowanych sygnałów pomiarowych. Na rysunku 6.1 przedstawiono przykładowo odpowiedzi czujników TGS 800 TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na pary *n*-heksanu C₆H₁₄, *n*-heptanu C₇H₁₆, *n*-oktanu C₈H₁₈ i *n*-dekanu C₁₀H₂₂.

Z przedstawionych wykresów można wyciągnąć wniosek, że cząsteczkom o większej liczbie atomów węgla w łańcuchu alifatycznym odpowiadają wyższe sygnały pomiarowe. Zasada ta obowiązuje w ograniczonym zakresie, ponieważ po przekroczeniu pewnej liczby atomów węgla zmiany przewodnictwa elektrycznego, do których dochodzi pod wpływem alkanów są mniejsze. Pokazano to na rysunku 6.2. Zaprezentowano na nim dane dotyczące *n*-heksanu C₆H₁₄, *n*-dekanu C₁₀H₂₂ i *n*-dodekanu C₁₂H₂₆. Do ich pomiaru użyto czujników TGS 800 TGS 824, TGS 825 i TGS 880.

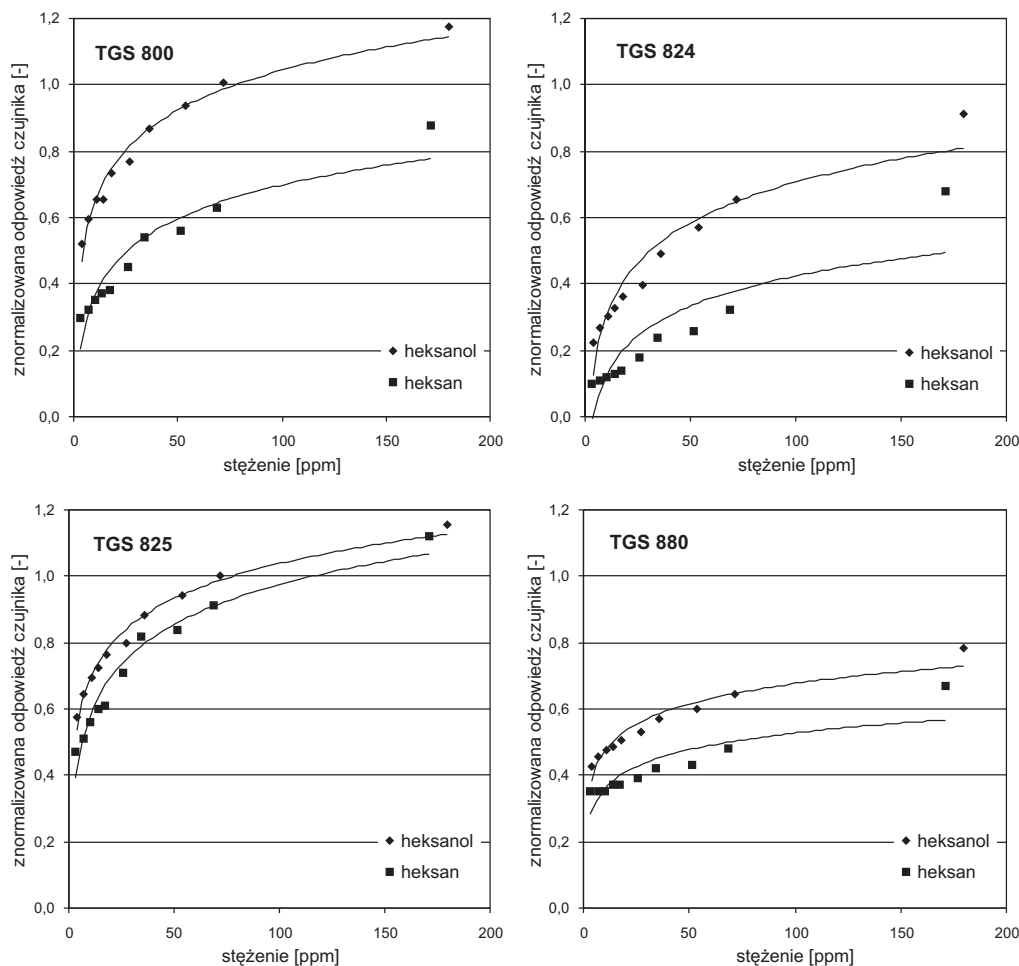
6.3. Odpowiedzi czujników TGS na pary alkoholi

Alkohole są związkami, których cząsteczki określa wzór R–OH, gdzie –R jest rodnikiem alkilowym, a –OH oznacza grupę hydroksylową. Substancje te są pochodnymi węglowodorów, ponieważ w ich molekułach jeden lub kilka atomów wodoru zastąpiono grupami hydroksylowymi. Zmiana ta ma istotne znaczenie dla wielkości rezystancji omawianych urządzeń, gdy znajdują się one w otoczeniu powietrza zawierającego pary wymienionych związków.

Charakter odpowiedzi czujników TGS na pary alkoholi dobrze ukazują zestawienia na rysunkach 6.3–6.5. Zaprezentowane dane przedstawiają reakcje badanych urządzeń na powietrze zawierające domieszkę jednej z następujących substancji:

- heksanu CH₃(CH₂)₄CH₃ lub heksanolu CH₃(CH₂)₄CH₂OH (rys. 6.3);
- heptanu CH₃(CH₂)₅CH₃ lub heptanolu CH₃(CH₂)₅CH₂OH (rys. 6.4);
- oktanu CH₃(CH₂)₆CH₃ lub oktanolu CH₃(CH₂)₆CH₂OH (rys. 6.5).

Do porównania wybrano alkohole i węglowodory alifatyczne, w których cząsteczkach znajdowała się taka sama liczba atomów węgla. Zaprezentowane wartości sygnałów pomiarowych zmierzono sensorami TGS 800, TGS 824, TGS 825 i TGS 880.

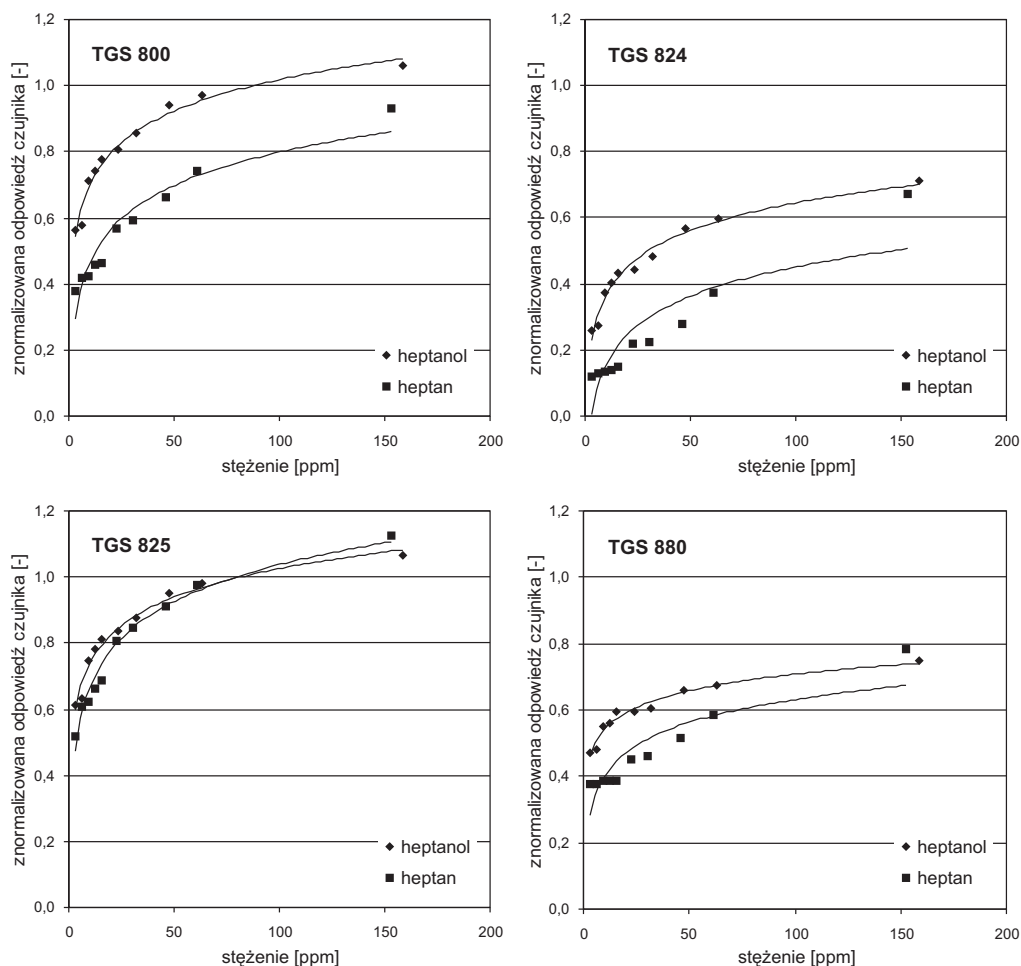


Rys. 6.3. Odpowiedzi czujników TGS 800, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na pary *n*-heksanu i heksanolu

Wyniki zamieszczone na rysunkach 6.3 i 6.4 pozwalają stwierdzić, że sensory TGS reagowały na oznaczane alkohole z większą czułością niż na węglowodory alifatyczne. Pod tym względem wyjątkowo zachowywał się jedynie czujnik TGS 825, który słabo rozróżniał wymienione substancje.

Przedstawiona prawidłowość dotyczyła tylko alkoholi i alkanów, o stosunkowo niewielkich cząsteczkach. Zwiększenie liczby atomów węgla w molekułach analizowanych związków w wyraźny sposób wpływało na odpowiedź czujników TGS. Pokazują to wykresy na rysunku 6.5. Na ich podstawie można stwierdzić, że badane sensory z większą czułością reagowały na oktan niż na oktanol. Z zaprezentowanych zależności wynika również, że alkohole i węglowodory alifatyczne odznaczające się

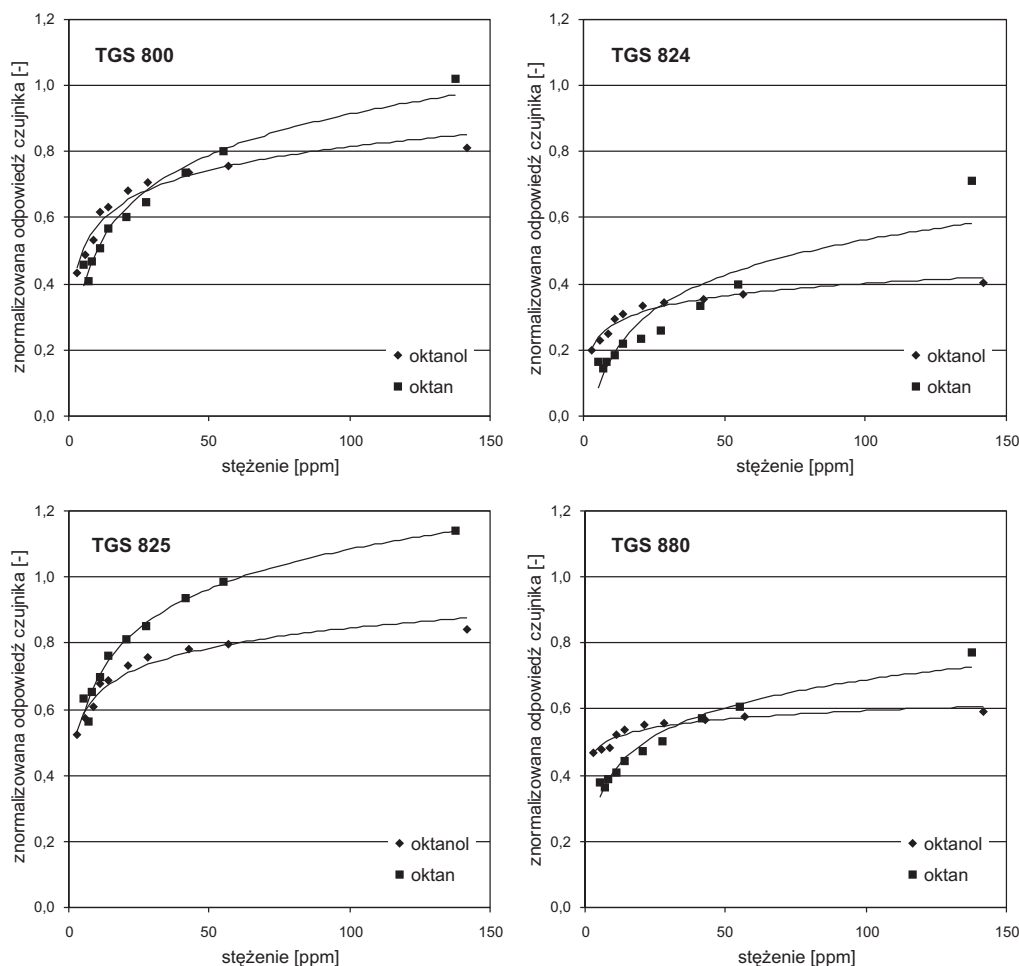
dużymi cząsteczkami najlepiej rozróżniał czujnik TGS 825, który wykazywał słabą selektywność, gdy molekuły badanych substancji były małe.



Rys. 6.4. Odpowiedzi czujników TGS 800, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na pary *n*-heptanu i heptanolu

Na wartość sygnału pomiarowego generowanego przez alkohole w czujnikach TGS wpływa kilka czynników. W pierwszej kolejności należy zwrócić uwagę na budowę cząsteczek omawianych związków. Składają się one z grupy alkilowej $-R$ i połączonej z nią jednej lub kilku grup hydroksylowych $-OH$. Atomy tlenu w alkoholach mają hybrydyzację sp^3 . Powoduje ona, że występujące w połączeniach $C-O$ i $O-H$ wiązania σ tworzą kąt zbliżony do tetraedycznego, równy około 109° . Taka budowa

nie stanowi przeszkody przestrzennej w dostępie molekuł do centrów aktywnych elementu receptorowo-przetwornikowego sensora.



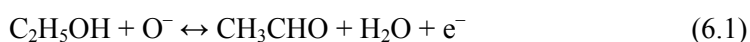
Rys. 6.5. Odpowiedzi czujników TGS 800 TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na pary *n*-oktanu i oktanolu

Dla mechanizmu powstawania sygnału pomiarowego ważny jest również rozkład ładunku elektrycznego w cząsteczce. Tlen jest pierwiastkiem bardziej elektroujemnym niż wodór i węgiel, dlatego wiązania O–H i C–O są spolaryzowane. Nierównomierne rozmieszczenie ładunku jest dodatkowo spotęgowane przez wolne pary elektronów atomu tlenu. Moment dipolowy alkoholi wynosi około 1,7 D. Polaryzacja cząsteczek tych związków powoduje, że na atomie tlenu znajduje się centrum nukleofilowe z przewagą ładunku ujemnego. Atomy wodoru i węgla tworzą natomiast centra elek-

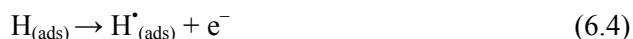
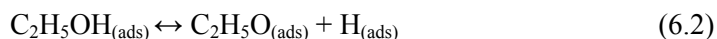
trofilowe obdarzone cząstkowym ładunkiem dodatnim. Taki rozkład ładunku ułatwia chemisorpcję molekuł na powierzchni SnO_2 .

Za sygnały pomiarowe generowane przez alkohole odpowiadają przede wszystkim łańcuchowo zachodzące reakcje utleniania. Mogą one polegać na odwodornieniu lub dehydratacji. W przypadku czujników TGS najprawdopodobniej dominuje pierwszy z wymienionych mechanizmów.

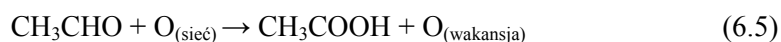
Odwodornienie alkoholu jest typową reakcją eliminacji, polegającą na odłączeniu atomów wodoru od atomu tlenu i sąsiedniego atomu węgla. Można to pokazać na przykładzie reakcji etanolu z zaadsorbowanym na powierzchni elementu receptorowo-przetwornikowego tlenem w postaci O^-



Do odwodornienia dochodzi również na skutek oddziaływania cząsteczki alkoholu z centrum aktywnym, utworzonym przez atom cyny półprzewodnika. W przypadku etanolu wygląda to następująco:



Polarność wiązania O–H ułatwia oderwanie względnie dodatniego atomu H od cząsteczki alkoholu. Jednym z produktów tej reakcji jest aldehyd, który stosunkowo szybko ulega utlenieniu do kwasu karboksylowego



Związek CH_3COOH nie jest trwały w warunkach, jakie panują na powierzchni półprzewodnika podczas oznaczeń. Podobnie jak w przypadku poprzedniej substancji, ulega on utlenieniu. Produktami końcowymi łańcuchowo zachodzących reakcji utleniania są CO_2 i H_2O . Należy jednak dodać, że przemiany chemiczne zachodzące w czasie pomiarów mogą zatrzymać się z różnych powodów na jednym z etapów pośrednich. Znajduje to, oczywiście, odbicie w wielkości generowanego sygnału elektrycznego.

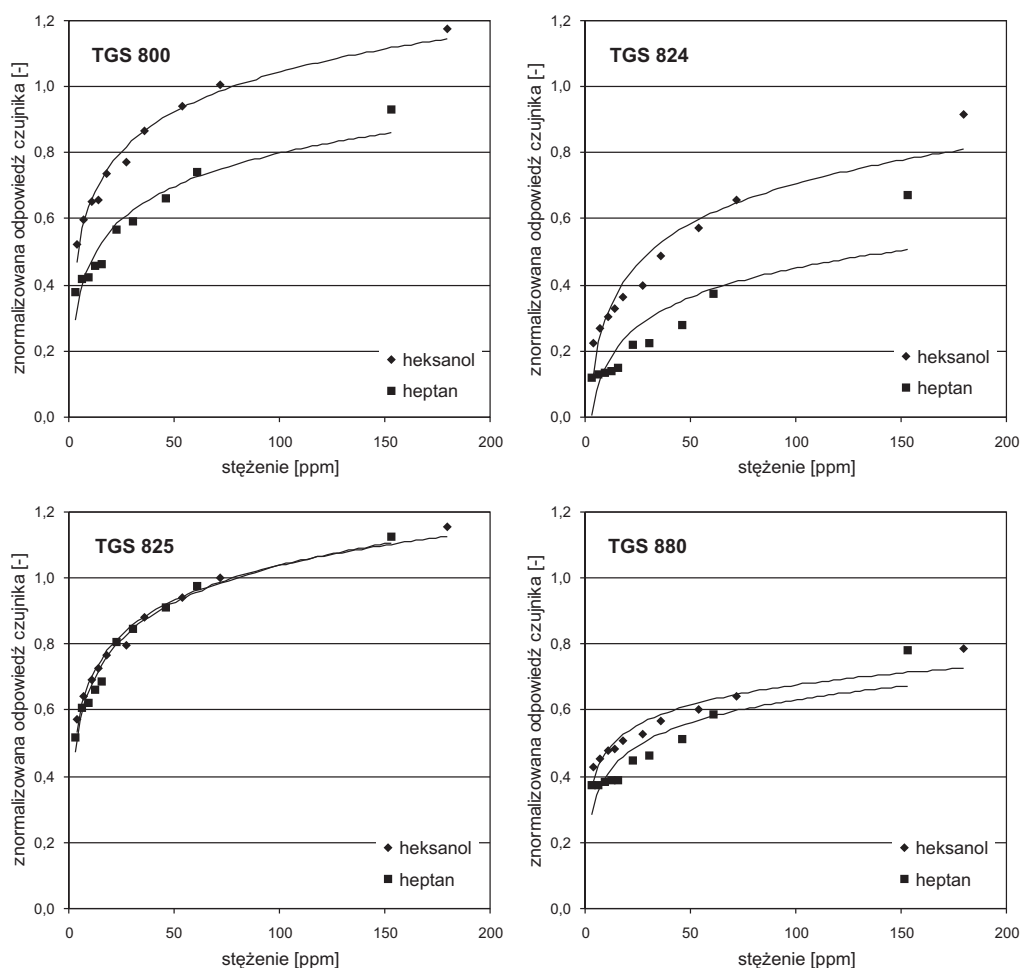
Przemiany chemiczne zapoczątkowane przez odwodornienie prowadzą nie tylko do powstania nowych związków, przyczyniają się one również do zmiany koncentracji wakansji tlenowych i zaadsorbowanego tlenu w postaci O^- . Powoduje to zwiększenie liczby nośników ładunku elektrycznego w półprzewodniku, a tym samym zmianę przewodnictwa elektrycznego elementu receptorowo-przetwornikowego sensora.

Zmiany przewodnictwa elektrycznego w czujnikach TGS wywołuje także reakcja dehydratacji. Towarzyszy jej rozpad wiązania C–O. W przypadku etanolu przyjmuje ona postać

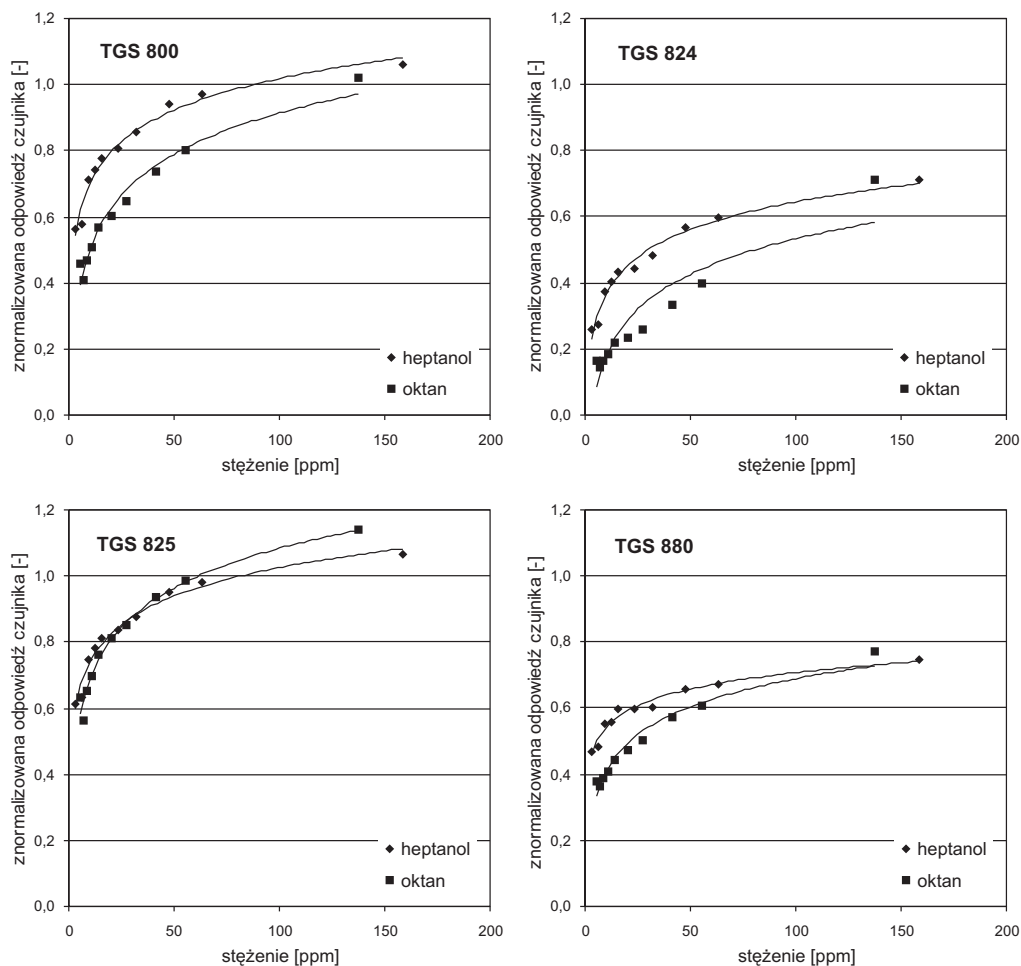


Oddziaływanie między C i O jest silniejsze w porównaniu z siłą wiązania O–H, dlatego dehydratacja ma mniejsze znaczenie dla pracy omawianych sensorów.

Z przedstawionych reakcji można wywnioskować, że za powstające w czujnikach TGS zmiany rezystancji w istotnym stopniu odpowiada grupa hydroksylowa –OH. Odgrywa ona szczególną rolę w pierwszej fazie przemian chemicznych. Jej wpływ na generowane w sensorach TGS sygnały elektryczne można pokazać przez porównanie odpowiedzi tych urządzeń na związki, które różniły się tylko tym fragmentem cząsteczki. Do substancji spełniających ten warunek zalicza się heptan $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ i heksanol $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{OH}$ oraz oktan $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ i heptanol $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{OH}$. Odpowiedzi czujników TGS 800, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na wymienione substancje zamieszczono na rysunkach 6.6 i 6.7.



Rys. 6.6. Odpowiedzi czujników TGS 800, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na pary *n*-heptanu i heksanolu

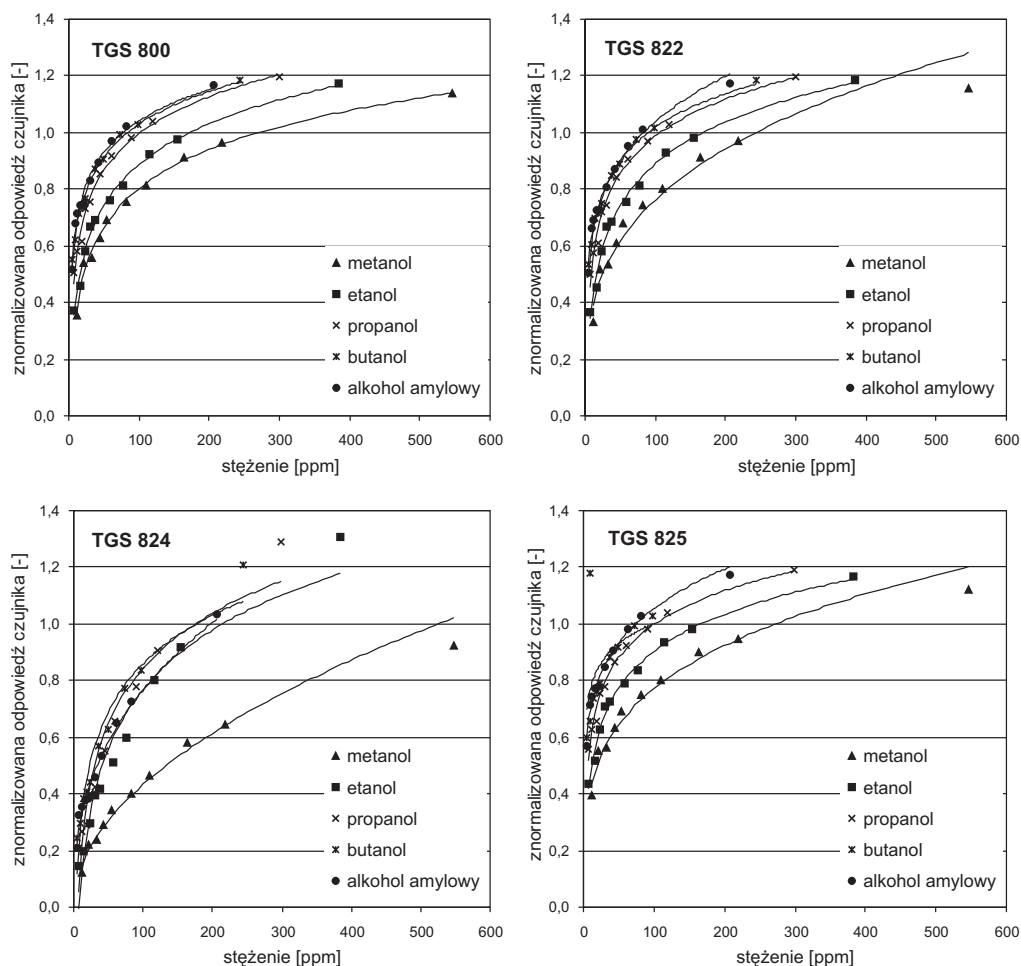


Rys. 6.7. Odpowiedzi czujników TGS 800 TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na pary *n*-oktanu i heptanolu

Na podstawie rysunków 6.6 i 6.7 stwierdzono, że grupa hydroksylowa $-OH$, w porównaniu z rodnikiem $-CH_3$ (grupą metylową), powodowała powstanie większych sygnałów pomiarowych w badanych sensorach. Wyjątkiem był czujnik TGS 825. Różne właściwości grup $-OH$ i $-CH_3$ nie znalazły odzwierciedlenia w zmianach przewodnictwa elektrycznego tego urządzenia.

Z analizy danych pomiarowych można wywnioskować, że w procesie tworzenia odpowiedzi badanych sensorów na alkohole uczestniczą także inne fragmenty cząsteczek oznaczanych związków. Przykładem na to może być udział rodnika alkilowego w zmianach rezystancji czujników TGS. Na rysunku 6.8 zaprezentowano odpowiedzi urządzeń o numerach TGS 800 TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na alkohole, których molekuly różniły się wyłącznie liczbą atomów węgla w łańcuchu alifatycznym. Do

badan użyto metanolu CH_3OH , etanolu $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, propanolu $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, butanolu $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ i pentanolu $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$.

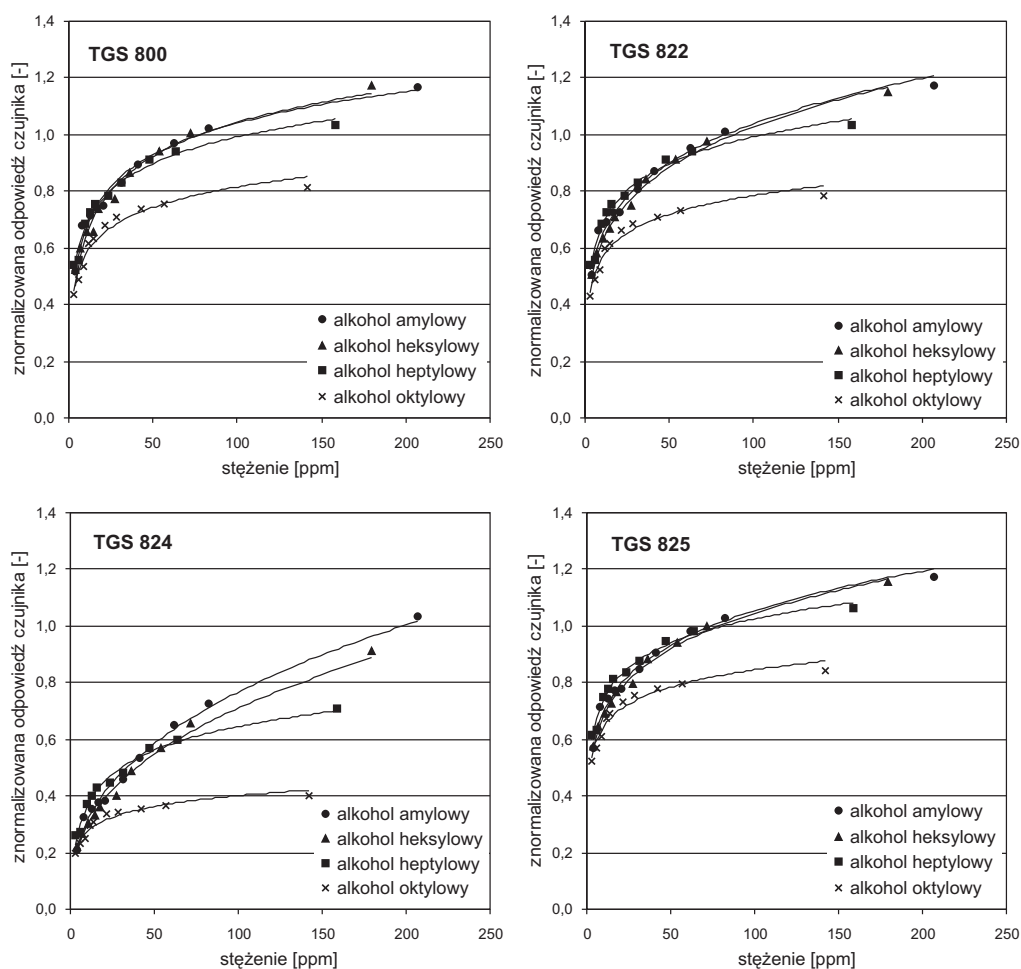


Rys. 6.8. Odpowiedzi czujników TGS 800 TGS 822, TGS 824 i TGS 825 na pary metanolu, etanolu, propanolu, butanolu i pentanolu

Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że wymienione alkohole generowały sygnały elektryczne, których wartość zwiększała się wraz z rosnącą liczbą atomów węgla w cząsteczkach oznaczanych substancji. Należy jednak zauważyć, że czułość pomiarów zmniejszała się w miarę wydłużania łańcucha alifatycznego w molekułach badanych związków.

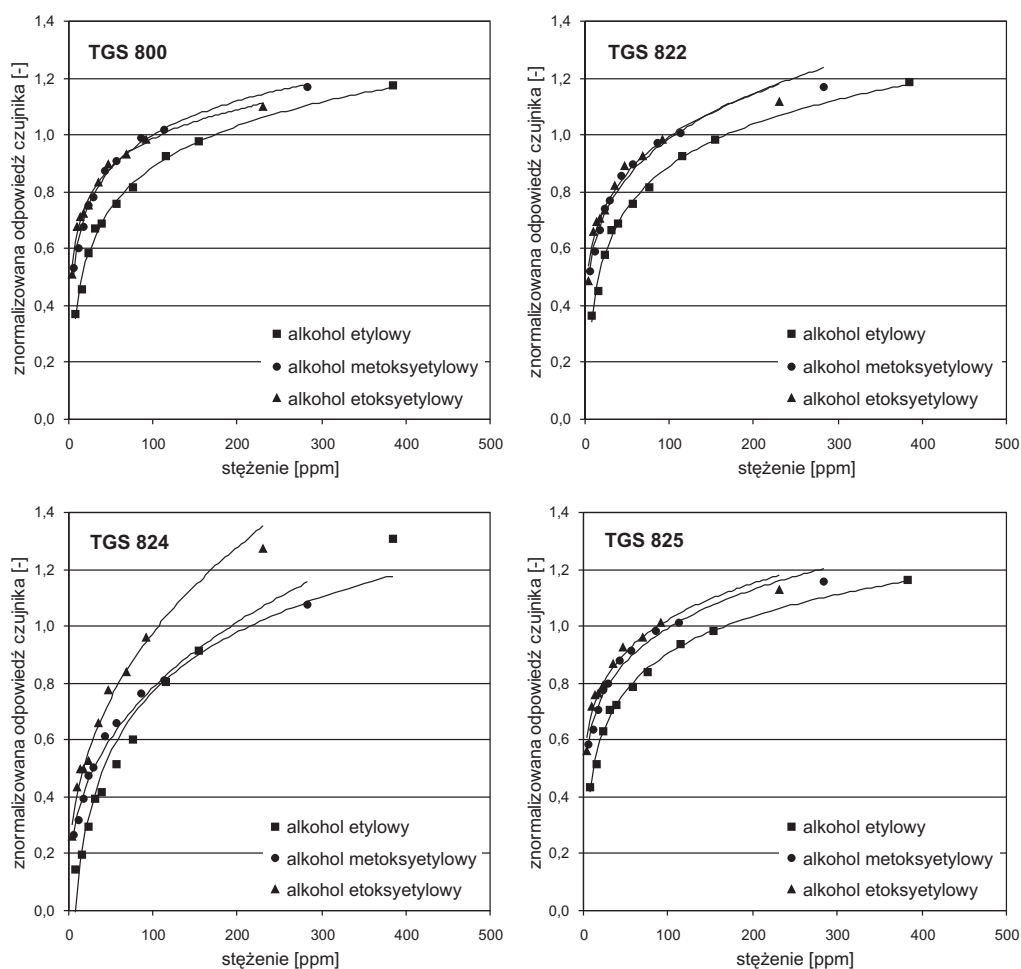
Wynikające z wielkości rodnika alkilowego większe zmiany rezystancji sensorów TGS występowały tylko w przypadku alkoholi mających stosunkowo małe cząsteczki. Stwierdzenie to uzasadniają wartości sygnałów pomiarowych wytworzonych przez

pentanol $C_5H_{11}OH$, heksanol $C_6H_{13}OH$, heptanol $C_7H_{15}OH$ i oktanol $C_8H_{17}OH$, które przedstawiono na rysunku 6.9. Przedstawione charakterystyki dowodzą, że – począwszy od alkoholu heksylowego – obserwuje się mniejsze zmiany przewodnictwa elektrycznego czujników TGS, do których dochodziło pod wpływem oznaczanych związków. Zmniejszenie wartości sygnałów pomiarowych na skutek dużej liczby atomów węgla w molekułach badanych substancji zostało spowodowane przez właściwości grupy alkilowej i hydroksylowej. W cięższych alkoholach cechy rodnika alkilowego zaczynają dominować nad właściwościami grupy wodorotlenowej, dlatego substancje te upodabniają się do mało aktywnych chemicznie nasyconych węglowodorów łańcuchowych i mniejsza jest czułość czujników TGS na alkohole składające się z dużej liczby atomów węgla.



Rys. 6.9. Odpowiedzi czujników TGS 800, TGS 822, TGS 824 i TGS 825 na pary pentanolu, heksanolu, heptanolu i oktanolu

Wpływ grup funkcyjnych na odpowiedzi czujników TGS widać również na przykładzie sygnałów pomiarowych wytworzonych przez alkohole zawierające w swoich cząsteczkach grupę alkoksylową –OR. Ten fragment molekuly przyczynia się do powstania dodatkowego centrum nukleofilowego (na atomie tlenu), a ponadto powoduje zmiany w rozkładzie gęstości elektronicznej cząsteczki. Znajduje to odbicie w przemianach chemicznych zachodzących na powierzchni elementu receptorowo-przetwornikowego sensorów, które odpowiadają za powstanie sygnałów pomiarowych. Na rysunku 6.10 jako przykładowe zaprezentowano odpowiedzi czujników TGS 800, TGS 822, TGS 824 i TGS 825 na alkohol etylowy $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, metoksyetylowy $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ i etoksyetylowy $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.



Rys. 6.10. Odpowiedzi czujników TGS 800, TGS 822, TGS 824 i TGS 825 na pary alkoholu etylowego, metoksyetylowego i etoksyetylowego

Z porównania tego wynika, że wprowadzenie grupy alkoksylowej do łańcucha alifatycznego cząsteczki alkoholu spowodowało większe zmiany rezystancji w badanych urządzeniach. Warto zauważyć, że czujniki TGS nie były w stanie selektywnie oznaczać alkoholu metoksyetylowego i etoksyetylowego. Rozróżniały natomiast te substancje od etanolu.

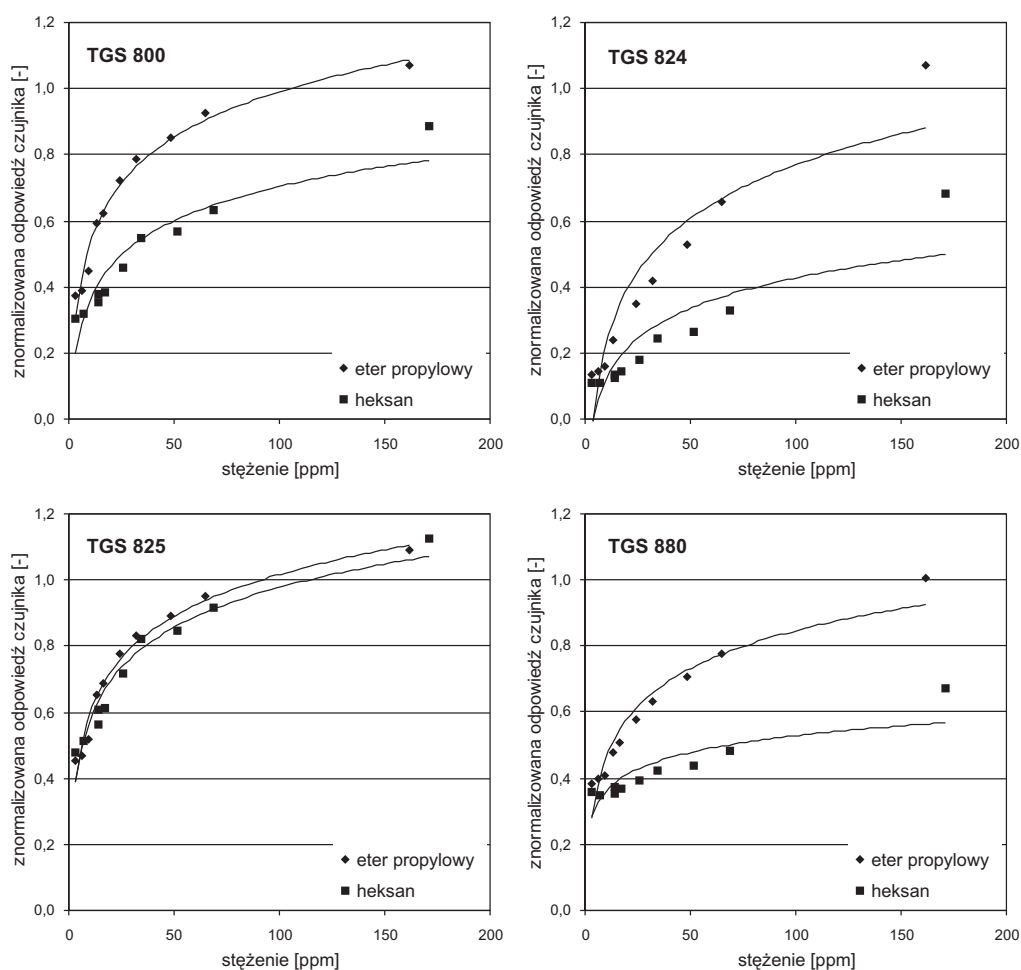
6.4. Odpowiedzi czujników TGS na pary eterów

Etery są pochodnymi alkoholi. W molekułach tych substancji atom wodoru w grupie hydroksylowej jest podstawiony rodnikiem alkilowym, dlatego związki te określa następujący wzór: $R-O-R_1$, gdzie R i R_1 są rodnikami alkilowymi, a O oznacza atom tlenu.

Charakter odpowiedzi czujników TGS na etery można określić przez porównanie sygnałów elektrycznych wygenerowanych przez te związki oraz alkany i alkohole. Rezultaty badań, polegających na poddawaniu omawianych sensorów na działanie powietrza zawierającego domieszkę eteru dipropylowego $CH_3(CH_2)_2O(CH_2)_2CH_3$ lub heksanu $CH_3(CH_2)_4CH_3$, przedstawiono na rysunku 6.11. Cechą wspólną wymienionych związków była taka sama liczba atomów węgla w cząsteczce. Zaprezentowane dane uzyskano za pomocą czujników TGS 800, TGS 824, TGS 825 i TGS 880.

Z wykresów zamieszczonych na rysunku 6.11 wynika, że w większości badanych czujników eter dipropylowy wywoływał większe zmiany przewodnictwa elektrycznego w porównaniu z heksanem. Pod tym względem wyjątkowo zachowywał się jedynie sensor TGS 825. Taki charakter odpowiedzi omawianych urządzeń wynika z budowy i właściwości cząsteczek eterów. Dla mechanizmu powstawania sygnałów pomiarowych ważny jest na przykład układ wiązań C–O–C. Atom tlenu w tym połączeniu ma hybrydyzację sp^3 . Kąt między wiązaniami C–O wynosi $111,7^\circ$. Taka struktura nie stanowi utrudnienia w dostępie cząsteczki eteru do centrum aktywnego elementu receptorowo-przetwornikowego sensora.

Z powodu różnic w elektroujemności węgla i tlenu, wiązania C–O są spolaryzowane. Na atomie tlenu zlokalizowane jest centrum nukleofilowe obdarzone cząstkowym ładunkiem ujemnym. Na atomach węgla sąsiadujących z O znajdują się natomiast słabe centra elektrofilowe, na którym występuje niewielki ładunek dodatni. Efekt indukcyjny obu wiązań C–O oraz wolna para elektronowa na atomie tlenu powodują, że etery mają moment dipolowy. Jego wartość nie jest duża, na przykład dla eteru dietylowego wynosi 1,3 D. Pomimo niewielkiego momentu dipolowego polaryzacja cząsteczek ułatwia omawianym substancjom adsorpcję na powierzchni SnO_2 . Chemisorpcji sprzyja przede wszystkim wolna para elektronów na atomie tlenu. Dla mechanizmu działania czujnika ważne jest oddziaływanie wiążące między jonem cyny półprzewodnika i atomem tlenu, wchodzącym w skład molekuly eteru, spowodowane nakładaniem się nieobsadzonych orbitali Sn z orbitalami O, zajętych przez parę elektronową.

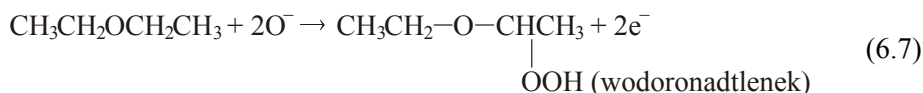


Rys. 6.11. Odpowiedzi czujników TGS 800, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na pary eteru dipropylowego i heksanu

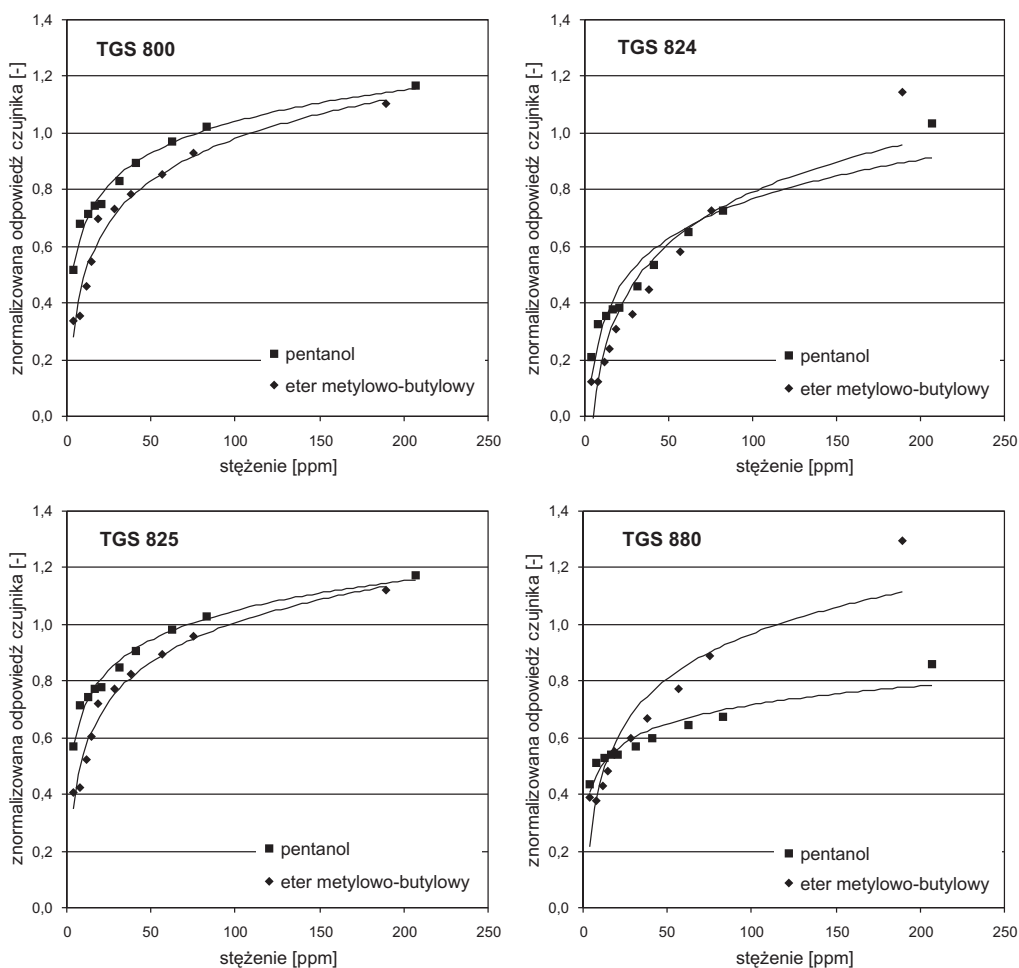
Generowane w elemencie receptorowo-przetwornikowym sensora sygnały elektryczne zależą nie tylko od wiązania C–O. Istotne są także właściwości elektronodonorowe grup alkilowych.

Etery wykazują się dużą biernością chemiczną, ponieważ układ C–O–C, podobnie jak wiązanie C–C, jest stosunkowo trwały. Z tego powodu omawiana grupa związków wykazuje reaktywność podobną do węglowodorów alifatycznych. Pomimo tej cechy etery wywołują większe sygnały elektryczne niż alkanany. Wynika to między innymi z ich właściwości elektronodonorowych, które są spowodowane przez parę elektronową atomu tlenu.

Duża trwałość wiązań C–O–C i C–C oznacza, że przemiany chemiczne, odpowiedzialne za powstanie sygnału pomiarowego, zapoczątkowuje utlenianie wiązania C–H występującego przy atomie węgla połączonego bezpośrednio z tlenem. W przypadku eteru dietylowego reakcja ta ma następujący przebieg:



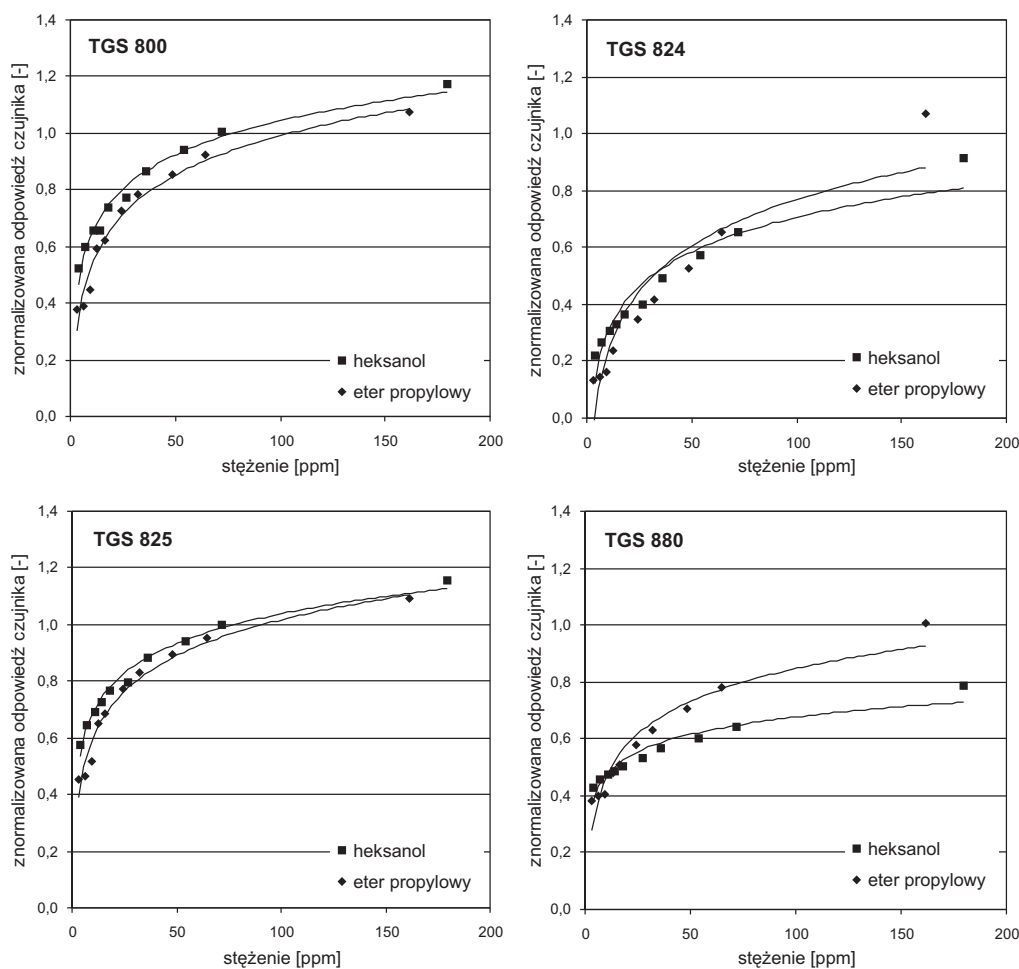
Jej produktem jest wodoronadtlenek (ROOH), którego molekuła ulega rozpadowi, zapoczątkując tym samym dalsze przemiany chemiczne. Reakcjom tym towarzyszą powiązane ze sobą zmiany koncentracji O^- i swobodnych elektronów w półprzewodniku.



Rys. 6.12. Odpowiedzi czujników TGS 800, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na pary eteru metylo-butyloвого i pentanolu

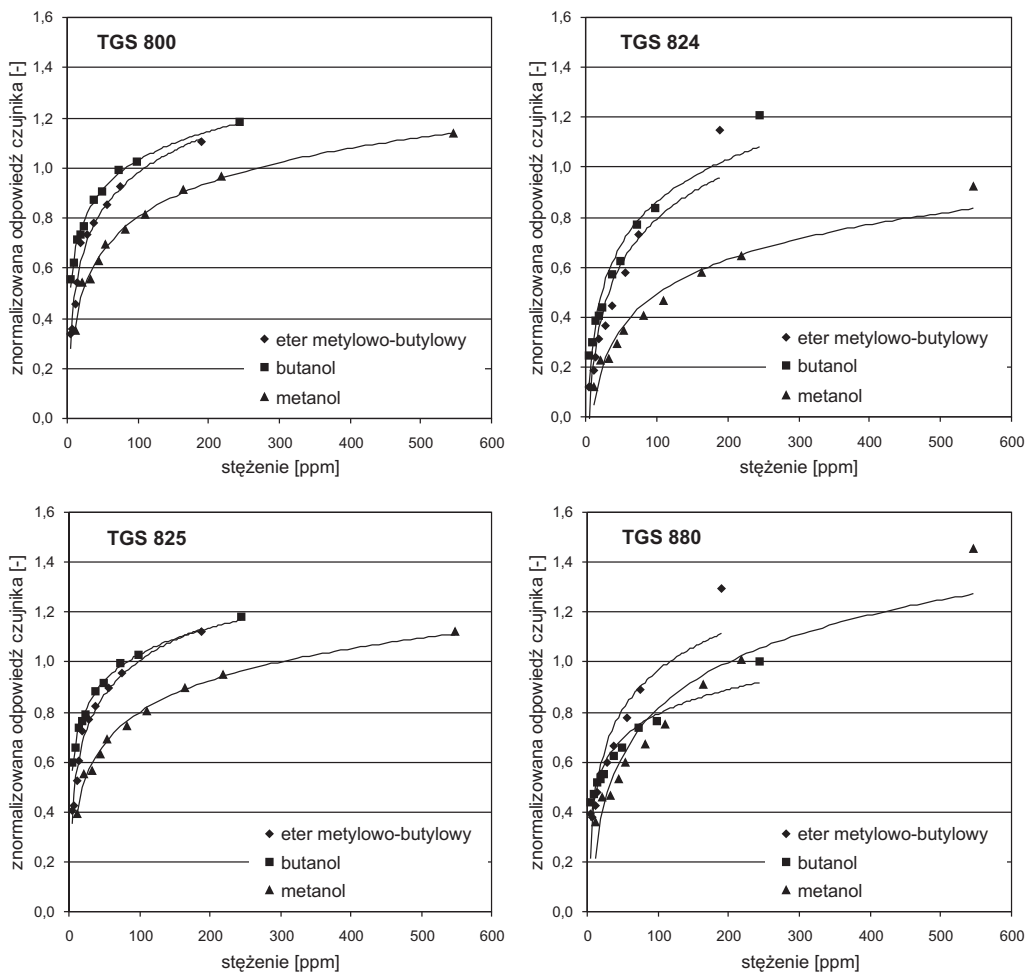
Oba te efekty prowadzą do zwiększenia przewodnictwa elektrycznego elementu receptorowo-przetwornikowego sensora. Tym sposobem etery charakteryzujące się małą aktywnością chemiczną generują w czujnikach TGS sygnały pomiarowe większe niż węglowodory alifatyczne.

Właściwości elektronodonorowe, oprócz eterów, mają także alkohole. Zestawienie sygnałów pomiarowych wytworzonych przez substancje należące do tych dwóch różnych klas chemicznych przedstawiono na rysunkach 6.12 i 6.13. Do porównania wybrano eter metyloowo-butyłowy $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3$ i pentanol $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ (rys. 6.12) oraz eter dipropylowy $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ i heksanol $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$ (rys. 6.13). Cechą wspólną wymienionych par związków była taka sama liczba atomów węgla w cząsteczce.



Rys. 6.13. Odpowiedzi czujników TGS 800, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na pary eteru dipropylowego i heksanolu

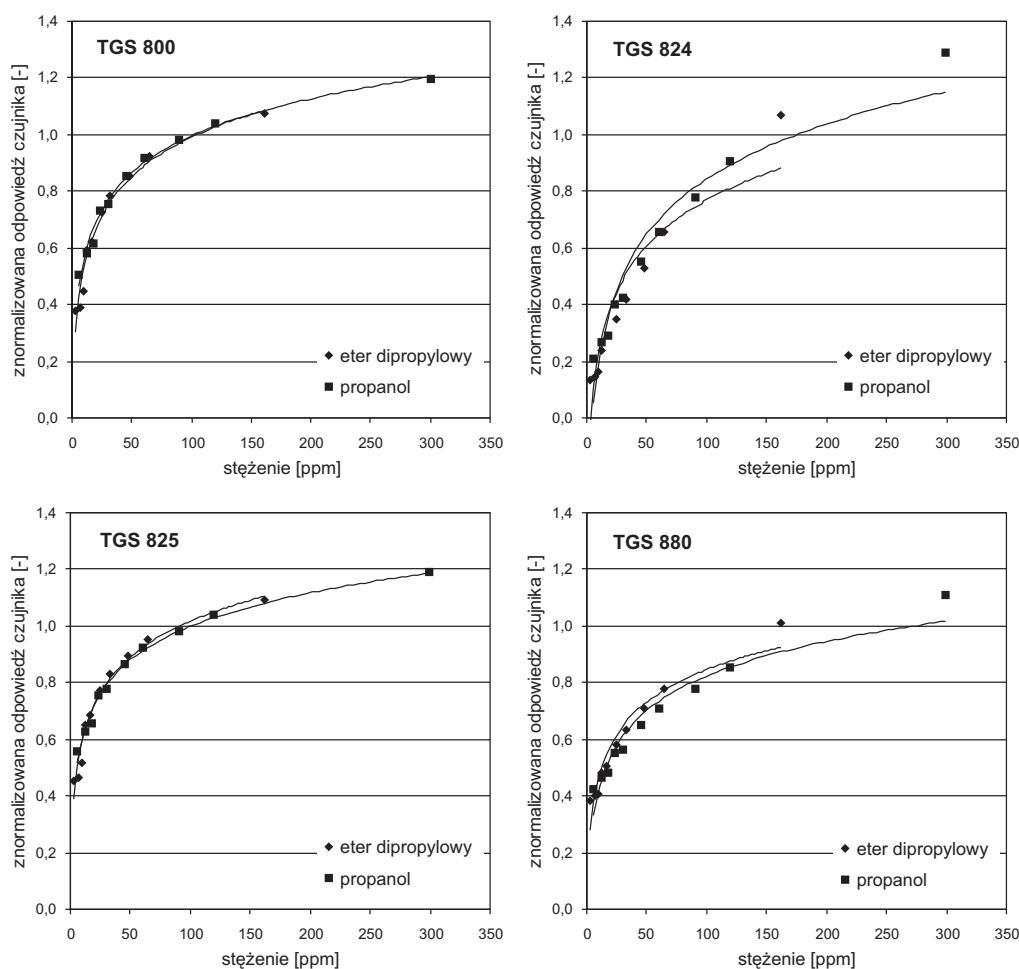
Wyniki pomiarów eteru metylowo-butyłowego i pentanolu dowodzą, że badane czujniki TGS słabo rozróżniały wymienione substancje. Jedynie sensor TGS 880 inaczej reagował na te związki. Eter wywoływał w omawianych urządzeniach większe zmiany rezystancji niż alkohol. Do podobnych wniosków prowadzą wyniki pomiaru odpowiedzi czujników TGS 800, TGS 822, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na eter dipropylowy i heksanol. Zwiększenie liczby atomów węgla w cząsteczkach tych substancji nie przyczyniło się do polepszenia selektywności oznaczeń. Uzasadnione jest więc stwierdzenie, że etery i alkohole składające się z takiej samej liczby atomów węgla wywoływały podobne co do wielkości sygnały pomiarowe. Reguły tej nie spełniał jedynie sensor TGS 880, który z większą czułością reagował na etery.



Rys. 6.14. Odpowiedzi czujników TGS 800, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na pary eteru metylowo-butyłowego, butanolu i metanolu

Stopień podobieństwa odpowiedzi czujników TGS na etery i alkohole zbadano również na przykładzie związków, których molekuly zbudowane były z różnej liczby atomów węgla.

Na rysunku 6.14 porównano wartości sygnałów pomiarowych wytworzonych przez eter metylo-butylowy $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3$, butanol $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ i metanol CH_3OH . Z przedstawionych wykresów wynika, że pierwsza i druga substancja powodowały podobne zmiany rezystancji w badanych urządzeniach. Zupełnie inne natomiast odpowiedzi wystąpiły w przypadku eteru metylo-butylowego i metanolu. Pierwszy z wymienionych związków wywoływał zdecydowanie większe sygnały elektryczne. Oznacza to, że długie łańcuchy alifatyczne w cząsteczkach alkoholi i eterów utrudniały rozróżnianie tych substancji.



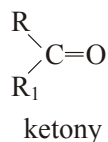
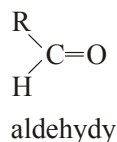
Rys. 6.15. Odpowiedzi czujników TGS 800, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na pary propanolu i eteru dipropylowego

Przedstawiony wniosek został dodatkowo potwierdzony wynikami pomiarów eteru dipropylowego $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ i propanolu $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}$. Zestawienie wartości sygnałów pomiarowych wytworzonych przez te substancje zaprezentowano na rysunku 6.15. Zamieszczone dane kolejny raz dowodzą, że etery i alkohole z długimi łańcuchami węglowymi trudno było rozróżnić czujnikami TGS.

Przedstawione wyniki pozwalają także ocenić wpływ, jaki na wielkość generowanych sygnałów elektrycznych mają grupy $-\text{OH}$ i $-\text{OR}$. Na podstawie pomiarów butanolu $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ i eteru metyloowo-butyloвого $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3$ oraz propanolu $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ i eteru dipropylowego $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ można stwierdzić, że udział wymienionych grup funkcyjnych w zmianach rezystancji czujników TGS był bardzo zbliżony, szczególnie w przypadku substancji mających duże cząsteczki. Taki wpływ wymienionych ugrupowań atomów na odpowiedzi sensorów TGS wynikał z podobnych właściwości indukcyjnych grup $-\text{OH}$ i $-\text{OR}$.

6.5. Odpowiedzi czujników TGS na pary związków karbonylowych – aldehydów i ketonów

Ważną klasę lotnych związków organicznych stanowią substancje mające grupę karbonylową $>\text{C}=\text{O}$. Zalicza się do nich aldehydy i ketony. Wzory strukturalne cząsteczek tych dwóch substancji można przedstawić w sposób następujący:



Molekuły aldehydów składają się z grupy karbonylowej, radnika alkilowego R i atomu wodoru H. W ketonach ten ostatni atom jest zastąpiony przez dodatkowy radnik alkilowy R_1 . Kąty wiązań między R, R_1 , C, H i O wynoszą około 120° i leżą na tej samej płaszczyźnie, co oznacza, że cząsteczka jest płaska. Podobnie jak w przypadku wcześniej omówionych substancji, cecha ta jest istotna ze względu na dostęp molekule do centrów aktywnych zlokalizowanych na powierzchni elementu receptorowo-przetwornikowego sensora.

Charakter odpowiedzi czujników TGS na aldehydy i ketony jest określony przede wszystkim przez grupę karbonylową, ponieważ decyduje ona o podstawowych właściwościach omawianych związków. Ten fragment cząsteczki składa się z atomów węgla i tlenu, które są połączone podwójnym wiązaniem σ i π . Między wymienionymi atomami występuje znaczna różnica elektroujemności, dlatego ruchliwe elektrony π w wiązaniu podwójnym $\text{C}=\text{O}$ są przesunięte w kierunku bardziej elektroujemnego atomu tlenu. W ten sposób powstaje deficyt ładunku ujemnego na atomie węgla oraz jego nadmiar na atomie tlenu, dodatkowo spotęgowany przez dwie niewiążące pary

elektronów sp^2 . Oznacza to, że na pierwszym z wymienionych atomów tworzy się centrum elektrofilowe. Na atomie tlenu dochodzi natomiast do powstania centrum nukleofilowego. Taki rozkład ładunku wywołuje dużą polaryzację grupy karbonylowej, która odpowiada za znaczny moment dipolowy całej cząsteczki. Na przykład w przypadku aldehydu masłowego wartość ta wynosi 2,58 D. Moment dipolowy ketonów przyjmuje wartości z przedziału od 2,7 do 2,8 D.

Polaryzacja molekuł związków karbonylowych w połączeniu z ich płaską budową zapewnia szybki przebieg chemisorpcji. Centra nukleofilowe i elektrofilowe, a szczególnie wolne pary elektronów na atomie tlenu, przyczyniają się z kolei do silnego oddziaływania cząsteczki z odpowiednimi centrami kwasowymi i zasadowymi na powierzchni elementu receptorowo-przetwornikowego sensora. Oba te efekty z pewnością decydują o wielkości sygnałów elektrycznych generowanych w czujnikach.

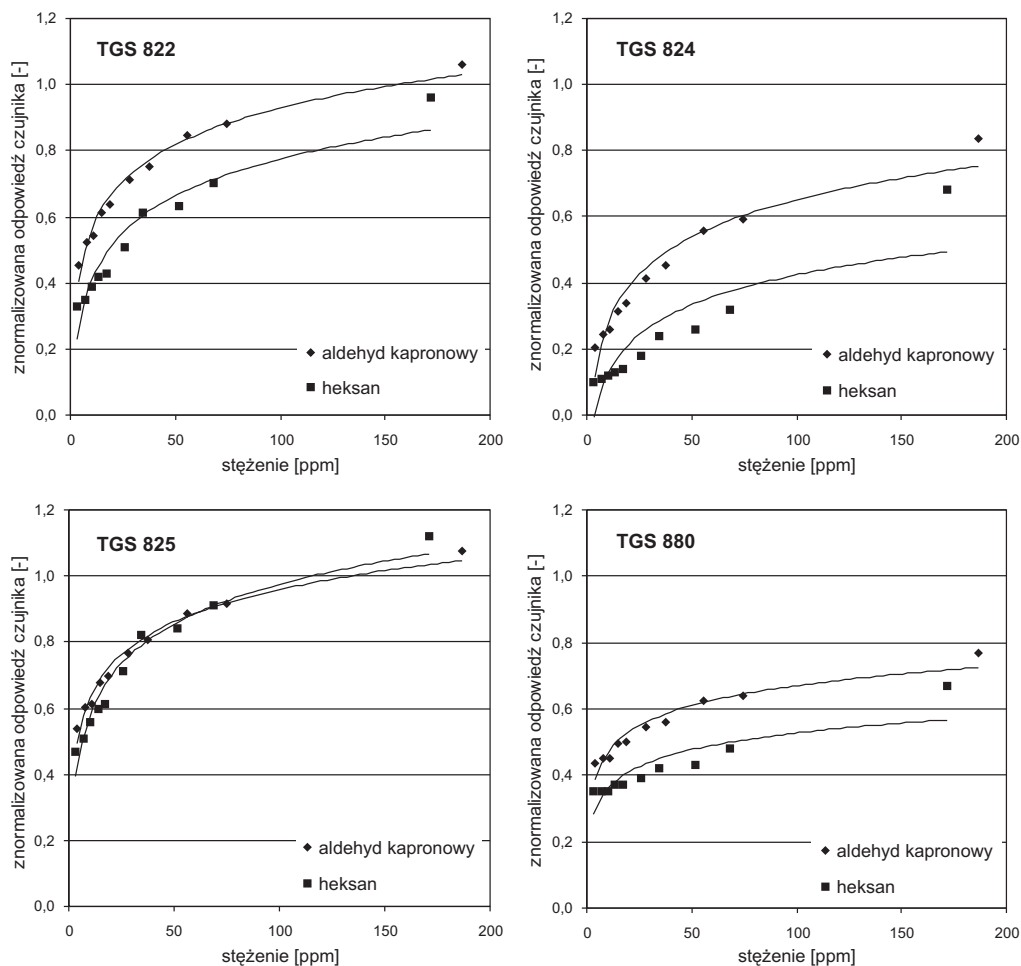
Grupa karbonylowa wpływa na działanie omawianych urządzeń nie tylko w sposób bezpośredni. W zmianach przewodnictwa elektrycznego sensorów może uczestniczyć również pośrednio, tzn. przez grupę alkilową, z którą jest związana. Jest to w pełni uzasadnione, ponieważ grupa karbonylowa w molekułach aldehydów i ketonów pełni rolę akceptora elektronów. Na skutek indukcji elektrycznej powoduje ona przesunięcie ładunku elektrycznego w łańcuchu alifatycznym. Oznacza to między innymi zmianę aktywności chemicznej tego fragmentu molekuly, co przekłada się na wielkość sygnałów elektrycznych generowanych w czujnikach TGS.

Grupy funkcyjne, w zależności od swoich właściwości, mogą różnie ukształtować cechy cząsteczek, które są odpowiedzialne między innymi za oddziaływanie lotnych związków organicznych z elementem receptorowo-przetwornikowym sensora gazów. Skalę zróżnicowania odpowiedzi czujników TGS na substancje należące do różnych klas chemicznych zbadano na przykładzie aldehydów, ketonów, nasyconych węglowodorów alifatycznych, alkoholi i eterów.

Rezultaty badań, polegających na pomiarze sygnałów elektrycznych wytworzonych w czujnikach TGS 822, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 pod wpływem aldehydu kapronowego $CH_3(CH_2)_4CHO$ i heksanu $CH_3(CH_2)_4CH_3$ oraz aldehydu kaprynowego $CH_3(CH_2)_8CHO$ i dekanu $CH_3(CH_2)_8CH_3$, przedstawiono na rysunkach 6.16 i 6.17.

Cząsteczki wymienionych par związków miały takie same łańcuchy alkilowe, to znaczy $-CH_3(CH_2)_4$ lub $-CH_3(CH_2)_8$, dlatego można było wykazać różnice w odpowiedziach czujników TGS na związki karbonylowe i nasyconego węglowodoru alifatycznego, spowodowane przez właściwości grup funkcyjnych $-CHO$ i $-R$.

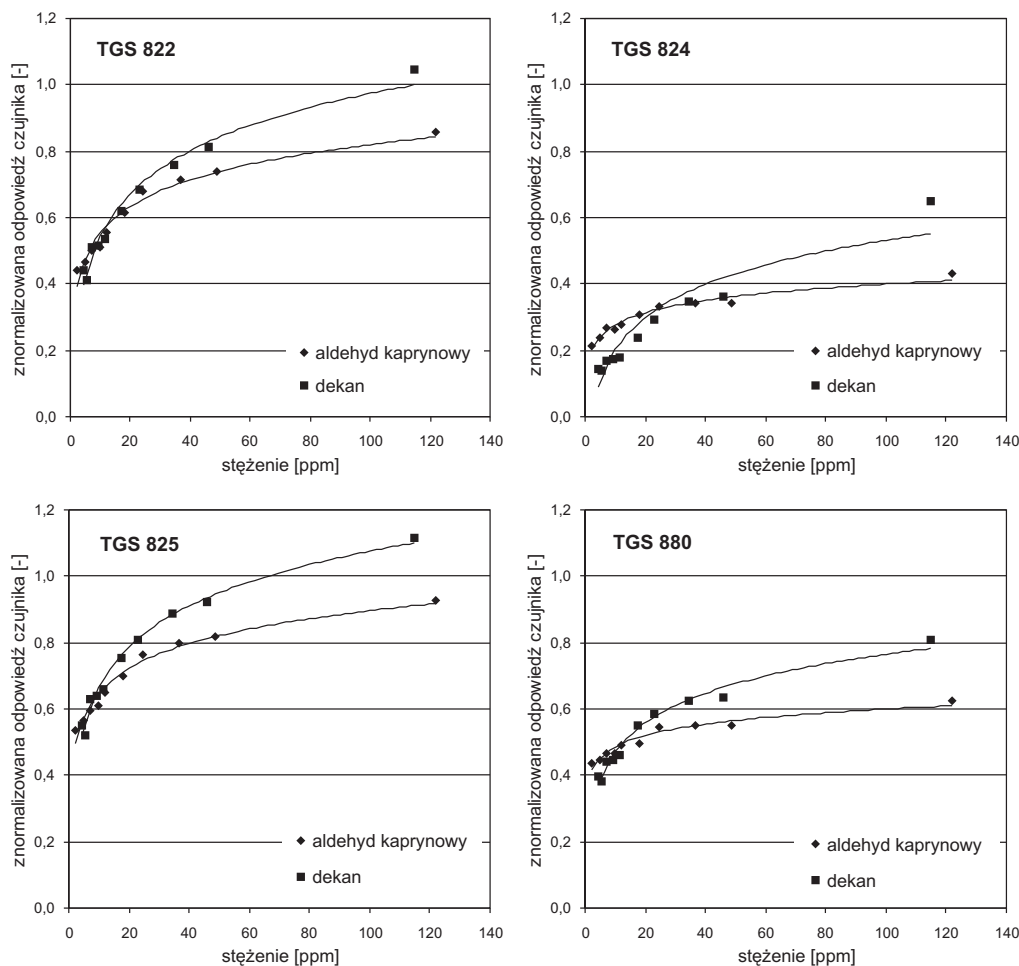
Na podstawie wykresów zamieszczonych na rysunku 6.16 stwierdzono, że – pomijając sensor TGS 825 – we wszystkich pozostałych urządzeniach aldehyd wywoływał większe sygnały elektryczne w porównaniu z węglowodorem. Wynika z tego, że grupa $-CHO$ w większym stopniu wpływała na wielkość generowanych sygnałów niż łańcuch alkilowy $-R$ (grupa metylowa $-CH_3$). Należy przy tym nadmienić, że czułość badanych sensorów na wymienione substancje była niejednakowa.



Rys. 6.16. Odpowiedzi czujników TGS 822, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na pary aldehydu kapronowego i heksanu

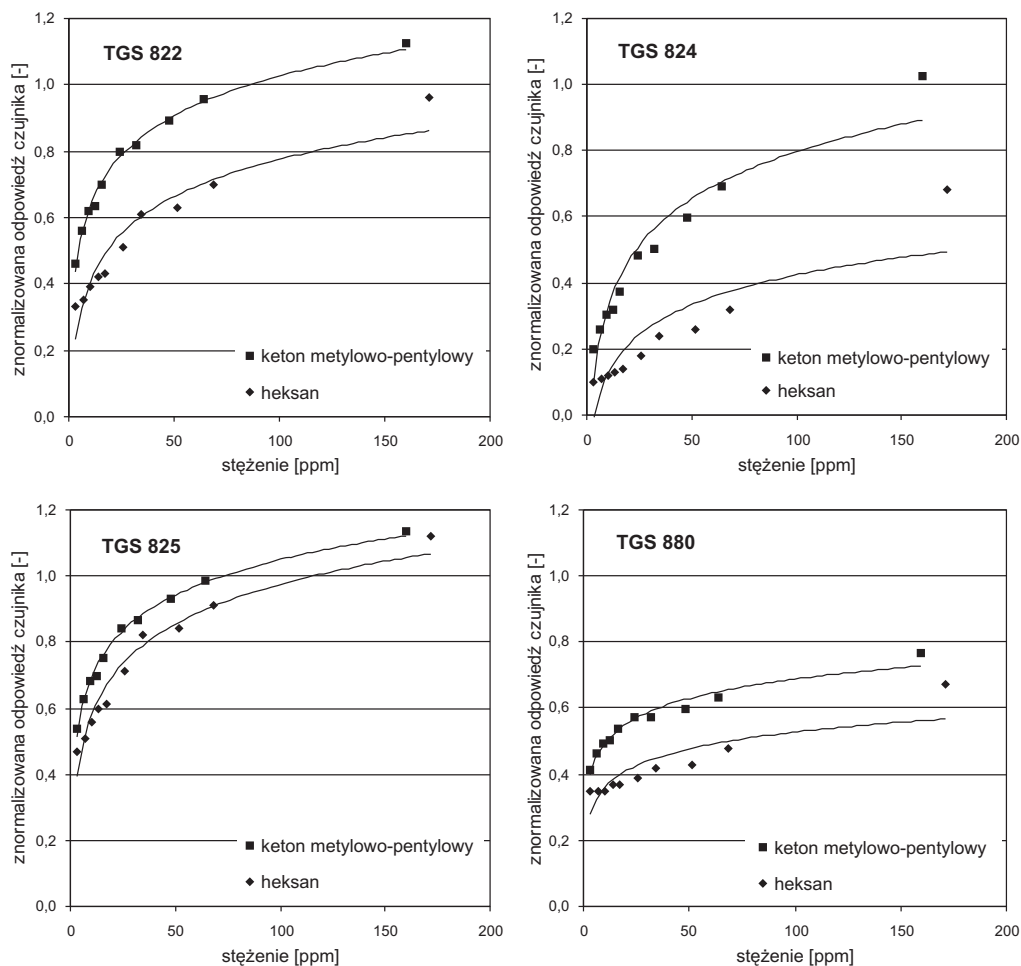
Różnice między odpowiedziami czujników TGS na aldehydy i węglowodory ulegały radykalnej zmianie, gdy cząsteczki tych związków składały się z większej liczby atomów węgla. Pokazują to wykresy na rysunku 6.17. Dekan wywoływał we wszystkich badanych urządzeniach większe sygnały elektryczne w porównaniu z aldehydem kaprynowym. Innymi słowy – wydłużenie łańcucha alifatycznego w molekułach alkanów powodowało, że substancje te były oznaczane przez sensory TGS z większą czułością niż aldehydy mające taki sam rodnik alkilowy.

Podobne relacje istniały również między odpowiedziami czujników na ketony i nasycone węglowodory alifatyczne.



Rys. 6.17. Odpowiedzi czujników TGS 822, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na pary aldehydu kaprynowego i dekanu

Na rysunku 6.18 zaprezentowano wartości sygnałów pomiarowych wytworzonych przez keton metylo-pentylowy $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COCH}_3$ i heksan $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$. Na podstawie tych danych można stwierdzić, że we wszystkich badanych sensorach większe zmiany rezystancji elementu receptorowo-przetwornikowego generował pierwszy z wymienionych związków. Innymi słowy grupa $-\text{COR}$ powodowała powstanie większych sygnałów pomiarowych niż rodnik alkilowy $-\text{R}$. Znamienne jest, że czujnik TGS 825 również i w tym przypadku słabo rozróżniał związek karbonylowy, tzn. keton od alkanu.

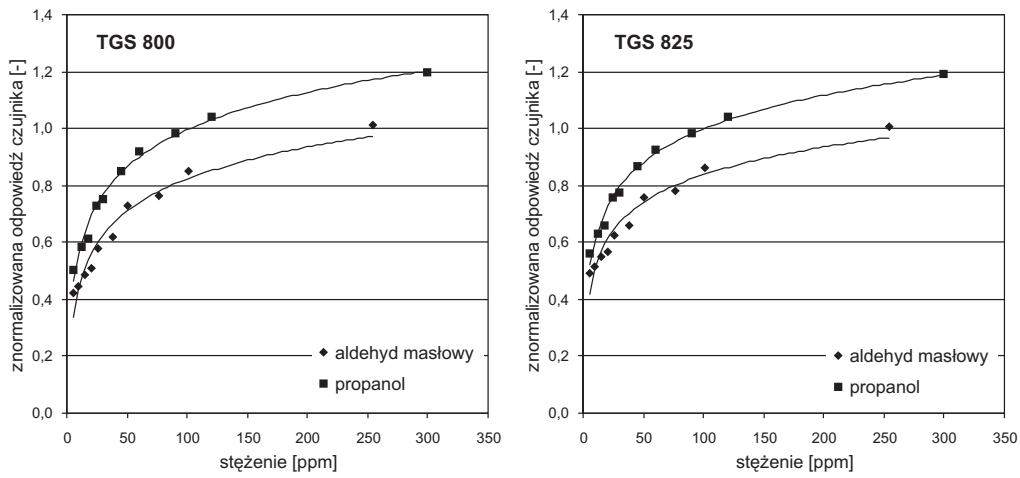


Rys. 6.18. Odpowiedzi czujnika TGS 822, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na pary heksanu i ketonu metylo-pentylowego

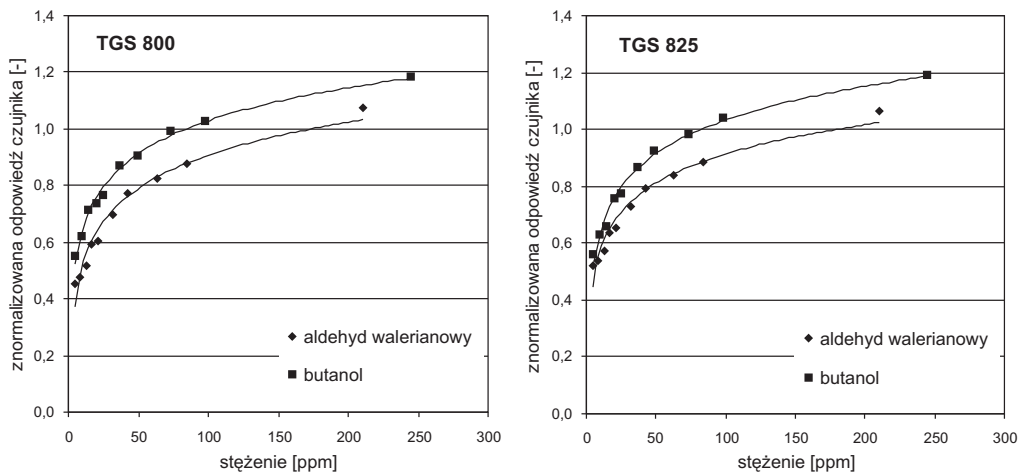
Różnice, jakie występują między fizycznymi i chemicznymi właściwościami grupy $-OH$ i $-CHO$ są na tyle duże, że znalazło to swoje odbicie w odpowiedziach czujników TGS na alkohole i aldehydy. Pokazują to wyniki pomiarów:

- aldehydu masłowego $CH_3(CH_2)_2CHO$ i alkoholu propylowego $CH_3(CH_2)_2OH$;
- aldehydu walerianowego $CH_3(CH_2)_3CHO$ i alkoholu butylowego $CH_3(CH_2)_3OH$;
- aldehydu kapronowego $CH_3(CH_2)_4CHO$ i alkoholu amyloвого $CH_3(CH_2)_4OH$.

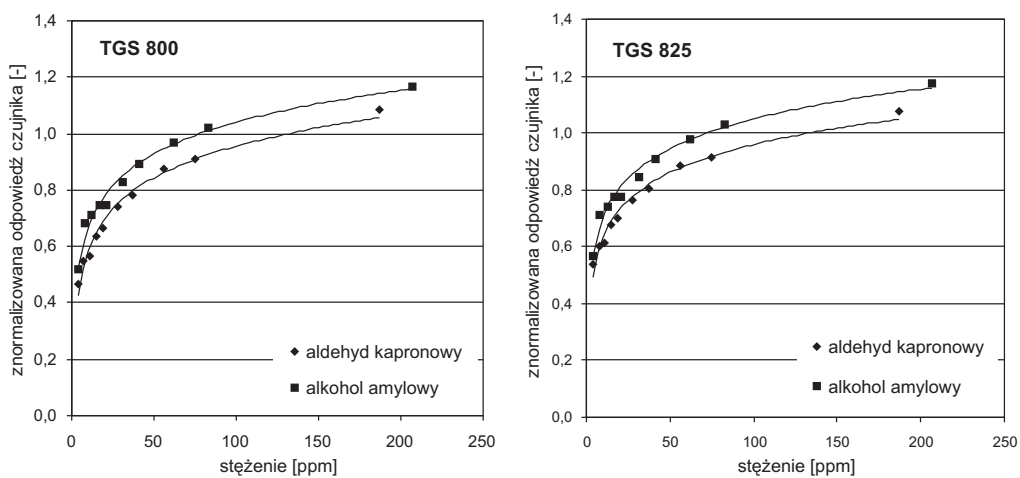
Wartości sygnałów pomiarowych wytworzonych przez te związki zamieszczono na rysunkach 6.19–6.20. Do prezentacji wybrano tylko czujniki TGS 800 i TGS 825, ponieważ odpowiedzi pozostałych sensorów miały podobny charakter.



Rys. 6.19. Odpowiedzi czujników TGS 800 i TGS 825 na pary aldehydu masłowego i propanolu



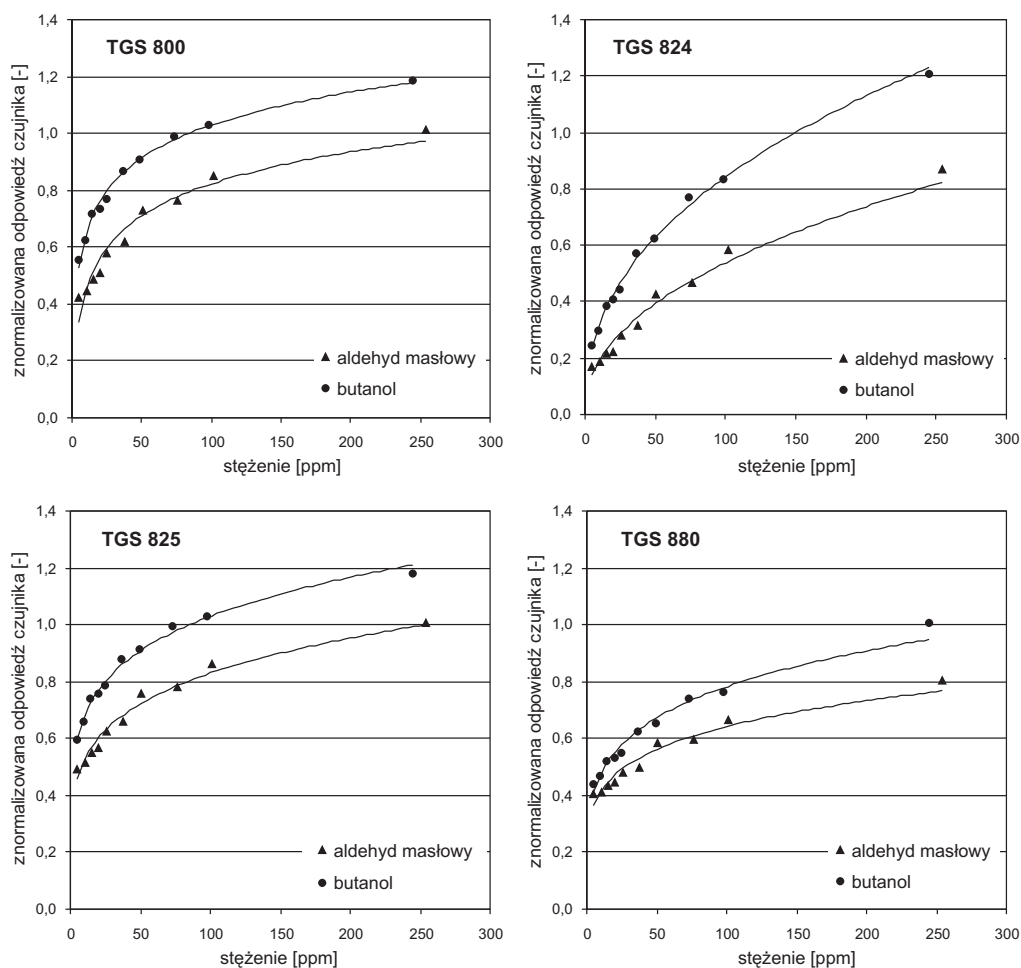
Rys. 6.20. Odpowiedzi czujników TGS 800 i TGS 825 na pary aldehydu walerianowego i butanolu



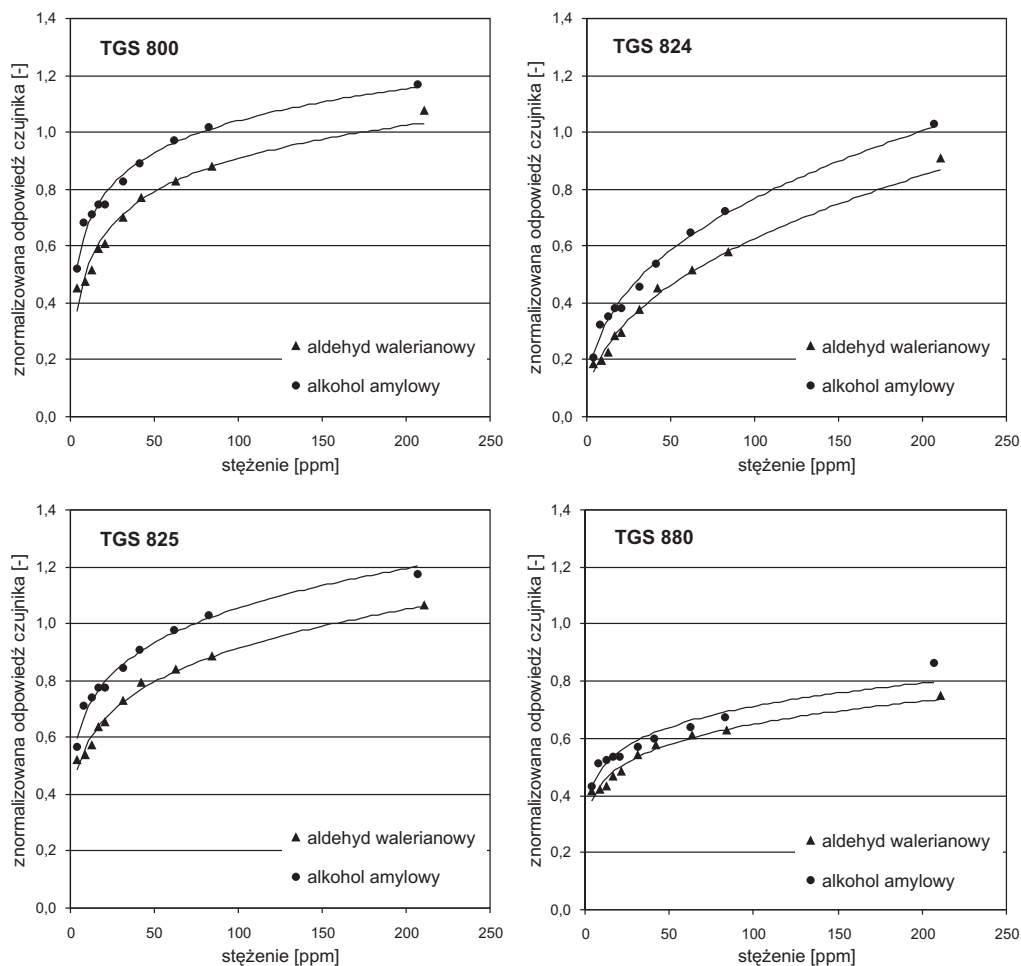
Rys. 6.21. Odpowiedzi czujników TGS 800 i TGS 825 na pary aldehydu kapronowego i alkoholu amyłowego

Znajdujące się na rysunkach 6.19–6.21 wykresy pozwalają stwierdzić, że hydroksylowy fragment cząsteczki –OH, w porównaniu z grupą –CHO, powodował powstanie większych sygnałów pomiarowych.

Właściwości grup –OH i –CHO przyczyniły się również do tego, że alkohole generowały większe zmiany rezystancji w badanych sensorach niż aldehydy, gdy cząsteczki tych związków miały taką samą liczbę atomów węgla. Pokazują to odpowiedzi sensorów TGS 800, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na pary aldehydu masłowego $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CHO}$ i alkoholu butylowego $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ oraz aldehydu walerianowego $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CHO}$ i alkoholu amyłowego $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{OH}$. Wartości wytworzonych przez te substancje sygnałów pomiarowych zamieszczono na rysunkach 6.22 i 6.23.



Rys. 6.22. Odpowiedzi czujników TGS 800, TGS 824 TGS 825 i TGS 880 na pary aldehydu masłowego i butanolu

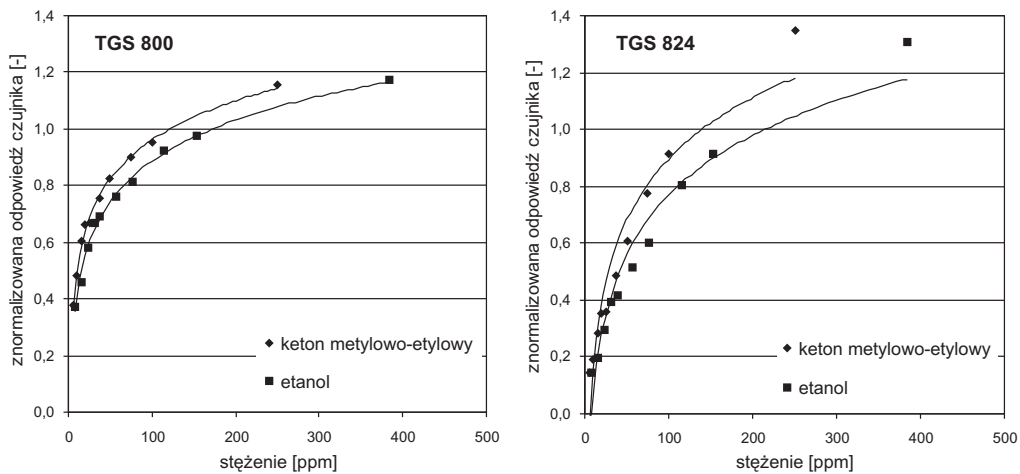


Rys. 6.23. Odpowiedzi czujników TGS 800, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na pary aldehydu walerianowego i alkoholu amyłowego

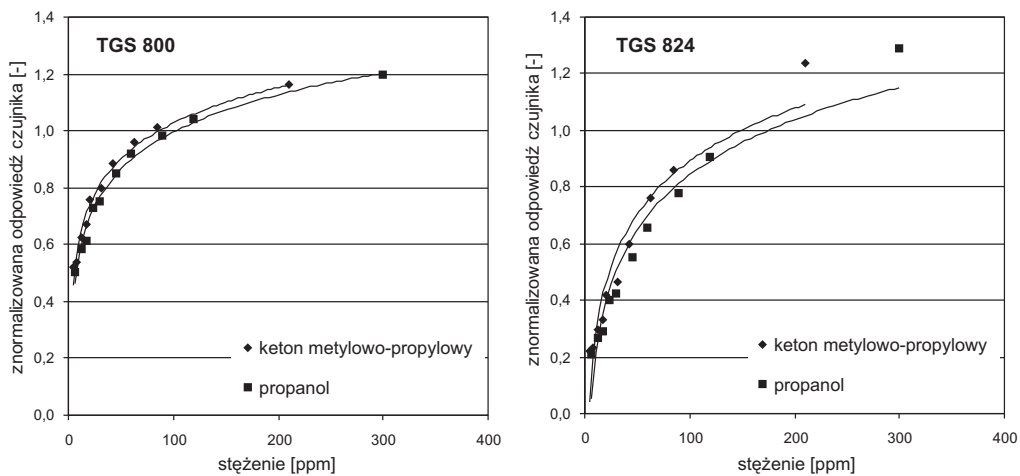
Wpływ grup funkcyjnych –COR i –OH na odpowiedzi czujników TGS można ocenić na podstawie porównania sygnałów pomiarowych wytworzonych przez następujące związki:

- keton metylo-etyłowy $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$, alkohol etylowy $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$;
- keton metylo-propylowy $\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ oraz alkohol propylowy $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}$;
- keton metylo-butylowy $\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$, alkohol butylowy $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$;
- keton metylo-pentylowy $\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$, alkohol amyłowy $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{OH}$.

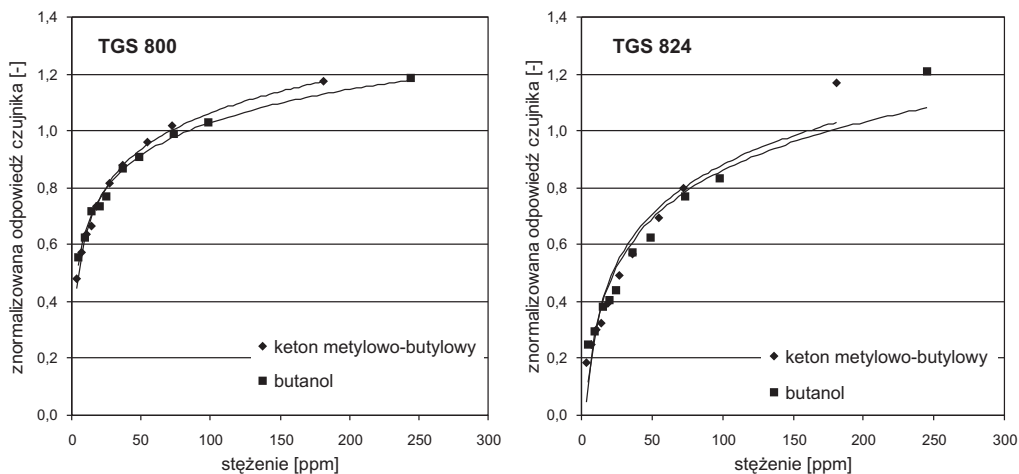
Przykładowe zestawienia danych pomiarowych zamieszczono na rysunkach 6.24–6.27. Zostały one zmierzone czujnikami TGS 800 i TGS 824. Wpływ grup funkcyjnych –COR i –OH na odpowiedzi innych sensorów był podobny.



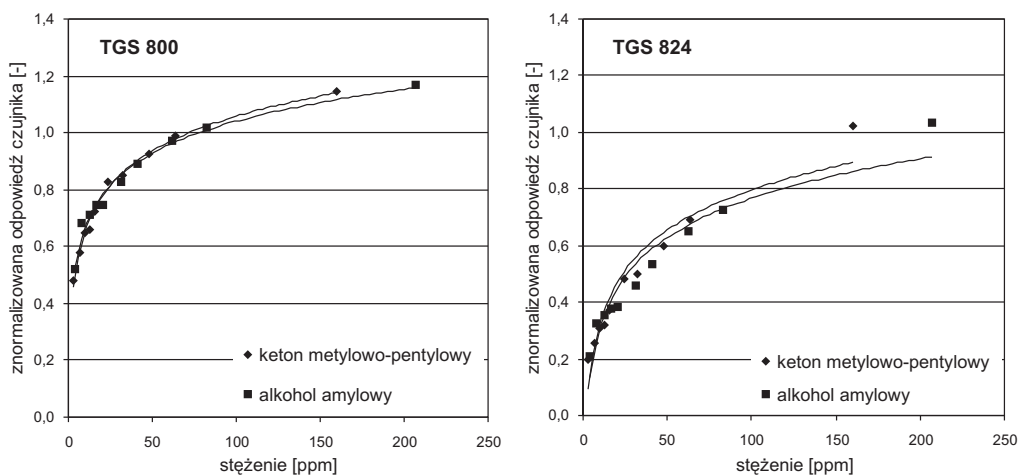
Rys. 6.24. Odpowiedzi czujników TGS 800 i TGS 824 na parę ketonu metylowo-etylowego i alkoholu etylowego



Rys. 6.25. Odpowiedzi czujników TGS 800 i TGS 824 na parę ketonu metylowo-propylowego i alkoholu propylowego



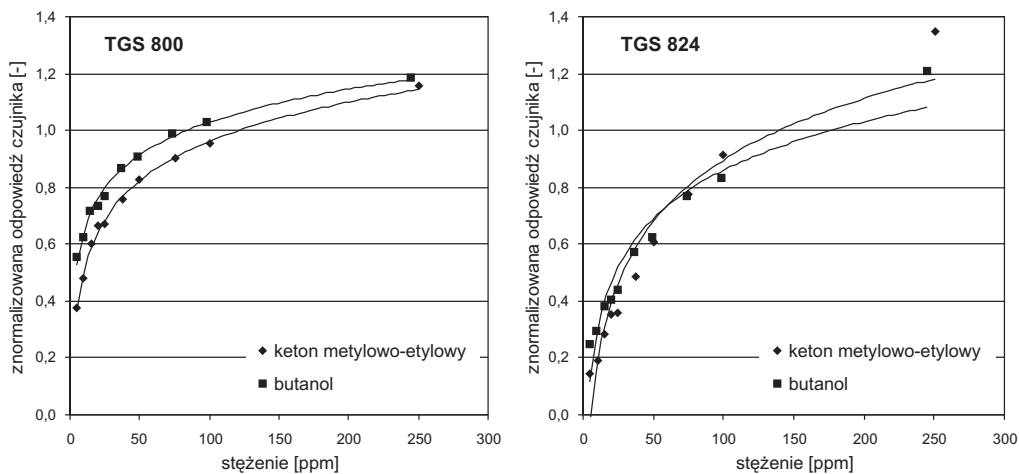
Rys. 6.26. Odpowiedzi czujników TGS 800 i TGS 824 na parę ketonu metylowo-butyłowego i alkoholu butylowego



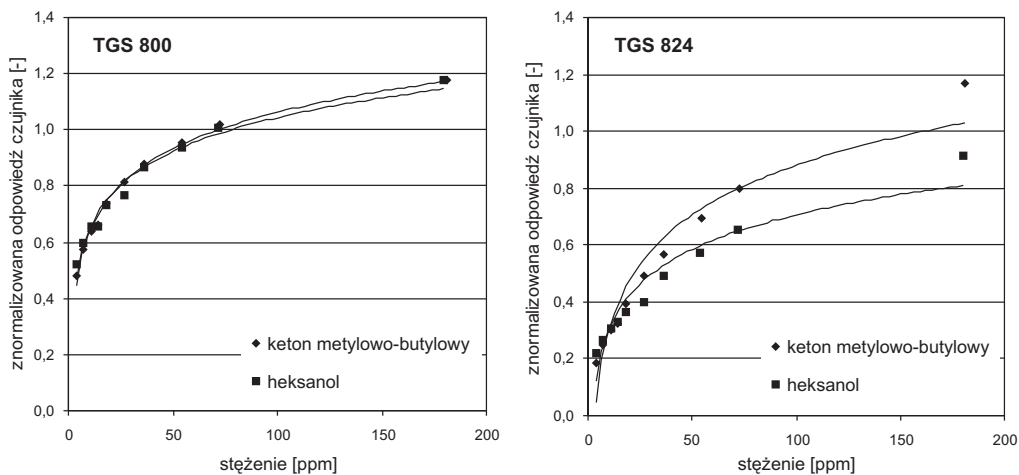
Rys. 6.27. Odpowiedzi czujników TGS 800 i TGS 824 na parę ketonu metylowo-pentylowego i alkoholu amyłowego

Z przedstawionych wykresów wynika, że wymienione fragmenty cząsteczek w jednakowym stopniu przyczyniały się do zmian właściwości elektrycznych badanych sensorów, dlatego odpowiedzi czujników TGS na alkohole i ketony mające taki sam łańcuch alkilowy były bardzo zbliżone.

Duże podobieństwo występuje także w reakcji omawianych urządzeń na ketony i alkohole składające się z takiej samej liczby atomów węgla. Przykładowo pokazują to odpowiedzi czujników TGS 800 i TGS 824 na pary ketonu metylowo-etylowego $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$ i alkoholu butylowego $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ oraz ketonu metylowo-butyloвого $\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ i alkoholu heksylowego $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{OH}$ (rys. 6.28 i 6.29).



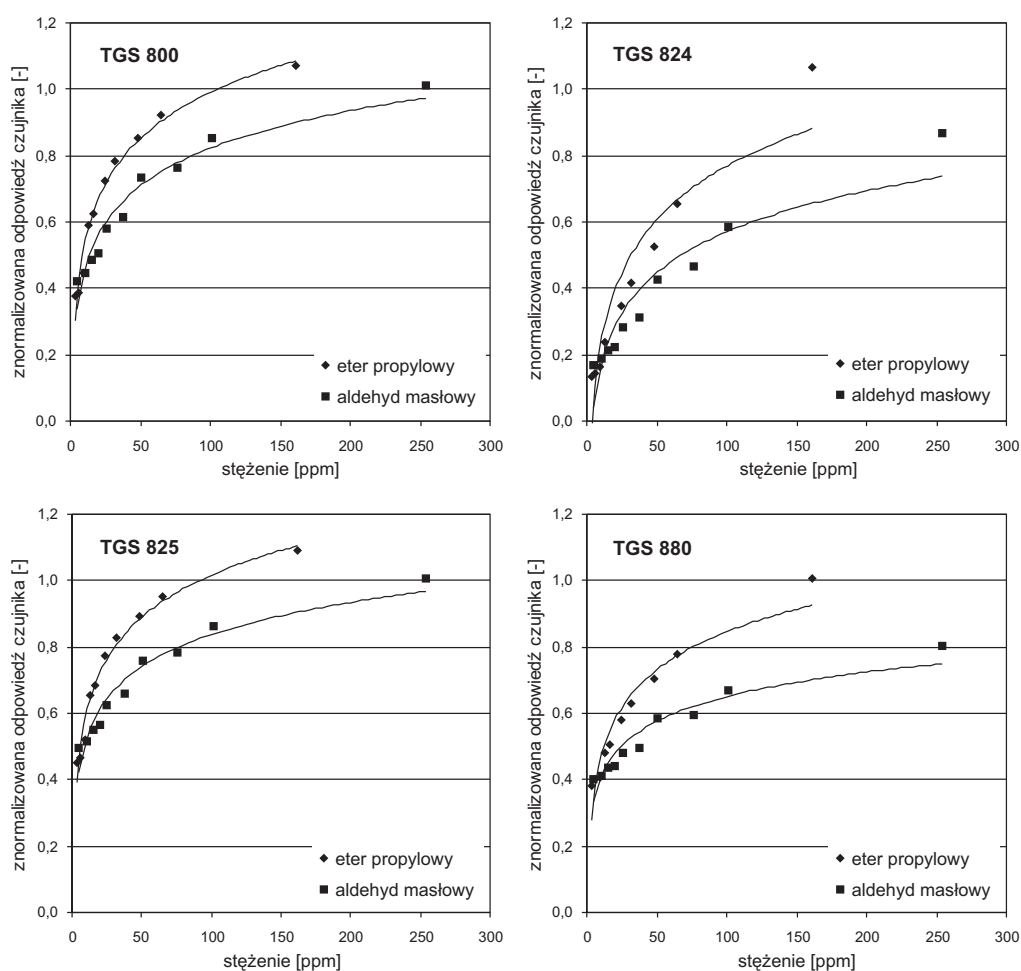
Rys. 6.28. Odpowiedzi czujników TGS 800 i TGS 824 na pary ketonu metylowo-etylowego i alkoholu butylowego



Rys. 6.29. Odpowiedzi czujników TGS 800 i TGS 824 na pary ketonu metylowo-butyloвого i heksanolu

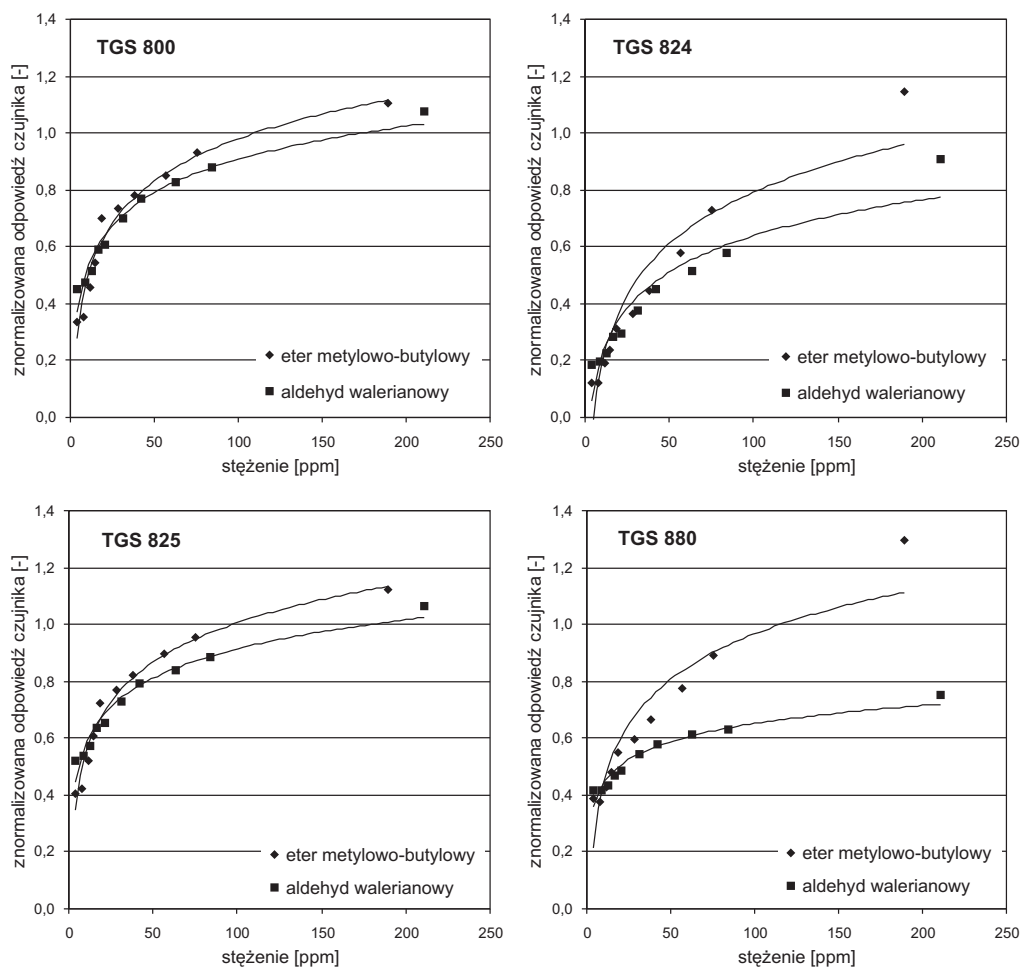
Znaczenie, jakie mają właściwości grup funkcyjnych dla sygnałów elektrycznych generowanych w sensorach TGS pokazuje również porównanie wyników pomiarów aldehydu masłowego $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CHO}$ i eteru propylowego $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ oraz aldehydu walerianowego $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CHO}$ i eteru metylo-butyłowego $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3$.

Na rysunkach 6.30 i 6.31 zaprezentowano odpowiedzi sensorów TGS 800, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na te substancje. Wymienione związki różniły się grupami $-\text{CHO}$ i $-\text{OR}$, gdzie R jest rodnikiem alkiłowym CH_3 lub $(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$, dlatego możliwa była ocena wpływu tych dwóch fragmentów cząsteczek na odpowiedzi czujników TGS.



Rys. 6.30. Odpowiedzi czujników TGS 800, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na pary aldehydu masłowego i eteru propylowego

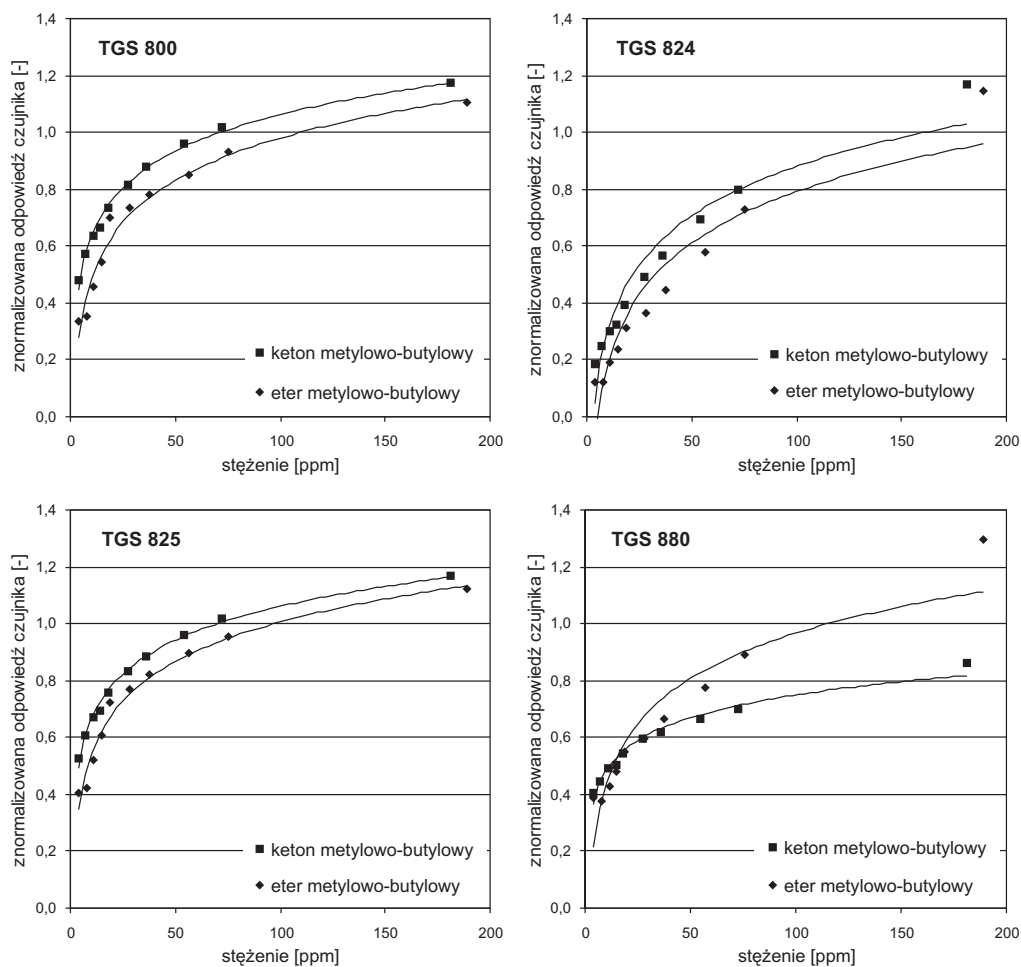
Dane pomiarowe pozwalają wyciągnąć wniosek, że badane urządzenia były bardziej podatne na działanie substancji mających drugą z wymienionych grup funkcyjnych, a to oznacza, że z większą czułością mierzyły etery niż aldehydy.



Rys. 6.31. Odpowiedzi czujników TGS 800, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na pary aldehydu walerianowego i eteru metylowo-butyłowego

Różny wpływ na element receptorowo-przetwornikowy sensorów TGS zaistniał także między grupami –COR i –OR. Można to pokazać na przykładzie odpowiedzi sensorów TGS 800, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na keton metylowo-butyłowy $\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ i eter metylowo-butyłowy $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3$, które są zamieszczone na rysunku 6.32.

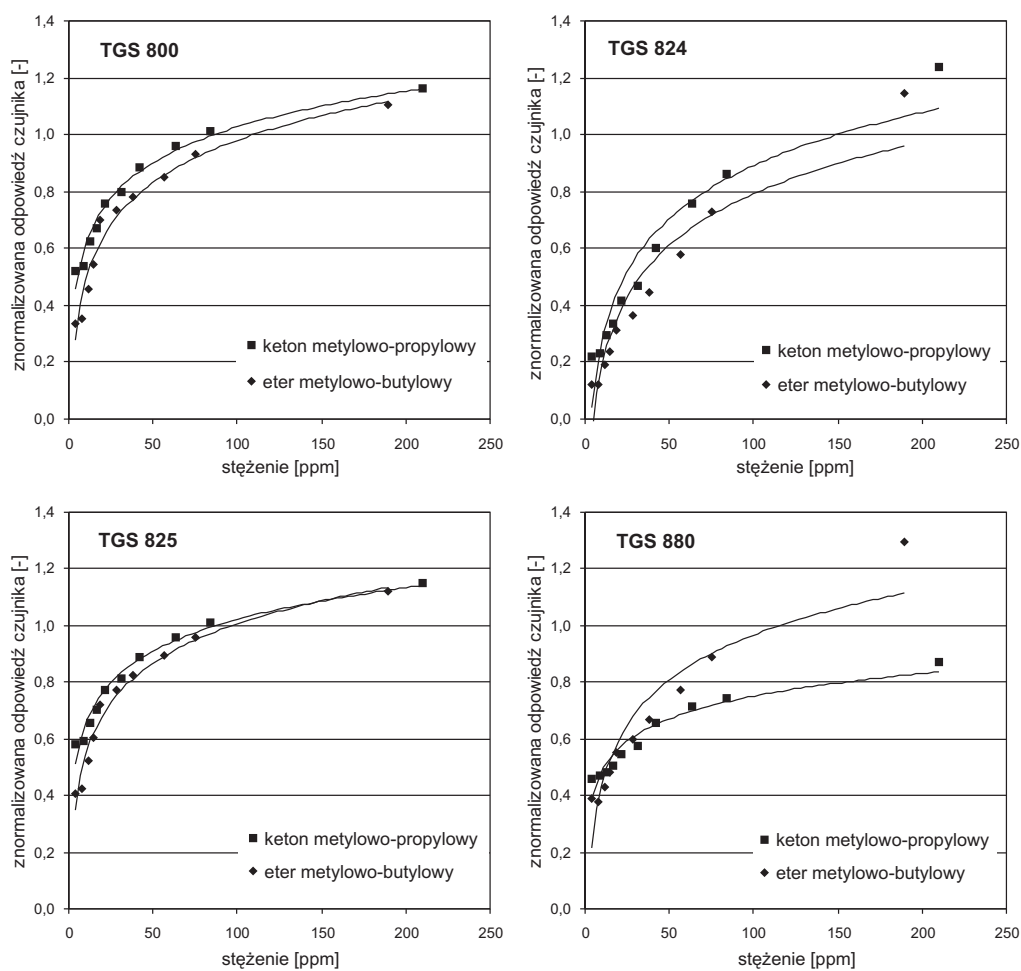
Rezultaty wykonanych badań wskazują, że z dwóch grup funkcyjnych –COR ($\text{CO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$) i –OR ($\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), większe zmiany rezystancji wywoływało pierwsze ugrupowanie atomów. Reguły tej nie spełniał jedynie sensor TGS 880. W urządzeniu tym większe zmiany przewodnictwa elektrycznego powodowała grupa –OR niż –COR.



Rys. 6.32. Odpowiedzi czujników TGS 800, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na pary ketonu metylowo-butyłowego i eteru metylowo-butyłowego

Właściwości omawianych grup funkcyjnych zdecydowały również o różnicach występujących w odpowiedziach sensorów TGS na ketony i etery, gdy związki te miały taką samą liczbę atomów węgla w cząsteczce. Widać to na przykładzie wyników pomiarów ketonu metylowo-propylowego $\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ i eteru metylowo-

-butylowego $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3$. Zostały one zamieszczone na rysunku 6.33. Pomiaru wymienionych wielkości dokonano urządzeniami o numerach TGS 800, TGS 824, TGS 825 i TGS 880. Zaprezentowane dane pomiarowe pozwalają stwierdzić, że oznaczany keton wywoływał we wszystkich czujnikach, z wyjątkiem sensora TGS 880, większe sygnały elektryczne w porównaniu z eterem. Należy jednak podkreślić, że różnice w odpowiedziach nie były duże, co oznacza słabą rozpoznawalność omawianych związków przez czujnikowe systemy pomiarowe. Dla celów pomiarowych ważną jest także nietypowa reakcja czujnika TGS 880, który z większą czułością reagował na eter niż na keton.

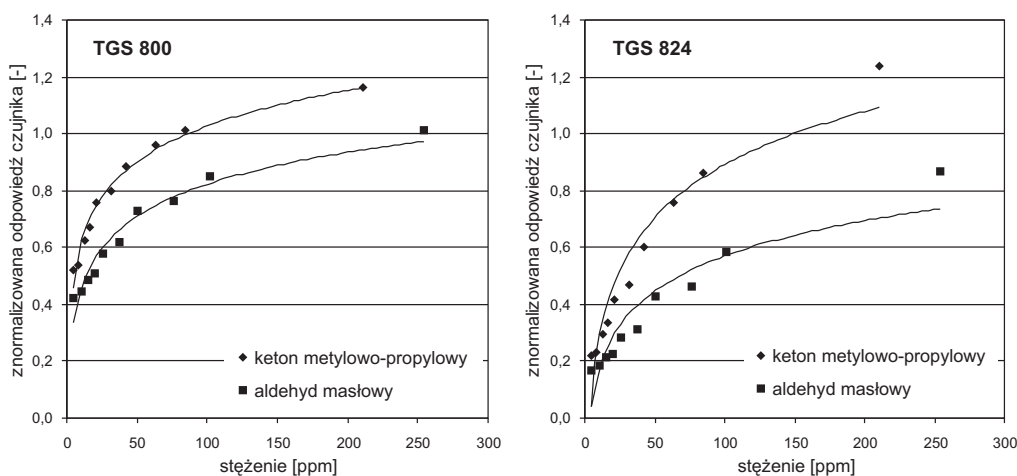


Rys. 6.33. Odpowiedzi czujników TGS 800, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na pary ketonu metylo-propylowego i eteru metylo-butylowego

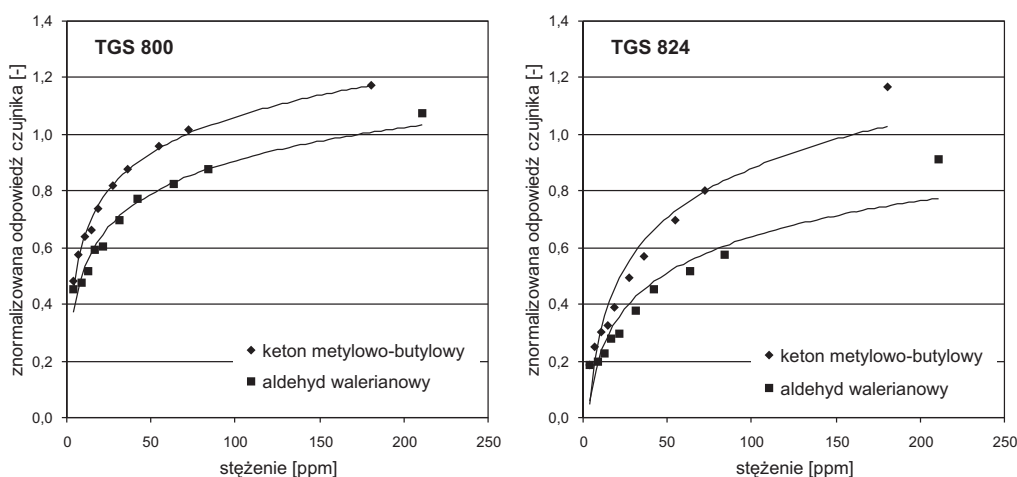
Interesujące wnioski wynikają również z zestawienia wyników oznaczeń aldehydów i ketonów mających taką samą grupę alkilową. Do takich związków zalicza się np.:

- keton metylopropiowy $\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ i aldehyd masłowy $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CHO}$;
- keton metylobutyloowy $\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ i aldehyd walerianowy $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CHO}$;
- keton metylopentylowy $\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ i aldehyd kapronowy $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CHO}$.

Odpowiedzi czujników TGS 800 i TGS 824 na wymienione substancje zamieszczono na rysunkach 6.34–6.36. Reakcje pozostałych sensorów były podobne do tych, które przedstawiono.

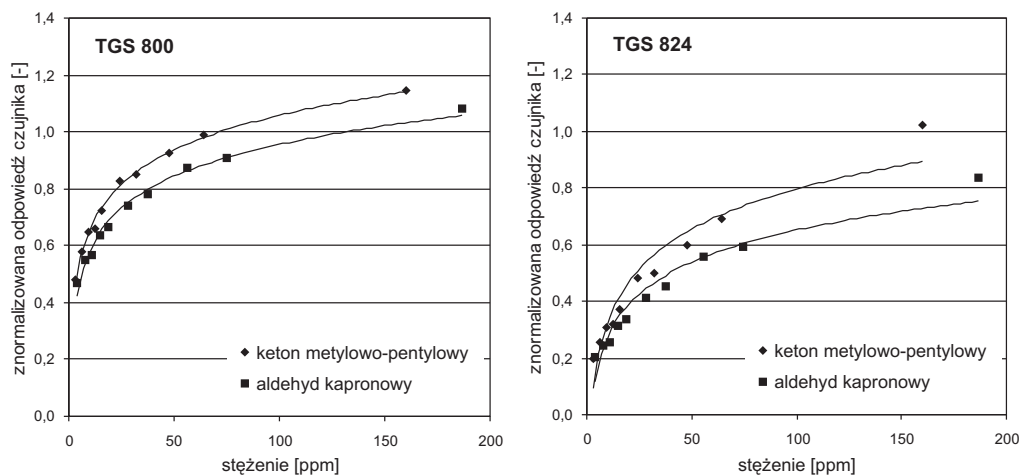


Rys. 6.34. Odpowiedzi czujników TGS 800 i TGS 824 na pary ketonu metylopropiowego i aldehydu masłowego



Rys. 6.35. Odpowiedzi czujników TGS 800 i TGS 824 na pary ketonu metylobutyloowego i aldehydu walerianowego

Z pomiarów wynika, że grupa $-COR$ powodowała powstanie większych sygnałów pomiarowych w porównaniu z grupą $-CHO$.

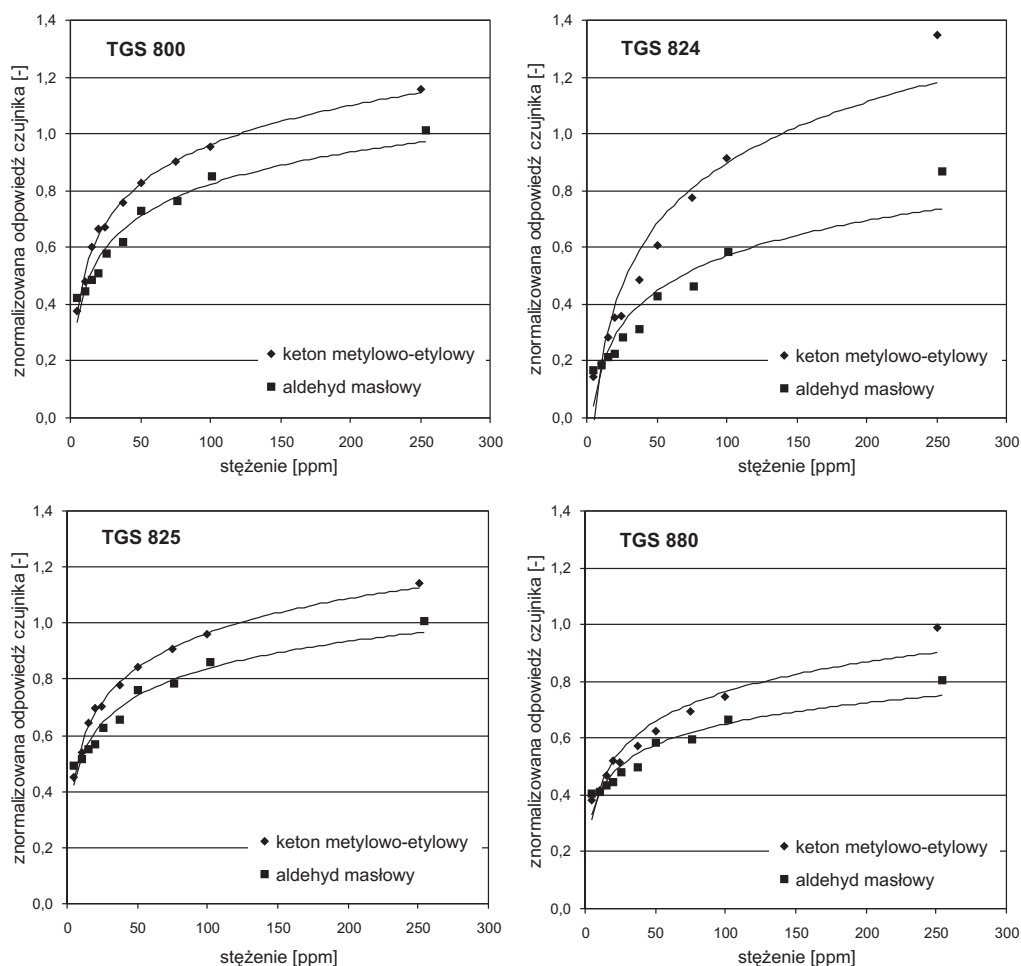


Rys. 6.36. Odpowiedzi czujników TGS 800 i TGS 824 na pary ketonu metylo-pentylowego i aldehydu kapronowego

Przedstawione wyniki świadczą o tym, że powstające w sensorach TGS sygnały elektryczne zależały od podstawników przyłączonych do atomu węgla grupy karbonylowej $>C=O$. W ketonach takim podstawnikiem był rodnik alkilowy $-R$, w aldehydach natomiast atom wodoru $-H$. Oznacza to, że wymienione fragmenty cząsteczek w różny sposób uczestniczyły w procesach prowadzących do zmiany rezystancji elementu receptorowo-przetwornikowego badanych sensorów. Znajduje to uzasadnienie w niejednakowych właściwościach rodnika alkilowego $-R$ i atomu wodoru $-H$.

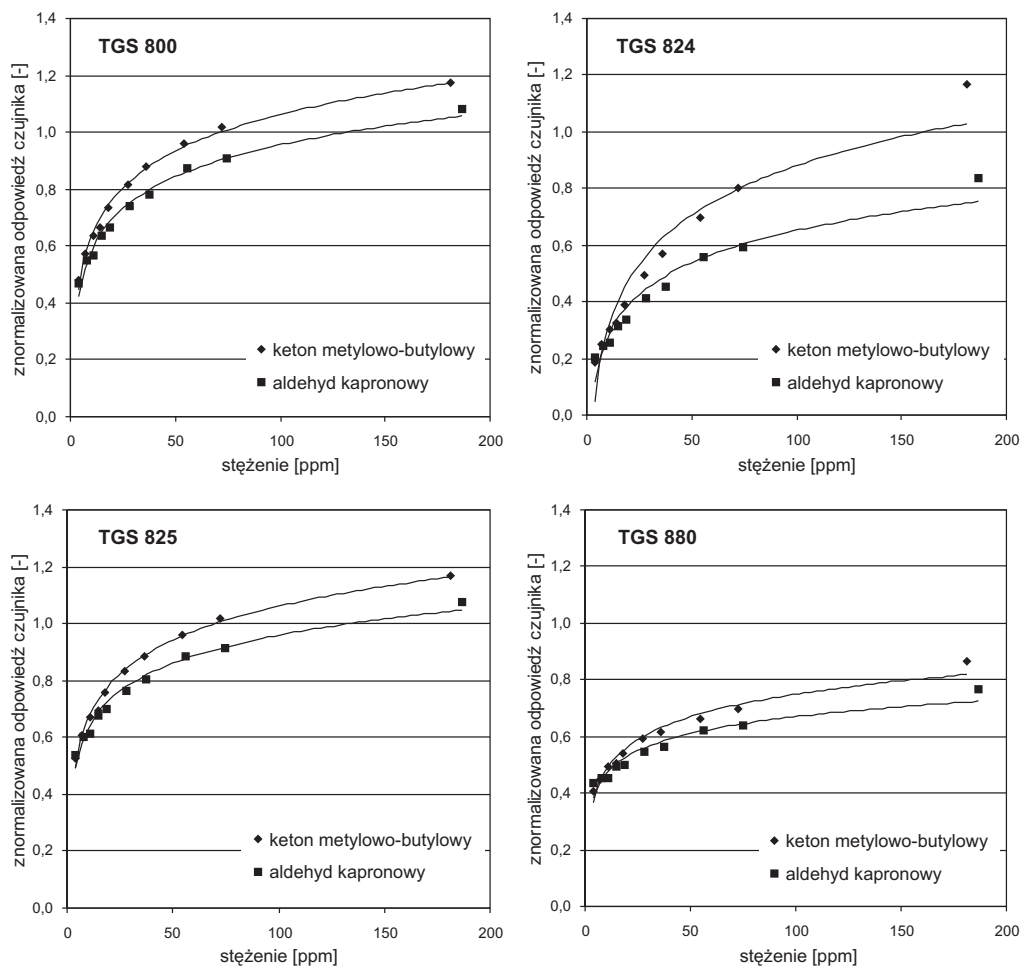
Analiza zaprezentowanych danych pomiarowych prowadzi do wniosku, że czujniki TGS reagowały w odmienny sposób nie tylko na substancje należące do różnych klas chemicznych, ale również na aldehydy i ketony, pomimo że w molekułach tych związków występował charakterystyczny układ atomów $>C=O$.

Jak wielokrotnie wspomniano, w mechanizmie powstawania sygnałów pomiarowych istotną rolę odgrywa liczba atomów węgla w molekułach oznaczanych substancji. Analiza danych pomiarowych pozwoliła zauważyć, że jeżeli w porównywanych aldehydach i ketonach liczba ta była taka sama, to reakcje czujników TGS na te właśnie związki się różniły. Przykładowo pokazują to wyniki pomiarów ketonu metylo-etylowego $CH_3COCH_2CH_3$ i aldehydu masłowego $CH_3(CH_2)_2CHO$ oraz ketonu metylo-butyloвого $CH_3CO(CH_2)_3CH_3$ i aldehydu kapronowego $CH_3(CH_2)_4CHO$. Zostały one zmierzone sensorami TGS 800, TGS 824, TGS 825 i TGS 880. Uzyskane odpowiedzi przedstawiono na rysunkach 6.37 i 6.38.



Rys. 6.37. Odpowiedzi czujników TGS 800, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na pary ketonu metylo-etylowego i aldehydu masłowego

W pomiarach związków karbonylowych sensorami TGS decydującą rolę odgrywała wielkość grupy alkilowej oznaczanej substancji. Można to stwierdzić na przykładzie wartości sygnałów pomiarowych wytworzonych w czujnikach TGS 800, TGS 824, TGS 825 i TGS 880, które poddano działaniu aldehydu masłowego $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CHO}$, walerianowego $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CHO}$ i kapronowego $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CHO}$. Wyniki tych badań zamieszczono na rysunku 6.39.

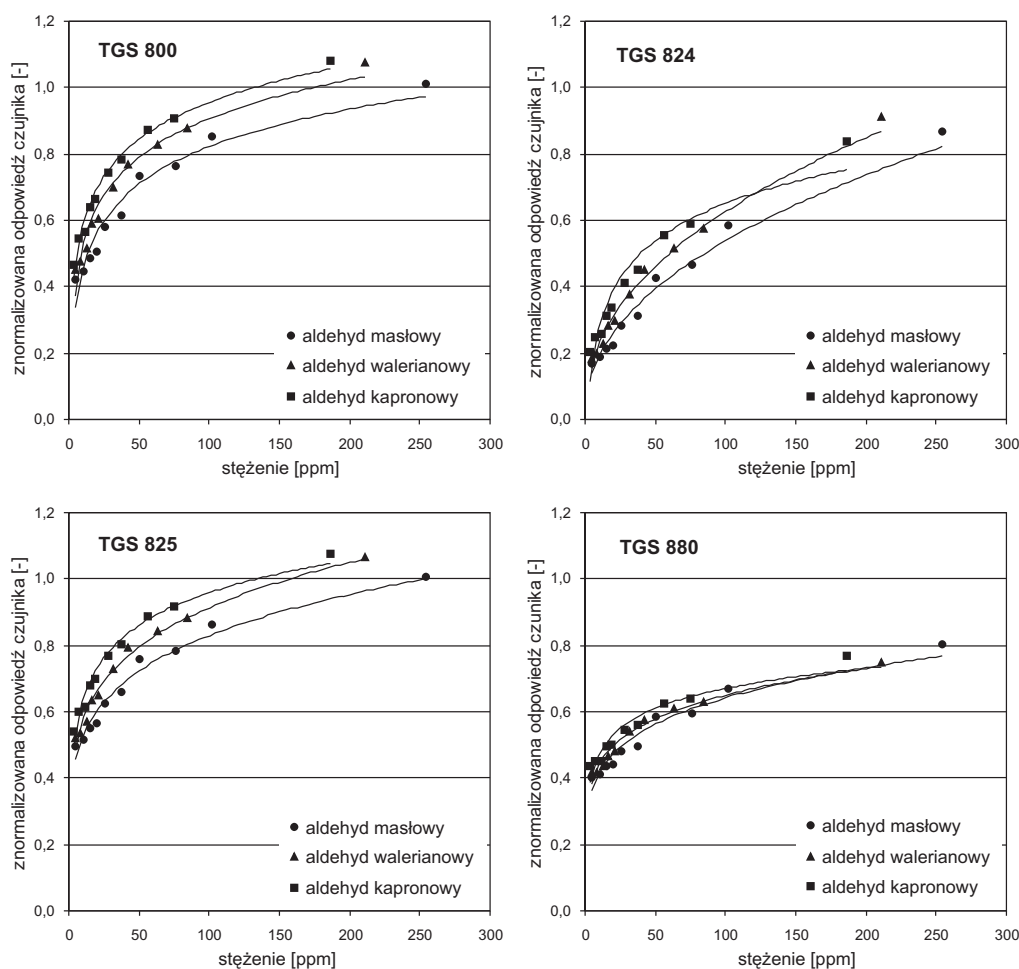


Rys. 6.38. Odpowiedzi czujników TGS 800, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na ketonu metylo-butyłowego i aldehydu kapronowego

Zaprezentowane wyniki pozwalają wyciągnąć wniosek, że zmiany przewodnictwa elektrycznego sensorów były większe, gdy oznaczane aldehydy miały dłuższe łańcuchy alifatyczne. Pod tym względem wyjątkowo zachowywał się czujnik TGS 880, który słabo rozróżniał wymienione związki.

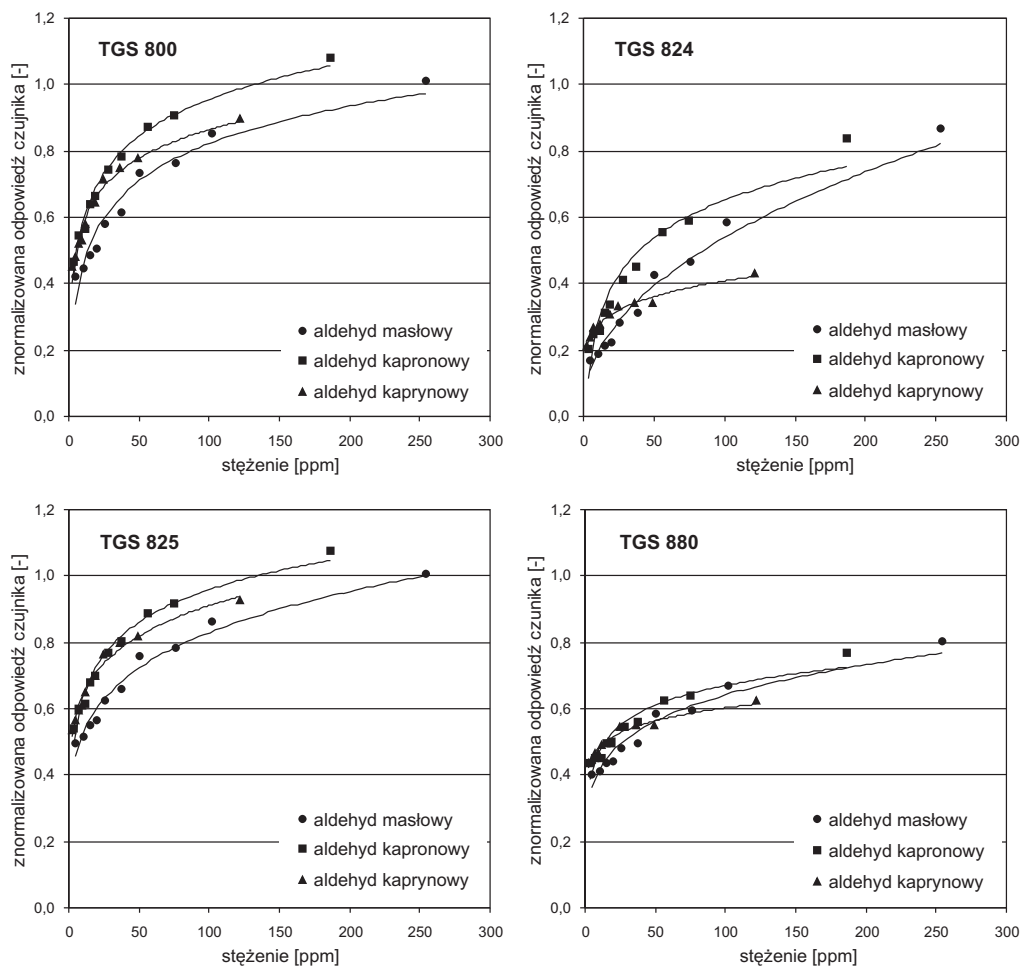
Przedstawiona prawidłowość obowiązywała tylko w przypadku aldehydów mających małe cząsteczki. Po przekroczeniu pewnej liczby atomów węgla w grupie alkilowej dochodziło do spadku czułości oznaczeń. Można to zaobserwować na przykładzie odpowiedzi sensorów TGS 800, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na pary aldehydu masłowego $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CHO}$, kapronowego $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CHO}$ i kaprynowego $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CHO}$, które są zamieszczone na rysunku 6.40.

Podobną reakcję czujników TGS na oznaczane substancje odnotowano w pomiarach nasyconych węglowodorów łańcuchowych i alkoholi.



Rys. 6.39. Odpowiedzi czujników TGS 800, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na pary aldehydu masłowego, walerianowego i kapronowego

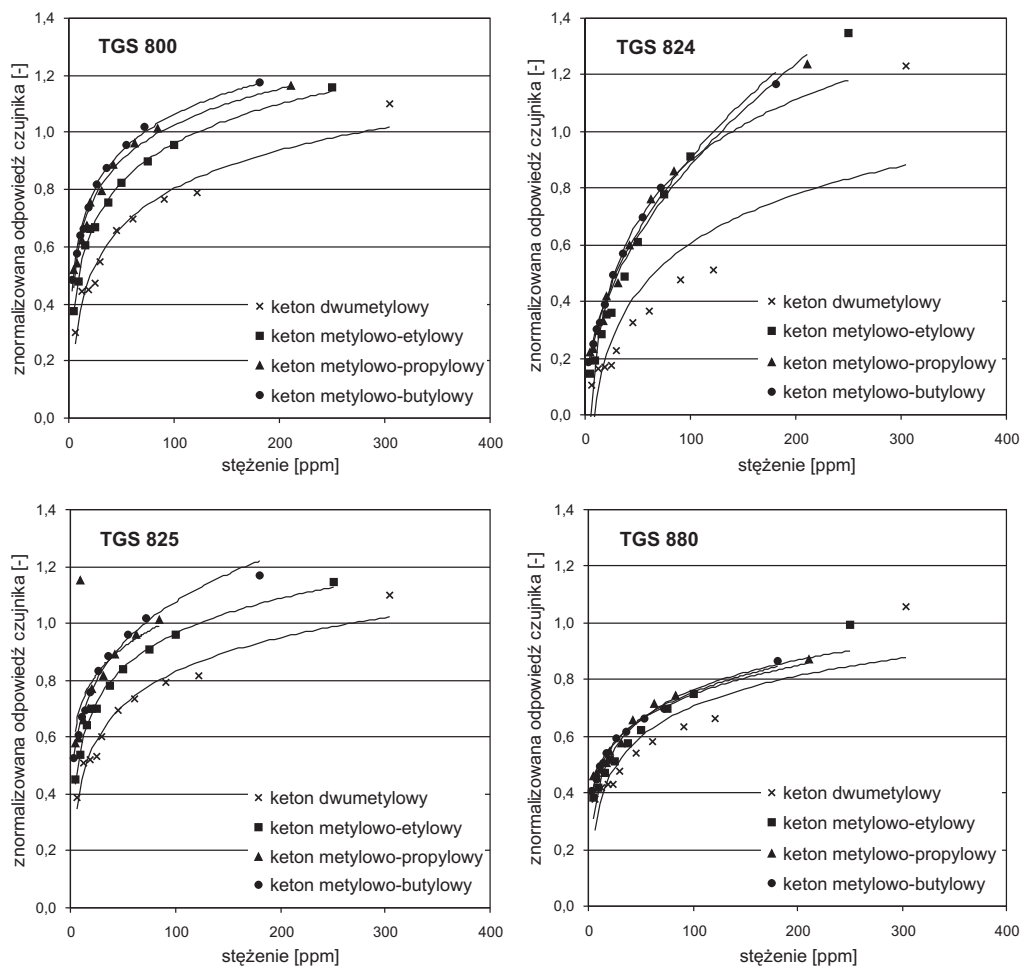
Wnioski wynikające z odpowiedzi czujników TGS na aldehydy dotyczą także sygnałów pomiarowych wytworzonych w tych urządzeniach przez ketony. Pokazują to na przykład pomiary ketonu dimetylowego (acetonu) CH_3COCH_3 , metylowo-etylowego $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$, metylowo-propylowego $\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$, metylowo-butyłowego $\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ i metylowo-pentyłowego $\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$.



Rys. 6.40. Odpowiedzi czujników TGS 800, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na pary aldehydu masłowego, kapronowego i kaprynowego

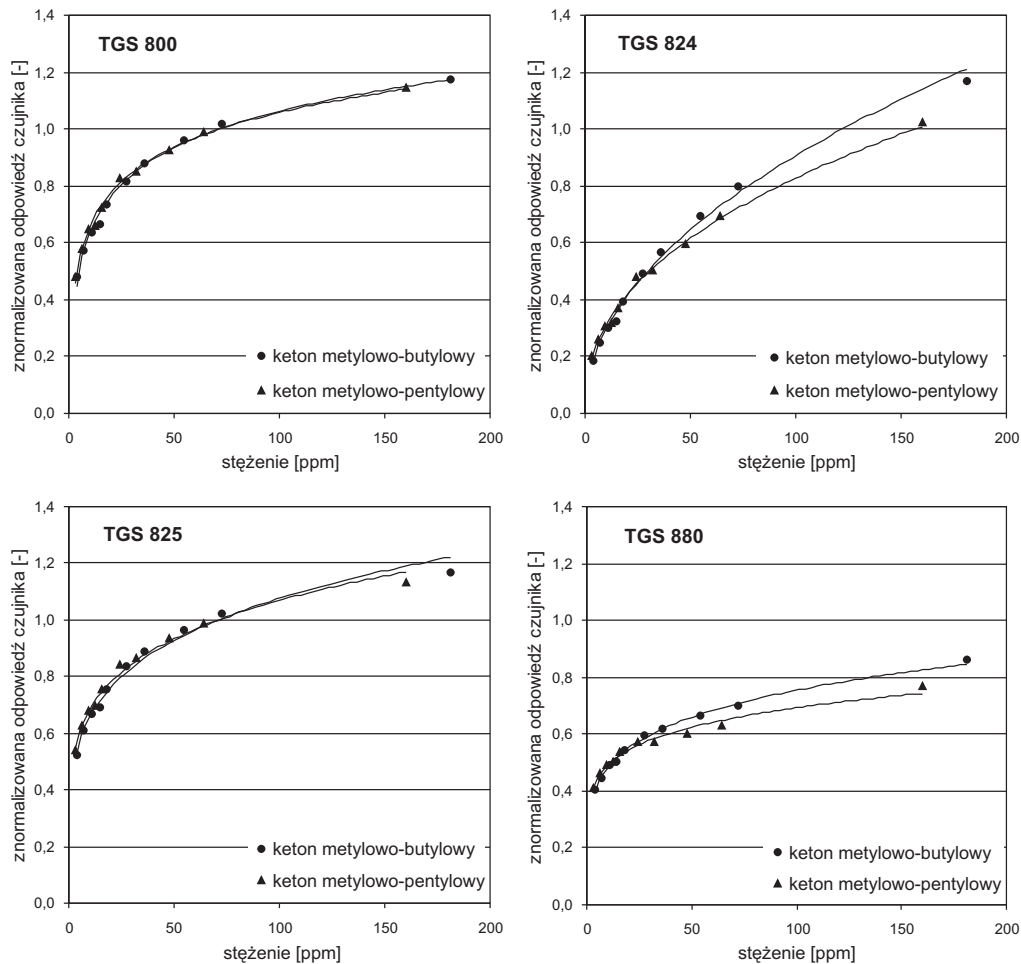
Na rysunku 6.41 wyraźnie widać, że odpowiedzi sensorów TGS 800, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na pierwsze cztery związki zwiększały się wraz z powiększającą się grupą alkilową. Taka tendencja nie występowała w przypadku substancji mających długie łańcuchy alifatyczne, do których można zaliczyć keton metylowo-pentylowy.

Porównanie wartości sygnałów pomiarowych wytworzonych przez ten związek i keton metylowo-butyłowy umieszczono na rysunku 6.42.



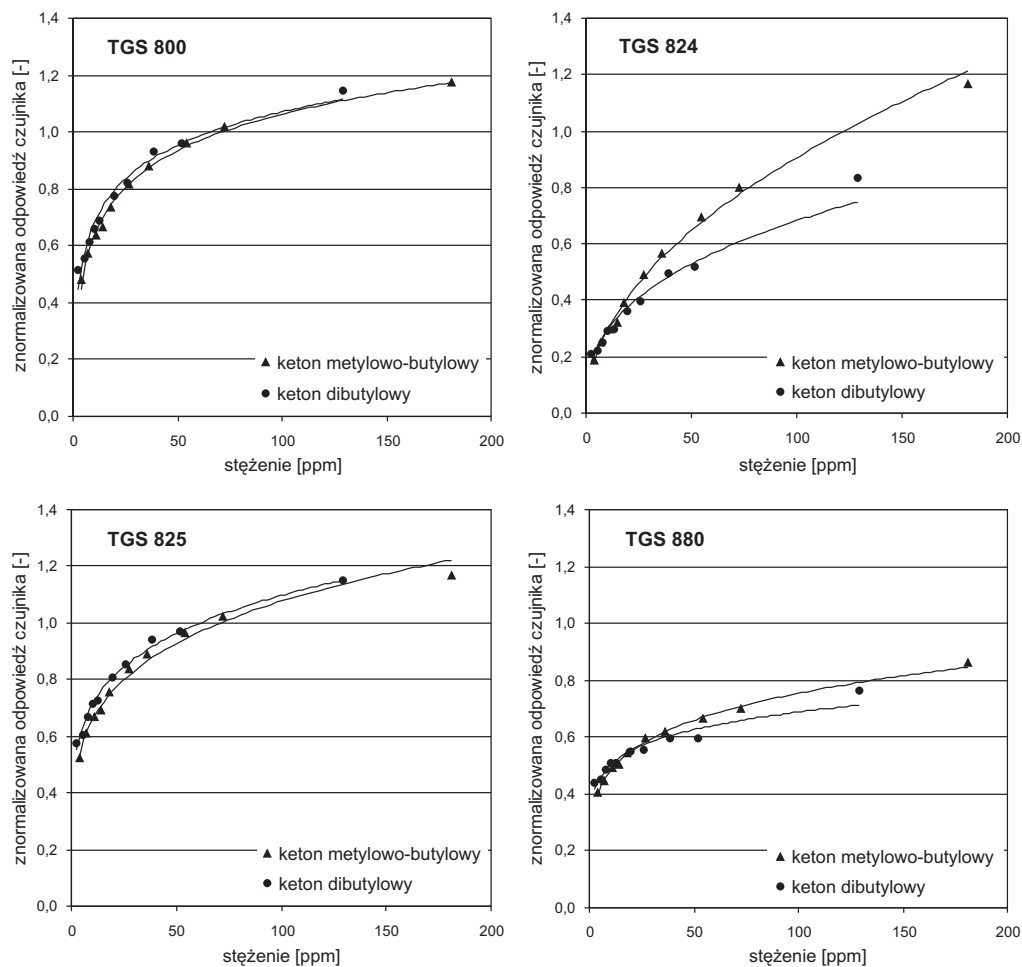
Rys. 6.41. Odpowiedzi czujników TGS 800, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na pary ketonu dimetylowego, metylo-etylowego, metylo-propyloвого i metylo-butylowego

Dla czujnikowych systemów pomiarowych duże znaczenie ma zależność selektywności oznaczeń od liczby atomów węgla w cząsteczce oznaczanych związków. Ketony mające w swoich molekułach duże grupy alkilowe są nierozróżniane przez sensory TGS, bez względu na długość drugiego łańcucha alifatycznego. Pokazują to odpowiedzi czujników TGS 800, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na keton dibutylowy $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ i keton metylo-butylowy $\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ (rys. 6.43).



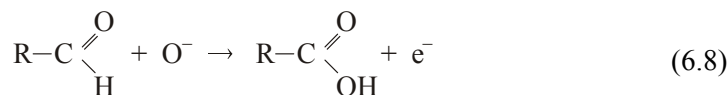
Rys. 6.42. Odpowiedzi czujników TGS 800, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na pary ketonu metylo-butyloowego i metylo-pentyloowego

Z przedstawionych wykresów wynika, że zamiana grupy metylowej $-\text{CH}_3$ na butylową $-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ w cząsteczkach omawianych związków nie wpłynęła w znaczącym stopniu na wartość sygnałów elektrycznych, generowanych w elemencie receptorowo-przetwornikowym badanych sensorów. Nietypowo pod tym względem zachowywał się jedynie czujnik TGS 824. Wymienione substancje powodowały powstanie w nim stosunkowo różnych sygnałów elektrycznych.



Rys. 6.43. Odpowiedzi czujników TGS 800, TGS 824 TGS 825 i TGS 880 na pary ketonu dibutyloвого i metylo-butyloвого

Zróznicowanie w odpowiedziach sensorów TGS na aldehydy i ketony oznacza, że przemiany chemiczne zachodzące na powierzchni elementu receptorowo-przetwornikowego podczas pomiarów nie miały jednakowego przebiegu. Uzasadnienie tak sformułowanego stwierdzenia tkwi we właściwościach omawianych substancji. Aldehydy, w przeciwieństwie do ketonów, łatwo ulegają utlenieniu do kwasów karboksylowych w wolnorodnikowych reakcjach łańcuchowych. Schematycznie ujmuje to następujący zapis:



W reakcji tej uczestniczy atom H związany z atomem C grupy karbonylowej. W ketonach takie utlenianie nie zachodzi. Pomimo to sensory TGS są bardziej czułe na tę klasę związków niż na aldehydy. Należy więc wnioskować, że w tworzeniu sygnału pomiarowego decydującą rolę odgrywają inne przemiany chemiczne. Odpowiedź czujników na omawiane substancje może na przykład powstać na skutek rozerwania wiązania C–C przy grupie karbonylowej. Taka przemiana zachodzi wprawdzie w drastycznych warunkach, ale w wysokiej temperaturze panującej na powierzchni elementu receptorowo-przetwornikowego jest prawdopodobna.

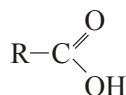
Zmiana koncentracji O^- , a tym samym liczby swobodnych elektronów w półprzewodniku, jest możliwa również w wyniku reakcji utleniania wiązania C–H występującego na atomie węgla α .

Na każdą z tych przemian wpływają zarówno właściwości grupy karbonylowej, jak i podstawników występujących w aldehydach i ketonach. Stanowi to dobrą podstawę do wytworzenia różnic w odpowiedziach czujników TGS na wymienione związki.

W mechanizmie odpowiedzialnym za zróżnicowanie sygnałów pomiarowych duże znaczenie może mieć również cząstkowy ładunek dodatni zgromadzony na węglu karbonylowym. W aldehydach jest on większy niż w ketonach. Wynika to z właściwości elektronodonorowych podstawników. W ketonach obecne są dwie grupy alkilowe. W aldehydach jedna z nich jest zastąpiona przez atom H. Podstawnik ten w zestawieniu z rodnikami alkilowymi jest gorszym donorem elektronów, dlatego w ketonach występuje większa gęstość elektronowa na węglu karbonylowym. Przez indukcję elektryczną wpływa ona na polaryzację wiązań uczestniczących w utlenianiu elektrofilowym, co powinno znaleźć odbicie w sygnale generowanym w czujniku.

6.6. Odpowiedzi czujników TGS na pary kwasów karboksylowych

Strukturę cząsteczek kwasów karboksylowych przedstawia następujący wzór:



gdzie: R – podstawnik alifatyczny, aromatyczny lub atom wodoru, –COOH – grupa karboksylowa, składająca się z dwóch grup funkcyjnych: karbonylowej $>\text{C}=\text{O}$ i hydroksylowej –OH.

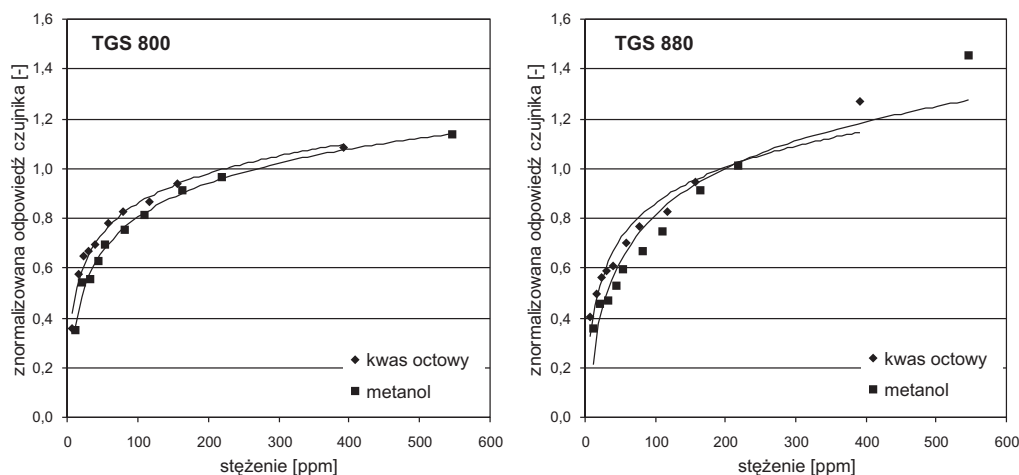
Karbonylowy atom węgla charakteryzuje się hybrydyzacją sp^2 . Połączony jest on z dwoma atomami tlenu wiązaniami: podwójnym σ i π oraz pojedynczym σ . Kąty między tymi wiązaniami wynoszą około 120° . Oba atomy tlenu, acylowy atom węgla i połączony z nim atom węgla z łańcucha alkilowego leżą w jednej płaszczyźnie, co oznacza, że grupa karboksylowa ma płaską budowę, która ułatwia cząsteczkom dostęp do centrów aktywnych elementu receptorowo-przetwornikowego sensora.

W molekułach kwasów karboksylowych różnice w elektrojemności poszczególnych atomów powodują przesunięcie elektronów w kierunku tlenu karbonylowego i hydroksylowego. Ponadto dodatni ładunek węgla karbonylowego przyciąga jedną z dwóch wolnych par elektronowych atomu tlenu hydroksylowego. Prowadzi to do przesunięcia ładunku między grupami funkcyjnymi i tym samym do zmniejszenia elektrofilowego charakteru węgla karbonylowego. Analiza danych pomiarowych pokazuje, że efekt ten odgrywa ważną rolę w powstawaniu sygnału pomiarowego.

Przesunięcie elektronów między atomami i grupami funkcyjnymi powoduje polaryzację cząsteczek kwasów karboksylowych. Moment dipolowy tych związków wynosi przeciętnie od 1,7 do 1,8 D. Podobnie jak w już omówionych substancjach, ma to wpływ na chemisorpcję molekuł kwasów karboksylowych. Przesunięcie ładunku elektrycznego odpowiedzialne jest także za powstanie centrów:

- nukleofilowych na atomach tlenu;
- elektrofilowych na atomach węgla i wodoru.

Odgrywają one ważną rolę w procesach odpowiedzialnych za powstanie sygnału pomiarowego.



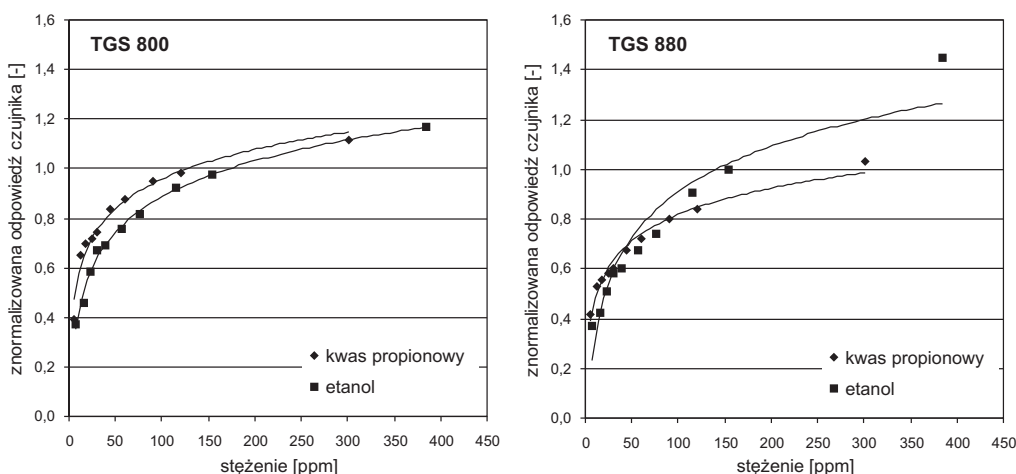
Rys. 6.44. Odpowiedzi czujników TGS 800 i TGS 880 na pary kwasu octowego i metanolu

Zmiany przewodnictwa elektrycznego sensorów TGS, do których dochodzi pod wpływem kwasów karboksylowych, powstają na skutek:

- rozerwania wiązań O–H i C–O w grupie –COOH;
- reakcji zachodzących z udziałem atomu węgla w położeniu α ;
- rozerwania wiązań C–C (dekarboksylacji).

Każdy z tych efektów zależy bezpośrednio lub pośrednio od specyficznych właściwości grupy –COOH. Znaczenie tego fragmentu cząsteczki dla mechanizmu powstawania sygnałów pomiarowych w czujnikach TGS oceniono na podstawie zestawienia odpowiedzi tych urządzeń na stosownie wybrane kwasy karboksylowe, alkohole, aldehydy i ketony.

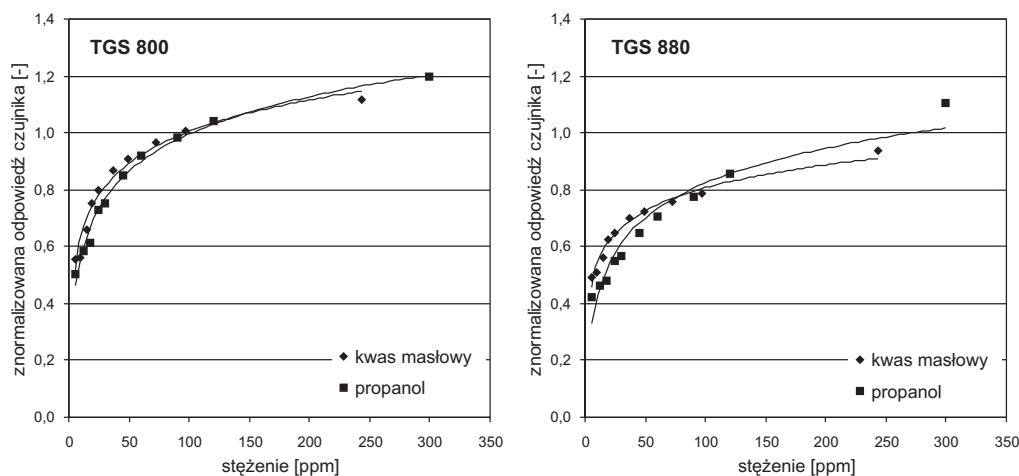
Analiza zmian przewodnictwa elektrycznego czujników TGS wywołanych przez kwas octowy CH_3COOH i metanol CH_3OH , kwas propionowy $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ i etanol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ oraz kwas masłowy $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ i propanol $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ doprowadziła do wniosku, że odmienne właściwości grup funkcyjnych –COOH i –OH nie przyczyniły się do znaczącego zróżnicowania wartości sygnałów pomiarowych wytworzonych w badanych sensorach. Warto jednak zauważyć, że nieznacznie większe odpowiedzi generowała pierwsza grupa. Pokazują to wykresy na rysunkach 6.44–6.46.



Rys. 6.45. Odpowiedzi czujników TGS 800 i TGS 880 na pary kwasu propionowego i etanolu

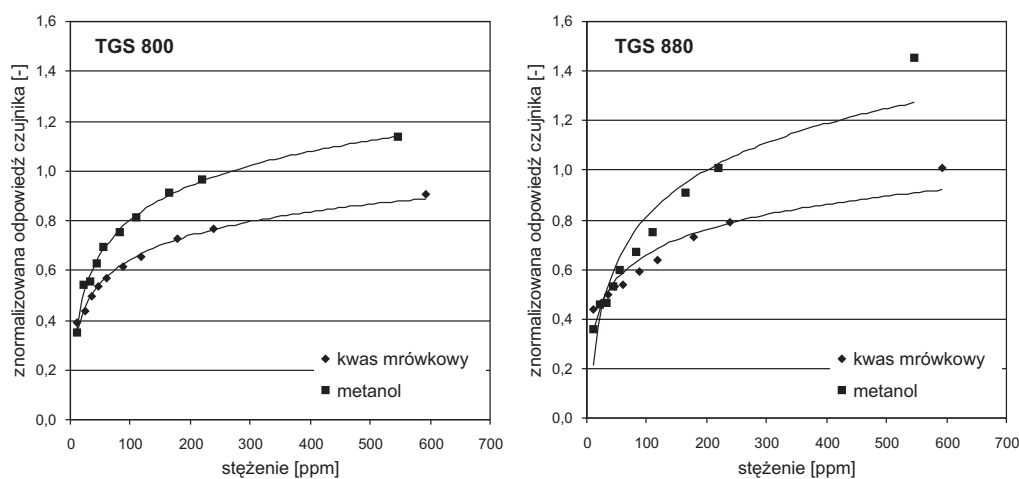
Jako przykładowe wybrano odpowiedzi czujników TGS 800 i TGS 880. Reakcja pozostałych sensorów, tzn. urządzeń o numerach TGS 822, TGS 824 i TGS 825, na wymienione związki miała podobny charakter.

Analogiczny udział grup funkcyjnych –OH i –COOH w mechanizmie działania czujników TGS zdecydował o podobnym charakterze odpowiedzi tych urządzeń na alkohole i kwasy karboksylowe, gdy cząsteczki tych związków miały taką samą liczbę atomów węgla.



Rys. 6.46. Odpowiedzi czujników TGS 800 i TGS 880 na pary kwasu masłowego i propanolu

Wyniki badań, których celem było porównanie sygnałów pomiarowych powstających pod wpływem następujących par związków: kwasu mrówkowego HCOOH i metanolu CH_3OH , kwasu octowego CH_3COOH i etanolu $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, kwasu propionowego $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ i propanolu $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ oraz kwasu masłowego $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ i butanolu $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ doprowadziły do stwierdzenia, że istotne różnice w mierzonych wielkościach występowały wyłącznie w przypadku pierwszej pary substancji, tzn. metanolu i kwasu mrówkowego (rys. 6.47). W omawianych doświadczeniach związki te miały najmniejszą masę cząsteczkową.

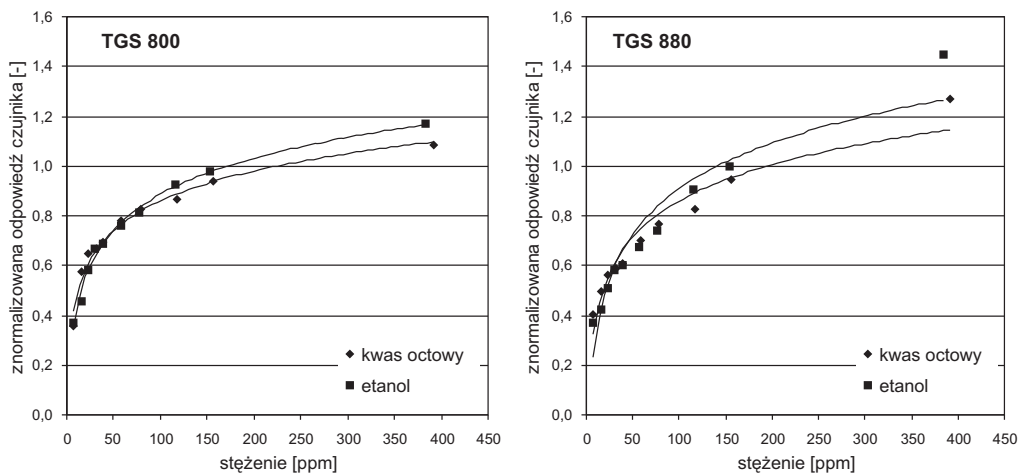


Rys. 6.47. Odpowiedzi czujników TGS 800 i TGS 880 na pary kwasu mrówkowego i metanolu

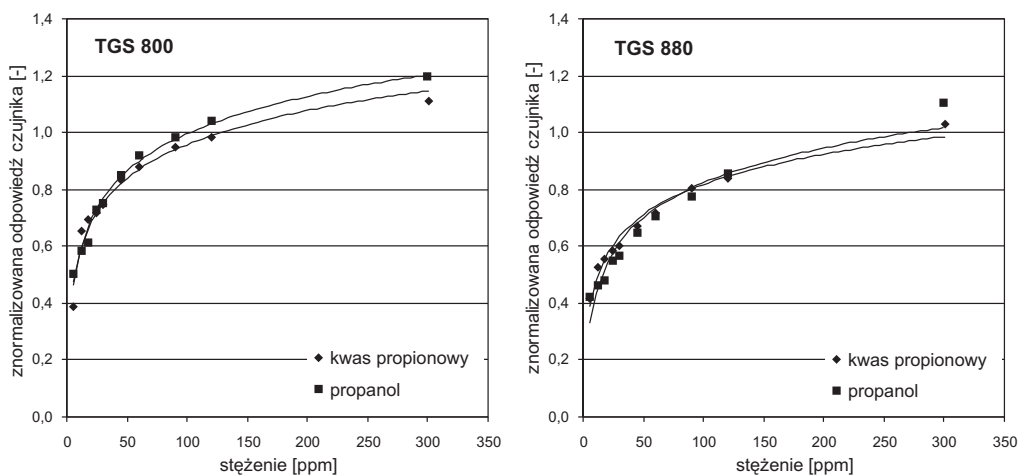
Odpowiedzi na substancje mające większe molekuly były prawie takie same. Pokazują to wyniki pomiarów:

- kwasu octowego i etanolu (rys. 6.48);
- kwasu propionowego i propanolu (rys. 6.49);
- kwasu masłowego i butanolu (rys. 6.50).

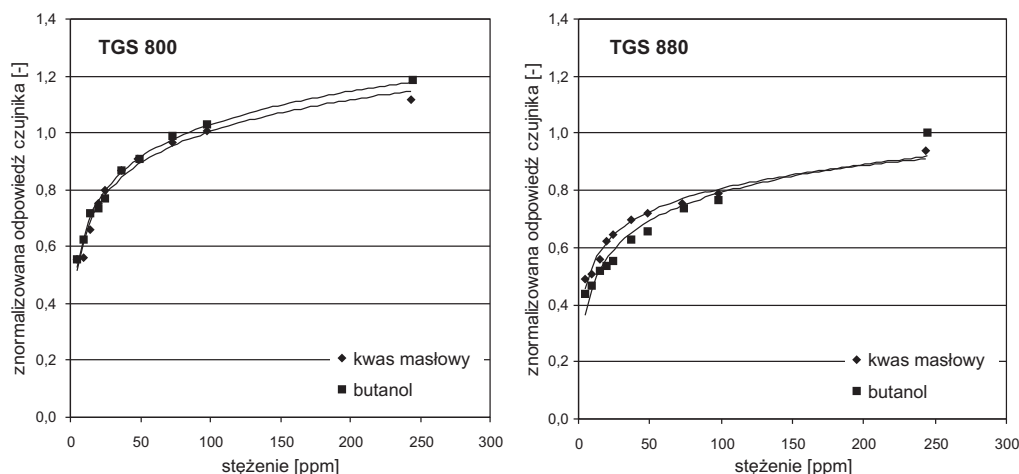
Przedstawione na rysunkach 6.47–6.50 wykresy wykonano na podstawie danych pomiarowych zmierzonych czujnikami TGS 800 i TGS 880.



Rys. 6.48. Odpowiedzi czujników TGS 800 i TGS 880 na pary kwasu octowego i etanolu



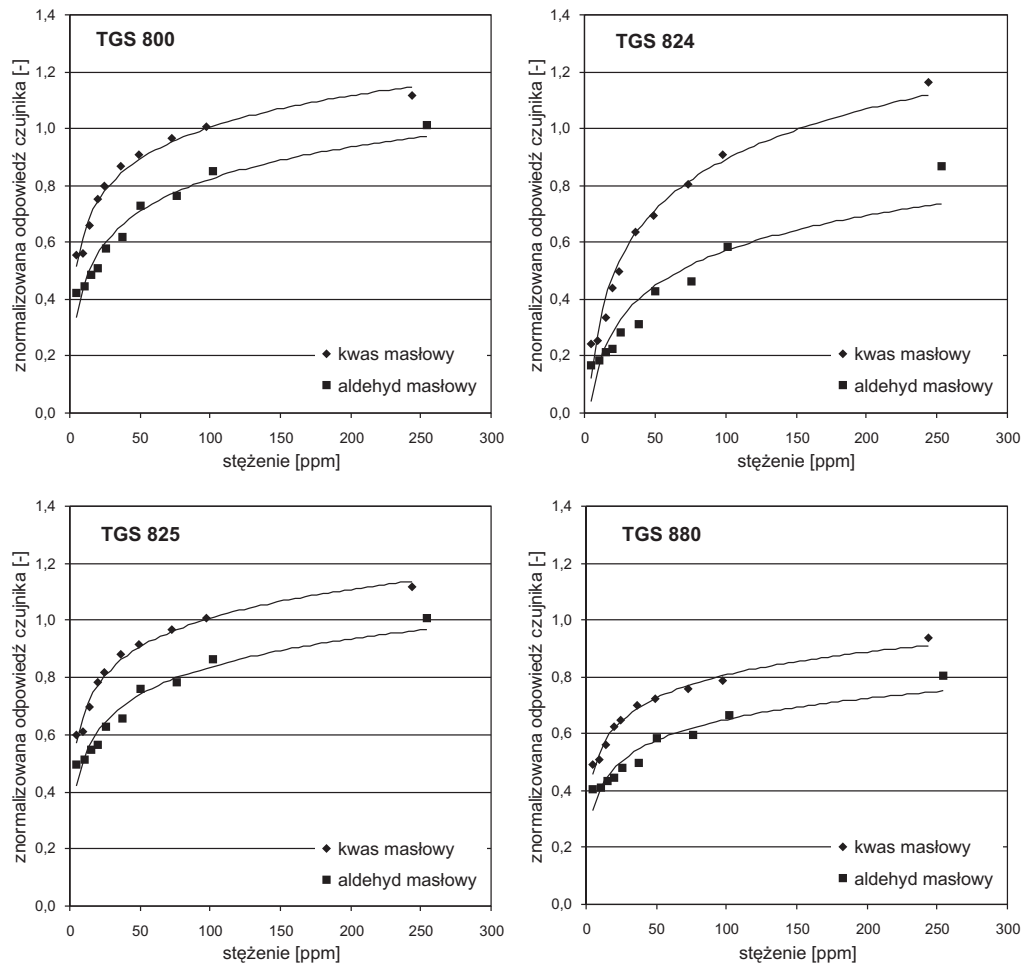
Rys. 6.49. Odpowiedzi czujników TGS 800 i TGS 880 na pary kwasu propionowego i propanolu



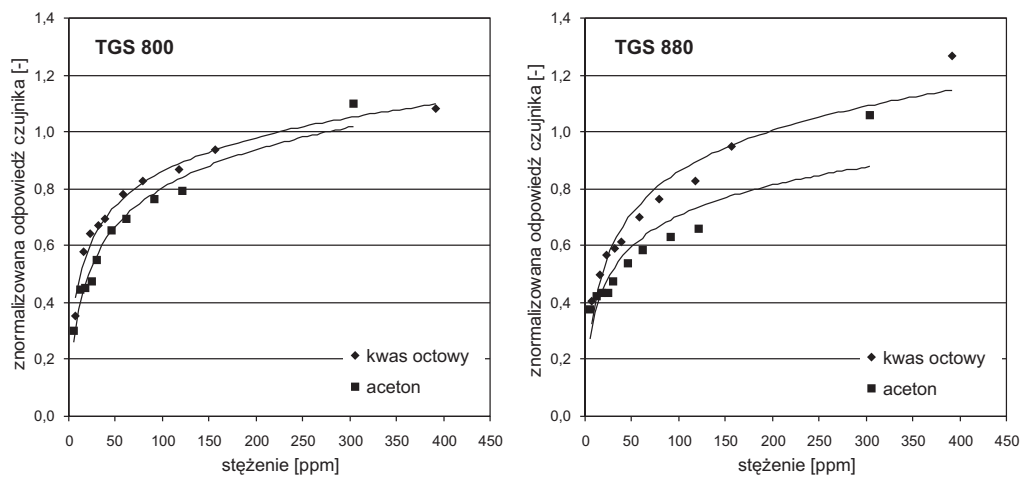
Rys. 6.50. Odpowiedzi czujników TGS 800 i TGS 880 na pary kwasu masłowego i butanolu

Zdecydowanie różny wpływ na przewodnictwo elektryczne większości badanych czujników TGS miały grupy funkcyjne $-\text{CHO}$ i $-\text{COOH}$. Pierwsza z nich wywoływała wyraźnie mniejsze zmiany rezystancji elementu receptorowo-przetwornikowego sensorów. Prawidłowość ta dotyczyła wszystkich badanych urządzeń. Pokazują to przykładowo wartości sygnałów elektrycznych wygenerowanych w czujnikach TGS 800, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 przez kwas masłowy $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ i aldehyd masłowy $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CHO}$ (rys. 6.51).

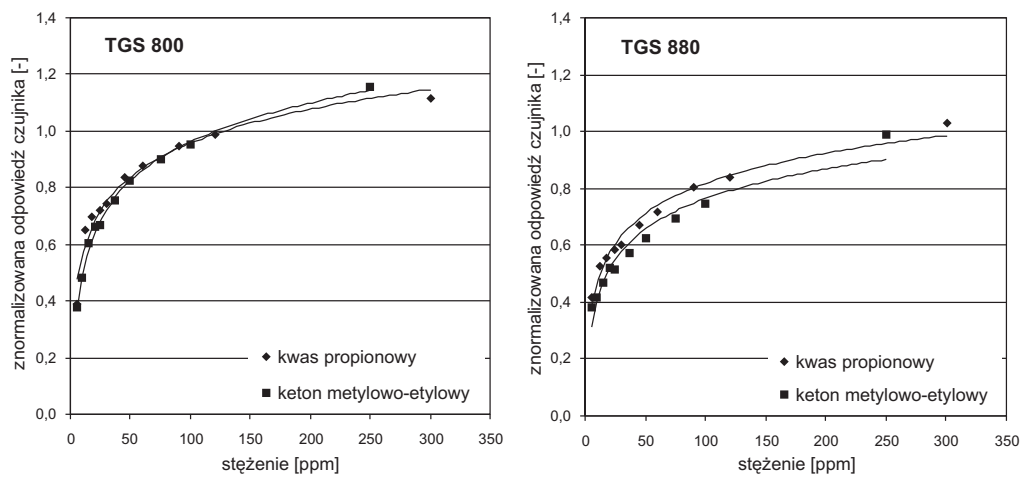
W aldehydach do grupy karbonylowej przyłączony jest atom wodoru. Zastąpienie go rodnikiem alkilowym $-\text{CH}_3$ istotnie zmieniło przewodnictwo elektryczne czujników TGS. Pokazują to wartości sygnałów elektrycznych, które powstały w badanych urządzeniach, gdy znalazły się one w otoczeniu powietrza zawierającego domieszkę ketonów. W pierwszej kolejności należy zauważyć, że grupa $-\text{COCH}_3$, w przeciwieństwie do grupy $-\text{CHO}$, wpływała na rezystancję omawianych sensorów w nieznacznie większym stopniu, w porównaniu z karboksylowym fragmentem cząsteczki $-\text{COOH}$. Można to stwierdzić na podstawie zestawienia wartości sygnałów elektrycznych wygenerowanych w elemencie receptorowo-przetwornikowym badanych czujników przez kwas octowy CH_3COOH i keton dimetylowy (aceton) CH_3COCH_3 , kwas propionowy $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ i keton metylo-etylowy $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$ oraz kwas masłowy $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ i keton metylo-propylowy $\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$. Ich cząsteczki różniły się wyłącznie grupami funkcyjnymi $-\text{COCH}_3$ i $-\text{COOH}$. Pewne odstępstwa od wspomnianej reguły występowały w przypadku najlżejszych kwasów i ketonów. Dla tych związków stwierdzono większe różnice w odpowiedziach czujników. Przykładowe porównanie wartości zmierzonych sygnałów pomiarowych zamieszczono na rysunkach 6.52–6.54 (do pomiaru użyto czujników TGS 800 i TGS 880).



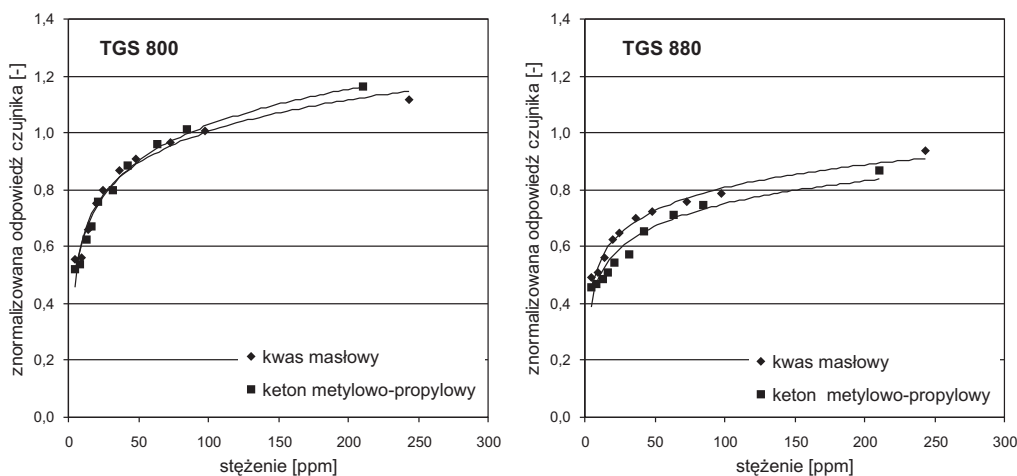
Rys. 6.51. Odpowiedzi czujników TGS 800, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na pary kwasu masłowego i aldehydu masłowego



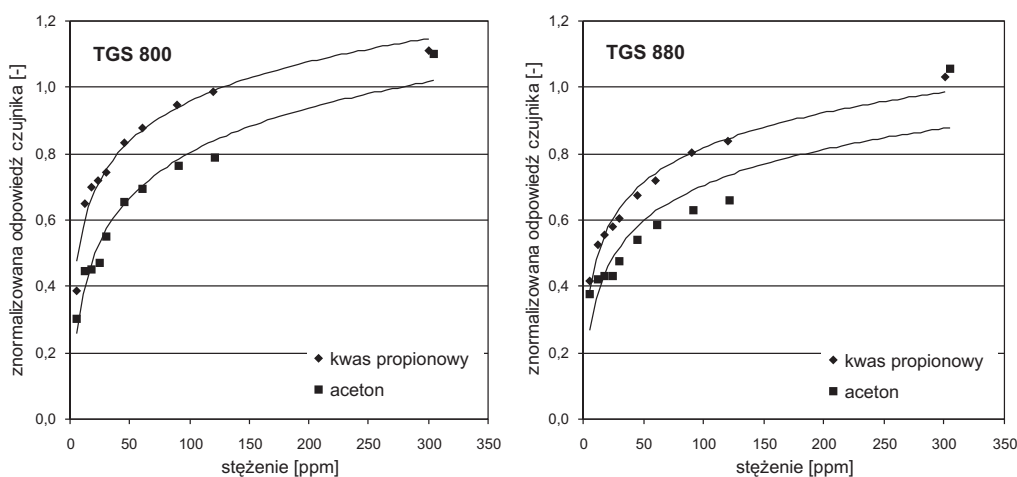
Rys. 6.52. Odpowiedzi czujników TGS 800 i TGS 880 na pary kwasu octowego i ketonu dimetylowego (acetonu)



Rys. 6.53. Odpowiedzi czujników TGS 800 i TGS 880 na pary kwasu propionowego oraz ketonu metylo-etylowego



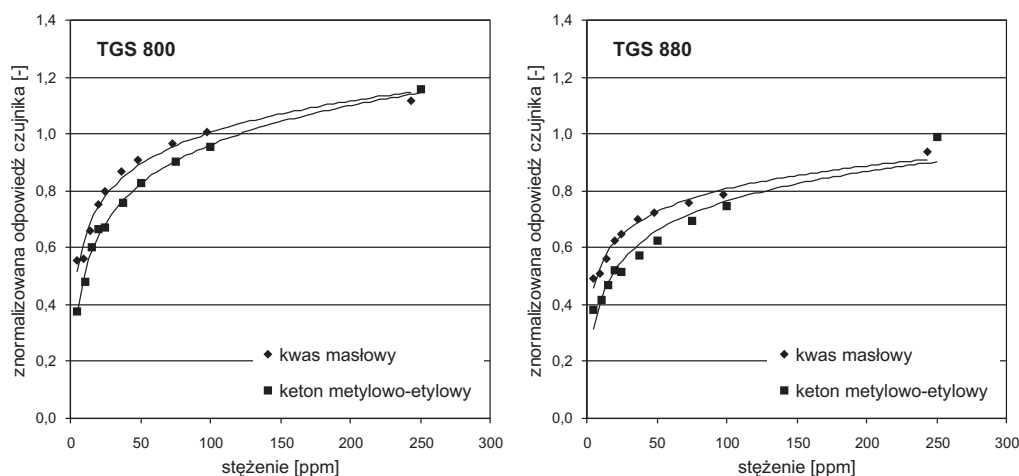
Rys. 6.54. Odpowiedzi czujników TGS 800 i TGS 880 na pary kwasu masłowego oraz ketonu metylowo-propylowego



Rys. 6.55. Odpowiedzi czujników TGS 800 i TGS 880 na pary kwasu propionowego i ketonu dimetylowego (acetonu)

Wpływ grup $-\text{COCH}_3$ i $-\text{COOH}$ na przewodnictwo elektryczne sensorów TGS był wprawdzie podobny, ale odpowiedzi tych urządzeń na kwasy karboksylowe i ketony mające taką samą liczbę atomów węgla w cząsteczkach różniły się, szczególnie wtedy, gdy cząsteczki oznaczanych związków były małe.

Do takiego stwierdzenia prowadzą wyniki doświadczeń, podczas których badano reakcje sensorów TGS na powietrze zawierające pary kwasu propionowego $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ i ketonu dimetylowego (acetonu) CH_3COCH_3 oraz kwasu masłowego $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ i ketonu metylo-etylowego $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$. W badaniach tych kwasy karboksylowe wywoływały większe sygnały elektryczne niż ketony o takiej samej liczbie atomów węgla. Różnice w odpowiedziach były jednak, gdy cząsteczki były duże (rys. 6.55 i 6.56). Zaprezentowane wyniki uzyskano czujnikami TGS 800 i TGS 880.



Rys. 6.56. Odpowiedzi czujników TGS 800 i TGS 880 na pary kwasu masłowego oraz ketonu metylo-etylowego

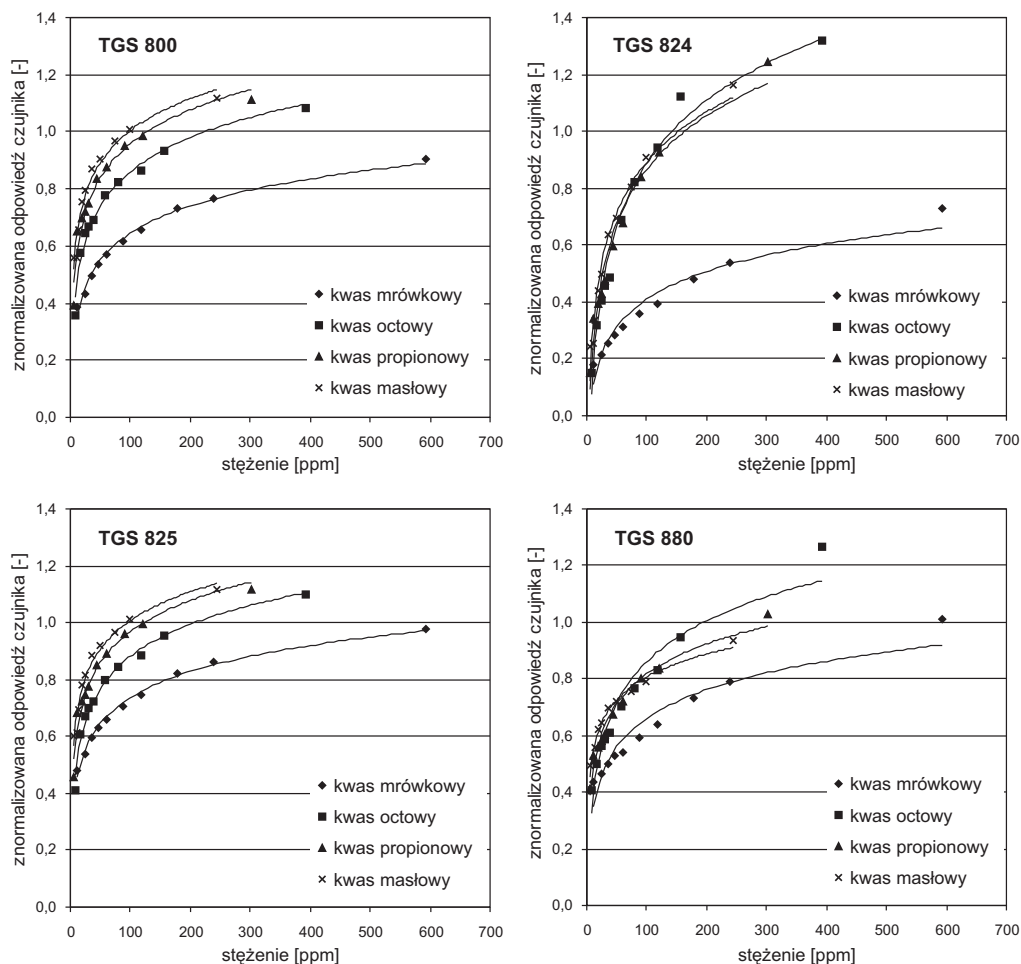
Z porównania wykresów dla kwasu propionowego i ketonu dimetylowego (acetonu) oraz kwasu masłowego i ketonu metylo-etylowego można wywnioskować, że rozróżnialność tych substancji przez czujniki TGS zależała od liczby atomów węgla w cząsteczkach. Stwierdzenie to znalazło dodatkowe potwierdzenie w badaniach czułości oznaczeń następujących związków: kwasu mrówkowego HCOOH , octowego CH_3COOH , propionowego $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ i masłowego $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$.

Na rysunku 6.57 przedstawiono przykładowe odpowiedzi sensorów TGS 800, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na pary tych substancji. Na ich podstawie ustalono, że:

- długość łańcucha alifatycznego wpływała na wartość sygnału pomiarowego;
- rozróżnialność poszczególnych kwasów karboksylowych malała ze wzrostem grupy alkilowej;
- sensory reagowały niejednakowo na badane związki.

Porównanie wyników dla kwasów karboksylowych i związków karbonylowych (aldehidów i ketonów) zwraca uwagę na prawidłowość, polegającą na tym, że oma-

wiane sensory wykazywały większą czułość na substancje, których cząsteczki posiadały węgiel karbonylowy odznaczający się mniejszą elektrofilowością.

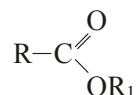


Rys. 6.57. Odpowiedzi czujników TGS 800, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na pary kwasu mrówkowego, octowego, propionowego i masłowego

6.7. Odpowiedzi czujników TGS na pary estrów kwasów karboksylowych

Estry kwasów karboksylowych można uważać zarówno za pochodne kwasów, w których wodór kwasowy został podstawiony rodnikiem węglowodorowym, jak również za pochodne alkoholi, w których atom wodoru grupy wodorotlenkowej

został zastąpiony rodnikiem kwasu organicznego. Związki te opisuje następujący wzór ogólny



w którym: R i R₁ oznaczają rodniki alkilowe.

Pochodzenie estrów od kwasów i alkoholi znajduje swoje odbicie w wartościach sygnałów elektrycznych powstających pod wpływem tych substancji w czujnikach TGS. Dla mechanizmu działania tych urządzeń ważne jest, że estry kwasów karboksylowych są aktywne chemicznie, szczególnie w obecności katalizatorów.

Fizyczne i chemiczne cechy wymienionych substancji wynikają w dużej mierze z właściwości grupy funkcyjnej –COOR₁. Z powodu różnej elektroujemności atomów tworzących ten fragment cząsteczki w estrach występuje nierównomierny rozkład ładunku elektrycznego. Wywołuje on polaryzację molekuly. Moment dipolowy estrów wynosi około 1,8 D. Przesunięcie elektronów w grupie –COOR₁ prowadzi także do powstania:

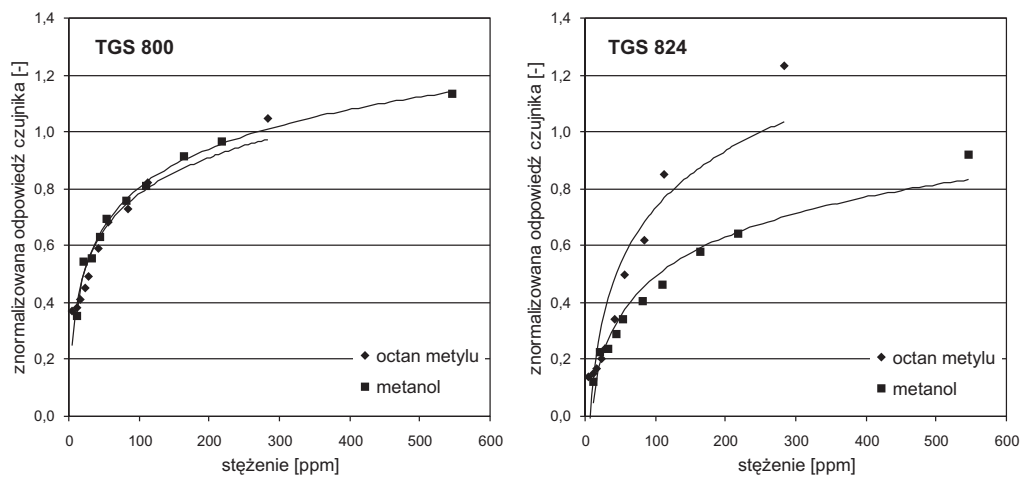
- dwóch centrów nukleofilowych na atomach tlenu;
- centrum elektrofilowego na atomie węgla karbonylowego;
- słabego centrum elektrofilowego na rodniku alkilowym R₁.

Informacje o udziale grupy –COOR w tworzeniu sygnałów elektrycznych w elemencie receptorowo-przetwornikowym sensorów TGS uzyskano po porównaniu odpowiedzi tych urządzeń na estry i specjalnie dobrane alkohole, eter, ketony i kwasy karboksylowe. Do tego typu badań użyto związków charakteryzujących się taką samą grupą alkilową oraz niedużymi cząsteczkami. To ostatnie zastrzeżenie miało na celu zmniejszenie wpływu długich łańcuchów alifatycznych na wyniki pomiarów. Powyższe warunki spełniały następujące pary substancji i dlatego na nich skoncentrowano uwagę w badaniach:

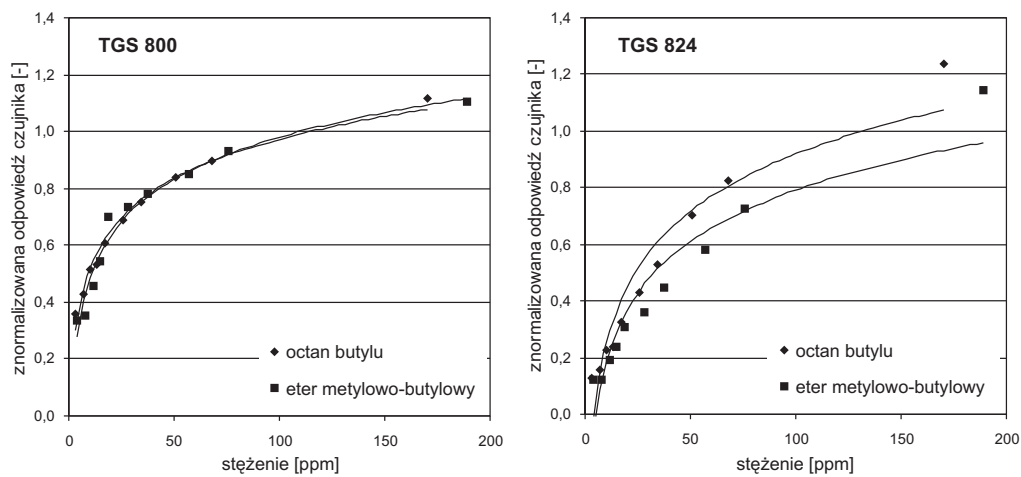
- octan metylu CH₃COOCH₃ i alkohol metylowy CH₃OH;
- octan butylu CH₃COO(CH₂)₃CH₃ i eter metylowo-butylowy CH₃CO(CH₂)₃CH₃;
- octan metylu CH₃COOCH₃ i keton dimetylowy (aceton) CH₃COCH₃;
- octan metylu CH₃COOCH₃ i kwas octowy CH₃COOH.

Na rysunkach 6.58–6.61 przedstawiono wartości sygnałów pomiarowych wytworzonych przez te związki w czujnikach TGS 800 i TGS 824.

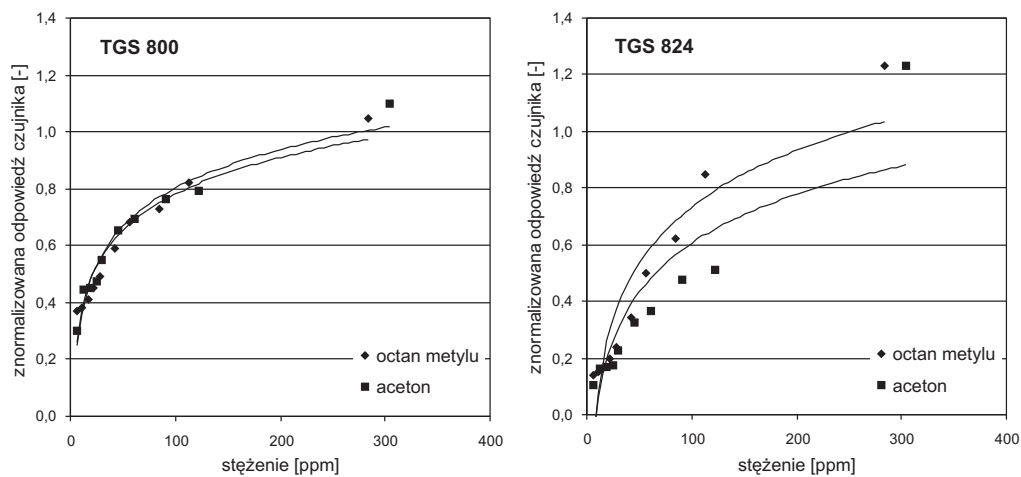
Rezultaty porównań pomiarów wymienionych par związków pozwoliły stwierdzić, że reakcje badanych urządzeń na grupy funkcyjne –COOR, –OH, –OR, –COR i –COOH nie zawsze były takie same. Czujniki TGS 800, TGS 822 i TGS 825 słabo rozróżniały wpływ pierwszych czterech grup na wielkość mierzonych sygnałów elektrycznych. Odmienną odpowiedź tych sensorów odnotowano jedynie na –COOR i –COOH, przy czym karboksylowy fragment cząsteczki przyczyniał się do większych zmian przewodnictwa elektrycznego chemicznie czułych półprzewodników.



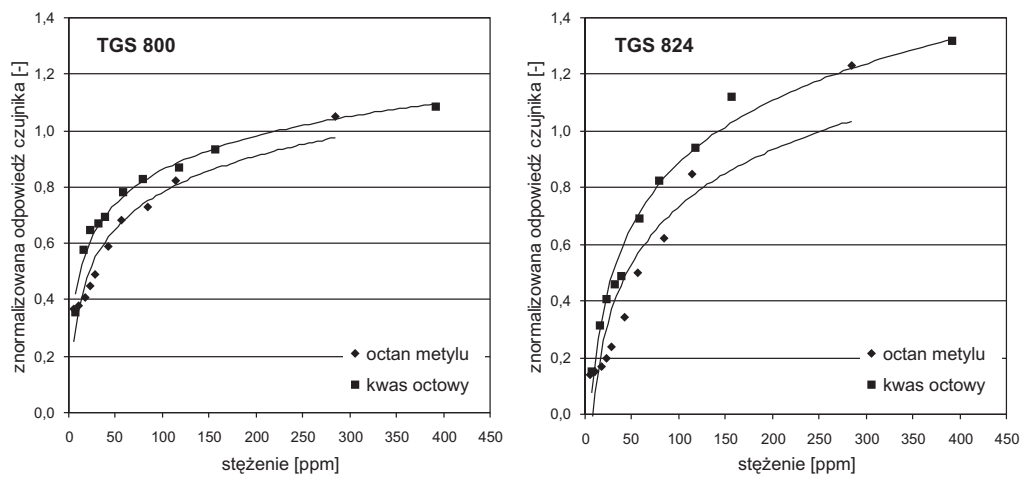
Rys. 6.58. Odpowiedzi czujników TGS 800 i TGS 824 na pary octanu metylu i metanolu



Rys. 6.59. Odpowiedzi czujników TGS 800 i TGS 824 na pary octanu butylu i eteru metylowo-butylowego



Rys. 6.60. Odpowiedzi czujników TGS 800 i TGS 824 na pary octanu metylu i acetonu



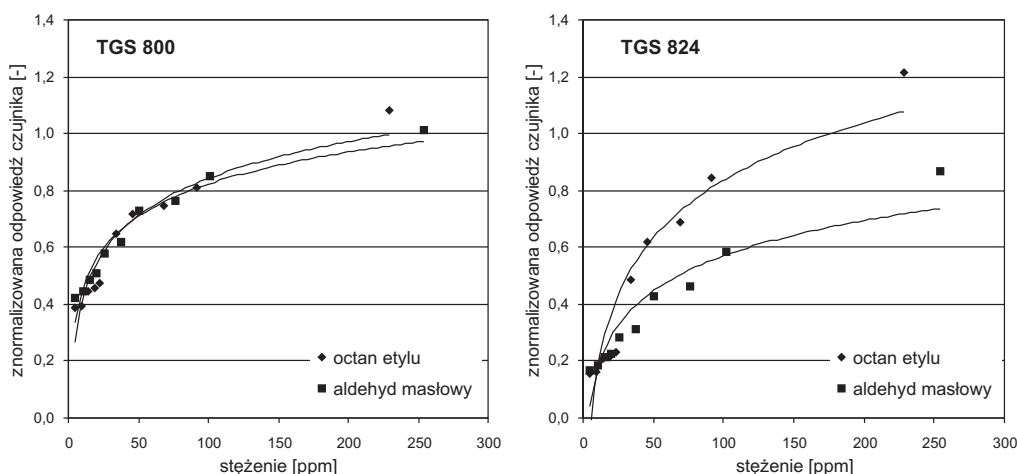
Rys. 6.61. Odpowiedzi czujników TGS 800 i TGS 824 na pary octanu metylu i kwasu octowego

Reakcje czujników TGS 824 i TGS 880 na grupy $-\text{COOR}$ i $-\text{OH}$, $-\text{OR}$, $-\text{COR}$, $-\text{COOH}$ w większości przypadków były natomiast zróżnicowane. Na przykład w sensorze TGS 824 octany wywołały większe zmiany rezystancji w elemencie receptorowo-przetwornikowym, w porównaniu z alkoholami, eterami i ketonami, które miały taki sam łańcuch alkilowy.

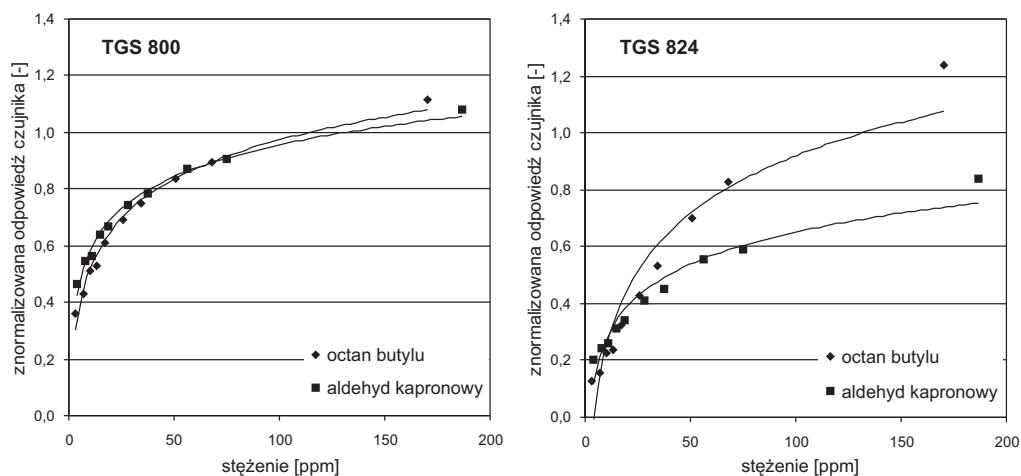
Doświadczenia z aldehydami, ketonami i kwasami organicznymi o jednakowej liczbie atomów węgla w cząsteczkach pozwoliły ustalić, że czujniki mające zdolność rozróżniania tych substancji, z większą czułością mierzyły tę klasę związków, w której węgiel karbonylowy wykazywał mniejszą elektrofilowość.

Tak sformułowany wniosek potwierdziły w dużej części wyniki pomiarów estrów. Jako przykłady mogą posłużyć zestawy danych pomiarowych zaprezentowane na rysunkach 6.60 i 6.62–6.65, które dotyczyły:

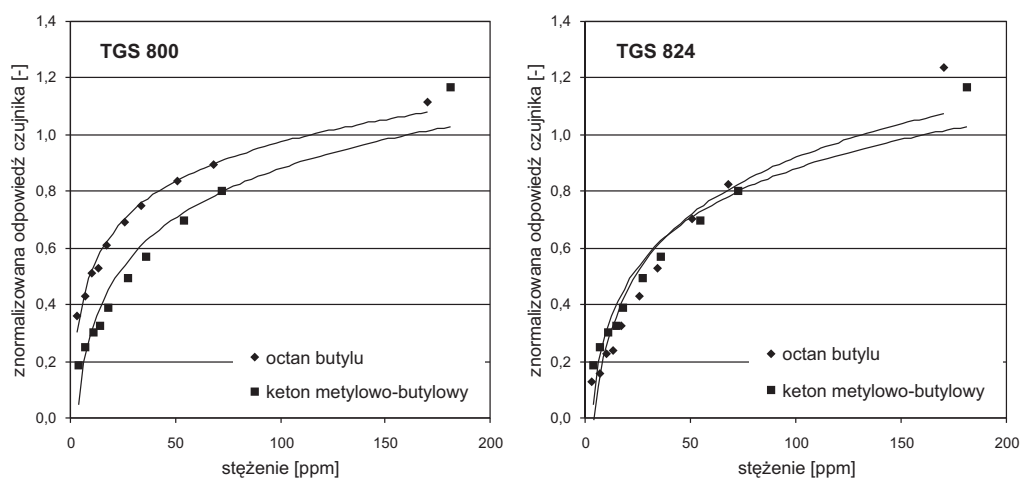
- octanu metylu $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ i ketonu dimetylowego (acetonu) CH_3COCH_3 , (rys. 6.60);
- octanu etylu $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ i aldehydu masłowego $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CHO}$ (rys. 6.62);
- octanu butylu $\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ i aldehydu kapronowego $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CHO}$ (rys. 6.63);
- octanu butylu $\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ i ketonu metylowo-butyloвого $\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ (rys. 6.64);
- octanu metylu $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ i kwasu propionowego $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ (rys. 6.65).



Rys. 6.62. Odpowiedzi czujników TGS 800 i TGS 824 na pary octanu etylu i aldehydu masłowego

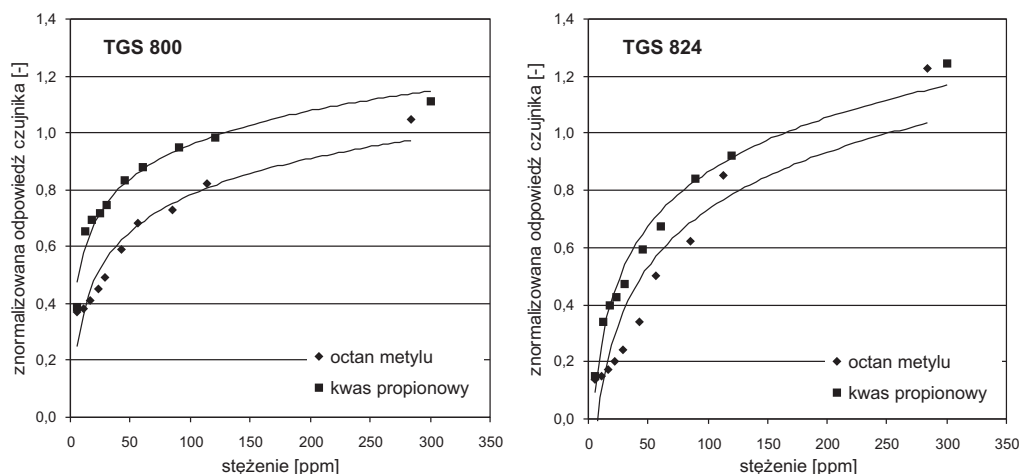


Rys. 6.63. Odpowiedzi czujników TGS 800 i TGS 824 na pary octanu butylu i aldehydu kapronowego



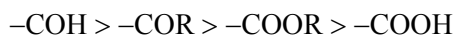
Rys. 6.64. Odpowiedzi czujników TGS 800 i TGS 824 na pary octanu butylu i ketonu metyloowo-butyloowego

Analiza przedstawionych dotychczas wyników prowadzi do wniosku, że spośród związków mających w swoich cząsteczkach grupę $>C=O$ oraz taką samą liczbę atomów węgla, z najmniejszą czułością były mierzone aldehydy. W dalszej kolejności znajdowały się ketony i estry.



Rys. 6.65. Odpowiedzi czujników TGS 800 i TGS 824 na pary octanu metylu i kwasu propionowego

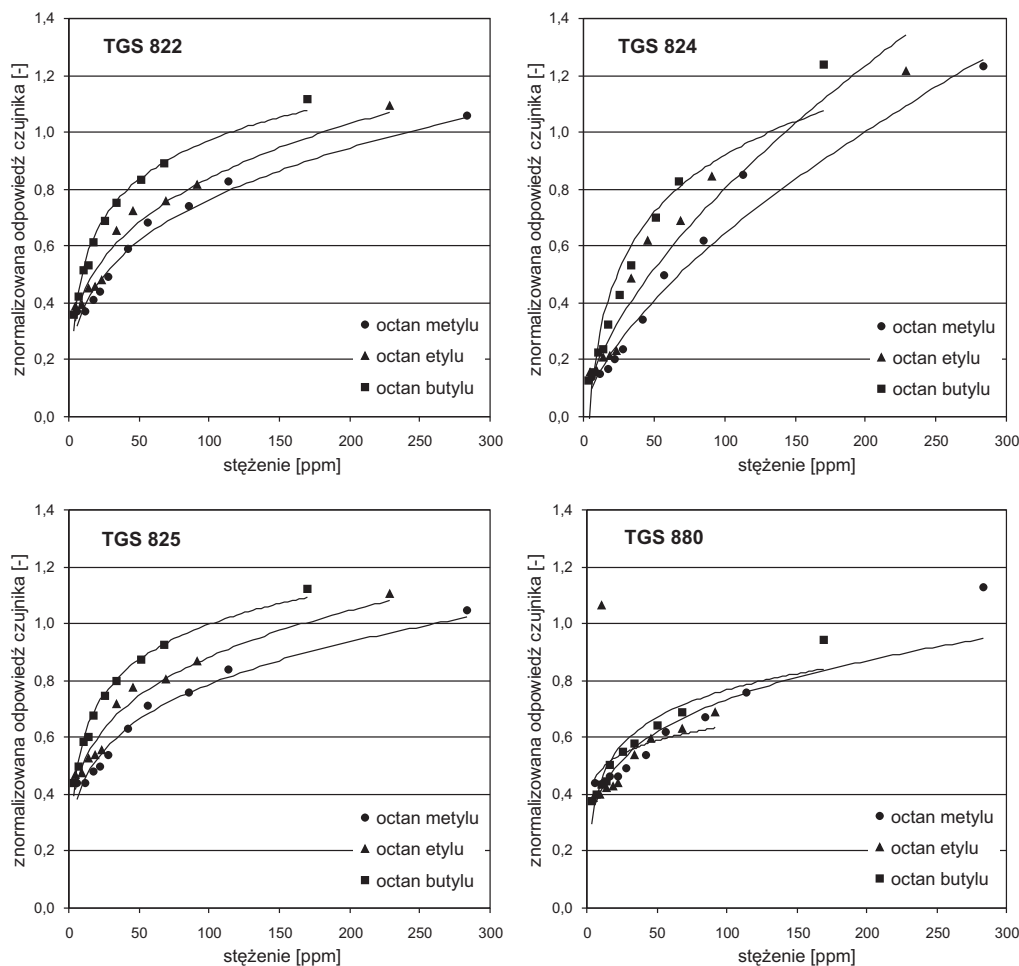
Największe zmiany rezystancji wywoływały kwasy karboksylowe. Taka kolejność pokrywała się z malejącą elektrofilowością atomu węgla karbonylowego, od której z kolei zależały właściwości elektroakceptorowe grup funkcyjnych: $-\text{COH}$, $-\text{COR}$, $-\text{COOR}$ i $-\text{COOH}$. Pod względem zdolności przyciągania elektronów wymienione fragmenty molekuł mogą być ustawione w następującym szeregu:



Takie uporządkowanie wynika z malejących możliwości przekazywania elektronów przez podstawniki $-\text{OH}$, $-\text{OR}$, $-\text{R}$ i $-\text{H}$. Zanik tej właściwości oznacza mniejszą neutralizację ładunku dodatniego na atomie węgla karbonylowego, a tym samym zwiększenie jego elektrofilowości.

Za częściową kompensację ładunku odpowiada zarówno indukcja elektryczna, jak i mezomeria. Można to pokazać na przykładzie grupy hydroksylowej $-\text{OH}$ i alkoksylowej $-\text{OR}$. Obie grupy wywołują podobne efekty indukcyjne w molekułach. Elektronodonorowe natomiast właściwości, wynikające z mezomerii, występują silniej w hydroksylowym fragmencie cząsteczki $-\text{OH}$. Z tego powodu węgiel karbonylowy w estrach jest bardziej elektrofilowy niż w kwasach karboksylowych. Przekłada się to na wielkość zmian rezystancji czujników TGS podczas pomiaru tych substancji.

Znaczący wpływ podstawników na sygnały elektryczne, generowane w badanych sensorach, został dodatkowo potwierdzony wynikami pomiarów octanów, których cząsteczki różniły się liczbą atomów węgla w łańcuchu alifatycznym występującym w grupie $-\text{COOR}$. Porównanie odpowiedzi urządzeń o numerach TGS 822, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na octan metylu $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$, octan etylu $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ i octan butylu $\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ (rys. 6.66), doprowadziło do wniosku, że we wszystkich sensorach, pomijając czujnik TGS 880, estry z większą liczbą atomów węgla wywoływały większe sygnały pomiarowe.

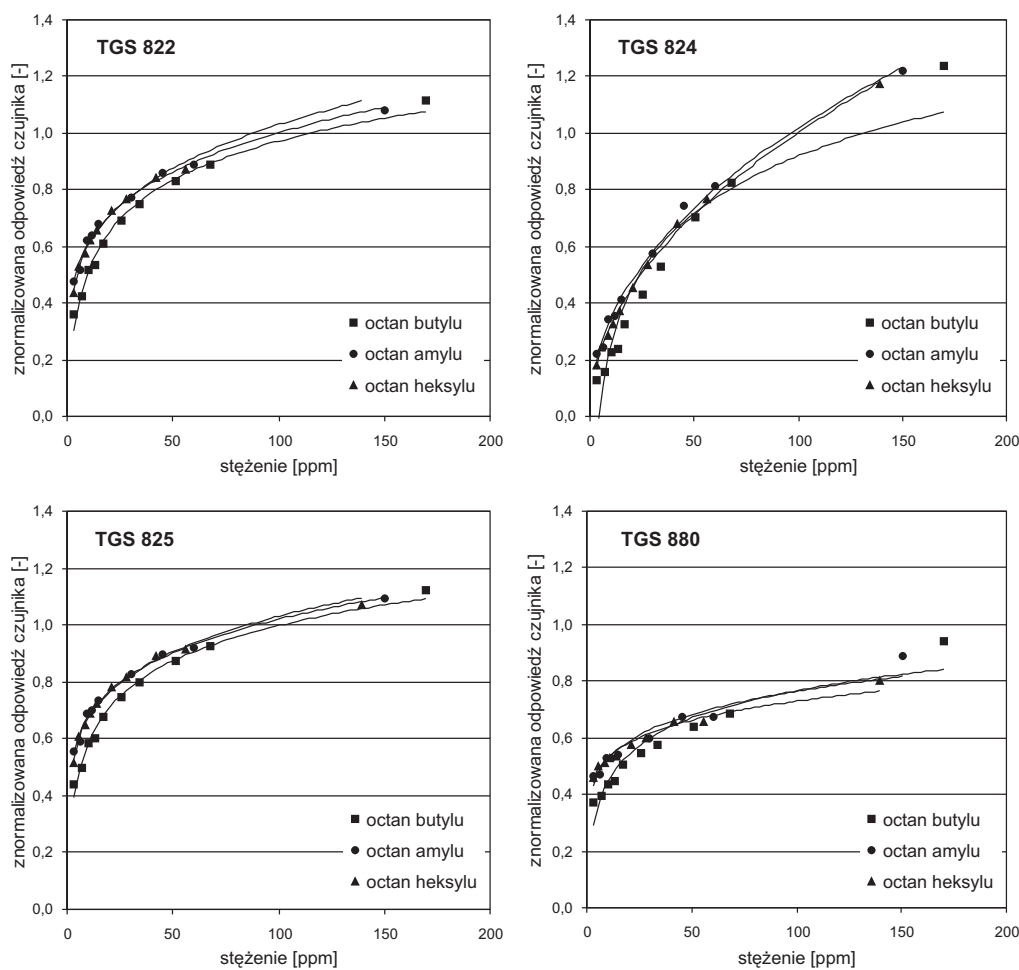


Rys. 6.66. Odpowiedzi czujników TGS 822, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na pary octanu metylu, octan etylu i octan butylu

Zasada ta obowiązywała tylko w przypadku octanów mających w grupach $-\text{COOR}$ krótkie łańcuchy alifatyczne. W przeciwnym razie związki te generowały sygnały elektryczne o bardzo zbliżonych wartościach. Można to stwierdzić na przykładzie odpowiedzi czujników TGS 822, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na octan butylu $\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$, octan amylu $\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$, a także octan heksylu $\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ (rys. 6.67).

Tego typu reakcje czujników TGS na badane związki odnotowano już wcześniej, m.in. w pomiarach ketonów. Uzasadnione jest więc przekonanie, że sygnały pomiarowe, powstające w omawianych sensorach pod wpływem grupy alkilowej, zwiększały się wraz ze wzrostem liczby atomów węgla w łańcuchu alifatycznym. Spadek rezy-

stacji elementu receptorowo-przetwornikowego ulegał zatrzymaniu po przekroczeniu przez rodnik –R pewnej krytycznej wielkości. Taki charakter odpowiedzi czujników TGS występował bez względu na to, jaką pozycję w oznaczanej cząsteczce zajmowała grupa alkilowa.



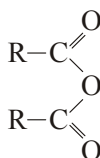
Rys. 6.67. Odpowiedzi czujników TGS 822, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na pary octanu butylu, octanu amylu i octanu heksylu

W przypadku czujnikowych systemów pomiarowych taki charakter odpowiedzi czujników ma duże znaczenie, ponieważ umożliwia rozpoznawanie cząsteczek związków różniących się podstawnikami OH, OR, R, H i długością łańcucha alifatycznego w grupie alkilowej. Daje to podstawę do oznaczania różnych aldehydów, ketonów, estrów i kwasów karboksylowych. Należy jednak podkreślić, że selek-

tywność oznaczeń zależy od liczby atomów węgla w cząsteczce. Pod tym względem najlepsze wyniki uzyskuje się dla substancji, których molekuly są stosunkowo niewielkie.

6.8. Odpowiedzi czujników TGS na pary bezwodnika kwasowego

Strukturę cząsteczki bezwodnika kwasu karboksylowego przedstawia wzór



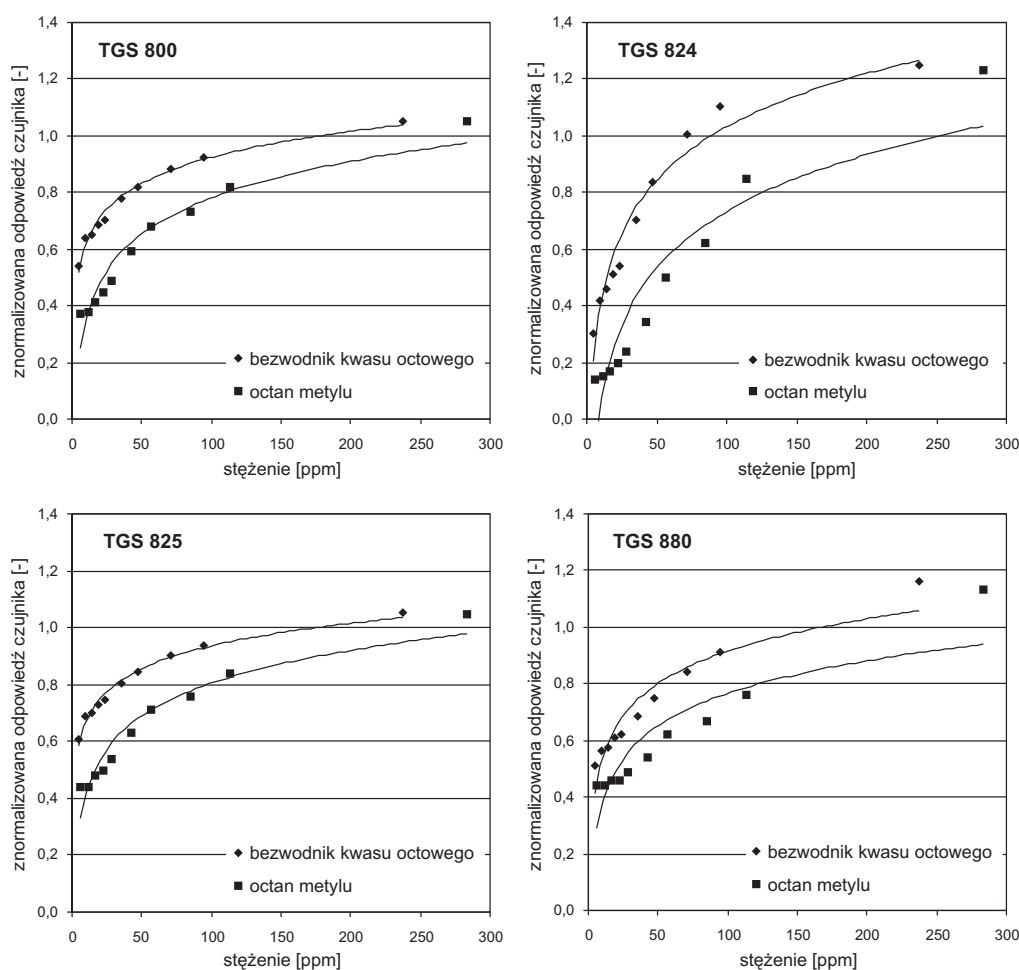
w którym: C i O – atomy węgla i tlenu, R – grupa alkilowa.

Podobnie jak w przypadku innych pochodnych kwasów karboksylowych molekuly tego związku są polarne. Charakteryzują się dużym momentem dipolowym. W przypadku bezwodnika kwasu octowego wynosi on 2,8 D. Nierównomierny rozkład ładunku elektrycznego w cząsteczkach omawianych substancji powoduje powstanie trzech centrów nukleofilowych na atomach tlenu i dwóch centrów elektrofilowych na atomach węgla.

Porównanie odpowiedzi czujników TGS na bezwodnik kwasu octowego $\text{CH}_3\text{COOCOCH}_3$ i octan metylu $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$, które przedstawiono na rysunku 6.68, dowodzi, że moc centrów elektrofilowych i nukleofilowych nie zawsze odgrywa najważniejszą rolę w procesie tworzenia sygnału pomiarowego. W skład cząsteczki bezwodnika kwasu karboksylowego wchodzi dwie grupy karbonylowe. Każda z nich uczestniczy w zjawisku mezomerii. W związku z tym wolna para elektronowa centralnego atomu tlenu musi być rozdzielona na obie te grupy. Prowadzi to do osłabienia rezonansu przejawiającego się między innymi w tym, że atomy węgla karbonylowego w bezwodniku wykazują dużą elektrofilowość.

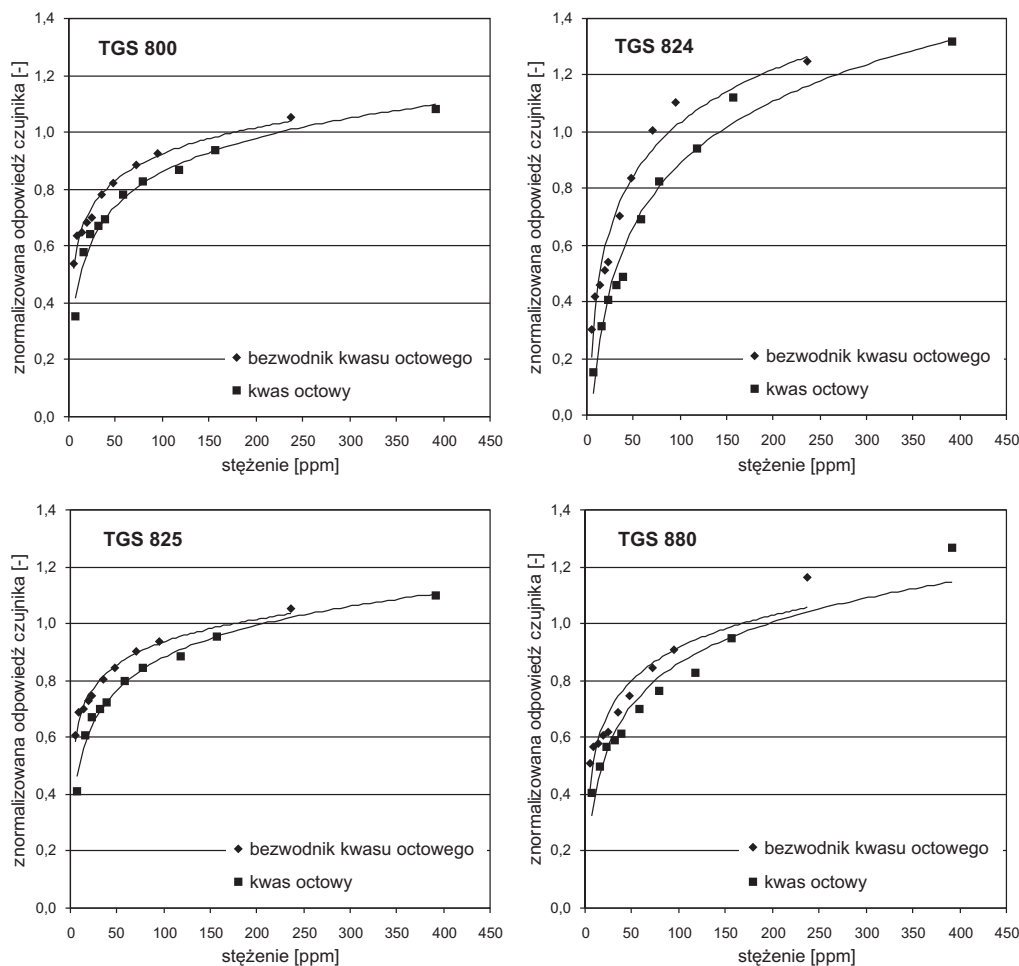
W cząsteczce estru jest tylko jedna grupa $>\text{C}=\text{O}$, co oznacza silniejszą mezomerię oraz mniejszą elektrofilowość węgla karbonylowego w zestawieniu z tą, która występuje w bezwodniku. Zgodnie z wcześniej omówioną regułą, takie zróżnicowanie mocy centrów elektrofilowych powinno spowodować większą czułość oznaczeń octanu metylu niż bezwodnika kwasu octowego. Wyniki doświadczeń nie potwierdzają tak sformułowanego przypuszczenia, co uwidoczniło na rysunku 6.68.

Podobny charakter mają również porównania odpowiedzi czujników TGS na kwas octowy CH_3COOH i jego bezwodnik $\text{CH}_3\text{COOCOCH}_3$. Wartości sygnałów pomiarowych wytworzonych przez te związki zamieszczono na rysunku 6.69.



Rys. 6.68. Odpowiedzi czujników TGS 800, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na pary bezwodnika kwasu octowego i octanu metylu

Węgiel karbonylowy w cząsteczce kwasu karboksylowego wykazuje mniejszą elektrofilowość niż w bezwodniku. Pomimo to sygnały elektryczne wytwarzane przez drugi związek były większe. Nie obowiązywała więc reguła, że odpowiedzi czujników TGS zwiększały się wraz z malejącą elektrofilowością węgla karbonylowego. Stwierdzenie to prowadzi do wniosku, że reakcje sensorów na badane związki zależały od jeszcze innych czynników. Można do nich zaliczyć na przykład słabe właściwości elektronodonorowe grupy $-\text{COOR}$, które ułatwiały elektrofilowe utlenianie rodnika alkilowego. Innymi słowy – o wielkości odpowiedzi sensorów TGS na bezwodnik kwasu karboksylowego decydowało utlenianie dwóch łańcuchów alifatycznych $-\text{R}$.



Rys. 6.69. Odpowiedzi czujników TGS 800, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na pary kwasu octowego i jego bezwodnika

6.9. Odpowiedzi czujników TGS na pary halogenków alkilowych

Halogenki alkilowe, to kolejna klasa związków, na przykładzie której można prześledzić wpływ, jaki mają właściwości podstawników na sygnał pomiarowy generowany w chemicznie czułym rezystorze. Cząsteczki tych substancji zbudowane są z grupy alkilowej $-R$ oraz atomu fluoru, chloru, bromu lub jodu, oznaczanego literą $-X$. W prezentowanej pracy skoncentrowano się wyłącznie na związkach zawierających chlor.

Wzór strukturalny halogenków alkilowych jest następujący:



Obie grupy R i X są połączone pojedynczym wiązaniem σ .

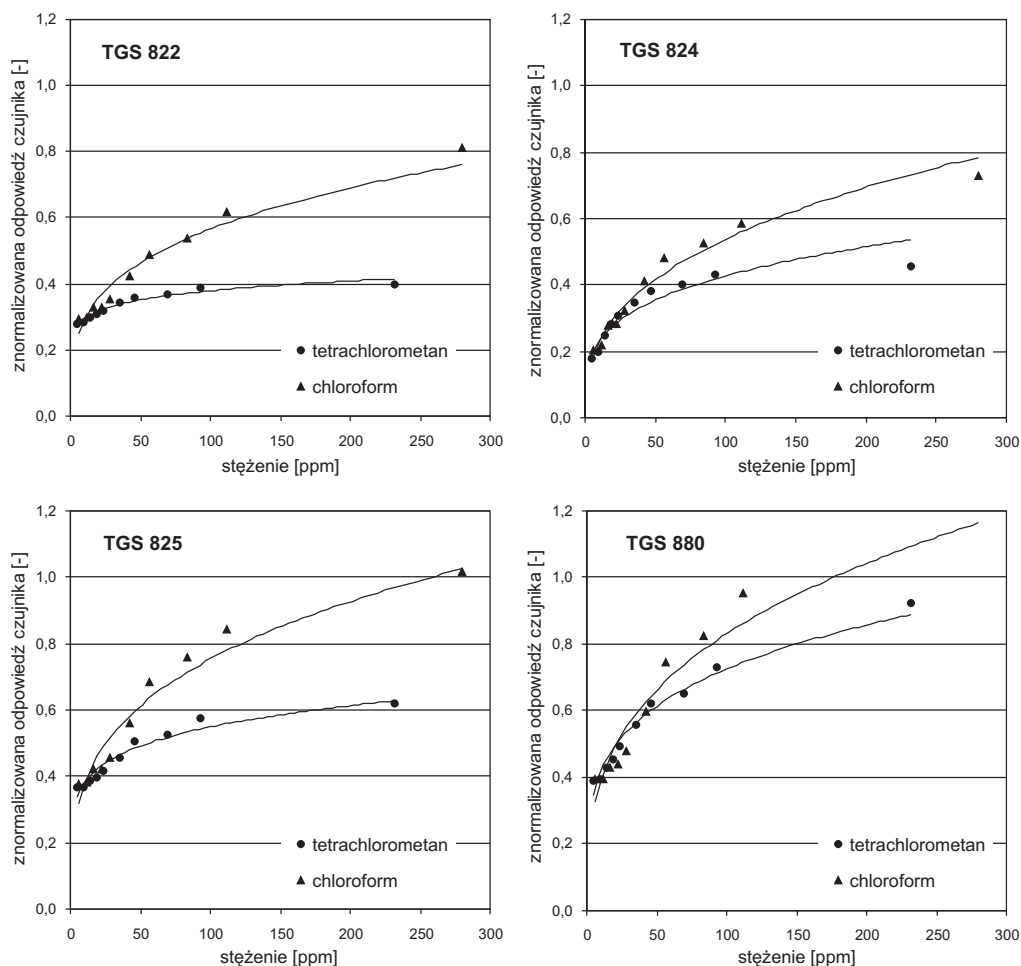
Fluorowce są bardziej elektroujemne niż węgiel, dlatego wiązanie C–X jest spolaryzowane. Efekt ten polega na przesunięciu wiążącej pary elektronów w stronę fluoru, chloru, bromu lub jodu. W ten sposób dochodzi do powstania centrum elektrofilowego na atomie węgla grupy alkilowej oraz słabego centrum nukleofilowego na atomie fluorowca. Halogenki alkilowe charakteryzują się znacznym momentem dipolowym. Wynosi on przeciętnie 2,0 D.

Dla procesów zachodzących w czujnikach TGS, oprócz wymienionych cech fizycznych, podstawowe znaczenie ma aktywność chemiczna wykazywana przez chlorowane węglowodory na powierzchni elementu receptorowo-przetwornikowego. Przemiany chemiczne odpowiedzialne za powstanie sygnału pomiarowego zapoczątkowuje oderwanie od cząsteczek badanej substancji atomów chloru i wodoru. Prowadzi to do powstania rodników, np. z CCl_4 tworzy się $CCl_3\cdot$, a z $CHCl_3$ otrzymuje się $CHCl_2\cdot$. Rodniki te odznaczają się dużą aktywnością chemiczną i dlatego ulegają dalszym, łańcuchowo zachodzącym reakcjom chemicznym, którym towarzyszą zmiany koncentracji nośników ładunku elektrycznego w półprzewodnikowym elemencie receptorowo-przetwornikowym sensora.

W przedstawionym mechanizmie podstawowe znaczenie mają różnice występujące w energii dysocjacji wiązań C–H i C–Cl. Rozerwanie pierwszego połączenia wymaga zdecydowanie większego nakładu energii. Ponadto wartość energii dysocjacji wiązań C–Cl wyraźnie maleje ze zwiększeniem liczby atomów chloru w cząsteczce. Należy też dodać, że oderwanie atomu chloru jest etapem limitującym szybkość reakcji utleniania chlorowanych węglowodorów. Z tego powodu halogenki alkilowe mające mniejszą liczbę wiązań C–H ulegają łatwiej rozpadowi na katalizatorach [352]. Uzasadnione jest więc przypuszczenie, że substancje te powinny wywołać większe sygnały pomiarowe. Pomiar odpowiedzi czujników TGS na chloroform $CHCl_3$ i tetrachlorometan CCl_4 nie potwierdza takiej zależności. Wartości sygnałów pomiarowych wytworzone przez molekuly tych substancji w czujnikach TGS 822, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 przedstawiono na rysunku 6.70.

Na zamieszczonych wykresach wyraźnie widać, że związek o większej liczbie atomów chloru w cząsteczce powodował mniejsze sygnały elektryczne w sensorze. Ponadto na podstawie zaprezentowanych danych można stwierdzić, że czujniki TGS reagowały na badane substancje niejednakowo. Za taki charakter odpowiedzi sensorów odpowiadały przede wszystkim właściwości chloru. W porównaniu z wodorem jest on łatwiej odrywany od cząsteczek omawianych związków. Po dysocjacji wiązania C–Cl atomy Cl szybko ulegają chemisorpcji na powierzchni elementu receptorowo-przetwornikowego. Z powodu silnych właściwości elektronoakceptorowych stają się one centrami aktywnymi, odpowiedzialnymi za pułapkowanie nośników ładunku, a tym samym za zmiany przewodnictwa elektrycznego półprzewodnika. Innymi słowy

– atomy chloru przyczyniają się do dużej rezystancji SnO_2 , co przekłada się na mały sygnał analityczny.



Rys. 6.70. Odpowiedzi czujników TGS 822, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na pary chloroformu i tetrachlorometanu

Ważną rolę w odpowiedzi czujników TGS na halogenki alkilowe odgrywa desorpcja produktów reakcji, powstających w trakcie procesu pomiarowego. Jak wspomniano wcześniej, podczas oznaczeń węglowodorów chlorowanych w omawianych urządzeniach dochodzi do wytworzenia atomów chloru. W trakcie procesu pomiarowego reagują one z wodorem lub innymi atomami tego pierwiastka, dlatego wśród produktów przemian chemicznych odpowiedzialnych za powstanie sygnałów pomiarowych może się znajdować chlorowódz HCl lub chlor cząsteczkowy

Cl_2 . O tym, która substancja powstanie, decydują w dużym stopniu proporcje, w jakich chlor i wodór występują w molekułach oznaczanych halogenków alkilowych. Dla mechanizmu działania czujników TGS duże znaczenie ma to, czy w sensorze tworzy się HCl czy też Cl_2 . Wynika to nie tylko z odmiennego oddziaływania tych związków z półprzewodnikiem i katalizatorem, ale również z różnicy szybkości desorpcji. Z powierzchni elementu receptorowo-przetwornikowego zdecydowanie łatwiej usuwany jest HCl . Stanowi to dodatkową przyczynę większych odpowiedzi czujników TGS na substancje zawierające w swoich molekułach większą liczbę atomów wodoru.

6.10. Odpowiedzi czujników TGS na pary chlorowanych alkoholi

Kolejnym przykładem dowodzącym, że czujniki TGS reagowały na właściwości podstawników są odpowiedzi na chloroetanol $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{OH}$. Porównanie wyników pomiarów tego związku i etanolu $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ zamieszczono na rysunku 6.71. Zaprezentowane zestawienia pokazują, że zastąpienie atomu wodoru chlorem, który jest akceptorem elektronów, spowodowało wzrost sygnałów pomiarowych. Taka reakcja była konsekwencją zmiany aktywności chemicznej cząsteczek oznaczanego związku. Pod wpływem chloru ulegały one szybciej chemisorpcji, a następnie rozpadowi na powierzchni elementu receptorowo-przetwornikowego sensora.

Podobne pod względem charakteru porównania otrzymano także dla alkoholu propylowego $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ i chloropropanolu $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$. Są one przedstawione na rysunku 6.72.

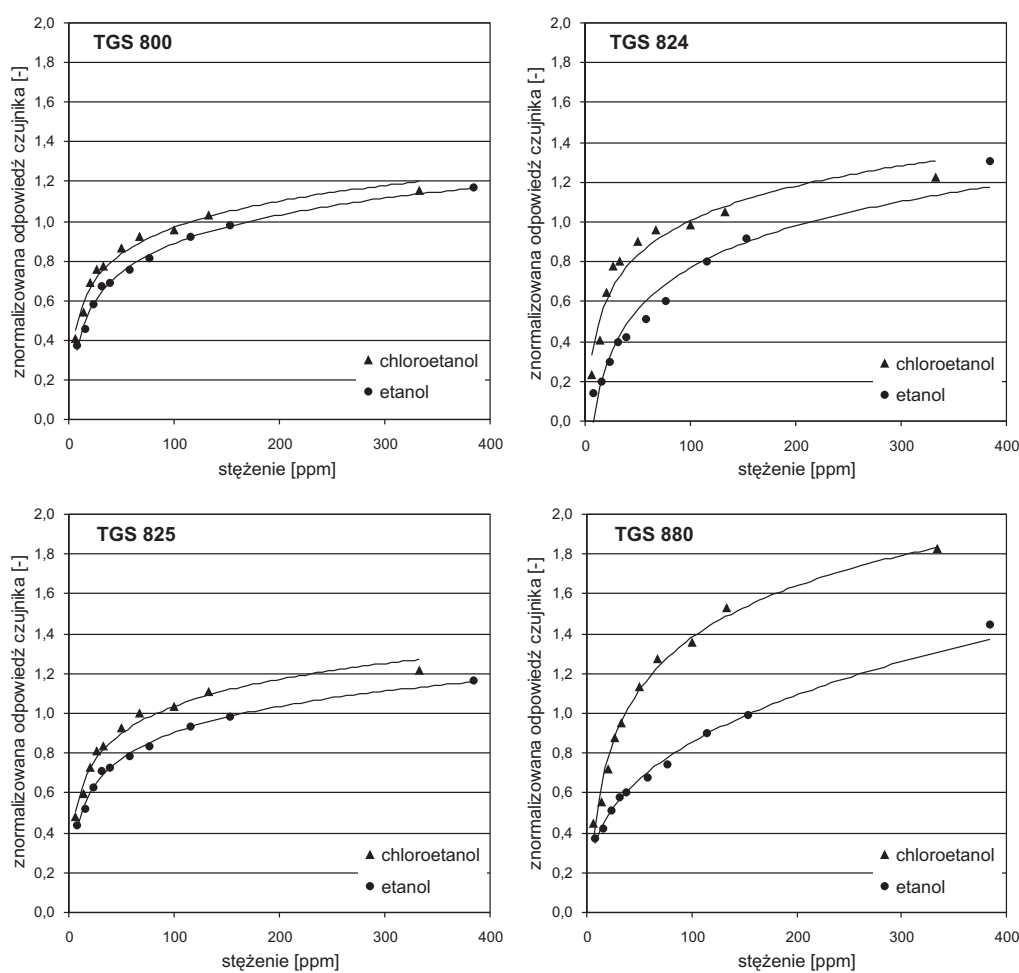
Z zamieszczonych wykresów można wyciągnąć wniosek, że wydłużenie łańcucha węglowego w molekułach chlorowanych alkoholi prowadziło do zmniejszenia czułości sensorów TGS na zmianę właściwości podstawnika. Szczególnie widać to na przykładzie czujnika TGS 800.

Dla czujnikowych systemów pomiarowych ważne jest, że sensory TGS nie odpowiadały w taki sam sposób na pary alkoholi i ich pochodnych chlorowanych. Różnice w czułości oznaczeń były szczególnie widoczne w pomiarach chloropropanolu i propanolu. Odpowiedzi czujników TGS 800 i TGS 822 na te związki wykazywały bardzo dużo podobieństw. Czujniki TGS 824, TGS 825 i TGS 880 różniły natomiast chloropropanol od propanolu zdecydowanie lepiej, chociaż nie jednakowo.

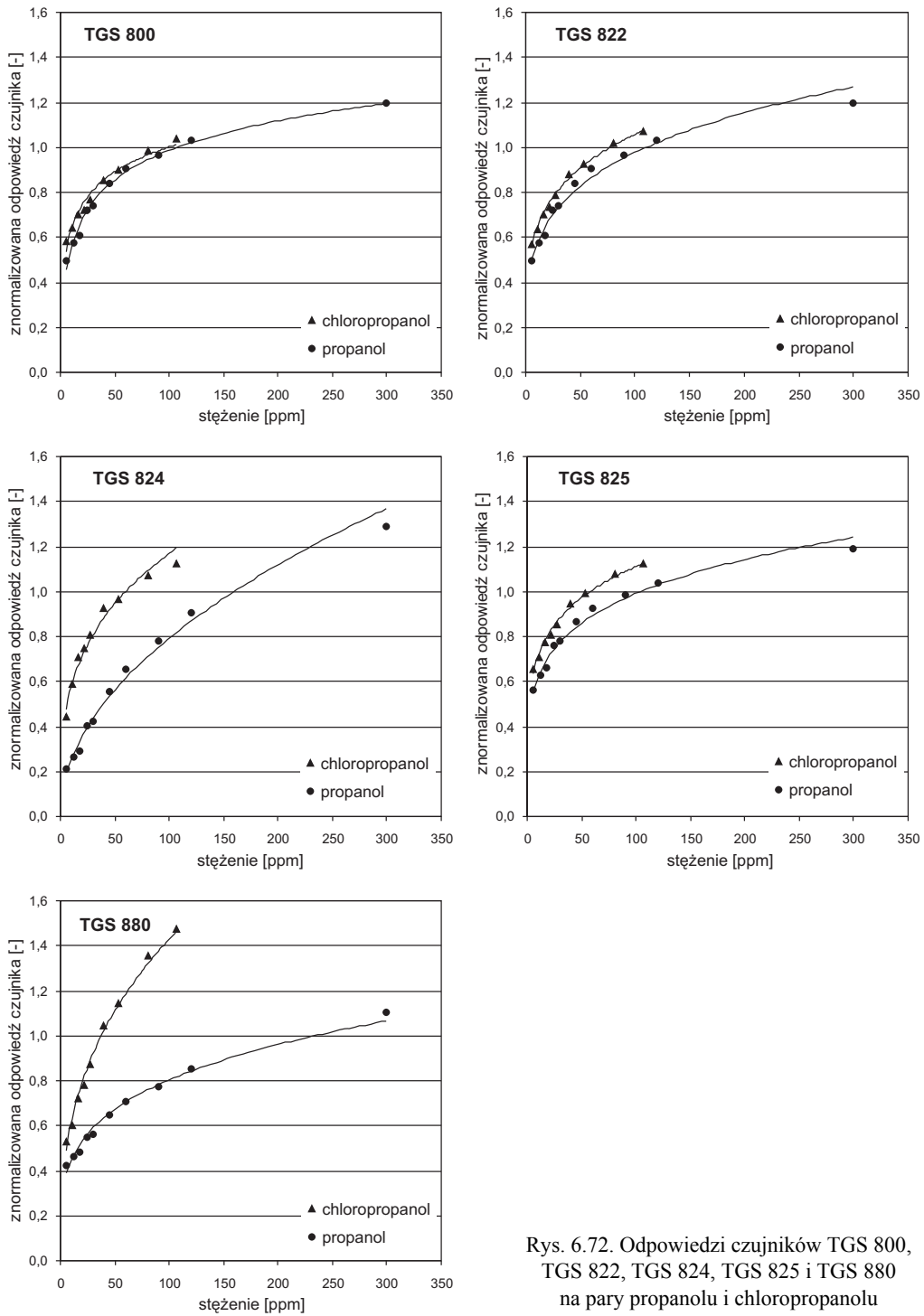
Podsumowując wnioski płynące z pomiarów chlorowanych węglowodorów i alkoholi, należy zwrócić uwagę na złożony wpływ chloru na zmiany rezystancji czujników TGS. Właściwości elektronoakceptorowe atomów tego pierwiastka powodowały w trakcie badań dwa przeciwstawne efekty. Pierwszy z nich polegał na aktywacji chemicznej i fizycznej oznaczanych molekuł. Ten pozytywny dla odpowiedzi czujników

efekt ulegał pomniejszeniu, jeżeli powstający na skutek dysocjacji wiązań C–Cl chlor był stosunkowo wolno usuwany z powierzchni elementu receptorowo-przetwornikowego sensora.

Jak wspomniano wcześniej, desorpcja Cl zachodziła najszybciej, gdy występował on w postaci HCl. Do powstania tego związku niezbędny był jednak wodór, którego najważniejszym źródłem były cząsteczki oznaczanych związków. Mechanizm powstawania odpowiedzi czujników TGS na chlorowane węglowodory i alkohole zależał więc nie tylko od właściwości i liczby atomów chloru w badanych molekułach.



Rys. 6.71. Odpowiedzi czujników TGS 800, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na pary etanolu i chloroetanolu



Rys. 6.72. Odpowiedzi czujników TGS 800, TGS 822, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na pary propanolu i chloropropanolu

6.11. Odpowiedzi czujników TGS na pary nitroalkanów

Nitroalkany opisuje ogólny wzór

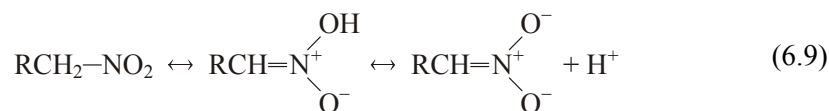


gdzie: $-R$ – rodnik alkilowy, $-NO_2$ – grupa nitrowa.

Dla powstającego w sensorze sygnału pomiarowego podstawowe znaczenie mają właściwości grupy nitrowej $-NO_2$, która jest silnym akceptorem elektronów. Innymi słowy – łatwo ulega redukcji.

Istotny jest również rozkład elektronów w tym fragmencie molekuly. W grupie nitrowej cząstkowy ładunek dodatni jest zlokalizowany na atomie azotu, co oznacza, że w tym miejscu cząsteczki występuje centrum elektrofilowe oddziałujące z półprzewodnikiem. Ładunek ujemny w grupie $-NO_2$ jest natomiast równomiernie rozproszony pomiędzy dwa atomy tlenu. Takie przesunięcie elektronów powoduje polaryzację cząsteczki. Moment dipolowy nitroalkanów wynosi od 3,4 do 3,7 D. Tak duża polaryzacja ułatwia chemisorpcję omawianych związków na powierzchni SnO_2 .

Dla procesów zachodzących na powierzchni elementu receptorowo-przetwornikowego ważne jest, że nitroalkany są silnymi C–H kwasami. Właściwość ta to jedna z konsekwencji przemian tautomerycznych, polegających na przemieszczaniu się protonu od atomu węgla do atomu tlenu w grupie nitrowej, co pokazuje następujący zapis:



Dla sygnałów elektrycznych generowanych w czujniku TGS przemiany te są istotne z powodu:

- protonu H^+ reagującego z zaadsorbowanymi jonami tlenu;
- aktywnego chemicznie wiązania podwójnego w anionie aci-nitroalkanu.

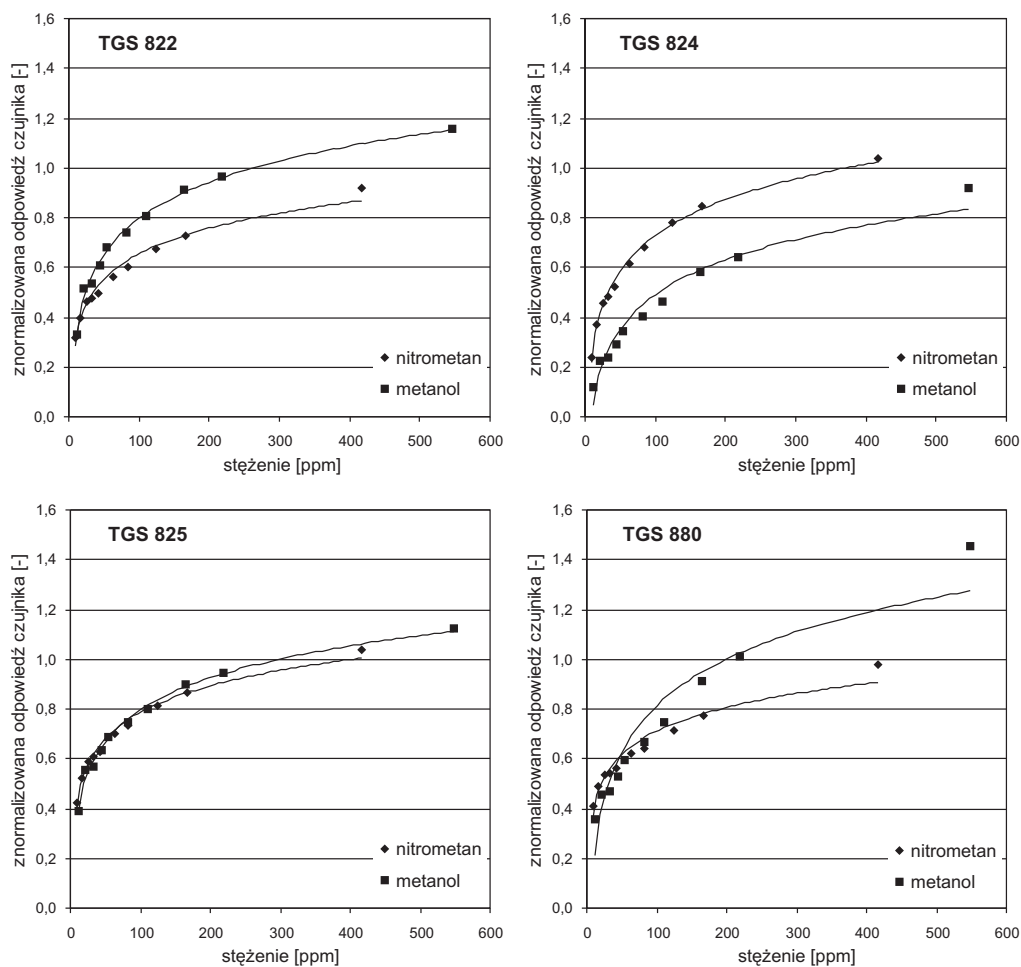
Wpływ grupy nitrowej na wielkość sygnałów elektrycznych generowanych w czujnikach TGS ustalono na podstawie porównania odpowiedzi tych urządzeń na:

- nitrometan CH_3NO_2 , alkohol metylowy CH_3OH , kwas octowy CH_3COOH , keton dimetylowy CH_3COCH_3 ;
- nitropropan $CH_3(CH_2)_2NO_2$, alkohol propylowy $CH_3(CH_2)_2OH$, kwas masłowy $CH_3(CH_2)_2COOH$, keton metylowo-propylowy $CH_3CO(CH_2)_2CH_3$, aldehyd masłowy $CH_3(CH_2)_2CHO$.

Cząsteczki wymienionych substancji miały taki sam łańcuch alifatyczny, co oznacza, że różniły się wyłącznie grupami $-NO_2$, $-OH$, $-COOH$, $-COCH_3$ i $-CHO$.

Wyniki pomiarów nitrometanu CH_3NO_2 i alkoholu metylowego CH_3OH przedstawiono na rysunku 6.73. Zostały one zmierzone sensorami TGS 822, TGS 824,

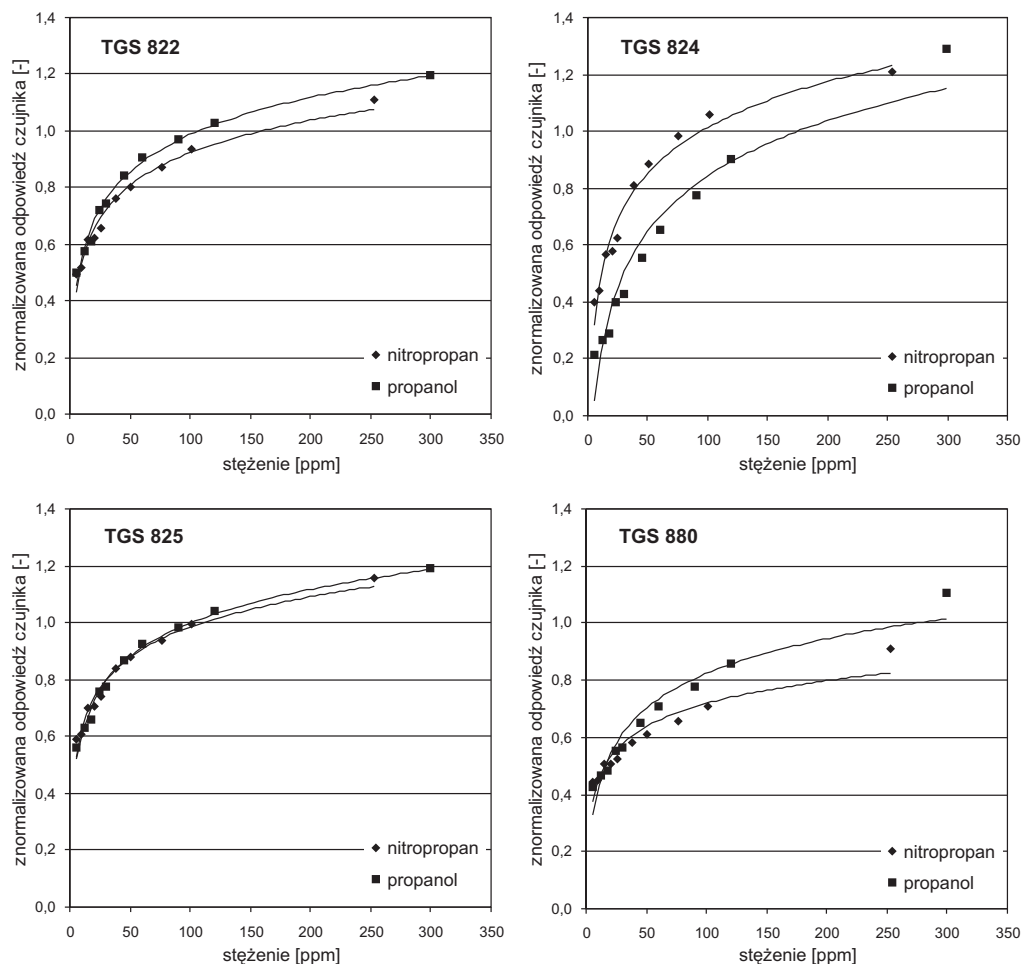
TGS 825 i TGS 880. Na ich podstawie można stwierdzić, że badane urządzenia w nie jednakowy sposób reagowały na grupę nitrową $-\text{NO}_2$ i hydroksylową $-\text{OH}$. Na przykład czujnik TGS 824 wykazywał duże zróżnicowanie odpowiedzi na te fragmenty molekuł. Cechy tej nie miał natomiast sensor TGS 825.



Rys. 6.73. Odpowiedzi czujników TGS 822, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na pary nitrometanu i metanolu

Wydłużenie łańcucha alifatycznego w cząsteczkach oznaczanych związków nitrowych i alkoholi spowodowało zmniejszenie czułości czujników TGS na różnice istniejące we właściwościach grup $-\text{NO}_2$ i $-\text{OH}$. Pokazują to rezultaty doświadczeń, podczas których sensory poddawano działaniu nitropropanu $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NO}_2$ i alkoholu

propylowego $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}$. Zmierzone wartości sygnałów pomiarowych przedstawiono na rysunku 6.74.



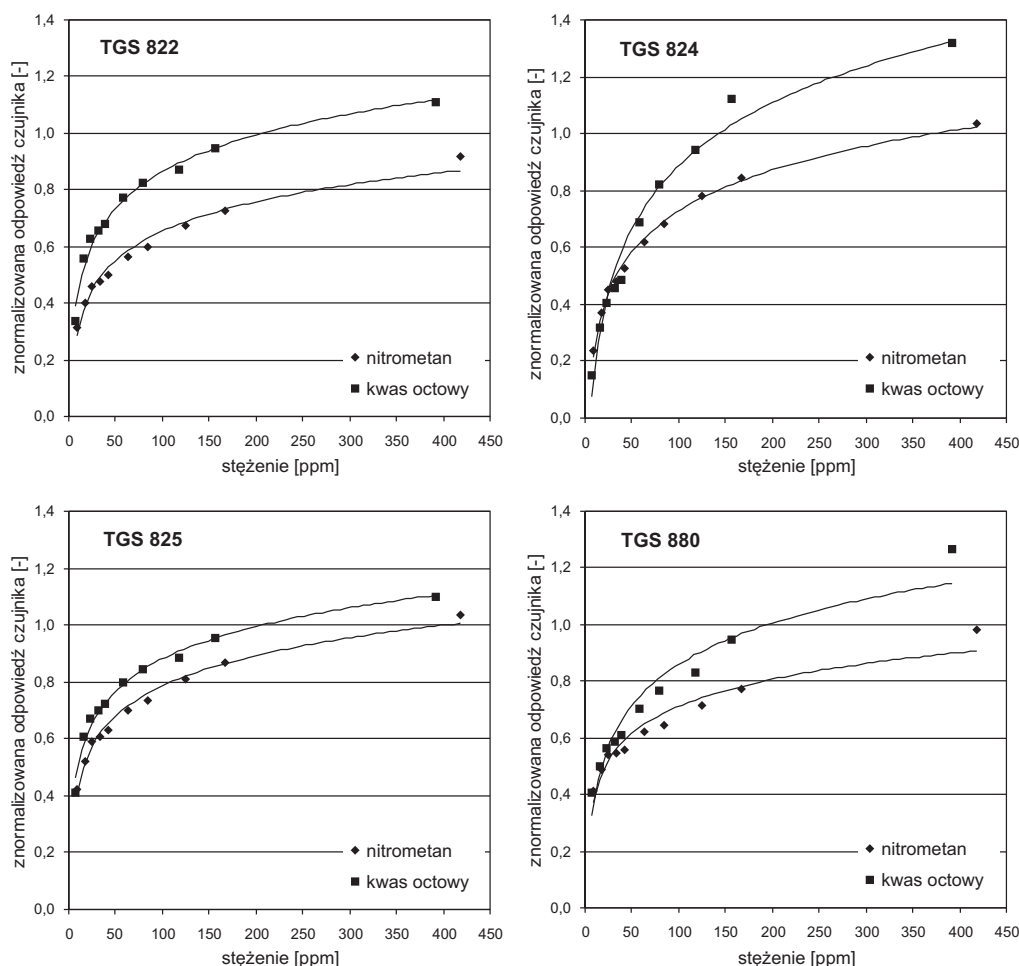
Rys. 6.74. Odpowiedzi czujników TGS 822, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na pary nitropropanu i propanolu

Z zaprezentowanych danych pomiarowych można wyciągnąć następujące wnioski:

- czujnik TGS 824 mierzył związki nitrowe z większą czułością niż alkohole;
- w sensorze TGS 880 występowały odwrotne preferencje pomiarowe – to alkohole generowały większe sygnały elektryczne;
- w podobny sposób jak czujnik TGS 880 reagowały na nitrometan i alkohol metylowy oraz nitropropan i alkohol propylowy urządzenia o numerach TGS 800 i TGS 822, przy czym czułość oznaczeń była mniejsza;

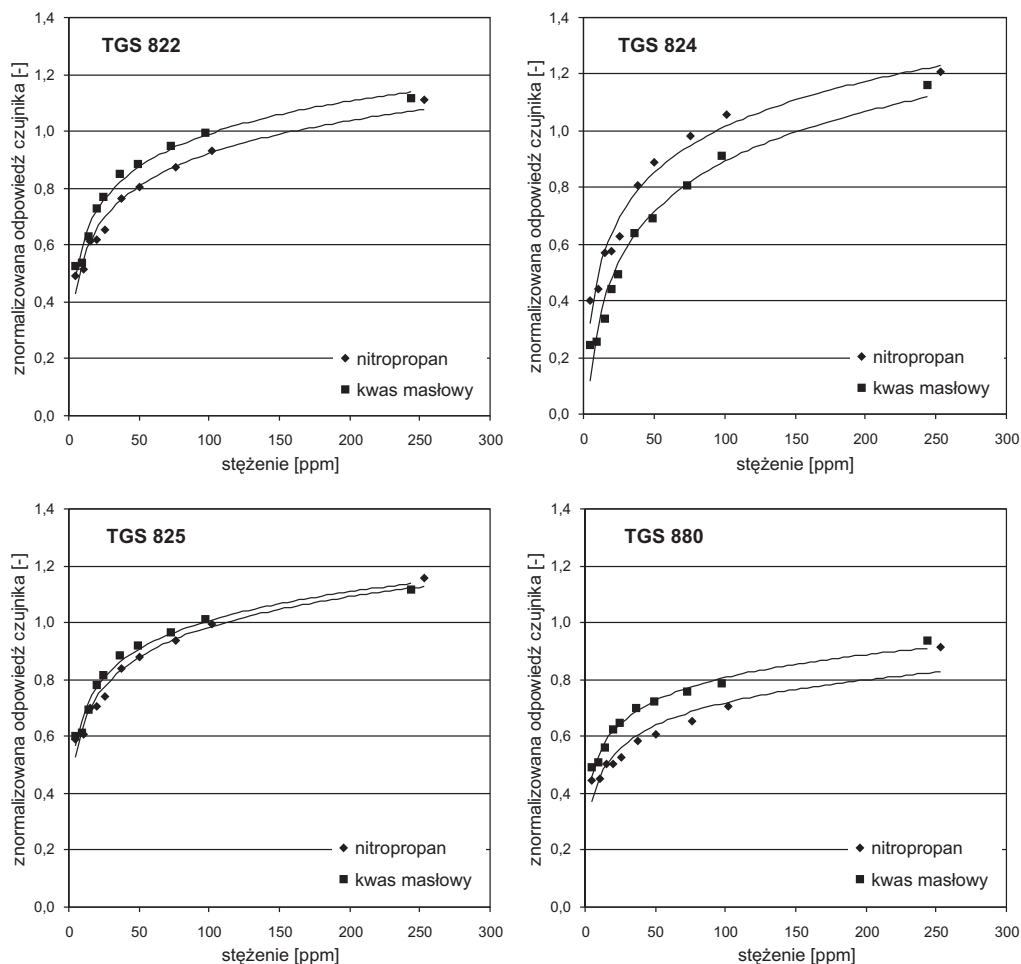
- sensor TGS 825 nie rozróżniał w swoim działaniu grup $-\text{NO}_2$ i $-\text{OH}$;
- udział wymienionych fragmentów cząsteczek w procesie powstawania sygnału pomiarowego malał wraz ze zwiększającą się liczbą atomów węgla w łańcuchu alifatycznym.

Porównanie wyników pomiarów nitrometanu CH_3NO_2 i kwasu octowego CH_3COOH oraz nitropropanu $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NO}_2$ i kwasu masłowego $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ pozwoliło ustalić, że czujniki TGS w większości przypadków reagowały w podobny sposób na grupy: karboksylową $-\text{COOH}$ i nitrową $-\text{NO}_2$. Pewien wyjątek stanowiły odpowiedzi na nitrometan i kwas octowy. Różnice w odpowiedziach badanych sensorów na wymienione grupy zmniejszały się wraz ze wzrostem liczby atomów węgla.



Rys. 6.75. Odpowiedzi czujników TGS 822, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na pary nitrometanu i kwasu octowego

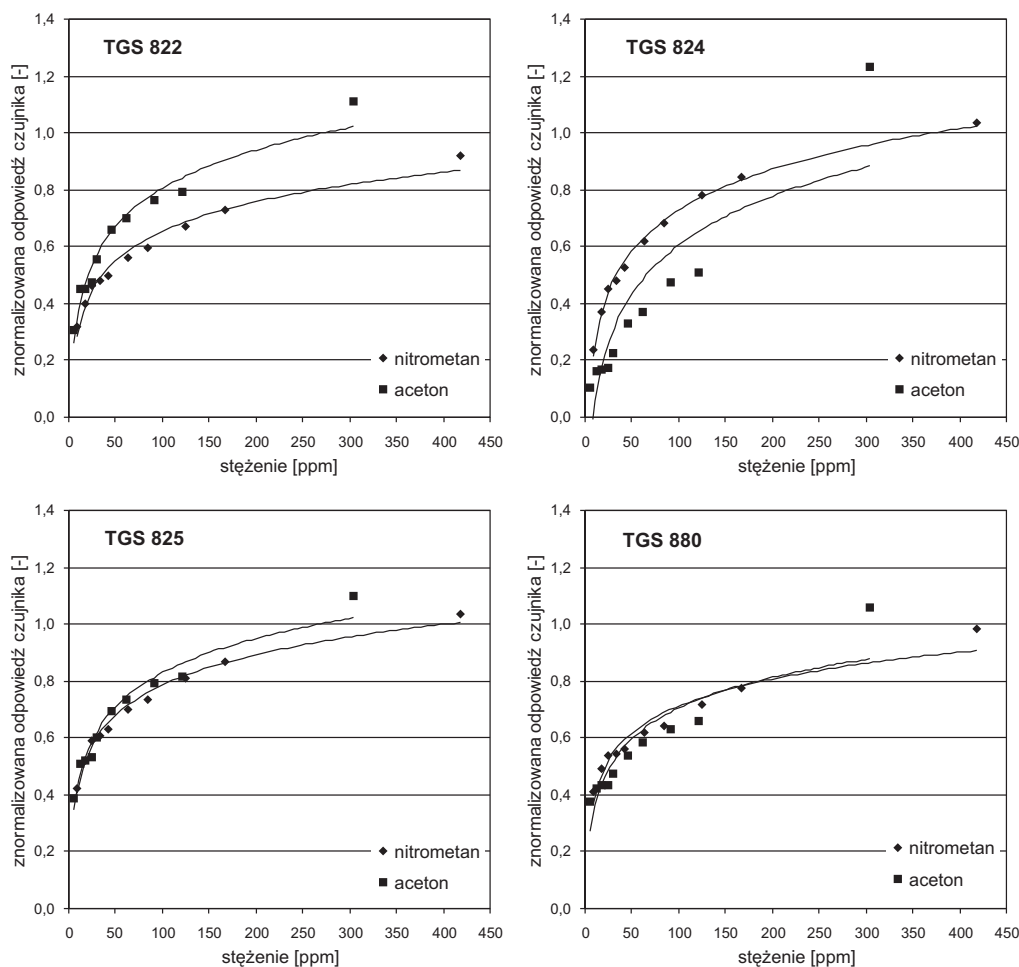
Wnioski te wyciągnięto na podstawie danych pomiarowych przedstawionych na rysunkach 6.75 i 6.76.



Rys. 6.76. Odpowiedzi czujników TGS 822, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na pary nitropropanu i kwasu masłowego

Zestawienia wyników pomiaru dwóch par związków, tzn. kwasu octowego i nitro-metanu oraz kwasu masłowego i nitropropanu, kolejny raz zwróciły uwagę na rolę, jaką w mechanizmie powstawania sygnału pomiarowego odgrywała tak zwana „aktywność karbonylowa”. Wykonana wcześniej analiza odpowiedzi czujników TGS na kwasy karboksylowe, ketony i aldehydy wykazała, że substancje te wywoływały zmiany rezystancji w elemencie receptorowo-przetwornikowym sensora, których wartość zmniejszała się wraz ze zwiększającą się elektrofilowością atomu węgla karbony-

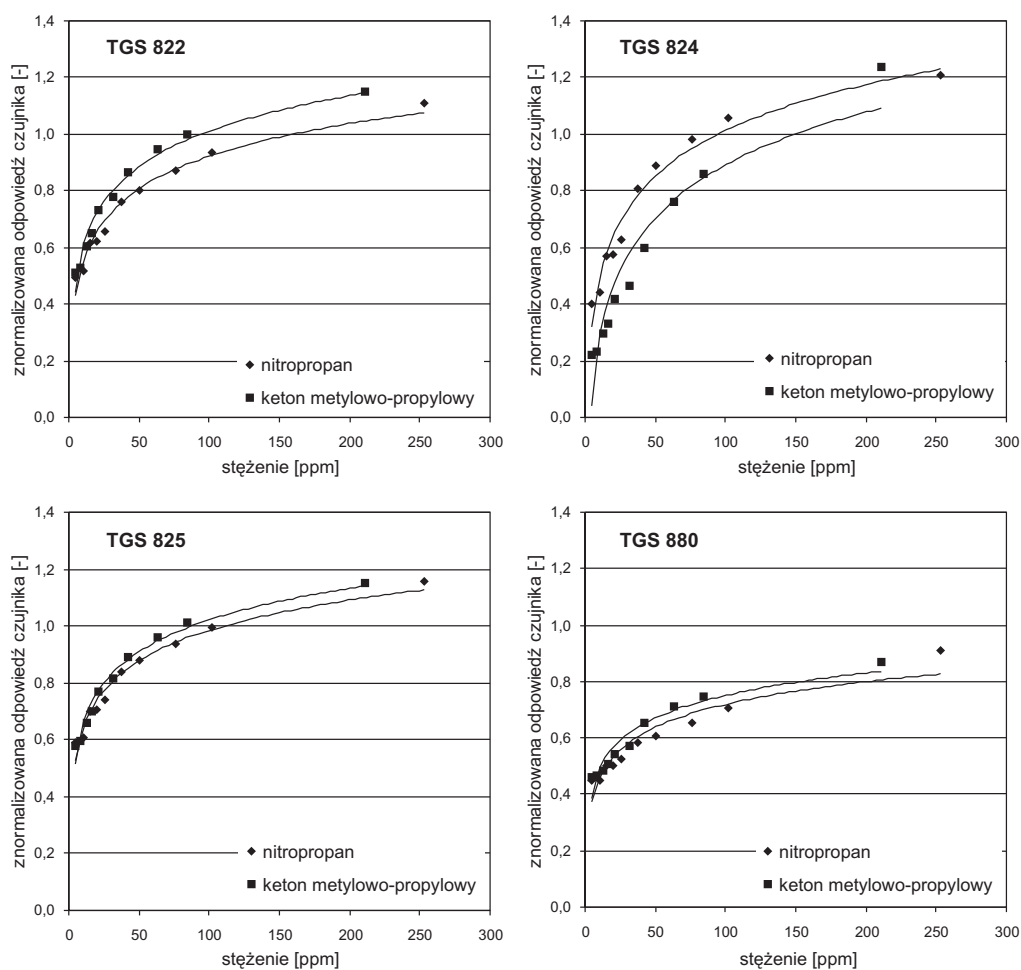
lowego. Reguła ta obowiązywała również w pomiarach nitroalkanów. Substancje te mogą być traktowane jako heteroanalogi związków karbonylowych, ponieważ w ich cząsteczkach znajduje się ugrupowanie $>N=O$. Ze względu na przemiany chemiczne ten fragment molekuły wykazuje podobne właściwości jak grupa karbonylowa $>C=O$, co oznacza podobny wpływ na przewodnictwo elektryczne czujników TGS.



Rys. 6.77. Odpowiedzi czujników TGS 822, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na pary nitrometanu i ketonu dimetylowego

Omawiane ugrupowanie atomów charakteryzuje się stosunkowo małą „aktywnością karbonylową”. Wynika to z dużego efektu rezonansowego. Jak wspomniano wcześniej, grupa nitrowa łatwo ulega redukcji. Można na tej podstawie wyciągnąć wniosek, że pod względem „aktywności karbonylowej” zajmuje ona pozycję między

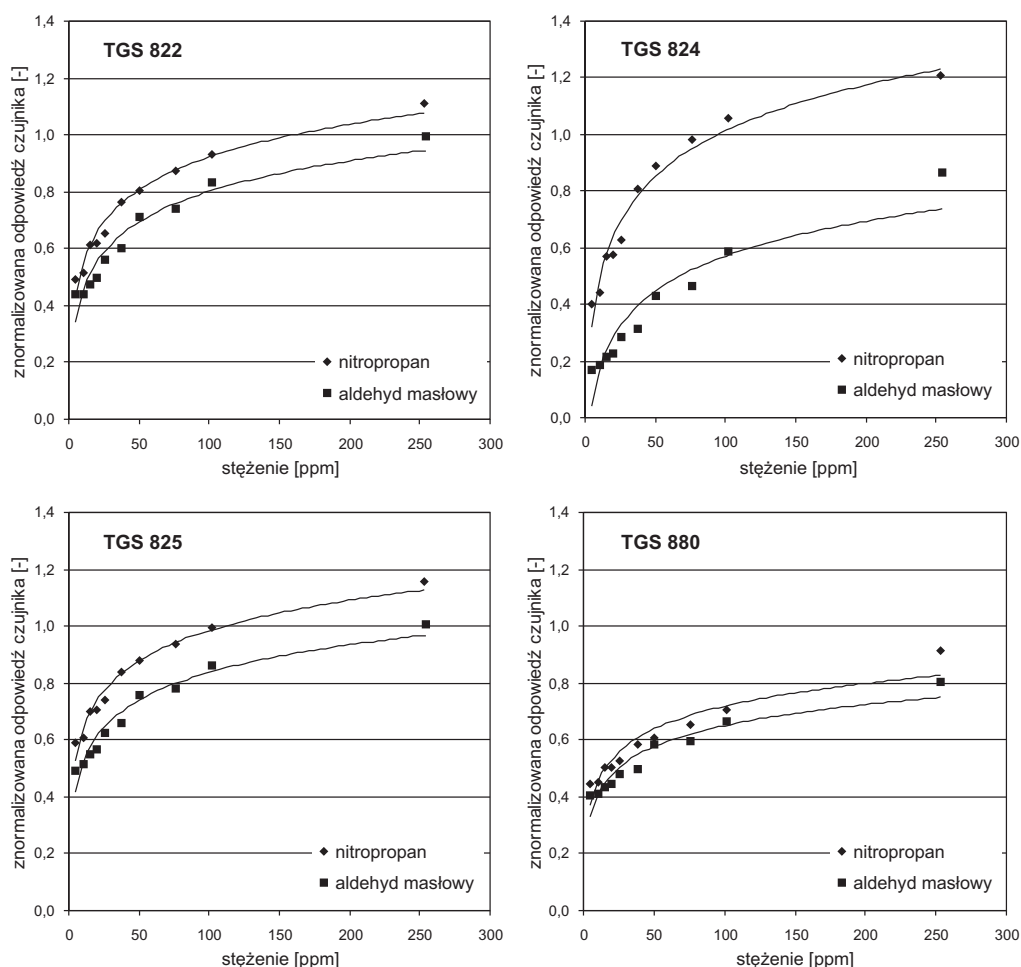
kwasami karboksylowymi i ketonami. Taka właściwość znajduje odzwierciedlenie w sygnałach pomiarowych generowanych w czujnikach TGS. Mogą to potwierdzić wyniki pomiaru par następujących związków: kwasu octowego i nitrometanu, kwasu masłowego i nitropropanu, ketonu dimetylowego i nitrometanu oraz ketonu metylo-wo-propylowego i nitropropanu. Wartości sygnałów pomiarowych wytworzonych przez dwie pierwsze pary substancji zamieszczono na rysunkach 6.75 i 6.76, natomiast porównania ketonów i nitrozwiązków – na rysunkach 6.77 i 6.78.



Rys. 6.78. Odpowiedzi czujników TGS 822, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na pary nitropropanu i ketonu metylo-wo-propylowego

Wnioski dotyczące znaczenia „aktywności karbonylowej” dla mechanizmu działania czujników TGS znalazły dodatkowe uzasadnienie w wynikach pomiarów nitro-

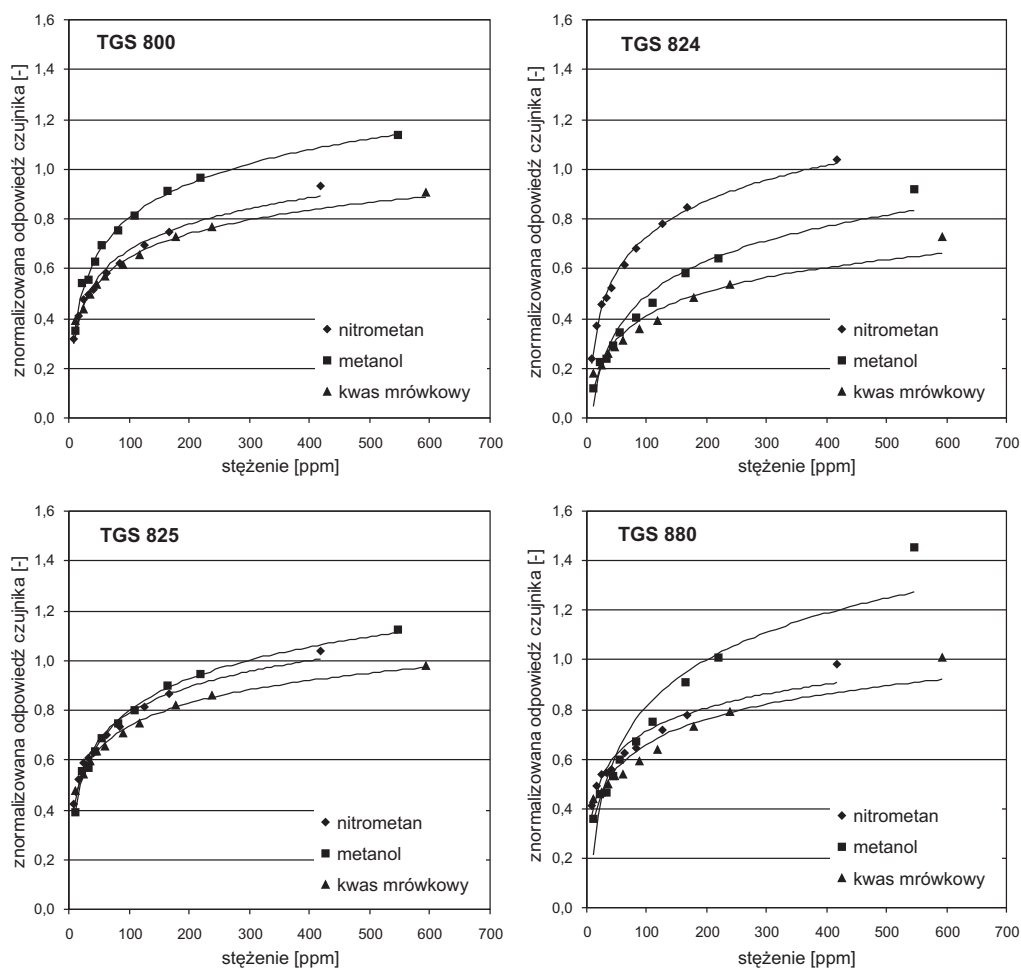
propanu $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NO}_2$ i aldehydu masłowego $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CHO}$. Cząsteczki tych substancji różniły się jedynie grupami $-\text{NO}_2$ i $-\text{CHO}$. Wartości sygnałów pomiarowych wytworzonych przez te substancje w sensorach TGS 822, TGS 824, TGS 825 oraz TGS 880 przedstawiono na rysunku 6.79. Z zamieszczonych wykresów można wywnioskować, że aldehydy w zestawieniu z nitro związkami generowały mniejsze zmiany rezystancji w elemencie receptorowo-przetwornikowym badanych sensorów. Taki charakter odpowiedzi czujników był w dużym stopniu konsekwencją większej elektrofilowości atomu węgla karbonylowego w porównaniu z azotem grupy $-\text{NO}_2$.



Rys. 6.79. Odpowiedzi czujników TGS 822, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na pary nitropropanu i aldehydu masłowego

Powstające w czujnikach TGS sygnały pomiarowe są efektem wielu oddziaływań fizycznych i reakcji chemicznych. W sposób szczególny na element receptorowo-

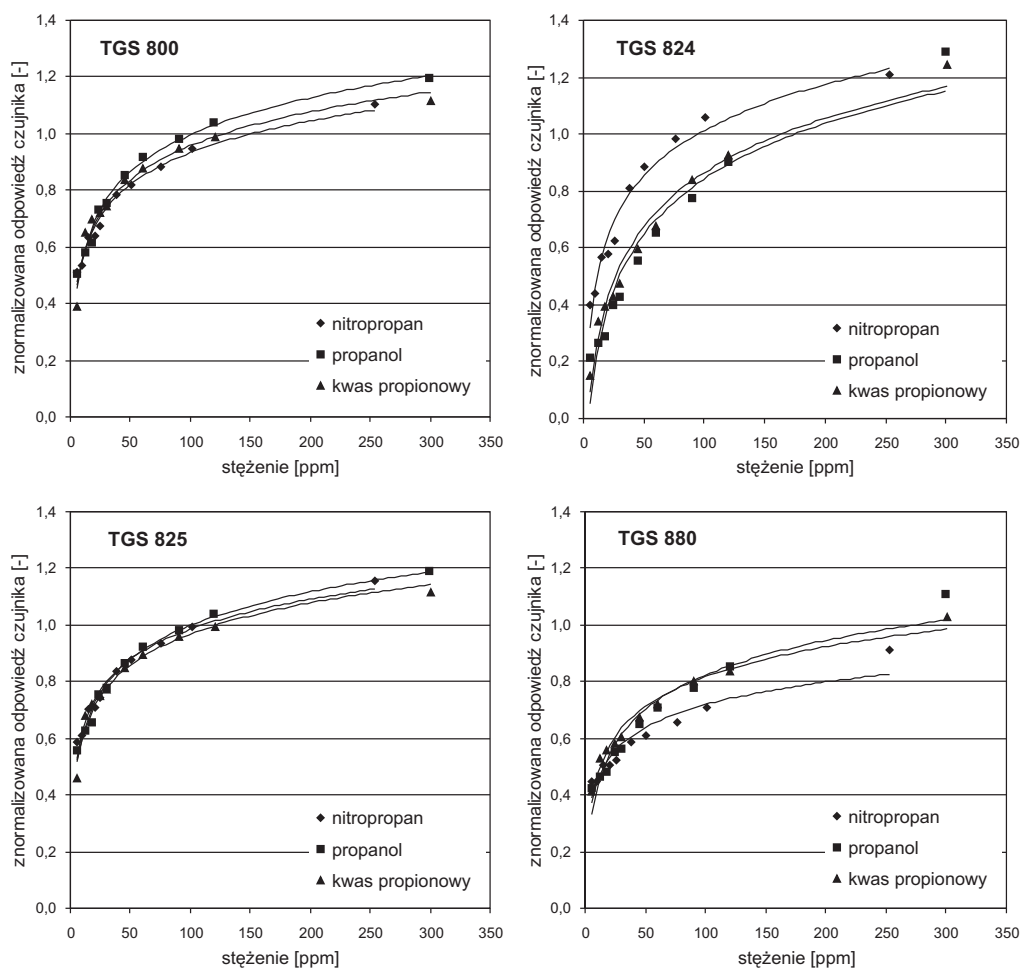
-przetwornikowy omawianych sensorów wpływa rozkład ładunku elektrycznego w cząsteczkach oznaczanych substancji. Istotna jest na przykład gęstość elektronowa w otoczeniu atomu węgla znajdującego się w położeniu α i połączonego z nim atomu wodoru. Silnie spolaryzowane grupy funkcyjne powodują znaczące przesunięcia elektronów w tym fragmencie molekuly. Można to zaobserwować w związkach nitrowych, w których dodatnio naładowane centrum na atomie azotu indukuje kolejno polaryzację wiązań C–N i C–H, wpływając tym samym na reakcje utleniania elektrofilowego i nukleofilowego. Podczas gdy o „aktywacji karbonylowej” decyduje przede wszystkim mezomeria, przesunięcia elektronów między sąsiadującymi ze sobą atomami węgla α , wodoru i azotu zależą również od efektów indukcyjnych spowodowanych przez grupę funkcyjną $-\text{NO}_2$.



Rys. 6.80. Odpowiedzi czujników TGS 800, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na pary nitrometanu, metanolu i kwasu mrówkowego

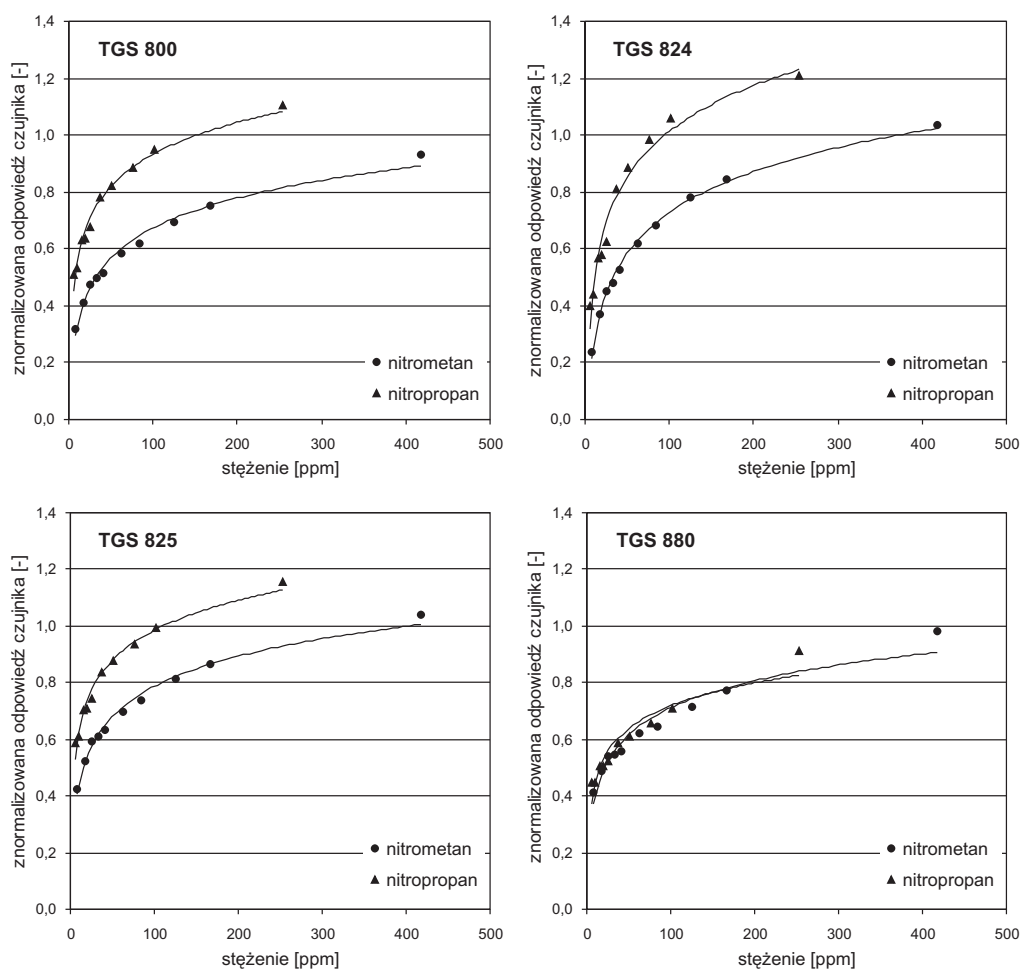
W nitro związkach zmiana gęstości elektronowej wynikająca z tego typu oddziaływań jest większa niż w aldehydach. Może to być jedną z przyczyn większych sygnałów pomiarowych generowanych w sensorach TGS przez pierwszą grupę substancji.

Problem rozróżnialności związków nitrowych od innych substancji mających taką samą liczbę atomów węgla w cząsteczce zbadano na przykładzie nitrometanu CH_3NO_2 , alkoholu metylowego CH_3OH , kwasu mrówkowego HCOOH oraz nitropropanu $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NO}_2$, alkoholu propylowego $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ i kwasu propionowego $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$. Wartości sygnałów pomiarowych zmierzonych czujnikami TGS 800, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 zaprezentowano na rysunkach 6.80 i 6.81.



Rys. 6.81. Odpowiedzi czujników TGS 800, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na pary nitropropanu, propanolu i kwasu propionowego

Z przedstawionych zależności wynika, że rozróżnialność nitrozwiązków od alkoholi i kwasów karboksylowych składających się z takiej samej liczby atomów węgla zależała od wielkości ich cząsteczek. Pod tym względem najlepsze rezultaty uzyskano dla substancji z krótkimi łańcuchami alifatycznymi. Zróżnicowanie odpowiedzi sensorów wystąpiło przede wszystkim w pomiarach nitrometanu oraz metanolu i kwasu mrówkowego. Reakcje czujników TGS na nitropropan oraz propanol i kwas propionowy wykazywały natomiast znacznie większe podobieństwo do siebie. W omawianych badaniach związki nitrowe szczególnie dobrze rozpoznawał czujnik TGS 824. Pod tym względem gorzej prezentowały się czujniki TGS 800, TGS 822 i TGS 825. Porównanie wyników z rysunków 6.80 i 6.81 stanowi dodatkowe potwierdzenie wcześniej wyciągniętego wniosku, że substancje mające duże cząsteczki są słabo rozróżniane przez czujniki TGS.

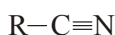


Rys. 6.82. Odpowiedzi czujników TGS 800, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na pary nitrometanu i nitropropanu

Analiza rezultatów oznaczeń związków nitrowych kolejny raz zwróciła uwagę na zależność sygnałów pomiarowych od liczby atomów węgla wchodzących w skład grupy alkilowej połączonej z NO_2 . Na rysunku 6.82 zamieszczono odpowiedzi czujników TGS 800, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na nitrometan CH_3NO_2 i nitropropan $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NO}_2$. Z tego zestawienia można wywnioskować, że związki nitrowe z dłuższymi łańcuchami alifatycznymi wywoływały w elementach receptorowo-przetwornikowych większe zmiany rezystancji. Reguły tej nie spełniał jedynie czujnik TGS 880. Omawiane sensory w różnym stopniu reagowały na liczbę atomów węgla w cząsteczkach związków nitrowych. Na ten parametr największą czułość wykazywały czujniki TGS 800, TGS 822 i TGS 824. Warto zauważyć, że wśród nich były sensory słabo reagujące na różnice właściwości grup funkcyjnych $-\text{COR}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$.

6.12. Odpowiedzi czujników TGS na pary nitryli

Silną grupę akceptorową mają także nitryle. Ich cząsteczki są zbudowane z rodnika alkilowego lub aryłowego połączonego z układem atomów $-\text{C}\equiv\text{N}$, który jest nazywany grupą nitrylową lub cyjankową

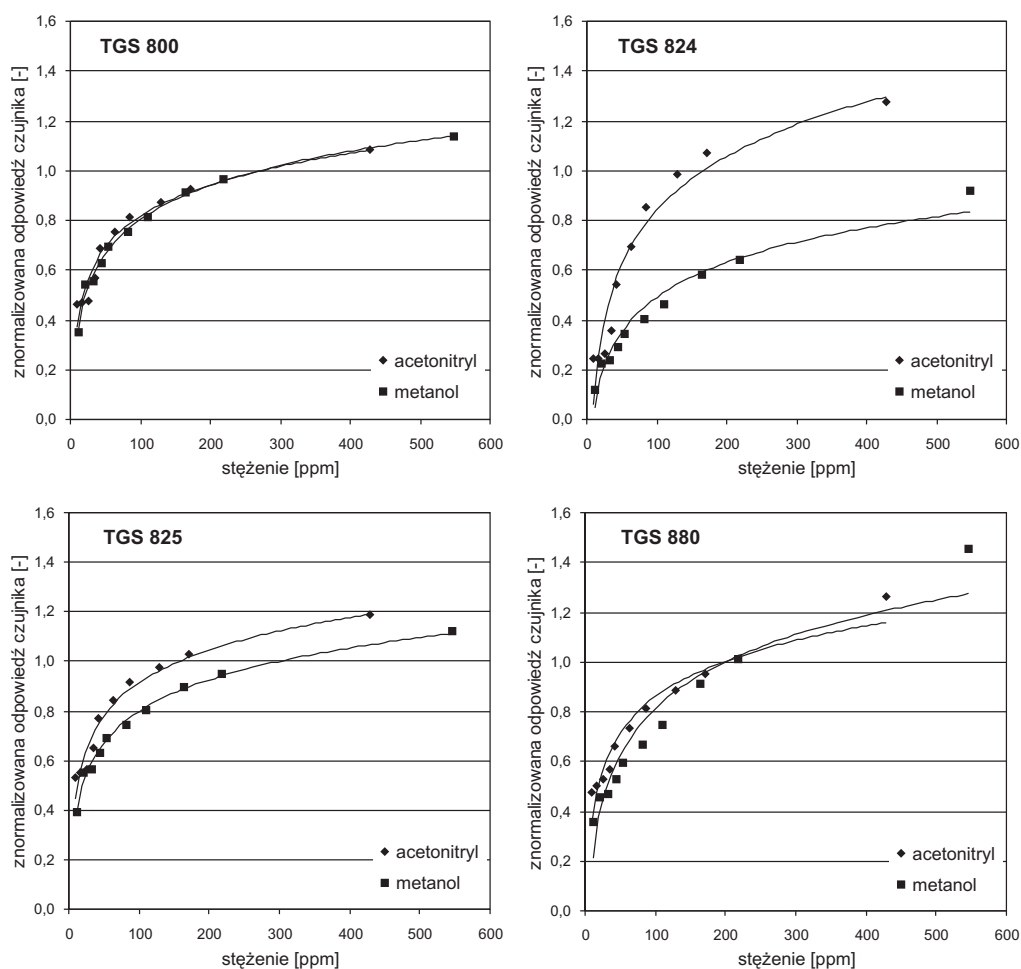


Akceptorowe właściwości tej grupy wynikają z charakterystycznego dla niej rozkładu elektronów. W atomach węgla występuje hybrydyzacja sp . Wiązanie potrójne składa się natomiast z jednego wiązania σ i dwóch wiązań π . Taki układ wiązań powoduje, że na atomach azotu i węgla występuje odpowiednio deficyt i nadmiar elektronów. Oznacza to, że w cząsteczkach cyjanków centra nukleofilowe znajdują się na atomach azotu, natomiast centra elektrofilowe są zlokalizowane na atomach węgla. Przesunięcie elektronów jest znaczne i dlatego molekuly omawianych związków są silnie spolaryzowane. Ich moment dipolowy wynosi około $\mu = 3,4$ D. Tak duża polaryzacja w połączeniu z liniowym kształtem cząsteczki w istotnym stopniu wpływa na adsorpcję nitryli na powierzchni SnO_2 , a także na ich oddziaływanie elektrostatyczne z centrami aktywnymi elementu receptorowo-przetwornikowego sensora. Ponadto dodatni ładunek zgromadzony na atomie węgla w układzie atomów $-\text{C}\equiv\text{N}$ wywołuje polaryzację wiązań w łańcuchu alifatycznym, od której zależy szybkość utleniania rodnika alkilowego.

Do oceny wpływu grupy nitrylowej $-\text{C}\equiv\text{N}$ na sygnały pomiarowe wykorzystano zestawienia odpowiedzi czujników TGS na:

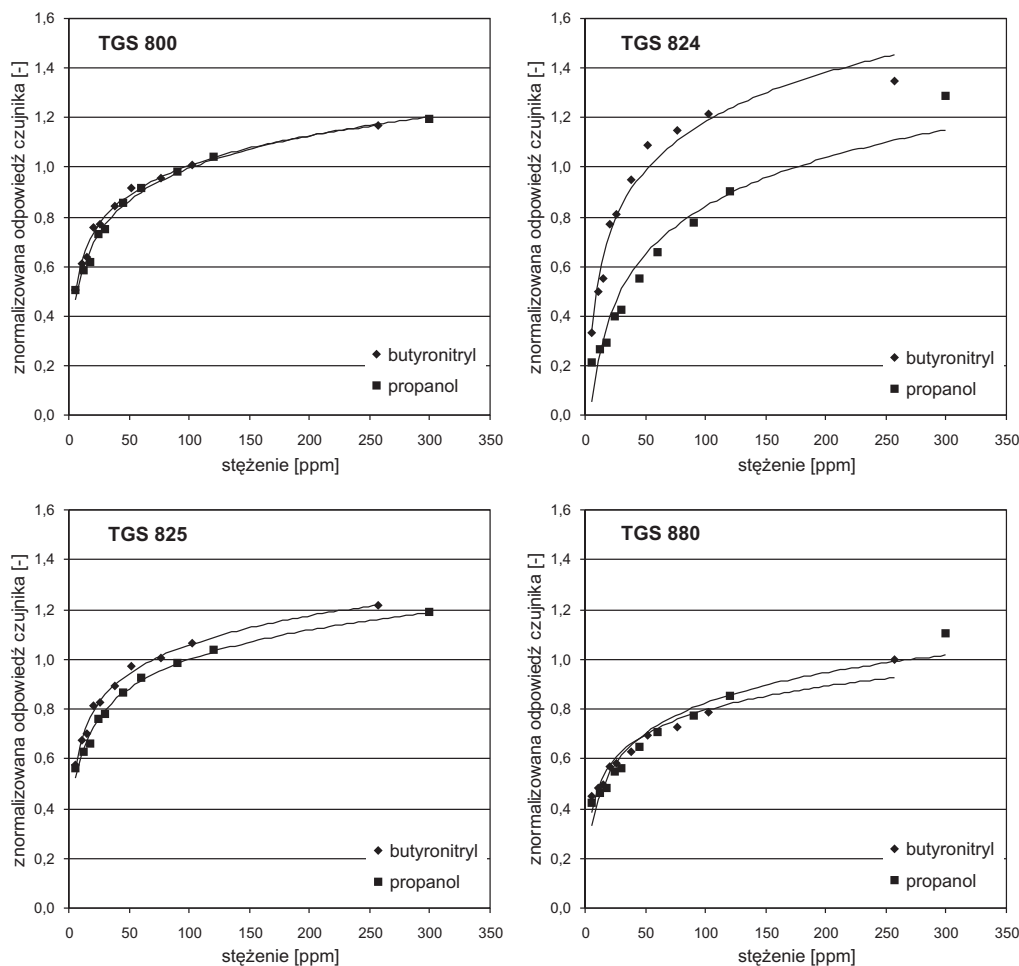
- acetonitryl CH_3CN , alkohol metylowy CH_3OH , kwas octowy CH_3COOH , keton dimetylowy CH_3COCH_3 i nitrometan CH_3NO_2 ;
- butyronitryl $\text{C}_3\text{H}_7\text{CN}$, alkohol propylowy $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}$, kwas masłowy $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$, keton metylowo-propylowy $\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$, aldehyd masłowy $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CHO}$ i nitropropan $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NO}_2$.

Porównania wyników pomiarów wymienionych nityli i alkoholi przedstawiono na rysunkach 6.83 i 6.84.



Rys. 6.83. Odpowiedzi czujników TGS 800, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na pary acetonitrylu i metanolu

Do prezentacji wybrano dane z czujników TGS 800, TGS 824, TGS 825 oraz TGS 880. Na ich podstawie stwierdzono, że grupy $-C\equiv N$ i $-OH$ wywoływały w większości badanych urządzeń bardzo podobne zmiany rezystancji. Jedynie sensor TGS 824 reagował na hydroksylowy fragment cząsteczki z wyraźnie mniejszą czułością. Taki charakter odpowiedzi czujników TGS na grupy $-C\equiv N$ i $-OH$ występował bez względu na wielkość molekuł oznaczanych związków.

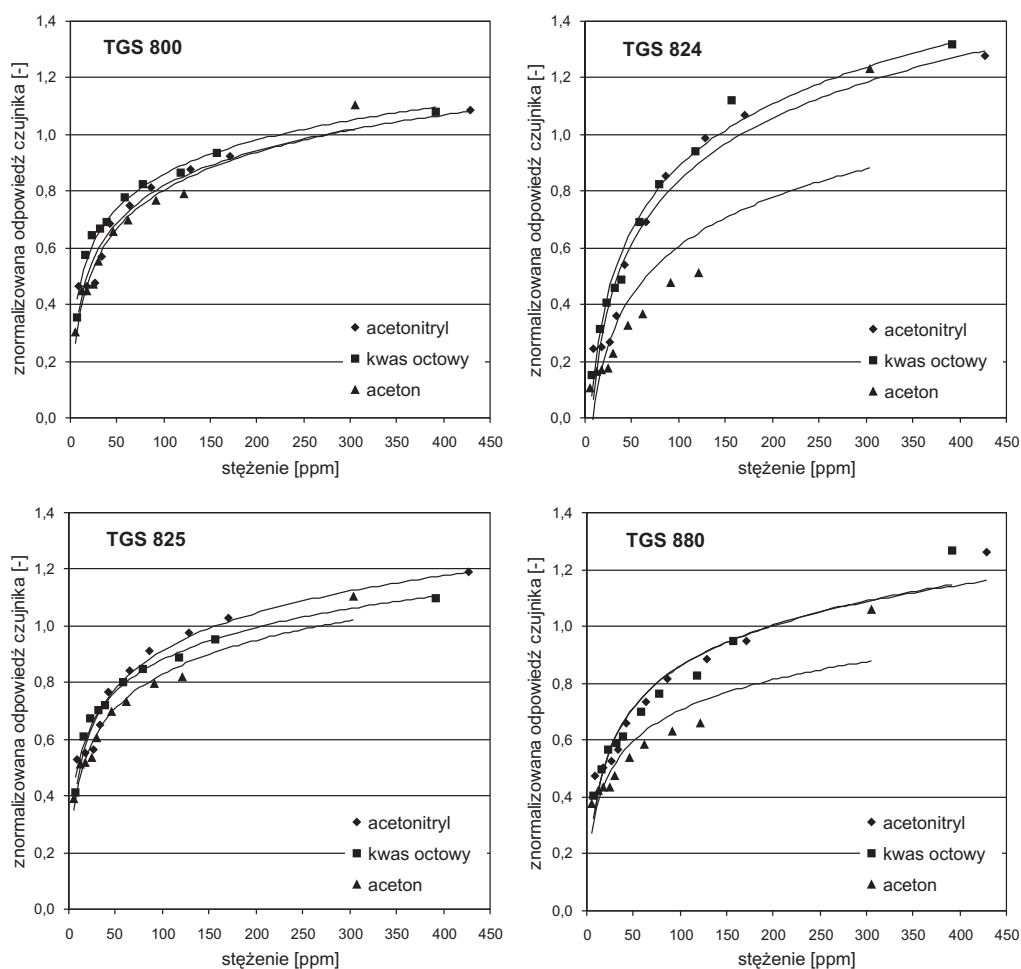


Rys. 6.84. Odpowiedzi czujników TGS 800, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na pary butyronitrylu i propanolu

Porównania sygnałów pomiarowych wytworzonych przez acetonitryl CH_3CN i kwas octowy CH_3COOH , a także butyronitryl $\text{C}_3\text{H}_7\text{CN}$ i kwas masłowy $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ wykazały, że czujniki TGS słabo rozróżniały grupy $-\text{C}\equiv\text{N}$ i $-\text{COOH}$. Przykładowo pokazują to charakterystyki zmierzone czujnikami TGS 800, TGS 824, TGS 825 i TGS 880, które zaprezentowano na rysunkach 6.85 i 6.86.

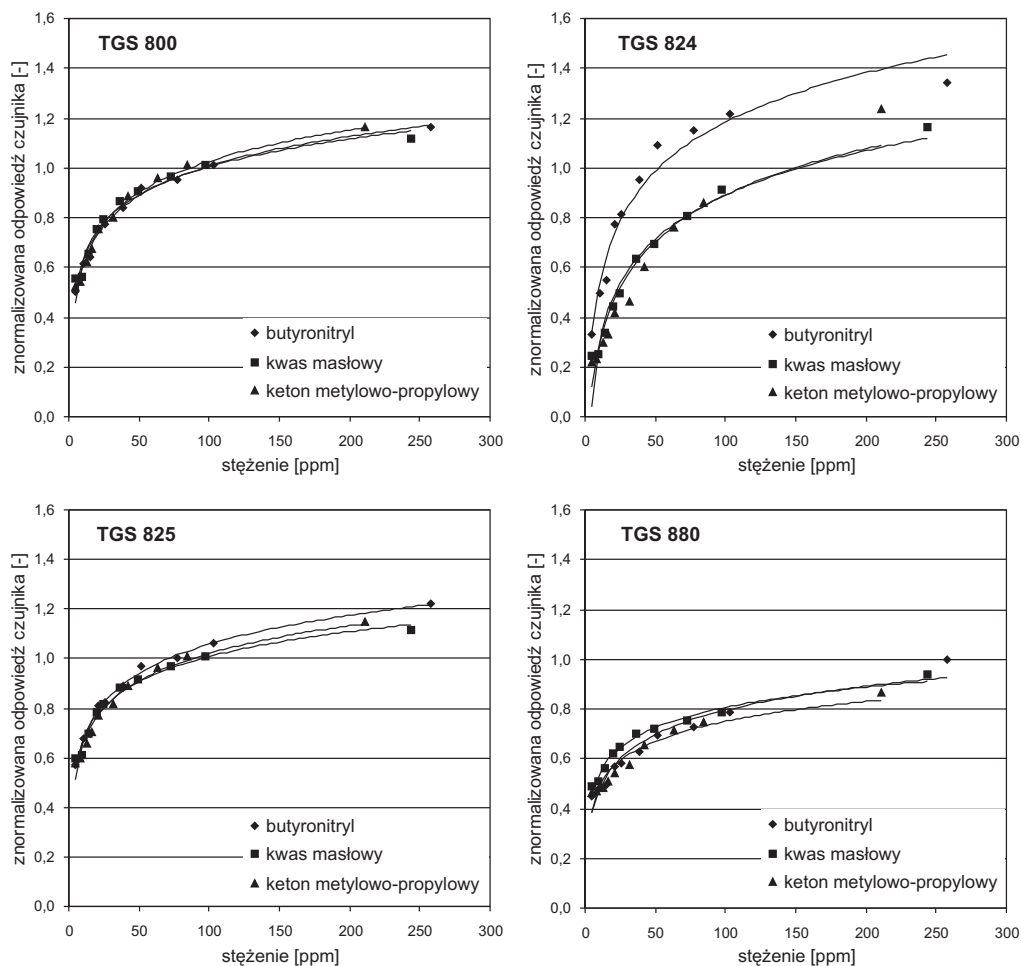
Większe zróżnicowanie występowało w reakcji badanych sensorów na ugrupowanie atomów $-\text{C}\equiv\text{N}$ i $-\text{COR}$. Widać to na wykresach odpowiedzi sensorów TGS 800, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na acetonitryl CH_3CN i keton dimetylowy CH_3COCH_3 oraz butyronitryl $\text{C}_3\text{H}_7\text{CN}$ i keton metyloowo-propylowy $\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$. Wartości sygnałów pomiarowych zamieszczono na rysunkach 6.85 i 6.86. Na ich podstawie

można zauważyć, że niejednakowa reakcja na $-C\equiv N$ i $-COR$ była charakterystyczna przede wszystkim dla sensora TGS 824.



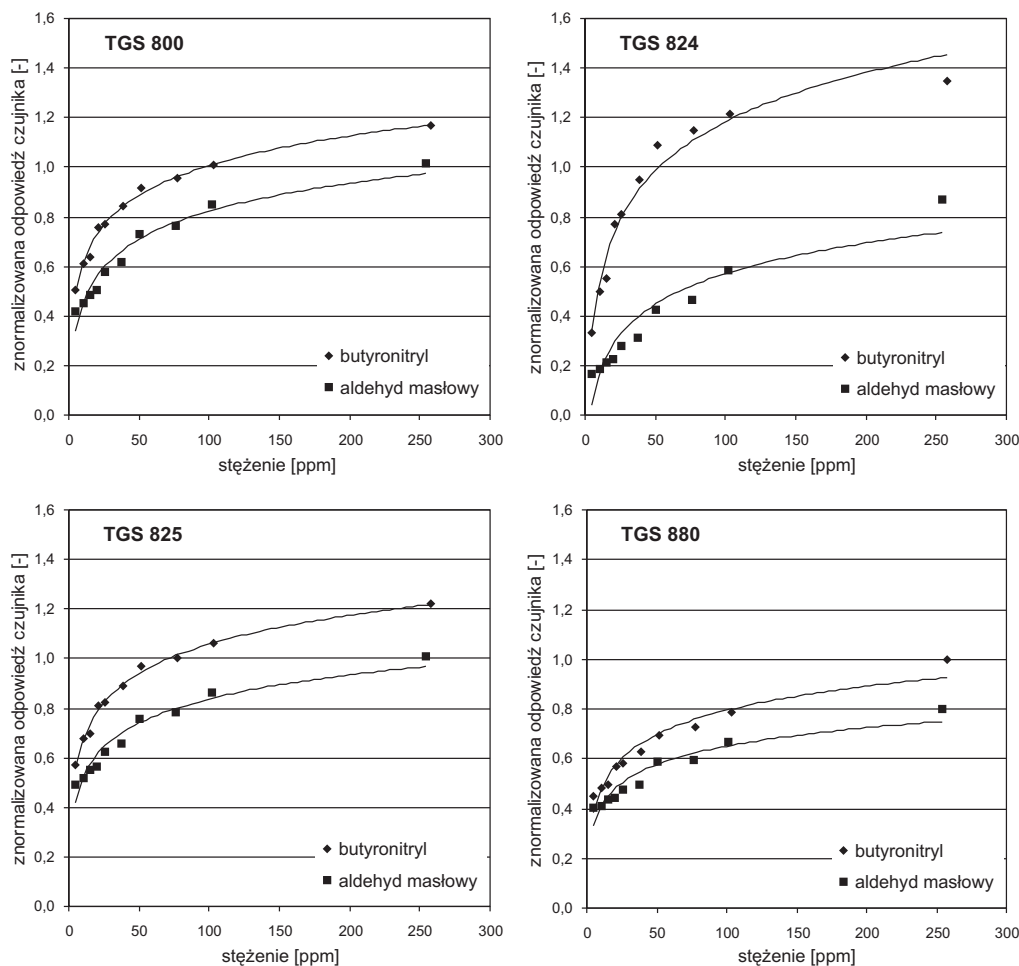
Rys. 6.85. Odpowiedzi czujników TGS 800, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na parę acetonitrylu, kwasu octowego oraz ketonu dimetylowego

Analiza danych pomiarowych z rysunków 6.85 i 6.86 prowadzi do stwierdzenia, że rozróżnialność grup $-C\equiv N$, $-COOH$ i $-COR$ przez czujniki zależała od właściwości podstawników przyłączonych do karbonylowego fragmentu cząsteczki $>C=O$. Wniosek ten zyskał dodatkowe uzasadnienie w odpowiedziach sensorów TGS 800, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na butyronitryl C_3H_7CN i aldehyd masłowy $CH_3(CH_2)_2CHO$.



Rys. 6.86. Odpowiedzi czujników TGS 800, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na pary butyronitrylu, kwasu masłowego i ketonu metylopropiowego

Wartości sygnałów pomiarowych wygenerowanych przez te substancje w wymienionych urządzeniach zamieszczono na rysunku 6.87. Pokazują one, że grupy $-CN$ i $-CHO$ w różnym stopniu przyczyniały się do zmian rezystancji elementu receptorowo-przetwornikowego czujników TGS. Z otrzymanych danych pomiarowych wynika, że największe zróżnicowanie odpowiedzi na nityle i aldehydy mające w swoich cząsteczkach takie same łańcuchy alkilowe występowało w sensorze TGS 824.

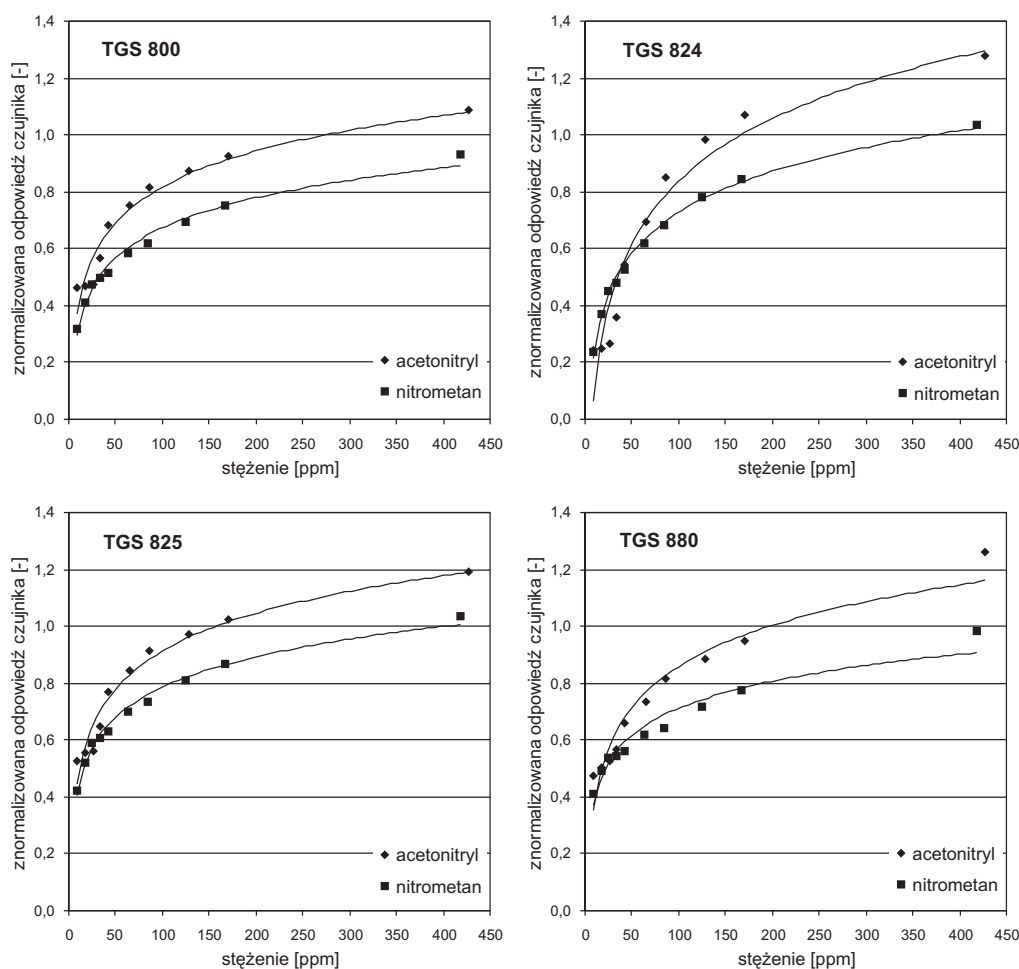


Rys. 6.87. Odpowiedzi czujników TGS 800, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na pary butyronitrylu i aldehydu masłowego

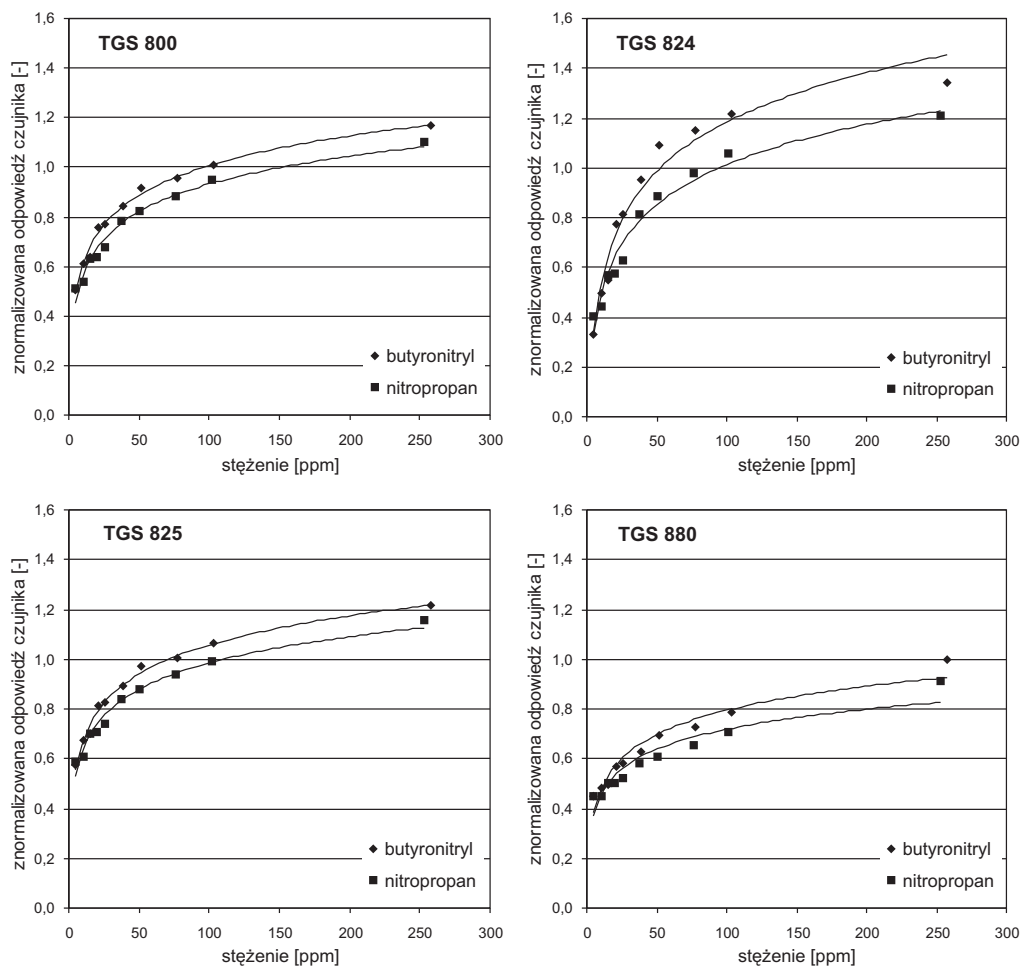
Grupy funkcyjne $-C\equiv N$ i $-NO_2$ wyróżniają się spośród innych ugrupowań atomów silnymi właściwościami elektronoakceptorowymi. Pomimo tej cechy czujniki TGS reagowały inaczej na związki nitrowe i nitrylowe z takim samym łańcuchem alkilowym. Widać to na przykładzie odpowiedzi czujników TGS 800, TGS 824, TGS 825 oraz TGS 880 na acetonitril CH_3CN i nitrometan CH_3NO_2 , a także butyronitril $CH_3(CH_2)_2CN$ i nitropropan $CH_3(CH_2)_2NO_2$ (rys. 6.88 i 6.89).

Z zestawienia wartości sygnałów pomiarowych powstałych pod wpływem wymienionych związków nitrowych i nitrylowych wynikają następujące wnioski:

- z dwóch porównywanych grup funkcyjnych $-C\equiv N$ i $-NO_2$, pierwsza wywoływała większe zmiany rezystancji w elemencie receptorowo-przetwornikowym badanych sensorów;
- różnice w sygnałach pomiarowych spowodowane przez te ugrupowania atomów w badanych sensorach były podobne, pod tym względem wyjątkowo zachowywał się jedynie czujnik TGS 824;
- wpływ właściwości omawianych fragmentów molekuł na odpowiedzi czujników TGS malał wraz ze zwiększającą się liczbą atomów węgla w cząsteczkach oznaczanych substancji;
- zdolność rozpoznawania $-C\equiv N$ od $-NO_2$ występowała w czujnikach, które nie odróżniały wymienionych grup funkcyjnych od takich układów atomów jak $-OH$, $-COOH$ lub $-COR$.



Rys. 6.88. Odpowiedzi czujników TGS 800, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na pary acetonitrylu i nitrometanu



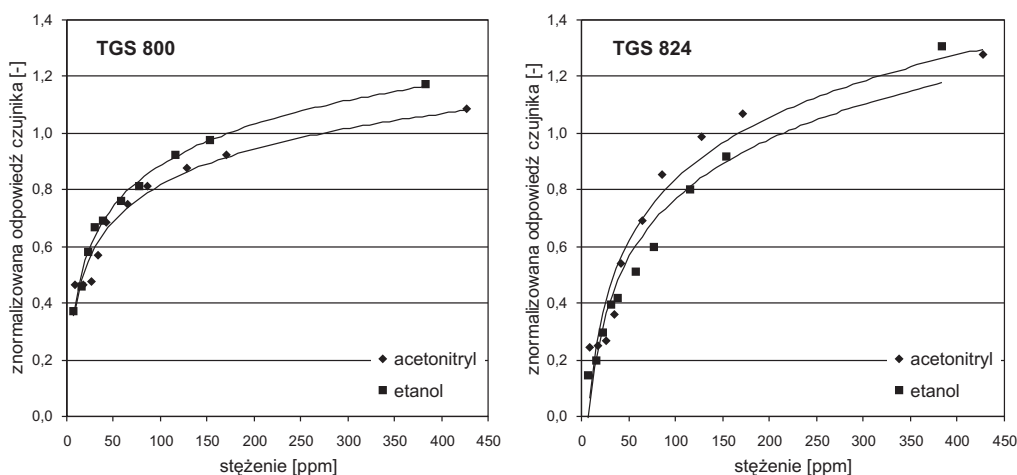
Rys. 6.89. Odpowiedzi czujników TGS 800, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na pary butyronitrylu i nitropropanu

Stopień zróżnicowania odpowiedzi czujników TGS na nitryle i inne związki mające w swoich molekułach taką samą liczbę atomów węgla określono, porównując ze sobą sygnały pomiarowe wytworzone przez:

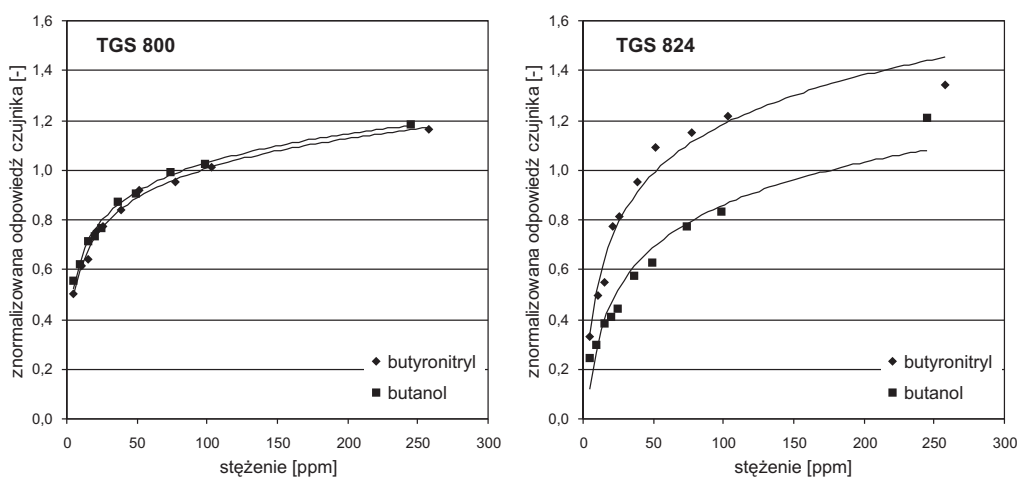
- acetonitril CH_3CN , alkohol etylowy $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, kwas octowy CH_3COOH i nitrometan CH_3NO_2 ;
- butyronitril $\text{C}_3\text{H}_7\text{CN}$, alkohol butylowy $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$, kwas masłowy $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$, keton metylowo-etylowy $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$, aldehyd masłowy $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CHO}$ i nitropropan $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NO}_2$.

Z wykonanych zestawień wynikało, że czujniki TGS w analogiczny sposób reagowały na badane nitryle i alkohole. Pewnym wyjątkiem były odpowiedzi sensora

TGS 824, który inaczej odpowiadał na omawiane związki. Pokazują to wykresy na rysunkach 6.90 i 6.91.



Rys. 6.90. Odpowiedzi czujników TGS 800 i TGS 824 na pary acetonitrylu i etanolu



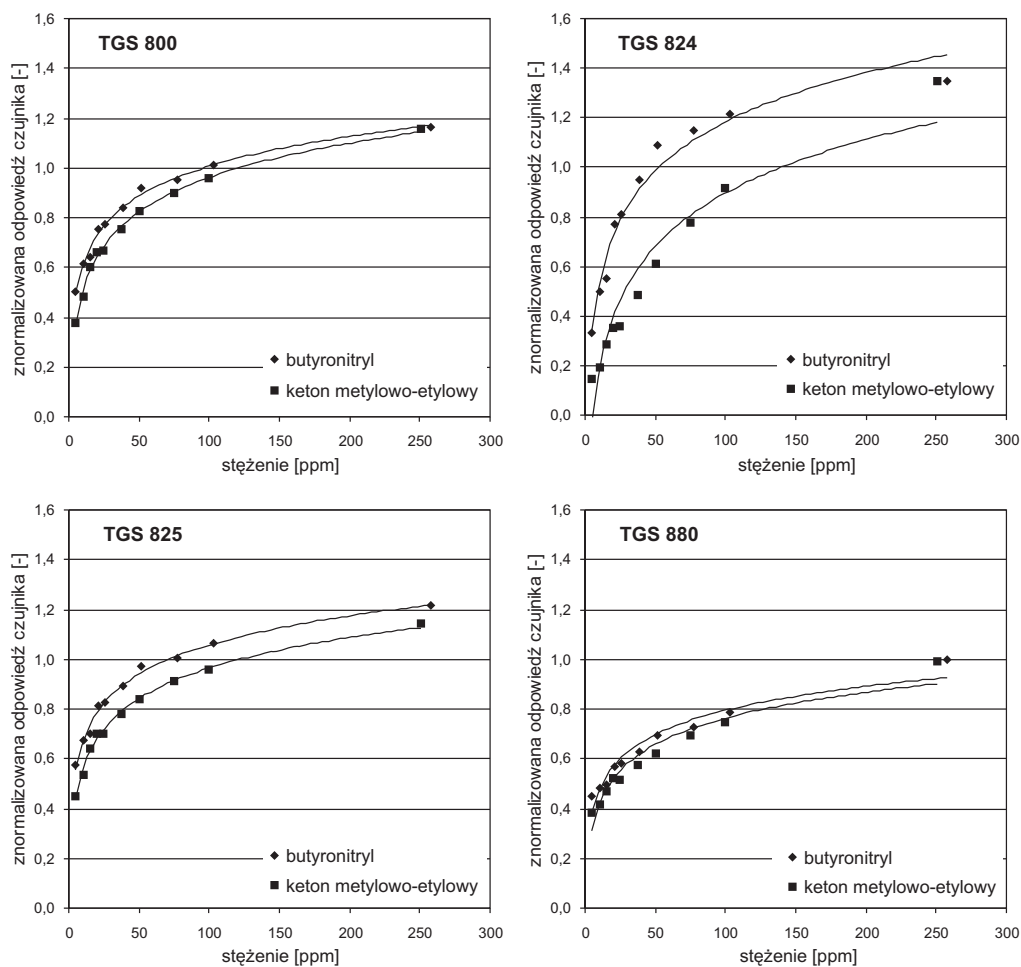
Rys. 6.91. Odpowiedzi czujników TGS 800 i TGS 824 na pary butyronitrylu i butanolu

Podobne do poprzedniego zróżnicowanie występowało między sygnałami pomiarowymi wytworzonymi przez nityle, kwasy karboksylowe i ketony, mające taką samą liczbę atomów węgla w cząsteczkach. Widać to na przykładzie wyników pomiarów:

- acetonitrylu CH_3CN i kwasu octowego CH_3COOH (rys. 6.85);
- butyronitrylu $\text{C}_3\text{H}_7\text{CN}$ i kwasu masłowego $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ (rys. 6.86);
- butyronitrylu $\text{C}_3\text{H}_7\text{CN}$ i ketonu metylo-etylowego $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$ (rys. 6.92).

Wyraźnie odmienne odpowiedzi czujników TGS powstawały, gdy urządzenia te poddano działaniu:

- butyronitrylu C_3H_7CN i aldehydu masłowego $CH_3(CH_2)_2CHO$ (rys. 6.87);
- acetonitrylu CH_3CN i nitrometanu CH_3NO_2 (rys. 6.88);
- butyronitrylu $CH_3(CH_2)_2CN$ i nitropropanu $CH_3(CH_2)_2NO_2$ (rys. 6.89).

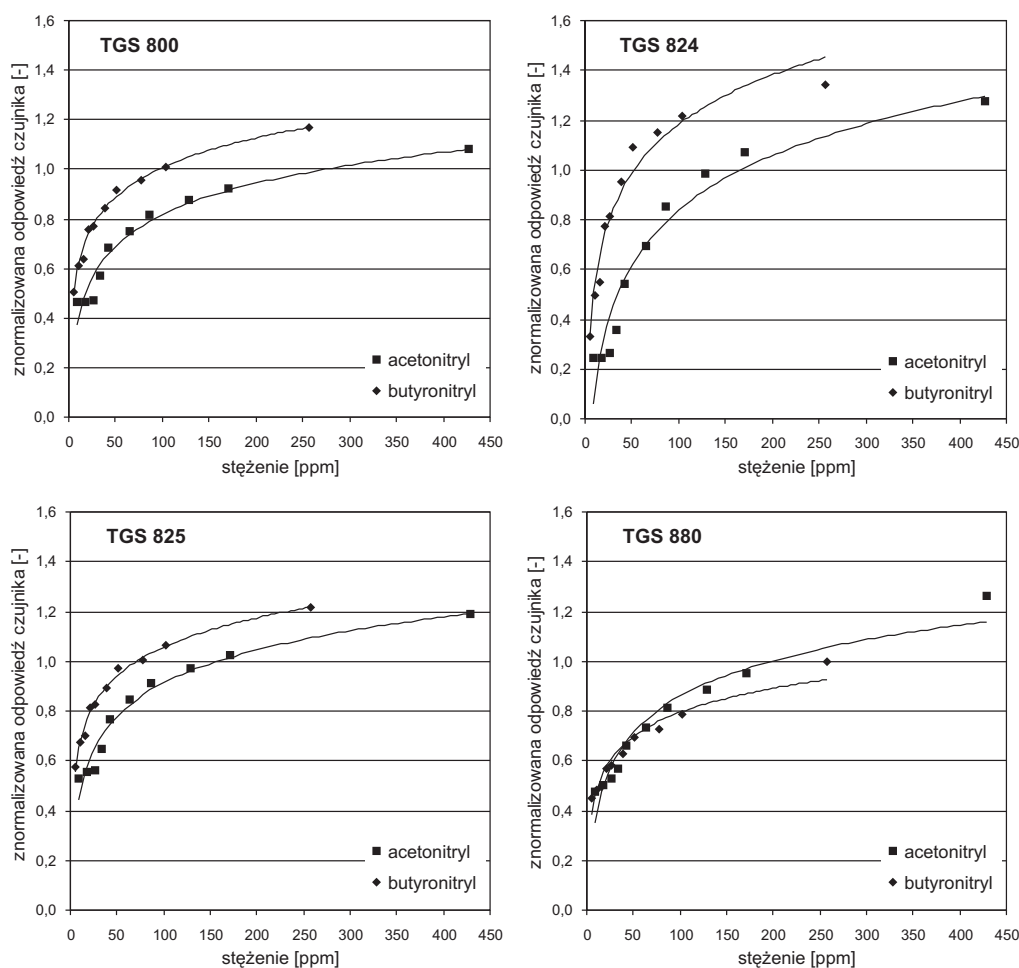


Rys. 6.92. Odpowiedzi czujników TGS 800, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na pary butyronitrylu i ketonu metylowo-etylowego

Zaprezentowane rezultaty pozwoliły stwierdzić, że czujniki TGS odróżniały nitryle od aldehydów i związków nitrowych zbudowane z takiej samej liczby atomów węgla. Cechą tą miały wszystkie badane sensory. W tym miejscu należy nadmienić, że stopień rozróżnialności wymienionych substancji przez sensory TGS nie był jednakowy.

Wartości sygnałów pomiarowych, powstających w czujnikach TGS pod wpływem nityli, zależały od długości łańcucha alifatycznego w molekułach oznaczanych substancji.

Wniosek ten wyciągnięto na podstawie porównania wyników pomiarów acetonitrylu CH_3CN i butyronitrylu $\text{C}_3\text{H}_7\text{CN}$. Zestawienie to przedstawiono na rysunku 6.93.

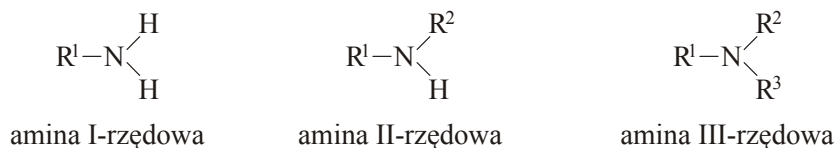


Rys. 6.93. Odpowiedzi czujników TGS 800, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na pary acetonitrylu i butyronitrylu

Z zaprezentowanych wykresów wynika, że sensory TGS niejednakowo reagowały na liczbę atomów węgla w cząsteczkach nityli. Największą czułość na wielkość grupy alkilowej wykazał czujnik TGS 824.

6.13. Odpowiedzi czujników TGS na pary amin alifatycznych

Wpływ grup funkcyjnych na sygnały elektryczne powstające w sensorach TGS widoczny jest także w pomiarach amin alifatycznych. Cząsteczki tych substancji są zbudowane z atomu azotu i trzech podstawników, którymi mogą być atomy wodoru lub grupy alkilowe



$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ – dowolne grupy węglowodorowe

Atom azotu ma hybrydyzację sp^3 . Z podstawnikami połączony jest wiązaniem σ . Jedna z hybryd jest zajmowana przez niewiążącą parę elektronów, która tworzy kąty tetraedyczne z trzema wiązaniami podstawników, dlatego cząsteczki amin przyjmują postać piramidy trygonalnej. Jej wierzchołek zajmuje atom azotu, a podstawa jest utworzona przez trzy atomy podstawników. Taki kształt może stanowić przeszkodę przestrzenną w dostępie molekuly do centrum aktywnego elementu receptorowo-przetwornikowego sensora.

Aminy alifatyczne są związkami polarnymi. Wartość ich momentu dipolowego nie jest duża. Na przykład dla etyloaminy wynosi $\mu = 1,2$ D. Nieznaczna polaryzacja wynika m.in. z małej różnicy w elektroujemności węgla i azotu. Powoduje ona jedynie niewielkie przesunięcie ładunku w wiązaniu C–N. Efekty związane z polaryzacją występują w znacznie większym stopniu w kowalencyjnym wiązaniu N–H.

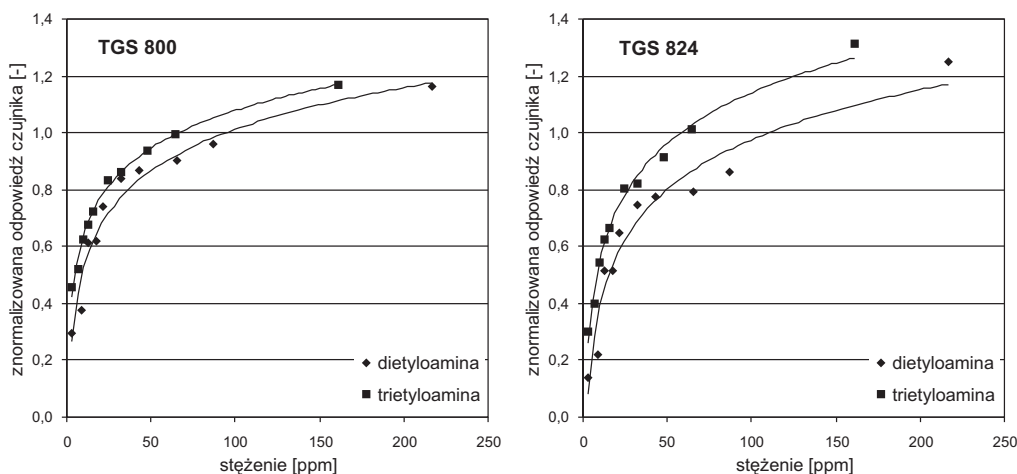
Różnice w elektroujemności azotu, węgla i wodoru prowadzą do wytworzenia w cząsteczkach amin alifatycznych silnego centrum nukleofilowego na atomie azotu i słabych centrów elektrofilowych na atomach wodoru. Łatwo dostępna wolna para elektronowa odgrywa ważną rolę w oddziaływaniu omawianych związków z półprzewodnikiem. Na powierzchni SnO_2 aminy zachowują się jak nukleofile. Ich właściwości elektronodonorowe zależą od liczby i wielkości grup alkilowych wchodzących w skład molekuly.

Wpływ wymienionych czynników na odpowiedzi sensorów TGS zbadano przez porównanie wyników pomiarów następujących par związków:

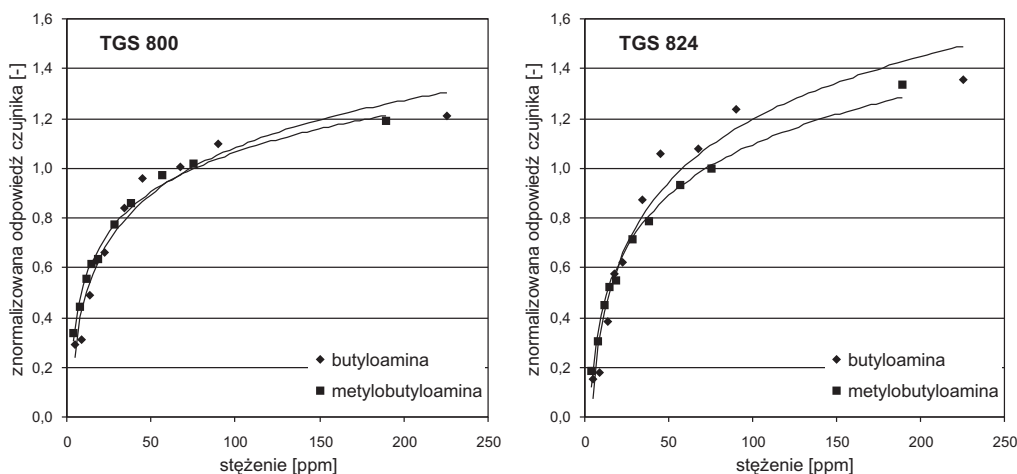
- *n*-dietyloaminy (C_2H_5)₂HN i *n*-trietyloaminy (C_2H_5)₃N;
- *n*-butyloaminy $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ i *n*-metylobutyloaminy $\text{CH}_3\text{NHC}_4\text{H}_9$.

Reakcje czujników TGS na pierwsze dwie substancje przedstawiono na rysunku 6.94. Jako przykładowe wybrano odpowiedzi urządzeń o numerach TGS 800 oraz TGS 824, ponieważ sensory TGS 800, TGS 825 i TGS 880 w podobny sposób odpowiadały na *n*-dietyloaminę i *n*-trietyloaminę. Z zaprezentowanych wykresów wynika,

że większe sygnały pomiarowe w badanych czujnikach wywoływał związek charakteryzujący się większą liczbą grup alkilowych. Taką reakcję sensorów uzasadniają właściwości donorowe wymienionych podstawników. Powodowały one zwiększenie mocy centrum nukleofilowego w cząsteczce oznaczanej substancji. Większy ładunek ujemny na atomie azotu molekuly aminy powodował zmniejszenie rezystancji elementu receptorowo-przetwornikowego. Zależność odpowiedzi czujników TGS od liczby grup alkilowych była charakterystyczna dla amin o stosunkowo małych cząsteczkach. Zastrzeżenie to znalazło potwierdzenie w odpowiedziach wszystkich badanych sensorów na pary *n*-butyloaminy i *n*-metylobutyloaminy. Na rysunku 6.95 jako przykładowe przedstawiono wartości sygnałów pomiarowych wytworzonych w czujnikach TGS 800 i TGS 824 przez wymienione substancje.



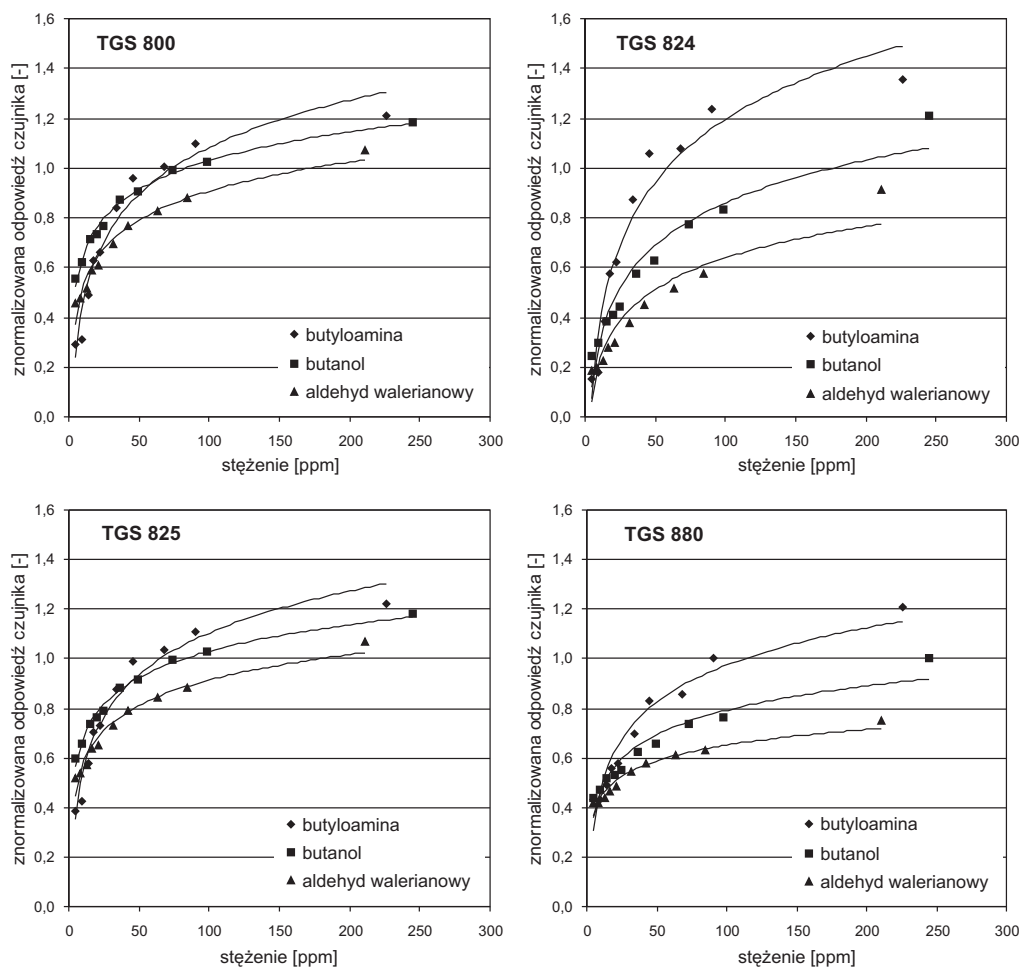
Rys. 6.94. Odpowiedzi czujników TGS 800 i TGS 824 na pary *n*-dietyloaminy i *n*-trietyloaminy



Rys. 6.95. Odpowiedzi czujników TGS 800 i TGS 824 na pary butyloaminy i metylobutyloaminy. Właściwości elektronodonorowe cząsteczek amin powodowały stosunkowo duże zmiany rezystancji w czujnikach TGS; stwierdzono to po porównaniu wyników pomiarów:

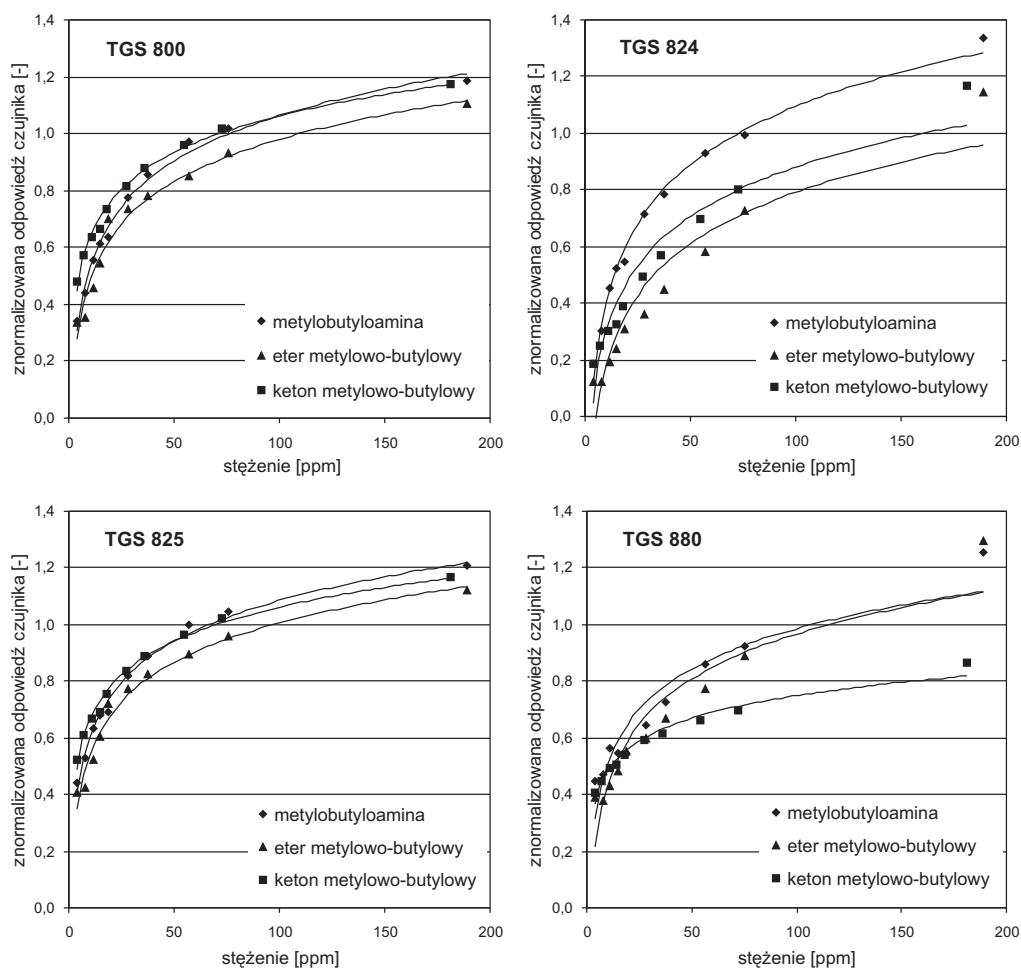
- butyloaminy $C_4H_9NH_2$, butanolu C_4H_9OH i aldehydu walerianowego C_4H_9CHO ;
- metylobutyloaminy $CH_3NHC_4H_9$, eteru metyloowo-butylowego $CH_3OC_4H_9$ oraz ketonu metyloowo-butylowego $CH_3COC_4H_9$.

Zestawienie odpowiedzi czujników TGS 800, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na pierwsze trzy związki przedstawiono na rysunku 6.96. Z porównania wynika, że ugrupowanie atomów $-NH_2$ przyczyniło się do powstania większych sygnałów pomiarowych niż grup $-OH$ i $-CHO$. Badane sensory nie rozróżniały w takim samym stopniu wymienionych fragmentów cząsteczek. Pod tym względem największą skutecznością wykazały się czujniki TGS 824 i TGS 880.



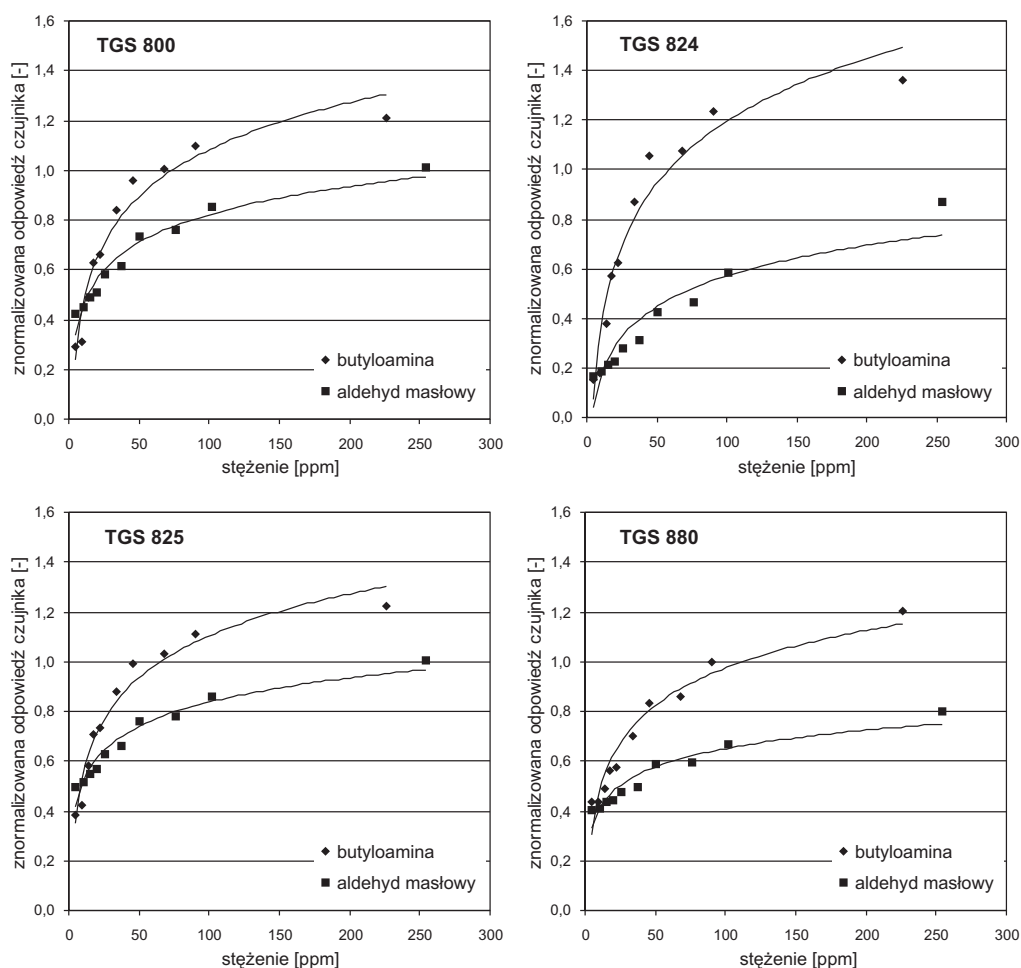
Rys. 6.96. Odpowiedzi czujników TGS 800, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na pary butyloaminy, butanolu i aldehydu walerianowego

Zestawienie kolejnej partii danych, tzn. wyników pomiarów metylobutyloaminy $\text{CH}_3\text{NHC}_4\text{H}_9$, eteru metyloowo-butylowego $\text{CH}_3\text{OC}_4\text{H}_9$ i ketonu metyloowo-butylowego $\text{CH}_3\text{COC}_4\text{H}_9$ pozwoliło wykazać silny wpływ amin drugorzędowych na rezystancję sensorów TGS. Z wykresów zamieszczonych na rysunku 6.97 wynika, że substancje te wywoływały jednakowe lub większe sygnały pomiarowe w porównaniu z eterami i ketonami, przy założeniu, że cząsteczki tych związków składały się z takich samych grup alkilowych. Reakcja czujników TGS na wymienione związki była zróżnicowana.

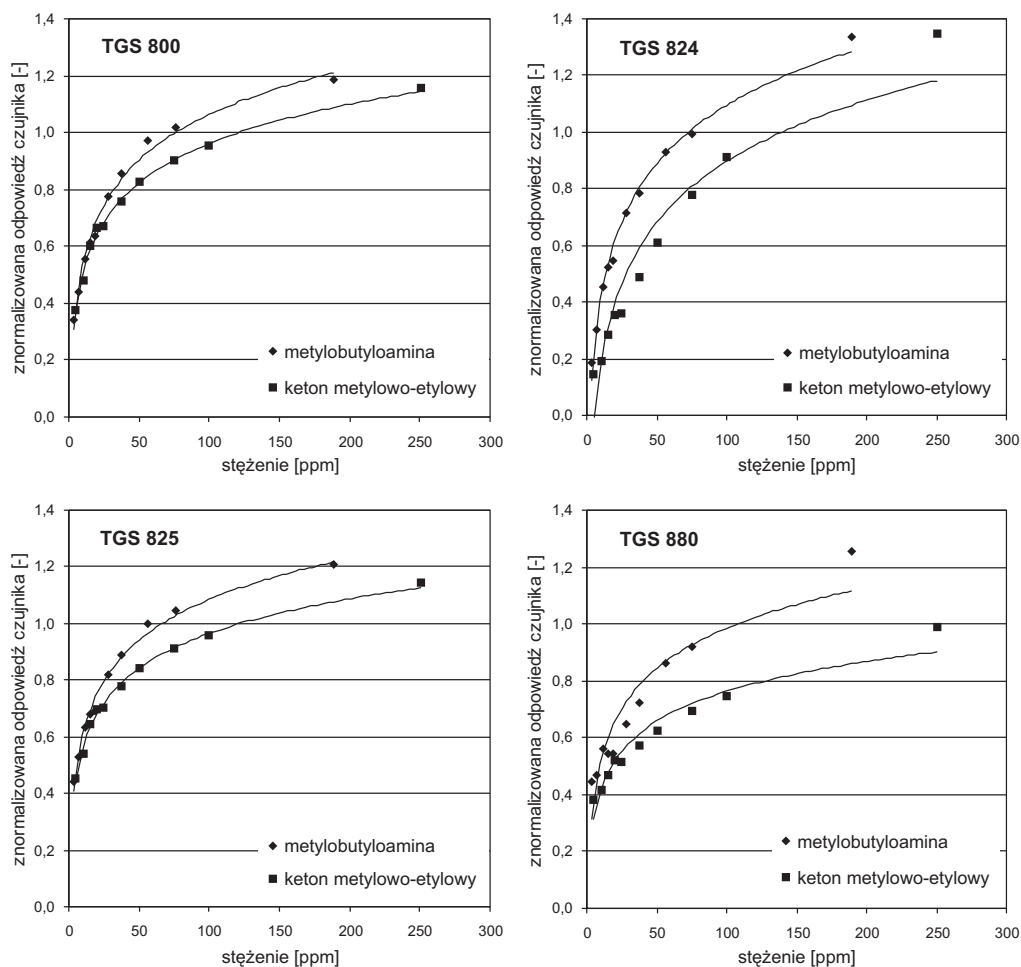


Rys. 6.97. Odpowiedzi czujników TGS 800, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na pary metylobutyloaminy, eteru metylo-etylowego i ketonu metylo-etylowego

Rezultaty oznaczeń butyloaminy $C_4H_9NH_2$ i butanolu C_4H_9OH oraz metylobutyloaminy $CH_3NHC_4H_9$ i eteru metylo-etylowego $CH_3OC_4H_9$ pozwoliły stwierdzić, że składające się z takiej samej liczby atomów węgla aminy, alkohole i estry powodowały niejednakowe zmiany rezystancji w niektórych czujnikach TGS. Zróżnicowanie występowało również między wartościami sygnałów pomiarowych wytworzonych przez aminy, aldehydy i ketony, które charakteryzowały się wyżej wymienioną cechą. Widać to na przykładzie charakterystyk zamieszczonych na rysunkach 6.98 i 6.99. Pochodzą one z pomiaru odpowiedzi czujników TGS 800, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na butyloaminę $C_4H_9NH_2$, aldehyd masłowy C_3H_7CHO oraz metylobutyloaminę $CH_3NHC_4H_9$ i keton metylo-etylowy $CH_3COC_2H_5$.



Rys. 6.98. Odpowiedzi czujników TGS 800, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na pary butyloaminy i aldehydu masłowego



Rys. 6.99. Odpowiedzi czujników TGS 800, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na pary metylobutyloaminy i ketonu metylo-etylowego

Za zmiany rezystancji sensorów TGS pod wpływem amin odpowiadały zarówno właściwości fizyczne cząsteczek tych związków, jak i przemiany chemiczne zachodzące na powierzchni elementu receptorowo-przetwornikowego. Duże sygnały pomiarowe i niejednakowe charakterystyki pomiarowe wynikały między innymi z reakcji utleniania, które zachodziły szybko i mogły prowadzić do powstania różnych produktów.

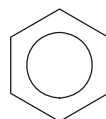
6.14. Odpowiedzi czujników TGS na pary związków aromatycznych

Związki aromatyczne należą do jednej z najważniejszych klas substancji chemicznych. Z tego powodu są często analizowane jakościowo i ilościowo. Czujniki TGS mogą być bardzo przydatne w tego typu pomiarach, ponieważ ich rezystancja zależy od stężenia i właściwości omawianych substancji, co stanowi dobrą podstawę dla rozwoju nowego typu przyrządów pomiarowych.

Cechą wyróżniającą cząsteczki wszystkich związków aromatycznych są płaskie pierścienie zawierające sprzężony układ wiązań podwójnych. Taka struktura powoduje delokalizację elektronów w całym pierścieniu. Wynikający z tego rozkład ładunku elektrycznego decyduje o właściwościach chemicznych związków aromatycznych i ich oddziaływaniu z powierzchnią półprzewodnika.

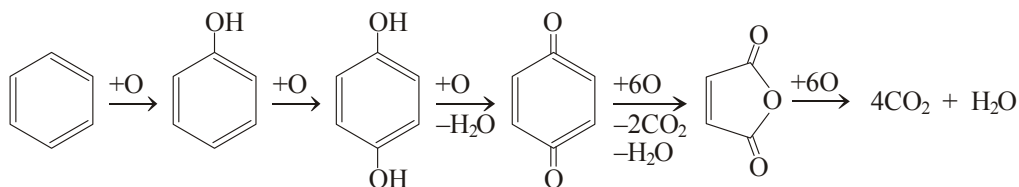
6.14.1. Odpowiedzi czujników TGS na pary benzenu

Do najprostszych pod względem budowy związków aromatycznych zalicza się benzen. Cząsteczka tego węglowodoru jest zbudowana z sześciu atomów węgla i sześciu atomów wodoru. Pokazuje to następujący wzór sumaryczny:



Molekuła benzenu ma kształt płaskiego, sześciokątnego pierścienia. W jego narożnikach znajdują się atomy węgla połączone równocennymi wiązaniami, które nie są ani pojedyncze, ani podwójne. Każdy z atomów węgla ma hybrydyzację typu sp^2 . Tworzy on trzy wiązania σ , a ponadto ma jeden elektron na orbitalu typu p . Delokalizacja elektronów w pierścieniu aromatycznym powoduje, że w cząsteczce benzenu nie występują centra nukleofilowe i elektrofilowe, dlatego moment dipolowy tego związku jest równy zero.

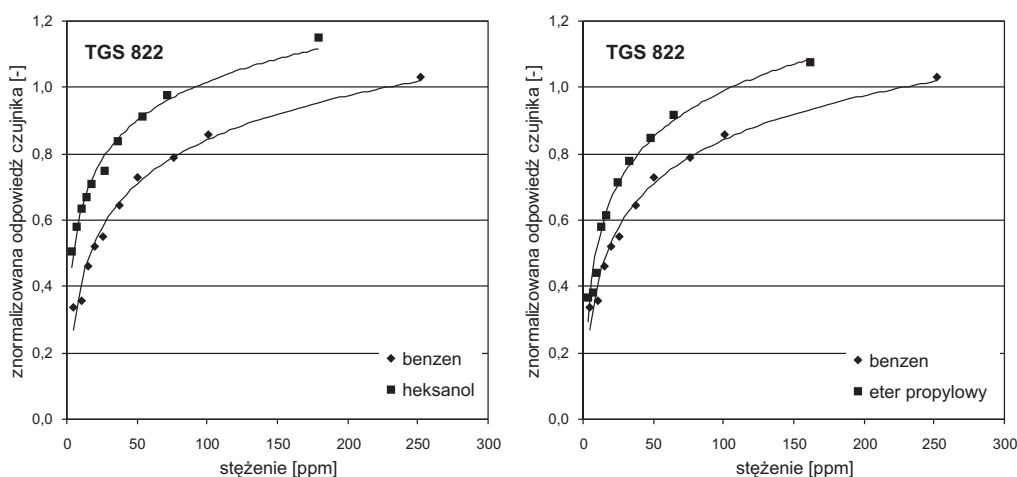
Największy udział w powstawaniu odpowiedzi sensorów TGS na benzen mają reakcje utleniania. Wprawdzie pierścień aromatyczny, ze względu na stabilizujący efekt rezonansu, jest bardzo trwały, ale w wysokiej temperaturze w obecności tlenu i katalizatora ulega on przemianom, które schematycznie zaprezentowano na rysunku 6.100. Reakcje te prowadzą do stopniowego rozpadu cząsteczki benzenu. Proces ten składa się z kilku etapów. Na jednym z nich tworzy się bezwodnik kwasu maleinowego ($\text{COCH}=\text{CHCO}$)O. Produktem końcowym rozpadu benzenu jest ditlenek węgla CO_2 .



Rys. 6.100. Reakcje utleniania cząsteczki benzenu

W przedstawionych przemianach chemicznych zasadniczą rolę odgrywa pierścień aromatyczny, który jest źródłem elektronów, a także zaadsorbowane na powierzchni półprzewodnika jony tlenu O^- . Reakcje powodujące rozpad cząsteczki benzenu na elemencie receptorowo-przetwornikowym prowadzą do zmniejszenia koncentracji O^- . Wywołuje to zwiększenie przewodnictwa elektrycznego badanych sensorów, co oznacza powstanie sygnału pomiarowego.

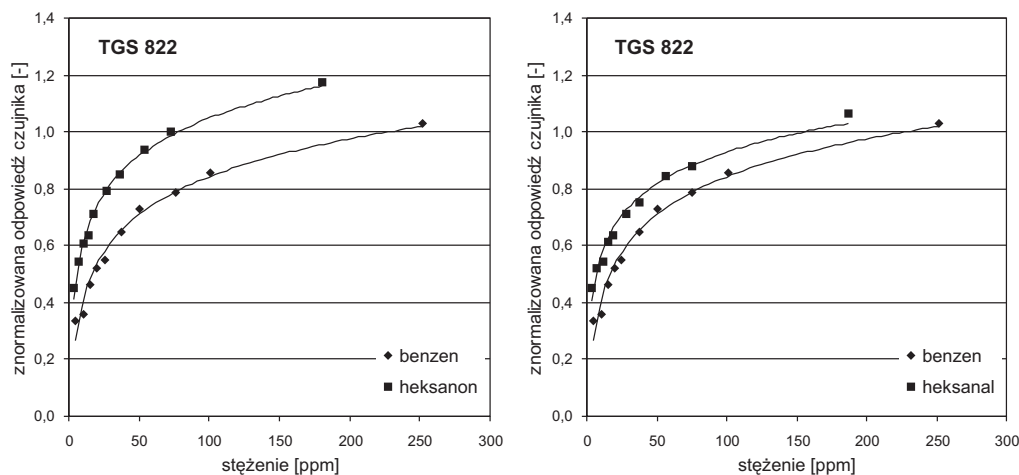
Na rysunkach 6.101–6.103 przedstawiono zestaw odpowiedzi czujnika TGS 822 na benzen C_6H_6 , alkohol heksylowy (heksanol) $CH_3(CH_2)_4CH_2OH$, eter dipropylowy $CH_3CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_3$, keton metylowo-butyłowy (heksanon) $CH_3(CH_2)_3COCH_3$, aldehyd kapronowy (heksanal) $CH_3(CH_2)_4CHO$, octan butylu $CH_3COO(CH_2)_3CH_3$ i heksan C_6H_{14} . Cechą wspólną wymienionych substancji była taka sama liczba atomów węgla w cząsteczce.



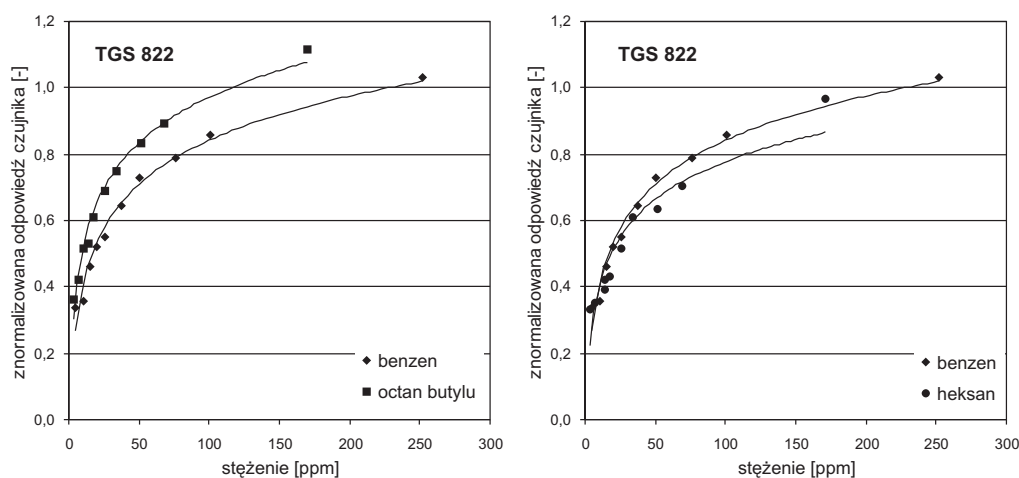
Rys. 6.101. Odpowiedzi czujnika TGS 822 na pary benzenu, heksanolu i eteru dipropylowego

Na przedstawionych wykresach widać, że zmiany rezystancji podobne do benzenu wywoływał jedynie heksan. Oba związki odznaczają się małą aktywnością chemiczną. Ponadto ich molekuly nie mają centrów aktywnych ułatwiających oddziaływanie z elementem receptorowo-przetwornikowym badanych urządzeń. Uzasadnione jest

więc stwierdzenie, że dla mechanizmu działania czujników TGS właśnie te cechy miały decydujące znaczenie.



Rys. 6.102. Odpowiedzi czujnika TGS 822 na pary benzenu, heksanonu i heksanal



Rys. 6.103. Odpowiedzi czujnika TGS 822 na pary benzenu, octanu butylu i heksanu

Zaprezentowane dane pokazują kolejny raz, jak ważną rolę w tworzeniu odpowiedzi sensorów na oznaczane substancje odgrywały grupy funkcyjne. Związki, w których cząsteczkach znajdowały się te charakterystyczne ugrupowania atomów, wywoływały większe sygnały pomiarowe, w porównaniu z substancjami składającymi się wyłącznie z atomów węgla i wodoru.

Wnioski wynikające z przedstawionych odpowiedzi sensora TGS 822 dotyczą również innych czujników, ponieważ w omawianych doświadczeniach zachowywały się one w podobny sposób.

6.14.2. Odpowiedzi czujników TGS na pary pochodnych benzenu

Związki aromatyczne stanowią liczną grupę substancji o bardzo różnych właściwościach. Taka różnorodność jest możliwa, ponieważ do pierścienia benzenowego mogą być przyłączone rozmaite grupy funkcyjne, które zmieniają rozkład ładunku elektrycznego w cząsteczce.

Zastąpienie wodoru w cząsteczce benzenu przez specjalnie dobraną grupę atomów w istotnym stopniu wpływało na wartość sygnałów generowanych w czujnikach TGS. Warto przypomnieć, że podobne zjawisko zaobserwowano w pomiarach węglowodorów alifatycznych.

Biorąc pod uwagę mechanizm działania czujników TGS, a także właściwości związków aromatycznych, należy przypuszczać, że podstawniki występujące w molekułach tego rodzaju substancji zmieniały rezystancję badanych sensorów przez:

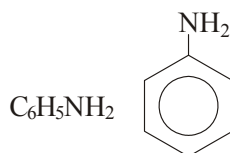
- uczestnictwo w reakcjach chemicznych powodujących m.in. zwiększenie koncentracji swobodnych elektronów w półprzewodniku;
- oddziaływanie z pierścieniem benzenowym, na skutek którego dochodziło do istotnych zmian aktywności chemicznej cząsteczek oznaczanego związku.

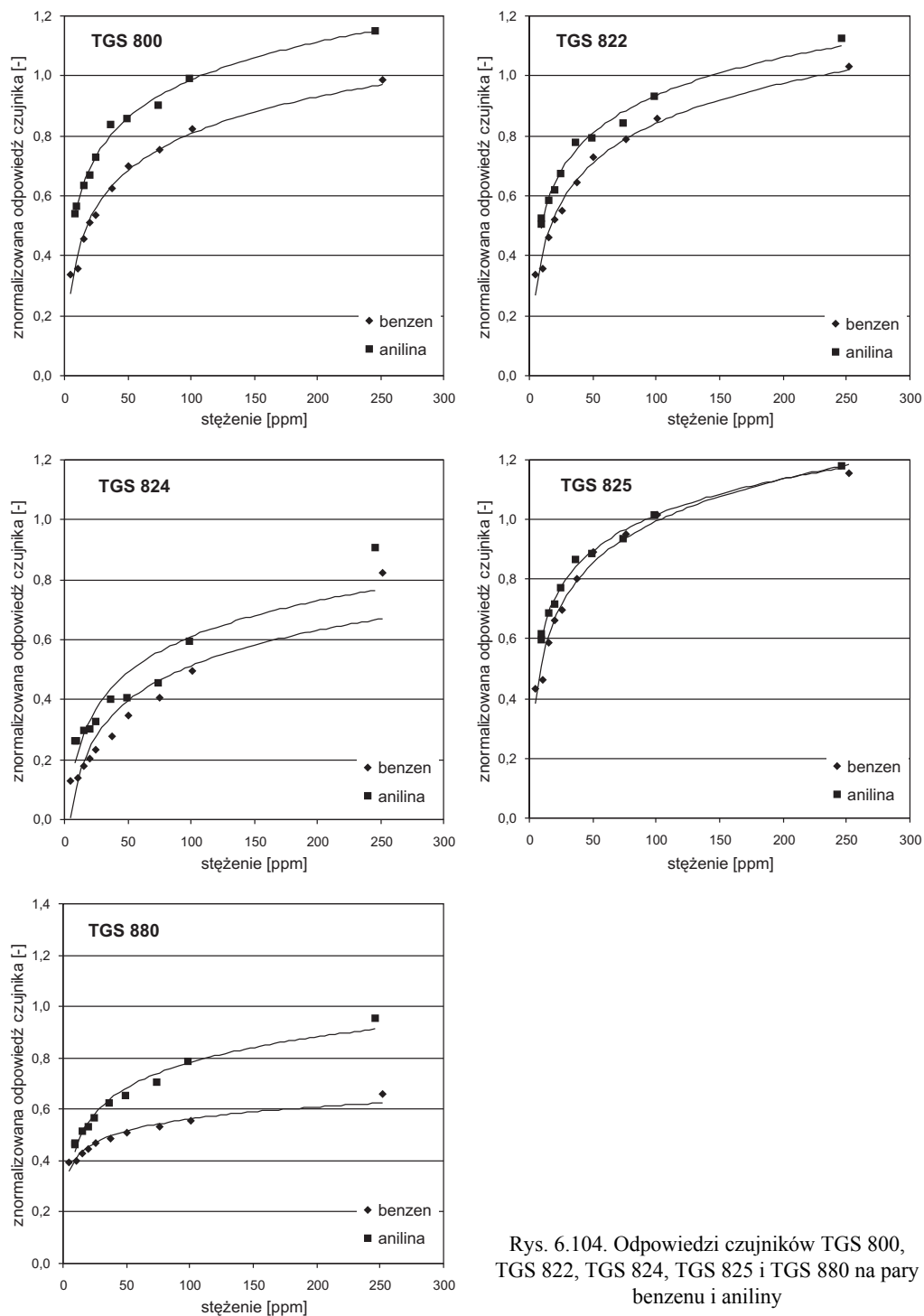
Zagadnienie to zbadano na przykładzie dwóch klas podstawników. Do pierwszej wytypowano grupy funkcyjne zwiększające gęstość elektronową w pierścieniu benzenowym. Aktywowały one wszystkie pozycje w pierścieniu, a zwłaszcza położenie *orto*- i *para*-. Wśród tego rodzaju podstawników znalazła się silnie aktywująca grupa $-NH_2$ i słabo aktywująca grupa alkilowa $-R$.

Drugą klasę stanowiły podstawniki dezaktywujące. Zmniejszyły one gęstość elektronową w pierścieniu aromatycznym. W badaniach skoncentrowano się na grupach funkcyjnych $-NO_2$ i $-CN$, kierujących reagent w położenie *meta*, oraz na podstawniku $-Cl$, kierującym w pozycje *orto*- i *para*-.

Odpowiedzi czujników TGS na pary aniliny

Związkiem, którego molekuły mają grupę funkcyjną $-NH_2$ jest anilina. Substancja ta zalicza jest do amin aromatycznych. Jej cząsteczkę opisuje następujący wzór





Rys. 6.104. Odpowiedzi czujników TGS 800, TGS 822, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na pary benzenu i aniliny

Grupa funkcyjna $-NH_2$ nie powoduje dużej polaryzacji molekuly aniliny. Moment dipolowy tego związku wynosi $\mu = 1,48$ D. Cechą wyróżniającą grupę $-NH_2$ jest zdolność do silnej aktywacji pierścienia aromatycznego. Właściwość ta jest spowodowana przez wolną parę elektronów azotu, która bierze udział w sprzężeniu z pierścieniem aromatycznym. Zwiększa to gęstość elektronową w tym fragmencie molekuly, obniżając tym samym energię całego układu. Mezomeria, jaka istnieje między grupą $-NH_2$ i pierścieniem aromatycznym ułatwia utlenianie elektrofilowe. W wyniku tej reakcji, z grupy $-NH_2$ powstaje grupa nitrowa $-NO_2$. Przemianom tym towarzyszą efekty elektronowe, które wywołują zmianę przewodnictwa elektrycznego czujników.

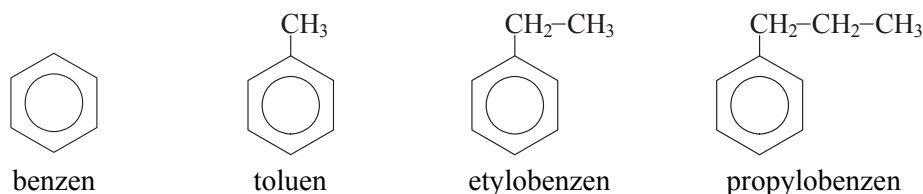
Na zjawiska elektronowe zachodzące w elemencie receptorowo-przetwornikowym badanych sensorów wpływają również właściwości nukleofilowe atomu azotu wchodzącego w skład grupy $-NH_2$. Atom ten jest w stanie przyjmować ładunek dodatni lub oddziaływać z dodatnio naładowanymi centrami aktywnymi półprzewodnika. Z powierzchnią SnO_2 oddziałują także atomy wodoru grupy $-NH_2$, które wykazują słabe właściwości elektrofilowe. Opisane cechy cząsteczek aniliny były przyczyną zmian rezystancji większości czujników TGS. Odpowiedzi sensorów TGS 800, TGS 822, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na ten związek przedstawiono na rysunku 6.104.

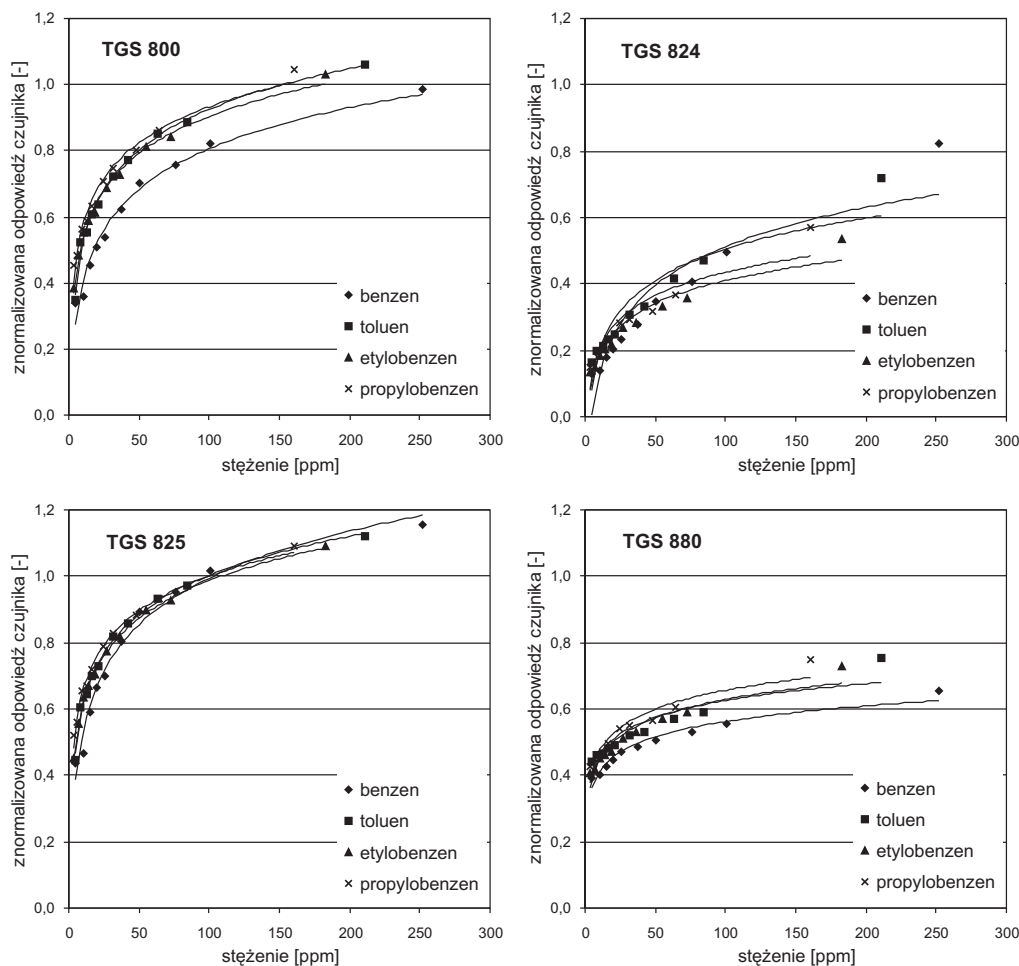
Z przedstawionych porównań wynika, że anilina powodowała większe sygnały pomiarowe niż benzen. Odstępstwem od tej reguły były jedynie odpowiedzi sensora TGS 825, który w podobny sposób reagował na wymienione substancje.

Odpowiedzi czujników TGS na pary węglowodorów alifatyczno-aromatycznych

Do grup aktywujących pierścień benzenowy zalicza się także rodniki alkilowe. Efekt ten jest możliwy, ponieważ łańcuchy alifatyczne mają właściwości elektronodonorowe. W ich oddziaływaniu z pierścieniem ważna jest zarówno indukcja elektryczna, jak i mezomeria. W przypadku węglowodorów alifatyczno-aromatycznych skutki wynikające z tych dwóch zjawisk nie są zbyt duże, dlatego cząsteczki omawianych związków w niewielkim stopniu ulegają polaryzacji. Na przykład moment dipolowy toluenu wynosi 0,37 D. Pomimo tego zwiększenie gęstości ładunku elektrycznego w pierścieniu benzenowym jest na tyle duże, że odgrywa istotną rolę w oddziaływaniu cząsteczek aromatycznych alkanów z powierzchnią półprzewodnika, a także wpływa na aktywność chemiczną tych substancji.

Wpływ grupy alkilowej na generowane w czujnikach TGS sygnały elektryczne pokazuje porównanie odpowiedzi sensorów TGS 800, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na benzen C_6H_6 , toluen $C_6H_5CH_3$, etylobenzen $C_6H_5C_2H_5$ i propylobenzen $C_6H_5C_3H_7$ (rys. 6.105).

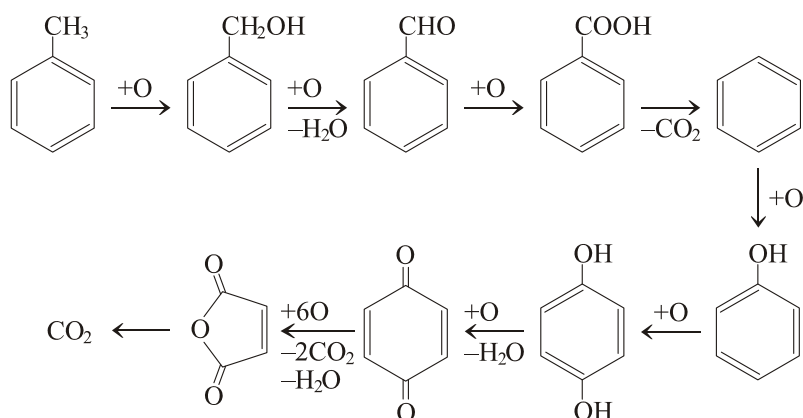




Rys. 6.105. Odpowiedzi czujników TGS 800, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na pary benzenu, toluenu, etylobenzenu i propylobenzenu

Z zaprezentowanych danych wynika, że badane czujniki nie reagowały jednakowo na grupy alkilowe. Na przykład sensor TGS 800 (podobnie jak nieprzedstawiony czujnik TGS 822) dobrze odróżniał benzen C_6H_6 od jego pochodnych, tzn. toluenu $C_6H_5CH_3$, etylobenzenu $C_6H_5C_2H_5$ i propylobenzenu $C_6H_5C_3H_7$, nie rozpoznawał natomiast poszczególnych alkanów aromatycznych. Lepszą rozróżnialność grup alkilowych zapewniały czujniki TGS 880 i TGS 824. Różnice w odpowiedziach tych sensorów polegały m.in. na tym, że pierwsze urządzenie było bardziej czułe na aromatyczne alkanony niż na benzen. W przypadku czujnika TGS 824 zaobserwowano odwrotną tendencję, przy czym związki z dłuższymi łańcuchami alifatycznymi wywoływały mniejsze sygnały pomiarowe. Ostatni z badanych sensorów, oznaczony numerem TGS 825, nie wykazywał żadnej selektywności w pomiarach benzenu i jego pochodnych.

Szczegółowa analiza właściwości węglowodorów alifatyczno-aromatycznych prowadzi do wniosku, że za sygnały elektryczne w sensorach TGS odpowiadają przede wszystkim przemiany polegające na utlenianiu łańcuchów bocznych molekuly, ponieważ pierścień benzenowy wykazuje dużą odporność na tego typu reakcje. Największą aktywnością chemiczną odznaczają się wiązania C–H wytworzone przez atomy węgla znajdujące się w pozycji benzylowej, tzn. połączone bezpośrednio z pierścieniem aromatycznym. Utlenianie łańcucha bocznego prowadzi zawsze do powstania grupy karboksylowej, niezależnie od tego, w jakiej postaci występuje rodnik alkilowy na początku reakcji, dlatego na przykład podczas oznaczania toluenu, opisywanego wzorem $C_6H_5CH_3$, dochodziło do wytworzenia kwasu benzoowego C_6H_5COOH , który w warunkach panujących na powierzchni elementu receptorowo-przetwornikowego ulegał dalszemu rozpadowi. Produktami końcowymi opisanych przemian chemicznych były ditlenek węgla i woda. Należy jednak podkreślić, że łańcuchowe reakcje utleniania mogły ulec zatrzymaniu na dowolnym etapie procesu rozpadu molekuly. Dochodziło do tego w następstwie desorpcji produktów pośrednich. Przerwanie łańcuchowo zachodzących reakcji utleniania wpływało, oczywiście, na wielkość generowanego sygnału pomiarowego. Na rysunku 6.106 przedstawiono przykładowo proces utleniania toluenu $C_6H_5CH_3$ [351].

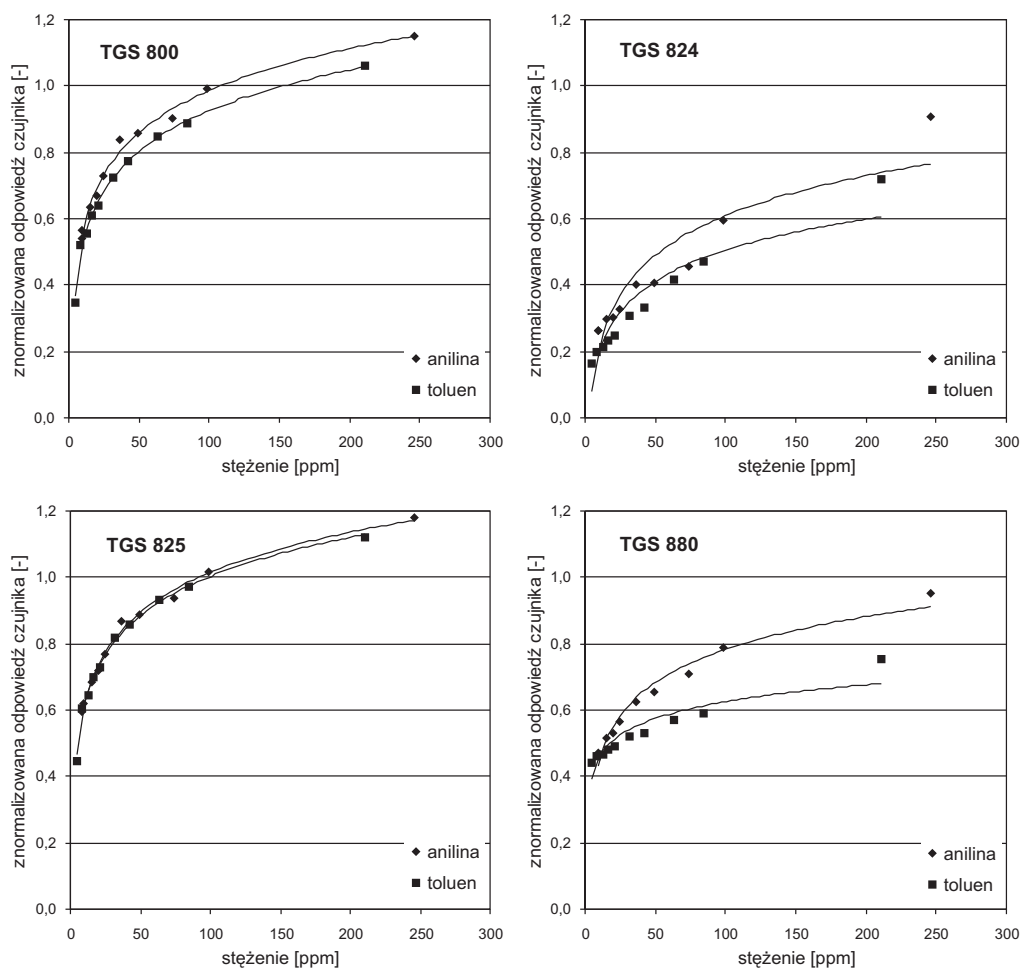


Rys. 6.106. Reakcje prowadzące do rozpadu cząsteczki toluenu [351]

Z wyników zamieszczonych na rysunku 6.105 można wywnioskować, że nie wszystkie czujniki TGS reagują z większą czułością na substancje, które łatwo ulegają reakcjom utleniania. Przykładem na to są sensory TGS 824 i TGS 825, w których cząsteczki alkanów aromatycznych nie wywoływały większych sygnałów pomiarowych w porównaniu z benzenem. Czujniki TGS wykazywały słabą selektywność w pomiarach pochodnych benzenu, jeżeli jedynym czynnikiem wyróżniającym oznaczane związki była długość łańcucha alifatycznego w grupie alkilowej przyłączonej do pierścienia aromatycznego. Widać to na przykładzie toluenu $C_6H_5CH_3$, etylobenzenu

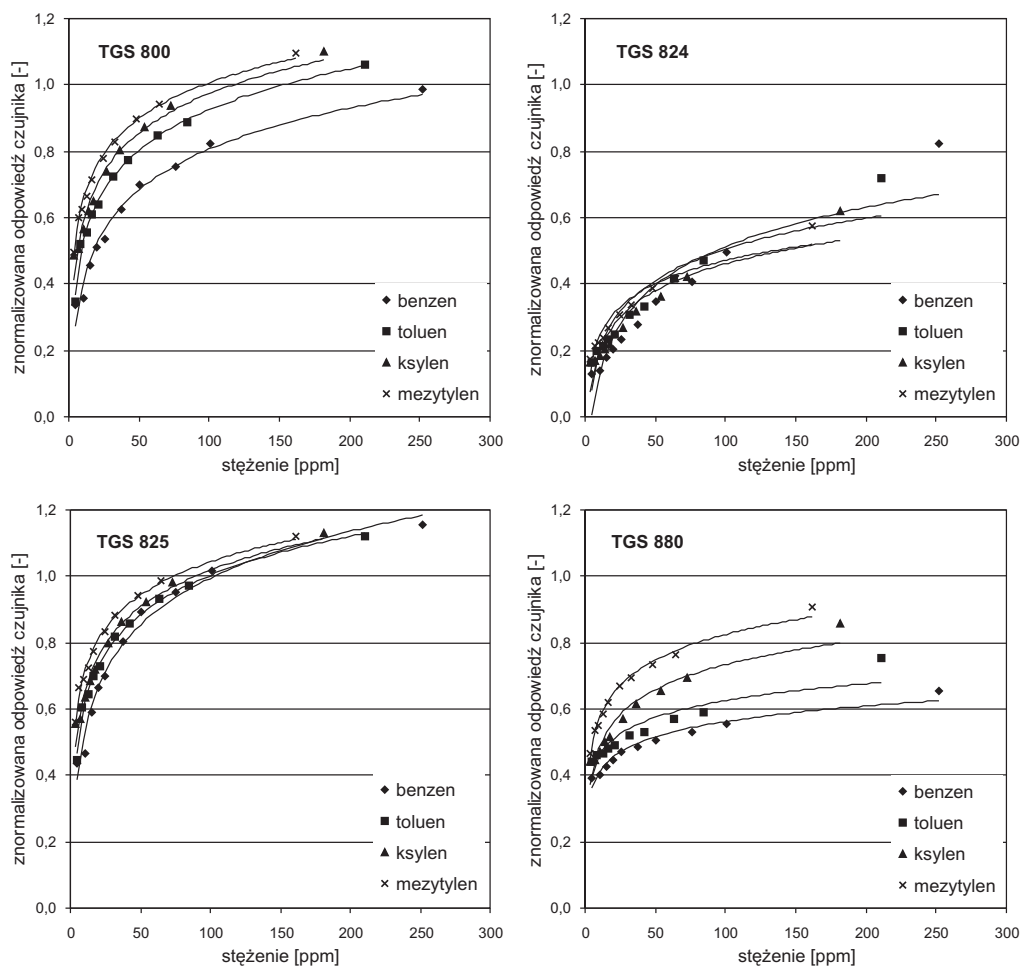
$C_6H_5C_2H_5$ i propylobenzenu $C_6H_5C_3H_7$. Jak pokazują omawiane wykresy, różnice w odpowiedziach czujników na wymienione substancje nie były duże. Warto przypomnieć, że w pomiarach węglowodorów alifatycznych liczba atomów węgla w cząsteczce wyraźnie decydowała o wartości powstających sygnałów elektrycznych, szczególnie wtedy, gdy oznaczane związki charakteryzowały się małymi molekułami.

Wspomniane wcześniej różnice we właściwościach elektronodonorowych grupy alkilowej $-R$ i aminowej $-NH_2$ znalazły odzwierciedlenie w odpowiedziach czujników TGS na aminy i alkanany aromatyczne. Pokazuje to zestawienie wyników oznaczeń aniliny $C_6H_5NH_2$ i toluenu $C_6H_5CH_3$ (rys. 6.107). Do wykonania tych pomiarów użyto sensorów TGS 800, TGS 824, TGS 825 i TGS 880. We wszystkich badanych czujnikach, z wyjątkiem TGS 825, amina aromatyczna wywoływała większe sygnały elektryczne.



Rys. 6.107. Odpowiedzi czujników TGS 800, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na pary toluenu i aniliny

Odpowiedzi czujników TGS na pochodne benzenu zależały w niewielkim stopniu od długości łańcucha alifatycznego przyłączonego do pierścienia aromatycznego, ale liczba grup alkilowych w cząsteczce oznaczanego związku mogła w sposób znaczący decydować o wielkości generowanych sygnałów pomiarowych. Pokazują to rezultaty zaprezentowane na rysunku 6.108.



Rys. 6.108. Odpowiedzi czujników TGS 800, 824, 825 i TGS 880 na pary benzenu, toluenu, ksylenu i mezytylenu

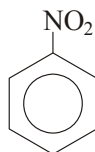
Przedstawione dane są odpowiedziami czujników TGS 800, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na benzen C_6H_6 , toluen $C_6H_5CH_3$, ksylen $C_6H_4(CH_3)_2$ i mezytylen $C_6H_3(CH_3)_3$. Z wykresów wynika, że zwiększającej się liczbie grup alkilowych w molekułach badanych substancji odpowiada zwiększenie wartości sygnałów pomiaro-

wych generowanych w czujnikach TGS 800 i TGS 880. W podobny sposób reagował też TGS 822. Prawidłowości tej nie stwierdzono natomiast w odpowiedziach sensorów TGS 824 i TGS 825. Jak już wcześniej pokazano, czujniki te nie odróżniały także benzenu od związków aromatycznych, mających tylko jedną grupę alkilową.

Właściwości węglowodorów alifatyczno-aromatycznych z kilkoma grupami alkilowymi wskazują, że proces powstawania odpowiedzi czujników TGS na tę klasę związków zapoczątkowywało utlenianie łańcuchów bocznych. Produktem tej reakcji były grupy karboksylowe, co oznacza, że na etapach pośrednich utleniania na przykład *m*-, *p*- lub *o*-ksylenu tworzył się kwas izoftalowy, tereftalowy lub ftalowy. Substancje te ulegały rozpadowi aż do wytworzenia ditlenku węgla i wody, chyba że wcześniej doszło do desorpcji produktów pośrednich. W czujnikach TGS omawianym przemianom chemicznym zawsze towarzyszyły zmiany koncentracji swobodnych elektronów w półprzewodniku SnO₂, co dawało podstawę do powstania sygnałów elektrycznych w elementach receptorowo-przetwornikowych badanych sensorów.

Odpowiedzi czujników TGS na pary aromatycznych związków nitrowych

Grupa nitrowa –NO₂ należy do podstawników o wyjątkowo silnych właściwościach elektroakceptorowych. W aromatycznych związkach nitrowych grupa ta jest bezpośrednio połączona z pierścieniem benzenowym wiązaniem C–N.

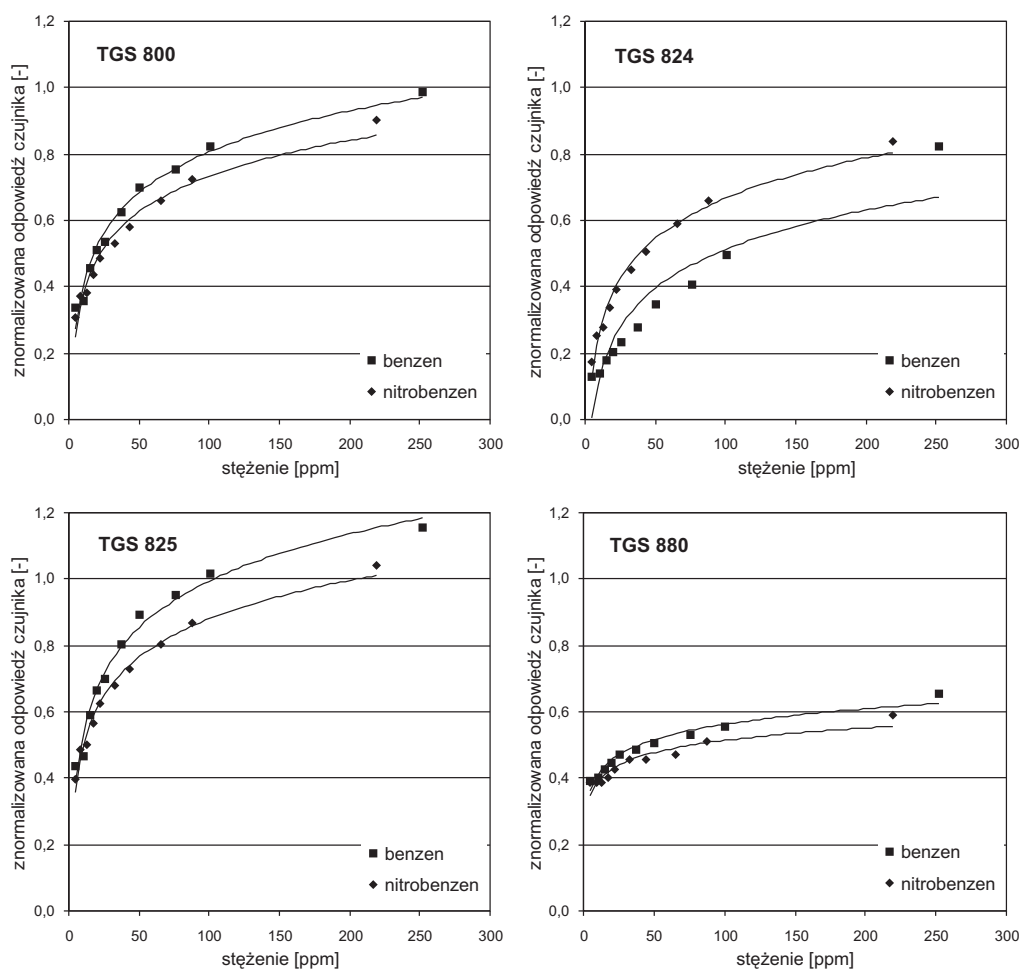


Atom azotu w omawianych substancjach nie ma wolnej pary elektronów, dlatego nie dochodzi do przesunięcia ładunku ujemnego w kierunku pierścienia. Wprost przeciwnie, silny efekt rezonansowy powoduje przekazanie elektronów do grupy –NO₂. Oznacza to dużą dezaktywację pierścienia benzenowego, utrudniającą reakcję z elektrofilami, dlatego nitrobenzen jest około milion razy mniej aktywny od benzenu. Obecność ładunku ujemnego na atomie azotu w połączeniu z równomiernym rozproszeniem elektronów pomiędzy dwa atomy tlenu sprawia, że cząsteczki aromatycznych związków nitrowych są silnie spolaryzowane. Na przykład moment dipolowy nitrobenzenu wynosi $\mu = 4,3$ D. Dla powstających w czujnikach TGS sygnałów elektrycznych istotne jest również to, że grupa –NO₂ łatwo ulega redukcji do grupy aminowej –NH₂.

Przedstawione właściwości aromatycznych związków nitrowych w dużym stopniu wyjaśniają charakter odpowiedzi omawianych urządzeń na tę klasę substancji. Na rysunku 6.109 zamieszczono wartości sygnałów pomiarowych wytworzonych przez benzen C₆H₆ i nitrobenzen C₆H₅NO₂ w sensorach TGS 800, TGS 824, TGS 825 oraz TGS 880. Na ich podstawie można zauważyć, że nawet mało aktywny chemicznie benzen wywoływał większe zmiany rezystancji w badanych urządzeniach niż nitrobenzen. Stwierdzenie to nie dotyczy jedynie czujnika TGS 824, który na wymienione

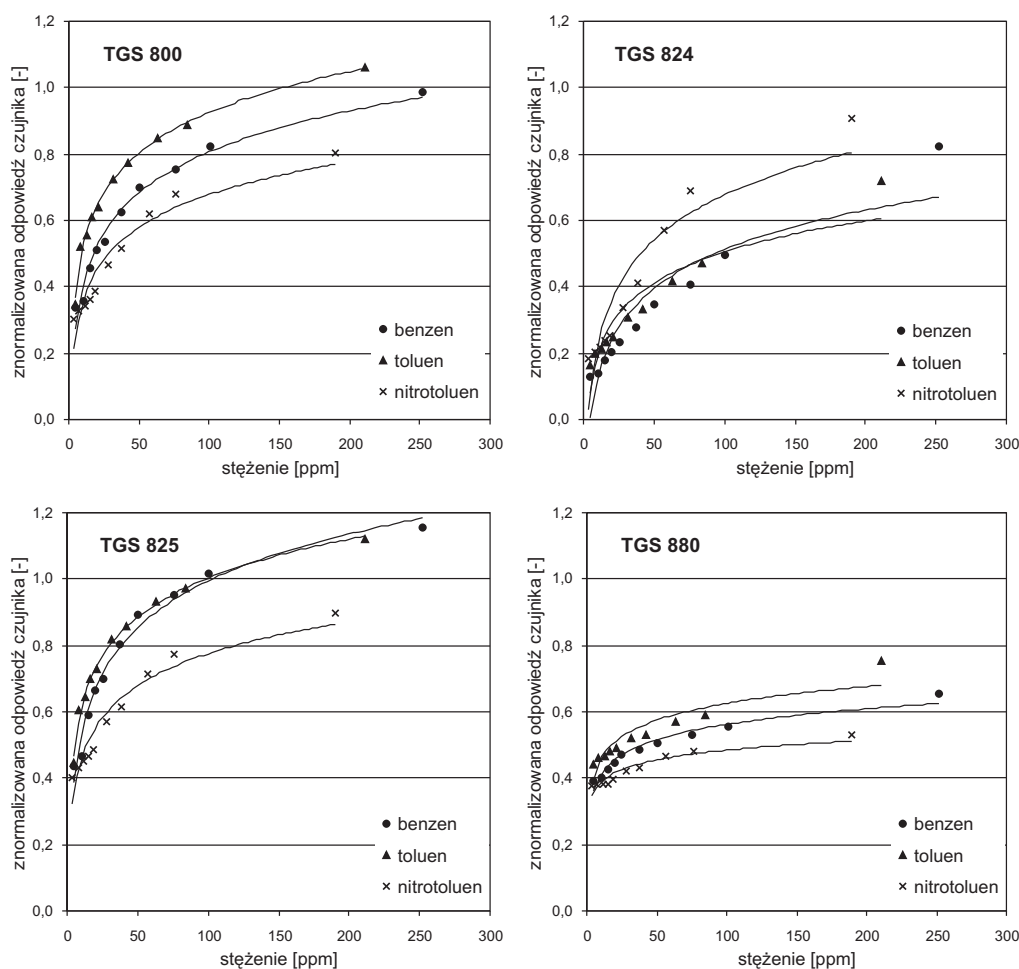
związki reagował inaczej. Sygnały wytworzone przez benzen były w tym przypadku wyraźnie mniejsze, w porównaniu ze zmianami rezystancji wytworzonymi przez nitrową pochodną tego związku. Należy zauważyć, że wspomniany sensor reagował nietypowo również podczas doświadczeń z nitroalkanami.

Porównanie wyników pomiarów nitrometanu, nitropropanu i nitrobenzenu prowadzi do wniosku, że wpływ grupy nitrowej $-\text{NO}_2$ na odpowiedź czujników TGS zależał od tego, czy znajdowała się ona w cząsteczce związku alifatycznego czy też aromatycznego. Silnie elektronoakceptorowe właściwości tego fragmentu molekuly przyczyniały się do powstania wysokich sygnałów pomiarowych podczas oznaczeń nitroalkanów. W pomiarach nitrobenzenu ta sama właściwość powodowała natomiast małe zmiany rezystancji w sensorach.



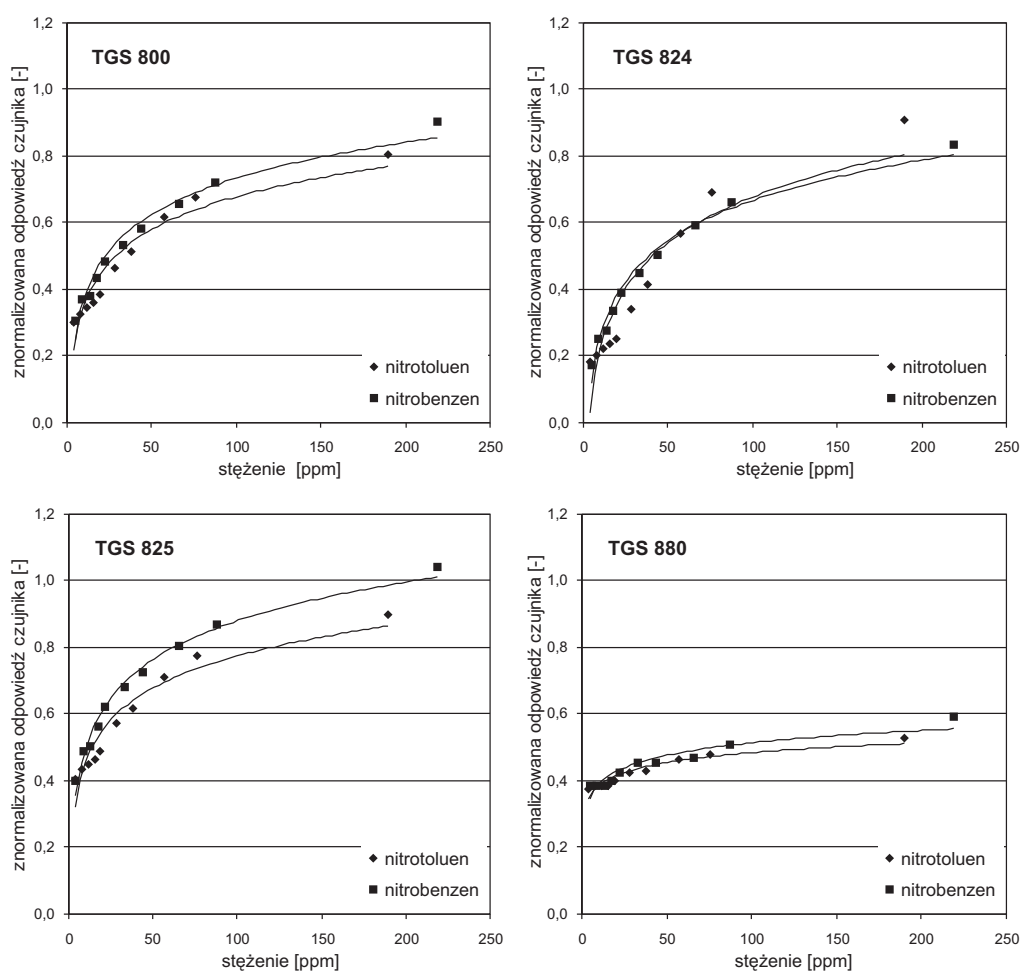
Rys. 6.109. Odpowiedzi czujników TGS 800, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na pary benzenu i nitrobenzenu

Aktywność chemiczną aromatycznych związków nitrowych można zwiększyć przez przyłączenie do pierścienia benzenowego dodatkowej grupy funkcyjnej o właściwościach elektronodonorowych. Podstawnikiem charakteryzującym się tego rodzaju cechą jest na przykład rodnik alkilowy. Wyniki badań dowodzą jednak, że cząsteczki aktywowane w taki sposób nie wywoływały wysokich sygnałów elektrycznych. Pokazują to zestawienia odpowiedzi czujników TGS 800, TGS 825 i TGS 880 na benzen C_6H_6 , toluen $C_6H_5CH_3$ i nitrotoluen $NO_2C_6H_4CH_3$, które zamieszczono na rysunku 6.110. Wśród badanych urządzeń jedynie sensor TGS 824 wykazywał większą czułość na nitrotoluen niż na benzen i toluen. Relatywnie małe sygnały pomiarowe generowane przez $NO_2C_6H_4CH_3$ wynikają ze słabych właściwości elektronodonorowych grupy $-CH_3$ oraz silnych właściwości elektronoakceptorowych grupy $-NO_2$.



Rys. 6.110. Odpowiedzi czujników TGS 800, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na pary benzenu, toluenu i nitrotolenu

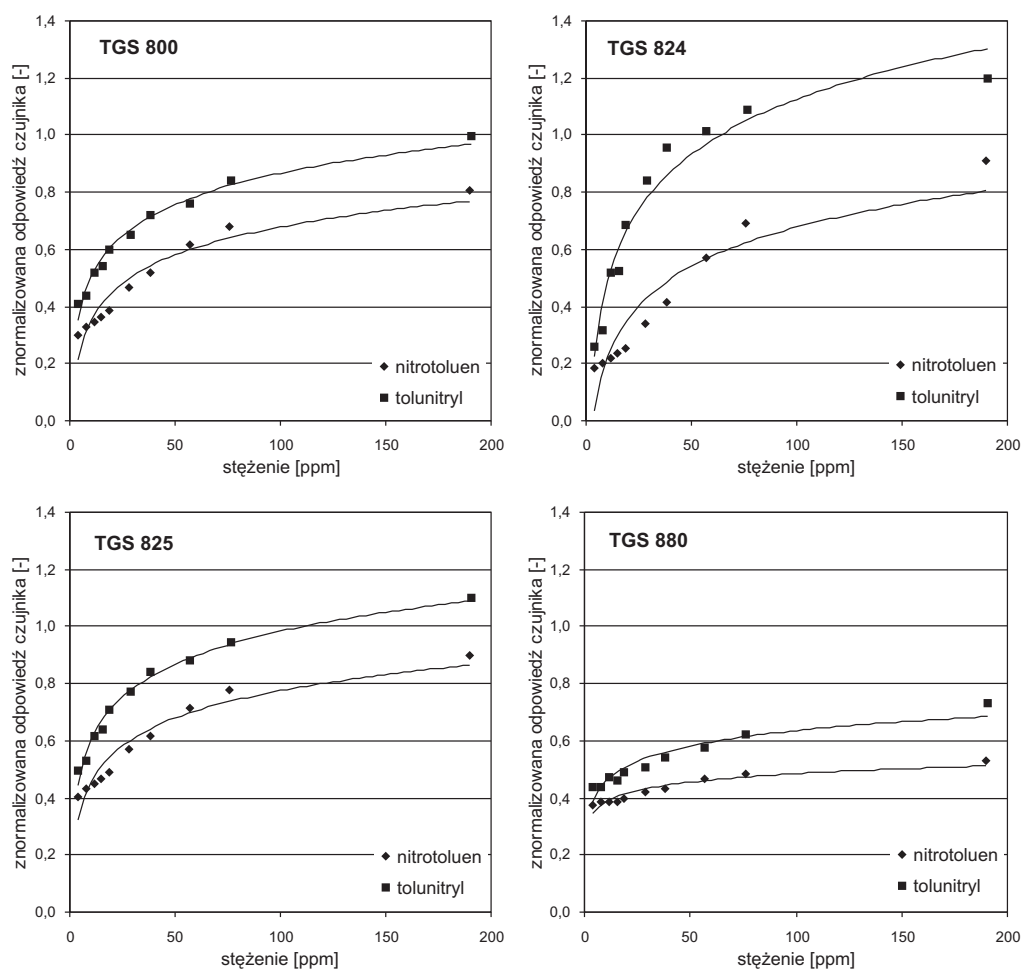
Zestawienie wyników oznaczeń nitrobenzenu $C_6H_5NO_2$ i nitrotolenu $NO_2C_6H_4CH_3$, zamieszczone na rysunku 6.111, pokazało, że dodatkowa grupa funkcyjna nie przyczyniła się w znaczącym stopniu do zróżnicowania sygnałów pomiarowych wytworzonych przez te związki. Zmiany, jakie wywoływał w pierścieniu benzenowym ten podstawnik, były za małe, aby mogło to znaleźć odbicie w przewodnictwie elektrycznym elementu receptorowo-przetwornikowym sensorów. Może to stanowić kolejny dowód, że właściwości podstawników wpływały w bardzo dużym stopniu na wielkość odpowiedzi czujników TGS. W przypadku związków aromatycznych szczególnie istotna była zdolność do zmiany gęstości w pierścieniu benzenowym.



Rys. 6.111. Odpowiedzi czujników TGS 800, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na pary nitrobenzenu i nitrotolenu

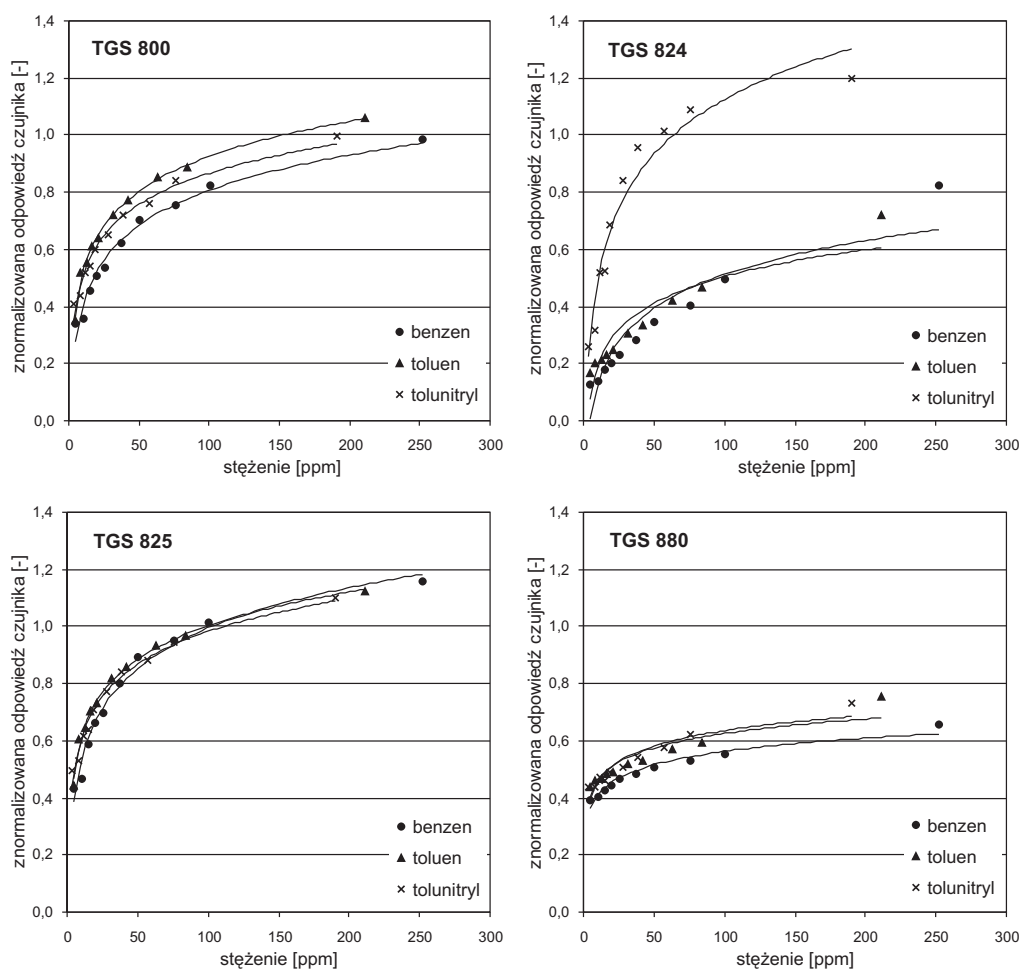
Odpowiedzi czujników TGS na pary tolunitrylu

Podstawnikiem o silnych właściwościach elektronoakceptorowych jest również grupa nitylowa $-\text{CN}$. Jej dezaktywujący wpływ na pierścień aromatyczny jest słabszy, w zestawieniu z grupą nitrową $-\text{NO}_2$. Wynika to zarówno z indukcji elektrycznej, jak i z mezomerii. Mniejsza dezaktywacja oznacza większą gęstość elektronową w pierścieniu benzenowym cząsteczki. Znalazło to odbicie w reakcji czujników TGS na tolunitryl $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$. Sygnały elektryczne wytworzone przez ten związek były we wszystkich badanych sensorach większe od tych, które wywołał nitrotoluen $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$. Pokazano to na przykładzie odpowiedzi sensorów TGS 800, TGS 824, TGS 825 i TGS 880, które zamieszczono na rysunku 6.112.



Rys. 6.112. Odpowiedzi czujników TGS 800, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na pary nitrotoluen i tolunitrylu

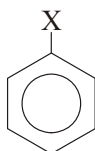
Rezultaty badań dowodzą, że wpływ grupy nitylowej –CN na rezystancję sensorów TGS miał charakter złożony. Zestawienie wyników oznaczeń tolunitrylu i benzenu pozwoliło wyciągnąć wniosek, że ten fragment cząsteczki, pomimo dezaktywującego wpływu na pierścień aromatyczny, przyczyniał się do powstania większych sygnałów pomiarowych. Wyjątkiem od tej reguły były odpowiedzi sensora TGS 825. W porównaniu z grupą alkilową podstawnik nitylowy wywoływał większe lub porównywalne zmiany przewodnictwa elektrycznego w czujnikach TGS. Szczególnie dobrze oba ugrupowania atomów rozróżniał sensor TGS 824. Przedstawione wnioski wyciągnięto na podstawie wyników zamieszczonych na rysunku 6.113.



Rys. 6.113. Odpowiedzi czujników TGS 800, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na pary benzenu, toluenu i tolunitrylu

Odpowiedzi czujników TGS na pary halogenków arylowych

Halogenki aryłowe tworzą kolejną grupę substancji, w których podstawnik elektro-noakceptorowy, w tym przypadku atom fluorowca, jest przyłączony bezpośrednio do pierścienia benzenowego



gdzie X jest atomem fluorowca

Różnice, jakie występują między tymi i poprzednio omawianymi związkami aromatycznymi (nitrowymi i nitrylowymi), są na tyle istotne, że warto zbadać, w jakim stopniu wpływają one na odpowiedzi czujników TGS.

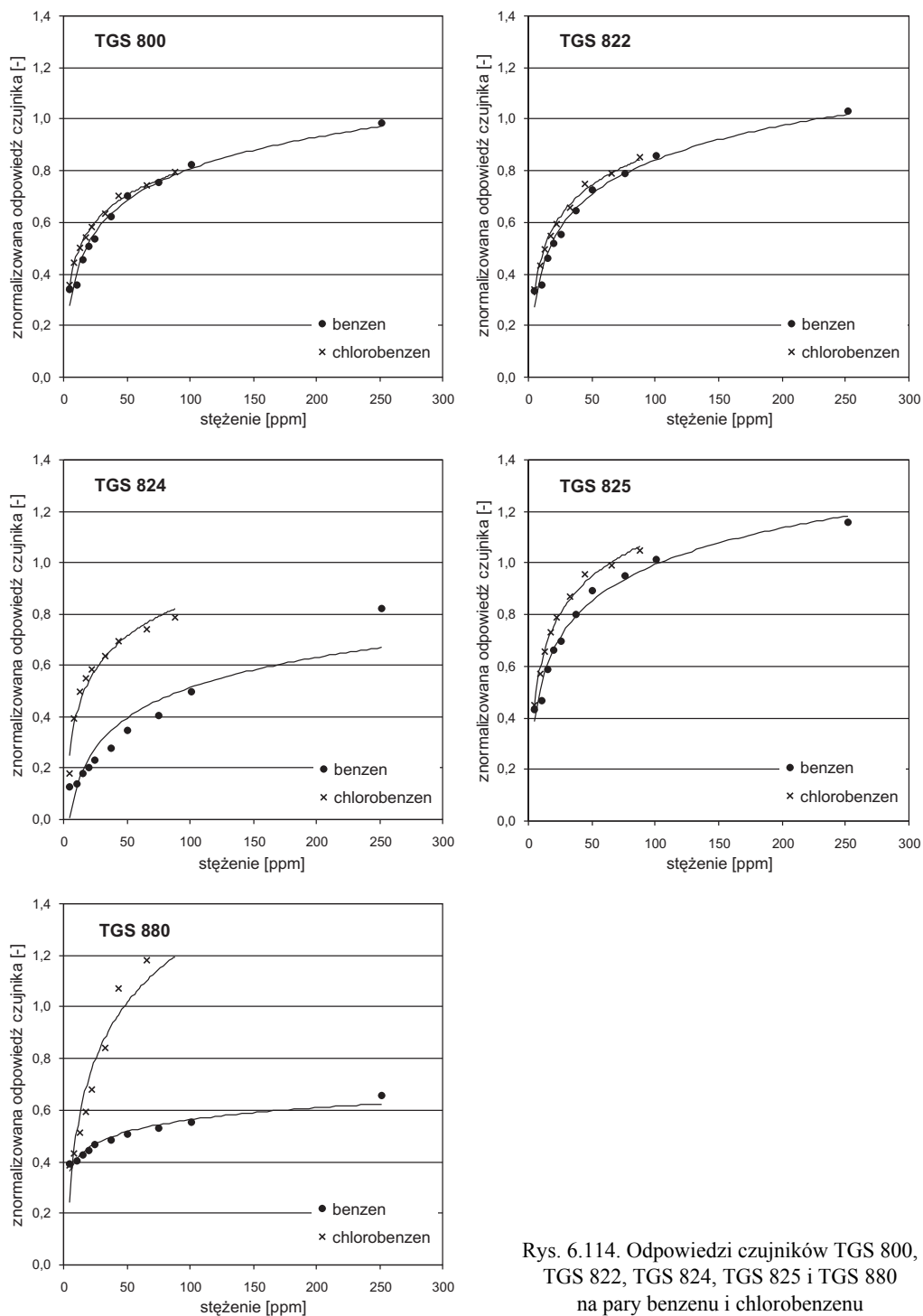
Źródłem sygnałów elektrycznych, które powstają w badanych urządzeniach pod wpływem halogenków arylowych, są przemiany chemiczne prowadzące do zmiany koncentracji jonów tlenu O^- zaadsorbowanych na powierzchni półprzewodnika. W przypadku chlorobenzenu przyjmują one następującą postać:



Warto nadmienić, że reakcje te nie są jedynymi, jakie mogą zachodzić na elemencie receptorowo-przetwornikowym sensora. Utlenianie elektrofilowe może prowadzić również do powstania zamiast CO_2 i HCl takich produktów, jak CO i Cl_2 . Tego typu reakcje nie występują jednak często. Pomimo tego należy je uwzględnić, ponieważ mają duże znaczenie dla mechanizmu działania czujników TGS.

Przyjmuje się, że wspomniane przemiany zapoczątkowuje reakcja oderwania atomu chloru od molekuly chlorobenzenu [352]. Taki sposób inicjacji rozpadu cząsteczki jest bardzo prawdopodobny, ponieważ wiązanie $C-Cl$ jest słabsze od wiązania $C-H$. W chlorobenzenu energia dysocjacji wymienionych wiązań wynosi odpowiednio $\Delta E_{C-Cl} = 235,32$ kJ/mol i $\Delta E_{C-H} = 374,4$ kJ/mol.

Przebieg przemian chemicznych, w których uczestniczą cząsteczki oznaczanych halogenków arylowych zależy w dużym stopniu od dwóch efektów: indukcji elektrycznej i mezomerii. W halogenkach arylowych wiązanie, występujące między atomami podstawnika i pierścienia aromatycznego, jest skierowane w stronę fluorowca, ponieważ jest on pierwiastkiem bardziej elektroujemnym od węgla. Na ten indukcyjny efekt nakłada się mezomeria, polegająca na sprzężeniu pary elektronów halogenków z układem elektronowym istniejącym w pierścieniu aromatycznym. Innymi słowy – fluorowiec przyciąga elektrony na skutek działania indukcji elektrycznej, a oddaje z powodu rezonansu. Takie zjawisko nie występuje w aromatycznych związkach nitrylowych i nitrowych. W przypadku tych substancji zarówno indukcja, jak i mezomeria dążą do wyciągnięcia elektronów z pierścienia benzenowego, powodując silną dezaktywację tego fragmentu cząsteczki, co jak – pokazano wyżej – zmienia rezystancję czujników TGS.



Rys. 6.114. Odpowiedzi czujników TGS 800, TGS 822, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na pary benzenu i chlorobenzenu

W halogenkach arylowych działanie indukcji i mezomerii jest skierowane przeciwnie, ale pod względem wielkości oba te efekty są podobne z przewagą tego pierwszego, dlatego każdy z nich wpływa na właściwości omawianych substancji. Prowadzi to między innymi do niewielkiego spolaryzowania cząsteczek tych związków. Na przykład moment dipolowy chlorobenzenu μ wynosi około 1,7 D. Konsekwencją przesunięcia elektronów w kierunku atomu fluorowca jest zmniejszenie gęstości elektronowej w pierścieniu aromatycznym. Wywołuje to dezaktywację tego fragmentu molekuly. Wprawdzie nie jest ona tak duża, jak w przypadku aromatycznych związków nitrowych i nitrylowych, ale wpływa na niektóre właściwości halogenków arylowych. Na przykład związki te wykazują bierność chemiczną. W porównaniu z ich odpowiednikami alifatycznymi są wyraźnie mniej reaktywne. Wynika to z silniejszego połączenia atomu fluorowca z węglem tworzącym pierścień aromatyczny.

Wymienione cechy halogenków arylowych mogą stanowić ważną wskazówkę w interpretacji zmian rezystancji sensorów TGS spowodowanych przez chlorobenzon C_6H_5Cl .

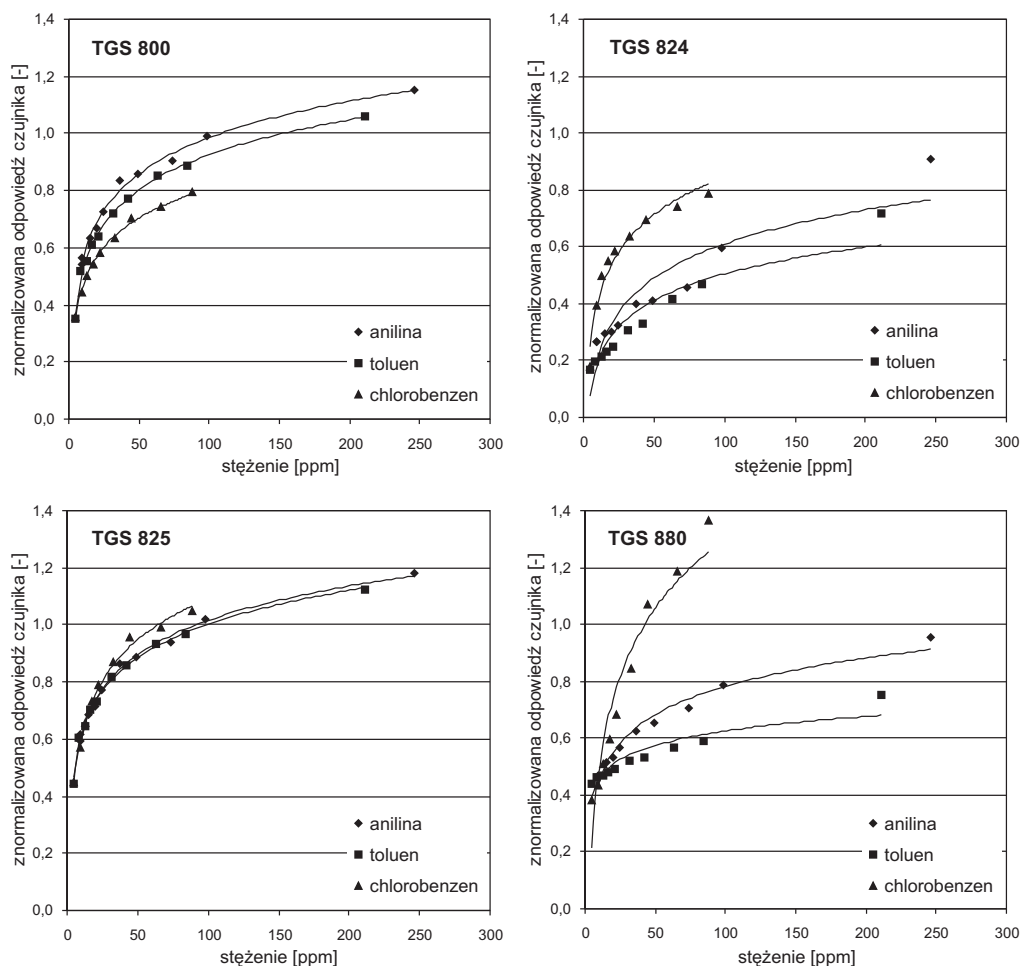
Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że badane czujniki w różny sposób reagowały na przyłączenie atomu chloru do pierścienia benzenowego. Odpowiedzi sensorów TGS 800 i TGS 822 na benzen i chlorobenzon były bardzo zbliżone. Widać to na rysunku 6.114. Większy wpływ podstawnika $-Cl$ na rezystancję elementu receptorowo-przetwornikowego odnotowano w czujniku TGS 825.

Zdecydowanie różne sygnały powstawały natomiast w urządzeniach o numerach TGS 824 i TGS 880. Warto zauważyć, że w ostatnich trzech sensorach chlorobenzon powodował większe zmiany przewodnictwa elektrycznego niż benzen. Względnie dobrą czułością na omawiany halogenek aryłowy odznaczały się przede wszystkim sensory TGS 824 i TGS 880.

Wyniki oznaczeń chlorobenzenu i benzenu wskazują, że dezaktywacja pierścienia aromatycznego nie zawsze musi prowadzić do zmniejszenia wartości sygnałów elektrycznych powstających w czujnikach TGS pod wpływem cząsteczek podstawionego benzenu. Uwaga ta znalazła dodatkowe potwierdzenie w porównaniach odpowiedzi stosowanych sensorów na chlorobenzon, anilinę i toluen. Jak już wspomniano, w molekułach tych związków znajdują się podstawniki charakteryzujące się właściwościami elektronodonorowymi. Powodują one aktywację pierścienia aromatycznego. Pomimo takiego efektu chlorobenzon generował w czujnikach TGS 824 i TGS 880 sygnały pomiarowe większe niż anilina i toluen. Czujnik TGS 825 wymienione substancje rozróżniał słabo. Sensory TGS 800 i TGS 822 z większą czułością mierzyły natomiast związki mające grupę aminową lub alkilową. Zwiększenie gęstości elektronowej w pierścieniu aromatycznym nie jest więc jednoznaczne z dużymi zmianami przewodnictwa elektrycznego elementu receptorowo-przetwornikowego (rys. 6.115).

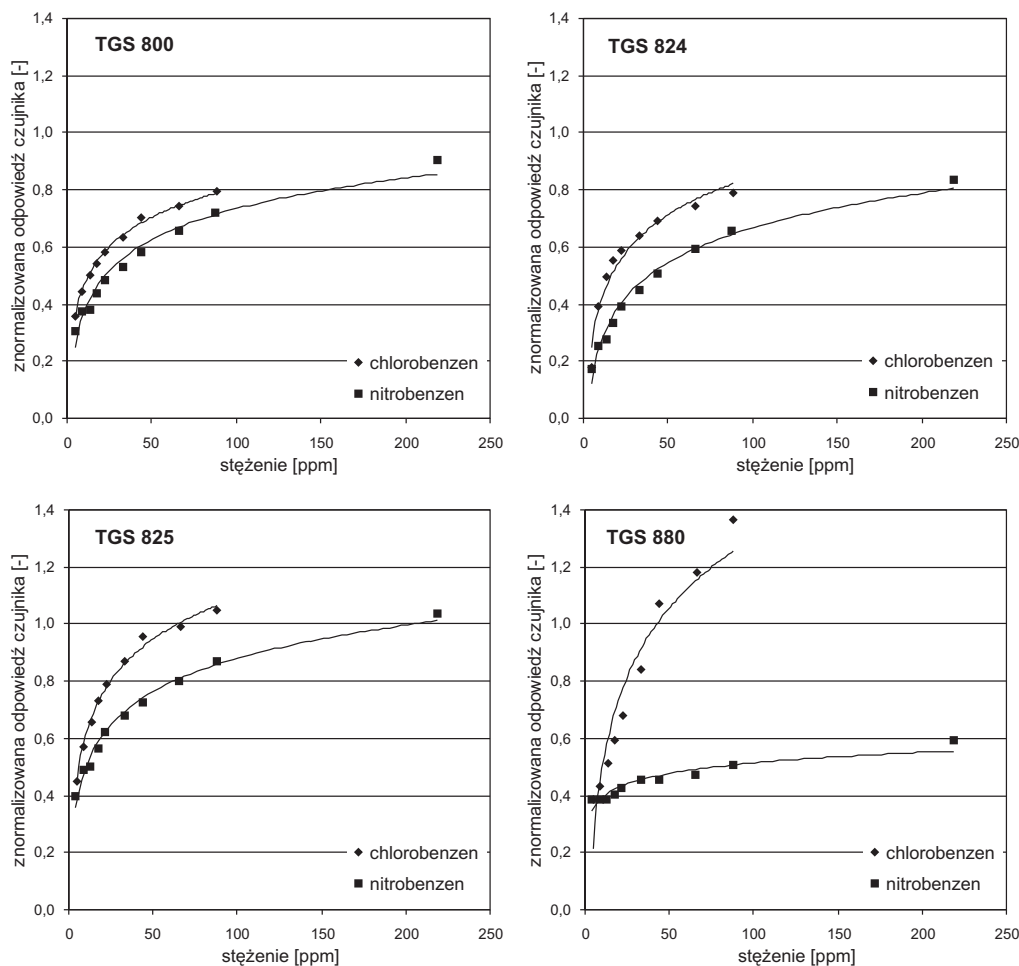
Badania dowodzą, że wyraźny wpływ dezaktywacji pierścienia aromatycznego na odpowiedź czujników TGS występował dopiero wówczas, gdy podstawnik charakte-

ryzował się silnymi właściwościami elektronoakceptorowymi. Wniosek ten wyciągnięto na podstawie analizy wyników pomiaru chlorobenzenu i nitrobenzenu.



Rys. 6.115. Odpowiedzi czujników TGS 800, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na pary chlorobenzenu, aniliny i toluenu

Jak wspomniano wcześniej, atom chloru w porównaniu z grupą nitrową $-\text{NO}_2$ w mniejszym stopniu dezaktywuje pierścień aromatyczny. Cecha ta znalazła odbicie w odpowiedziach czujników TGS. Zestawienie wyników oznaczeń chlorobenzenu $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ i nitrobenzenu $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ udowodniło, że mniejsza dezaktywacja pierścienia aromatycznego przyczyniła się do powstania większych sygnałów pomiarowych we wszystkich badanych sensorach. Pokazują to dane pomiarowe, uzyskane za pomocą urządzeń o numerach TGS 800, TGS 824, TGS 825 i TGS 880, które przedstawiono na rysunku 6.116.

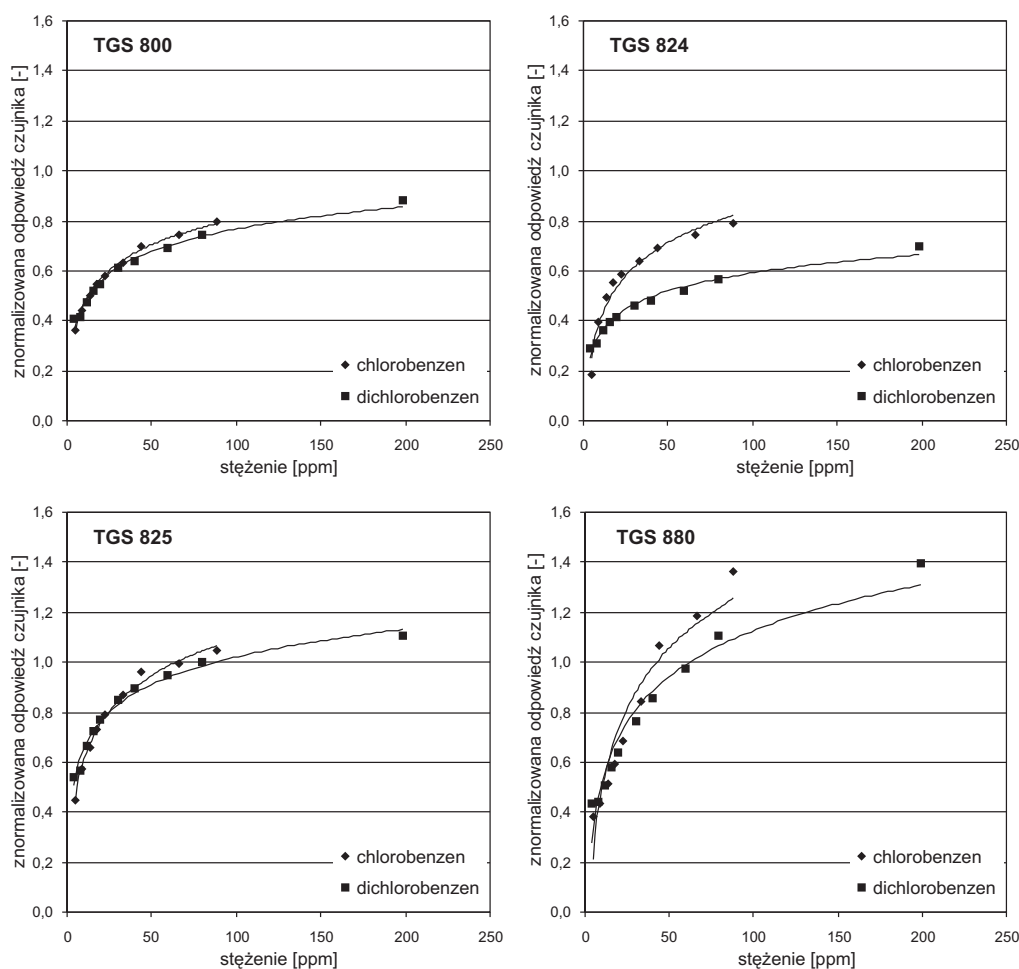


Rys. 6.116. Odpowiedzi czujników TGS 800, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na pary chlorobenzenu i nitrobenzenu

Okazuje się ponadto, że czujniki TGS nie są jednakowo czułe na zmianę gęstości elektronowej w pierścieniu benzenowym, spowodowaną przez różne właściwości elektronoakceptorowe podstawników $-Cl$ i $-NO_2$. Na przesunięcie ładunku elektrycznego zareagował przede wszystkim sensor TGS 880. Najmniej czułe na zmniejszenie gęstości elektronowej w pierścieniu były czujniki TGS 800 i TGS 822.

Analizując odpowiedzi czujników TGS na omawiane związki, nie można zapominać o roli chloru w procesach zachodzących na powierzchni elementu receptorowo-przetwornikowego. Warto przypomnieć, że w pomiarach halogenków alifatycznych od liczby atomów tego pierwiastka w cząsteczce zależała wielkość odpowiedzi sensorów na oznaczaną substancję. Dla mechanizmu działania czujników TGS chlor jest ważny przede wszystkim

w postaci wolnych atomów znajdujących się na powierzchni chemicznie czułego materiału. Do ich wytworzenia dochodzi na skutek chemisorpcji i dysocjacji. Jak wspomniano wcześniej, oderwanie chloru od molekuly, na przykład chlorobenzenu, jest bardzo prawdopodobne, ponieważ wiązanie C–Cl jest słabsze od wiązania C–H. Wolne atomy Cl wykazują dużą aktywność na powierzchni półprzewodników i katalizatorów. Przejawia się to między innymi w blokowaniu centrów aktywnych, które odpowiadają za powstanie sygnałów pomiarowych. Oddziaływanie chloru z receptorami czujnika jest odwracalne głównie za przyczyną wodoru. Reakcja atomów tych dwóch pierwiastków prowadzi do wytworzenia chlorowodoru, który łatwo ulega desorpcji. Tym sposobem dochodzi do odblokowania centrów aktywnych elementu receptorowo-przetwornikowego sensora.



Rys. 6.117. Odpowiedzi czujników TGS 800, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na pary chlorobenzenu i dichlorobenzenu

Wpływ liczby atomów chloru w cząsteczkach pochodnych benzenu na sygnały elektryczne generowane w czujnikach TGS zbadano na przykładzie chlorobenzenu C_6H_5Cl i dichlorobenzenu $C_6H_4Cl_2$. Energia dysocjacji wiązań C–Cl i C–H w obu tych związkach przyjmuje podobne wartości, tzn.: $\Delta E_{C-Cl} = 235,32$ kJ/mol i $\Delta E_{C-H} = 374,4$ kJ/mol w chlorobenzenu oraz $\Delta E_{C-Cl} = 222,61$ kJ/mol i $\Delta E_{C-H} = 373,83$ kJ/mol w dichlorobenzenu. Należy więc wnosić, że ewentualne różnice w odpowiedziach czujników będą spowodowane przez niejednakową liczbę atomów chloru oddziałujących z centrami aktywnymi elementu receptorowo-przetwornikowego.

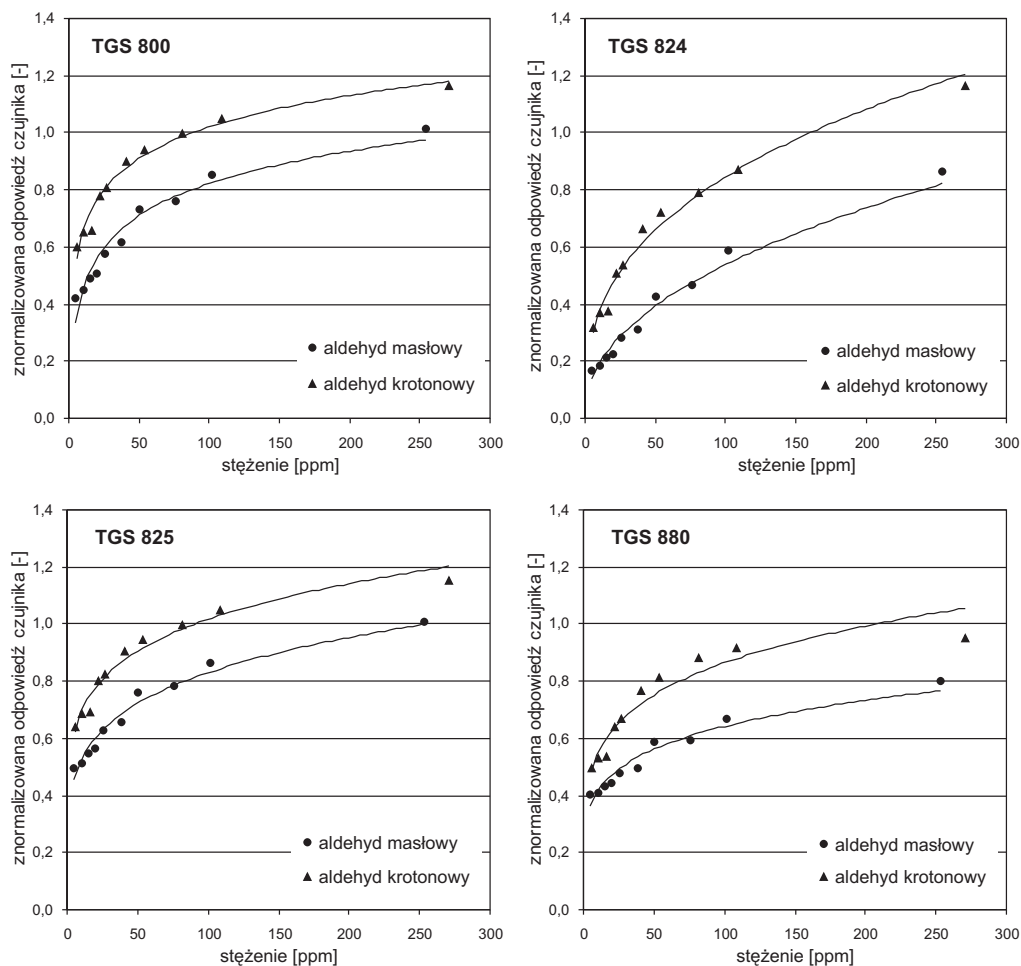
Wyniki pomiarów pokazują, że czujniki TGS 800, TGS 822, TGS 825 i TGS 880 odpowiadały w podobny sposób na chlorobenzen i dichlorobenzen. Oznacza to, że wymienione urządzenia wykazywały niewielką czułość na wolne atomy chloru znajdujące się na powierzchni półprzewodnika. Spośród badanych sensorów tylko czujnik TGS 824 zdecydowanie odmiennie reagował na różne chloropochodne benzenu. Wartość sygnałów pomiarowych w tym sensorze malała wraz ze zwiększającą się liczbą atomów chloru w cząsteczce. Przykładowe odpowiedzi czujników TGS 800, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na pary chlorobenzenu i dichlorobenzenu przedstawiono na rysunku 6.117.

Warto zauważyć, że sensory TGS wykazywały zdecydowanie większą czułość na liczbę atomów chloru w cząsteczce, gdy oznaczana substancja była halogenkiem alkiowym. Takie zróżnicowanie wynikało z wpływu pierścienia benzenowego na właściwości elektryczne elementu receptorowo-przetwornikowego.

6.15. Wpływ wiązań chemicznych na odpowiedzi czujników TGS

Kolejnym czynnikiem decydującym o odpowiedzi czujników TGS na lotne związki organiczne są wiązania chemiczne. Atomy węgla w cząsteczkach wymienionych substancji tworzą różnego rodzaju wiązania w zależności od typu hybrydyzacji. Na przykład hybrydyzacja typu sp^3 prowadzi do powstania pojedynczego wiązania typu σ . Jest ono charakterystyczne dla związków nasyconych. Z kolei hybrydyzacja sp^2 odpowiada za utworzenie wiązania podwójnego typu π , które występuje w związkach nienasyconych.

Wpływ wiązań chemicznych na odpowiedzi czujników TGS pokazuje przykładowo porównanie wyników pomiarów aldehydu masłowego C_3H_7CHO i aldehydu krotonowego $CH_3-CH=CH-CHO$. W cząsteczkach pierwszego związku atomy węgla są połączone wyłącznie wiązaniami pojedynczymi C–C. W molekułach drugiej substancji znajduje się również wiązanie podwójne C=C. Wartości sygnałów pomiarowych wytworzonych przez te substancje w czujnikach TGS 800, TGS 824, TGS 825 oraz TGS 880 przedstawiono na rysunku 6.118.



Rys. 6.118. Odpowiedzi czujników TGS 800, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na pary aldehydu masłowego i aldehydu krotonowego

Zamieszczone wykresy pokazują, że występujące w aldehydzie krotonowym wiązanie podwójne wyraźnie zmniejszyło rezystancję badanych urządzeń. Przyczyny takiej reakcji czujników TGS na omawiane związki mogły być różne. Należy przede wszystkim zauważyć, że charakterystyczna dla wiązań wielokrotnych duża gęstość ładunku elektrycznego powodowała, że cząsteczki oznaczanej substancji miały silne centrum nukleofilowe zlokalizowane na wiązaniu chemicznym. Centrum to miało znaczący udział w oddziaływaniu molekuł aldehydu krotonowego z kationami metalu na powierzchni elementu receptorowo-przetwornikowego badanych sensorów. Ponadto podwójne wiązanie było źródłem elektronów, które zmieniały przewodnictwo elektryczne półprzewodnika oraz wpływały na reakcje chemiczne zachodzące na powierzchni elementu receptorowo-przetworniko-

wego. Na przykład przesunięcie elektronów z podwójnego wiązania do kationu metalu mogło zapoczątkować przemiany, które prowadziły do rozpadu cząsteczki oznaczanego związku, a także do zmian koncentracji nośników ładunku elektrycznego odpowiedzialnych za przewodnictwo elektryczne czujników TGS. Różnice w odpowiedziach omawianych urządzeń na aldehyd masłowy i krotonowy wynikały także z powodów energetycznych. Wiazania podwójne są układami strukturalnymi o większej energii ($636,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) niż wiazania pojedyncze ($368,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), dlatego związki nienasycone w porównaniu z nasyconymi są bardziej aktywne chemicznie na powierzchni chemicznie czułego elementu sensora, powodując tym samym większe zmiany przewodnictwa elektrycznego czujników TGS.

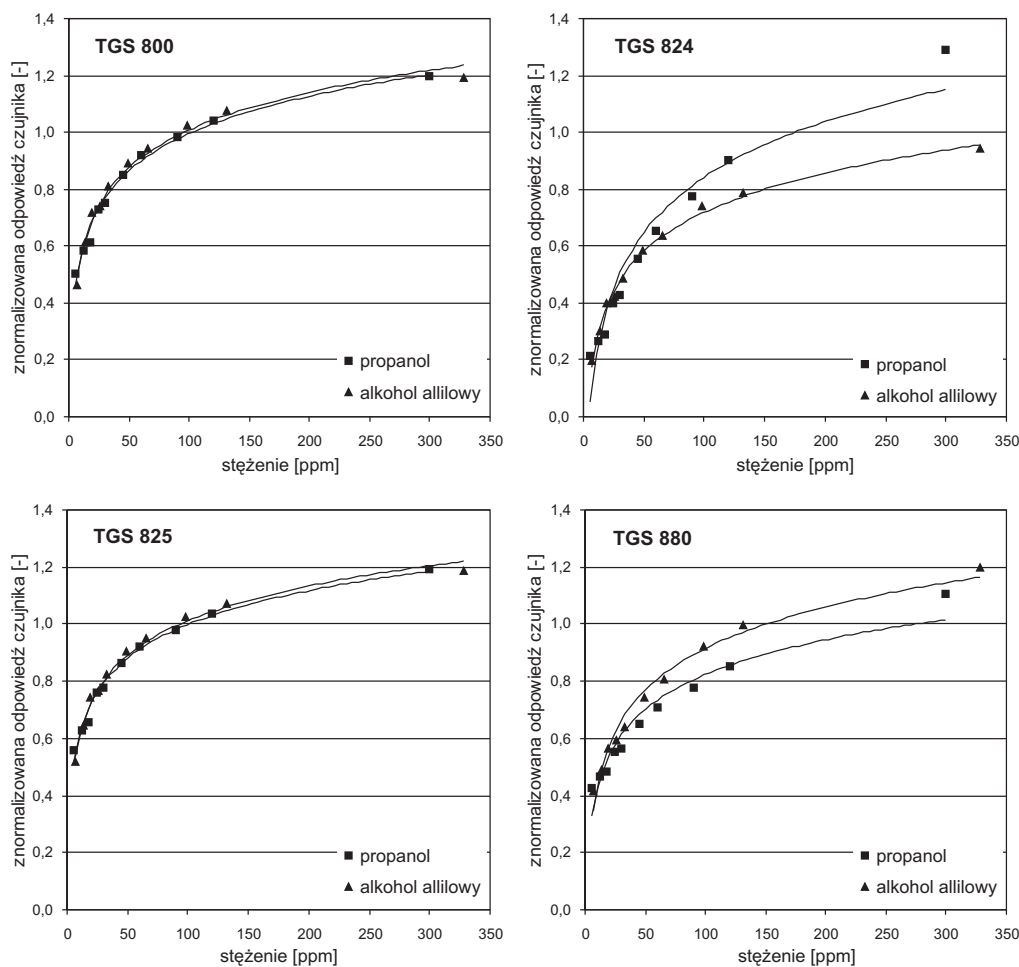
Dla powstawania sygnałów pomiarowych duże znaczenie ma zdolność substancji mającej wiązanie wielokrotne do reakcji addycji. Szczególnie ważna jest możliwość przyłączenia do molekuł oznaczanego gazu tlenu elektrofilowego O^+ , ponieważ reaguje on z układem elektronów π , tworząc luźne wiązanie, nazywane kompleksem z przeniesieniem ładunku. Reakcja ta daje początek dalszym przemianom, które przyczyniają się do spadku rezystancji czujników.

Wpływ podwójnego wiązania na odpowiedź czujników zależy od właściwości grup funkcyjnych wchodzących w skład cząsteczek oznaczanej substancji. Pokazują to wyniki pomiarów aldehydu masłowego $\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}$ i aldehydu krotonowego $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CHO}$ (rys. 6.118) oraz wartości sygnałów pomiarowych wytworzone przez alkohol propylowy $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ i alkohol allilowy $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{OH}$ w czujnikach TGS 800, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 (rys. 6.119). Wymieniona zależność jest możliwa, ponieważ o wartości sygnałów pomiarowych decyduje rozkład ładunku elektrycznego w molekułach badanych gazów. Czynnikiem ten jest ukształtowany przez wiązanie podwójne oraz przez podstawniki. Z powodu różnych właściwości tych grup ich wpływ na odpowiedź czujników TGS ma charakter złożony.

Gęstość elektronowa w poszczególnych fragmentach cząsteczki nienasyconego związku organicznego jest zdeterminowana przez indukcję elektrostatyczną i mezomerię. Pierwszy z tych efektów wynika z różnego powinowactwa elektronowego atomów tworzących grupę funkcyjną. Niejednakowe przyciąganie elektronów przez atomy powoduje powstanie wewnątrzcząsteczkowych dipoli, które są źródłem pola elektrycznego polaryzującego wtórnie pozostałe części molekuly. Ponieważ natężenie pola dipola jest odwrotnie proporcjonalne do sześciangu odległości, jego wpływ ogranicza się więc jedynie do najbliższego otoczenia. We wszystkich grupach nienasyconych, w tym w wiązaniu podwójnym, efekt indukcyjny polega na przyciąganiu ujemnych nośników ładunku elektrycznego.

Przyczyny mezomerii tkwią w dążeniu elektronów do delokalizacji. Podobnie jak w przypadku indukcji elektrostatycznej, efekt ten może powodować przyciąganie lub odpychanie elektronów przez podstawniki. Mezomeria dotyczy wyłącznie molekuł mających grupy funkcyjne z wiązaniami wielokrotnymi lub atomy z niewiązącymi parami elektronów, przy czym podstawniki te muszą znajdować się przy atomach węgla tworzących wiązanie podwójne lub pierścień aromatyczny. Cecha ta odróżnia

mezomerię od indukcji elektrostatycznej, która występuje w cząsteczkach mających atomy charakteryzujące się różnym powinowactwem elektronowym, niezależnie od połączeń istniejących między nimi. Oba omawiane efekty mogą wzmacniać lub osłabiać swoje działanie. Znalazło to odbicie w odpowiedziach czujników TGS na aldehyd krotonowy i alkohol allilowy (rys. 6.118 i 6.119).



Rys. 6.119. Odpowiedzi czujników TGS 800, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na pary alkoholu propylowego i alkoholu allilowego

Podstawniki wywołujące efekt mezomeryczny $-M$, takie jak na przykład grupa karbonylowa $>C=O$, odciągają elektrony π z sąsiedniego wiązania podwójnego. Innymi słowy – są akceptorami elektronów. Prowadzi to do zmniejszenia gęstości elektronowej w wiązaniu podwójnym między atomami węgla. Zjawisko to przejawia się

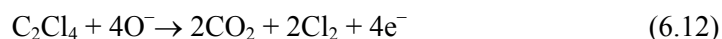
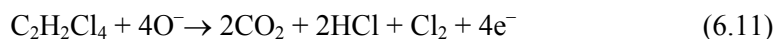
między innymi w zwiększeniu polarności cząsteczki. Moment dipolowy aldehydu masłowego wynosi 2,58 D, natomiast moment dipolowy aldehydu krotonowego równa się 3,54 D. Przesunięcie elektronów w kierunku grupy karbonylowej oznacza zmniejszenie jej elektrofilowości. Zgodnie z wcześniej poczynionymi obserwacjami, powinno to prowadzić do większego zmniejszenia rezystancji czujnika TGS, jeżeli za odniesienie przyjmie się zmiany wywołane przez związek nasycony. Wyniki pomiarów aldehydu masłowego i aldehydu krotonowego potwierdzają to przypuszczenie.

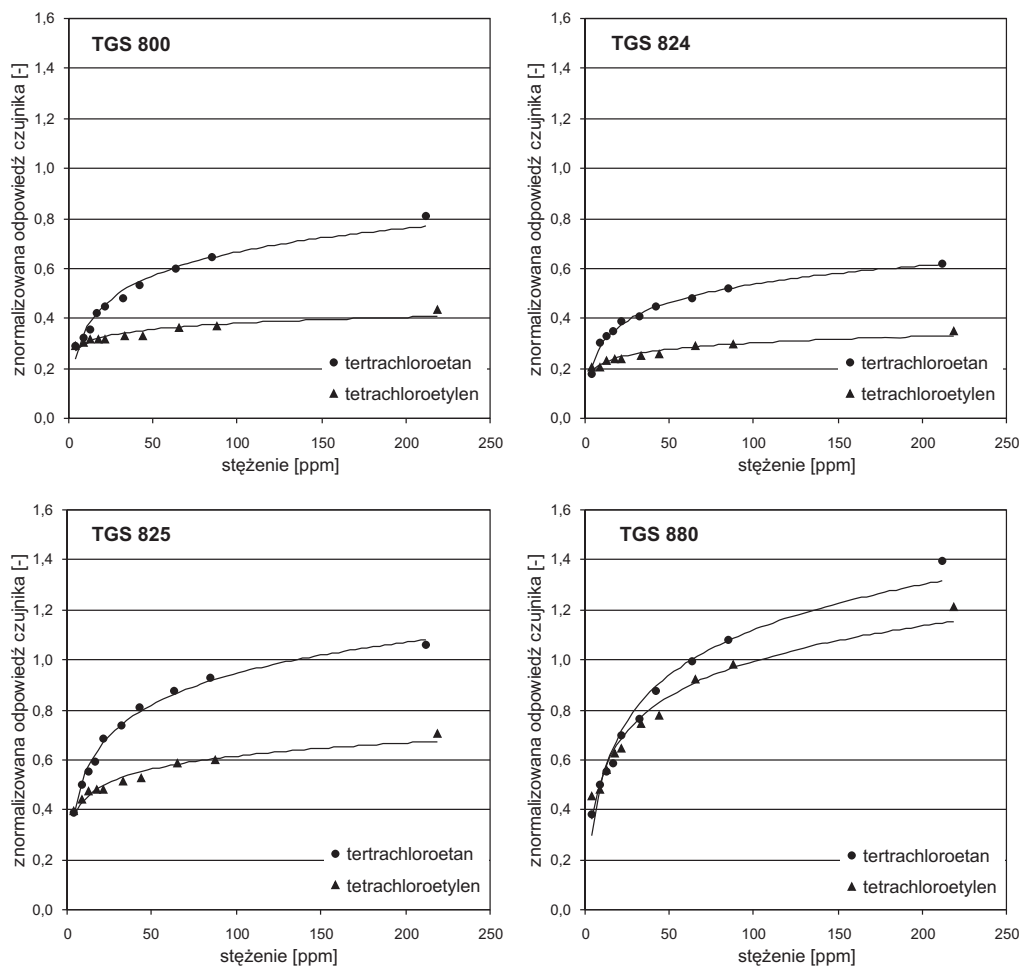
Odwrotne zjawisko zachodzi wtedy, gdy podstawnik, na przykład grupa hydroksylowa –OH, jest odpowiedzialny za efekt +M. W tym przypadku elektrony podlegają przesunięciu w kierunku wiązania wielokrotnego. W cząsteczkach alkoholu allilowego zmiana polaryzacji, spowodowana omawianym efektem, nie jest zbyt duża, o czym świadczy porównanie momentów dipolowych tego związku i propanolu. Wartości te wynoszą odpowiednio 1,63 D i 1,69 D. Niewielkie różnice w gęstości elektronowej między cząsteczkami alkoholu nasyconego i nienasyconego znalazły odzwierciedlenie w reakcji czujników TGS na wymienione substancje. Na przykład odpowiedzi urządzeń o numerach TGS 800, TGS 822 i TGS 825 na propanol i alkohol allilowy były takie same. W sensorze TGS 824 pierwszy z wymienionych związków wywoływał większe sygnały elektryczne. W czujniku TGS 880 stwierdzono natomiast odwrotną tendencję, tzn. alkohol allilowy powodował większe zmiany przewodnictwa elektrycznego.

Z przedstawionej analizy rezultatów badań można wywnioskować, że w procesie powstawania odpowiedzi sensorów TGS na nienasycone aldehydy i alkohole główną rolę odgrywała grupa karbonylowa i hydroksylowa. Wiązanie podwójne było jedynie źródłem elektronów zmieniających elektrofilowość lub nukleofilowość tych podstawników.

Zależność odpowiedzi czujników TGS od właściwości grupy funkcyjnej i wiązań podwójnych stwierdzono również w pomiarach nienasyconych halogenków alkilowych. Pokazują to wyniki oznaczeń tetrachloroetanu $\text{CHCl}_2\text{-CHCl}_2$ (wzór sumaryczny $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$) i tetrachloroetyleny $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$ (wzór sumaryczny C_2Cl_4), które zamieszczono na rysunku 6.120.

W badanych sensorach pierwszy z wymienionych związków zawsze wywoływał większe sygnały elektryczne, mimo występowania w jego cząsteczkach wiązania pojedynczego. Na taki charakter odpowiedzi wpływało kilka czynników. Przede wszystkim należy zauważyć, że przewodnictwo elektryczne badanych sensorów zwiększało się lub malało na skutek zmiany koncentracji i ruchliwości nośników ładunku elektrycznego w półprzewodniku, do której dochodziło w trakcie następujących przemian chemicznych:



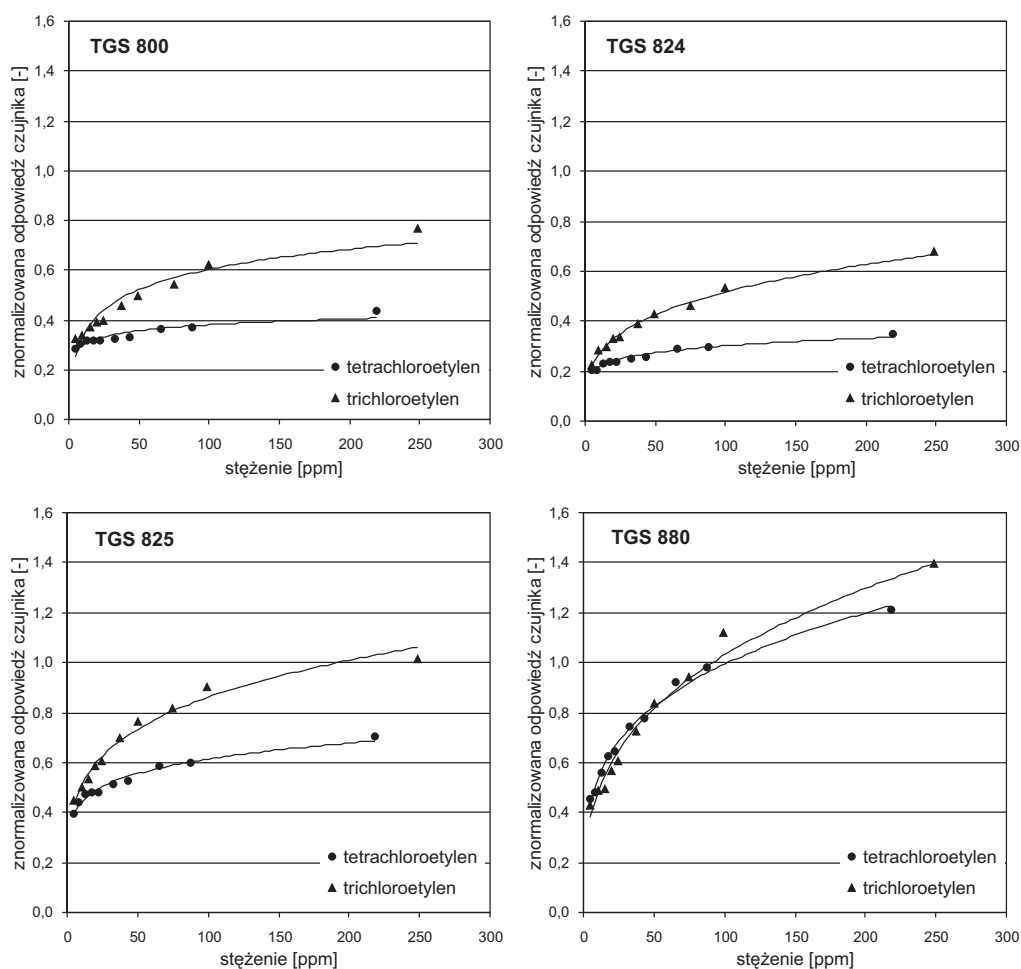


Rys. 6.120. Odpowiedzi czujników TGS 800, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na pary tetrachloroetanu i tetrachloroetyleny

Wśród produktów wymienionych reakcji utleniania był chlor. Zaadsorbowane na powierzchni półprzewodnika cząsteczki tego gazu tworzyły silne centra pułapkujące swobodne elektrony. Ponadto desorpcja molekuł Cl_2 zachodziła wolniej niż HCl [352]. Każdy z tych czynników przyczyniał się do dużej rezystancji czujników TGS, dlatego w omawianych urządzeniach większe sygnały elektryczne powstawały pod wpływem związku chemicznego, na przykład tetrachloroetanu, który – rozpadając się na elemencie receptorowo-przetwornikowym sensora – powodował wytworzenie mniejszej liczby cząsteczek Cl_2 .

Rezultatem przedstawionych przemian chemicznych była zależność odpowiedzi czujników od liczby atomów chloru w cząsteczce oznaczanej substancji. Widać to

z porównania wyników pomiarów trichloroetyleny $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ i tetrachloroetyleny $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$ (rys. 6.121) uzyskanych czujnikami TGS 800, TGS 824, TGS 825 oraz TGS 880.

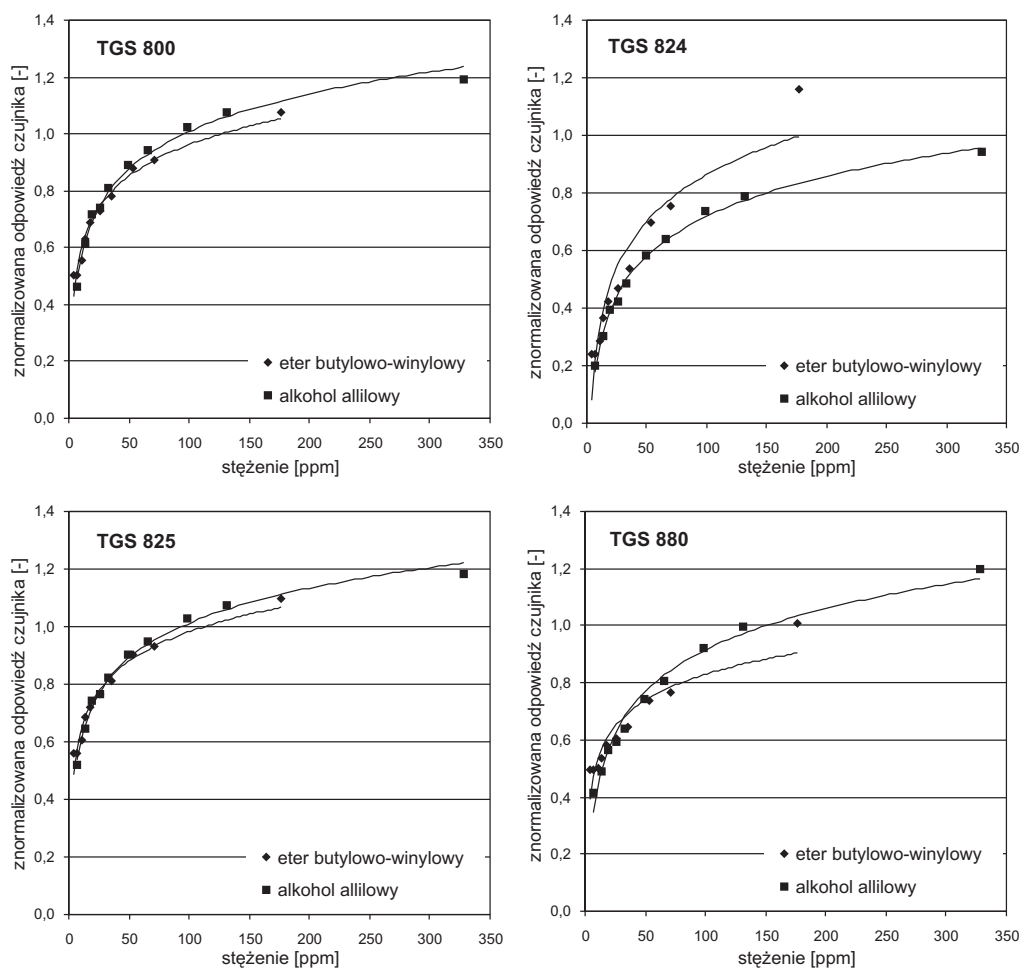


Rys. 6.121. Odpowiedzi czujników TGS 800, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na pary trichloroetyleny i tetrachloroetyleny

Pomijając czujnik TGS 880, we wszystkich badanych sensorach trichloroetylen wywoływał większe sygnały elektryczne niż tetrachloroetylen. Takie relacje między odpowiedziami czujników wynikały z większej liczby cząsteczek chloru Cl_2 powstających na skutek rozpadu tetrachloroetyleny. Molekuły te blokowały centra aktywne elementu receptorowo-przetwornikowego, utrzymując tym samym rezystancję półprzewodnika czulego chemicznie na wysokim poziomie. Za relatywnie małe sygnały

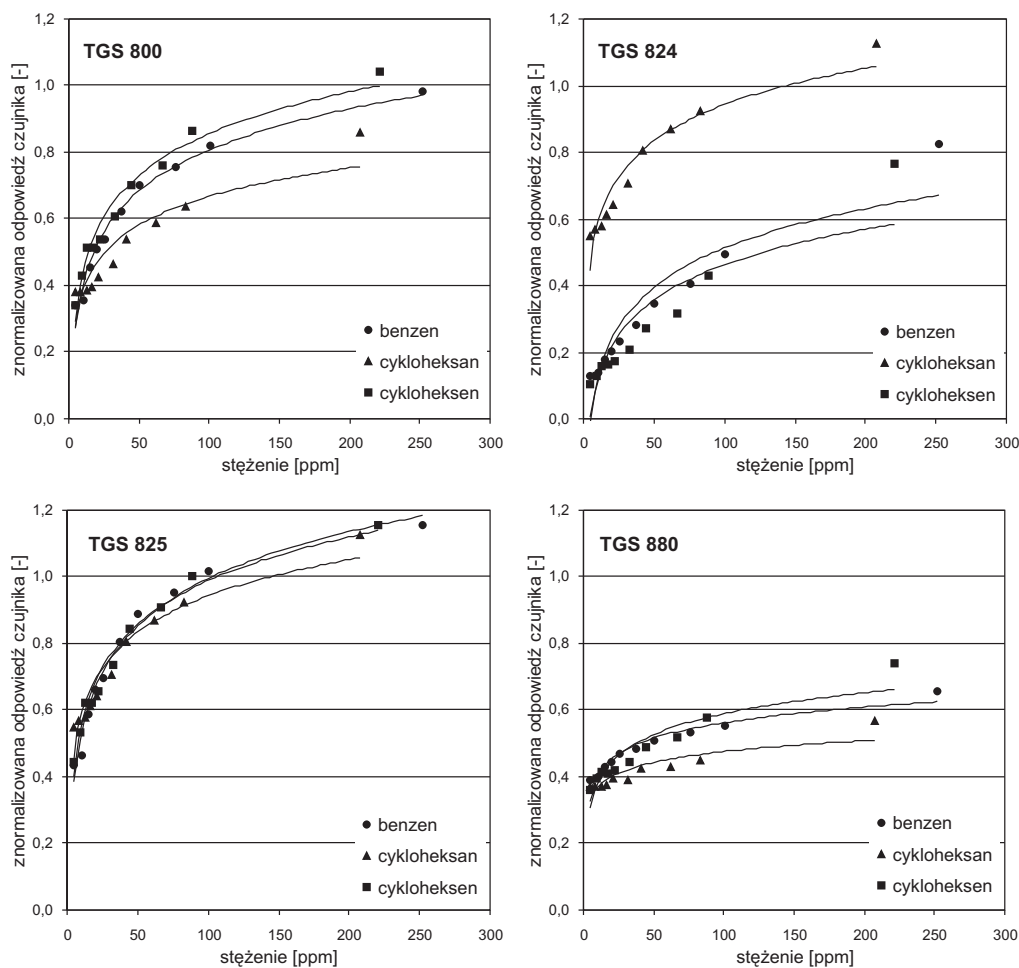
pomiarowe generowane przez tetrachloroetylen w czujnikach TGS odpowiadała również mezomeria, ponieważ większa liczba atomów chloru w cząsteczce nienasyconego halogenku alkilowego powodowała zmniejszenie gęstości elektronowej w wiązaniu podwójnym, co wywoływało osłabienie oddziaływania molekuly tetrachloroetylenu z kationem metalu półprzewodnika.

Zależność sygnałów pomiarowych od wiązań podwójnych i właściwości ugrupowań atomów tworzących cząsteczkę wykazały także zestawienia odpowiedzi czujników TGS 800, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na alkohol allilowy $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ oraz eter butylowo-winyłowy $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$ – zamieszczone na rysunku 6.122.



Rys. 6.122. Odpowiedzi czujników TGS 800, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na parę eteru butylowo-winyłowego i alkoholu allilowego

Cechą wspólną cząsteczek badanych związków była grupa winylowa $\text{CH}_2=\text{CH}$. Różnice wynikały z niejednakowych właściwości następujących ugrupowań atomów: CH_2OH i $\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$. Ugrupowania te różniły się liczbą atomów węgla oraz gęstością elektronową, o czym świadczą momenty dipolowe alkoholu allilowego i eteru butylowo-winyłowego. Wartości te wynoszą odpowiednio 1,63 D i 1,25 D. Z przedstawionych wykresów można wyciągnąć wniosek, że występujące w grupie winylowej $\text{CH}_2=\text{CH}$ wiązanie podwójne nie we wszystkich czujnikach było w stanie zdominować wpływ właściwości ugrupowań atomów CH_2OH i $\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$ na generowane sygnały pomiarowe. Stosunkowo małe zróżnicowanie odpowiedzi czujników TGS na alkohol allilowy oraz eter butylowo-winyłowy było konsekwencją dużego podobieństwa istniejącego między CH_2OH i $\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$.



Rys. 6.123. Odpowiedzi czujników TGS 800, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na pary benzenu, cykloheksanu i cykloheksenu

Wpływ wiązań chemicznych na odpowiedzi sensorów stwierdzono także w pomiarach związków cyklicznych, takich jak na przykład benzen C_6H_6 , cykloheksan C_6H_{12} i cykloheksen C_6H_{10} . W cząsteczkach tych związków występowało sześć wiązań pojedynczych (w cykloheksanie C_6H_{12}), pięć wiązań pojedynczych oraz jedno podwójne (w cykloheksenie C_6H_{10}), sprzężony układ wiązań podwójnych (w benzenu C_6H_6).



Wartości sygnałów pomiarowych wygenerowanych przez te substancje w czujnikach TGS 800, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 przedstawiono na rysunku 6.123.

Czujniki TGS, z wyjątkiem sensora TGS 825, z różną czułością mierzyły wymienione substancje. W urządzeniach o numerach TGS 800, TGS 822 i TGS 880 największe sygnały elektryczne generował cykloheksen. Najmniejsze natomiast zmiany rezystancji powstawały pod wpływem cykloheksanu. Z kolei sensor TGS 824 z największą czułością reagował na związek nasycony, a z najmniejszą na nienasycony. Z niejednakowych odpowiedzi czujników TGS na gazy mające w swoich cząsteczkach różne wiązania wynika, że w mechanizmie działania badanych sensorów główną rolę odgrywały właściwości powierzchni elementu receptorowo-przetwornikowego.

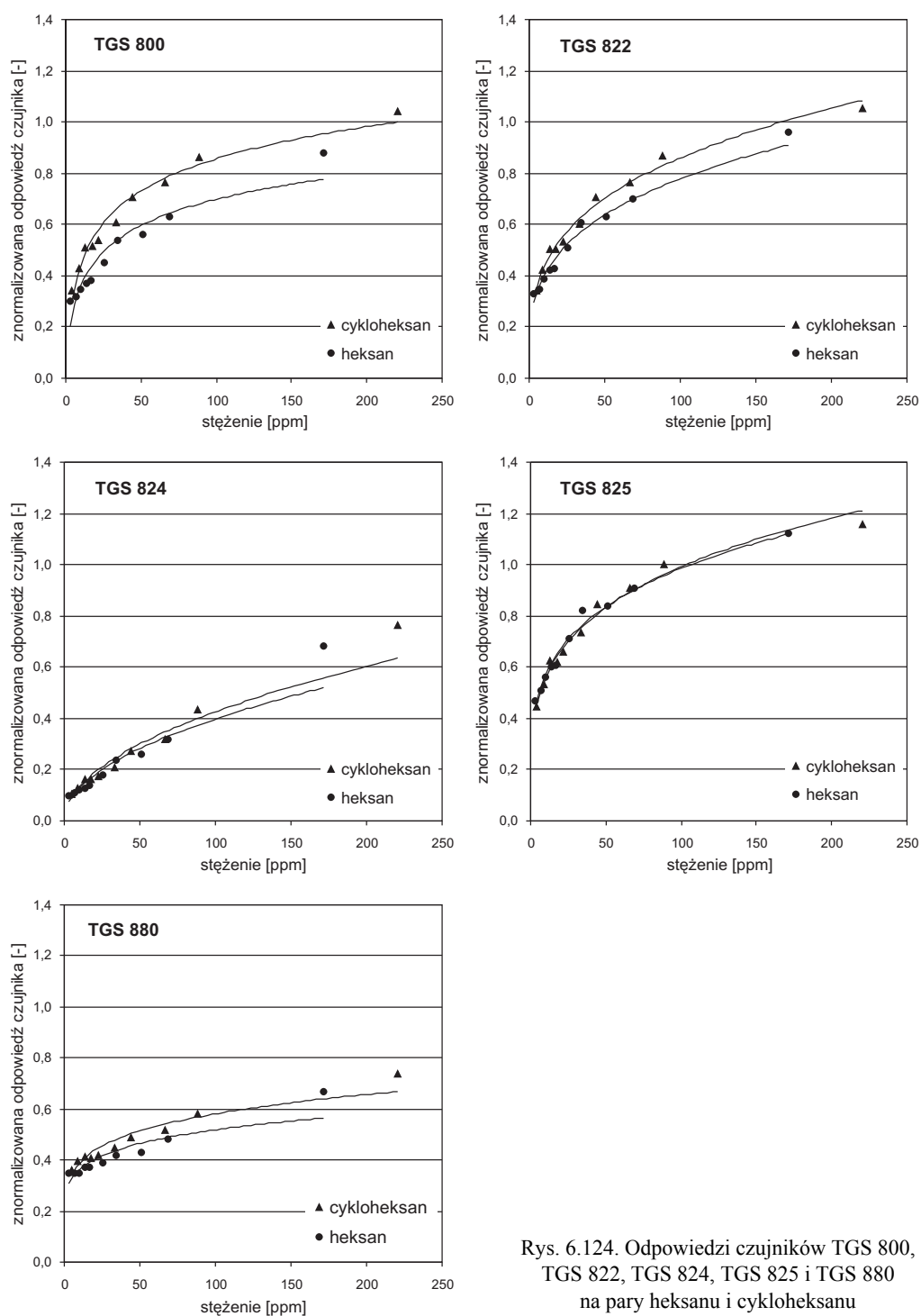
6.16. Wpływ budowy cząsteczek na odpowiedzi czujników TGS

W procesie powstania sygnałów pomiarowych w czujnikach TGS podstawowe znaczenie mogą mieć czynniki przestrzenne, wynikające z budowy molekuł oznaczanych substancji. Zagadnienie to zbadano, porównując odpowiedzi omawianych urządzeń na związki łańcuchowe i cykliczne oraz izomery.

W pierwszej grupie znalazły się następujące pary związków:

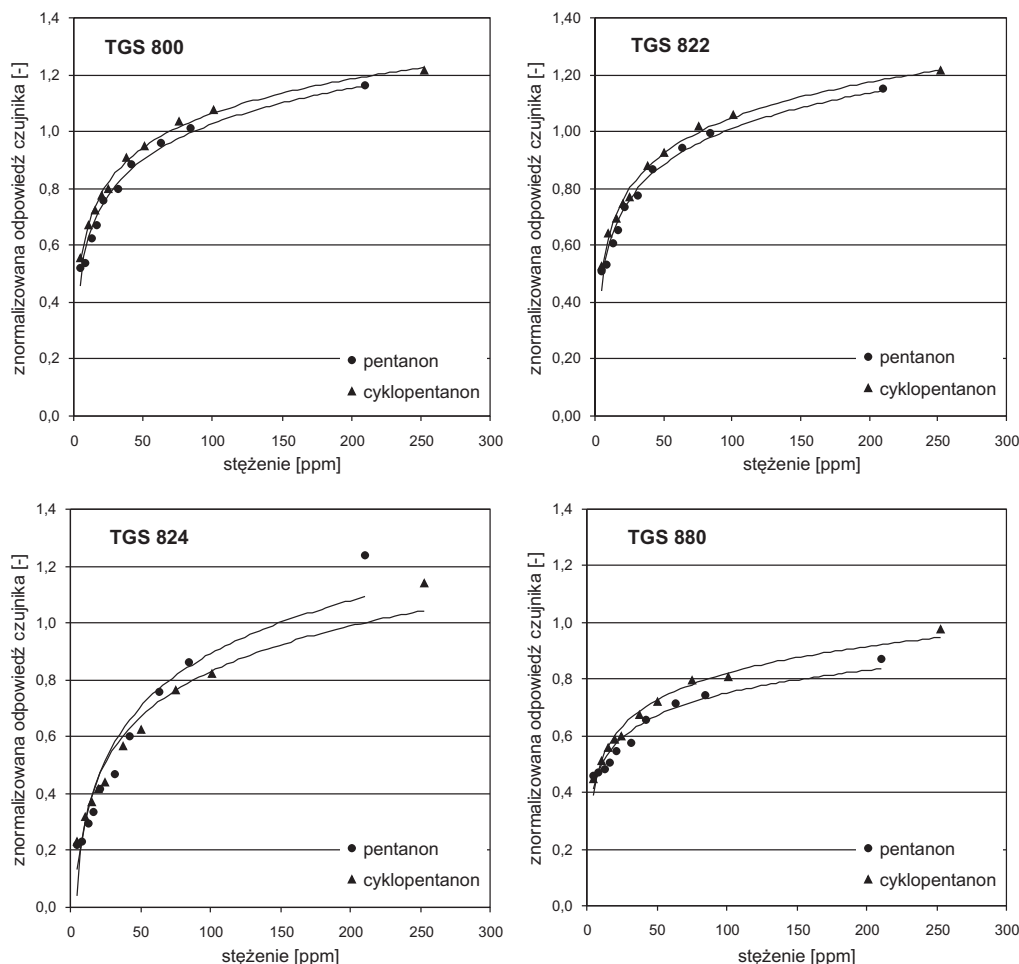
- heksan $CH_3(CH_2)_4CH_3$ oraz cykloheksan C_6H_{12} ;
- keton metyloowo-propylowy (pentanon) $CH_3CO(CH_2)_2CH_3$ oraz cyklopentanon $(CH_2)_4CO$;
- keton metyloowo-butyloowy (2-heksanon) $CH_3CO(CH_2)_3CH_3$ oraz cykloheksanon $(CH_2)_5CO$.

Wartości sygnałów pomiarowych wytworzonych w czujnikach TGS 800, TGS 822, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 przez wymieniony alkan i odpowiadający mu węglowodór alicykliczny przedstawiono na rysunku 6.124. Zaprezentowane dane można podsumować następująco: Badane urządzenia w niejednakowy sposób reagowały na oznaczane substancje. Ponadto sygnały pomiarowe pochodzące od cykloheksanu były takie same lub większe, w porównaniu z tymi, które powstały pod wpływem heksanu.



Rys. 6.124. Odpowiedzi czujników TGS 800, TGS 822, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na pary heksanu i cykloheksanu

Taki charakter odpowiedzi czujników TGS na alkanany i cykloalkany nie wynikał z różnych właściwości fizycznych i chemicznych wymienionych substancji, pod tym bowiem względem, pomijając łańcuchową lub pierścieniową budowę molekuł, były bardzo podobne.

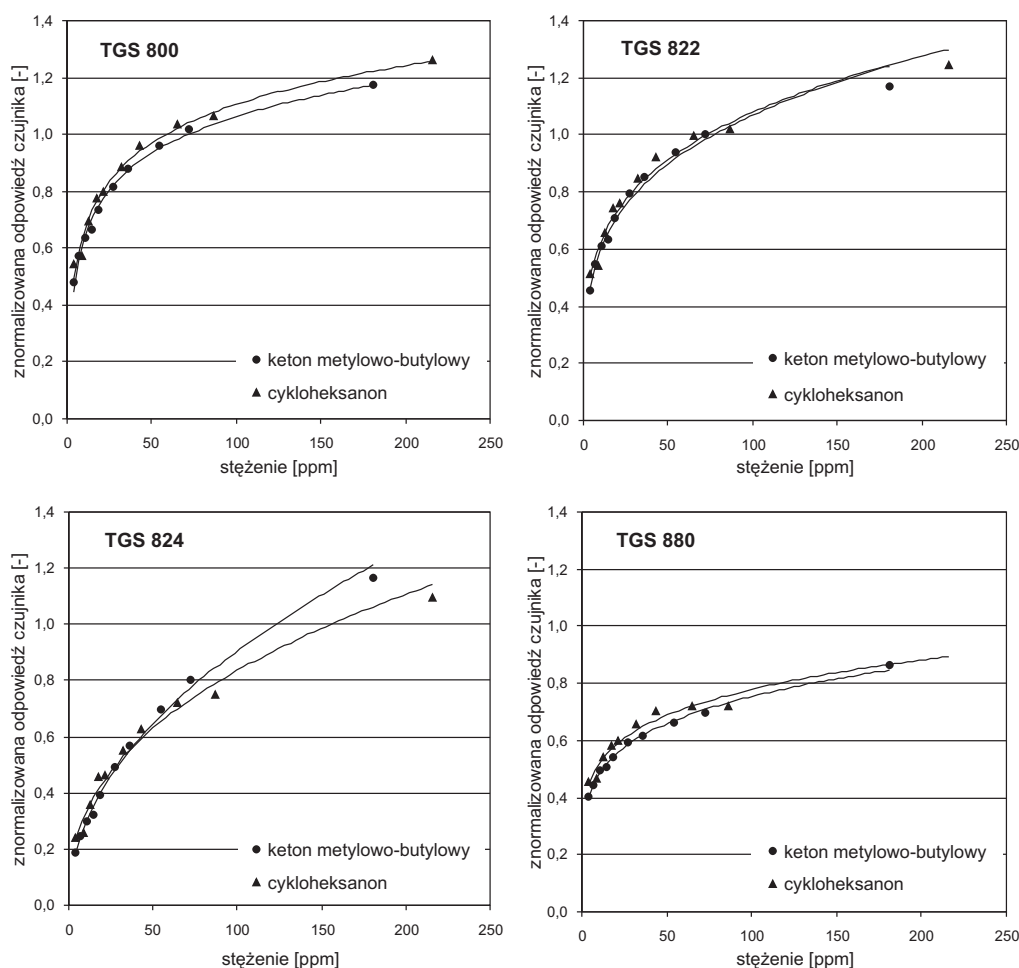


Rys. 6.125. Odpowiedzi czujników TGS 800, TGS 822, TGS 824 i TGS 880 na pary ketonu metyloowo-propylowego (pentanonu) i cyklopentanonu

Świadczą o tym następujące cechy związków alicyklicznych i węglowodorów nasyconych. W cząsteczkach omawianych substancji, ze względu na kowalencyjny charakter wiązań C–C i C–H, nie występują centra nukleofilowe i elektrofilowe, dlatego nie są one spolaryzowane. Ich moment dipolowy jest równy zero. Oznacza to podobny rozkład ładunku elektrycznego w molekułach, od którego zależy oddziaływanie badanych gazów z powierzchnią elementu receptorowo-przetwornikowego. Ponadto węglowodory łańcuchowe oraz pierścieniowe nie wykazują dużej reaktywności chemicz-

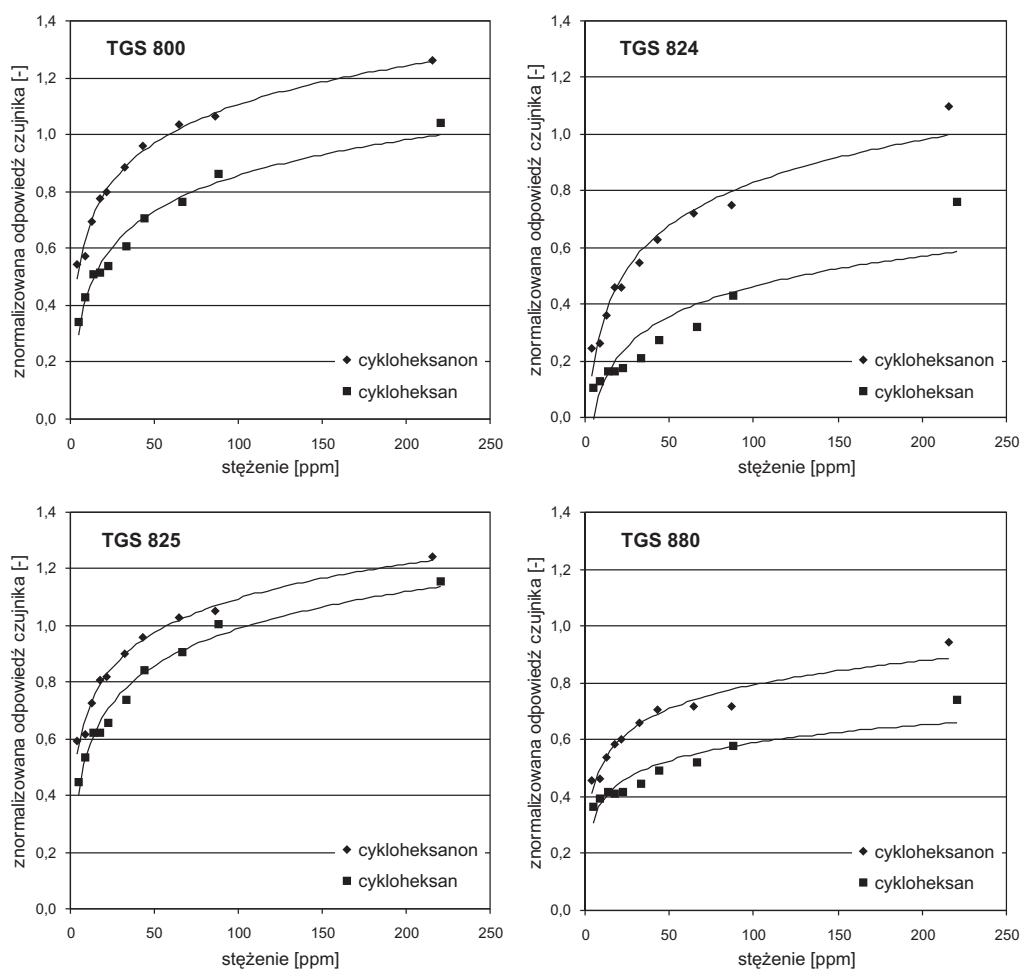
nej, ponieważ atomy węgla i wodoru połączone są pojedynczymi wiązaniami σ , które nie ulegają łatwo zerwaniu. Z tlenem każda z tych substancji reaguje według mechanizmu rodnikowego. W przypadku związków alicyklicznych reakcje te mogą prowadzić do powstania produktów pośrednich, tzn. cykloheksanonu i cykloheksanolu.

Z zaprezentowanego zestawienia właściwości węglowodorów łańcuchowych i cyklicznych wynika, że substancje należące do wymienionych klas związków organicznych różniły się przede wszystkim kształtem cząsteczek. Na podstawie tego stwierdzenia można wyciągnąć wniosek, że pierścieniowa struktura ułatwia molekułom analizowanego cykloalkanu oddziaływanie z centrami aktywnymi elementu receptowo-przetwornikowego sensorów, co oznacza powstanie większych sygnałów pomiarowych, w porównaniu z wytworzonymi przez alkan.



Rys. 6.126. Odpowiedzi czujników TGS 800, TGS 822, TGS 824 i TGS 880 na pary ketonu metylo-butyloвого (heksanonu) i cykloheksanonu

Różnice w odpowiedziach czujników TGS, wynikające z kształtu cząsteczek, ulegały zmniejszeniu, gdy w analizowanych substancjach występowały wiązania spolaryzowane. Świadczą o tym wyniki pomiarów ketonu metylopropiowego (pentanonu) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COCH}_3$ i cyklopentanonu $(\text{CH}_2)_4\text{CO}$ oraz ketonu metylobutyloвого (2-heksanonu) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COCH}_3$ i cykloheksanonu $(\text{CH}_2)_5\text{CO}$. Jako przykładowe dane wybrano sygnały pomiarowe zmierzone sensorami TGS 800, TGS 822, TGS 824 i TGS 880 (rys. 6.125 i 6.126).



Rys. 6.127. Odpowiedzi czujników TGS 800, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na cykloheksanon i cykloheksan

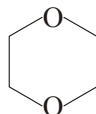
Zaprezentowane rezultaty badań dowodzą, że wpływ kształtu cząsteczek oznaczanych substancji na zmiany rezystancji czujników TGS może zostać zdominowa-

ny przez inne czynniki. Przede wszystkim należy przypomnieć rolę, jaką odgrywają w tworzeniu sygnałów pomiarowych właściwości grup funkcyjnych. Znaczenie tego czynnika dla mechanizmu powstawania odpowiedzi sensorów TGS na związki cykliczne pokazuje porównanie wyników pomiarów cykloheksanu C_6H_{12} i cykloheksanonu $(CH_2)_5CO$. Jako przykład przedstawiono sygnały pomiarowe zmierzone czujnikami TGS 800, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 zamieszczone na rysunku 6.127.

Cechą wspólną wymienionych substancji jest pierścieniowa budowa molekuł. Różnice natomiast między cykloheksanem i cykloheksanonem wynikają z obecności grupy karbonylowej $>C=O$ w cząsteczce drugiego związku. Z otrzymanych wykresów wynika, że właściwości wspomnianej grupy funkcyjnej w istotnym stopniu przyczyniły się do zmniejszenia rezystancji badanych sensorów.

Pierścienie w cyklicznych związkach organicznych, oprócz atomów węgla, mogą zawierać atomy innych pierwiastków, przede wszystkim tlenu, siarki lub azotu. Wpływ tego typu struktur na odpowiedzi czujników TGS zbadano, porównując sygnały pomiarowe wytworzone przez 1,4-dioksan i cykloheksan C_6H_{12} .

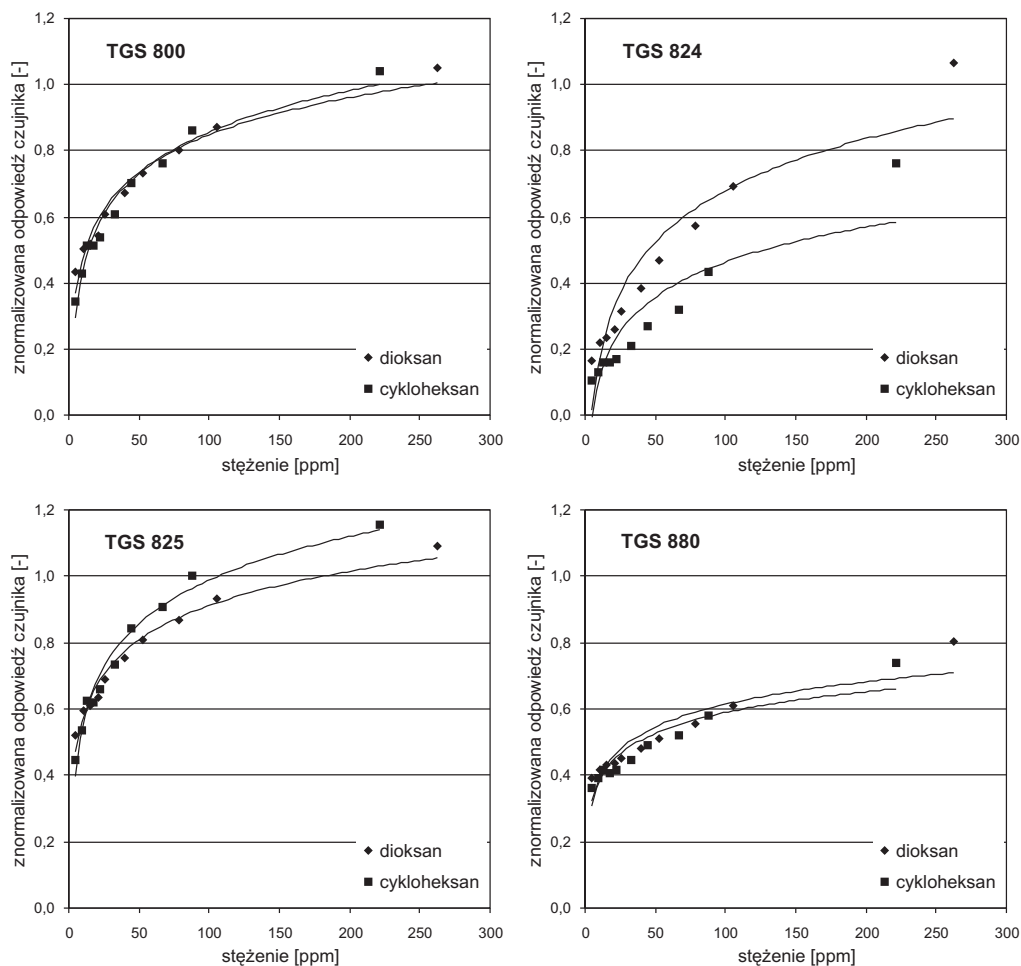
Pierwszy z wymienionych związków jest eterem heterocyklicznym. Jego cząsteczkę opisuje wzór $C_4H_8O_2$. Sześciocząłowy pierścień 1,4-dioksanu składa się z czterech grup $-CH_2$ i dwóch atomów węgla



Omawiana substancja charakteryzuje się małym momentem dipolowym, który równa się 0,45 D. Wolne pary elektronowe atomów tlenu umożliwiają jednak cząsteczkom dioksanu oddziaływanie z kationami metalu znajdującymi się na powierzchni półprzewodnika lub katalizatora. Pod względem chemicznym związek ten jest mało reaktywny, chociaż stosunkowo łatwo ulega autooksydacji.

Wartości sygnałów pomiarowych wytworzonych przez 1,4-dioksan i cykloheksan w czujnikach TGS 800, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 przedstawiono na rysunku 6.128. Wynika z nich, że jedynie czujnik TGS 824 zareagował odmiennie na wymienione substancje. W pozostałych sensorach zmiany rezystancji były podobne.

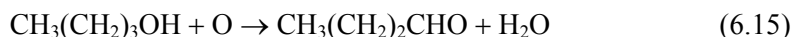
Takie odpowiedzi badanych urządzeń na 1,4-dioksan i cykloheksan można uważać za nietypowe, jeżeli jako odniesienie przyjmie się sygnały pomiarowe powstające pod wpływem związków organicznych, których molekuły miały budowę liniową i ponadto miały centra nukleofilowe. Warto przypomnieć, że na przykład alkohole i etery zawsze wywoływały większe zmiany rezystancji elementu receptorowo-przetwornikowego w porównaniu z alifatycznymi węglowodorami nasyconymi. Można więc przypuszczać, że cykliczny kształt cząsteczki 1,4-dioksanu przyczynił się do relatywnie słabego zróżnicowania odpowiedzi czujników TGS na ten związek i cykloheksan.



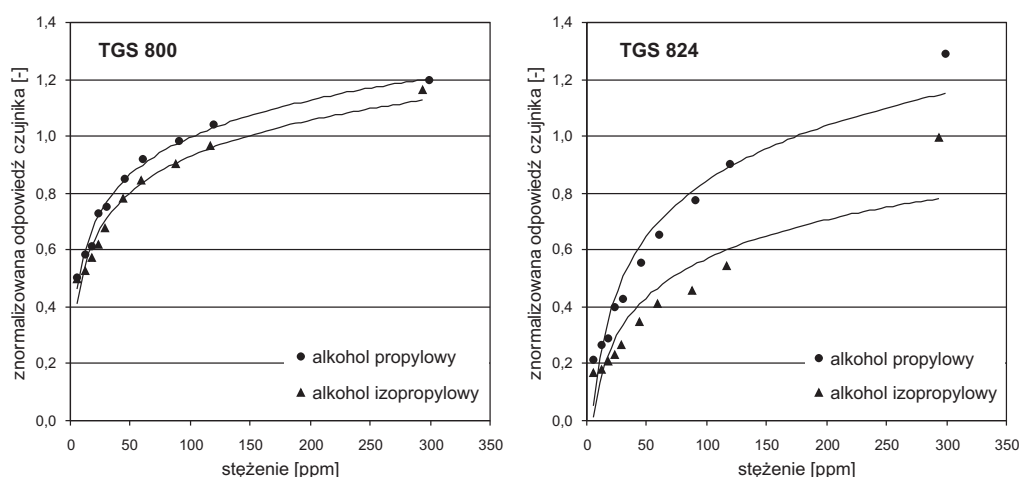
Rys. 6.128. Odpowiedzi czujników TGS 800, TGS 824, TGS 825 i TGS 880 na 1,4-dioksan i cykloheksan

Czynnikiem, który może ułatwić rozpoznawanie związków za pomocą czujników TGS jest izomeria. Wynika to nie tylko z różnic w kolejności i sposobie połączenia elektronów w cząsteczce. Ważne są również przyczyny chemiczne. Zagadnienie to przeanalizowano na przykładzie alkoholi. Cząsteczki tych substancji mogą różnić się strukturą molekuł. W pierwszorzędowej odmianie tych związków znajduje się jedno-wartościowa grupa $-\text{CH}_2\text{OH}$. Połączona jest ona z jednym łańcuchem alkilowym. W alkoholach drugorzędowych występuje dwuwartościowa grupa $-\text{CHOH}-$, która jest związana z dwoma łańcuchami węglowodorowymi. W zależności od tego, który z wymienionych układów atomów występuje w molekule, produktem pośrednim procesu utleniania jest aldehyd lub keton. Pokazują to przykładowo reakcje tlenu z propanolem

CH₃(CH₂)₂OH i izopropanolem (CH₃)₂CHOH oraz butanolem CH₃(CH₂)₃OH i izobutanolem CH₃CH₂HOHCH₃:



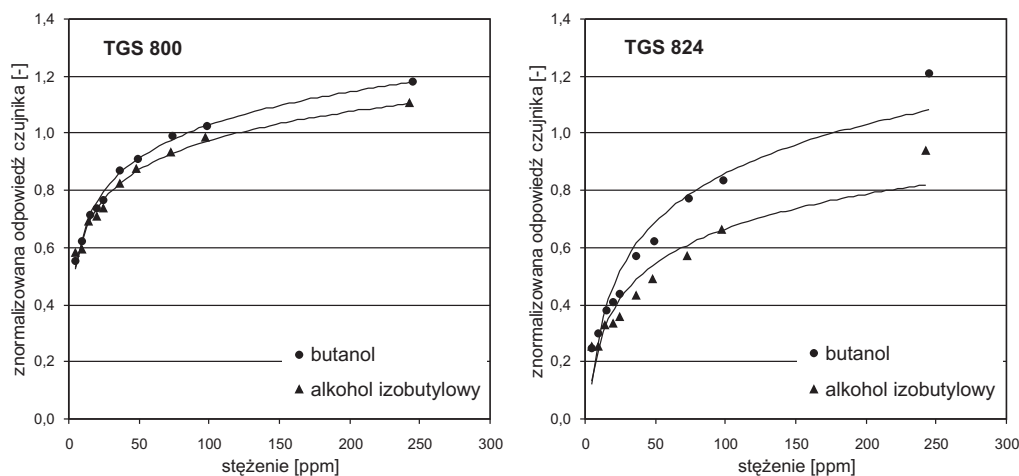
Jak zauważono wcześniej, aldehydy i ketony w odmienny sposób wpływały na rezystancję elementu receptorowo-przetwornikowego badanych sensorów, dlatego alkohole pierwszorzędowe i drugorzędowe mogły inaczej wpływać na przewodnictwo elektryczne czujników nie tylko z powodu różnic w kolejności i sposobie połączenia atomów. Badania nie potwierdziły jednak takiego przypuszczenia. Wyniki doświadczeń dowodzą, że jedynie sensor TGS 824 zareagował zdecydowanie inaczej na propanol i izopropanol oraz butanol i izobutanol. Przykładowe odpowiedzi czujników TGS 800 i TGS 824 na te związki przedstawiono na rysunkach 6.129 i 6.130.



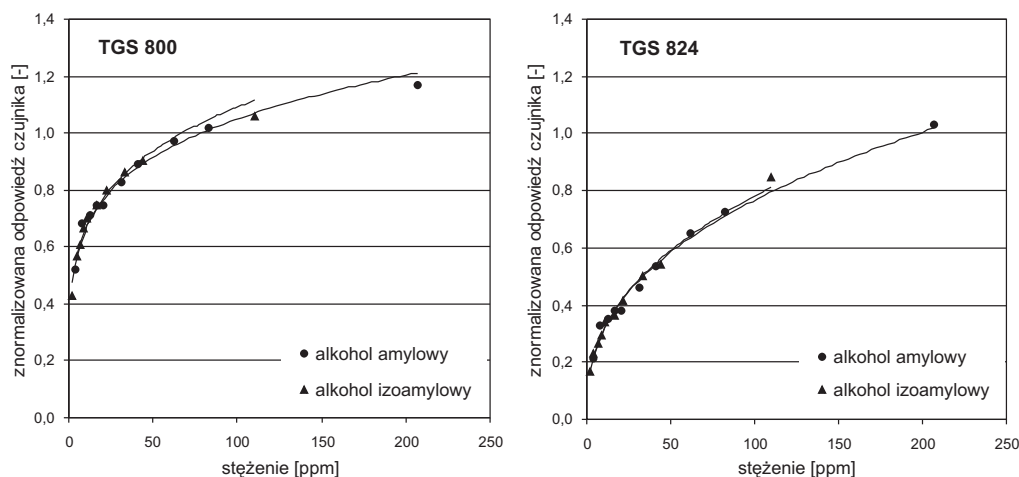
Rys. 6.129. Odpowiedzi czujników TGS 800 i TGS 824 na propanol i izopropanol

Z otrzymanych danych pomiarowych wynika jednoznacznie, że wprowadzanie alkohole pierwszorzędowe generowały większe sygnały pomiarowe niż drugorzędowe, ale różnice między nimi były minimalne.

Warto w tym miejscu nadmienić, że nawet w przypadku czujnika TGS 824 różnicowanie między sygnałami elektrycznymi od poszczególnych izomerów było małe, gdy cząsteczki oznaczanych związków były duże. Pokazują to wyniki pomiarów alkoholu amylowego i izoamylowego (rys. 6.131).



Rys. 6.130. Odpowiedzi czujników TGS 800 i TGS 824 na butanol i izobutanol

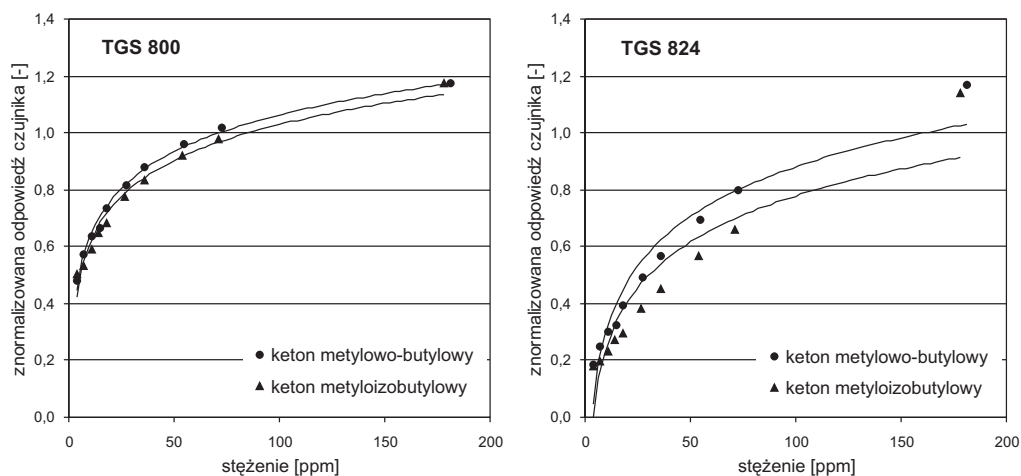


Rys. 6.131. Odpowiedzi czujników TGS 800 i TGS 824 na alkohol amyłowy i izoamyłowy

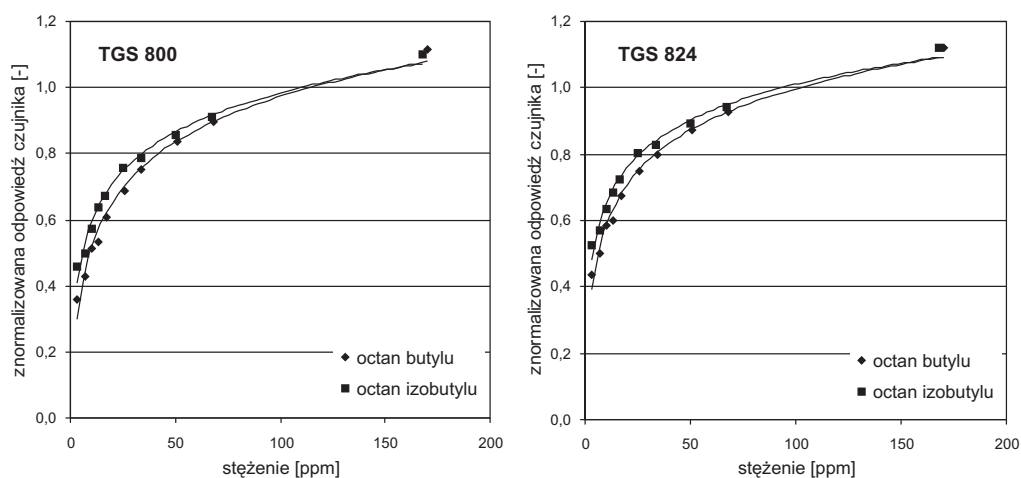
Brak selektywności wystąpił również w pomiarach izomerów ketonów i estrów. Widać to na przykładzie następujących par substancji:

- ketonu metylowo-butyłowego (2-heksanonu) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COCH}_3$ i ketonu metylowo-izobutyłowego $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$;
- octanu butylu $\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ i octanu izobutyłu $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

Jako przykładowe dane wybrano wyniki oznaczeń zmierzone czujnikami TGS 800 i TGS 824, które zaprezentowano na rysunkach 6.132 i 6.133. Charakter odpowiedzi pozostałych sensorów był podobny.



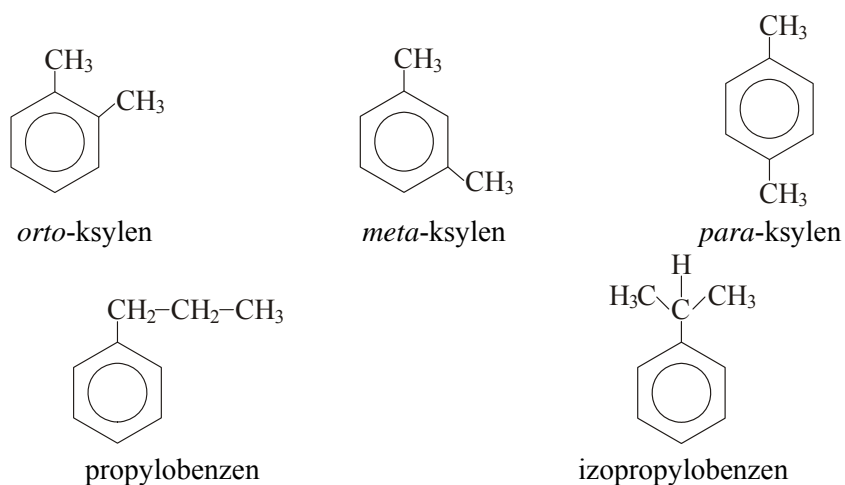
Rys. 6.132. Odpowiedzi czujników TGS 800 i TGS 824 na keton metylo-butyłowy i keton metylo-izobutyłowy



Rys. 6.133. Odpowiedzi czujników TGS 800 i TGS 824 na octan butylu i octan izobutylu

Czujniki TGS w podobny sposób reagowały także na izomery związków aromatycznych. Wniosek ten wyciągnięto na podstawie wyników oznaczeń:

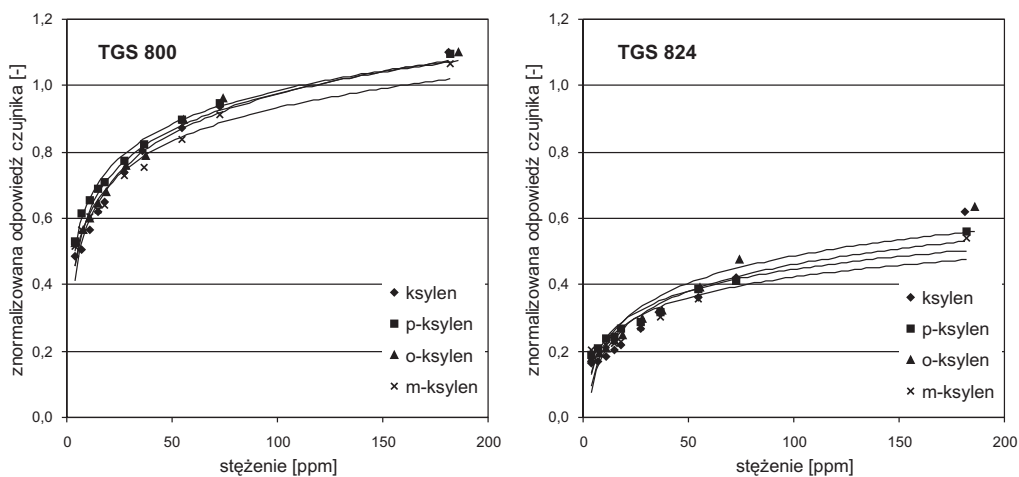
- ksylenu $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$, *orto*-ksylenu, *meta*-ksylenu i *para*-ksylenu;
- propylobenzenu $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_3\text{H}_7$ i izopropylobenzenu $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.



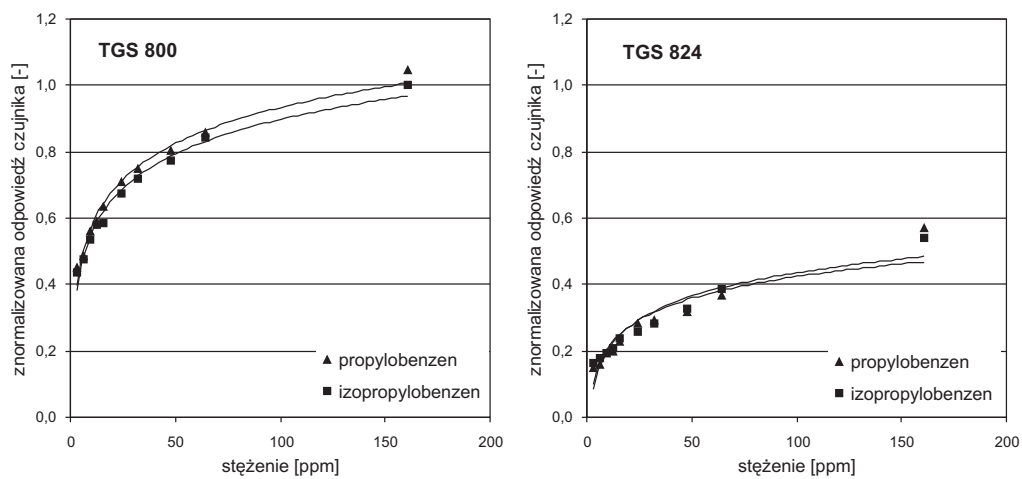
Przykładowe dane pomiarowe dla czujników TGS 800 i TGS 824 zamieszczono na rysunkach 6.134 i 6.135. Na ich podstawie zauważono, że:

- odpowiedzi sensorów w niewielkim stopniu zależały od pozycji grup metylo- wych w cząsteczce ksyleny;
- na odpowiedź badanych urządzeń nie wpływała struktura podstawnika związa- nego z pierścieniem aromatyczny propylobenzenu.

Wnioski te dodatkowo potwierdziły odpowiedzi sensorów TGS 822, TGS 825 i TGS 880.



Rys. 6.134. Odpowiedzi czujników TGS 800 i TGS 824 na ksylen, *ortho*-ksylen, *meta*-ksylen i *para*-ksylen



Rys. 6.135. Odpowiedzi czujników TGS 800 i TGS 824 na propylobenzen i izopropylobenzen

7. ANALIZA DANYCH POMIAROWYCH

Efektywność działania czujnikowych systemów pomiarowych zależy przede wszystkim od właściwości sensorów tworzących matrycę oraz od zastosowanej metody analizy danych.

Podczas wyboru narzędzia, za pomocą którego wyniki pomiarów będą opracowywane, konieczne jest określenie stopnia, w jakim odpowiedzi poszczególnych czujników na badane gazy są ze sobą powiązane. Warunek ten jest konsekwencją małej selektywności oznaczeń wykonywanych za pomocą czujników gazów. Do scharakteryzowania stopnia powiązania odpowiedzi dobrze nadają się współczynniki korelacji zdefiniowane wzorem

$$r_{jk} = \frac{\sum_{i=1}^n (R_{ij} - \bar{R}_j)(R_{ik} - \bar{R}_k)}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (R_{ij} - \bar{R}_j)^2 (R_{ik} - \bar{R}_k)^2}}, \quad (7.1)$$

w którym: r_{jk} – współczynnik korelacji, R_{ij} – wartość j cechy w i -tym pomiarze, R_{ik} – wartość k cechy w i -tym pomiarze, \bar{R}_j , \bar{R}_k – średnie arytmetyczne cech. Przez określenie cecha należy rozumieć odpowiedź czujnika na dany czynnik, tzn. związek i jego stężenie.

7.1. Korelacje między odpowiedziami czujników TGS na badane gazy

W tabelach 7.1–7.6 przedstawiono przykładowo współczynniki korelacji między odpowiedziami czujników TGS 800, TGS 822, TGS 824, TGS 825, TGS 880 na wybrane lotne związki organiczne.

Tabela 7.1. Współczynniki korelacji między odpowiedziami czujników TGS na propanol i izopropanol

| Czujnik | 800 | 822 | 824 | 825 | 880 |
|---------|-------|-------|--------|--------|--------|
| 800 | 1,000 | 0,578 | –0,611 | –0,337 | –0,003 |
| 822 | | 1,000 | –0,967 | –0,416 | 0,644 |
| 824 | | | 1,000 | 0,236 | –0,602 |
| 825 | | | | 1,000 | –0,533 |
| 880 | | | | | 1,000 |

Tabela 7.2. Współczynniki korelacji między odpowiedziami czujników TGS na propanol i alkohol allilowy

| Czujnik | 800 | 822 | 824 | 825 | 880 |
|---------|-------|-------|--------|--------|--------|
| 800 | 1,000 | 0,358 | -0,066 | 0,671 | -0,934 |
| 822 | | 1,000 | -0,918 | 0,678 | -0,549 |
| 824 | | | 1,000 | -0,482 | 0,223 |
| 825 | | | | 1,000 | -0,839 |
| 880 | | | | | 1,000 |

Tabela 7.3. Współczynniki korelacji między odpowiedziami czujników TGS na mieszaninę butanolu i benzenu

| Czujnik | 800 | 822 | 824 | 825 | 880 | 883 |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 800 | 1,000 | 0,996 | 0,953 | 0,992 | 0,874 | 0,675 |
| 822 | | 1,000 | 0,957 | 0,986 | 0,885 | 0,688 |
| 824 | | | 1,000 | 0,940 | 0,922 | 0,752 |
| 825 | | | | 1,000 | 0,874 | 0,686 |
| 880 | | | | | 1,000 | 0,930 |
| 883 | | | | | | 1,000 |

Tabela 7.4. Współczynniki korelacji między odpowiedziami czujników TGS na mieszaninę butanolu i toluenu

| Czujnik | 800 | 822 | 824 | 825 | 880 | 883 |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 800 | 1,000 | 0,999 | 0,950 | 0,998 | 0,902 | 0,740 |
| 822 | | 1,000 | 0,941 | 0,997 | 0,900 | 0,746 |
| 824 | | | 1,000 | 0,950 | 0,951 | 0,821 |
| 825 | | | | 1,000 | 0,896 | 0,737 |
| 880 | | | | | 1,000 | 0,931 |
| 883 | | | | | | 1,000 |

Tabela 7.5. Współczynniki korelacji między odpowiedziami czujników TGS na mieszaninę butanolu i ksylenu

| Czujnik | 800 | 822 | 824 | 825 | 880 | 883 |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 800 | 1,000 | 0,999 | 0,950 | 0,998 | 0,921 | 0,740 |
| 822 | | 1,000 | 0,942 | 0,997 | 0,919 | 0,742 |
| 824 | | | 1,000 | 0,952 | 0,963 | 0,835 |
| 825 | | | | 1,000 | 0,914 | 0,732 |
| 880 | | | | | 1,000 | 0,930 |
| 883 | | | | | | 1,000 |

Tabela 7.6. Współczynniki korelacji między odpowiedziami czujników TGS na mieszaninę acetonu i chloroformu

| Czujnik | 800 | 822 | 824 | 825 | 880 | 883 |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 800 | 1,000 | 0,985 | 0,974 | 0,835 | 0,879 | 0,463 |
| 822 | | 1,000 | 0,987 | 0,898 | 0,933 | 0,536 |
| 824 | | | 1,000 | 0,930 | 0,946 | 0,492 |
| 825 | | | | 1,000 | 0,963 | 0,545 |
| 880 | | | | | 1,000 | 0,674 |
| 883 | | | | | | 1,000 |

7.2. Zastosowanie sieci neuronowych w czujnikowym systemie pomiarowym

Nieliniowa zależność wielkości sygnału pomiarowego od stężenia oznaczanych związków, a także duże wartości współczynników korelacji między odpowiedziami sensorów TGS na badane mieszaniny gazów to przyczyny, z powodu których w czujnikowych systemach pomiarowych stosuje się do analizy danych metody nieparametryczne. Systemy rozmyte można wykorzystać np. do identyfikacji mieszanin lotnych związków organicznych [353–356]. Do pomiarów ilościowych szczególnie przydatne są natomiast sztuczne sieci neuronowe [357–378]. Pokazują to zamieszczone poniżej przykłady.

Do wykonania obliczeń użyto programu komputerowego NEUROTIC wersja 3.82 [379]. Umożliwił on tworzenie sieci neuronowych o różnych strukturach (do 2 warstw ukrytych i 50 neuronów w każdej warstwie). Program pozwalał zmieniać parametry uczenia sieci oraz testować otrzymane wyniki. Dzięki temu możliwe było uniknięcie przeuczenia sieci. W programie zastosowano sigmoidalną funkcję aktywacji, dlatego konieczne było przeskalowanie danych tworzących zbiór uczący i testujący tak, by ich wartości mieściły się w przedziale od 0 do 1. W tym celu zastosowano wzór (wybrany arbitralnie)

$$C_p = \frac{0,8C}{C_{\max}} + 0,1, \quad (7.2)$$

w którym: C_p – przeskalowana wartość stężenia z przedziału od 0,1 do 0,9, C – stężenie oznaczanego gazu, C_{\max} – maksymalne stężenie danego gazu, jakie występowało w badaniach.

Sieci w programie NEUROTIC uczono metodą wstecznej propagacji błędów. Zbiory uczące i testujące miały taką samą strukturę, różniły się jedynie liczbą danych. Przyjęto, że zbiór uczący powinien składać się z 2/3 danych używanych do testowania sieci. Do oceny wyników obliczeń stosowano średni błąd zakresu pomiarowego, który był wyrażony w procentach. Zgodnie z definicją wynosił on

$$\varepsilon = \frac{\sum (|C_{rz} - C_{obl}|)}{n(C_{rz\max} - C_{rz\min})} 100\%, \quad (7.3)$$

gdzie: C_{rz} – stężenie rzeczywiste gazu, C_{obl} – stężenie obliczone przez sieć, $C_{rz\max}$ – stężenie rzeczywiste maksymalne, $C_{rz\min}$ – stężenie rzeczywiste minimalne, n – liczba obliczanych stężeń.

W systemach czujnikowych sztuczne sieci neuronowe mogą być użyte do obliczeń stężenia zarówno pojedynczych związków, jak i kilku składników mieszanin występujących w powietrzu suchym lub wilgotnym. Przydatność takiej metody analizy danych można ocenić na podstawie błędów popełnianych przez sieć. W niniejszej pracy pokazano struktury sieci neuronowych oraz błędy, jakie popełniano podczas ich stosowania.

Tabela 7.7. Błędy obliczeń lotnych związków organicznych w wilgotnym powietrzu za pomocą sieci neuronowych

| Badana mieszanina gazów | Struktura sieci | Błąd zakresu pomiarowego % |
|-----------------------------------|-----------------|----------------------------|
| Butanol w wilgotnym powietrzu | 6-3-2-1 | 5,80 |
| Aceton w wilgotnym powietrzu | 6-3-2-1 | 4,55 |
| Cykloheksan w wilgotnym powietrzu | 6-50-1 | 4,20 |
| Benzen w wilgotnym powietrzu | 6-3-2-1 | 3,72 |
| Toluen w wilgotnym powietrzu | 6-50-1 | 2,70 |
| Etylobenzen w wilgotnym powietrzu | 6-3-2-1 | 4,32 |
| Ksylen w wilgotnym powietrzu | 6-50-1 | 2,30 |
| Chloroform w wilgotnym powietrzu | 6-3-2-1 | 6,59 |

Tabela 7.8. Błędy obliczeń pojedynczych alkoholi w wilgotnym powietrzu za pomocą sieci neuronowych

| Struktura sieci | Błąd zakresu pomiarowego, % | | | | |
|-----------------|-----------------------------|---------|--------|----------|---------|
| | para wodna | metanol | etanol | propanol | butanol |
| 6-6-5 | 2,18 | 6,45 | 13,01 | 12,67 | 12,44 |
| 6-10-5 | 1,92 | 6,86 | 9,10 | 9,16 | 8,61 |
| 6-15-5 | 2,31 | 4,31 | 6,11 | 6,62 | 6,69 |
| 6-30-5 | 0,91 | 3,01 | 3,20 | 3,69 | 4,77 |
| 6-10-10-5 | 1,73 | 2,90 | 3,83 | 5,32 | 6,85 |
| 6-30-30-5 | 1,48 | 3,05 | 3,60 | 6,30 | 7,13 |

Tabela 7.9. Błędy obliczeń pojedynczych alkoholi w wilgotnym powietrzu za pomocą sieci neuronowych pozbawionych wyników z czujnika wilgotności TGS 883

| Struktura sieci | Błąd zakresu pomiarowego, % | | | |
|-----------------|-----------------------------|--------|----------|---------|
| | metanol | etanol | propanol | butanol |
| 5-10-10-4 | 6,63 | 7,39 | 9,13 | 8,02 |
| 5-15-15-4 | 6,62 | 7,93 | 9,27 | 8,00 |
| 5-20-20-4 | 5,55 | 7,31 | 9,22 | 8,32 |

Tabela 7.10. Błędy obliczeń pojedynczych alkoholi w wilgotnym powietrzu za pomocą sieci neuronowych pozbawionych wyników z czujnika TGS 800

| Struktura sieci | Błąd zakresu pomiarowego, % | | | |
|-----------------|-----------------------------|--------|----------|---------|
| | metanol | etanol | propanol | butanol |
| 5-10-4 | 7,32 | 12,02 | 10,76 | 9,93 |
| 5-20-4 | 5,75 | 7,73 | 10,95 | 9,95 |
| 5-30-4 | 3,35 | 3,84 | 6,41 | 5,55 |
| 5-10-10-4 | 3,68 | 4,96 | 6,04 | 5,73 |
| 5-20-20-4 | 4,59 | 5,23 | 10,56 | 7,87 |
| 5-30-30-4 | 3,43 | 4,89 | 8,43 | 7,33 |

Jakość działania sieci neuronowych zależy w dużej mierze od liczby wykorzystywanych sensorów. Pokazują to błędy popełnione przez sieci o strukturze 6-10-10-5, 5-10-10-4 (sieć pozbawiono czujnika wilgotności TGS 883) i 5-10-10-4 (sieć pozbawiono czujnika TGS 800, którego odpowiedzi na gazy były silnie skorelowane z odpowiedziami pozostałych sensorów).

Dotychczasowe badania dowodzą, że sztuczne sieci neuronowe są szczególnie przydatne w pomiarach stężeń gazów tworzących kilkuskładnikowe mieszaniny. Przykładem na to mogą być dane zamieszczone w tabeli 7.11.

Tabela 7.11. Błędy obliczeń stężeń lotnych związków organicznych występujących w mieszaninie z suchym powietrzem

| Badana mieszanina | Struktura sieci | Oznaczany składnik | Błąd zakresu pomiarowego, % |
|------------------------------------|-----------------|--------------------|-----------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| Metanol, etanol w suchym powietrzu | 6-10-2 | metanol | 6,85 |
| | | etanol | 6,69 |
| Metanol, etanol w suchym powietrzu | 6-20-2 | metanol | 10,32 |
| | | etanol | 8,10 |
| Metanol, etanol w suchym powietrzu | 6-30-2 | metanol | 6,56 |
| | | etanol | 6,00 |

| 1 | 2 | 3 | 4 |
|--|-----------|------------|-------|
| Metanol, etanol w suchym powietrzu | 6-10-10-2 | metanol | 6,53 |
| | | etanol | 6,42 |
| Metanol, etanol w suchym powietrzu | 6-20-20-2 | metanol | 6,75 |
| | | etanol | 6,38 |
| Metanol, etanol w suchym powietrzu | 6-30-30-2 | metanol | 5,66 |
| | | etanol | 5,02 |
| Etanol, butanol w suchym powietrzu | 6-10-2 | etanol | 13,62 |
| | | butanol | 9,67 |
| Etanol, butanol w suchym powietrzu | 6-20-2 | etanol | 9,76 |
| | | butanol | 8,21 |
| Etanol, butanol w suchym powietrzu | 6-30-2 | etanol | 9,91 |
| | | butanol | 8,27 |
| Etanol, butanol w suchym powietrzu | 6-10-10-2 | etanol | 9,76 |
| | | butanol | 8,16 |
| Etanol, butanol w suchym powietrzu | 6-20-20-2 | etanol | 8,78 |
| | | butanol | 7,33 |
| Etanol, butanol w suchym powietrzu | 6-30-30-2 | etanol | 10,15 |
| | | butanol | 8,07 |
| Butanol, ksylen w suchym powietrzu | 6-10-2 | butanol | 1,84 |
| | | ksylen | 3,75 |
| Butanol, ksylen w suchym powietrzu | 6-10-10-2 | butanol | 1,05 |
| | | ksylen | 2,62 |
| Butanol, ksylen w suchym powietrzu | 6-15-15-2 | butanol | 1,94 |
| | | ksylen | 3,13 |
| Aceton, chloroform w suchym powietrzu | 6-10-2 | aceton | 4,63 |
| | | chloroform | 3,64 |
| Aceton, chloroform w suchym powietrzu | 6-10-10-2 | aceton | 3,15 |
| | | chloroform | 3,27 |
| Aceton, chloroform w suchym powietrzu | 6-20-20-2 | aceton | 2,54 |
| | | chloroform | 3,43 |
| Aceton, chloroform w suchym powietrzu | 6-25-25-2 | aceton | 2,30 |
| | | chloroform | 2,86 |
| Aceton, chloroform w suchym powietrzu | 6-30-20-2 | aceton | 3,93 |
| | | chloroform | 3,57 |

Wartości błędów popełnionych w obliczeniach stężeń lotnych związków organicznych występujących w mieszaninie z suchym powietrzu, gdy w stosowanych sieciach neuronowych nie brano pod uwagę czujnika wilgotności TGS 883, zamieszczono w tabeli 7.12.

Tabela 7.12. Błędy obliczeń lotnych związków organicznych występujących w mieszaninie z suchym powietrzem, gdy z sieci neuronowych usunięto wyniki z czujnika TGS 883

| Badana mieszanina | Struktura sieci | Oznaczany składnik | Błąd zakresu pomiarowego, % |
|---|-----------------|--------------------|-----------------------------|
| Metanol, etanol w suchym powietrzu | 5-20-2-2 | metanol | 4,73 |
| | | etanol | 6,94 |
| Metanol, etanol w suchym powietrzu | 5-7-2-2 | metanol | 5,07 |
| | | etanol | 7,05 |
| Metanol, etanol w suchym powietrzu | 5-10-2 | metanol | 7,10 |
| | | etanol | 8,62 |
| Metanol, etanol w suchym powietrzu | 5-50-2 | metanol | 6,08 |
| | | etanol | 8,52 |
| Etanol, butanol w suchym powietrzu | 5-20-2-2 | etanol | 6,82 |
| | | butanol | 9,72 |
| Etanol, butanol w suchym powietrzu | 5-7-2-2 | etanol | 6,18 |
| | | butanol | 10,03 |
| Etanol, butanol w suchym powietrzu | 5-10-2 | etanol | 4,69 |
| | | butanol | 10,19 |
| Etanol, butanol w suchym powietrzu | 5-50-2 | etanol | 5,43 |
| | | butanol | 11,17 |
| Kwas octowy, etanol w suchym powietrzu | 5-20-2-2 | kwas octowy | 8,18 |
| | | etanol | 13,5 |
| Kwas octowy, etanol w suchym powietrzu | 5-7-2-2 | kwas octowy | 8,72 |
| | | etanol | 12,37 |
| Kwas octowy, etanol w suchym powietrzu | 5-10-2 | kwas octowy | 7,24 |
| | | etanol | 11,47 |
| Kwas octowy, etanol w suchym powietrzu | 5-50-2 | kwas octowy | 6,69 |
| | | etanol | 10,99 |
| Butanol, aldehyd masłowy w suchym powietrzu | 5-20-2-2 | butanol | 7,98 |
| | | aldehyd masłowy | 11,15 |
| Butanol, aldehyd masłowy w suchym powietrzu | 5-7-2-2 | butanol | 10,63 |
| | | aldehyd masłowy | 12,70 |
| Butanol, aldehyd masłowy w suchym powietrzu | 5-10-2 | butanol | 9,68 |
| | | aldehyd masłowy | 11,24 |
| Butanol, aldehyd masłowy w suchym powietrzu | 5-50-2 | butanol | 8,48 |
| | | aldehyd masłowy | 11,43 |

Usunięcie z sieci wyników z czujników najbardziej skorelowanych (TGS 824 i TGS 880) spowodowało pogorszenie jakości obliczeń stężeń składników badanych mieszanin gazów. Pokazują to porównania wartości błędów, które zaprezentowano w tabeli 7.13.

Tabela 7.13. Błędy obliczeń stężeń acetonu i chloroformu występujących w mieszaninie z suchym powietrzem, gdy z sieci neuronowych usunięto najbardziej skorelowane wyniki z czujników TGS 824 i TGS 880

| Struktura sieci | Błąd zakresu pomiarowego, % | |
|-----------------------------------|-----------------------------|------------|
| | aceton | chloroform |
| 6-10-2 | 4,63 | 3,64 |
| 5-10-2 (bez TGS 824) | 4,77 | 3,65 |
| 4-10-2 (bez TGS 824 i TGS 880) | 5,08 | 5,08 |
| 6-20-20-2 | 2,54 | 3,43 |
| 5-20-20-2 (bez TGS 824) | 3,20 | 3,42 |
| 4-20-20-2 (bez TGS 824 i TGS 880) | 2,94 | 4,48 |
| 6-25-25-2 | 2,30 | 2,86 |
| 5-25-25-2 (bez TGS 824) | 3,08 | 3,26 |
| 4-25-25-2 (bez TGS 824 i TGS 880) | 2,95 | 4,41 |

Duże zróżnicowanie jakości pomiarów pojawiło się w przypadku mieszanin składających się z dwóch substancji organicznych oraz wilgotnego powietrza. Widać to na przykładach przedstawionych w tabelach 7.14 i 7.15.

Tabela 7.14. Błędy pomiaru stężeń lotnych związków organicznych występujących w mieszaninie z wilgotnym powietrzem

| Badana mieszanina | Struktura sieci | Oznaczany składnik | Błąd zakresu pomiarowego, % |
|---|-----------------|--------------------|-----------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| Metanol, etanol w wilgotnym powietrzu | 6-20-2-3 | metanol | 21,67 |
| | | etanol | 15,75 |
| | | para wodna | 4,82 |
| Metanol, etanol w wilgotnym powietrzu | 6-7-2-3 | metanol | 22,07 |
| | | etanol | 15,37 |
| | | para wodna | 4,29 |
| Etanol, butanol w wilgotnym powietrzu | 6-20-2-3 | etanol | 17,24 |
| | | butanol | 19,15 |
| | | para wodna | 10,46 |
| Etanol, butanol w wilgotnym powietrzu | 6-7-2-3 | etanol | 20,97 |
| | | butanol | 16,35 |
| | | para wodna | 9,77 |
| Kwas octowy, etanol w wilgotnym powietrzu | 6-20-2-3 | kwas octowy | 9,33 |
| | | etanol | 13,02 |
| | | para wodna | 2,62 |
| Kwas octowy, etanol w wilgotnym powietrzu | 6-7-2-3 | kwas octowy | 9,68 |
| | | etanol | 13,40 |
| | | para wodna | 3,89 |

| 1 | 2 | 3 | 4 |
|--|----------|-----------------|-------|
| Butanol, aldehyd masłowy w wilgotnym powietrzu | 6-20-2-3 | butanol | 11,32 |
| | | aldehyd masłowy | 14,04 |
| | | para wodna | 4,95 |
| Butanol, aldehyd masłowy w wilgotnym powietrzu | 6-7-2-3 | butanol | 13,39 |
| | | aldehyd masłowy | 16,19 |
| | | para wodna | 4,70 |

Tabela 7.15. Błędy pomiaru stężeń lotnych związków organicznych występujących w mieszaninie z wilgotnym powietrzem

| Badana mieszanina | Struktura sieci | Oznaczany składnik | Błąd zakresu pomiarowego, % |
|--|-----------------|--------------------|-----------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| Izopropanol, <i>n</i> -propanol w wilgotnym powietrzu | 6-10-3 | izopropanol | 8,74 |
| | | <i>n</i> -propanol | 8,09 |
| | | para wodna | 2,39 |
| Izopropanol, <i>n</i> -propanol w wilgotnym powietrzu | 6-20-3 | izopropanol | 3,73 |
| | | <i>n</i> -propanol | 2,44 |
| | | para wodna | 1,94 |
| Izopropanol, <i>n</i> -propanol w wilgotnym powietrzu | 6-10-10-3 | izopropanol | 3,68 |
| | | <i>n</i> -propanol | 3,07 |
| | | para wodna | 1,29 |
| Izopropanol, <i>n</i> -propanol w wilgotnym powietrzu | 6-15-15-3 | izopropanol | 6,76 |
| | | <i>n</i> -propanol | 5,51 |
| | | para wodna | 2,71 |
| Izopropanol, <i>n</i> -propanol w wilgotnym powietrzu | 6-20-20-3 | izopropanol | 1,49 |
| | | <i>n</i> -propanol | 1,24 |
| | | para wodna | 0,66 |
| Izopropanol, <i>n</i> -propanol w wilgotnym powietrzu | 6-30-30-3 | izopropanol | 2,23 |
| | | <i>n</i> -propanol | 1,84 |
| | | para wodna | 1,27 |
| Benzen, butanol w wilgotnym powietrzu | 6-30-10-3 | butanol | 9,4 |
| | | benzen | 10,8 |
| | | para wodna | 5,1 |
| Toluen, butanol w wilgotnym powietrzu | 6-30-10-3 | toluen | 3,5 |
| | | butanol | 6,4 |
| | | para wodna | 0,2 |
| Ksylen, butanol w wilgotnym powietrzu | 6-6-3-3 | ksylen | 6,8 |
| | | butanol | 7,6 |
| | | para wodna | 6,7 |

| 1 | 2 | 3 | 4 |
|--|-----------|-------------|------|
| Ksylen, toluen w wilgotnym powietrzu | 6-30-10-3 | ksylen | 10,8 |
| | | toluen | 11,1 |
| | | para wodna | 6,1 |
| Benzen, etylobenzen w wilgotnym powietrzu | 6-30-10-3 | benzen | 7,7 |
| | | etylobenzen | 7,4 |
| | | para wodna | 3,3 |
| Benzen, cykloheksan w wilgotnym powietrzu | 6-6-3-2 | benzen | 10,2 |
| | | cykloheksan | 11,5 |
| | | para wodna | 4,4 |
| Aceton, chloroform w wilgotnym powietrzu | 6-30-10-3 | aceton | 5,7 |
| | | chloroform | 8,3 |
| | | para wodna | 5,1 |

Z przedstawionych obliczeń wynika, że sieci neuronowe na podstawie sygnałów pomiarowych otrzymanych z matryc czujnikowych pozwalają z kilku- lub kilkunastoprocentowym błędem wyznaczać stężenia lotnych związków organicznych występujących w mieszaninie z suchym lub wilgotnym powietrzem.

Osiągnięte do tej pory skuteczności działania systemów, w których zastosowano matryce czujnikowe i nieparametryczne metody analizy danych spowodowały, że od pewnego czasu podejmowane są próby wykorzystania takich układów w praktyce pomiarowej [380-386].

8. PODSUMOWANIE

Analiza wyników oznaczeń lotnych związków organicznych sensorami TGS prowadzi do wniosków, które mogą stanowić podstawę działania czujnikowych systemów pomiarowych. W zastosowaniach analitycznych duże znaczenie ma stwierdzenie, że długość łańcucha alifatycznego w cząsteczkach alkanów, alkoholi, ketonów, aldehydów, kwasów karboksylowych, estrów (octanów), nitroalkanów i nitryli wpływała na odpowiedź badanych czujników na wymienione substancje. Sygnały pomiarowe generowane przez te związki zwiększały się wraz z powiększającą się liczbą atomów węgla w rodniku $-R$, gdy oznaczane cząsteczki były stosunkowo małe. Po przekroczeniu pewnej granicznej wartości, najczęściej liczba ta wynosiła 7 lub 8, odpowiedzi sensorów stawały się mniejsze wraz z rosnącą długością łańcucha alifatycznego. Ponadto zauważono, że zdolność rozpoznawania badanych związków przez czujniki TGS malała w przypadku dużych molekuł.

Podczas opracowywania koncepcji czujnikowych systemów pomiarowych warto wziąć pod uwagę wpływ właściwości grup funkcyjnych na przewodnictwo elektryczne omawianych urządzeń. Największe, a zarazem porównywalne zmiany tej wielkości wywoływały następujące ugrupowania atomów: $-OH$, $-OR$, $-COR$, $-COOH$. Przyczyniały się one do większego spadku rezystancji sensorów TGS w porównaniu z grupą $-CHO$. Najmniejsze sygnały elektryczne w elemencie receptorowo-przetwornikowym powstawały na skutek obecności w cząsteczce rodnika $-CH_3$, przy czym stwierdzenie to nie dotyczy wszystkich czujników. Analiza wyników pomiarów wykazała dodatkowo, że zwiększającej się liczbie atomów węgla w łańcuchu alifatycznym towarzyszył większy udział grupy alkilowej w tworzeniu sygnału pomiarowego. Odpowiedź czujników TGS na aldehydy, ketony, kwasy karboksylowe i estry (octany) zależała także od gęstości elektronowej na węglu karbonylowym. Omawiane sensory wykazywały większą czułość na substancje, w których ten fragment cząsteczki odznaczał się mniejszą elektrofilowością. Reguła ta znalazła dodatkowe potwierdzenie w pomiarach nitroalkanów mających grupę $-NO_2$. Z powodu następującego fragmentu cząsteczki $>N=O$, substancje te mogą być traktowane jako heteroanalogii związków karbonylowych. Aktywność grupy $-NO_2$ w procesie generowania sygnału pomiarowego była mniejsza niż $-COOH$ i nieznacznie większa niż $-COR$. Wpływ rozkładu ładunku elektrycznego w cząsteczkach badanych substancji na odpowiedź czujników zwrócił uwagę na dużą rolę właściwości podstawników w procesie powstawania sygnału pomiarowego. Wniosek ten dodatkowo uzasadniły wyniki oznaczeń halogenków alkilowych. Zmiany przewodnictwa elektrycznego generowane w elementach receptorowo-przetwornikowych stawały się mniejsze wraz ze zwiększającą się liczbą atomów chloru w cząsteczce wymienionych związków. Taka zależność była konsekwencją właściwości elektronoakceptorowych Cl oraz szybszej desorpcji HCl niż Cl_2 . Duże sygnały elektryczne powodowała też grupa nitrylowa. Można więc uważać, że silne właściwości elektronoakceptorowe grup funkcyjnych pozytywnie wpływały na czułość pomiarów.

Doświadczenia z aminami pokazały z kolei znaczący udział centrów nukleofilowych w tworzeniu odpowiedzi czujników TGS na analizowane substancje. Większy ładunek ujemny na atomie azotu w cząsteczkach tych związków powodował zwiększenie przewodnictwa elektrycznego w omawianych sensorach. Zgromadzony w tym miejscu molekuły ładunek ujemny zależał od liczby grup alkilowych wchodzących w skład aminy. Czujniki TGS były wyjątkowo czułe na tę grupę substancji.

Zupełnie inny wpływ na właściwości elektryczne badanych sensorów miał benzen. Alkohole, etery, ketony, aldehydy, octany składające się z sześciu atomów węgla, powodowały większe sygnały elektryczne niż C_6H_6 . Podobne do tego związku zmiany wywoływał jedynie węglowodór alifatyczny heksan. Przedstawiona reakcja czujników TGS na benzen jest uzasadniona właściwościami tej substancji.

Aktywacja pierścienia aromatycznego różnego rodzaju podstawnikami znalazła odbicie w odpowiedziach sensorów na pochodne C_6H_6 . Przykładem na to może być anilina. W molekułach tego związku znajduje się grupa $-NH_2$. Na skutek jej działania gęstość elektronowa w pierścieniu aniliny jest duża. Ułatwiło to utlenianie elektrofilowe wymienionej substancji na elemencie receptorowo-przetwornikowym sensora. W wyniku tej reakcji rezystancja badanych czujników TGS spadła bardziej niż w przypadku benzenu.

Do grup aktywujących pierścień aromatyczny zalicza się także rodniki alkilowe. Aktywacja nie jest jednak tak silna jak w anilinie. Znalazło to odbicie w wielkości odpowiedzi sensorów na toluen, etylobenzen i propylobenzen. Generowane przez wymienione związki alifatyczno-aromatyczne sygnały elektryczne słabo zależały od długości łańcucha alifatycznego w poszczególnych grupach alkilowych. Na odpowiedzi czujników wpływała natomiast liczba rodników $-R$ w cząsteczce. Pokazały to wyniki pomiarów benzenu, toluenu, ksylenu i mezytolenu.

Podstawnikami można nie tylko aktywować, ale także dezaktywować pierścień związku aromatycznego. Taki efekt powoduje na przykład grupa nitrowa $-NO_2$, która jest silnym akceptorem elektronów. Doświadczenia z benzenem i nitrobenzenem dowiodły, że podstawnik $-NO_2$ przyczynił się do niewielkich zmian przewodnictwa elektrycznego czujników TGS.

Właściwościami elektroakceptorowymi cechuje się również grupa nitylowa $-CN$. Jej dezaktywujący wpływ na pierścień aromatyczny jest słabszy, w porównaniu z grupą nitrową $-NO_2$. Wynikająca z tego większa gęstość elektronowa w benzenowym fragmencie cząsteczki spowodowała, że we wszystkich badanych sensorach sygnały pomiarowe wytworzone przez tolunitryl były większe od tych, które wywołał nitrotoluen.

Właściwości elektronoakceptorowe w związkach aromatycznych wykazują również atomy chloru. Ich wpływ na przewodnictwo elektryczne czujników TGS jest kombinacją kilku czynników. Z tego powodu odpowiedzi badanych sensorów na chlorobenzen różniły się znacząco. Można stąd wyciągnąć wniosek, że wyraźny wpływ dezaktywacji pierścienia aromatycznego na odpowiedź badanych sensorów występował dopiero wówczas, gdy podstawnik charakteryzował się silnymi właściwościami elektronoakceptorowymi.

Wyniki doświadczeń wykazały, że występujące w cząsteczkach analizowanych substancji wiązania podwójne mogły zmienić przewodnictwo elektryczne elementów receptorowo-przetwornikowych czujników TGS. Urządzenia te w różnym stopniu reagowały na ten czynnik. W większości sensorów, pod wpływem wiązań podwójnych, dochodziło do spadku ich rezystancji. Było to spowodowane przez dużą gęstość ładunku elektrycznego zgromadzonego na tym fragmencie molekuly. Wytworzone w ten sposób silne centrum nukleofilowe ułatwiało oddziaływanie z kationami metalu półprzewodnika. Ponadto wiązania podwójne przyczyniały się do większej aktywności chemicznej analizowanych związków nienasyconych, ponieważ były układami o większej energii, w porównaniu z wiązaniami występującymi w związkach nasyconych.

Omawiane efekty mogły być zaburzone przez właściwości zarówno powierzchni elementu receptorowo-przetwornikowego, jak i grup funkcyjnych wchodzących w skład molekuł oznaczanych substancji. Pod tym względem duże znaczenie miały także cechy produktów reakcji chemicznych zachodzących w czasie procesu pomiarowego. Przykładem na to może być Cl_2 i HCl . Substancje te tworzyły się w trakcie pomiaru trichloroetyleny i tetrachloroetyleny.

Wpływ budowy cząsteczek analizowanego związku na sygnały pomiarowe nie był jednakowy we wszystkich czujnikach TGS. Pokazują to wyniki pomiarów heksanu i cykloheksanu. Wymienione substancje różniły się przede wszystkim łańcuchową i cykliczną budową molekuł. W omawianych sensorach cykloheksan – w porównaniu z heksanem – mógł wywoływać sygnały większe lub takie same. Warto nadmienić, że na zmiany przewodnictwa elektrycznego sensorów, które wynikały z budowy cząsteczek, mogły nakładać się efekty spowodowane na przykład właściwościami wiązań podwójnych lub grup funkcyjnych.

Na podstawie wykonanych doświadczeń nie stwierdzono, aby izomeria w znaczącym stopniu wpływała na sygnały elektryczne generowane w sensorach.

Wywołane przez właściwości molekuł różnice w odpowiedziach czujników na analizowane substancje były na tyle znaczące, że zostały wykorzystane do ilościowych i jakościowych pomiarów. Wyniki badań dowiodły, że utworzony z matrycy czujników TGS i sieci neuronowej system pomiarowy pozwalał identyfikować oraz wyznaczać stężenia lotnych związków organicznych występujących w mieszaninie z suchym lub wilgotnym powietrzem z kilku- lub kilkunastoprocentowym błędem. Tak skonstruowany układ może się stać podstawą do rozwoju nowego rodzaju instrumentów analitycznych.

9. WNIOSKI KOŃCOWE

Informacje o lotnych związkach organicznych w powietrzu i gazach odlotowych mają podstawowe znaczenie dla ochrony środowiska, kontroli procesów technologicznych, bezpieczeństwa i higieny pracy. Stosowane obecnie metody i techniki analityczne nie zawsze spełniają wymagania wynikające z praktyki pomiarowej. Szczególnie jest odczuwalny brak względnie tanich i prostych w użytkowaniu przyrządów umożliwiających analizy jakościowe i ilościowe kilkuskładnikowych mieszanin gazów w trybie on-line lub in situ. Liczne opracowania specjalistyczne dowodzą, że technika sensorowa może znaleźć duże zastosowanie w tego rodzaju instrumentach.

W pomiarach lotnych związków organicznych używa się różnych rodzajów czujników gazów, wśród których ważne miejsce zajmują rezystory czułe chemicznie. W początkowej części pracy wykazano, na podstawie doniesień literaturowych, że mechanizm działania tych sensorów zależy od wielu czynników. Pokazano na licznych przykładach, w jaki sposób materiałami, cechami fizycznymi elementu receptorowo-przetwornikowego, technologią i trybem pracy można wpływać na właściwości pomiarowe omawianych urządzeń. Rozważania te miały udowodnić, że możliwe jest wytwarzanie rezystancyjnych czujników gazów, które różnie reagują na lotne związki organiczne. Przedstawiono też metody pozwalające zastosować zestaw tak działających sensorów do pomiarów gazów tworzących kilkuskładnikowe mieszaniny.

W pracy autor nie zajmował się doskonaleniem czynników, które wpływają na pracę rezystorów czułych chemicznie. Głównym celem badań było poznanie cech lotnych związków organicznych decydujących o wielkości sygnałów pomiarowych generowanych w sensorach. Innymi słowy – czujniki traktowano jako standardowe, charakteryzujące się stałymi parametrami elementy układu pomiarowego, które można dobierać i zmieniać w zależności od postawionych zadań. Znajomość wyżej wymienionych cech jest niezbędna do projektowania i optymalizacji pracy czujnikowych systemów pomiarowych.

Do realizacji tak sformułowanego celu badawczego konieczne było zbudowanie aparatury do przygotowywania wzorcowych mieszanin gazów oraz do pomiaru odpowiedzi czujników na analizowane substancje. Należało też opracować stosowne procedury pomiarowe. Zaprezentowany w tej pracy układ umożliwiał pomiar stężenia lotnych związków organicznych z kilkuprocentowym błędem.

W badaniach stosowano czujniki pochodzące od jednego producenta. Wyciągnięte wnioski można jednak uogólnić na inne chemicznie czułe rezystory, ponieważ do ich produkcji stosowane są takie same lub podobne materiały i technologie.

Wykonana w tej pracy analiza wyników pomiarów doprowadziła do interesujących stwierdzeń. Przede wszystkim zauważono, że czujniki działały nieselektywnie, ale – w przeciwieństwie np. do detektorów płomieniowo-jonizacyjnych – ich odpowiedzi na poszczególne substancje się różniły. Było to możliwe, ponieważ sygnały pomiarowe zależały np. od właściwości grup funkcyjnych wchodzących w skład cząsteczek

badanego związku. Szczególne znaczenie miały takie cechy, jak: właściwości elektroakceptorowe lub elektronodonorowe, długość łańcucha alifatycznego, moc centrów nukleofilowych i elektrofilowych, chemiczna aktywność podstawników. Wbrew oczekiwaniom nie można było jednoznacznie powiązać odpowiedzi czujników z polaryzacją molekuł (momentem dipolowym). Sygnały pomiarowe zależały również od wiązań występujących w cząsteczkach badanych substancji, a także od ich budowy.

W pracy wykazano, że zróżnicowanie odpowiedzi badanych czujników na lotne związki organiczne było na tyle istotne, że mogło być wykorzystane w pomiarach tych substancji, gdy występowały one w kilkuskładnikowych mieszaninach. Do tego rodzaju oznaczeń konieczne było wykonanie odpowiedniej analizy danych pomiarowych. Funkcję tę dobrze wypełniły sieci neuronowe, które pozwoliły obliczyć stężenie lotnych związków organicznych z kilku- lub kilkunastoprocentowym błędem.

Wnioski płynące z przedstawionych badań stanowią podstawę do opracowania czujnikowych systemów pomiarowych. Instrumenty te znajdują powszechne zastosowanie w pomiarach zanieczyszczeń powietrza oraz w analityce procesowej.

LITERATURA

- [1] Szczurek A., *Automatyczne systemy pomiarów zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego. Monitoring zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego*, materiały seminarium naukowego PIOŚ i WSP Opole, PIOŚ, Warszawa 1993, 37–59.
- [2] Szczurek A., *Zintegrowany system pomiarowy do oceny wielkości emisji zanieczyszczeń powietrza. Ocena wielkości emisji zanieczyszczeń powietrza*, materiały I sympozjum POL-IMIS '95, Szklarska Poręba 1995, 107–115.
- [3] Szczurek A., *Ocena aktualnego stanu i tendencji rozwojowych w pomiarach emisji gazowych zanieczyszczeń powietrza*, materiały z seminarium naukowo-technicznego pt. Techniczne i ekonomiczne aspekty pomiarów emisji. Emisja '97, Wrocław 1997, 59–74.
- [4] Szczurek A., *The-state-of-the art for automatic measuring systems used in the monitoring of air pollutants*, Environ. Prot. Eng., 1996, Vol. 22, 29–37.
- [5] Szczurek A., Maciejewska M., Zwoździak J., *Pomiar i obróbka danych jako źródło informacji o stanie zanieczyszczenia powietrza*, Człowiek–środowisko–zagrożenie, Oficyna Wydawnicza PWr., Wrocław 2002, 127–134.
- [6] Szczurek A., Zwoździak J., *The possibilities of gas sensor applications for the environmental protection*, Workshop on Thick and Thin Film Sensors and their Application in Ecology (TTFS'84 Workshop) Szklarska Poręba 1994, Wrocław Tech. Univ., Inst. Electron. Technol., Wrocław 1994, 120–130.
- [7] Szczurek A., *Czujniki elektrochemiczne w pomiarach składników spalin*, EkoTechnika 1997, Vol. 4, 22–24.
- [8] Szczurek A., *Czujniki gazów w ochronie powietrza atmosferycznego*, EkoTechnika 1997, Vol. 3, 30–32.
- [9] Szczurek A., *Czujnikowe analizatory składu spalin*, EkoTechnika 1998, Vol. 1, 23–25.
- [10] Brattain W.H., Bardeen J., *Surface properties of germanium*, Bell. Syst. Tech. J., 1953, Vol. 1, 1.
- [11] Morrison S.J., *Changes of surface conductivity of germanium with ambient*, J. Phys. Chem., 1953, Vol. 57, 860–863.
- [12] Seiyama T., Kato A., Fujushi K., Nagatani M., *A new detector for gaseous components using semi-conductive thin films*, Anal. Chem., 1962, Vol. 34, 1502f.
- [13] Taguchi N., Japanese Patent 45-38200.
- [14] Taguchi N., Japanese Patent 47-38840.
- [15] Taguchi N., US Patent 3 644 795.
- [16] Kamp B., Merkle R., Maier J., *Chemical diffusion of oxygen in tin dioxide*, Sens. Actuators B, 2001, Vol. 77, 534–542.
- [17] Sakai G., Matsunaga N., Shimanoe K., Yamazoe N., *Theory of gas-diffusion controlled sensitivity for thin film semiconductor gas sensor*, Sens. Actuators B, 2001, Vol. 80, 125–131.
- [18] Lu H., Ma W., Gao J., Li J., *Diffusion-reaction theory for conductance response in metal oxide gas sensing thin films*, Sens. Actuators B, 2000, Vol. 66, 28–231.
- [19] Gardner J.W., *A non-linear diffusion-reaction model of electrical conduction in semiconductor gas sensors*, Sens. Actuators B, 1990, Vol. 1, 166–170.
- [20] Wojaś J., *Fizyka powierzchni półprzewodników*, Akademicka Oficyna Wydawnicza PLJ, Warszawa 1995.
- [21] Chambon L., Pauly A., Germain J.P., Maleysson C., Demarne V., Grisel A., *A model for the responses of Nb₂O₅ sensors to CO and NH₃ gases*, Sens. Actuators B, 1997, Vol. 43, 60–64.
- [22] Kissine V.V., Sysoev V.V., Voroshilov S.A., *Conductivity of SnO₂ thin films in the presence of surface adsorbed species*, Sens. Actuators B, 2001, Vol. 79, 163–170.
- [23] Sberveglieri G., Faglia G., Groppelli S., Nelli P., Taroni A., *A novel PVD technique for the preparation of SnO₂ thin films as C₂H₅OH sensors*, Sens. Actuators B, 1997, Vol. 7, 721–726.
- [24] Sberveglieri G., *Recent developments in semiconducting thin-film gas sensors*, Sens. Actuators B, 1995, Vol. 23, 103–109.

- [25] Xu Y., Zhou X., Sorensen O.T., *Oxygen sensors based on semiconducting metal oxides: an overview*, Sens. Actuators B, 2000, Vol. 65, 2–4.
- [26] Szuber J., Czempik G., Larciprete R., Adamowicz B., *The comparative XPS and PYS studies of SnO₂ thin films prepared by L-CVD technique and exposed to oxygen and hydrogen*, Sens. Actuators B, 2000, Vol. 70, 177–181.
- [27] Fleischer M., Meixner H., *Electron mobility in single and polycrystalline Ga₂O₃*, J. Appl. Phys., 1993, Vol. 74, 300–305.
- [28] Hoefler U., Frank J., Fleischer M., *High temperature Ga₂O₃-gas sensors and SnO₂-gas sensors: a comparison*, Sens. Actuators B, 2001, Vol. 78, 6–11.
- [29] Fleischer M., Meixner H., *Fast gas sensors based on metal oxides which are stable at high temperatures*, Sens. Actuators B, 1997, Vol. 43, 1–10.
- [30] Brynzari V., Korotchenkov G., Dmitriev S., *Simulation of thin film gas sensors kinetics*, Sens. Actuators B, 1999, Vol. 61, 143–153.
- [31] Korotchenkov G., Brynzari V., Dmitriev S., *Electrical behavior of SnO₂ thin films in humid atmosphere*, Sens. Actuators B, 1999, Vol. 54, 197–201.
- [32] Martinelli G., Carrota M.C., *Thick-film gas sensors*, Sens. Actuators B, 1995, Vol. 23, 157–161.
- [33] Pohle R., Fleischer M., Meixner H., *In situ infrared emission spectroscopic study of the adsorption of H₂O and hydrogen-containing gases on Ga₂O₃ gas sensors*, Sens. Actuators B, 2000, Vol. 68, 151–156.
- [34] Caldararu M., Sprinceana D., Popa V.T., Ionescu N.I., *Surface dynamics in tin dioxide-containing catalysts II. Competition between water and oxygen adsorption on polycrystalline tin dioxide*, Sens. Actuators B, 1996, Vol. 30, 35–41.
- [35] Yamazoe N., Fuchigami J., Kishikawa, *Interactions of tin oxide surface with O₂, H₂O and H₂*, Surf. Sci. 1979, Vol. 86, 334–335.
- [36] Heiland G., Kohl D., *Physical and chemical aspects of oxidic semiconductor gas sensors*, Chemical Sensor Technology, Vol. 1, Elsevier, Amsterdam 1988, 15–38.
- [37] Pelino M., Cantalini C., Sun H.-T., Faccio M., *Silica effect on α -Fe₂O₃ humidity sensor*, Sens. Actuators B, 1998, Vol. 46, 186–193.
- [38] Ghiotti G., Chiorino A., Martinelli G., Carrota M.C., *Moisture effects on pure and Pd-doped SnO₂ thick films analysed by FTIR spectroscopy and conductance measurements*, Sens. Actuators B, 1995, Vol. 24–25, 520–524.
- [39] Reti F., Fleischer M., Meixner H., Giber J., *Influence of water on the coadsorption of oxidizing and reducing gases on the β -Ga₂O₃ surface*, Sens. Actuators B, 1994, Vol. 18–19, 138–142.
- [40] Reti F., Fleischer M., Gerblinger J., Lampe U., Varhegyi E.B., Perczel I.V., Meixner H., Giber J., *Comparison of the water effect on the resistance of different semiconducting metal oxides*, Sens. Actuators B, 1995, Vol. 26–27, 103–107.
- [41] Kohl D., Ochs Th., Geyer W., Fleischer M., Meixner H., *Adsorption and decomposition of methane on gallium oxide films*, Sens. Actuators B, 1999, Vol. 59, 140–145.
- [42] Berger F., Fromm M., Chambaudet A., Planade R., *Tin dioxide-based gas sensors for SO₂ detection: a chemical interpretation of the increase in sensitivity obtained after a primary detection*, Sens. Actuators B, 1997, Vol. 45, 175–181.
- [43] Kocemba I., *Rola adsorpcji i katalizy w detekcji gazów przy użyciu półprzewodnikowych czujników gazowych. I. Mechanizm działania i preparatyka czujników rezystancyjnych*, Wiadomości Chemiczne, 1999, Vol. 53, 250–270.
- [44] Toda K., Ochi K., Sanemasa I., *NO- sensing properties of Au thin film*, Sens. Actuators B, 1996, Vol. 32, 15–18.
- [45] Vassilev L., Vulchev V., Ljutov L., Russev S., *Sensitivity of silver films to H₂S contamination: ellipsometric and conductivity studies*, Sens. Actuators B, 1995, Vol. 28, 223–226.
- [46] Kolesar E.S., Walser R.M., *Organophosphorous compound detection with a supported copper + cuprous oxide island film. I. Gas sensitive film physical characteristics and direct current studies*, Anal. Chem., 1988, Vol. 60, 1731.

- [47] Tsiulanu D., Marian S., Miron V., Liess H.-D., *High sensitive tellurium based NO₂ gas sensor*, Sens. Actuators B, 2001, Vol. 73, 35–39.
- [48] Tsiulanu D., Marian S., Liess H.-D., *Sensing properties of tellurium based thin films to propylamine and carbon oxide*, Sens. Actuators B, 2002, Vol. 85, 232–238.
- [49] Cheng Y.-T., Li Y., Lisi D., Wang W.M., *Preparation and characterization of Pd/Ni thin films for hydrogen sensing*, Sens. Actuators B, 1996, Vol. 30, 11–16.
- [50] Łukaszewicz J.P., Siedlewski J., *Semiconducting carbons for water, ethanol and methanol vapour sensing*, Sens. Actuators, 1988, Vol. 14, 233.
- [51] Łukaszewicz J.P., Panas M., Siedlewski J., *Sodium-doped carbon films for humidity sensor construction*, Sens. Actuators B, 1996, Vol. 42, 221–226.
- [52] Łukaszewicz J.P., *Carbon-film-based humidity sensor containing sodium or potassium. Recovery effect*, Sens. Actuators B, 1999, Vol. 60, 184–190.
- [53] Miremadi B.K., Colbow K., *A hydrogen selective gas sensor from highly oriented films of carbon, obtained by fracturing charcoal*, Sens. Actuators B, 1998, Vol. 46, 30–34.
- [54] Varghese O.K., Kichambre P.D., Gong D., Ong R.G., Dickey E.C., Grimes C.A., *Gas sensing characteristics of multi-wall carbon nanotubes*, Sens. Actuators B, 2001, Vol. 81, 32–41.
- [55] Williams D.E., *Semiconducting oxides as gas-sensitive resistors*, Sens. Actuators B, 1999, Vol. 57, 1–16.
- [56] Aoucher M., Mohammed-Brahim T., Bodin C., Mencaraglia D., *Oxygen adsorption-desorption effect on the electrical properties of α -Si:H layers*, Sens. Actuators B, 1995, Vol. 26–27, 113–115.
- [57] Barratto C., Faglia G., Comini E., Sberveglieri G., Taroni A., La Ferrara V., Quercia L., Di Francia G., *A novel porous silicon sensor for detection of sub-ppm NO₂ concentrations*, Sens. Actuators B, 2001, Vol. 77, 62–66.
- [58] Barratto C., Comini E., Faglia G., Sberveglieri G., Di Francia G., De Filippo F., La Ferrara V., Quercia L., Lancellotti L., *Gas detection with a porous silicon based sensor*, Sens. Actuators B, 2000, Vol. 65, 257–259.
- [59] Innocenzi P., Martucci A., Guglielmi M., Bearzotti A., Traversa E., *Electrical and structural characterisation of mesoporous silica thin films as humidity sensors*, Sens. Actuators B, 2001, Vol. 76, 299–303.
- [60] Brouse T., Schleich D.M., *Sprayed and thermally evaporated SnO₂ thin films for ethanol sensors*, Sens. Actuators B, 1996, Vol. 31, 77–79.
- [61] Varghese O.K., Malhotra L.K., Sharma G.L., *High ethanol sensitivity in sol-gel derived SnO₂ thin films*, Sens. Actuators B, 1999, Vol. 55, 161–165.
- [62] Korotchenkov G., Dmitriev S.V., Brynzari V.I., *Process development for low cost and low power consuming SnO₂ thin film gas sensors (TFGS)*, Sens. Actuators B, 1999, Vol. 54, 202–209.
- [63] Brown J.R., Haycock P.W., Smith L.M., Jones A.C., Williams E.W., *Response behaviour of tin oxide thin film gas sensors grown by MOCVD*, Sens. Actuators B, 2000, Vol. 63, 109–114.
- [64] Mochida T., Kikuchi K., Kondo T., Ueno H., Matsuura Y., *Highly sensitive and selective H₂S gas sensor from r.f. sputtered SnO₂ thin film*, Sens. Actuators B, 1995, Vol. 24–25, 433–437.
- [65] Lee S.W., Tsai P., Chen H., *H₂ sensing behavior of MOCVD-derived SnO₂ thin films*, Sens. Actuators B, 1997, Vol. 41, 55–61.
- [66] Wilson A., Wright J.D., Murphy J.J., Stroud M.A.M., Thorpe S.C., *Sol-gel materials for gas sensing application*, Sens. Actuators B, 1994, Vol. 18–19, 506–510.
- [67] Leo G., Rella R., Siciliano P., Capone S., Alonso J.C., Pankov V., Ortiz A., *Sprayed SnO₂ thin films for NO₂ sensors*, Sens. Actuators B, 1999, Vol. 58, 370–374.
- [68] Lim I.-S., Jang G.-E., Kim Ch.K., Yoon D.-H., *Fabrication and gas sensing characteristics of pure and Pt-doped γ -Fe₂O₃ thin film*, Sens. Actuators B, 2001, Vol. 77, 215–220.
- [69] Poghosian A.S., Abovian H.V., Aroutiounian V.M., *Selective petrol vapour sensor based on an Fe₂O₃ thin film*, Sens. Actuators B, 1994, Vol. 18–19, 155–157.
- [70] Gouma P.I., Mills M.J., Sandhage K.H., *Fabrication of free-standing titania-based gas sensors by the oxidation of metallic titanium foils*, J. Am. Ceram. Soc., 2000, Vol. 83, 1007–1009.

- [71] Tang H., Prasad K., Sanjines R., Levy F., *TiO₂ anatase thin films as gas sensors*, Sens. Actuators B, 1995, Vol. 26–27, 71–75.
- [72] Cantalini C., Wlodarski W., Li Y., Passacantando M., Santucci S., Comini E., Faglia G., Sberveglieri G., *Investigation on the O₃ sensitivity properties of WO₃ thin films prepared by sol-gel, thermal evaporation and r.f. sputtering techniques*, Sens. Actuators B, 2000, Vol. 64, 182–188.
- [73] Qu W., Wlodarski W., *A thin-film sensing element for ozone, humidity and temperature*, Sens. Actuators B, 2000, Vol. 64, 42–48.
- [74] Aguir K., Lemire C., Lollman D.B.B., *Electrical properties of reactively sputtered WO₃ thin films as ozone gas sensor*, Sens. Actuators B, 2002, Vol. 84, 1–5.
- [75] Bender F., Kim C., Mlsna T., Vetelino J.F., *Characterization of a WO₃ thin film chlorine sensor*, Sens. Actuators B, 2001, Vol. 77, 281–286.
- [76] Sberveglieri G., Depero L., Groppelli S., Nelli P., *WO₃ sputtered thin films for NO_x monitoring*, Sens. Actuators B, 1995, Vol. 26–27, 89–92.
- [77] Cantalini C., Pelino M., Sun H.T., Faccio M., Santucci S., Lozzi L., Passacantando M., *Cross sensitivity and stability of NO₂ sensors from WO₃ thin film*, Sens. Actuators B, 1996, Vol. 35–36, 112–118.
- [78] 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*, Sens. Actuators B, 1996, Vol. 31, 81–87.
- [79] Penza M., Tagliente M.A., Mirengi L., Gerardi C., Martucci C., Cassano G., *Tungsten trioxide (WO₃) sputtered thin films for a NO_x gas sensor*, Sens. Actuators B, 1998, Vol. 50, 9–18.
- [80] Kim T.S., Kim Y.B., Yoo K.S., Sung G.S., Jung H.J., *Sensing characteristics of dc reactive sputtered WO₃ thin films as an NO_x gas sensor*, Sens. Actuators B, 2000, Vol. 62, 102–108.
- [81] Royster T.L. Jr., Chatterjee D., Paz-Pujalt G.R., Marrese C.A., *Fabrication and evaluation of thin-film solid-state sensors for hydrogen sulfide detection*, Sens. Actuators B, 1998, Vol. 53, 155–162.
- [82] Mutschall D., Holzner K., Obermeier E., *Sputtered molybdenum oxide thin films for NH₃ detection*, Sens. Actuators B, 1996, Vol. 35–36, 320–324.
- [83] Imawan C., Steffes H., Solzbacher F., Obermeier E., *A new preparation method for sputtered MoO₃ multilayers for the application in gas sensors*, Sens. Actuators B, 2001, Vol. 78, 119–125.
- [84] Comini E., Faglia G., Sberveglieri G., Cantalini C., Passacantando M., Santucci S., Li Y., Wlodarski W., Qu W., *Carbon monoxide response of molybdenum oxide thin films deposited by different techniques*, Sens. Actuators B, 2000, Vol. 68, 168–174.
- [85] Ferroni M., Guidi V., Martinelli G., Sacerdoti M., Nelli P., Sberveglieri G., *MoO₃-based sputtered thin films for fast NO₂ detection*, Sens. Actuators B, 1998, Vol. 48, 285–298.
- [86] Chung W.-N., Sakai G., Shimanoe K., Miura N., Lee D.-D., Yamazoe N., *Preparation of indium oxide thin film by spin-coating method and its gas sensing properties*, Sens. Actuators B, 1998, Vol. 46, 139–145.
- [87] Epifani M., Capone S., Rella R., Siciliano P., Vasanelli L., *In₂O₃ thin films obtained through a chemical complexation based sol-gel process and their application as gas sensor devices*, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2003, Vol. 26, 741–744.
- [88] Cantalini C., Wlodarski W., Sun H.T., Atashbar M.Z., Passacantando M., Santucci S., *NO₂ response of In₂O₃ thin film gas sensors prepared by sol-gel and vacuum thermal evaporation techniques*, Sens. Actuators B, 2000, Vol. 65, 101–104.
- [89] Lampe U., Fleischer M., Meixner H., *Lambda measurement with Ga₂O₃*, Sens. Actuators B, 1994, Vol. 17, 187–196.
- [90] Fleischer M., Meixner H., *A selective CH₄ sensor using semiconducting Ga₂O₃ thin films based on temperature switching of multigas reactions*, Sens. Actuators B, 1995, Vol. 24–25, 544–547.
- [91] Fleischer M., Meixner H., *Sensitive, selective and stable CH₄ detection using semiconducting Ga₂O₃ thin films*, Sens. Actuators B, 1995, Vol. 26–27, 81–84.
- [92] Gerblinger J., Lohwasser W., Lampe U., Meixner H., *High temperature oxygen sensor based on sputtered cerium oxide*, Sens. Actuators B, 1995, Vol. 26–27, 93–96.

- [93] Bene R., Perczel I.V., Reti F., Meyer F.A., Fleischer M., Meixner H., *Chemical reaction in the detection of acetone and NO by a CeO₂ thin film*, Sens. Actuators B, 2000, Vol. 71, 36–41.
- [94] Tsang S.Ch., Bulpitt C., *Rare earth oxide sensors for ethanol analysis*, Sens. Actuators B, 1998, Vol. 52, 226–235.
- [95] Kohli A., Wang C.C., Akbar S.A., *Niobium pentoxide as a lean-range oxygen sensor*, Sens. Actuators B, 1999, Vol. 56, 121–128.
- [96] Lampe U., Gerblinger J., Meixner H., *Lambda detection within-film metal oxides using synthetic exhaust gas mixtures*, Sens. Actuators B, 1994, Vol. 18–19, 132–137.
- [97] Lampe U., Gerblinger J., Meixner H., *Carbon-monoxide sensors based on thin films of BaSnO₃*, Sens. Actuators B, 1995, Vol. 24–25, 657–660.
- [98] Lampe U., Gerblinger J., Meixner H., *Nitrogen oxide sensors based on thin films of BaSnO₃*, Sens. Actuators B, 1995, Vol. 26–27, 97–98.
- [99] Ostrick B., Lampe U., Gerblinger J., Meixner H., *Preparation of stoichiometric barium stannate thin films: Hall measurements and gas sensitivities*, Sens. Actuators B, 1997, Vol. 44, 601–606.
- [100] Tao S., Gao F., Liu X., Sorensen O.T., *Ethanol-sensing characteristics of barium stannate prepared by chemical precipitation*, Sens. Actuators B, 2000, Vol. 71, 223–227.
- [101] Gopal Reddy C.V., Manorama S.V., Rao V.J., *Preparation and characterization of barium stannate: application as a liquefied petroleum gas sensor*, Journal of Materials: Materials in Electronics, 2001, Vol. 12, 137–142.
- [102] Traversa E., Matsushima S., Okada G., Sadaoka Y., Sakai Y., Watanabe K., *NO₂ sensitive LaFeO₃ thin films prepared by r.f. sputtering*, Sens. Actuators B, 1995, Vol. 24–25, 661–664.
- [103] Carotta M.C., Butturi M.A., Martinelli G., Sadaoka Y., Nunziante P., Traversa E., *Microstructural evolution of nanosized LaFeO₃ powders from the thermal decomposition of a cyano-complex for thick film gas sensors*, Sens. Actuators B, 1997, Vol. 44, 590–594.
- [104] Martinelli G., Carotta M.C., Ferroni M., Sadaoka Y., Traversa E., *Screen-printed perovskite-type thick films as gas sensors for environmental monitoring*, Sens. Actuators B, 1999, Vol. 55, 99–110.
- [105] Carotta M.C., Martinelli G., Sadaoka Y., Nunziante P., Traversa E., *Gas-sensitive electrical properties of perovskite-type SmFeO₃ thick films*, Sens. Actuators B, 1998, Vol. 48, 270–276.
- [106] Poghosian A.S., Abovian H.V., Avakian P.B., Mkrtchian S.H., Haroutunian V.M., *Bismuth ferrites: new materials for semiconductor gas sensors*, Sens. Actuators B, 1991, Vol. 4, 545–549.
- [107] Xuchen L., Tingxian X., Xianghong D., *Preparation and characterization of LaNiO₃ A/F ratio-sensitive thin film by sol-gel process based on amorphous citrate precursors*, Sens. Actuators B, 2000, Vol. 67, 24–28.
- [108] Chiang Y., Wang C.C., Akbar S.A., *Calcium zirconate for the monitoring of hydrocarbons*, Sens. Actuators B, 1998, Vol. 46, 208–212.
- [109] Gopal Reddy C.V., Manorama S.V., Rao V.J., *Preparation and characterization of ferrites as gas sensor materials*, Journal of Materials Science Letters, 2000, Vol. 19, 775–778.
- [110] Chen N.-S., Yang X.-J., Liu E.-S., Huang J.-L., *Reducing gas-sensing properties of ferrite compounds MFe₂O₄ (M = Cu, Zn, Cd, Mg)*, Sens. Actuators B, 2000, Vol. 66, 178–180.
- [111] Gopal Reddy C.V., Manorama S.V., Rao V.J., *Semiconducting gas sensor for chlorine based on inverse spinel nickel ferrite*, Sens. Actuators B, 1999, Vol. 55, 90–95.
- [112] Xiangfeng Ch., Xingqin L., Guangyao M., *Preparation and gas sensitivity properties of ZnFe₂O₄ semiconductors*, Sens. Actuators B, 1999, Vol. 55, 19–22.
- [113] Kwak M.S., Hwang J.S., Park C.O., Miura N., Yamazoe N., *NO_x sensing properties of Ba₂WO₅ element at elevated temperature*, Sens. Actuators B, 1999, Vol. 56, 59–64.
- [114] Raju A.R., Rao C.N.R., *MoO₃/TiO₂ and Bi₂MoO₆ as ammonia sensors*, Sens. Actuators B, 1994, Vol. 21, 23–26.
- [115] Tamaki J., Yamada Y., Yamamoto., Matsuoka M., Ota I., *Sensing properties to dilute hydrogen sulfide of ZnSb₂O₆ thick-film prepared by dip coating method*, Sens. Actuators B, 2000, Vol. 66, 70–73.
- [116] Grantscharowa E., Raju A.R., Rao C.N.R., *Gas sensing characteristics of superconducting cuprate*, Chem. Lett., 1991, Vol. 10, 1759–1762.

- [117] Huang X.J., Schoonman J., Chen L.Q., *High- T_c superconductors as NO sensor materials: a general investigation*, Sens. Actuators B, 1994, Vol. 22, 211–218.
- [118] Huang X.J., Schoonman J., Chen L.Q., *A gas sensor with porous films of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$: an analysis of the response*, Sens. Actuators B, 1994, Vol. 22, 227–236.
- [119] Mrwa A., Friedrich M., Hofmann A., Zahn D.R.T., *Response of lead phthalocyanine to high NO_2 concentration*, Sens. Actuators B, 1995, Vol. 24–25, 596–599.
- [120] Chen J.C., Liu C.J., Ju Y.H., *Determination of the composition of NO_2 and NO mixture by thin film sensor and back-propagation network*, Sens. Actuators B, 2000, Vol. 62, 143–147.
- [121] Choi Ch.-G., Lee S., Lee W.-J., *NO gas-sensing characteristics of copper phthalocyanine film prepared by plasma-activated evaporation*, Sens. Actuators B, 1996, Vol. 32, 77–82.
- [122] Park Ch., Yun D.-H., Kim S.-T., Park Y.-W., *Enhancement of the NO_2 -sensing capability of copper phthalocyanine by measuring the relative resistance change*, Sens. Actuators B, 1996, Vol. 30, 23–27.
- [123] Newton M.I., Starke T.K.H., Willis M.R., McHale G., *NO_2 detection at room temperature with copper phthalocyanine thin film devices*, Sens. Actuators B, 2000, Vol. 67, 307–311.
- [124] Chen J.P., Ju Y.H., Liu C.J., *Concentration determination of gas by organic thin film sensor and back propagation network*, Sens. Actuators B, 1999, Vol. 60, 168–173.
- [125] Ho K.-Ch., Tsou Y.-H., *Chemiresistor-type NO gas sensor based on nickel phthalocyanine thin films*, Sens. Actuators B, 2001, Vol. 77, 253–259.
- [126] Liu C.J., Peng C.H., Ju Y.H., Hsieh J.C., *Titanyl phthalocyanine gas sensor for NO_2 detection*, Sens. Actuators B, 1998, Vol. 52, 264–269.
- [127] Liu C.J., Wang S.Y., Hsieh J.C., Ju Y.H., *Gas sensing properties of vacuum-deposited titanyl phthalocyanine film*, Sens. Actuators B, 2000, Vol. 65, 371–374.
- [128] Capobianchi A., Paoletti A.M., Pennesi G., Rossi G., *Effect of nitrogen dioxide on titanium bisphthalocyaninato thin films*, Sens. Actuators B, 1998, Vol. 48, 333–338.
- [129] Rella R., Siciliano P., Toscano G., Valli L., Schenetti L., Mucci A., Iarossi D., *Langmuir-Blodgett films of poly[3-(buthylthio)thiophene]: optical properties and electrical measurements in controlled atmosphere*, Sens. Actuators B, 1999, Vol. 57, 125–129.
- [130] Szczurek A., Lorenz K., *Copper phthalocyanine layer as an organic semiconductor sensor of NO_2 in air*, Int. J. Envir. Anal. Chem., 1990, Vol. 41, 57–63.
- [131] Szczurek A., Lorenz K., *Półprzewodniki organiczne jako sensory gazowych zanieczyszczeń powietrza, cz. 1 – Ftalocyanina miedzi jako detektor NO_2* , Ochrona powietrza, 1990, Vol. 24, 28–30.
- [132] Szczurek A., Lorenz K., Klos Z., Madej P., *Półprzewodniki organiczne jako sensory gazowych zanieczyszczeń powietrza, cz. 2 – Sygnalizator obecności NO_2 w powietrzu*, Ochrona powietrza, 1990, Vol. 24, 89–90.
- [133] Szczurek A., Lorenz K., Witkowski J., *Półprzewodnikowy sygnalizator obecności dwutlenku azotu na stanowisku pracy*, Pomiar, 1991, Vol. 37, 260–261.
- [134] Chyla A., Sworakowski J., Szczurek A., Brynda E., Nespurek S., *Gas sensing device based on phthalocyanine LB films*, Molec. Cryst. Liquid Cryst. Sc. Technol. A, 1993, Vol. 230, 1–6.
- [135] Liang B.J., Zhang Y., Yuan C.W., Wei Y., Chen W., *Characterization of neodymium bisphthalocyanine Langmuir-Blodgett films for gas sensibility*, Sens. Actuators B, 1998, Vol. 46, 24–29.
- [136] Yadong J., Tao W., Zhiming W., Dan L., Xiangdong Ch., Dan X., *Study on the NH_3 -gas sensitive properties and sensitive mechanism of polypyrrole*, Sens. Actuators B, 2000, Vol. 66, 280–282.
- [137] Penza M., Milella E., Alba M.B., Quirini A., Vasanelli, *Selective NH_3 gas sensor based on Langmuir-Blodgett polypyrrole film*, Sens. Actuators B, 1997, Vol. 40, 205–209.
- [138] Ratcliffe N.M., *Polypyrrole-based sensor for hydrazine and ammonia*, Analytica Chimica Acta, 1990, Vol. 239, 257–262.
- [139] Rella R., Siciliano P., Quaranta F., Primo T., Valli L., Schenetti L., Mucci A., Iarossi D., *Gas sensing measurements and analysis of the optical of poly[3-(buthylthio)thiophene] Langmuir-Blodgett films*, Sens. Actuators B, 2000, Vol. 68, 203–209.
- [140] Szczurek A., Lorenz K., *Copper phthalocyanine film as gas detector*, Mater. Sc., 1984, Vol. 10, 271–274.

- [141] Szczurek A., Lorenz K., *An organic semiconductor as gas detector*, Int. J. Envir. Anal. Chem., 1986, Vol. 23, 161–168.
- [142] Yamazoe N., Miura N., *Environmental gas sensing*, Sens. Actuators B, 1994, Vol. 20, 95–102.
- [143] Yamaura H., Jinkawa T., Tamaki J., Moriya K., Miura N., Yamazoe N., *Indium oxide-based gas sensor for selective detection of CO*, Sens. Actuators B, 1996, Vol. 35–36, 325–332.
- [144] Ge X., Liu Y., Liu X., *Preparation and gas-sensitive properties of $\text{LaFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ semiconducting materials*, Sens. Actuators B, 2001, Vol. 79, 171–174.
- [145] Nomura T., Amamoto T., Matsuura Y., Kajiyama Y., *Development of semiconductor fluorocarbon gas sensor*, Sens. Actuators B, 1993, Vol. 13–14, 486–488.
- [146] Shimizu Y., Kai S., Takao Y., Hyodo T., Egashira M., *Correlation between methylmercaptan gas-sensing properties and its surface chemistry of SnO_2 -based sensor materials*, Sens. Actuators B, 2000, Vol. 65, 349–357.
- [147] Nishizaka Y., Yokoyama Ch., Inumaru K., Okuhara T., Misono M., *Effects of additives and particle size on the sensitivity of SnO_2 -based sensors for offensive-odor components*, Sens. Actuators B, 1993, Vol. 13–14, 355–357.
- [148] Xu J., Shun Y., Pan Q., Qin J., *Sensing characteristics of double layer film of ZnO*, Sens. Actuators B, 2000, Vol. 66, 161–163.
- [149] Bae H.Y., Choi G.M., *Electrical and reducing gas sensing properties of ZnO and ZnO–CuO thin films fabricated by spin coating method*, Sens. Actuators B, 1999, Vol. 55, 47–54.
- [150] Matsuura Y., Takahata K., Inokura K., *Mechanism of gas sensitivity change with time of SnO_2 gas sensors*, Sens. Actuators, 1988, Vol. 14, 223.
- [151] Cauhape J.S., Lucat C., Bayle C., Menil F., Portier J., *Role of the mineral binder in the sensing properties of screen-printed layers of semiconductor oxides $\text{Sr}_{1-y}\text{Ca}_y\text{FeO}_{3-x}$ ($0 \leq y \leq 1$; $0,19 \leq x \leq 0,5$)*, Sens. Actuators, 1988, Vol. 15, 399–416.
- [152] Saha M., Banerjee A., Halder A.K., Mondal J., Sen A., Maiti H.S., *Effect of alumina addition on methane sensitivity of tin dioxide thick films*, Sens. Actuators B, 2001, Vol. 79, 191–195.
- [153] Cha K.H., Park H.Ch., Kim K.H., *Effect of palladium doping and film thickness on the H_2 -gas sensing characteristics of SnO_2* , Sens. Actuators B, 1994, Vol. 21, 91–96.
- [154] Takada T., Suzuki K., Nakane M., *Highly sensitive ozone sensor*, Sens. Actuators B, 1993, Vol. 13–14, 404–407.
- [155] Ivanovskaya M., Gurlo A., Bogdanov P., *Mechanism of O_3 and NO_2 detection and selectivity of In_2O_3 sensors*, Sens. Actuators B, 2001, Vol. 77, 264–267.
- [156] Menesklou W., Schreiner H.-J., Hardtl K.H., Ivers-Tiffée E., *High temperature oxygen sensors based on doped SrTiO_3* , Sens. Actuators B, 1999, Vol. 59, 184–189.
- [157] Moos R., Menesklou W., Schreiner H.-J., Hardtl K.H., *Materials for temperature independent resistive oxygen sensors for combustion exhaust gas control*, Sens. Actuators B, 2000, Vol. 67, 178–183.
- [158] Mizuno N., Yoshioka T., Kato K., Iwamoto M., *CO_2 -sensing characteristics of SnO_2 element modified by La_2O_3* , Sens. Actuators B, 1993, Vol. 13–14, 473–475.
- [159] Yang J.-I., Lim H., Han S.-D., *Influence of binders on the sensing and electrical characteristics of WO_3 -based gas sensors*, Sens. Actuators B, 1999, Vol. 60, 71–77.
- [160] Fliegel W., Behr G., Werner J., Krabes G., *Preparation, development of microstructure, electrical and gas-sensitive properties of pure and doped SnO_2 powders*, Sens. Actuators B, 1994, Vol. 18–19, 474–477.
- [161] Romanovskaya V., Ivanovskaya M., Bogdanov P., *A study of sensing properties of Pt- and Au-loaded In_2O_3 ceramics*, Sens. Actuators B, 1999, Vol. 56, 31–36.
- [162] Ivanovskaya M., Bogdanov P., *Effect of Ni^{II} ions on the properties of In_2O_3 -based ceramic sensors*, Sens. Actuators B, 1998, Vol. 53, 44–53.
- [163] Behr G., Fliegel W., *Electrical properties and improvement of the gas sensitivity in multi-doped SnO_2* , Sens. Actuators B, 1995, Vol. 26–27, 33.
- [164] Yamada Y., Seno Y., Masuoka Y., Nakamura T., Yamashita K., *NO_2 sensing characteristics of Nb doped TiO_2 thin films and their electronic properties*, Sens. Actuators B, 2000, Vol. 66, 164–166.

- [165] Abrantes J.C.C., Labrincha J.A., Frade J.R., *Evaluation of SrTi_{1-y}Nb_yO_{3+δ} materials for gas sensors*, Sens. Actuators B, 1999, Vol. 56, 198–205.
- [166] Liu X., Fang B., Gao F., *The electrical conductance and gas-sensing properties of Sb-modified CdFe₂O₄ semiconductor material*, Sens. Actuators B, 1999, Vol. 61, 138–142.
- [167] Park J.H., Kim K.H., *Improvement of long-term stability-based gas sensor for monitoring offensive odor*, Sens. Actuators B, 1999, Vol. 56, 50–58.
- [168] Matsuura Y., Takahata K., *Stabilization of SnO₂ sintered gas sensors*, Sens. Actuators B, 1991, Vol. 5, 205–209.
- [169] Bregani F., Casale C., Depero L.E., Natali-Sora I., Robba D., Sangaletti L., Toledo G.P., *Temperature effects on the size of anatase crystallites in Mo-TiO₂ and W-TiO₂ powders*, Sens. Actuators B, 1996, Vol. 31, 25–28.
- [170] Gao F., Liu Y., Liu X., *The catalytic effects of the Mg²⁺-doping on the ethanol-sensing properties of Cd₂Sb₂O_{6,8}*, Sens. Actuators B, 2001, Vol. 77, 653–656.
- [171] Choi S.D., Min B.-K., *Co₃O₄-based isobutane sensor operating at low temperatures*, Sens. Actuators B, 2001, Vol. 77, 330–334.
- [172] Yasunaga S., Sunahara S., Ihokura K., *Effects of tetraethyl orthosilicate binder on the characteristics of an SnO₂ ceramic-type semiconductor gas sensor*, Sens. Actuators, 1986, Vol. 9, 133–145.
- [173] Depero L.E., Natali Sora I., Perego C., Sangaletti L., Sberveglieri G., *Kinetics of disorder-order transition of Ti-W oxide thin-film sensors*, Sens. Actuators B, 1996, Vol. 31, 19–24.
- [174] Shim Ch.-H., Lee D.-S., Hwang S.-I., Lee M.-B., Huh J.-S., Lee D.-D., *Gas sensing characteristics of SnO₂ thin film fabricated by thermal oxidation of a Sn/Pt double layer*, Sens. Actuators B, 2002, Vol. 81, 176–181.
- [175] Guidi V., Butturi M.A., Carotta M.C., Cavicchi B., Ferroni M., Malagu C., Martinelli G., Vincenzi D., Sacerdoti M., Zen M., *Gas sensing through thick film technology*, Sens. Actuators B, 2002, Vol. 84, 72–77.
- [176] Khodadadi A., Mohajezadeh S.S., Mortazavi Y., Miri A.M., *Cerium oxide/SnO₂-based semiconductor gas sensors with improved sensitivity to CO*, Sens. Actuators B, 2001, Vol. 80, 267–271.
- [177] Fang G., Liu Z., Liu Ch., Yao K., *Room temperature H₂S sensing properties and mechanism of CeO₂-SnO₂ sol-gel thin films*, Sens. Actuators B, 2000, Vol. 66, 46–48.
- [178] Mizsei J., Lantto V., *Simultaneous response of work function and resistivity of some SnO₂-based samples to H₂ and H₂S*, Sens. Actuators B, 1991, Vol. 4, 163–168.
- [179] Lantto V., Mizsei J., *H₂S monitoring as an air pollutant with silver-doped SnO₂ thin-film sensors*, Sens. Actuators B, 1991, Vol. 5, 21–25.
- [180] Godovski D.Yu., Vasiliev A.A., Dorofeev E.V., *Analysis of hydrogen fluoride with SnO₂ gas sensors*, Sens. Actuators B, 1994, Vol. 18–19, 483–485.
- [181] Sberveglieri G., Groppelli S., Nelli P., Lantto V., Torvela H., Romppainen P., Leppavuori S., *Response to nitric oxide of thin and thick SnO₂ films containing trivalent additives*, Sens. Actuators B, 1990, Vol. 1, 79.
- [182] Xu Ch., Tamaki J., Miura N., Yamazoe N., *Promotion of tin oxide gas sensor by aluminum doping*, Talanta, 1991, Vol. 38, 1169–1175.
- [183] Sberveglieri G., Groppelli S., Nelli P., Camanzi A., *Bismuth-doped tin oxide thin -film gas sensors*, Sens. Actuators B, 1991, Vol. 3, 183–189.
- [184] Coles G.S.V., Williams G., Smith B., *Selectivity studies on tin oxide-based semiconductor gas sensors*, Sens. Actuators B, 1991, Vol. 3, 7–14.
- [185] Sberveglieri G., Groppelli S., Nelli P., Camanzi A., *A new technique for the preparation of highly sensitive hydrogen sensors based on SnO₂ (Bi₂O₃) thin films*, Sens. Actuators B, 1991, Vol. 5, 253–255.
- [186] Devi Sarala G., Manorama S.V., Rao V.J., *SnO₂: Bi₂O₃ based CO sensor: Laser-Raman, temperature programmed desorption and X-ray photoelectron spectroscopic studies*, Sens. Actuators B, 1999, Vol. 56, 98–105.
- [187] Coles G.S.V., Bond S.E., Williams G., *Selectivity studies and oxygen dependence of tin (IV) oxide-based gas sensors*, Sens. Actuators B, 1991, Vol. 4, 485.

- [188] Ivanovskaya M., Lutynskaya E., Bogdanov P., *The influence of molybdenum on the properties of SnO₂ ceramic sensors*, Sens. Actuators B, 1998, Vol. 48, 387–391.
- [189] Yoshioka T., Mizuno N., Iwamoto M., *La₂O₃-loaded SnO₂ element as a CO₂ gas sensor*, Chemistry Letters, 1991, Vol. 7, 1249–1252.
- [190] El Hadj Algaphe Diagne, Lumbreras M., *Elaboration and characterization of tin oxide-lanthanum oxide mixed layers prepared by the electrostatic spray pyrolysis technique*, Sens. Actuators B, 2001, Vol. 78, 98–105.
- [191] Matsushima S., Maekawa T., Tamaki J., Miura N., Yamazoe N., *Role of additives on alcohol sensing by semiconductor gas sensor*, Chem. Lett., 1989, Vol. 5, 845.
- [192] Maekawa T., Tamaki J., Miura N., Yamazoe N., Matsushima S., *Development of SnO₂-based ethanol gas sensor*, Sens. Actuators B, 1992, Vol. 9, 63–69.
- [193] Maekawa T., Tamaki J., Miura N., Yamazoe N., *Sensing behavior of CuO-loaded SnO₂ element for H₂S*, Chem. Lett., 1991, Vol. 4, 575–578.
- [194] Tamaki J., Maekawa T., Miura N., Yamazoe N., Miura N., Yamazoe N., *CuO-SnO₂ element for highly sensitive and selective detection of H₂S*, Sens. Actuators B, 1992, Vol. 9, 197–203.
- [195] Sarala Devi G., Manorama S., Rao V.J., *High sensitivity and selectivity of an SnO₂ sensor to H₂S at around 100 °C*, Sens. Actuators B, 1995, Vol. 28, 31–37.
- [196] Malyshev V.V., Pisyakov A.V., *SnO₂-based thick-film-resistive sensor for H₂S detection in the concentration range of 1–10 mgm⁻³*, Sens. Actuators B, 1998, Vol. 47, 181–188.
- [197] Tamaki J., Shimano K., Yamada Y., Yamamoto Y., Miura N., Yamazoe N., *Dilute hydrogen sulfide sensing properties of CuO-SnO₂ thin film prepared by low-pressure evaporation method*, Sens. Actuators B, 1998, Vol. 49, 121–125.
- [198] Yu J.H., Choi G.M., *Selective CO gas detection of CuO-and ZnO-doped SnO₂ gas sensor*, Sens. Actuators B, 2001, Vol. 75, 56–61.
- [199] Low H., Sulz G., Lacher M., Kuhner G., Uptmoor G., Reiter H., Steiner K., *Thin-film In-doped V-catalysed SnO₂ gas sensors*, Sens. Actuators B, 1992, Vol. 9, 215–219.
- [200] Lee D.-D., Chung W.-Y., Sohn B.-K., *High sensitivity and selectivity methane gas sensors doped with Rh as a catalyst*, Sens. Actuators B, 1993, Vol. 13–14, 252–255.
- [201] Anton M., Budy B., *The influence of rhodium on SnO₂-CO gas sensor*, Sens. Actuators B, 1994, Vol. 18–19, 500–501.
- [202] Niranjana R.S., Sainkar S.R., Vijayamohan K., Mulla I.S., *Ruthenium: tin oxide thin film as a highly selective hydrocarbon sensor*, Sens. Actuators B, 2002, Vol. 82, 82–88.
- [203] Galdikas A., Mironas A., Setkus A., *Copper-doping level effect on sensitivity and selectivity of tin oxide thin-film gas sensor*, Sens. Actuators B, 1995, Vol. 26–27, 29–32.
- [204] Liu W., Cao X., Zhu Y., Cao L., *The effect of dopant on the electronic structure of SnO₂ thin film*, Sens. Actuators B, 2000, Vol. 66, 219–221.
- [205] Chang J.F., Kuo H.H., Leu I.C., Hon M.H., *The effects of thickness and operation temperature on ZnO: Al thin film CO gas sensor*, Sens. Actuators B, 2002, Vol. 84, 258–264.
- [206] Sakai G., Baik N.S., Miura N., Yamazoe N., *Gas sensing properties of tin oxide films fabricated from hydrothermally treated nanoparticles. Dependence of CO and H₂ response on film thickness*, Sens. Actuators B, 2001, Vol. 77, 116–121.
- [207] Becker Th., Ahlers S., Bosch-v.Braunmuhl Chr., Muller G., Kiesewetter O., *Gas sensing properties of thin- and thick-film tin-oxide materials*, Sens. Actuators B, 2001, Vol. 77, 55–61.
- [208] Williams G., Coles G.S.V., *The influence of deposition parameters on the performance of tin dioxide NO₂ sensors prepared by radio-frequency magnetron sputtering*, Sens. Actuators B, 1995, Vol. 24–25, 469–473.
- [209] Lee S.W., Tsai P.P., Chen H., *Comparison study of SnO₂ thin- and thick-film gas sensors*, Sens. Actuators B, 2000, Vol. 67, 122–127.
- [210] Egashira M., Yoshida Y., Kawasumi S., *Gas sensing characteristics of tin oxide whiskers*, Sens. Actuators 1986, Vol. 9, 147–155.
- [211] Egashira M., Matsumoto T., Shimizu Y., Iwanaga H., *Gas-sensing characteristics of tin oxide whiskers with different morphologies*, Sens. Actuators 1988, Vol. 14, 205.

- [212] Egashira M., Kanehara N., Shimizu Y., Iwanaga H., *Gas-sensing characteristics of Li⁺-doped and undoped ZnO whiskers*, Sens. Actuators 1989, Vol. 18, 349.
- [213] Clements J., Boden N., Gibson T.D., Chandler R.C., Hulbert J.N., Ruck-Keene E.A., *Novel, self organising materials for use in gas sensor arrays: beating the humidity problem*, Sens. Actuators B, 1998, Vol. 47, 37–42.
- [214] Mori H., Sakata H., *Oxygen gas-sensing behaviour of V₂O₅-SnO-TeO₂ glass*, Journal of Materials Science, 1997, Vol. 32, 5243–5247.
- [215] Rosental A., Tarre A., Gerst A., Uustare T., Sammelselg V., *Atomic-layer chemical vapor deposition of SnO₂ for gas-sensing applications*, Sens. Actuators B, 2001, Vol. 77, 297–300.
- [216] Lee D.-S., Rue G.-H., Huh J.-S., Choi S.-D., Lee D.-D., *Sensing characteristics of epitaxially-grown tin oxide gas sensor on sapphire substrate*, Sens. Actuators B, 2001, Vol. 77, 90–94.
- [217] Cha K.H., Park H.Ch., Kim K.H., *Effect of palladium doping and film thickness on H₂-gas sensing characteristics of SnO₂*, Sens. Actuators B, 1994, Vol. 21, 91–96.
- [218] Sangaletti L., Depero L.E., Diequez A., Marca G., Morante J.R., Romano-Rodriguez A., Sberveglieri G., *Microstructure and morphology of tin dioxide multilayer thin film gas sensors*, Sens. Actuators B, 1997, Vol. 44, 268–274.
- [219] Althainz P., Schuy L., Goschnick J., Ache H.J., *The influence of morphology on the response of iron-oxide gas sensors*, Sens. Actuators B, 1995, Vol. 24–25, 448–450.
- [220] Hwang T.J., Choi G.M., *Electrical characterization of porous BaTiO₃ using impedance spectroscopy in humid condition*, Sens. Actuators B, 1997, Vol. 40, 187–191.
- [221] Wang D., Jin J., Xia D., Ye Q., Long J., *The effect of oxygen vacancies concentration to the gas-sensing properties of tin dioxide-doped Sm*, Sens. Actuators B, 2000, Vol. 66, 260–262.
- [222] Li G.-J., Zhang X.-H., Kawi S., *Relationships between sensitivity, catalytic activity, and surface areas of SnO₂ gas sensors*, Sens. Actuators B, 1999, Vol. 60, 64–70.
- [223] Wang Y.-D., Ma Ch.-L., Wu X.-H., Sun X.-D., Li H.-D., *Electrical and gas-sensing properties of mesostructured tin oxide-based H₂ sensor*, Sens. Actuators B, 2002, Vol. 85, 270–276.
- [224] Moulzolf S.C., Ding S., Lad R.J., *Stoichiometry and microstructure effects on tungsten oxide chemiresistive films*, Sens. Actuators B, 2001, Vol. 77, 375–382.
- [225] Xu J., Pan Q., Shun Y., Tian Z., *Grain size control and gas sensing properties of ZnO gas sensor*, Sens. Actuators B, 2000, Vol. 66, 277–279.
- [226] Gaskov A.M., Rumyantseva M.N., *Nature of gas sensitivity in nanocrystalline metal oxides*, Russian Journal of Applied Chemistry, 2001, Vol. 74, 440–444.
- [227] Ninno D., Iadonisi G., Buonocore F., Cantele G., Di Francia G., *A theory for semiconductor nanostructure reactivity to gas environment*, Sens. Actuators B, 2000, Vol. 68, 17–21.
- [228] Savage N., Chwierothe B., Ginwalla A., Patton B.R., Akbar S.A., Dutta P.K., *Composite n-p semiconducting titanium oxides as gas sensors*, Sens. Actuators B, 2001, Vol. 79, 17–27.
- [229] Niranjana R.S., Chaudhary V.A., Mulla I.S., Vijayamohanan K., *A novel hydrogen sulfide room temperature sensor based on copper nanocluster functionalized tin oxide thin films*, Sens. Actuators B, 2002, Vol. 85, 26–32.
- [230] Wollenstein J., Bottner H., Jaegle M., Becker W.J., Wagner E., *Material properties and the influence of metallic catalysts at the surface of highly dense SnO₂ films*, Sens. Actuators B, 2000, Vol. 70, 196–202.
- [231] LeGore L.J., Lad R.J., Vetelino J.F., Frederick B.G., Kenik E.A., *Aggregation and sticking probability of gold on tungsten trioxide films*, Sens. Actuators B, 2001, Vol. 76, 373–379.
- [232] Papadopoulos C.A., Vlachos D.S., Avaritsiotis J.N., *Comparative study of various metal-oxide-based gas sensor architectures*, Sens. Actuators B, 1996, Vol. 32, 61–69.
- [233] Kim D.-H., Lee S.-H., Kim K.-H., *Comparison of CO-gas sensing characteristics between mono- and multi-layer Pt/SnO₂ thin films*, Sens. Actuators B, 2001, Vol. 77, 427–431.
- [234] Papadopoulos C.A., Vlachos D.S., Avaritsiotis J.N., *Effect of surface catalysts on the long-term performance of reactively sputtered tin and indium oxide gas sensors*, Sens. Actuators B, 1997, Vol. 42, 95–101.

- [235] Imawan C., Steffes H., Solzbacher F., Obermeier E., *Structural and gas-sensing properties of V_2O_5 - MoO_3 thin films for H_2 detection*, Sens. Actuators B, 2001, Vol. 77, 346–351.
- [236] Sauvan M., Pijolat Ch., *Selectivity improvement of SnO_2 films by superficial metallic films*, Sens. Actuators B, 1999, Vol. 58, 295–301.
- [237] Choi W.K., Song S.K., Cho J.S., Yoon Y.S., Choi D., Jung H.-J., Koh S.K., *H_2 gas-sensing characteristics of SnO_x sensors fabricated by a reactive ion-assisted deposition with/without an activator layer*, Sens. Actuators B, 1997, Vol. 40, 21–27.
- [238] Li M., Chen Y., *An investigation of response time of TiO_2 thin-film oxygen sensors*, Sens. Actuators B, 1996, Vol. 32, 83–85.
- [239] Faglia G., Allieri B., Comini E., Depero L.E., Sangaletti L., Sberveglieri G., *Electrical and structural properties of RGTO- In_2O_3 sensors for ozone detection*, Sens. Actuators B, 1999, Vol. 57, 188–191.
- [240] Niranjana R.S., Sathaye S.D., Mulla I.S., *Bilayered tin oxide: zirconia thin film as a humidity sensor*, Sens. Actuators B, 2001, Vol. 81, 64–67.
- [241] Morimitsu M., Ozaki Y., Suzuki S., Matsunaga M., *Effects of surface modification with platinum and ruthenium on temperature and humidity dependence of SnO_2 -based CO gas sensors*, Sens. Actuators B, 2000, Vol. 67, 184–188.
- [242] Kim D.-H., Yoon J.-Y., Park H.-Ch., Kim K.-H., *CO_2 -sensing characteristics of SnO_2 thick film by coating lanthanum oxide*, Sens. Actuators B, 2000, Vol. 62, 61–66.
- [243] Fleischer M., Kornely S., Weh T., Frank J., Meixner H., *Selective gas detection with high-temperature operated metal oxides using catalytic filters*, Sens. Actuators B, 2000, Vol. 69, 205–210.
- [244] Fleischer M., Hollbauer L., Meixner H., *Effect of the sensor structure on the stability of Ga_2O_3 sensors for reducing gases*, Sens. Actuators B, 1994, Vol. 18–19, 119–124.
- [245] Lemire C., Lollman D.B.B., Ahmad Al Mohammad, Gillet E., Aguir K., *Reactive r.f. magnetron sputtering deposition of WO_3 thin films*, Sens. Actuators B, 2002, Vol. 84, 43–48.
- [246] Chung W.-Y., Sakai G., Shimano K., Miura N., Lee D.-D., Yamazoe N., *Spin-coated indium oxide thin film on alumina and silicon substrates and their gas sensing properties*, Sens. Actuators B, 2000, Vol. 65, 312–315.
- [247] Mishra V.N., Agarwal R.P., *Effect of electrode material on sensor response*, Sens. Actuators B, 1994, Vol. 22, 121–125.
- [248] Gourari H., Lumbreras M., Van Landschoot R., Schoonman J., *Electrode nature effects on stannic oxide type layers prepared by electrostatic spray deposition*, Sens. Actuators B, 1999, Vol. 58, 365–369.
- [249] Golonka L.J., Kozłowski J., Licznarski B.W., *The influence of the electrode material on the sensitivity of an SnO_2 thick-film gas sensor*, Sens. Actuators B, 1994, Vol. 18–19, 453–456.
- [250] Zhou X., Xu Y., Cao Q., Niu S., *Metal-semiconductor ohmic contact of SnO_2 -based ceramic gas sensors*, Sens. Actuators B, 1997, Vol. 41, 163–167.
- [251] Faglia G., Comini E., Sberveglieri G., Rella R., Sicilliano P., Vasanelli L., *Square and collinear four probe array and Hall measurements on metal oxide thin film gas sensors*, Sens. Actuators B, 1998, Vol. 53, 69–75.
- [252] Vilanova X., Llobet E., Brezmes J., Calderer J., Correig X., *Numerical simulation of the electrode geometry and position effects on semiconductor gas sensor response*, Sens. Actuators B, 1998, Vol. 48, 425–431.
- [253] Ingleby P., Gardner J.W., Bartlett P.N., *Effect of micro-electrode geometry on response of thin-film poly(pyrrole) and poly(aniline) chemoresistive sensors*, Sens. Actuators B, 1999, Vol. 57, 17–27.
- [254] 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 SnO_2 microsensors based on sol-gel thin film*, Sens. Actuators B, 2001, Vol. 77, 503–511.
- [255] Lee A.P., Reedy B.J., *Application of radiometric temperature determination methods to semiconductor gas sensors*, Sens. Actuators B, 2000, Vol. 69, 37–45.
- [256] Sheng J., Yoshida N., Karasawa J., Fukami T., *Platinum doped titania film oxygen sensor integrated with temperature compensating thermistor*, Sens. Actuators B, 1997, Vol. 41, 131–136.

- [257] Jonda S., Fleischer M., Meixner H., *Temperature control of semiconductor metal-oxide gas sensors by means of fuzzy logic*, Sens. Actuators B, 1996, Vol. 34, 396–400.
- [258] Mielle P., *Managing dynamic thermal exchanges in commercial semiconducting gas sensors*, Sens. Actuators B, 1996, Vol. 34, 533–538.
- [259] Dziedzic A., Golonka L.J., Licznarski B.W., Hielscher G., *Heaters for gas sensors from thick conductive or resistive films*, Sens. Actuators B, 1994, Vol. 18–19, 535–539.
- [260] Esch H., Huyberechts G., Mertens R., Maes G., Manca J., De Ceuninck W., De Schepper L., *The stability of Pt heater and temperature sensing elements for silicon integrated tin oxide gas sensors*, Sens. Actuators B, 2000, Vol. 65, 190–192.
- [261] Storm U., Bartels O., Binder J., *A resistive gas sensor with elimination and utilization of parasitic electric fields*, Sens. Actuators B, 2001, Vol. 77, 529–533.
- [262] Hugon O., Sauvan M., Benech P., Pijolat C., Lefebvre F., *Gas separation with a zeolite filter, application to the selectivity enhancement of chemical sensors*, Sens. Actuators B, 2000, Vol. 67, 235–243.
- [263] Schweizer-Berberich M., Strathmann S., Weimar U., Sharma R., Seube A., Peyre-Lavigne A., Gopel W., *Strategies to avoid VOC cross-sensitivity of SnO₂-based CO sensors*, Sens. Actuators B, 1999, Vol. 58, 318–324.
- [264] Schweizer-Berberich M., Strathmann S., Gopel W., Sharma R., Peyre-Lavigne A., Sens. Actuators B, 2000, Vol. 66, 34–36.
- [265] Angelucci R., Poggi A., Dori L., Tagliani A., Cardinali G.C., Corticelli F., Marisaldi M., *Permeated porous silicon suspended membrane as sub-ppm benzene sensor for air quality monitoring*, Journal of Porous Materials, 2000, Vol. 7, 197–200.
- [266] Kitsukawa S., Nakagawa H., Fukuda K., Asakura S., Takahashi S., Shigemori T., *The interference elimination for gas sensor by catalyst filters*, Sens. Actuators B, 2000, Vol. 65, 120–121.
- [267] Dos Santos O., Weiller M.L., Junior D.Q., Medina A.N., *CO gas-sensing characteristics of SnO₂ ceramics obtained by chemical precipitation and freeze-drying*, Sens. Actuators B, 2001, Vol. 75, 83–87.
- [268] Kim C.K., Choi S.M., Noh I.H., Lee J.H., Hong C., Chae H.B., Jang G.E., Park H.D., *A study on thin film gas sensor based on SnO₂ prepared by pulsed laser deposition method*, Sens. Actuators B, 2001, Vol. 77, 463–467.
- [269] Sharma R.K., Tang Z., Chan P.C.H., Sin J.K.O., Hsing I.-M., *Compatibility of CO gas sensitive SnO₂/Pt thin film with silicon integrated circuit processing*, Sens. Actuators B, 2000, Vol. 64, 49–53.
- [270] Siciliano P., *Preparation, characterization and applications of thin films for gas sensors prepared by cheap chemical method*, Sens. Actuators B, 2000, Vol. 70, 153–164.
- [271] Hayakawa I., Iwamoto Y., Kikuta K., Hirano S., *Gas sensing properties of metal-organics derived Pt dispersed-TiO₂ thin film fired in NH₃*, Sens. Actuators B, 2000, Vol. 67, 270–274.
- [272] Hara K., Nishida N., *H₂ sensors using Fe₂O₃-based thin film*, Sens. Actuators B, 1994, Vol. 20, 181–186.
- [273] Steiner K., Sulz G., Neske E., Wagner E., *Laser annealing of SnO₂ thin-film gas sensors in single chip packages*, Sens. Actuators B, 1995, Vol. 26–27, 64–67.
- [274] Baik N.S., Sakai G., Miura N., Yamazoe N., *Hydrothermally treated sol solution of tin oxide for thin-film gas sensor*, Sens. Actuators B, 2000, Vol. 63, 74–79.
- [275] Baik N.S., Sakai G., Shimanoe K., Miura N., Yamazoe N., *Hydrothermal treatment of tin oxide sol solution for preparation of thin-film sensor with enhanced thermal stability and gas sensitivity*, Sens. Actuators B, 2000, Vol. 65, 97–100.
- [276] Srivastava R., Dwivedi R., Srivastava S.K., *Development of high sensitivity tin oxide based sensors for gas/odour detection at room temperature*, Sens. Actuators B, 1998, Vol. 50, 175–180.
- [277] Ozaki Y., Suzuki S., Morimitsu M., Matsunaga M., *Enhanced long-term stability of SnO₂-based CO gas sensors modified by sulfuric acid treatment*, Sens. Actuators B, 2000, Vol. 62, 220–225.
- [278] Menil F., Lucat C., Debeda H., *The thick-film route to selective gas sensors*, Sens. Actuators B, 1995, Vol. 24–25, 415–420.

- [279] Merdrignac O.M., Moseley P.T., Peat R., Sofield C.J., Sugden S., *The modification of gas-sensing properties of semiconducting oxides by treatment with ionizing radiation*, Sens. Actuators B, 1992, Vol. 7, 651–655.
- [280] Teterycz H., *Grubowarstwowe chemiczne czujniki gazów na bazie dwutlenku cyny*, Oficyna Wydawnicza PWR., Wrocław 2005.
- [281] Kocemba I., Szafran S., Rynkowski J., Paryjczak T., *The properties of strongly pressed tin oxide-based gas sensors*, Sens. Actuators B, 2001, Vol. 79, 28–32.
- [282] Horrillo M.C., Sayago I., Ares L., Rodrigo J., Gutierrez J., Gotz A., Gracia I., Fonseca L., Cane C., Lora-Tamayo E., *Detection of low NO₂ concentrations with low power micromachined tin oxide gas sensors*, Sens. Actuators B, 1999, Vol. 58, 325–329.
- [283] Cobianu C., Savaniu C., Arnautu A., Iorgulescu R., Dascalu D., Leo G., Mazzer M., Rella R., Siciliano P., Capone S., Vasanelli L., *A SnO₂ microsensor device for sub-ppm NO₂ detection*, Sens. Actuators B, 1999, Vol. 58, 552–555.
- [284] Cobianu C., Savaniu C., Siciliano P., Capone S., Utrianen M., Niinisto L., *SnO₂ sol-gel derived thin films for integrated gas sensors*, Sens. Actuators B, 2001, Vol. 77, 496–502.
- [285] Sheng L., Tang Z., Wu J., Chan P.C.H., Sin J.K.O., *A low-power CMOS compatible integrated gas sensor using maskless tin oxide sputtering*, Sens. Actuators B, 1998, Vol. 49, 81–87.
- [286] Gotz A., Gracia I., Cane C., Lora-Tamayo E., Horrillo M.C., Getino J., Garcia C., Gutierrez J., *A micromachined solid state integrated gas sensor for the detection of aromatic hydrocarbons*, Sens. Actuators B, 1997, Vol. 44, 483–487.
- [287] Patel S.V., Wise K.D., Gland J.L., Zanini-Fisher M., Schwank J.W., *Characteristics of silicon-micromachined gas sensors based on Pt/TiO₂ thin films*, Sens. Actuators B, 1997, Vol. 42, 205–215.
- [288] Guidi V., Cardinali G.C., Dori L., Faglia G., Ferroni M., Martinelli G., Nelli P., Sberveglieri G., *Thin-film gas sensor implemented on a low-power-consumption micromachined silicon structure*, Sens. Actuators B, 1998, Vol. 49, 88–92.
- [289] Rickerby D.G., Wachter N., Horrillo M.C., Gutierrez J., Gracia I., Cane C., *Structural and dimensional control in micromachined integrated solid state gas sensors*, Sens. Actuators B, 2000, Vol. 69, 314–319.
- [290] Gracia I., Santander J., Cane C., Horrillo M.C., Sayago I., Gutierrez J., *Results on the reliability of silicon micromachined structures for semiconductor gas sensors*, Sens. Actuators B, 2001, Vol. 77, 409–415.
- [291] Fau P., Sauvan M., Trautweiler S., Nayral C., Erades L., Maisonnat A., Chaudret B., *Nanosized tin oxide sensitive layer on a silicon platform for domestic gas applications*, Sens. Actuators B, 2001, Vol. 78, 83–88.
- [292] Sharma R.K., Chan P.C.H., Tang Z., Yan G., Hsing I.-M., Sin J.K.O., *Investigation of stability and reliability of tin oxide thin-film for integrated micro-machined gas sensor devices*, Sens. Actuators B, 2001, Vol. 81, 9–16.
- [293] Tuller H.L., Mlcak R., *Photo-assisted silicon micromachining: opportunities for chemical sensing*, Sens. Actuators B, 1996, Vol. 35–36, 255–261.
- [294] Ho J.-J., Fang Y.K., Wu K.H., Hsieh W.T., Chen C.H., Chen G.S., Ju M.S., Lin J.-J., Hwang S.B., *High sensitivity ethanol gas sensor integrated with a solid-state heater and thermal isolation improvement structure for legal drink-drive limit detecting*, Sens. Actuators B, 1998, Vol. 50, 227–233.
- [295] Tao W.-H., Tsai Ch.-H., *H₂S sensing properties of noble metal doped WO₃ thin film sensor fabricated by micromachining*, Sens. Actuators B, 2002, Vol. 81, 237–247.
- [296] Yan G., Tang Z., Chan P.C.H., Sin J.K.O., Hsing I.-M., Wang Y., *An experimental study on high-temperature metallization for micro-hotplate-based integrated gas sensors*, Sens. Actuators B, 2002, Vol. 86, 1–11.
- [297] Chung W.-N., Lim J.-W., Lee D.-D., Miura N., Yamazoe N., *Thermal and gas-sensing properties of planar-type micro gas sensor*, Sens. Actuators B, 2000, Vol. 64, 118–123.
- [298] Tang Z., Fung S.K.H., Wong D.T.W., Chan P.C.H., Sin J.K.O., Cheung P.W., *An integrated gas sensor based on tin oxide thin-film and improved micro-hotplate*, Sens. Actuators B, 1998, Vol. 46, 174–179.

- [299] Astie S., Gue A.M., Scheid E., Guillemet J.P., *Design of a low power SnO₂ gas sensor integrated on silicon oxynitride membrane*, Sens. Actuators B, 2000, Vol. 67, 84–88.
- [300] Briand D., Krauss A., van der Schoot B., Weimar U., Barsan N., Gopel W., de Rooij N.F., *Design and fabrication of high-temperature micro-hotplates for drop-coated gas sensors*, Sens. Actuators B, 2000, Vol. 68, 223–233.
- [301] Semancik S., Cavicchi R.E., Wheeler M.C., Tiffany J.E., Poirier G.E., Walton R.M., Suehle J.S., Panchapakesan B., DeVoe D.L., *Microhotplate platforms for chemical sensor research*, Sens. Actuators B, 2001, Vol. 77, 579–591.
- [302] Solzbacher F., Imawan C., Steffes H., Obermeier E., Eickhoff M., *A highly stable SiC based micro-hotplate NO₂ gas-sensor*, Sens. Actuators B, 2001, Vol. 78, 216–220.
- [303] Solzbacher F., Imawan C., Steffes H., Obermeier E., Eickhoff M., *A new SiC/HfB₂ based low power gas sensor*, Sens. Actuators B, 2001, Vol. 77, 111–115.
- [304] Solzbacher F., Imawan C., Steffes H., Obermeier E., Moller H., *A modular system of SiC-based microhotplates for the application in metal oxide gas sensors*, Sens. Actuators B, 2000, Vol. 64, 95–101.
- [305] Lee D.-S., Lim J.-W., Lee S.-M., Huh J.-S., Lee D.-D., *Fabrication and characterization of micro-gas sensor for nitrogen oxides gas detection*, Sens. Actuators B, 2000, Vol. 64, 31–36.
- [306] Chan P.C.H., Yan G., Sheng L., Sharma R.K., Tang Z., Sin J.K.O., Hsing I.-M., Wang Y., *An integrated gas sensor technology using surface micro-machining*, Sens. Actuators B, 2002, Vol. 82, 277–283.
- [307] Udrea F., Gardner J.W., Setiadi D., Covington J.A., Dogaru T., Lu C.C., Milne W.I., *Design and simulations of SOI CMOS micro-hotplate gas sensors*, Sens. Actuators B, 2001, Vol. 78, 180–190.
- [308] Lee D.-S., Shim Ch.-H., Lim J.-W., Huh J.-S., Lee D.-D., Kim Y.-T., *A microsensor array with porous tin oxide thin films and microhotplate dangled by wires in air*, Sens. Actuators B, 2002, Vol. 83, 250–255.
- [309] Puigcorbe J., Cirera A., Cerda J., Folch J., Cornet A., Morante J.R., *Microdeposition of microwave obtained nanoscaled SnO₂ powders for gas sensing microsystems*, Sens. Actuators B, 2002, Vol. 84, 60–65.
- [310] Cavicchi R.E., Walton R.M., Aquino-Class M., Allen J.D., Panchapakesan B., *Spin-on nanoparticle tin oxide for microhotplate gas sensors*, Sens. Actuators B, 2001, Vol. 77, 145–154.
- [311] Gutierrez F.J., Ares L., Robla J.I., Horrillo M.C., Sayago I., Getino J.M., de Agapito J.A., *NO_x tin dioxide sensors activities, as a function of doped materials and temperature*, Sens. Actuators B, 1993, Vol. 15–16, 354–356.
- [312] Tamaki J., Fujii T., Fujimori K., Miura N., Yamazoe N., *Application of metal tungstate-carbonate composite to nitrogen oxides sensor operative at elevated temperature*, Sens. Actuators B, 1995, Vol. 24–25, 396–399.
- [313] Pfaff G., *Effect of powder preparation and sintering on the electrical properties of tin dioxide-based ceramic gas sensors*, Sens. Actuators B, 1994, Vol. 20, 43–48.
- [314] Fleischer M., Wagner V., Hacker B., Meixner H., *Comparison of a.c. and d.c. measurement techniques using semiconducting Ga₂O₃ sensors*, Sens. Actuators B, 1995, Vol. 26–27, 85–88.
- [315] Sharma R.K., Bhatnagar M.C., Sharma G.L., *Mechanism of highly sensitive and fast response Cr doped TiO₂ oxygen sensor*, Sens. Actuators B, 1997, Vol. 45, 209–215.
- [316] Bieger T., Maier J., Waser R., *Kinetics of oxygen incorporation in SrTiO₃ (Fe-doped): an optical investigation*, Sens. Actuators B, 1992, Vol. 7, 763–768.
- [317] Chaudhary V.A., Mulla I.S., Vijayamohan K., *Impedance studies of an LPG sensor using surface ruthenated tin oxide*, Sens. Actuators B, 1999, Vol. 55, 127–133.
- [318] Camagni P., Faglia G., Galinetto P., Perego C., Samoggia G., Sberveglieri G., *Photosensitivity activation of SnO₂ thin film gas sensors at room temperature*, Sens. Actuators B, 1996, Vol. 31, 99–103.
- [319] Comini E., Faglia G., Sberveglieri G., *UV light activation of tin oxide thin films for NO₂ sensing at low temperature*, Sens. Actuators B, 2001, Vol. 78, 73–77.

- [320] Saura J., *Gas-sensing properties of SnO₂ pyrolytic films subjected to ultraviolet radiation*, Sens. Actuators B, 1994, Vol. 17, 211–214.
- [321] Comini E., Cristalli A., Faglia G., Sberveglieri G., *Light enhanced gas sensing properties of indium oxide and tin dioxide sensors*, Sens. Actuators B, 2000, Vol. 65, 260–263.
- [322] Gagaoudakis E., Bender M., Douloufakis E., Katsarakis N., Natsakou E., Cimalla V., Kiriakidis G., *The influence of deposition parameters on room temperature ozone sensing properties of InO_x films*, Sens. Actuators B, 2001, Vol. 80, 155–161.
- [323] Sarry F., Lumbreras M., *Evaluation of a commercially available fluorocarbon gas sensor for monitoring air pollutants*, Sens. Actuators B, 1998, Vol. 47, 113–117.
- [324] Tournier G., Pijolat Ch., *Influence of oxygen concentration in carrier gas on the response of tin dioxide sensor under hydrogen and methane*, Sens. Actuators B, 1999, Vol. 61, 47–50.
- [325] Sobański T., *Matrycowe systemy czujnikowe do analizy i klasyfikacji mieszanin gazowych oraz lotnych związków organicznych*, praca doktorska, Politechnika Wroclawska, 2003.
- [326] Lee A.P., Reedy B.J., *Temperature modulation in semiconductor gas sensing*, Sens. Actuators B, 1999, Vol. 60, 35–42.
- [327] Sobański T., Szczurek A., Licznerski B., Wyrembak Sz., *Wykorzystanie pomiarów metodą termostymulowanej konduktancji do analizy mieszanin gazowych. Czujniki optoelektroniczne i elektroniczne*, COE 2002, materiały VII konferencji naukowej, Rzeszów 2002, t. I, 353–358.
- [328] Sobański T., Szczurek A., Licznerski B., *Semiconductor gas sensors measuring system accuracy improvement with thermostimulated electrical conductance approach*, Integrated management of electronic materials production, 26th International Spring Seminar on Electronics Technology, ISEE 2003, Conference proceedings, Stara Lesna 2003, 394–397.
- [329] Sarry F., Lumbreras M., *Discrimination of carbon dioxide and forane R134a using Figaro-type sensors TGS 832*, Sens. Actuators B, 1999, Vol. 57, 142–146.
- [330] Chung W.-Y., Lim J.-W., Lee D.-D., *Studies on thermal properties of a micro gas sensing element array with central single heater*, Sens. Actuators B, 2002, Vol. 83, 281–284.
- [331] Wheeler M.C., Tiffany J.E., Walton R.M., Cavicchi R.E., Semancik S., *Chemical crosstalk between heated gas microsensor elements operating in close proximity*, Sens. Actuators B, 2001, Vol. 77, 167–176.
- [332] Szczówka P., Szczurek A., *Sensors selection for gas mixtures analysis systems, Integrated management of electronic materials production*, 26th International Spring Seminar on Electronics Technology, ISEE 2003, Conference proceedings, Stara Lesna 2003, 398–403.
- [333] Szczówka P., Binder J., Szczurek A., *Zastosowanie analizy wrażliwości sieci neuronowej do konstrukcji systemów czujnikowych*, Komputerowe wspomaganie badań naukowych, materiały X krajowej konferencji KOWBAN 2003, Wrocław–Polanica Zdrój 2003, 297–302.
- [334] Szczówka P., Szczurek A., Mazurowski M., Licznerski B., *Neural network sensitivity analysis approach for gas sensor array optimisation*, Proceedings of the Eleventh International Symposium on Olfaction and Electronic Nose, ISOEN 2005, Barcelona 2005, 97–100.
- [335] Chaudry A.N., Hawkins T.M., Travers P.J., *A method for selecting an optimum sensor array*, Sens. Actuators B, 2000, Vol. 69, 236–242.
- [336] Gotz A., Gracia I., Plaza J.A., Cane C., Roetsch P., Bottner H., Seibert K., *A novel methodology for the manufacturability of robust CMOS semiconductor gas sensor arrays*, Sens. Actuators B, 2001, Vol. 77, 395–400.
- [337] Mo Y., Okawa Y., Tajima M., Nakai T., Yoshiike N., Natukawa K., *Micro-machined gas sensor array based on metal film micro-heater*, Sens. Actuators B, 2001, Vol. 79, 175–181.
- [338] Tsai P.-P., Chen I.-Ch., Ho Ch.-J., *Ultra low power carbon monoxide microsensor by micromachining techniques*, Sens. Actuators B, 2001, Vol. 76, 380–387.
- [339] Capone S., Siciliano P., Barsan N., Weimar U., Vasanelli L., *Analysis of CO and CH₄ gas mixtures by using a micromachined sensor array*, Sens. Actuators B, 2001, Vol. 78, 40–48.
- [340] Stetter J.R., Strathmann S., Mc Entegart C., Decastro M., Penrose W.R., *New sensor arrays and sampling systems for a modular electronic nose*, Sens. Actuators B, 2000, Vol. 69, 410–419.

- [341] Nakamoto T., Isaka Y., Ishige T., Moriizumi T., *Odor-sensing system using preconcentrator with variable temperature*, Sens. Actuators B, 2000, Vol. 69, 58–62.
- [342] Maekawa T., Cai K., Suzuki K., Dougami N., Takada T., Egashira M., *Compensatory methods for the odor concentration in an electronic nose system using software and hardware*, Sens. Actuators B, 2001, Vol. 76, 430–435.
- [343] Hahn S.H., Barsan N., Weimar U., *Investigation of CO/CH₄ mixture measured with differently doped SnO₂ sensors*, Sens. Actuators B, 2001, Vol. 78, 64–68.
- [344] Horrillo M.C., Getino J., Gutierrez., Ares L., Robla J.I., Garcia C., Sayago I., *Measurements of VOCs in soils through a tin oxide multisensor system*, Sens. Actuators B, 1997, Vol. 43, 193–199.
- [345] Gong H., Wang Y.J., Teo S.C., Huang L., *Interaction between thin-film tin oxide gas sensor and five organic vapors*, Sens. Actuators B, 1999, Vol. 54, 232–235.
- [346] De Lacy Costello B.P.J., Ewen R.J., Jones P.R.H., Ratcliffe N.M., Wat R.K.M., *A study of the catalytic and vapour-sensing properties of zinc oxide and tin dioxide in relation to 1-butanol and dimethyldisulphide*, Sens. Actuators B, 1999, Vol. 61, 199–201.
- [347] Kohl D., Heinert L., Bock J., Hofmann Th., Schieberle P., *Systematic studies on responses of metal-oxide sensor surfaces to straight chain alkanes, alcohols, aldehydes, ketones, acids and esters using the SOMMSa approach*, Sens. Actuators B, 2000, Vol. 70, 43–50.
- [348] Bulpitt C., Tsang S.-Ch., *Detection and differentiation of C₄ hydrocarbon isomers over the Pd-SnO₂ compressed powder sensor*, Sens. Actuators B, 2000, Vol. 69, 100–107.
- [349] Petetin L., Berger F., Chamabaudet A., Planade R., *Detection of thiodiglycol vapours using tin dioxide-based gas sensors: study of the interaction mechanism*, Sens. Actuators B, 2001, Vol. 78, 166–173.
- [350] Gajdosik L., *The derivation of the electrical conductance/concentration dependency for SnO₂ gas sensor for ethanol*, Sens. Actuators B, 2002, Vol. 81, 347–350.
- [351] Schmid W., Barsan N., Weimar U., *Sensing of hydrocarbons with tin oxide sensors: possible reaction path as revealed by consumption measurements*, Sens. Actuators B, 2003, Vol. 89, 232–236.
- [352] Koyer-Gołkowska A., *Katalityczne utlenianie połączeń chloroorganicznych o różnej budowie*, praca doktorska, Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska, Politechnika Wroclawska, 2004.
- [353] Szczurek A., Malinowski P., Maciejewska M., *Identyfikacja wybranych lotnych związków organicznych z wykorzystaniem modelu opartego na teorii zbiorów rozmytych*, Chem. Inż. Ekol. 1999, Vol. 6, 1055–1067.
- [354] Szczurek A., Malinowski P., Maciejewska M., *Zastosowanie modelu rozmytego do identyfikacji wybranych mieszanin związków organicznych*, Biocybernetyka i inżynieria biomedyczna, materiały XI krajowej konferencji naukowej, 1999, t. 2, 283–287.
- [355] Szczurek A., Maciejewska M., *Identification of benzene, toluene and xylene in air*. 5th International Symposium and Exhibition on Environmental Contamination in Central and Eastern Europe, Conference proceedings, Prague 2000.
- [356] Szecówka P., Klich M., Szczurek A., *Rozmyte przetwarzanie danych w systemie z czujnikami gazu*, Komputerowe wspomaganie badań naukowych, materiały XI krajowej konferencji KOWBAN 2004, Wrocław–Polanica Zdrój 2004, 345–348.
- [357] Huyberechts G., Szecówka P., Roggen J., Licznarski B.W., *Simultaneous quantification of carbon monoxide and methane in humid air using a sensor array and an artificial neural network*, Sens. Actuators B, 1997, Vol. 45, 123–130.
- [358] Wang X., Fang J., Carey P., Yee S., *Mixture analysis of organic solvents using nonselective and nonlinear Taguchi gas sensors with artificial neural networks*, Sens. Actuators B, 1993, Vol. 13–14, 455–457.
- [359] Wang X., Yee S., Carey P., *An integrated array of multiple thin film metal oxide sensors for quantification of individual components in organic vapor mixtures*, Sens. Actuators B, 1993, Vol. 13–14, 458–461.
- [360] Getino J., Horrillo M.C., Gutierrez J., Ares L., Robla J.I., Garcia C., Sayago I., *Analysis of VOCs with a tin oxide sensor array*, Sens. Actuators B, 1997, Vol. 43, 200–205.

- [361] Lee D.-S., Jung H.-Y., Lim J.-W., Lee M., Ban S.-W., Huh J.-S., Lee D.-D., *Explosive gas recognition system using thick film sensor array and neural network*, Sens. Actuators B, 2000, Vol. 71, 90–98.
- [362] Lee D.-S., Jung H.-Y., Lim J.-W., Huh J.-S., Lee D.-D., *Recognition of volatile organic compounds using SnO₂ sensor array and pattern recognition analysis*, Sens. Actuators B, 2001, Vol. 77, 228–236.
- [363] Llobet E., Brezmes J., Vilanova X., Sueiras J.E., Correig X., *Qualitative and quantitative analysis of volatile organic compounds using transient and steady-state responses of a thick-film tin oxide gas sensor array*, Sens. Actuators B, 1997, Vol. 41, 13–21.
- [364] Barker P.S., Chen J.R., Agbor N.E., Monkman A.P., Mars P., Petty M.C., *Vapour recognition using organic films and artificial neural networks*, Sens. Actuators B, 1994, Vol. 17, 143–147.
- [365] Szczurek A., Szecówka P., Licznerski B., *Sztuczny nos do detekcji par alkoholi w powietrzu*, Biocybernetyka i inżynieria biomedyczna, materiały X krajowej konferencji naukowej, 1997, t. 2, 847–851.
- [366] Szczurek A., Licznerski B., Rusek Sz., Szecówka P., *Identification of alcohol vapours in air with sensor array*, Education and research in microelectronics, 20th International Spring Seminar on Electronics Technology – ISEE '97, Conference proceedings, Wrocław 1997, 242–247.
- [367] Szczurek A., Szecówka P., Licznerski B., *Quantification of alcohol vapour mixtures in humid air with sensor array and neural networks*, 21th International Spring Seminar on Electronics Technology – ISEE '98, Conference proceedings, Neusiedl am See, Austria, 1998, 260–263.
- [368] Szczurek A., Szecówka P., Licznerski B., *System do pomiarów koncentracji oparów alkoholi w wilgotnym powietrzu*, Czujniki optoelektroniczne i elektroniczne, COE'98, materiały V konferencji naukowej, Jurata 1998, t. 2, 457–460.
- [369] Szczurek A., Szecówka P., Licznerski B., *Volatile organic compounds mixtures quantification with TGS sensor array*, 12th European Conference on Solid-State Transducers and the 9th UK Conference on Sensors and their Applications, Eurosensors XII, Conference proceedings, Southampton, UK, 1998, Vol. 2, 841–844.
- [370] Szczurek A., Szecówka P., Licznerski B., *Application of sensor array and neural networks for quantification of organic solvent vapours in air*, Sens. Actuators B., 1999, Vol. 58, 427–432.
- [371] Szczurek A., Szecówka P., Licznerski B., *Zastosowanie sieci neuronowych do analizy ilościowej wybranych mieszanin gazowych*, Biocybernetyka i inżynieria biomedyczna, materiały XI krajowej konferencji naukowej, 1999, t. 2, 940–944.
- [372] Licznerski B., Szecówka P., Szczurek P., Nitsch K., *Non selective gas sensors and artificial neural networks- determination of gas mixtures*, Computer aided systems theory- EuroCAST'99, 7th International Workshop on Computer Aided Systems Theory, Conference proceedings, Vienna 1999, 565–572.
- [373] Szczurek A., Szecówka P., Licznerski B., *System czujnikowy do analizy mieszanin butanolu i benzenu*, Czujniki optoelektroniczne i elektroniczne, COE 2000, V Konferencja naukowa, Materiały konferencyjne, Gliwice, 2000, t. 1, 33–37.
- [374] Szczurek A., Sobański T., Licznerski B., *Zastosowanie sieci neuronowych do analizy mieszaniny kwasu octowego z etanolem*, Technologia elektronowa, ELTE 2000, VII Konferencja naukowa, Polanica 2000, 1329–1332.
- [375] Szczurek A., Szecówka P., Licznerski B., *Zastosowanie czujników gazów w ochronie środowiska*, Elektronika 2001, Vol. 42, 43–44.
- [376] Sobański T., Szczurek A., Licznerski B., *Application of sensor array and artificial neural network for discrimination and quantification of benzene and ethylbenzene*, 24th International Spring Seminar on Electronics Technology, ISEE 2001, Conference proceedings, Calimaniesti-Caciulata 2001, 150–153.
- [377] Sobański T., Nitsch K., Licznerski B., Szczurek A., *Systemy do analizy jakościowej lotnych związków organicznych wykorzystujące matryce grubowarstwowych czujników gazu*, Elektronizacja 2003, nr 11, 29–33.

- [378] Hong H., Shin H.W., Park H.S., Yun D.H., Kwon Ch.H., Lee K., Kim S.-T., Moriizumi T., *Gas identification using micro gas sensor array and neural-network pattern recognition*, Sens. Actuators B, 1996, Vol. 33, 68–71.
- [379] Szczówka P., *Zastosowanie sieci neuronowych do analizy odpowiedzi czujników gazu*, praca doktorska, Instytut Technologii Elektronowej, Politechnika Wroclawska, 1998.
- [380] Szczurek A., Maciejewska M., *Humidity as a discrimination factor in alcohols recognition*, Envir. Prot. Eng. 2003, Vol. 29, 125–139.
- [381] Szczurek A., Maciejewska M., *Recognition of benzene, toluene and xylene using TGS array integrated with linear and non-linear classifier*, Talanta 2004, Vol. 64, 609–617.
- [382] Sobański T., Szczurek A., Nitsch K., Licznarski B., *System z matrycą półprzewodnikowych czujników gazu do klasyfikacji paliw*, Czujniki optoelektroniczne i elektroniczne, COE 2004, materiały VII konferencji naukowej, Wrocław 2004, 401–404.
- [383] Sobański T., Szczurek A., Nitsch K., Licznarski B., Radwan W., *Electronic nose for gasoline qualification*, Proceedings of the Eleventh International Symposium on Olfaction and Electronic Nose, ISOEN 2005, Barcelona 2005, 260–263.
- [384] Szczurek A., Maciejewska M., *Relationship between odour intensity assessed by human assessor and TGS sensor array response*, Sens. Actuators B. Chem., 2005, Vol. 106, 13–19.
- [385] Szczurek A., Maciejewska M., *Odor intensity mapping system*, Proceedings of the Eleventh International Symposium on Olfaction and Electronic Nose, ISOEN 2005, Barcelona 2005, 322–325.
- [386] Maciejewska M., Kołodziejczak K., Szczurek A., *Discrimination of coating on wooden materials using the gas sensor system*, Talanta 2005, Vol. 68, 138–145.

Informacje o lotnych związkach organicznych w powietrzu i gazach odlotowych mają podstawowe znaczenie dla ochrony środowiska, kontroli procesów technologicznych, bezpieczeństwa i higieny pracy. Stosowane obecnie metody i techniki analityczne nie zawsze spełniają wymagania wynikające z praktyki pomiarowej. Szczególnie odczuwalny jest brak względnie tanich i prostych w użytkowaniu przyrządów pozwalających analizować jakościowo i ilościowo kilkuskładnikowe mieszaniny gazów w trybie on-line lub in situ. Liczne opracowania specjalistyczne dowodzą, że technika sensorowa może znaleźć szerokie zastosowanie w tego rodzaju instrumentach.

W monografii omówiono szczegółowo mechanizm działania rezystancyjnych czujników gazów oraz czynniki, które decydują o ich właściwościach. Na podstawie badań wykazano, że wielkość sygnałów pomiarowych generowanych w tych sensorach zależała od wielu cech lotnych związków organicznych. Zróżnicowanie odpowiedzi rezystorów czułych chemicznie było na tyle istotne, że mogło być wykorzystane w pomiarach tych substancji, gdy występowały one w kilkuskładnikowych mieszaninach. Do tego rodzaju oznaczeń trzeba było wykonać odpowiednią analizę danych pomiarowych. Funkcję tę dobrze wypełniły sieci neuronowe, które pozwoliły wyliczyć stężenia lotnych związków organicznych z kilku- lub kilkunastoprocentowym błędem.

Wnioski płynące z przedstawionych badań stanowią podstawę do opracowania czujnikowych systemów pomiarowych, które znajdą szerokie zastosowanie w pomiarach zanieczyszczeń powietrza oraz w analizie procesowej.



Wydawnictwa Politechniki Wrocławskiej
są do nabycia w księgarni
„Tech”
plac Grunwaldzki 13, 50-377 Wrocław
budynek D-1 PWr.
Prowadzimy sprzedaż wysyłkową

ISBN 83-7085-981-X