

Streszczenie

Problematyka pomiarów stężenia gazów, istotna do niedawna głównie w technologiach przemysłowych, stała się obecnie ważna zarówno w badaniach skażenia atmosfery, jak i bezpośrednio w gospodarstwie domowym. Z pośród materiałów wykorzystywanych w budowie czujników gazu, największe zastosowanie znalazły materiały półprzewodnikowe.

Właściwości cienkich warstw półprzewodnikowych można kształtować w bardzo szerokim zakresie poprzez stosowanie różnych materiałów czułych chemicznie, domieszkowanie, obecność katalizatorów i metodę wytwarzania.

W pracy zastosowano metody: ablacji laserowej i zol-żel do wytworzenia cienkich warstw półprzewodnikowych. Tlenki metali oraz ich domieszki dobrano tak, aby mogły być stosowane do detekcji różnych gazów (RuO_2 , M-CeO_2 (M-Cu , Nd , Mn), WO_3 , SnO_2), a w końcowym etapie by istniała możliwość osadzenia ich w postaci jednorodnych cienkich warstw na platformie zespolonego czujnika gazów.

Metoda zol-żel w porównaniu z innymi metodami wytwarzania powłok posiada następujące zalety: jednorodność i czystość prekursorów, niska temperatura otrzymywania powłok, możliwość otrzymywania niekryształicznych ciał stałych oraz faz kryształicznych z nowych niekryształicznych ciał stałych. Do wad metody należy pozostałość grup hydroksylowych i węgla, długi czas obróbki oraz szkodliwość dla zdrowia ze względu na stosowanie kąpieli organicznych. Zalety przeważają jednak nad wadami i metodą tą wytwarza się powłoki o właściwościach optycznych, elektrycznych oraz ochronnych.

Zgodność składu stechiometrycznego osadzanych powłok ze składem stechiometrycznym tarczy to główna zaleta metody PLD, która wyróżnia ją od innych metod osadzania warstw. Metoda ta charakteryzuje się także dużymi szybkościami osadzania, wysoką jednorodnością chemiczną i wysoką adhezją osadzanych powłok. W metodzie tej uprzywilejowane są łatwe kierunki wzrostu podczas krystalizacji, co może stanowić zarówno wadę jak i zaletę metody. W wytworzonych warstwach mogą pojawić się zakrzepnięte krople, co jest pewnego rodzaju ograniczeniem stosowania metody PLD.

W części teoretycznej pracy wykazano, na podstawie analizy literaturowej, że właściwości czujników gazów zależą od: cech fizycznych elementu gazoczułego (grubość, wielkość ziarna), metody wytwarzania, domieszki lub katalizatora. W pracy zmiany wielkości ziaren, tekstury i grubości wytworzonych warstw uzyskano poprzez odpowiedni dobór parametrów procesu, ale także w wyniku dobranych domieszek. Zastosowane domieszki wpływały głównie na zmiany tekstury i kształtu ziaren, co wynikało ze zmiany sposobu

krystalizacji materiału gazoczułego w obecności innych związków. Głównymi parametrami procesu PLD wpływającymi na cechy fizyczne i skład fazowy materiału gazoczułego były: czas (grubość warstw), temperatura (wielkość ziaren) i gęstość energii wiązki (skład fazowy). W przypadku metody zol-żel głównym parametrem wpływającym na cechy fizyczne materiału gazoczułego było pH zolu.

Uwzględnienie tych wszystkich czynników pozwoliło na optymalizację parametrów wytwarzania cienkich warstw półprzewodnikowych o właściwościach katalitycznych. Dokonano charakterystyki struktury wytworzonych warstw i odniesiono uzyskane wyniki do właściwości katalitycznych.

Summary

The question of gases concentration measurement, vital recently mainly in industrial technologies, presently becomes important in investigations of the atmosphere pollution as well as directly in householders (emission of toxic gases as CO, NO_x, CH₄). Sensor used to gases detection and concentration measurement should characterize itself relatively high sensitivity, selectivity, fast response and stability. These features caused quick development of research on semi-conducting gases sensors, because they fulfill majority of the above mentioned requirements, moreover their attractiveness is caused by simple construction and low production costs.

In this study following research methods have been involved: laser ablation and Sol-Gel in order to produce semi-conducting thin films. Metal oxides and admixtures have been specially selected giving the possibility to use them for different gases detection (RuO₂, M-CeO₂ (M-Cu, Nd, Mn), WO₃, SnO₂) and finally to ensure possibility to fix them on the complex gases detector platform as homogeneous thin films.

The Sol-Gel method compared to the other method of films production has following advantages: homogeneity and precursors purity, low temperature of films production, possibility to obtain non-crystalline solid bodies as well as crystalline derived from new non-crystalline solid bodies. Disadvantages of that method are residuum of hydroxylic groups and carbon, long period of treatment and harmfulness due to organic dilution batch. However advantages prevail disadvantages and that method is used to produce films with optical, electrical and preservative properties.

The correspondence of stoichiometric composition of fixed films and targets is the main advantage of the PLD method, which distinguish from other methods of films deposition. The above mentioned method characterize itself also fast deposition time, high chemical homogeneity and high adhesion of fixed films. In this method ease growth directions are privileged, what can be as well advantage as disadvantage. In produced films can occur solidified drops, what somehow limit the application of PLD method.

In the theoretical part of the study reveal, basing on literature data, that properties of gases detectors depend on: physical features of the gas-sensible element (thickness, grain size), production method, admixture of catalysator. In this study changes of grain size, texture and thickness of produced layers have been obtained through appropriate selection of the process parameters and admixtures. Used admixtures have influence mainly on changes of texture and grain shape, what was the effect of change of the crystallization mode of gas-sensitive material at the presence of other compounds. Main parameters of

PLD process having influence on physical features and phase composition of gas-sensitive material were: time (films thickness), temperature (grain size) and density of the energy beam (phase composition). In the case of Sol-Gel method the main parameter having influence on physical features of gas-sensitive material was pH level of Sol.

Consideration of all factors allowed the optimization of production parameters of semi-conducting thin films with catalytic properties. The characteristic of the structure of produced films has been performed and obtained results has been collated to the catalytic properties.