

DZIEDZINA: Nauki inżynieryjno-techniczne

DYSCYPLINA: Automatyka, Elektronika, Elektrotechnika i Technologie Kosmiczne

ROZPRAWA DOKTORSKA

Wybrane właściwości cienkich warstw na bazie mieszanin tlenków miedzi i tytanu do zastosowania w czujnikach wodoru oraz analiza mechanizmów ich odpowiedzi czujnikowej

mgr inż. Ewa Mańkowska

Promotor: dr hab. inż. Michał Mazur, prof. uczelni Promotor pomocniczy: dr inż. Agata Obstarczyk

Słowa kluczowe: cienkie warstwy, tlenki miedzi, tlenki tytanu, mieszaniny, czujniki wodoru

WROCŁAW 2025

STRESZCZENIE

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

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

Tlenki metali powszechnie stosowane jako czujniki gazów (SnO₂, TiO₂, ZnO) są w większości półprzewodnikami typu n, jednak półprzewodniki takie jak tlenki miedzi czy niklu są również warte uwagi. Powszechną procedurą stosowaną do opracowania niezawodnych czujników gazu jest tworzenie heterostruktur składających się z dwóch lub więcej tlenków metali np. SnO₂-TiO₂. Niniejsza praca poświęcona jest mieszaninom tlenków miedzi i tytanu, w których stężenie miedzi i tytanu zmienia się w szerokim zakresie. Podstawowe właściwości (mikrostruktura, właściwości optyczne lub elektryczne) np. mieszanin 50 at. % Cu_xO i 50 at.% TiO_x nie są dobrze poznane. Brak kompleksowych badań takich heterostruktur był jedną z motywacji do podjęcia tego tematu. Co więcej, takie materiały mają duży potencjał do zastosowania w technologii wykrywania gazu.

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

Skaningowy mikroskop elektronowy został wykorzystany do scharakteryzowania morfologii cienkich warstw (CuTi)Ox. Proces wygrzewania spowodował znaczące zmiany w chropowatości cienkich warstw i powstawanie nanodrutów widocznych na powierzchni materiału. Wykorzystując metodę dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego, zaobserwowano zmiany w strukturze krystalicznej cienkich warstw (CuTi)Ox, co pozwoliło na opracowanie uproszczonego diagramu fazowego układu Cu-Ti-O. Tlenki Cu i Ti wykazują przeciwne typy przewodnictwa elektrycznego, natomiast mieszaniny (CuTi)Ox były półprzewodnikami o silnym dziurowym typie przewodnictwa elektrycznego. Umożliwiło to zbadanie, do tej pory słabo poznanych, właściwości czujnikowych cienkich warstw tlenków metali o dziurowym typie przewodnictwa. Mieszaniny (CuTi)Ox wykazały wyższą czułość na wodór niż warstwy referencyjne Cu_xO i TiOx. Określono również optymalną temperaturę pracy warstw (CuTi)Ox, w której odpowiedzi czujnikowe znacznie przekraczały te przedstawione w literaturze dla struktur opartych na tlenkach miedzi i tytanu. Kompleksowa charakteryzacja obejmowała również badania wykonane metodą rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów oraz badania in situ z użyciem wodoru. Zidentyfikowano tlenki obecne na powierzchni warstw i zbadano redukcję TiO2 do Ti2O3 i CuO do tlenków Cu2O w wyniku oddziaływania wodoru z powierzchnią cienkich warstw. W oparciu o obszerną charakteryzację cienkich warstw (CuTi)Ox opracowano propozycję mechanizmu wykrywania wodoru przez te materiały.

ABSTRACT

The doctoral dissertation concerns the study and analysis of the selected properties of mixed copper and titanium oxides (CuTi)Ox thin films deposited using magnetron sputtering that can be applied as a hydrogen gas sensors. In such thin films the resistance value can be reversibly changed upon interaction of adsorbed gas molecules at their surface. Nowadays, the production of gas sensor devices is a key issue for the sake of the growing demand of controlling harmful and flammable gases in the environment and in industrial process.

Hydrogen is a colourless and odourless gas that is widely used in many industries such as the food, chemical, metallurgical and petrochemical industries. It is referred to as the 'fuel of the future', but due to its high diffusion coefficient and flammability, it can be hazardous to human health and life. For safety reasons, with the development of hydrogen-based technologies, the development of hydrogen sensors is also fundamental.

Metal oxides commonly used as gas sensors (SnO₂, TiO₂, ZnO) are mostly n-type semiconductors, however also p-type semiconductors such as copper oxides or nickel oxides are worth to investigate. A fairly common procedure to develop a reliable gas sensors involves creation of heterostructure materials compose of two or more metal oxide e.g. SnO₂-TiO₂. This work is dedicated to mixed copper and titanium oxides in which copper and titanium concentration varies over wide range. The fundamental properties (microstructure, optical or electrical properties) of e.g. 50 at. % of Cu_xO and 50 at.% of TiO_x mixtures are not well established. The lack of thorough studies were one of motivations to undertake this topic. Moreover, such structures have a great potential to apply them in gas sensing technology.

In the Team of Thin Films Technologies, six mixed mixtures with copper content in the mixture ranging from 0 to 100 % at. Cu were deposited using magnetron sputtering in oxygen deficiency conditions and annealed at temperatures of 200°C, 250°C and 300°C to cause only partial copper and titanium oxidation. Also reference TiO_x and Cu_xO were investigated. The aim of this thesis was also to determine the influence of factors such as material composition, microstructure and surface properties of the films on the hydrogen detection performance. Measurements of the sensing response of the films at different temperatures and for different hydrogen concentrations (100-1000 ppm) enabled the determination of hydrogen detection mechanisms in resistive gas sensors based on (CuTi)Ox mixtures.

Scanning electron microscope imaging was used to characterise the morphology of the (CuTi)Ox thin films. The annealing process resulted in significant changes in the roughness of the thin films and the formation of nanowires visible on the surface of the material. Using a grazing incidence X-ray diffraction method, changes in the crystalline structure of the (CuTi)Ox thin films were observed, allowing the development of a simplified phase diagram of the Cu-Ti-O system. Copper and titanium oxides exhibit opposite types of electrical conductivity, but the (CuTi)Ox mixtures were semiconductors with a strong hole type of electrical conductivity. This made it possible to study, so far poorly understood, sensing properties of metal oxide thin films with a hole type of conductivity. Mixtures of copper and titanium oxides showed a higher sensitivity to hydrogen than the reference thin films of Cu_xO and TiO_x. The optimum operating temperature of the (CuTi)Ox layers was also determined, at which the sensing responses significantly exceeded those presented in the literature for copper-titanium oxide-based structures. The comprehensive characterisation of the thin films also included studies performed by X-ray photoelectron spectroscopy and in-situ studies with hydrogen. Oxides present on the surface of the films were identified and the reduction of TiO₂ to Ti₂O₃ and CuO to Cu₂O oxides resulting from hydrogen interactions with the surface of the thin films was studied. Based on the extensive characterisation of (CuTi)Ox thin films, a proposal for a mechanism for hydrogen detection by these materials was developed.

W tym miejscu chciałabym bardzo serdecznie podziękować:

mojemu Promotorowi – **Panu dr hab. inż. Michałowi Mazurowi** za wszelką pomoc merytoryczną, nieocenioną pomoc i wsparcie w trakcie realizacji niniejszej pracy, wspaniałą opiekę naukową i cierpliwe odpowiadanie na nawet najgłupsze pytania,

mojemu Promotorowi pomocniczemu – **Pani dr. inż. Agacie Obstarczyk** za namówienie mnie na przygotowanie niniejszej pracy, wszelką pomoc merytoryczną oraz życzliwość podczas powstawania pracy,

Panu prof. dr hab. inż. Jarosławowi Domaradzkiemu, Panu dr hab. inż. Damianowi Wojcieszakowi oraz Pani prof. dr hab. inż. Danucie Kaczmarek za okazaną pomoc, życzliwość oraz cenne uwagi merytoryczne podczas powstawania tej pracy,

Całemu Zespołowi Technologii Cienkowarstwowych za okazane wsparcie, życzliwość i pomoc,

moim Rodzicom i Marcinowi, za to, że we mnie wierzyli, Rodzinie i Przyjaciołom za to, że byli.

Ewa Mańkowska

SPIS TREŚCI

	SPIS V	VAŻNIEJSZYCH OZNACZEŃ I AKRONIMÓW	5
	WSTĘ	P ORAZ CEL PRACY	8
1. 2.	WPROWADZENIE DO REZYSTANCYJNYCH CZUJNIKÓW GAZÓW PRZEGLĄD MATERIAŁÓW NA BAZIE TLENKÓW MIEDZI, TYTANU ORAZ		
	ICH M	IESZANIN	36
	2.1.	Właściwości tlenków miedzi i ich zastosowanie	36
	2.2.	Właściwości tlenków tytanu i ich zastosowanie	57
	2.3.	Właściwości cienkich warstw na bazie mieszanin tlenków miedzi oraz tytanu i ich zastosowanie	70
3.	OPIS S TLENI	SPOSOBU WYTWARZANIA CIENKICH WARSTW NA BAZIE KÓW MIEDZI, TYTANU ORAZ ICH MIESZANIN (CuTi)Ox	83
4. WPŁYW WYGRZEWANIA NA WYBRANE WŁAŚCIWOŚCI			
	WYTV	VORZONYCH CIENKICH WARSTW (CuTi)Ox	89
	4.1.	Morfologia cienkich warstw (CuTi)Ox	89
	4.2.	Właściwości strukturalne cienkich warstw (CuTi)Ox	94
	4.3.	Właściwości powierzchni cienkich warstw (CuTi)Ox	104
	4.4.	Właściwości optyczne cienkich warstw (CuTi)Ox	111
	4.5.	Właściwości elektryczne cienkich warstw (CuTi)Ox	116
5.	ANAL	IZA MECHANIZMÓW ODPOWIEDZI CZUJNIKOWEJ CIENKICH	
	WARS	TW (CuTi)Ox NA POBUDZENIE WODOREM	125
6.	PODSU	UMOWANIE	145
	SPIS L	ITERATURY	148
	DORO	BEK NAUKOWY AUTORKI	178

SPIS WAŻNIEJSZYCH OZNACZEŃ I AKRONIMÓW

% at.	 procent atomowy
% mol	 procent molowy
% obj.	 procent objętościowy
αλ	 współczynnik absorpcji światła
\mathcal{E}_0	 przenikalność elektryczna próżni
Er	 przenikalność elektryczna badanego materiału
Δd	 względna różnica odległości międzypłaszczyznowych,
	określona wzorem $\Delta d = ((d-d_{PDF})/d_{PDF}) \cdot 100 \%$
ΔG	– entalpia swobodna Gibbsa reakcji
ΔT	 różnica temperatur
ΔU	 – termoelektryczna różnica napięć
Δt	 przyrost czasu
θ	 kąt dyfrakcji (kąt Bragga)
λ	 – długość fali promieniowania elektromagnetycznego
λ_{cutoff}	 położenie krawędzi absorpcji optycznej
v	 – częstotliwość promieniowania
ρ	– rezystywność elektryczna
τ	 – czas trwania impulsu zasilającego w metodzie pwm
D	 – średni rozmiar krystalitów
e	 – ładunek elementarny
eVs	 wysokość bariery energetycznej między ziarnami
E_g	 – szerokość przerwy energetycznej
g	 – grubość warstwy
h	– stała Plancka
Ι	 – natężenie prądu
I_0	 – natężenie światła padającego na próbkę
I_{T}	 natężenie światła po przejściu przez próbkę

k	– stała Boltzmanna
1	 odległość pomiędzy elektrodami
n _{obj}	 koncentracja nośników objętościowych
R	– rezystancja cienkich warstw
R_{H2}	– rezystancja czujnika w atmosferze wodoru
R _n	 rezystancja obszaru zubożonego
R _p	– rezystancja obszaru akumulacji
R _{powietrze}	– rezystancja czujnika w powietrzu (nie zawierającym wykrywanego gazu)
R _s	- rezystancja powierzchniowa
S	– współczynnik Seebecka
T_λ	– współczynnik transmisji światła
$\mathrm{T}_{\mathrm{\acute{s}r}}$	 – średnia wartość współczynnika transmisji światła
U	 napięcie elektryczne
W	 – szerokość elektrody
2DEG	- dwuwymiarowy gaz elektronowy (2-Dimensional Electron Gas)
AFM	- mikroskopia sił atomowych (Atomic Force Microscopy)
ALD	- osadzanie warstw atomowych (Atomic Layer Deposition)
(Cu _{0,56} Ti _{0,44})Ox	 skrócony zapis cienkiej warstwy jako mieszaniny tlenków, w których zawartość atomowa wynosi: 56% at. Cu do 44% at. Ti
CVD	- chemiczne osadzanie z fazy gazowej (Chemical Vapor Deposition)
CE	– elektroda przeciwna (Counter Electrode)
DTF	– teoria funkcjonału gęstości (Density Functional Theory)
EDS	 spektroskopia dyspersji energii – mikroanaliza rentgenowska (Energy Dispersive Spectroscopy)
FWHM	– szerokość w połowie wysokości piku (Full Width at Half Maximum)
HAL	– obszar akumulacji dziur (Hole Accumulation Layer)
IS	– współczynnik rozwinięcia powierzchni (Ironed Surface)
P_{Cu}	– moc dostarczona do magnetronu z targetem miedzianym
P_{Ti}	– moc dostarczona do magnetronu z targetem tytanowym
PANI/TiO ₂	– kompozyt polianiliny i dwutlenku tytanu

PDF	 kartoteka danych dyfrakcyjnych (Powder Diffraction Files)
PVD	- fizyczne osadzanie z fazy gazowej (Physical Vapor Deposition)
ppm	– części na milion (parts per million)
ppb	– części na miliard (p arts p er b illion)
pwm	– współczynnik wypełnienia impulsu (Pulse Width Modulation)
RH	– wilgotność względna (Relative Humidity)
RE	– elektroda referencyjna (Reference Electrode)
RMS	– średniokwadratowa chropowatość powierzchni (Root Mean Square)
RT	– temperatura pokojowa (R oom T emperature)
SEM	– skaningowa mikroskopia elektronowa (Scanning Electron Microscopy)
SR	– odpowiedź czujnika (Sensor Response)
UV	- promieniowanie ultrafioletowe (Ultraviolet radiation)
WE	– elektroda pracująca (Working Electrode)
W300 P300	– temperatura wygrzewania i temperatura p omiarowa czujnika
XPS	 rentgenowska spektroskopia fotoelektronów (X-ray Photoelectron Spectroscopy)
XRD	– metoda dyfrakcji rentgenowskiej (X-Ray Diffraction)

WSTĘP ORAZ CEL PRACY

Rozwój przemysłu m.in. motoryzacyjnego, chemicznego, farmaceutycznego, metalurgicznego i energetycznego sprawił, że nieustannie rośnie zapotrzebowanie na produkcję tanich i niezawodnych czujników o małym poborze mocy [1]. Do ich podstawowych zadań należy monitorowanie bezbarwnych i bezwonnych gazów, które są szkodliwe dla zdrowia człowieka.

Spośród licznych substancji, do jednych z najistotniejszych należą: ozon, chlor, siarkowodór, tlenki węgla, tlenki azotu, tlenki siarki, etanol, aceton czy wodór (rys. 1) [2, 3]. Tlenki azotu, podobnie jak tlenki siarki, są składnikami smogu oraz kwaśnych deszczów, a dodatkowo są niebezpieczne dla zdrowia człowieka nawet w małych stężeniach [2-7]. Z kolei siarkowodór to bezbarwny gaz o charakterystycznym ostrym i drażniącym zapachu, który jest częstym produktem ubocznym procesów przemysłowych i jest on szkodliwy dla zdrowia człowieka. Stężenie H₂S w powietrzu przekraczające 250 ppm (liczba części na milion, ang. parts per million) powoduje, że człowiek może doznać zaburzeń neurobehawioralnych [3, 8]. Tlenek węgla jest produktem niecałkowitego spalania związków organicznych. Śmiertelna dawka dla człowieka wynosi 5000 ppm [9]. Czujniki etanolu mogą być potrzebne tam, gdzie etanol stosowany jest jako rozpuszczalnik [2]. Dodatkowo wciąż trwają prace nad rozwojem dokładnych alkomatów. Z kolei wodór uważany jest za paliwo przyszłości, a jego znaczenie na rynku światowym nieustannie rośnie [2]. Dlatego urządzenia umożliwiające jego detekcję są wciąż udoskonalane [10]. Ze względu na to, że czujniki te muszą często pracować w bardzo skrajnych warunkach np. w szerokim zakresie temperatur, w środowiskach z dostępem tlenu lub w warunkach beztlenowych, dlatego na rynku dostępnych jest wiele rodzajów czujników, których mechanizm detekcji opiera się na różnych zjawiskach fizyko-chemicznych [11].



Rys. 1. Przykłady gazów wykrywanych przez rezystancyjne czujniki

Wodór jest jednym z najczęściej występujących na świecie pierwiastków [12, 13]. Zajmuje pierwsze miejsce w układzie okresowym i posiada najmniejszą masę atomową równą 1,00794 u. Występuje w postaci trzech izotopów (prot, deuter oraz tryt), z których najczęstszym jest prot, składający się z jednego protonu oraz jednego elektronu [14]. Wodór ma ogromne znaczenie przemysłowe, a jego zapotrzebowanie w 2024 roku szacuje się na 120 milionów ton [13, 15]. Spowodowane jest to unikalnymi właściwościami, którymi cechuje się wodór. Ponieważ cząsteczka

H₂ jest najmniejszą cząsteczką we wszechświecie (gęstości 0,0899 kg/m³) [16] ma ona zdolność przenikania przez wiele materiałów. Przez to wodór podatny jest na wycieki - współczynnik dyfuzji w powietrzu wynosi 0,61 cm²/s [15, 17]. Zmysły człowieka nie są w stanie stwierdzić, czy wodór jest obecny w powietrzu, ponieważ w temperaturze pokojowej jest on bezbarwnym i bezwonnym gazem [13]. Z tego względu istnieje ogromna potrzeba budowania urządzeń wykrywających nawet śladowe ilości wodoru. Jest to gaz silnie redukujący [18] i wybuchowy w szerokim zakresie stężeń, tj. 4÷75% objętościowych w mieszaninie z powietrzem [19]. Minimalna ilość energii wymagana do zapłonu mieszaniny wodoru i powietrza wynosi zaledwie 0,017 mJ [15]. Dla porównania, minimalna energia zapłonu dla paliw węglowodorowych jest znacznie wyższa i wynosi, dla przykładu, około 0,3 mJ dla mieszaniny metanu z powietrzem lub 6,7 mJ dla mieszaniny propanu z powietrzem [17]. Dodatkowo wodór posiada wysokie ciepło spalania 142 kJ/h, które jest ponad 3-krotnie wyższe niż konwencjonalnych paliw kopalnych [20]. Z tego względu wodór wykorzystywany jest w wielu gałęziach przemysłu, a nadal trwają badania nad jego kolejnymi, praktycznymi zastosowaniami. Obecnie intensywnie rozwijające się obszary wykorzystania wodoru przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Wybrane zastosowania wodoru [17]

Jednym z głównych obszarów zastosowania wodoru jest przemysł chemiczny. W procesach chemicznych z użyciem wodoru otrzymuje się metanol lub amoniak, który z kolei służy do produkcji nawozów sztucznych, czy materiałów wybuchowych [12]. W wielu procesach produkcyjnych, zwłaszcza z nienasyconymi związkami organicznymi, przeprowadza się proces uwodornienia, jak w przypadku produkcji margaryny, czy nylonu [21]. Jednym z największych konsumentów wodoru (ok. 46% rynku światowego) jest rynek petrochemiczny przekształcający ciężkie frakcje ropy naftowej w procesach hydrokrakingu na benzynę i olej napędowy [11]. Przemysł metalurgiczny bazuje na wodorze jako reduktorze tlenków żelaza przy produkcji stali czy aluminium [12]. Piece do tej pory opalane węglem, w przyszłości mogą być zastąpione piecami, w których źródłem energii będzie wodór [17]. Wodór również wykorzystuje się jako gaz chłodzący np. w turbinach parowych [11]. Ze względu na bardzo wysoką zdolność magazynowania energii za pomocą wodoru (większą niż

w przypadku baterii czy akumulatorów), intensywnie rozwija się kolejna generacja samochodów napędzanych ogniwami wodorowymi [22].

Jak pokazano na rysunku 2, wodór wykorzystywany jest w wielu obszarach gospodarki, dlatego w państwach Unii Europejskiej próbuje się wdrożyć programy mające na celu produkcję zielonego wodoru [21]. Wodór może być produkowany z wykorzystaniem wielu metod. Ze względu na sposób jego wytwarzania oraz na ilość produkowanego przy tym dwutlenku węgla, wodór oznacza się różnymi kolorami (rys. 3) [23]. I tak na przykład określenie "zielony wodór" oznacza, że taki wodór otrzymuje się w reakcji elektrolizy wody z wykorzystaniem odnawialnych źródeł energii [24]. Kolorami złotym i różowym oznacza się wodór powstający w procesie elektrolizy, ale elektrolizatory wykorzystują energię z innego źródła niż w przypadku "zielonego wodoru". Wodór w dalszym ciągu produkuje się przez reforming parowy metanu, węgla lub biomasy, a także w procesach pirolizy. W zależności od śladu węglowego powstałego w wyniku tych procesów, wodór oznacza się kolorami niebieskim, turkusowym, szarym, brązowym lub czarnym [12]. Największy ślad węglowy pozostawia wodór szary, który pochodzi z procesów spalania paliw kopalnych. Wodór otrzymany w procesie elektrolizy stanowi jedynie 4% produkcji w UE, a kluczową rolę wciąż odgrywają metody z wykorzystaniem gazu ziemnego oraz węgla [23].



Rys. 3. Metody produkcji wodoru z oznaczeniem kolorystycznym danej metody [12, 23]

Jak wspomniano wcześniej, wodór jest unikatowy ze względu na swoje właściwości, dzięki którym obszary wykorzystania są tak szerokie. Równocześnie te same właściwości, bardzo pożądane z punktu widzenia technologii, powodują, że wodór jest niezwykle niebezpiecznym gazem i na każdym z etapów produkcji, transportu, przechowywania oraz wykorzystywania potrzebne jest kontrolowanie jego stężenia, zwłaszcza w atmosferze zawierającej tlen. Dodatkowo wodór jest często niepożądanym produktem ubocznym wielu procesów i reakcji. Takie reakcje mogą zachodzić np. w elektrowniach jądrowych w zbiornikach odpadów radioaktywnych [21]. Z kolei przy spawaniu stali obecność wodoru w atmosferze może prowadzić do kruchości wodorowej [18].

Ze względu na różne metody produkcji, zróżnicowane sposoby jego wykorzystania, a także problemy w jego przechowywaniu, czujniki wodoru muszą pracować w szerokim zakresie temperatur (od -30 do 1000°C) [18]. Z tego względu istnieje wiele rodzajów czujników wodoru. Konwencjonalnie

pomiar stężenia wodoru odbywa się za pomocą chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrem mas, który jest w stanie wykrywać ilość wodoru z dokładnością do pojedynczych ppm. Jednak technika ta, choć dokładna, wymaga długiego czasu pomiaru oraz wykwalifikowanego personelu do przeprowadzenia analizy [17]. Dodatkowo sprzęt należy często kalibrować, a próbki kalibracyjne są kosztowne [21]. Na rysunku 4 przedstawiono dla przykładu podział czujników wodoru ze względu na mechanizm detekcji gazu.



Rys. 4. Przykłady różnych rodzajów czujników wodoru w zależności od mechanizmu działania [11]

Na początku lat 60. rozwinęły się jedne z pierwszych czujników wodoru zwane pellistorami. Wykorzystywano je w kopalniach, gdzie wybuch wodoru jest zagrożeniem dla zdrowia i życia górników. Nazwa pochodzi od słowa "pellet" czyli kulki oraz "resistor" czyli rezystor. Pellistory nazywane również kulkami katalitycznymi należą do rodzaju **czujników katalitycznych** [25], bazujących na reakcji wodoru (gazu palnego) z tlenem na powierzchni katalizatora. Pellistory zbudowane są z dwóch platynowych cewek, zamkniętych w ceramicznych kulkach i podgrzewanych do temperatury powyżej 300°C. W nowszych technologiach kulki te wykonuje się np. z tlenku cyny. Na jednej kulce zachodzi reakcja spalania wodoru w obecności katalizatora. Proces ten generuje ciepło wynoszące około 150 kJ/g. W wyniku tej egzotermicznej reakcji następuje zmiana rezystancji proporcjonalna do ilości wodoru. Druga kulka stanowi referencję, aby rekompensować np. zmiany wilgotności czy wpływ temperatury [17].

Pellistory charakteryzują się długą żywotnością, krótkim czasem odpowiedzi i mogą pracować w szerokim zakresie temperatur. Wilgotność nie wpływa na parametry pracy pellistora tak znacząco jak np. w przypadku czujników rezystancyjnych [26]. Jednak mają one ograniczone zastosowanie jako przenośne czujniki gazów [20], a ze względu na konieczność pracy w temperaturze około 300°C pobór mocy jest stosunkowo duży. Ich zastosowanie uzależnione jest od obecności tlenu [7]. Minimalna ilość tlenu musi wynosić od około 5 do 10%, a stężenie wodoru nie powinno przekraczać 4% [26]. Selektywność na gazy wybuchowe takich czujników jest niska oraz są podatne one na zatrucie związkami zawierającymi fosfor, siarkę i krzem [17, 26].

Inną odmianą czujników katalitycznych są czujniki bazujące na **zjawisku termoelektrycznym.** Kiedy dwie części metalu lub półprzewodnika np. SnO₂ mają różną temperaturę, pomiędzy tymi częściami powstaje mierzalna różnica potencjału. Część SnO₂ pokrywa się katalizatorem (np. Pt lub Pd), aby wytwarzane ciepło reakcji spalania wodoru podgrzało fragment tlenku i wytworzyła się różnica temperatur na dwóch jego krańcach. Gradient temperatury powoduje powstanie mierzonego napięcia termoelektrycznego, proporcjonalnego do koncentracji wodoru. Czujniki takie mogą pracować w temperaturze pokojowej, a jedynie podgrzewa się je w celu regeneracji, co w dużym stopniu ogranicza zużycie energii [27].

Elektrochemiczne czujniki wodoru można podzielić na amperometryczne, potencjometryczne i konduktometryczne [18]. Składają się one z celki z elektrolitem ciekłym bądź stałym oraz dwóch elektrod [28]. W przypadku czujników wodoru wykorzystuje się elektrolity protonoprzewodzące. W czujnikach amperometrycznych z zewnętrznego źródła wytwarzana jest różnica potencjałów, aby na elektrodzie pracującej, wykonanej zazwyczaj z platyny lub palladu, zachodziła reakcja: $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$, natomiast na katodzie zachodziła reakcja z udziałem tlenu $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ [17, 18]. Zgodnie z prawem Faradaya prąd płynący w obwodzie jest proporcjonalny do ilości nośników ładunku dostarczanych przez wodór. Elektrochemiczne czujniki wodoru są zdolne do wykrywania niewielkich ilości H₂ oraz charakteryzują się szybką odpowiedzią. Na podstawie przeglądu wykonanego przez Wanga [28] czujniki elektrochemiczne mogą wykrywać wodór od nawet 16 ppb pracując w zakresie temperatur od 23 do 500°C [28]. Na warunki pracy takiego czujnika wpływa obecność tlenu lub wody. Zazwyczaj na elektrodach zachodzą reakcje powierzchniowe, powodując częściowe ich spolaryzowanie. Aby zapewnić stały potencjał na elektrodzie przeciwnej, czasami wprowadza się trzecią elektrodę. Na rysunku 5 przedstawiono schemat budowy takiego czujnika. Czujniki elektrochemiczne charakteryzują się małym poborem mocy, jednak często, po pewnym czasie następuje pogorszenie właściwości elektrolitów [29].



Rys. 5. Schemat działania elektrochemicznych czujników wodoru [11] (CE – elektroda przeciwna, RE – elektroda referencyjna, WE- elektroda pracująca)

Czujniki amperometryczne charakteryzują się krótkim czasem odpowiedzi, małą podatnością na zatrucie, dużą czułością na wodór w koncentracjach do 100 ppm powiązaną z dużą selektywnością [11, 26, 28]. Ilość zużywanej energii na podtrzymanie pracy takiego czujnika jest niewielka, ponieważ pracuje on w stosunkowo niskich temperaturach [17], a dodatkowo czujniki te charakteryzują się niewielkimi rozmiarami [26]. Jednak elektrolit, który jest ważnym elementem takiego czujnika, podatny jest na zmiany temperatury i wilgotności. Zazwyczaj stosuje się elektrolity ciekłe, co

w przypadku mechanicznego uszkodzenia czujnika może spowodować jego wyciek [26]. Od rodzaju elektrolitu ciekłego zależy również zakres temperatury pracy. Aby czujnik amperometryczny mógł pracować w wysokich temperaturach, stosuje się elektrolity stałe np. ceramiczne lub Nafion [17, 25]. Ze względu na oprzyrządowanie produkcja takich czujników jest droga oraz wymagana jest też częsta kalibracja takich urządzeń [17].

Obecnie bada się kilka rodzajów **optycznych czujników gazów**. Zazwyczaj w celu detekcji wodoru wykorzystuje się pallad jako materiał gazoczuły. Adsorpcja wodoru na powierzchni palladu powoduje zwiększenie parametrów sieciowych struktury krystalicznej Pd oraz powstawanie związków PdH_x. Tym samym w obecności wodoru zmienia się długość drogi optycznej wiązki świetlnej w światłowodzie z naniesioną warstwą Pd [11, 21]. W czujnikach interferometrycznych detekcja wodoru związana jest ze zmianą interferencji dwóch wiązek świetlnych, wynikającą z obecności wodoru w atmosferze [17]. W czujnikach z mikrolustrami obserwuje się zmianę w sposobie odbicia wiązki świetlnej, co rejestrowane jest za pomocą fotodetektora jako zmniejszenie się intensywności promieniowania [30, 31]. Czujniki optyczne mogą pracować również z wykorzystaniem światłowodowej siatki Bragga, która odbija światło o określonej długości (rys. 6). Interakcja wodoru z Pd powoduje, że zmienia się długość fali odbijanej przez siatkę Bragga [17, 31].



Rys. 6. Schemat optycznego czujnika wodoru ze światłowodową siatką Bragga [11]

Wodór może powodować również zmianę transmisji światła np. cienkiej warstwy WO₃, co nazywane jest efektem gazochromowym. Reakcja wywołująca zaciemnienie powoduje, że WO₃ redukuje się do WO₂ i przebiega ona następująco [32]:

$$WO_3+2H_2 \rightarrow WO_3+4H \rightarrow H_2WO_3 + 2H \rightarrow WO_2 + H_2C_3$$

Natomiast w kontakcie z tlenem zawartym w powietrzu następuje reakcja utlenienia:

$$2WO_2+O_2\rightarrow 2WO_3$$

Za pomocą pomiarów transmisji światła można określić stężenie wodoru w atmosferze pomiarowej.

Optyczne czujniki wodoru nie wymagają połączenia za pomocą elektrod, co może wpłynąć na niewielki rozmiar czujnika [25]. Można je również łatwo integrować z innymi urządzeniami [20]. Najbardziej obiecującymi światłowodowymi czujnikami wodoru są te wykorzystujące siatkę Bragga. Dużą zaletą tej konstrukcji jest możliwość bardzo dokładnej kompensacji wpływu zmian temperatury [31]. Jednak ich czułość jest stosunkowo niska, tak samo jak limit detekcji [31]. Prawidłowa praca

czujników optycznych może być zakłócona przez zewnętrzne źródło światła, a czas reakcji jest jednym z dłuższych [17, 20].

Zmiany w strukturze warstwy palladu w obecności wodoru wykorzystuje się również w mechanicznych czujnikach wodoru. Na belkę krzemową, podobną do tej wykorzystywanej w mikroskopii sił atomowych, nanosi się Pd. Proporcjonalnie do koncentracji wodoru zmienia się częstotliwość rezonansowa takiej belki. W czujnikach takich duży problem stanowi delaminacja warstwy palladu [17].

Czujniki mechaniczne mogą być wbudowywane w różnego rodzaju struktury mikromechaniczne. Dodatkowo dużą ich zaletą jest fakt, że do prawidłowej pracy nie wymagają dostępu tlenu, podobnie jak w przypadku czujników optycznych i akustycznych. Jednak czas odpowiedzi jest dużo dłuższy niż w przypadku czujników innego rodzaju, a obecność wodoru może prowadzić do efektów starzeniowych, co ogranicza ich czas pracy [11].

Przy użyciu fali dźwiękowej można wykrywać obecność wodoru w atmosferze. Jedną z takich technik jest układ detekcyjny **z akustyczną falą powierzchniową**. Są to fale rozchodzące się równolegle do powierzchni materiału. Fale te rozchodzą się wewnątrz materiału mniej więcej do głębokości jednej długości fali [21, 25]. Tak samo jak w opisanych wyżej metodach, wykorzystuje się zjawisko adsorpcji wodoru na katalizatorze (np. Pd), które w tym przypadku powoduje zmianę prędkości propagacji fali akustycznej (najczęściej fal Rayleigha) na powierzchni tlenku pokrytego katalizatorem. Zmiana prędkości propagacji wywołana jest zarówno zmianą masy w wyniku adsorpcji wodoru, jak i zmianą rezystancji elektrycznej, a zatem oddziaływań akustoelektronowych. Metoda ta charakteryzuje się dużą czułością [33].

Czujniki z powierzchniową falą akustyczną mogą pracować przy koncentracji wodoru od pojedynczych ppm do 100% objętościowych. Dają odpowiedzi w krótkim czasie i przy niskim zużyciu energii. Ich wadą jest stosunkowo krótka żywotność. Są one bardzo podatne na zakłócenia pochodzące od innych gazów, w tym na wilgotność [26]. Również wysokie temperatury nie są odpowiednie dla tego rodzaju czujników [17].

Pośród **rezystancyjnych czujników gazów** możemy m.in. wyróżnić metaliczne rezystancyjne czujniki gazów oraz półprzewodnikowe czujniki gazów [34]. W wyniku adsorpcji wodoru na powierzchni następuje zmiana w rezystancji elektrycznej warstwy czujnikowej, która jest proporcjonalna do koncentracji wodoru w atmosferze pomiarowej [1]. Hubert i inni stworzyli bazę czujników wodoru [35], na podstawie której w 2015 roku zestawiono procentowy udział wcześniej wspomnianych rodzajów czujników (rys. 7).



Rys. 7. Porównanie udziału wybranych czujników wodoru na podstawie bazy danych [11, 35]

Żaden z opisanych wcześniej rodzajów czujników wodoru nie jest optymalny do zastosowania we wszystkich obszarach używania wodoru [19], dlatego wciąż prowadzi się badania nad skróceniem czasu odpowiedzi oraz zwiększeniem niezawodności i wydłużeniem żywotności takiego czujnika.

Dalsza część pracy poświęcona będzie **cienkowarstwowym rezystancyjnym czujnikom** gazów. Spośród różnych rodzajów czujników wyróżniają się one wysoką czułością i krótkim czasem odpowiedzi. Dodatkowo prosta budowa takich urządzeń, niska cena oraz możliwość miniaturyzacji powoduje, że mogą być one wykorzystane w opiece zdrowotnej m.in. w analizatorach wydychanego powietrza [36] do wykrywan2ia np. halitozy, raka płuc, czy cukrzycy [37].

Rezystancyjne czujniki gazów wykorzystują zjawisko zmiany rezystancji cienkiej warstwy pod wpływem adsorpcji cząsteczek gazu na ich powierzchni. Zjawisko to zostało po raz pierwszy opisane w germanie we wczesnych latach pięćdziesiątych przez Brattaina i Bardeena [38, 39], podczas gdy na początku lat siedemdziesiątych pierwszy rezystancyjny czujnik gazu oparty na dwutlenku cyny (SnO₂) został wyprodukowany i opatentowany przez Taguchiego [40].

Podstawowe materiały stosowane do wytwarzania czujników gazu obejmują tlenki metali takich, jak np.: cyna, wolfram, wanad, nikiel, cynk [41–45], miedź [46-49], a także tytan [50-52]. Wcześniej takie tlenki metali jak: SnO₂, ZnO, czy WO₃ były wykorzystywane w czujnikach grubowarstwowych, jednak na początku XXI wieku pojawiła się nowa generacja **cienkowarstwowych czujników gazu**. Czujniki cienkowarstwowe wykazują zwiększoną wydajność (np. większą czułość) ze względu na większą powierzchnię aktywną, a także przy wyższych temperaturach pracy czujniki o nanometrycznej grubości wykazują większą stabilność niż ich grubowarstwowe odpowiedniki [10, 53]. Cienkowarstwowe tlenki metali stosowane jako czujniki gazu (SnO₂, TiO₂, ZnO) są w większości półprzewodnikami o elektronowym typie przewodnictwa elektrycznego. Zostały one z powodzeniem zastosowane w komercyjnych urządzeniach elektronicznych, Do tej pory w literaturze znacząco mniej

prac poświęconych zostało materiałom gazoczułym typu p, a są to materiały, które mają potencjał do zastosowania w czujnikach gazów.

Dobrze znaną metodą, stosowaną w celu poprawy wydajności czujników gazu, jest zastosowanie mieszanych tlenków o tym samym typie przewodnictwa np. SnO₂-TiO₂ [54], WO₃-SnO₂ [55] lub tlenków o przeciwnych typach przewodnictwa: ZnO-NiO [56], ZnO-CuO [57]. Tlenki miedzi są dobrze znanymi materiałami do wykrywania gazów zarówno redukujących (CO, H₂, CH₄, NH₃), jak i utleniających (NO₂, SO₃), charakteryzującymi się dziurowym typem przewodnictwa elektrycznego. W licznych pracach badano właściwości czujnikowe CuO [**48**, 58-60], Cu₂O [49, 61] i ich mieszanin [8, 47, 62]. Dobrze znanym materiałem gazoczułym typu n jest również dwutlenek tytanu [50-52]. Przegląd aktualnego stanu wiedzy wykazał jednak brak doniesień dotyczących mieszanin tlenków opartych na miedzi i tytanie oraz ich zastosowaniu do wykrywania gazów. Ten brak w literaturze był motywacją do podjęcia w ramach niniejszej pracy badań dotyczących właściwości czujnikowych mieszanin na bazie tlenków miedzi i tytanu.

Przyjęta w pracy **hipoteza badawcza** zakładała, że możliwe jest opracowanie innowacyjnych cienkich warstw w postaci mieszanin tlenków na bazie miedzi i tytanu, które dzięki możliwości modyfikacji ich struktury krystalicznej, morfologii i stopnia utlenienia mogą wykazywać lepszą odpowiedź czujnikową na wodór w porównaniu do warstw wyłącznie na bazie jednego materiału tj. tlenku miedzi lub tlenku tytanu.

Dlatego celem niniejszej pracy doktorskiej było:

- 1) wytworzenie mieszanin tlenków miedzi i tytanu o zdefiniowanym składzie materiałowym,
- 2) określenie wpływu takich czynników, jak skład materiałowy, mikrostruktura oraz właściwości powierzchni warstw na poziom detekcji wodoru,
- zbadanie mechanizmu detekcji wodoru w rezystancyjnych czujnikach gazów na bazie mieszanin (CuTi)Ox.

Niniejsza praca składa się ze Wstępu, w którym sformułowano cel pracy oraz sześciu rozdziałów.

Rozdział pierwszy jest wprowadzeniem do tematyki rezystancyjnych czujników gazów.

W rozdziale drugim opisano właściwości tlenków miedzi (2.1), tlenków tytanu (2.2) oraz mieszanin tych dwóch materiałów (2.3) z wyszczególnieniem ich właściwości czujnikowych. Na końcu rozdziału sformułowano cele szczegółowe niniejszej pracy.

W rozdziale trzecim omówiono sposób wytwarzania cienkich warstw na bazie tlenków miedzi i tytanu oraz sposób ich modyfikacji poprocesowej.

Rozdział czwarty stanowi opis wpływu wygrzewania na wybrane właściwości cienkich warstw mieszanin tlenków miedzi i tytanu. W rozdziale 4.1 przedstawiono wyniki badań morfologii cienkich warstw, a rozdział 4.2 zawiera opis właściwości strukturalnych po naniesieniu i po wygrzewaniu. W rozdziale 4.3 skupiono się na badaniu właściwości powierzchni cienkich warstw z pomocą rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów. Kolejne rozdziały dotyczą omówienia właściwości optycznych (4.4) i elektrycznych (4.5) cienkich warstw w powiązaniu z ich strukturą.

W rozdziale piątym przedstawiono wyniki pomiarów czujnikowych wykonanych w różnej temperaturze dla cienkich warstw na bazie tlenków miedzi i tytanu po wygrzewaniu w różnych temperaturach. Na podstawie kompleksowej analizy wyników opracowano koncepcję mechanizmu wykrywania wodoru za pomocą cienkich warstw tlenków miedzi i tytanu.

W rozdziale szóstym podsumowano wyniki badań uzyskanych w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej.

Na końcu pracy załączono również:

- Spis literatury

- Dorobek naukowy Autorki

1. WPROWADZENIE DO REZYSTANCYJNYCH CZUJNIKÓW GAZÓW

Według słownika języka polskiego PWN czujnik to "część urządzenia pomiarowego reagująca na impulsy spowodowane zmianami mierzonej wielkości" [63]. Zatem czujnik (sensor) gazów to fragment urządzenia, które wykrywa obecność specyficznych gazów i reaguje na zmianę ich stężenia oraz w sposób jednoznaczny przekształca informację najczęściej na sygnał elektryczny. Jednym z podstawowych elementów każdego czujnika jest materiał gazoczuły (sensorowy), który zmienia swoje właściwości (np. rezystancję) w obecności gazu o pewnym stężeniu. Drugim elementem jest część przetwornikowa sygnału, która mierzy zmiany właściwości materiału gazoczułego i przekształca je najczęściej na sygnał elektryczny [64]. Zazwyczaj w każdym czujniku można wyróżnić następujące komponenty: materiał gazoczuły, który został naniesiony na pewne podłoże, elektrody oraz grzejnik oddzielony od materiału gazoczułego warstwą izolatora [65]. Każdy czujnik, do prawidłowego funkcjonowania, powinien charakteryzować się monotoniczną funkcją przetwarzania wielkości bodźca zewnętrznego (stężenia gazu) na odpowiednią wielkość elektryczną w określonych warunkach pracy tj. w atmosferze o określonym składzie czy temperaturze pracy [64]. W przypadku rezystancyjnych czujników gazów rolę materiału gazoczułego odgrywa nanometryczna warstwa tlenku metalu. Warstwa ta posiada zdolność do adsorpcji gazów, która powoduje zmiany w jej rezystancji. Specyfikę pracy czujnika gazów można określić za pomocą parametrów opisanych w dalszej części rozdziału.

Odpowiedź czujnika (ang. *sensor response*) (rys. 1.1) to parametr, określający wielkość zmiany rezystancji wywołanej adsorpcją konkretnego gazu w stosunku do rezystancji tej warstwy w atmosferze powietrza (nie zawierającego oznaczanego gazu). W zależności od typu przewodnictwa elektrycznego materiału gazoczułego oraz rodzaju oznaczanego gazu (jego właściwości utleniających bądź redukujących) odpowiedź czujnika można wyznaczyć za pomocą dwóch wzorów. W przypadku badań wodoru, który jest gazem redukującym, odpowiedź czujnika to iloraz rezystancji warstwy gazoczułej w atmosferze wodoru (R_{H_2}) i rezystancji warstwy w powietrzu ($R_{powietrze}$) dla materiału, którego ładunkiem większościowym są dziury [1, 58, 66-68]:

$$SR = \left(\frac{R_{H_2}}{R_{powietrze}}\right) \tag{1.1}$$

Natomiast dla materiału o elektronowym typie przewodnictwa odpowiedź czujnikową definiuje się jako iloraz rezystancji w atmosferze w powietrzu ($R_{powietrze}$) i wodorze (R_{H_2}) [1, 69-70]:

$$SR = \left(\frac{R_{powietrze}}{R_{H_2}}\right) \tag{1.2}$$

Czas odpowiedzi (ang. *response time*) jest to czas potrzebny na osiągnięcie 90% końcowej wartości rezystancji w cyklu ekspozycji warstwy na wodór, a **czas powrotu** (*ang. recovery time*) jest to czas potrzebny na osiągnięcie 90% różnicy pomiędzy rezystancją podczas ekspozycji warstwy na wodór i rezystancji nasycenia podczas ekspozycji warstwy na powietrze [48, 70-72]. Schematycznie czas odpowiedzi i powrotu został przedstawiony na rysunku 1.1, który pokazuje jak zmienia się rezystancja warstwy o dziurowym typie przewodnictwa po ekspozycji na wodór (gaz redukujący).



Rys. 1.1. Przykładowa odpowiedź materiału o dziurowym typie przewodnictwa na gaz redukujący z zaznaczonymi parametrami: odpowiedź czujnikowa (SR), czas odpowiedzi oraz czas powrotu

Czułość (ang. *sensivity*) (rys. 1.2) definiowana jest jako zdolność do wykrywania gazów. Nachylenie charakterystyki odpowiedzi czujnika w zależności od koncentracji oznaczanego gazu (znanej również jako krzywa kalibracji) jest zwykle określane jako czułość. Nachylenie tej charakterystyki powinno być duże, aby niewielka zmiana stężenia gazu w powietrzu powodowała dużą zmianę rezystancji [64, **73**, 74].



Rys. 1.2. Zależność odpowiedzi czujnikowej (SR) w zależności od koncentracji wodoru dla warstwy Cu_xO wygrzewanej w 200°C. Nachylenie tej charakterystyki jest interpretowane jako czułość materiału na oznaczany gaz (wodór) [**73**]

Selektywność (ang. *selectivity*) to zdolność do wykrywania gazu oznaczanego w obecności innych gazów. Idealny czujnik gazu ma wysoką selektywność, co oznacza, że głównie gaz docelowy powoduje zmiany właściwości materiału gazoczułego, których nie wywołują inne gazy (tzw. gazy zakłócające). Wysoka selektywność potwierdza, że czujnik dostarcza dokładnych informacji o istnieniu i stężeniu oznaczanych gazów i nie wywołuje fałszywych alarmów [75, 76].

Stabilność (ang. *stability*) oznacza zdolność czujnika do generowania wiarygodnych wyników przez określony czas. Jeżeli odczyty czujnika są mało stabilne w czasie, konieczna jest częsta kalibracja tych urządzeń, co jest dodatkowo problematyczne. Czujniki na bazie tlenków metali charakteryzują się małą stabilnością, co prowadzi do niepożądanych wyników w okresie długoterminowym. Do pewnego stopnia ich stabilność można poprawić przez obniżenie temperatury pracy [75, 76].

Temperatura pracy (ang. *operating temperature*) jest to temperatura, do jakiej podgrzewane są materiały gazoczułe w trakcie pracy czujnika [74, 77]. Nieustannie poszukiwane są materiały gazoczułe, które pracują w temperaturze pokojowej ze względu na mniejsze zużycie energii, wyższą trwałość i łatwość przenoszenia. Jednak w większości, czujniki na bazie tlenków metali do aktywacji procesu adsorpcji/desorpcji na powierzchni materiału gazoczułego potrzebują wysokiej temperatury pracy. Jak pokazano na rys. 1.3, kinetyka adsorpcji H₂ na nanodrutach SnO₂ rośnie wraz ze wzrostem temperatury [78], co przekłada się na lepszą odpowiedź czujnika.



Rys. 1.3. Kinetyka adsorpcji wodoru na powierzchni nanodrutów SnO₂ [78]

Idealny czujnik gazów powinien cechować się dużą czułością (dużą odpowiedzią sensorową) i selektywnością, dobrą stabilnością podczas długotrwałej pracy, niską temperaturą pracy oraz krótkimi czasami odpowiedzi i powrotu.

Spośród licznych typów czujników gazów, rezystancyjne czujniki gazów wyróżniają się ze względu na mało skomplikowaną budowę oraz możliwości integracji warstw gazoczułych z innymi urządzeniami elektronicznymi. Dzięki temu koszty produkcji rezystancyjnych czujników gazów są

niskie, a metody ich wytwarzania są powszechnie uważane za przyjazne dla środowiska [79]. Posiadają one niewielki rozmiar, który daje możliwość rozwoju koncepcji przenośnych czujników gazów, które potrzebują niewielkiej ilości energii na podtrzymywanie swojej pracy [80]. Czujniki na bazie tlenków metali często charakteryzują się dużą odpowiedzią, wysoką czułością oraz krótkimi czasami odpowiedzi [53, 79, 81]. Jednak często problem stanowi dryft linii bazowej [53, 74]. Tlenki metali wykazują bardzo niewielką selektywność na podobne gazy [53, 81, 82], a także są podatne na możliwość zatrucia czujnika. Oznacza to, że materiał czujnikowy traci zdolność do wykrywania gazu [53]. Dodatkowo, różnice wilgotności istotnie wpływają na wydajność pracy takiego urządzenia. Na rysunku 1.4 przedstawiono wady i zalety rezystancyjnych czujników gazów.





Rys. 1.4. Zalety oraz wady rezystancyjnych czujników gazów na bazie tlenków metali [82]

Tlenki metali stosowane w czujnikach gazów ze względu na rodzaj przewodnictwa elektrycznego możemy podzielić na tlenki: o elektronowym (typ n) oraz dziurowym typie przewodnictwa (typ p). Kim i Lee [83] na początku lat 20. XXI w. zestawili ilość publikacji dotyczących takich tlenków, jak SnO₂, ZnO, TiO₂, WO₃, In₂O₃, Fe₂O₃, CuO, NiO, Co₃O₄, Cr₂O₃ i Mn₃O₄, do zastosowań jako warstwy sensorowe w czujnikach gazów (rys. 1.5). Z tego zestawienia wynika, że częściej prowadzi się badania nad tlenkami o elektronowym typie przewodnictwa, a są to głównie tlenki cyny i cynku. Taka dysproporcja wynika z faktu, że materiały typu n są bardziej stabilne w atmosferze o małej zawartości tlenu, a ich odpowiedzi są bardziej odpowiednie dla urządzeń pomiarowych (rezystancja maleje w przypadku wykrywania gazów redukujących) [74].



Rys. 1.5. Zestawienie najczęściej badanych tlenków do zastosowania jako materiał gazoczuły w rezystancyjnych czujnikach gazów [83]

Mechanizm detekcji w półprzewodnikowych tlenkach metali jest złożonym zagadnieniem, ponieważ zależy nie tylko od składu materiałowego i typu przewodnictwa elektrycznego, ale także od morfologii, wielkości ziaren, stężenia badanego gazu, temperatury pracy czujnika i wilgotności [74]. Uogólniając, w przypadku tlenków metali dominującą rolę odgrywają reakcje adsorpcji i desorpcji na ich powierzchni [2, 6, 53)]. W atmosferze powietrza na powierzchni materiału czujnikowego, w zależności od temperatury pracy, adsorbowany jest tlen w postaci O_2^- , O^- lub O^{2-} . Powyżej 150°C dominuje adsorpcja jonów O^- lub O^{2-} [65, 39]. Adsorpcja tlenu może przebiegać zgodnie z równaniami:

$$O_{2(gaz)} + e^{-} \leftrightarrow O_{2}^{-} \tag{1.3}$$

$$O_{2(gaz)} + 2e^{-} \leftrightarrow 2O^{-} \tag{1.4}$$

Chemisorbowany tlen wiąże elektrony z powierzchni tlenku, tworząc obszar zubożony. W materiałach półprzewodnikowych o elektronowym typie przewodnictwa rezystancja obszaru zubożonego jest wyższa niż rezystancja materiału objętościowego. Zjawisko odwrotne obserwuje się w materiałach typu p, tzn. obszar zubożony (w elektrony), nazywany w tym przypadku obszarem akumulacji dziur, jest mniej rezystywny niż materiał objętościowy [65, 74, 84]. Wprowadzenie wodoru (gazu redukującego) powoduje reakcję z chemisorbowanym tlenem zgodnie z równaniem [10, 39, 51]:

$$H_{2 (gaz)} + O^{-} \leftrightarrow H_2O_{(gaz)} + e^{-}$$
(1.5)

W wyniku interakcji wodoru z tlenem zaadsorbowanym na powierzchni tlenku metalu, elektrony wstrzykiwane są z powrotem do pasma przewodnictwa, co objawia się wzrostem rezystancji dla

materiałów typu p i spadkiem rezystancji dla materiałów typu n [79]. Tlenkom metali typu p przypisuje się gorsze odpowiedzi czujkowe (SR) w porównaniu z np. SnO₂, ponieważ rezystancja obszaru, który jest wrażliwy na reakcje zachodzące na powierzchni, nie determinuje ogólnej rezystancji materiału czujnikowego. Czujniki typu n wykrywają gazy z wykorzystaniem całej swojej objętości, podczas gdy tlenki metali typu p działają zazwyczaj jako czujniki powierzchniowe. Dlatego odpowiedź półprzewodnika tlenkowego typu p jest równa pierwiastkowi kwadratowemu odpowiedzi półprzewodnika tlenkowego typu n o podobnej konfiguracji morfologicznej i dla tych samych analitów (równanie 1.6) [**48**, 85].

$$SR_p \sim \sqrt{SR_n}$$
 (1.6)

Pomimo teoretycznie niekorzystnego mechanizmu odpowiedzi czujnikowej, w dalszym ciągu niewiele prac poświęconych zostało dokładnemu określeniu właściwości czujnikowych materiałów typu p, a mechanizm detekcji wciąż jest niekompletny [66, 83, 85, 86]. Niewystarczająca stabilność czujników gazu typu p jest jedną z ich najważniejszych wad i ogranicza możliwość ich wykorzystania do praktycznych zastosowań [77, 87]. W dalszym ciągu nie wszystkie możliwości rozwoju czujników typu p zostały zbadane i dlatego warto prowadzić badania nad takimi materiałami, ponieważ mogą posiadać kilka korzystnych z punktu widzenia detekcji gazów właściwości, np.:

- mogą mieć lepszy efekt katalityczny [83],
- wpływ wilgotności na ich pracę jest mniejszy niż w przypadku materiałów o elektronowym typie przewodnictwa [88],
- czas powrotu dla takich materiałów może być krótszy [83, 89, 90],
- półprzewodnikowe czujniki gazu typu p umożliwiają selektywne utlenianie różnych lotnych związków organicznych [83, 87].

Czujniki rezystancyjne, stosowane np. w gospodarstwach domowych do wykrywania szkodliwych i niebezpiecznych gazów, narażone są na nieustanne zmiany warunków pracy wynikających ze zmian pór roku oraz pogody, czy takich warunków, jak sezon grzewczy.

Energia aktywacji procesu adsorpcji wody na powierzchni tlenków metali jest na tyle niewielka, że zazwyczaj występuje nie tylko sorpcja fizyczna na powierzchni, ale dla materiałów o dostatecznie dużych porach, cząsteczki wody mogą wnikać w strukturę krystaliczną materiału [64]. Cząsteczki wody zmieniają właściwości elektryczne półprzewodnikowych tlenków metali, co wpływa na parametry pracy czujnika [1, 64]. Adsorpcja wody jest procesem konkurencyjnym do adsorpcji tlenu, a zatem wywiera wpływ na wielkość odpowiedzi czujnika, ponieważ obszar zubożony/akumulacji ulega zmianie. Z tego względu zazwyczaj parametry czujnikowe pogarszają się w obecności wody [79]. Dodatkowo para wodna może pogarszać stabilność długoterminową rezystancyjnych czujników gazów [65]. Zanim nastąpi komercjalizacja rezystancyjnych czujników gazów na bazie tlenków metali, należy ograniczyć zależność pracy czujnika od wilgotności.

Forma w jakiej woda jest adsorbowana na powierzchni zależy głównie od dwóch czynników: temperatury oraz materiału. Woda może zostać zaadsorbowana na powierzchni materiału jako cząsteczka lub grupa hydroksylowa (rodnik hydroksylowy) [79]. Adsorpcja wody jest bardzo dobrze zbadana dla SnO₂. Barsan i inni [65] przeprowadzili przegląd literaturowy pokazujący jaki rodzaj

oddziaływań przeważa podczas sorpcji wody na powierzchni SnO₂ w zależności od temperatury (rys. 1.6). W temperaturach do 500°C zachodzi fizysorpcja wody lub tworzenie się wiązań wodorowych. Temperatura ok. 200°C jest granicą pomiędzy adsorpcją cząsteczki wody a tworzeniem się grup hydroksylowych. Grupa OH⁻ ma uwspółnioną parę elektronów z Sn, natomiast wodór może ulegać reakcji z zaadsorbowanym tlenem.



Rys. 1.6. Zależność związków pochodzących od wody zaadsorbowanych na SnO₂ w zależności od temperatury [65]

Związki pochodzące od wody powodują wzrost przewodności powierzchni SnO₂, co może być wytłumaczone za pomocą trzech mechanizmów zakładających dysocjację rodnikową wody:

- Kiedy zachodzi rodnikowa dysocjacja wody powstają rodniki OH oraz H. Rodnik hydroksylowy wiąże się z Sn tworząc dipol (Sn_{Sn}⁺-OH⁻) w wyniku czego powstaje izolowana grupa OH. Natomiast reakcja neutralnego atomu H z tlenem sieciowym powoduje powstanie silnie "związanej" grupy hydroksylowej. Ta grupa hydroksylowa ma mniejsze powinowactwo do elektronu (ang. *electron affinity*), dlatego jest donorem elektronu (wstrzykuje elektron do pasma przewodnictwa SnO₂) [64].
- 2. Możliwa jest reakcja atomu wodoru i tlenu sieciowego, której efektem, podobnie jak w pierwszym przypadku, jest utworzenie grupy hydroksylowej. Jednak tym razem rozpatruje się możliwość utworzenia wiązania pomiędzy tą grupą hydroksylową i atomem Sn. Zatem efektem końcowym jest utworzenie dwóch izolowanych grup hydroksylowych oraz wakansu tlenowego, który przez jonizację generuje dodatkowe nośniki (elektrony) [65].

3. Inne pośrednie zjawisko również może przyczyniać się do zmiany przewodności. Ten efekt może wynikać z oddziaływania pomiędzy grupą hydroksylową albo wodorem z grupami kwasowymi lub zasadowymi znajdującymi się na powierzchni tlenku. Ich powinowactwo elektronowe powinno ulec zmianie po oddziaływaniu ze związkami pochodzącymi z dysocjacji wody. To również może wpływać na współadsorpcję wody i innych związków [64, 65].

Opisane mechanizmy opisane powyżej zakładają dysocjację rodnikową wody, jednak jest ona dużo mniej prawdopodobna niż dysocjacja elektrolityczna. Kiedy para wodna zaadsorbowana na powierzchni tlenku ulega dysocjacji elektrolitycznej i kiedy wilgotność względna (RH ang. *relative humidity*) jest mniejsza od 30%, na powierzchni chemisorbują się grupy hydroksylowe. Kiedy RH przekracza 30%, sorbowane fizycznie cząsteczki wody zaczynają reagować z grupami hydroksylowymi. Po przekroczeniu RH>93% następuje kondensacja cząsteczek wody (rys. 1.7) [1, 64].



Rys. 1.7. Schematyczne przedstawienie procesu adsorpcji wody na powierzchni tlenku metalu na przykładzie SnO₂ w zależności od wilgotności względnej [64]

Zazwyczaj zaadsorbowana woda zmniejsza rezystancję materiałów typu n i zwiększa rezystancję materiałów typu p. Efekt związany jest z przeniesieniem elektronu z cząsteczki wody do tlenku metalu [1]. Obecność wody w atmosferze pomiarowej jest uważana za czynnik ograniczający i pogarszający parametry pracy czujnika. Jednak są przypadki, kiedy woda może zwiększyć selektywność na dany analit. Uważa się wtedy, że zaadsorbowane cząsteczki wody, konkurujące z cząsteczkami tlenu, zmieniają reakcje powierzchniowe. Woda może powodować zjawisko odwrotne do zjawiska spływania (ang. *spillover*), kiedy tlen z powierzchni SnO₂ migruje, aby utlenić np. Pt, który stanowi katalizator, ponieważ adsorpcja wody ogranicza utlenianie Pt tlenem atmosferycznym [79].

Hubner [85] badał wpływ CO na rezystancję grubej warstwy CuO w suchym powietrzu i w powietrzu o wilgotności względnej wynoszącej 50%. Wyniki pokazały, że zwiększenie wilgotności zmniejsza odpowiedź CuO na CO. W suchym powietrzu CO reaguje z zaadsorbowanym tlenem, co skutkuje desorpcją CO₂. W przypadku pomiarów w wilgotnym powietrzu zmiany pracy

wyjścia i rezystancji w głównej mierze zależą od powinowactwa elektronowego. Wzrost rezystancji bazowej spowodowany obecnością wody zmniejsza odpowiedź czujnikową na gaz redukujący materiał typu p [85]. Wpływ wilgotności na odpowiedzi czujnikowe został pokazany na rysunku 1.8.



Rys. 1.8. Wpływ wilgotności powietrza na zmiany odpowiedzi czujnikowej CuO na CO [85]

Kolejnym czynnikiem wpływającym na parametry pracy czujnika jest jego mikrostruktura. Materiały gazoczułe oprócz dobrych właściwości receptorowych powinny charakteryzować się dobrymi parametrami transdukcji [91]. W procesie przekształcenia oddziaływań chemicznych na sygnał elektryczny, niezwykle istotną rolę odgrywa mikrostruktura materiału gazoczułego [77]. Obecny w otoczeniu czujnika tlen adsorbuje się na materiale gazoczułym, co prowadzi do zmiany rezystancji powierzchniowej materiału tlenkowego [64]. W przypadku struktury porowatej materiałów polikrystalicznych tlen może dyfundować w głąb materiału. Dzięki temu, w całej objętości warstwy na granicach ziaren, tworzy się strefa o odmiennej koncentracji nośników niż w objętości ziarna (obszar zubożony lub akumulacji) [65]. Powstanie tej strefy powoduje zagięcie pasm przewodnictwa i walencyjnego oraz powstanie bariery potencjału (rys. 1.9)



Rys. 1.9. Schemat poziomów energetycznych w półprzewodnikach typu n i p po adsorpcji tlenu [64]

Szerokość obszaru zubożonego/akumulacji (oraz długości zagięcia pasma) zależna jest od efektywnej długości Debye'a oraz od mocy chemisorpcji tlenu [44]. Efektywna długość Debye'a jest to obszar, w którym pod wpływem różnych zjawisk zachodzi redystrybucja nośników ładunku [79] i zdefiniowana jest wzorem [64]:

$$L_{\rm D} = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r kT}{e^2 n_{\rm obj}}}$$
(1.7)

gdzie: n_{obj} oznacza koncentrację nośników objętościowych, ε_0 i ε_r to odpowiednio przenikalność elektryczna próżni i badanego materiału, k to stała Boltzmanna, e to ładunek elementarny, a T oznacza temperaturę.

Zatem efektywna długość Debye'a zależy od przenikalności elektrycznej materiału, która opisuje stopień separacji ładunków w danym materiale, od temperatury oraz od koncentracji nośników [79]. Na powierzchni tlenków metali w temperaturze około 300°C koncentracja tlenu wynosi 10^{12} ÷ 10^{13} cm⁻². W takich warunkach szerokość obszaru zubożonego dla materiału typu n (np. SnO₂) wynosi 2÷4 nm [64]. Natomiast rezystancję obszaru zubożonego (R_n) i akumulacji (R_p) można przedstawić zależnościami [76]:

$$R_n = R_0 \exp(eV_s/kT) \tag{1.8}$$

$$R_p = R_0 exp(eV_s/2kT) \tag{1.9}$$

W materiałach polikrystalicznych można zatem wyróżnić rezystancję na granicach ziaren oraz rezystancję ziarna, przy czym ta pierwsza odgrywa decydującą rolę. W takich materiałach przewodzenie elektryczne przebiega przez perkolację (rys. 1.10) przez granicę przylegających ziaren. Bariera powstała na granicy ziaren jest barierą Schottky'ego [64, 76].



Rys. 1.10. Schemat przewodnictwa w materiałach polikrystalicznych (na podstawie [76])

W technice sensorowej dla materiałów polikrystalicznych, dla których gaz penetruje całą objętość materiału i ma dostęp do każdego ziarna (rys. 1.11) możemy wyróżnić trzy mechanizmy. Mechanizmy te zakładają, że materiał gazoczuły to półprzewodnik typu n, który składa się z częściowo połączonych ze sobą za pomocą szyjek (ang. *necks*) krystalitów, tworzących w ten sposób ziarna.



Rys. 1.11. Mechanizm przewodzenia w zależności od wielkości ziaren a) powierzchniowy przy D<<L_D, b) powierzchniowy przy D<L_D, c) objętościowy przy D<L_D (D- wielkość ziarna, L_D-efektywna długość Debye'a)

Na styku sąsiadujących ze sobą ziaren mamy do czynienia z granicą ziaren. Wtedy, w zależności od mikrostruktury warstwy, wielkości ziarna (D), efektywnej długości Debye'a (L_D) możemy wyróżnić następujące sposoby uzyskania odpowiedzi czujnikowej [64, 65]:

a) powierzchniowy, kiedy granice ziaren determinują sposób przewodzenia (D<<LD)

Jeżeli ziarna są dużo większe od podwójnej efektywnej długości Debye'a, to zmiany rezystancji, wynikające z powstania obszaru zubożonego zachodzą tylko w warstwie zewnętrznej ziarna. Obszar tych zmian jest niewielki w porównaniu z rozmiarami całego ziarna, dlatego przewężenia kanału przewodzenia (szyjki) nie stanowią ograniczenia dla sposobu przewodzenia. Wpływ atmosfery gazowej na przewodnictwo elektryczne występuje jedynie w obszarze granic ziaren. Ponieważ wielkość bariery na granicy ziaren nie zależy od wielkości ziarna, zatem odpowiedź czujnika również jest niezależna od wielkości ziarna [64, 76]. Odpowiedź czujnikowa jest wtedy niewielka, ponieważ adsorpcja/desorpcja gazów nie ma wpływu na rezystancję całego materiału [92, 93].

b) powierzchniowy, kiedy szyjki determinują sposób przewodzenia (D<L_D)

Kiedy wielkość ziaren maleje do rozmiarów porównywalnych z dwukrotną efektywną długością Debye'a, obszar zubożony stanowi coraz większą część ziarna i otacza przewodzący rdzeń, tworząc szyjki. W takich szyjkach zwęża się szerokość kanału przewodzenia. Zatem przewodność materiału zależy nie tylko od bariery potencjału, ale także od przekroju szyjki. W takim przypadku na przewodność warstwy duży wpływ ma wielkość ziaren [92, 93]. Wartość rezystancji ziarna zależy od długości i szerokości szyjki materiału [77, 92]. Szerokość szyjek determinuje wysokość bariery

potencjału dla nośników ładunku, z kolei długość szyjek wpływa na szerokość obszaru zubożonego i im szyjka jest dłuższa, tym rezystancja tlenku metalu większa, co ma wpływ na parametry pracy czujnika [94].

c) objętościowy (D<L_D)

W sytuacji, kiedy wielkość ziaren jest mniejsza od podwójnej efektywnej długości Debye'a, to obszar zubożony obejmuje prawie całe ziarno, a w obecności tlenu przewodnictwo w obrębie ziarna zanika. Pasma energetyczne tych połączonych ziaren są niemal płaskie, ponieważ nie ma znaczących barier dla transferu ładunku na granicach ziaren (nie ma różnicy rezystancji w objętości ziarna i obszarze zubożonym) [91]. Zmiana rezystancji jest całkowicie spowodowana zjawiskami adsorpcji/desorpcji podczas zmiany atmosfery pomiarowej [92, 93].

W przypadku półprzewodników typu p wielkość ziaren nie ma aż tak wielkiego wpływu na właściwości materiału gazoczułego, jak w przypadku tlenków typu n np. SnO₂. Jest to spowodowane różnicą w mechanizmie przewodzenia. Adsorpcja tlenu na powierzchni materiału typu p powoduje powstanie strefy akumulacji, która charakteryzuje się większą koncentracją dziur, czyli mniejszą rezystancją. Strefa akumulacji odgrywa więc rolę kanału przewodnictwa [95]. Na rys. 1.12 porównano mechanizm przewodzenia w tlenkach o dziurowym i elektronowym typie przewodnictwa elektrycznego.



Rys. 1.12. Poglądowy rysunek kanału przewodzenia w tlenkach metali typu n i p

Metody poprawy właściwości czujnikowych tlenków metali

Modyfikacją, która w dużym stopniu przyczyniła się do polepszenia czułości, było wytworzenie czujników o nanometrycznych wielkościach warstwy gazoczułej [10, 96]. Jak wspomniano wcześniej, czujniki gazów na bazie tlenków metali charakteryzuje niska selektywność czy zależność od wilgotności. Dodatkowo tlenki metali typu p wciąż posiadają stosunkowo małą odpowiedź. W celu poprawy właściwości czujnikowych stosuje się wiele strategii, wśród których można wyróżnić:

- modyfikację powierzchniową,
- domieszkowanie metalami lub tlenkami metali [6],
- projektowanie morfologii struktur (różna geometria struktur) [92],
- tworzenie heterostruktur, w tym złączy p-n [53, 79, 92],
- inne (stosowanie dodatkowego oświetlenia [96], sensory pracujące w oparciu o prąd zmienny [92]).

Jedną z najpowszechniej stosowanych metod poprawy właściwości nie tylko w czujnikach gazów, ale ogólnie w katalizie heterogenicznej jest używanie metali szlachetnych jako katalizatorów reakcji [97, 98]. Katalizator jest materiałem, który bierze udział w procesie fizycznym lub chemicznym, ale sam się nie zużywa. Najczęściej, do modyfikacji powierzchni czujników gazów na bazie tlenków metali, wykorzystuje się takie metale szlachetne, jak Au, Ag, Pt i Pd [92, 99]. Miedź posiada również dobre właściwości katalityczne i jest stosunkowo tania, jednak łatwo migruje wewnątrz materiału [64].

Metale szlachetne mogą być wprowadzane do materiału gazoczułego przez modyfikację powierzchni tlenku lub jako domieszka (lub dodatek) do materiału objętościowego. Kiedy metal nanoszony jest jako cienka warstwa lub jako nanocząstki [98], pełni on funkcję aktywatora tlenu. W przypadku domieszkowania zmienia się strukturę elektronową danego materiału np. zmienia się poziom Fermiego i taki zabieg ma mniejszy wpływ na parametry powierzchni [64].

Poprawa parametrów pracy czujnika najczęściej tłumaczona jest mechanizmem uczulenia chemicznego lub elektronowego (ang. *chemical or electronic sensitization*) [97, 100, 101], jednak zazwyczaj oba te efekty występują jednocześnie (rys. 1.13).

Uczulenie elektronowe polega na zmianie ilości nośników ładunków w pobliżu granicy katalizator - tlenek metalu. Elektrony przepływają od materiału o większej energii poziomu Fermiego do materiału o niższym poziomie Fermiego do momentu wyrównania poziomów Fermiego [79, 101], a w tlenku metalu pojawia się obszar zubożony w elektrony lub obszar akumulacji dziur [76, 98]. Poziom Fermiego dla metali szlachetnych (w swoim utlenionym stanie) zazwyczaj posiada większą energię niż poziom Fermiego tlenku metalu, dlatego katalizator działa jak silny akceptor elektronów półprzewodnika. Utworzone złącze Schottky'ego pomiędzy ujemnie naładowanym metalem i dodatnio naładowanym półprzewodnikiem powoduje powstanie bariery potencjału, dzięki której możliwa jest większa modulacja rezystancji w procesach adsorpcji/desorpcji [76, 92]. Kiedy w atmosferze pojawia się gaz redukujący, np. H₂, czy CO, elektrony są z powrotem dostarczane do półprzewodnika [76, 79, 97]. W tym przypadku metal zazwyczaj występuje w postaci utlenionej [79]. Katalizator w atmosferze utleniającej może przechodzić ze stanu metalicznego do stanu utlenionego np. tworzy się PdO czy Ag₂O [79, 97]. Dodatek takiego katalizatora do materiału tlenkowego typu n

(np. SnO₂) powoduje dużą modulację rezystancji. Metal szlachetny może reagować również z gazami analitycznymi, np. Pd reaguje z wodorem dając PdH_x. Takie specyficzne reakcje odpowiadają za poprawienie selektywności rezystancyjnych czujników gazów na bazie tlenków metali na określone gazy [79].



Rys. 1.13. Mechanizm uczulenia elektronowego oraz chemicznego na powierzchni tlenku metalu z naniesionym metalem szlachetnym jako katalizatorem (na podstawie [76, 79, 97])

Mechanizm **chemicznego uczulania** związany jest katalityczną reakcją powierzchniową. Dzięki katalizatorowi tlen może chemisorbować na powierzchni metalu, ulegając wcześniej dysocjacji [64, 79, 100]. Dzięki obniżeniu energii aktywacji adsorpcji, proces ten jest szybszy im więcej tlenu może zostać zaadsorbowane [101]. Mechanizm ten jest często powiązany z efektem spływania gazu, tzw. *"spillover effect"* [97, 100, 101]. Katalizator w przypadku uczulania chemicznego występuje w swoim zredukowanym stanie [92], a na jego powierzchni znajduje się więcej centrów aktywnych niż na powierzchni tlenku. Dlatego katalizator adsorbuje więcej tlenu, który w następnym etapie dyfunduje w kierunku tlenku metalu, ponieważ tam koncentracja tlenu jest mniejsza. Odległość na jaką migrują zaadsorbowane jony zależy od możliwości tlenku do redukcji oraz od struktury katalizatora i defektów w niej występujących [79]. Kiedy w atmosferze pojawia się gaz redukujący, np. wodór, może on w postaci zdysocjowanej adsorbować się na powierzchni katalizatora (ponieważ posiada on większą zdolność dysocjacyjną wodoru niż tlenki takie, jak SnO₂, TiO₂, ZnO). Następnie wodór może migrować z katalizatora do miejsc "ubogich" w wodór, gdzie protony formują wiązania O-H lub H-O-H oraz wakansje tlenowe. Równocześnie pojawiają się wolne

elektrony zdolne do redukcji kationów katalizatora przy wiązaniach O-H [98, 102]. Schemat uczulania elektronowego i chemicznego przedstawiono schematycznie na rysunku 1.13.

Dzięki naniesieniu metalu szlachetnego na powierzchnię tlenku metalu można zwiększyć czułość, poprawić selektywność, skrócić czas odpowiedzi i powrotu. Obserwuje się również obniżenie temperatury pracy czujnika, a co za tym idzie obniżenie poboru energii elektrycznej [64, 76, 79, 97, 99]. Ponadto, domieszkowanie powierzchni poprawia właściwości fizyczne i chemiczne oraz poprawia długoterminową stabilność [76]. Obecność konkretnych metali może umożliwiać zachodzenie reakcji specyficznych dla danej grupy związków np. lotne związki organiczne mogą adsorbować się na centrach aktywnych katalizatora i dysocjować. Zdysocjowane lotne związki organiczne utleniają się szybciej, przez co czujnik z konkretnym katalizatorem może być bardziej selektywny na takie związki [64].

Mechanizm **uczulenia elektronowego** badany był np. w przypadku naniesienia Pt na porowatą strukturę WO₃ [92]. Pomiędzy Pt i WO₃ tworzy się złącze Schottky'ego. Badanie XPS wykazało, że w powietrzu platyna występuje w postaci utlenionej PtO (typ p, o szerokości przerwy energetycznej 0,7 eV), natomiast pod wpływem gazu redukującego (CO) platyna występowała w formie metalicznej. W atmosferze zawierającej gaz utleniający pomiędzy metalem szlachetnym a półprzewodnikiem tworzy się złącze p-n, a rezystancja takiego układu jest większa od samego WO₃. W gazie redukującym zanika złącze p-n, a elektrony są z powrotem wstrzykiwane do WO₃.

Natomiast naniesienie np. nanocząstek Au na powierzchnię MO₃ umożliwia poprawę właściwości czujnikowych przez chemiczne uczulenie i efekt spływania. Nanocząstki Au mogą zmieniać wysokość bariery potencjału na powierzchni, zmieniając stan utlenienia tlenku, co prowadzi do zmiany przewodnictwa MoO₃. Mechanizm ten znacznie poprawia bezpośrednią wymianę elektronów między nanocząstkami Au i MoO₃. Bardzo duża ilość tlenu gromadzi się na powierzchni Au i te cząsteczki następnie "spływają" na powierzchnię tlenku [92].

Kolejną ważną strategią mająca na celu polepszenie właściwości czujnikowych cienkich warstw jest wprowadzanie do materiału czujnikowego domieszki [100]. Pierwiastki te można podzielić na metale szlachetne (Ag, Au, Pt, Pd), metale przejściowe (Co, Cu, Ni, Fe, Zn, Mn) oraz na niemetale (S, N, P). Często zajmują one pozycje atomów lub jonów w strukturze krystalicznej materiału [100], powodując niedopasowanie struktury krystalicznej i powstanie centrów aktywnych. Można w ten sposób zwiększyć ilość zaadsorbowanego tlenu lub zmienić koncentrację nośników ładunku [79].

Optymalizacja temperatury pracy może być jedną z metod poprawy parametrów czujnika. Odpowiedni dobór temperatury pomiarowej jest niezwykle istotny, zwłaszcza gdy materiał gazoczuły składa się z nanostruktur o dobrze zdefiniowanych granicach. Może się to przyczyniać do łączenia nanocząstek, co skutkuje zmniejszeniem stabilności pracy oraz zmianą charakterystyki pracy czujnika. Dodatkowo, w podwyższonych temperaturach wzmocniona jest dyfuzja przez złącze, co może spowodować wytworzenie się nowych związków i zmianę właściwości elektrycznych [39, 53]. Optymalna temperatura pacy zależy od wielu czynników np. od składu materiałowego (Rys. 1.14a), czy zastosowanego katalizatora (Rys. 1.14b). Sterując temperaturą pracy czujnika można również uzyskać selektywność na specyficzny gaz (Rys. 1.15).



Rys. 1.14. Zależność optymalnej temperatury pracy od: a) składu materiałowego ZnO-SnO₂ (20 ZT oznacza 20% mol ZnO-80% mol SnO₂) [98], b) zastosowanego katalizatora [94]



Rys. 1.15. Zależność odpowiedzi sensorowej ZnO od temperatury pracy jako sposób na uzyskanie selektywności na etanol i chlorobenzen [92]

Równie często badaną metodą poprawy właściwości parametrów pracy czujników gazów jest wytworzenie heterostruktur. W literaturze przedmiotu możemy wyróżnić dwuwarstwy, nanopręty dekorowane nanocząstkami, mieszaniny różnych materiałów oraz struktury takie typu rdzeń-płaszcz, jak nanopręty czy nanocząstki (rys.1.16). Ze względu na różnorodność form takich heterostruktur oraz materiałów, z których są wykonane, obecnie w literaturze nie ma jednego mechanizmu tłumaczącego wpływ analitów na wielkość zmiany rezystancji heterostruktur [74].



Rys. 1.16. Rodzaje heterostruktur wytwarzanych jako materiały gazoczułe

Jedną z najczęściej występujących rodzajów heterostruktur, która posiada najlepiej zdefiniowaną granicę faz, jest dwuwarstwa, czyli cienka warstwa jednego materiału, na którą naniesiona została druga warstwa innego materiału. Przy takim rodzaju heterostruktury gaz reaguje tylko z jednym materiałem, znajdującym się na powierzchni i ma małą dostępność do samego złącza [74]. Utworzenie złącza pomiędzy dwoma materiałami powoduje redystrybucję nośników pomiędzy nimi w taki sposób, że w jednym materiale tworzy się obszar zubożony, a w drugim obszar akumulacji. W dwuwarstwach o grubości kilkudziesięciu nanometrów może to drastycznie zmienić koncentrację nośników ładunku w całej objętości struktury [79]. Im większy obszar zubożony, tym większy wzrost rezystancji warstwy, co jest mało korzystne z punktu widzenia czujnika gazu, ale dzięki temu możliwa jest większa modulacja rezystancji przez zmianę składu atmosfery [74]. Dodatkowo, w materiale z obszarem zubożonym, adsorpcja tlenu może przyczynić się do całkowitego zubożenia tego materiału. Z kolei w tej sytuacji desorpcja tlenu powoduje bardzo dużą zmianę rezystancji takiej dwuwarstwy. Dzięki powstałemu heterozłączu często obserwuje się wzrost czułości w porównaniu z pojedynczymi warstwami [96]. Jedna z teorii tłumaczy tę poprawę właściwości sensorowych tym, że obszar zubożony utworzony przez utworzone złącze jest bardziej wrażliwy na obecność gazu niż obszar zubożony powstały przez adsorpcję/desorpcję tlenu [74]. Zatem heterostruktury całkowicie zmieniają mechanizm transdukcji, który może polepszyć czułość, czy selektywność oraz zmniejszyć limit detekcji [6, 53, 79, 96].

Innym rodzajem heterostruktury są **nanorurki** lub **nanocząstki typu rdzeń-płaszcz** (ang. *core-shell*). W tym rodzaju heterostruktury również granica pomiędzy dwoma materiałami jest bardzo dobrze zdefiniowana, a gaz reaguje tylko z powierzchnią materiału tworzącego "płaszcz". W porównaniu z dwuwarstwą, powierzchnia styku dwóch materiałów jest znacznie większa przy jednoczesnej minimalizacji materiału tworzącego rdzeń [1, 53, 74]. W strukturach rdzeń-płaszcz bardzo ważnym aspektem jest kontrola grubości, ponieważ ulepszone właściwości czujnikowe spowodowane są zazwyczaj faktem, że grubość jest mniejsza niż długość drogi Debye'a [74]. Dwa materiały, z których składa się taka struktura najczęściej pełnią osobne funkcje: materiał rdzenia, który najczęściej jest monokrystalicznym nanoprętem połączonym z podłożem i pełni rolę przekaźnika

("*transducer*"), natomiast polikrystaliczny materiał płaszcza tworzy warstwę o dużej powierzchni aktywnej, który jest receptorem oznaczanego gazu [74].

Kiedy materiał płaszcza nie pokrywa całkowicie materiału rdzenia mamy do czynienia z kolejnym rodzajem heterostruktury. Zazwyczaj mówi się o tym, że nanopręt/nanodrut "dekorowany" jest innym materiałem w postaci np. nanocząstek. Nanocząstki mogą być zarówno tlenkami metali, jak i metalami szlachetnymi (Ag, Au, Pt lub Pd) [1]. W takim przypadku, w przeciwieństwie do dwuwarstw czy struktur typu rdzeń-płaszcz, gaz ma dostęp do obu materiałów [74]. Zarówno heterostruktury typu core-shell, jak i nanopręty "dekorowane" nanocząstkami, posiadają większą powierzchnię aktywną, czyli więcej centrów adsorpcji gazu, a zatem modulacja rezystancji po adsorpcji gazów jest większa niż w przypadku dwuwarstw [103].

Największe zmiany w parametrach pracy czujnika obserwuje się w **materiałach** "dekorowanych" nanocząstkami, jednak opracowanie powtarzalnej techniki ich wytwarzania jest trudne, tak samo jak zapewnienie stabilności podczas długotrwałej pracy. Wytworzenie struktur typu core-shell, dwuwarstw czy mieszanin jest prostsze niż materiałów dekorowanych nanocząstkami i zapewnia większą powtarzalność, ale odpowiedzi czujnikowe mają zazwyczaj mniejsze wartości [74].

Kolejnym rodzajem materiałów są **mieszaniny**. Można je otrzymywać różnymi metodami np. przez nanoszenie kilku ułożonych monowarstw różnych materiałów i następnie ich wygrzewanie [10], przez jedoczesne parowanie lub rozpylanie dwóch materiałów [104-107] lub przez elektroprzędzenie i odpowiednią obróbkę poprocesową [74]. W takich materiałach gaz może być zaadsorbowany na obu materiałach. Często oba materiały użyte w mieszaninach mają przeciwstawny typ przewodnictwa elektrycznego (są to materiały typu p i n). Zatem kiedy np. gaz redukujący oddziałuje z materiałem o dziurowym typie przewodnictwa, to rezystancja powinna rosnąć, ale jednocześnie rezystancja materiału typu n powinna maleć. Zatem mechanizm odpowiedzi czujnikowej mieszanin jest złożonym zagadnieniem [**73, 106**], Czasami zdarza się, że materiał typu p staje się dominującym materiałem czujnikowym [74].

Dzięki wytworzeniu heterostruktur można uzyskać lepsze parametry pracy czujników gazów. Jak wspomniano wcześniej, w heterostrukturach odpowiedź czujnika zależy od zmian wielkości obszaru zubożonego, które powodują większe zmiany rezystancji czujnika niż w przypadku czujników, których odpowiedź sensorowa wynika jedynie z procesów adsorpcji/desorpcji zachodzących w warstwie przypowierzchniowej [39, 79]. Dla heterostruktur obserwuje się również krótsze czasy odpowiedzi i powrotu. Połączenie dwóch materiałów ze sobą może obniżyć optymalną temperaturę pracy czujnika i zwiększyć stabilności jego pracy oraz obniżyć zużycie energii elektrycznej, potrzebnej na podtrzymanie jego pracy [53]. Dzięki zastosowaniu dwóch materiałów można również zwiększyć selektywność dla określonego gazu [39, 79].

Niniejsza praca przedstawia wyniki badań dotyczących wykorzystania mieszaniny dwóch tlenków metali jako warstwy czujnikowej. Były to tlenki miedzi oraz tlenki tytanu. Dlatego kolejny rozdział (Rozdz. 2) poświęcony jest właściwościom tych dwóch materiałów i ich mieszanin.
2. PRZEGLĄD MATERIAŁÓW NA BAZIE TLENKÓW MIEDZI, TYTANU ORAZ ICH MIESZANIN

Niniejszy rozdział został opracowany na podstawie przeglądu około 250 pozycji literatury przedmiotu. W rozdziale tym bardzo szeroko omówiono zarówno właściwości, jak i obszary zastosowania dwóch tlenków, które stanowiły przedmiot badań w niniejszej rozprawie doktorskiej. Wprawdzie zarówno tlenki miedzi, jaki i tlenki tytanu są dobrze zbadane i powszechnie stosowane, ale już ich mieszaniny do zastosowania jako czujniki wodoru są dotychczas rzadko badane o czym świadczy niewielka liczba publikacji na ten temat (co pokazano w rozdz. 2.3)

2.1. Właściwości tlenków miedzi i ich zastosowanie

Miedź jest jednym z pierwiastków półszlachetnych o liczbie atomowej 29 i konfiguracji elektronowej [Ar]3d¹⁰4s¹. Jej półszlachetny charakter oraz takie unikatowe właściwości, jak dobre przewodnictwo cieplne i elektryczne związane są z promocją elektronu z podpowłoki 4s, dzięki czemu podpowłoka 3d jest w pełni zapełniona [108]. Dodatkowo, miedź jest jednym z nielicznych pierwiastków występujących w sposób naturalny w postaci metalicznej, dlatego historia wykorzystania jej przez człowieka jest prawie tak długa jak historia samego człowieka [109]. Już w epoce kamienia ludzie wykonywali z niej drobne elementy, natomiast dopiero około 5 000 roku p.n.e nauczyli się przetapiać miedź. Człowiek potrzebował kolejnych 1500 lat, aby nauczyć się wytapiać brązy a później mosiądze czy miedzionikle [109]. We współczesnych czasach miedź jest ważnym materiałem wykorzystywanym do produkcji przewodów elektrycznych, transformatorów, płytek obwodów drukowanych, elementów grzewczych, piorunochronów, czy dachówek. Ma również walory dekoracyjne, a ze względu na właściwości biostatyczne wykorzystywana jest np. do produkcji klamek dla centrów handlowych, gdzie powszechne są duże skupiska ludzi. Na rysunku 2.1 przedstawiono obszary gospodarcze, w których stosuje się miedź wraz z jej procentowym zużyciem w 2017 roku [110].

Jak wynika z rys. 2.1 miedź jest obecna w wielu obszarach życia codziennego człowieka. Rozwój przemysłu przyczynia się do stale rosnącego zapotrzebowania na metale, w tym na miedź. Wyrazem tego jest stały wzrost wydobycia i wykorzystania miedzi na przestrzeni dekad. W 2022 r. roczna produkcja miedzi przekroczyła 25 milionów ton, co oznacza podwojenie produkcji od 2000 roku (rys.2.2) [111].

Już w starożytności ludzie produkowali przedmioty wykorzystując unikatowe właściwości nanomateriałów. Przykładem może być stal damasceńska, czy witraże z Mezopotamii i Egiptu, którym barwę nadawały nanocząstki złota, srebra czy właśnie miedzi [112]. W XX wieku nastąpił znaczny rozwój nanotechnologii, a obecnie jest to dziedzina, która bardzo gwałtownie się rozwija. Również miedź o nanometrycznych rozmiarach zyskała nowe zastosowania. W dziedzinach takich, jak biochemia, medycyna czy biologia molekularna, nanocząstki miedzi mogą brać udział w oddziaływaniach molekularnych, czy procesach komórkowych [113].



Rys. 2.1. Zastosowanie metalicznej miedzi [110]



Rys. 2.2. Roczna produkcja i zużycie miedzi na świecie [111]

System kontrolowanego dostarczania leków jest kolejnym projektem, dzięki któremu nanotechnologia może zrewolucjonizować współczesną medycynę, zwiększyć skuteczność chemioterapii oraz ograniczyć jej skutki uboczne. Nanocząstki Au, Ag, Pd, Ti czy właśnie miedzi ze względu na dużą powierzchnię aktywną mogą być łatwo funkcjonalizowane, aby przez np. wiązania wodorowe łączyć

się z konkretnymi substancjami [113]. Miedź również od dawna znana jest ze swoich właściwości bakteriobójczych. Nanocząstki miedzi mogą być wprowadzone do implantów lub stanowić powłokę, która ogranicza namnażanie się patogenów w jamie ustnej. Miedź może powodować uszkodzenia różnych funkcji komórek, co czyni ją skutecznym inhibitorem namnażania się drobnoustrojów. Ogólnie mówiąc, miedź uszkadza komórki drobnoustrojów przez generowanie reaktywnych form tlenu [114].

Kolejnym rozwijającym się zagadnieniem jest elektronika drukowana i tusze przewodzące na bazie miedzi. Są one ważnymi kandydatami do zastosowań w elastycznej elektronice drukowanej, ponieważ charakteryzują się dobrą przewodnością elektryczną (gorszą niż srebro, ale lepszą niż złoto czy aluminium). Dodatkowo, cena miedzi jest około 100-krotnie niższa od ceny srebra i ponad 7000-razy niższa od ceny złota i tylko 4- razy wyższa od ceny aluminium [115]. Stanowi więc stosunkowo tani materiał do wykorzystania w przemyśle. Jednak miedź pokrywa się tlenkiem miedzi, co powoduje pogorszenie przewodnictwa [116].

Miedź jest również znanym i od dawna wykorzystywanym katalizatorem wielu reakcji organicznych. Katalizuje np. reakcje uwodornienia olefin do węglowodorów nasyconych z użyciem takich reduktorów, jak wodór, czy hydrazyna. Również w reakcjach utleniania np. alkoholi do aldehydów i ketonów stosuje się nanocząstki miedzi jako zamiennik stosowanych wcześniej Mn i Cr, które często powodują powstanie toksycznych produktów ubocznych [117].

Materiały na bazie miedzi są również obiecującymi fotokatalizatorami do zastosowania w produkcji wodoru przez elektrolizę wody lub redukcji CO₂ do związków, które mogą służyć jako paliwa [118, 119]. Jednak nanocząstki miedzi w obecności substancji utleniających są mało stabilne i łatwo utleniają się do tlenku miedzi(I) Cu₂O i następnie do tlenku miedzi(II) CuO. W materiałach objętościowych jest to znane zjawisko [117, 119]. Miedź znajdująca się w atmosferze zawierającej tlen nawet w temperaturze pokojowej pokrywa się cienką warstwą tlenków miedzi tzw. tlenków natywnych. Utlenienie warstwy wierzchniej miedzi powoduje znaczne pogorszenie przewodnictwa zarówno cieplnego, jak i elektrycznego [120] oraz może stanowić przeszkodę w syntezie nanocząstek metalicznej miedzi (Cu⁰) [119]. W temperaturze pokojowej na powierzchni Cu w pierwszej kolejności formuje się warstwa Cu₂O a jej grubość rośnie wraz z czasem ekspozycji na tlen. Oznacza to, że tlenek Cu₂O nie ma właściwości barierowych i nie zapobiega dalszemu utlenianiu miedzi, jak to jest w przypadku np. żelaza.

Jak pokazano na rys. 2.3 po ponad dobie na powierzchni Cu₂O zaczyna formować się CuO [121]. Proces utleniania zaczyna się od adsorpcji tlenu na powierzchni Cu (rys. 2.3a). Energia potrzebna do adsorpcji tlenu na Cu wynosi od 0,1 eV do 0,3 eV, w zależności od płaszczyzny krystalograficznej [122]. Adsorpcja tlenu na powierzchni miedzi powoduje przebudowanie powierzchni Cu (rys. 2.3b) oraz tworzenie się nanowysp Cu₂O (rys. 2.3b), które po osiągnięciu dostatecznie dużych rozmiarów łączą się ze sobą, tworząc jednorodną warstwę Cu₂O (rys. 2.3c-e). Na dalszych etapach tlen dyfunduje w głąb struktury, a jony miedzi dyfundują na powierzchnię. W temperaturze 50÷150°C transport jonów miedzi wywołany jest powstałym polem elektrycznym. Po osiągnięciu grubości tlenku ok. 10 nm proces transportu jonów miedzi na granice tlenek metalu/ powietrze zwalnia. W zależności od metody otrzymywania warstwy Cu, stopnia krystaliczności czy ilości defektów, proces tworzenia się CuO trwa od kilku godzin do kilkunastu dni [120, 122].



Rys. 2.3. Schemat utleniania miedzi (kolorem czerwonym zaznaczono tlen, a brązowym Cu), gdzie: a) adsorpcja tlenu na powierzchni, b) tworzenie się nanowysp Cu₂O, c), d), e) tworzenie się jednorodnej warstwy Cu₂O [122]

Utlenianie warstwy miedzi jest jedną z metod otrzymywania cienkich warstw tlenków miedzi (Cu₂O i CuO). Procesy objętościowego utleniania Cu prowadzone są zazwyczaj w podwyższonych temperaturach, dlatego nazywa się je utlenianiem termicznym. Zastosowanie odpowiedniej temperatury i czasu wygrzewania pozwala uzyskać objętościowe warstwy Cu₂O, CuO lub ich mieszaniny [123, 124]. Procedura wygrzewania jest również często stosowana jako obróbka poprocesowa, w momencie kiedy w pierwszym etapie otrzymano warstwy niedotlenione lub silnie zdefektowane [48]. Horak i inni [46] wygrzewali w temperaturze 200°C naniesioną warstwę Cu. Bezpośrednio po naniesieniu miedź pokrywała cienka warstwa Cu₂O. Po godzinie wygrzewania w temperaturze 200°C na powierzchni, za pomocą metody XPS, zidentyfikowano mieszaninę Cu₂O i CuO, natomiast na podstawie pomiarów XRD w objętości warstwa składała się z krystalitów Cu2O oraz Cu. Po 7 godzinach wygrzewania w dyfraktogramie widoczne były refleksy krystalograficzne pochodzące od Cu, Cu₂O i CuO [46]. Proces szybkości utleniana termicznego miedzi badany był również w zależności od temperatury wygrzania. Po wygrzewaniu cienkiej warstwy składającej się z krystalitów Cu+Cu₂O [48] w temperaturze 200°C nadal obecna była krystaliczna faza Cu i Cu₂O. Jednak badanie powierzchni metodą XPS wykazało obecność CuO. Po wygrzewaniu w temperaturze 300°C w dyfraktogramach obecne były krystaliczne fazy Cu₂O i CuO (rys. 2.4), a polikrystaliczną warstwe CuO otrzymano w temperaturze 350°C [48].



Rys. 2.4. Schemat utleniania termicznego Cu do tlenków Cu₂O i CuO na podstawie [48]

Dodatkowo za pomocą utleniania termicznego często wytwarza się struktury nanodrutów, zwłaszcza do zastosowań jako warstwy gazoczułe [2]. Aby otrzymać nanodruty tlenków miedzi proces wygrzewania przeprowadza się w temperaturach od 200 do 800°C. Powyżej tej temperatury nanodruty mogą łączyć się w jednorodną masę. Aby wytworzyć nanodruty Cu₂O, stosuje się temperaturę nie większą niż 200°C, z kolei temperaturę powyżej 300°C stosuje się w celu wytworzenia nanodrutów CuO [125]. Dostosowując odpowiednio temperaturę i czas termicznego wygrzewania można kontrolować długość i gęstość nanorurek. Duc i inni [126] pokazali, że wzrost temperatury wygrzewania wpływa na zwiększenie średnicy nanodrutu, jednak ogranicza jego wzrost na długość. Natomiast wydłużenie czasu wygrzewania powoduje wzrost długości nanodrutów oraz ich gęstości [126].

Utlenianie miedzi za pomocą wygrzewania w atmosferze tlenu prowadzi najczęściej do powstania w pierwszej kolejności tlenku miedzi(I) (ze względu na niższą entalpię swobodną) oraz w wyższych temperaturach lub po dłuższym czasie wygrzewania do formowania się tlenku miedzi(II) [126]. Ten pierwszy o wzorze sumarycznym Cu₂O nazywany jest kuprytem i jest półprzewodnikiem o dziurowym typie przewodnictwa i optycznej przerwie energetycznej wynoszącej od 2,1 do 2,6 eV [127, 128]. Tlenek miedzi(II) również jest półprzewodnikiem o dziurowym typie przewodnictwa. Jednak w strukturach silnie zdefektowanych ładunkiem większościowym mogą być elektrony [**48**]. Tlenek miedzi(II) ma mniejszą przerwę energetyczną w porównaniu z Cu₂O, wynoszącą od 1,3 do 2,1 eV. Kupryt krystalizuje jako struktura regularna w grupie przestrzennej Pn3m, natomiast CuO krystalizuje w strukturze jednoskośnej C2/c. Podstawowe parametry komórek elementarnych tlenków miedzi(I) oraz (II) przedstawiono w tabeli 2.1.

Właściwość	Cu ₂ O	CuO	
Struktura	regularna	jednoskośna	
Grupa przestrzenna	Pn3m	C2/c	
Stałe sieciowe [Å]	a=4,2696	a=4,6837 b=3,4226 c=5,1288 β =99,54°	
Objętość komórki elementarnej [Å ⁻³]	77,83	81,08	
Gęstość [g/cm ³]	5,75	6,52	

Tabela 2.1. Porównanie właściwości komórek elementarnych tlenków miedzi Cu₂O oraz CuO [129]

Tlenek miedzi(I) w postaci makroskopowego proszku ma czerwony kolor. Cienka warstwa Cu₂O (o grubości 300-600 nm) absorbuje promieniowanie do długości fali około 500 nm [130]. Dziurowy typ przewodnictwa najczęściej tłumaczony jest wakansami miedzi, a dodatkowo Cu₂O

posiada unikalną strukturę maksimum pasma walencyjnego, ponieważ tworzy je orbital $3d^{10}$ miedzi, a nie jak dla większości tlenków metali, orbital tlenu 2p. Taka budowa umożliwia uzyskanie większej ruchliwość dziur niż w przypadku innych tlenków metali przejściowych [131]. Z kolei tlenek miedzi(II) jest proszkiem o czarnej barwie. W cienkich warstwach CuO krawędź absorbcji przesunięta jest w stronę podczerwieni w porównaniu do Cu₂O. Rezystywność tlenku miedzi(II) zazwyczaj jest o ponad rząd mniejsza niż Cu₂O (10^{1} ÷ 10^{3} Ωcm [**48**, 132, 133), jednak ruchliwość nośników jest znacząco mniejsza [134].

Za pomocą rozpylania magnetronowego lub w wyniku wygrzewania CuO w próżni można otrzymać tlenek o wzorze sumarycznym Cu₄O₃, który występuje jako minerał o nazwie paramelakonit. W sieci krystalicznej miedź występuje jednocześnie na dwóch stopniach utlenienia (w postaci kationów Cu⁺ i Cu²⁺) [129]. Kation Cu⁺ otoczony jest dwoma atomami tlenu o długości wiązania podobnej do długości wiązań w Cu₂O, natomiast Cu²⁺ koordynowany jest przez 4 atomy tlenu, tak jak w CuO [125, 135]. Jednak jest to związek rzadko spotykany i stosunkowo nietrwały, podobnie jak inne tlenki miedzi o stechiometrii CuO₂ oraz Cu₂O₃. Dwutlenek miedzi CuO₂ rozkłada się, zwłaszcza przy dużej wilgotności, dając tlen i inny tlenek miedzi. Tlenek miedzi(III) (Cu₂O₃) nie został jeszcze wyizolowany jako oddzielna substancja stała, jednak występuje jako związek tworzący struktury nadprzewodzące na bazie miedzi [136].

Podobnie jak metaliczna miedź, tak samo tlenki miedzi są używane przez człowieka od starożytnych czasów. Już ponad 5 tysięcy lat temu, w starożytnej Mezopotamii oraz Egipcie wykorzystywano tlenki miedzi do barwienia szkła. CuO nadaje szkłu kolor akwamarynowy, a Cu₂O kolor rubinowoczerwony. Obecnie tlenki miedzi są składnikami pigmentów używanych w emaliach oraz ceramice [137]. Z kolei właściwości grzybobójcze i bakteriobójcze związków miedzi znane były już w średniowieczu. Siarczanem miedzi nasączano ziarna pszenicy, aby zapobiegać rozwojowi grzybicy (śnieci), a krzewy winogron zabezpieczano związkami miedzi, aby były mniej podatne na rozwój pleśni [138]. Obecnie związki miedzi, w tym tlenki miedzi, stosowane są w środkach ochrony roślin. Rozwój nanotechnologii sprawił, że nanometryczne związki miedzi szybciej rozprowadzane są w tkankach roślin, co skraca czas "aktywacji" preparatu. Również tlenki miedzi są jednym z najczęściej wykorzystywanych składników preparatów do zabezpieczania drewna, czy takich konstrukcji drewnianych, jak tarasy [139]. Tlenki miedzi wykorzystywano również w farbach do pokrywania kadłubów statków – stąd ich charakterystyczny czerwony kolor. Powłoka z dodatkiem tlenków miedzi miała zapobiegać przyleganiu organizmów morskich do kadłubów i zwiększaniu masy statku. Z powłoki zabezpieczającej kadłub statku wymywany jest biocyd (zawierający tlenek miedzi), który uniemożliwia osadzanie się glonów czy wąsonogów. Tlenek miedzi(I) posiada rozpuszczalność w wodzie morskiej zapewniającą jego długoterminowe uwalnianie przy zachowaniu jednocześnie wystarczającego stężenia, aby zapobiegać narastaniu porostu na kadłubach statków. Obecnie farby przeciwporostowe projektowane są tak, aby uwalnianie środka biobójczego mogło zachodzić przez ponad pięć lat [140].

Tlenki miedzi najczęściej w połączeniu z metaliczną miedzią są ważnymi katalizatorami np. w procesach utleniania CO [141]. Jednym z etapów produkcji wodoru w procesie parowego reformingu węglowodorów jest konwersja tlenku węgla z parą wodną, w wyniku której powstaje

mieszanina H₂ i do 2% obj. CO. Tlenek węgla(II) jest szkodliwy dla elektrod w ogniwach paliwowych, dlatego trwają badania nad opracowaniem katalizatora, który w sposób selektywny pozwoli utleniać CO do CO₂. Badanymi materiałami są często tlenki miedzi w połączeniu z innym tlenkiem metalu np. CeO_x, Fe₂O₃ czy TiO₂ [142-144].

W elektronice półprzewodnikowej tlenki miedzi wykorzystywane były wcześniej niż krzem, a obecnie badane są jako materiały do zastosowania w produkcji diod emitujących światło czy transparentnych tranzystorów cienkowarstwowych [145]. Tlenki miedzi są dobrymi absorberami światła słonecznego, charakteryzują się niską emitancją cieplną, dobrymi właściwościami elektrycznymi, w tym wysoką koncentrację nośników [141]. Takie właściwości oraz teoretyczna zdolność do konwersji energii na poziomie 20-30% powodują, że tlenki miedzi próbuje się zastosować do budowy ogniw słonecznych. Zazwyczaj wydajność takich ogniw wynosi od 5 do około 8% [129, 146]. Niska cena Cu₂O powoduje, że wiele firm np. Toshiba Corporation nadal prowadzą badania nad opracowaniem tanich tandemowych ogniw słonecznych na bazie Cu₂O i Si [146]. Oprócz niskiej ceny i dużej teoretycznej sprawności Cu₂O i Si mają niewielki wspólny obszar absorbcji światła. Tlenek miedzi(I) przepuszcza na tyle dużo światła, że wydajność ogniwa krzemowego po absorbcji światła przez ten tlenek może wynosić nawet 20%. Tlenki miedzi mogą być stosowane również jako fotodetektory światła białego oraz IR (808 nm) [141]. Pomimo, że dwutlenek tytanu jest najbardziej znanym fotokatalizatorem, nadal trwają badania nad rozwojem właściwości fotokatalitycznych tlenków miedzi, cynku, cyny lub ich połączeń. Zazwyczaj efektywność fotokatalityczna tlenków miedzi jest gorsza niż TiO₂, ale np. dodatek H₂O₂ zwiększa ilość generowanych wolnych rodników, dzięki czemu rozkład związków organicznych z zastosowaniem tlenków miedzi jest możliwy [141].

Tlenki miedzi tak samo jak tlenki np. żelaza, kobaltu czy niklu, są często badane pod kątem zastąpienia obecnie stosowanego grafitu jako materiału na anody w bateriach litowojonowych [141]. Tlenek CuO posiada ponad dwukrotnie większą teoretyczną pojemność w porównaniu z grafitem, co czyni go poważnym kandydatem pośród innych tlenków metali [125]. Jednak CuO w trakcie cykli ładowania i rozładowywania znacząco zmienia swoją objętość co powoduje powstanie wielu naprężeń i szybki spadek pojemności [1, 147]. Aby stabilność podczas kolejnych cykli pracy została zachowana, stosuje się kompozyty tlenków miedzi z grafenem [125].

Spośród różnych tlenków miedzi, pod kątem **właściwości czujnikowych**, najczęściej badanym jest CuO [1]. W pojedynczych pracach bada się odpowiedzi czujnikowe wynikające z utworzonego złącza Cu₂O-CuO lub odpowiedzi czujnikowe materiału, w którym występują zarówno krystality Cu₂O jak i CuO. Natomiast Cu₂O [49] jest rzadko badany jako materiał czujnikowy. Na rysunku 2.5 pokazano liczbę publikacji dotyczących właściwości czujnikowych CuO, Cu₂O lub ich mieszanin na podstawie bazy Web of Science (luty 2024 dla haseł "copper oxides gas sensors").



Rys. 2.5. Ilość publikacji dotyczących właściwości czujnikowych tlenków miedzi o różnej stechiometrii [7, 9, 49, 59, 66, 71, 148-179]

Tlenek miedzi(II) wykazuje odpowiedzi czujnikowe na takie gazy jak: tlenki azotu, etanol, aceton, tlenki węgla czy wodoru [**48**]. Zdecydowanie rzadziej bada się odpowiedzi CuO na trimetyloaminę [157], n-butanol [180], kwas octowy [181] lub formaldehyd [59]. W literaturze przedmiotu proponuje się również zastosowanie CuO w innego rodzaju czujnikach np. w czujnikach glukozy [01]. Materiały na bazie tlenków miedzi badane jako czujniki (w tym wodoru) mogą mieć różną strukturę. Liczba publikacji, które opisują właściwości czujnikowe cienkich warstw CuO jest podobna do liczby prac poświęconych strukturom nanodrutów, nanoprętów lub nanowłókien wytwarzanych z CuO (rys. 2.6). Często wytwarza się nanocząstki o takich różnych kształtach, jak np. sześcian, ośmiościan [59, 177, 182], mikro – nanokwiaty [7, 159], nanopłatki [174, 183], sferyczne i puste w środku nanocząstki [167], czy jeże [152, 184].



Rys. 2.6. Rodzaje struktur CuO badanych jako materiały gazoczułe [7, 9, 39, 46, 47, 49, 58, 59, 66, 67, 71, 126, 148-179, 183-207]

Volanti i inni [184] porównywali odpowiedzi nanocząstek CuO o różnych kształtach (przypominających jeżowca, nanodruty i nanorurki (rys. 2.7a÷c) na wodór w temperaturze pomiarowej 200°C. Nanocząstki o kształcie jeżowca charakteryzowały się najlepszą odpowiedzią na wodór. Kształt ten posiada stosunkowo małą powierzchnię aktywną w porównaniu z nanodrutami, a większa odpowiedź w porównaniu z innymi strukturami została wyjaśniona przez wielkość kontaktu pomiędzy nanocząstkami. Z kolei Nakate i inni [196] badali nanopłatki o fasolowatym kształcie (rys. 2.7d) i koncentracjach wodoru od 2 ppm do 100 ppm. W temperaturze pomiarowej 200°C otrzymali odpowiedź czujnikową dla 10 ppm wynoszącą około 1,2, natomiast dla 100 ppm SR wynosiła 2,7.



Rys. 2.7. Różne struktury na bazie tlenków miedzi badane jako czujniki wodoru: a) jeżowce, b) nanodruty, c) nanorurki [184], d) nanopłatki o fasolowatym kształcie [196], e) nanowłókna [126]

Struktury o małych przekrojach i wydłużonych kształtach, jak nanorurki, nanowłókna czy nanodruty są często wytwarzane metodą elektroprzędzenia [199], przez anodyzację [202], wygrzewanie poprocesowe [47], czy metodą hydrotermalną [198]. Utworzenie struktur o wydłużonych kształtach zwiększa powierzchnię aktywną, a zatem rośnie też ilość centrów adsorpcji gazu. Natomiast mała średnica nanowłókien, która zbliżona jest do średniej drogi swobodnej Debye'a powoduje, że obszar akumulacji dziur obejmuje prawie całą objętość struktury, a zatem umożliwia uzyskanie większych zmian rezystancji w momencie ekspozycji na wodór [126]. Sisman [201, 202] metodą anodyzacji wytworzył amorficzne nanodruty Cu₂O, których właściwości czujnikowe porównywał z nanodrutami wygrzewanymi próżniowo w temperaturze 280°C, co spowodowało ich krystalizację. Krystaliczne nanodruty dawały lepszą odpowiedź czujnikową (SR=1,34) na 1000 ppm wodoru w temperaturze pomiarowej 200°C w porównaniu z amorficznymi nanodrutami, dla których odpowiedź czujnikowa wynosiła 1,08. Inny sposób na zwiększenie odpowiedzi czujnikowych amorficznych warstw Cu₂O zaproponowali Chen i inni [185]. Proces rozpylania magnetronowego prowadzony był w takich warunkach, aby celowo wytworzyć dużą ilość wakansów tlenowych w amorficznej warstwie CuO. Dodatkowo naniesiono nanocząstki Pd na powierzchnię, aby zwiększyć odpowiedź na wodór [185].

Lupan [47] badał nanodruty CuO/Cu₂O, które powstały przez wygrzewanie w temperaturze 425°C przez ponad 3 godziny. Nanodruty w temperaturze pokojowej wykazywały najlepszą odpowiedź (około 1,2) na izopropanol. Natomiast kiedy temperatura pomiarowa wzrosła do około 175°C struktury były selektywne na etanol, z kolei powyżej temperatury 300°C zaobserwowano selektywność na wodór. Różnice w optymalnych temperaturach pracy mogły wynikać z różnych energii adsorpcji. Obliczenia DFT (*ang. Density functional theory*) pokazały, że dla temperatury -273°C (ale dla wyższych temperatur może być to analogiczne) energia adsorpcji etanolu wynosi -102kJ/mol, dla izopropanolu -117 kJ/ mol, a dla wodoru -59 kJ/mol.

Wytwarzanie materiału gazoczułego rozbudowanej strukturze przestrzennej np. w formie nanodrutów jest jedną z metod funkcjonalizacji tlenku miedzi(II) jako materiału gazoczułego. Na rysunku 2.8 zestawiono inne metody mające na celu opracowanie efektywnego materiału gazoczułego na bazie CuO.



Rys. 2.8. Metody funkcjonalizacji CuO mające na celu opracowanie efektywnego materiału gazoczułego na np. wodór [1, 53, 74, 187, 188, 198].

Aby zwiększyć odpowiedzi czujnikowe materiałów Cu_xO lub obniżyć optymalną temperaturę pracy, modyfikuje się struktury np. przez **dodatek katalizatora**. Sarica i inni [198] badali nanodruty CuO dekorowane Pd lub Pt, które wykazywały większe odpowiedzi czujnikowe na wodór i etanol. Dla optymalnego procesu nanoszenia katalizatora stwierdzono, że nanodruty CuO z katalizatorem Pt były selektywne na etanol (selektywność wynikała z około 2-krotnie większej odpowiedzi na etanol niż na inne badane gazy). Natomiast nanodruty CuO dekorowane Pd wykazywały największe odpowiedzi czujnikowe na wodór. Większe odpowiedzi czujnikowe (w porównaniu z nanodrutami CuO), wynikające z zastosowania katalizatora zarówno z platyny, jak i palladu, tłumaczone są udziałem zjawisk uczulania elektronicznego i/lub chemicznego. Natomiast selektywność na wodór i etanol, która zależy od rodzaju zastosowanego katalizatora może wynikać ze specyficznych oddziaływań pomiędzy Pt i etanolem, które powodują rozerwanie wiązania węgiel-węgiel

w cząsteczce CH₃-CH₂OH. Na powierzchni palladu następuje rozerwanie wiązania w cząsteczce wodoru. W ten sposób powstaje wodór atomowy, który ma większą zdolność dyfuzji w głąb materiału. Dodatkowo w określonych warunkach pomiędzy wodorem a palladem może zachodzić inna specyficzna reakcja, której produktem jest wodorek palladu [198].

Z kolei Gulden [187, 188] badał wpływ domieszki (1-8%) Ni oraz (0,5-4%) Cr do CuO na odpowiedzi czujnikowe na wodór. Zarówno w przypadku domieszkowania niklem, jak i chromem optymalna ilość domieszki wynosiła 1%. Przy takiej koncentracji domieszki zaobserwowano nie tylko największe odpowiedzi czujnikowe na wodór, ale także najmniejszą rezystancję bazową. Badania XPS pokazały, że na powierzchni nikiel występował w postaci Ni²⁺, natomiast chrom występował na +3 stopniu utlenienia. Z kolei Sisman [203] implantował jony Fe oraz N do nanodrutów CuO. Po implantacji jonami intensywność pików krystalicznych zmniejszyła się, a obserwowane przesunięcia w widmie XPS mogły świadczyć o wytworzeniu się amorficznego Cu₂O i Cu(OH)₂. Proces ten poprawił odpowiedzi czujnikowe na etanol, wodór i aceton w temperaturze pracy 400°C. De i inni [186] wytworzyli nanokompozyt tlenku miedzi i spinelu CuFe₂O₄, ale dający odpowiedzi na wodór i etanol jak półprzewodnik typu p. Lupan i inni [39] nanieśli warstwę około 800 nm CuO i pokryli ją warstwą Al₂O₃ o grubości około 6 nm. Po wygrzewaniu w temperaturze 600°C nastąpiła przemiana fazowa i utworzyła się warstwa CuAl₂O₄, która jest znana z właściwości katalitycznych. Dzięki zastosowaniu dodatkowej warstwy CuAl₂O₄ na powierzchni CuO uzyskano heterostrukturę selektywną na wodór.

Horak i inni [46] prowadzili pomiary czujnikowe wykorzystując prąd zmienny o częstotliwości od 40 Hz do 25 MHz o amplitudzie 100 mV. Odpowiedzi czujnikowe na wodór i metanol były mierzone przy częstotliwości 40 Hz. Dodatkowo porównano odpowiedzi czujnikowe warstw CuO oraz warstw CuO+Pd i CuO+Au w dwóch temperaturach pomiarowych (300 i 350°C). W temperaturze 300°C warstwy CuO+Pd miały lepszą odpowiedź czujnikową niż CuO, a CuO+Au gorszą odpowiedź niż CuO [46]. W innej pracy Hoa i inni [190] syntezowali porowate nanodruty CuO wykorzystując szkielet z nanorurek weglowych. Na szkielecie jednościennych nanorurek weglowych nanieśli za pomocą rozpylania magnetronowego Cu. Wygrzewanie w temperaturze od 300 do 800°C spowodowało utlenienie miedzi do CuO oraz usunięcie szkieletu węglowego. Odpowiedź czujnikowa nanorurek CuO wygrzewanych w temperaturze 400°C na wodór o stężeniu 6% w temperaturze pomiarowej wynoszącej 250°C wynosiła 9 [190]. Z kolei Lin i inni [195] zaproponowali oryginalny sposób przygotowania podłoża krzemowego. Za pomocą lasera femtosekundowego przygotowali podłoże Si tak, aby powstały w podłożu nanowypustki. Następnie za pomocą rozpylania magnetronowego nanieśli warstwę około 35 nm CuO oraz za pomocą parowania termicznego 27 nm Pd. W temperaturze pokojowej otrzymywali odpowiedzi czujnikowe o wartości maksymalnie 13 na wodór o koncentracji do 3%. Kolejne unikatowe rozwiązanie przedstawili Pashchanka i inni [197]. Metoda druku strumieniowego (ang. inkjet printing) otrzymywali oni dwie linie CuO o szerokości od 100 do 150 µm i wysokości do 800 nm na różnego (rys. 2.9) rodzaju podłożach (Si, SiO₂, Al₂O₃). Takie struktury powstawały przez naniesienie wielu warstw CuO. Przy optymalnym składzie tuszy takie struktury mogą dawać duże odpowiedzi czujnikowe na 1000 ppm wodoru w temperaturze 200°C (SR=9) [197].



Rys. 2.9. Linie CuO wydrukowane metodą druku strumieniowego o właściwościach czujnikowych na wodór [197]

Kolejną metodą poprawy właściwości czujnikowych warstw CuO i jednoczesnego obniżenia zużycia energii potrzebnej na podgrzanie czujnika do temperatury pomiarowej jest wspomaganie z użyciem promieniowania ultrafioletowego (UV). Sihar [200] badał odpowiedzi czujnikowe CuO na wodór przy oświetlaniu warstwy promieniowaniem UV (356 nm). Promieniowanie UV w półprzewodnikach powoduje generację pary elektron - dziura. Wytworzone w ten sposób dziury uczestniczą w przewodzeniu, a elektrony powodują powstanie nowych centrów aktywnych, na których może adsorbować się tlen. W temperaturze pomiarowej 100°C zaobserwowano wzrost odpowiedzi czujnikowej z 5,3 do 5,6 po zastosowaniu dodatkowego oświetlenia promieniowaniem UV.

Mechanizm odpowiedzi tlenków miedzi na wodór jest ściśle powiązany z reakcjami adsorpcji i desorpcji zachodzącymi na powierzchni Cu_xO. Tlenek miedzi(II) w obecności gazu obojętnego (np. Ar) w całym ziarnie ma równomiernie rozłożony ładunek elektryczny i jednorodną wartość rezystancji oznaczoną jako R_{Ar} (rys. 2.10). W powietrzu na powierzchni CuO adsorbuje się tlen w postaci jonów O⁻ i O²⁻. Proces adsorpcji wiąże elektrony z pasma przewodnictwa CuO, tworząc przy powierzchni obszar zubożony w elektrony, czyli obszar akumulacji dziur (HAL, ang. *hole acumulation layer*). W przypadku CuO obszar ten może wynosić od około 5 do 16,5 nm [39]. Wzdłuż osi nanorurki CuO obszar HAL może wynosić ok. 12,7 nm [208]. Obecność obszaru akumulacji dziur powoduje zmniejszenie się rezystancji wypadkowej warstwy (R_{powietrze}) tak, że R_{powietrze}<R_{Ar} oraz zagięcie pasm przewodnictwa i walencyjnego. Wodór reagując z jonami tlenu zaadsorbowanymi na powierzchni CuO uwalnia elektrony z powrotem do pasma przewodnictwa CuO i powoduje zmniejszenie się obszaru akumulacji i wzrost rezystancji według reakcji (2.1)÷(2.3) [196]:

$$H_{2(gaz)} + O^{-}_{(ads)} \rightarrow H_2O_{(gaz)} + e^{-}$$

$$(2.1)$$

$$H_{2(gaz)} \leftrightarrow 2H^{+}_{(ads)} + 2e^{-}$$
(2.2)

$$H^{+}_{(ads)} + O^{-}_{(ads)} \leftrightarrow OH_{(ads)}$$

$$(2.3)$$

Z kolei w przypadku takiego gazu utleniającego, jak NO₂, rośnie koncentracja dziur w paśmie walencyjnym tlenku i obniża się bariera potencjału, przez co obserwuje się spadek rezystancji w porównaniu z rezystancją w powietrzu [99].



Rys. 2.10. Wpływ rodzaju gazu na powstanie obszaru akumulacji oraz zagięcia pasma przewodnictwa (na podstawie [99])

Na rysunku 2.11 przedstawiono przykładową odpowiedź CuO na H₂ w temperaturze pracy wynoszącej 300°C. Wraz ze wzrostem koncentracji wodoru, rośnie odpowiedź czujnikowa wyznaczona wg. zależności (1.1).



Rys. 2.11. Odpowiedzi czujnikowe CuO na wodór o koncentracji od 100 do 1000 ppm w temperaturze pomiarowej 300°C [207]

Odpowiedzi czujnikowe tlenków miedzi na wodór zaczerpnięte z przedstawionych prac oraz innych indeksowanych w bazie Web of Science zestawiono na wykresie 2.12 [46, 47, 67, 126, 184, 189, 190, 193, 195-199, 202, 204, 205, 207]. W tych pracach prowadzono badania nad wykrywalnością wodoru o koncentracjach od kilku ppm do nawet 6%, jednak przeważnie badano odpowiedzi czujnikowe na wodór o koncentracji od 100 do 1000 ppm. Zakres temperatur pomiarowych wynosił od 23°C do 800°C. Poniżej temperatury 150°C badano wodór o koncentracji większej i równej 1000 ppm, jednak nie uzyskano odpowiedzi czujnikowych większych od 2. W pojedynczych pracach badano odpowiedzi czujnikowe CuO na wodór w temperaturze pomiarowej

przekraczającej 400°C. Zazwyczaj optymalna temperatura pomiarowa wynosiła od 200°C do 400°C. Maksymalna zanotowana odpowiedź wynosiła około 25 [67] w temperaturze 300°C przy koncentracji wodoru wynoszącej 1000 ppm (niezaznaczona na wykresie). Jednak przeważnie odpowiedzi czujnikowe nie przekraczały 4, natomiast w kilku pracach otrzymano wartości pomiędzy 4 a 10.





W artykułach dużo mniej uwagi poświęca się czasom odpowiedzi i powrotu czujnika oraz analizom otrzymanych wyników. Choi i inni [67] pokazali, że dla struktury CuO czas odpowiedzi maleje: od wartości około 450 s w temperaturze pomiarowej wynoszącej 200°C, do wartości 8 s w temperaturze 300°C. Kim i inni [193] z kolei w temperaturze pomiarowej 300°C otrzymał czasy powrotu i odpowiedzi wynoszące mniej niż 20 s. Z kolei Lin inni [195] w zależności od koncentracji wodoru otrzymywali czasy odpowiedzi od 200 do 1500 s, a czasy powrotu ponad 20 minut. Jak można zauważyć w różnych pracach wyniki wykazują bardzo duże rozbieżności. Czas odpowiedzi wynosił od kilku sekund do nawet kilku minut, a czas powrotu mógł wynosić nawet kilkadziesiąt minut.

Oprócz opisanej wcześniej typowej reakcji czujnika Cu_xO na wodór, Lupan i inni [58] zaobserwowali niecodzienne zjawisko w nanostrukturach CuO domieszkowanych cynkiem. W początkowej fazie ekspozycji na wodór (100 ppm) rezystancja struktury rosła, co jest charakterystyczne dla półprzewodników typu p w wodorze. Jednak po pewnym czasie zaobserwowali gwałtowny spadek rezystancji do wartości rzędu 10 Ω (rys. 2.13). Spadek rezystancji do tak małej wartości mógł wynikać z przejścia fazowego. Pod wpływem wodoru, CuO ulega redukcji początkowo do Cu₂O (równanie (2.4)), a następnie do Cu (równanie (2.5) [58, 184]. Reakcja (2.4) wymaga

mniejszej energii aktywacji, dlatego jest bardziej prawdopodobna. Reakcje redukcji CuO pod wpływem wodoru przebiegają następująco:

$$2H^{+}_{(ads)} + 2CuO_{(s)} \rightarrow Cu_2O_{(s)} + H_2O_{(g)}$$

$$(2.4)$$

$$2H^{+}_{(ads)} + Cu_2O_{(s)} \rightarrow Cu_{(s)} + H_2O_{(g)}$$

$$(2.5)$$

Czas potrzebny na zaobserwowanie spadku rezystancji nazwano czasem perkolacji. Wraz ze wzrostem temperatury pomiarowej czas perkolacji skracał się i w 400°C wynosił on 7 s. Zjawisko perkolacji może być jedną z metod na uzyskanie selektywności na wodór w mieszaninie etanolu, CO i CH₄.



Rys. 2.13. Zjawisko perkolacji w CuO w obecności 100 ppm H₂ w temperaturze pracy 300°C [58]

Pomimo zjawiska perkolacji, w momencie wpuszczenia powietrza do komory pomiarowej nastąpiła regeneracja czujnika, która wynikała z reakcji:

$$4Cu_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow 2 Cu_2 O_{(s)}$$
(2.6)

$$2\mathrm{Cu}_{(\mathrm{s})} + \mathrm{O}_{2\,(\mathrm{g})} \rightarrow 2\,\mathrm{Cu}\mathrm{O}_{(\mathrm{s})} \tag{2.7}$$

$$2Cu_2O_{(s)} + O_{2(g)} \to 4 CuO_{(s)}$$
(2.8)

Hoa i inni [189] badali odpowiedzi CuO na wodór o dużym stężeniu (6%). Wodór był rozcieńczony w dwóch rodzajach gazów: w powietrzu i w azocie. Po pierwszym cyklu wpuszczania 6% wodoru w azocie w temperaturze pomiarowej 400°C zaobserwowano gwałtowny spadek rezystancji do wartości ok. 10 Ω . W momencie kiedy na powierzchnię czujnika ciągle dostarczany był tlen, zachodziły reakcje wodoru z zaadsorbowanym tlenem. Natomiast kiedy wodór występował w mieszance z azotem, w pewnym momencie (kiedy cały wcześniej zaadsorbowany tlen przereagował z wodorem), zaczynały zachodzić reakcje wodoru bezpośrednio z tlenkiem CuO według reakcji (2.4) i (2.5). Kiedy czujnik regenerowany był gazem obojętnym, reakcje ponownego utlenienia Cu (2.6)÷(2.8) nie mogły nastąpić, co skutkowało zatruciem czujnika wodoru. W tabeli 2.2 zestawiono podstawowe informacje o materiałach gazoczułych na wodór bazie CuO.

Czujnik na bazie	Metoda wytwarzania	Struktura	Koncentracja gazu (ppm)	Temperatura pracy czujnika (°C)	Odpowiedź czujnikowa	Czas odpowiedzi (s)	Cytowanie
CuO	CuO utlenianie termiczne		1000	300-350	2.1-2,2	10-15	46
CuO+Pd	utlenianie termiczne	cienka warstwa	1000	300-350	1,87-2,77	10-15	46
Cu/Cu ₂ O/CuO	utlenianie termiczne	nanodruty	100	300-350	1,65-2	15	47
CuO	pyroliza prekursora CuO w polimerze	porowata warstwa	100-1000	300-400	2-25	4-400	67
CuO	utlenianie termiczne	nanodruty	100-1000	300-400	1,1-1,8	40	126
CuO	osadzania z kropli	nanocząstki	500	150-400	1,5-9	-	184
CuO	utlenianie termiczne	cienka warstwa	60 000	250	1,3-4,0	300	189
CuO	utlenianie termiczne	nanodruty	1-10	300	2,25-2,8	5-15	193
CuO/Pd	rozpylanie magnetronowe	cienka warstwa	100-20 000	RT	1,05-1,12	355-1585	195
CuO	synteza chemiczna	nanocząstki	2-100	150-300	1,05-2,7	150	196
CuO	druk strumieniowy	linie CuO	50-1 000	200	4-9		197
CuO/Pd	hydrotermalna	nanopręty	1000	200	2,6		198
CuO+Pd	hydrotermalna	nanopręty	1000	200	4,5		198
CuO	elektroprzędzenie	nanowłókna	100-200	120-175	1,5-5,5	39	199
Cu ₂ O	anodowanie	nanodruty	250-1000	150-250	1,02-1,1	-	202
CuO:Fe	parowanie wiązką elektronową	nanodruty	500	400	1,65	-	203
CuO:N	parowanie wiązką elektronową	nanodruty	500	400	1,55	-	203
CuO	reaktywne rozpylanie	cienka warstwa	100	250-325	1,2-1,35	2	204
Cu ₂ O/CuO	synteza chemiczna cienka warstw		100	200-350	1,15-1,45	14	205
CuO/Pd	rozpylanie magnetronowe	cienka warstwa	1 000	50-350	1,25-2,7	10	207
Oznaczenia: RT (ang. <i>Room Temperature</i>) - temperatura pokojowa							

Tabela 2.2. Zestawienie wybranych właściwości czujnikowych struktur na bazie tlenku miedzi na wodór

Tlenki miedzi bada się również jako materiały gazoczułe na inne gazy zarówno redukujące, jak i utleniające. Tlenki metali o dziurowym typie przewodnictwa mogą być dobrymi czujnikami lotnych związków organicznych. Jednym z takich związków jest etanol. Badaniem tlenków miedzi jako czujników etanolu zajmowali się m.in. [151, 158, 177, 178, 183]. Z kolei Zhang [209] badał nanorurki CuO/ZnO, a Parmar połączenie CuO z wielościennymi nanorurkami węglowymi [169].

Zoolfakar [49] porównywał odpowiedzi czujnikowe CuO z odpowiedziami Cu₂O. Jak pokazano na rysunku 2.14, CuO wykazuje wyższą odpowiedź czujnikową na etanol i to w niższych temperaturach pomiarowych. Czas odpowiedzi zarówno Cu₂O, jak i CuO w ich optymalnych temperaturach pracy wynosił około 30 s, natomiast czas regeneracji był dłuższy dla tlenku miedzi(I) i wynosił około 75 s.

Autorzy pracy tłumaczą lepsze odpowiedzi czujnikowe CuO tym, że ziarna cienkiej warstwy CuO były mniejsze niż Cu₂O co przyczyniło się do większej powierzchni aktywnej czujnika CuO.



Rys. 2.14. Porównanie odpowiedzi czujnikowej Cu₂O i CuO na 12,5 ppm etanolu w różnych temperaturach pomiarowych [49]

Etanol jest gazem redukującym, który w reakcji z tlenem zaadsorbowanym na powierzchni materiału czujnikowego oddaje elektrony do pasma przewodnictwa tlenków miedzi, powodując wzrost ich rezystancji. W zależności od temperatury pomiarowej mogą zachodzić następujące reakcje [178]:

$$C_2H_5OH + 6O^- \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O + 6e^-$$
 (2.9)

$$C_2H_5OH + 6O^{2-} \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O + 12e^{-}$$
 (2.10)

$$C_2H_5OH + 3O_2^- \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O + 3e^-$$
 (2.11)

Ze względu na katalityczne właściwości CuO, jest to tlenek często wykorzystywany w czujnikach siarkowodoru (H₂S) [2]. Oprócz tlenku miedzi(II) w postaci np. nanoprętów CuO [71, 170, 210, 211] czy tlenku CuO z katalizatorem Pd [159, 162] badane są również heterostruktury CuO-SnO₂ [67, 154, 168, 206], ZnO-CuO [155, 156, 194], CuO-WO₃ [160, 171]. CuO dodaje się również do struktur opartych na węglu. Są to wielościenne nanorurki węglowe z nanocząstkami Cu₂O/CuO [8] czy zredukowany tlenek grafenu [162]. Detekcję H₂S można podzielić na dwa zakresy jeśli chodzi o stężenie pomiarowe. Pierwszy zakres koncentracji szkodliwych dla człowieka, natomiast drugi to koncentracje rzędu ppm lub ppb, których pomiar jest istotny przy projektowaniu czujników medycznych, np. mających na celu wykrywanie halitozy [2].

W zależności od temperatury pomiarowej oraz koncentracji siarkowodoru reakcje na powierzchni CuO mogą zachodzić z udziałem produktu ubocznego, czyli siarczku miedzi (CuS). W wysokich temperaturach pomiarowych (przekraczających 350°C) lub w temperaturze pokojowej i koncentracji H₂S niższej niż np. 500 ppb [170] siarkowodór zachowuje się jak gaz redukujący tzn. jego obecność w atmosferze powoduje wzrost rezystancji CuO z powodu oddawania elektronów do CuO zgodnie z reakcjami [71, 163, 170]:

$$H_2S + 3O_{(ads)} \rightarrow H_2O + SO_2 + 3e^-$$
 (2.12)

$$H_2S + 3O^{2-}_{(ads)} \rightarrow H_2O + SO_2 + 3e^{-}$$
 (2.13)

Natomiast poniżej temperatury 350°C, po przekroczeniu pewnej koncentracji siarkowodoru (np. > 500 ppb [210]) H₂S reaguje z CuO dając siarczek miedzi o metalicznym charakterze i znacząco niższej rezystancji [163, 170, 172]:

$$H_2S_{(g)} + CuO \rightarrow CuS(s) + H_2O$$
(2.14)

Wytworzenie CuS jest czasochłonne, co powoduje, że mechanizm czujnikowy zgodny z reakcją (2.14) jest znacznie dłuższy niż w przypadku mechanizmu wynikającego z reakcji (2.12) i (2.13). Reakcja (2.14) może zachodzić nawet w temperaturze pokojowej, co potwierdziły badania XPS. Piki pochodzące od CuS oznaczono w regionie Cu2p dla energii wiązania wynoszącej 930,8 eV oraz w regionie S2p przy energii 164 eV [170]. Jak pokazał Steinhauer [210] w temperaturze 150°C reakcja jest nieodwracalna. Natomiast w temperaturze 325°C w kontakcie z tlenem może następować reakcja odwrotna [210], w wyniku której powstaje CuO wg. równania:

$$CuS + 3/2 O_2 \rightarrow CuO + SO_2 \tag{2.15}$$

Z kolei Kim [162] badał nanodruty CuO z Pd jako katalizatorem. Stwierdził on, że optymalna temperatura pracy czujnika CuO i CuO-Pd wynosi odpowiednio 300 i 100°C. Badania XPS nanoprętów CuO-Pd wykazały, że H₂S częściowo redukuje PdO do Pd⁰. Kim i inni [162] jak i Hu i inni [159] zaproponowali nowe podejście do sposobu podgrzewania materiału gazoczułego. Przyłożenie napięcia 5 V, powodowało wydzielanie ciepła Joula i samopodgrzewania się nanodrutów CuO-Pd. Z kolei Hu i inni dostarczali krótkich impulsów prądowych, w celu podgrzania czujnika do temperatury 300°C. Wytworzyli w ten sposób warunki do pełnej transformacji CuS do CuO i uzyskali krótszy czas regeneracji [159].

Również CuO często występuje w heterostrukturach z tlenkami metali o elektronowym typie przewodnictwa, np. SnO₂, ZnO, czy WO₃ [57, 84, 90]. W wyniku adsorpcji tlenu na ziarnach typu n tworzy się obszar zubożony w elektrony, a w ziarnach o dziurowym typie przewodnictwa obszar akumulacji dziur, natomiast pomiędzy ziarnami powstaje złącze p-n (rys. 2.15). W wyniku reakcji (2.12) lub (2.13) elektrony są oddawane do materiału gazoczułego, więc bariera potencjału maleje a rezystancja obniża się. Kiedy koncentracja siarkowodoru rośnie, zachodzi reakcja (2.14). W wyniku tworzenia się CuS o metalicznym charakterze, heterozłącze przekształca się w kontakt metal-półprzewodnik o dużo mniejszej barierze potencjału, dzięki czemu taki materiał gazoczuły wykazuje specyficzną reakcję wobec siarkowodoru [156].

Tlenki miedzi [151, 192] bada się również pod kątem czujników gazów utleniających, jak np. NO_x. Tlenki azotu są obecne np. w spalinach samochodowych [66]. Te bezwonne i bezbarwne gazy przy koncentracji powyżej 25 ppm mogą być niebezpieczne dla zdrowia człowieka [213].

Cząsteczki NO zaadsorbowane na powierzchni CuO mogą reagować z zaadsorbowanymi wcześniej molekułami, np. tlenem, zgodnie z następującymi równaniami [151]:

$$NO_{(gaz)} + e^{-} \leftrightarrow NO^{-}_{(ads)}$$
 (2.16)

 $NO_{(gaz)} + O_2^{-}_{(ads)} + e^{-} \leftrightarrow NO_2^{-}_{(ads)} + O^{-}_{(ads)}$ (2.17)

$$NO_{(gaz)} + O^{-}_{(ads)} + e^{-} \leftrightarrow NO_{2 (ads)} + e^{-}$$

$$(2.18)$$

$$NO_{(gaz)} + O^{2-}_{(ads)} + e^{-} \leftrightarrow NO_{2 (ads)} + 2e^{-}$$

$$(2.19)$$



Rys. 2.15. Schemat reakcji a) zachodzących w heterostrukturze (p)CuO-(n)SnO₂ w obecności H₂S zgodnie z reakcjami (2.14) i (2.15), b) zmiany w diagramach pasmowych obrazujące zmiany wynikające z reakcji (2.14) i (2.15) [212]

Tlenki miedzi [151, 192] bada się również pod kątem czujników gazów utleniających, jak np. NO_x. Tlenki azotu są obecne np. w spalinach samochodowych [66]. Te bezwonne i bezbarwne gazy przy koncentracji powyżej 25 ppm mogą być niebezpieczne dla zdrowia człowieka [213]. Cząsteczki NO zaadsorbowane na powierzchni CuO mogą reagować z zaadsorbowanymi wcześniej molekułami, np. tlenem, zgodnie z następującymi równaniami [151]:

$$NO_{(gaz)} + e^{-} \leftrightarrow NO^{-}_{(ads)}$$
 (2.16)

$$NO_{(gaz)} + O_2^{-}_{(ads)} + e^{-} \leftrightarrow NO_2^{-}_{(ads)} + O^{-}_{(ads)}$$

$$(2.17)$$

$$NO_{(gaz)} + O^{-}_{(ads)} + e^{-} \leftrightarrow NO_{2 (ads)} + e^{-}$$

$$(2.18)$$

$$NO_{(gaz)} + O^{2-}_{(ads)} + e^{-} \leftrightarrow NO_{2 (ads)} + 2e^{-}$$

$$(2.19)$$

Reakcja (2.16), czyli reakcja adsorpcji NO na powierzchni CuO jest szybka, a bariera potencjału bardzo niska, z kolei reakcja (2.17) jest wolniejsza, jednak w obu tych reakcjach elektrony z pasma przewodnictwa CuO są wiązane przez NO, co przyczynia się do spadku rezystancji CuO pod wpływem tego gazu. Reakcje (2.16) i (2.17) zachodzą w temperaturze pracy czujnika poniżej 300°C jak pokazano na rysunku 2.16. Natomiast powyżej 300°C obecność NO powoduje wzrost rezystancji czujnika, ponieważ dominują reakcje (2.18) i (2.19), w wyniku których elektrony oddawane są do pasma przewodnictwa CuO [151].



Rys. 2.16. Schemat reakcji zachodzących na powierzchni czujnika CuO pod wpływem NO w zależności od temperatury pracy [151]

Jak pokazano na rys. 2.17 temperatura 300°C jest temperaturą graniczną, ponieważ rezystancja czujnika najpierw maleje, a później rośnie, co świadczy o tym, że w tej temperaturze zachodzą konkurencyjne procesy o różnej kinetyce reakcji i dopiero po kilku sekundach osiągnięta zostaje równowaga reakcji.



Rys. 2.17. Zmiana rezystancji CuO podczas ekspozycji na 500 ppm NO w temperaturze pracy: a) od 50 do 200°C, b) w 300°C i c) 400°C [151]

Adsorpcja NO_2 na powierzchni CuO przebiega zgodnie z równaniem (2.20), a NO_2 reaguje z zaadsorbowanym tlenem zgodnie z reakcją (2.21) lub (2.22) [7, 167, 192]. W obu tych reakcjach

elektrony z pasma przewodnictwa tlenku, które nie zostały jeszcze związane w procesie adsorpcji tlenu, są wiązane przez NO₂, co powoduje spadek rezystancji warstwy. Równania (2.20)÷(2.22) przebiegają następująco:

$$NO_{2 (gaz)} + e^{-} \rightarrow NO_{2}^{-} (ads)$$
(2.20)

$$NO_{2 (gaz)} + O_{2^{-} (ads)} + 2e^{-} \rightarrow NO_{2^{-} (ads)} + 2O^{-} (ads)$$
(2.21)

$$NO_{2 (gaz)} + O_{(ads)}^{-} + 2e^{-} \rightarrow NO_{2}^{-} (ads) + O^{2}_{(ads)}$$
(2.22)

W przypadku tlenków azotu, które są gazami utleniającymi, prowadzi się badania właściwości czujnikowych nie tylko CuO [191, 214], ale także Cu₂O [61] lub ich mieszanin [7, 175, 215]. Wang [175] otrzymał lepsze odpowiedzi na NO₂ nanocząstek CuO-Cu₂O niż samych nanocząstek CuO, pomimo ich większej powierzchni aktywnej. Badania XPS pokazały, że większą ilość tlenu zaadsorbowały nanocząstki Cu₂O-CuO. Wang twierdzi, że przyczyną może być utworzenie złącza p-p pomiędzy tlenkami Cu₂O i CuO oraz obszaru akumulacji dziur na Cu₂O i obszaru akumulacji elektronów na CuO. Powoduje to wzrost ilości zgromadzonego ładunku na CuO, co daje możliwość adsorpcji większej ilości tlenu oraz większej modulacji rezystancji w wyniku reakcji tlenu z NO₂ [175].

Tlenki miedzi mogą wykrywać NO₂ o koncentracji nawet mniejszej niż 10 ppb [215], a niektóre prace pokazują, że takie czujniki mogą pracować w temperaturze pokojowej. Dla przykładu Wang [175] badał ośmiościenne nanocząstki Cu₂O-CuO wytworzone przez dekompozycję prekursorów metalo-organicznych. W temperaturze pokojowej, przy koncentracji NO₂ wynoszącej od 10 do 1000 ppb otrzymał odpowiedzi SR z zakresu od około 2 do 13 w czasie około 1 min. Z kolei odpowiedź czujnikowa nanocząstek otrzymanych metodą hydrotermalną na NO₂ o koncentracji 5÷100 ppb wynosiła w temperaturze 187°C od 2 do około 10 [7]. Czułość cienkich warstw Cu₂O na NO₂ o koncentracji 1,5 ppm wynosiła od 0,8 do 3 w różnych temperaturach pracy, tj. od temperatury pokojowej do 150°C [61].

2.2. Właściwości tlenków tytanu i ich zastosowanie

Tytan jest kolejnym ważnym dla nauki metalem przejściowym znajdującym się w 3 okresie układu okresowego pierwiastków. Podstawowe właściwości fizyczne tytanu zostały zebrane na rys. 2.18. Jest on jednym z najczęściej występujących pierwiastków w skorupie ziemskiej i stanowi ok. 0,63% litosfery. Dla porównania miedź, która uważana jest za pierwiastek rozpowszechniony w przyrodzie, stanowi jedynie około 0,0063% skorupy ziemskiej [108]. Tytan, ze względu na wysoka wytrzymałość mechaniczną (moduł Younga w zakresie od 55 do 85 GPa [216] oraz antykorozyjna [217], otrzymał nazwę zaczerpnięta z mitologii greckiej. Na jego powierzchni samoistnie tworzy się cienka warstwa tlenku tytanu i to właśnie ona odpowiada za odporność korozyjna nawet w agresywnych środowiskach (np. roztworach kwasu solnego) [218]. Taka odporność na korozję w połączeniu z małą gęstością, dużą wytrzymałością mechaniczną i łatwą skrawalnością [219] powoduje, że tytan jest materiałem strategicznym np. jako składnik stopów lotniczych, głównie do celów militarnych [108, 217]. Dodatkowo, ze względu na biokompatybilność i duży stosunek wytrzymałości mechanicznej do gęstości, jest składnikiem implantów kości czy urządzeń kardiologicznych [216]. Tytan ma również znaczącą rolę w metalurgii [217]. W wyniku reakcji z węglem tworzy węglik tytanu, który stabilizuje strukturę austenityczną stali. Także ze względu na dużą twardość, tytan stosuje się do produkcji narzędzi skrawających. Natomiast jeśli chodzi o właściwości elektryczne, to przewodnictwo tytanu jest około 30-krotnie mniejsze od przewodnictwa miedzi [219].



Rys. 2.18. Podstawowe właściwości fizyczne tytanu

Najbardziej powszechnym i trwałym tlenkiem tytanu jest tlenek tytanu(IV) zwany dwutlenkiem tytanu lub bielą tytanową. Jednak tytan tworzy również tlenki o innej stechiometrii np. TiO, Ti₂O₃. Ten ostatni najczęściej powstaje w wyniku redukcji TiO₂ w obecności wodoru w temperaturze wyższej niż 700°C. Tlenek ten krystalizuje w komórce heksagonalnej i ma dużą twardość [219]. Z kolei TiO można otrzymać przez redukcję TiO₂ w temperaturze powyżej 1000°C. Tlenek tytanu(II) może mieć rezystywność elektryczną wynoszącą w temperaturze pokojowej nawet 400 µΩcm [220, 221].

Warstwy TiO o grubości 500 nm są przezroczyste w zakresie promieniowania od około 300 nm do 1800 nm, a współczynnik załamania dla 550 nm wynosi około 2,3. Przerwa energetyczna skośna wynosi około 2,9 eV [220]. Cienkie warstwy TiO charakteryzują się złotawą barwą i dużą nanotwardościa, dlatego mogą mieć zastosowanie jako powłoki dekoracyjne i ochronne [221]. Oba tlenki (TiO i Ti₂O₃) jednak łatwo utleniają się w powietrzu do TiO₂. [219].

Dwutlenek tytanu jest niedrogim materiałem uważanym za biokompatybilny [1]. Występujący w makroskali dwutlenek tytanu ma postać białego proszku [219]. Ze względu na barwę jest składnikiem farb czy ze względu na absorbcję promieniowania UV, kremów do opalania. Do 2022 r. dwutlenek tytanu stosowany był jako składnik produktów spożywczych, past do zębów, polew cukierniczych o symbolu E171, jednak zgodnie z Dziennikiem Urzędowym Unii Europejskiej z dnia 18.01.2022 r. ograniczono możliwość stosowania dwutlenku tytanu jako dodatku do żywności ze względu na obawy dotyczące genotoksyczności tego związku. Z rozporządzenia wynika, że dwutlenek tytanu może być nadal składnikiem leków, ponieważ znalezienie alternatywnego związku może zająć nawet kilka lat, a nagłe wycofanie tej substancji z rynku farmaceutycznego spowodowałoby niedobory leków w obszarze Unii Europejskiej [222]. Dwutlenek tytanu ma dużą wartość przenikalności elektrycznej [1, 223] dlatego stosowany był jako materiał do produkcji kondensatorów do urządzeń radiotechnicznych. Dwutlenek tytanu jest również materiałem ogniotrwałym [219].

Odmiany polimorficzne TiO₂ to rutyl, anataz i brukit [108]. Odmiany te różnią się strukturą krystalograficzną. Brukit krystalizuje w strukturze rombowej, a anataz i rutyl w strukturze tetragonalnej [224]. Najmniej stabilną termicznie formą jest brukit. Anataz krystalizuje w temperaturach 450-550°C, natomiast w temperaturach 600÷700°C zachodzi przemiana fazowa do rutylu [1, 223, 225]. W zależności od odmiany polimorficznej (anatazu lub rutylu), tytan oraz tlen mają inny układ przestrzenny w komórkach elementarnych [223], co zostało pokazane na rys. 2.19. Najgęściej upakowaną strukturą jest rutyl, a większą powierzchnią aktywną charakteryzuje się anataz, co jest zaletą z punktu widzenia takich zastosowań jak fotokataliza czy wytwarzanie czujników gazów [225]. Odmiany polimorficzne dwutlenku tytanu różnią się również wartością przerwy energetycznej (Eg), która wynosi: 3,0 eV dla rutylu, 3,2 eV dla anatazu oraz od 3,13 do 3,40 eV dla brukitu [1].



Rys. 2.19. Struktura krystaliczna anatazu i rutylu [223, 224]

Dwutlenek tytanu w postaci cienkiej warstwy jest przezroczysty w zakresie promieniowania widzialnego, a dodatkowo jest efektywnym fotokatalizatorem [26, 227]. Dzięki tym właściwościom może być stosowany jako transparentna powłoka samoczyszcząca na okna czy szyby samochodowe [228]. Właściwości samoczyszczące wynikają z absorbcji promieniowania o energii większej niż wartość przerwy energetycznej, co powoduje przejście elektronu do pasma przewodnictwa i wygenerowania par elektron-dziura [229]. Jeżeli para ta migruje na powierzchnię fotokatalizatora w reakcji z zaadsorbowanymi cząsteczkami wody i tlenu, powstają wolne rodniki, które mają potencjał do rozrywania łańcuchów w związkach organicznych [228]. Efektem szeregu takich zjawisk są właściwości samoczyszczące. Spośród licznych badanych tlenków takich, np. ZnO, SnO₂ czy CuO, jak do tej pory TiO₂ cechuje się najlepszą aktywnością fotokatalityczną. Spowodowane jest to faktem, że fotony absorbowane przez dwutlenek tytanu mają energię odpowiadającą promieniowaniu z zakresu ultrafioletu [230]. Zakres ten stanowi jedynie około 5% promieniowania słonecznego. Oznacza to, że stosunkowo mała część promieniowania słonecznego wywołuje efekt fotokatalityczny [231]. Pomimo prac poświęconych domieszkowaniu TiO₂ lub tworzeniu heterostruktur, w celu rozszerzenia spektrum promieniowania słonecznego wywołującego zjawisko samooczyszczenia o promieniowanie widzialne, jak dotąd nie udało się w satysfakcjonujący sposób zwiększyć efektywności fotokatalitycznej TiO2.

Dodatkowym czynnikiem umożliwiającym stosowanie warstw TiO₂ jako powłok samoczyszczących jest superhydrofilowość powierzchni TiO₂. Na powierzchni takiej powłoki woda tworzy jednorodną warstwę zbierającą resztki zanieczyszczeń bez pozostawiania smug. Jak pokazał Wang i inni [232] właściwości superhydrofilowe wynikają z tworzenia się defektów na powierzchni TiO₂ w wyniku oddziaływania z promieniowaniem UV. Natomiast tuż po naniesieniu i przed ekspozycją na promieniowanie UV kąt zwilżania TiO₂ wynosił 72°, co świadczy o właściwościach hydrofilowych [233, 234] (rys. 2.20). Właściwości fotokatalityczne dwutlenku tytanu wykorzystuje się nie tylko przy powłokach samoczyszczących, ale również w powłokach biobójczych. W wyniku efektu fotokatalitycznego zachodzi utlenianie błony komórkowej, a w konsekwencji funkcje życiowe i procesy komórkowe mikroorganizmów są upośledzone, co prowadzi do śmierci komórki [225]. TiO₂ bada się również jako materiał do zastosowania w terapii nowotworowej [233].



Rys. 2.20. Zmiana właściwości powierzchni TiO₂: a) właściwości hydrofilowe i b) superhydrofilowe po ekspozycji na promieniowanie UV [232]

Dwutlenek tytanu jest także dobrym materiałem na powłoki optyczne. Krawędź absorbcji warstwy TiO₂ wynosi około 320 nm, a współczynnik transmisji w zakresie promieniowania widzialnego wynosi ponad 80%. Na rysunku 2.21a przedstawiono przykładową charakterystykę współczynników transmisji oraz odbicia światła dla warstwy TiO₂ o grubości 330 nm [235]. Natomiast powłoka złożona z kilku na przemian naniesionych warstw TiO₂ oraz SiO₂ może posiadać właściwości antyrefleksyjne. Powłoki takie nałożone na szkło umożliwiają uzyskanie współczynnika transmisji światła na poziomie co najmniej 95% i współczynnika odbicia światła na poziomie co najwyżej 5% w zakresie promieniowania od 450 do 800 nm (rys. 2.21b) [236-238]. Dwutlenek tytanu domieszkowany pierwiastkami ziem rzadkich, np. erbem czy terbem wykazuje ciekawe właściwości fotoluminescencyjne [239]. Maksimum emisyjne TiO₂ domieszkowanego Tb przypada w okolicach długości odpowiadającej barwie zielonej (rys. 2.21c). Z kolei domieszkowanie TiO₂ europem daje efekt fotoluminescencji o barwie czerwonej [236]. Powłoki dwutlenku tytanu mogą również pełnić właściwości ochronne na np. szkła okularów. W zależności od metody wytworzenia twardość niedomieszkowanego TiO₂ może wynosić od 2 do 13 GPa [240], a moduł elastyczności Young'a wynosi od 140 do 170 GPa [241].



Rys. 2.21. a) Charakterystyka współczynnika transmisji oraz odbicia cienkiej warstwy TiO₂ [235], b) charakterystyka współczynnika odbicia światła powłoki antyrefleksyjnej złożonej z SiO₂ i TiO₂ [237], c) widmo fotoluminescencji TiO₂ domieszkowanego Tb [236]

W temperaturze pokojowej stechiometryczny tlenek TiO₂ ma bardzo dużą rezystywność, która wynosi ponad $10^8 \Omega$ cm [223]. Jednak dwutlenek tytanu wykazuje samorzutną tendencję do tworzenia wakansów tlenowych, dzięki którym można obserwować charakter półprzewodnikowy o elektronowym typie przewodnictwa [1, 242, 243].

Mezoporowata warstwa dwutlenku tytanu stosowana jest również jako transparentna fotoelektroda w ogniwach fotowoltaicznych uczulanych barwnikiem [244]. TiO₂ otoczony jest barwnikiem pełniącym rolę uczulacza, który adsorbuje padające na niego światło i wstrzykuje elektron do pasma przewodnictwa TiO₂, co powoduje przepływ prądu w obwodzie zewnętrznym. Barwnik z kolei jest regenerowany przez transfer ładunku z elektrolitu. Zdolność do konwersji energii dla struktur nanocząstek TiO₂ wynosi 14,7% [245], ponieważ nanocząstki TiO₂ zapewniają szybki transfer ładunku i dużą powierzchnię kontaktu do adsorpcji cząsteczek barwnika [244].

Po przyłożeniu odpowiednio dużego napięcia (minimalnie 1,23 V) do dwóch elektrod zanurzonych w wodzie zachodzi reakcja elektrolizy wody wg. reakcji 2 $H_2O\rightarrow 2$ $H_2(g) + O_2(g)$. Fujishima i Honda w 1972 r. zaproponowali efektywny sposób rozkładu wody przy użyciu elektrody TiO₂ oświetlanej lampą ksenonową o mocy 500 W [227]. W wyniku absorbcji promieniowania UV wygenerowane zostają pary elektron-dziura. Fotoindukowane dziury biorą udział w procesie utleniania wody, produkując protony (H⁺), które reagując z fotoindukowanymi elektronami dają wodór molekularny [246] zgodnie z reakcjami:

$$2 p^{+} + H_2 O \rightarrow 0.5 O_2 + 2H^{+}$$
(2.23)

$$2e^{-}+2H^{+} \rightarrow H_{2} \tag{2.24}$$

W przypadku fotokatalizatora stosowanego do rozkładu wody, położenie poziomu przewodnictwa musi być niższe od potencjału redukcji wodoru, aby umożliwić produkcję wodoru cząsteczkowego. Z kolei położenie poziomu walencyjnego powinno być wyższe niż poziom utleniania wody, aby w wydajny sposób otrzymywać tlen [247]. Materiałem spełniającym oba te kryteria jest właśnie TiO₂ [128] (rys. 2.22). Dodatkowo materiał fotoelektrody powinien cechować się dobrą separacją ładunku, dużą ruchliwością nośników, długim czasem życia elektronów i dziur, dużą liczbą powierzchniowych centrów aktywnych oraz rozbudowaną powierzchnią aktywną [233].



Rys. 2.22. Potencjały pasm walencyjnych i przewodnictwa materiałów na elektrody do procesu katalitycznego rozkładu wody w porównaniu z potencjałami H⁺/H₂ i O₂/H₂O [128]

Dwutlenek tytanu jest często stosowanym materiałem na podłoża katalizatorów [144], a także w reakcjach redukcji CO₂ [233]. Intensywnie bada się także możliwość zastosowania materiałów na bazie TiO₂ jako warstw gazoczułych na wodór, tlenek węgla(II), amoniak, siarkowodór i tlenki azotu [248] ze względu na jego szybką i bardzo dużą odpowiedź oraz doskonałą stabilność. Jednakże materiał ten charakteryzuje się małą selektywnością a także, w przypadku stechiometrycznego tlenku, dużą rezystancją [15, 249]. Rezystancja TiO₂ w powietrzu jest większa niż rezystancja w gazie obojętnym np. w argonie, ponieważ zaadsorbowany na powierzchni TiO₂ tlen pułapkuje elektrony, tworząc obszar zubożony [15]. Natomiast w obecności gazów redukujących rezystancja TiO₂ zazwyczaj maleje, a utleniających rośnie, co jest charakterystyczne dla półprzewodników typu n [1]. W technologii czujnikowej wykorzystuje się obie trwałe odmiany polimorficzne TiO₂. Do tych zastosowań anataz ma lepsze właściwości niż rutyl ze względu na lepszy sposób transportu elektronów oraz większą czułość [248].

Struktury na bazie TiO₂ do zastosowania jako czujniki gazów wytwarza się takimi różnymi metodami, jak np. anodyzacja [250, 251, 252], rozpylanie magnetronowe [52], wygrzewanie termiczne [52, 253], elektroprzędzenie [254], a także metodami hydro- i solwotermalnymi [255, 256]. Podobnie jak w przypadku tlenków miedzi, metodami tymi otrzymuje się bardzo zróżnicowane struktury materiałów na bazie TiO₂, które są również badane pod kątem wykrywalności różnych gazów.

Dla przykładu Moon i inni [257] badali nanocząstki w kształcie hemisfer czułych na CO w temperaturze 250°C. Strukturę pokazaną na rysunku 2.23a otrzymali nanosząc TiO₂ na polistyrenowy szkielet, który został usunięty za pomocą wyżarzania w wysokiej temperaturze. Dodatkowo proces usuwania polimerowego szkieletu zwiększył krystaliczność gazoczułej warstwy TiO₂ [257]. Z kolei Zhu i inni [258] wytworzyli nanocząstki typu rdzeń-płaszcz (rys. 2.23b), gdzie rdzeń stanowiły nanocząstki Ag, a płaszcz TiO₂. Optymalna wielkość nanocząstki, przy której odpowiedź czujnikowa na etanol w temperaturze pokojowej była największa, wynosiła 30 nm. Dla stężeń od 0,15 do 5 ppm odpowiedzi czujnikowe wynosiły od 1,04 do 4,35. Dodatkowo czujnik był selektywny na formaldehyd, metanol i aceton przy tych samych koncentracjach. Możliwość pomiaru tak małych stężeń jak 0,15 ppm przypisana była rdzeniowi Ag, który jest donorem elektronów wykorzystywanych w reakcji adsorpcji etanolu.



Rys. 2.23. Różne struktury TiO₂ stosowane w technice sensorowej a) półsfery b) struktury typu rdzeń- płaszcz c) warstwa nanorurek d) nanowłókna TiO₂ [250, 254, 257, 258]

Warstwa gęsto upakowanych i uporządkowanych nanorurek lub nanowłókien TiO₂ (rys. 2.23c) jest uważana za jedną z bardziej obiecujących struktur na czujnik gazów ze względu na efektywną drogę dyfuzji gazu oraz szybką odpowiedź czujnikową [250, 259, 260, 261]. Ten typ struktury często

otrzymuje się metodą anodyzacji, ponieważ łatwo uzyskuje się dużą ilość wakansów tlenowych [259]. Większa długość nanorurki TiO₂ poprawia odpowiedź czujnikową, jednak czas potrzebny na desorpcję gazu się wydłuża. Warstwy nanorurek można też wytwarzać prostą i tanią metodą hydrotermalną. Nanorurki wytwarzane tą metodą są cieńsze niż w przypadku anodyzacji [259]. Podobną strukturą do nanorurek są nanowłókna. Moon i inni [254] metodą elektroprzędzenia wytworzyli nanowłókna TiO₂ domieszkowane Pd, które były czułe na 0,16 ppm NO₂ (rys. 2.23d).

Struktura zbudowana z nanorurek ma większą powierzchnię aktywną niż warstwa o gęsto upakowanych ziarnach. W przypadku dużej chropowatości takie warstwy są badane również jako czujniki gazów (rys. 2.24a) [253]. Nagmani i inni [243] wytworzyli cienką warstwę nanokrystalicznego TiO₂, która był selektywna na H₂S. Odpowiedź czujnika wynosiła około 1120 i 1,85 przy stężeniu odpowiednio 50 ppm i 100 ppb gazu H₂S, przy temperaturze pracy 100°C. Czas odpowiedzi takiego czujnika wynosił około 50 s, a czas powrotu był znacznie dłuższy i wynosił około 5 min. Duża selektywność czujnika TiO₂ na H₂S spowodowana była niską energią dysocjacji H₂S w porównaniu z innymi gazami. Porównanie energii dysocjacji zamieszczono w tabeli 2.3.

Gaz	Energia dysocjacji (kcal/mol)
CO	256,21
NO	150,71
NH ₃	107,6
CH ₄	104,99
H ₂	104,2
C_4H_{10}	96,5
H_2S	91,2

Tabela 2.3. Energia dysocjacji przykładowych gazów [243]

Związki organiczne mogą stanowić nie tylko "szkielet" do wytwarzania nanostruktur TiO₂, ale również mogą być stosowane jako składowe nanokompozytu. Tai i inni badali odpowiedzi czujnikowe [262] nanokompozytu polianiliny i dwutlenku tytanu (PANI/TiO₂) na toksyczne gazy NH₃, CO i CO₂ (rys. 2.24b). Wyniki wykazały, że odpowiedź czujnikowa, powtarzalność i stabilność pracy cienkiej warstwy PANI/TiO₂ na NH₃ były lepsze niż w przypadku tlenków węgla.



Rys. 2.24. Obrazy SEM a) porowatej warstwy TiO₂ oraz b) nanokompozytu TiO₂ i polianiliny [253, 262]

Energia dysocjacji wodoru jest stosunkowo duża i wynosi około 104 kcal/mol (Tabela 2.3). Z tego względu większość czujników wykrywających obecność wodoru i bazujących na zjawiskach adsorpcji pracuje w podwyższonych temperaturach (powyżej 150°C) [263]. Dwutlenek tytanu jest materiałem, znanym ze swojej stabilności w temperaturach 500°C i większych. Dlatego struktury na bazie TiO₂ są często badane jako czujniki wodoru, które mogą pracować w temperaturach nawet 800°C.

Rysunek 2.25 pokazuje typową odpowiedź czujnikową TiO₂ na wodór o różnej koncentracji [15]. Rezystancja czujnika maleje w trakcie wpuszczania wodoru do komory pomiarowej, a odpowiedź czujnikowa (SR) maleje wraz ze spadkiem koncentracji H₂ [15].



Rys. 2.25. Typowa charakterystyka odpowiedzi czujnikowej na wodór struktur na bazie tlenków tytanu [15]

W tabeli 2.4 dokonano przeglądu właściwości czujników TiO₂ o różnych strukturach i wytworzonych różnymi metodami. Na podstawie wybranych prac opublikowanych od 2000 roku w tabeli 2.4 zestawiono takie parametry czujnikowe, jak: zakres odpowiedzi czujnikowych otrzymanych w artykule, zakres badanych temperatur pomiarowych oraz (jeżeli był podany) czas odpowiedzi i powrotu. Na podstawie zebranych danych można stwierdzić, że tak jak opisano wcześniej, struktury gazoczułe na bazie TiO₂, w tym czułe na wodór, wytwarza się wieloma metodami, a ich struktura jest bardzo zróżnicowana. Zakres temperatur pracy czujnika, w których poszukuje się optymalnej temperatury pracy wynosi od 75 do nawet 600°C. Jednak pojawiają się prace, które pokazują możliwości wykrywania wodoru przez TiO₂ już w temperaturze pokojowej. Za pomocą TiO₂ można wykrywać stosunkowo szeroki zakres koncentracji wodoru w zakresie od pojedynczych ppm aż do granicy wybuchowości wodoru, czyli 4% objętościowych. Jednak zazwyczaj bada się zakresy koncentracji H₂ od 100 do kilku tysięcy ppm. Odpowiedzi czujnikowe TiO₂ na wodór są bardzo zróżnicowane. W części prac odpowiedzi czujnikowe są mniejsze niż 5 (np. [51, 52, 255, 263, 264]), jednak pojawiają się prace, w których rezystancja zmienia się o kilka rzędów (np. 4 rzędy) w podwyższonych temperaturach pracy, jak i temperaturze pokojowej [50, 251, 253].

Czujnik na bazie	Metoda wytwarzania	Struktura	Koncentracja gazu (ppm)	Temperatura pracy czujnika (°C)	Odpowiedź czujnikowa	Czas odpowiedzi (s)	Cytowanie
TiO ₂	rozpylanie magnetronowe	cienka warstwa	1000	RT-150	10 000- 1 000 000	-	50
TiO ₂	natrysk płomieniowy	nanoproszki	50- 3000	200-400	1,6		51
TiO ₂	rozpylanie magnetronowe i wygrzewanie	cienka warstwa	1 - 2000	RT	1.17- 1.65	5-30	52
TiO ₂	anodyzacji	nanorurki	1%	RT	10 000	-	251
TiO ₂	anodyzacji	nanorurki	100-5000	25-150		65	252
TiO ₂	utlenianie termiczne	porowata	50-10 000	150-300	1 000 000	2	253
TiO ₂	hydrotermalna i immersyjna	rozgałęziona struktura	1-6000	RT	1,02-2	10-80	255
TiO ₂	solwotermalna	nanopłatki	25-4000	RT- 350	2-35	50-200	256
TiO ₂	anodyzacji	nanorurki	100-4%	180-400	1 000	150	250
TiO ₂	anodyzacji	nanorurki	0-500	290	100	-	260
TiO ₂	hydrotermalna	cienka warstwa	1-100	RT	1,03-1,4	9	263
TiO ₂	zol-żel	cienka warstwa	100-10000	100-225	1-2	2	264
TiO ₂	osadzanie warstw atomowych	nanorurki	100-1000	75-175	2-100	1- 70	265
Oznaczenia: RT (ang. Room Temperature) - temperatura pokojowa							

Tabela 2.4 Zestawienie wybranych właściwości czujnikowych struktur na bazie dwutlenku tytanu na wodór

W niestechiometrycznych warstwach dwutlenku tytanu, z powodu niedoboru tlenu w sposób samorzutny generowane są elektrony jako nośniki ładunku, co powoduje półprzewodnikowe właściwości dwutlenku tytanu. Jednak w niektórych przypadkach obserwuje się powstawanie wakansu Ti, który odpowiada za dziurowy typ przewodnictwa elektrycznego. Jeżeli ładunkiem większościowym w TiO₂ są dziury, to uwolnione w wyniku reakcji wodoru z tlenem elektrony anihiluja z dziurami, co objawia się wzrostem rezystancji. Dziurowy typ przewodnictwa TiO₂ może zależeć od koncentracji gazu, temperatury pracy lub przyłożonego napięcia [249, 266]. Savage i inni [267] badali kompozyt składający się z dwóch faz krystalicznych TiO2: anatazu i rutylu. Anataz wykazywał elektronowy, a rutyl dziurowy typ przewodnictwa elektrycznego. Dziurowe przewodnictwo rutylu mogło wynikać z domieszek, które w trakcie przejścia fazowego z anatazu w rutyl mogły wywołać stan nadmiernej ilości tlenu względem Ti. Haidry i inni [266] pokazali, że za zmianę typu odpowiedzi czujnikowej TiO₂ z n na p odpowiadają defekty powierzchniowe, które wprowadzają dodatkowe poziomy energetyczne w obszarze przerwy energetycznej TiO2. Jeżeli koncentracja akceptorów przewyższa koncentrację donorów, obszar zubożenia spontanicznie rozdziela się na dwa odrębne obszary nośników, tworząc warstwę zmieniającą typ odpowiedzi czujnikowej [266]. Z kolei Wojcieszak i inni [268] w procesie GIMS w warunkach deficytu tlenu podczas procesu rozpylania magnetronowego wytworzyli cienką warstwę TiO₂ o dziurowym typie przewodnictwa. Typ przewodnictwa elektrycznego był niezależny od temperatury wygrzewania poprocesowego nawet w 600°C. Zmiany rezystancji wywołane obecnością 3,5% wodoru w komorze roboczej przedstawiono na rysunku 2.26.



Rys. 2.26. Dynamika zmian rezystancji TiO₂ o dziurowym typie przewodnictwa w obecności powietrza i 3,5% wodoru [268]

W celu poprawy parametrów czujnika, zwłaszcza obniżenia temperatury pracy, do matrycy TiO₂ często dodaje się różnego rodzaju metale. W przypadku domieszkowania TiO₂ często stosuje się Co, Cr, Ni czy Fe ze względu na zbliżone wartości promieni jonowych, które wynoszą 0,6 Å dla Ti⁴⁺, 0.61 Å dla Cr^{3+} , 0.65 Å dla Co^{2+} , 0.68 Å dla $Fe^{3+}i$ 0.69 Å dla Ni^{2+} [269]. Dystorsja sieci krystalicznej TiO₂ spowodowana wprowadzeniem jonów domieszki powoduje większą ilość wakansów tlenowych, które zwiększają zdolność wodoru do dysocjacji [249]. Dwutlenek tytanu domieszkowany chromem jest atrakcyjnym materiałem do zastosowań w czujnikach ze względu na możliwość obniżenia temperatury pracy z 320÷400°C do 210÷250°C. Kiedy ilość chromu wynosi około 5% at. następuje zmiana typu odpowiedzi czujnika z typu n na typ p. Przyczyną dziurowego typu przewodnictwa elektrycznego może być podstawienie Cr w sieci TiO₂ [270]. Z porównania czujników TiO₂ domieszkowanych chromem lub niobem wynika, że czas odpowiedzi jest znacznie krótszy dla warstwy TiO₂:Cr. Powodem jest większa szybkość dyfuzji wakansów tlenowych [271]. Domieszka niobu do dwuwarstwy składającej się z anatazu i rutylu spowodowała nagromadzenie się jonów tlenowych, dzięki czemu możliwe było wykrywanie wodoru w koncentracjach od 1 ppm do 12000 ppm [272]. Z kolei domieszkowanie TiO₂ żelazem może być korzystne zarówno w technice czujnikowej jak i w zastosowaniach wykorzystujących zjawisko fotokatalizy [269]. Natomiast odpowiedzi czujnikowe cienkich warstw TiO2 domieszkowanych kobaltem zmieniały się wraz z koncentracja wodoru według zależności potęgowej. Dla koncentracji 1000 ppm SR może wynosić nawet ponad 4000 [273].

Natomiast Au, Pd, Pt często stanowią dodatkową cienką warstwę katalizatora na powierzchni TiO₂. Dzięki dodatkowi katalizatora Pd czujniki na bazie TiO₂ mogą wykazywać nawet 4-krotnie większą odpowiedź na wodór niż na inne gazy np. metan, tlenek węgla, butan, amoniak, a czasy odpowiedzi i powrotu mogą wynosić nawet 1,6 i 1,4 s [274]. Polepszenie właściwości czujnikowych dzięki zastosowaniu Pd związane jest z uczuleniem chemicznym i fizycznym. W tabeli 2.5 porównano parametry pracy czujników TiO₂ z dodatkiem metalu, pełniącym rolę domieszki lub katalizatora.

Czujnik na bazie	Metoda wytwarzania	Struktura	Koncentracja gazu (ppm)	Temperatura pracy czujnika (°C)	Odpowiedź czujnikowa	Czas odpowiedzi (s)	Cytowanie	
TiO ₂ :Fe	mielenie mechaniczno- chemiczne	proszek	500	270	0,94	-	269	
TiO ₂ :Cr	natrysk płomieniowy	nanoproszki	50-3 000	300	3-8	-	270	
TiO ₂ :Nb	rozpylanie magnetronowe, hydrotermalna	cienka warstwa	1-12 000	RT	1,09-2	288	272	
Co/TiO ₂	parowanie	porowata warstwa	50-1 000	RT	1-4 082	66	273	
TiO ₂ :Pd	otrzymywanie na matrycy tlenku grafenu	porowate nanopłatki TiO ₂	1 000	220-280	6-9	1,6-2,3	274	
Pt/TiO ₂	elektroprzędzenie	nanowłókna z nanocząstkami	700	RT	1,04	120	275	
Pd/TiO ₂	anodyzacja	nanowłókna	10-5 050	140-180	1-10 000	5-50	276	
TiO ₂ :W	utlenianie w łuku elektrycznym	porowata warstwa	100-200	100-375	1-7	2-50	277	
Ni/TiO ₂	współstrącanie	proszki	10 000	600	1,4-1,7	329	278	
Ni/TiO ₂	anodyzacja	nanorurki	50-20 000	25-200	1-1,60	80	279	
Pd/TiO ₂	hydrotermalna	nanodruty	1 000	RT- 200	250	10	280	
Oznaczenia: RT (ang. Room Temperature) - temperatura pokojowa								

Tabela 2.5. Zestawienie parametrów czujnikowych struktur na bazie TiO₂ domieszkowanych metalami lub z dodatkiem katalizatora wykrywających wodór

Łączenie dwóch lub większej liczby tlenków metali w kompozyt lub mieszaninę tlenków jest również często stosowaną procedurą zwiększającą odpowiedzi czujnikowe, a także selektywność wykrywania gazu [249]. Dwutlenek tytanu często łączy się z SnO₂ w takie heterostruktury jak dwuwarstwy, jednorodne mieszaniny dwóch tlenków, a także o rozbudowanej morfologii np. kwiatopodobne struktury TiO₂ uczulane nanocząstkami SnO₂ [242, 281-283]. Jedną z metod, dzięki której można otrzymać nanokompozyty o pełnym zakresie składu od 100% mol TiO₂ do 100% mol SnO₂ jest metoda mechanicznego mieszania. Według Kusior i innych [281] nanokompozyt o równej zawartości obu tlenków TiO₂ i SnO₂ wykazuje największą odpowiedź na wodór w całym zakresie temperatur pomiarowych od 225°C do 400°C. W nanokompozycie następuje przeniesienie ładunku z SnO₂ na TiO₂, co ułatwia adsorpcję tlenu i zwiększa odpowiedź czujnikową [281, 283].

Yu i inni [284] wytworzyli metodą anodyzacji warstwę nanorurek TiO₂ z dodatkiem ZnO. Odpowiedź czujnikowa na 100 ppm H₂ była 2,7 razy większa niż odpowiedź TiO₂. Dodatkowo czas reakcji skrócił się czterokrotnie oraz osiągnięto lepszą selektywność na wodór. Lepsze parametry pracy czujnika z dodatkiem ZnO przypisano tworzeniu heterozłącza n-n [284].

Z kolei Kim i inni [285] opracowali czujnik wodoru na bazie heterostruktury Al₂O₃/TiO₂, nanocząstek palladu oraz gazu elektronowego 2D (2DEG) na interfejsie heterostruktury (rys. 2.27a). Heterostruktura miała grubość około 15 nm, dzięki czemu w widmie widzialnym miała transmisję na poziomie 80% (rys. 2.27b). Dodatkowo po naniesieniu takiej heterostruktury na podłoże poliimidowe można wytworzyć elastyczny czujnik wodoru. Proces gięcia wybranej heterostruktury został przedstawiony na rysunku 2.27c. Za pomocą temperatury w trakcie procesu ALD autorzy dostosowywali gęstość elektronową na interfejsie heterostruktury. Badania odpowiedzi czujnikowej na wodór (5 ppm) w temperaturze pokojowej heterostruktur z różną koncentracją nośników w obszarze dwuwymiarowego gazu elektronowego pokazały, że odpowiedź czujnikowa rośnie od wartości około 1,03 do 1,43, kiedy gęstość elektronów maleje od 5,6 \cdot 10¹³ cm⁻² do 4,1 \cdot 10¹¹ cm⁻². Czujnik wykrywa wodór w szerokim zakresie koncentracji od 1 ppm do 1% w czasie około 30 s [285].

W literaturze przedmiotu można znaleźć prace dotyczące heterostruktur dwutlenku tytanu i WO₃, NiO, Co₃O₄. Podstawowe parametry pracy takich czujników zestawiono w tabeli 2.6.



Rys. 2.27. Obrazy przedstawiające: a) schemat dwuwarstwy TiO₂ i Al₂O₃ z nanocząstkami Pd, b) charakterystykę współczynnika transmisji światła heterostruktury Al₂O₃/TiO₂, c) możliwość gięcia struktury na bazie TiO₂ [285]

Czujnik na bazie	Metoda wytwarzania	Struktura	Koncentracja gazu (ppm)	Temperatura pracy czujnika (°C)	Odpowiedź	Czas odpowiedzi (s)	Cytowanie	
TiO ₂ z Co ₃ O ₄	anodyzacja	nanorurki	100-1 000	50-200	1-6	8-15	259	
TiO ₂ z SnO ₂	mieszanie mechaniczne	kompozyt	10-3 000	220-400	1-2	0,7-1,3	283	
TiO ₂ z ZnO	anodyzacja	nanorurki TiO ₂ z dodatkiem ZnO	100	275-375	340	10-100	284	
TiO ₂ z Al ₂ O ₃	osadzanie warstw atomowych	cienka warstwa	5-10 000	20-100	1-2	30	285	
TiO ₂ z WO ₃	spin coating	nanowłókna	0-1 000	RT	1,78	20	286	
TiO ₂ z WO ₃	zol-żel	porowata	10 000	RT	1,18-5,62	48-85	287	
TiO ₂ z NiO	hydrotermalna	dwuwarstwa	1-8 000	RT	209	20-75	288	
TiO ₂ z NiO	rozpylanie magnetronowe	cienka warstwa	300-10 000	200-300	1-28	-	289	
Oznaczenia: RT (ang. Room Temperature) - temperatura pokojowa								

Tabela 2.6. Zestawienie parametrów czujnikowych struktur na bazie TiO_2 i innego tlenku do wykrywania wodoru

2.3. Właściwości cienkich warstw na bazie mieszanin tlenków miedzi oraz tytanu i ich zastosowanie

Jak pokazano w rozdziale 2.1 i 2.2, tlenki miedzi oraz tlenki tytanu są istotnymi materiałami stosowanymi w elektronice, a także w technologii czujnikowej. Również materiały na bazie obu tych tlenków zyskują coraz większe zainteresowanie [26]. Wytwarzanie heterostruktur na bazie tlenków miedzi i tytanu daje możliwość poprawy morfologii, struktury i zwiększenia zdolności wykrywania gazów [53]. Najłatwiejszym sposobem syntezy nanomateriałów wielofazowych jest mechaniczne mieszanie nanocząstek obu tlenków. Materiały otrzymywane tą metodą pomimo takiego samego składu chemicznego mogą różnić się właściwościami przez wzgląd na różną dyspersję tlenków [53, 74]. Jednak otrzymując warstwy mieszanin tlenków metodą rozpylania magnetronowego można kontrolować ich stechiometrię oraz uzyskać wyjątkowe właściwości [53].

W przypadku materiałów dwuskładnikowych na bazie miedzi i tytanu można wyróżnić kilka ich rodzajów. Z przeglądu literaturowego wynika, że najczęściej bada się struktury dwutlenku tytanu, do którego wprowadza się niewielkie ilości miedzi tzn. do 10% at. Jest niewiele prac przedstawiających zależności materiałów na bazie tlenków tytanu i miedzi, gdzie dodatek miedzi jest większy niż 20% at. Pojedyncze prace dotyczą również modyfikacji tlenków miedzi niewielką ilością tytanu i jego tlenkami. Na rys 2.28 przedstawiano zestawienie liczby doniesień literaturowych na temat materiałów na bazie tlenków miedzi i tytanu w zależności od zawartości Cu.



Rys. 2.28. Liczba doniesień literaturowych na temat materiałów na bazie tlenków miedzi i tytanu w zależności od zawartości Cu [96, 121, 290-336]

Na podstawie dokonanego przeglądu literatury można stwierdzić, że w literaturze nie ma klasycznego diagramu fazowego Cu-Ti-O [337]. Co prawda Kelkar [338-340] zestawił schematycznie

zależność przemian fazowych w stopach Cu-Ti-O w zależności od temperatury (Rys. 2.29a), jednak schemat ten nie uwzględnia tworzenia się roztworów stałych. Z kolei, jak wynika z diagramu na rysunku 2.29b, w temperaturze 945°C mogą powstawać związki TiCu, Ti₂Cu, Cu₃Ti₃O, Cu₂Ti₄O, Cu₂Ti₄O i Cu₃Ti₃O, które są związkami o wzorze ogólnym M₆X będącymi produktem reakcji na granicy faz Ag-Cu-Ti/Al₂O₃. Tlenki dwóch metali są stabilne w temperaturze pokojowej, jednak bardzo łatwo utleniają się przy nawet śladowej ilości tlenu. Ich temperatury topnienia wynoszą odpowiednio 1127°C oraz 1112°C, a rezystywność tych związków wynosi ok. 5·10⁻⁴Ωcm. Można je otrzymać mieszając proszki Ti, TiO₂ oraz Cu lub syntezować w łuku elektrycznym w próźni [338-340]. Według Henningsa [341] w układzie Cu-Ti-O mogą tworzyć się również związki Cu₃TiO₄, Cu₂TiO₃, Cu₃TiO₅ [341]. Cu₃TiO₄ jest stabilny tylko w wąskim zakresie temperatur od 867°C do 997°C [341, 342]. Krystalizuje on w heksagonalnej strukturze, w grupie P63/mmc i zbudowany jest zarówno z jonów Cu⁺ oraz Cu²⁺. W temperaturze 200°C jego rezystywność wynosi ok. 1 MΩcm [343]. Można go otrzymać przez mieszanie Cu₂O, CuO i TiO₂ w stosunku 1:1:1 w temperaturze 1050°C [293].



Rys. 2.29. Diagram fazowy a) w stopach Cu-Ti-O w zależności od składu pierwiastkowego i temperatury, b) w stopach Cu-Ti-O w temperaturze 945°C [339]

W procesie rozpylania magnetronowego najczęściej otrzymuje się cienkie warstwy, w których miedź krystalizuje jako faza metaliczna, bądź w postaci krystalitów tlenków miedzi (Cu₂O lub CuO). Tytan najczęściej występuje w postaci krystalitów anatazu bądź rutylu. Jednakże za pomocą innych metod otrzymywania materiałów (CuTi)Ox na dyfraktogramach obserwuje się refleksy pochodzące od Cu₄O₃ czy takich faz międzymetalicznych, jak: Cu₄Ti, Cu₃TiO₄, Ti₃O₅ [297]. Mikrostruktura materiałów (CuTi)Ox zależy np. od metody nanoszenia, jednak na podstawie opublikowanych badań struktury krystalicznej cienkich warstw na bazie tlenków miedzi i tytanu (CuTi)Ox można zaobserwować kilka tendencji:

1. W przypadku domieszkowania dwutlenku tytanu niewielką ilością miedzi (do kilkunastu % at.) w większości struktury składają się z krystalitów anatazu [294], rutylu [344] bądź ich mieszaniny. Uważa się, że w przypadku małej ilości dodatku miedzi, brak pików od miedzi może być spowodowany: występowaniem Cu w postaci nanoklastrów o wielkości mniejszej niż limit detekcji XRD [294] lub o dużej dyspersji [309, 345]. Miedź może wbudowywać się w pozycje międzywęzłowe
sieci krystalicznej [53], ponieważ promień jonowy Cu^{2+} wynosi 0,072 nm, natomiast promień jonowy Ti^{4+} wynosi 0,068 nm. Zatem w badaniach XRD obserwuje się, że dodatek miedzi powoduje poszerzenie sieci krystalicznej TiO₂ [346].

2. Przy pewnej ilości dodatku miedzi (kilkanaście % at. Cu) oprócz krystalitów TiO₂ pojawia się faza Cu_xO. Ilość miedzi, przy której można zaobserwować piki krystaliczne, zależy od metody otrzymywania oraz istotnych dla danej metody parametrów, jednak wielkość ta waha się w przedziale od kilkunastu [297, 308] do nawet 30% at. Cu [347]. Po przekroczeniu pewnej minimalnej ilości dodatku miedzi, wraz ze wzrostem zawartości Cu wzrasta intensywność pików, co świadczy o większej liczbie krystalitów Cu_xO. Jednak w innych pracach, nawet przy dużych koncentracjach Cu nie obserwuje się fazy krystalicznej pochodzącej od miedzi i jej tlenków. Dla przykładu Wang i inni [331] nawet przy 22% at. Cu nie zaobserwowali krystalicznej fazy Cu_xO. Z kolei Zhang i inni [336] obserwowali tylko fazę krystaliczną anatazu, kiedy w warstwie koncentracja miedzi wynosiła od 0 do 66% at. [336]. Podobnie Horzum i inni [308] nawet przy 50% at. Cu nie zaobserwowali pików pochodzących od miedzi [308].

3. W kilku pracach zaobserwowano, że wraz ze wzrostem ilości miedzi malał stopnień wykrystalizowania warstw, a po przekroczeniu pewnej zawartości miedzi warstwy stawały się amorficzne. Może to świadczyć o tym, że dodatek miedzi opóźnia krystalizację TiO₂. W zależności od źródła, ilość miedzi przy której następował proces amorfizacji warstwy wynosiła od 14% at. do 62% at. [329, 331, 336, 344, 348].

Na rysunku 2.30 pokazano pierwiastki przyspieszające przemianę fazową TiO₂ anatazu w rutyl. Miedź, a także CuO w efektywny sposób przyspieszają przemianę fazową z anatazu w rutyl [337]. W temperaturze 700°C Xu [345] otrzymał TiO₂ o strukturze anatazu i rutylu, natomiast dodatek Cu spowodował obniżenie temperatury przemiany fazowej i w 700°C otrzymał jedynie fazę rutylu [345], co może być wytłumaczone przez fakt, że CuO tworzy większą ilość defektów strukturalnych, głównie wakansów tlenowych [330]. Wakanse tlenowe tworzą się, aby skompensować różnicę w ładunku Cu²⁺ oraz Ti⁴⁺ [331, 337, 349]. Dodatkowo zaobserwowano, że dodatek Cu_xO do TiO₂ powoduje obniżenie temperatury spiekania proszków [337].



Rys. 2.30. Dodatki przyspieszające przemiany anatazu w rutyl [350]

Z kolei duże powinowactwo tytanu do tlenu ogranicza utlenianie miedzi [338]. Dodatkowo z obliczeń termodynamicznych wynika, że tytan powinien redukować tlenki miedzi według reakcji [351]:

$$Ti_{(s)} + 2 Cu_2O_{(s)} \leftrightarrow TiO_{2(s)} + 4Cu_{(s)}$$

$$(2.25)$$

$$Ti_{(s)} + 2 CuO_{(s)} \leftrightarrow TiO_{2(s)} + 2Cu_{(s)}$$

$$(2.26)$$

Lin i inni [352] za pomocą rozpylania magnetronowego wytworzyli warstwy (CuTi)Ox oraz wygrzali je w próżni w temperaturze 400°C. Za pomocą analizy rozkładu pierwiastków na przekroju warstwy stwierdzono, że po naniesieniu zarówno Cu, Ti oraz O były równomiernie rozmieszczone (rys. 2.31a). Natomiast po wygrzewaniu związki miedzi migrowały ku powierzchni, a tytan osadzał się bliżej podłoża (rys. 2.31b). Dodatkowo znacznie zmieniło się rozmieszczenie tlenu. Przy powierzchni było go znacznie mniej niż przy podłożu. Cu₂O powstałe po naniesieniu mogło dysocjować na Cu i O i w obecności tytanu tworzyć Cu i TiO₂, co sumarycznie zostało zapisane reakcją (2.29) [352]. Entalpia swobodna Gibbsa w 400°C i ciśnieniu równym 2·10⁻⁷ atm. wynosi ΔG_1 = -109 kJ (2.27), a ΔG_2 = -812kJ (2.28), ΔG_3 =-703kJ (2.29), co sugeruje, że w podanych warunkach dysocjacja jest możliwa [352].

$$4 \operatorname{Cu} + \operatorname{O}_2 \leftrightarrow 2\operatorname{Cu}_2 \operatorname{O} \Delta \operatorname{G}_1 \tag{2.27}$$

$$Ti+O_2 \leftrightarrow TiO_2 \Delta G_2$$
 (2.28)

$$2Cu_2O + Ti \leftrightarrow 4 Cu + TiO_2 \Delta G_3 \tag{2.29}$$

Również Barreca [10] zaobserwował redukcję CuO do Cu₂O po naniesieniu warstwy TiO₂. W swoich badaniach także Torrisi stwierdził, że tytan utlenia się łatwiej niż Cu [6]. Badania te sugerują, że tytan może ograniczać proces utleniania miedzi.



Rys. 2.31. Obrazy SEM przekroju: a) warstwy z równomiernie rozmieszczonymi tlenkami miedzi i tytanu, b) przedstawiający proces migracji miedzi ku powierzchni warstwy [352]

W momencie wytwarzania heterostruktur na bazie tlenków o przeciwnych typach przewodnictwa na ich styku tworzy się heterozłącze p-n. Tym samym rezystancja heterostruktury tlenków miedzi i tytanu wzrasta. Na rysunku 2.32 przedstawiono strukturę pasmową heterozłączy TiO₂/Cu₂O oraz TiO₂/CuO [353]. Łącząc ze sobą tlenki miedzi i tytanu, elektrony z tlenków miedzi pokonując barierę potencjału transportowane są do pasma przewodnictwa dwutlenku tytanu tak długo, aż poziomy Fermiego wyrównają się. Tym samym w paśmie walencyjnym tlenków miedzi generowane są dziury [295, 354]. Na granicy materiałów tworzy się warstwa zubożona w nośniki, pasma przewodnictwa i walencyjne zakrzywiają się wytwarzając barierę potencjału [53, 74]. Dzięki temu w strukturze można uzyskać lepszą separację ładunku oraz wydłużyć czas życia nośników [353].



Rys. 2.32. Diagramy pasmowe złączy p-n tlenków miedzi i tytanu [353]

Typ przewodnictwa elektrycznego materiałów na bazie tlenków miedzi i tytanu często zależy od struktury danego materiału (np. nanokompozyt, struktura typu rdzeń-płaszcz) lub stosunku jednego tlenku do drugiego. W przypadku nanorurek Mor i inni [323] określili zależności typu przewodnictwa elektrycznego od stosunku Cu do Ti. Dla próbek o najmniejszej zawartości miedzi (do 24% at.) otrzymano typ n, natomiast gdy zawartość miedzi osiągnęła 60%, materiał wykazywał dziurowy typ przewodnictwa elektrycznego. Z kolei cienkie warstwy mieszanin tlenków mają ogólnie dziurowy typ przewodnictwa elektrycznego, który został wyznaczony na podstawie pomiarów Seebecka [104, 105, 355, 356].

Miedź wpływa też na właściwości optyczne TiO₂. Zhang i inni [336] badali warstwy naniesione za pomocą rozpylania magnetronowego o różnym stosunku Cu/Ti. Zaobserwowali oni, że współczynnik transmisji światła zmienia się w sposób znaczący w zależności od stężenia atomowego miedzi w warstwie (rys. 2.33). Krawędź absorbcji wyraźnie przesuwa się w stronę większych wartości długości fali, co świadczy o zmniejszeniu przerwy energetycznej TiO₂. W przypadku tych warstw zaobserwowano również amorfizację struktury przy stężeniu atomowym miedzi przekraczającym 15% [336].

Struktury (CuTi)Ox można zastosować między innymi jako: materiały do procesów fotokatalitycznych np. do rozkładu zanieczyszczeń [6, 357, 358], materiał typu p do otrzymywania wodoru w procesie fotoelektrochemicznego rozkładu wody [323, 358, 359], fotokatalityczną konwersję CO₂ do metanu, a także materiał na elektrody do baterii litowo-jonowych [6, 360], transparentnych półprzewodzących warstw [361] w tym warstw do ogniw fotowoltaicznych [353], czy warstw gazoczułych na takie gazy jak NO₂, O₃, Cl₂ czy H₂ [6, 96]. Na podstawie wybranych prac porównano liczbę artykułów opisujących materiały na bazie tlenków miedzi i tytanu do różnych zastosowań (rys. 2.34) [96, 121, 290-336].



Rys. 2.33. Widma współczynnika transmisji światła warstw wytworzonych metodą rozpylania magnetronowego o różnej zawartości miedzi i tytanu w strukturze [336]



Rys. 2.34. Porównanie proporcji prac poświęconych określonemu zastosowaniu struktur na bazie tlenków miedzi i tytanu na podstawie artykułów wybranych z diagramu na rys. 2.28 [96, 121, 290-336]

W literaturze przedmiotu znaleziono kilka prac podejmujących badania właściwości czujnikowych struktur na bazie tlenków miedzi i tytanu. Opisane w tych pracach metody wytwarzania, struktury oraz analizowane gazy są bardzo zróżnicowane. Deng i inni [362] metodami elektroprzędzenia i hydrotermalną wytworzyli nanopręty TiO₂ z dodatkiem nanocząstek CuO (rys. 2.35a). Dla samych tlenków optymalna temperatura pracy wynosiła 180°C oraz 340°C dla CuO i TiO₂, natomiast dla heterostruktury temperatura ta wynosiła 200°C (rys. 2.35b). Dodatkowo pokazano, że w zależności od temperatury pracy czujnika można osiągnąć selektywną odpowiedź na

formaldehyd lub etanol (rys. 2.35c). Natomiast amoniak, aceton i toluen były słabo wykrywalne, a odpowiedzi na wodór nie były zbadane [362].



Rys. 2.35. a) Schemat struktury na bazie tlenków miedzi i tytanu, b) odpowiedzi czujnikowe pojedynczych tlenków oraz heterostruktury w zależności od optymalnej temperatury pracy, c) odpowiedzi czujnikowe na różne badane gazy [362]

He i inni [363] badali elastyczne czujniki H_2S do wykrywania halitozy na bazie nanorurek TiO₂ z dodatkiem CuO pracujące w temperaturze pokojowej. Celem uzyskania zwiększonej odpowiedzi zastosowano dodatkowe oświetlanie promieniowaniem UV, które powodowało zwiększenie koncentracji nośników ładunków w strukturze. Dla koncentracji 100 ppm H_2S uzyskano odpowiedź 1.5 w temperaturze pokojowej. Struktura taka odpowiadała jak półprzewodnik typu p. Na rys. 2.36 przedstawiono schemat struktury oraz czujnik na elastycznym podłożu z poli(dimetylosiloksanu).

Wang i inni [364] wytworzyli sferyczne nanocząstki kompozytu składającego się z Ag, CuO i TiO₂, który wykazywał odpowiedź czujnikową na aceton o wartości około 6 w temperaturze 200°C. Z kolei Lim [365] i inni badali nanoproszki CuO-TiO₂ powstałe przez mielenie. Proszki były badane jako materiał czujnikowy na 1000 ppm CO. Rodzaj odpowiedzi czujnikowej różnił się w zależności od temperatury pomiarowej tzn. w temperaturze 100 i 150°C mieszanina tlenków wykazywała odpowiedź typu n, a w temperaturach 200÷300°C dawała odpowiedź jak półprzewodnik typu p [365].



Rys. 2.36. a) Schemat struktury nanorurek TiO₂ z dodatkiem CuO oraz b) schemat czujnika na elastycznym podłożu [363]

Z kolei Lee i inni [366] wytworzyli nanorurki typu rdzeń-płaszcz (rys. 2.37) o różniej grubości płaszcza wykonanego z TiO₂. Dla grubości płaszcza TiO₂ do 40 nm czujnik wykazywał odpowiedź typu p, natomiast dla większych grubości odpowiedzi czujnikowe były typu n. Autorzy przypuszczają, że dla małych grubości warstwy nawet w niskich temperaturach tlen lub badany gaz dyfunduje (np. granicami ziaren) przez płaszcz i oddziałuje z materiałem rdzenia (CuO), który powoduje odpowiedź typu p. Autorzy zaobserwowali również, że optymalna grubość powłoki TiO₂, dla której odpowiedzi czujnikowe są największe, wynosi 60 nm.



Rys. 2.37. a) Obraz z transmisyjnego mikroskopu elektronowego nanorurki typu rdzeń-płaszcz,
b) odpowiedzi czujnikowe na CO nanorurek na bazie tlenków miedzi i tytanu w zależności od grubości warstwy płaszcza [366]

Maziarz [84] badał odpowiedzi dwuwarstwy SnO₂/TiO₂ oraz CuO/TiO₂ na NO₂ oraz H₂. Odpowiedź warstw CuO/TiO₂ na NO₂ była dużo mniejsza niż SnO₂/TiO₂, a na wodór nie odpowiadały. Odpowiedzi czujnikowe obu dwuwarstw były rejestrowane dla 20 ppm NO₂ w temperaturach 100, 150 i 200°C i optymalną temperaturą pracy była temperatura 150°C. Niewielkie odpowiedzi czujnikowe CuO/TiO₂ były przypisane efektowi kompensacji ładunku na granicy dwóch materiałów o przeciwnych typach przewodnictwa elektrycznego [84].

Wang i inni [174] wytworzyli metodą hydrotermalną nanopłatki CuO z dodatkiem nanocząstek TiO₂ w celu wykrywania trietyloaminy. Badania przeprowadzone w szerokim zakresie koncentracji trietyloaminy (od 0,5 do 300 ppm) wykazały znacząco większe odpowiedzi dla heterostruktury, krótszy czas odpowiedzi i powrotu oraz niższą temperaturę pracy. Porównywano również odpowiedzi na formaldehyd, aceton, metanol, glikol oraz etanol, jednak przy temperaturze pracy wynoszącej 160°C najlepsze odpowiedzi uzyskano na trietyloaminy. Pomimo, że samo CuO jest katalizatorem reakcji utleniania trietyloaminy do CO₂, H₂O, NO₂ [174], to utworzenie heterostruktury CuO i TiO₂ zwiększa odpowiedź czujnikową ze względu na heterozłącze p-n.

<u>Kilka struktur na bazie tlenków miedzi i tytanu było badanych pod kątem zastosowania ich jako</u> <u>czujniki wodoru.</u> Jak było wspomniane wcześniej Maziarz [84] badał dwuwarstwę CuO/TiO₂, jednak nie otrzymał odpowiedzi na wodór nawet w temperaturze pomiarowej 300°C. Nakate i inni [367] wytworzyli warstwę z mieszaniny nanocząstek CuO z TiO₂ i porównywali odpowiedzi czujnikowe na etanol, metan, tlenki węgla, wodór i tlenki azotu przy stałym stężeniu 800 ppm w temperaturze roboczej 250°C (rys. 2.38). Największą odpowiedź uzyskano dla CO, natomiast odpowiedź czujnikowa dla wodoru wynosiła około 2.



Rys. 2.38. Odpowiedzi czujnikowe na różne gazy o koncentracji 800 ppm mierzone w temperaturze 250°C [367]

Rydosz [5] badał odpowiedzi czujnikowe warstw CuO wytworzonych metodą rozpylania magnetronowego oraz odpowiedzi czujnikowe dwuwarstw CuO/TiO₂ na wodór naniesionych tą samą metodą. Rezystancja dwuwarstwy rosła w obecności wodoru, co świadczy o odpowiedzi typu p.

Odpowiedzi czujnikowe, szybkość odpowiedzi oraz zdolność do ustabilizowania się rezystancji zależały od parametrów procesu oraz od stechiometrii warstwy TiO_x. Im bardziej zdefektowany był tlenek, tym wyższa odpowiedź czujnikowa. Barreca [10] również wytworzył nanokompozyt CuO-TiO₂, tym razem metodą CVD. Otrzymane dla nanokompozytu odpowiedzi były również typu p. Nanokompozyt otrzymano nanosząc na Al₂O₃ porowatą warstwę CuO, następnie nanocząstki TiO₂, a na samym wierzchu naniesiono Au. Proces nanoszenia TiO₂ prowadzono w temperaturze 400°C, aby zachodziło zjawisko dyfuzji w głąb porowatej struktury CuO. W tym przypadku CuO był traktowany jako matryca, do której wprowadzono dobrze zdyspergowane TiO₂. W pracy porównywano również odpowiedzi czujnikowe CuO, CuO i Au, CuO-TiO₂, oraz CuO-TiO₂-Au, które zostały przedstawione na rys. 2.39. W przypadku wykrywania wodoru, wpływ złota na odpowiedzi czujnikowe był niewielki, natomiast znaczną poprawę zaobserwowano w przypadku wykrywania ozonu, co związane było z obniżeniem energii aktywacji reakcji adsorpcji gazu.



Rys. 2.39. Zmiany przewodności struktur na bazie tlenków miedzi i tytanu i warstwy Au naniesionej jako katalizator w wyniku ekspozycji na wodór [10]

Z kolei Alev i inni [368] metodą anodyzacji otrzymali nanorurki TiO₂ z warstwy Ti, na które naparowano warstwę Cu i wygrzano w temperaturze 300°C (rys. 2.40a). W trakcie pomiaru przy stałym napięciu wynoszącym 1 V odczytywano wartość prądu. W czasie ekspozycji na wodór prąd płynący przez dwuwarstwę TiO₂/CuO rósł, zatem rezystancja warstwy zmniejszała się, co świadczy, że struktura odpowiadała jak półprzewodnik typu n. W porównaniu z warstwą CuO heterostruktura miała większe odpowiedzi czujnikowe oraz niższą temperaturę pracy. W temperaturze pomiarowej 200°C odpowiedź czujnikowa na 1000 ppm wodoru wynosiła 3, czas odpowiedzi i powrotu wynosił odpowiednio 15 min i 10 min.

Lupan i inni [39] badali strukturę TiO₂/Cu₂O/CuO (rys. 2.40b) jako czujnik lotnych związków organicznych oraz wodoru. Wielowarstwa wykazywała zwiększoną selektywność na etanol. W przypadku wykrywania wodoru zaobserwowano, że wzrost temperatury pracy z 250 do 350°C spowodował wzrost odpowiedzi z około 1,12 do 1,5.



Rys. 2.40 a) Schemat struktury badanej przez Aleva i innych [368] b) schemat struktury badanej przez Lupana i innych [39]

Z kolei Torrisi i inni [96] za pomocą rozpylania wiązką jonową (Ar) nanieśli metaliczne warstwy Cu-Ti, które następnie poddali wygrzewaniu w temperaturze 400°C, aby wytworzyć nanokompozyt na bazie tlenków miedzi i tytanu o dwóch stechiometriach: 50% CuO i 50% TiO2 oraz 75% CuO i 25% TiO₂. Badano odpowiedzi warstw na 100 ppm metanolu, aldehydu octowego, wodoru oraz na 10,6 ppm NO₂. Warstwy zawierające taką samą ilość obu tlenków odpowiadały na wszystkie mierzone gazy, natomiast warstwa zawierająca 75% CuO odpowiadała tylko na NO2. Odpowiedzi na wodór były niewielkie, a dodatkowo zaobserwowano znaczny dryft linii bazowej, co przedstawiono na rysunku 2.41. Również dla pomiarów zmiennoprądowych zaobserwowano największą odpowiedź na NO2 dla warstwy zawierającej po 50% at. każdego tlenku. W dalszych pracach Torrisi i inni [6] porównywali właściwości czujnikowe warstw tlenków o zawartości 64% at. Cu i 36% at. Ti na różne gazy, z i bez naniesionego katalizatora litu. Temperatura pomiarowa dla takich gazów utleniających, jak NO₂, O₃, czy Cl₂ wynosiła 200°C, natomiast właściwości czujnikowe na wodór badane były w temperaturze 300°C. Dla warstw z katalizatorem zanotowano około 5-krotny wzrost odpowiedzi czujnikowej w przypadku 10 ppm NO₂, 40-krotny wzrost odpowiedzi w przypadku 0,6 ppm O₃ oraz 20-krotny wzrost dla 10 ppm Cl₂ w porównaniu z odpowiedziami warstw bez katalizatora. Natomiast odpowiedzi na wodór niezależnie od obecności katalizatora lub jego grubości, były mniejsze niż 1,2.

W tabeli 2.7 zestawiono wybrane właściwości struktur na bazie tlenków miedzi i tytanu badane do zastosowania jako czujniki wodoru. Struktury wytwarzane były różnymi metodami, głównie metodami PVD i CVD. Koncentracja wodoru wynosiła od 10 do 1000 ppm. Zatem są to wartości podobne do tych przedstawionych na rys. 2.12 oraz w tabelach: 2.2, 2.4 2.5 i 2.6. Stosowano temperaturę pomiarową w zakresie od 100 do 400°C. Temperatury pomiarowe, w jakich badano właściwości czujnikowe struktur na bazie tlenków miedzi i tytanu, były podobne do temperatur pomiarowych tlenków miedzi (rys. 2.12) oraz tlenków tytanu (tabele 2.4÷2.6. Natomiast w żadnej pracy nie udało się obniżyć temperatury pracy czujnika do temperatury pokojowej, pomimo zastosowania katalizatorów Au [10] lub Li [6]. Odpowiedzi czujnikowe struktur (CuTi)Ox na wodór były mniejsze lub równe 2. Natomiast wartości te były znacznie mniejsze niż odpowiedzi czujnikowe uzyskiwane w przypadku struktur na bazie TiO₂, pomimo iż w badanych heterostrukturach zazwyczaj otrzymywano dobrze zdefiniowane heterozłącze p-n [39] lub wiele mniejszych heterozłączy p-n jak na przykład dla nanoprętów z dodatkiem nanocząstek. Wyniki te są niespójne z obowiązującym mechanizmem odpowiedzi czujnikowych heterozłączy, ponieważ modulacja rezystancji wywołana obecnością obszaru zubożenia na granicy dwóch materiałów powinna być dużo większa niż modulacja rezystancji wywołana interakcją gazu z zaadsorbowanymi jonami tlenu.



Rys. 2.41. Zmiana rezystancji warstw na bazie tlenków miedzi i tytanu spowodowana ekspozycją na wodór [96]

Tabela 2.7. Zestawienie wybranych właściwości struktur na bazie tlenków miedzi i tytanu badanych do zastosowania jako czujniki wodoru

Struktura	Metoda nanoszenia	Stężenie H ₂ (ppm)	Temperatura pomiarowa (°C)	Odpowiedź czujnika	Literatura
CuO/TiO2-y dwuwarstwa	rozpylanie magnetronowe	10-320	300-400	1,0 -1,5	[5]
nanokompozyt CuO-TiO2 domieszkowany Li	rozpylanie, utlenianie termiczne	1000	300	1,16	[6]
CuO-TiO2 nanokompozyt domieszkowany Au	chemiczne osadzanie z fazy gazowej	1000	200 - 400	0,4-2	[10]
TiO2/CuxO dwuwarstwa	rozpylanie magnetronowe, utlenianie termiczne	100	250-350	0,2-0,6	[39]
TiO2-CuO nanokompozyt	rozpylanie, utlenianie termiczne	100	300	0,98	[96]
mieszanina CuO i TiO2	współstrącania	800	250	1,8	[367]
CuO cienka warstwa CuO z nanorurkami TiO ₂	anodowanie elektrochemiczne, parowanie	100-1000	100–273	2,0 (Ig-I ₀)/I ₀	[368]

Ze względu na ilość zróżnicowanych gazów emitowanych do atmosfery oraz ich negatywny wpływ na zdrowie człowieka, nieustannie prowadzone są badania nad rozwojem technologii sensorowej. Spośród licznych typów czujników gazów, rosnącym zainteresowaniem cieszą się czujniki rezystancyjne, które są wytwarzane na bazie tlenków metali. Czujniki te charakteryzują

się dobrymi parametrami, a przy tym niską ceną, niewielkimi rozmiarami, czy możliwością prostego włączania ich w bardziej rozbudowane układy elektroniczne.

W literaturze przedmiotu często można znaleźć także przykłady wytwarzania różnego rodzaju heterostruktur tlenkowych. Duży potencjał w tym obszarze daje łączenie między innymi tlenków tytanu i tlenków miedzi. Interesującym tematem badawczym jest zastosowanie takich struktur jako czujników wodoru. Jak wiadomo, wodór jest gazem o wielkim znaczeniu przemysłowym, jednak przez wzgląd na zagrożenie wybuchem w szerokim zakresie stężeń, równocześnie jest niebezpieczny dla człowieka.

Dokonany przegląd literatury pokazał, że struktury na bazie tlenków miedzi i tytanu do zastosowań jako czujniki gazów są rzadko badane, a liczba prac poświęcona możliwości detekcji wodoru z ich pomocą jest niewielka. Dodatkowo, właściwości mieszanin tlenków na bazie miedzi i tytanu o zróżnicowanym składzie materiałowym (np. materiały złożone w 40% TiO₂ i 60% z Cu_xO) są nadal nie do końca poznane. Opisana luka w aktualnym stanie wiedzy była motywacją do realizacji niniejszej pracy.

Na podstawie przeglądu aktualnej literatury, dotyczącej rodzajów czujników, we **Wstępie** do niniejszej pracy stwierdzono, że do tej pory nie udało się uzyskać na tyle wydajnych materiałów o **dziurowym typie przewodnictwa**, aby móc zastosować je w sposób praktyczny. We **Wstępie** również podane zostały **3 główne cele** niniejszej pracy.

Z kolei bardzo szeroki przegląd materiałów na bazie tlenków miedzi i tytanu, dokonany w tym rozdziale, był podstawą sformułowania następujących celów szczegółowych niniejszej pracy:

- a) wytworzenie półprzewodnikowych cienkich warstw (CuTi)Ox o dziurowym typie przewodnictwa o różnym składzie pierwiastkowym metodą rozpylania magnetronowego,
- b) określenie wpływu wygrzewania wytworzonych warstw (CuTi)Ox na zmianę ich właściwości strukturalnych, optycznych i elektrycznych,
- c) określenie wpływu temperatury wygrzewania na zdolność detekcji wodoru za pomocą warstw (CuTi)Ox z uwzględnieniem ich składu i mikrostruktury,
- d) określenie mechanizmów odpowiadających za detekcję wodoru za pomocą warstw (CuTi)Ox,
- e) określenie czynników umożliwiających zwiększenie czułości detekcji wybranych innowacyjnych mieszanin (CuTi)Ox.

3. OPIS SPOSOBU WYTWARZANIA CIENKICH WARSTW NA BAZIE TLENKÓW MIEDZI I TYTANU ORAZ ICH MIESZANIN (CuTi)Ox

Jak już podano we Wstępie, celem niniejszej pracy doktorskiej było wytworzenie takich mieszanin tlenków miedzi i tytanu, które mogłyby być zastosowane do detekcji wodoru.

Cienkie warstwy tlenków miedzi (Cu_xO), tlenków tytanu (TiO_x) oraz cztery warstwy będące mieszaninami tlenków miedzi-tytanu o wzorze ogólnym (CuTi)Ox naniesione zostały za pomocą metody rozpylania magnetronowego na podłoża z krzemu, krzemionki amorficznej oraz na podłoża ceramiczne ze zintegrowanymi elektrodami platynowo-złotymi. Warstwy nanoszone były z dwóch targetów tytanu oraz jednego targetu miedzi o średnicy 28,5 mm, grubości 3 mm i czystości 99,999%. Podczas procesu rozpylania do komory roboczej dostarczany był argon jako gaz roboczy oraz tlen jako gaz reaktywny w ilości odpowiednio 85% i 15%. Tak mała zawartość tlenu w atmosferze gazowej pozwalała na wytworzenie warunków koniecznych do naniesienia warstw niedotlenionych. Ciśnienie przed procesem nanoszenia wynosiło około $8 \cdot 10^{-5}$ mbar, natomiast w trakcie procesu w komorze roboczej utrzymywane było ciśnienie $1,25 \cdot 10^{-2}$ mbar. Magnetrony zasilane były za pomocą zasilaczy MSS2 2kW firmy DORA Power System. Na rysunku 3.1 przedstawiono schemat stanowiska do rozpylania magnetronowego (rys. 3.1a), zdjęcie stanowiska (rys. 3.1b), wnętrze komory wraz z targetami Ti i Cu zamontowanymi na magnetronach (rys. 3.1c) i zdjęcie plazmy nad targetem podczas procesu rozpylania (rys. 3.1d).



Rys. 3.1. a) Schemat [369] oraz zdjęcia: b) stanowiska do rozpylania magnetronowego, c) targetów tytanu oraz miedzi d) plazmy nad targetami tytanu i miedzi

Stanowisko umożliwia rozpylanie równocześnie czterech targetów, zasilanych niezależnie za pomocą impulsowych zasilaczy stałoprądowych (rys. 3.1a). Takie rozwiązanie umożliwia tworzenie mieszanin pierwiastków o tak różnych współczynnikach rozpylania jak miedź i tytan. Aby otrzymać mieszaniny zawierające ok. 25% at. Cu i 75% at. Ti, konieczne było zastosowanie dwóch targetów tytanowych oraz jednego targetu miedzianego. Względny stosunek Cu/Ti zależał od ilości mocy

dostarczonej do poszczególnych magnetronów z targetami Cu lub Ti. Natomiast moc określona była za pomocą współczynnika wypełnienia impulsu *pwm (ang. pulse width modulation)*. Metoda ta polega na dostarczaniu grup impulsów (uni- lub bi-polarnych) o stałej częstotliwości (Δ t) do magnetronu, a regulacja mocy odbywa się za pomocą doboru szerokości (τ) grup tych impulsów. Zatem mniejsza wartości współczynnika *pwm* zdefiniowanego jako [104] :

$$pwm = \frac{\tau}{\Delta t} \cdot 100\% \tag{3.1}$$

oznacza mniejszą średnią moc dostarczoną do magnetronu z targetem danego materiału.

W tabeli 3.1 zestawiono najważniejsze parametry procesu rozpylania magnetronowego zastosowanego do wytworzenia warstw na bazie miedzi i tytanu. Na rysunku 3.2a pokazano przykładowe cienkie warstwy naniesione na różne podłoża. W zależności od mocy dostarczonej do poszczególnych magnetronów, zmieniał się skład materiałowy cienkich warstw, a także ich kolor (rys. 3.2b).

Tabela 3.1 Zestawienie najważniejszych parametrów procesu rozpylania magnetronowego podczas nanoszenia cienkich warstw TiO_x, Cu_xO oraz czterech mieszanin tlenków miedzi-tytanu

		<i>pwm</i> (%)		Moc efektywna (W)			Odległość	Ciśnienie	Skład	Ciśnienie	
Cienka warstwa	Czas nanoszenia (min)	Ti	Cu	Ti	Ti	Cu	Ti	target - podłoże (cm)	w komorze roboczej (mbar)	rze atmosfery ej podczas) procesu	końcowe przed procesem (mbar)
TiO _x	20	60	-	60	590	-	465			15% O ₂ +	
(CuTi)Ox nr 1	18	60	10	60	560	70	520	-	10 1,25 · 10 ⁻²		
(CuTi)Ox nr 2	15	60	30	60	525	140	580	10			8.10-5
(CuTi)Ox nr 3	12	60	60	60	505	140	550	10			8.10
(CuTi)Ox nr 4	15	30	60	30	250	250	260			0570 AI	
Cu _x O	25	-	60	-	-	255	-				

a)







Rys. 3.2. Zdjęcia a) przykładowych cienkich warstw mieszanin (CuTi)Ox naniesionych na różne podłoża, b) cienkie warstwy TiO_x (od lewej), Cu_xO (od prawej) oraz mieszanin (CuTi)Ox o różnym składzie materiałowym

W celu określenia składu materiałowego cienkich warstw przeprowadzono pomiary metodą mikroanalizy rentgenowskiej (EDS – ang. *Energy Dispersive Spectroscopy*) z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego SEM/Ga-FIB FEI Helios NanoLab 600i wyposażonego w detektor EDS Quanta XFlash 630. Na rysunku 3.3 przedstawiono widma EDS cienkich warstw tlenków miedzi (Cu_xO), tlenków tytanu (TiO_x) oraz czterech mieszanin tlenków miedzi-tytanu ((CuTi)Ox) o różnej zawartości Cu i Ti. Jak widać, w zakresie energii od 4 do 10 keV w widmach pochodzących od cienkich warstw TiO_x oraz (CuTi)Ox rozpoznano piki TiK α (4,51 keV) oraz TiK β (4,93 keV). Natomiast w widmach cienkich warstw Cu_xO oraz mieszanin tlenków Cu i Ti, oznaczono również piki CuK α (8,06 keV) i CuK β (8,93 keV). Widma przedstawione na rysunku 3.3 zostały znormalizowane względem intensywności piku TiK α , aby pokazać jak zmienia się intensywność pików miedzi w stosunku do intensywności piku Ti, a co za tym idzie jak zmienia się stosunek ilości miedzi do tytanu w warstwie.



Rys. 3.3. Widma mikroanalizy rentgenowskiej cienkich warstw tlenków miedzi (Cu_xO), tlenków tytanu (TiO_x) oraz czterech mieszanin tlenków miedzi-tytanu (CuTi)Ox

Dla każdej cienkiej warstwy (CuTi)Ox oznaczono dokładną atomową zawartość miedzi (% at. Cu) oraz tytanu (% at. Ti), która określona została za pomocą wzorów (3.2) oraz (3.3):

% at.
$$Cu = \frac{Cu}{Cu+Ti} \cdot 100\%$$
 (3.2)

$$\% at. Ti = \frac{Ti}{Cu+Ti} \cdot 100\% \tag{3.3}$$

Stosunek ilości Cu do Ti w poszczególnych warstwach wynosił około: 23:77, 41:59, 56:44 oraz 77:23. W całej pracy dla mieszanin tlenków miedzi-tytanu zastosowano zapis (CuTi)Ox, w którym przyrostek Ox pochodzi od angielskiego **Ox**ide- tlenek, natomiast poszczególne warstwy rozróżniano, podając zawartości miedzi oraz tytanu w warstwie np. (Cu_{0,23}Ti_{0,77})Ox. Tlen jest lekkim pierwiastkiem, dla którego pik O K α występuje przy małej energii, zatem dokładność jego oznaczenia za pomocą

mikroanalizy rentgenowskiej jest niewielka. Z tego powodu pominięto koncentrację tlenu w warstwach. Na rysunku 3.4. przedstawiono mapy rozkładu miedzi, tytanu i tlenu w warstwach (CuTi)Ox. Każdy z tych pierwiastków jest równomiernie rozmieszczony, co świadczy o tym, że uzyskano jednorodnie zdyspergowane mieszaniny tlenków miedzi i tlenków tytanu.



Rys. 3.4. Mapy rozkładu miedzi, tytanu i tlenu w cienkich warstwach (CuTi)Ox na podstawie pomiarów SEM-EDS [106]

Mikroanaliza rentgenowska potwierdziła, że wraz ze wzrostem względnej ilości mocy dostarczonej do magnetronu z targetem z miedzi ($P_{Cu}/P_{Cu}+P_{Ti}$) rosła względna zawartość miedzi w warstwie, a zależność pomiędzy mocą dostarczoną do magnetronu, a ilością Cu została przedstawiona na rysunku 3.5.



Rys. 3.5. Wpływ względnej ilości mocy dostarczonej do magnetronu z targetem Cu od koncentracji miedzi w warstwie [106]

Na fragmenty podłoża z krzemionki amorficznej nałożone zostały maski mechaniczne w postaci szkiełka nakrywkowego tak, aby otrzymać tzw. "schodek", czyli różnicę wysokość między powierzchnią podłoża, a warstwy. Dzięki temu możliwe było wykonanie pomiaru grubości warstwy za pomocą profilometru optycznego Taylor Hobson (Talysurf CCI Lite) (rys. 3.6). Analizę grubości warstw przeprowadzono za pomocą programu TalyMapLite 8.2. Na rysunku 3.6 przedstawiono profilometr optyczny oraz przykładowy wykres zależności wysokości powierzchni na długości 800 µm w pobliżu wykonanego wcześniej maskowania. Na podstawie różnicy wysokości pomiędzy powierzchnią podłoża i warstwy określono grubość cienkich warstw, a wyniki zestawiono w tabeli 3.2.



Rys. 3.6. Zdjęcie profilometru optycznego Tylor Hobson a) oraz przykładowy profil wysokości próbki mierzony w okolicach maskowania b)

Cienka warstwa	Grubość warstwy (nm)
TiOx	540
(Cu0,23Ti0,77)Ox	620
(Cu0,41Ti0,59)Ox	570
(Cu _{0,56} Ti _{0,44})Ox	580
(Cu0,77Ti0,23)Ox	430
Cu _x O	430

Tabela 3.2. Zestawienie grubości warstw zmierzonych za pomocą profilometru optycznego

Proces rozpylania magnetronowego prowadzony był w warunkach niedoboru tlenu (ok. 15% zawartości w mieszaninie Ar-O₂), dlatego spodziewano się, że naniesione cienkie warstwy będą miały charakter metaliczny. Aby w sposób kontrolowany utlenić otrzymane warstwy, zastosowano termiczną obróbkę poprocesową. Proces wygrzewania prowadzony był w piecu rurowym Nabertherm RS (80/300/11) (Rys. 3.7a, b) w powietrzu. Warstwy wygrzewane były w temperaturach 200°C, 250°C oraz 300°C. Narost temperatury wynosił 200°C/h, a po czterogodzinnym procesie wygrzewania próbki chłodziły się samoistnie do temperatury pokojowej, tj. bez zastosowania dodatkowego środka chłodzącego. Temperatura wygrzewania poprocesowego wybrano na podstawie przeglądu literatury oraz wcześniejszych badań własnych w taki sposób, aby uchwycić przemianę Cu \rightarrow Cu₂O \rightarrow CuO. Schemat procesu wygrzewania został pokazany na rysunku 3.8.



Rys. 3.7. Zdjęcia: a) pieca rurowego Nabertherm wraz z kontrolerem, b) rury kwarcowej, w której umieszcza się próbki podczas procesu wygrzewania oraz c) warstwy TiO_x na podłożu ceramicznym po naniesieniu i po wygrzewaniu



Rys. 3.8. Schemat procesu wygrzewania poprocesowego cienkich warstw Cu_xO, (CuTi)Ox, TiO_x

W **rozdziale czwartym** przedstawiono wyniki badań wytworzonych cienkich warstw Cu_xO, (CuTi)Ox oraz TiO_x po wygrzewaniu.

4. WPŁYW WYGRZEWANIA NA WYBRANE WŁAŚCIWOŚCI CIENKICH WARSTW MIESZANIN TLENKÓW MIEDZI I TYTANU

Jak już podano w rozdz. 3, proces rozpylania magnetronowego prowadzony był w warunkach niedoboru tlenu, dlatego zastosowano termiczną obróbkę poprocesową. Pozwoliło to utlenić wytworzone warstwy w sposób kontrolowany. Aby określić wpływ wygrzewania na te właściwości cienkich warstw, które decydują o możliwości ich zastosowania w czujnikach wodoru zbadano: - morfologię, właściwości strukturalne oraz właściwości powierzchni tych warstw (rozdz. 4.1÷4.3)

- właściwości optyczne i elektryczne w powiązaniu ze strukturą tych warstw (rozdz. 4.4 i 4.5)

4.1. Morfologia cienkich warstw (CuTi)Ox

Badania morfologii powierzchni cienkich warstw (CuTi)Ox wykonano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM - ang. *Scanning Electron Microscope*) SEM/Ga-FIB FEI Helios NanoLab 600i. Obrazy wykonano dla powiększeń 50 000 oraz 100 000 razy. Dodatkowo, w celu określenia morfologii przekroju, wykonano zdjęcia przekrojów cienkich warstw. Warstwy ustawiono pod kątem 20°, tak aby jednocześnie widoczny był przekrój warstwy oraz fragment powierzchni. Wielkość ziaren oszacowano za pomocą programu ImageJ mierząc średnie długości 100 ziaren.

Na rysunku 4.1 zestawiono obrazy SEM warstw TiO_x, (CuTi)Ox, Cu_xO po naniesieniu oraz po wygrzewaniu. Otrzymane za pomocą rozpylania magnetronowego cienkie warstwy charakteryzowały się jednorodną, gładką i pozbawioną pęknięć powierzchnią. Każda warstwa składała się z ziaren o średniej wielkości od 80 do 260 nm. Na powierzchni (Cu_{0,23}Ti_{0,77})Ox występowały pojedyncze wypustki o wydłużonym kształcie (o długości 180±45 nm i średnicy 47±7nm) przypominające nanodruty. Natomiast ziarna cienkiej warstwy (Cu_{0,77}Ti_{0,23})Ox były największe (około 261±52 nm) i luźniej upakowane, niż w przypadku pozostałych mieszanin.

Obraz przekroju ujawnił, że cienka warstwa TiO_x składała się z gęsto upakowanych kolumnowo-włóknistych ziaren (rys. 4.1a). Natomiast mieszaniny tlenków miedzi-tytanu o zawartości $23 \div 56\%$ at. Cu składały się z włóknistych ziaren, z których można wyodrębnić mniejsze, ziarniste struktury. Warto podkreślić, że gdy zawartość miedzi wzrosła do 77% at. mikrostruktura tlenków uległa znacznej zmianie (rys. 4.1e). Ziarna o kolumnowym charakterze dzieliły duże przestrzenie. Dodatkowo kształt niektórych ziaren przypominał kształt zęba - były mniejsze przy podłożu i rozszerzały się ku powierzchni, a każde ziarno miało granularną strukturę. Ziarna cienkiej warstwy tlenku miedzi (rys. 4.1f) były gęsto upakowanymi włóknami ułożonymi prostopadle do podłoża i podobnie jak w przypadku (Cu_{0.77}Ti_{0.23})Ox, składały się z mniejszych granulek. Dodatkowo w strukturze Cu_xO zaobserwowano pory o szerokości około 20 nm.

Wygrzewanie poprocesowe w temperaturze 200, 250 i 300°C w znaczący sposób wpłynęło na morfologię powierzchni cienkich warstw zawierających miedź (rys. 4.1b-e). Jednak w przypadku cienkiej warstwy TiO_x zastosowana temperatura była zbyt niska, aby spowodować znaczące zmiany zarówno w charakterze powierzchni, jak i w przekroju warstw (rys. 4.1a). Nawet po wygrzewaniu w temperaturze 300°C powierzchnia pozostała zwarta, płaska i nie zaobserwowano żadnych pęknięć.

W przypadku cienkiej warstwy ($Cu_{0,23}Ti_{0,77}$)Ox (rys. 4.1b) wygrzewanie w temperaturze 200÷300°C spowodowało zanik wydłużonych ziaren wystających nad powierzchnię (nanodrutów).

Pomimo pojawienia się granularnych ziaren – wysp, powierzchnia pozostała płaska. Ziarna pozostały gęsto zbite, bez wyraźnych przestrzeni pomiędzy nimi. Przekrój warstwy po wygrzewaniu w temperaturze do 250°C pozostał niezmieniony. Natomiast najwyższa temperatura wygrzewania spowodowała pojawienie się ziaren o średnicy 43±15 nm i nieregularnych, ostrych krawędziach, równomiernie rozmieszczonych w całej głębokości tlenku.

Cienkie warstwy zawierające 41% at. Cu (rys. 4.1c) i 56% at. Cu (rys. 4.1d) po naniesieniu miały podobną strukturę oraz morfologię. Również analogiczne zmiany zachodziły w trakcie wygrzewania tych warstw. Już w temperaturze 200°C ich powierzchnia zmieniła się z płaskiej w chropowatą. Pojawiły się kuliste ziarna wystające ponad powierzchnię próbki, pomiędzy którymi widoczne były liczne przestrzenie. Średnia wielkość ziaren była wyraźnie większa w tlenku zawierającym 56% at. Cu i wynosiła 90±30 nm, a w warstwie (Cu_{0,41}Ti_{0,59})Ox wynosiła ona 56±19 nm. Jak wynika ze zdjęć przekrojów, mikrostruktura tych warstw zmieniła się wraz z głębokością przekroju. Bliżej powierzchni warstwy miały ziarnisty charakter, a poniżej cienkie warstwy zachowały włóknisty kształt, który posiadały przed wygrzaniem. Ponadto obszar, w którym występowały granularne ziarna miał większą grubość w przypadku tlenku zawierającego 56% at. Cu w porównaniu z tlenkiem zawierającym 41% at. Cu. W obu warstwach wzrost temperatury wygrzewania o kolejne 50°C spowodował rozrost przypowierzchniowych ziaren do wielkości około 105 nm. Warstwa zawierająca 56% at. Cu stała się gęściej upakowana, tak samo jak (Cu_{0,41}Ti_{0,59})Ox po wygrzewaniu w 300°C. Z kolei na powierzchni (Cu_{0,56}Ti_{0,44})Ox w temperaturze 300°C powstały nanodruty.

Termiczna modyfikacja poprocesowa spowodowała, że na powierzchni cienkiej warstwy (Cu_{0,77}Ti_{0,23})Ox (rys. 4.1e) pojawiły się luźno upakowane ziarna, znacznie mniejsze (50±15 nm) niż przed wygrzewaniem. Z kolei wygrzewanie w temperaturze 250°C spowodowało ich ponowny rozrost do wielkości 89±29 nm. W temperaturze 300°C ziarna były wciąż widoczne, natomiast wyraźnie zmniejszyła się chropowatość powierzchni. Jednak powierzchnia stała się bardziej falista, a przestrzenie między ziarnami zanikły prawie całkowicie. W przekroju widać, że wzrost temperatury wygrzewania powodował aglomerację ziaren, jednak z zachowaniem porów o długości dochodzącej nawet do 150 nm. Pory powstały najprawdopodobniej w miejscu, gdzie po naniesieniu ziarna były zwężone u podstawy. Wzrost temperatury wygrzewania powodował stopniowe przebudowanie struktury w taki sposób, że wielkość porów zmniejszała się, ale rozszerzał się obszar ich występowania. Po wygrzewaniu w temperaturze 300°C ziarna był największe i najbardziej zbite, a pory występowały równomiernie w całej warstwie.

Powierzchnia cienkiej warstwy Cu_xO (rys. 4.1f) po zastosowaniu termicznej obróbki poprocesowej składała się z granularnych ziaren. W temperaturze 200°C powstały najmniejsze (86±25 nm), ale też najbardziej wystające ziarna. Zwiększenie temperatury wygrzewania do 250°C spowodowało ich rozrost do 122±27 nm. Natomiast w najwyższej badanej temperaturze, powierzchnia była najgęściej upakowana. W przekroju widać, że cienka warstwa Cu_xO miała porowatą strukturę. Bliżej podłoża występowały liczne pory, których długość rosła wraz ze wzrostem temperatury i wynosiła 28±10, 42±20, 63±27 nm, odpowiednio w temperaturach 200, 250 i 300°C. W przeciwieństwie do cienkich warstw zawierających ok. 50% at. Cu, tutaj im bliżej powierzchni, tym struktura jest bardziej zbita. Dodatkowo po wygrzaniu w temperaturze 300°C na powierzchni Cu_xO pojawiają się nanodruty.



Rys. 4.1. Obrazy SEM powierzchni oraz przekrojów cienkich warstw a) TiO_x, b) (Cu_{0,23}Ti_{0,77})Ox,) (Cu_{0,41}Ti_{0,59})Ox, d) (Cu_{0,56}Ti_{0,44})Ox, e) (Cu_{0,77}Ti_{0,23})Ox, oraz f) Cu_xO, po naniesieniu i po wygrzewaniu [106]

Podsumowując, cienkie warstwy wytworzone metodą rozpylania magnetronowego były płaskie i jednorodne, a w przekroju ziarna miały układ kolumnowy lub włóknisty. Wygrzewanie w temperaturze 200°C spowodowało, że począwszy od tlenku zawierającego 41% at. miedzi na powierzchni pojawiły się granularne ziarna, które po wygrzaniu w temperaturze 250°C zwiększyły swoją długość. Natomiast wygrzewanie w najwyższej temperaturze (300°C) spowodowało densyfikację powierzchni warstw i zmniejszenie ich chropowatości. Mikrostruktura w przekroju zależała od składu materiałowego. Warstwy zawierające do 23% at. Cu były najbardziej zbite. Po wygrzewaniu budowa warstw zawierających 41 i 56% at. Cu zmieniała się w zależności od głębokości. Przy podłożu warstwy miały charakter włóknisty, natomiast bliżej powierzchni ziarna miały bardziej kulisty kształt. Natomiast warstwy zawierające ponad 77% at. były porowate. Niezależnie od temperatury wygrzewania, najbardziej rozwiniętą powierzchnią charakteryzowała się cienka warstwa (Cu_{0.56}Ti_{0.44})Ox.

Dodatkowo dla wybranych cienkich warstw ((Cu_{0,41}Ti_{0,59})Ox oraz Cu_xO) po naniesieniu oraz po wygrzewaniu w temperaturze 300°C (Rys. 4.2) za pomocą mikroskopu sił atomowych (AFM) Nanosurf FlexAFM pracującym w modzie modulacji amplitudy (ang. tapping mode) zmierzono topografie i rozwiniecie powierzchni. Jak pokazano na rysunku 4.2a, na powierzchni cienkiej warstwy zawierającej 41% at. Cu występowały pojedyncze większe ziarna, jednak różnica pomiędzy najwyższym i najniższym punktem wynosiła do 70 nm, a wartość średniokwadratowa chropowatości powierzchni RMS (ang. Root Mean Square) wynosiła 8,6 nm. Po wygrzewaniu w temperaturze 300°C chropowatość powierzchni wzrosła do wartości 14,5 nm. Zwiększyła się również różnica pomiędzy najwyższym i najniższym punktem powierzchni. Ważnym parametrem jest także współczynnik rozwinięcia powierzchni badanych warstw. Współczynnik ten można określić z użyciem oprogramowania WSxM 5.0 [370] za pomocą parametru tzw. "ironed surface" (IS). Parametr ten określa stopień rzeczywistego rozwinięcia powierzchni badanej próbki. W przypadku wykonanych badań za każdym razem ustalony obszar analizy był równy 2 µm x 2 µm. Dla niewygrzewanej warstwy (Cu_{0,41}Ti_{0,59})Ox powierzchnia rzeczywista (IS = 4,4 μ m²) była zbliżona do zadanego obszaru analizy. Jednakże, po wygrzewaniu w 300°C wielkość tej powierzchni wzrosła do 5,5 μm², co wyraźnie wskazuje na większy stopień jej rozwinięcia. W przypadku warstw Cu_xO (rys. 4.2b) bezpośrednio po naniesieniu, jej powierzchnia rzeczywista była zbliżona do 4 µm², a wartość parametru RMS wynosiła 4,2 nm. Po wygrzewaniu w temperaturze 300°C chropowatość zwiększyła się ponad 10-krotnie – parametr RMS wzrósł do 49,8 nm, natomiast wartość parametru IS wzrosła do 7,4 μ m².

Stopień rozwinięcia powierzchni, podobnie jak struktura w przekroju warstwy w istotny sposób mają wpływ na możliwości detekcji takich gazów, jak wodór. Wpływ ten opisany został w rozdziale 5. Im bardziej porowata warstwa o dużym stopniu rozwinięcia powierzchni tym większa odpowiedź czujnikowa. Dlatego na podstawie obrazów SEM (Rys. 4.1) można przypuszczać, że odpowiedzi czujnikowe będą większe dla warstw wygrzewanych w temperaturze 250°C niż dla warstw wygrzewanych w temperaturze 200°C ze względu na granularne ziarna o licznych przestrzeniach pomiędzy nimi. Jak pokazano na obrazach SEM (Rys. 4.1d i f) po wygrzewaniu w temperaturze 300°C na powierzchni warstw (Cu_{0.56}Ti_{0.44})Ox oraz (Cu_xO) widoczne są nanodruty, natomiast na rysunku 4.2b widoczne są ziarna o wysokości do około 330 nm. Dzięki takim ziarnom, wystającym

a) Cienka warstwa (Cu_{0,41}Ti_{0,59})Ox po wygrzewaniu w temperaturze 300°C po naniesieniu 70 nm 130 nm Z: 128.0nm Z: 70.2nm oun our 0 nm 0 nm RMS= 8,6 nm RMS= 14,5 nm b) Cienka warstwa Cu_xO po naniesieniu po wygrzewaniu w temperaturze 300°C 330 nm -32 nm Z: 328.8nm Z: 31.9nm 2.0µm 0 nm -0 nm RMS= 4,2 nm RMS= 49,8 nm

Rys. 4.2. Obrazy 3D powierzchni cienkich warstw otrzymane za pomocą mikroskopu AFM: a) (Cu_{0,41}Ti_{0,59})Ox oraz b) Cu_xO po naniesieniu oraz po wygrzewaniu w 300°C

4.2. Właściwości strukturalne cienkich warstw na bazie tlenków miedzi i tytanu

Właściwości strukturalne naniesionych cienkich warstw badano metodą dyfrakcji promieni rentgenowskich (XRD, ang. X-Ray diffraction). Widma dyfrakcji rentgenowskiej zmierzone zostały za pomocą dyfraktometru Empyrean PANalytical PIXel3D z wykorzystaniem promieniowania rentgenowskiego Cu K α o długości λ =0,15406 nm. Pomiary prowadzone były w układzie niskokątowym (GIXRD, ang. *Grazing Incidence X-Ray Diffraction*) co oznacza, że wiązka promieniowania X padała pod kątem 3° względem powierzchni próbki. Metoda ta jest lepsza do pomiarów cienkich warstw niż klasyczny układ Bragg-Brentano, ponieważ ogranicza sygnał rejestrowany od podłoża. Otrzymane dyfraktogramy analizowano z wykorzystaniem programu MDI Jade 5.0 z wbudowaną bazą kart PDF (ang. *Powder Diffraction Files*). Pomiary GIXRD wykonano dla cienkich warstw naniesionych na podłoże z krzemionki amorficznej. Przez porównanie otrzymanych dyfraktogramów z kartami PDF dla poszczególnych refleksów przypisano związek chemiczny oraz indeksy Millera od odpowiednich płaszczyzn. Wielkości krystalitów policzone zostały na podstawie poszerzenia piku w połowie jego wysokości (FWHM ang. *Full Width at Half Maximum*) i równania Scherrera [371]:

$$D = \frac{k\lambda}{B \cdot \cos\theta} \tag{4.1}$$

gdzie: D to średni rozmiar krystalitów, k to współczynnik zależny od kształtu krystalitu, bliski jedności, B to szerokość refleksu w połowie jego wysokości, a θ to kąt Bragga.

Na rysunku 4.3a przedstawione zostały dyfraktogramy cienkich warstw po naniesieniu. Jak można zauważyć dla TiO_x oraz dla warstw o zawartości miedzi nie przekraczającej 56% at. widoczne były pojedyncze, mało intensywne refleksy świadczące o dominującym charakterze amorficznym tych warstw. Natomiast duża szerokość tych refleksów świadczy o nanometrycznych rozmiarach krystalitów. W Tabeli 4.1 zestawiono zaindeksowane piki krystalograficzne, wielkości krystalitów (D) policzone z równania (4.1), odległości międzypłaszczyznowe (d) oraz odległości międzypłaszczyznowe z kart PDF (d_{PDF}). W dyfraktogramie cienkiej warstwy TiO_x nie zaobserwowano refleksów charakterystycznych dla polimorficznych odmian dwutlenku tytanu w postaci anatazu lub rutylu, a jedynie mało intensywne refleksy pochodzące od krystalitów TiO od płaszczyzn (111), (200) oraz (220). W żadnej innej warstwie po naniesieniu nie zaobserwowano krystalitów pochodzących od tytanu i jego związków z tlenem. Wielkość krystalitów TiO po naniesieniu nie przekraczała 12 nm, natomiast parametr Δ d policzony jako różnica pomiędzy zmierzonymi (d) i katalogowymi (d_{PDF}) odległościami międzypłaszczyznowymi ($\Delta = d-d_{PDF}$) był ujemny. Może to świadczyć o występujących w TiO naprężeniach ściskających.

Dyfraktogramy mieszanin (CuTi)Ox, w których zawartość miedzi była mniejsza bądź równa 56% at., były do siebie podobne, ponieważ zaobserwowano w nich jedynie piki krystalograficzne metalicznej miedzi, znajdujące się przy kącie 20 równym 43,30° (na podstawie karty PDF) i pochodzące od płaszczyzny (111). Wraz ze wzrostem ilości miedzi w mieszaninie (CuTi)Ox rosła intensywność tego piku, a wielkość Δd malała. Jednak wielkości krystalitów Cu w tych trzech warstwach były podobne i wynosiły ok. 3 nm (rys. 4.3b).

Dalszy wzrost ilości miedzi w mieszaninach (CuTi)Ox spowodował wyraźny wzrost intensywności pików krystalograficznych, a co za tym idzie stopnia wykrystalizowania warstw.

W cienkiej warstwie ($Cu_{0,77}Ti_{0,23}$)Ox oraz Cu_xO nadal widoczny był refleks Cu (111), a dodatkowo pojawiły się refleksy Cu (200) i (220). Krystality metalicznej miedzi były ponad trzykrotnie większe w mieszaninie zawierającej 77% at. Cu w porównaniu do warstwy Cu_xO. Natomiast odległości międzypłaszczyznowe były większe niż pokazano w referencyjnej karcie PDF. W dyfraktogramach warstw o największej ilości miedzi występowały również refleksy od tlenków miedzi Cu₂O i CuO. Pochodziły one od płaszczyzn Cu₂O (110), (111), (220) oraz CuO (111) i (110).



Rys. 4.3. a) dyfraktogramy cienkich warstw po naniesieniu [**106**], b) zależność wielkości krystalitów Cu (111) od ilości miedzi w cienkich warstwach po naniesieniu

Cionko worstwo			Po na	niesieniu				
CIEIIKä waistwa	Faza	(hkl)	D (nm)	d (Å)	d _{pdf} (Å)	Δd (Å)		
TiOx	TiO	(111)	11,8	2,399	2,413	-0,014		
	TiO	(200)	5,3	2,070	2,090	-0,020		
(Cu _{0,23} Ti _{0,77})Ox	Cu	(111)	3,1	2,115	2,088	+0,027		
(Cu0,41Ti0,59)Ox	Cu	(111)	2,9	2,095	2,088	+0,007		
(Cu0,56Ti0,44)Ox	Cu	(111)	3,1	2,091	2,088	+0,003		
(Cu0,77Ti0,23)Ox	Cu ₂ O	(111)	5,1	2,463	2,460	+0,003		
	CuO	(111)	20,0	2,315	2,316	-0,001		
	Cu	(111)	13,4	2,091	2,088	+0,003		
CnO	CuO	(110)	9,0	2,704	2,742	-0,038		
CuxO	Cu ₂ O	(111)	6,1	2,439	2,460	-0,021		
	Cu	(111)	4,6	2,103	2,088	+0,015		
Oznaczenia:								
D - wielkości krys	talitów p	oliczon	e z równar	nia Scher	rera,			
d - odległości mięc	dzypłasz	czyznov	ve,					

Tabela 4.1. Zestawienie najważniejszych parametrów struktury krystalicznej cienkich warstw po naniesieniu

d_{PDF} - odległości międzypłaszczyznowe z kart PDF

 Δd - różnica pomiędzy zmierzonymi (d) i katalogowymi (d_{PDF})

odległościami międzypłaszczyznowymi ($\Delta d = d - d_{PDF}$). Znak (-) oznacza

występowanie napięć ściskających, zaś (+) oznacza występowanie

napięć rozciągających.

Wygrzewanie w temperaturze 200°C nie wpłyneło znaczaco na mikrostrukturę cienkiej warstwy TiOx (rys. 4.4), ponieważ podobnie jak tuż po naniesieniu była ona nadal w większości amorficzna. Świadczy o tym mało intensywny refleks pochodzący od krystalitów TiO o wielkości ok. 5 nm. Ujemny znak parametru ∆d może świadczyć o występujących w krystalitach TiO naprężeniach ściskających (tabela 4.2). Natomiast wygrzewanie cienkich warstw mieszanin tlenków o zawartości Cu wynoszącej 23 i 41% at. spowodowało krystalizację anatazu (TiO₂). Intensywny pik pochodzący od płaszczyzny TiO₂ (101) oznaczono przy kącie 20 wynoszącym 25,28° (wartość z karty PDF). Wielkości krystalitów anatazu w obu warstwach nie przekraczały 19 nm (tabela 4.2). Po wygrzewaniu w temperaturze 200°C w dyfraktogramach warstw zawierających od 23 do 56% at. miedzi nadal widoczne były refleksy pochodzące od płaszczyzny (111) metalicznej miedzi. W warstwach zawierających 23 i 41% at. Cu wielkość krystalitów zwiększyła się z ok. 3 nm po naniesieniu do 5÷6 nm po wygrzewaniu, natomiast w warstwie (Cu_{0,56}Ti_{0,44})Ox wzrosła ponad pięciokrotnie (tabela 4.2). Cienkie warstwy zawierające do 56% at. Cu po wygrzewaniu składały się nie tylko z krystalitów metalicznej miedzi, ale również z krystalitów Cu₂O, (które nie występowały po naniesieniu). Oznacza to, że w objętości tych warstw w temperaturze 200°C zaszło utlenianie metalicznej miedzi do Cu₂O. Tymczasem w dyfraktogramach warstw zawierających 77 i 100% at. Cu już po naniesieniu widoczne były refleksy pochodzące od Cu2O. Po wygrzewaniu ich intensywność wzrosła oraz pojawiły się dodatkowe (nowe) refleksy Cu₂O pochodzące od płaszczyzn (200), (311) czy (222). Rozmiar wszystkich krystalitów tlenku miedzi(I) był mniejszy niż 13 nm. Nie znaleziono również krystalitów metalicznej miedzi, co oznacza, że metaliczna miedź została utleniona. Wraz ze zmniejszeniem ilości tytanu, proces przemiany fazowej z Cu do Cu₂O i ostatecznie do CuO zachodził szybciej. Można wytłumaczyć to faktem, że Ti wykazuje wysokie powinowactwo do tlenu, a w konsekwencji duża koncentracja Ti ogranicza utlenianie miedzi [329, 338, 351]. Z kolei po obróbce poprocesowej piki pochodzące od anatazu zaobserwowano jedynie w mieszaninach tlenków z najniższym stężeniem miedzi (23 i 41% at.) potwierdzając, że wysokie stężenie miedzi utrudnia krystalizację anatazu lub rutylu [329, 331, 336, 361] w tej temperaturze wygrzewania.



Rys. 4.4. Dyfraktogramy cienkich warstw po wygrzewaniu w temperaturze 200°C [106]

Tabela 4.2 Zestawienie najważniejszych parametrów struktury krystalicznej cienkich warstw po wygrzewaniu w temperaturze 200°C

Cionko worstwo	Po wygrzewaniu w temperaturze 200°C								
Ciclika waistwa	Faza	(hkl)	D (nm)	d (Å)	d _{pdf} (Å)	Δd (Å)			
TiOx	TiO	(200)	5,4	2,054	2,090	-0,036			
	$TiO_2 - anataz$	(101)	16,4	3,528	3,520	+0,008			
(Cu _{0,23} Ti _{0,77})Ox	Cu ₂ O	(111)	3,3	2,500	2,460	+0,040			
	Cu	(111)	4,8	2,089	2,088	+0,001			
(Cu _{0,41} Ti _{0,59})Ox	$TiO_2 - anataz$	(101)	18,7	3,529	3,520	+0,009			
	Cu ₂ O	(111)	8,4	2,478	2,460	+0,018			
	Cu	(111)	5,8	2,094	2,088	+0,006			
(Cu0,56Ti0,44)Ox	Cu ₂ O	(111)	10,7	2,500	2,460	+0,040			
	Cu	(111)	17,8	2,086	2,088	-0,002			
	Cu ₂ O	(111)	8,2	2,471	2,460	+0,011			
(Cu _{0,77} 110,23)OX	Cu ₂ O	(200)	7,2	2,134	2,130	+0,004			
C= 0	Cu ₂ O	(111)	11,1	2,470	2,460	+0,010			
CuxO	Cu ₂ O	(200)	8,8	2,138	2,130	+0,008			

Oznaczenia: D - wielkości krystalitów policzone z równania Scherrera, d - odległości międzypłaszczyznowe,

d_{PDF} - odległości międzypłaszczyznowe z kart PDF

 Δd - różnica pomiędzy zmierzonymi (d) i katalogowymi (d_{PDF}) odległościami międzypłaszczyznowymi ($\Delta d = d-d_{PDF}$). Znak (-) oznacza występowanie napięć ściskających, zaś (+) oznacza występowanie napięć rozciągających.

Podwyższenie temperatury wygrzewania do 250°C spowodowało, że w cienkiej warstwie TiO_x wykrystalizował dwutlenek tytanu, co potwierdza pojawienie się refleksu (101) pochodzącego od anatazu (rys. 4.5). Ten sam refleks widoczny był w warstwach (Cu_{0.23}Ti_{0.77})Ox i (Cu_{0.41}Ti_{0.59})Ox, a jego intensywność wzrosła w porównaniu z dyfraktogramem warstw wygrzanych w 200°C. W dyfraktogramie oznaczono łącznie 9 pików od anatazu, w tym najbardziej intensywny był refleks pochodzący od płaszczyzny (101). Podobnie mikrostruktura cienkiej warstwy (Cu_{0.41}Ti_{0.59})Ox stała się nanokrystaliczna, z tym, że zaobserwowano pojedyncze refleksy pochodzace od Cu, Cu₂O oraz CuO. Refleksy na dyfraktogramie pochodzące od anatazu i Cu przesunięte były w stronę większych wartości 20, czyli w stronę mniejszych odległości międzypłaszczyznowych w porównaniu z kartą referencyjną PDF. W warstwach zawierających powyżej 50% at. Cu nie wykrystalizował anataz, a jedyną formą krystaliczną były tlenki miedzi. W dyfraktogramie warstwy (Cu_{0.56}Ti_{0.44})Ox zwiększyła się intensywność piku Cu₂O (111), (200) oraz zaobserwowano piki Cu₂O (220), (311) a także CuO (-111) i (111). Podobne refleksy, ale o większej intensywności występowały w dyfraktogramach warstw (Cu_{0.77}Ti_{0.23})Ox i Cu_xO. Krystality CuO były mniejsze niż 10 nm, a krystality Cu₂O mniejsze niż 15 nm (tabela 4.3). Po wygrzewaniu w temperaturze 250°C największe rozmiary miały krystality TiO₂ o wielkości ok. 20 nm. Naprężenia występujące w CuO były naprężeniami rozciągającymi, natomiast rodzaj naprężeń w Cu₂O zależał od zawartości Cu w warstwie.



Rys. 4.5. Dyfraktogramy cienkich warstw po wygrzewaniu w temperaturze 250°C

Tabela 4.3 Zestawienie najważniejszych parametrów struktury krystalicznej cienkich warstw po wygrzewaniu w temperaturze 250°C

Cionko worstwo	Po wygrzewaniu w temperaturze 250°C							
Ciclika wai stwa	Faza	(hkl)	D (nm)	d (Å)	d _{pdf} (Å)	Δd (Å)		
TiOx	TiO ₂ - anataz	101	17,9	3,521	3,520	+0,001		
	TiO	200	4,9	2,067	2,090	-0,023		
	TiO ₂ - anataz	101	17,6	3,521	3,520	+0,001		
(Cu0,23Ti0,77)Ox	Cu	111	5,5	2,094	2,088	+0,006		
	TiO ₂ - anataz	200	19,9	1,893	1,892	+0,001		
	TiO ₂ - anataz	101	17,6	3,514	3,520	-0,006		
(Cu _{0,41} Ti _{0,59})Ox	CuO	-111	12.8	2,528	2,516	+0,012		
	Cu ₂ O	111	5,5	2,463	2,460	+0,003		
	Cu	111	12,1	2,083	2,088	-0,005		
	TiO ₂ - anataz	200	17,2	1,891	1,892	-0,001		
	Cu ₂ O	111	11,6	2,452	2,460	+0,002		
(Cu _{0,56} Ti _{0,44})Ox	CuO	111	7,1	2,331	2,316	+0,015		
	Cu ₂ O	200	11,0	2,135	2,130	+0,005		
	Cu ₂ O	111	9,1	2,452	2,460	-0,007		
(Cu0,77Ti0,23)Ox	CuO	111	8,9	2,329	2,316	+0,013		
	Cu ₂ O	200	7,8	2,119	2,130	-0,011		
	Cu ₂ O	111	13,7	2,457	2,460	-0,002		
CuxO	CuO	111	9,9	2,325	2,316	+0,009		
	Cu ₂ O	200	11,1	2,126	2,130	-0,004		

Oznaczenia:

D - wielkości krystalitów policzone z równania Scherrera,

d - odległości międzypłaszczyznowe,

d_{PDF} - odległości międzypłaszczyznowe z kart PDF

Δd - różnica pomiędzy zmierzonymi (d) i katalogowymi (d_{PDF}) odległościami

międzypłaszczyznowymi ($\Delta d = d - d_{PDF}$). Znak (-) oznacza występowanie napięć ściskających, zaś (+) oznacza występowanie napięć rozciągających.

Wygrzewanie w temperaturze 300°C spowodowało wzrost stopnia wykrystalizowania anatazu w warstwie TiO_x (rys. 4.6), co wywnioskowano na podstawie wzrostu intensywności obserwowanych pików. Warstwy zawierające 23 i 41% at. Cu składały się nie tylko z krystalitów anatazu, ale także metalicznej miedzi i CuO. Krystality anatazu były największymi krystalitami występującymi w warstwach (zawierających od 0 do 56% at. Cu) po wygrzewaniu w temperaturze 300°C i ich rozmiary mieściły się w zakresie od ok. 15 do 30 nm.

W przypadku warstwy zawierającej 56% at. Cu anataz (o wielkości krystalitów ok. 17 nm) wykrystalizował dopiero w temperaturze 300°C, co wywnioskowano na podstawie analizy piku TiO₂ (101). Dodatkowo w dyfraktogramie oznaczono refleksy CuO pochodzące od płaszczyzn (110), (-111), (111), (202), (-113), (-311) i (113). Wielkość krystalitów oscylowała w granicach od 10 do ok. 13 nm. Położenie najbardziej intensywnych pików (-111) i (111) przesunięte było w kierunku mniejszych wartości kąta 20 w porównaniu z kartą PDF. W warstwach (Cu_{0,77}Ti_{0,23})Ox i Cu_xO występowały również refleksy CuO (110), (022), (202), (-312) i (004). Dodatkowo w dyfraktogramie warstwy Cu_xO rozpoznano refleksy pochodzące od Cu₂O od płaszczyzn (110), (111) i (200), co oznacza, że tlenek miedzi(I) nie utlenił się całkowicie do CuO w całej objętości tej warstwy, tak jak miało to miejsce w przypadku mieszany zawierającej 77% at. Cu.



Rys. 4.6. Dyfraktogramy cienkich warstw po wygrzewaniu w temperaturze 300°C

Tabela 4.4. Zestawienie najważniejszych parametrów struktury krystalicznej cienkich warstw po wygrzewaniu w temperaturze 300°C

Cionko worstwo	Po wygrzewaniu w temperaturze 300°C								
Cielika waistwa	Tlenek	(hkl)	D (nm)	d (Å)	d _{pdf} (Å)	Δd (Å)			
TiOx	TiO ₂ - anataz	(101)	17,6	3,521	3,520	+0,001			
	TiO ₂ - anataz	(200)	19,4	1,893	1,892	+0,001			
	TiO ₂ - anataz	(101)	17,7	3,514	3,520	-0,006			
(Cue esTie 75)Ov	CuO	(-111)	9,7	2,515	2,516	-0,001			
(Cu _{0,23} 110,77)OX	Cu	(111)	6,8	2,091	2,088	+0,003			
	TiO ₂ - anataz	(200)	17,8	1,891	1,892	-0,001			
(Cu0,41Ti0,59)Ox	TiO ₂ - anataz	(101)	18,4	3,514	3,520	-0,006			
	Cu	(111)	14,7	2,087	2,088	-0,001			
	TiO ₂ - anataz	(200)	16,7	1,891	1,892	-0,001			
	TiO ₂ - anataz	(101)	16,2	3,540	3,520	+0,020			
(Cu0,56Ti0,44)Ox	CuO	(-111)	13,0	2,532	2,516	+0,016			
	CuO	(111)	10,7	2,329	2,316	+0,013			
(Cu T :)Ou	CuO	(-111)	13,9	2,522	2,516	+0,006			
(CU0,77 I 10,23)OX	CuO	(111)	10,7	2,323	2,316	+0,007			
	CuO	(-111)	17,3	2,526	2,516	+0,010			
Cu _x O	Cu ₂ O	(111)	18,9	2,458	2,460	-0,002			
	CuO	(111)	15,2	2,322	2,316	+0,006			

Oznaczenia: D - wielkości krystalitów policzone z równania Scherrera, d - odległości międzypłaszczyznowe,

d_{PDF} - odległości międzypłaszczyznowe z kart PDF

 Δd - różnica pomiędzy zmierzonymi (d) i katalogowymi (d_{PDF}) odległościami międzypłaszczyznowymi ($\Delta d = d$ -d_{PDF}). Znak (-) oznacza występowanie napięć

ściskających, zaś (+) oznacza występowanie napięć rozciągających.

Na podstawie najbardziej intensywnych pików powiązanych z fazami TiO, TiO₂, Cu Cu₂O i CuO przeprowadzono analizę wpływu składu materiałowego i temperatury wygrzewania poprocesowego na wielkość krystalitów w cienkich warstwach (CuTi)Ox. Krystality TiO występowały jedynie w warstwie TiO_x po naniesieniu i po wygrzewaniu w temperaturach 200 i 250°C. Refleksy pochodzące od TiO były szerokie i mało intensywne. Na podstawie refleksu pochodzącego od płaszczyzny (200) oszacowano, że wielkości krystalitów wynosiły ok. 5 nm po naniesieniu i po wygrzewaniu w temperaturach do 250°C (Tab. 4.1÷4.3). Z kolei najbardziej intensywnym refleksem pochodzącym od fazy TiO2 był refleks (101) znajdujący się przy kącie 20 wynoszacym ok. 25,28°. W dyfraktogramach pojawił się on po wygrzewaniu warstw mieszanin tlenków tytanu i miedzi o ilości miedzi wynoszącej 23÷41% at. w temperaturze 200°C. Był to refleks o małej szerokości połówkowej i małej intensywności, natomiast po wygrzewaniu w temperaturze 250°C jego intensywność wzrosła, co sugeruje, że zwiększył się stopień wykrystalizowania warstwy. Po wygrzewaniu w obu tych temperaturach krystality anatazu były stosunkowo duże, a ich wielkość mieściła się w zakresie od 16 do 20 nm. Wygrzewanie w temperaturze 300°C nieznacznie wpłyneło na wielkość krystalitów anatazu (101) w warstwach zawierających od 0 do 41% at. Cu. Natomiast obróbka poprocesowa warstwy zawierającej 56% at. Cu w tej temperaturze spowodowała krystalizację anatazu. Podsumowując, refleks (101) pochodzący od anatazu nie był widoczny w dyfraktogramie żadnej warstwy po naniesieniu. W najniższej badanej temperaturze (200°C) anataz wykrystalizował w warstwach (Cu_{0,23}Ti_{0,77})Ox, (Cu_{0,41}Ti_{0,59})Ox. Dopiero wzrost temperatury o 50°C spowodował pojawienie się TiO₂ w warstwie referencyjnej TiO_x. Wygrzewanie w temperaturze 300°C spowodowało krystalizację TiO₂ w warstwie (Cu_{0.56}Ti_{0.44})Ox (rys. 4.7b).





W dyfraktogramach mieszanin tlenków miedzi i tytanu można było oznaczyć refleksy metalicznej miedzi pochodzące od płaszczyzn (111), (200) i (222), które położone były przy następujących kątach 20: 43,30°, 50,43° oraz 74,13°. Po naniesieniu we wszystkich warstwach (poza TiO_x) obecne były krystality metalicznej miedzi o wielkości mniejszej niż 5 nm za wyjątkiem warstwy (Cu_{0,77}Ti_{0,23})Ox, w której krystality te miały wielkość 13 nm. Po wygrzewaniu w temperaturze 200°C w warstwach (CuTi)Ox (23÷56% at. Cu) wielkość krystalitów Cu wzrosła

w porównaniu z analogicznymi warstwami po naniesieniu, a także wielkość krystalitów metalicznej miedzi rosła wraz z ilością Cu w mieszaninie tlenków (rys. 4.8a). Po wygrzewaniu w temperaturach 250 i 300°C najmniejsze były krystality Cu w warstwie (Cu_{0,23}Ti_{0,77})Ox (ok. 5 i 7 nm) i około dwukrotnie większe w warstwie (Cu_{0,23}Ti_{0,77})Ox.

Na rys. 4.8b pokazano jak zmieniały się wielkości krystalitów Cu₂O (111) w zależności od temperatury wygrzewania i składu pierwiastkowego cienkiej warstwy. Po naniesieniu jedynie w warstwach (Cu_{0,77}Ti_{0,23})Ox i Cu_xO występowały krystality Cu₂O o wielkości od 4 do 6 nm, których wielkość rosła wraz z temperaturą wygrzewania. W temperaturze 200°C wielkość krystalitów Cu₂O wynosiła ok. 8 nm dla warstw zawierających 41% at. i 77% at., natomiast ponad 10 nm miały krystality w warstwach zawierających 56% at. i 100% at. Cu. Wygrzewanie w temperaturze 250°C spowodowało dalszy wzrost wielkości krystalitów. Najmniejszą wielkość ok. 9 nm miały krystality Cu₂O w warstwie (Cu_{0,77}Ti_{0,23})Ox. Po wygrzewaniu w temperaturze 300°C wielkość krystalitów Cu₂O wynosiła około 19 nm.

Najbardziej intensywne refleksy CuO pochodziły od płaszczyzn (-111) i (111). Ponieważ refleks pochodzący od płaszczyzn (-111) pokrywał się z refleksem pochodzącym od płaszczyzny (111) Cu₂O, do analizy wzięto refleks CuO (111) (rys. 4.8c). W dyfraktogramie warstw (Cu_{0,77}Ti_{0,23})Ox i Cu_xO po naniesieniu zaobserwowano refleksy pochodzące od CuO o wielkości odpowiednio około 20 nm i 8 nm. Po wygrzewaniu w temperaturze 200°C wielkość krystalitów zmniejszyła się do około 5 nm. W temperaturze 250°C krystaliczna faza CuO pojawiła się również w warstwie zawierającej 56% at. Cu. Wielkość krystalitów była tym większa im większa była koncentracja (% at.) miedzi. Wzrost intensywności pików oraz wielkości ziaren w temperaturach 250 i 300°C może być związany z utlenianiem Cu₂O w reakcji 2Cu₂O+O₂→4CuO.



Rys. 4.8. Zestawienie wielkości wybranych krystalitów w zależności od ilości miedzi w cienkiej warstwie oraz temperatury wygrzewania

Na podstawie przemian fazowych obserwowanych w dyfraktogramach cienkich warstw tlenków miedzi i tytanu o różnym składzie pierwiastkowym w trakcie procesu wygrzewania, opracowano uproszczony diagram przemian faz krystalicznych (rys. 4.9).

Jak zostało opisane w rozdziale 2.3 w literaturze przedmiotu brakuje klasycznego diagramu fazowego Cu-Ti-O i układy takie są słabo zbadane, a przedstawiony uproszczony diagram przemian fazowych może częściowo uzupełnić tą lukę.

300°C	TiO ₂	TiO₂		TiO₂ CuO	CuO	
250°C	TiO TiO ₂	CuO	TiO₂ Cu Cu₂O CuO		Cu₂C CuO)
200°C	TiO	C Cu Ti	5u I ₂ O O ₂	Cu Cu₂O		
po naniesieniu	10		Cu		C Cu Ci	Gu I₂O JO
% at. Cu	0	23	41	56	77	100

Rys. 4.9. Wykres przemian fazowych w warstwach tlenków miedzi i tytanu wywołanych wygrzewaniem do temperatury 300°C

4.3. Właściwości powierzchni cienkich warstw (CuTi)Ox

Zarówno miedź jak i tytan są pierwiastkami, na powierzchni których w sposób samorzutny tworzą się ich tlenki. Dlatego stechiometria mieszanin Cu_xO i TiO_x w objętości oraz na powierzchni może się różnić. Z punktu widzenia czujników gazów znajomość składu chemicznego powierzchni jest niezwykle istotna, ponieważ gaz oddziałuje przede wszystkim z obszarem przypowierzchniowym warstwy. Skład chemiczny może w istotny sposób wpłynąć na proces adsorpcji oraz dysocjacji wodoru. Jest to niezwykle istotne w przypadku badania tlenków o dziurowym typie przewodnictwa.

Wykorzystując rentgenowską spektroskopię fotoelektronów XPS (ang. *X-ray Photoelectron Spectroscopy*), określono stopnie utlenienia miedzi i tytanu znajdujących się w przypowierzchniowym obszarze mieszanin (CuTi)Ox (kilka pierwszych warstw atomowych, do głębokości maksymalnie 10 nm). Do pomiarów użyto hemisferycznego analizatora energii elektronów Specs Phoibos 100 MCD-5 z detektorem składającym się z pięciu jednokanałowych powielaczy elektronowych oraz niemonochromatycznego źródła promieniowania rentgenowskiego XR-50 z anodą glinową o energii Al K α = 1,4866 keV.

Jak wynika z uzyskanych widm, na powierzchni cienkich warstw można oznaczyć związki miedzi i tytanu z tlenem, zanieczyszczenia węglem i w niektórych przypadkach azotem powstałe w wyniku ekspozycji warstw na powietrze. Wszystkie widma zostały skorygowane względem położenia piku C1s o energii wiązania równej 284,8 eV, a tło dopasowane było za pomocą metody Shirley`a [213]. Na rys. 4.10 przedstawiono jako przykład widmo przeglądowe w zakresie energii wiązania od 0 do 1350 eV dla cienkiej warstwy (Cu_{0,77}Ti_{0,23})Ox po naniesieniu, na którym zaznaczono regiony emisyjne elektronów pochodzące od miedzi, tytanu, tlenu i zanieczyszczeń węglem. Dodatkowo wykonano pomiary wysokorozdzielcze dla stanów elektronowych Cu2p, Ti2p, O1s oraz fotoelektronów Augera Cu LMM.



Rys. 4.10. Widmo przeglądowe XPS cienkiej warstwy (Cu_{0,77}Ti_{0,23})Ox po naniesieniu

W widmach XPS przedstawionych na rysunku 4.11a zmierzonych w zakresie odpowiadającym energii emisji fotoelektronów z poziomów Cu2p występowały dwa piki 2p_{1/2} i 2p_{3/2} oddalone od siebie o 20 eV i powstałe w wyniku sprzężenia spin-orbita. Stosunek intensywności tych linii emisyjnych wynosił 1:2. Dodatkowo przy energiach wiązania większych o ok. 9 eV od położenia piku Cu2p_{3/2} oraz Cu2p_{1/2} występują również satelity (ang. *shake-up satellites*). W trakcie emisji pierwotnej, fotoelektron część swojej energii przekazuje elektronowi walencyjnemu, powodując wzbudzenie jonu Cu²⁺. W efekcie fotoelektron traci część swojej energii kinetycznej, co objawia się występowaniem piku o wyższej energii wiązania niż energia emisji pierwotnej [372, 373] i pojawieniem się piku satelitarnego.

Na powierzchni cienkich warstw (CuTi)Ox oraz Cu_xO po naniesieniu występowały oba tlenki miedzi – Cu₂O oraz CuO w różnych proporcjach. Na rys. 4.11a przedstawiono dekonwolucję regionów Cu2p. Całkowita linia emisyjna Cu2p_{3/2} była superpozycją dwóch pików o energiach wiązania 932,3 eV oraz 933,7 eV dopasowanych za pomocą krzywych Gaussa (20%) – Lorentza (80%) i Gaussa (70%) – Lorentza (30%) [372]. Obecność piku położonego przy 933,7 eV oraz pików satelitarnych świadczy o istnieniu CuO na powierzchni próbki [120]. Natomiast pik o energii wynoszącej 932,3 eV może pochodzić od jednego z dwóch stanów utlenienia miedzi Cu⁰ lub Cu⁺¹. Według literatury energia elektronów 2p w metalicznej miedzi wynosi 932,63 eV [120, 374], natomiast dla Cu₂O wynosi 932,5 eV [7, 375], co oznacza, iż ich rozróżnienie jest statystycznie niemożliwe [372, 375].

Standardowo, aby poprawnie analizować widmo dla poziomów Cu2p, wyznacza się zmodyfikowany parametr Augera, który jest sumą energii kinetycznej emisji elektronu Augera (Cu L₃M₄₅M₄₅) oraz energii wiązania Cu2p [372] i nie zależy on od energii wzbudzenia. Według M. Biesingera [374] zmodyfikowany parametr Augera dla Cu, Cu₂O i CuO wynosi odpowiednio: 1851,24 eV, 1849,17 eV oraz 1851,33 eV, natomiast dla cienkich warstw (CuTi)Ox i Cu_xO wartość parametru mieściła się w zakresie od 1849,0 do 1849,4 eV. Dokładne wartości dla mieszanin tlenków miedzi-tytanu zostały zestawione w tabeli 4.5. Co więcej, przeprowadzono analizę kształtu linii Cu LMM, jako metodę uzupełniającą, która potwierdziła obecność Cu₂O na powierzchni cienkich warstw po naniesieniu.

Na rysunku 4.11b przedstawiono piki Cu LMM, których maksima znajdowały się w zakresie energii kinetycznych od 915 do 916 eV. Przy niższej energii kinetycznej nie zaobserwowano charakterystycznego dla Cu podbicia, co dodatkowo potwierdza, iż powierzchnia cienkich warstw po naniesieniu składała się z mieszaniny Cu₂O i CuO. Aby wyliczyć zawartość CuO posłużono się metodą, która uwzględnia łączną ilość fotoelektronów pochodzących ze stanów wewnętrznych powłok jonu Cu²⁺ i piku satelitarnego. Zawartość procentową CuO na powierzchni warstwy oblicza się według wzoru [120, 372]:

$$Cu^{2+} = \frac{Cu_{II}+S}{Cu_I+Cu_{II}+S} \cdot 100\%$$
(4.2)

gdzie: Cu_I – pole powierzchni pod pikiem $Cu^+ 2p_{3/2}$, Cu_{II} – pole powierzchni pod pikiem $Cu^{2+} 2p_{3/2}$, S - całkowite pole powierzchni pod satelitą.

Najmniejsza procentowa zawartość tlenku miedzi(II) na powierzchni wynosząca ok. 40% (Tabela 4.5) znajdowała się na powierzchni Cu_xO oraz ($Cu_{0,41}Ti_{0,59}$)Ox. W przypadku pozostałych

cienkich warstw ilość CuO przekraczała 60%, a najwięcej było go na powierzchni warstw $(Cu_{0,56}Ti_{0,44})Ox$ (78%).



Rys. 4.11. Widmo wysokorozdzielcze stanów elektronowych: a) Cu2p oraz b) energii kinetycznej elektronów Augera Cu LMM dla cienkich warstw Cu_xO i (CuTi)Ox po naniesieniu [**73**]

Tabela 4.5. Zestawienie położenia pików Cu2p pochodzące od Cu⁺, Cu²⁺, wartości zmodyfikowanego parametru Augera oraz oszacowana zawartość CuO w mieszaninie Cu₂O+CuO występującej na powierzchni cienkich warstw Cu_xO oraz (CuTi)Ox po naniesieniu [**73**]

Cienka warstwa	Energia piku Cu2	wiązania 2p _{3/2} (eV)	Zmodyfikowany parametr Augera	Zawartość CuO w mieszaninie tlonków na
	Cu+	Cu ²⁺	(eV)	powierzchni (%)
(Cu0,23Ti0, 77)Ox	932,0	933,5	1849,1	62%
(Cu _{0,41} Ti _{0,59})Ox	932,3	933,6	1849,4	44%
(Cu0,56Ti0, 44)Ox	932,3	933,9	1849,0	78%
(Cu0,77Ti0, 23)Ox	932,3	933,9	1849,3	66%
CuxO	932,3	933,6	1849,1	38%

Jak pokazały badania XRD po naniesieniu nie zaobserwowano fazy krystalicznej związków tytanu w żadnej z mieszanin tlenków (CuTi)Ox, jedynie w dyfraktogramie warstwy TiO_x występowały piki pochodzące od krystalitów TiO. W celu określenia stopnia utlenienia tytanu w obszarze przypowierzchniowej warstw wykonano wysokorozdzielcze pomiary regionu Ti2p, które zostały przedstawione na rysunku 4.12. Związki tytanu z tlenem występowały tylko na powierzchni cienkich warstw TiO_x oraz (Cu_{0,77}Ti_{0,23})Ox po naniesieniu. Wartość rozszczepienia spin-orbita wynosząca 5,7 \div 5,8 eV oraz pozycja piku Ti2p_{3/2} wynosząca odpowiednio 458,4 i 458,1 eV dla tlenku

tytanu i mieszaniny zawierającej 77% at. Cu świadczą o tym, że tytan występował w postaci dwutlenku tytanu (TiO₂). Przypuszczalnie detekcja TiO₂ jedynie w przypowierzchniowej warstwie (Cu_{0,77}Ti_{0,23})Ox była możliwa ze względu na fakt, że powierzchnia tej warstwy składała się z ziaren, pomiędzy którymi były widoczne odstępy. Pozwalało to na otrzymanie widma z obszarów przy krawędziach ziaren, czyli obszarów, których nie było w przypadku innych warstw.

Aby pokazać, że we wszystkich cienkich warstwach tytan występuje w warstwie przypowierzchniowej, ale poniżej głębokości detekcji XPS, zastosowano trawienie wiązką Ar. W tym celu zastosowano trawienie wiązką jonów Ar⁺ o napięciu 1 kV, natężeniu 10 μA przez czas 5 min. W tym czasie strawiono ok. 20-30 nm warstwy. Na rysunku 4.12b przedstawiono otrzymane widma cienkich warstw (CuTi)Ox po naniesieniu i po 5 minutowym bombardowaniu wiązką Ar⁺. W przypadku wszystkich warstw otrzymano sygnał od tytanu, jednak kształt widma znacząco różnił się od tego zaobserwowanego na rys. 4.12a. Jest to związane ze zmianą stopnia utlenienia tytanu pod wpływem bombardowania jonami argonu a otrzymane widmo jest superpozycją pików pochodzących od różnych stanów elektronowych tytanu. Cienką warstwę (CuTi)Ox z największą ilością tytanu poddano również bombardowaniu przez 15 min, 35 min, 75 minut i 135 minut. Jak pokazano na rysunku 4.12c kształt widma się zmienia, coraz większy wkład w widmo mają tlenki, w których tytan występuje na niższym stopniu utlenienia niż +4. Wraz ze wzrostem czasu bombardowania, usuwane są kolejne warstwy zanieczyszczeń (maleją piki C1s), sygnał pochodzi z głębszych obszarów cienkiej warstwy, a ilość wykrytego tytanu rośnie (rośnie intensywność pików Ti2p).



Rys. 4.12. Widma wysokorozdzielcze stanów elektronowych regionów Ti2p cienkich warstw a) po naniesieniu [**73**], b) po zastosowaniu lekkiego trawienia wiązką Ar dla różnych cienkich warstw (5 min) oraz c) o różnym czasie trwania trawienia dla warstwy (Cu_{0,23}Ti_{0,77})Ox

Wykonano pomiary rozmieszczenia tytanu oraz miedzi w przekroju cienkiej warstwy (Cu_{0,23}Ti_{0,77})Ox po naniesieniu za pomocą metody EDS. Z map dystrybucji tych pierwiastków (rys. 4.13) wynika, że były one równomiernie rozmieszczone w objętości warstwy.


Rys. 4.13. Mapy dystrybucji miedzi i tytanu w przekroju cienkiej warstwy (Cu_{0,23}Ti_{0,77})Ox po naniesieniu

Na podstawie przeprowadzonych i opisanych badań można wywnioskować, że w obszarze przypowierzchniowym ilość tytanu jest wyraźnie mniejsza niż w głębiej położonych obszarach, dlatego nie otrzymano sygnału od stanu Ti2p w mieszanych tlenkach miedzi-tytanu po naniesieniu (poza wyjątkiem (Cu_{0,77}Ti_{0,23})Ox). Jednak po trawieniu wiązką Ar⁺ na głębokość kilkunastu nm, sygnał od tytanu został zarejestrowany. Ponieważ trawienie wiązką jonów powoduje zmiany w stopniu utlenienia Ti, niemożliwe jest określenie, czy w warstwie przypowierzchniowej obecny jest jedynie tlenek tytanu(IV), jednak wyraźnie widać, że związki tytanu z tlenem będą miały wpływ na właściwości powierzchniowe naniesionych cienkich warstw.

Dla cienkich warstw po naniesieniu wykonano również pomiary wysokorozdzielcze stanów elektronowych O1s, które zostały przedstawione na rysunku 4.14. Dokonano dekonwolucji tego regionu na trzy główne piki. Przy najmniejszej energii wiązania (530 eV) znajdują się piki pochodzące od tlenu sieciowego Cu₂O i CuO, a w przypadku cienkiej warstwy (Cu_{0,77}Ti_{0,23})Ox wyodrębniono dodatkowo pik pochodzący od TiO₂ (529 eV). W przypadku wszystkich warstw zawierających miedź, najbardziej intensywny pik przy 531 eV można przypisać wakansom tlenowym, czy zaadsorbowanym na powierzchni grupom OH [7]. Natomiast tlen z zaadsorbowanej wody występował przy energiach większych niż 532 eV [7, 213].

Wygrzewanie w temperaturze 200°C spowodowało zmiany w strukturze krystalicznej – częściowe utlenienie miedzi do Cu₂O, a także krystalizację anatazu dla warstw zawierających 77% at. oraz 59% at. tytanu. Aby zbadać zmiany, jakie zaszły w stanie chemicznym powierzchni, ponowie przeprowadzono badania metodą rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów.

Na podstawie analizy regionu Cu2p oraz CuLMM stwierdzono, że w warstwie przypowierzchniowej wygrzewanie w temperaturze 200°C było wystarczające, aby zainicjować zmianę stopnia utlenienia z Cu(I) na Cu(II), tj. aby Cu₂O utleniło się do CuO. Dla cienkich warstw (CuTi)Ox oraz Cu_xO po wygrzewaniu w temperaturze 200°C w obszarze Cu2p_{3/2} wyznaczono tylko jeden pik, położony przy energii wiązania równej 933,86eV. Pozycja piku oraz obecność satelitów Cu²⁺ świadczy o tym, że na powierzchni cienkich warstw po wygrzewaniu znajdował się jedynie tlenek miedzi(II). Zmiana kształtu regionu CuLMM oraz wartość energii kinetycznej dla maksimum piku CuLMM wynosząca 917,7 eV, a także wartość zmodyfikowanego parametru Augera, która dla warstw po wygrzewaniu wynosiła 1851,61eV potwierdzają, że na powierzchni miedź występowała jedynie jako tlenek miedzi(II). Widma regionów Cu2p oraz CuLMM dla wygrzewanych w temperaturze 200°C warstw przedstawiono na rysunku 4.15.



Rys. 4.14. Widmo stanów elektronowych O1s cienkich warstw (CuTi)Ox, CuxO i TiOx po naniesieniu



Rys. 4.15. Widma XPS pochodzące od regionów emisji: a) fotoelektronów Cu2p oraz b) przejść Augera CuLMM dla cienkich warstw po wygrzewaniu w temperaturze 200°C [**73**]

W przypadku cienkiej warstwy (Cu_{0,77}Ti_{0,23})Ox po wygrzewaniu w temperaturze 200°C nie zarejestrowano już sygnału pochodzącego od stanu Ti2p (rys. 4.16a), co może być spowodowane, po pierwsze, zmianą morfologii powierzchni, która stała się bardziej zdensyfikowana oraz po drugie, przypuszczalnie faktem, że miedź migruje w kierunku powierzchni, gdzie agreguje w postaci granularnych ziaren CuO, przykrywając tym samym tytan. Natomiast w przypadku cienkiej warstwy TiO_x otrzymano dwa piki. Dla jednego z nich energia wiązania wynosiła 458,7 eV, a dla drugiego energia wiązania była o 5,8 eV większa. Na tej podstawie stwierdzono, że na powierzchni TiO_x, tak samo jak przed wygrzewaniem znajduje się TiO₂. Natomiast region O1s (rys. 4.16b) został dopasowany za pomocą 3 pików odpowiadającym tlenowi związanemu z metalem w tlenku, wakansami tlenowymi lub grupami hydroksylowymi oraz tlenem z zaadsorbowanej wody. Po wygrzewaniu najbardziej intensywny był pik O1s pochodzący od tlenu sieciowego. Liczba wakansów tlenowych zmalała, a także odparowała zaadsorbowana woda.



Rys. 4.16. Widmo XPS cienkich warstw po wygrzewaniu w temperaturze 200°C stanów elektronowych: a) Ti2p [**73**] oraz b) O1s

W rozdziale 4.3 przedstawiono analizę widm XPS cienkich warstw (CuTi)Ox. Analiza ta była kluczowa przy określaniu modelu mechanizmu detekcji wodoru przez wytworzone warstwy (rozdz. 5), ponieważ klasyczny mechanizm czujnikowy tlenków Cu_xO i TiO_x opiera się na mechanizmach adsorpcji i desorpcji wodoru właśnie na powierzchni. W przypadku mieszanin tlenków miedzi i tytanu mechanizm detekcji wodoru nie jest jeszcze wyjaśniony i potrzebna była dokładana analiza stanu powierzchni do jego opracowania. Po wygrzewaniu w temperaturze 200°C mieszaniny (CuTi)Ox składały się z CuO, pomimo tego, że analiza dyfraktogramów pokazała krystaliczne fazy Cu oraz Cu₂O (rys. 4.9). Ze względu na fakt, iż cała miedź oraz cały tytan występowały na swoich najwyższych stopniach utlenienia wynoszących odpowiednio +2 oraz +4, pomiary XPS wykonano jedynie dla cienkich warstw po wygrzewaniu w temperaturze 200°C, zakładając że stan powierzchni po wygrzewaniu w wyższych temperaturach nie będzie się różnić w znaczący sposób.

4.4. Właściwości optyczne cienkich warstw (CuTi)Ox

Badanie właściwości optycznych cienkich warstw tlenków metali pozwala określić szerokość przerwy energetycznej, a także na podstawie określenia długości fali odcięcia pozwala określić czy mieszaniny (CuTi)Ox mogą być bardziej przezroczyste niż TiO_x lub Cu_xO. Szerokość przerwy optycznej może pozwolić oszacować optymalną temperaturę pracy czujnika.

Właściwości optyczne tlenków miedzi i tytanu oraz ich mieszanin zostały określone na podstawie pomiarów współczynnika transmisji światła w zakresie długości fal od 250 nm do 2000 nm przez cienkie warstwy naniesione na podłoża z krzemionki amorficznej. Układ pomiarowy składał się z lampy halogenowej oraz deuterowej oraz spektrofotometrów Ocean Optics QE 65000 oraz NIR 256-2.1.

Na rysunku 4.17 przedstawiono charakterystyki transmisji (T_{λ}) cienkich warstw tlenków miedzi, tytanu i mieszanin (CuTi)Ox po naniesieniu i po wygrzewaniu w temperaturze 200°C, 250°C i 300°C. Współczynnik transmisji światła (T_{λ}) zależny od długości fali promieniowania (λ) zdefiniowany jest za pomocą zależności:

$$T_{\lambda} = \frac{I_T}{I_0} \cdot 100\% \tag{4.3}$$

gdzie I_T to natężenie wiązki przechodzącej przez cienką warstwę na podłożu z krzemionki amorficznej, a I_0 to natężenie wiązki padającej.

Wszystkie cienkie warstwy po naniesieniu były nieprzezroczyste (rys. 4.17) – współczynnik transmisji światła w zakresie widzialnym nie przekraczał 2%. W trakcie procesu rozpylania magnetronowego do komory roboczej dostarczano niewielką ilość tlenu (ok. 15% tlenu w mieszaninie z argonem), co spowodowało pojawienie się fazy metalicznej miedzi (rys. 4.9), która absorbuje światło w zakresie widzialnym [130]. Skutkuje to małym współczynnikiem transmisji światła w zakresie od 300 do 2000 nm.

Jak pokazano na rysunku 4.17 termiczna obróbka poprocesowa znacząco wpłynęła na właściwości optyczne cienkich warstw TiO_x , $(Cu_{0,56}Ti_{0,44})$, $(Cu_{0,77}Ti_{0,23})Ox$ i Cu_xO , ponieważ stały się one częściowo przezroczyste, głównie w zakresie bliskiej podczerwieni. Natomiast niezależnie od zastosowanej podczas wygrzewania temperatury warstwy o zawartości 23% at. i 41% at. Cu pozostały nieprzezroczyste. Powodem może być metaliczna miedź występująca w strukturze tych warstw nawet po wygrzewaniu w temperaturze 300°C (rys. 4.9).

Właściwości optyczne badanych cienkich warstw zostały również określone na podstawie położenia krawędzi absorbcji optycznej ($\lambda_{cut-off}$), średniej transmisji (T_{sr}) w zakresie promieniowania widzialnego oraz szerokości optycznej przerwy energetycznej (E_g). Położenie $\lambda_{cut-off}$ wyznaczono przez ekstrapolację liniowej części charakterystyki współczynnika transmisji światła w zakresie długości fal odpowiadających promieniowaniu UV-VIS. Natomiast T_{sr} wyznaczono jako stosunek pola powierzchni pod charakterystyką współczynnika transmisji światła w zakresie od 380 do 780 nm do szerokości tego zakresu promieniowania.

Długość fali odcięcia cienkiej warstwy TiO_x (rys. 4.17a) po wygrzewaniu w temperaturze $200 \div 300^{\circ}$ C wynosiła 340 nm. Jest to wartość podawana w literaturze, charakterystyczna dla cienkich warstw dwutlenku tytanu [376, 377]. Wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania zwiększyła się średnia transmisja TiO_x i wynosiła ona odpowiednio około 10%, 30% i 45% dla temperatur 200, 250

oraz 300°C, co jest związane ze stopniowym utlenianiem oraz zwiększeniem stopnia krystalizacji anatazu w warstwie TiO_x (rys. 4.4÷4.7).

Warstwa tlenku miedzi (Cu_xO) (rys. 4.17f) po wygrzewaniu w temperaturze 200°C stała się częściowo przezroczysta w zakresie promieniowania widzialnego. Długość fali odcięcia wynosiła około 490 nm, a T_{śr} wynosiła około 27%. Wygrzewanie w temperaturze 250°C spowodowało zmniejszenie się T_{śr} do około 20%, natomiast w temperaturze 300°C nastąpiło wyraźne przesunięcie długości fali odcięcia do około 640 nm i spadek średniej transmisji w zakresie widzialnym poniżej 10%. Przesunięcie $\lambda_{cut-off}$ w kierunku podczerwieni związane jest z przejściem fazowym Cu₂O w CuO (rys. 4.5 i 4.6), czyli od tlenku o szerszej optycznej przerwie energetycznej (2,1÷2,6 eV) do tlenku o węższej przerwie energetycznej (1,3÷2,1eV) [**48**].



Rys. 4.17. Charakterystyki współczynnika transmisji światła (T_λ) cienkich warstw: a) TiO_x,
b) (Cu_{0,23}Ti_{0,77})Ox, c) (Cu_{0,41}Ti_{0,59})Ox, d) (Cu_{0,56}Ti_{0,44})Ox, e) (Cu_{0,77}Ti_{0,23})Ox oraz f) Cu_xO po naniesieniu

W przypadku mieszanych tlenków miedzi-tytanu zawierających mniej niż 50% at. Cu, niezależnie od temperatury wygrzewania oraz (Cu_{0.56}Ti_{0,44})Ox po wygrzewaniu w 200°C, warstwy nie były transparentne w całym badanym zakresie promieniowania (rys. 4.17b, c, d). Jak pokazały badania XRD (rys. 4.3a, 4.4÷4.6), w dyfraktogramach wspomnianych warstw występowały refleksy pochodzące od płaszczyzn krystalograficznych metalicznej miedzi, co najprawdopodobniej warunkuje wspomniane właściwości optyczne. Warstwa (Cu_{0.56}Ti_{0,44})Ox po wygrzewaniu w temperaturach większych niż 200°C składała się tylko z tlenków miedzi i/lub tytanu (rys. 4.9), dlatego T_{śr} wynosiła ok. 10%, a fundamentalna krawędź absorbcji występowała przy 470 nm po wygrzewaniu w temperaturze 250°C i przy 566 nm po wygrzewaniu w temperaturze 300°C.

Krawędź absorbcji warstwy zawierającej 77% at. Cu po wygrzewaniu w 200°C występowała, podobnie jak dla warstwy Cu_xO, przy 490 nm (rys. 4.17e) i wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania do 300°C przesunęła się do 615 nm co również jest spowodowane procesem utleniania i krystalizacji CuO (rys. 4.9). Średnia transmisja tej warstwy jest o kilka % niższa niż w przypadku warstwy Cu_xO po wygrzewaniu w tych samych temperaturach.

Na podstawie charakterystyki transmisji światła można wyznaczyć szerokość optycznej przerwy energetycznej. W tym celu określa się współczynnik absorpcji (α_{λ}), który powiązany jest ze współczynnikiem transmisji (T_{λ}) oraz grubością warstwy (g) następującą zależnością:

$$\alpha_{\lambda} = -\frac{1}{g} ln(T_{\lambda}) \tag{4.4}$$

Obie wielkości (współczynnik absorbcji i transmisji) są zależne od długości fali, co oznaczono stosując symbol λ w indeksie dolnym. Następnie można określić szerokość optycznej przerwy energetycznej (Eg) na podstawie wzoru Tauca [236]:

$$\alpha h \nu = \alpha_1 (h \nu - Eg)^{\gamma} \tag{4.5}$$

gdzie: h to stała Plancka, v jest częstotliwością promieniowania, α_1 to współczynnik stały, γ to współczynnik, który jest zależny od rodzaju przejść elektronowych dominujących w materiale.

Dla przejść dozwolonych skośnych przyjmuje on wartość $\gamma = 2$, natomiast dla przejść dozwolonych prostych $\gamma = \frac{1}{2}$. W celu określenia szerokości przerwy energetycznej Eg wykreśla się zależność (α E)^{1/ γ} od energii promieniowania padającego wyrażonej w eV. Wartość Eg odczytuje się jako wartość energii (oś X) w miejscu przecięcia z ekstrapolowanym fragmentem liniowym zależności (α E)^{1/ γ}. W tabeli 4.6. zestawiono wartości optycznych przerw energetycznych Cu₂O, CuO, TiO, TiO₂ znalezionych w literaturze.

Tabela 4.6. Zestawienie szerokości optycznej przerwy wzbronionej oraz dominujących przejść elektronowych dla tlenków miedzi oraz tytanu

Tlenek	Szerokość optycznej przerwy energetycznej (eV)	Rodzaj dominujących przejść elektronowych	Literatura
Cu ₂ O	2,1-2,6	Dozwolone proste	[48 , 378, 379]
CuO	1,3-2,1	Dozwolone proste	[48 , 378, 379]
TiO	2,91	Dozwolone skośne	[220]
TiO ₂	3,2	Dozwolone skośne	[380]

Na rys. 4.18 przedstawiono zależności (αE)^{1/ γ} od energii dla półprzezroczystych cienkich warstw tlenków miedzi, tytanu oraz (CuTi)Ox wraz z zaznaczonymi optycznymi przerwami. Dla warstwy TiO_x przyjęto współczynnik γ równy 2, a dla pozostałych warstw współczynnik ten wynosił 0,5. Odczytane wartości Eg zostały zestawione w tabeli 4.7. Niezależnie od temperatury wygrzewania szerokość optycznej przerwy energetycznej dla warstwy TiO_x wynosiła ok. 3,0 eV. Dla mieszanin tlenków (CuTi)Ox oraz warstwy Cu_xO szerokości optycznej przerwy energetycznej były w zakresie od 1,81 eV do 2,38 eV, co oznacza, że właściwości optyczne mieszanin tlenków miedzi-tytanu były determinowane przez właściwości tlenków miedzi. Po wygrzewaniu w temperaturze 200°C oraz 250°C warstwy Cu_xO oraz (Cu_{0,77}Ti_{0,23})Ox były mieszaninami fazy krystalicznej Cu₂O i CuO (rys. 4.9), a wartość Eg wynosiła 2,3÷2,4 eV. Wartość ta jest charakterystyczna dla tlenku miedzi(I). Natomiast wygrzewanie w temperaturze 300°C spowodowało, że szerokość przerwy energetycznej malała dla warstw Cu_xO oraz mieszanin z 56 i 77% at. Cu. Zmniejszanie się szerokości przerwy energetycznej można przypisać przemianie fazowej Cu₂O w CuO (rys. 4.4÷4.6).



Rys. 4.18. Zależność $(\alpha E)^{1/\gamma}$ od energii dla cienkich warstw: a) TiO_x, b) (Cu_{0,56}Ti_{0,44})Ox, c) (Cu_{0,77}Ti_{0,23})Ox, d) Cu_xO po wygrzewaniu

Tabela 4.7. Zestawienie parametrów charakteryzujących właściwości optyczne cienkich warstw tlenków miedzi i tytanu oraz ich mieszanin

Cienka warstwa	Skład fazowy warstw			λ _{cut-off} (nm) po wygrzewaniu w temperaturze			Eg (eV) po wygrzewaniu w temperaturze		
	200°C	250°C	300°C	200°C	250°C	300°C	200°C	250°C	300°C
TiO _x	TiO	TiO+TiO ₂	TiO ₂	339	341	338	2,98	3,03	3,06
(Cu _{0,56} Ti _{0,44})Ox	$Cu + Cu_2O$	$Cu_2O + CuO$	CuO + TiO ₂	-	470	566	-	2,20	2,10
(Cu _{0,77} Ti _{0,23})Ox	Cu ₂ O (+CuO)	Cu ₂ O +CuO	CuO	490	500	615	2,36	2,34	2,00
Cu _x O	Cu ₂ O (+CuO)	$Cu_2O +CuO$	Cu ₂ O +CuO	489	488	637	2,38	2,38	1,81

Dzięki zastosowanej termicznej obróbce poprocesowej mieszaniny zawierające 56% at. oraz 77% at. Cu (4.17 d i e) były częściowo transparentne dla światła, co daje możliwość wytworzenia częściowo transparentnych czujników wodoru (rodz. 5).

4.5. Właściwości elektryczne cienkich warstw (CuTi)Ox

Właściwości elektryczne cienkich warstw określają możliwość zastosowania ich w czujnikach gazów i tym bardziej jest to ważne, kiedy są to czujniki rezystancyjne, jak w niniejszej pracy.

W przypadku warstw wysoko rezystywnych pomiar rezystancji wymaga specjalistycznego miernika, co ogranicza możliwość zastosowania takich warstw np. w urządzeniach przenośnych. Dlatego półprzewodnikowy charakter warstw jest pożądaną właściwością elektryczną. Dodatkowo, jak zostało zdefiniowane wzorami 1.1. i 1.2, odpowiedź czujnikowa jest ściśle uzależniona od wartości rezystancji bazowej, czyli rezystancji w atmosferze nie zawierającej wykrywanego gazu. Pomiar rezystancji warstwy pozwala oszacować, która warstwa będzie miała lepsze odpowiedzi czujnikowe. Dodatkowo, typ przewodnictwa elektrycznego warstwy dopowiada za przebiegi zmian rezystancji w obecności gazów utleniających i redukujących.

Typ przewodnictwa elektrycznego został określony na podstawie znaku współczynnika Seebecka (Sc). Pomiędzy dwiema elektrodami na próbce utworzono różnicę temperatury i za pomocą woltomierza FLUKE 8846A zmierzono wartości powstałego napięcia termoelektrycznego. Różnica temperatur (gradient temperatur) między "gorącą" i "zimną" elektrodą była kontrolowana za pomocą regulatora temperatury Instec mK1000. Aby zwiększyć dokładność wyznaczenia współczynnika Seebecka, pomiary przeprowadzano dla różnych wartości gradientu temperatury w taki sposób, że na "zimnej" elektrodzie utrzymywana była stała temperatura (25°C), natomiast temperaturę na "gorącej" elektrodzie zmieniano tak, aby gradient temperatury wynosił od 5 do 50°C. W zastosowanej konfiguracji pomiarowej, ujemny współczynnik był charakterystyczny dla półprzewodników o elektronowym typie przewodnictwa elektrycznego i związany był z dryftem elektronów z "gorącej" do "zimnej" elektrody na próbce. Natomiast dodatni znak współczynnika Sc świadczy o dziurowym typie przewodnictwa i związany był z ruchem dziur z "zimnej" w kierunku "gorącej" elektrody [**48**]. Bezwzględny współczynnik Seebecka dla miedzi wynosi około 1,5 μ V/K i wyrażony jest za pomocą wzoru:

$$Sc = \frac{\Delta U}{\Delta T}$$
 (4.6)

gdzie: Sc jest współczynnikiem Seebecka, ΔU to termoelektryczna różnica napięć, a ΔT to różnica temperatur. Stanowisko do wyznaczania współczynnika Seebecka przedstawiono na rys. 4.19



Rys. 4.19. Stanowisko do pomiarów współczynnika Seebecka składające się z dwóch stolików zapewniających gradient temperatury na dwóch końcach cienkich warstw naniesionych na podłoża z ceramiki korundowej z elektrodami

Na rysunku 4.20 przedstawiono charakterystyki termoelektryczne oraz mierzoną w temperaturze pokojowej zależność wartości współczynnika Seebecka od koncentracji miedzi dla cienkich warstw po naniesieniu. Jak zostało pokazane na rys. 4.20a, generowane napięcie termoelektryczne różniło się wielkością i znakiem w zależności od składu pierwiastkowego warstw. Dla czterech warstw, zawierających największą ilość tytanu, wraz ze wzrostem różnicy temperatur pomiędzy kontaktami napięcie termoelektryczne stawało się coraz bardziej ujemne, a współczynnik Seebecka był ujemny. Świadczy to o elektronowym typie przewodnictwa elektrycznego tych warstw. Natomiast typ przewodnictwa elektrycznego zmienił się na dziurowy, kiedy koncentracja miedzi w warstwie wzrosła powyżej 70% at., a warstwy te charakteryzowały się dodatnim napięciem termoelektrycznym.

Cienka warstwa TiO_x posiadała najbardziej ujemny współczynnik Seebecka wynoszący -24,8 μ V/K (rys. 4.20b). Wraz ze wzrostem koncentracji miedzi w warstwach współczynnik stawał się coraz mniej ujemny, a cienkie warstwy o najwyższej zawartości miedzi charakteryzowały się słabym przewodnictwem typu p. Dla cienkiej warstwy Cu_xO współczynnik Seebecka był równy +6,1 μ V/K.



Rys. 4.20. a) Charakterystyki termoelektryczne oraz b) zależność współczynnika Seebecka od koncentracji miedzi w cienkich warstw (CuTi)Ox po naniesieniu [**106**]

Dla wszystkich warstw zawierających miedź i poddanych wygrzewaniu poprocesowemu w temperaturach 200°C, 250°C oraz 300°C (rys. 4.21) napięcie termoelektryczne było dodatnie i jego wartość zwiększała się wraz ze wzrostem różnicy temperatur (ΔT). Takie zachowanie świadczy o dziurowym typie przewodnictwa tych warstw. Współczynnik Seebecka warstwy zawierającej 23% at. Cu po wygrzewaniu w temperaturach 200÷300°C był dodatni, ale nie większy od 3,5 µV/K. W przypadku cienkiej warstwy zawierającej 41% at. Cu współczynnik Sc znacząco się zwiększył i wynosił 118÷160 µV/K. Natomiast dla cienkich warstw zawierających ponad 50% at. Cu po wygrzewaniu w 200°C wartość współczynnika Seebecka przekraczała 250 µV/K. Tak duża wartość współczynnika Sc oznacza półprzewodnik o silnym dziurowym typie przewodnictwa. Ponadto współczynnik Seebecka cienkich warstw (Cu_{0.56}Ti_{0.44})Ox (+262,3 µV/K) i (Cu_{0.77}Ti_{0.23})Ox (+282,9 µV/K) (rys. 4.21d, e) był znacznie wyższy w porównaniu do tego dla warstwy CuxO (+245,1µV/K) (rys. 4.21f). Wygrzewanie w temperaturze 250°C spowodowało dalszą poprawę właściwości termoelektrycznych, ponieważ dla tych trzech warstw taka sama różnica temperatur na końcach próbki spowodowała generację większego napięcia termoelektrycznego niż po wygrzewaniu w 200°C. Wraz ze wzrostem koncentracji miedzi w warstwie rosła wartość współczynnika Sc i wynosiła kolejno 277,8 µV/K, 353,5 µV/K oraz 426,1 µV/K (rys. 4.21d, e, f). Temperatura wygrzewania 250°C była optymalną temperaturą, dla której współczynniki Seebecka były najwyższe w przypadku warstw zawierających ponad 50% at. Cu. Wzrost temperatury wygrzewania do 300°C spowodował spadek Sc do około 100 µV/K w przypadku warstw (Cu_{0.56}Ti_{0.44})Ox i (Cu_{0.77}Ti_{0.23})Ox (rys. 4.21d, e) oraz do ok. 300 µV/K w przypadku Cu_xO (rys. 4.21f). W przypadku cienkich warstw (Cu_{0,23}Ti_{0,77})Ox po wygrzewaniu w temperaturze 250°C oraz TiO_x po wygrzewaniu we wszystkich temperaturach, pomiar współczynnika Seebecka nie był możliwy ze względu na zbyt dużą rezystancję tych powłok.

Tlenki miedzi są dobrze znanymi półprzewodnikami o silnych właściwościach typu p, podczas gdy niestechiometryczny TiO₂ jest półprzewodnikiem typu n [**73**]. Tlenek miedzi(I) Cu₂O jest jednym z głównych przedstawicieli grupy tlenków o dziurowym typie przewodnictwa elektrycznego ze względu na naturalną zdolność do tworzenia się wakansów kationowych [**48**]. Jeśli chodzi o mieszaną fazę tlenków miedzi i tytanu, Mor i inni [323] wykazali dla nanorurek Cu-Ti-O wytworzonych przez anodyzację warstw Cu-Ti, że typ przewodnictwa zależy od stężenia miedzi. Próbka o stosunku Cu:Ti równym 24:76 charakteryzowała się przewodnictwem typu n, podczas gdy dla proporcji 60:40 i 74:26 próbki były półprzewodnikami typu p. Z kolei Lim i inni [365] badali wpływ grubości ściany nanorurki typu rdzeń-płaszcz o rdzeniu z CuO na typ odpowiedzi sensorowej. Jeżeli grubość TiO₂ przekraczała 40 nm, czujnik odpowiadał jak sensor typu n, natomiast dla mniejszych grubości warstwy TiO₂ nanorurka odpowiadała jak półprzewodnik typu p.

Rezystywność cienkich warstw została określona na podstawie pomiarów charakterystyk prądowo-napięciowych (I-V) wykonanych na stacji pomiarowej Cascade Microtech typu M100 za pomocą charakterografu Keithley 4200 SCS. Stacja pomiarowa odizolowana jest elektrycznie i termicznie od czynników zewnętrznych. Również wykluczony był wpływ oświetlenia zewnętrznego na właściwości elektryczne. Cienkie warstwy do pomiarów elektrycznych naniesione zostały na podłoża z ceramiki korundowej ze zintegrowanymi palczastymi elektrodami (rys. 4.22).



Rys. 4.21. Charakterystyki termoelektryczne cienkich warstw: a) TiO_x, b) (Cu_{0,23}Ti_{0,77})Ox, c) (Cu_{0,41}Ti_{0,59})Ox, d) (Cu_{0,56}Ti_{0,44})Ox, e) (Cu_{0,77}Ti_{0,23})Ox oraz f) Cu_xO po naniesieniu i po wygrzewaniu w temperaturach 200, 250 i 300°C mierzone w temperaturze pokojowej



Rys. 4.22. a) Stanowisko do pomiarów charakterystyk I-V, b) schemat oraz zdjęcia podłoża BVT wykorzystywanego do pomiarów właściwości elektrycznych

Dla każdej próbki zmierzono 10-krotnie charakterystyki prądowo-napięciowe. Dla wszystkich warstw zależności I-V były liniami prostymi o powtarzalnym przebiegu (w 10 cyklach pomiarowych). Na rys. 4.23 pokazano przykładowy wynik pomiarów charakterystyk I-V dla cienkiej warstwy($Cu_{0,56}Ti_{0,44}$)Ox. Na podstawie współczynnika kierunkowego otrzymanych prostych wyznaczono rezystancję (R), rezystancję powierzchniową (R_s) oraz rezystywność (ρ) według wzoru:

$$\rho = R_{s} \cdot g = R \cdot \frac{w}{l} \cdot g = \frac{U}{I} \cdot \frac{w}{l} \cdot g$$
(4.7)

gdzie: l to odległość między elektrodami, w oznacza szerokość elektrody, a g to grubość warstwy.



Rys. 4.23. Przykładowa charakterystyka prądowo-napięciowa, na podstawie której obliczono rezystancję i rezystywność cienkich warstw

Na rys. 4.24 przedstawiono zależności rezystywności cienkich warstw od ich składu pierwiastkowego oraz temperatury wygrzewania. Po naniesieniu najbardziej rezystywną warstwą był tlenek tytanu (TiO_x), dla którego rezystywność wynosiła 4,3 Ω cm, natomiast rezystywność Cu_xO wynosiła 0,6 Ω cm. Rezystywność mieszanin tlenków (CuTi)Ox stopniowo malała wraz ze wzrostem stężenia miedzi w cienkiej warstwie i dla (Cu_{0,77}Ti_{0,23})Ox wynosiła 3,0·10⁻³ Ω cm.



Rys. 4.24. Wartości rezystywności cienkich warstw Cu_xO, TiO_x oraz mieszanin tlenków (CuTi)Ox w zależności od temperatury wygrzewania poprocesowego

Wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania rezystywność warstwy TiO_x rosła. Wygrzewanie w temperaturze 200°C spowodowało wzrost rezystywności o ok. 3 rzędy, natomiast powyżej temperatury 250°C spowodowało krystalizację anatazu oraz wzrost rezystywności do ok. $10^4 \Omega$ cm.

Tlenek tytanu(II) jest ogólnie postrzegany jako doskonały przewodnik o wartości rezystywności w zakresie 10^{-4} ÷ 10^{-3} Ωcm [220, 221, 381, 382]. Istnieją również prace pokazujące, że wartość rezystywności nanokrystalicznego TiO może wynosić nawet 10^5 Ωcm [383]. Dlatego rezystywność uzyskana w tej pracy, mieści się w szerokim zakresie podawanym w literaturze, a jej dość dużą wartość można wytłumaczyć dużą ilością fazy amorficznej obecnej w cienkiej warstwie, o czym świadczy mała intensywność pików widocznych w widmach XRD (rys. 4.3a). Natomiast dwutlenek tytanu charakteryzuje się dużo większą rezystywnością (ρ w zakresie do 10^{13} Ωcm [384]).

Rezystywność warstw zawierających 23% at. i 41% at. Cu po wygrzewaniu w temperaturze 200°C wynosiła ok. $10^2 \Omega$ cm, natomiast w temperaturze 250°C wzrosła o jeden rząd (do $10^3 \Omega$ cm). Dalsza obróbka poprocesowa spowodowała wzrost rezystywności w przypadku warstwy (Cu_{0,41}Ti_{0,59})Ox, a w przypadku (Cu_{0,23}Ti_{0,77})Ox spadek do wartości 56 Ω cm. Pomimo tego, że po wygrzewaniu w najwyższej temperaturze (300°C) obie warstwy mają podobny skład fazowy (tj. występują fazy TiO₂, Cu, CuO) (rys. 4.6), to rezystywność różni się ponad dwa rzędy. Ta różnica może być spowodowana zmianą morfologii widoczną na obrazach SEM (rys. 4.1). Niezależnie od temperatury wygrzewania rezystywność warstwy zawierającej 56% at. Cu wynosiła od 38 do 72 Ω cm. Podobnie rezystywność (Cu_{0,77}Ti_{0,23})Ox po wygrzewaniu w temperaturach 200 oraz 250°C wynosiła od 28 do 62 Ω cm. Natomiast w najwyższej temperaturze ρ wzrosła do prawie $10^3 \Omega$ cm.

Jak pokazały badania [**48**], prowadzone wcześniej w Zespole, w którym realizowana była niniejsza praca, dotyczące wygrzewania niedotlenionych warstw Cu_xO naniesionych metodą rozpylania magnetronowego, rezystywność tlenków miedzi silnie zależy od temperatury wygrzewania w zakresie 200÷300°C i zachodzących przemian Cu \rightarrow Cu₂O \rightarrow CuO. Badania te pokazały, że najwyższą rezystywnością charakteryzują się warstwy o największej zawartości fazy Cu₂O, a rezystywność maleje wraz ze zwiększaniem się ilości fazy CuO. Zazwyczaj rezystywność Cu₂O jest znacznie większa (10²÷10⁸ Ωcm) niż dla CuO (10⁻²÷10² Ωcm) [**48**, 132, 133].

W przypadku badanej warstwy Cu_xO po wygrzewaniu w temperaturze 200°C rezystywność osiągnęła największą wartość równą 7,1 ·10² Ω cm, obróbka poprocesowa w temperaturze 250°C i 300°C oraz krystalizacja CuO spowodowały spadek rezystywności do 8,5 Ω cm i 35 Ω cm. Podobne wyniki publikowane były również w innych pracach [385, 386]. Najmniejszą wartość rezystancji dla warstwy Cu_xO po naniesieniu można przypisać dużej zawartości fazy metalicznej miedzi. Zastosowanie obróbki poprocesowej w temperaturze 200°C spowodowało osiągnięcie maksymalnej wartości rezystywności, co było powiązane z utworzeniem się Cu₂O (rys. 4.4).

Po podniesieniu temperatury wygrzewania nastąpił znaczny spadek rezystywności elektrycznej, co jest od dawna znanym efektem spowodowanym utlenianiem się warstwy i finalnie utworzeniem się CuO. Różnice pomiędzy rezystywnością warstw po wygrzewaniu w 250°C oraz 300°C (obie były mieszaninami Cu₂O i CuO) (rys. 4.9) mogły być spowodowane tym, że w 250°C utworzył się silnie zdefektowany Cu₂O. Jego rezystancja była mniejsza niż CuO, a wygrzanie w 300°C spowodowało redukcję defektów i rekrystalizację CuO [385, 386].

Właściwości elektryczne zostały dodatkowo określone przez pomiar charakterystyk I-V w podwyższonych temperaturach (od 30°C do 80°C). Na ich podstawie wyznaczono rezystancję warstw, a z wykresu Arrheniusa odczytano energię aktywacji. Przykładowe zestawienie wykresów I-V w różnych temperaturach zostało pokazane na rysunku 4.25 dla warstwy (Cu_{0,56}Ti_{0,44})Ox po wygrzewaniu w temperaturze 250°C. Jest to warstwa, dla której wartość rezystancji maleje wraz ze wzrostem temperatury i wartość rezystancji była najmniejsza w każdej temperaturze pomiarowej, co jest korzystne z punktu widzenia czujników gazów, a takie zachowanie jest charakterystyczne dla cienkich warstw półprzewodnikowych. Również dla pozostałych wytworzonych cienkich warstw w podwyższonych temperaturach otrzymane charakterystyki I-V były liniowe, a wraz ze wzrostem temperatury pomiarowej zmieniało się nachylenie otrzymywanych charakterystyk, jako że zmieniała się rezystancja mierzonych warstw.

Otrzymane wartości rezystancji zostały zebrane jako wykresy Arrrheniusa, które przedstawiają zależności rezystancji od odwrotności temperatury (rys. 4.26). Wykresy Arrheniusa dla warstw po naniesieniu (rys. 4.26a), w których koncentracja miedzi przekracza 50% są "płaskie", współczynniki kierunkowe są bliskie zeru. Energie aktywacji dla tych warstw nie przekraczają 0,01 eV/K, co w powiązaniu ze współczynnikiem Seebecka (rys. 4.21) rzędu kilku μ V/K oraz rezystywności poniżej 0,6 Ωcm (rys. 4.24) świadczy o metalicznym charakterze warstw, pomimo ujawnienia się krystalitów tlenków miedzi w badaniach XRD (rys. 4.2). Energie aktywacji warstw TiO_x, (Cu_{0,23}Ti_{0,77})Ox oraz (Cu_{0,41}Ti_{0,59})Ox były większe i wynosiły odpowiednio 0,123 eV, 0,099 eV oraz 0,044 eV



Rys. 4.25. Przykładowa charakterystyka prądowo-napięciowa cienkiej warstwy (Cu_{0,56}Ti_{0,44})Ox w podwyższonych temperaturach pomiarowych (30÷80°C)



Rys. 4.26. Zależności rezystancji od odwrotności temperatury wyrażonej w K⁻¹ dla cienkich warstw tlenków miedzi i tytanu oraz ich mieszanin: a) po naniesieniu, po wygrzewaniu w temperaturach: b) 200°C [**106**], c) 250°C, d) 300°C

Wygrzewanie poprocesowe warstw TiO_x, (CuTi)Ox oraz Cu_xO spowodowało, że ich rezystancja zależała od temperatury pomiarowej, a wartości energii aktywacji wynosiły od 0,176 do 0,368 eV, co z kolei świadczy o ich półprzewodnikowym charakterze. Energia aktywacji dla warstwy TiOx po wygrzaniu w 200°C wynosiła 0,263 eV, natomiast dalsze wygrzewanie powodowało, że E_a malała, aż do 0,176 eV. Energia aktywacji po wygrzewaniu w 200 oraz 250°C dla (Cu_{0,23}Ti_{0,77})Ox była wyraźnie większa w porównaniu z TiO_x i wynosiła ok. 0,31eV, natomiast E_a po wygrzewaniu w 300°C miała podobną wartość jak w przypadku samego tlenku tytanu. Energia aktywacji warstw o większej koncentracji miedzi (41 i 56% at.) w warstwie po wygrzewaniu w temperaturze 200°C i 250°C była podobna do E_a TiO_x i wartości te oscylowały w granicach 0,245 do 0,267 eV. Natomiast po wygrzewaniu w temperaturze 300°C energie aktywacji obu tych warstw różnią się znacząco. W przypadku warstwy (Cu_{0,41}Ti_{0,59})Ox E_a wynosiła 0,368 eV, natomiast dla warstwy (Cu_{0,56}Ti_{0,44})Ox wynosiła ona 0,189 eV.

Pomimo iż (Cu_{0,77}Ti_{0,23})Ox i Cu_xO po wygrzewaniu w temperaturze 200°C mają taką samą strukturę krystaliczną (rys. 4.9), energia aktywacji Cu_xO jest o 0,062 eV większa i wynosi 0,349 eV. Energia aktywacji dla Cu_xO po wygrzewaniu w 250°C i 300°C wynosi ok. 0,23 eV. Również dla mieszaniny o koncentracji 77% at. energia aktywacji wynosiła od 0,21 do 0,26 eV (rys. 4.27).



Rys. 4.27. Wartości energii aktywacji cienkich warstw Cu_xO, TiO_x oraz mieszanin tlenków (CuTi)Ox w zależności od temperatury wygrzewania poprocesowego

Podsumowując, należy stwierdzić, że dopiero tak szczegółowa analiza wyników badania wybranych cienkich warstw (CuTi)Ox przedstawiona w niniejszym rozdziale (rozdz. 4) dała możliwość określenia mechanizmu wykrywania wodoru za pomocą tych warstw, co przedstawiono w kolejnym rozdziale (rozdz. 5).

5. ANALIZA MECHANIZMÓW ODPOWIEDZI CZUJNIKOWEJ CIENKICH WARSTW (CuTi)Ox NA POBUDZENIE WODOREM

Właściwości czujnikowe cienkich warstw Cu_xO, TiO_x oraz (CuTi)Ox badane były w szczelnej komorze firmy Instec o objętości około 200 cm³ wyposażonej w stolik grzejny, na którym temperatura ustawiana była za pomocą regulatora temperatury Instec mK1000. Przed pomiarem odpowiedzi czujnikowej próbki stabilizowane były przez godzinę w temperaturze pomiarowej w suchym powietrzu. Jednostajny przepływ powietrza zapewniony był przez kompresor Atlas Copco GX3 FF ze zintegrowanym osuszaczem powietrza, który zapewnia wilgotność na poziomie około 10%. W celu uzyskania różnych stężeń oznaczanego gazu (wodoru) zmieniano przepływ wodoru i gazu obojętnego przy użyciu dwukanałowego cyfrowego regulatora przepływu MKS PR4000B, dwóch regulatorów przepływu masowego MKS i zaworów Swagelok (rys. 5.1).



Rys. 5.1. Schemat stanowiska do pomiarów sensorowych cienkich warstw na bazie tlenków miedzi i tytanu

Całkowity przepływ gazów w komorze pomiarowej wynosił zawsze 1000 sccm. Pomiary rezystancji czujnika były wykonywane przy użyciu systemu akwizycji danych Agilent 34901A podłączonego przez interfejs USB/GPIB do komputera PC z programem opracowanym w środowisku Testpoint.

Pomiary odpowiedzi na wodór przeprowadzano według następującej procedury (rys. 5.2):

1. stabilizacja pracy czujnika dla wybranej temperatury pracy (temperatury pomiarowej) przy przepływie powietrza 1000 sccm przez minimum godzinę;

w kolejnych krokach następowała ekspozycja cienkiej warstwy przez godzinę na:

2. wodór o stężeniu 100 ppm,

- 3. suche powietrze,
- 4. wodór o stężeniu 200 ppm,
- 5. suche powietrze,
- 6. wodór o stężeniu 500 ppm,

- 7. suche powietrze,
- 8. wodór o stężeniu 1000 ppm,
- 9. suche powietrze.



Rys. 5.2. Schematyczne przedstawienie procedury pomiarowej odpowiedzi czujnikowej cienkich warstw na bazie tlenków miedzi i tytanu

W pomiarach właściwości gazowych wykorzystano warstwy naniesione na podłoża ceramiczne firmy BVT (rys. 4.22). Wszystkie wytworzone cienkie warstwy Cu_xO , TiO_x oraz mieszaniny tlenków (CuTi)Ox wygrzewane w temperaturach 200, 250 oraz 300°C zostały poddane ekspozycji na wodór w stężeniach od 100 do 1000 ppm. Temperatura pomiarowa (temperatura pracy czujnika) została dobrana tak, aby nie była wyższa od temperatury wygrzewania i aby w trakcie pomiaru właściwości czujnikowych, który trwał ponad 9 godzin, nie zaszły niekontrolowane przemiany fazowe w warstwach (np. utlenianie termiczne Cu₂O do CuO). Z tego względu odpowiedzi czujnikowe cienkich warstw po wygrzewaniu w temperaturze 200°C były mierzone w temperaturze maksymalnie 200°C. Właściwości czujnikowe cienkich warstw po wygrzewaniu w temperaturze 250°C były mierzone w temperaturach pracy czujnika 200 i 250°C. Jedynie dla warstw poddanych termicznej obróbce poprocesowej w temperaturze 300°C zostały wykonane pomiary właściwości czujnikowych dla temperatur pomiarowych od 200 do 300°C, co zostało schematycznie przedstawione na rys. 5.3.





W dalszej części niniejszej pracy zastosowano skróty do określania temperatury wygrzewania poprocesowego oraz pracy czujnika według następującego schematu: temperaturę wygrzewania poprocesowego wyrażoną w stopniach Celsjusza poprzedzono literą W od słowa "wygrzewane", temperaturę pomiarową wyrażoną w °C poprzedzono literą P od słowa "pomiar". Zatem dla przykładu oznaczenie W300 P250 oznacza, że pomiar odpowiedzi czujnikowej przeprowadzono dla warstwy wygrzewanej poprocesowo w temperaturze 300°C, a temperatura pomiarowa wynosiła

250°C. Wszystkie pomiary odpowiedzi czujnikowej na wodór wykonywane były bez obecności katalizatora.

Zmiany rezystancji cienkiej warstwy TiO_x pod wpływem ekspozycji na wodór zostały przedstawione na rys. 5.4a. W obecności H₂ w komorze roboczej rezystancja TiO_x malała, co jest typową odpowiedzią warstwy o elektronowym typie przewodnictwa na gaz redukujący. Niezależnie od temperatury wygrzewania poprocesowego i temperatury pomiarowej warstwa TiO_x reaguje na wodór o stężeniach od 100 do 1000 ppm, a zmiany rezystancji spowodowane ekspozycją na gaz redukujący są w znaczącym stopniu odwracalne. Również nie zaobserwowano istotnego dryftu linii bazowej. Pomimo, że cykl wpuszczania wodoru do komory pomiarowej trwał godzinę, to dopiero w temperaturach W300 P300 zaobserwowano, że sygnał zaczął się stabilizować. Natomiast już po pierwszych kilku minutach od wprowadzenia powietrza do komory pomiarowej, wartość rezystancji zaczęła się stabilizować. Takie różnice w dynamice procesu powodują znaczące różnice w czasach odpowiedzi i powrotu.



Rys. 5.4. Zestawienie zmian wartości rezystancji dla cienkich warstw: a) TiO_x i b) ($Cu_{0,23}Ti_{0,77}$)Ox w powietrzu i w atmosferze zawierającej wodór (zaznaczone kolorem pomarańczowym)

Zmiany rezystancji cienkiej warstwy zawierającej 23% at. Cu pod wpływem wodoru pokazane zostały na rys. 5.4b. Po wygrzewaniu w temperaturze 200°C i w tej samej temperaturze pomiarowej, rezystancja tej warstwy pod wpływem wodoru rośnie, ale nie stabilizuje się. Natomiast po wygrzewaniu w temperaturach 200 i 250°C, ale w temperaturze pomiarowej 200°C rezystancja warstwy rośnie i stabilizuje się. Zmiana rezystancji spowodowana ekspozycją na wodór (nawet o stężeniu 1000 ppm) jest niewielka w porównaniu z szumem linii bazowej. Odpowiedź czujnikowa warstwy (Cu_{0,23}Ti_{0,77})Ox w temperaturze pomiarowej 250 i 300°C jest bardziej złożona, ponieważ początkowo rezystancja warstwy rośnie, a po kilku minutach zaczyna maleć.

Na rysunku 5.5 zestawiono odpowiedzi cienkich warstw ($Cu_{0,41}Ti_{0,59}$)Ox (rys. 5.5a), ($Cu_{0,56}Ti_{0,44}$)Ox (rys. 5.5b), ($Cu_{0,77}Ti_{0,23}$)Ox (rys. 5.5c) oraz Cu_x O (rys. 5.5d) na wodór. Dla wszystkich tych cienkich warstw rezystancja rosła w obecności wodoru. Dla temperatury pomiarowej wynoszącej 200°C, rezystancja cienkich warstw rosła, jednak nie zaobserwowano stabilizacji

podczas godzinnego cyklu wpuszczania wodoru. Natomiast dla warstwy (Cu_{0,56}Ti_{0,44})Ox po wygrzewaniu w temperaturze 250°C i w takiej samej temperaturze pomiarowej zaobserwowano stabilizację sygnału. Podobnie odpowiadały pozostałe cienkie warstwy po wygrzewaniu w temperaturze 300°C i pomiarze w 250°C. W temperaturze pomiarowej wynoszącej 300°C dla koncentracji wodoru 500 ppm i większej, na początku rezystancja rosła, a po kilku minutach ekspozycji na wodór rezystancja warstwy zaczynała maleć.



Rys. 5.5. Zestawienie wartości rezystancji dla cienkiej warstwy: a) (Cu_{0,41}Ti_{0,59})Ox, b) (Cu_{0,56}Ti_{0,44})Ox, c) (Cu_{0,77}Ti_{0,23})Ox oraz d) Cu_xO w atmosferze zawierającej tlen i w atmosferze zawierającej wodór (zaznaczone kolorem pomarańczowym)

Czas odpowiedzi, to czas potrzebny na osiągnięcie 90% różnicy rezystancji w gazie i w powietrzu. Na rysunku 5.6a pokazano średnie czasy odpowiedzi warstw (CuTi)Ox. Jak wynika z rysunku 5.6a czas odpowiedzi był bardzo długi w temperaturze pomiarowej 200°C i wynosił ponad 50 min. W temperaturze pomiarowej 250°C i po wygrzewaniu w 250°C najszybciej odpowiadała warstwa zawierająca 56% at. Natomiast czasy odpowiedzi TiO_x w temperaturze pomiarowej 300°C były najdłuższe, a czasy odpowiedzi mieszanin wynosiły około 20 min. Jak pokazano na rysunku 5.6b czasy powrotu warstwy TiO_x były krótsze niż czasy powrotu warstwy Cu_xO, niezależnie od temperatury wygrzewania czy temperaturze 300°C czas ten wynosił kilkadziesiąt sekund. W przypadku mieszanin zawierających 41% at. i 77% at. Cu czas odpowiedzi wynosił od kilku do 35 minut. Natomiast w przypadku warstwy 56% at. Cu czas odpowiedzi był krótszy niż 10 min dla temperatur pomiarowych 250 i 300°C. Czas powrotu tlenku miedzi Cu_xO był najkrótszy po wygrzewaniu w temperaturze 300°C i w temperaturze pomiarowej 250°C wynosił 22 minuty.



Rys. 5.6. Zestawienie: a) czasów odpowiedzi i b) czasów powrotu warstw na bazie tlenków miedzi i tytanu w zależności od temperatury wygrzewania i pomiarowej oraz składu pierwiastkowego

Dla każdego cyklu pomiarowego policzono odpowiedzi czujnikowe, dzieląc maksymalną wartość rezystancji cienkiej warstwy w atmosferze wodoru przez rezystancję warstwy w powietrzu według wzoru (1.1) dla warstw o dziurowym typie przewodnictwa oraz dzieląc wartość rezystancji cienkiej warstwy w powietrzu przez minimalną rezystancję warstwy w atmosferze wodoru według wzoru (1.2) dla warstw o elektronowym typie przewodnictwa elektrycznego. Na rysunku 5.7 przedstawiono w formie słupkowej wartości odpowiedzi czujnikowych w zależności od: temperatury wygrzewania poprocesowego warstwy, temperatury pomiarowej, koncentracji wodoru oraz składu pierwiastkowego cienkiej warstwy (różne kolory słupków).

Jak wynika z rysunku 5.7, odpowiedzi czujnikowe cienkich warstw zależały bardziej od temperatury pomiarowej niż od temperatury wygrzewania poprocesowego. W temperaturze pomiarowej 200°C, niezależnie od temperatury wygrzewania oraz składu pierwiastkowego, odpowiedzi czujnikowe wszystkich cienkich warstw są stosunkowo małe, a wartości większe niż 2 zaobserwowano jedynie dla warstw zawierających 56% at. i 77% at. Cu. Spośród wszystkich cienkich

warstw największe odpowiedzi czujnikowe dawały te, zawierające około 50% at. Cu i 50% at. Ti. W temperaturze pomiarowej 250°C odpowiedzi czujnikowe były wyraźnie większe dla wszystkich warstw (poza warstwą zawierającą 23% at. Cu) w porównaniu z odpowiedziami w temperaturze 200°C. Dodatkowo mieszaniny (CuTi)Ox wykazywały lepsze odpowiedzi niż Cu_xO lub TiO_x. Po wygrzewaniu w temperaturze 300°C i pomiarze w tej temperaturze zaobserwowano najwyższe odpowiedzi czujnikowe dla warstw (CuTi)Ox z 41% at. i 56% at. Cu, które wynosiły ponad 8. Zmiana rezystancji cienkiej warstwy (Cu_{0,23}Ti_{0,77})Ox niezależnie od temperatury wygrzewania i temperatury pomiarowej nie była większa niż 1,1, nawet przy koncentracji wodoru wynoszącej 1000 ppm, dlatego warstwa ta nie będzie brana pod uwagę w dalszej analizie.



Rys. 5.7. Zależności odpowiedzi czujnikowych cienkich warstw (TiO_x – ciemno zielony, (Cu_{0,23}Ti_{0,77})Ox – zielony, (Cu_{0,41}Ti_{0,59})Ox – jasno zielony, (Cu_{0,56}Ti_{0,44})Ox – pomarańczowy, (Cu_{0,77}Ti_{0,23})Ox – brązowy, Cu_xO– szary) od temperatury wygrzewania, temperatury pomiarowej oraz od koncentracji wodoru

Na rysunku 5.8 pokazano szczegółowo odpowiedzi czujnikowe warstw po wygrzewaniu w temperaturze 200°C. W temperaturze pomiarowej 200°C wzrost koncentracji wodoru od 100 do 1000 ppm powodował przeważnie wzrost odpowiedzi czujnikowych cienkich warstw. Najgorzej odpowiadała warstwa TiO_x, dla której SR wynosił od 1,23 do 1,48. Natomiast najlepsza odpowiedź czujnikowa przy koncentracji wodoru 1000 ppm wynosiła 1,86 dla mieszaniny zawierającej 56% at. Cu. Dla koncentracji od 100 do 500 ppm również mieszaniny zawierające 41% at. i 77% at. Cu miały lepsze odpowiedzi niż obie warstwy referencyjne. W tabeli 5.1 zestawiono odpowiedzi czujnikowe cienkich warstw wygrzewanych w temperaturze 200°C i mierzonych czujnikowo w temperaturze 200°C.



Rys. 5.8. Zestawienie odpowiedzi czujnikowych cienkich warstw na bazie tlenków miedzi i tytanu na wodór o różnych koncentracjach po wygrzewaniu w temperaturze 200°C w temperaturze pomiarowej 200°C

Tabela. 5.1. Zestawienie odpowiedzi czujnikowych cienkich warstw na bazie tlenków miedzi i tytanu po wygrzewaniu w temperaturze 200°C w temperaturze pracy 200°C po godzinie ekspozycji na wodór

Odpowiedzi czujnikowe SR cienkich warstw wygrzewanych w temperaturze 200°C, mierzonych w temperaturze 200°C						
Koncentracja wodoru	Skł	ad pierw	viastkow	y (% at.	Cu)	
(ppm)	0	41	56	77	100	
100	1,23	1,38	1,36	1,32	1,29	
200	1,26	1,41	1,46	1,35	1,30	
500	1,35	1,53	1,62	1,46	1,43	
1000	1,48	1,70	1,86	1,70	1,73	

Na rysunku 5.9 zestawiono odpowiedzi czujnikowe warstw wygrzewanych w temperaturze 250°C i pracujących w temperaturach 200°C lub 250°C. Po wygrzewaniu w temperaturze 250°C jedynie dla warstwy (Cu_{0,56}Ti_{0,44})Ox uzyskane odpowiedzi czujnikowe były wyższe niż 2 (w temperaturze pomiarowej 200°C). Co więcej, w pozostałych przypadkach zaobserwowano zmniejszenie wartości SR. Natomiast zwiększenie temperatury pracy czujnika do 250°C, poprawiło zdolność wykrywania wodoru dla mieszanin (CuTi)Ox oraz TiO_x (Tab. 5.2). Dla warstwy referencyjnej Cu_xO obróbka poprocesowa w temperaturze 250°C była niekorzystna, ponieważ odpowiedzi czujnikowe w obu temperaturach pracy zmalały. Odpowiedzi czujnikowe dla mieszanin (CuTi)Ox zawierających 41% at. i 77% at. Cu w temperaturze pracy wynoszącej 250°C mieściły się w przedziale od 2 do 3, natomiast odpowiedzi czujnikowe dla (Cu_{0,56}Ti_{0,44})Ox wynosiły około 5.

Najlepsze odpowiedzi czujnikowe dla warstwy ($Cu_{0,56}Ti_{0,44}$)Ox mogły wynikać z jej największej powierzchni aktywnej oraz licznych przestrzeni miedzy ziarnami w obszarze przypowierzchniowym, co zostało pokazane na rys. 4.1d.



Rys. 5.9. Zestawienie odpowiedzi czujnikowych cienkich warstw na bazie tlenków miedzi i tytanu na wodór o różnych koncentracjach po wygrzewaniu w temperaturze 250°C: a) w temperaturze pomiarowej 200°C, b) w temperaturze pomiarowej 250°C

Koncentracja	Odpowiedzi czujnikowe SR cienkich warstw o danym składzie pierwiastkowym (% at. Cu) po wygrzewaniu w temperaturze 250°C					
wodoru (ppm)	0	41	56	77	100	
		mierzonyo	ch w temperatu	rze 200°C	I	
100	1,13	1,37	2,08	1,19	1,04	
200	1,16	1,36	1,92	1,18	1,03	
500	1,26	1,39	2,01	1,21	1,04	
1000	1,42	1,45	2,08	1,26	1,06	
Koncentracja wodoru (ppm)	mierzonych w temperaturze 250°C					
100	1,53	2,37	4,87	2,06	1,13	
200	1,66	2,41	4,77	2,13	1,14	
500	1,83	2,63	5,23	2,38	1,16	
1000	2,14	2,94	5,30	2,66	1,21	

Tabela. 5.2. Zestawienie odpowiedzi czujnikowych cienkich warstw na bazie tlenków miedzi i tytanu po wygrzewaniu w temperaturze 250°C po godzinie ekspozycji na wodór

Również dla cienkich warstw wygrzewanych w temperaturze 300°C, temperatura pracy 200°C nie była optymalna i wartości SR były większe od 2 jedynie dla warstwy zawierającej 56% at. Cu. Natomiast wzrost temperatury pracy do 250°C i 300°C znacznie polepszył odpowiedzi czujnikowe. W przypadku wszystkich warstw (CuTi)Ox o zawartości miedzi większej niż 40% at. odpowiedzi czujnikowe były większe niż 4, a najwyższe odpowiedzi czujnikowe wynosiły ponad 11

(rys. 5.10). Pomiary odpowiedzi czujnikowej wykonywane były bez zastosowania dodatkowego katalizatora w postaci np. Pt lub Pd. Dokładne wartości odpowiedzi czujnikowych po wygrzewaniu cienkich warstw na bazie tlenków miedzi i tytanu w temperaturze 300°C zestawiono w tabeli 5.3



Rys. 5.10. Zestawienie odpowiedzi czujnikowych cienkich warstw na bazie tlenków miedzi i tytanu na wodór o różnych koncentracjach po wygrzewaniu w temperaturze 300°C

W przypadku warstw zawierających ponad 40% at. Cu w temperaturach pomiarowych 250 i 300°C zaobserwowano, że odpowiedzi czujnikowe malały, kiedy koncentracja wodoru rosła. W temperaturze pomiarowej 250°C dla mieszanin (CuTi)Ox powodem mógł być znaczny dryft linii bazowej. Na rysunku 5.11 pokazano wyniki pomiarów odpowiedzi czujnikowych warstwy (Cu_{0.56}Ti_{0,44})Ox po wygrzewaniu w 300°C przy temperaturze pomiarowej 250°C, a w tabeli 5.4 podano wartości rezystancji i odpowiedzi czujnikowe policzone zgodnie ze wzorem (1.1). Dodatkowo w przypadku koncentracji wodoru wynoszącej 1000 ppm zaobserwowano, że wpuszczając wodór do komory pomiarowej, rezystancja warstwy początkowo rosła, a następnie po około 20 minutach malała.

Tabela. 5.3. Zestawienie odpowiedzi czujnikowych cienkich warstw na bazie tlenków mied	lzi
i tytanu po wygrzewaniu w temperaturze 300°C po godzinie ekspozycji na wodór	

Koncentracia	Odpowiedzi czujnikowe SR cienkich warstw o składzie pierwiastkowym (% at. Cu) po wygrzewaniu w temperaturze 300°C						
wodoru (ppm)	0	41	56	77	100		
		mierzony	ch w temperatu	rze 200°C			
100	1,16	1,85	2,06	2,57	1,52		
200	1,22	1,70	2,01	1,75	1,43		
500	1,30	1,72	2,12	1,92	1,43		
1000	1,37	1,75	2,20	2,00	1,47		
Koncentracja wodoru (ppm)		mierzonyc	ch w temperatu	ırze 250°C			
100	1,59	6,59	9,01	4,95	4,11		
200	1,57	5,32	6,72	4,40	3,62		
500	1,80	5,32	6,60	4,72	3,53		
1000	2,03	5,10	6,26	4,53	3,14		
Koncentracja wodoru (ppm)	mierzonych w temperaturze 300°C						
100	2,04	10,31	11,02	7,64	9,40		
200	2,17	9,49	11,25	6,75	7,23		
500	2,40	8,52	10,35	6,30	6,36		
1000	2,70	8,03	9,36	5,50	4,92		



Rys. 5.11. Cykl zmian rezystancji w atmosferze powietrza i wodoru warstwy (Cu_{0,56}Ti_{0,44})Ox po wygrzewaniu w 300°C przy temperaturze pomiarowej 250°C z zaznaczonym dryftem linii bazowej

Koncentracja Rezystancja w wodorze (kΩ)		Rezystancja w powietrzu (kΩ)	Odpowiedź czujnikowa (j. wzgl.)
100 ppm	133,2	14,7	9,01
200 ppm	145,4	21,6	6,72
500 ppm	162,0	24,6	6,60
1000 ppm	178,3	28,5	6,26

Tabela 5.4. Zestawienie wartości rezystancji w wodorze i powietrzu oraz odpowiedzi czujnikowych warstw (Cu_{0,56}Ti_{0,44})Ox po wygrzewaniu w 300°C przy temperaturze pomiarowej 250°C

Pomiar zmian rezystancji wywołanych ekspozycją na wodór przez godzinę pozwolił porównać odpowiedzi warstw o różnym składzie materiałowym oraz wygrzewanych w różnych temperaturach, a także wyznaczyć optymalną temperaturę pracy czujnika. Kinetyka zmian rezystancji warstw w czasie 1 godziny pomiarowej była również potrzebna do określenia mechanizmu reakcji czujnikowej.

Jednak ze względu na spadek wartości SR wraz ze wzrostem koncentracji wodoru w atmosferze pomiarowej oraz biorąc pod uwagę relatywnie duże odpowiedzi czujnikowe, postanowiono wyznaczyć zmianę rezystancji po 3 minutach ekspozycji na wodór, co odpowiadało czasowi, który był potrzebny do gwałtownego wzrostu rezystancji warstw. W przypadku pomiarów wykonywanych w temperaturze 200°C praktycznie wszystkie odpowiedzi wynosiły około 1, czyli tak naprawdę czas był za krótki, aby otrzymać odpowiedź czujnikową. Jak pokazano na rys. 5.4÷5.5 w temperaturze pomiarowej 200°C wzrost rezystancji był powolny i jednostajny. Natomiast w przypadku wyższych temperatur pomiarowych wzrost rezystancji był bardziej gwałtowny na początku pomiaru, (w czasie kilku - kilkunastu pierwszych minut przepływu wodoru przez komorę), co skutkuje stosunkowo dużymi odpowiedziami nawet po 3 minutach pomiaru. Wyniki pokazano na rysunku 5.12 i 5.13.



Rys. 5.12. Zestawienie odpowiedzi czujnikowych cienkich warstw na bazie tlenków miedzi i tytanu na wodór o różnych koncentracjach po 3 minutach pomiarowych w temperaturze 200°C

W przypadku warstw wygrzewanych w temperaturze 250°C i mierzonych w temperaturze 250°C skład pierwiastkowy różnicował wartości odpowiedzi czujnikowych. Czas 3 minut był za krótki, aby warstwy referencyjne TiO_x i Cu_xO odpowiadały w sposób znaczący. W przypadku warstw zawierających 41 i 77% at. Cu odpowiedzi wynosiły około 1,4, a zmiany wynikające ze zmiany

koncentracji były niewielkie. Natomiast po 3 minutach pomiarowych rezystancja cienkiej warstwy (Cu_{0,56}Ti_{0,44})Ox podwoiła się, a w przypadku koncentracji 1000 ppm odpowiedź czujnikowa wyniosła 2,77 (Tab. 5.5).



Rys. 5.13. Zestawienie odpowiedzi czujnikowych cienkich warstw na bazie tlenków miedzi i tytanu na wodór o różnych koncentracjach po 3 minutach wygrzewanych w temperaturze 250°C

Tabela. 5.5. Zestawienie odpowiedzi czujnikowych cienkich warstw na bazie tlenków miedzi i tytanu po wygrzewaniu w temperaturze 250°C w temperaturze pracy 250°C po 3 minutach pomiarowych

Koncentracja	Odpowiedzi czujnikowe SR cienkich warstw o składzie pierwiastkowym (% at. Cu) po 3 minutach pomiaru po wygrzewaniu w 250°C						
wodoru (ppm)	0	41	56	77	100		
	mierzonych w temperaturze 250°C						
100	1,02	1,41	2,27	1,36	1,02		
200	1,04	1,39	2,16	1,39	1,02		
500	1,06	1,43	2,41	1,41	1,02		
1000	1,18	1,44	2,77	1,36	1,03		

W przypadku warstwy TiO_x nawet po wygrzewaniu w temperaturze 300°C i pomiarze w temperaturach 250 i 300°C po 3 minutach nie obserwowano odpowiedzi czujnikowych, co zobrazowano na rys. 5.14a i b. W przypadku warstwy referencyjnej Cu_xO odpowiedzi czujnikowe były większe niż dla TiO_x jednak nie przekraczały wartości 1,70 w temperaturze pomiarowej 250°C i 3,75 w temperaturze pomiarowej 300°C. Natomiast odpowiedzi czujnikowe po 3 minutach pomiaru były znacznie większe dla mieszanin tlenków zawierających ponad 40% at. Cu. Również odpowiedzi czujnikowe rosły wraz ze wzrostem koncentracji wodoru. W temperaturze 250°C wartości SR zmieniały się od około 2 do 3 dla warstw (Cu_{0,41}Ti_{0,59})Ox i (Cu_{0,77}Ti_{0,23})Ox. Natomiast dla warstwy zawierającej około 50% Cu otrzymano najbardziej znaczące odpowiedzi tj. w okolicach 4. Podobne zależności obserwowano w temperaturze pomiarowej 300°C. Należy zwrócić uwagę, że również w tej temperaturze pomiarowej odpowiedzi dla mieszanin (CuTi)Ox były znacząco większe niż dla warstw referencyjnych. Dla warstwy (Cu_{0,56}Ti_{0,44})Ox otrzymano najwyższą odpowiedź czujnikową wynosząca 7,44. Dokładne wartości SR dla warstw wygrzewanych w temperaturze 300°C po 3 minutach pomiarowe tabeli 5.6.



Rys 5.14. Zestawienie odpowiedzi czujnikowych cienkich warstw na bazie tlenków miedzi i tytanu na wodór o różnych koncentracjach po 3 minutach wygrzewanych w temperaturze 300°C

Tabela. 5.6. Zestawienie odpowiedzi czujnikowych cienkich warstw na bazie tlenków miedzi i tytanu po wygrzewaniu w temperaturze 300°C po 3 minutach pomiarowych

Koncentracja	Odpowiedzi czujnikowe SR cienkich warstw o składzie pierwiastkowym (% at. Cu) po 3 minutach pomiaru po wygrzewaniu w 300°C					
wodoru (ppm)	0	41	56	77	100	
		mierzonych	w temperatur	ze 250°C		
100	1,04	2,54	3,63	2,48	1,68	
200	1,05	2,58	3,58	2,15	1,56	
500	1,08	2,76	3,97	2,30	1,60	
1000	1,09	3,09	4,25	2,48	1,64	
Koncentracja wodoru (ppm)	mierzonych w temperaturze 300°C					
100	1,12	4,11	4,68	3,96	2,80	
200	1,14	5,01	5,70	3,74	2,71	
500	1,20	5,44	6,42	4,25	3,14	
1000	1,29	6,03	7,44	5,00	3,71	

Dla warstw TiO_x, (CuTi)Ox oraz Cu_xO po 3 minutach pomiarowych określono również czułość, a wyniki zestawiono na rysunku 5.15. Czułość obliczona została jako współczynnik kierunkowy odpowiedzi czujnika względem koncentracji wodoru i wyraża różnicę pomiędzy odpowiedziami SR w zależności od koncentracji wodoru. Niezależnie od mierzonej koncentracji wodoru czułość warstwy TiO_x oraz (Cu_{0,23}Ti_{0,77})Ox wynosiła około 10⁻⁵ (j.wzgl/ppm H₂). Tak małe wartości czułości wynikały z faktu niewielkich odpowiedzi czujnikowych liczonych po 3 minutach pomiarowych. Podobną czułość wykazywały pozostałe warstwy po wygrzewaniu w temperaturze 200°C oraz niezależnie od temperatury wygrzewania mieszaniny mierzone w temperaturze 200°C. Dla kilku warstw czułość była ujemna, co najprawdopodobniej było spowodowane dryftem linii bazowej. Największe czułości wykazywały warstwy mierzone w temperaturze 300°C. Ze wszystkich warstw najbardziej czuła na wodór była (Cu_{0,56}Ti_{0,44})Ox, dla której czułość wynosiła 2,76 \cdot 10⁻³ (j. wzgl./ppm H₂). Dla warstw zawierających 41% at., 77% at. oraz dla Cu_xO czułość wynosiła odpowiednio 1,83 \cdot 10⁻³, 1,31 \cdot 10⁻³, 1,110⁻³.



Rys. 5.15. Czułość cienkich warstw na wodór wyznaczona po 3 minutach pomiarowych dla warstw: a) TiO_x, b) (Cu_{0,23}Ti_{0,77})Ox, c) (Cu_{0,41}Ti_{0,59})Ox, d) (Cu_{0,56}Ti_{0,44})Ox, e) (Cu_{0,77}Ti_{0,23})Ox, f) Cu_xO

W literaturze przedmiotu dotyczącej heterostruktur na bazie (CuTi)Ox brakuje pomiarów czułości na wodór. Większość prac przedstawia jedynie odpowiedzi czujnikowe.

Warstwa zawierająca 56% at. Cu po wygrzewaniu w temperaturze 300°C różni się morfologia powierzchni oraz strukturą krystaliczną od warstwy np. z 77% at. Cu. Jak zostało pokazane na rys. 4.1d na jej powierzchni obecne są nanodruty, które zwiększają ilość centrów aktywnych, bioracych udział w detekcji wodoru. Dodatkowo jak pokazano na rys. 4.9 jest to jedyna warstwa (CuTi)Ox składająca się tylko z mieszaniny CuO i TiO₂, czyli z tlenków o najwyższych stopniach utleniania Cu i Ti. Tlenki te mogą być redukowane przez wodór, co może wpływać na mechanizm jego detekcji. W celu opracowania mechanizmu odpowiedzi czujnikowej cienkich warstw na bazie tlenków miedzi i tytanu na wodór, za pomocą metody XPS określano in situ wpływ wodoru na stopnie utlenienia Cu oraz Ti. Pomiary wykonano w Instytucie Fizyki Doświadczalnej na Uniwersytecie Wrocławskim oraz podczas wyjazdów do Brandenburg University of Technology w Cottbus w ramach wymiany akademickiej z programu NAWA". Badaniu poddano warstwy TiO_x, (Cu_{0.56}Ti_{0.44})Ox, (Cu_{0.77}Ti_{0.23})Ox oraz Cu_xO po wygrzewaniu w temperaturze 200°C. Aby odwzorować warunki pomiarów czujnikowych, w komorze preparacyjnej XPS cienkie warstwy podgrzane były do temperatury 200°C, a ekspozycja na wodór trwała 15 min oraz kolejne 45 min, po każdym kroku wykonano pomiar XPS. Ciśnienie w komorze preparacyjnej w momencie ekspozycji warstw na wodór wynosiło około 10⁻⁵ mbara.

Na powierzchni warstwy TiO_x po wygrzewaniu w temperaturze 200°C znajdował się dwutlenek tytanu. Po 15 minutach interakcji z wodorem tytan nie zmienił swojego stopnia utlenienia (rys. 5.16 i Tabela 5.7). Natomiast po 60 min ekspozycji na wodór można było wyróżnić piki pochodzące od TiO₂ oraz Ti₂O₃. W skanie wysokorozdzielczym obszaru Ti2p wyróżniono 4 piki pochodzące od dubletu Ti⁴⁺ przy energii wiązania 464,1 eV, 458,5 eV oraz od dubletu Ti³⁺o energiach wiązania 462,8 eV i 457,2 eV [174]. Na podstawie pól powierzchni pod pikami Ti2p_{3/2} pochodzącymi od Ti⁴⁺ i Ti³⁺ oszacowano, że dwutlenku tytanu było ok. 88%, a Ti₂O₃ około 12%.



Rys. 5.16. Widmo XPS stanów elektronowych Ti2p cienkiej warstwy TiO_x po wygrzewaniu w temperaturze 200°C oraz po wodorowaniu przez 15 oraz 60 min

Tabela 5.7. Zestawienie energii wiązania, przy której występowały stany elektronowe Ti2p dla cienkiej warstwy TiO_x po wygrzewaniu w temperaturze 200°C i po wodorowaniu przez 15 i 60 min

Warstwo	Położenie piku	ı Ti ⁴⁺ (eV)	Położenie piku Ti ³⁺ (eV)		
vv al Stwa	Ti2p3/2	Ti2p1/2	Ti2p _{3/2}	Ti2p1/2	
wygrzewana w temperaturze 200°C	458,3	464,0	-	-	
po 15 min H ₂	458,3	463,9	-	-	
po 60 min H ₂	458,7	464,4	457,2	462,8	

Jak pokazano wcześniej na rys. 4.15 na powierzchni cienkich warstw Cu_xO oraz (CuTi)Ox po wygrzewaniu w temperaturze 200°C występował tlenek miedzi(II). Analiza stanów elektronowych Cu2p oraz linii emisyjnych CuLMM warstw zawierających ponad 50% at. miedzi została pokazana na rys. 5.17 oraz w tabeli 5.8. Procedura dekonwolucji regionu Cu2p oraz analiza zmodyfikowanego parametru Augera była analogiczna do tej opisanej w rozdziale 4.3. W przypadku cienkiej warstwy Cu_xO oraz mieszaniny (Cu_{0.56}Ti_{0.44})Ox już po 15 minutach ekspozycji na wodór CuO zostało całkowicie zredukowane do Cu₂O, o czym świadczy pozycja stanu Cu2p przy energii wiązania wynoszącej około 932,2 eV oraz zmodyfikowanym parametrze Augera wynoszącym mniej niż 1850 eV. Natomiast w przypadku warstwy (Cu_{0.77}Ti_{0.23})Ox redukcja trwała dłużej. Po 15 min ekspozycji na wodór na powierzchni warstwy obecne było około 21% Cu₂O oraz 79% CuO (rys. 5.17b), a dopiero po 60 minutach jedynym tlenkiem był Cu₂O.



Rys. 5.17. Widma XPS pochodzące od regionów emisji a-c) fotoelektronów Cu2p oraz d-f) przejść Augera CuLMM dla cienkich warstw zawierających ponad 50% at. Cu po wygrzewaniu w temperaturze 200°C

Tabela 5.8. Zestawienie położenia pików Cu2p pochodzących od Cu⁺, Cu²⁺, wartości zmodyfikowanego parametru Augera oraz oszacowana zawartość Cu₂O w mieszaninie Cu₂O+CuO występującej na powierzchni cienkich warstw zawierających ponad 50% at. Cu po wygrzewaniu w temperaturze 200°C po 15 i 60 min ekspozycji na wodór

Warstwa		Położenie piku Cu ²⁺ (eV)	Położenie piku Cu+ (eV)	Zmodyfikowany parametr	Procentowy udział Cu2O w mieszaninie
		Cu2p _{3/2}	Cu2p _{3/2}	Augera (eV)	tlenków miedzi na powierzchni
	po 15 min H_2	-	932,6	1849,2	100%
(Cu _{0,56} 11 _{0,44})OX	po 60 min H ₂	-	932,5	1849,1	100%
(Cu _{0,77} Ti _{0,23})Ox	po 15 min H_2	933,5	932,3	1850,7	21%
	po 60 min H ₂	-	932,2	1849,4	100%
Cu O	po 15 min H_2	-	932,5	1849,1	100%
Cu _x O	po 60 min H ₂	-	932,3	1849,1	100%

Na podstawie literatury oraz przeprowadzonych eksperymentów spróbowano opracować hipotetyczny model odpowiedzi czujnikowej mieszanin cienkich warstw na bazie tlenków miedzi i tytanu. Badania przeprowadzano przy temperaturach pomiarowych wynoszących od 200°C do 300°C, więc jak pokazał Barsan [65] w tym zakresie temperatur dominuje chemisorpcja jonów tlenu w postaci:

$$O_{2(gaz)} + e^- \leftrightarrow O_2^- \tag{1.3}$$

$$O_{2(gaz)} + 2e^{-} \leftrightarrow 2O^{-} \tag{1.4}$$

Cienkie warstwy (CuTi)Ox wykazują sumarycznie dziurowy typ przewodnictwa elektrycznego, zatem w wyniku adsorpcji tlenu na powierzchni w warstwach tworzy się obszar akumulacji.

W wyniku reakcji wodoru z jonami tlenu zaadsorbowanymi na powierzchni (CuTi)Ox powstają wolne elektrony. Elektrony te powodują zmniejszenie obszaru akumulacji i wzrost rezystancji [196]:

$$H_{2(g)} + O^{-}_{(ads)} \rightarrow H_2O_{(g)} + e^{-}$$
 (2.1)

Spośród mieszanin Cu i Ti najlepszymi właściwościami czujnikowymi charakteryzowała się warstwa (Cu_{0.56}Ti_{0.44})Ox. Powodów, dla których odpowiedzi na wodór tej warstwy były większe niż cienkich warstw (Cu_{0.41}Ti_{0.59})Ox i (Cu_{0.77}Ti_{0.23})Ox mogło być kilka. Po pierwsze, jak pokazano na rys. 4.1d powierzchnia warstwy zawierającej 56% at. Cu miała największą chropowatość, a po wygrzewaniu w temperaturze 300°C pojawiły się pojedyncze nanodruty. Taka morfologia skutkuje największą powierzchnią aktywną z największą ilością centrów adsorpcji wodoru. Dodatkowo jak wynika z zależności Arrheniusa, energia aktywacji dla tej warstwy była mniejsza niż dla warstwy zawierającej 41% at. Cu oraz zbliżona do energii aktywacji warstwy z 77% at. Cu (rys. 4.27). Podobnie wyglądały zależności rezystancji w powietrzu w temperaturze pomiarowej 300°C (rys. 5.5a, b, c), tzn. rezystancja cienkiej warstwy (Cu_{0.56}Ti_{0.44})Ox była mniejsza niż dla warstwy zawierającej 41% at. Cu oraz była tego samego rzędu co rezystancja (Cu_{0.77}Ti_{0.23})Ox. Warto zaznaczyć, że zgodnie z modelem Hubnera [85], tlenki o dziurowym typie przewodnictwa powinny stale wykazywać dużo mniejsze odpowiedzi czujnikowe niż tlenki o elektronowym typie przewodnictwa. Jednak porównując między sobą odpowiedzi czujnikowe warstw referencyjnych można zaobserwować przeciwne zależności, zwłaszcza po wygrzewaniu w temperaturach 200°C oraz 300°C (rys 5.4a i 5.5d). Powodem mogła być mniejsza powierzchnia aktywna warstw TiO_x (rys. 4.1a) oraz gęściej ułożone ziarna. Dodatkowo warstwa TiO_x po naniesieniu była amorficzna z niewielka ilościa krystalicznych TiO (rys. 4.3a), a temperatura wygrzewania 300°C była dużo mniejsza niż zazwyczaj stosowana do krystalizacji anatazu. Może wpływać to na stopień krystalizacji warstwy TiO_x, a tym samym na właściwości czujnikowe (rys. $4.4 \div 4.6$).

Jak wynika z pomiarów XPS w atmosferze wodoru gaz ten redukuje zarówno tlenki miedzi (rys. 5.17) jak i tlenki tytanu (rys. 5.16). Już po 15 minutach interakcji wodoru z powierzchnią cienkiej warstwy (Cu_{0.56}Ti_{0.44})Ox oraz Cu_xO, tlenek miedzi(II) został całkowicie zredukowany do tlenku miedzi(I) (rys. 5.17a, c). Rezystancja Cu₂O jest większa niż rezystancja CuO, dlatego odpowiedź czujnikowa wynika z co najmniej dwóch zjawisk. Po pierwsze z reakcji adsorbowanego wodoru z jonami tlenu równanie (2.1) i redukcji obszaru zubożonego oraz po drugie z redukcji zachodzącej według równania:

$$2H^{+}_{(ads)} + 2CuO_{(s)} \rightarrow Cu_2O_{(s)} + H_2O_{(gaz)}$$
 (2.4)

142

Dodatkowo, jak pokazały badania XPS, redukcja CuO do Cu₂O zachodzi wolniej dla (Cu_{0,77}Ti_{0,23})Ox (rys. 5.17b) niż dla (Cu_{0,56}Ti_{0,44})Ox (rys. 5.17a), co może być przyczyną gorszej odpowiedzi warstwy z 77% at. Cu. Dla żadnej próbki w widmie XPS nie zaobserwowano pików w pozycjach potwierdzających redukcję CuO do metalicznej miedzi, czego powodem mogła być większa niż w przypadku reakcji (2.4) energia aktywacji [58, 387]. Pomiary XPS w atmosferze wodoru wykonano również w temperaturze 300°C dla cienkiej warstwy (Cu_{0,41}Ti_{0,59})Ox co zostało pokazane na rys. 5.18. Zarówno po 15 jak i po 60 min oddziaływania wodoru z powierzchnią warstwy, zmodyfikowany parametr Augera wynosił około 1849 eV co oznacza, że CuO zostało zredukowane do Cu₂O. Temperatura pomiarowa 300°C jest zbyt niska, aby zachodziła redukcja CuO do Cu.



Rys. 5.18. Widma XPS pochodzące od regionów emisji: a) fotoelektronów Cu2p oraz b) przejść Augera Cu LMM dla cienkiej warstwy zawierającej ponad 41% at. Cu po wygrzewaniu w temperaturze 300°C

Jak pokazano na rys. 5.6 w temperaturze pomiarowej 300°C w pierwszym etapie rezystancja cienkich warstw mieszanin (CuTi)Ox oraz Cu_xO rosła, a po kilku minutach wpuszczania wodoru do komory roboczej malała. W literaturze nie ma jednoznacznego wytłumaczenia tego zjawiska, jednak w przypadku warstw na bazie NiO i TiO₂ [288, 289] przy dużych koncentracjach (4000 ppm) obserwuje się podobne zachowanie (rys. 5.19).


Rys. 5.19. Krzywa odpowiedzi czujnikowej dwuwarstwy TiO₂/NiO pokazująca zmianę typu odpowiedzi na wodór o koncentracji powyżej 4000 ppm [288]

Efekty, które mogą przyczyniać się do zmniejszenia rezystancji to:

- w wyniku reakcji (2.1) oraz (2.4) na powierzchni tworzy się woda ograniczając proces adsorpcji wodoru na centrach aktywnych;
- fakt zmniejszenia się rezystancji jest silnie związany z ilością powierzchniowych wiązań tlenowych. Gdy ilość elektronów powstałych z zerwanych wiązań tlenowych przekracza limit dziur w zakresie długości Debye'a, zmienia się typ odpowiedzi czujnikowej materiału (wieloskładnikowego) [289];
- w temperaturze pomiarowej 300°C kinetyka adsorpcji oraz desorpcji ustala się dopiero po czasie kilkunastu minut i po tym czasie przeważa zjawisko desorpcji [77, 92].

Podsumowując, można stwierdzić, że cienkie warstwy mieszanin tlenków miedzi i tytanu wykazują właściwości wodoroczułe. Odpowiedzi czujnikowe warstw mieszanin zawierających 41% at., 56% at. oraz 77% at. Cu były większe niż dla warstw referencyjnych składających się z tlenków tylko jednego metalu – Cu_xO lub TiO_x (rys. 5.7). Odpowiedzi czujnikowe rosły wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania poprocesowego oraz temperatury pomiarowej (rys. 5.7). Przy najwyższych temperaturach w obecności wodoru rezystancja stabilizowała się. Dla temperatury pomiarowej 300°C, zwłaszcza przy koncentracjach większych niż 500 ppm, zaobserwowano początkowo wzrost rezystancji, a następnie zmniejszanie się rezystancji w obecności wodoru (rys. 5.5). Zjawisko choć znane, nie zostało jeszcze wyjaśnione. Odpowiedzi czujnikowe warstwy zawierającej 56% at. Cu obliczone po 3 minutach ekspozycji na 1000 ppm wodoru wynosiły ponad 7. Biorąc pod uwagę niewielką ilość badań poświęconych właściwościom czujnikowym materiałów na bazie tlenków miedzi i tytanu, innowacyjne wyniki badań przedstawione w ramach niniejszej pracy pokazują, że jest to temat warty uwagi.

6. PODSUMOWANIE

Niniejsza praca dotyczyła analizy odpowiedzi czujnikowej na wodór cienkich warstw mieszanin tlenków miedzi i tytanu (CuTi)Ox. W przygotowanej rozprawie zrealizowano wszystkie cele postawione w rozdziale Wstęp i cel pracy, a mianowicie:

- wytworzono materiał czuły na wodór,
- materiał ten składał się z mieszaniny tlenków miedzi i tytanu (CuTi)Ox,
- parametry czujnikowe (CuTi)Ox były korzystniejsze niż dla cienkich warstw referencyjnych tlenków miedzi lub tlenków tytanu,
- odpowiedzi czujnikowe (CuTi)Ox były kilkukrotnie większe od tych podanych w literaturze przedmiotu.

W pierwszej kolejności wytworzono półprzewodnikowe cienkie warstwy (CuTi)Ox w postaci mieszanin tlenków miedzi i tytanu, które charakteryzowały się dziurowym typem przewodnictwa elektrycznego. Następnie zastosowano wygrzewanie poprocesowe i określono zależności między składem materiałowym, mikrostrukturą i zdolnością detekcji wodoru wytworzonych warstw. Analiza otrzymanych wyników umożliwiła opracowanie mechanizmu odpowiedzi czujnikowej cienkich warstw na bazie (CuTi)Ox na wodór oraz określenie czynników umożliwiających zwiększenie czułości wybranych innowacyjnych mieszanin (CuTi)Ox o dziurowym typie przewodnictwa.

Jak wynika z przeglądu literaturowego tlenki metali są często badane jako materiał czujnikowy do zastosowania w detekcji toksycznych lub niebezpiecznych gazów jak np. wodór. Największe znaczenie spośród różnych tlenków mają SnO₂ i ZnO, które są półprzewodnikami o elektronowym typie przewodnictwa elektrycznego. Tlenki typu n wykazują zazwyczaj znacznie większe odpowiedzi czujnikowe niż tlenki o dziurowym typie przewodnictwa, co spowodowane jest różnicą w sposobie przewodzenia. Pomimo tej niekorzystnej właściwości tlenków typu p, mogą one sprawdzić się jako czujniki specyficznych gazów ze względu na ich inne właściwości np. katalizowanie utleniania niektórych związków organicznych. Dodatkowo mogą wykazywać krótszy czas powrotu lub mniejszą zależność parametrów pracy od wilgotności.

W niniejszej pracy wytworzono mieszaniny tlenków miedzi i tytanu, które wykazywały odpowiedź czujnikową typu p, co oznacza wzrost rezystancji czujnika w obecności gazu redukującego. Jednak ze względu na bardziej złożony mechanizm odpowiedzi możliwe było uzyskanie zwiększonych zmian rezystancji w mieszaninach tlenków miedzi i tytanu w porównaniu do warstw tlenków miedzi. Do wytworzenia mieszanin wybrano tlenki Cu i Ti ze względu na m.in. ich łatwą dostępność oraz niską cenę. Prezentowane badania od prac innych autorów odróżnia to, że:

- badania właściwości czujnikowych dotyczyły struktur (CuTi)Ox (są tylko nieliczne publikacje w literaturze przedmiotu),
- wytworzono mieszaniny tlenków techniką fizycznego osadzania z fazy gazowej (rozpylaniem magnetronowym),
- zbadano szeroki zakres składu pierwiastkowego mieszaniny (CuTi)Ox (zawierającej od około 20% do 80% at. Cu),
- badano odpowiedzi czujnikowe warstw bez zastosowania dodatkowego katalizatora.

Prace eksperymentalne przeprowadzone zostały w Zespole Technologii Cienkowarstwowych na Wydziale Elektroniki, Fotoniki i Mikrosystemów Politechniki Wrocławskiej. Dzięki jednoczesnemu rozpylaniu magnetronowemu z dwóch targetów Ti oraz jednego targetu Cu w warunkach deficytu tlenu otrzymano cienkie warstwy o ilości miedzi w mieszaninach wynoszącym 23, 41, 56 i 77% at. Warstwy wygrzano poprocesowo w temperaturach: 200°C, 250°C oraz 300°C. Dokładne parametry procesu rozpylania magnetronowego ustalone zostały na podstawie procesów testowych oraz wieloletnich prac doświadczalnych Zespołu. Natomiast temperatury wygrzewania dobrane zostały na podstawie literatury oraz wcześniejszych prac Zespołu tak, aby obserwować stopniowe utlenianie Cu do Cu₂O i następnie do CuO oraz TiO do TiO₂.

Na podstawie analizy obrazów SEM (rozdz. 4) przedstawiono wpływ składu materiałowego oraz wygrzewania poprocesowego na morfologię cienkich warstw. Po wygrzewaniu struktura cienkich warstw mieszanin zawierających od 41 do 77% at. Cu zmieniła się w ich objętości tzn. bliżej podłoża warstwy składały się z gęsto upakowanych włóknistych ziaren, natomiast bliżej powierzchni pojawiła się struktura złożona z kulistych ziaren (rys. 4.1). Po wygrzewaniu w temperaturze 300°C na powierzchni cienkiej warstwy zawierającej 56% at. Cu oraz Cu_xO zaczęły formować się nanodruty (rys. 4.1d, f).

Z kolei na podstawie dyfraktogramów (rys. 4.3a, 4.4÷4.6) określono wpływ wygrzewania na mikrostrukturę cienkich warstw. Mieszaniny (CuTi)Ox były warstwami zbudowanymi z nanokrystalitów o wymiarach poniżej 20 nm (tab. 4.1÷4.4). Zaobserwowano również następujące zależności:

- anataz krystalizował w niższej temperaturze w warstwie zawierającej 23% at. Cu niż w warstwie referencyjnej TiO_x, (rys. 4.7b, 4.9, tab. 4.2 i 4.3),
- utlenianie miedzi zachodziło według schematu $Cu \rightarrow Cu_2O \rightarrow CuO$ (rys. 4.9),
- nie zaobserwowano utworzenia związków międzymetalicznych typu Cu₂Ti₄O (rys. 4.3a, 4.4÷4.6).

Za pomocą metody XPS (rozdz. 4.3) stwierdzono, że powierzchnia warstwy TiO_x pokryta była dwutlenkiem tytanu, natomiast w przypadku warstw (CuTi)Ox oraz Cu_xO po naniesieniu na powierzchni pojawiła się mieszanina Cu₂O i CuO, a po wygrzewaniu ujawniono jedynie CuO.

Na podstawie pomiarów optycznych (rozdz. 4.4), pomiarów Seebecka (rozdz. 4.5) oraz pomiarów charakterystyk prądowo-napięciowych można stwierdzić, że:

- po wygrzewaniu warstwy zawierające ponad 50% at. miedzi były półprzezroczyste w zakresie widzialnych fal światła (rys. 4.17);
- optyczna przerwa energetyczna warstwy TiO_x wynosiła około 3 eV, natomiast w przypadku warstw zawierających najwięcej miedzi po wygrzewaniu w temperaturach 200 i 250°C Eg wynosiło około 2,3 eV, a po wygrzewaniu w temperaturze 300°C od 1,8 do 2,1 eV co potwierdza utlenienie Cu₂O do CuO (rys. 4.18, tab. 4.7);
- mieszaniny (CuTi)Ox po wygrzewaniu wykazywały dziurowy typ przewodnictwa elektrycznego, a nawet warstwa zawierająca 77% at. Cu charakteryzowała się silniejszym dziurowym typem przewodnictwa niż warstwa Cu_xO (rys. 4.21);
- wytworzone cienkie warstwy (CuTi)Ox były półprzewodnikami (rys. 4.24), które okazały się częściowo przezroczyste (rys. 4.17), co sprawia, że mogłyby być wykorzystane w transparentnej elektronice.

W rozdziale 5 przedstawiono wyniki badań właściwości czujnikowych cienkich warstw (CuTi)Ox na wodór o koncentracjach od 100 do 1000 ppm w temperaturze pomiarowej wynoszącej 200°C, 250°C oraz 300°C. Mieszaniny zawierające od 41 do 77% at. Cu wykazywały większe

odpowiedzi czujnikowe na wodór niż warstwy referencyjne Cu_xO i TiO_x (rys. 5.7, tab. $5.1\div5.3$). W temperaturze pomiarowej wynoszącej 300°C i po wygrzewaniu w tej samej temperaturze uzyskano największe odpowiedzi czujnikowe, a dla warstwy (Cu_{0,56}Ti_{0,44})Ox wartość odpowiedzi czujnikowej SR wynosiła nawet ponad 11 (tab. 5.3). Pomiary odpowiedzi czujnikowej wykonywano bez naniesionej warstwy katalizatora. W literaturze (tab. 2.7) najlepsze odpowiedzi czujnikowe struktur na bazie tlenków miedzi i tytanu wynosiły około 2. Największe zmiany rezystancji warstwy osiągały w czasie do 3 min od momentu ekspozycji na wodór (rys. 5.4 i 5.5). W tym przedziale czasu określono czułość warstw (CuTi)Ox. Największą odpowiedź czujnikową osiągnięto dla warstwy zawierającej 56% at. Cu w temperaturze pomiarowej 300°C i wyniosła ona ponad 7 (rys. 5.14b, tab. 5.6).

Jak pokazały badania przeprowadzone w komorze roboczej XPS, warstwy (CuTi)Ox redukują się pod wpływem interakcji z wodorem z różną szybkością zależną (rys. 5.17) od składu materiałowego i morfologii warstwy (rys. 3.3 i 4.1). Zatem mechanizm wykrywania wodoru przez warstwy mieszanin (CuTi)Ox związany jest nie tylko z desorpcją tlenu i wodoru, ale także z redukcją tlenków.

W niniejszej pracy przedstawiono potencjał cienkich warstw mieszanin tlenków miedzi i tytanu do zastosowania w czujnikach wodoru. Prace obejmowały podstawową charakteryzację warstw czujnikowych, np. określenie wpływu składu pierwiastkowego, morfologii, mikrostruktury na zdolność detekcji. Wyznaczono parametry czujnikowe warstw (CuTi)Ox tj. odpowiedź czujnikową, czas odpowiedzi i powrotu oraz czułość. Przeprowadzono pomiary w różnych temperaturach i przy różnych koncentracjach wodoru. Dotychczas przeprowadzone prace pozwoliły wyznaczyć kierunki dalszych badań nad możliwością zastosowania mieszanin tlenków miedzi i tytanu jako warstw gazoczułych. W ramach otrzymanego z Narodowego Centrum Nauki grantu PRELUDIUM pt. "Analiza właściwości innowacyjnych półprzezroczystych nanostruktur cienkowarstwowych o dziurowym typie przewodnictwa na bazie mieszanin tlenków miedzi i tytanu do zastosowania w czujnikach gazów 2024/53/N/ST7/01699" planuje się kontynuację badań i prac, które będą obejmowały dalszą charakteryzację parametrów czujnikowych mieszanin (CuTi)Ox. Dotychczasowe badania prowadzone były bez użycia katalizatora, który może w istotny sposób obniżyć temperaturę pracy, skrócić czas odpowiedzi oraz zwiększyć czułość. W ramach projektu planowane są pomiary z udziałem platyny oraz palladu jako katalizatora oraz jako domieszki do objętości warstwy. W celu określenia selektywności wykonane zostaną również pomiary odpowiedzi czujnikowych na inne gazy m.in. aceton, amoniak, etanol, tlenek wegla czy tlenki azotu. Pomiary przeprowadzane będą w suchym oraz wilgotnym powietrzu (w zakresie od RH 10 do RH 95). Dodatkowo planowane są badania AFM oraz XPS in-situ w atmosferze wodoru mające na celu uzupełnienie wiedzy na temat mechanizmów odpowiadających za uzyskanie odpowiedzi czujnikowej.

SPIS LITERATURY

- D. Nunes, A. Pimentel, A. Goncalves, S. Pereira, R. Branquinho, P. Barquinha, E. Fortunato, R. Martins, Metal oxide nanostructures for sensor applications, Semicond. Sci. Technol. 34 (2019). https://doi.org/10.1088/1361-6641/ab011e.
- [2] A. Rydosz, The use of copper oxide thin films in gas-sensing applications, Coatings. 8 (2018). https://doi.org/10.3390/coatings8120425.
- [3] K. Wetchakun, T. Samerjai, N. Tamaekong, C. Liewhiran, C. Siriwong, V. Kruefu, A. Wisitsoraat, A. Tuantranont, S. Phanichphant, Semiconducting metal oxides as sensors for environmentally hazardous gases, Sensors Actuators, B Chem. 160 (2011) 580–591. https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.08.032.
- [4] G. Eranna, B.C. Joshi, D.P. Runthala, R.P. Gupta, Oxide materials for development of integrated gas sensors - A comprehensive review, Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 29 (2004) 111–188. https://doi.org/10.1080/10408430490888977.
- [5] A. Rydosz, A. Czapla, CuO and CuO/TiO_{2-y} thin-film gas sensors of H₂ and NO₂, In Proceedings of the 2018 XV International Scientific Conference on Optoelectronic and Electronic Sensors (COE), Warsaw, Poland, 17–20 June 2018 (2018) 2016–2019.
- [6] A. Torrisi, G. Ceccio, A. Cannav, V. Lavrentiev, P. Hor, R. Yatskiv, J. Vaniš, J. Grym, L. Fišer, M. Hruška, Based on Li-Doped CuO – TiO₂ Films, Chemiresistors 9 (2021) 246.
- [7] N. Wang, W. Tao, X. Gong, L. Zhao, T. Wang, L. Zhao, F. Liu, X. Liu, P. Sun, G. Lu, Highly sensitive and selective NO₂ gas sensor fabricated from Cu₂O-CuO microflowers, Sensors Actuators, B Chem. 362 (2022) 131803.

https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.131803.

- [8] J.H. Bang, A. Mirzaei, M.S. Choi, S. Han, H.Y. Lee, S.S. Kim, H.W. Kim, Decoration of multi-walled carbon nanotubes with CuO/Cu₂O nanoparticles for selective sensing of H₂S gas, Sensors Actuators, B Chem. 344 (2021) 130176. https://doi.org/10.1016/ j.snb.2021.130176.
- [9] A. Ghosh, T. Schneller, R. Waser, S.B. Majumder, Understanding on the selective carbon monoxide sensing characteristics of copper oxide-zinc oxide composite thin films, Sensors Actuators B, Chem. 253 (2017) 685–696. https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.06.154.
- [10] D. Barreca, G. Carraro, E. Comini, A. Gasparotto, C. MacCato, C. Sada, G. Sberveglieri, E. Tondello, Novel synthesis and gas sensing performances of CuO-TiO₂ nanocomposites functionalized with Au nanoparticles, J. Phys. Chem. C. 115 (2011) 10510–10517. https://doi.org/10.1021/jp202449k.
- [11] T. Hübert, L. Boon-Brett, W. Buttner, Sensors for Safety and Process Control in Hydrogen Technologies, CRC Press, 2018. https://doi.org/10.1201/b19141.
- [12] P. Majewski, F. Salehi, K. Xing, Green hydrogen, AIMS Energy. 11 (2023) 878–895. https://doi.org/10.3934/ENERGY.2023042.
- [13] A.I. Osman, N. Mehta, A.M. Elgarahy, M. Hefny, A. Al-Hinai, A.H. Al-Muhtaseb, D.W. Rooney, Hydrogen production, storage, utilisation and environmental impacts:

a review, Springer International Publishing, 2022. https://doi.org/10.1007/s10311-021-01322-8.

- [14] R. Aversa, V. Petrescu, A. Apicella, I.T. Petrescu, The basic elements of life's, Am. J. Eng. Appl. Sci. 9 (2016) 1189–1197. https://doi.org/10.3844/ajeassp.2016.1189.1197.
- [15] A.A. Haidry, L. Xie, Z. Wang, Z. Li, Hydrogen sensing and adsorption kinetics on ordered mesoporous anatase TiO₂ surface, Appl. Surf. Sci. 500 (2020) 144219. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144219.
- [16] A. Züttel, Hydrogen storage methods, Naturwissenschaften. 91 (2004) 157–172. https://doi.org/10.1007/s00114-004-0516-x.
- [17] T. Hübert, L. Boon-Brett, G. Black, U. Banach, Hydrogen sensors A review, Sensors Actuators, B Chem. 157 (2011) 329–352. https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.04.070.
- [18] G. Korotcenkov, S. Do Han, J.R. Stetter, Review of electrochemical hydrogen sensors, Chem. Rev. 109 (2009) 1402–1433. https://doi.org/10.1021/cr800339k
- [19] A. Mirzaei, H.R. Yousefi, F. Falsafi, M. Bonyani, J.H. Lee, J.H. Kim, H.W. Kim, S.S. Kim, An overview on how Pd on resistive-based nanomaterial gas sensors can enhance response toward hydrogen gas, Int. J. Hydrogen Energy. 44 (2019) 20552–20571. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.180.
- [20] J.S. Lee, J.W. An, S. Bae, S.K. Lee, Review of Hydrogen Gas Sensors for Future Hydrogen Mobility Infrastructure, Appl. Sci. Converg. Technol. 31 (2022) 79–84. https://doi.org/10.5757/ASCT.2022.31.4.79.
- [21] A.K. Pathak, S. Verma, N. Sakda, C. Viphavakit, R. Chitaree, B.M.A. Rahman, Recent Advances in Optical Hydrogen Sensor including Use of Metal and Metal Alloys: A Review, Photonics. 10 (2023). https://doi.org/10.3390/photonics10020122.
- [22] H. Nazir, N. Muthuswamy, C. Louis, S. Jose, J. Prakash, M.E.M. Buan, C. Flox, S. Chavan, X. Shi, P. Kauranen, T. Kallio, G. Maia, K. Tammeveski, N. Lymperopoulos, E. Carcadea, E. Veziroglu, A. Iranzo, A. M. Kannan, Is the H₂ economy realizable in the foreseeable future? Part III: H₂ usage technologies, applications, and challenges and opportunities, Int. J. Hydrogen Energy. 45 (2020) 28217–28239. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.07.256.
- [23] Zielony wodór z OZE w Polsce. Wykorzystanie energetyki wiatrowej i PV do produkcji zielonego wodoru jako szansa na realizację założeń Polityki Klimatyczno-Energetycznej UE w Polsce. Raport 2021. Wrocław, 2021.
- [24] H. Nazir, C. Louis, S. Jose, J. Prakash, N. Muthuswamy, M.E.M. Buan, C. Flox, S. Chavan, X. Shi, P. Kauranen, T. Kallio, G. Maia, K. Tammeveski, N. Lymperopoulos, E. Carcadea, E. Veziroglu, A. Iranzo, A.M. Kannan, Is the H₂ economy realizable in the foreseeable future? Part I: H₂ production methods, Int. J. Hydrogen Energy. 45 (2020) 13777–13788. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.03.092.
- [25] T. Pisarkiewicz, Mikrosensory gazów, Uczelniane wydawnictwo naukowo-dydaktyczne, Kraków 2007.
- [26] K. Ramaiyan, L. Tsui, E.L. Brosha, C. Kreller, J.R. Stetter, T. Russ, W. Du, D. Peaslee, G. Hunter, J. Xu, D. Makel, F. Garzon, R. Mukundan, Recent Developments in Sensor Technologies for Enabling the Hydrogen Economy, ECS Sensors Plus. 2 (2023) 045601.

- [27] W. Shin, K. Imai, N. Izu, N. Murayama, Thermoelectric thick-film hydrogen gas sensor operating at room temperature, Japanese J. Appl. Physics, Part 2 Lett. 40 (2001) 1232– 1234. https://doi.org/10.1143/jjap.40.11232.
- [28] L. Wang, J. Song, Review Recent Progress in the Design of Chemical Hydrogen Sensors, J. Electrochem. Soc. (2024). https://doi.org/10.1149/1945-7111/ad1ec9.
- [29] L. Boon-Brett, J. Bousek, G. Black, P. Moretto, P. Castello, T. Hübert, U. Banach, Identifying performance gaps in hydrogen safety sensor technology for automotive and stationary applications, Int. J. Hydrogen Energy. 35 (2010) 373–384. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.10.064.
- [30] A. Abdalwareth, G. Flachenecker, M. Angelmahr, W. Schade, Optical fiber evanescent hydrogen sensor based on palladium nanoparticles coated Bragg gratings, Sensors and Actuators A: Physical. 361 (2023) 114594. https://doi.org/10.1016/j.sna.2023.114594.
- [31] G. Wang, J. Dai, M. Yang, Fiber-Optic Hydrogen Sensors: A Review, IEEE Sens. J. 21 (2021) 12706–12718. https://doi.org/10.1109/JSEN.2020.3029519.
- [32] M. Mazur, P. Kapuścik, W. Weichbrodt, J. Domaradzki, P. Mazur, M. Kot, J.I. Flege, WO₃ Thin-Film Optical Gas Sensors Based on Gasochromic Effect towards Low Hydrogen Concentrations, Materials (Basel). 16 (2023) 1–17. https://doi.org/10.3390/ma16103831.
- [33] W. Jakubik, M. Urbańczyk, E. Maciak, Detekcja wodoru z wykorzystaniem palladu oraz tlenku niklu w układzie sensorowym z akustyczną falą, Problemy eksploatacji 4 (2008) 73– 80.
- [34] G. Korotcenkov, Handbook of Gas Sensor Materials, Properties, Advantages and Shortcomings for Applications, Volume 1: Conventional Approaches, Springer, 2013
- [35] H₂Sense Hydrogen Sensor Data Base, 2015 https://netzwerke.bam.de/Netzwerke/Content/EN/Downloads/h2sensedatabase.pdf?__blob=publicationFile
- [36] M. Righettoni, A. Amann, S.E. Pratsinis, Breath analysis by nanostructured metal oxides as chemoresistive gas sensors, Mater. Today. 18 (2015) 163–171.
- [37] P.T. Moseley, Progress in the development of semiconducting metal oxide gas sensors: A review, Meas. Sci. Technol. 28 (2017). https://doi.org/10.1088/1361-6501/aa7443.
- [38] B.W.H. Brattain, J. Bardeen, Surface Properties of Germanium, Am. Teleph. Telegr. Co. 32 (1952) 1–41.
- [39] O. Lupan, D. Santos-Carballal, N. Ababii, N. Magariu, S. Hansen, A. Vahl, L. Zimoch, M. Hoppe, T. Pauporté, V. Galstyan, V. Sontea, L. Chow, F. Faupel, R. Adelung, N.H. De Leeuw, E. Comini, TiO₂/Cu₂O/CuO Multi-Nanolayers as Sensors for H₂ and Volatile Organic Compounds: An Experimental and Theoretical Investigation, ACS Appl. Mater. Interfaces. 13 (2021) 32363–32380. https://doi.org/10.1021/acsami.1c04379.
- [40] G. Neri, First fifty years of chemoresistive gas sensors, Chemosensors. 3 (2015) 1–20. https://doi.org/10.3390/chemosensors3010001.
- [41] V. Modafferi, G. Panzera, A. Donato, P.L. Antonucci, C. Cannilla, N. Donato, D. Spadaro, G. Neri, Highly sensitive ammonia resistive sensor based on electrospun V₂O₅ fibers, Sensors Actuators, B Chem. 163 (2012) 61–68. https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.01.007.

- [42] M. Stankova, X. Vilanova, J. Calderer, E. Llobet, J. Brezmes, I. Gràcia, C. Cané, X. Correig, Sensitivity and selectivity improvement of rf sputtered WO₃ microhotplate gas sensors, Sensors Actuators, B Chem. 113 (2006) 241–248. https://doi.org/10.1016/j.snb.2005.02.056.
- [43] H. Steinebach, S. Kannan, L. Rieth, F. Solzbacher, H₂ gas sensor performance of NiO at high temperatures in gas mixtures, Sensors Actuators, B Chem. 151 (2010) 162–168. https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.09.027.
- [44] C. Xu, J. Tamaki, N. Miura, N. Yamazoe, Grain size effects on gas sensitivity of porous SnO₂-based, Sensors Actuators B Chem 3 (1991) 147–155.
- [45] J. Xu, Q. Pan, Y. Shun, Z. Tian, Grain size control and gas sensing properties of ZnO gas sensor, Sensors Actuators, B Chem. 66 (2000) 277–279. https://doi.org/10.1016/S0925-4005(00)00381-6.
- [46] P. Horak, V. Bejsovec, J. Vacik, V. Lavrentiev, M. Vrnata, M. Kormunda, S. Danis, Thin copper oxide films prepared by ion beam sputtering with subsequent thermal oxidation: Application in chemiresistors, Appl. Surf. Sci. 389 (2016) 751–759. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.07.143.
- [47] O. Lupan, N. Ababii, A.K. Mishra, O. Gronenberg, A. Vahl, U. Schürmann, V. Duppel, H. Krüger, L. Chow, L. Kienle, F. Faupel, R. Adelung, N.H. De Leeuw, S. Hansen, Single CuO/Cu₂O/Cu Microwire Covered by a Nanowire Network as a Gas Sensor for the Detection of Battery Hazards, ACS Appl. Mater. Interfaces. 12 (2020) 42248–42263. https://doi.org/10.1021/acsami.0c09879.
- [48] D. Wojcieszak, A. Obstarczyk, E. Mańkowska, M. Mazur, D. Kaczmarek, K. Zakrzewska, P. Mazur, J. Domaradzki, Thermal oxidation impact on the optoelectronic and hydrogen sensing properties of p-type copper oxide thin films, Mater. Res. Bull. 147 (2022). https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2021.111646.
- [49] A.S. Zoolfakar, M.Z. Ahmad, R.A. Rani, J.Z. Ou, S. Balendhran, S. Zhuiykov, K. Latham, W. Wlodarski, K. Kalantar-Zadeh, Nanostructured copper oxides as ethanol vapour sensors, Sensors Actuators, B Chem. 185 (2013) 620–627. https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.05.042.
- [50] O. Krško, T. Plecenik, T. Roch, B. Grančič, L. Satrapinskyy, M. Truchlý,

P. Ďurina, M. Gregor, P. Kúš, A. Plecenik, Flexible highly sensitive hydrogen gas sensor based on a TiO₂ thin film on polyimide foil, Sensors and Actuators B: Chemical, 240 (2017) 1058-1065.

- [51] B. Lyson-Sypien, M. Radecka, M. Rekas, K. Swierczek, K. Michalow-Mauke, T. Graule, K. Zakrzewska, Grain-size-dependent gas-sensing properties of TiO₂ nanomaterials, Sensors Actuators, B Chem. 211 (2015) 67–76. https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.01.050.
- [52] X. Zhou, H. Zhang, Z. Wang, X. Xia, Y. Bao, K. Homewood, G. Shao, Z. Huang, Y. Gao, Improved hydrogen sensing of (004) oriented anatase TiO₂ thin films through post annealing, Int. J. Hydrogen Energy. 44 (2019) 20606–20615. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.06.052.

- [53] D. Zappa, V. Galstyan, N. Kaur, H.M.M. Munasinghe Arachchige, O. Sisman, E. Comini, Metal oxide - based heterostructures for gas sensors - A review, Anal. Chim. Acta. 1039 (2018) 1–23. https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.09.020.
- [54] M. Radecka, K. Zakrzewska, M. Rekas, SnO₂-TiO₂ solid solutions for gas sensors, Sensors Actuators, B Chem. 47 (1998) 194–204. https://doi.org/10.1016/S0925-4005(98)00023-9.
- [55] S. Bai, D. Li, D. Han, R. Luo, A. Chen, C.L. Chung, Preparation, characterization of WO₃-SnO₂ nanocomposites and their sensing properties for NO₂, Sensors Actuators, B Chem. 150 (2010) 749–755. https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.08.007.
- [56] N. Jayababu, M. Poloju, J. Shruthi, M.V.R. Reddy, Synthesis of ZnO/NiO nanocomposites for the rapid detection of ammonia at room temperature, Mater. Sci. Semicond. Process. 102 (2019) 104591. https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.104591.
- [57] D.H. Yoon, J.H. Yu, G.M. Choi, CO gas sensing properties of ZnO-CuO composite, Sensors Actuators, B Chem. 46 (1998) 15–23. https://doi.org/10.1016/S0925-4005(97)00317-1.
- [58] O. Lupan, V. Postica, N. Ababii, M. Hoppe, V. Cretu, I. Tiginyanu, V. Sontea, T. Pauporté, B. Viana, R. Adelung, Influence of CuO nanostructures morphology on hydrogen gas sensing performances, Microelectron. Eng. 164 (2016) 63–70. https://doi.org/10.1016/j.mee.2016.07.008.
- [59] H.J. Park, N.J. Choi, H. Kang, M.Y. Jung, J.W. Park, K.H. Park, D.S. Lee, A ppb-level formaldehyde gas sensor based on CuO nanocubes prepared using a polyol process, Sensors Actuators, B Chem. 203 (2014) 282–288. https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.06.118.
- [60] A. Szkudlarek, K. Kollbek, S. Klejna, A. Rydosz, Electronic sensitization of CuO thin films by Cr-doping for enhanced gas sensor response at low detection limit, Mater. Res. Express. 5 (2018). https://doi.org/10.1088/2053-1591/aae0d8.
- [61] S.T. Shishiyanu, T.S. Shishiyanu, O.I. Lupan, Novel NO₂ gas sensor based on cuprous oxide thin films, Sensors Actuators, B Chem. 113 (2006) 468–476. https://doi.org/10.1016/j.snb.2005.03.061.
- [62] O. Lupan, V. Cretu, V. Postica, N. Ababii, O. Polonskyi, V. Kaidas, F. Schütt, Y.K. Mishra, E. Monaico, I. Tiginyanu, V. Sontea, T. Strunskus, F. Faupel, R. Adelung, Enhanced ethanol vapour sensing performances of copper oxide nanocrystals with mixed phases, Sensors Actuators, B Chem. 224 (2016) 434–448. https://doi.org/10.1016/ j.snb.2015.10.042.
- [63] L. Drabik, A. Kubiak-Sokół, E. Sobol, Słownik języka polskiego PWN, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2021.
- [64] H. Teterycz, Grubowarstwowe chemiczne czujniki gazów na bazie dwutlenku cyny, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2005.
- [65] N. Barsan, U. Weimar, Conduction model of metal oxide gas sensors, J. Electroceramics. 7 (2001) 143–167. https://doi.org/10.1023/A:1014405811371.
- [66] Y.S. Kim, I.S. Hwang, S.J. Kim, C.Y. Lee, J.H. Lee, CuO nanowire gas sensors for air quality control in automotive cabin, Sensors Actuators, B Chem. 135 (2008) 298–303. https://doi.org/10.1016/j.snb.2008.08.026.

- [67] Y.H. Choi, D.H. Kim, S.H. Hong, K.S. Hong, H₂ and C₂H₅OH sensing characteristics of mesoporous p-type CuO films prepared via a novel precursor-based ink solution route, Sensors Actuators, B Chem. 178 (2013) 395–403. https://doi.org/10.1016/ j.snb.2012.12.096.
- [68] B. Saruhan, R.L. Fomekong, S. Nahirniak, Review: Influences of Semiconductor Metal Oxide Properties on Gas Sensing Characteristics, 2 (2021) 1–24. https://doi.org/10.3389/fsens.2021.657931.
- [69] D. Degler, B. Junker, F. Allmendinger, U. Weimar, N. Barsan, Investigations on the temperature-dependent interaction of water vapor with tin dioxide and its implications on gas sensing, ACS Sensors. 5 (2020) 3207–3216. https://doi.org/10.1021/acssensors.0c01493.
- [70] X. Kou, F. Meng, K. Chen, T. Wang, P. Sun, F. Liu, X. Yan, Y. Sun, F. Liu, K. Shimanoe, G. Lu, High-performance acetone gas sensor based on Ru-doped SnO₂ nanofibers, Sensors Actuators, B Chem. 320 (2020). https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128292.
- [71] Y.J. Chen, F.N. Meng, H.L. Yu, C.L. Zhu, T.S. Wang, P. Gao, Q.Y. Ouyang, Sonochemical synthesis and ppb H₂S sensing performances of CuO nanobelts, Sensors Actuators, B Chem. 176 (2013) 15–21. https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.08.007.
- [72] K. Zakrzewska, Titanium dioxide Thin Films for Gas Sensors and Photonic Applications, Uczelniane wydawnictwa naukowo-dydaktycze, Kraków 2003.
- [73] E. Mańkowska, M. Mazur, J. Domaradzki, P. Mazur, M. Kot, J. I. Flege, Hydrogen gas sensing properties of mixed copper-titanium oxide thin films, Sensors 23 (2023) 1-13, https://doi.org/10.3390/s23083822.
- [74] D.R. Miller, S.A. Akbar, P.A. Morris, Nanoscale metal oxide-based heterojunctions for gas sensing: A review, Sensors Actuators, B Chem. 204 (2014) 250–272. https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.07.074.
- [75] A. Dey, Semiconductor metal oxide gas sensors: A review, Materials Science & Engineering B 229 (2018) 206–217, https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.12.036
- [76] A. Sharma, C.S. Rout, Advances in understanding the gas sensing mechanisms by in situ and operando spectroscopy, Journal of Materials Chemistry A, 9 (2021). 18175-18207.
- [77] G. Korotcenkov, Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice?, Mater. Sci. Eng. B 139.1 (2007): 1-23.
- [78] S. Lu, Y. Zhang, J. Liu, H.Y. Li, Z. Hu, X. Luo, N. Gao, B. Zhang, J. Jiang, A. Zhong, J. Luo, H. Liu, Sensitive H₂ gas sensors based on SnO₂ nanowires, Sensors and Actuators B: Chem 345 (2021) 130334.
- [79] J.M. Walker, S.A. Akbar, P.A. Morris, Synergistic effects in gas sensing semiconducting oxide nano-heterostructures: A review, Sensors Actuators, B Chem. 286 (2019) 624–640. https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.01.049.
- [80] G. Sberveglieri, Recent developments in semiconducting thin-film gas sensors, Sensors Actuators B. Chem. 23 (1995) 103–109. https://doi.org/10.1016/0925-4005(94)01278-P.
- [81] M. Wusiman, F. Taghipour, Methods and mechanisms of gas sensor selectivity, Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 47 (2022) 416–435. https://doi.org/10.1080/ 10408436.2021.1941752.

- [82] H. Chai, Z. Zheng, K. Liu, J. Xu, K. Wu, Y. Luo, H. Liao, M. Debliquy, C. Zhang, Stability of Metal Oxide Semiconductor Gas Sensors: A Review, IEEE Sens. J. 22 (2022) 5470– 5481. https://doi.org/10.1109/JSEN.2022.3148264.
- [83] H.J. Kim, J.H. Lee, Highly sensitive and selective gas sensors using p-type oxide semiconductors: Overview, Sensors Actuators, B Chem. 192 (2014) 607–627. https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.11.005.
- [84] W. Maziarz, TiO₂/SnO₂ and TiO₂/CuO thin film nano-heterostructures as gas sensors, Appl. Surf. Sci. 480 (2019) 361–370. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.02.139.
- [85] M. Hübner, C.E. Simion, A. Tomescu-Stănoiu, S. Pokhrel, N. Bârsan, U. Weimar, Influence of humidity on CO sensing with p-type CuO thick film gas sensors, Sensors Actuators, B Chem. 153 (2011) 347–353. https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.10.046.
- [86] Y.S. Jung, K. H. Kim, Effects of post-annealing treatment on the properties of reactive sputtered cuprous-oxide thin films, J. Korean Phys. Soc.67 (2015) 1013-1017
- [87] A. Šutka, M. Kodu, R. Pärna, R. Saar, I. Juhnevica, R. Jaaniso, V. Kisand, Orthorhombic CaFe₂O₄: A promising p-type gas sensor. Sensors Actuators, B Chemical, 224, (2016) 260-265.
- [88]] J. Wang, P. Yang, X. Wei, High-performance, room-temperature, and no-humidity-impact ammonia sensor based on heterogeneous nickel oxide and zinc oxide nanocrystals, ACS Appl. Mater. Interfaces. 7.6 (2015) 3816-3824.
- [89] A. Moumen, G.C.W. Kumarage, E. Comini, P-Type Metal Oxide Semiconductor Thin Films: Synthesis and Chemical Sensor Applications, Sensors 22 (2022) 1359. https://doi.org/10.3390/s22041359.
- [90] M. Yin, F. Wang, H. Fan, L. Xu, S. Liu, Heterojunction CuO₂@ZnO microcubes for superior p-type gas sensor application. J. Alloys and Compd. 672 (2016)374-379.
- [91] A. Staerz, U. Weimar, N. Barsan, Current state of knowledge on the metal oxide based gas sensing mechanism, Sensors Actuators B. Chem. 358 (2022) 131531. https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.131531.
- [92] Y. Deng, Semiconducting metal oxides for gas sensing, Springer, 2019.
- [93] A. Rothschild, Y. Komem, The effect of grain size on the sensitivity of nanocrystalline metal-oxide gas sensors, J. Appl. Phys. 95 (2004) 6374-6380.
- [94] G. Korotcenkov, The role of morphology and crystallographic structure of metal oxides in response of conductometric-type gas sensors, Mater. Sci. Eng. 61 (2008) 1-39.
- [95] J.M. Choi, J.H Byun, S.S. Kim, Influence of grain size on gas-sensing properties of chemiresistive p-type NiO nanofibers, Sensors Actuators, B Chemical, 227 (2016) 149-156.
- [96] A. Torrisi, P. Horák, J. Vacík, A. Cannavò, G. Ceccio, R. Yatskiv, J. Kupcik, J. Fara, P. Fitl, J. Vlcek, M. Vrnata, Preparation of heterogenous copper-titanium oxides for chemiresistor applications, Mater. Today Proc. 33 (2020) 2512–2516. https://doi.org/10.1016/ j.matpr.2020.05.061.

- [97] M.E. Franke, T.J. Koplin, U. Simon, Metal and metal oxide nanoparticles in chemiresistors: Does the nanoscale matter?, Small. 2 (2006) 36–50. https://doi.org/10.1002/ smll.200500261.
- [98] C. Wang, L. Yin, L. Zhang, D. Xiang, R. Gao, Metal oxide gas sensors: Sensitivity and influencing factors, Sensors. 10 (2010) 2088–2106. https://doi.org/10.3390/s10030208.
- [99] Y. Ding, X. Guo, Y. Zhou, Y. He, Z. Zang, Copper-based metal oxides for chemiresistive gas sensors, J. Mater. Chem. C. 5 (2022) 16218–16246. https://doi.org/ 10.1039/d2tc03583a.
- [100] D.Y. Nadargi, A. Umar, J.D. Nadargi, S.A. Lokare, S. Akbar, I.S. Mulla, S.S. Suryavanshi, N.L. Bhandari, M.G. Chaskar, Gas sensors and factors influencing sensing mechanism with a special focus on MOS sensors, J. Mater. Sci. 58 (2023) 559–582. https://doi.org/10.1007/s10853-022-08072-0.
- [101] H. Ji, W. Zeng, Y. Li, Gas sensing mechanisms of metal oxide semiconductors: A focus review, Nanoscale. 11 (2019) 22664–22684. https://doi.org/10.1039/c9nr07699a.
- [102] H. Shen, H. Li, Z. Yang, C. Li, Magic of hydrogen spillover: Understanding and application, Green Energy & Environment 7 (2022) 1161e1198, https://doi.org/10.1016/ j.gee.2022.01.013.
- [103] A. Singh, S. Sikarwar, A. Verma, B.C. Yadav, The recent development of metal oxide heterostructures based gas sensor, their future opportunities and challenges: a review. Sensors Actuators A: Physical, 332 (2021) 113127.
- [104] J. Domaradzki, Perspectives of development of TCO and TOS thin films based on (Ti-Cu)oxide composites, Surf. Coatings Technol. 290 (2016) 28–33. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.09.028.
- [105] J. Domaradzki, M. Mazur, T. Kotwica, Analysis of memristor-like behaviors in Au/Ti₅₂Cu₄₈Ox/TiAlV structure with gradient elements distribution, Mater. Sci. Semicond. Process. 87 (2018) 167–173. https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.07.025.
- [106] E. Mańkowska, M. Mazur, J. Domaradzki, D. Wojcieszak, P-type (CuTi)Ox thin films deposited by magnetron co-sputtering and their electronic and hydrogen sensing properties, Coatings 13 (2023) 1-18, https://doi.org/10.3390/coatings13020220.
- [107] M. Mazur, J. Domaradzki, D. Wojcieszak, D. Kaczmarek, Investigations of elemental composition and structure evolution in (Ti,Cu)-oxide gradient thin films prepared using (multi)magnetron co-sputtering, Surf. Coatings Technol. 334 (2018) 150–157. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.11.038.
- [108] H. Bala, Wstęp do chemii materiałów, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2003.
- [109] https://copper.org/education/history/timeline/timeline.html 15.02.2024.
- [110] M.L.C.M. Henckens, E. Worrell, Reviewing the availability of copper and nickel for future generations. The balance between production growth, sustainability and recycling rates, J. Clean. Prod. 264 (2020) 121460. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121460.

- [111] S.S. Jena, S.K. Tripathy, N.R. Mandre, R. Venugopal, S. Farrokhpay, Sustainable Use of Copper Resources: Beneficiation of Low-Grade Copper Ores, Minerals. 12 (2022) https://doi.org/10.3390/min12050545.
- [112] D. Schaming, H. Remita, Nanotechnology: from the ancient time to nowadays, Found. Chem. 17 (2015) 187–205. https://doi.org/10.1007/s10698-015-9235-y.
- [113] V. Chandrakala, V. Aruna, G. Angajala, Review on metal nanoparticles as nanocarriers: current challenges and perspectives in drug delivery systems, Emergent Mater. 5 (2022) 1593–1615. https://doi.org/10.1007/s42247-021-00335-x.
- [114] X. Ma, S. Zhou, X. Xu, Q. Du, Copper-containing nanoparticles: Mechanism of antimicrobial effect and application in dentistry-a narrative review, Front. Surg. 9 (2022). https://doi.org/10.3389/fsurg.2022.905892.
- [115] Dailymetalprice.com 26.02.2024.
- [116] X. Zeng, P. He, M. Hu, W. Zhao, H. Chen, L. Liu, J. Sun, J. Yang, Copper inks for printed electronics: a review, Nanoscale. 20 (2022) 16003–16032. https://doi.org/ 10.1039/d2nr03990g.
- [117] M.B. Gawande, A. Goswami, F.X. Felpin, T. Asefa, X. Huang, R. Silva, X. Zou, R. Zboril, R.S. Varma, Cu and Cu-Based Nanoparticles: Synthesis and Applications in Catalysis, Chem. Rev. 116 (2016) 3722–3811. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00482.
- [118] K.C. Christoforidis, P. Fornasiero, Photocatalysis for Hydrogen Production and CO₂ Reduction: The Case of Copper-Catalysts, ChemCatChem. 11 (2019) 368–382. https://doi.org/10.1002/cctc.201801198.
- [119] N.K. Ojha, G. V. Zyryanov, A. Majee, V.N. Charushin, O.N. Chupakhin, S. Santra, Copper nanoparticles as inexpensive and efficient catalyst: A valuable contribution in organic synthesis, Coord. Chem. Rev. 353 (2017) 1–57. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.10.004.
- [120] I. Platzman, R. Brener, H. Haick, R. Tannenbaum, Oxidation of polycrystalline copper thin films at ambient conditions, J. Phys. Chem. C. 112 (2008) 1101–1108. https://doi.org/10.1021/jp076981k.
- [121] S. Suzuki, K. Hirabayashi, K. Mimura, T.H. Okabe, M. Isshiki, Y. Waseda, Surface layer formed by selective oxidation in high-purity copper-titanium binary alloys, Mater. Trans. 43 (2002) 2303–2308. https://doi.org/10.2320/matertrans.43.2303.
- [122] C. Gattinoni, A. Michaelides, Atomistic details of oxide surfaces and surface oxidation: the example of copper and its oxides, Surf. Sci. Rep. 70 (2015) 424–447. https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2015.07.001.
- [123] E. Fortunato, V. Figueiredo, P. Barquinha, E. Elamurugu, R. Barros, G. Goņalves, S.H.K. Park, C.S. Hwang, R. Martins, Thin-film transistors based on p-type Cu₂O thin films produced at room temperature, Appl. Phys. Lett. 96 (2010) 2–5. https://doi.org/10.1063/1.3428434.
- [124] D.S. Murali, S. Kumar, R.J. Choudhary, A.D. Wadikar, M.K. Jain, A. Subrahmanyam, Synthesis of Cu₂O from CuO thin films: Optical and electrical properties, AIP Adv. 5 (2015) 1–6. https://doi.org/10.1063/1.4919323.
- [125] A.S. Zoolfakar, R.A. Rani, A.J. Morfa, A.P. O'Mullane, K. Kalantar-Zadeh, Nanostructured copper oxide semiconductors: A perspective on materials, synthesis

methods and applications, J. Mater. Chem. C. 2 (2014) 5247–5270. https://doi.org/10.1039/c4tc00345d.

- [126] L.D. Duc, D.T.T. Le, N. Van Duy, N.D. Hoa, N. Van Hieu, Single crystal cupric oxide nanowires: Length- and density-controlled growth and gas-sensing characteristics, Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures. 58 (2014) 16–23. https://doi.org/ 10.1016/j.physe.2013.11.013.
- [127] D. Prasanth, K.P. Sibin, H.C. Barshilia, Optical properties of sputter deposited nanocrystalline CuO thin films, Thin Solid Films. 673 (2019) 78–85. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.01.037.
- [128] S.R. Moakhar, S.M. Hosseini-Hosseinabad, S. Masudy-Panah, A. Seza, M. Jalali, H. Fallah-Arani, F. Dabir, S. Gholipour, Y. Abdi, M. Bagheri-Hariri, N. Riahi-Noori, Y.F. Lim, A. Hagfeldt, M. Saliba, Photoelectrochemical Water-Splitting Using CuO-Based Electrodes for Hydrogen Production: A Review, Adv. Mater. 33 (2021). https://doi.org/10.1002/adma.202007285.
- [129] A. Živković, A. Roldan, N.H. De Leeuw, Density functional theory study explaining the underperformance of copper oxides as photovoltaic absorbers, Phys. Rev. B. 99 (2019) 1– 10. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.99.035154.
- [130] V. Figueiredo, E. Elangovan, G. Gonçalves, P. Barquinha, L. Pereira, N. Franco, E. Alves, R. Martins, E. Fortunato, Effect of post-annealing on the properties of copper oxide thin films obtained from the oxidation of evaporated metallic copper, Appl. Surf. Sci. 254 (2008) 3949–3954. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.12.019.
- [131] Z. Wang, P.K. Nayak, J.A. Caraveo-Frescas, H.N. Alshareef, Recent Developments in p- type Oxide Semiconductor Materials and Devices, Adv. Mater. 28 (2016) 3831–3892. https://doi.org/10.1002/adma.201503080.
- [132] Y. Wang, P. Miska, D. Pilloud, D. Horwat, F. Mücklich, J.F. Pierson, Transmittance enhancement and optical band gap widening of Cu₂O thin films after air annealing, J. Appl. Phys. 115 (2014) 2–7. https://doi.org/10.1063/1.4865957.
- [133] W. Zheng, Y. Chen, X. Peng, K. Zhong, Y. Lin, Z. Huang, The phase evolution and physical properties of binary copper oxide thin films prepared by reactive magnetron sputtering, Materials 10 (2018) 1–13. https://doi.org/10.3390/ma11071253.
- [134] D. Gupta, S.R. Meher, N. Illyaskutty, Z.C. Alex, Facile synthesis of Cu₂O and CuO nanoparticles and study of their structural, optical and electronic properties, J. Alloys Compd. 743 (2018) 737–745. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.181.
- [135] L. Debbichi, M.C. Marco De Lucas, P. Krüger, Electronic structure, lattice dynamics and thermodynamic stability of paramelaconite Cu₄O₃, Mater. Chem. Phys. 148 (2014) 293– 298. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.07.046.
- [136] Y. Alajlani, A. Alaswad, F. Placido, D. Gibson, A. Diyaf, Inorganic Thin Film Materials for Solar Cell Applications, Elsevier Ltd., 2018.
- [137] A.J. Shortland, K Eremin. The analysis of second millennium glass from Egypt and Mesopotamia, part 1: new WDS analyses. Archaeometry 48 (2006) 581-603

- [138] Y Liu, W Zhao, Y Yin, M Adeel, N Shakoor, Y Li, Z Tan, Y Rui, Q Zhang, J Liu, B Xing, Agricultural applications and potential risks of copper-based nanoagrochemicals in crop cultivation, Rev. Environ. Contam. Toxicol. 260 (2022).
- [139] K.S. Shiny, R. Sundararaj, N. Mamatha, B. Lingappa, A new approach to wood protection: Preliminary study of biologically synthesized copper oxide nanoparticle formulation as an environmental friendly wood protectant against decay fungi and termites, Maderas Cienc. y Tecnol. 21 (2019) 347–356. https://doi.org/10.4067/S0718-221X2019005000307.
- [140] J. Chapman, L. Le Nor, R. Brown, E. Kitteringham, S. Russell, T. Sullivan, F. Regan, Antifouling performances of macro-to micro-to nano-copper materials for the inhibition of biofouling in its early stages, J. Mater. Chem. B 1 (2013) 6194-6200. https://doi.org/10.1039/C3TB21285H
- [141] Q. Zhang, K. Zhang, D. Xu, G. Yang, H. Huang, F. Nie, C. Liu, S. Yang, CuO nanostructures: Synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications, Prog. Mater. Sci. 60 (2014) 208–337. https://doi.org/10.1016/ j.pmatsci.2013.09.003.
- [142] T. Cheng, Z. Fang, Q. Hu, K. Han, X. Yang, Y. Zhang, Low-temperature CO oxidation over CuO/Fe₂O₃ catalysts, Catal. Commun. 8 (2007) 1167–1171. https://doi.org/10.1016/j.catcom.2006.11.002.
- [143] D. Gamarra, C. Belver, M. Fernández-García, A. Martínez-Arias, Selective CO oxidation in excess H₂ over copper-ceria catalysts: Identification of active entities/species, J. Am. Chem. Soc. 129 (2007) 12064–12065. https://doi.org/10.1021/ja073926g.
- [144] Y. Tang, L. Dong, C. Deng, M. Huang, B. Li, H. Zhang, In situ FT-IR investigation of CO oxidation on CuO/TiO₂ catalysts, Catal. Commun. 78 (2016) 33–36. https://doi.org/10.1016/j.catcom.2016.02.001.
- [145] E. Fortunato, P. Barquinha, R. Martins, Oxide semiconductor thin-film transistors: A review of recent advances, Adv. Mater. 24 (2012) 2945–2986. https://doi.org/10.1002/adma.201103228.
- [146] S. Shibasaki, Y. Honishi, N. Nakagawa, M. Yamazaki, Y. Mizuno, Y. Nishida, K. Sugimoto, K. Yamamoto, Highly transparent Cu₂O absorbing layer for thin film solar cells, Appl. Phys. Lett. 119 (2021). https://doi.org/10.1063/5.0072310.
- [147] W Chen., H. Zhang, Z. Ma, B. Yang, Z. Li, High electrochemical performance and lithiation-delithiation phase evolution in CuO thin films for Li-ion storage, Journal of Materials Chemistry A, vol. 3, 2015, pp. 14202–14209.
- [148] V. Ambardekar, S. Sahoo, D.K. Srivastava, S.B. Majumder, P.P. Bandyopadhyay, Plasma sprayed CuO coatings for gas sensing and catalytic conversion applications, Sensors Actuators: B. Chem 331 (2021) 129404, https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.129404.
- [149] H. Bai, H. Guo, J. Wang, Y. Dong, B. Liu, Z. Xie, F. Guo, D. Chen, R. Zhang, Y. Zheng, A room-temperature NO₂ gas sensor based on CuO nanoflakes modified with rGO nanosheets, Sensors Actuators: B. Chem 337 (2021) 129783, https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.129783.
- [150] H. Bai, C. Feng, H. Guo, X. Li, W. Liu, Y. Feng, K. Liu, D. Chen, Y. Zheng, F. Guo, UVactivated CuO nanospheres modified with rGO nanosheets for ppb-level detection of NO₂

gas at room temperature, Sensors Actuators B. Chem 393 (2023) 134195, https://doi.org/10.1016/j.snb.2023.134195.

- [151] M. Censabella, V. Iacono, A. Scandurra, K. Moulaee, G. Neri, F. Ruffino, S. Mirabella, Low temperature detection of nitric oxide by CuO nanoparticles synthesized by pulsed laser ablation, Sensors Actuators B Chem. 358 (2022) 131489. https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.131489.
- [152] M. Cheng, W. Li, C. Li, Q. Wang, Q. Tan, W. Yang, Y. Liu, Photochemical sensitive study of Au@CuO flower-like materials, Sensors Actuators B Chem. 348 (2021) 130644. https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130644.
- [153] J.D. Choi, G.M. Choi, Electrical and CO gas sensing properties of layered ZnO-CuO sensor, Sensors Actuators, B Chem. 69 (2000) 120–126. https://doi.org/10.1016/S0925-4005(00)00519-0.
- [154] S.W. Choi, J. Zhang, K. Akash, S.S. Kim, H₂S sensing performance of electrospun CuOloaded SnO₂ nanofibers, Sensors Actuators, B Chem. 169 (2012) 54–60. https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.02.054.
- [155] N. Datta, N. Ramgir, M. Kaur, S. Kailasa Ganapathi, A.K. Debnath, D.K. Aswal, S.K. Gupta, Selective H₂S sensing characteristics of hydrothermally grown ZnO-nanowires network tailored by ultrathin CuO layers, Sensors Actuators, B Chem. 166–167 (2012) 394–401. https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.02.079.
- [156] T.L.H. Doan, J.Y. Kim, J.H. Lee, L.H.T. Nguyen, H.T.T. Nguyen, A.T.T. Pham, T.B. Nguyen Le, A. Mirzaei, T.B. Phan, S.S. Kim, Facile synthesis of metal-organic framework-derived ZnO/CuO nanocomposites for highly sensitive and selective H₂S gas sensing, Sensors Actuators B Chem. 349 (2021) 130741. https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130741.
- [157] S. Gao, Y. Zhao, W. Wang, J. Zhao, X. Wang, Au/CuO/Cu₂O heterostructures for conductometric triethylamine gas sensing, Sensors Actuators B Chem. 371 (2022). https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.132515.
- [158] C.L. Hsu, J.Y. Tsai, T.J. Hsueh, Ethanol gas and humidity sensors of CuO/Cu₂O composite nanowires based on a Cu through-silicon via approach, Sensors Actuators, B Chem. 224 (2016) 95–102. https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.10.018.
- [159] X. Hu, Z. Zhu, C. Chen, T. Wen, X. Zhao, L. Xie, Highly sensitive H₂S gas sensors based on Pd-doped CuO nanoflowers with low operating temperature, Sensors Actuators, B Chem. 253 (2017) 809–817. https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.06.183
- [160] R.K. Jain, A. Khanna, CuO-doped WO₃ thin film H₂S sensors, Sensors Actuators, B Chem. 343 (2021) 130153. https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130153.
- [161] H. Kim, C. Jin, S. Park, S. Kim, C. Lee, H₂S gas sensing properties of bare and Pd- functionalized CuO nanorods, Sensors Actuators, B Chem. 161 (2012) 594–599. https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.11.006.
- [162] J.Y. Kim, J.H. Lee, J.H. Kim, A. Mirzaei, H. Woo Kim, S.S. Kim, Realization of H₂S sensing by Pd-functionalized networked CuO nanowires in self-heating mode, Sensors Actuators, B Chem. 299 (2019) 126965. https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.126965.

- [163] J. Kneer, S. Knobelspies, B. Bierer, J. Wöllenstein, S. Palzer, New method to selectively determine hydrogen sulfide concentrations using CuO layers, Sensors Actuators, B Chem. 222 (2016) 625–631. https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.08.071.
- [164] S. Kulkarni, R. Ghosh, A simple approach for sensing and accurate prediction of multiple organic vapors by sensors based on CuO nanowires, Sensors Actuators, B Chem. 335 (2021) 129701. https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.129701.
- [165] J.S. Lee, A. Katoch, J.H. Kim, S.S. Kim, Effect of Au nanoparticle size on the gas-sensing performance of p-CuO nanowires, Sensors Actuators, B Chem. 222 (2016) 307–314. https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.08.037.
- [166] Z. Li, Y. Liu, D. Guo, J. Guo, Y. Su, Room-temperature synthesis of CuO/reduced graphene oxide nanohybrids for high-performance NO₂ gas sensor, Sensors Actuators, B Chem. 271 (2018) 306–310. https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.05.097.
- [167] Y. Liu, Q. Liang, P. Zheng, G. Li, J. Liu, J. Zhang, J. Gao, H. Lu, Cu₃N-derived hydrophobic porous CuO hollow nanospheres for NO₂ detection at room temperature, Sensors Actuators B Chem. 392 (2023) 134058. https://doi.org/10.1016/j.snb.2023.134058.
- [168] K.R. Park, H.B. Cho, J. Lee, Y. Song, W.B. Kim, Y.H. Choa, Design of highly porous SnO₂-CuO nanotubes for enhancing H₂S gas sensor performance, Sensors Actuators, B Chem. 302 (2020) 127179. https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.127179.
- [169] M. Parmar, R. Bhatia, V. Prasad, K. Rajanna, Ethanol sensing using CuO/MWNT thin film, Sensors Actuators, B Chem. 158 (2011) 229–234. https://doi.org/10.1016/j.snb.2011. 06.010.
- [170] N.S. Ramgir, S.K. Ganapathi, M. Kaur, N. Datta, K.P. Muthe, D.K. Aswal, S.K. Gupta, J. V. Yakhmi, Sub-ppm H₂S sensing at room temperature using CuO thin films, Sensors Actuators, B Chem. 151 (2010) 90–96. https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.09.043.
- [171] N.S. Ramgir, C.P. Goyal, P.K. Sharma, U.K. Goutam, S. Bhattacharya, N. Datta, M. Kaur, A.K. Debnath, D.K. Aswal, S.K. Gupta, Selective H₂S sensing characteristics of CuO modified WO₃ thin films, Sensors Actuators, B Chem. 188 (2013) 525–532. https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.07.052.
- [172] S. Steinhauer, Gas Sensors Based on Copper Oxide Nanomaterials : A Review, (2021).
- [173] Y. Wang, F. Qu, J. Liu, Y. Wang, J. Zhou, S. Ruan, Enhanced H₂S sensing characteristics of CuO-NiO core-shell microspheres sensors, Sensors Actuators, B Chem. 209 (2015) 515– 523. https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.12.010.
- [174] X. Wang, Y. Li, Z. Li, S. Zhang, X. Deng, G. Zhao, X. Xu, Highly sensitive and low working temperature detection of trace triethylamine based on TiO₂ nanoparticles decorated CuO nanosheets sensors, Sensors Actuators, B Chem. 301 (2019) 127019. https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.127019.
- [175] W. Wang, Y. Zhang, J. Zhang, G. Li, D. Leng, Y. Gao, J. Gao, H. Lu, X. Li, Metal–organic framework-derived Cu₂O–CuO octahedrons for sensitive and selective detection of ppblevel NO₂ at room temperature, Sensors Actuators, B Chem. 328 (2021) 129045. https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.129045.

- [176] H. Yan, X. Tian, F. Ma, J. Sun, CuO nanoparticles fabricated by direct thermo-oxidation of sputtered Cu film for VOCs detection, Sensors Actuators, B Chem. 221 (2015) 599–605. https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.06.139.
- [177] M. Yin, S. Liu, Synthesis of CuO microstructures with controlled shape and size and their exposed facets induced enhanced ethanol sensing performance, Sensors Actuators, B Chem. 227 (2016) 328–335. https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.12.066.
- [178] C. Yang, X. Su, F. Xiao, J. Jian, J. Wang, Gas sensing properties of CuO nanorods synthesized by a microwave-assisted hydrothermal method, Sensors Actuators, B Chem. 158 (2011) 299–303. https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.06.024.
- [179] C. Zhao, H. Fu, P. He, Y. Bai, F. Chen, N. Shi, L. Mao, X. Yang, S. Xiong, X. An, Roomtemperature sensing performance of CuO/Cu₂O nanocomposites towards n-butanol, Sensors Actuators B Chem. 373 (2022) 132630. https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.132630.
- [180] C. Dong, L. Wang, G. Chen, X. Xiao, I. Djerdj, Y. Wang, Facile synthesis of CuO microsheets over Cu foil in oxalic acid solution and their sening properties towards n-butanol, J. Mater. Chem, C 5 (2016) 985-990.
- [181] W. Geng, Z. Ma, J. Yang, L. Duan, F. Li, Q. Zhang, Pore size dependent acetic acid gas sensing performance of mesoporous CuO, Sensors Actuators, B Chem. 334 (2021) 129639. https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.129639.
- [182] W. Wang, Y. Zhang, J. Zhang, G. Li, D. Leng, Y. Gao, J. Gao, H. Lu, X. Li, Metal–organic framework-derived Cu₂O–CuO octahedrons for sensitive and selective detection of ppblevel NO₂ at room temperature, Sensors Actuators, B Chem. 328 (2021) 129045. https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.129045.
- [183] A. Umar, A.A. Alshahrani, H. Algarni, R. Kumar, CuO nanosheets as potential scaffolds for gas sensing applications, Sensors Actuators, B Chem. 250 (2017) 24–31. https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.04.062.
- [184] D.P. Volanti, A.A. Felix, P.H. Suman, E. Longo, J.A. Varela, M.O. Orlandi, Monitoring a CuO gas sensor at work: An advanced in situ X-ray absorption spectroscopy study, Phys. Chem. Chem. Phys. 17 (2015) 18761–18767. https://doi.org/10.1039/c5cp02150b.
- [185] B.E. Chen, C.X. Wu, J.H. Tsai, Resistive Hydrogen Sensor Based on Amorphous CuO Thin Film Covered With Pd Nanoparticles, IEEE Sensors Lett. 6 (2022) 2022–2025. https://doi.org/10.1109/LSENS.2022.3201035.
- [186] S. De, N. Venkataramani, S. Prasad, R.O. Dusane, L. Presmanes, Y. Thimont, P. Tailhades, V. Baco-Carles, C. Bonningue, S.T. Pisharam, A. Barnabe, Ethanol and Hydrogen Gas-Sensing Properties of CuO-CuFe₂O₄ Nanostructured Thin Films, IEEE Sens. J. 18 (2018) 6937–6945. https://doi.org/10.1109/JSEN.2018.2849330.
- [187] M.E. Güldüren, D. İskenderoğlu, H. Güney, E. Gür, M. Acar, S. Morkoç Karadeniz, Investigating the influence of Ni doping on the CuO thin films deposited via ultrasonic spray pyrolysis: Structural, optical and H₂ gas sensing analyses, Int. J. Hydrogen Energy. 48 (2023) 828–839. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.09.283.
- [188] M.E. Güldüren, D. İskenderoğlu, H. Güney, S. Morkoç Karadeniz, M. Acar, E. Gür, Structural, optical, and H₂ gas sensing analyses of Cr doped CuO thin films grown by

ultrasonic spray pyrolysis, Int. J. Hydrogen Energy. 48 (2023) 20804–20814. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.03.057.

- [189] N.D Hoa, S.Y. An, N.Q. Dung, N.V. Quy, D. Kim, Synthesis of p-type semiconducting cupric oxide thin films and their application to hydrogen detection, Sensors and Actuators B 146 (2010) 239–244, doi:10.1016/j.snb.2010.02.045.
- [190] N.D. Hoa, N. Van Quy, H. Jung, D. Kim, H. Kim, S.K. Hong, Synthesis of porous CuO nanowires and its application to hydrogen detection, Sensors Actuators, B Chem. 146 (2010) 266–272. https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.02.058.
- [191] N. Duc Hoa, N. Van Quy, M. Anh Tuan, N. Van Hieu, Facile synthesis of p-type semiconducting cupric oxide nanowires and their gas-sensing properties, Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures. 42 (2009) 146–149. https://doi.org/10.1016/ j.physe.2009.09.016.
- [192] T.J. Hsueh, P.S. Li, S.Y. Fang, C.L. Hsu, A vertical CuO-NWS/MEMS NO₂ gas sensor that is produced by sputtering, Sensors Actuators B Chem. 355 (2022) 131260. https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.131260.
- [193] J.H. Kim, A. Katoch, S.W. Choi, S.S. Kim, Growth and sensing properties of networked p-CuO nanowires, Sensors and Actuators B 212 (2015) 190–195, http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2014.12.081.
- [194] Z. Li, L. Guo, Z. Feng, S. Gao, H. Zhang, X. Yang, H. Liu, J. Shao, C. Sun, Y. Cheng, G. Pan, Metal-organic framework-derived ZnO decorated with CuO for ultra-high response and selectivity H₂S gas sensor, Sensors Actuators B Chem. 366 (2022) 131995. https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.131995.
- [195] R. Lin, Q. Hu, Z. Liu, S. Pan, Z. Chen, W. Zhang, Z. Liu, S. Zhang, C. Zhang, Integrated CuO/Pd Nanospike Hydrogen Sensor on Silicon Substrate, Nanomaterials. 12 (2022). https://doi.org/10.3390/nano12091533.
- [196] U.T. Nakate, G.H. Lee, R. Ahmad, P. Patil, Y.B. Hahn, Y.T. Yu, E. Suh, Nano-bitter gourd like structured CuO for enhanced hydrogen gas sensor application, Int. J. Hydrogen Energy. 3 (2018) 22705–22714. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.09.162.
- [197] M. Pashchanka, R.M. Prasad, R.C. Hoffmann, A. Gurlo, J.J. Schneider, Inkjet-printed nanoscaled CuO for miniaturized gas-sensing devices, Eur. J. Inorg. Chem. (2013) 1481– 1487. https://doi.org/10.1002/ejic.201201152.
- [198] N. Sarıca, O. Alev, L.Ç. Arslan, Z.Z. Öztürk, Characterization and gas sensing performances of noble metals decorated CuO nanorods, Thin Solid Films. 685 (2019) 321– 328. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.06.046.
- [199] A.F. Shojaei, P.F. Komsari, Synthesis of CuO by Electrospinning Method for Sensing of Hydrogen and Carbon Monoxide Gases, Acta Chim. Slov. 2021, 68, 945–954, DOI: 10.17344/acsi.2021.6914.
- [200] N. Sihar, T.Y. Tiong, C.F. Dee, P.C. Ooi, A.A. Hamzah, M.A. Mohamed, B.Y. Majlis, Ultraviolet Light-Assisted Copper Oxide Nanowires Hydrogen Gas Sensor, Nanoscale Res. Lett. 13 (2018) 4–9. https://doi.org/10.1186/s11671-018-2566-6.

- [201] O. Şişman, N. Kılınç, Z.Z. Öztürk, H₂ sensing properties of Cu₂O nanowires on glass substrate, Procedia Eng. 120 (2015) 1170–1174. https://doi.org/10.1016/ j.proeng.2015.08.753.
- [202] O. Şişman, N. Kılınç, Z.Z. Öztürk, Structural, electrical and H₂ sensing properties of copper oxide nanowires on glass substrate by anodization, Sensors Actuators, B Chem. 236 (2016) 1118–1125. https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.06.148.
- [203] O. Sisman, D. Zappa, E. Bolli, S. Kaciulis, M. Erich, S. Petrovic, E. Comini, Influence of iron and nitrogen ion beam exposure on the gas sensing properties of CuO nanowires, Sensors Actuators, B Chem. 321 (2020) 1–9. https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128579.
- [204] A. Vahl, J. Dittmann, J. Jetter, S. Veziroglu, S. Shree, N. Ababii, O. Lupan, O.C. Aktas, T. Strunskus, E. Quandt, R. Adelung, S.K. Sharma and F. Faupel, The impact of O₂/Ar ratio on morphology and functional properties in reactive sputtering of metal oxide thin films, Nanotechnology, https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab0837.
- [205] C. Vasilii, A. Nicolai, C. Alexandru, M. Nicolae, P. Vasile, L. Oleg, CuO/Cu₂O Nanostructured Films for Gas Sensors, Proc. 2019 IEEE 9th Int. Conf. Nanomater. Appl. Prop. N. 2019. (2019) 18–21. https://doi.org/10.1109/NAP47236.2019.216928.
- [206] M.K. Verma, V. Gupta, A highly sensitive SnO₂-CuO multilayered sensor structure for detection of H₂S gas, Sensors Actuators, B Chem. 166–167 (2012) 378–385. https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.02.076.
- [207] P. Yadav, A. Kumar, A. Sanger, Y.K. Gautam, B.P. Singh, Sputter-Grown Pd-Capped CuO Thin Films for a Highly Sensitive and Selective Hydrogen Gas Sensor, J. Electron. Mater. 50 (2021) 192–200. https://doi.org/10.1007/s11664-020-08588-8.
- [208] S.W. Choi, A. Katoch, J.H. Kim, S.S. Kim, Remarkable improvement of gas-sensing abilities in p-type oxide nanowires by local modification of the hole-accumulation layer. ACS Appl. Mater. Interfaces 7 (2015) 647-652.
- [209] Y.B. Zhang, J. Yin, L. Li, L.X. Zhang, L.J. Bie, Enhanced ethanol gas-sensing properties of flower-like p-CuO/n-ZnO heterojunction nanorods, Sensors Actuators, B Chem. 202 (2014) 500–507. https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.05.111.
- [210] S. Steinhauer, E. Brunet, T. Maier, G.C. Mutinati, A. Köck, O. Freudenberg, C. Gspan, W. Grogger, A. Neuhold, R. Resel, Gas sensing properties of novel CuO nanowire devices, Sensors Actuators, B Chem. 187 (2013) 50–57. https://doi.org/10.1016/j.snb. 2012.09.034.
- [211] S. Steinhauer, E. Brunet, T. Maier, G.C. Mutinati, A. Köck, Suspended CuO nanowires for ppb level H₂S sensing in dry and humid atmosphere, Sensors Actuators, B Chem. 186 (2013) 550–556. https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.06.044.
- [212] F. Shao, M.W.G. Hoffmann, J.D. Prades, R. Zamani, J. Arbiol, J.R. Morante, E. Varechkina, M. Rumyantseva, A. Gaskov, I. Giebelhaus, T. Fischer, S. Mathur, F. Hernández-Ramírez, Heterostructured p-CuO (nanoparticle)/n-SnO₂ (nanowire) devices for selective H₂S detection, Sensors Actuators, B Chem. 181 (2013) 130–135. https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.01.067.
- [213] X. Dai, X. Fang, H. Wu, Highly sensitive and selective room-temperature NO sensor based on rich-oxygen vacancy CuO nanoflakes, Mater. Lett. 356 (2024) 135564. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2023.135564.

- [214] Y.H. Navale, S.T. Navale, M. Galluzzi, F.J. Stadler, A.K. Debnath, N.S. Ramgir, S.C. Gadkari, S.K. Gupta, D.K. Aswal, V.B. Patil, Rapid synthesis strategy of CuO nanocubes for sensitive and selective detection of NO₂, J. Alloys Compd. 708 (2017) 456– 463. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.03.079.
- [215] J. Hu, C. Zou, Y. Su, M. Li, Y. Han, E.S.W. Kong, Z. Yang, Y. Zhang, An ultrasensitive NO₂ gas sensor based on a hierarchical Cu₂O/CuO mesocrystal nanoflower, J. Mater. Chem. A. 6 (2018) 17120–17131. https://doi.org/10.1039/c8ta04404j.
- [216] D. Wojcieszak, M. Osekowska, D. Kaczmarek, B. Szponar, M. Mazur, P. Mazur, A. Obstarczyk, Influence of material composition on structure, surface properties and biological activity of nanocrystalline coatings based on Cu and Ti, Coatings. 10 (2020). https://doi.org/10.3390/coatings10040343.
- [217] B. Adamiak, A. Wiatrowski, J. Domaradzki, D. Kaczmarek, D. Wojcieszak, M. Mazur, Preparation of multicomponent thin films by magnetron co-sputtering method: The Cu-Ti case study, Vacuum. 161 (2019) 419–428. https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2019.01.012.
- [218] A. Wiatrowski, M. Mazur, A. Obstarczyk, D. Kaczmarek, R. Pastuszek, D. Wojcieszak, M. Grobelny, M. Kalisz, Influence of magnetron powering mode on various properties of TiO₂ thin films, Mater. Sci. Pol. 36 (2018) 748–760. https://doi.org/10.2478/msp-2018-0099.
- [219] J. Kaczyński, Tytan, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1961.
- [220] E.M. Assim, Optical constants of titanium monoxide TiO thin films, J. Alloys Compd. 465 (2008) 1–7. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.10.059.
- [221] O. Banakh, P.E. Schmid, R. Sanjines, F. Levy, Electrical and optical properties of TiO_x thin films deposited by reactive magnetron sputtering, Surf. Coatings Technol. 151 (2002) 272– 275. https://doi.org/10.1049/cp:19951163.
- [222] Rozporządzenie komisji (UE) 2022/63 z dnia 14 stycznia 2022 r. zmieniające załączniki II i III do rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1333/2008 w odniesieniu do dodatku do żywności ditlenek tytanu (E 171).
- [223] D. Kaczmarek, Modyfikacja wybranych własciwości cienkich warstw TiO₂, Oficyna Wydanicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 2008, 128 s.
- [224] A. Soussi, A. Ait Hssi, M. Boujnah, L. Boulkadat, K. Abouabassi, A. Asbayou, A. Elfanaoui, R. Markazi, A. Ihlal, K. Bouabid, Electronic and Optical Properties of TiO₂ Thin Films: Combined Experimental and Theoretical Study, J. Electron. Mater. 50 (2021) 4497–4510. https://doi.org/10.1007/s11664-021-08976-8.
- [225] D. Wojcieszak, M. Mazur, D. Kaczmarek, A. Poniedziałek, P. Domanowski, B. Szponar, A. Czajkowska, A. Gamian, Effect of the structure on biological and photocatalytic activity of transparent titania thin-film coatings, Mater. Sci. Pol. 34 (2016) 856–862. https://doi.org/10.1515/msp-2016-0100.
- [226] D. Wojcieszak, D. Kaczmarek, J. Domaradzki, M. Mazur, A.W. Morawski, M. Janus, E. Prociów, P. Gemmellaro, Photocatalytic properties of transparent TiO₂ coatings doped with neodymium, Polish J. Chem. Technol. 14 (2012) 1–7. https://doi.org/10.2478/v10026-012-0077-2.

- [227] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, Nature. 238 (1972) 37–38. https://doi.org/10.1038/238038a0.
- [228] E. Mańkowska, D. Kaczmarek, A. Obstarczyk, M. Strzyżewski, Nanoproszki na bazie TiO₂ do wytwarzania powłok samoczyszczących, Elektronika 7 (2019) 24-26, http://dx.doi.org/10.15199/13.2019.7.7.
- [229] J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, J. Zhang, Y. Horiuchi, M. Anpo, D.W. Bahnemann, Understanding TiO₂ Photocatalysis Mechanisms and Materials, Chem. Rev. 114 (2014) 9919–9986.
- [230] T. Ahuja, U. Brighu, K. Saxena, Recent advances in photocatalytic materials and their applications for treatment of wastewater: A review, J. Water Process Eng. 53 (2023) 103759. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.103759.
- [231] K. P. Pryiyanka, S. A. Tresa, O. P. Jaseentha, T. Varghese, Cerium doped nanotitania extended spectral response for enhanced photocatalysis, Materials Research Express, vol. 1, 2014, 015003.
- [232] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, Light-induced amphiphilic surfaces, Nature, vol. 388, 1997, 431-432.
- [233] X. Chen, S.S. Mao, Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications, Chem. Rev. 107 (2007) 2891. https://doi.org/https://doi.org/10.1021/ cr0500535.
- [234] U. Diebold, The surface science of titanium dioxide, Surface Science Repotrs, vol. 48, 2003, 53-229.
- [235] M. Osękowska, E. Karuga-Kuźniewska, D. Wojcieszak, M. Mazur, A. Poniedziałek, D. Kaczmarek, M. Szymonowicz, Z. Rybak, Influence of nanocrystalline structure and surface properties of TiO₂ thin films on the viability of L929 cells, Polish J. Chem. Technol. 17 (2015) 33–39.
- [236] J. Domaradzki, Powłoki optyczne na bazie TiO₂, Oficyna Politechniki Wrocławskiej.
- [237] M. Mazur, D. Wojcieszak, J. Domaradzki, D. Kaczmarek, S. Song, F. Placido, TiO₂/SiO₂ multilayer as an antireflective and protective coating deposited by microwave assisted magnetron sputtering, Opto-Electronics Rev. 21 (2013) 233–238. https://doi.org/ 10.2478/s11772-013-0085-7.
- [238] M. Mazur, D. Wojcieszak, D. Kaczmarek, J. Domaradzki, S. Song, D. Gibson, F. Placido, P. Mazur, M. Kalisz, A. Poniedzialek, Functional photocatalytically active and scratch resistant antireflective coating based on TiO₂ and SiO₂, Appl. Surf. Sci. 380 (2016) 165– 171. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.01.226.
- [239] D. Wojcieszak, D. Kaczmarek, J. Domaradzki, M. Mazur, Correlation of photocatalysis and photoluminescence effect in relation to the surface properties of TiO₂:Tb thin films, Int. J. Photoenergy. 2013 (2013).https://doi.org/10.1155/2013/526140.
- [240] D. Wojcieszak, M. Mazur, J. Indyka, A. Jurkowska, M. Kalisz, P. Domanowski, D. Kaczmarek, J. Domaradzki, Mechanical and structural properties of titanium dioxide deposited by innovative magnetron sputtering process, Mater. Sci. Pol. 33 (2015) 660–668. https://doi.org/10.1515/msp-2015-0084.

- [241] D. Kaczmarek, J. Domaradzki, D. Wojcieszak, E. Prociow, M. Mazur, F. Placido, S. Lapp, Hardness of nanocrystalline TiO₂ thin films, J. Nano Res. 18–19 (2012) 195–200. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/JNanoR.18-19.195.
- [242] W. Maziarz, A. Kusior, A. Trenczek-Zajac, Nanostructured TiO₂-based gas sensors with enhanced sensitivity to reducing gases, Beilstein J. Nanotechnol. 7 (2016) 1718–1726. https://doi.org/10.3762/BJNANO.7.164.
- [243] Nagmani, D. Pravarthana, A. Tyagi, T.C. Jagadale, W. Prellier, D.K. Aswal, Highly sensitive and selective H₂S gas sensor based on TiO₂ thin films, Appl. Surf. Sci. 549 (2021) 149281. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149281.
- [244] X. Hou, K. Aitola, P.D. Lund, TiO₂ nanotubes for dye-sensitized solar cells—A review, Energy Sci. Eng. 9 (2021) 921–937. https://doi.org/10.1002/ese3.831.
- [245] K. Kakiage, Y. Aoyama, T. Yano, K. Oya, J.I. Fujisawa, M. Hanaya, Highly-efficient dyesensitized solar cells with collaborative sensitization by silyl-anchor and carboxy-anchor dyes, Chem. Commun. 51 (2015) 15894–15897. https://doi.org/10.1039/c5cc06759f.
- [246] P. Hota, A. Das, D.K. Maiti, A short review on generation of green fuel hydrogen through water splitting, Int. J. Hydrogen Energy. 48 (2023) 523–541. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.09.264.
- [247] M. Ni, M.K.H. Leung, D.Y.C. Leung, K. Sumathy, A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production, Renew. Sustain. Energy Rev. 11 (2007) 401–425. https://doi.org/10.1016/j.rser.2005.01.009.
- [248] J. Bai, B. Zhou, Titanium dioxide nanomaterials for sensor applications, Chem. Rev. 114 (2014) 10131–10176. https://doi.org/10.1021/cr400625j.
- [249] Z. Li, Z.J. Yao, A.A. Haidry, T. Plecenik, L.J. Xie, L.C. Sun, Q. Fatima, Resistive-type hydrogen gas sensor based on TiO₂: A review, Int. J. Hydrogen Energy. 43 (2018) 21114– 21132. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.09.051.
- [250] O.K. Varghese, D. Gong, M. Paulose, K.G. Ong, C.A. Grimes, Hydrogen sensing using titania nanotubes, Sensors Actuators, B Chem. 93 (2003) 338–344. https://doi.org/10.1016/S0925-4005(03)00222-3.
- [251] S.K. Asl, B. Alavi, S. Ahmadi, The effect of highly ordered titania nanotube structures on hydrogen gas detection, Surf. Interface Anal. 44 (2012) 1051–1053. https://doi.org/10.1002/sia.4890.
- [252] E. Şennik, Z. Çolak, N. Kılınç, Z.Z. Öztürk, Synthesis of highly-ordered TiO₂ nanotubes for a hydrogen sensor, Int. J. Hydrogen Energy. 35 (2010) 4420–4427. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.01.100.
- [253] Y.K. Jun, H.S. Kim, J.H. Lee, S.H. Hong, CO sensing performance in micro-arc oxidized TiO₂ films for air quality control, Sensors Actuators, B Chem. 120 (2006) 69–73. https://doi.org/10.1016/j.snb.2006.01.045.
- [254] J. Moon, J.A. Park, S.J. Lee, T. Zyung, I.D. Kim, Pd-doped TiO₂ nanofiber networks for gas sensor applications, Sensors Actuators, B Chem. 149 (2010) 301–305. https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.06.033.
- [255] X. Li, Z. Sun, Y. Bao, X. Xia, T. Tao, K.P. Homewood, R. Li, Y. Gao, Comprehensively improved hydrogen sensing performance via constructing the facets homojunction in rutile

 TiO_2 hierarchical structure, Sensors Actuators B Chem. 350 (2022) 130869. https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130869.

- [256] L. Zhang, J. Xiong, B. Ding, C. Fan, G. Liu, H. Li, Metal-organic framework-derived oxygen-rich vacancies and porous TiO₂ nanotablets for hydrogen detection with high response at room temperature, Sensors Actuators B Chem. 407 (2024).
- [257] H.G. Moon, Y.S. Shim, H.W. Jang, J.S. Kim, K.J. Choi, C.Y. Kang, J.W. Choi, H.H. Park, S.J. Yoon, Highly sensitive CO sensors based on cross-linked TiO₂ hollow hemispheres, Sensors Actuators, B Chem. 149 (2010) 116–121. https://doi.org/10.1016/ j.snb.2010.06.014.
- [258] Z. Zhu, C.T. Kao, R.J. Wu, A highly sensitive ethanol sensor based on Ag@TiO₂ nanoparticles at room temperature, Appl. Surf. Sci. 320 (2014) 348–355. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.09.108.
- [259] X. Tian, X. Cui, T. Lai, J. Ren, Z. Yang, M. Xiao, B. Wang, X. Xiao, Y. Wang, Gas sensors based on TiO₂ nanostructured materials for the detection of hazardous gases: A review, Nano Mater. Sci. 3 (2021) 390–403. https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2021.05.011.
- [260] O.K. Varghese, G.K. Mor, M. Paulose, C.A. Grimes, A Titania Nanotube-Array Room-Temperature Sensor for Selective Detection of Low Hydrogen Concentrations, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 835 (2005) 17–19.
- [261] S. Lin, D. Li, J. Wu, X. Li, S.A. Akbar, A selective room temperature formaldehyde gas sensor using TiO₂ nanotube arrays, Sensors Actuators, B Chem. 156 (2011) 505–509. https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.02.046.
- [262] H. Tai, Y. Jiang, G. Xie, J. Yu, X. Chen, Fabrication and gas sensitivity of polyanilinetitanium dioxide nanocomposite thin film, Sensors Actuators, B Chem. 125 (2007) 644– 650. https://doi.org/10.1016/j.snb.2007.03.013.
- [263] X. Xia, W. Wu, Z. Wang, Y. Bao, Z. Huang, Y. Gao, A hydrogen sensor based on orientation aligned TiO₂ thin films with low concentration detecting limit and short response time, Sensors Actuators, B Chem. 234 (2016) 192–200. https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.04.110.
- [264] A. Hazra, S. Das, J. Kanungo, C.K. Sarkar, S. Basu, Studies on a resistive gas sensor based on sol-gel grown nanocrystalline p-TiO₂ thin film for fast hydrogen detection, Sensors Actuators, B Chem. 183 (2013) 87–95. https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.03.113.
- [265] J. Lee, D.H. Kim, S.H. Hong, J.Y. Jho, A hydrogen gas sensor employing vertically aligned TiO₂ nanotube arrays prepared by template-assisted method, Sensors Actuators, B Chem. 160 (2011) 1494–1498. https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.08.001.
- [266] A.A. Haidry, L. Sun, B. Saruhan, A. Plecenik, T. Plecenik, H. Shen, Z. Yao, Cost-effective fabrication of polycrystalline TiO₂ with tunable n/p response for selective hydrogen monitoring, Sensors Actuators, B Chem. 274 (2018) 10–21. https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.07.082.
- [267] N. Savage, B. Chwieroth, A. Ginwalla, B.R. Patton, S.A. Akbar, P.K. Dutta, Composite n-p semiconducting titanium oxides as gas sensors, Sensors Actuators, B Chem. 79 (2001) 17–27. https://doi.org/10.1016/S0925-4005(01)00843-7.

- [268] D. Wojcieszak, P. Kapuścik, W. Kijaszek, Influence of Annealing on Gas-Sensing Properties of TiO_x Coatings Prepared by Gas Impulse Magnetron Sputtering with Various O₂ Content, Appl. Sci. 13 (2023). https://doi.org/10.3390/app13031724.
- [269] S.B. Eadi, S. Kim, S.W. Jeong, H.W. Jeon, Novel Preparation of Fe Doped TiO₂ Nanoparticles and Their Application for Gas Sensor and Photocatalytic Degradation, Adv. Mater. Sci. Eng. 2017 (2017). https://doi.org/10.1155/2017/2191659.
- [270] B. Lyson-Sypien, A. Czapla, M. Lubecka, P. Gwizdz, K. Schneider, K. Zakrzewska, K. Michalow, T. Graule, A. Reszka, M. Rekas, A. Lacz, M. Radecka, Nanopowders of chromium doped TiO₂ for gas sensors, Sensors Actuators, B Chem. 175 (2012) 163–172. https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.02.051.
- [271] K. Zakrzewska, Gas sensing mechanism of TiO₂-based thin films, Vacuum. 74 (2004) 335–338. https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2003.12.152.
- [272] Y. Bao, P. Wei, X. Xia, Z. Huang, K. Homewood, Y. Gao, Remarkably enhanced H₂ response and detection range in Nb doped rutile/anatase heterophase junction TiO₂ thin film hydrogen sensors, Sensors Actuators, B Chem. 301 (2019) 127143. https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.127143.
- [273] Z. Li, A.A. Haidry, B. Gao, T. Wang, Z.J. Yao, The effect of Co-doping on the humidity sensing properties of ordered mesoporous TiO₂, Appl. Surf. Sci. 412 (2017) 638–647. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.03.156.
- [274] D. Wang, J. Yang, L. Bao, Y. Cheng, L. Tian, Q. Ma, J. Xu, H.J. Li, X. Wang, Pd nanocrystal sensitization two-dimension porous TiO₂ for instantaneous and high efficient H₂ detection, J. Colloid Interface Sci. 597 (2021) 29–38. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.03.107.
- [275] I. Fratoddi, A. Macagnano, C. Battocchio, E. Zampetti, I. Venditti, M. V. Russo, A. Bearzotti, Platinum nanoparticles on electrospun titania nanofibers as hydrogen sensing materials working at room temperature, Nanoscale. 6 (2014) 9177–9184. https://doi.org/10.1039/c4nr01400f.
- [276] J. Moon, H.P. Hedman, M. Kemell, A. Tuominen, R. Punkkinen, Hydrogen sensor of Pd-decorated tubular TiO₂ layer prepared by anodization with patterned electrodes on SiO₂/Si substrate, Sensors Actuators, B Chem. 222 (2016) 190–197. https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.08.054.
- [277] F. Ren, Y. Ling, J. Feng, The role of W doping in response of hydrogen sensors based on MAO titania films, Appl. Surf. Sci. 256 (2010) 3735–3739. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.01.015.
- [278] R.L. Fomekong, K. Kelm, B. Saruhan, High-temperature hydrogen sensing performance of ni-doped TiO₂ prepared by co-precipitation method, Sensors (Switzerland). 20 (2020) 1–15. https://doi.org/10.3390/s20215992.
- [279] Z. Li, D. Ding, Q. Liu, C. Ning, X. Wang, Ni-doped TiO₂ nanotubes for wide-range hydrogen sensing, Nanoscale Res. Lett. 9 (2014) 1–9.
- [280] E. Şennik, O. Alev, Z.Z. Öztürk, The effect of Pd on the H₂ and VOC sensing properties of TiO₂ nanorods, Sensors Actuators, B Chem. 229 (2016) 692–700. https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.01.089.

- [281] A. Kusior, M. Radecka, Ł. Zych, K. Zakrzewska, A. Reszka, B.J. Kowalski, Sensitization of TiO₂/SnO₂ nanocomposites for gas detection, Sensors Actuators, B Chem. 189 (2013) 251–259. https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.07.029.
- [282] M. Radecka, J. Przewonik, K. Zakrzewska, Microstructure and gas-sensing properties of (Sn,Ti)O₂ thin films deposited by RGTO technique, Thin Solid Films. 391 (2001) 247–254. https://doi.org/10.1016/S0040-6090(01)00990-7.
- [283] B. Lyson-Sypien, A. Czapla, M. Lubecka, E. Kusior, K. Zakrzewska, M. Radecka, A. Kusior, A.G. Balogh, S. Lauterbach, H.J. Kleebe, Gas sensing properties of TiO₂-SnO₂ nanomaterials, Sensors Actuators, B Chem. 187 (2013) 445–454. https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.01.047.
- [284] A. Yu, H. Xun, J. Yi, Improving hydrogen sensing performance of TiO₂ nanotube arrays by ZnO modification, Front. Mater. 6 (2019). https://doi.org/10.3389/fmats.2019.00070.
- [285] S.M. Kim, H.J. Kim, H.J. Jung, J.Y. Park, T.J. Seok, Y.H. Choa, T.J. Park, S.W. Lee, High-Performance, Transparent Thin Film Hydrogen Gas Sensor Using 2D Electron Gas at Interface of Oxide Thin Film Heterostructure Grown by Atomic Layer Deposition, Adv. Funct. Mater. 29 (2019) 2–9. https://doi.org/10.1002/adfm.201807760.
- [286] M. Kumaresan, M. Venkatachalam, M. Saroja, P. Gowthaman, TiO₂ nanofibers decorated with monodispersed WO₃ heterostruture sensors for high gas sensing performance towards H₂ gas, Inorg. Chem. Commun. 129 (2021) 108663. https://doi.org/10.1016/ j.inoche.2021.108663.
- [287] H. Li, C.H. Wu, Y.C. Liu, S.H. Yuan, Z.X. Chiang, S. Zhang, R.J. Wu, Mesoporous WO₃-TiO₂ heterojunction for a hydrogen gas sensor, Sensors Actuators, B Chem. 341 (2021). https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130035.
- [288] H. Zhang, W. Wei, T. Tao, X. Li, X. Xia, Y. Bao, M. Lourenço, K. Homewood, Z. Huang, Y. Gao, Hierarchical NiO/TiO₂ heterojuntion-based conductometric hydrogen sensor with anti-CO-interference, Sensors Actuators B Chem. 380 (2023) 133321. https://doi.org/10.1016/j.snb.2023.133321.
- [289] I. Kosc, I. Hotovy, V. Rehacek, R. Griesseler, M. Predanocy, M. Wilke, L. Spiess, Sputtered TiO₂ thin films with NiO additives for hydrogen detection, Appl. Surf. Sci. 269 (2013) 110– 115. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.09.061.
- [290] M.E. Aguirre, R. Zhou, A.J. Eugene, M.I. Guzman, M.A. Grela, Cu₂O/TiO₂ heterostructures for CO₂ reduction through a direct Z-scheme: Protecting Cu₂O from photocorrosion, Appl. Catal. B Environ. 217 (2017) 485–493. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.05.058.
- [291] A.M. Alotaibi, B.A.D. Williamson, S. Sathasivam, A. Kafizas, M. Alqahtani, C. Sotelo-Vazquez, J. Buckeridge, J. Wu, S.P. Nair, D.O. Scanlon, I.P. Parkin, Enhanced Photocatalytic and Antibacterial Ability of Cu-Doped Anatase TiO₂ Thin Films: Theory and Experiment, ACS Appl. Mater. Interfaces. 12 (2020) 15348–15361. https://doi.org/10.1021/acsami.9b22056.
- [292] J. Bandara, C.P.K. Udawatta, C.S.K. Rajapakse, Highly stable CuO incorporated TiO₂ catalyst for photocatalytic hydrogen production from H₂O, Photochem. Photobiol. Sci. 4 (2005) 857–861. https://doi.org/10.1039/b507816d.

- [293] P. Basnet, E. Anderson, Y. Zhao, Hybrid Cu_xO-TiO₂ Nanopowders Prepared by Ball Milling for Solar Energy Conversion and Visible-Light-Induced Wastewater Treatment, ACS Appl. Nano Mater. 2 (2019) 2446–2455. https://doi.org/10.1021/acsanm.9b00325.
- [294] F. Bensouici, M. Bououdina, A.A. Dakhel, R. Tala-Ighil, M. Tounane, A. Iratni, T. Souier, S. Liu, W. Cai, Optical, structural and photocatalysis properties of Cu-doped TiO₂ thin films, Appl. Surf. Sci. 395 (2017) 110–116. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.07.034.
- [295] Y. Bessekhouad, D. Robert, J. V. Weber, Photocatalytic activity of Cu₂O/TiO₂, Bi₂O₃/TiO₂ and ZnMn₂O₄/TiO₂ heterojunctions, Catal. Today. 101 (2005) 315–321. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.03.038.
- [296] C. Byrne, L. Moran, D. Hermosilla, N. Merayo, A. Blanco, S. Rhatigan, S. Hinder, P. Ganguly, M. Nolan, S.C. Pillai, Effect of Cu doping on the anatase-to-rutile phase transition in TiO₂ photocatalysts: Theory and experiments, Appl. Catal. B Environ. 246 (2019) 266–276. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.01.058.
- [297] E. Celik, Z. Gokcen, N.F. Ak Azem, M. Tanoglu, O.F. Emrullahoglu, Processing, characterization and photocatalytic properties of Cu doped TiO₂ thin films on glass substrate by sol-gel technique, Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol. 132 (2006) 258–265. https://doi.org/10.1016/j.mseb.2006.03.038.
- [298] J.L. Chen, S.Y. Xie, L.J. Yue, F.L. Gong, Y.H. Zhang, Facile synthesis of Cu₂O/TiO₂ (P25) composites with enhanced photocatalytic H₂ evolution activity, J. Mater. Sci. Mater. Electron. 32 (2021) 18900–18911. https://doi.org/10.1007/s10854-021-06407-2.
- [299] J. Chen, S.K. Iyemperumal, T. Fenton, A. Carl, R. Grimm, G. Li, N.A. Deskins, Synergy between Defects, Photoexcited Electrons, and Supported Single Atom Catalysts for CO₂ Reduction, ACS Catal. 8 (2018) 10464–10478. https://doi.org/10.1021/acscatal.8b02372.
- [300] K. Chiang, R. Amal, T. Tran, Photocatalytic degradation of cyanide using titanium dioxide modified with copper oxide, Adv. Environ. Res. 6 (2002) 471–485. https://doi.org/10.1016/S1093-0191(01)00074-0.
- [301] H.J. Choi, M. Kang, Hydrogen production from methanol/water decomposition in a liquid photosystem using the anatase structure of Cu loaded TiO₂, Int. J. Hydrogen Energy. 32 (2007) 3841–3848. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.05.011.
- [302] G. Colón, M. Maicu, M.C. Hidalgo, J.A. Navío, Cu-doped TiO₂ systems with improved photocatalytic activity, Appl. Catal. B Environ. 67 (2006) 41–51. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.03.019.
- [303] C.V. de Oliveira, J. Petitbois, F. Faÿ, F. Sanchette, F. Schuster, A. Alhussein, O. Chaix-Pluchery, J.L. Deschanvres, C. Jiménez, Marine antibiofouling properties of TiO₂ and Ti-Cu-O films deposited by aerosol-assisted chemical vapor deposition, Coatings. 10 (2020). https://doi.org/10.3390/COATINGS10080779.
- [304] M. Debbarma, M. Saha, Synthesis and I-V characterization of cuprous oxide nanocomposites, Int. J. Sci. Res. 5 (2015) 4.
- [305] E.P. Etape, L.J. Ngolui, J. Foba-tendo, D.M. Yufanyi, B.V. Namondo, Synthesis and characteristion of CuO, TiO₂, and CuO-TiO₂ Mixed Oxide by a Modified Oxalate Route, J. of Appl. Chem. 2017 (2017).

- [306] Y. Fang, X. Chi, L. Li, J. Yang, S. Liu, X. Lu, W. Xiao, L. Wang, Z. Luo, W. Yang, S. Hu, J. Xiong, S. Hoang, H. Deng, F. Liu, L. Zhang, P. Gao, J. Ding, Y. Guo, Elucidating the Nature of the Cu(I) Active Site in CuO/TiO₂ for Excellent Lowerature CO Oxidation, ACS Appl. Mater. Interfaces. 12 (2020) 7091–7101. https://doi.org/10.1021/acsami.9b18264
- [307] P.M. Harrison, M. Henry, J. Wendland, High Speed Processing Applications of High Average Power Diode Pumped Solid State Lasers, Proc. Third Int. WLT-Conference Lasers Manuf. (2005) 1–5. https://doi.org/10.1051/jp4.
- [308] S. Horzum, S. Gürakar, T. Serin, Investigation of the structural and optical properties of copper-titanium oxide thin films produced by changing the amount of copper, Thin Solid Films. 685 (2019) 293–298. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.06.052.
- [309] L. Huang, F. Peng, H. Wang, H. Yu, Z. Li, Preparation and characterization of Cu₂O/TiO₂ nano-nano heterostructure photocatalysts, Catal. Commun. 10 (2009) 1839–1843. https://doi.org/10.1016/j.catcom.2009.06.011.
- [310] M. Jung, J. Scott, Y.H. Ng, Y. Jiang, R. Amal, CuO_x dispersion and reducibility on TiO₂ and its impact on photocatalytic hydrogen evolution, Int. J. Hydrogen Energy. 39 (2014) 12499–12506. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.06.020.
- [311] V. Kavaliunas, E. Krugly, M. Sriubas, H. Mimura, G. Laukaitis, Y. Hatanaka, Influence of Mg, Cu, and Ni dopants on amorphous TiO₂ thin films photocatalytic activity, Materials (Basel). 13 (2020) 1–14. https://doi.org/10.3390/ma13040886.
- [312] A.M. Khoviv, L.A. Malevskaya, D.M. Pribytkov, E.I. Zavalishin, Thermal oxidation of thin Cu-Ti films, Inorg. Mater. 40 (2004) 171–175. https://doi.org/10.1023/ B:INMA.0000016093.59204.e8.
- [313] A.M. Khoviv, D.M. Pribytkov, L.A. Malevskaya, Effect of IR irradiation on the oxidation of thin Cu-Ti films on Si substrates at reduced oxygen pressure, Inorg. Mater. 40 (2004) 1070–1073. https://doi.org/10.1023/B:INMA.0000046470.53141.3b.
- [314] V. Kumar, S. Masudy-Panah, C.C. Tan, T.K.S. Wong, D.Z. Chi, G. K. Dalapati, Copper oxide lased low cost thin film solar cells, 5th International Nanoelectronics Conference, 2013
- [315] K. Lalitha, G. Sadanandam, V.D. Kumari, M. Subrahmanyam, B. Sreedhar, N.Y. Hebalkar, Highly stabilized and finely dispersed Cu₂O/TiO₂: A promising visible sensitive photocatalyst for continuous production of hydrogen from glycerol:water mixtures, J. Phys. Chem. C. 114 (2010) 22181–22189. https://doi.org/10.1021/jp107405u.
- [316] M. Lavanya, B.R. Kumar, T.S. Rao, Influence of Oxygen flow rate on Physical properties of Ti doped Cu₂O thin films by Reactive DC Magnetron Sputtering, J. Interdisciplinary Cycle Researh XII (1945).
- [317] J.C. Li, B. Chen, Y. Qian, Effect of fatigue fracture on the resistive switching of TiO₂-CuO film/ITO flexible memory device, Curr. Appl. Phys. 18 (2018) 953–960. https://doi.org/10.1016/j.cap.2018.05.009.
- [318] L. Liu, X. Gu, C. Sun, H. Li, Y. Deng, F. Gao, L. Dong, In situ loading of ultra-small Cu₂O particles on TiO₂ nanosheets to enhance the visible-light photoactivity, Nanoscale. 4 (2012) 6351–6359. https://doi.org/10.1039/c2nr31859h.

- [319] L. Liu, W. Yang, W. Sun, Q. Li, J.K. Shang, Creation of Cu₂O@TiO₂ composite photocatalysts with p - N heterojunctions formed on exposed Cu₂O facets, their energy band alignment study, and their enhanced photocatalytic activity under illumination with visible light, ACS Appl. Mater. Interfaces. 7 (2015) 1465–1476. https://doi.org/10.1021/ am505861c.
- [320] S. Masudy-Panah, K. Radhakrishnan, H.R. Tan, R. Yi, T.I. Wong, G.K. Dalapati, Titanium doped cupric oxide for photovoltaic application, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 140 (2015) 266–274. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.04.024.
- [321] S. Mathew, P. Ganguly, S. Rhatigan, V. Kumaravel, C. Byrne, S.J. Hinder, J. Bartlett, M. Nolan, S.C. Pillai, Cu-doped TiO₂: Visible light assisted photocatalytic antimicrobial activity, Appl. Sci. 8 (2018). https://doi.org/10.3390/app8112067.
- [322] S.N. Mazhir, N.H. Harb, Influence of concentration on the structural, optical and electrical properties of TiO₂:CuO thin film Fabricate by PLD, IOSR J. Appl. Phys. 7 (2015) 14–21. https://doi.org/10.9790/4861-07621421.
- [323] G.K. Mor, O.K. Varghese, R.H.T. Wilke, S. Sharma, K. Shankar, T.J. Latempa, K.S. Choi, C.A. Grimes, p-type Cu-Ti-O nanotube arrays and their use in self-biased heterojunction photoelectrochemical diodes for hydrogen generation, Nano Lett. 8 (2008) 1906–1911. https://doi.org/10.1021/nl080572y.
- [324] P. Navabpour, K. Cooke, H. Sun, Photocatalytic properties of doped TiO₂ coatings deposited using reactive magnetron sputtering, Coatings. 7 (2017). https://doi.org/10.3390/ coatings7010010.
- [325] T. Perarasan, I.J. Peter, A.M. Kumar, N. Rajamanickam, K. Ramachandran, C.R. Mohan, Copper doped titanium dioxide for enhancing the photovoltaic behavior in solar cell, Mater. Today Proc. 35 (2019) 66–68. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.06.377
- [326] R.A. Rather, S. Singh, B. Pal, A Cu⁺¹/Cu⁰-TiO₂ mesoporous nanocomposite exhibits improved H₂ production from H₂O under direct solar irradiation, J. Catal. 346 (2017) 1–9. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.11.021.
- [327] M. Sahu, P. Biswas, Single-step processing of copper-doped titania nanomaterials in a flame aerosol reactor, Nanoscale Res. Lett. 6 (2011) 1–14. https://doi.org/10.1186/1556-276X-6-441.
- [328] A.A. Shutilov, G.A. Zenkovets, S. V. Tsybulya, V.Y. Gavrilov, G.N. Kryukov, Effect of the microstructure of the supported catalysts CuO/TiO₂ and CuO/(CeO₂-TiO₂) on their catalytic properties in carbon monoxide oxidation, Kinet. Catal. 53 (2012) 409–418. https://doi.org/10.1134/S0023158412030111.
- [329] M. Sreedhar, I.N. Reddy, P. Bera, D. Ramachandran, K. Gobi Saravanan, A.M. Rabel, C. Anandan, P. Kuppusami, J. Brijitta, Cu/TiO₂ thin films prepared by reactive RF magnetron sputtering, Appl. Phys. A Mater. Sci. Process. 120 (2015) 765–773. https://doi.org/10.1007/s00339-015-9254-5.
- [330] A. Teleki, N. Bjelobrk, S.E. Pratsinis, Flame-made Nb- and Cu-doped TiO₂ sensors for CO and ethanol, Sensors Actuators, B Chem. 130 (2008) 449–457. https://doi.org/ 10.1016/j.snb.2007.09.008.

- [331] H. Wang, Y. Li, X. Ba, L. Huang, Y. Yu, TiO₂ thin films with rutile phase prepared by DC magnetron co-sputtering at room temperature: Effect of Cu incorporation, Appl. Surf. Sci. 345 (2015) 49–56. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.03.106.
- [332] Z. Xi, C. Li, L. Zhang, M. Xing, J. Zhang, Synergistic effect of Cu₂O/TiO₂ heterostructure nanoparticle and its high H₂ evolution activity, Int. J. Hydrogen Energy. 39 (2014) 6345– 6353. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.01.209.
- [333] B. Xin, P. Wang, D. Ding, J. Liu, Z. Ren, H. Fu, Effect of surface species on Cu-TiO₂ photocatalytic activity, Appl. Surf. Sci. 254 (2008) 2569–2574. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.09.002.
- [334] Z. Xiong, Z. Xu, Y. Li, L. Dong, J. Wang, J. Zhao, X. Chen, Y. Zhao, H. Zhao, J. Zhang, Incorporating highly dispersed and stable Cu+ into TiO₂ lattice for enhanced photocatalytic CO₂ reduction with water, Appl. Surf. Sci. 507 (2020) 145095. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.145095.
- [335] Y.H. Xu, D.H. Liang, M.L. Liu, D. Z. Liu, Preparation and characterization of Cu₂O-TiO₂: Efficient photocatalytic degradation of methylene blue, Mater. Res. Bull. 43 (2008) 3474– 3482. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2008.01.026
- [336] W. Zhang, Y. Li, S. Zhu, F. Wang, Copper doping in titanium oxide catalyst film prepared by dc reactive magnetron sputtering, Catal. Today. 93–95 (2004) 589–594. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.06.009.
- [337] D.W. Kim, T.G. Kim, K.S. Hong, Low-firing of CuO-doped anatase, Mater. Res. Bull. 34 (1999) 771–781. https://doi.org/10.1016/S0025-5408(99)00071-9.
- [338] G.P. Kelkar, A.H. Carim, Synthesis, Properties, and Ternary Phase Stability of M6X Compounds in the Ti-Cu-O System, J. Am. Ceram. Soc. 76 (1993) 1815–1820. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb06652.x.
- [339] G.P. Kelkar, K.E. Spear, A.H. Carim: J. Mater. Res. 1994, vol. 9, pp. 2245-2250.
- [340] G.P. Kelkar, A.H. Carim, Al solubility in M6X compounds in the Ti-Cu-O system, Mater. Lett. 23 (1995) 231–235. https://doi.org/10.1016/0167-577X(95)00029-1.
- [341] D. Hennings, Phase equilibria and thermodynamics of the double oxide phase Cu₃TiO₄,
 J. Solid State Chem. 31 (1980) 275–279. https://doi.org/10.1016/0022-4596(80)90030-4.
- [342] S. Saha, S.B.A. Hamid, T.H. Ali, Catalytic evaluation on liquid phase oxidation of vanillyl alcohol using air and H₂O₂ over mesoporous Cu-Ti composite oxide, Appl. Surf. Sci. 394 (2017) 205–218. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.10.070.
- [343] K. Hayashi, M. Kato, Single-crystal growth of Cu₃TiO₄ and its electric-conductivity, Nippon Kagaku Kaishi. 6 (1975) 1112–1114.
- [344] Q. Ren, L. Qin, F. Jing, D. Cheng, Y. Wang, M. Yang, D. Xie, Y. Leng, B. Akhavan, N. Huang, Reactive magnetron co-sputtering of Ti-xCuO coatings: Multifunctional interfaces for blood-contacting devices, Mater. Sci. Eng. C. 116 (2020) 111198. https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.111198.
- [345] B. Xu, L. Dong, Y. Chen, Influence of CuO loading on dispersion and reduction behavior of CuO/TiO₂ (anatase) system, J. Chem. Soc. - Faraday Trans. 94 (1998) 1905–1909. https://doi.org/10.1039/a801603h.

- [346] M. Wang, Q. Zhao, H. Yang, D. Shi, J. Qian, Photocatalytic antibacterial properties of copper doped TiO₂ prepared by high-energy ball milling, Ceram. Int. 46 (2020) 16716– 16724. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.246.
- [347] X. Fei, F. Li, L. Cao, G. Jia, M. Zhang, Adsorption and photocatalytic performance of cuprous oxide/titania composite in the degradation of acid red B, Mater. Sci. Semicond. Process. 33 (2015) 9–15. https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.01.022.
- [348] D. Wojcieszak, M. Mazur, D. Kaczmarek, A. Poniedziałek, M. Osekowska, An impact of the copper additive on photocatalytic and bactericidal properties of TiO₂ thin films, Mater. Sci. Pol. 35 (2017) 421–426. https://doi.org/10.1515/msp-2017-0041.
- [349] J. Nair, P. Nair, F. Mizukami, Y. Oosawa, T. Okubo, Microstructure and phase transformation behavior of doped nanostructured titania, Mater. Res. Bull. 34 (1999) 1275– 1290. https://doi.org/10.1016/S0025-5408(99)00113-0.
- [350] D.A.H. Hanaor, C.C. Sorrell, Review of the anatase to rutile phase transformation, J. Mater. Sci. 46 (2011) 855–874. https://doi.org/10.1007/s10853-010-5113-0.
- [351] J. Hickman, E. Gulbransen, Oxide Films Formed on titanium, Zirconia, and their alloys with nickel, copper, and cobalt, Anal. Chem. 20 (1948) 158–165.
- [352] P.C. Lin, H. Chen, H.C. Hsieh, T.H. Tseng, H.Y. Lee, A.T. Wu, Co-sputtered Cu(Ti) thin alloy film for formation of Cu diffusion and chip-level bonding, Mater. Chem. Phys. 211 (2018) 17–22. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.01.043.
- [353] P. Sawicka-Chudy, M. Sibiński, E. Rybak-Wilusz, M. Cholewa, G. Wisz, R. Yavorskyi, Review of the development of copper oxides with titanium dioxide thin-film solar cells, AIP Adv. 10 (2020). https://doi.org/10.1063/1.5125433.
- [354] M. Janczarek, M. Endo, D. Zhang, K. Wang, E. Kowalska, Enhanced photocatalytic and antimicrobial performance of cuprous oxide/titania: The effect of titania matrix, Materials 11 (2018). https://doi.org/10.3390/ma11112069.
- [355] J. Domaradzki, A. Wiatrowski, T. Kotwica, M. Mazur, Analysis of electrical properties of forward-to-open (Ti,Cu)Ox memristor rectifier with elemental gradient distribution prepared using (multi)magnetron co-sputtering process, Mater. Sci. Semicond. Process. 94 (2019) 9–14. https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.01.034.
- [356] T. Kotwica, J. Domaradzki, D. Wojcieszak, A. Sikora, M. Kot, D. Schmeisser, Analysis of surface properties of Ti-Cu-Ox gradient thin films using AFM and XPS investigations, Mater. Sci. Pol. 36 (2018) 761–768. https://doi.org/10.2478/msp-2018-0100.
- [357] A. Kubiak, Z. Bielan, M. Kubacka, E. Gabała, A. Zgoła-Grześkowiak, M. Janczarek, M. Zalas, A. Zielińska-Jurek, K. Siwińska-Ciesielczyk, T. Jesionowski, Microwaveassisted synthesis of a TiO₂-CuO heterojunction with enhanced photocatalytic activity against tetracycline, Appl. Surf. Sci. 520 (2020) 146344. https://doi.org/10.1016/ j.apsusc.2020.146344.
- [358] Q. Ma, S.J. Liu, L.Q. Weng, Y. Liu, B. Liu, Growth, structure and photocatalytic properties of hierarchical Cu-Ti-O nanotube arrays by anodization, J. Alloys Compd. 501 (2010) 333– 338. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.04.099.
- [359] M.R. Pai, A.M. Banerjee, S.A. Rawool, A. Singhal, C. Nayak, S.H. Ehrman, A.K. Tripathi, S.R. Bharadwaj, A comprehensive study on sunlight driven photocatalytic hydrogen

generation using low cost nanocrystalline Cu-Ti oxides, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 154 (2016) 104–120. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.04.036.

- [360] D. Barreca, G. Carraro, A. Gasparotto, C. MacCato, M. Cruz-Yusta, J.L. Gómez-Camer, J. Morales, C. Sada, L. Sánchez, On the performances of Cu_xO-TiO₂ (x=1, 2) nanomaterials as innovative anodes for thin film lithium batteries, ACS Appl. Mater. Interfaces. 4 (2012) 3610–3619. https://doi.org/10.1021/am300678t.
- [361] E.T.D. Barreca, G.A. Battiston, U. Casellato, R. Gerbasi, Low pressure CVD of transparent Cu-Al-O and Cu-Ti-O thin films, in: Le J. Phys. IV, 2001: pp. 11–253.
- [362] J. Deng, L. Wang, Z. Lou, T. Zhang, Design of CuO-TiO₂ heterostructure nanofibers and their sensing performance, J. Mater. Chem. A. 2 (2014) 9030–9034. https://doi.org/ 10.1039/c4ta00160e.
- [363] H. He, C. Zhao, J. Xu, K. Qu, Z. Jiang, Z. Gao, Y.Y. Song, Exploiting Free-Standing p-CuO/n-TiO₂ Nanochannels as a Flexible Gas Sensor with High Sensitivity for H₂S at Room Temperature, ACS Sensors. (2021). https://doi.org/10.1021/acssensors.1c01256.
- [364] G. Wang, Z. Fu, T. Wang, W. Lei, P. Sun, Y. Sui, B. Zou, A rational design of hollow nanocages Ag@CuO-TiO₂ for enhanced acetone sensing performance, Sensors Actuators, B Chem. 295 (2019) 70–78. https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.05.075.
- [365] C.H. Lim, H.S. Kim, Y.T. Yu, J.S. Park, CO gas-sensing properties of CuO-TiN and CuO-TiO₂ prepared via an oxidizing process of a Cu-TiN composite synthesized by a mechanically induced gas-solid reaction, Met. Mater. Int. 20 (2014) 323–328. https://doi.org/10.1007/s12540-014-2027-4.
- [366] J.H. Lee, J.H. Kim, S.S. Kim, CuO–TiO₂ p–n core–shell nanowires: Sensing mechanism and p/n sensing-type transition, Appl. Surf. Sci. 448 (2018) 489–497. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.115.
- [367] U.T. Nakate, P. Patil, S.I. Na, Y.T. Yu, E. Kyung Suh, Y.B. Hahn, Fabrication and enhanced carbon monoxide gas sensing performance of p-CuO/n-TiO₂ heterojunction device, Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 612 (2021). https://doi.org/ 10.1016/j.colsurfa.2020.125962.
- [368] O. Alev, E. Şennik, Z.Z. Öztürk, Improved gas sensing performance of p-copper oxide thin film/n-TiO₂ nanotubes heterostructure, J. Alloys Compd. 749 (2018) 221–228. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.268.
- [369] Patent: Sposób nanoszenia warstw w wielotargetowym układzie do rozpylania magnetronowego PL 221077.
- [370] I. Horcas, R. Fernández, J.M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero and A.M. Baró. Review of Scientific Instruments 78, 013705 (2007).
- [371] U. Holzwarth, N. Gibson, The Scherrer Equation versus the "Debye-Scherrer Equation". Nat. Nanotechnol. 2011, 6, 534.
- [372] M.C. Biesinger, Advanced analysis of copper X-ray photoelectron spectra, Surf. Interface Anal. 49 (2017) 1325–1334.

- [373] J. Deuermeier, J. Gassmann, J. Brötz, A. Klein, Reactive magnetron sputtering of Cu₂O: Dependence on oxygen pressure and interface formation with indium tin oxide, J. Appl. Phys. 109 (2011). https://doi.org/10.1063/1.3592981.
- [374] M.C. Biesinger, L.W.M. Lau, A.R. Gerson, R.S.C. Smart, Resolving surface chemicalstates in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti,V, Cu and Zn, Appl. Surf. Sci 257 (2010) 887–898.
- [375] B.V. Crist, Handbooks of Monochromatic XPS Spectra, XPS International, Inc, 1999
- [376] N. Martin, C. Rousselot, D. Rondot, F. Palmino, R. Mercier, Microstructure modification of amorphous titanium oxide thin films during annealing treatment, Thin Solid Films. 300 (1997) 113–121. https://doi.org/10.1016/S0040-6090(96)09510-7.
- [377] A. Wiatrowski, M. Mazur, A. Obstarczyk, D. Wojcieszak, D. Kaczmarek, J. Morgiel, D. Gibson, Comparison of the physicochemical properties of TiO₂ thin films obtained by magnetron sputtering with continuous and pulsed gas flow, Coatings. 8 (2018). https://doi.org/10.3390/COATINGS8110412.
- [378] E.M. Alkoy, P.J. Kelly, The structure and properties of copper oxide and copper aluminium oxide coatings prepared by pulsed magnetron sputtering of powder targets, Vacuum. 79 (2005) 221–230. https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2005.03.011.
- [379] J.F. Pierson, A. Thobor-Keck, A. Billard, Cuprite, paramelaconite and tenorite films deposited by reactive magnetron sputtering, Appl. Surf. Sci. 210 (2003) 359–367. https://doi.org/10.1016/S0169-4332(03)00108-9.
- [380] T. Luttrell, S. Halpegamage, J. Tao, A. Kramer, E. Sutter, M. Batzill, Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO₂ films, Sci. Rep. 4 (2015) 1–8. https://doi.org/10.1038/srep04043.
- [381] K.G. Grigorov, G.I. Grigorov, L. Drajeva, D. Bouchier, R. Sporken, R. Caudano, Synthesis and Characterization of Conductive Titanium Monoxide Films. Diffusion of Silicon in Titanium Monoxide Films. Vacuum 1998, 51, 153–155.
- [382] Y. Wei, Y. Shi, X. Zhang, D. Li, L. Zhang, C. Gong, J. Zhang, Preparation of Black Titanium Monoxide Nanoparticles and Their Potential in Electromagnetic Wave Absorption. Adv. Powder Technol. 2020, 31, 3458–3464.
- [383] T.T.N. Nguyen, Y.H. Chen, J.L. He, Preparation of Inkjet-Printed Titanium Monoxide as p -Type Absorber Layer for Photovoltaic Purposes. Thin Solid Films 2014, 572, 8–14.
- [384] P.B. Nair, V.B. Justinvictor, G.P. Daniel, K. Joy, V. Ramakrishnan, P. V. Thomas, Effect of RF power and sputtering pressure on the structural and optical properties of TiO₂ thin films prepared by RF magnetron sputtering, Appl. Surf. Sci. 257 (2011) 10869–10875. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.07.125.
- [385] A.A. Ogwu, T. H. Darma, and E. Bouquerel, Electrical resistivity of copper oxide thin films prepared by reactive magnetron sputtering, Manuf. Eng. 24 (2007) 172–177.
- [386] L.D.L.S. Valladares, D.H. Salinas, A.B. Dominguez, D.A. Najarro, S.I. Khondaker, T. Mitrelias, C.H.W. Barnes, J.A. Aguiar, Y. Majima, Crystallization and electrical resistivity of Cu₂O and CuO obtained by thermal oxidation of Cu thin films on SiO₂/Si substrates, Thin Solid Films. 520 (2012) 6368–6374. https://doi.org/10.1016/ j.tsf.2012.06.043.Eng.24 (2007) 172–177.

[387] D.P. Volanti, A.A. Felix, M.O. Orlandi, G. Whitfield, D.J. Yang, E. Longo, H.L. Tuller, J.A. Varela, The role of hierarchical morphologies in the superior gas sensing performance of CuO-based chemiresistors, Adv. Funct. Mater. 23 (2013) 1759–1766. https://doi.org/10.1002/adfm.201202332.

DOROBEK NAUKOWY AUTORKI

Jestem współautorką 17 publikacji, z czego 9 ukazało się w czasopismach z listy filadelfijskiej, 7 prac - w czasopismach z listy ministerialnej oraz 1 praca – jako rozdział w monografii. W 8 pracach jestem pierwszym autorem:

1. Agata Obstarczyk, **Ewa Mańkowska**, Wiktoria Weichbrodt, Paulina Kapuścik, Wojciech Kijaszek, Michał M. Mazur, Analysis of the impact of post-process modifications on the properties of TiO_2 thin films with high-temperature stable anatase phase deposited by the electron beam evaporation method, Opto-Electronics Review 32 (2024) 1-9, https://doi.org/10.24425/opelre.2024.151991;

2. Paulina Kapuścik, Damian Wojcieszak, Patrycja A. Pokora, **Ewa Mańkowska**, Jarosław Domaradzki, Michał M. Mazur, Piotr Mazur, Julia Kosto, Carlos Morales, Małgorzata Kot, Jan Ingo Flege, Low temperature hydrogen sensor with high sensitivity based on CeO_x thin film, Sensors and Actuators. B, Chemical 417 (2024) 1-12, https://doi.org/10.1016/j.snb.2024.136148;

3. Ewa Mańkowska, Michał M. Mazur, Właściwości sensorowe cienkich warstw mieszanin tlenków miedzi i tytanu, Biuletyn Wojskowej Akademii Technicznej 72 (2023) 37-46, https://doi.org/10.5604/01.3001.0054.2895;

4. Ewa Mańkowska, Michał M. Mazur, Małgorzata Kalisz, Marcin Grobelny, Jarosław Domaradzki, Damian Wojcieszak, Characterization of structural, optical, corrosion, and mechanical properties of HfO₂ thin films deposited using pulsed DC magnetron sputtering, Materials 16 (2023) 1-16, https://doi.org/10.3390/ma16145005;

5. Jarosław Domaradzki, Michał M. Mazur, Damian Wojcieszak, Artur Wiatrowski, **Ewa Mańkowska**, Paweł Chodasewicz, Reverse engineering analysis of optical properties of (Ti,Cu)Ox gradient thin film coating, Coatings 13 (2023) 1-11, https://doi.org/10.3390/coatings13061012;

6. Ewa Mańkowska, Michał M. Mazur, Jarosław Domaradzki, Piotr Mazur, Małgorzata Kot, Jan Ingo Flege, Hydrogen gas sensing properties of mixed copper–titanium oxide thin films, Sensors 23 (2023) 1-13, https://doi.org/10.3390/s23083822;

7. Ewa Mańkowska, Michał M. Mazur, Jarosław Domaradzki, Damian Wojcieszak, P-type (CuTi)Ox thin films deposited by magnetron co-sputtering and their electronic and hydrogen sensing properties, Coatings 13 (2023) 1-18, https://doi.org/10.3390/coatings13020220;

8. Ewa Mańkowska, Michał M. Mazur, Wpływ wygrzewania na wybrane właściwości mieszanych tlenków miedzi i tytanu, Biuletyn Wojskowej Akademii Technicznej 71 (2022) 41-48, https://doi.org/10.5604/01.3001.0016.2781;

9. Artur Wiatrowski, Damian Wojcieszak, Michał M. Mazur, Danuta Kaczmarek, Jarosław Domaradzki, Małgorzata Kalisz, Wojciech Kijaszek, Patrycja A. Pokora, **Ewa Mańkowska**, Aneta Lubańska, Malwina Sikora, Photocatalytic coatings based on TiO_x for application on flexible glass for photovoltaic panels, Journal of Materials Engineering and Performance 31 (2022) 6998-7008, https://doi.org/10.1007/s11665-022-06655-1;

10. Damian Wojcieszak, Agata Obstarczyk, **Ewa Mańkowska**, Michał M. Mazur, Danuta Kaczmarek, Katarzyna Zakrzewska, Piotr Mazur, Jarosław Domaradzki, Thermal oxidation impact on the optoelectronic and hydrogen sensing properties of p-type copper oxide thin films, Materials Research Bulletin 147 (2022) 1-13, https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2021.111646;

11. **Ewa Mańkowska**, Michał M. Mazur, Damian Wojcieszak, Wpływ wygrzewania na wybrane właściwości dwuwarstw na bazie tlenków tytanu i miedzi, Wydawnictwo Naukowe TYGIEL vol. 10 (2021) 44-55, ISBN: 978-83-66489-95-011.;

12. Ewa Mańkowska, Aneta Lubańska, Danuta Kaczmarek, Właściwości termoelektryczne cienkich warstw tlenków miedzi wytworzonych metodą rozpylania magnetronowego, Elektronika 10 (2020) 4-6, http://dx.doi.org/10.15199/13.2020.10.1;

13. Aneta Lubańska, **Ewa Mańkowska**, Michał M. Mazur, Wybrane właściwości cienkich warstw tlenków wolframu wytwarzanych przy różnych warunkach procesu rozpylania magnetronowego, Elektronika 10 (2020) 10-12, http://dx.doi.org/10.15199/13.2020.10.3;

14. Jarosław Domaradzki, Damian Wojcieszak, Tomasz K. Kotwica, **Ewa Mańkowska**, Memristors: a short review on fundamentals, structures, materials and applications, International Journal of Electronics and Telecommunications 66 (2020) 373-381, http://dx.doi.org/10.24425/ijet.2020.131888;

15. **Ewa Mańkowska**, Danuta Kaczmarek, Agata Obstarczyk, Maciej Strzyżewski, Nanoproszki na bazie TiO₂ do wytwarzania powłok samoczyszczących, Elektronika 7 (2019) 24-26, http://dx.doi.org/10.15199/13.2019.7.7;

16. Jacek Rogala, Damian Wojcieszak, Roman Pastuszek, **Ewa Mańkowska**, Wpływ parametrów procesu technologicznego na właściwości cienkich warstw na bazie miedzi, Elektronika 7 (2019) 31-33, http://dx.doi.org/10.15199/13.2019.7.9;

17. Agata Obstarczyk, Danuta Kaczmarek, Witold Posadowski, **Ewa Mańkowska**, Marcin Grobelny, Wpływ struktury na właściwości elektryczne oraz optyczne cienkich warstw na bazie tlenków tytanu i miedzi, Elektronika 7 (2019) 7-9, http://dx.doi.org/10.15199/13.2019.7.2.

Cytowania

Prace cytowane były **40 razy** (bez autocytowań na podstawie bazy Web of Science) Indeks Hirscha: **4** Sumaryczny Impact Factor: **29,3**
<u>Udział w konferencjach</u>

Brałam udział w 13 konferencjach naukowych, na których wygłosiłam 11 wystąpień ustnych oraz prezentowałam 1 poster. Siedem konferencji miało rangę międzynarodową. Otrzymałam **cztery** nagrody za "najlepsze wystąpienie ustne dla młodych naukowców".

Konferencje międzynarodowe:

- 1) **46th IMAPS Poland Conference 2024** poster pt. "Dependence of elemental composition in CuTiOx thin films on gas sensing properties ";
- 2) NANOSMAT 2024 wystąpienie ustne pt. "Influence post-process annealing on hydrogen gas sensing properties of p-type CuTiOx thin films";
- 3) **17th International Conference on Optical Sensors and Electronic Sensors COE' 2024** wystąpienie ustne pt. "Hydrogen gas sensing properties of p-type CuTiOx thin films";
- 4) **19th International conference on Advanced Nanomaterials ANM 2022** wystąpienie ustne pt. "Influence of copper oxide concentration and post-process annealing on optoelectronic and hydrogen gas sensing properties of p-type CuTiOx thin films";
- 5) **44th IMAPS Poland Conference 2021** wystąpienie ustne pt. "Effect of post-process annealing on the properties of p-type copper oxide thin films" –**nagrodzona prezentacja**;
- 6) International Students and Young Scientists Workshop Optoelectronics and Microsystems 2019 wystąpienie ustne pt. "Nanoparticles for production of photocatalytic thin films";
- 7) International Conference on Optical and Electronic Sensors COE 2022, uczestnik bierny.

Konferencje krajowe:

- 1) Workshop on Thin Film Technology 2024 wystąpienie ustne pt. "Właściwości sensorowe cienkich warstw na bazie mieszanin tlenków miedzi i tytanu o dziurowym typie przewodnictwa elektrycznego do zastosowania w czujnikach wodoru";
- 37. Konferencja Elektroniki, Telekomunikacji i Energetyki Studentów i Młodych Naukowców SECON 2023 – wystąpienie ustne "Właściwości czujnikowe cienkich warstw tlenków miedzi tytanu" – nagrodzona prezentacja;
- 3) Workshop on Thin Film Technology 2023 wystąpienie ustne pt. "Właściwości gazoczułe cienkich warstw CuTiOx ";
- 4) 36. Konferencja Elektroniki, Telekomunikacji i Energetyki Studentów i Młodych Naukowców SECON 2022 wystąpienie ustne pt. "Wpływ wygrzewania na wybrane właściwości mieszanych tlenków miedzi i tytanu" nagrodzona prezentacja;
- 5) V Ogólnopolska Konferencja Naukowa Nanotechnologia wobec oczekiwań XXI w 2021wystąpienie ustne pt. "Wpływ wygrzewania na wybrane właściwości dwuwarstw na bazie tlenków tytanu i miedzi ";
- 6) **10. Sympozjum "Fotowoltaika i transparentna elektronika perspektywy rozwoju" 2019**wystąpienie ustne pt. "Nanoproszki na bazie TiO₂ do wytwarzania powłok samoczyszczących" - nagrodzona prezentacja.

Nagrody

- Nagroda za dorobek publikacyjny (Secundus) finansowany przez Politechnikę Wrocławską
- Nagroda za wystąpienie ustne na 37. SECON 2023, Wojskowa Akademia Techniczna
- Nagroda za wystąpienie ustne na 36. SECON 2022, Wojskowa Akademia Techniczna
- Nagroda za wystąpienie ustne na 44th IMAPS Poland Conference 2021, Akademia Górniczo-Hutnicza
- Nagroda za wystąpienie ustne na X. Sympozjum "Fotowoltaika i Transparentna Elektronika-Perspektywy rozwoju" 2019 Świeradów-Zdrój;

Projekty badawcze:

Brałam udział w trzech projektach badawczych:

1. **OPUS** Analiza właściwości transportowych w nowej generacji cienkowarstwowych strukturach gradientowych z efektem memrystorowym 2018/29/B/ST8/00548

2. **SONATA** Nowe podejście do opracowania uniwersalnego modelu zjawiska gazochromowego na podstawie kompleksowej analizy mechanizmu zabarwiania cienkich warstw tlenków metali 2020/39/D/ST5/00424

3. **NAWA** Badania kluczowych właściwości cienkowarstwowych półprzewodników tlenkowych przeznaczonych do zastosowań w detekcji gazów BPN/BDE/2022/1/00014/U/00001

4. **PRELUDIUM** Analiza właściwości innowacyjnych półprzezroczystych nanostruktur cienkowarstwowych o dziurowym typie przewodnictwa na bazie mieszanin tlenków miedzi i tytanu do zastosowania w czujnikach gazów 2024/53/N/ST7/01699- projekt realizowany we współpracy z Brandenburg University of Technology, Cottbus-Senftenberg, Niemcy

Krótkoterminowe staże krajowe i zagraniczne

W trakcie realizowania pracy doktorskiej odbyłam kilkudniowe pobyty badawcze:

25-26.10.2024	Eksperyment synchrotronowy na linii PIRX, Solaris, Kraków: "Temperature evolution of the electronic structure of Cu ₂ O/CuO _x and TiO ₂ /CuO _x bilayered thin films studied in situ by XAS",
9-13.09.2024	Szkoła letnia w Brandenburg University of Technology, Cottbus-Senftenberg, Niemcy, Cottbus, "Characterization of micro- and nano- materials",
26-29.05.2024	Pomiar spektroskopii Ramana wybranych tlenków (np. CeO _x , Cu _x O, TiO _x , WO _x) oraz analiza danych, BTU, Cottbus,
11-15.09.2023	Szkoła letnia w BTU, Cottbus, "Characterization of micro- and nano- materials",
22-26.05.2023:	Nanoszenie cienkich warstw CeO _x metodą ALD oraz badanie in-situ za pomocą metod XPS oraz UPS, BTU, Cottbus,
22-24.02.2023	Technologia nanoszenia cienkowarstwowych tlenków metali do zastosowania jako czujniki gazów, BTU, Cottbus,
11-15.09.2022:	Szkoła letnia w BTU, Cottbus, "Characterization of micro- and nano- materials",
13-17.06.2022:	Pomiary XPS cienkich warstw (CuTi)Ox, BTU, Cottbus.