

POLITECHNIKA ŚLĄSKA

Wydział Automatyki Elektroniki i Informatyki



**Politechnika
Śląska**

Rozprawa doktorska

Akustyczne fale powierzchniowe w badaniach własności sensorowych cienkich warstw wybranych związków polimerowych z wykorzystaniem dodatkowych metod aktywacji

Autor: mgr inż. Jarosław Wrotniak

Promotor: dr hab. inż. Wiesław Jakubik prof. PŚ

Promotor pomocniczy: dr inż. Mirosław Magnuski

Gliwice, 2022

Podziękowania:

Składam serdeczne podziękowania Panu:

Dr hab. inż. Wiesławowi Jakubikowi prof. PŚ, za życzliwość, wsparcie, motywację, cierpliwość i pomoc, oraz opiekę merytoryczną podczas pisania niniejszej rozprawy.

Składam serdeczne podziękowania Panu:

Dr inż. Mirosławowi Magnuskiemu, za życzliwość, pomoc, wsparcie swym doświadczeniem oraz opiekę merytoryczną podczas pisania niniejszej rozprawy.

Składam serdeczne podziękowania Pani:

Dr hab. inż. Agnieszce Stolarczyk prof. PŚ, z Zakładu Chemii Fizycznej i Technologii Polimerów Politechniki Śląskiej, za życzliwość, pomoc, wsparcie swym doświadczeniem i wiedzą w zakresie materiałów polimerowych.

Składam serdeczne podziękowania Pani:

dr inż. Annie Kaźmierczak-Bałata z Instytutu Fizyki - Centrum Naukowo Dydaktyczne PŚ, za pomoc, życzliwość, wsparcie swym doświadczeniem w analizie grubości warstw polimerowych za pomocą mikroskopu sił atomowych AFM.

Składam serdeczne podziękowania Panu:

Mgr inż. Maciejowi Setkiewiczowi za pomoc w technologii mikropołączeń czujników SAW metodą wgrzewania ultradźwiękowego oraz obsłudze mikroskopu sił atomowych AFM,

oraz wszystkim, którzy okazali mi życzliwość, a także wnosili cenne uwagi przy pisaniu i tworzeniu pracy.

Spis treści

1. WSTĘP.....	9
2. ANALIZA STANU WIEDZY W DZIEDZINIE ROZPRAWY	15
2.1. WPROWADZENIE	15
2.2. WARSTWY SENSOROWE SnO_2 AKTYWOWANE ŚWIATŁEM UV ORAZ TERMICZNIE	18
2.3. PÓŁPRZEWODNIKOWE STRUKTURY SENSOROWE Pd/ZnO AKTYWOWANE ŚWIATŁEM UV ORAZ TERMICZNIE	21
2.4. OPTYCZNA AKTYWACJA IMPULSOWA (OKRESOWA) I TERMICZNA WARSTWY TLENKU INDU (In_2O_3).....	24
2.5. WARSTWY SENSOROWE ZnO AKTYWOWANE ŚWIATŁEM LED W TEMPERATURZE POKOJOWEJ	27
2.6. TERMICZNA I OPTYCZNA AKTYWACJA ŚWIATŁEM LED TLENKU WOLFRAMU (WO_3) ..	30
2.7. AKTYWACJA OPTYCZNA W STRUKTURACH SENSOROWYCH SAW	37
2.7.1. Detekcja UV poprzez MoS_2/ZnO w rezonatorze SAW	38
2.7.2. Zastosowanie warstwy polimeru $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (bisfenol) do wykrywania śladowych ilości DMMP w powietrzu za pomocą rezonatora SAW	41
2.7.3. Zastosowanie warstwy polimeru typu polisiloksan (PMPS) do wykrywania śladowych ilości DMMP za pomocą rezonatora SAW	42
2.7.4. Zastosowanie warstwy polimeru polisiloksan (PCNPS) do wykrywania śladowych ilości związków FOST za pomocą rezonatora SAW	45
2.8. PODSUMOWANIE	48
3. CEL I TEZA ROZPRAWY	49
4. MECHANIZMY SENSOROWE W CZUJNIKACH Z AFP ORAZ WŁASNOŚCI SENSOROWE CIENKICH WARSTW WYBRANYCH POLIMERÓW I DMMP	51
4.1. WPROWADZENIE	51
4.2. REAKCJE KINETYCZNE	53
4.3. RODZAJE SPRĘŻEŃ POMIĘDZY WARSTWĄ SENSOROWĄ A AFP.....	55
4.3.1. Sprężenia zespolonej stałej propagacji.....	56
4.3.2. Sprężenia dla efektów mechanicznych	57
4.3.3. Sprężenie dla efektu akustoelektrycznego	62
4.4. WŁASNOŚCI WYBRANYCH POLIMERÓW	67
4.4.1. Wprowadzenie	67
4.4.2. Fotoprzewodzący regioregularny Poli(3-hexyloctiofen)(RR)-P3HT; Polisiloxan SilPEG 1.4, – kopolimer powstały z polimeru P3HT domieszkowanego łańcuchami PEG	69
4.5. WŁASNOŚCI DMMP	75
4.6. PODSUMOWANIE	77
5. DEDYKOWANY GENERATOR AFP (SAW).....	78
5.1. WPROWADZENIE	78
5.2. PARAMETRY TECHNICZNE MODUŁU AFP (SAW).....	80
5.3. PODSTAWY TEORETYCZNE BUDOWY GENERATORA SAW	82
5.4. BUDOWA GENERATORA SAW	87

5.5.	CHARAKTERYSTYKA TEMPERATUROWA GENERATORA SAW.....	94
5.6.	PODSUMOWANIE	98
6.	BADANIA EKSPERYMENTALNE Z WYKORZYSTANIEM AKTYWACJI DODATKOWYCH	99
6.1.	WPROWADZENIE	99
6.2.	STANOWISKO POMIAROWE	100
6.3.	TECHNOLOGIA NANOSZENIA CIENKICH WARSTW POLIMEROWYCH.....	102
6.4.	BUDOWA KOMORY POMIAROWEJ	105
6.5.	CHARAKTERYSTYKI STOSOWANYCH AKTYWATORÓW OPTYCZNYCH.....	108
6.6.	WYNIKI BADAŃ WŁASNYCH	112
6.6.1.	Aktywacja optyczno-termiczna	112
6.6.2.	Aktywacja optyczna diodami LED.....	117
6.6.3.	Aktywacja optyczna laserami LED.....	141
6.6.4.	Aktywacja optyczna żarówką soczewkową typ E10; 1,2 V; 0,22 A.....	144
6.7.	PODSUMOWANIE BADAŃ EKSPERYMENTALNYCH	149
6.8.	INTERPRETACJA WYNIKÓW Z WYKORZYSTANIEM PRZETWORNIKA REZYSTANCYJNEGO 157	
7.	PODSUMOWANIE	163
8.	BIBLIOGRAFIA.....	167
9.	ZAŁĄCZNIK - SPIS RYSUNKÓW, TABEL.....	180
9.1.	SPIS RYSUNKÓW.....	180
9.2.	SPIS TABEL.....	186
10.	WYKAZ DOROBKU NAUKOWEGO.....	188
10.1.	PUBLIKACJE:	188
10.2.	KONFERENCJE	189
10.3.	PATENTY I ZGŁOSZENIA PATENTOWE	189
11.	DODATEK A	190
11.1.	DODATEK B	218

Wykaz ważniejszych oznaczeń

A	- amplituda sygnału oscylatora, amplituda fali
A_1	- układ aktywny pierwszego generatora
A_2	- układ aktywny drugiego generatora
A_p	- stała zależna od parametrów materiału podłoża piezoelektrycznego
α	- tłumienie AFP na podłożu swobodnym
α'	- tłumienie AFP na podłożu ze strukturą sensorową
$\Delta\alpha$	- zmiana tłumienia AFP
B	- stała równowagowa
β_j	- stałe propagacji fal cząstkowych generowanych do struktury sensorowej
c	- stężenie par DMMP
c_j	- parametry sprzężenia pomiędzy AFP oraz podłożem piezoelektrycznym
C	- stężenie
C	- pojemność jednej sekcji przetwornika IDT
D_j	- składowe wektora indukcji elektrycznej
D_e	- stała dyfuzji ładunków elektrycznych
E	- natężenie pola elektrycznego
$E^{(i)}$	- moduł deformacji uwzględniający względny stosunek naprężenia do odkształcenia
ε	- przenikalność elektryczna półprzewodnika
ε_0	- przenikalność elektryczna próżni
ε_p	- przenikalność elektryczna podłoża
ε_p^T	- efektywna przenikalność elektryczna podłoża piezoelektrycznego przy stałym polu naprężeń T
f	- częstotliwość oscylacji
f_0	- częstotliwość oscylacji na swobodnej powierzchni podłoża (bez pokrycia)
Δf	- częstotliwość różnicowa
φ	- potencjał elektryczny
ϕ_{Amp}	- argument współczynnika transmisji wzmacniacza
ϕ_S	- argument współczynnika transmisji przesuwnika fazy
Φ_0	- przesunięcie fazowe
G_{Amp}	- wzmocnienia wzmacniacza
G'	- część rzeczywista ścinania materiału elementu sensorowego
G''	- część urojona ścinania materiału elementu sensorowego
h	- grubość warstwy sensorowej
I	- natężenie światła po przejściu przez absorbujący ośrodek, natężenie oświetlenia
I_0	- natężenie światła padającego
J	- gęstość prądu w warstwie półprzewodnika
k_0	- liczba falowa AFP
k	- zespolona stała propagacji AFP bez struktury sensorowej, nachylenie charakterystyki fazowej w funkcji częstotliwości
k'	- zespolona stała propagacji AFP po wykonaniu struktury sensorowej

Δk	- zmiana zespolonej stałej propagacji AFP
K^2	- współczynnik sprzężenia elektromechanicznego
κ	- współczynnik pokrycia linii opóźniającej
q_D	- szybkość przenikania
Q	- natężenie przepływu powietrza
l_s	- zaburzenie pochodzące od efektu lepko-sprężystego
l	- odległość, szerokość pokrycia układu elektrod
L	- ogranicznik amplitudy
L_1	- linia opóźniająca 1
L_2	- linia opóźniająca 2
λ	- długość fali
λ'	- stała Lamego izotropowej warstwy sensorowej
m	- masa cząsteczki gazu
M	- współczynnik odbicia linii opóźniającej
M	- masa molowa
M_j	- moduły sprężyste struktur akustycznie grubych
μ	- ruchliwość nośników ładunku elektrycznego
μ'	- stała Lamego izotropowej warstwy sensorowej
N	- liczba par elektrod przetwornika
N_s	- gęstość powierzchniowa miejsc aktywnych
p	- szerokość elektrody przetwornika
p'	- ciśnienie parcjalne cząstek gazu w otaczającej atmosferze
P	- średni strumień mocy fali na jednostkę szerokości wiązki akustycznej
π	- sprzężenie elektronowe
ψ	- temperaturowy współczynnik przesunięcia fazowego
Ψ	- przesunięcie fazowe układu aktywnego generatora
Ψ'	- przesunięcie fazowe układu aktywnego generatora A1
Ψ''	- przesunięcie fazowe układu aktywnego generatora A2
R_p	- rezystancja próbki
$R_{pośw}$	- rezystancja warstwy po oświetleniu
$R_{pośw+DMMP}$	- rezystancja warstwy po oświetleniu i działaniu par DMMP
R^*	- parametr określający granice pomiędzy strukturami akustycznie cienkimi a grubymi
R1, R2	- współczynniki odbicia od wrót wejściowych
ρ	- gęstość struktury sensorowej
ρ_{pow}	- masowa gęstość powierzchniowa struktury sensorowej
ρ_e	- gęstość objętościowa ładunków elektrycznych
s	- czułość
S	- warstwa sensorowa
S_m	- czułość masowa
S_{jz}	- składowe tensora odkształceń
S_{AE}	- czułość akustoelektryczna struktury sensorowej

- $S_{\Phi N}$ - gęstość fotonów
 $\underline{S}^{(A)}$ - macierz rozproszenia układu aktywnego
 $\underline{S}^{(S)}$ - macierz rozproszenia układu sprzężenia
 Δ^S - wyznacznik macierzy rozproszenia układu sprzęgającego
 $|\underline{S}_{21(\max)}|$ - maksimum współczynnika transmisji
 $S_{11}, S_{12}, S_{21}, S_{22}$ - współczynniki układu aktywnego macierzy rozproszenia
 σ - elektryczna przewodność objętościowa warstwy sensorowej
 σ_s - elektryczna przewodność powierzchniowa warstwy sensorowej
 σ_p - elektryczna przewodność powierzchniowa warstwy sensorowej po
 wytworzeniu
 $\sigma_{po\acute{s}w}$ - elektryczna przewodność powierzchniowa warstwy sensorowej po
 oświetleniu
 T - transmitancja
 \mathbf{T} - współczynnik transmisji
 T_0 - temperatura pierwszego generatora
 T_{ij} - składowe tensora naprężeń mechanicznych
 \mathbf{Tr} - przekładnia transformatora
 T_S - tłumienia przesuwника fazowego
 $|T_S|$ - moduł współczynnika transmisji przesuwника fazowego
 $|T_{SAW}|$ - moduł współczynnika transmisji linii opózniającej SAW
 T_z - temperatura zewnętrzna
 Δ^t - wyznacznik macierzy rozproszenia układu aktywnego
 ΔT - zmiana temperatury
 τ - opóźnienie czasowe linii akustycznej
 Θ - stopień pokrycia elementu sensorowego
 u - gęstość strumienia
 ω - częstość fali
 ω_0 - częstość kołowa (pulsacja) fali niezaburzonej
 v - prędkość fazowa propagacji AFP
 v_0 - prędkość AFP na swobodnej powierzchni kryształu piezoelektrycznego
 Δv - zmiana prędkości AFP
 v_j - składowe prędkości punktów na powierzchni podłoża
 ξ - parametr akustoelektryczny struktury sensorowej
 ξ_0 - parametr akustoelektryczny struktury sensorowej po jej wytworzeniu
 ξ_{osw} - parametr akustoelektryczny struktury sensorowej po jej oświetleniu
 $\xi_{osw+DMMP}$ - parametr akustoelektryczny struktury sensorowej po jej oświetleniu i
 działaniu par DMMP
 Z_{mj} - powierzchniowa impedancja mechaniczna struktury sensorowej
 z_E' - znormalizowana powierzchniowa impedancja elektryczna warstwy
 $\mathbf{Z}_A, \mathbf{Z}_B, \mathbf{Z}_L, \mathbf{Z}_X, \mathbf{Z}_Y$ - impedancje odcinków elektrycznych linii transmisyjnych
 \mathbf{Z}_0 - impedancja końca linii transmisyjnej

1. Wstęp

Czyste środowisko naturalne i zapewnione bezpieczeństwo publiczne w obecnym czasie stają się coraz ważniejsze w życiu współczesnego człowieka. Wraz z ciągłym rozwojem cywilizacyjnym pojawia się coraz więcej problemów z wykrywaniem i oznaczaniem szkodliwych dla organizmów żywych związków chemicznych mieszanin gazowych oraz szeroko stosowanych w przemyśle związków organicznych. Substancje te stwarzają potencjalne ryzyko wystąpienia poważnych chorób u organizmów żywych oraz szereg zagrożeń dla środowiska naturalnego. Biorąc za przykład bezbarwny i toksyczny siarkowodor (H_2S), wywiera on niekorzystny wpływ na organizm ludzki już przy niskim stężeniu 2 ppm w powietrzu. Natomiast koncentracja tego gazu na wysokim poziomie 5000 ppm w powietrzu powoduje śmierć człowieka w ciągu kilku do kilkunastu sekund [1]. Amoniak (NH_3) jest kolejnym gazem szkodliwym, uwalnianym głównie w wyniku spalania wielu substancji w przemyśle chemicznym, a narażenie ludzi na wysokie stężenie amoniaku może również prowadzić do sytuacji zagrożenia życia [2]. Kolejną istotną grupą substancji toksycznych są wytwarzane chemiczne środki bojowe określane jako Bojowe Środki Trujące (BŚT), które stanowią potężną broń i realne zagrożenie dla bezpieczeństwa cywilnego ze względu na ich wyjątkową skuteczność w niszczeniu organizmów żywych. Zagrożenie to odnosi się szczególnie do wydarzeń z ostatnich lat, gdzie odnotowano liczne incydenty terrorystyczne z udziałem BŚT, które doprowadziły do wielu ofiar śmiertelnych lub dokonały trwałych obrażeń ciała. Dlatego też skuteczna ochrona przed zagrożeniami ze strony BŚT ma kluczowe znaczenie dla zapewnienia bezpieczeństwa narodowego i światowego [3] – [5].

W ciągu ostatnich 20 lat, rozwój technologii czujników do wykrywania niskich stężeń trujących substancji w mieszaninach gazowych znacznie się rozwinął. Istnieją różne typy przetworników pomiarowych, takie jak urządzenia akustyczne [6], elektrochemiczne [7], optyczne [8], magnetyczne [9], [10] i termoreaktywne [11], [12], które zostały już wszechstronnie przebadane pod kątem badań i rozwoju czujników chemicznych. Szybkość i selektywność wykrywania szkodliwych gazów przemysłowych, lotnych związków organicznych i BŚT jest niezwykle istotna dla ochrony ludzi i życia na Ziemi.

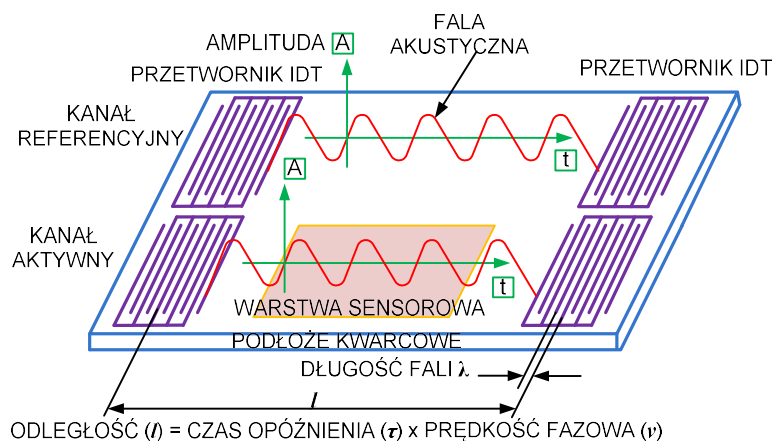
Jedną z ważniejszych technologii detekcji zajmują urządzenia wykorzystujące akustyczną falę powierzchniową (AFP) lub (powszechnie stosowany skrót również w języku polskim) „SAW” – (*Surface Acoustic Wave* – używany często w dalszej części pracy). Charakteryzują się one doskonałymi właściwościami ze względu na ich wysoką czułość,

szybką reakcję, unikalną specyfikę struktury sensorowej (możliwość stosowania cienkich warstw i układów warstwowych), odwracalność, możliwość pracy w niewielkich urządzeniach zasilanych bateryjnie, niewielkie rozmiary oraz niski koszt, oferując tym samym duży potencjał wykorzystania ich zalet w przyszłości.

Nowoczesne konstrukcje czujników typu SAW skupiają się na szybkich i bardzo czułych strukturach sensorowych, które mogą łatwo przekształcić reakcje chemiczne w mierzalne sygnały elektroniczne. Urządzenia zawierające struktury SAW powinny być wytrzymałe i stabilne w każdych warunkach pracy, zwłaszcza w zróżnicowanych środowiskach. W odróżnieniu od wszystkich innych typów czujników metoda SAW jest wrażliwa na zmianę masy warstwy sensorowej oraz jej przewodności elektrycznej. Dlatego też czujniki akustyczne SAW uważane są za przetworniki uniwersalne, ponieważ masa danej cząsteczki substancji chemicznej jest jej podstawową cechą i jeśli nawet nie posiada ona żadnych właściwości elektrycznych, magnetycznych, optycznych czy termicznych, to możliwe staje się jej wykrywanie przez czujniki akustyczne do poziomów tak niskich, jak pojedyncze pikogramy [13]. Ta cecha sprawia, że przetworniki akustyczne są unikalne w dziedzinie możliwości detekcji niskich koncentracji substancji chemicznych i z tego powodu są szeroko wykorzystywane przy opracowywaniu dedykowanych czujników. Zasada działania urządzeń akustycznych opiera się na efekcie piezoelektrycznym, w którym określony materiał (piezoelektryk) pod wpływem naprężenia mechanicznego ulega polaryzacji elektrycznej prowadzącej do powstania różnicy potencjałów i odwrotnie, gdy potencjał elektryczny przyłożony jest do takich materiałów, ulegają one deformacji, powodując odwrotny efekt piezoelektryczny. Zjawiska te zostały odkryte i badane przez braci Curie [14], [15], a następnie matematycznie zweryfikowane przez Lippmanna [16]. Typowe przykłady materiałów piezoelektrycznych to kwarc (SiO_2), sól Rochelle'a ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$), niobian litu (LiNbO_3) i tantalit litu (LiTaO_3), następnie arsenek galu (AsGa) i ortofosforan galu (GaPO_4) oraz ostatnio Langazyt, który można wykorzystać w wysokich temperaturach. Materiały piezoelektryczne znalazły zastosowania w dziedzinach, takich jak elektronika, mikroelektronika, obrazowanie biomedyczne oraz w technice sensorowej. Ze względu na ich doskonałe działanie i funkcjonalność, są one obecnie szeroko stosowane w budowie inteligentnych urządzeń detekcyjnych i dozujących (np. w motoryzacji jako wtryskiwacze piezoelektryczne).

Struktury z powierzchniową falą akustyczną (SAW) zostały opisane ponad cztery dekady temu [17], [18]. W 1974 roku, Piezo Technology (Orlando, FL, USA) i Texas Instruments

(Dallas, TX, USA) wspólnie opublikowały artykuł [19] na temat rezonatorów SAW ultra wysokiej częstotliwości, które były w stanie pracować z częstotliwością wzbudzenia 400 MHz. Od tego czasu rezonatory i linie opóźniające z SAW znalazły szerokie zastosowanie w wielu urządzeniach elektronicznych, takich jak filtry częstotliwości, urządzenia komunikacji bezprzewodowej, a w szczególności wykorzystywane są w rozwoju inteligentnych, zminiaturyzowanych czujników. Ich wysoka częstotliwość pracy, szybka reakcja, duża wytrzymałość i zdolność do integracji z różnymi materiałami detekcyjnymi to cechy, które sprawiają, że często struktury te wykorzystywane są do badań nad wykrywaniem niskich stężeń niebezpiecznych związków chemicznych. W czujnikach gazowych z akustyczną falą powierzchniową mechanizm wykrywania cząsteczek badanego gazu lub par związku chemicznego polega na oddziaływaniu tych cząsteczek z odpowiednio dobraną, wrażliwą na ich obecność sensorową warstwą aktywną – rys. 1.1. Procesy oddziaływania pomiędzy cząsteczkami gazu i warstwy sensorowej to zjawiska kinetyczne głównie sorpcja (w objętości) i adsorpcja (na powierzchni), wynikające z „pułapkowania” cząsteczki w warstwie lub na jej powierzchni. Sorpcja cząsteczek z fazy gazowej przez warstwę sensorową powoduje zwiększenie jej masy oraz zmianę jej przewodności elektrycznej co wpływa na zmianę częstotliwości wytworzonej fali akustycznej. W efekcie kanał aktywny z warstwą sensorową wytwarza oscylacje o innej częstotliwości (zazwyczaj niższej) i jest przesunięty (opóźniony o $\Delta\tau$) względem sygnału powstającego w równoległym torze referencyjnym.



Rys. 1.1. Dwukanałowa akustyczna linia opóźniająca AFP (SAW) na podłożu kwarcowym.

Przedstawiony na rys. 1.1 model czujnika SAW charakteryzują dwie linie opóźniające stanowiące kanały aktywny i referencyjny. Linie te utworzone są na dielektrycznym podłożu kwarcowym pomiędzy dwoma elektromechanicznymi przetwornikami międzypalczastymi IDT (*ang.: interdigital transducer*) dla każdego kanału w odległości l . Przetworniki IDT

zamieniają sygnał elektryczny na akustyczny i odwrotnie – stanowią układ elektrod osadzonych w odpowiedniej odległości na powierzchni podłoża kwarcowego, tworząc na nim zespół nadawczo – odbiorczy służący do wytwarzania na jego powierzchni fali akustycznej o długości λ równej pojedynczej sekcji tego przetwornika. Przyłożenie zmiennego potencjału do przetwornika IDT powoduje powstanie na powierzchni podłoża kwarcowego zmiennego pola elektrycznego. Na skutek piezo – efektu występują naprężenia mechaniczne, które rozchodzą się w materiale od przetwornika IDT w obie strony (względem osi krystalograficznych kryształu) w postaci fali powierzchniowej o amplitudzie A . Fala ta przechodząc pod przetwornikiem odbiorczym, generuje na jego elektrodach napięcie, wytwarzając w ten sposób sygnał elektryczny.

Do wytwarzania warstw sensorowych dla czujników z AFP stosuje się szeroką gamę materiałów, z których obecnie najważniejsze to, np. powłoki nanocząsteczkowe (*ang. self-organized*) [20], nanostruktury tlenków metali [21], nanorurki węglowe i kompozyty [22], [23] oraz polimery molekularne [24] – [26], które są wykorzystywane do potencjalnych zastosowań w detekcji różnych związków chemicznych. Typowy wybór konkretnego receptora zależy głównie od jego prostej syntezy i integracji z modułem SAW, wysokiej czułości, selektywnego wiązania z wykrywanym związkiem oraz szybkiej regeneracji w celu ponownego wykorzystania powierzchni detekcyjnej.

Oprócz materiałów selektywnych sprawność czujników SAW w detekcji substancji gazowych wiąże się z wieloma zagadnieniami, takimi jak odpowiedni rodzaj podłoża piezoelektrycznego, kwestie związane z tłumieniem oscylacji w pętli sprzężenia zwrotnego generatora przez warstwę sensorową, dryft temperaturowy, a także optymalna konstrukcja komory pomiarowej zapewniająca najlepszą detekcję.

Osobliwym aspektem w budowie urządzenia pomiarowego z zastosowaniem czujników SAW jest oscylator (generator). Układy elektroniczne współpracujące z sensorami z akustyczną falą powierzchniową mają najczęściej postać oscylatora, którego zmiany częstotliwości rezonansowej odzwierciedlają zmiany prędkości propagacji AFP w rezultacie sorpcji cząsteczek gazu w warstwie sensorowej. Zazwyczaj linia opóźniająca, jak i rezonator umieszczone są w układzie oscylatora elektronicznego.

Pod pojęciem AFP kryje się cała gama różnorodnych fal propagujących się w obrębie warstwy przypowierzchniowej ciał stałych lub też na styku powierzchni ciał stałych z innymi ośrodkami. Do typów fal najczęściej wykorzystywanych w czujnikach zaliczyć można fale

Rayleigha, Love'a, Lamba, a także różne rodzaje ich modów. Każda z tych fal charakteryzuje się specyficznymi cechami, wykazując swoistą czułość struktury SAW na różne parametry otoczenia [27]. We wszystkich jednak przypadkach zasada działania przejawia się w zmianie prędkości, fazy lub amplitudy AFP. Układy elektroniczne współpracujące z sensorami z AFP mierzą zwykle zmiany ich prędkości, poprzez pomiar częstotliwości rezonansowej układu oscylacyjnego [28] – [32]. Układ taki umożliwia osiągnięcie wysokiej rozdzielczości częstotliwościowej, ale jest bardzo wrażliwy na zmiany temperatury sensora, które mogą wygasić jego oscylacje lub spowodować przeskok na inną częstotliwość rezonansową. Powoduje to konieczność strojenia układu, które trzeba powtarzać każdorazowo po zmianie modułu SAW, a często także w trakcie pomiaru, jeżeli spowodowana oddziaływaniem zewnętrznym zmiana częstotliwości bądź tłumienia jest zbyt duża.

W niniejszej pracy opisano autorski generator eliminujący powyższe utrudnienia. Zaproponowano układ, w którym część aktywna generatora jest wspólna dla dwóch linii opóźniających. W klasycznych rozwiązaniach w układzie pomiarowym w jednej chwili otrzymuje się dwa sygnały o dwóch różniących się częstotliwościach. W rozwiązaniu autora sygnały te otrzymuje się naprzemiennie, dzięki czemu linie opóźniające pracują z tą samą częścią aktywną generatora, która ma ciągle tę samą temperaturę. Dodatkowo częstotliwości pracy linii opóźniających nie wpływają na siebie wzajemnie i nie powodują dodatkowych zaburzeń, jak miało to miejsce w klasycznych rozwiązaniach. Oscylator ten na podstawie odpowiednio przygotowanych struktur SAW wykorzystywano do przeprowadzenia wszystkich badań sensorowych.

Niniejsza rozprawa poświęcona jest badaniom nad wykorzystaniem akustycznych fal powierzchniowych (SAW) do wykrywania w mieszaninie powietrza śladowych ilości cząsteczek DMMP (Dimetylometylofosforan), który jest powszechnie wykorzystywany do symulacji obecności sarinu – gazu bojowego z grupy BŚT (*Bojowe Środki Trujące*). Elementami sensorowymi są cienkie warstwy polimerowe typu (RR)-P3HT (regioregularny polimetakrylan poli(3-heksylofien)) oraz polisiloxan SilPEG 1.4.

Istotnym czynnikiem wykrywania niskich koncentracji DMMP było zastosowanie dodatkowych metod aktywacji badanych polimerów za pomocą różnych źródeł światła (światło białe, diody LED, lasery LED), dla różnych wartości długości fali i gęstości strumienia świetlnego. Aktywacje tego rodzaju w przypadku wykorzystania SAW umożliwiły uzyskanie wielokrotnego zwiększenia wrażliwości badanego polimeru na DMMP w temperaturze pokojowej.

Rozprawa jest podzielona na **siedem** rozdziałów. W rozdziale **drugim** dokonano zwięzłej analizy obecnego stanu wiedzy w zakresie stosowanych metod aktywacji różnych materiałów sensorowych dla najczęściej wykorzystywanej metody rezystancyjnej oraz metody akustycznej SAW.

Zasadniczy cel i tezę rozprawy sformułowano w rozdziale **trzecim**. Ogólny cel i teza pracy to wykazanie na podstawie przeprowadzonych badań cienkich warstw polimerów (RR)-P3HT oraz SILPEG 1.4, że można istotnie zwiększyć wrażliwość sensorową cienkiej warstwy polimeru na koncentrację badanego związku chemicznego DMMP, stosując w czasie jej ekspozycji na ten czynnik odpowiednio dopasowaną, dodatkową aktywację optyczną. Określono w nim również zadania badawcze, których realizacja jest niezbędna do osiągnięcia celu rozprawy i weryfikacji jej tezy.

W rozdziale **czwartym** omówiono podstawowe cechy AFP oraz mechanizmy sensorowe sprzężeń pomiędzy warstwami polimerowymi a falami powierzchniowymi SAW. Wskazano, jakie powinny być własności stosowanych materiałów w czujnikach gazu na przykładzie oznaczania DMMP w powietrzu. W tym samym rozdziale omówiono własności dwóch wybranych polimerów typu RR-P3HT oraz Polisiłoxan SilPEG 1.4 wśród wielu innych możliwych do zastosowania np. poli(dicyjanopropylosiloksan) PCNPS, PECH (Polyepichlorohydrin), PDMS (Polydimethylsiloxan) oraz PEI (Polyethiloinima), oraz cechy symulanta BŚT, DMMP.

Rozdział **piąty** zawiera opis autorskiego generatora zastosowanego do wzbudzenia AFP o częstotliwości 205 MHz dla stosowanych modułów na kryształach kwarcu oraz jego zalety względem innych rozwiązań.

W rozdziale **szóstym** przedstawiono i omówiono wyniki badań eksperymentalnych uzyskanych cienkich warstw polimerowych typu RR-P3HT oraz Polisiłoxan SilPEG 1.4 względem śladowych ilości DMMP w powietrzu przy zastosowaniu aktywacji optycznych, oraz optyczno-termicznych.

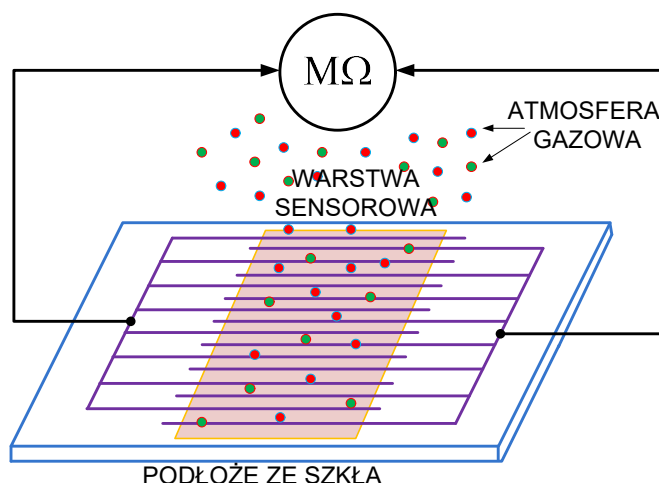
Podsumowanie i wnioski rezultatów pracy zawarto w **siódmym**, ostatnim rozdziale rozprawy.

2. Analiza stanu wiedzy w dziedzinie rozprawy

W niniejszym rozdziale dokonano przeglądu najbardziej istotnych metod aktywacji różnych warstw sensorowych dla czujników rezystancyjnych oraz z akustyczną falą powierzchniową. Omówiono również uzyskiwane rezultaty badań dla stosowanych aktywacji, a także najbardziej typowe struktury sensorowe.

2.1. Wprowadzenie

Czujnik gazu jest urządzeniem, które identyfikuje gaz lub gazy w swoim otoczeniu i poprzez zachodzące w nim zmiany fizykochemiczne generuje elektryczny sygnał pomiarowy. Ponad pięćdziesiąt lat temu zaobserwowano, że przewodność elektryczna dwutlenku cyny (SnO_2) zależy od zawartości otaczającego go gazu [33]. Podstawowy mechanizm rezystancyjnego wykrywania gazów opiera się na zmianie elektrycznej rezystancji dedykowanej warstwy sensorowej wskutek jej ekspozycji na otaczającą ją atmosferę gazową o różnej koncentracji i wykrywanej substancji rys. 2.1.



Rys. 2.1. Budowa rezystancyjnego czujnika gazu [33].

W roku 1962 Naoyoshi Taguchi [34] przyszły założyciel FIGARO Engineering Inc, zbudował pierwszą generację czujników gazowych, opartą na grubych warstwach SnO_2 . Czujniki te znalazły zastosowanie w urządzeniach wykrywających gazy wybuchowe takie jak metan i propan-butan. Wynalazek ten był bardzo ważny w tamtym okresie, gdyż gęsto zaludnione Japońskie miasta posiadały wtedy zabudowania głównie drewniane ogrzewane piecami gazowymi.

W ciągu ostatniej dekady technologie wykrywania gazów zostały znacząco rozwinięte. Oprócz kontroli szkodliwych gazów przemysłowych czy monitorowania ich zawartości

w powietrzu, czujniki gazu mogą pełnić nawet takie funkcje jak analiza i diagnostyka oddechu czy kontrola jakości żywności w przemyśle spożywczym. Nowoczesne czujniki gazu powinny spełniać wysokie wymagania techniczne odnoszące się głównie do wydajności, wysokiej stabilności, niskiego poboru mocy, niewielkich rozmiarów oraz niskiego kosztu produkcji. W zależności od mechanizmu detekcji, czujniki gazu można podzielić na cztery główne kategorie. Czujniki optyczne, czujniki akustyczne (piezoelektryczne), czujniki elektrochemiczne oraz rezystancyjne wykorzystujące półprzewodnikowe struktury sensorowe.

Rezystancyjne czujniki gazu są czułymi i skutecznymi urządzeniami, które mogą być stosowane do wykrywania szerokiego zakresu gazów, w tym toksycznych i palnych oparów. Do ich zalet można zaliczyć ich prostotę, szybkość reakcji oraz niski koszt produkcji. Mają one jednak istotne problemy związane z selektywnością i stabilnością. Rezystancyjne półprzewodnikowe czujniki chemiczne są wykonywane z tlenków metali. Zasada detekcji opiera się na interakcji otaczającego gazu wykrywanego z warstwą aktywną, co skutkuje zmianą jej rezystancji oddziaływania struktura-gaz w wyniku zmiany przepływu elektronów uczestniczących w reakcjach. W konwencjonalnych czujnikach MOS (*Metal Oxide Semiconductor*) materiał sensorowy jest utrzymywany w temperaturze nawet do 500 °C, co powoduje, że główne reakcje warstwy chemoczułej przebiegają z wystarczającą szybkością. Obecnie opracowywane są nowe klasy czujników MOS, które są w stanie pracować w temperaturze pokojowej z dobrą wydajnością.

Z kolei czujniki akustyczne (piezoelektryczne), można podzielić na trzy kategorie: czujniki z *Akustyczną Falą Powierzchniową* – (AFP), (ang. SAW – *Surface Acoustic Waves*), gdzie termin ten odnosi się do wszystkich fal typu powierzchniowego generowanych w ciałach stałych. Mechanizm detekcji w urządzeniach typu SAW opiera się na zmianach w propagacji fali powierzchniowej, wytworzonej w materiale piezoelektrycznym, w rezultacie oddziaływań odpowiedniej struktury sensorowej wykonanej w obszarze propagacji fali z cząsteczkami gazu znajdującymi się w jej otoczeniu. W wyniku zaburzenia prędkości propagacji fali występują zmiany częstotliwości w układzie oscylatora, które można precyzyjnie mierzyć. Kolejne to czujniki z objętościową falą akustyczną (BAW – *Bulk Acoustic Waves*, czyli akustyczne fale objętościowe, zarówno poprzeczne, jak i podłużne propagujące się w ciałach stałych) oraz czujniki wykorzystujące fale SSBW – *Surface Skimming Bulk Wave* – fale propagujące się tuż pod powierzchnią ciał stałych.

Klasyczne chemiczno – rezystancyjne czujniki gazu MOS podczas swej pracy utrzymywane są w wysokich temperaturach, w efekcie czego na powierzchni ich warstw wytwarzane są wzbudzone ładunki wymagane do wykrywania reakcji chemicznej. Zjawisko to nazywane jest aktywacją termiczną warstwy lub jej termo-aktywacją. W wysokiej temperaturze elektrony uzyskują odpowiednią energię do przeskoku z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa. Wytworzone elektrony torują sobie drogę do adsorpcji lub bezpośrednich reakcji fazy gazowej gazu docelowego. Ten proces fizyczno-chemiczny zmienia przepływ elektronów powierzchniowych, który jest mierzony jako zmiana rezystancji warstwy. Ogólnie mechanizm detekcji nanostruktur opartych o tlenki metali polega na adsorpcji tlenu atmosferycznego na ich powierzchni. Zachodzące reakcje katalityczne substancji gazowych wywołują przenoszenie ładunku elektrycznego z tej powierzchni, co powoduje zmianę oporu elektrycznego warstwy [46]. Praca w wysokiej temperaturze narzuca jednak wiele ograniczeń, w tym możliwość zastosowania czujnika gazu w środowiskach zawierających gazy palne, ponieważ wysoka temperatura jego pracy może spowodować eksplozję. Obniża to również okres użytkowania czujnika oraz wpływa na stabilność i koszty niezbędne do spełnienia wymagań dotyczących zużycia energii. Z tych względów w ostatnim czasie kładzie się nacisk na metodę polegającą na foto-aktywacji warstw chemoczułych czujników gazu [35]. Zaobserwowano, że napromieniowana światłem ultrafioletowym (UV) powierzchnia warstwy sensorowej wykonanej z SnO_2 zmienia rezystancję tego półprzewodnika, powodując generowanie par elektronów w warstwie [36]. Jako że elektrony/dziury są głównymi składnikami uczestniczącymi w reakcjach detekcji gazu, można więc wykorzystywać promieniowanie UV do aktywacji warstwy aktywnej czujnika zamiast podwyższania jego temperatury pracy. Oświetlenie UV pozwala obniżyć temperaturę pracy czujnika i wytworzyć wystarczającą ilość elektronów/dziur w temperaturze pokojowej. Foto-aktywacja (np. światłem UV) wspomaga dodatkowo proces desorpcji niechcianych materiałów adsorbowanych z powierzchni warstwy (zmniejsza czas regeneracji) i wydłuża okres użytkowania czujnika. W ostatnich latach pojawiły się prace dotyczące przeprowadzanych badań nad czujnikami gazu opartych o aktywację ultrafioletem (UV) w półprzewodnikach z tlenkami metali [37]. Oświetlenie takich warstw światłem UV wydawało się dobrą i realną alternatywą aktywowania reakcji chemicznych na powierzchni tlenku metalu bez konieczności ich podgrzewania [38] – [40]. Sugerowano, że światło UV wpływa na działanie czujnika gazu w następujący sposób: (1) Światło ultrafioletowe umożliwia dysocjację docelowego gazu i adsorbowanych związków chemicznych [36], [37]; (2) Światło ultrafioletowe zwiększa gęstość par wolnych elektronów i tym samym ułatwia

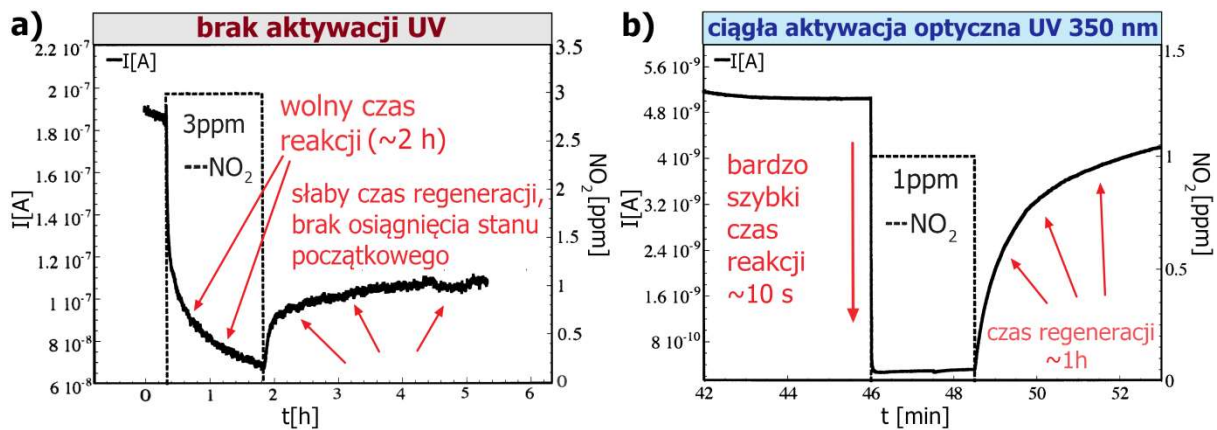
wytworzenie nośników prądu [41]. Uzyskane w ten sposób zjawiska fizyko – chemiczne pozwalają na wykrywanie gazów i par w temperaturze pokojowej. Umożliwia to wykorzystywanie czujników gazowych typu MOS aktywowanych promieniowaniem UV w różnych zastosowaniach, takich jak urządzenia przenośne lub aplikacje o niskim poborze mocy. Jednakże początkowo źródła promieniowania UV były energochłonne i drogie. Szeroki zakres emitowanych długości fal, które mogłyby zniszczyć materiały sensorowe, jak również długi czas naświetlania i szkodliwe skutki środowiskowe lamp UV były głównymi wadami tego rodzaju aktywacji. Obecnie konwencjonalne laboratoryjne lampy UV zastępuje się nowoczesną technologią UV-LED, co umożliwia foto-aktywację półprzewodnikowych warstw sensorowych w temperaturze pokojowej wpływając zarazem na ich miniaturyzację, oraz tanią produkcję [39] – [44].

2.2. Warstwy sensorowe SnO₂ aktywowane światłem UV oraz termicznie

Wpływ promieniowania świetlnego na własności fizyczne materiałów, takie jak gęstość i ruchliwość nośników ładunku elektrycznego czy adsorpcja gazowa, opisuje praca badawcza E.Comini [42]. Przedstawiono tam wpływ oświetlenia światłem UV warstwy półprzewodnika dwutlenku cyny SnO₂ i tlenku indu In₂O₃ w detekcji tlenku węgla CO i dwutlenku azotu NO₂. Czujniki z odpowiednio uzyskanymi warstwami metodą osadzania RGTO (*Rheotaxial Growth and Thermal Oxidation*) umieszczono w komorze z okienkiem kwarcowym, przez które aktywowano warstwy sensorowe światłem UV ($\lambda_{\max} = 365 \text{ nm}$, $\sim 0,5 \mu\text{W}/\text{mm}^2$) w temperaturze pokojowej przy jednoczesnej ekspozycji na wykrywany gaz. Wartość przepływu mieszaniny gazu była utrzymana w granicach 0,3 l/min i wilgotności RH = 30%.

Odpowiedź czujnika SnO₂ w atmosferze 3ppm NO₂ i w temperaturze pokojowej bez aktywacji warstwy przedstawia rys. 2.2. a). Natomiast na rys. 2.2. b) przedstawiono odpowiedź czujnika na ekspozycję NO₂ o koncentracji zmniejszonej do 1 ppm oraz zastosowaną aktywacją światłem UV.

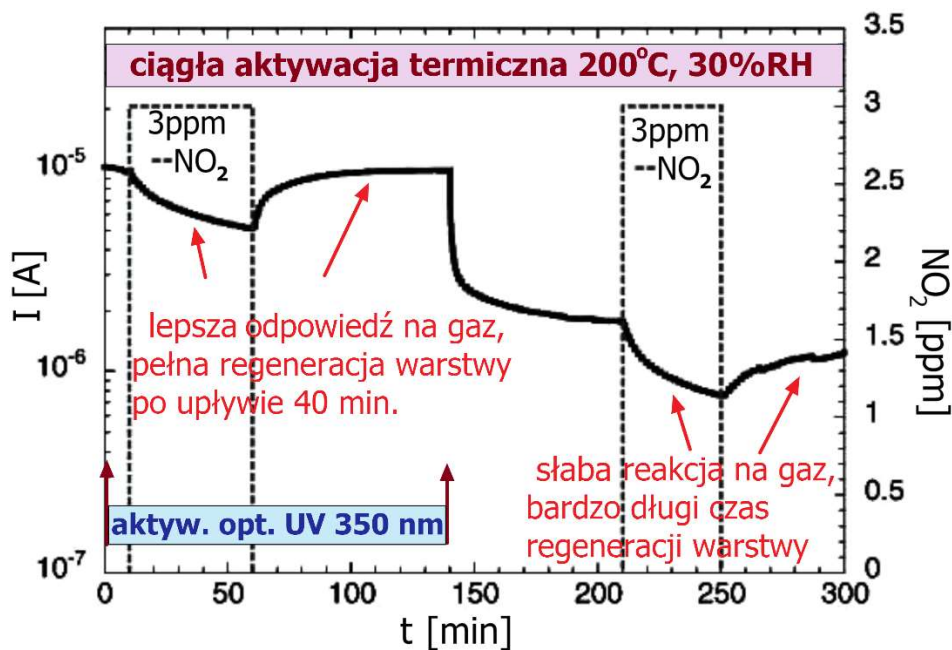
Brak aktywacji optycznej powoduje, że odpowiedź warstwy SnO₂ na NO₂ jest bardzo wolna ~ 2 godzin. Podobnie w czystym powietrzu (bez NO₂ w celu regeneracji warstwy), można zauważyć, że nawet po czasie pięciu godzin czujnik nie osiągnął stanu początkowego – bardzo długi czas regeneracji.



Rys. 2.2. a) Odpowiedź warstwy SnO₂ na 3 ppm NO₂ w temperaturze pokojowej przy braku aktywacji optycznej UV, b) szybka reakcja kinetyczna na zmniejszone stężenie 1 ppm NO₂ w temperaturze pokojowej oraz aktywacja optyczna UV tej samej warstwy SnO₂ [42].

Zupełnie inaczej wygląda reakcja czujnika przy aktywowaniu warstwy światłem UV. W tym przypadku na rys. 2.2. b) można zaobserwować bardzo szybką odpowiedź czujnika na ekspozycję NO₂ już o koncentracji 1 ppm. Czas reakcji to ~10 s natomiast regeneracja zajmuje tylko 1 h i jak opisano w pracy, czujnik uzyskuje stan początkowy. Osiągnięto w ten sposób ~720 razy szybszy czas odpowiedzi warstwy SnO₂ przy zastosowaniu ciągłej aktywacji optycznej UV ($\lambda_{\max} = 365 \text{ nm}$, $\sim 0.5 \mu\text{W}/\text{mm}^2$).

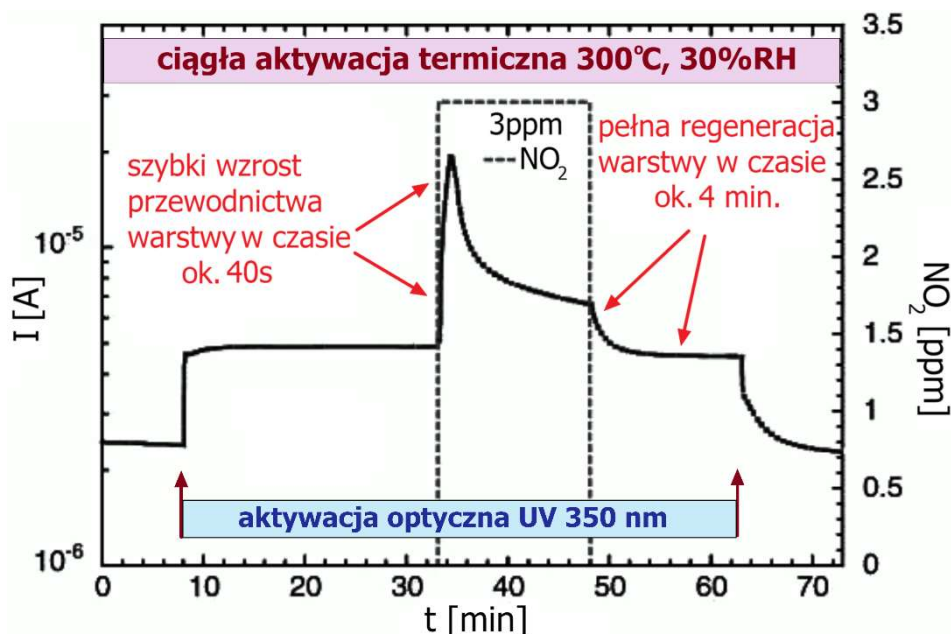
W kolejnej pracy E. Comini [43] przedstawiona zostaje analiza reakcji warstwy SnO₂ na ekspozycję NO₂ w powietrzu przy zastosowaniu aktywacji termicznej oraz termiczno-optycznej. Na rys. 2.3 przedstawiono odpowiedź warstwy na stężenie 3 ppm NO₂ w powietrzu w sytuacji aktywacji podwójnej, tzn. światłem UV ($\lambda_{\max} = 350 \text{ nm}$, $\sim 0,3 \mu\text{W}/\text{mm}^2$) i wysokiej temperatury $\sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$ oraz tylko przy aktywacji termicznej $200 \text{ }^\circ\text{C}$. W czasie występowania dwóch rodzajów aktywacji dla ekspozycji na 3 ppm NO₂ zaobserwowano odpowiedź warstwy w postaci zmniejszenia wartości prądu w granicach $6 \mu\text{A}$. Natomiast przy zastosowaniu tylko aktywacji termicznej zmniejszenie natężenia wynosiło już tylko $\sim 1.3 \mu\text{A}$. Aktywacja podwójna zwiększa oddziaływania prawie 5 krotnie. Ponadto dodatkowa aktywacja UV znacząco wpływa na zwiększenie mierzalnych wartości prądu przewodzenia warstwy, co może znacząco ułatwić budowę dedykowanego układu pomiarowego dla czujnika NO₂. Wartość czasu regeneracji warstwy dla podwójnej aktywacji osiąga punkt początkowy po około 30 minutach od zmiany koncentracji. W przypadku stosowania tylko aktywacji termicznej warstwa SnO₂ nie wraca do stanu początkowego.



Rys. 2.3. Reakcja kinetyczna warstwy SnO₂ na 3 ppm NO₂ w temperaturze 200 °C z dodatkową aktywacją optyczną UV ($\lambda_{\text{max}} = 350 \text{ nm}$) oraz bez dodatkowej aktywacji optycznej w przedziale od 140 do 300 min trwania eksperymentu [43].

Ciekawą obserwację przedstawiono na rys. 2.4, gdzie zaprezentowano odpowiedź warstwy SnO₂ w temperaturze 300 °C z aktywacją UV w przedziale czasowym ok. 55 minut. W połowie czasu aktywacji optycznej podano koncentrację 3 ppm NO₂, co spowodowało ok. 40-sekundowy szybki wzrost przewodnictwa warstwy o ok. 15 μA . Po zakończeniu czasu dozowania NO₂ układ wrócił do stanu początkowego po ok. 4 minutach.

W przypadku warstw SnO₂ można zauważyć, że stosowanie aktywacji optycznej UV wpływa korzystnie na możliwość wykrywania NO₂ w temperaturze pokojowej. Możliwe jest osiągnięcie szybkich odpowiedzi warstw sensorowych na poziomie kilku sekund, co daje ok. 720-krotny wzrost w porównaniu do czasów odpowiedzi przy braku aktywacji.



Rys. 2.4. Reakcja kinetyczna SnO₂ na 3 ppm NO₂ dla aktywacji termicznej 300 °C z dodatkową aktywacją optyczną UV ($\lambda_{\max} = 350$ nm) [43].

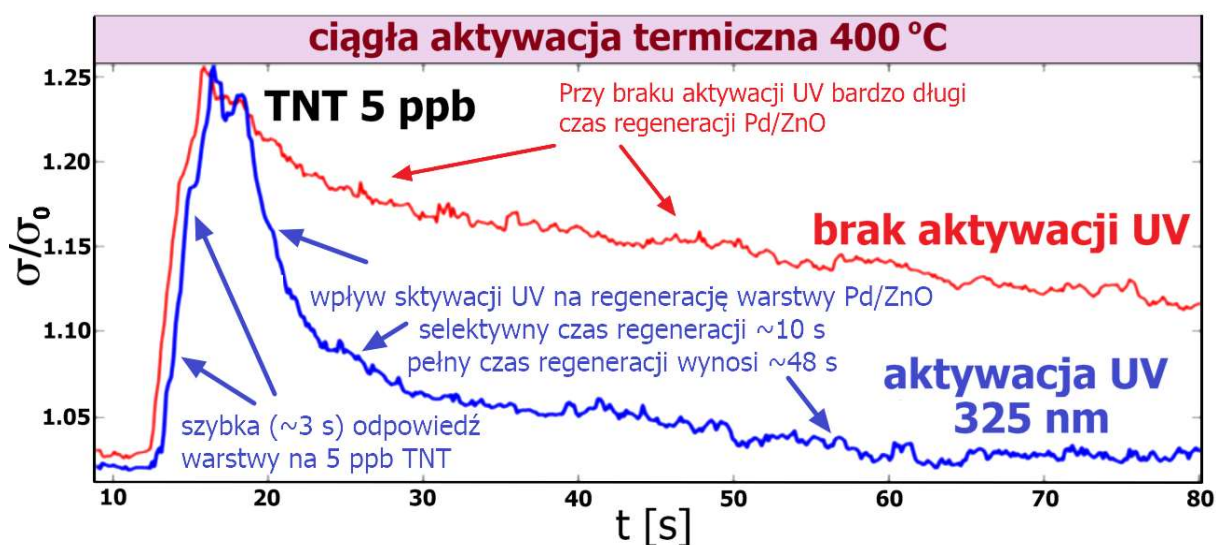
Czasy regeneracji w warunkach pojedynczej aktywacji optycznej pozostają jednak nadal długie, gdyż kształtują się na poziomie godzin. Natomiast stosowanie aktywacji termiczno – optycznej skraca ich wartości do poziomu minut, a także korzystnie wpływa na powtarzalność i stabilność odpowiedzi warstw SnO₂.

2.3. Półprzewodnikowe struktury sensorowe Pd/ZnO aktywowane światłem UV oraz termicznie

Ze względu na takie właściwości jak wysoka czułość, krótki czas reakcji oraz szybka regeneracja warstw tlenków metali, tlenek cynku (ZnO) jest jednym z szeroko stosowanych materiałów chemoczułych wykorzystywanych do budowania urządzeń wykrywających śladowe ilości substancji chemicznych w atmosferach gazów [39], [44] – [45]. Tlenki metali takie jak ZnO wykorzystywane jako materiały chemoczułe również pracują w wysokich temperaturach (ok. 400 °C). Generowany szum temperaturowy wpływa niekorzystnie na selektywność warstwy i wyniki przetwarzania sygnałów pomiarowych, natomiast wysokie zużycie energii jest niekorzystne dla stosowania w szerszym zakresie przemysłowym obejmującym obszary wymagające zasilania bateryjnego. Wysoka temperatura pracy wpływa również niekorzystnie na trwałość struktur sensorowych. Alternatywnym rozwiązaniem jest zastosowanie aktywacji optycznej przez naświetlanie warstw ZnO promieniowaniem UV, co umożliwi pracę czujnika w temperaturze pokojowej [47]. W pracy V. Dobrokhov et al. [48]

zbadano i opisano wpływ aktywacji optycznej UV na zachowanie się warstwy chemoczułej zbudowanej z arkusza krzemionkowych nanosprężyn [52] powlekanych monowarstwami ZnO techniką ALD (*Atomic Layer Deposition*) [49], [50]. Dodatkowo wykonano metodą rozpylania warstwę palladu o grubości 10 μm z roztworu octanu Pd(II), uzyskując docelową strukturę sensorową w postaci Pd/ZnO [48]. Wrażliwość wytworzonych warstw sensorowych badano na obecność śladowych ilości materiałów wybuchowych takich jak trinitrotoluen (TNT) w temperaturze pomiarowej 400 °C i przy aktywacji optycznej UV.

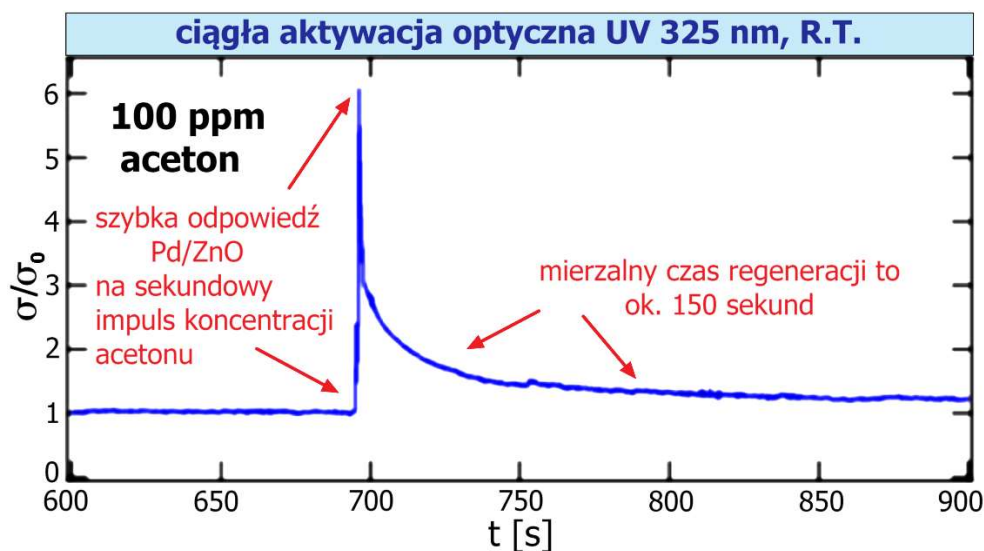
Na Rys. 2.5 pokazano wynik eksperymentu, gdzie w czasie impulsu 1 ms dozowano stężenie 5 ppb TNT na strukturę sensorową Pd/ZnO w warunkach aktywacji termicznej 400 °C oraz aktywacji termiczno-optycznej (400 °C + UV). Na wykresie odnoszącym się do podwójnej aktywacji widać jak dodatkowa aktywacja światłem UV (325 nm ~ 3,8 eV) znacząco wpływa na czas regeneracji struktury Pd/ZnO. Przy dodatkowym aktywowaniu światłem UV czas regeneracji (umożliwiający rozpoznanie zakończenia procesu desorpcji) struktury przez układ elektroniczny czujnika to ~ 10 sekund. Czas pełnej regeneracji kształtuje się na poziomie ~ 48 sekund. Czas reakcji na TNT kształtował się na poziomie 3 sekund.



Rys. 2.5. Względna zmiana przewodnictwa elektrycznego Pd/ZnO po ekspozycji na krótki impuls mieszaniny 5 ppb TNT w powietrzu przy aktywacji termicznej oraz przy dodatkowej aktywacji optycznej UV (325 nm ~ 3,8 eV) [48].

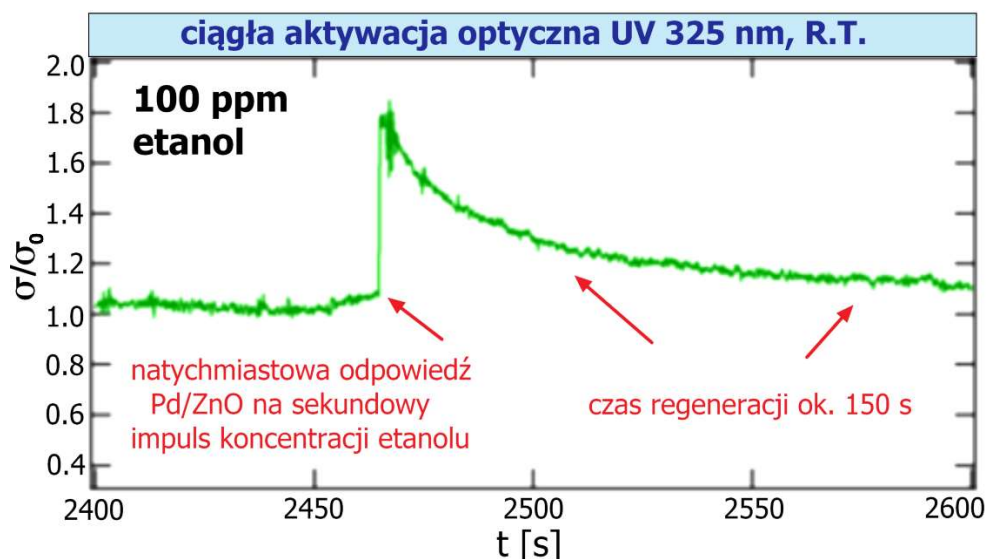
Ciekawym pomysłem pracy okazało się zbadanie wrażliwości struktury Pd/ZnO w temperaturze pokojowej, (a więc przy braku aktywacji termicznej) na 1 s impulsy atmosfery gazowej zawierającej śladowe ilości acetonu, etanolu i toluenu z zastosowaniem

ciągłej aktywacji optycznej UV (325 nm ~ 3.8 eV). Na rys. 2.6 przedstawiono rezultat tego eksperymentu. Warstwa Pd/ZnO wykazała dużą wrażliwość na obecność 100 ppm acetonu. Widoczną szybką reakcję można oszacować jako 6-krotny wzrost przewodności elektrycznej struktury w czasie kilku sekund. Natomiast czas regeneracji oszacowano na ~ 150 s.



Rys. 2.6. Względna zmiana przewodnictwa struktury Pd/ZnO aktywowanej optycznie światłem UV (325 nm ~ 3,8 eV) podczas 1 s ekspozycji na 100 ppm acetonu oraz braku aktywacji termicznej (temperatura pokojowa) [48].

Na rys. 2.7 przedstawiono reakcję struktury na Pd/ZnO na 1 s impuls koncentracji 100 ppm etanolu w powietrzu oraz ciągłej aktywacji optycznej światłem UV (325 nm ~ 3,8 eV) w temperaturze pokojowej. W tych warunkach czas reakcji kształtuje się na poziomie pojedynczych sekund. Natomiast przewodność zwiększa się o ~ 60% względem poziomu przewodności początkowej. Czas regeneracji dla etanolu podobnie jak dla acetonu jest na poziomie 150 s.



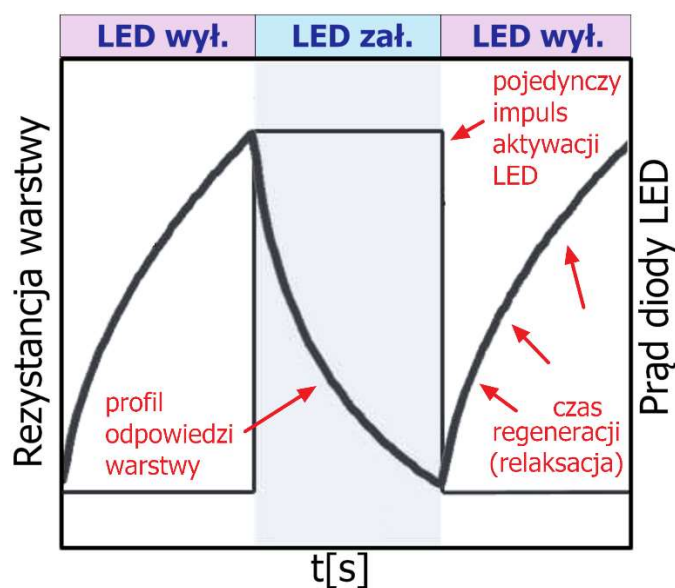
Rys. 2.7. Względna zmiana przewodnictwa struktury Pd/ZnO aktywowanej optycznie światłem UV (325 nm \sim 3.8 eV) podczas ekspozycji na 100 ppm etanolu w czasie jednej sekundy [48].

Z przeprowadzonych eksperymentów wynika, że ekspozycja struktury Pd/ZnO na światło UV (325 nm \sim 3.8 eV) w temperaturze pokojowej powoduje znaczny wzrost jej przewodności elektrycznej. Reakcja struktury na związki testowanych mieszanin przebiegała bardzo szybko (\sim pojedynczych sekund). Również powrót do stanu ustalonego przebiegał szybciej niż w przypadku aktywacji termicznej i przy znacznie niższym poziomie zakłóceń. W temperaturze 400 °C uzyskano duże zmiany przewodnictwa elektrycznego struktury dla atmosfery TNT na poziomie koncentracji ppb i krótkich czasów ekspozycji (\sim 0,1 s). Zastosowanie światła UV podczas termicznie aktywowanej struktury Pd/ZnO poprawia desorpcję cząstek TNT i drastycznie skraca czasy regeneracji. Ogólnie aktywowanie struktury sensorowej w temperaturze pokojowej światłem UV posiada wiele zalet takich jak: krótszy czas reakcji i regeneracji, niższy poziom zakłóceń pomiarowych, dłuższa żywotność w porównaniu do aktywacji termicznej, niższe zużycie energii oraz przede wszystkim istotne zwiększone stabilne odpowiedzi (często liniowe).

2.4. Optyczna aktywacja impulsowa (okresowa) i termiczna warstwy tlenku indu (In_2O_3)

Na podstawie wielu prac badawczych dotyczących różnych metod aktywacji warstw i struktur sensorowych, których celem była poprawa właściwości adsorpcji i desorpcji śladowych koncentracji gazów można zauważyć, że półprzewodnikowe struktury chemoczułe czujników gazów działają w temperaturach znacznie podwyższonych niż pokojowa (\sim 300 – 600 °C). Aktywacja termiczna warstwy tlenku indu (In_2O_3) znacznie poprawia kinetykę

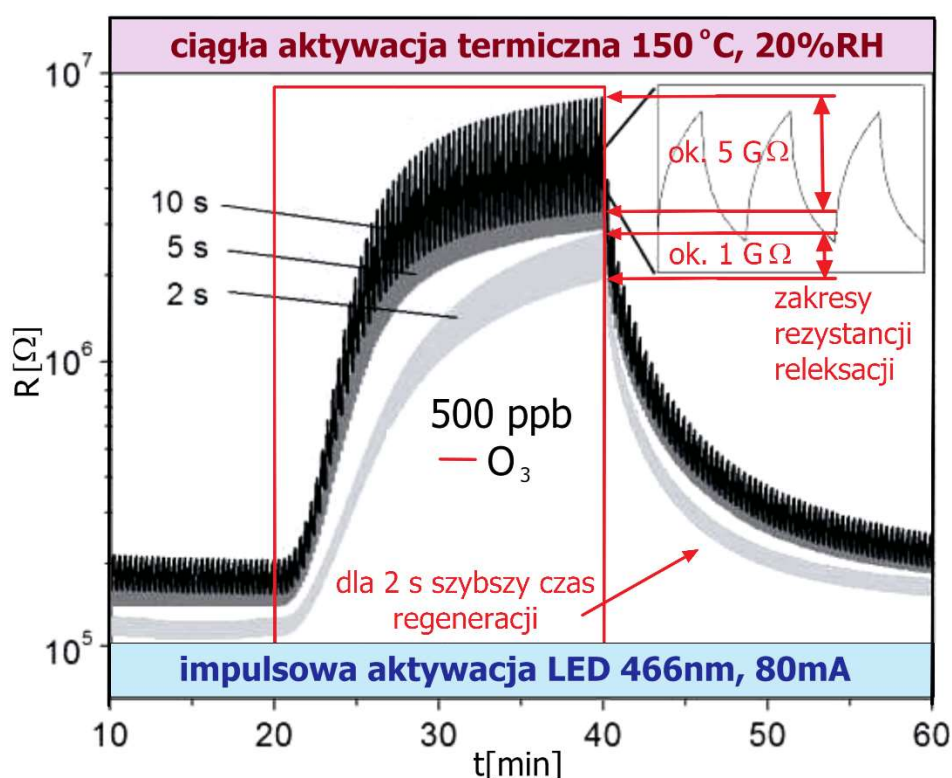
reakcji z wykrywanym związkiem chemicznym. Przy braku aktywacji warstwy jej kinetyka okazuje się zbyt wolna, czujnik posiada długie czasy odpowiedzi i regeneracji [42], [53]. Dodatkowo aktywacja termiczna obejmuje przekrojem całą powierzchnię oraz objętość warstwy sensorowej. W przypadku aktywacji optycznej obszarem aktywowanym jest zazwyczaj powierzchnia warstwy znajdująca się bezpośrednio w strefie detekcji [54]. W pracach [55] – [56] wykazano, że ciągle naświetlanie nanostrukturalnych warstw czujnikowych In_2O_3 znacznie przyspiesza reakcję oraz czas regeneracji warstwy poddanej wykrywaniu dwutlenku azotu (NO_2). Ciekawym pomysłem okazało się zastosowanie naświetlania warstwy In_2O_3 za pomocą krótkich impulsów świetlnych LED o różnych czasach trwania tego impulsu przy ciągłej aktywacji termicznej $150\text{ }^\circ\text{C}$ [57], [58]. W pracy badawczej [59] (D. Kławiński) do aktywacji optycznej warstwy In_2O_3 wykorzystane zostało światło niebieskie LED o długości fali 466 nm celem wykrywania mieszaniny 500 ppb ozonu (O_3) w powietrzu.



Rys. 2.8. Schemat oddziaływania prostokątnego impulsu aktywacji optycznej LED na warstwę In_2O_3 [59].

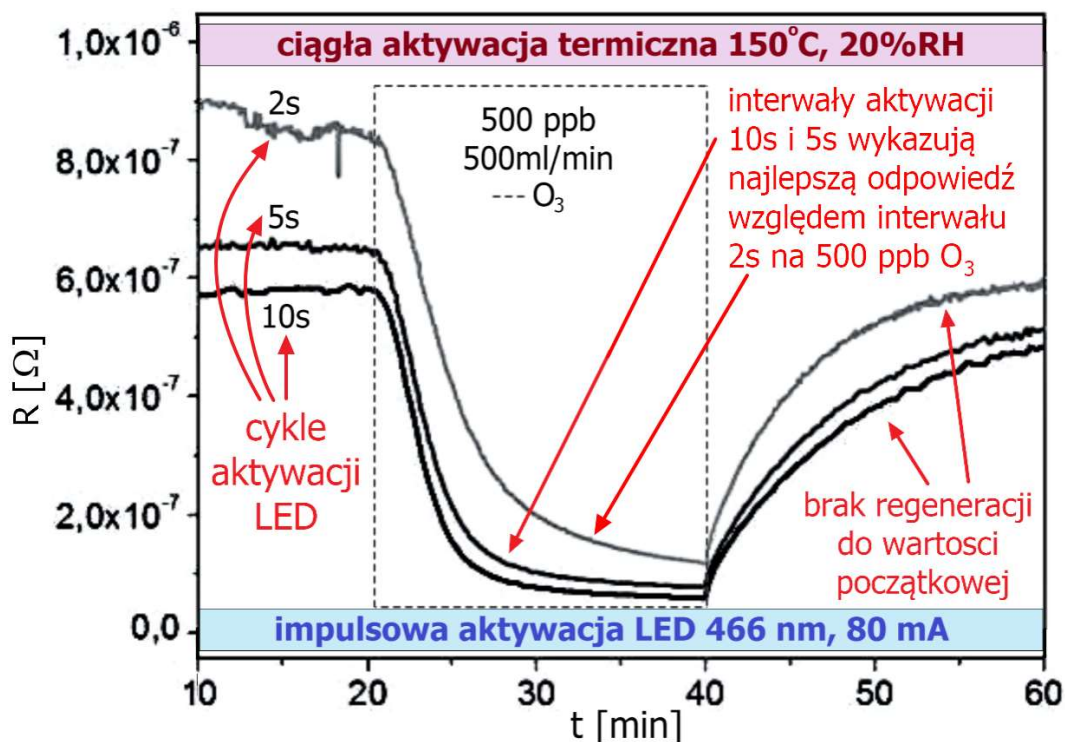
Rysunek rys. 2.8 przedstawia schemat mechanizmu aktywacji optycznej impulsami LED. Niebieskie światło diody LED wysterowanej prostokątnym impulsem prądowym o natężeniu 80 mA skierowane jest na warstwę In_2O_3 . W tym czasie następuje spadek rezystancji warstwy, co przekłada się na wzrost jej przewodnictwa elektrycznego. Wyłączenie diody powoduje relaksacyjny wzrost rezystancji In_2O_3 , co skutkuje regeneracją warstwy do stanu początkowego. W eksperymencie zastosowano prostokątne impulsy świetlne o czasie trwania: 2 s LED zał. i 2 s LED wył., następnie tak samo dla 5 s , i 10 s . Rysunek rys. 2.9 przedstawia

rezultat eksperymentu, w którym wykorzystano okresową modulację światła diody LED do wykrywania 500 ppb O_3 w powietrzu przy aktywacji termicznej $150\text{ }^\circ\text{C}$ i wilgotności względnej 20% (RH). Najlepszą odpowiedź warstwy otrzymano w momencie, gdy oświetlano warstwę światłem o czasie trwania impulsu 10 s. Zakres zmian rezystancji przy relaksacji warstwy dla tego przypadku wynosił ok. $5\text{ G}\Omega$. Dla impulsów dwusekundowych zakres zmian rezystancji relaksacji był na poziomie $1\text{ G}\Omega$ i dla tej szerokości impulsu czas desorpcyjnej regeneracji warstwy był najkrótszy.



Rys. 2.9. Zmiana wartości rezystancji warstwy In_2O_3 w odpowiedzi na działanie 500 ppb O_3 dla trzech interwałów czasowych 2, 5, i 10 s, dodatkowej impulsowej aktywacji optycznej LED 466 nm [59].

Na rysunku rys. 2.10 przedstawiono wykresy dla uśrednionych wartości rezystancji relaksacji, które prezentują różne czasy reakcji i regeneracji w stosunku do zastosowanego interwału dodatkowej aktywacji LED. Jak zauważono, reakcja warstwy zależy od czasu trwania interwału impulsu światła. Interwał 10 – sekundowy zapewniał najlepszy kształt charakterystyki adsorpcji przy najdłuższym czasie regeneracji. Jednakże różnica w odpowiedzi warstwy dla rezystancji względem poszczególnych cykli naświetlania kształtowała się w następujący sposób: badanie z zastosowaniem 2 – sekundowego interwału spowodowało zmianę rezystancji warstwy o ok. $7.3\text{ G}\Omega$. Cykl 5 – sekundowy oszacowano na poziomie ok. 80% wartości rezystancji w odniesieniu do cyklu 2 – sekundowego oraz analogicznie 68% dla cyklu 10 – sekundowego.



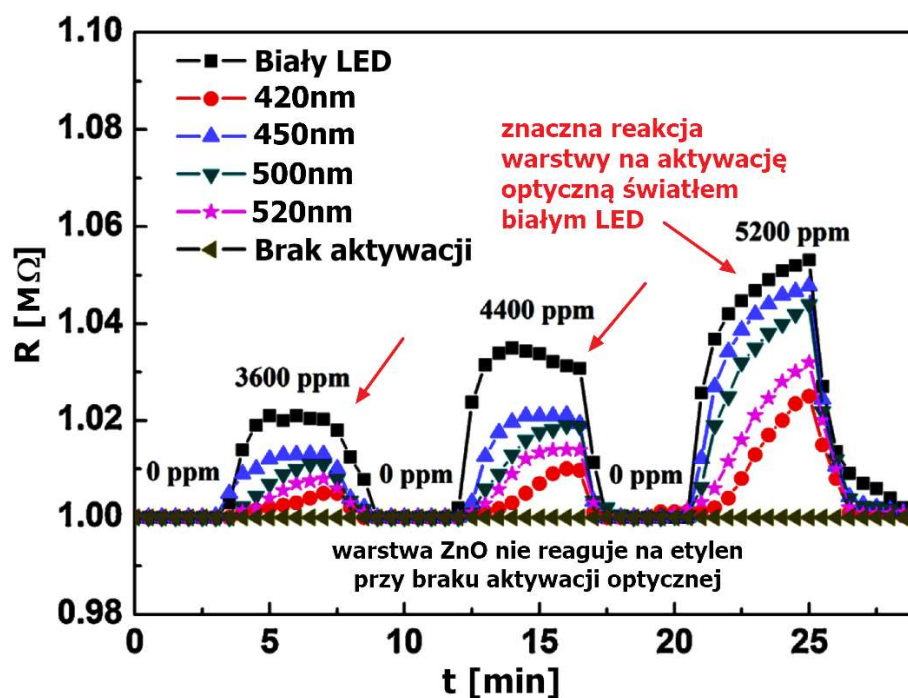
Rys. 2.10. Przebiegi odpowiedzi warstwy In_2O_3 na działanie 500 ppb O_3 dla trzech interwałów 2 s, 5 s, i 10 s. dodatkowej impulsowej aktywacji optycznej LED 466 nm, przy uśrednionych wartościach rezystancji [59].

Podsumowując wyniki eksperymentu, zauważono, że dziesięciosekundowy interwał czasu naświetlania zapewniał najbardziej stabilną odpowiedź warstwy In_2O_3 . Zbocza adsorpcji dla 5 i 10 sekund są bardziej strome niż dla interwału 2 s. Nie osiągnięto jednak zadowalającej 100% regeneracji w czasie 10 minut dla wszystkich cykli. Zastosowanie dodatkowej impulsowej aktywacji LED predysponuje do wyznaczenia pewnego optymalnego czasu trwania impulsu cyklu, który zapewni swoistą powtarzalność odpowiedzi i regeneracji warstwy, umożliwiając budowę docelowego czujnika chemicznego pracującego w konkretnych warunkach przemysłowych.

2.5. Warstwy sensorowe ZnO aktywowane światłem LED w temperaturze pokojowej

Tlenek cynku (ZnO) ze względu na doskonałe właściwości sensorowe jest bardzo często wykorzystywany do badań nad możliwościami poprawy czułości i stabilności czujników gazu [60]. Związek ten poddawano już wielu testom z zastosowaniem takich technik jak domieszkowanie metali szlachetnych [61], wprowadzanie dodatkowych tlenków metali [62],[63], aktywacja optyczna [64]. Dlatego też powszechnie uważa się takie związki jak ZnO [65], [66] i TiO_2 [67], [68], jako najbardziej obiecujące w badaniach nad osiągnięciem

odpowiednich poziomów czułości detekcji w temperaturze pokojowej. Pracą badawczą poświęconą sposobom aktywacji ZnO w celu opracowania rozwiązań pozwalających na obniżenie temperatury pracy czujników opartych o ten związek chemiczny jest praca Q. Geng'a. [69]. W pracy zawarto analizy i wyniki eksperymentu polegającego na optycznym aktywowaniu warstwy ZnO w zakresie białego światła LED. Widmo tego światła dodatkowo zostało podzielone za pomocą odpowiednich filtrów na zakresy 420 nm, 450 nm, 500 nm, i 520 nm. Warstwę otrzymano z roztworu 50 μ l (30 mg sproszkowanego ZnO (o średniej wielkości ziaren 20 – 40 nm i czystości > 99,9%) rozproszonego w 1 ml terpineolu) osadzonego na powierzchni podłoża metodą rozpylania. Warstwę ZnO rozpylono na podłożu aluminiowym o wymiarach 10,5 x 10 mm z jednostronnym pokryciem elektrod w kształcie grzebienia, wykonanych ze złota. Następnie całość poddano procesowi suszenia (100 °C, czas 1h) i wygrzewania (600 °C, czas 2h).



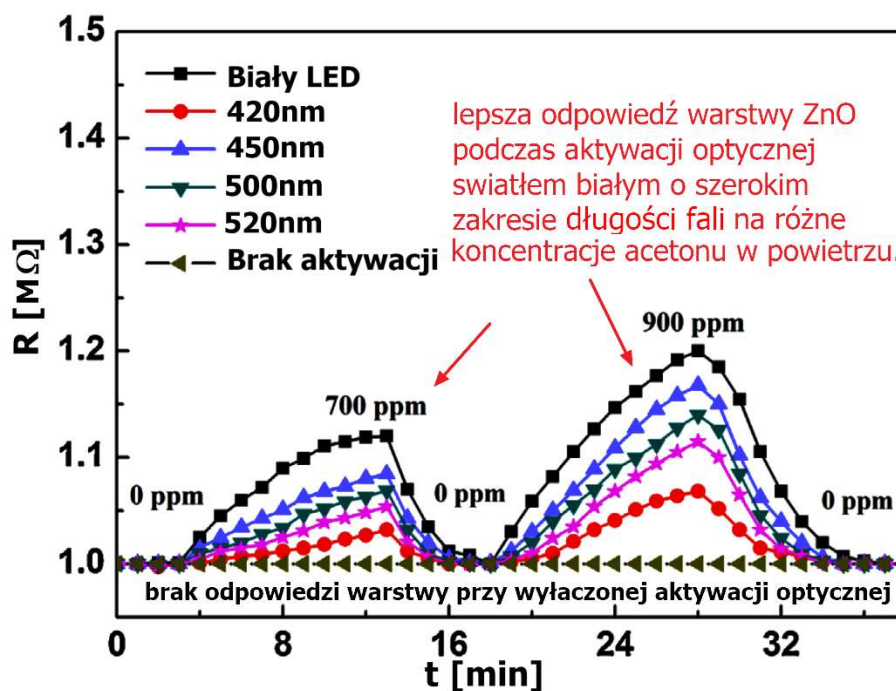
Rys. 2.11. Reakcja warstwy ZnO na różne koncentracje etylenu w powietrzu w temperaturze pokojowej przy zastosowaniu aktywacji optycznej LED światłem białym oraz 4 różnych zakresów długości fali [69].

Na rysunku rys. 2.11 przedstawiono efekt przeprowadzonego eksperymentu z zastosowaniem aktywacji optycznej warstwy ZnO w postaci diody LED (4 W) o szerokim spektrum źródła światła (od 380 nm do 780 nm) oraz z zastosowaniem poszczególnych filtrów pasmowo przepustowych. Badanie wykonano dla etylenu w koncentracji 3600 ppm, 4400 ppm, i 5200 ppm w powietrzu. Największy wpływ aktywacji optycznej w temperaturze pokojowej na warstwę ZnO otrzymano podczas aktywowania jej światłem białym, który wynosił

~ 1,02 MΩ dla koncentracji etylenu na poziomie 3600 ppm, ~ 1,035 MΩ dla 4400 ppm oraz ~ 1.055 MΩ dla 5200 ppm. Oszacowane na podstawie wykresu wyniki dla innych długości fal przedstawiono w tabeli 2.1.

Tabela 2.1 Zestawienie oszacowanych i uśrednionych (M) wartości odpowiedzi warstwy ZnO na zastosowanie aktywacji optycznej o różnych długościach fal na podstawie wykresów z rysunków rys. 2.11 i rys. 2.12.

Kolor LED	LED [nm]	Aceton [ppm]			Etylen [ppm]			
		700	900	800	3600	4400	5200	4400
		~R [MΩ]		M	~R [MΩ]			M
○	380-780	1.12	1.2	1.16	1.02	1.035	1.057	1.037
●	420	1.03	1.07	1.05	1.002	1.01	1.07	1.027
●	450	1.08	1.16	1.12	1.012	1.021	1.048	1.027
●	500	1.06	1.14	1.1	1.01	1.018	1.044	1.024
●	520	1.05	1.11	1.08	1.008	1.014	1.025	1.016
●	brak aktyw.	1	1	1	1	1	1	1

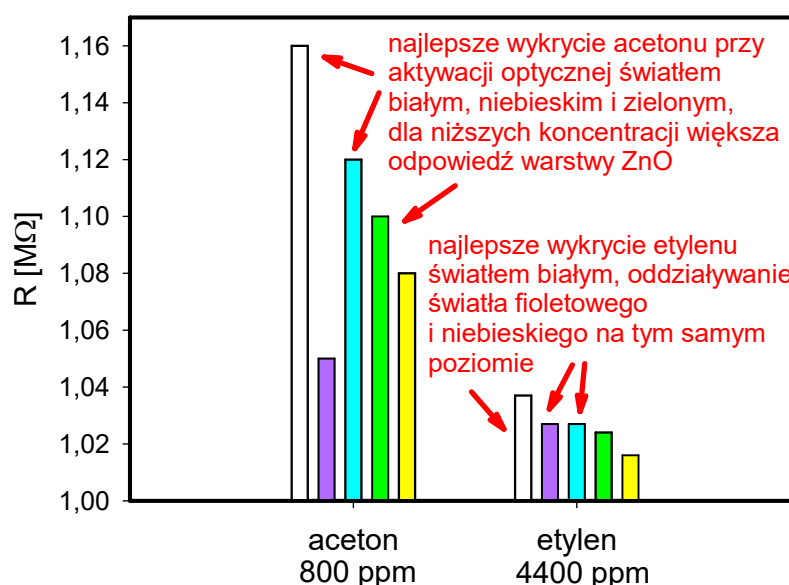


Rys. 2.12. Reakcja warstwy ZnO na różne koncentracje acetonu w powietrzu w temperaturze pokojowej przy zastosowaniu aktywacji optycznej LED oraz przy braku aktywacji [69].

Na rysunku rys. 2.12 przedstawiono odpowiedź warstwy ZnO na śladowe ilości acetonu w atmosferze powietrza. Rezystancja warstwy w stanie ustalonym wynosiła ~ 1 MΩ. Największą odpowiedź warstwy uzyskano dla światła białego. Rezystancja ta wynosiła ~ 1.12 MΩ dla koncentracji 700 ppm oraz ~ 1.2 MΩ przy stężeniu 900 ppm acetonu w powietrzu. Ważnym wynikiem eksperymentu jest fakt, że badane związki nie były

wykrywane przez warstwę ZnO podczas braku aktywacji optycznej. W tabeli 2.1 w powietrzu przy braku aktywacji termicznej przedstawiono oszacowane wartości odpowiedzi warstwy ZnO.

Jednocześnie dokonano analizy wpływu tych długości fal aktywacji dla wartości średniej [przykładowo dla acetonu $M = (700+900)/2$; dla etylenu $M = (3600+4400+5200)/3$] reakcji warstwy ZnO na poszczególne koncentracje. Światło białe najlepiej wpływa na detekcję związków acetonu i etylenu, ponieważ zawiera w swoim paśmie wszystkie badane oddzielnie długości fal.



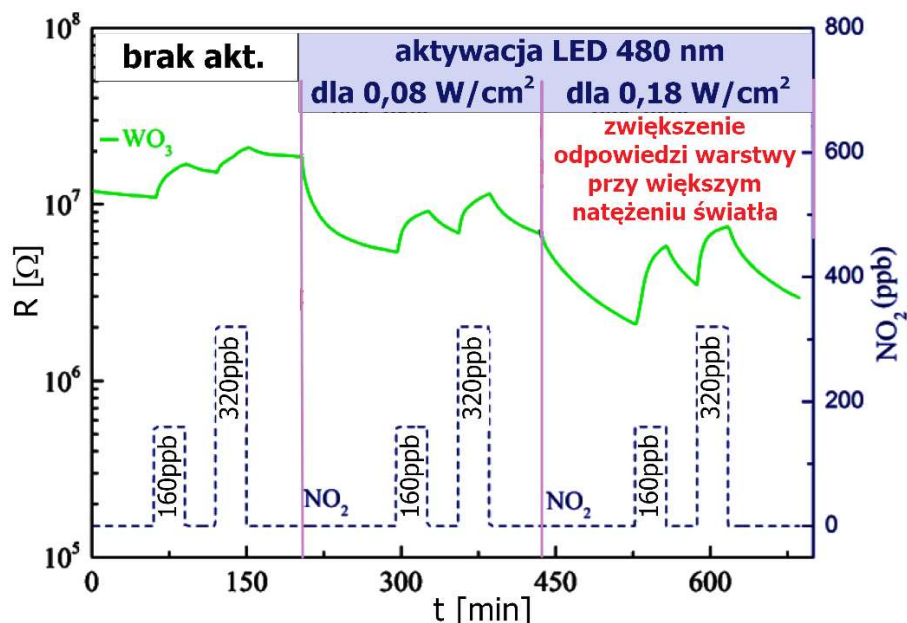
Rys. 2.13. Zestawienie oszacowanych uśrednionych (M) wartości odpowiedzi warstwy ZnO na zastosowanie aktywacji optycznej o różnych długościach fal na podstawie tabeli 2.1.

Najlepsze wykrywanie acetonu ~ 800 ppm uzyskano, aktywując warstwę ZnO światłem białym, niebieskim i zielonym. Natomiast dla etylenu o koncentracji ~ 4400 ppm reakcja warstwy na czynnik to tylko 12% wartości odpowiedzi warstwy względem acetonu. Również w tym przypadku aktywatorem dominującym jest światło białe rys. 2.13.

2.6. Termiczna i optyczna aktywacja światłem LED tlenku wolframu (WO_3)

Na podstawie przedstawionych prac wykazano, że światło UV jest dobrym aktywatorem warstw wykonanych z półprzewodnikowych tlenków metali. Wraz z rozwojem technologii oświetlania typu LED poszukiwane są nowe materiały wykazujące dużą czułość w zakresie niskich stężeń wykrywanych substancji. Dodatkowo wrażliwość tych materiałów może być

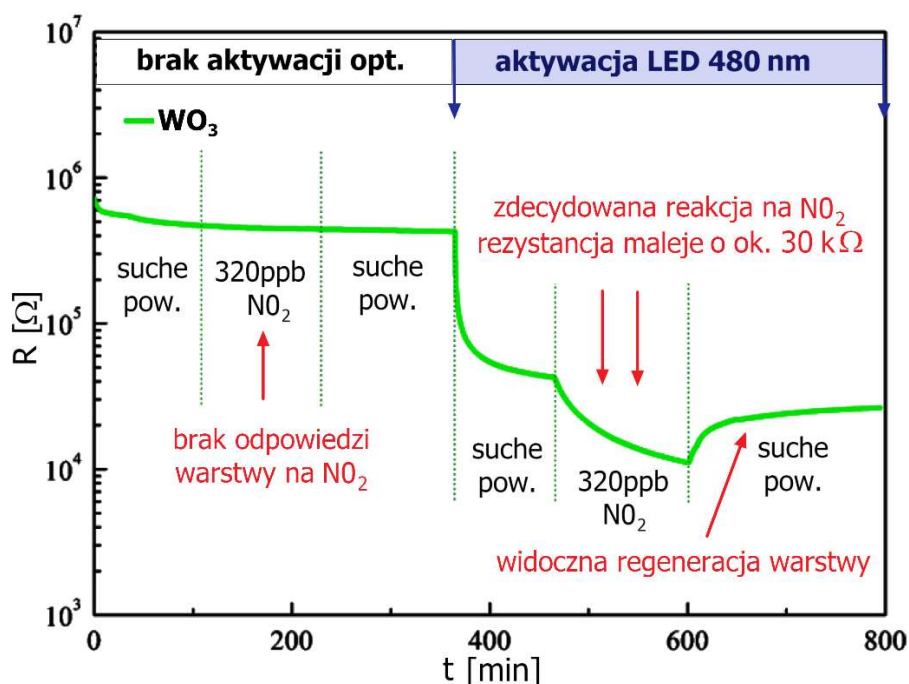
wzmacniana aktywacją światłem w temperaturze pokojowej [70] – [73]. W pracy badawczej Ch. Zhang’a [70] przedstawiono wyniki badań wpływu oświetlenia światłem widzialnym LED na własności detekcyjne warstw tlenku wolframu (WO_3). Na rys. 2.14 przedstawiono reakcję warstwy WO_3 na śladowe ilości NO_2 w atmosferze suchego powietrza przy braku oświetlenia i podczas aktywacji optycznej światłem niebieskim LED o długości fali 480 nm.



Rys. 2.14. Wpływ aktywacji optycznej o różnym natężeniu światła na reakcję warstwy WO_3 dla koncentracji 160 ppb i 320 ppb NO_2 w suchym powietrzu [70].

Podczas braku aktywacji optycznej warstwa WO_3 , przy ekspozycji na 160 ppb, a następnie 320 ppb NO_2 , wykazała zwiększenie rezystancji o $\sim 20 \text{ G}\Omega$. Natomiast przy zastosowanej aktywacji optycznej światłem LED $0,08 \text{ W/cm}^2$ reakcja na 160 ppb NO_2 wzrosła do wartości $40 \text{ G}\Omega$ (co jest lepszym wynikiem o $\sim 200\%$) oraz do $\sim 55 \text{ G}\Omega$ dla koncentracji 320 ppb (co jest lepszym wynikiem o $\sim 275\%$). Przy zwiększeniu natężenia światła do $0,18 \text{ W/cm}^2$ skok rezystancji wyniósł ok. $60 \text{ G}\Omega$ dla 160 ppb, (czyli o 300% większym) oraz $\sim 80 \text{ G}\Omega$ (co daje wzrost 400%) dla 320 ppb NO_2 w powietrzu.

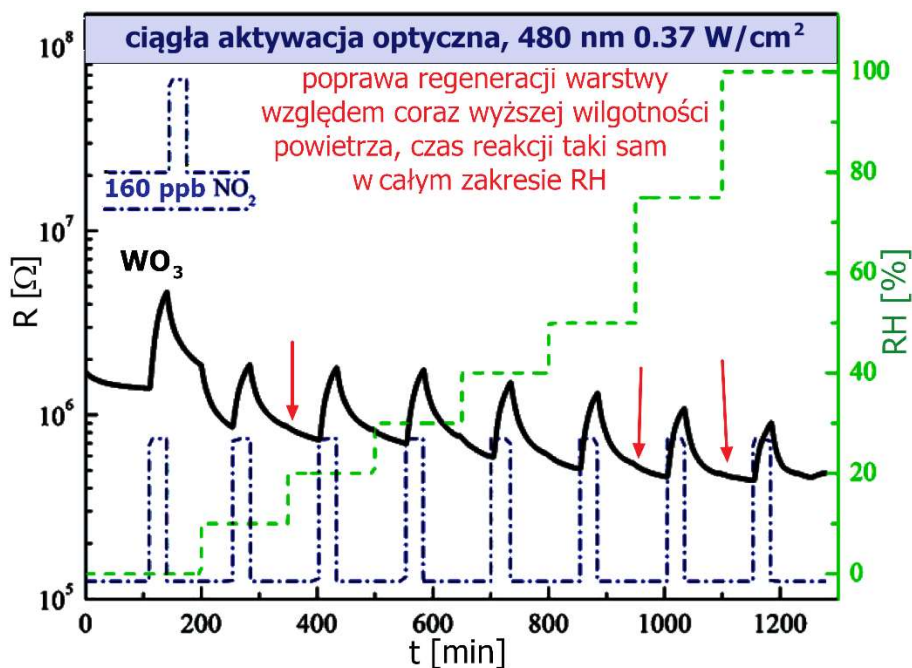
Na rysunku rys. 2.15 przedstawiono odpowiedź warstwy WO_3 na wpływ stężenia 320 ppb NO_2 w atmosferze suchego powietrza i aktywacji optycznej oraz brak jej wrażliwości na 320 ppb NO_2 w czasie wyłączonej aktywacji optycznej LED.



Rys. 2.15. Wpływ aktywacji optycznej LED 480 nm na warstwę WO_3 podczas reakcji na mieszaninę 320 ppb NO_2 w suchym powietrzu [70].

W czasie trwania badania przy braku aktywacji optycznej warstwa nie reagowała na atmosferę o koncentracji 320 ppb NO_2 w suchym powietrzu. Reakcja warstwy nastąpiła dopiero wówczas gdy włączone zostało źródło światła LED (aktywacja optyczna). Odpowiedź warstwy WO_3 na 320 ppb NO_2 w postaci zmiany rezystancji wyniosła $\sim 30 \text{ k}\Omega$ w czasie ~ 130 minut. Na wykresie można zaobserwować również czas regeneracji warstwy dla czystego i suchego powietrza. Czas regeneracji jest długi i wynosi ~ 200 minut. W badaniu zastosowano aktywację optyczną w postaci niebieskiej diody LED 480 nm.

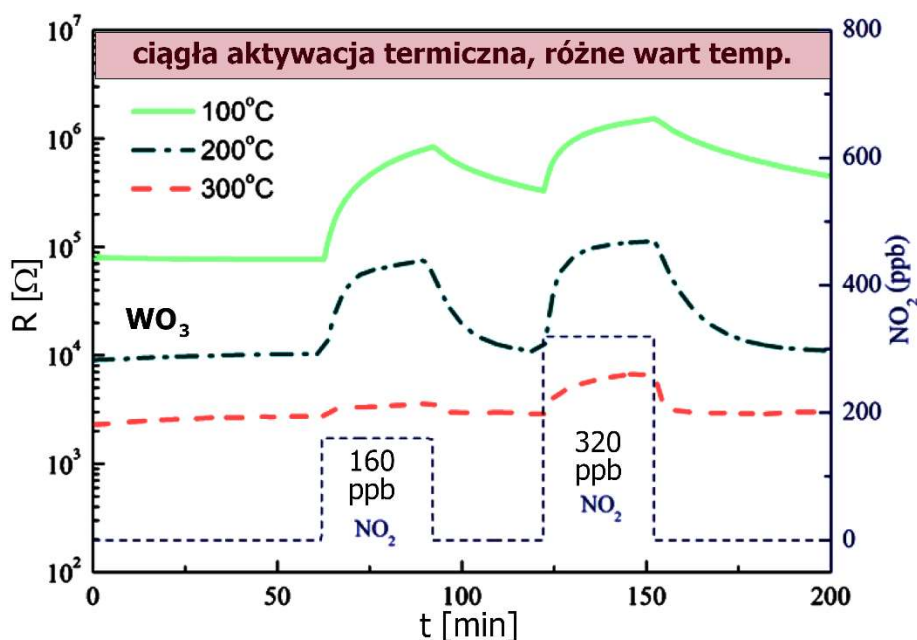
Rysunek rys. 2.16 pokazuje reakcję warstwy WO_3 podczas aktywacji optycznej LED 480 nm dla natężenia światła $0,37 \text{ W/cm}^2$ oraz ekspozycję na 160 ppb NO_2 w powietrzu. Impulsowa ekspozycja na czynnik wynosiła ok. 40 min. Rezystancja warstwy zmniejszała się przy wilgotności powietrza od 0 do 10% co jest tłumaczone wchłanianiem cząsteczek wody przez warstwę WO_3 zamiast tlenu. Ponadto można zaobserwować, że wraz ze wzrostem wilgotności czas regeneracji warstwy się zmniejsza. Czas reakcji nie zmieniał się powyżej wilgotności powietrza 10%.



Rys. 2.16. Wpływ wilgotności powietrza na rezystancje warstwy WO_3 podczas aktywacji optycznej LED 480 nm, $0,37 \text{ W/cm}^2$ i impulsową (interwał ok. 40 min) ekspozycję na 160 ppb NO_2 w powietrzu [70].

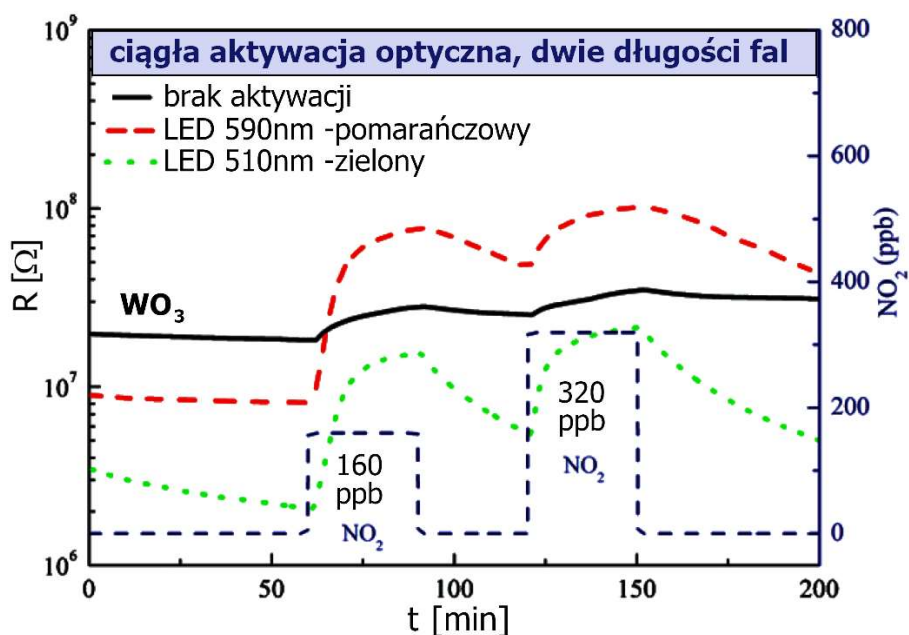
Kolejnym istotnym eksperymentem pracy [70] było zastosowanie aktywacji termicznej dla warstwy WO_3 . Na rysunku rys. 2.17 przedstawiono wyniki dla aktywacji termicznej warstwy WO_3 dla temperatur 100, 200 i 300 °C oraz dwóch koncentracji 160 ppb i 320 ppb NO_2 w powietrzu. Wysoką odpowiedź warstwy WO_3 otrzymano podczas aktywacji termicznej o temperaturze 100 °C. Wykrycie 160 ppb NO_2 w powietrzu wpłynęło na zmianę rezystancji warstwy o $\sim 820 \text{ k}\Omega$. Dla koncentracji 320 ppb NO_2 było to $\sim 1,42 \text{ M}\Omega$. Dla obu przypadków czas reakcji odpowiada czasowi ekspozycji na koncentrację NO_2 i wynosi ~ 30 minut. W tym czasie warstwa WO_3 nie osiągnęła stanu nasycenia. Podobnie wygląda kwestia regeneracji, gdyż czas potrzebny na osiągnięcie stanu początkowego jest bardzo długi i wynosi więcej niż 100 minut. Najbardziej stabilną odpowiedź warstwy uzyskano podczas aktywacji termicznej w temperaturze 200 °C. W tym przypadku można zaobserwować szybki czas odpowiedzi warstwy WO_3 na poziomie ~ 10 minut, co przełożyło się na zwiększenie rezystancji $\sim 71 \text{ k}\Omega$. Czas regeneracji to ~ 25 minut. W przypadku ekspozycji na 320 ppb NO_2 w powietrzu czas reakcji warstwy jest jeszcze szybszy (przebieg na rysunku posiada widoczne strome zbocza) i wynosi ~ 7 minut. Zmiana rezystancji warstwy to $\sim 92 \text{ k}\Omega$. Czas regeneracji jest dłuższy od poprzedniej koncentracji 160 ppb i wyniósł ~ 40 minut. Wpływ aktywacji termicznej na warstwę WO_3 o temperaturze 300 °C jest mały przy koncentracji 160 ppb i szacuje się na poziomie $1,4 \text{ k}\Omega$. Przy koncentracji 320 ppb warstwa reaguje na poziomie $\sim 4 \text{ k}\Omega$ i czasie

reakcji na czynnik równym czasie trwania ekspozycji na koncentrację NO_2 . Widoczny jest krótki czas regeneracji na poziomie kilku minut. Dla aktywacji termicznej warstwy WO_3 najlepszą odpowiedź na koncentrację NO_2 w powietrzu w odniesieniu do czasów reakcji i regeneracji, jak i poziomu zmiany rezystancji otrzymano przy temperaturze 200°C .

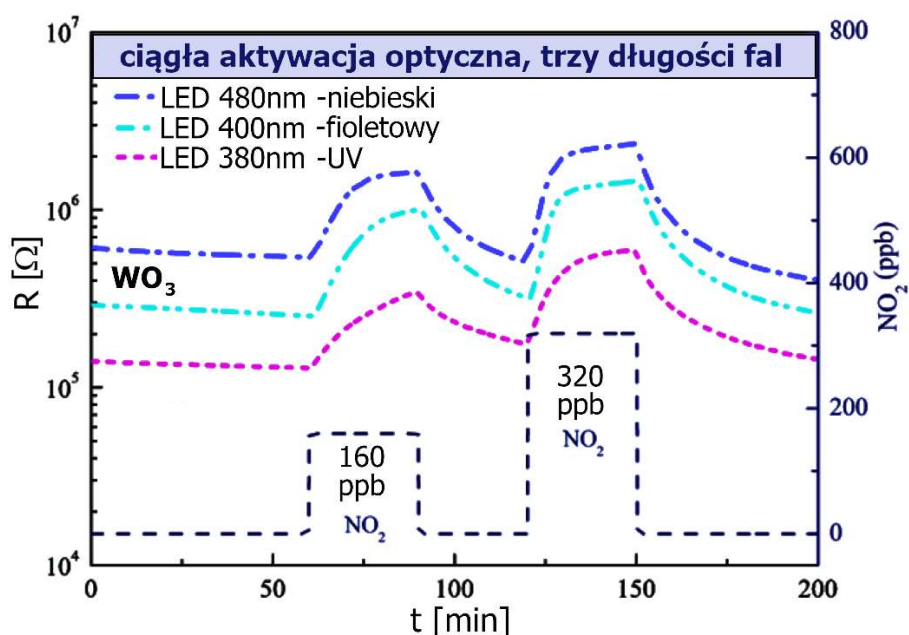


Rys. 2.17. Wpływ aktywacji termicznej na warstwę WO_3 przy 100 , 200 i 300°C dla koncentracji 160 i 320 ppb NO_2 w powietrzu [70].

Cennym eksperymentem oceniającym wpływ aktywacji optycznej na własności sensorowe warstwy WO_3 w temperaturze pokojowej było przebadanie wrażliwości tego półprzewodnika kilkoma źródłami światła LED z zakresu 380 nm do 590 nm. Rysunek rys. 2.18 przedstawia część eksperymentu obejmującą aktywację optyczną warstwy WO_3 światłem LED 590 nm i 510 nm dla koncentracji 160 ppb i 320 ppb NO_2 w powietrzu. Na wykresie przedstawiono również przebieg reakcji warstwy na czynnik bez aktywacji optycznej. Przy braku oświetlenia uzyskano bardzo małe (znikome) wykrycie NO_2 na wprowadzane koncentracje. Przy najmniejszej koncentracji 160 ppb NO_2 i diody LED 590 nm (światło pomarańczowe) o natężeniu $0,34$ W/cm^2 zmiana rezystancji warstwy wynosi ~ 71 $\text{M}\Omega$, czas reakcji warstwy to $21,3$ min, czas regeneracji jest jednak większy od 30 minut. Dla diody LED 510 nm (światło zielone) o natężeniu $0,35$ W/cm^2 zmiana (zwiększenie) rezystancji warstwy wynosi 13 $\text{M}\Omega$, czas reakcji warstwy to $18,3$ min, czas regeneracji tak samo większy od 30 minut. Rysunek rys. 2.19 przedstawia część eksperymentu obejmującą aktywację optyczną warstwy WO_3 światłem LED 480 nm, 400 nm, oraz 380 nm z zakresu UV.



Rys. 2.18. Wpływ aktywacji optycznej światłem LED pomarańczowym 590 nm i zielonym 510 nm na warstwę WO_3 dla koncentracji 160 ppb i 320 ppb NO_2 w powietrzu [70].








Rys. 2.19. Wpływ aktywacji optycznej światłem LED niebieskim 480 nm, fioletowym 400 nm i UV 380 nm na warstwę WO_3 dla koncentracji 160 ppb i 320 ppb NO_2 w powietrzu [70].

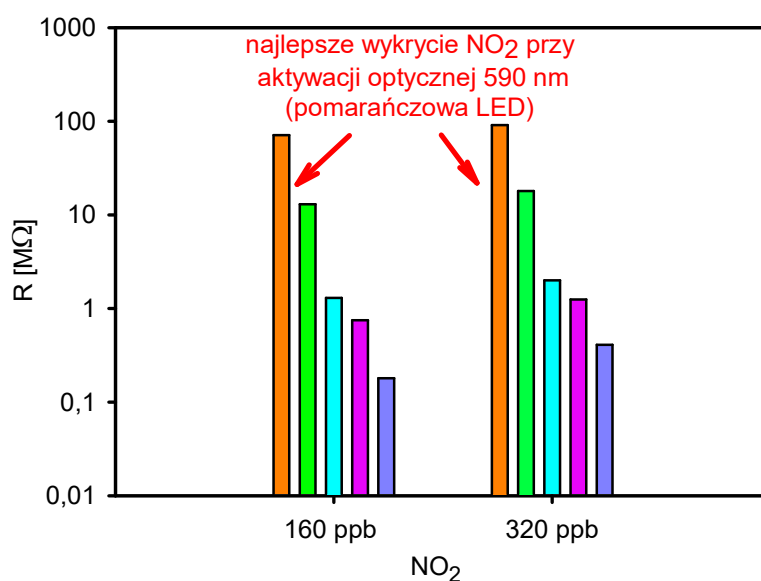
Podobnie jak dla koncentracji 160 ppb NO_2 , dioda LED 480 nm (światło niebieskie) o natężeniu $0,37 \text{ W/cm}^2$ powoduje zwiększenie rezystancji warstwy o $\sim 1,3 \text{ M}\Omega$, czas reakcji warstwy to 14,9 min, czas regeneracji na poziomie 18,3 min. Dla diody LED 400 nm (światło fioletowe) o natężeniu $0,98 \text{ W/cm}^2$ zwiększenie rezystancji warstwy wynosi $\sim 750 \text{ M}\Omega$, czas reakcji warstwy to 20 min, a czas regeneracji $\sim 42,5$ min. Natomiast dioda LED 380 nm (światło UV) o natężeniu $0,82 \text{ W/cm}^2$ powoduje zwiększenie rezystancji warstwy o $\sim 180 \text{ k}\Omega$,

czas reakcji warstwy to 24,1 min, czas regeneracji wynosi 52,5 min. W tabeli 2.2 przedstawiono dane związane z aktywacją optyczną diodami LED typowej warstwy WO₃.

Tabela 2.2. Zestawienie oszacowanych wartości odpowiedzi warstwy WO₃ na zastosowanie aktywacji optycznej o różnych długościach fal na podstawie danych z rys. 2.18 i rys. 2.19

Kolor LED	LED [nm]	NO ₂ [ppb]	
		160	320
		~R [MΩ]	
	590	71	91
	510	13	18
	480	1.3	2
	400	0.75	1.25
 UV	380	0.18	0.41

Na rysunku rys. 2.20 przedstawiono zbiorcze wykresy poziomów reakcji warstwy WO₃ na zastosowane koncentracje 160 ppb i 320 ppb NO₂ w powietrzu. W każdym przypadku dla warstwy półprzewodnika WO₃ najlepszą aktywację uzyskano, stosując diodę pomarańczową 590 nm.



Rys. 2.20. Zestawienie oszacowanych wartości odpowiedzi warstwy WO₃ na zastosowanie aktywacji optycznej o różnych długościach fal na podstawie danych z tabeli 2.2.

Odpowiedź warstwy na tę długość fali wyniosła dla 160 ppb NO₂ w powietrzu ~ 546% oraz ~ 505% dla 320 ppb NO₂ w powietrzu w odniesieniu do poziomu wartości diody zielonej 510 nm będącej najbliższej w szeregu wykorzystywanych długości fal.

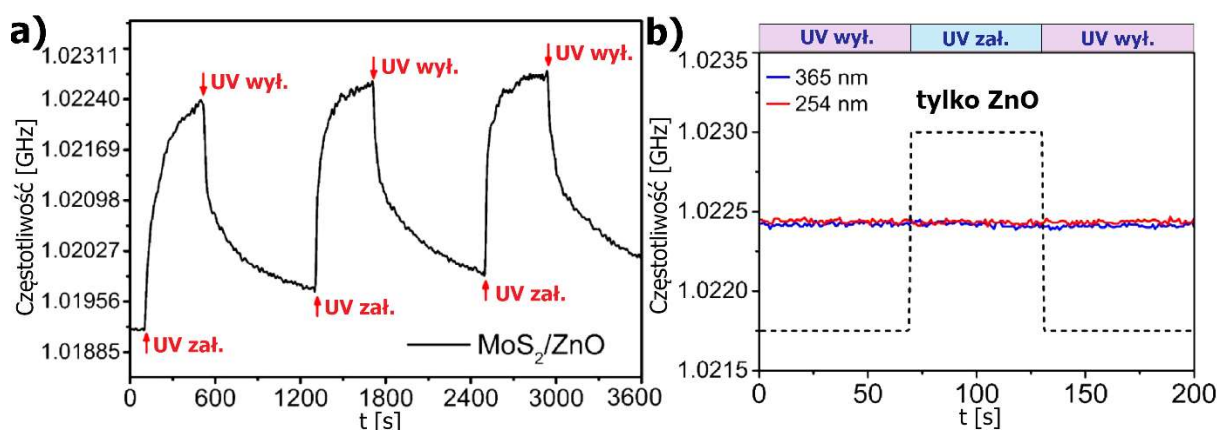
2.7. Aktywacja optyczna w strukturach sensorowych SAW

W poszukiwaniach nowych rozwiązań na temat chemoczułych materiałów półprzewodzących zapewniających oszczędną i bardziej selektywną pracę czujnika w odpowiednich warunkach fizycznych bardzo użyteczne stały się struktury SAW. W czujnikach tego typu na wynik pomiarowy składa się szereg zjawisk zarówno z zakresu akustyki, akustoelektroniki, jak i piezoelektroniki. Decydującą rolę odgrywa również fizykochemia cienkich warstw i struktur warstwowych. Wykorzystywane są również tradycyjne i nowoczesne technologie mikroelektroniczne oraz odpowiednie często specjalizowane układy elektroniczne [75]. Szczególnym zjawiskiem z zakresu akustyki jest akustyczna fala powierzchniowa, która rozprzestrzenia się wzdłuż powierzchni materiału piezoelektrycznego na głębokości mniejszej niż jedna lub dwie długości tej fali. Zjawisko to po raz pierwszy zostało opisane teoretycznie przez Rayleigh'a jako propagacja fali akustycznej w sprężystym materiale stałym [76]. Następnie odkryto, że do łatwego generowania akustycznej fali powierzchniowej w materiale piezoelektrycznym można zastosować przetworniki międzypalczaste IDT (*Interdigital Transducers*) [17]. Opracowanie struktury przetwornika SAW przyczyniło się do badań nad ich zastosowaniem w wielu dziedzinach nauki i techniki [77]. Stwierdzono, że wszelkie zewnętrzne oddziaływania określane jako zakłócenia występujące na powierzchni SAW mogą mieć wpływ na propagację fali powierzchniowej a tym samym na wynik pomiarowy określający wartość temperatury, ciśnienia, wilgotności czy obciążenia masowego [78] – [81]. Stosując odpowiednie warstwy chemoczułe, czujniki SAW mogą być wykorzystywane w detekcji gazów, chemikaliów, substancji biologicznych, a także w zakresie aktywacji optycznych [82] – [85]. W czujnikach typu SAW w układzie oscylatora istota pomiaru polega na zmianach częstotliwości fali powierzchniowej, umożliwia to stosowanie cienkich warstw chemoczułych, np. w postaci półprzewodników takich jak GaN czy ZnO posiadających wysoki współczynnik pochłaniania światła ultrafioletowego UV. Wiele badań poświęcono poprawie selektywności takich struktur poprzez stosowanie dodatkowej aktywacji światłem UV [86] – [88]. Jedną z efektywnych metod zwiększania częstotliwości pracy struktury SAW jest wykorzystywanie podłoży z materiału o dużej prędkości akustycznej (takie jak ZnO / diament) [87] oraz stosując zaawansowany proces litografii w wytwarzaniu przetworników IDT (litografia wiązką elektronów *EBL – Electron – beam lithography* lub fotolitografia *EUVL – Extreme ultraviolet lithography*), gdzie możliwe jest otrzymanie szerokości elektrody przetwornika poniżej 1 μm . Inną metodą jest wykorzystanie wrażliwych

na promieniowanie UV materiałów nanostrukturalnych składających się np. z LiNbO_3 i warstwy ZnO (Peng et al [88]). Takie konstrukcje struktur sensorowych w ostatnim czasie cieszą się dużym zainteresowaniem ze względu na ich własności fizyczne powiązane z ultra cienkimi warstwami [89]. Materiały fotoprzewodzące aktywowane optycznie mogą osiągać większą wrażliwość adsorpcyjną niż materiały nieaktywowane.

2.7.1. Detekcja UV poprzez MoS_2/ZnO w rezonatorze SAW

Zastosowany w pracy badawczej P. Zhoua [90] dwusiarcezek molibdenu (MoS_2) posiada doskonałe własności fotoprzewodzące w paśmie nadfioletowym. Związek ten wykorzystano również w fototranzystorach [91]. Ocenia się, że ze względu na szerokie pasmo przewodzenia i wysoką ruchliwość elektronową fotodetektory MoS_2 posiadają ok. 106 razy większą fotoreaktywność od pierwszych fotodetektorów grafenowych ($\sim 0,5 \text{ mAW}^{-1}$) [92]. Na rysunku rys. 2.21 (a) przedstawiono odpowiedź rezonatora SAW pracującego na częstotliwości wzbudzenia 1 GHz z warstwą MoS_2 na podłożu ZnO po oświetleniu jej światłem UV o długości fali 365 nm i gęstości mocy $1,2 \text{ mW/cm}^2$.

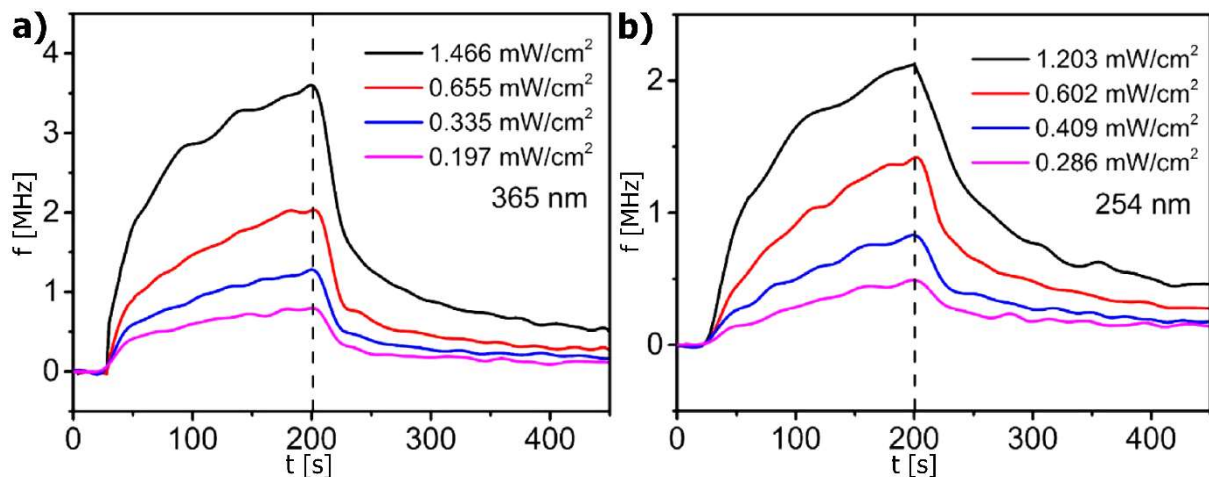


Rys. 2.21. (a) Reakcja odpowiedzi rezonatora SAW 1 GHz z warstwą MoS_2 na podłożu ZnO pod wpływem UV o długości fali 365 nm i gęstości mocy $1,2 \text{ mW/cm}^2$; (b) odpowiedź rezonatora SAW bez warstwy MoS_2 na podłożu ZnO po oświetleniu jego struktury światłem UV o długości fali 365 nm i 254 nm i gęstości mocy $1,2 \text{ mW/cm}^2$ [90].

Podczas oświetlania UV częstotliwość rezonatora SAW gwałtownie wzrasta i po czasie $\sim 600 \text{ s}$ osiąga stan stabilny. Wartość przesunięcia w kierunku wyższych częstotliwości wyniosła $\Delta f = \sim 3,2 \text{ MHz}$ dla każdego z trzech cykli. W przypadku braku aktywacji UV wartość częstotliwości zmniejsza się w kierunku wartości początkowej, lecz nie osiąga tego stanu nawet po 800 sekundach od jej wyłączenia. Struktura sensorowa MoS_2/ZnO reaguje na promieniowanie UV, co wskazuje na szybszą adsorpcję cząsteczek tlenu na powierzchni warstwy MoS_2 oraz swobodną wolniejszą desorpcję tych cząsteczek przy wyłączonej

aktywacji UV [90]. Dowodem na reakcję warstwy MoS₂ na UV jest wynik eksperymentu pokazany na rysunku rys. 2.21 (b), gdzie oświetlano strukturę SAW światłem UV o długości fali 365 nm i 254 nm i gęstości mocy 1,2 mW/cm² tylko na podłożu ZnO. W obu przypadkach praca struktury SAW nie została zakłócona i utrzymywała własną wartość częstotliwości wzbudzenia na poziomie ~ 1 GHz.

Na rysunku rys. 2.22 (a) i (b) przedstawiono wyniki odpowiedzi warstwy MoS₂ podczas aktywacji optycznej światłem UV 365 nm i 254 nm o różnych gęstościach mocy.



Rys. 2.22. (a): Reakcja rezonatora SAW 1 GHz z warstwą MoS₂ na podłożu ZnO po aktywowaniu jej światłem UV o długości fali $\lambda = 365$ nm, (b): po aktywowaniu jej światłem UV o długości fali $\lambda = 254$ nm oraz różnych gęstościach mocy strumienia świetlnego [90].

Rysunek rys. 2.22 (a) przedstawia odpowiedzi przy zastosowaniu aktywacji optycznej o długości fali $\lambda = 365$ nm. Przy gęstości mocy strumienia światła UV wynoszącym 1,466 mW/cm² zmiana częstotliwości Δf struktury SAW wyniosła ~ 3,5 MHz, natomiast dla najmniejszej gęstości mocy strumienia światła UV wynoszącym 0,197 mW/cm² wartość częstotliwości Δf wyniosła ~ 0,6 MHz. Inaczej wygląda odpowiedź rezonatora SAW na aktywację struktury warstwy MoS₂ długością fali $\lambda = 254$ nm (rys. 2.22 (b)). Dla tego przypadku dla największej gęstości mocy strumienia światła UV wynoszącym 1,203 mW/cm² wartość częstotliwości Δf wyniosła ~ 2,2 MHz. Dla najmniejszej gęstości mocy strumienia światła UV równej 0,286 mW/cm² częstotliwość Δf wyniosła ~ 0,4 MHz. Dla obu zastosowanych w aktywacji długości fal nie osiągnięto 100% powrotu częstotliwości rezonatora SAW do wartości początkowej. Wszystkie oszacowane wartości na podstawie rysunków rys. 2.22 (a) i rys. 2.22 (b) zestawiono w zbiorczej tabeli 2.3.

Tabela 2.3. Zestawienie oszacowanych wartości częstotliwości i czułości odpowiedzi rezonatora SAW 1 GHz z warstwą MoS₂ na podłożu ZnO po aktywowaniu jej światłem UV o różnych długościach fal na podstawie wykresów z rysunków rys. 2.22 (a) i rys. 2.22 (b).

Gęstość strumienia (<i>u</i>) mW/cm ²	Długość fali $\lambda = 365$ nm		Gęstość strumienia (<i>u</i>) mW/cm ²	Długość fali $\lambda = 254$ nm	
	Zmiana częstotliwości Δf [MHz]	Czułość (<i>s</i>) ppm/(W/cm ²)		Zmiana częstotliwości Δf [MHz]	Czułość (<i>s</i>) ppm/(W/cm ²)
1,466	3,5	2,39	1,203	2,2	1,83
0,655	1,8	2,75	0,602	1,4	2,33
0,335	1,2	3,58	0,409	0,7	1,71
0,197	0,6	3,05	0,286	0,4	1,40

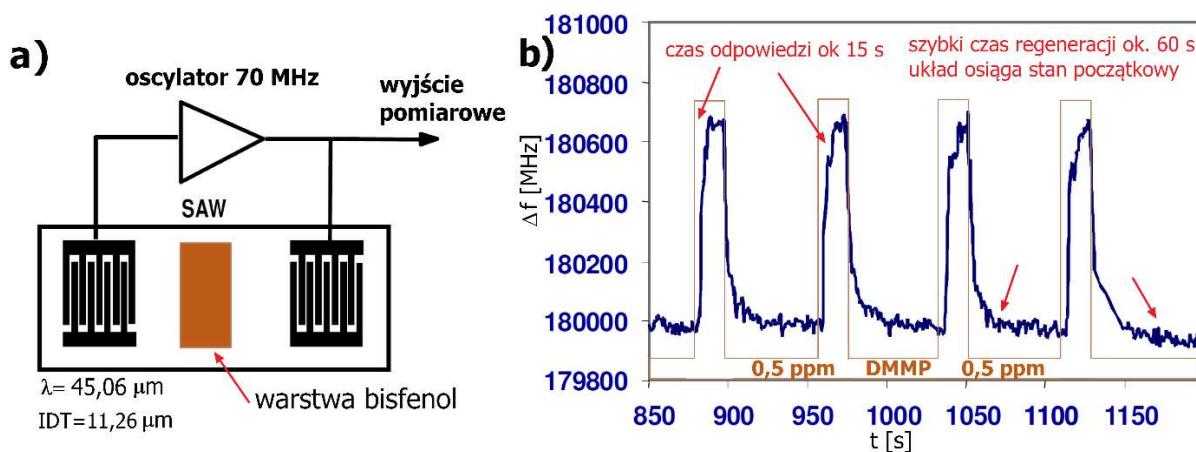
Czułość *s* wykrywania UV przez warstwę MoS₂ na podłożu ZnO obliczono na podstawie poniższego wzoru [90]:

$$s = \frac{\Delta f / f}{u} \quad (2.1)$$

gdzie *u* jest gęstością strumienia promieniowania UV, Δf wartością przesunięcia częstotliwości, *f* jest częstotliwością rezonansową rezonatora SAW równą ~1GHz. Podsumowując otrzymane w pracy wyniki odpowiedzi warstwy MoS₂ na podłożu ZnO umieszczonej na strukturze SAW i aktywowanej światłem UV o długościach fal 365 i 254 nm otrzymano układ czujnika wykrywającego promieniowanie UV. Reakcja struktury SAW na oświetlanie promieniami UV skutkuje zmianą jej częstotliwości pracy. W przypadku długości fali $\lambda = 365$ nm i gęstości strumienia świetlnego o wartości ~1,5 mW/cm² zmiana częstotliwości Δf wynosi ~3,5 MHz i jest 5,8 razy większa od odpowiedzi dla gęstości strumienia świetlnego wynoszącej ok. 0,197 mW/cm², gdzie uzyskano zmianę częstotliwości Δf struktury SAW ~0,6 MHz. W przypadku krótszej długości fali równej $\lambda = 254$ nm i największym strumieniu świetlnym wynoszącym ~1,2 mW/cm² uzyskano odpowiedź Δf struktury SAW na poziomie ~2,2 MHz co jest 5,5 razy większym wynikiem w porównaniu do $\Delta f \sim 0,4$ MHz i gęstości strumienia świetlnego na poziomie ~0,3 mW/cm². Przy aktywacji promieniowaniem UV struktury SAW bez warstwy fotoczułej układ rezonatora SAW nie zmienia częstotliwości pracy, co pokazano na rysunku rys. 2.21 (b).

2.7.2. Zastosowanie warstwy polimeru $C_{15}H_{16}O_2$ (bisfenol) do wykrywania śladowych ilości DMMP w powietrzu za pomocą rezonatora SAW

Rezonatory SAW bardzo często wykorzystywane są w badaniach nad wykrywaniem śladowych ilości bojowych środków trujących (BŚT). Do tego rodzaju broni chemicznej zalicza się fosforoorganiczne środki trujące (FOST) stanowiące często środki roślino – owadobójcze. W pracy T. Islam'a [96] wykorzystano struktury SAW do wykrywania śladowych ilości DMMP w powietrzu o koncentracji 0,5 ppm. Zastosowana struktura SAW zbudowana została z piezoelektrycznego podłoża kwarcowego typu ST o parametrach ($42,75^\circ$ Y-X), niskim współczynnikiem sprzężenia mechanicznego (K^2) oraz niskim współczynnikiem temperaturowym (TCF) [93]. Czujnik SAW wyposażono w przetwornik międzypalczasty (IDT) o wymiarze elektrody równej $11,26 \mu\text{m}$, co pozwoliło na generację fali powierzchniowej o długości $\lambda = 45,06 \mu\text{m}$ [94], [95]. Schemat rezonatora SAW przedstawiono na rysunku rys. 2.23 (a). Układ oscylatora wzbudza w kryształ kwarcu bez warstwy chemoczułej falę powierzchniową o częstotliwości ~ 70 MHz. Wzmocnienie fali oszacowano na ~ 23 dB. Cienka warstwa polimeru $C_{15}H_{16}O_2$ (bisfenol) została naniesiona na kryształ metodą powlekania kropelkowego, a następnie wygrzewana przez czas 5 godzin w temperaturze 110°C . Po utrwaleniu się warstwy polimerowej układ rezonatora SAW wzbudzał się na częstotliwości $\sim 69,843$ MHz.



Rys. 2.23. (a): Układ oscylatora SAW wykorzystany w eksperymencie; (b): reakcja warstwy polimeru $C_{15}H_{16}O_2$ (bisfenol) na koncentrację 0,5 ppm DMMP w powietrzu [96].

Na rysunku rys. 2.23 (b) pokazano reakcję warstwy polimeru $C_{15}H_{16}O_2$ (bisfenol) na zadaną koncentrację 0,5 ppm DMMP w powietrzu. Czas ekspozycji na DMMP to ok. 20 s, czas dozowania czystego powietrza to ~ 60 s. Czas reakcji warstwy polimeru i układu rezonatora na dozowaną koncentrację 0,5 ppm DMMP w powietrzu szacuje się na ~ 15 s, co skutkowało

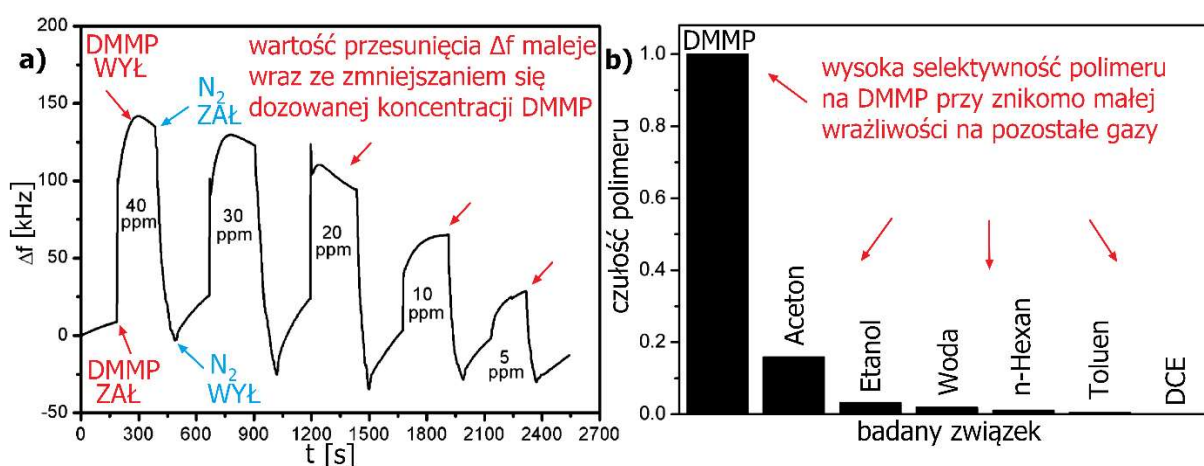
przesunięciem częstotliwości rezonansowej o prawie 700 Hz. Czas regeneracji warstwy po zakończeniu dozowania DMMP oszacowano na ~ 20 s przy osiągniętym poziomie sygnału początkowego układu.

W przedstawionym eksperymencie wykazano, że opisany rezonator SAW wraz z naniesioną polimerową warstwą sensorową $C_{15}H_{16}O_2$ (bisfenol) reaguje na śladowe ilości (0,5 ppm) DMMP w powietrzu, wykazując zmianę częstotliwości własnej o 700 Hz. Z przedstawionego wykresu można odczytać szybki wzrost odpowiedzi na dozowany czynnik oraz szybki czas regeneracji. Układ rezonatora SAW z pojedynczym torem bez toru referencyjnego oraz bez aktywacji termicznej lub optycznej wykazał zmiany częstotliwości rezonansowej na poziomie 700 Hz. Układ po przerwaniu dozowania DMMP powracał do stanu początkowego.

2.7.3. Zastosowanie warstwy polimeru typu polisiloksan (PMPS) do wykrywania śladowych ilości DMMP za pomocą rezonatora SAW

Do wykrywania bojowych środków trujących (BST) w warunkach laboratoryjnych wykorzystuje się całą gamę technik analitycznych zawierających często wysokoczułe, a także szybko reagujące i wysoko selektywne urządzenia laboratoryjne. Wśród najbardziej popularnych technik analitycznych można wymienić: chromatografię, elektroforezę kapilarną i spektrometrię masową [97]. Techniki te ze względu na duży koszt oprzyrządowania i wymogi zatrudniania wysoko wykwalifikowanego personelu ustępują miejsca tanim i łatwym w obsłudze układom detekcji. Spektrometria ruchliwości jonów [98], [99], czujniki piezorezystancyjne CMOS [100], [101], czujniki fluorescencyjne [102], [103], czujniki na tlenkach metali [104], [105] oraz czujniki z falą powierzchniową SAW [106] – [108] to techniki, które w tej chwili są najczęściej stosowane. Warstwy polimerowe ze względu na swoje własności fizykochemiczne mogą być dopasowywane do konkretnych procesów detekcyjnych. Zastosowanie takich związków zwiększa selektywność czujnika oraz umożliwia krótsze czasy detekcji [109]. Obecnie szeroko badane są również nowe materiały określane jako polimery hiper – rozgałęzione [110] – [112]. Są to cząsteczki o kształcie zbliżonym do kuli, składające się ze znajdującego się w centrum geometrycznym rdzenia (tzw. związku wielofunkcyjnego) oraz otaczających go warstw o coraz większym promieniu nazywanych generacjami dendrymeru, odpowiadających liczbie sekwencji reakcji przyłączania cząsteczek monomeru. Polimery hiper – rozgałęzione charakteryzuje przypadkowe ułożenie fragmentów rozgałęziających, liniowych i terminalnych w strukturze, dzięki czemu synteza polimerów hiper-rozgałęzionych jest dużo prostsza i zwykle odbywa się

w jednym etapie, co pozwala na uniknięcie wielokrotnego i żmudnego procesu oczyszczania. W szeroko publikowanej literaturze można zauważyć, że polimery kwasowo wodorowe mają kluczowe znaczenie w ich zastosowaniu przy wykrywaniu BŚT [113]. Wśród kilku ważnych cech, jakie posiadają, główna to możliwość obniżania dyfuzji pary wodnej w odniesieniu do czujnika pracującego w temperaturze pokojowej. Pewnym sposobem polepszającym wzmocnienie kwasowości w tych polimerach było włączenie związków fenolu lub pewnych grup alkoholi fluorowych [113] – [116]. W pracy Xiaosong Du [117] przetestowano warstwy takiego syntezowanego polimeru o nazwie polymethyl[3-(2-hydroxy)phenyl] siloxane (PMPS) i zastosowano do wykrywania śladowych ilości DMMP w powietrzu za pomocą rezonatora SAW. Warstwy polimeru zostały naniesione na powierzchnię rezonatora SAW 434 MHz metodą rozwirowania (ang. *spin – coating*). Wszystkie eksperymenty przeprowadzono w temperaturze pokojowej $\sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Rezonator SAW został wykonany z podłoża kwarcowego, na którym zostały wykonane elektrody aluminiowe Al. Przetwornik międzypalczasty IDT składał się z 170 elektrod co wpłynęło na uzyskanie apertury akustycznej o wartości $\sim 0,16\text{ mm}$. Tłumienie powstałego w ten sposób filtra oszacowano na $\sim 1,5\text{ dB}$. W efekcie docelowy układ pomiarowy SAW składał się z kanału detekcyjnego oraz kanału referencyjnego. Każdy kanał był pobudzany indywidualnie poprzez układ oscylatora. Reakcję warstwy tego polimeru na śladowe ilości DMMP w azocie przedstawiono na rysunku rys. 2.24 (a).



Rys. 2.24. (a) Reakcja warstwy polimeru (PMPS) na zadane koncentracje DMMP w azocie; (b) wynik selektywności polimeru (PMPS) na dozowanie mieszanin gazowych innych związków [117].

W eksperymencie dozowano mieszaninę DMMP w pięciu koncentracjach (40, 30, 20, 10 i 5 ppm w azocie) w odstępach 30 s. Na rysunku zaznaczono początek dozowania 40 ppm DMMP. Warstwa polimeru reagowała na związek w czasie $\sim 100\text{ s}$ co powodowało

przesunięcie częstotliwości rezonansowej $\Delta f \sim 130$ kHz. Proces desorpcji był realizowany w atmosferze azotu. Po 120 s przełączano dozowanie z DMMP na azot, co skutkowało desorpcją warstwy w czasie ~ 110 s. Dla koncentracji 30 ppm DMMP w powietrzu i 100 s w czasie ekspozycji warstwy na czynnik otrzymano przesunięcie częstotliwości rezonansowej $\Delta f \sim 115$ kHz. Dalej dla dozowanej mieszaniny 20 ppm DMMP wartość częstotliwości Δf wynosiła ~ 80 kHz. Dla 10 ppm DMMP przesunięcie częstotliwości Δf wynosi ~ 65 kHz. Dla 5 ppm otrzymano wynik przesunięcia częstotliwości $\Delta f \sim 30$ kHz. W tabeli 2.4 przedstawiono uzyskane wartości przesunięcia częstotliwości względem dozowanych koncentracji DMMP w azocie.

Tabela 2.4. Uzyskane wartości przesunięcia częstotliwości dla warstwy polimeru (PMPS) względem DMMP w azocie na podstawie wykresu z rysunku rys. 2.24 (a).

DMMP [ppm]	Δf [kHz]
40	130
30	115
20	80
10	65
5	30

Na rysunku rys. 2.24 (b) przedstawiono wyniki badania wrażliwości polimeru na zakłócenie jego odpowiedzi względem kilku konwencjonalnych lotnych par organicznych, w tym acetonu, etanolu, pary wodnej, n-hexanu, toluenu i dichloroetanu. Warstwa badanego polimeru (PMPS) była znacznie bardziej wrażliwa na koncentracje DMMP niż na pozostałe związki, które dozowane były w analogiczny sposób jak DMMP z rysunku rys. 2.24 (a). Na podstawie przeanalizowanych eksperymentalnych wyników można stwierdzić, że polimer polymethyl[3-(2-hydroxy)phenyl] siloxane (PMPS) posiada dobrą selektywność w zastosowaniu do śladowych ilości DMMP w powietrzu. W temperaturze pokojowej polimer ten reagował na DMMP przesunięciem częstotliwości na maksymalnym poziomie ~ 130 kHz przy 40 ppm DMMP w azocie. W atmosferze N_2 możliwe było uzyskanie 100% regeneracji warstwy. Oczywiście jest również to, że wartość przesunięcia Δf maleje wraz ze zmniejszaniem się dozowanej koncentracji DMMP. Ważnym aspektem eksperymentu było zbadanie selektywności badanego polimeru na możliwe zakłócenia odpowiedzi w postaci dozowania innych substancji, co przedstawia rysunek rys. 2.24 (b). Polimer wykazał wysoką selektywność na DMMP przy znikomą małej wrażliwości na pozostałe gazy.

2.7.4. Zastosowanie warstwy polimeru polisiloksan (PCNPS) do wykrywania śladowych ilości związków FOST za pomocą rezonatora SAW

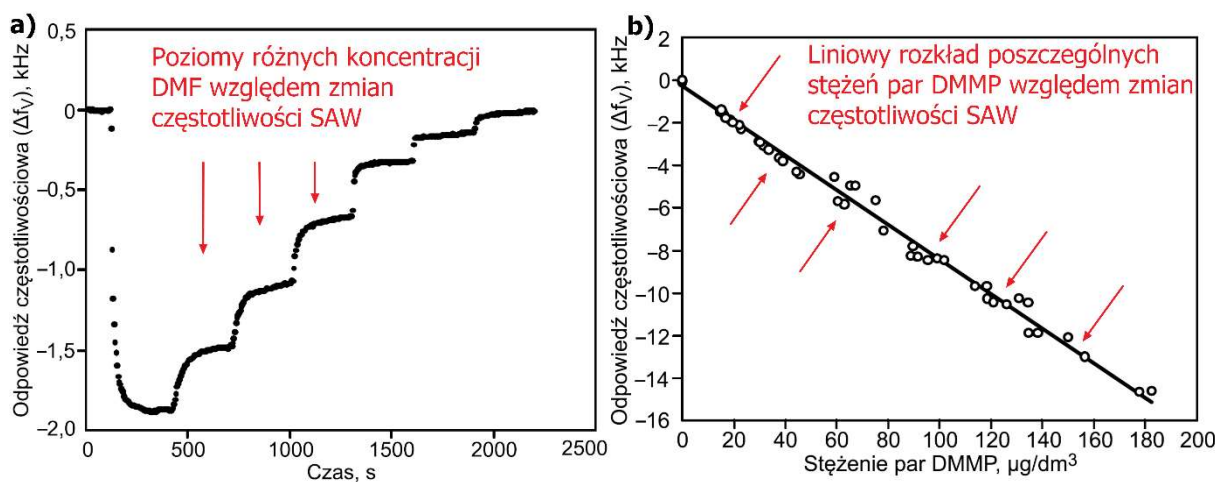
Fosforoorganiczne środki trujące (FOST), występujące w rolnictwie m.in. jako środki owadobójcze, stanowią także najsilniejszą i najbardziej toksyczną grupę bojowych środków trujących (BŚT). Oszacowana wartość śmiertelna wyliczana z iloczynu stężenia i czasu ekspozycji na czynnik ($C \cdot t$) w czasie narażenia inhalacyjnego przedstawia tabela 2.5. [118], [119].

Tabela 2.5. Średnia szacowana wartość śmiertelna iloczynu ($C \cdot t$) stężenia i czasu ekspozycji podczas narażenia inhalacyjnego na wybrane związki grupy FOST [118], [119].

FOST	$(C \cdot t) \left[\left(\frac{\mu\text{g}}{\text{dm}^3} \right) \cdot (\text{min}) \right]$
tabun	400
sarin	100
soman	50
VX	10

Z tego powodu coraz większy nacisk prowadzony jest na intensywne badania w opracowaniu tanich i czułych sensorów, które pozwoliłyby na wykrywanie i oznaczanie tego rodzaju środków trujących. Duży udział w oznaczaniu i wykrywaniu tych substancji w stężeniach poniżej progu toksyczności rzędu ppb mają układy SAW. Powstało też wiele rodzajów czujników opartych na tej metodzie wykrywających stężenia pojedynczych gazów takich jak: SO_2 , NO_x , CO, CO_2 , H_2 , a także par różnych związków organicznych [120], [121]. Wśród wielu już wymienionych ciekawym zastosowaniem są „e – nosy”, zawierające matryce rezonatorów SAW umieszczonych w jednej wspólnej komorze, których odpowiednie warstwy sensorowe wychwytyują związki chemiczne za pomocą różnych mechanizmów oddziaływań międzycząsteczkowych np. dyspersyjnych, polarnych, w oparciu o wiązania wodorowe i inne. E – nosy wykorzystuje się w rozpoznawaniu jakości żywności [122] – [124] a także w diagnostyce medycznej [125]. Powstały również prototypy przyrządów do wykrywania BŚT na bazie rezonatorów SAW. Są to HAZMATCAD oraz JCAD wykorzystujące specjalizowane rezonatory SAW mogące wykrywać zmiany masy rzędu nanogramów [126], [127]. W pracy M. Grabki [128] przedstawiono wyniki detekcyjne w badaniach nad wykrywaniem kilku związków FOST przy zastosowaniu warstw polimeru typu poli(dicyjanopropylosiloksan) (PCNPS). Polimery tego typu są szeroko wykorzystywane w chromatografii gazów i cieczy [129] – [131] i sporadycznie stosowane jako warstwy sensorowe w rezonatorach SAW [132], [133]. Substancjami testowymi były śladowe ilości

związku DMMP, który jest powszechnie stosowanym symulantem BŚT, np. sarinu [134] – [137]. Ponadto przebadano węglowodór alifatyczny (symulant paliwa samochodowego), parę wodną (pozwalającą określić wpływ wilgotności atmosferycznej na sygnał czujnika) oraz aminy i rozpuszczalniki organiczne. Rezonatory użyte w eksperymencie to układy o nazwie RS197 produkcji Instytutu Technologii i Materiałów Elektronicznych w Warszawie [138], wykonane na podłożu kwarcowym o cięciu STX, na które naniesiono przetworniki palczaste Au. Okresowość przetwornika IDT to 16 μm , co odpowiadało częstotliwości środkowej 195 MHz. Szczelina pomiędzy dwoma przetwornikami wynosiła 4 mm, co odpowiadało drodze akustycznej równej 250 długościom fal. Warstwy polimerowe naniesiono metodą naparowania próżniowego. W efekcie uzyskano przesunięcie częstotliwości środkowej Δf o wartości 192,35 kHz. Pomiary polegały na ciągłej rejestracji danych w odstępach 5 – sekundowych. Przykładowe zarejestrowane zmiany częstotliwości podczas zmian stężeń dimetyloformamidu (DMF) przedstawiono na rysunku rys. 2.25 (a). Każdą substancję testową przebadano w sześciu cyklach w temperaturze pokojowej 25°C dla 7 wartości stężeń. Charakterystyki większości związków testowych w tym DMMP z uśrednionych pomiarów miały postać liniową jak przedstawiono na rysunku rys. 2.25 (b).



Rys. 2.25. (a). Zmiana częstotliwości środkowej czujnika SAW podczas zmian stężenia DMF; (b) Przykładowa charakterystyka par DMMP w odpowiedzi częstotliwościowej czujnika SAW z warstwą (PCNPS) [128].

W tabeli 2.6 przedstawiono wyznaczone za pomocą czujnika SAW z warstwą polimeru (PCNPS) obliczone wartości czułości w Hz/ppm.

Tabela 2.6. Wyznaczone za pomocą czujnika SAW wartości czułości badanych związków testowych [128]

Związek testowy	Czułość SAW [Hz/ppm]
Heptan	0,241
Trietyloamina (TEA)	27,2
Acetonitryl (ACN)	1,45
Woda	0,773
n-Butan	6,75
DMMP	460
Dimetyloformamid (DMF)	170

Najwyższą selektywność równą 460 Hz/ppm warstwy polimeru uzyskano dla związku DMMP. Dalej ok. 37% wartości tej substancji osiągnął związek DMF, następnie TEA wynosząca tylko ok. 6%. Wartości pozostałych badanych związków są dużo mniejsze. Analiza odpowiedzi częstotliwościowych warstwy polimeru PCNPS wykazała, że dobrze nadaje się do oznaczania popularnych związków BŚT. Szczególnie dużą czułość uzyskano w przypadku DMMP będącego symulantem fosforoorganicznych bojowych środków trujących. Z kolei czułość w odniesieniu do pozostałych interferentów, które towarzyszą związkom fosforoorganicznym, była nawet kilkuset krotnie mniejsza za wyjątkiem silnych związków zasadowych takich jak DMF. W tym przypadku stwierdzona czułość była trzykrotnie mniejsza od czułości w odniesieniu do DMMP.

2.8. Podsumowanie

Na podstawie wybranych z literatury naukowej prac badawczych, przedstawiono przegląd metod różnego rodzaju aktywacji termicznej, optycznej oraz optyczno – termicznej chemoczułych warstw i struktur sensorowych pracujących jako czujniki rezystancyjne oraz struktury SAW. Omówiono charakterystyczne cechy rezystancyjnych warstw sensorowych, dla których zjawiska aktywacji optycznej powodują zmiany parametrów przewodności elektrycznej, co wpływa korzystnie na wykrywanie testowanych mieszanin gazowych. Przedstawiono metody pomiarowe i uzyskane wyniki. Pokazano różnice w czułości warstw sensorowych wynikające ze stosowania aktywacji oraz jej braku. Zwrócono uwagę na czasy reakcji i regeneracji struktur. Scharakteryzowano wpływ aktywacji optycznej o różnych długościach fal świetlnych na wykrywanie badanych substancji. Omówiono wpływ promieniowania UV na reakcję rezonatora SAW, na którym umieszczono półprzewodnikową warstwę ZnO. Przedstawiono również wyniki eksperymentalne z wykorzystaniem chemoczułych warstw polimerowych wykonanych w układzie rezonatora SAW w badaniach nad detekcją wybranych związków BŚT, w tym DMMP. Przeprowadzona analiza literaturowa skłoniła autora pracy do wykonania szczegółowych badań nad zastosowaniem dodatkowych metod aktywacji (w tym szczególnie optycznych) dla wybranych związków polimerowych do oznaczania śladowych ilości DMMP (symulanta BŚT) w powietrzu z wykorzystaniem metody SAW.

3. Cel i teza rozprawy

Z przedstawionego przeglądu literaturowego wynika, że obecnie brak jest informacji oraz wyników eksperymentalnych na temat dodatkowych aktywacji cienkich warstw związków polimerowych z zastosowaniem technologii SAW. Oddziaływania np. aktywacji optycznej na warstwy czujników rezystancyjnych wykazują znaczną poprawę parametrów adsorpcji i desorpcji śladowych ilości związków chemicznych w atmosferze gazowej. W efekcie uzyskuje się większe szybkości reakcji na czynnik (krótka odpowiedź) oraz szybszą regenerację. Dzięki aktywacji optycznej możliwa staje się również w pewnym stopniu poprawa ich selektywności. W czujnikach opartych na technologii SAW cienkie warstwy adsorbują niewielkie ilości cząsteczek chemicznych wykrywanych gazów (rzędu ppm, a nawet ppb). Zastosowanie dodatkowej aktywacji optycznej w postaci odpowiednio dopasowanej długości fali światła może sprzyjać uzyskaniu lepszej czułości i selektywności struktury SAW, na dozowaną substancję.

Ogólna istota metod aktywacji w technice sensorowej polega na istotnym zwiększeniu czułości wykorzystywanych warstw lub struktur sensorowych w rezultacie zastosowania dodatkowego czynnika fizycznego. Obecnie najbardziej znanym i powszechnie stosowanym sposobem aktywacji jest zwiększanie temperatury elementu sensorowego czujnika (aktywacja termiczna). Metoda ta jest stosowana w rezystancyjnych czujnikach Figaro od ponad 50 lat w badaniach detekcji różnego rodzaju gazów. Istota zaproponowanej optycznej metody aktywacji polega na znalezieniu odpowiednich długości fal świetlnych generowanych przez diody LED, które padając na strukturę SAW z odpowiednią chemoczułą warstwą polimerową, spowodują znaczną poprawę parametrów adsorpcji i desorpcji przez tę warstwę dla śladowych ilości związku DMMP w atmosferze powietrza, oraz w temperaturze pokojowej.

Celem rozprawy jest:

- Opracowanie dedykowanego (specjalizowanego) generatora SAW do badań cienkich warstw struktur sensorowych,
- wykonanie badań z zastosowaniem technologii SAW cienkich warstw polimerowych aktywowanych optycznie lub optyczno – termicznie z wykorzystaniem opracowanego autorskiego stanowiska pomiarowego zawierającego specjalizowany generator SAW,
- przedstawienie i omówienie wyników badań eksperymentalnych.

Na podstawie przeglądu literatury związanej z tematem pracy (rozdział 2) oraz wyników własnych uzyskanych we wstępnych badaniach sensorowych dotyczących aktywacji warstw wybranych polimerów w oparciu o struktury SAW, sformułowano następującą tezę rozprawy:

Układy sensorowe akustycznych fal powierzchniowych z cienkimi warstwami polimerów fotoprzewodzących (typu RR-P3HT lub Polisiloxanu SilPEG 1.4) wraz z odpowiednio dopasowanymi dodatkowymi aktywacjami optycznymi (polegającymi na zastosowaniu odpowiednio dopasowanej długości fali lub światła białego), charakteryzują się istotnymi wielokrotnymi zwiększeniami czułości w temperaturach pokojowych, względem śladowych koncentracji w powietrzu badanego związku chemicznego takiego jak DMMP.

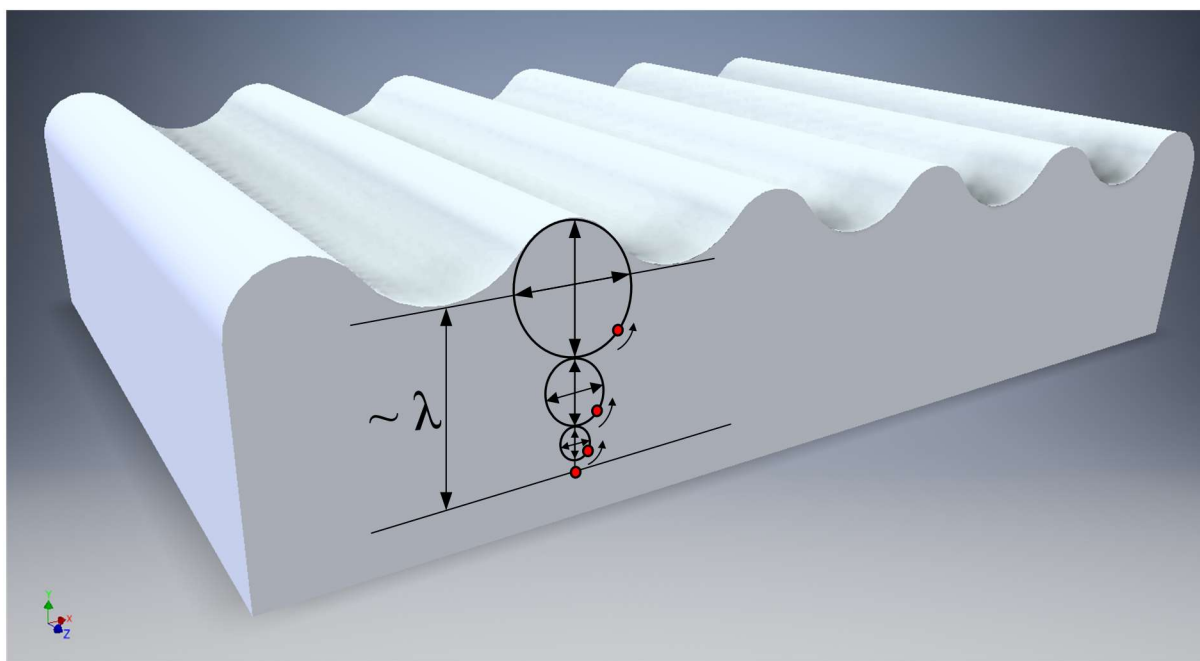
Do realizacji celu rozprawy i weryfikacji tezy rozprawy niezbędne jest wykonanie następujących zadań cząstkowych:

1. Opracowanie i wykonanie stanowiska pomiarowego umożliwiającego przeprowadzenie eksperymentów z cienkimi warstwami polimerowymi.
2. Opracowanie i wykonanie specjalizowanego generatora SAW ~ 205 MHz, dla układów z podwójną linią opóźniającą.
3. Zaprojektowanie i wykonanie komór pomiarowych dla dostępnych modułów SAW 205 MHz.
4. Opracowanie metody nakładania cienkich warstw badanych polimerów fotoprzewodzących na moduły SAW 205 MHz, za pomocą rozpylania w powietrzu.
5. Przeprowadzenie badań eksperymentalnych w opracowanym stanowisku pomiarowym z wykorzystaniem skonstruowanych komór pomiarowych umożliwiających dodatkową aktywację struktur.
6. Analiza otrzymanych wyników badań eksperymentalnych względem DMMP z uwzględnieniem dodatkowych metod aktywacji.

4. Mechanizmy sensorowe w czujnikach z AFP oraz własności sensorowe cienkich warstw wybranych polimerów i DMMP

4.1. Wprowadzenie

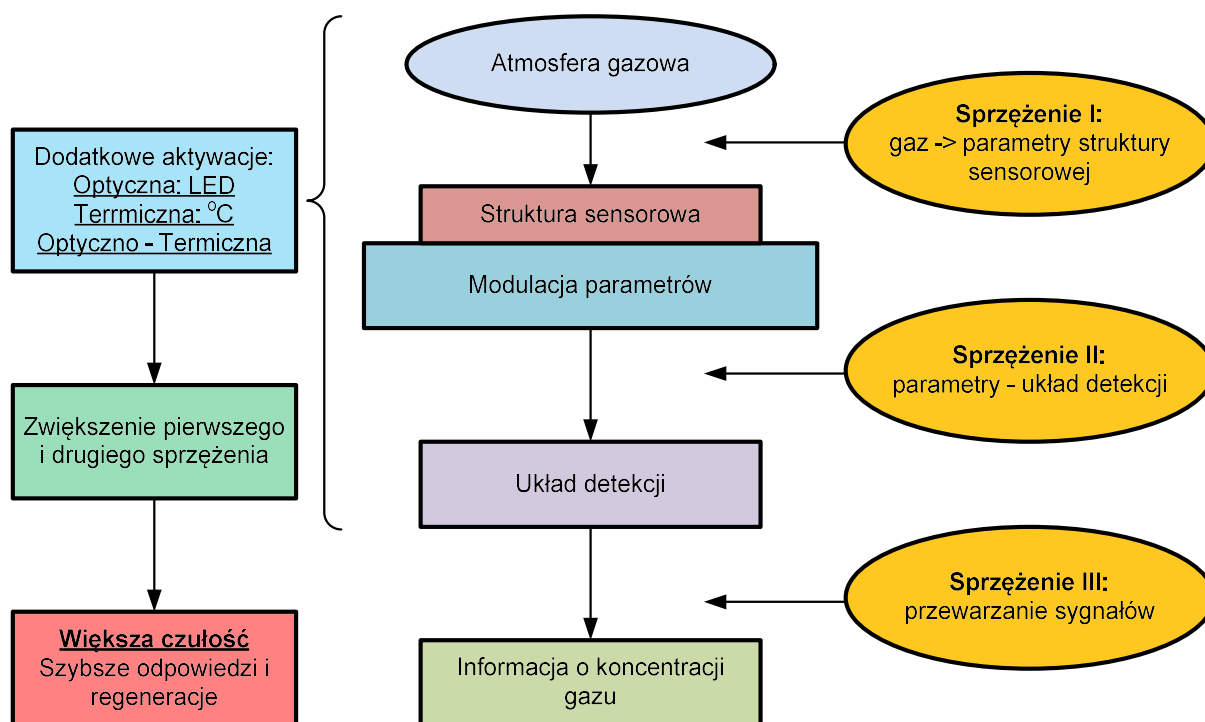
W czujnikach gazowych z akustyczną falą powierzchniową (AFP) najczęściej wykorzystuje się fale powierzchniowe typu Rayleigha [1885]. Charakteryzują się one przede wszystkim kierunkami wzbudzanych przemieszczeń mechanicznych oraz dużą gęstością przenoszonej energii w przypowierzchniowym obszarze propagacji fali [139]. Wywołane mechaniczne przemieszczenia rozchodzą się w kierunku prostopadłym, jak i równoległym do powierzchni propagacji, a ich składowa prostopadła jest z reguły większa od składowej równoległej. Dodatkowo obie występujące składowe znajdują się w płaszczyźnie prostopadłej do powierzchni ośrodka i równoległej do kierunku propagacji. W rezultacie cząsteczka materiału na powierzchni podłoża, po którym rozchodzi się AFP, porusza się po torze eliptycznym w płaszczyźnie zgodnej do kierunku propagacji fali i prostopadłej do podłoża rys. 4.1.



Rys. 4.1 Graficzne przedstawienie akustycznej fali powierzchniowej AFP (SAW). Zanikanie przemieszczeń fali na głębokości $\sim \lambda$.

Propagacja fal Rayleigha w kryształach piezoelektrycznych jest związana z kilkoma istotnymi mechanizmami sensorowymi, które są podstawą działania czujnika typu SAW rys. 4.2.

Pierwszym występującym mechanizmem jest *efekt masowy* polegający na zmianie parametrów mechanicznych (np. gęstość, moduły sprężyste) wytworzonej warstwy sensorowej na powierzchni kryształu w rezultacie jej oddziaływania z cząsteczkami substancji aktywnej znajdującej się w otaczającej atmosferze. Drugim zjawiskiem jest *efekt akustoelektryczny*. Efekt ten występuje w podłożach piezoelektrycznych, które wytwarzają skojarzone z AFP pole elektryczne. Dotyczy zależności prędkości i tłumienia fali od zmian w elektrycznej przewodności struktury sensorowej. Istnieje także efekt lepkosprężysty odnoszący się do niektórych polimerowych warstw sensorowych, gdzie zmianę prędkości fali powierzchniowej definiuje zmiana lepkości warstwy chemoczułej. Mówi się wówczas o zmianach parametrów lepkosprężystych zastosowanych warstw polimerowych [141]. Ogólnie zmiany parametrów warstw i struktur sensorowych w wyniku oddziaływania z gazami powodują zaburzenia prędkości propagacji AFP, które można precyzyjnie obserwować i mierzyć poprzez monitorowanie jej częstotliwości np. w układzie oscylatora.

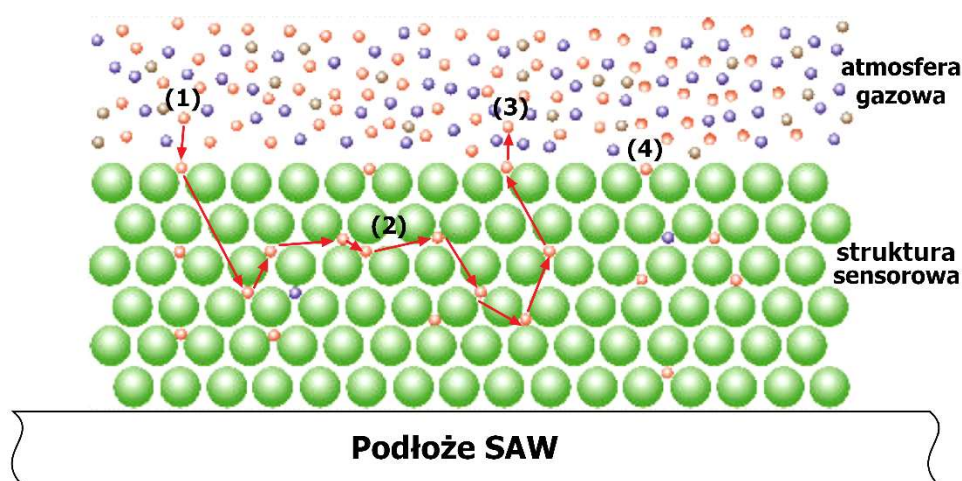


Rys. 4.2. Trzy podstawowe sprzężenia z dodatkowymi aktywacjami struktury SAW.

Istotą pracy jest wykorzystanie dodatkowych metod aktywacji celem uzyskania większej czułości (co ma znaczenie szczególnie dla małych koncentracji) oraz krótszych czasów odpowiedzi i regeneracji, poprzez zwiększenie sprzężenia pierwszego (reakcje kinetyczne) oraz zwiększenie sprzężenia drugiego (lepsze dopasowanie parametrów struktury do układu detekcji).

4.2. Reakcje kinetyczne

Istotą czujnika gazowego (w tym SAW) jest jego możliwość sorpcji i desorpcji cząsteczek par lub gazu z otaczającej go atmosfery przez odpowiednio opracowany i wykonany element sensorowy. Na podstawie tych fizykochemicznych zjawisk występują zmiany parametrów elementu sensorowego w odniesieniu do jego masy, stałych sprężystych i przewodności elektrycznej. Procesy te dotyczące oddziaływania pomiędzy cząsteczkami gazu lub par a cienkowarstwową strukturą sensorową określane są reakcjami kinetycznymi, dla których można wyodrębnić trzy główne etapy: rys. 4.3. Pierwszy etap (1) to przemieszczenie cząsteczki gazu do powierzchni materiału sensorowego, gdzie może ulec fizysorpcji lub chemisorpcji. W etapie drugim (2) cząsteczka ulega dyfuzji do wnętrza materiału sensorowego, wynikiem czego jest zaburzenie propagacji fali powierzchniowej oraz skończony czas pozostawania jej na powierzchni lub w objętości warstwy. W trzecim etapie (3) cząsteczka uwalnia się do powierzchni oraz poprzez desorpcję przemieszcza się do atmosfery. Istnieje możliwość wystąpienia tylko adsorpcji powierzchniowej (4) bez dyfuzji cząsteczki do wnętrza struktury sensorowej [141], [142].



Rys. 4.3. Schematyczne przedstawienie przemieszczania się cząsteczki gazu w strukturze sensorowej – sprzężenie I [142].

Charakterystycznymi wielkościami mającymi wpływ na reakcje kinetyczne są ponadto własności dyfuzyjne wykrywanych cząstek gazu oraz ich oddziaływania ze strukturą warstwy sensorowej, a także pewne cechy dotyczące rozpuszczalności samych cząsteczek gazu w strukturze. Jednocześnie wszystkie reakcje są zależne od temperatury oddziaływania (aktywacja termiczna), prędkości przepływu dozowanej mieszaniny gazowej oraz mogą zależeć od zastosowanych dodatkowych metod aktywacji optycznych. W czujnikach posiadających cienkie warstwy sensorowe cząsteczka często ulega tylko adsorpcji

bezpośrednio na powierzchni. Siła tego wiązania zależna jest od parametrów fizycznych i chemicznych oddziaływań pomiędzy tą cząsteczką a powierzchnia sensorową. Słabe oddziaływania fizyczne (fizysorpcja) określane przez siły van der Waalsa, (gdzie zmiana energii wiązania jest mniejsza od ~ 40 kJ/mol) są łatwo odwracalne, gdyż ich równowaga jest osiągnięta względnie szybko. Natomiast oddziaływania chemiczne (chemisorpcja) charakteryzują się silnymi wiązaniami kowalencyjnymi lub jonowymi o dużej zmianie energii wiązania $\sim 80-400$ kJ/mol. Istotną rolę w odpowiedzi struktur sensorowych odgrywa temperatura oddziaływania, mająca wpływ na szybkość adsorpcji i desorpcji. Dodatkowymi czynnikami mającymi także znaczący wpływ na odpowiedź sensora to powierzchnia oddziaływania oraz powierzchniowa gęstość miejsc aktywnych umożliwiających wiązanie się cząsteczki z powierzchnią. Warstwy mocno porowate zwiększają powierzchnię adsorpcyjną, pozwalając na zwiększenie czułości oraz uzyskanie małego limitu detekcji często kosztem dłuższych czasów odpowiedzi i regeneracji warstwy. Kinetycznym modelem opisującym adsorpcję cząstek gazu na pojedynczej cienkiej warstwie sensorowej jest izoterma Langmuira. Zakłada się, że cząsteczki uderzając w powierzchnię warstwy, ulegają adsorpcji tylko w miejscach (stanach) aktywnych. Przyjmuje się również, że cząsteczka może zajmować tylko jeden stan w danej chwili czasu oraz przy założeniu, że nie istnieją oddziaływania wewnętrzne pomiędzy zaadsorbowanymi cząsteczkami w sąsiednich miejscach aktywnych. Określane w ten sposób równowagowe cząstkowe pokrycie stanów aktywnych θ na powierzchni jest osiągnięte dla pewnego ciśnienia parcjalego p' cząsteczek w otaczającej atmosferze [145]:

$$\theta = \frac{Bp'}{1 + Bp'} \quad (4.1)$$

gdzie: B określa się stałą równowagową, która wyraża względną szybkość adsorpcji i desorpcji oraz ilość cząstek uderzających w powierzchnię i ulegających pułapkowaniu. Oznacza to, że dla niskich koncentracji nad daną strukturą sensorową pokrycie powierzchni oraz odpowiedź warstwy są funkcjami liniowymi. Natomiast przy wysokich koncentracjach odpowiedź warstwy ulega nasyceniu. Najbardziej istotnym parametrem mechanicznym cienkich warstw ulegającym zmianie w wyniku zjawiska adsorpcji jest gęstość powierzchniowa (masa warstwy na jednostkę jej powierzchni). Zmiana gęstości powierzchniowej pochodząca z adsorpcji dla pokrycia θ wynika z następującej zależności [141]:

$$\Delta\rho_{pow} = N_s \theta m_1 \quad (4.2)$$

gdzie: N_s określa gęstość powierzchniową miejsc aktywnych, natomiast m_l to masa pojedynczej cząsteczki ulegającej adsorpcji.

4.3. Rodzaje sprzężeń pomiędzy warstwą sensorową a AFP

Propagację akustycznej fali powierzchniowej po podłożu nieobciążonym można opisać za pomocą dwóch parametrów. Pierwszym jest prędkość v_0 a drugim tłumienie α . Z kolei naniesienie warstwy sensorowej na powierzchnię falowodu powoduje jego dodatkowe obciążenie, co skutkuje zmianą parametrów propagacji fali – jej prędkości do wartości v_0' oraz tłumienia do wartości α' . Parametry te mogą dalej ulegać zmianie w rezultacie oddziaływania warstwy z cząsteczkami wykrywanego gazu. Obserwowane zmiany są wynikiem oddziaływań zwanych sprzężeniami pomiędzy wytworzoną warstwą sensorową a propagującą się falą powierzchniową. Siła poszczególnych oddziaływań jest zależna od rodzaju materiałów, z jakich nanoszone są warstwy sensorowe. Zakłada się, że na obserwowane zaburzenia prędkości i tłumienia AFP mają wpływ trzy rodzaje oddziaływań, których względny udział zależy od parametrów mechanicznych i elektrycznych zastosowanych warstw sensorowych. Najważniejszymi zachodzącymi oddziaływaniami są efekty: masowy, lepko-sprężysty (przechodzący w masowo-sprężysty) oraz akustoelektryczny [141]. Zakładając addytywność małych zaburzeń [146] można oddzielnie rozważać każdy z tych efektów. Całkowita zależność dla małych zaburzeń AFP może być rozpatrywana za pomocą prostych względnych zmian zespolonej stałej propagacji sumy tych zjawisk [141]:

$$\frac{\Delta k}{k_0} \approx \left(\frac{\Delta k}{k_0} \right)_m + \left(\frac{\Delta k}{k_0} \right)_{ls} + \left(\frac{\Delta k}{k_0} \right)_{AE} \quad (4.3)$$

gdzie: k_0 jest liczbą falową, $\Delta k = k' - k$ opisuje różnicę zespolonej stałej propagacji k' dla zaburzonej fali pochodzącej od naniesionego materiału sensorowego oraz stałej propagacji k dla swobodnej niezaburzonej powierzchni krysztalu, k_0 jest liczbą falową. Indeks m odnosi się do zaburzenia masowego, na które składają się zaburzenia związane z gęstością powierzchniową i parametrami sprężystości danej warstwy sensorowej. Indeks ls odnosi się do zaburzenia pochodzącego od efektu lepko-sprężystego. Powyższe wymienione efekty zaliczane są do zaburzeń mechanicznych mających wpływ na propagację AFP, które nie wprowadzają dodatkowego tłumienia fali i tym samym określane są jako zaburzenia masowo-sprężyste ms . Indeks AE określa natomiast zaburzenia akustoelektryczne [141].

4.3.1. Sprzężenia zespolonej stałej propagacji

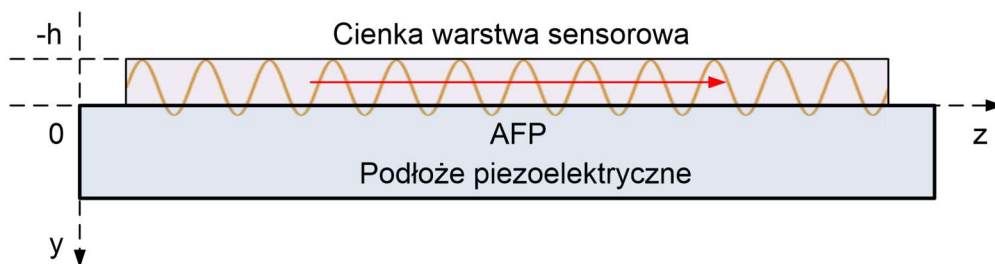
Bezpośrednim skutkiem każdego z wymienionych zaburzeń danej warstwy sensorowej z AFP jest zmiana jej parametrów odnośnie do prędkości propagacji oraz tłumienia. Wielkość tych zaburzeń można rozważać za pomocą modeli teoretycznych, wykorzystując zespoloną stałą propagacji k , która w ogólnym przypadku ma postać [140]:

$$k = \alpha + ik_0 \quad (4.4)$$

gdzie: α określa tłumienie fali (czyli zmniejszenie jej amplitudy), k_0 jest liczbą falową (opisuje oscylacyjny charakter przemieszczania się fali $k_0 = \omega_0/v_0$, gdzie v_0 jest prędkością fali na podłożu nieobciążonym warstwą sensorową). Efektem oddziaływania AFP z warstwą sensorową jest zmiana jej zespolonej stałej propagacji o wartość Δk , która w stosunku do niezaburzonej liczby falowej k_0 przyjmuje względną postać [141]:

$$\frac{\Delta k}{k_0} = \frac{\Delta \alpha}{k_0} - i \frac{\Delta v}{v_0} \quad (4.5)$$

gdzie: $\Delta \alpha/k_0$ stanowią część rzeczywistą względnej zmiany stałej propagacji, a względne zmiany prędkości propagacji fali $\Delta v/v_0$ jej część urojoną. Istnieją odpowiednie metody teoretyczne pozwalające otrzymać przybliżone wartości względnych zmian zespolonej stałej propagacji. Najbardziej przydatną metodą określania względnych zmian dla stałej propagacji $\Delta k/k_0$ jest teoria zaburzeń [146] – [148], która jest wystarczająco dokładna w odniesieniu do małych wartości k_0 przy danej grubości warstwy sensorowej o wysokości h wytworzonej bezpośrednio na powierzchni kryształu rys. 4.4.



Rys. 4.4. Geometria układu w przyjętym układzie współrzędnych: warstwa sensorowa i podłoże piezoelektryczne [141].

Dla fali powierzchniowej propagującej się wzdłuż osi z i założeniu, że grubość warstwy jest znacznie mniejsza od długości propagującej się fali ($h \ll \lambda$), wykorzystując teorię zaburzeń [149], zmiana stałej propagacji fali w wyniku utworzenia na powierzchni kryształu warstwy sensorowej ma postać:

$$\Delta k = \frac{-i \left[-v_j^* T'_{yj} - v_j' T_{yj}^* + i\omega (\varphi' D_y^* - \varphi^* D_y') \right]_{y=-h}^{y=0}}{\int_{-h}^0 \left\{ v_j^* T'_{zj} + v_j' T_{zj}^* + i\omega (\varphi' D_z^* - \varphi^* D_z') \right\} dy} \quad (4.6)$$

gdzie: v_j określa prędkość punktów na powierzchni podłoża i przyporządkowanych im zależności czasowych $\exp(-i\omega t)$, T_{ij} określają składowe tensora naprężeń mechanicznych, φ oznacza potencjał elektryczny, D_j natomiast składowe wektora indukcji elektrycznej. Przez ' - oznaczono wielkości zaburzone, przez *- wielkości sprzężone. Wyrażenie to wymaga jednakże pewnego przybliżonego określenia pól zaburzonych v' i T' według zasad stosowania teorii zaburzeń [146]. Ze względu na bardzo małe zmiany pól mechanicznych, jak i elektrycznych można przyjąć, że w mianowniku wyrażenia (4.6) będą one zmienione na niezaburzone [149], co daje następującą jego postać:

$$4P = 2 \operatorname{Re} \int_{-h}^0 \left[-v_j^* T_z + i\omega \varphi D_z^* \right] dy \quad (4.7)$$

gdzie: P to średni strumień mocy fali na jednostkę szerokości wiązki AFP wzdłuż osi x . Podobne proste przybliżenie licznika wyrażenia (4.6) nie znajduje zastosowania, gdyż wtedy otrzymuje się zmianę stałej propagacji $\Delta k = 0$. Przybliżona formuła perturbacji dla zaburzeń warunków granicznych posiada następującą postać [149]:

$$\Delta k \approx \frac{-i \left[-v_j^* T'_{yj} - v_j' T_{yj}^* + i\omega (\varphi' D_y^* - \varphi^* D_y') \right]_{y=-h}^{y=0}}{4P} \quad (4.8)$$

Jest to wyrażenie wiążące pola zaburzone z niezaburzonymi. Znalezienie przybliżonej wartości zmiany stałej propagacji Δk polega na określeniu sposobu powiązania pól niezaburzonych z polami zaburzonymi. Dwa pierwsze składniki przedstawiają zaburzenia mechaniczne, natomiast kolejne dwa odpowiadają za zaburzenia elektryczne w wyniku wytworzenia struktur sensorowych na powierzchni kryształu piezoelektrycznego.

4.3.2. Sprzężenia dla efektów mechanicznych

Przy rozważaniach zaburzeń mechanicznych zakłada się, że warstwy sensorowe posiadają własności nieprzewodzące i niepiezoelektryczne. Struktury sensorowe sztywno związane z powierzchnią kryształu podczas propagacji fali ulegają pewnym przemieszczeniom oraz deformacjom. Przemieszczenia te zwane translacjami powodują głównie czysty efekt masowy, zmieniając prędkość propagującej się fali. Deformacje te skutkują gromadzeniem się w niej energii, wpływając na zmianę prędkości fali, a także znaczne jej tłumienie w wyniku rozpraszania się nagromadzonej energii. Dla cienkich warstw

sensorowych (gdzie $h \ll \lambda$) przemieszczenia punktów na jej powierzchni określane jako u_{x0} , u_{y0} , u_{z0} w pierwszym przybliżeniu nie ulegają zmianie [146]. Fala akustyczna propagująca się przez warstwę powoduje powstanie periodycznych pól przemieszczeń, które zostają przekazywane do warstwy poprzez jej dolną powierzchnię, a podążając w kierunku górnej, indukują naprężenia, które zależą od własności mechanicznych danej warstwy sensorowej. Dla warstw akustycznie cienkich przemieszczenia u_i są stałe wzdłuż całej struktury, gdzie występują jedynie gradienty przemieszczeń w tej płaszczyźnie. Dla warstw akustycznie grubych przemieszczenia te zmieniają się w płaszczyźnie warstwy, jak i w kierunku prostopadłym do niej. W wyniku bezwładności tych warstw a w szczególności dla nieidealnie sprężystych miękkich warstw polimerowych gradienty przemieszczeń u_z w kierunku prostopadłym do warstwy powodują odkształcenia ścinające. Przyjmuje się, że struktury cienkie i sztywne zachowują się jak akustycznie cienkie, gdyż występują w nich przemieszczenia jednorodne wzdłuż ich grubości. Dla warstw grubych ($h \geq \lambda$) i miękkich, górna ich powierzchnia jest wolniejsza podczas przemieszczania się względem dolnej powierzchni, co objawia się niejednorodnymi przemieszczeniami wzdłuż warstwy sensorowej. Parametr R^* określający granice pomiędzy takimi strukturami akustycznie cienkimi i akustycznie grubymi jest zdefiniowany następująco [140]:

$$R^* = \frac{A_p f v_0 \rho h}{|G|} \quad (4.9)$$

gdzie: A_p stała zależna od podłoża, ρ gęstość warstwy, h grubość warstwy, $G = G' + iG''$ moduł ścinania materiału struktury (im większa wartość modułu G , tym większa sztywność struktury sensorowej), f częstotliwość oscylacji. Parametry materiału, z jakiego utworzone jest podłoże, opisuje stała A_p , która wynosi [141]:

$$A_p = \frac{2\pi(c_x + c_z)^{1/2}}{\left[(c_x + c_y)^{1/2} + 2c_z^{1/2} \right]} \quad (4.10)$$

Parametry c_j ($j = x, y, z$) określają warunki propagacji AFP w podłożu bez warstwy sensorowej przy założeniu, że nie ulegają one zmianom po nałożeniu warstwy sensorowej i dlatego można je oszacować za pomocą poniższej zależności [140].

$$c_j = \frac{v_{j0}^2}{4k_0 P} \cdot 10^{-8} \cdot \left[\frac{m^2 s}{kg} \right] \quad (4.11)$$

Rozgraniczenie struktur sensorowych na akustycznie cienkie i akustycznie grube stwarza możliwości określenia dla każdej z kategorii powierzchniowej impedancji mechanicznej,

która obciąża powierzchnię falowodu. Impedancja mechaniczna zdefiniowana jest następująco [146]:

$$Z_{mj} = - \left. \frac{T_{yj}}{v_j} \right|_{y=0} \quad (4.12)$$

gdzie: dla $y = 0$ składowe T_{yj} i v_j określają naprężenie i prędkość cząstki w kierunku j będącej na granicy warstwa – struktura. Przyjmuje się, że im trudniej odkształcić strukturę w wyniku propagacji fali powierzchniowej tym impedancja jest większa i bardziej zależy od własności mechanicznych warstwy oraz rodzaju odkształcenia. Dla warstw akustycznie cienkich (gdzie $R^* \ll 1$) impedancję Z_{mj} określa się jako [140]:

$$Z_{mj} = i\omega \left(\rho - \frac{E^{(j)}}{v_0^2} \right) \quad (4.13)$$

gdzie: ρ określa gęstość warstwy, h grubość warstwy, v_0 określa niezaburzoną prędkość AFP. Natomiast $E^{(j)}$ jest istotnym parametrem w określaniu udziału odkształcenia w zaburzeniu fali powierzchniowej zwany modułem deformacji i określanym jako:

$$E^{(j)} = \left(\frac{1 + \delta_{jz}}{2} \right) \frac{T_{jz}}{S_{jz}} \quad (4.14)$$

gdzie: T_{jz} i S_{jz} to stosunek naprężenia powierzchni do odkształcenia powierzchni warstwy dla $\delta_{jz} = 1$ przy $j = z$ oraz 0 dla $j = x, y$. Ze względu na charakter odkształcenia te można podzielić na trzy rodzaje: (1) ścinanie poprzeczne, na które znaczny wpływ posiada gradient przemieszczenia, (2) moment zginający oraz (3) ściskanie podłużne (kompresja). Określenie pól zaburzonych na podstawie przybliżonego wyrażenia (4.8) i uwzględniając dla zaburzenia mechanicznego tylko dwa pierwsze składniki, gdzie zakłada się, że pole cząstek na powierzchni $y = 0$ nie uległo zmianie, ponieważ $v_i'(0) = v_j(0)$ i $T_{yj}(0) = 0$ przy braku naprężeń w stanie niezaburzonym (czyli bez warstwy sensorowej) wygląda następująco:

$$(\Delta k) = \frac{i \{ v_j^*(0) Z_{mj} v_j(0) \}}{4P} \quad (4.15)$$

gdzie: Z_{mj} jest powierzchniową impedancją mechaniczną. W postaci ogólnej w przypadku zaburzenia mechanicznego z uwzględnieniem oddziaływań masowych – lepkosprężystych względna zmiana stałej propagacji po zastosowaniu powyższego wyrażenia perturbacyjnego ma postać [140]:

$$\frac{\Delta k}{k_0} = \frac{\Delta \alpha}{k_0} - i \frac{\Delta v}{v_0} = \sum_{j=x}^z c_j Z_{mj} \quad (4.16)$$

gdzie: $c_j = v_{j0}^2/4k_0P$ oznaczają znormalizowane prędkości punktów na powierzchni kryształu. Względne zaburzenie stałej propagacji AFP dla struktury akustycznie cienkiej i efektów masowo – lepkosprężystych (mls) wynosi [141]:

$$\left(\frac{\Delta k}{k_0}\right)_{mls} = \frac{\Delta\alpha}{k_0} - i\frac{\Delta v}{v_0} = i\omega h \sum_{j=x}^z c_j \left(\rho - \frac{E^{(j)}}{v_0^2}\right) \quad (4.17)$$

Wyrażenie to pozwala określić względne zmiany stałej propagacji a w kolejnym kroku względne zmiany prędkości i tłumienia AFP. Analizując struktury akustycznie cienkie o idealnie sprężystym charakterze, przyjmuje się, że moduły oddziaływań $E^{(j)}$ są tylko rzeczywiste, co prowadzi do oddziaływań czysto masowo-sprężystych (ms), a względne zaburzenie stałej propagacji AFP posiada tylko część urojoną zapisaną następującymi równaniami [150], [151]:

$$\frac{\Delta\alpha}{k_0} = 0 \quad (4.18)$$

$$\left(\frac{\Delta v}{v_0}\right)_{ms} = -\omega h \left[c_x \left(\rho - \frac{\mu'}{v_0^2}\right) + c_y \rho + c_z \left(\rho - \frac{4\mu'}{v_0^2} \frac{\lambda' + \mu'}{\lambda' + 2\mu'}\right) \right] \quad (4.19)$$

Przykładowo dla podłoża kwarcowego przy $c_x = 0$ wyrażenie to będzie miało następującą postać:

$$\left(\frac{\Delta v}{v_0}\right)_{ms} = -\omega h \left[c_y \rho + c_z \left(\rho - \frac{4\mu'}{v_0^2} \frac{\lambda' + \mu'}{\lambda' + 2\mu'}\right) \right] \quad (4.20)$$

Które można przedstawić także w innej formie [152]:

$$\left(\frac{\Delta v}{v_0}\right)_{ms} \approx \underbrace{-c_{m1} f_0 \rho_{pow}}_{\mathbf{S}_1} + \underbrace{c_{m2} f_0 h \mu' \frac{\lambda' + \mu'}{\lambda' + 2\mu'}}_{\mathbf{S}_2} \quad (4.21)$$

gdzie: c_{m1} jest stałą sprężenia mechanicznego i zależną od parametrów podłoża, $\rho_{pow} = \rho h$ średnia gęstość powierzchniowa warstwy, h grubość całkowita warstwy, ρ średnia gęstość warstwy c_{m2} to stała sprężenia powierzchni, λ' i μ' stałe Lamego, f_0 częstotliwość fali na powierzchni kryształu bez warstwy. Zapis taki pozwala w obliczeniach na rozgraniczenie wpływu cienkiej warstwy sensorowej na powierzchni piezoelektryka względem jej własności mechanicznych. Pierwszy składnik \mathbf{S}_1 określa czyste obciążenie masowe, drugi składnik \mathbf{S}_2 określa sztywność powierzchni falowodu. W zależności od przewagi jednego ze składników \mathbf{S} otrzymuje się zwiększenie lub zmniejszenie prędkości rozchodzenia się fali powierzchniowej.

Uproszczona postać wyrażenia (4.21) bez współczynnika S_2 , który odpowiada za parametr sztywności struktury sensorowej (gdyż jego wkład w analizę sztywności jest często znikomy), i obejmując tylko czysty efekt masowy, jest następujące [152]:

$$\left(\frac{\Delta v}{v_0} \right) \approx -c_{m1} f_0 \rho_{pow} \quad (4.22)$$

Równanie [153] uwzględniające współczynnik κ (określający udział struktury sensorowej względem całej linii opóźniającej) jest następujące:

$$\frac{\Delta f}{f_0} = \kappa \frac{\Delta v}{v_0} = -\kappa c_{m1} f_0 N_s m_1 \quad (4.23)$$

gdzie: iloczyn c_{m1} oraz częstotliwości f_0 jest tzw. czułością masową S_m , N_s – gęstością stanów aktywnych, m_1 – masą pojedynczej cząsteczki.

W analizie dla akustycznie cienkich warstw lekko sprężystych ($R^* \ll 1$) w modułach odkształceń $E^{(i)}$ wprowadza się zespolone współczynniki sprężystości $K = K' + K''$ oraz współczynniki ścinania $G = G' + G''$ przy zależności $K \gg G$ dla miękkich oraz elastycznych materiałów. W efekcie otrzymuje się moduł odkształceń na poziomie $E^{(z)} \sim 4G$. Względne zmiany tłumienia i prędkości powodowane oddziaływaniami masowo sprężystymi wynoszą [153], [141]:

$$\left(\frac{\Delta \alpha}{k_0} \right)_{ls} \cong \frac{\omega h}{v_0^2} (c_x + 4c_z) G'' \quad (4.24)$$

$$\left(\frac{\Delta v}{v_0} \right) \cong -\omega h \left[(c_x + c_y + c_z) \rho - \frac{(c_x + 4c_z)}{v_0^2} G' \right] \quad (4.25)$$

gdzie $G'' = \omega \eta$ jest iloczynem częstości oraz lepkości dynamicznej. Struktury lekko sprężyste oprócz zmian prędkości propagacji dodatkowo powodują zmiany tłumienia AFP. W strukturach akustycznie grubych gdzie parametr ($R^* >$ lub $= 1$) względna zmiana stałej propagacji AFP dla zaburzeń lekko sprężystych wynosi [140]:

$$\left(\frac{\Delta \alpha}{k_0} \right)_{m1s} = \frac{\Delta \alpha}{k_0} - i \frac{\Delta v}{v_0} = \sum_{j=x}^z \frac{c_j \beta_j M_j}{\omega} \tanh(i \beta_j h) \quad (4.26)$$

gdzie β_j są składnikami propagacji fal cząstkowych wprowadzanych do struktury i zawierających wypadkowe przemieszczenia fal powstających na linii podłoże warstwa

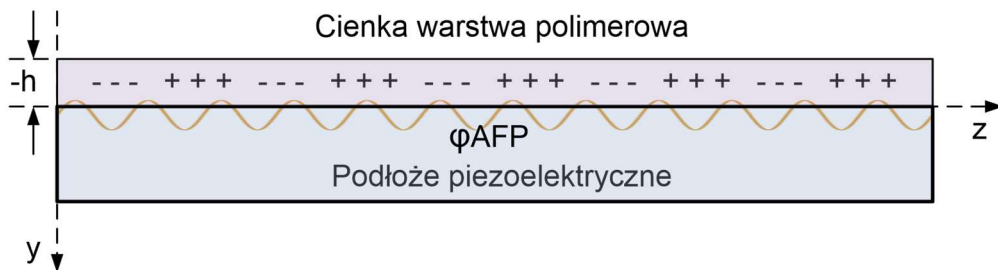
sensorowa. Przemieszczenia te propagują się do warstwy sensorowej ze stałymi propagacji β_j , co można zapisać następująco [140], [141]:

$$\beta_j = \omega \left(\frac{\rho - E^{(-j)} / v_0^2}{M_j} \right)^{1/2} \quad (4.27)$$

Biorąc pod uwagę struktury akustycznie grube, duże znaczenie mają większe wartości iloczynu $\beta_j h$, czyli warstwy o dużych wartościach β_j lub sporych grubościach h .

4.3.3. Sprzężenie dla efektu akustoelektrycznego

Polimerowe warstwy sensorowe charakteryzują się także parametrami elektrycznymi takimi jak przewodność elektryczna, przenikalność elektryczna oraz stała dyfuzji nośników ładunków. W takich strukturach dodatkowo występuje zaburzenie określane jako efekt akustoelektryczny. Podczas propagacji fali w podłożu piezoelektrycznym, jest z nią stowarzyszony pewien potencjał elektryczny φ , co prowadzi do sprzężenia z nośnikami ładunku elektrycznego znajdującymi się w warstwie lub w strukturze sensorowej rys. 4.5.



Rys. 4.5. Zaburzenie propagacji wskutek rozdzielania nośników ładunków w cienkiej warstwie polimerowej wskutek wzbudzenia AFP wraz z potencjałem elektrycznym [140].

Sprzężenie takie zależne jest od parametrów warstwy sensorowej, powoduje zazwyczaj zmniejszenie prędkości propagacji fali oraz zwiększenie jej tłumienia. Dla cienkich polimerowych warstw sensorowych ($h \ll \lambda$) zakłada się, iż mechaniczne warunki graniczne ($T_{yj} = T_{yj}' = 0$) są niezaburzone. Dla efektu akustoelektrycznego występującego w płaszczyźnie x - z dla $y = 0$ wyrażenie perturbacyjne otrzymuje postać [149]:

$$(\Delta k)_\sigma \approx \frac{\omega [\varphi'(0) D_y^*(0) - \varphi^*(0) D_y'(0)]}{4P} \quad (4.28)$$

Zaburzenia elektryczne warunków granicznych dla wytworzonej struktury zawierającej cienką warstwę sensorową w płaszczyźnie $y = 0$ można przedstawić za pomocą względnej zmiany stałej propagacji [146], [141]:

$$\left(\frac{\Delta k}{k_0}\right)_{AE} = \frac{K^2}{2} \frac{1 + iz'_E(0)}{1 - i \frac{\varepsilon_p^T}{\varepsilon_0} z'_E(0)} \quad (4.29)$$

gdzie: z'_E określa przy $y = 0$ znormalizowaną powierzchniową impedancję warstwy oraz efektywna przenikalność elektryczna podłoża piezoelektrycznego przy stałym polu naprężeń T wynosi:

$$\varepsilon_p^T = \sqrt{\varepsilon_{yy}^T \varepsilon_{zz}^T - (\varepsilon_{yz}^T)^2} \quad (4.30)$$

Impedancja ta dla cienkiej warstwy sensorowej jest określona następująco:

$$z'_E(0) = -ik_0 \varepsilon_0 \left(\frac{\varphi'}{D'_y} \right)_{y=0} \quad (4.31)$$

Do wyznaczania impedancji Z_E wykorzystuje się równania opisujące ruch ładunku elektrycznego w półprzewodniku [147], [141] takie jak równanie na gęstość prądu:

$$J = \mu \rho_e E - D_e \nabla \rho_e \quad (4.32)$$

a także równanie ciągłości przepływu:

$$\frac{\partial \rho_e}{\partial t} + \nabla J = 0 \quad (4.33)$$

oraz przybliżenie elektrostatyczne:

$$E = -\nabla \varphi \quad (4.34)$$

gdzie μ jest ruchliwością nośników, ρ_e jest gęstością przestrzenną ładunków elektrycznych D_e stałą ich dyfuzji, E natężeniem pola elektrycznego, φ jest potencjałem elektrycznym. Dodatkowo należy założyć, że grubość warstwy $h \ll \lambda$, i $h \ll \lambda_D$. Długość ekranowania Debye'a, $\lambda_D = (\varepsilon D_e / \sigma)^{1/2}$ jest parametrem charakteryzującym głębokość wnikania pola elektrycznego w przestrzeń powyżej powierzchni kryształu piezoelektrycznego. Pozwala to

na uzyskanie wyrażeń na znormalizowane impedancje powierzchniowe dla cienkiej warstwy powierzchniowej. Przy uwzględnieniu tylko przewodności powierzchniowej $\sigma_s = \sigma h$ dla tej warstwy uzyskuje się wyrażenie [154]:

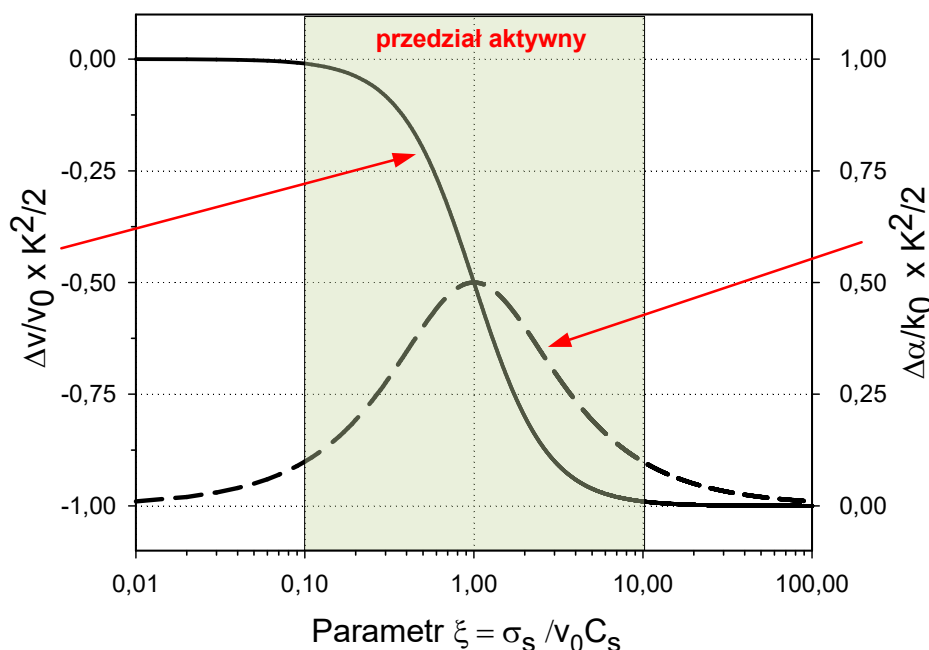
$$z'_E(0) = \left(\frac{\sigma_s}{\varepsilon_0 v_0} - i \right)^{-1} \quad (4.35)$$

Postać elektrycznej impedancji powierzchniowej (4.35) można wykorzystać do określania względnych zmian tłumienia i prędkości propagacji AFP w wyniku sprzężenia akustoelektrycznego cienkiej warstwy sensorowej [155], [154]:

$$\frac{\Delta\alpha}{k_0} = \operatorname{Re} \left\{ \frac{\Delta k}{k_0} \right\} \approx \frac{K^2}{2} \frac{v_0 c_s \sigma_s}{\sigma_s^2 + v_0^2 c_s^2} \quad (4.36)$$

$$\frac{\Delta v}{v_0} = \operatorname{Im} \left\{ \frac{\Delta k}{k_0} \right\} \approx \frac{K^2}{2} \frac{\sigma_s^2}{\sigma_s^2 + v_0^2 c_s^2} \quad (4.37)$$

gdzie: K^2 jest współczynnikiem elektromechanicznym, $\Delta v = v - v_0$ określa zmianę prędkości propagacji fali zaburzonej v względem prędkości fali niezaburzonej v_0 na swobodnej powierzchni kryształu kwarcu, $C_s = \varepsilon_0 + \varepsilon_p$ jest sumą bezwzględnych przenikalności elektrycznych otoczenia i podłoża, $\sigma_s = \sigma h$ jest przewodnością powierzchniową cienkiej warstwy sensorowej. Na rysunku rys. 4.6 przedstawiono względne zmiany prędkości propagacji i tłumienia akustoelektrycznego w funkcji znormalizowanej przewodności powierzchniowej cienkiej warstwy sensorowej.



Rys. 4.6. Względne zmiany prędkości propagacji i tłumienia akustoelektrycznego w funkcji znormalizowanej przewodności powierzchniowej cienkiej warstwy sensorowej [141].

Prędkość propagacji AFP maleje w wyniku naniesienia cienkiej warstwy półprzewodzącej. Jest to skutkiem oddziaływania akustoelektrycznego potencjału elektrycznego stowarzyszonego z propagującą się falą powierzchniową a ruchliwymi nośnikami ładunku w warstwie sensorowej. W efekcie energia fali jest przekazywana nośnikom ładunku, co skutkuje zaburzeniem prędkości propagacji oraz wzrostem tłumienia akustoelektrycznego [155], [156]. Na rysunku rys. 4.6 można zauważyć, że aktywny przedział oddziaływania akustoelektrycznego jest ograniczony obszarem oznaczonym parametrem ξ określającym stosunek przewodności powierzchniowej warstwy σ_s do iloczynu $v_0 C_s$, który charakteryzuje właściwości podłoża piezoelektrycznego. Aktywny przedział oddziaływania akustoelektrycznego z rys. 4.6 jest zakresem parametru ξ , w którym oddziaływanie jest szczególnie silne. Z reguły przedział ten obejmuje około cztery rzędy wielkości $0,01 < \xi < 100$. Konkretna cienka warstwa sensorowa charakteryzuje się zdefiniowanym punktem pracy na krzywych zmian prędkości i tłumienia. Przyjmuje się, że określony punkt pracy jest tym lepszy, im mniejsze zmiany przewodności cienkiej warstwy sensorowej powodują uzyskanie większych zmian prędkości, co prowadzi do większych czułości akustoelektrycznych. Czułość akustoelektryczna (*AE*) (rys. 4.7) odnosi się do zmian elektrycznej przewodności powierzchniowej cienkiej warstwy sensorowej i jest zdefiniowana jako:

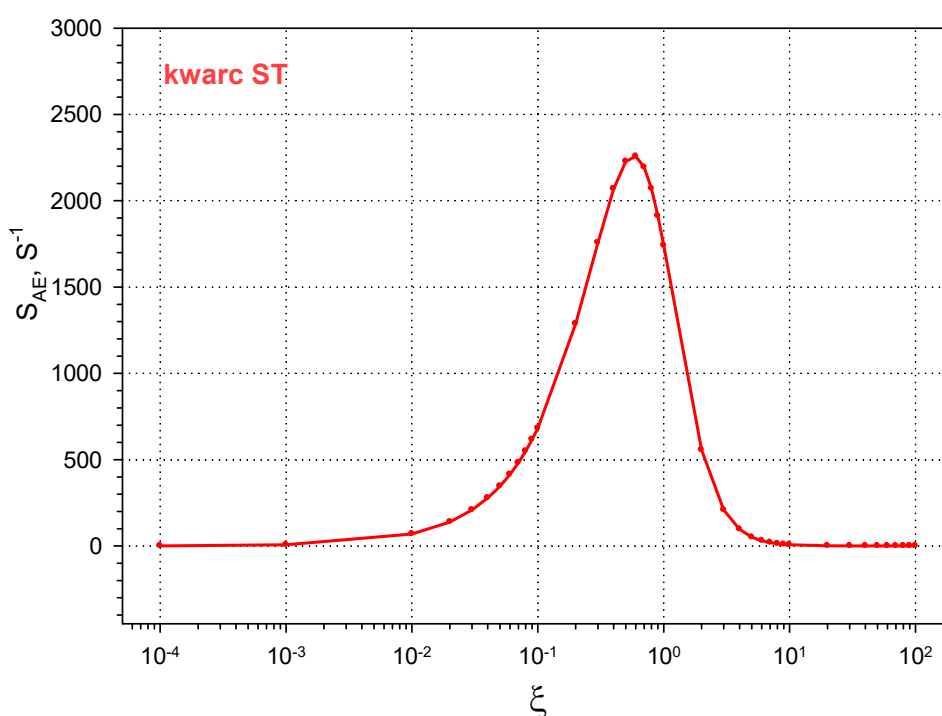
$$S_{AE} = \lim_{\Delta\sigma_s \rightarrow 0} \frac{1}{v_0} \frac{\Delta v}{\Delta\sigma_s} \quad (4.38)$$

Wyznaczona czułość S_{AE} dla warstwy pojedynczej [141]:

$$S_{AE}(\sigma_s) = -\frac{K^2 v_0^2 C_s^2 \sigma_s}{(\sigma_s^2 + v_0^2 C_s^2)^2} \quad (4.39)$$

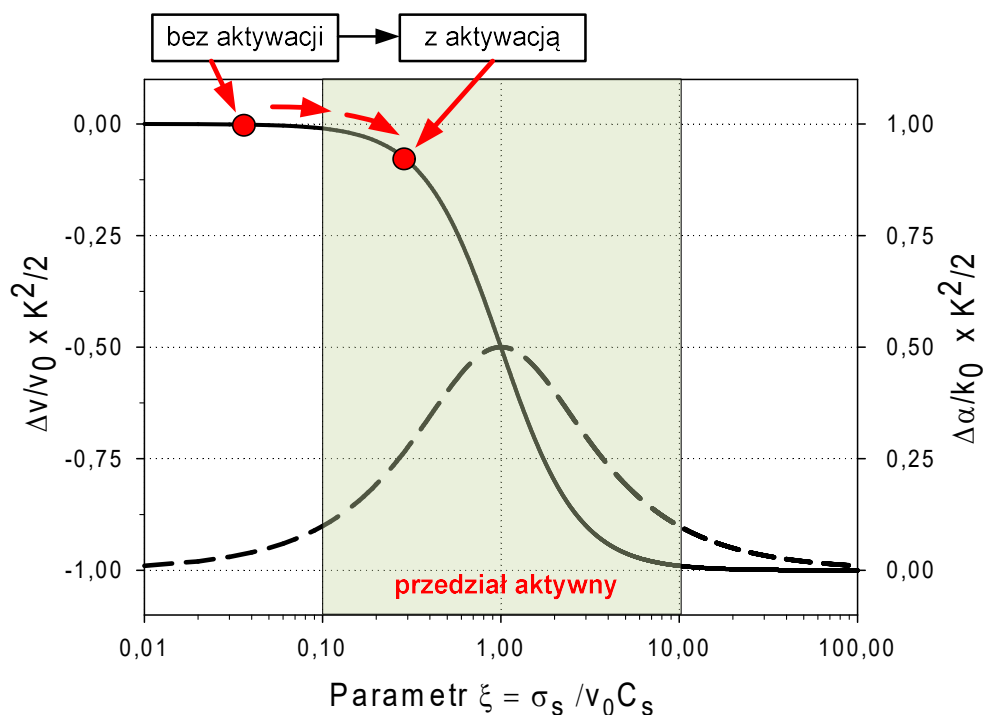
Natomiast jej wartość bezwzględna względem unormowanego parametru ξ wynosi [141]:

$$|S_{AE}(\xi)| = \frac{K^2}{v_0 C_s} \frac{\xi}{(1 + \xi^2)^2} \quad (4.40)$$



Rys. 4.7. Zależność bezwzględnej wartości czułości akustoelektrycznej (AE) od parametru $\xi = \sigma_s / v_0 C_s$ cienkiej warstwy sensorowej i kwarcowego podłoża piezoelektrycznego [141].

Jednym ze sposobów lepszego dopasowania cienkich polimerowych warstw sensorowych do aktywnego przedziału oddziaływań akustoelektrycznych jest zastosowanie dodatkowych metod aktywacji (termicznej, optycznej lub termiczno-optycznej), poprzez zwiększenie ich elektrycznej przewodności powierzchniowej. Powoduje to przesunięcie „punktu pracy” danej struktury sensorowej rys. 4.8.



Rys. 4.8. Zastosowanie dodatkowej aktywacji (termicznej, optycznej lub termiczno-optycznej) powoduje przesunięcie punktu pracy w przedział aktywny, co umożliwia uzyskanie większych oddziaływań akustoelektrycznych.

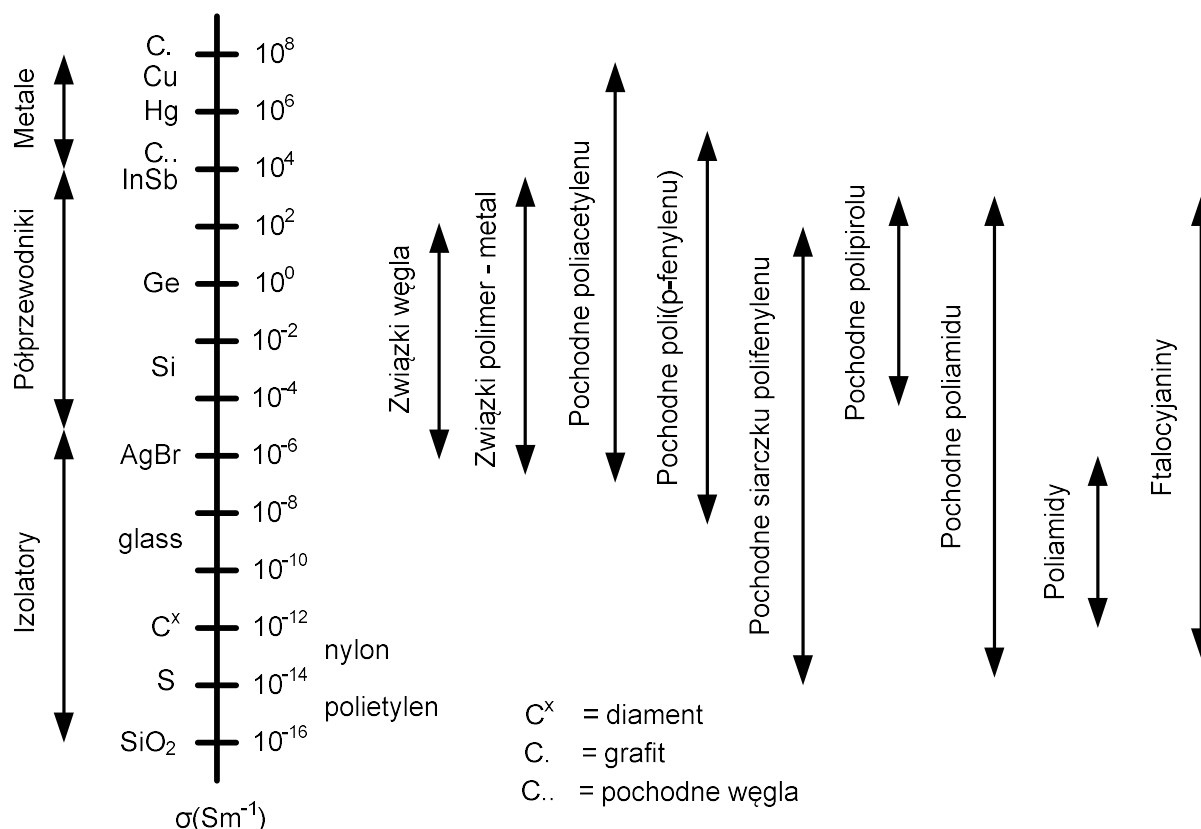
Dla wykorzystywanych cienkich warstw polimerów fotoprzewodzących typu P3HT i SilPEG 1.4 w rezultacie stosowanych aktywacji występują przesunięcia „punktu pracy” do obszaru o większej czułości AE. W efekcie można zaobserwować wielokrotne zwiększenia czułości sensorowej dla śladowych koncentracji DMMP w temperaturze pokojowej, co jest istotnym osiągnięciem rozprawy.

4.4. Własności wybranych polimerów

4.4.1. Wprowadzenie

Termin „*Polimer*” pochodzi z greckiego terminu: *poli* = wiele oraz *meros* = części. Stąd proces polimeryzacji definiuje się jako łączenie wielu małych cząsteczek (lub monomerów) w celu uzyskania bardzo dużych cząstek (struktur cząsteczkowych). Do opisu materiału polimerowego często wykorzystuje się nazwę „makromolekuła”, gdyż określa ona pojedynczą dużą cząsteczkę, chociaż w ścisłości polimeryzacja dotyczy wielokrotności małych cząstek zwanych makrocząsteczkami [157]. W 1932 r. dzięki Langmuir i Blodgett (LB) opracowano i opisano pierwsze sztuczne monowarstwy osadzone na podłożach szklanych, następnie uzyskano z nich struktury wielowarstwowe (LB) [157]. Większość cząsteczek polimerów to też materiały występujące w naturze (lub ich pochodne) takie jak

białka czy sterydy, a także materiały polimeryzowane takie jak diacetyleny, siloxany oraz bezwodniki, które stanowią przykłady takich polimerów. Ftalocyjaniny i porfiryny zazwyczaj są określane jako makrocząsteczki, choć ze względu na budowę strukturalną mogą być klasyfikowane jako polimery [157]. Większość wytwarzanych polimerów występujących w codziennym użyciu (gumy, włókna, tworzywa sztuczne) składa się z wielu tysięcy jednostek monomerów i posiada masę cząsteczkową w zakresie megagramów. Wysoki stopień polimeryzacji powoduje powstawanie materiałów nieelastycznych i nierozpuszczalnych w większości rozpuszczalników organicznych. Większość polimerów zawiera tylko niewielką liczbę jednostek monomerów (między 5 a 50) z odpowiadającymi im małymi masami cząsteczkowymi i często klasyfikowanymi jako oligomery (z greckiego *oliga* = kilka). Monomerowe warstwy są stosunkowo delikatnymi strukturami, które są miękkie mechanicznie i łatwo ulegają degradacji chemicznej i termicznej. Polimery są znacznie bardziej wytrzymałe. Podczas polimeryzacji często zachodzą zmiany w ich właściwościach elektrycznych lub optycznych. Istnieje wiele rodzajów struktur polimerowych (liniowe, rozgałęzione, usieciowane) oraz wiele trybów polimeryzacji (np. termiczna, fotochemiczna, z użyciem wiązki elektronów, czy promieniowania rentgenowskiego). Na przykład przy usieciowaniu $X = \text{SiCl}_2$ i $Y = -\text{C}(\text{CH}_3)_3$ uzyskuje się struktury polimerowe, które mogą być wykorzystywane do wykrywania stężeń gazów (np. tlenku azotu $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$) poniżej 200 ppm [157]. Jednak niektóre polimery są również szeroko wykorzystywane ze względu na ich korzystne właściwości związane z przewodnictwem elektrycznym. Istnieją zasadniczo trzy sposoby wytwarzania polimerów przewodzących prąd takie jak piroliza, domieszkowanie i wytwarzanie struktury polimeru przewodzącego poprzez włączenie atomu metalu przejściowego do szkieletu polimeru (gdzie przewodnictwo jest osiągnięte dzięki zastosowaniu wypełniaczy przewodzących) [157]. Przewodnictwo elektryczne takiego polimeru może się zmieniać nawet o 15 rzędów wielkości, dzięki zastosowaniu zmian stężeń domieszkowych tak, aby możliwa była elektroniczna kontrola ich własności w całym zakresie od izolatora do półprzewodnika, a następnie do metalu rysunek rys. 4.9 [157]. Dodatkowo przewodnictwo elektryczne niektórych polimerów np. fotoprzewodzących może być zmieniane poprzez stosowanie różnego rodzaju aktywacji np. optycznych, termicznych, jak i optyczno-termicznych. Aktywacje te można wykorzystać dla modulacji ich własności sensorowych, co jest jednym z istotnych celów pracy.

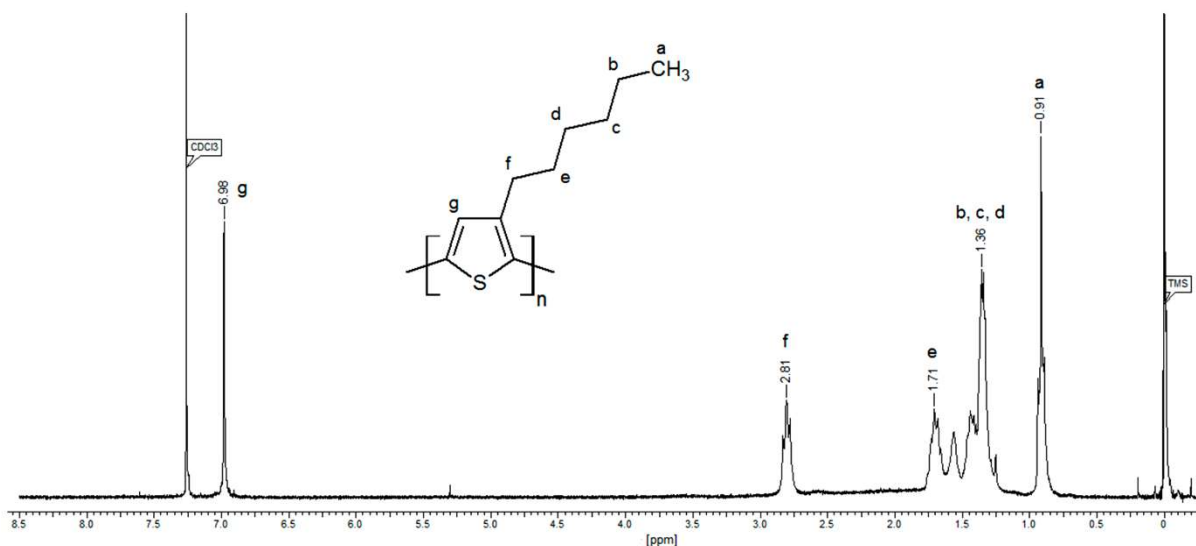


Rys. 4.9. Przykładowe zestawienie przewodnictwa różnych pierwiastków chemicznych i związków polimerowych [157].

4.4.2. Fotoprzewodzący regioregularny Poli(3-hexylotiofen)(RR)-P3HT; Polisiloxan SilPEG 1.4, – kopolimer powstały z polimeru P3HT domieszkowanego łańcuchami PEG

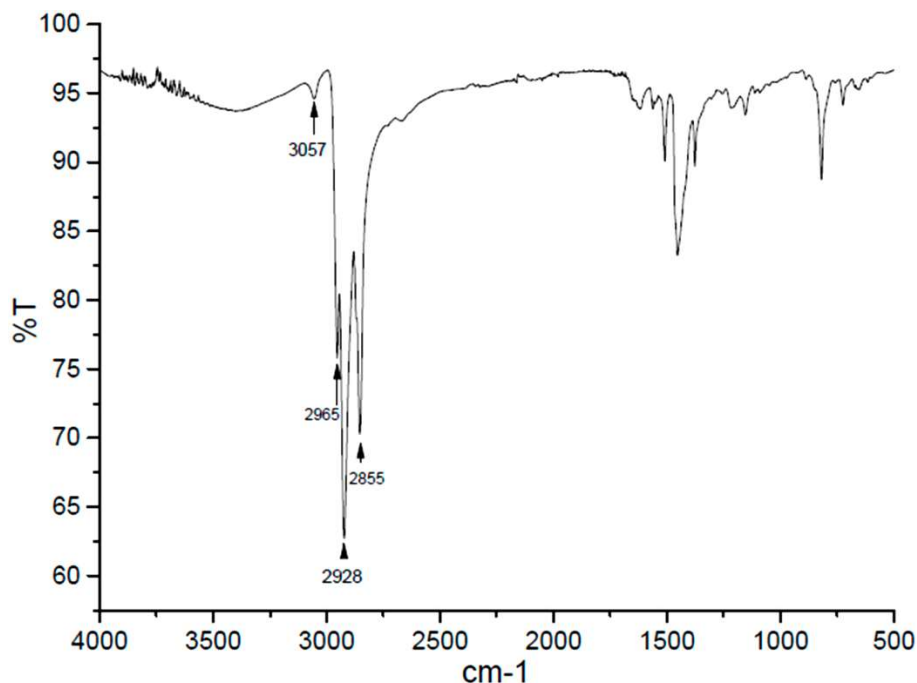
Z uwagi na swoje silne właściwości fotoprzewodzące w niniejszej pracy jako związki polimerów do badań nad wykrywaniem śladowych ilości metylofosforanu dimetylu DMMP w atmosferze powietrza (nietoksycznego związku fosforoorganicznego o strukturze podobnej do sarinu), wykorzystano fotoprzewodzący regioregularny Poli(3-heksylotiofen)(P3HT) oraz SilPEG 1.4. Regioregularny Poli(3-heksylotiofen) (RR)-(P3HT) jest polimerem z wiązaniami typu π należącym do półprzewodników organicznych i często wykorzystywanym do badań nad zastosowaniem jego właściwości przewodzących w ogniwach słonecznych, diodach elektroluminescencyjnych oraz tranzystorach cienkowarstwowych [158] – [160]. Najbardziej charakterystyczną cechą półprzewodników organicznych jest fakt występowania w ich strukturze elektronicznej delokalizowanych elektronów w łańcuchach i pierścieniach organicznych. Proces absorpcji promieniowania elektromagnetycznego z zakresu UV-Vis i przewodzenia fotoindukowanych nośników ładunku przez półprzewodniki organiczne wynika z hybrydyzacji atomów węgla, tworzących strukturę związków. Elektrony

hybrydyzowanych atomów węgla formują wiązanie π z elektronami sąsiednich atomów węgla, co prowadzi do procesu tworzenia alternatywnych wiązań pojedynczych, lub podwójnych o różnych długościach zorientowanych w łańcuchu lub pierścieniu, zwanym dimeryzacją (łączeniem dwóch monomerów w dimer) lub zniekształceniem Peierlsa [157]. Skutkiem dimeryzacji jest zjawisko sprzężenia elektronowego π do π^* (energia przejścia – zależy od różnicy energetycznej pomiędzy stanem podstawowym a wzbudzonym, przejście elektronów w wiązaniach wielokrotnych) i delokalizacja elektronów π , powodująca możliwość silnej polaryzacji materiału półprzewodnikowego pod wpływem wewnętrznego pola elektrycznego. Regioregularna odmiana (RR)-P3HT posiada taką samą mobilność nośników ładunków jak amorficzny krzem w liczbie $\sim 0,1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, co powoduje, że cechuje się silną fotoprzewodnością [161]. W związku z tym jego właściwości mogą być modulowane i wzmacniane przez światło (np. sensorowe zdolności absorpcyjne) [162]. Regioregularność polimeru otrzymuje się poprzez kontrolowany proces polimeryzacji w celu uzyskania pożądanej topologii łańcucha (RR)-P3HT. Wymaga to zastosowania skomplikowanych procedur polimeryzacji [163] – [167] lub poprzez polimeryzację monomeru metodą *regio – locked* [168] – [170]. Obecnie polimer ten jest materiałem bazowym dla organicznych materiałów wchodzących w skład ogniw słonecznych, które mogą obniżać swoją sprawność poprzez fotoutlenianie (RR)-P3HT. Fotoutlenianie (foto-degradacja) następuje pod wpływem promieniowania ultrafioletowego (UV) oraz nasycaniu warstwy polimeru tlenem. Skutkuje to przerwaniem wiązań C-H. W ogniwach słonecznych, przy dobrym zabezpieczeniu przed narażeniem na tlen i UV, polimer ten utrzymuje stabilność chemiczną przez długi czas [171]. Na rysunku rys. 4.10 przedstawiono widmo $^1\text{H-NMR}$ zsyntezowanej próbki (RR)-P3HT analizowanej w pracach badawczych A. Stolarczyk [173]. Analizy NMR wykonano w roztworach CDCl_3 w spektrometrze Varian Unity Inova (USA) o częstotliwości rezonansowej 300 MHz. Jako wzorca wewnętrznego użyto tetrametylosilanu (TMS): RR-PHT: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δH , ppm: 6,98 (s, 1H), 2,81 (m, 2H), 1,76–1,66 (m, 2H), 1,47–1,34 (m, 6H), 0,91 (t, $J = 6,9 \text{ Hz}$, 3H).



Rys. 4.10. Widmo $^1\text{H-NMR}$ zsyntezowanej próbki P3HT i jego wzór strukturalny [172].

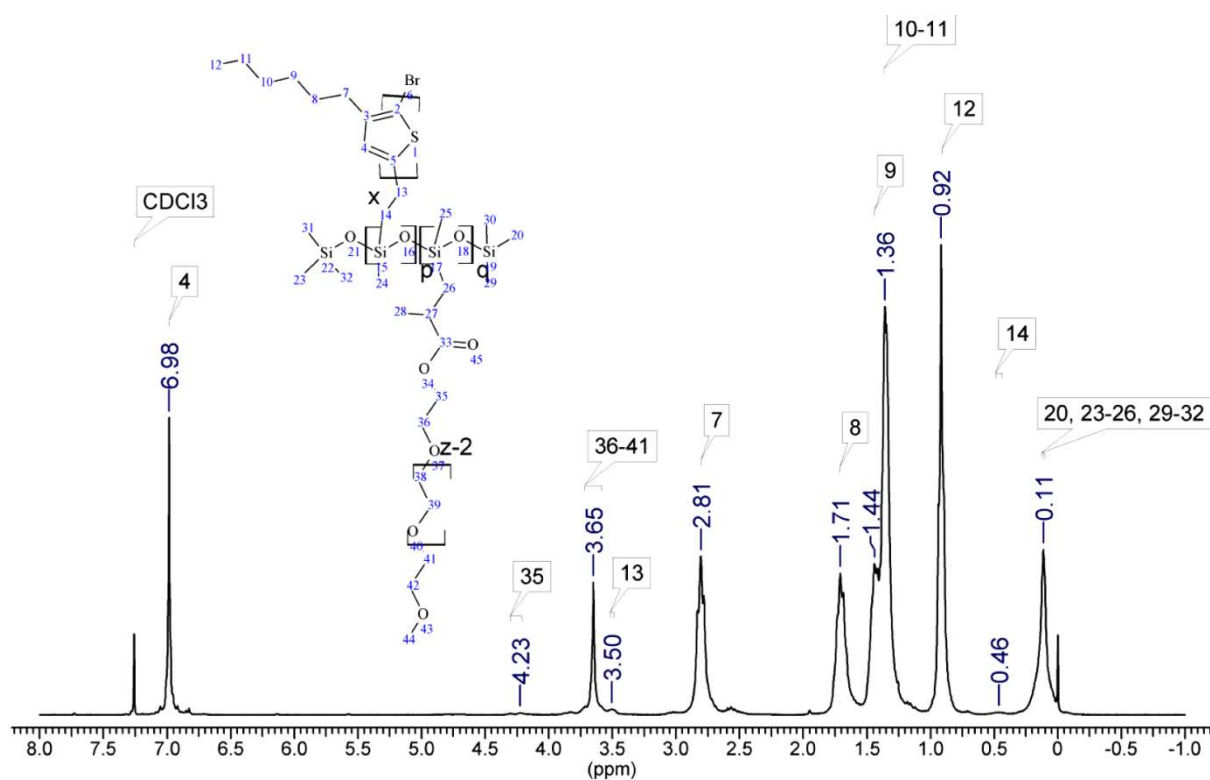
Przykładowe widmo FT-IR zsyntezowanej próbki (RR)-P3HT przedstawiono na rysunku rys. 4.11. Widma IR otrzymano za pomocą przyrządu Perkin-Elmer Spectrum Two (Waltham, MA, USA). Sygnały jakie obserwowano to: 3057 ($\nu_{\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}}$ w), 2965 ($\nu_{\text{asym C-H}}$ s), 2928 ($\nu_{\text{asym C-H}}$ s), 2855 ($\nu_{\text{sym C-H}}$ s), 1620 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$ w), 1563 ($\nu_{\text{C}_{\text{Ar}}=\text{C}_{\text{Ar}}}$ w), 1511 ($\nu_{\text{sym C}_{\text{Ar}}=\text{C}_{\text{Ar}}}$ m), 1456 ($\delta_{\text{asym C-H}}[-\text{CH}_3]$ m), 1374 ($\delta_{\text{sym C-H}}[-\text{CH}_3, -\text{CH}_2-]$ m), 1217 ($\nu_{\text{C}_{\text{Ar}}=\text{C}_{\text{Ar}}}$ w), 819 ($\delta_{\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}}$ m), 724 ($\delta=\text{C-H}$; $\delta-(\text{CH}_2)_{n>3}$ w), 668 ($\delta=\text{C-H}$ w) [173].



Rys. 4.11. Widmo FT-IR zsyntezowanej próbki P3HT [172].

W celu poprawy wydajności morfologii BHJ (*BHJ – morfologia organicznych fotowoltaicznych heterojunkcji masowych, dotyczy heterozłącza o architekturze donor –*

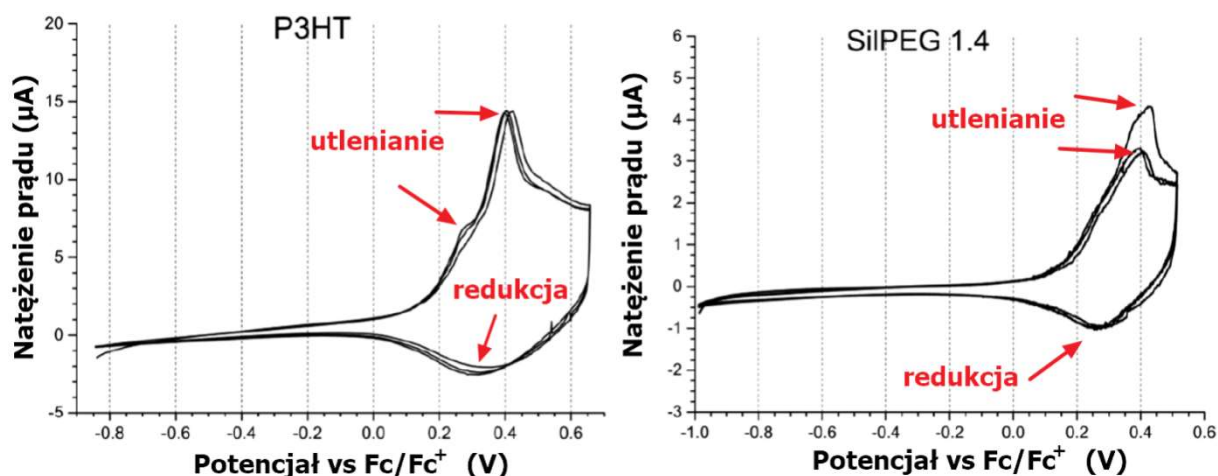
akceptor i jest zasadniczo nanostrukturalną mieszaniną organicznych materiałów donorowych i akceptorowych oraz jednym z kluczowych czynników wpływających na wydajność organicznych ogniw słonecznych) dla (RR)-P3HT stosuje się modyfikacje molekularne struktury jego łańcucha poprzez rozcieńczanie tego polimeru w jego skali molekularnej. Jednym ze sposobów jest szczepienie molekularne łańcuchów (RR)-P3HT np.: polisiloksanami (PMHS)(poli(metylohydroziloksan)) lub (PEG)(poli(glikol-etylenowy)). W niniejszej pracy jako drugi polimer zastosowano kopolimer domieszkowany SilPEG 1.4 powstały poprzez wprowadzenie do struktury (RR)-P3HT łańcucha (PEG) na rusztowaniu polisiloksanowym metodą McCullougha [173]. Na rysunku rys. 4.12 przedstawiono widmo $^1\text{H-NMR}$ syntezowanej próbki SilPEG 1.4 i jego wzór strukturalny.



Rys. 4.12. Widmo $^1\text{H-NMR}$ syntezowanej próbki SilPEG 1.4 i jego wzór strukturalny [173].

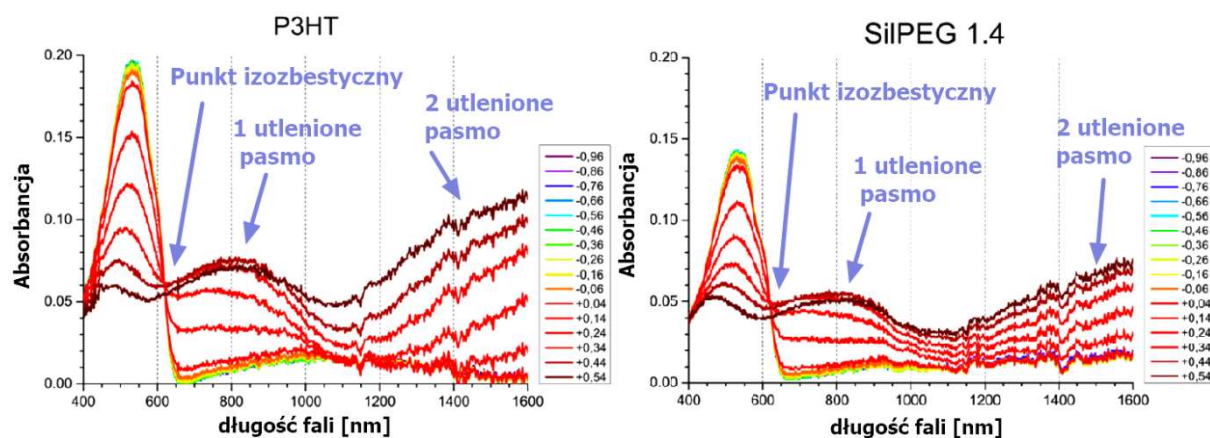
Przy stosowaniu kopolimerów jako nowych materiałów fotoprzewodzących dąży się do obniżenia zawartości P3HT w tym materiale, jednocześnie zachowując porównywalne własności fotoprzewodzące. Według autorów [173] prowadzi to do opracowania nowej klasy kopolimerów zgodnych z obecnym nurtem „zielonej chemii”. Na rysunku rys. 4.13 przedstawiono charakterystykę cyklowoltamperyczną cienkich warstw stałych (RR)-P3HT i SilPEG 1.4 osadzonych na elektrodach platynowych. Szybkość skanowania potencjałów wynosiła 0,005 V/s. Dla (RR)-P3HT oznaczono dwa szczyty utleniania na poziomie +0,28 V i +0,4 V, oraz jedno szerokie pasmo redukcji o napięciu +0,33 V. W przypadku SilPEG 1.4

odpowieź elektrochemiczna składa się z jednego szczytu utleniania na poziomie +0.38V i drugim przesuniętym szczytem o potencjale +0,43 co wskazuje, że polimer ten przechodzi reorganizację i nie posiada stabilnej struktury. Pasmo redukcji jest na poziomie +0,27 V.



Rys. 4.13. Charakterystyka cyklowoltamperyczna cienkich warstw stałych P3HT i SilPEG 1.4 [173].

Na rysunku rys. 4.14 przedstawiono widma UV-Vis-NIR cienkich warstw polimeru i kopolimeru P3HT oraz SilPEG 1.4. Na charakterystykach zaznaczono kilka ważnych parametrów spektralnych, które ujęto w Tabeli 4.1.



Rys. 4.14. Widma UV-Vis-NIR cienkich warstw zsyntezowanych próbek polimeru i kopolimeru P3HT oraz SilPEG 1.4.[173].

Tabela 4.1. Kluczowe parametry spektralne dla badanych cienkich warstw zsyntezowanych próbek P3HT i kopolimeru SilPEG 1.4 [173].

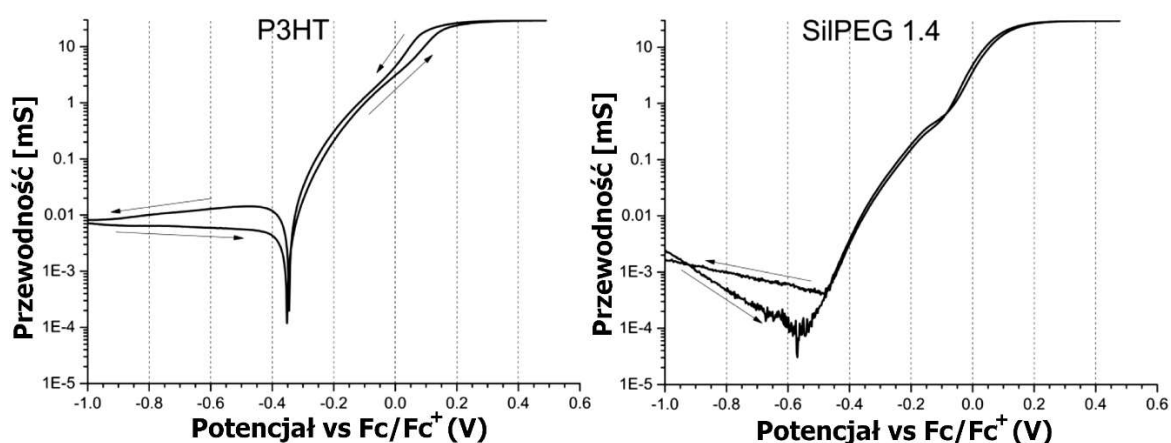
Związek testowy	Absorbancja [ABS]	Szczelina optyczna [eV]	Punkt izobestyczny [nm]	Utlenione pasmo absorpcji polimerów [nm]	
				1 pasmo	2 pasmo
P3HT	0.17	1.93	617	817	1587
SilPEG 1.4	0.11	1.93	624	810	1533

Absorbancję obliczono wg. następującego wzoru [173]:

$$ABS = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = -\log(T) \quad (4.41)$$

gdzie: I_0 – jest natężeniem światła padającego, I – jest natężeniem światła po przejściu przez absorbujący ośrodek, T – transmitancja.

Charakterystyki przewodności elektrycznej zsyntezowanych próbek polimeru P3HT oraz SilPEG 1.4 przedstawiono na rysunku rys. 4.15 [173].



Rys. 4.15 Charakterystyki przewodności zsyntezowanych próbek polimeru P3HT oraz SilPEG 1.4 [173].

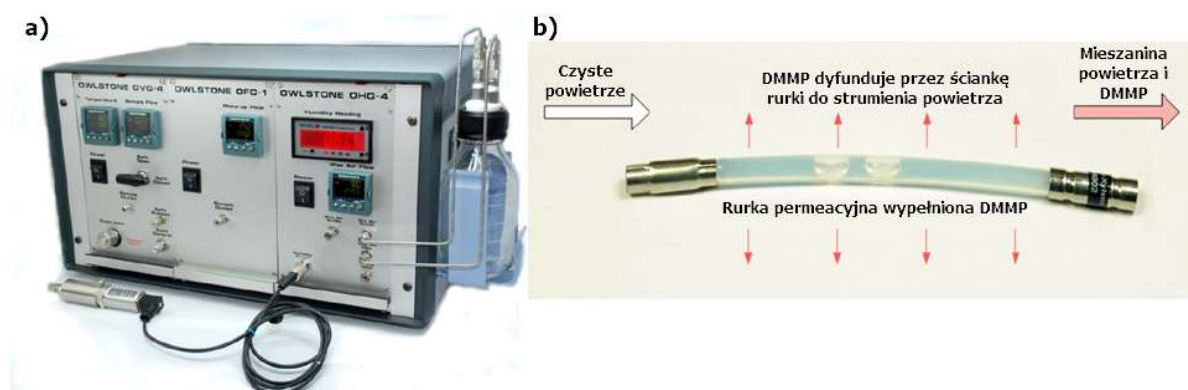
W tabeli 4.2 przedstawiono przewodności elektryczne typowych warstw polimerowych [173].

Tabela 4.2. Przewodności elektryczne polimerowych cienkich warstw zsyntezowanych próbek P3HT i kopolimeru SilPEG 1.4 [173].

Związek testowy	Przewodność [mS]		Stosunek ON/OFF niedomieszkowany / domieszkowany
	niedomieszkowany	domieszkowany	
P3HT	7.28×10^{-3}	2.92×10^{-3}	4.01×10^{-3}
SilPEG 1.4	2.86×10^{-3}	2.95×10^{-3}	1.03×10^{-3}

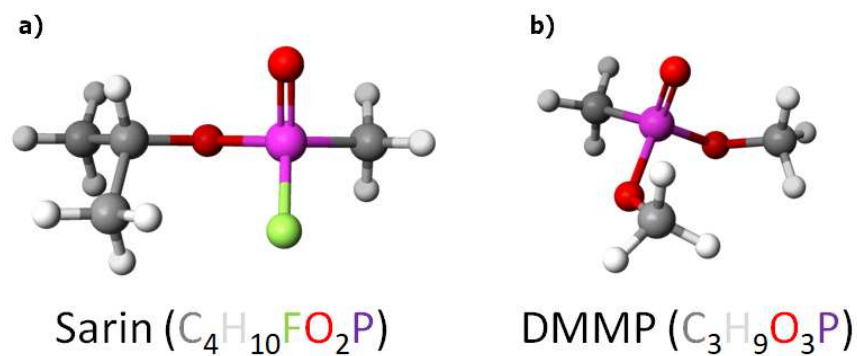
4.5. Własności DMMP

W niniejszej pracy do badań sensorowych wykorzystano metylofosforan dimetylu DMMP. Jest to nietoksyczny, bezpieczny związek fosforoorganiczny o strukturze podobnej do sarinu. Związek ten ma być wykrywany w atmosferze powietrza przez polimerowe struktury sensorowe umieszczone na modułach SAW z wykorzystaniem odpowiednich aktywacji. Rysunek rys. 4.16 (a) przedstawia wykorzystywany w badaniach generator par OWLSTONE zawierający piec oraz sterownik umożliwiający kontrolowany przebieg wydawania mieszaniny czystego suchego powietrza i powietrza z zawartością śladowych ilości par DMMP. Na rysunku rys. 4.16 (b) przedstawiono ampulę zawierającą związek DMMP wykorzystywaną w badaniach.



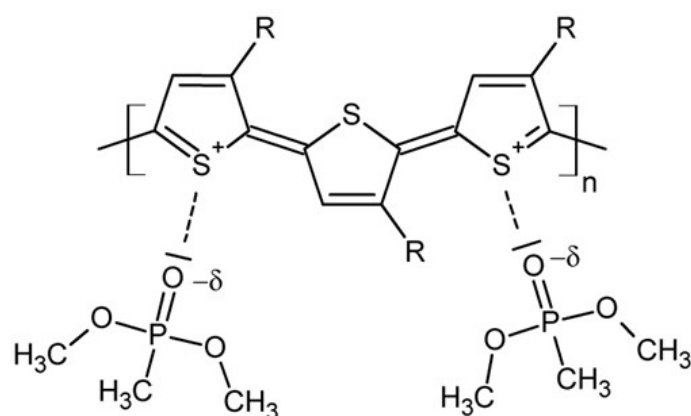
Rys. 4.16. (a) Generator par OWLSTONE, (b) ampula zawierająca związek DMMP.

Metylofosforan dimetylu (DMMP) jest związkiem fosforoorganicznym o wzorze chemicznym $\text{CH}_3\text{PO}(\text{OCH}_3)_2$ (rys. 4.17) wytwarzanym z fosforynu trimetylu i chlorowcometanu (np. jodometanu) w reakcji Michaelisa-Arbuzowa (przegrupowanie Michaelisa-Arbuzowa) [174]. Ze względu na swoją strukturę chemiczną reaguje z chlorkiem tionylu, wynikiem czego jest powstanie dwuchloru kwasu metylofosforowego wykorzystywanego do produkcji bojowych środków trujących takich jak sarin i soman. W rozumieniu Konwencji o zakazie produkcji i rozprzestrzeniania broni chemicznej zaliczany jest do substancji, które w pewnych ilościach można wytwarzać na cele komercyjno przemysłowe. Związek ten dzięki zaklasyfikowaniu go do tzw. „listy 2” jako nietoksyczny środek przemysłowy może być produkowany w małej skali jako np. składnik rozpuszczalników, środków zmniejszających palność, środków przeciw pniących, plastyfikatorów, stabilizatorów, środków antystatycznych. Ze względu na nietoksyczność jest stosowany jako symulator trującego związku sarinu do kalibracji wojskowych detektorów fosforoorganicznych.



Rys. 4.17. Modele strukturalne cząsteczek i ich wzory chemiczne: (a) sarinu, (b) DMMP [172].

W odniesieniu do polimeru (RR)-P3HT posiada podobnie zlokalizowane wiązania typu π umożliwiające łatwy przepływ elektronów w łańcuchach π . Względna odpowiedź związku (RR)-P3HT na rodzaj analitów zależy od ich kwasowości lub zasadowości (Lewisa) [172]. Silny odczyn kwasowości lub zasadowości analitu ma znaczny wpływ na rezystancję elektryczną polimeru (RR)-P3HT (kwasyny zmniejszają, a zasady zwiększają jego rezystancję). W przypadku związku DMMP występuje w jego strukturze podwójne wiązanie fosforowotlenowe. Ze względu na fakt, że elektroujemność atomu tlenu jest silniejsza od atomu fosforu, następuje wtedy wzrost gęstości elektronowej tlenu, przy którym DMMP wykazuje silną zasadowość. Właściwości półprzewodnikowe (RR)-P3HT typu p sprzyjają powstawaniu dziur w jego paśmie walencyjnym, które odgrywają kluczową rolę we własnościach sensorowych wykrywania DMMP. Natomiast związek DMMP jest silnym donorem elektronów, który zubaża dziury z pasma walencyjnego (RR)-P3HT powodując wzrost jego rezystancji oraz masy po zaadsorbowaniu go na powierzchni (RR)-P3HT rys. 4.18. [172], [173].



Rys. 4.18. Mechanizm interakcji DMMP z (RR)-P3HT [172].

4.6. Podsumowanie

Pierwszą część rozdziału czwartego poświęcono mechanizmom sensorowym czujników typu SAW. Przedstawiono i omówiono model czujnika gazu SAW oraz typowe zjawiska sorpcji i desorpcji cienkich warstw sensorowych. Omówiono reakcje kinetyczne zachodzące bezpośrednio na powierzchni warstwy sensorowej podczas adsorpcji cząsteczek wykrywanych substancji gazowych. Omówiono rodzaje zaburzeń elementu sensorowego a wśród nich sprzężenie stałej propagacji, zaburzenia od efektów mechanicznych oraz od efektu akustoelektrycznego.

Część drugą rozdziału poświęcono wykorzystanym w badaniach polimerom (RR)-P3HT oraz SilPEG 1.4. Dokonano krótkiej charakterystyki pod względem ich najważniejszych własności. Przedstawiono charakterystyki spektralne, cyklowoltometryczne i przewodności elektrycznej. Pokazano widma $^1\text{H-NMR}$ otrzymanych związków, a także ich wzory strukturalne. W części trzeciej scharakteryzowano metylofosforan dimetylu DMMP- (nietoksyczny związek fosforoorganiczny o strukturze podobnej do sarinu). Jest to czynnik symulujący występowanie w atmosferze powietrza śladowych ilości BŚT (Bojowych Środków Trujących), które można wykrywać przez polimerowe struktury sensorowe umieszczone na modułach SAW z wykorzystaniem dodatkowych metod aktywacji. Opisano i wyjaśniono mechanizm sensorowy oraz pokazano modele strukturalne cząsteczek i wzory chemiczne DMMP i sarinu.

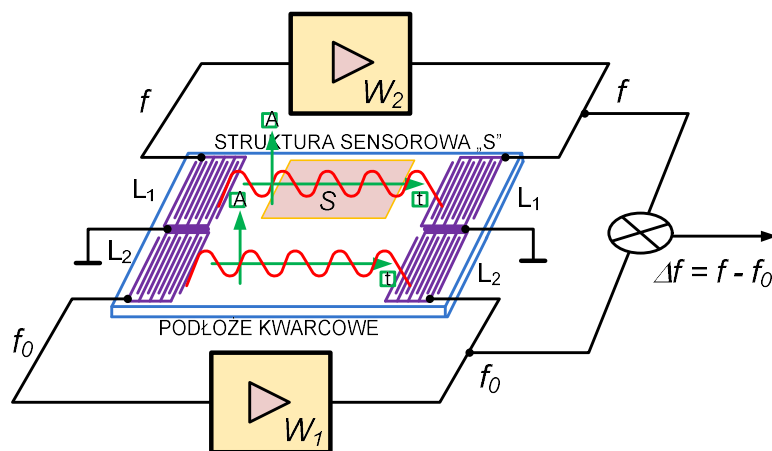
5. Dedykowany generator AFP (SAW)

5.1. Wprowadzenie

Znane układy pomiarowe z SAW zbudowane z wykorzystaniem laboratoryjnych przyrządów pomiarowych lub dedykowanych układów elektronicznych zawierają często dodatkowe układy logiki cyfrowej, lub układy programowalne [175], stosowane są także rozwiązania pozwalające na pobieranie danych pomiarowych z modułów SAW bezprzewodowo [176], [177].

Obecnie w technice sensorowej SAW stosuje się powszechnie linie opóźniające bądź filtry z akustyczną falą powierzchniową SAW z naniesioną na powierzchni substratu chemoczułą warstwą sensorową. Z punktu widzenia ich właściwości elektrycznych są to czworniki, które reagują na zmiany atmosfery w swoim otoczeniu zmianami tłumienia i przesunięcia fazowego. Jest to związane ze zmianą właściwości mechanicznych oraz fizyko chemicznych warstwy sensorowej i jej oddziaływaniem na podłoże będące środowiskiem rozchodzenia się akustycznych fal powierzchniowych.

Skutecznym i prostym sposobem na wykrywanie zmian parametrów elektrycznych sensora zbudowanego z linii opóźniających SAW jest włączenie go w obwód generatora w taki sposób by częstotliwość oscylacji f_0 generatora zależała od jego parametrów elektrycznych [178], [179] rys. 5.1. Uzyskuje się to wówczas gdy sensor z linią opóźniającą L wytworzoną na powierzchni podłoża kwarcowego stanowi czwornik sprzężenia w generatorze sinusoidalnym.



Rys. 5.1 Dwie linie opóźniające L_1 i L_2 umieszczone na jednym podłożu z dwoma podłączonymi oscylatorami W_1 i W_2 .

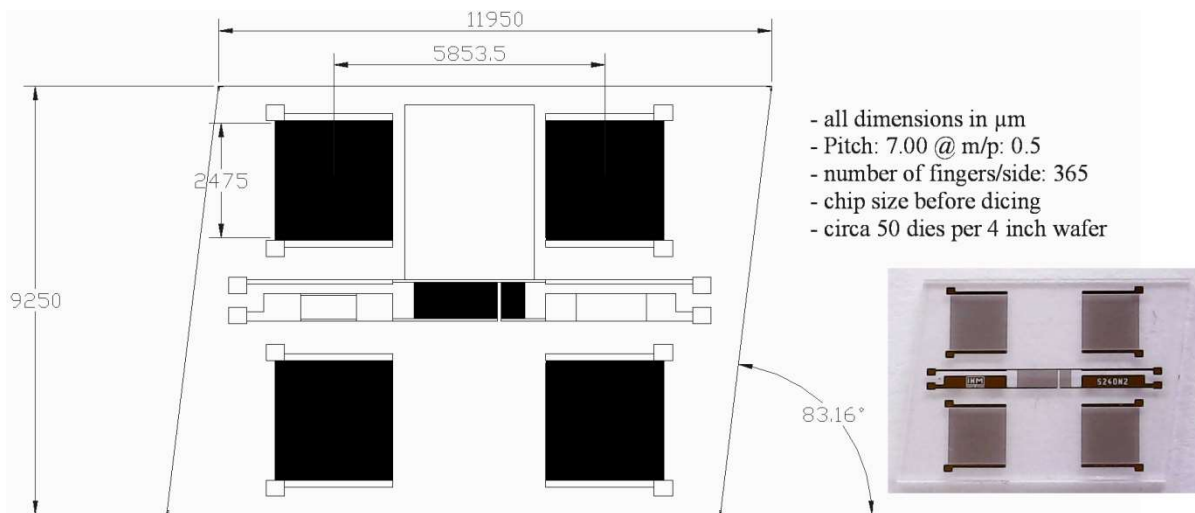
W takim rozwiązaniu istotne są kwestie związane z tłumieniem oscylacji w pętli sprzężenia zwrotnego generatora przez strukturę sensorową S [180]. Zastosowanie generatora W umożliwia osiągnięcie wysokiej rozdzielczości częstotliwości, ale przejawia także dużą wrażliwość na zakłócenia pochodzące od zmian temperatury sensora SAW, napięcia zasilania, jak i elementów elektronicznych, z których zbudowany jest generator. Zmiany te mogą wpłynąć na amplitudę i częstotliwość oscylacji, a w skrajnych wypadkach może dojść do ich zerwania (zaniku). Powoduje to konieczność dokonania strojenia układu, które trzeba powtarzać każdorazowo po zmianie struktury SAW, a często także i w trakcie pomiaru, jeżeli spowodowana oddziaływaniem zewnętrznym zmiana częstotliwości bądź tłumienia jest zbyt duża.

W układach gdzie wykorzystywane sensory SAW posiadają dwie linie opóźniające L_1 (pomiarowa ze strukturą sensorową S) i L_2 (odniesienia) i wykonane na jednym podłożu w rozwiązaniach z dwoma pracującymi oscylatorami W_1 i W_2 obserwuje się dodatkowe wzajemne zakłócenia wynikające z równoczesnej pracy obu torów na jednym podłożu.

W niniejszej pracy wykorzystano autorski generator 205 MHz eliminujący powyższe utrudnienia. Generator ten zbudowano wykorzystując moduły AFP (SAW) firmy *SAW Components* (Drezno) i zastosowano do realizacji badań sensorowych nad wykrywaniem śladowych ilości DMMP w powietrzu.

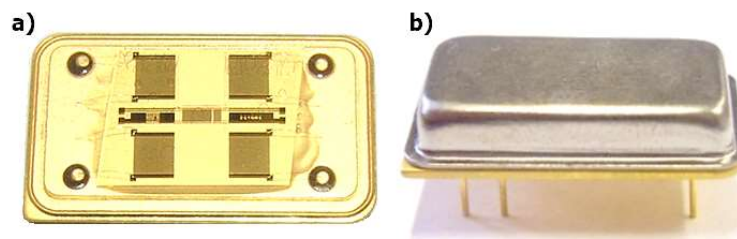
5.2. Parametry techniczne modułu AFP (SAW)

Do badań sensorowych wykorzystano dostępne moduły AFP (SAW) firmy *SAW Components* (Drezno). Są to dwie linie opóźniające utworzone z naniesionych ze złota połączeń i przetworników IDT metodą foto-litografii. Na rys. 5.2 przedstawiono zwymiarowany krysztal kwarcu modułu AFP (SAW) z przetwornikami IDT i ścieżkami połączeniowymi (wg *SAW Components*).



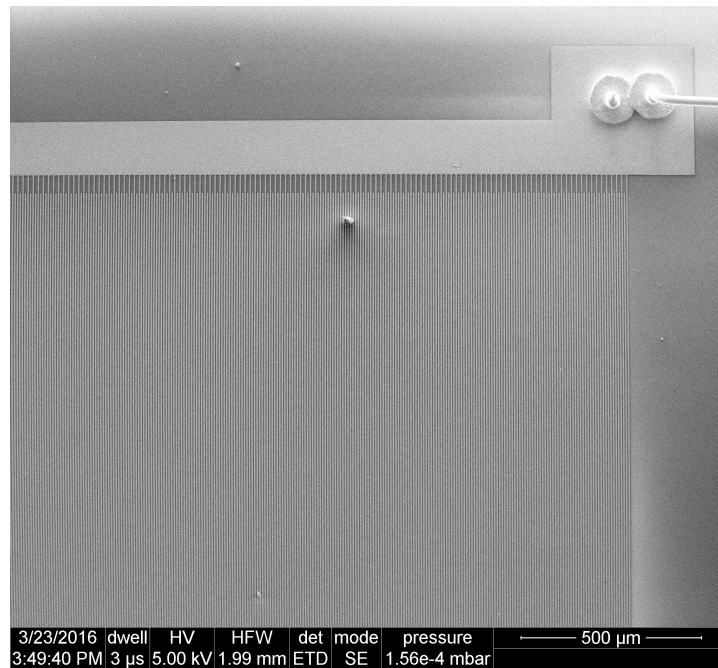
Rys. 5.2. Zwymiarowany krysztal kwarcu modułu AFP (SAW) z przetwornikami IDT i ścieżkami połączeniowymi (wg *SAW Components*). W prawym dolnym rogu rysunku oryginalne zdjęcie gotowego modułu.

Przygotowany moduł z rysunku rys. 5.2 umieszczony jest w procesie automatycznym przez producenta na połączonym postumencie obudowy DIL14 typu IQXO o 6 wyprowadzeniach w sposób trwały, za pomocą samoutwardzalnego spoiwa rys. 5.3 (a). Dostarczony moduł AFP (SAW) wyposażony jest w zdejmowaną pokrywę zabezpieczającą rys. 5.3 (b).



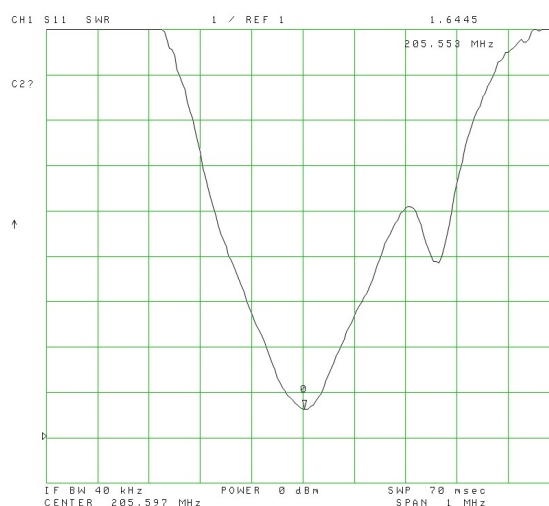
Rys. 5.3 Gotowy moduł AFP dostarczany przez firmę *SAW Components* a), wraz z pokrywą b).

Podłączenia przetworników IDT z wyprowadzeniami postumentu zrealizowano przy użyciu złotego drutu połączeniowego o grubości 25 μm metodą wgrzewania ultradźwiękowego (bonding ultradźwiękowy) rys. 5.4.

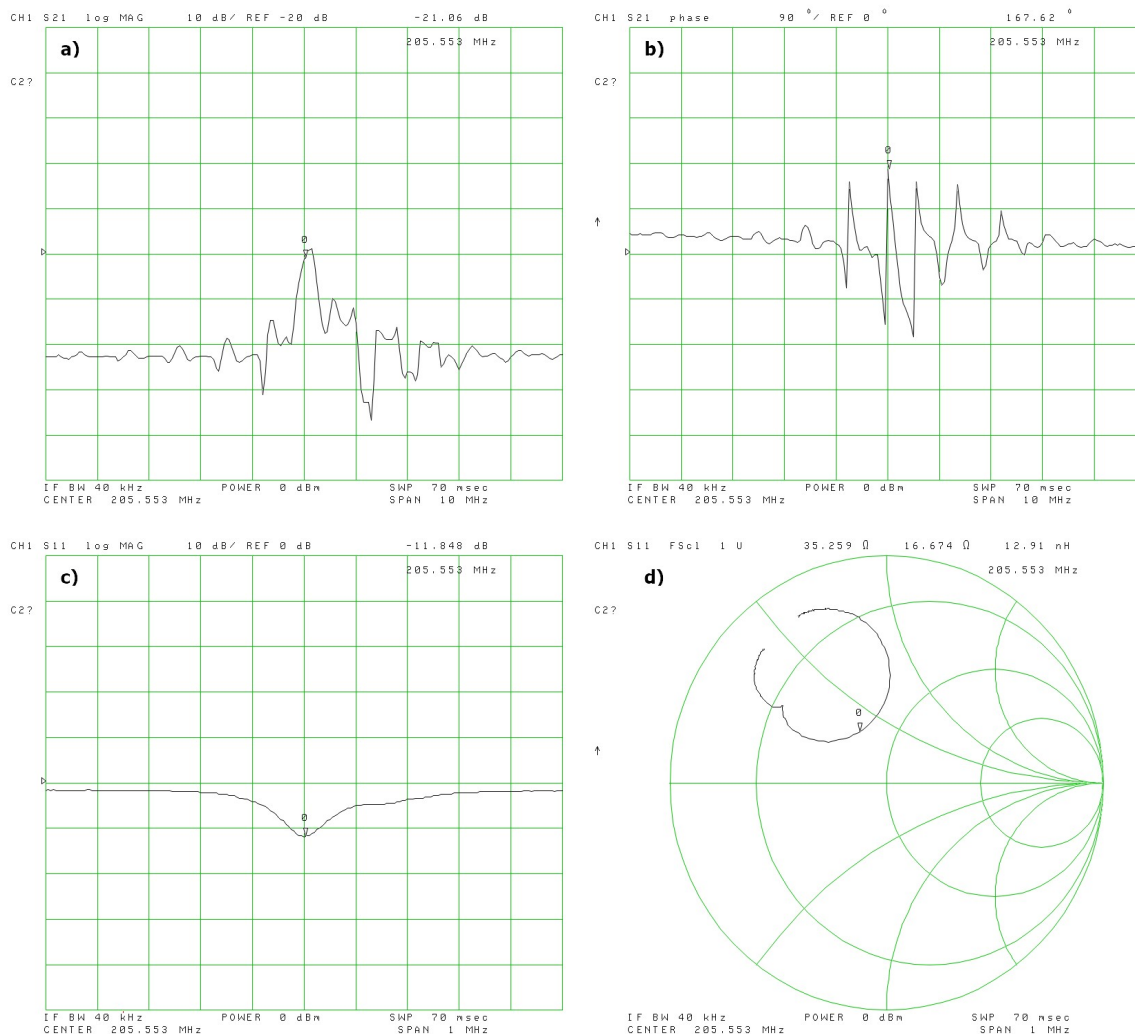


Rys. 5.4. Zdjęcie z mikroskopu elektronowego przedstawiające podłączenie elektrody przetwornika IDT (bonding ultradźwiękowy). Widoczne są również drobne zanieczyszczenia na powierzchni przetwornika.

Na rysunkach rys. 5.5 i rys. 5.6 przedstawiono zmierzone za pomocą przyrządu *HP 4396A Network/Spectrum Analyzer* parametry typowego modułu AFP (SAW). Impedancja wejściowa linii wynosi $\sim 35 \Omega$ rys. 5.6 d), natomiast częstotliwość środkowa wynosi ~ 205.55 MHz. Rysunek rys. 5.5 przedstawia zmierzony współczynnik fali stojącej modułu AFP (SAW) równy 1.64, określający możliwy stopień dopasowania impedancji obciążenia modułu do impedancji linii transmisyjnej dedykowanego generatora.



Rys. 5.5. Współczynnik fali stojącej modułu AFP (SAW) 205 MHz.



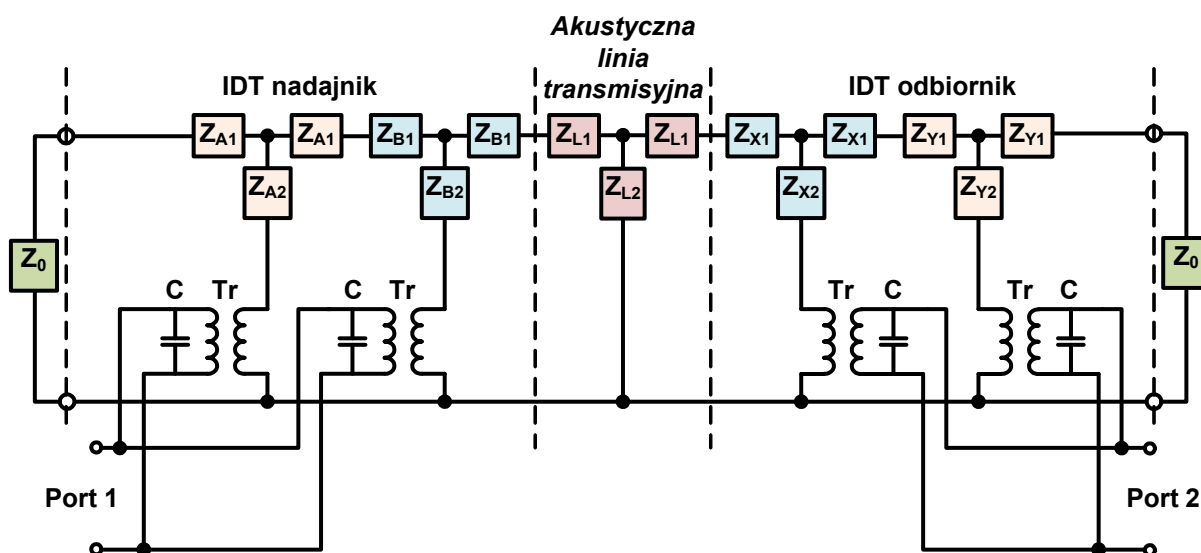
Rys. 5.6. Charakterystyki modułu SAW 205 MHz producenta *SAW Components*: a) transmitancja, b) faza, c) moduł współczynnika odbicia (S_{11}), d) impedancja wejściowa.

5.3. Podstawy teoretyczne budowy generatora SAW

Układ pomiarowy współpracujący z czujnikiem SAW powinien być układem, który pozwala na zmierzenie elektrycznych parametrów czujnika oraz na wykrycie ich zmian spowodowanych obecnością czynnika wykrywanego. Można to osiągnąć, stosując analizatory wektorowe obwodów, które są przeznaczone do pomiarów parametrów rozproszenia czwórników. Przyrządy te dzięki procesowi kalibracji pozwalają na precyzyjne pomiary tłumienia, jak i przesunięcia fazowego z rozdzielczością wystarczającą do wykrywania małych zmian tych wielkości wywołanych w czwórnikach przez efekty związane z adsorpcją wykrywanego gazu lub par. Pewną niedogodnością ich stosowania jest wysoka cena i często duże rozmiary. Prostsza i tańsza, ale równie skuteczną metodą pozwalającą na pomiar zmian przesunięć fazowych i tłumienia występującego w czujniku z SAW jest zbudowanie dedykowanego generatora sinusoidalnego, w którym moduł SAW stanowi element

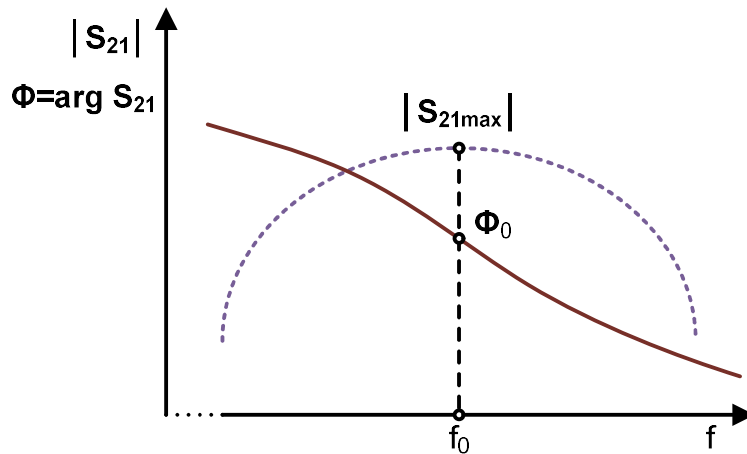
decydujący o częstotliwości oscylacji. Z punktu widzenia teorii obwodów, autor przedstawia szczegółowo, jak taki generator można zrealizować. Proponowany układ [188] jest rozwiązaniem ulepszonym w stosunku do wykorzystywanych obecnie systemów z dwoma generatorami.

Na rysunku rys. 5.7 przedstawiono elektryczny schemat zastępczy akustycznej linii opóźniającej SAW wraz z przetwornikami IDT, którą zamodelowano przy pomocy odcinków elektrycznych linii transmisyjnych o impedancjach Z_A , Z_B , Z_L , Z_X , Z_Y [181]. Sprężenie mechanicznej linii transmisyjnej z sygnałem elektrycznym występującym w przetwornikach IDT jest zamodelowane i przedstawione na rysunku rys. 5.7 w postaci transformatorów o przekładni Tr , natomiast pojemność jednej sekcji przetwornika IDT określona jest jako C . Impedancja Z_0 stanowi zakończenie linii transmisyjnej [181].



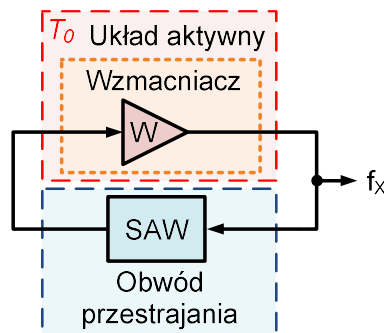
Rys. 5.7. Transmisyjna linia akustyczna wraz z przetwornikami IDT zamodelowana przy pomocy odcinków linii transmisyjnych o impedancjach Z_A , Z_B , Z_L , Z_X , Z_Y [181].

Linia opóźniająca SAW w pobliżu częstotliwości rezonansowej posiada charakterystyki modułu i fazy współczynnika transmisji S_{21} przedstawione na rys. 5.8. Jej charakterystyka amplitudowo fazowa wyróżnia się tym, że na częstotliwości f_0 występuje maksimum współczynnika transmisji $|S_{21(max)}|$ oraz pewne przesunięcie fazowe Φ_0



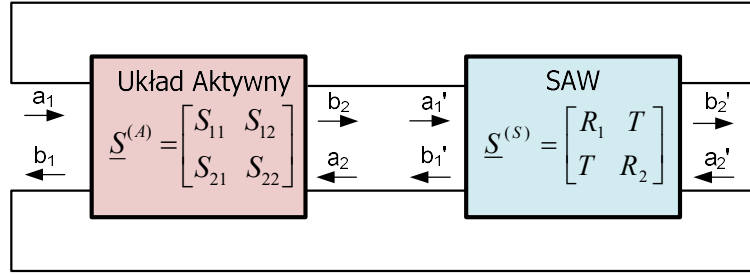
Rys. 5.8. Przykładowa (model idealny) charakterystyka amplitudowo fazowa współczynnika transmisji S_{21} . [182].

Czwórnik będący linią opóźniającą SAW można wykorzystać jako element stabilizujący częstotliwość generatora. Wymaga to włączenia linii SAW w pętlę dodatniego sprzężenia zwrotnego obejmującą wzmacniacz W rys. 5.9. Koniecznością wytworzenia oscylacji w generatorze jest spełnienie tzw. warunków generacji.



Rys. 5.9. Przykładowa struktura generatora, w którym częstotliwość stabilizuje się przy pomocy linii opóźniającej SAW.

Transmisyjna linia akustyczna SAW stanowi dwuwrotnik pracujący w zakresie wielkich częstotliwości, zatem do jej opisu wygodnie jest zastosować falową metodę opisu z wykorzystaniem macierzy rozproszenia. Rozważając układ z rysunku rys. 5.9, można wykorzystać metody obliczeniowe opisane w literaturze [182]. Układ generatora z linią opóźniającą jest połączeniem dwóch dwuwrotników: wzmacniającego układu aktywnego oraz linii opóźniającej SAW stanowiącej bierny liniowy układ sprzężenia zwrotnego rys. 5.10.



Rys. 5.10. Podział obwodu generatora na część aktywną A i liniową S zwaną obwodem przestrajania SAW.

W układzie będą powstawały drgania przy spełnionym warunku generacji:

$$\det[\underline{S}^{(A)} \cdot \underline{S}^{(S)} - \underline{1}] = 0 \quad (5.1)$$

gdzie: macierz $\underline{S}^{(A)}$ jest macierzą rozproszenia układu aktywnego i zawiera współczynniki S_{11} , S_{12} , S_{21} , S_{22} układu aktywnego, a macierz $\underline{S}^{(S)}$ jest macierzą rozproszenia układu sprzężenia i zawiera współczynniki R_1 , T , T , R_2 linii opóźniającej SAW rys. 5.10, gdzie: R_1 – to współczynnik odbicia od wrót wejściowych, R_2 – współczynnik odbicia od wrót wyjściowych, a T – jest współczynnikiem transmisji.

Po przekształceniach transmitancyjny warunek generacji przedstawia wyrażenie:

$$(S_{21} + S_{12}) T + S_{11}R_1 + S_{22}R_2 - \Delta^t \Delta^s = 1 \quad (5.2)$$

gdzie Δ^t i Δ^s są wyznacznikami macierzy rozproszenia układu aktywnego i sprzęgającego.

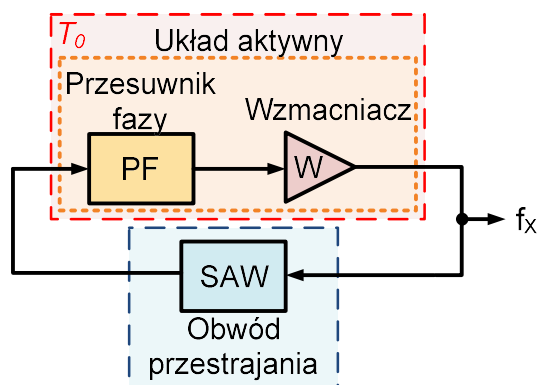
Na podstawie przedstawionego wyrażenia (5.2) można wnioskować, że spełnienie warunków generacji zależy od wszystkich parametrów rozproszenia obu dwuwrotników, a parametry rozproszenia układu aktywnego są funkcją temperatury. Wpływ zmienności temperatury na częstotliwość generacji można ograniczyć poprzez dopasowanie układu aktywnego $S_{11} = S_{22} = 0$ i jego unilateryzację $S_{12} = 0$. Warunek unilaterialności oraz stosunkowo duże tłumienie linii opóźniającej wymuszają konstrukcję wzmacniacza jako układu wielostopniowego. Dopasowanie i unilateryzacja wzmacniacza upraszczają warunek generacji do postaci:

$$S_{21} \cdot T = 1 \quad (5.3)$$

gdzie: moduł S_{21} jest iloczynem wzmocnienia wzmacniacza G_{Amp} i tłumienia przesuwnika fazowego T_S i wynosi:

$$|S_{21}| = G_{Amp} \cdot T_S \quad (5.4)$$

Spełnienie warunku (5.3) na wybranej częstotliwości f_0 wymaga uzyskania w części $\text{Im}(S_{21} \cdot T) = 0$ co przy ściśle określonych przesunięciach fazowych wnoszonych przez wzmacniacz i linię opóźniającą powoduje konieczność zastosowania dodatkowego przesuwnika fazowego rys. 5.11.



Rys. 5.11. Zastosowanie przesuwnika fazowego w strukturze generatora, w którym częstotliwość stabilizuje się przy pomocy linii opóźniającej SAW.

Jeśli wzmacniacz i przesuwnik będą dopasowane, to zespolone równanie (5.3) sprowadza się do dwóch oddzielnych równań nazywanych warunkiem amplitudy (5.5) i warunkiem fazy (5.6), które są spełnione w układzie wytwarzającym drgania:

$$G_{Amp} \cdot T_S \cdot T_{SAW} \geq 1 \quad (5.5)$$

$$\phi_{Amp} + \phi_S + \phi_{SAW} = 2\pi n \quad (5.6)$$

gdzie: G_{Amp} – wzmacnienie części aktywnej składającej się ze wzmacniacza i przesuwnika fazowego, $|T_{SAW}|$ – moduł współczynnika transmisji linii opóźniającej SAW, $|T_S|$ – moduł współczynnika transmisji przesuwnika fazowego, ϕ_{Amp} i ϕ_S – są argumentami współczynnika transmisji wzmacniacza W , i przesuwnika fazy PF (rys. 5.11), ϕ_{SAW} – jest argumentem współczynnika transmisji linii opóźniającej SAW.

Zależność pomiędzy przesunięciem fazowym linii opóźniającej a częstotliwością można w pobliżu częstotliwości oscylacji aproksymować zlinearyzowaną zależnością:

$$\phi_{SAW} = \phi(f_0) + k(f - f_0) \quad (5.7)$$

$$\phi_{SAW} = \phi(f_0) - kf_0 + kf \quad (5.8)$$

przedstawiając $\phi(f_0) - kf_0 = \phi_0$ wyrażenie (5.8) upraszcza się do postaci:

$$\phi_{SAW} = \phi_0 + kf \quad (5.9)$$

gdzie: k opisuje nachylenie charakterystyki fazowej w funkcji częstotliwości, a ϕ_0 jest pewnym kątem.

Korzystając z równania dla warunku fazy (5.6), wartość częstotliwości generacji f dla układu generatora można zapisać:

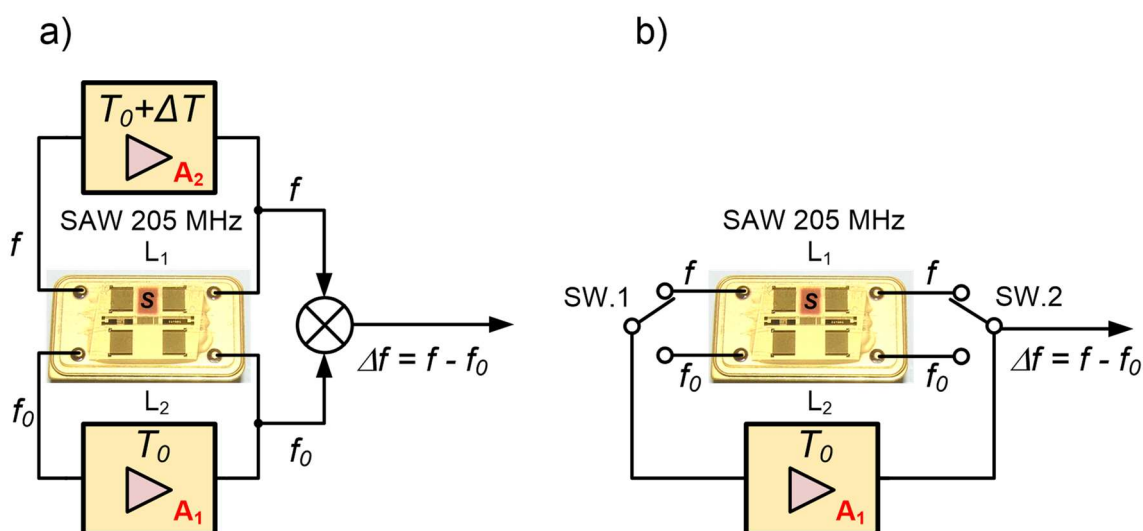
$$f = \frac{2\pi - \Psi - \phi_0}{k} \quad (5.10)$$

gdzie:

$$\Psi = (\phi_{Amp} + \phi_S) \quad (5.11)$$

5.4. Budowa generatora SAW

Większość eksperymentatorów wykorzystujących generatory jako układy pomiarowe współpracujące z czujnikami SAW używa jednocześnie dwóch generatorów, gdzie pierwszy generator współpracuje z czujnikiem (linią L_1), która reaguje na zmiany koncentracji gazu, drugi współpracuje z czujnikiem odniesienia (linią L_2) rys. 5.12 (a). Reakcja układu pomiarowego na wystąpienie czynnika wykrywanego jest obserwowana jako różnica częstotliwości obu generatorów. Sposób ten pozwala na kompensację wpływu temperatury na układy czujników SAW. Metoda ta jest skuteczna w przypadku gdy obie linie SAW są sprzężone termicznie. W tym celu wykorzystuje się często czujniki SAW, w których dwie linie opóźniające wykonane są na wspólnym podłożu, co gwarantuje tę samą wartość ich temperatury. W rozwiązaniu tym milczącym założeniem jest identyczność parametrów elektrycznych układów aktywnych obu generatorów oraz identyczna zmiana termiczna tych parametrów. W praktyce dwa układy generatorów posiadają części aktywne wykonane z odrębnych zestawów elementów, które różnią się parametrami i temperaturą.



Rys. 5.12. a): często stosowana metoda pomiarowa wykorzystująca dwa generatory do wzbudzenia oscylacji odpowiednio w torze referencyjnym i selektywnym, b): rozwiązanie polegające na zastosowaniu pojedynczego generatora z przełączanymi liniami SAW; SW1 i SW2 – schematyczne przedstawienie sekcji przełącznika elektronicznego linii pomiarowych SAW; S – warstwa sensorowa; SAW 205 MHz SAW Components.

Trudno założyć, że dwa układy aktywne będą identycznie reagować na zmianę temperatury, ponieważ pomiędzy tymi układami występuje pewien gradient temperatury. Ze względu na różnice wartości parametrów elektrycznych elementów wchodzących w skład obu generatorów również zmiany napięcia zasilania generatorów będą miały odrębny wpływ na częstotliwość ich pracy. Dzieje się tak gdyż pod wpływem zmian temperatury następują zmiany parametrów elektrycznych układu aktywnego spowodowane zmianą punktu pracy elementów aktywnych. Wywołuje to zmianę ich parametrów rozproszenia. Zmiany te spowodowane są działaniem temperatury na częstotliwość graniczną tranzystorów bezpośrednio przez wpływ na ruchliwość nośników ładunku i pośrednio poprzez zmianę punktu pracy wzmacniacza. Problemy wpływu temperatury na parametry wzmacniaczy opisano już w wielu pracach poświęconych takim zagadnieniom [183] – [187].

Należy również pamiętać, że w przypadku zmian częstotliwości wynikającej z adsorpcji warstwy sensorowej czynnika wykrywanego sensor reaguje również na zmiany temperatury ze względu na temperaturową zależność mechanicznych parametrów podłoża i mechanicznych parametrów warstwy sensorowej.

W wykorzystanym układzie [188] przedstawionym na rysunku rys. 5.12 (b) zmniejszono wpływ zmian temperatury części aktywnej generatorów na częstotliwość ich drgań poprzez zastosowanie wspólnego układu aktywnego dla obu linii sensorów. Dzięki takiemu rozwiązaniu linie opóźniające pracują z tą samą częścią aktywną, która posiada tę samą temperaturę.

Przy tej sposobności wyeliminowano również możliwe oddziaływanie wzajemne linii opóźniających, występujące w przypadku, w którym wykonane są one na wspólnym podłożu i co ma miejsce w układach zbudowanych z dwóch generatorów i pracujących na bliskich sobie częstotliwościach. W odróżnieniu od stosowanych powszechnie układów, w których sygnały z obu torów są dostępne jednocześnie, w tym rozwiązaniu sygnały pomiarowe z obu torów układu dostępne są naprzemiennie.

Wpływ różnicy temperatury występującej pomiędzy dwoma układami aktywnymi na różnicę częstotliwości wyjściowej dwóch generatorów z liniami opóźniającymi SAW można pokazać, stosując uproszczoną analizę temperaturową. W analizie pominięty będzie wpływ różnicy temperatur linii opóźniających SAW. Do analizy termicznej wykorzystana zostanie zależność (5.11), przyjmując, że dla małych zmian temperatury przesunięcie fazowe Ψ układu aktywnego zależy liniowo od temperatury:

$$\Psi = \Psi(T_0) + \psi \Delta T \quad (5.12)$$

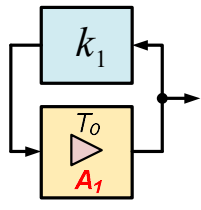
gdzie: Ψ – jest przesunięciem fazowym układu aktywnego w temperaturze T_0 , ψ – jest temperaturowym współczynnikiem przesunięcia fazowego. Zakładając, że układ aktywny A_1 pierwszego generatora ma temperaturę T_0 a układ aktywny A_2 drugiego generatora $T_0 + \Delta T$. W rezultacie przesunięcie fazowe układu aktywnego pierwszego generatora (A_1) wynosi:

$$\Psi' = \Psi'(T_0) \quad (5.13)$$

a przesunięcie fazowe układu aktywnego drugiego generatora (A_2) wynosi:

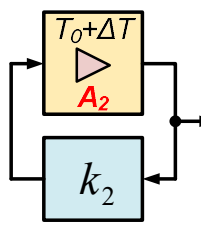
$$\Psi'' = \Psi''(T_0) + \psi'' \Delta T \quad (5.14)$$

Częstotliwość oscylacji pierwszego generatora (A_1), którego układ aktywny ma temperaturę T_0 wynosi:



$$f_1(A_1) = \frac{2\pi n - \Psi'(A_1) - \phi_0}{k_1} \quad (5.15)$$

Częstotliwość oscylacji drugiego generatora (A_2), którego układ aktywny ma temperaturę $T_0 + \Delta T$ wynosi:



$$f_2(A_2) = \frac{2\pi n - \Psi''(A_2) - \phi_0}{k_2} \quad (5.16)$$

Różnica częstotliwości obu generatorów spowodowana przyrostem temperatury drugiego generatora wynosi:

$$\Delta f = f_2 - f_1 = 2\pi n \cdot \frac{k_1 - k_2}{k_1 k_2} + \frac{\Psi' k_2 - \Psi'' k_1}{k_1 k_2} + \frac{\phi_0 k_2 - \phi_0 k_1}{k_1 k_2} \quad (5.17)$$

Przy czym składnik $\Delta f(\Delta T)$ pochodzący od różnicy temperatur ΔT jest określony następująco:

$$\Delta f(\Delta T) = -\frac{\psi'' \Delta T}{k_2} \quad (5.18)$$

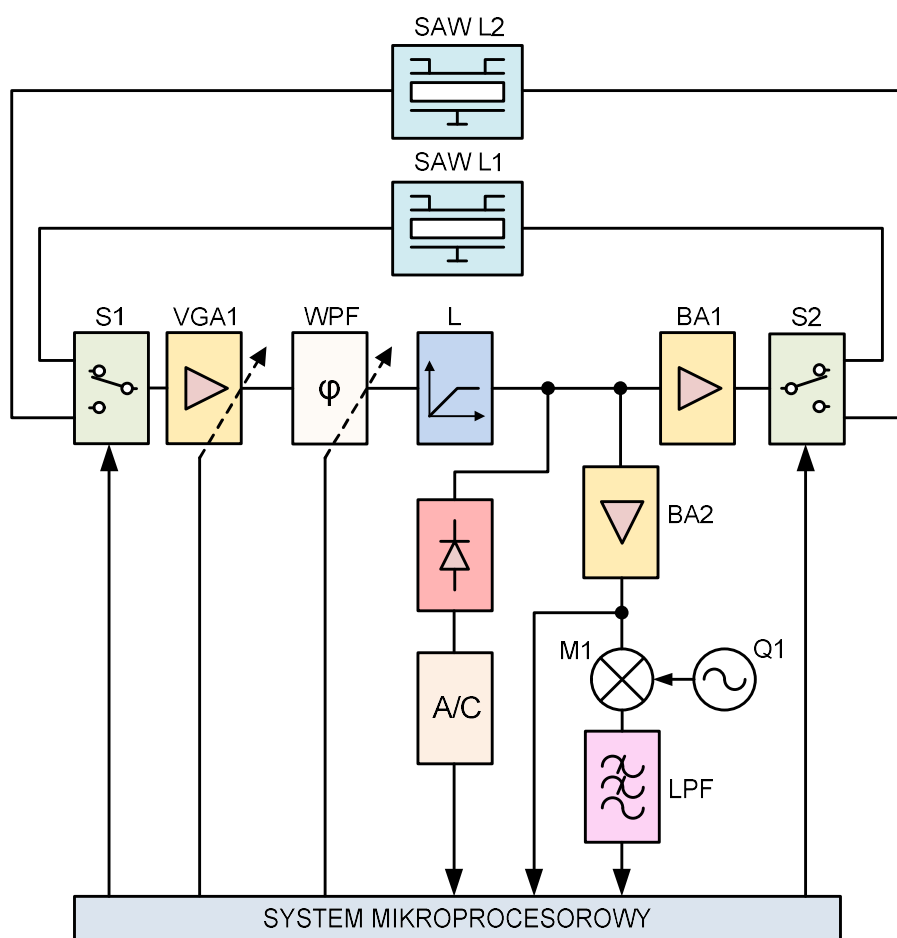
Na podstawie wcześniejszych rozważań można łatwo przeprowadzić analizę układu pomiarowego dla modułu SAW z dwoma liniami opóźniającymi, w którym wykorzystano wspólną część aktywną. W układzie tym przesunięcie wnoszone przez część aktywną jest dla obu linii takie samo co powoduje taką samą zmianę wpływu temperatury (5.19).

$$\Psi' = \Psi'' = \Psi(T_0) + \psi \Delta T \quad (5.19)$$

Podstawiając (5.19) do (5.17), otrzymujemy składnik $\Delta f(\Delta T)$ pochodzący od ogrzania wspólnej części aktywnej obu generatorów o wartość ΔT :

$$\Delta f(\Delta T) = \psi \Delta T \frac{k_2 - k_1}{k_2 k_1} \quad (5.20)$$

Rozwiązanie [188] zostało zrealizowane praktycznie w układzie z przełączanymi liniami SAW L1 i L2 współpracującymi z układem aktywnym, którego schemat blokowy przedstawia rysunek rys. 5.13.



Rys. 5.13. Dedykowany układ generatora AFP SAW 205 MHz z przełączanymi liniami L1 i L2.

Układ zbudowany jest z dwóch przełączników elektronicznych **S1** i **S2**, wzmacniacza **VGA1** o regulowanym wzmocnieniu, wielostanowego przesuwnika fazy **WPF**, ogranicznika amplitudy **L**, detektora szczytowego, przetwornika **A/C**, wzmacniacza **BA1** i **BA2**, bloku przemiany częstotliwości oraz systemu mikroprocesorowego. Przełączniki **S1** i **S2** zostały zbudowane na diodach **PIN** w taki sposób, aby zmiana ich temperatury nie wpływała na symetrię elektryczną tego układu. Osiągnięto to dzięki zachowaniu symetrii mechanicznej

oraz sterowaniu prądem o jednakowej wartości. Przełączniki sterowane są za pomocą systemu mikroprocesorowego.

Wzmacniacz **VGA1** jest układem o wzmacnieniu regulowanym za pomocą systemu mikroprocesorowego i wykorzystywany jest wspólnie z układem detektora w celu ustalenia wartości wzmacnienia spełniającego warunki generacji (warunek amplitudy) dla optymalnej amplitudy sygnału wyjściowego. Nadmierne spełnienie warunku amplitudy powoduje, że w tego typu generatorach amplituda drgań jest duża (napięcie wyjściowe jest duże) a sygnał posiada silne zniekształcenia nieliniowe (sygnał jest mocno odkształcony). Występowanie dużego poziomu harmonicznych w sygnale ma wpływ na częstotliwość poprzez nieliniową poprawkę częstotliwości [189] i uzależnia częstotliwość generowanego sygnału od jego amplitudy.

Istotnym elementem wpływającym na częstotliwość drgań układu jest przesuwnik fazowy. Z zależności (5.10) wynika, że zmiana przesunięcia fazowego wnoszonego przez układ przesuwnika ma taki sam wpływ na częstotliwość jak zmiana przesunięcia fazowego wnoszonego przez linię opóźniającą. Zastosowany w układzie przesuwnik fazy **WPF** powinien mieć tak dobrane przesunięcie fazowe, aby spełnić warunek fazy, który wynika z zależności (5.9) w taki sposób, aby suma przesunięć fazowych układu aktywnego i linii opóźniającej SAW wynosiła $k \cdot 2\pi$. Duża wrażliwość częstotliwości generowanej przez układ na zmianę przesunięcia fazowego wymaga zastosowania przesuwnika cechującego się dużą stabilnością parametrów. Dlatego w opisywanym rozwiązaniu jest to układ wielostanowy zbudowany z przełączanych odcinków linii transmisyjnej. Takie rozwiązanie oraz fakt, że przesuwnik **WPF** jest wspólny dla obu linii opóźniających, powoduje, że obserwowana różnica częstotliwości jest stabilna w funkcji temperatury.

W układzie generatora przełączalnego zastosowany został ogranicznik amplitudy **L**. Rozwiązanie to powoduje, że funkcja ograniczania amplitudy i wzmacniania są w omawianym generatorze odseparowane. Jest to korzystne rozwiązanie, ponieważ bez zastosowania fizycznego dodatkowego ogranicznika amplitudy, ograniczanie amplitudy odbywa się we wzmacniaczu poprzez zmianę punktu pracy elementów aktywnych tego wzmacniacza. Prowadzi to do sytuacji, gdzie w procesie ograniczania amplitudy zmienia się nie tylko wzmacnienie wzmacniacza, ale także w pewnym stopniu przesunięcie fazowe. Zastosowanie poprawnie wykonanego ogranicznika amplitudy pozwala na zbudowanie

układu, w którym powiązanie ograniczania amplitudy i przesunięcia fazowego jest bardzo niewielkie, co ma znaczący wpływ na temperaturową stabilność częstotliwości generatora.

Dwa wzmacniacze buforowe **BA1** i **BA2** służą do odseparowania wyjścia ogranicznika od przełącznika i do odseparowania układu generatora od obciążenia, którym jest częstotłowościomierz lub blok przemiany częstotliwości.

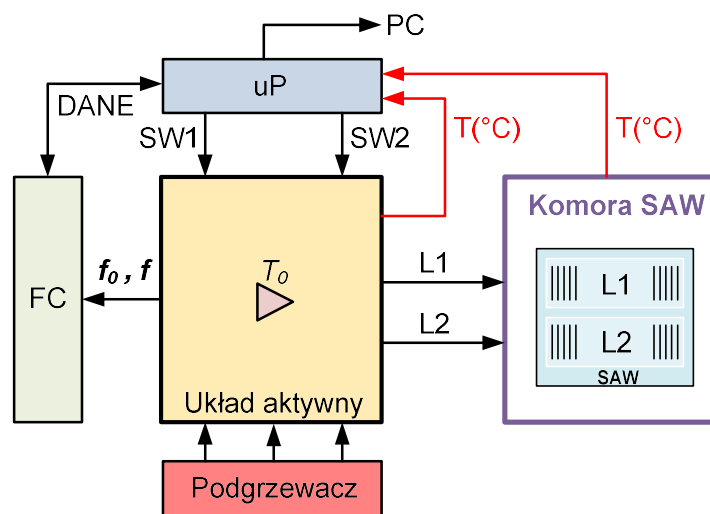
Układ aktywny zastosowany w generatorze powinien spełniać warunki, które zapewniają jego małą wrażliwość na zmiany temperatury. Po pierwsze układ powinien być tak zbudowany, aby temperatura słabo wpływała na jego przesunięcie fazowe. Wpływ ten udaje się zmniejszyć, stosując układy aktywne szerokopasmowe, które posiadają częstotliwość graniczną dużo większą od częstotliwości pracy generatora.

Po drugie układ aktywny powinien być dopasowany tak, aby jego współczynniki odbicia $S_{11} = S_{22} = 0$. W takim przypadku zmiana współczynników odbicia linii opóźniających nie będzie wpływała na częstotliwość generacji.

Po trzecie w układzie powinno występować możliwie dobre szerokopasmowe dopasowanie pomiędzy częścią aktywną a częścią SAW bez stosowania selektywnych elementów dopasowujących LC, ponieważ wąskopasmowe układy dopasowujące LC mają właściwości fazowe zależne od temperatury ze względu na niezerowe wartości temperaturowych współczynników pojemności i indukcyjności.

5.5. Charakterystyka temperaturowa generatora SAW

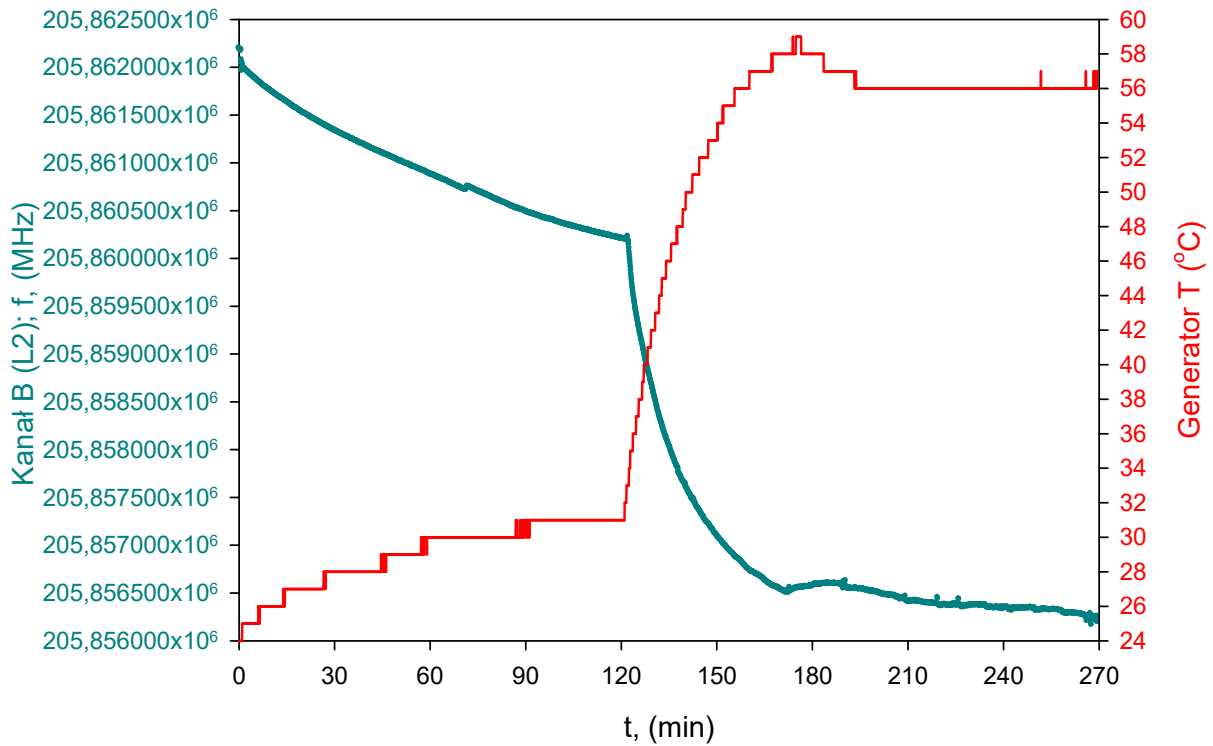
Układ pomiarowy został, przebadany pod kątem wrażliwości na zmiany temperatury części aktywnej. W układzie pomiarowym zostały zastosowane moduły SAW pracujące na częstotliwości ~ 205 MHz, których charakterystyki są przedstawione na rys. 5.6. Pojedyncza linia opóźniająca SAW zachowuje się jak filtr pasmowo przepustowy, w którym faza w pobliżu częstotliwości środkowej zmienia się w sposób zbliżony do liniowego (rys. 5.6 (b)). Linie opóźniające posiadają współczynnik odbicia $M \approx (-12$ dB) (rys. 5.6 (c)) co wskazuje na zadowalające dopasowanie do linii transmisyjnej, niewymagające zastosowania dodatkowych układów dopasowujących.



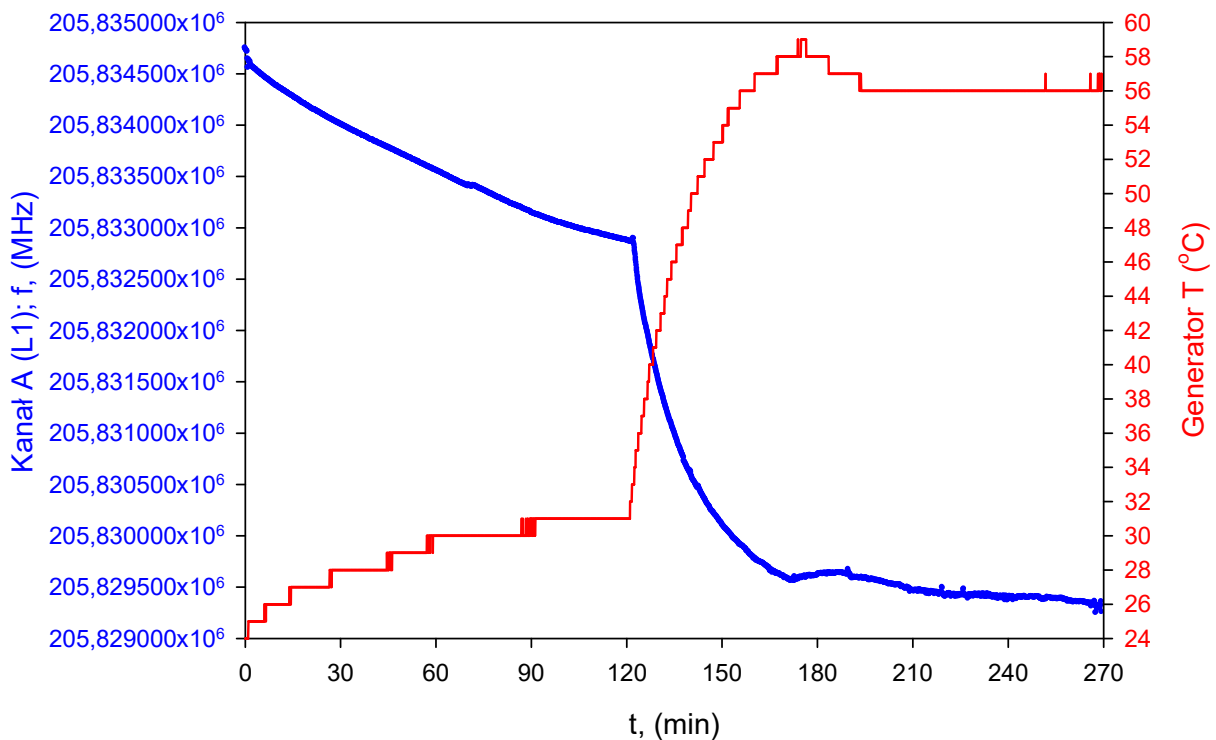
Rys. 5.14. Stanowisko pomiarowe wykorzystane do badań wrażliwości na zmiany temperatury części aktywnej generatora.

Układ został sprawdzony w taki sposób, że w zestawie pomiarowym przedstawionym na rys. 5.14, ogrzewano układ aktywny.

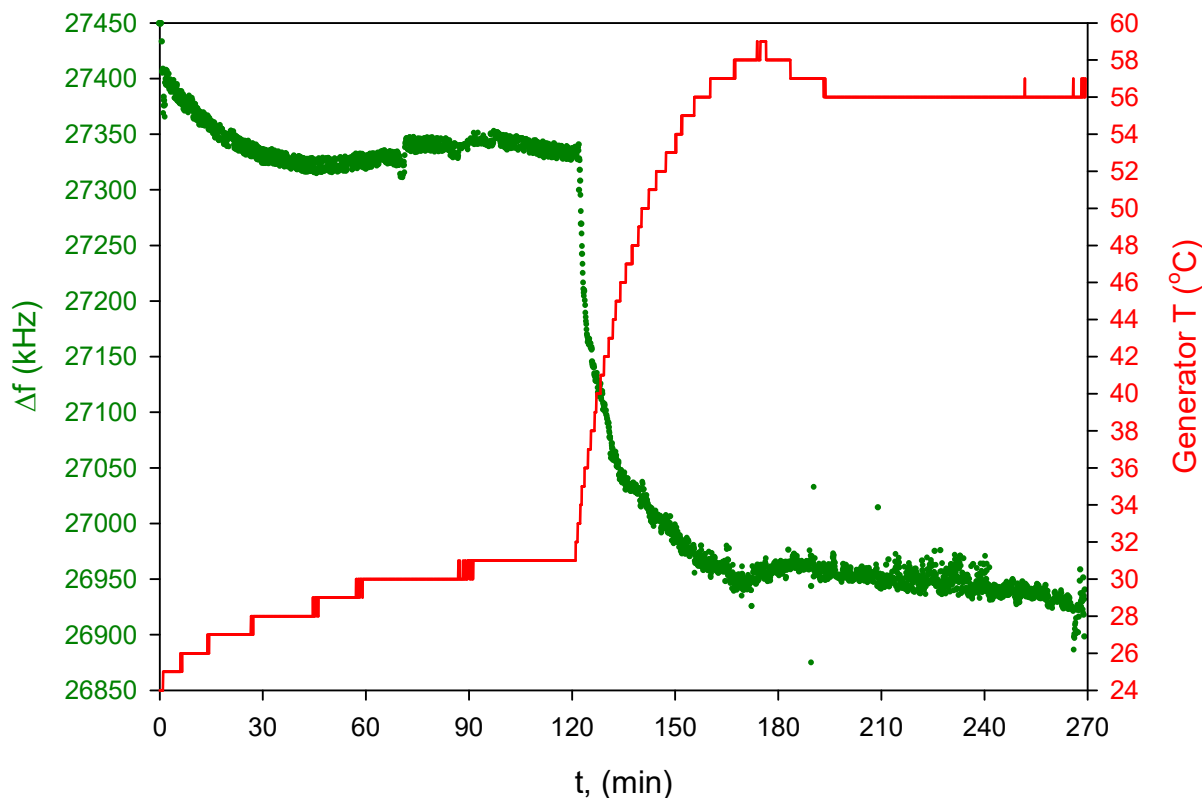
Zgodnie z zależnościami matematycznymi z rozdziału 5.4 w przedstawionym modelu wrażliwość zmiany częstotliwości na zmianę temperatury układu aktywnego jest uzależniona od stałych k (5.17) z linią transmisyjną, a zmiana ta będzie tym mniejsza, im bardziej zbliżone będą do siebie wartości k_1 i k_2 .



Rys. 5.15. Charakterystyka wartości bezwzględnej zmiany częstotliwości spowodowana ogrzaniem układu aktywnego. Odpowiedź akustyczna kanału B (L2) modułu SAW 205 MHz.



Rys. 5.16. Charakterystyka wartości bezwzględnej zmiany częstotliwości spowodowana ogrzaniem układu aktywnego. Odpowiedź akustyczna kanału A (L1) modułu SAW 205 MHz.



Rys. 5.17. Charakterystyka różnicy częstotliwości (Δf) kanałów A (L1) i B (L2) modułu SAW 205 MHz podczas nagrzewania układu aktywnego.

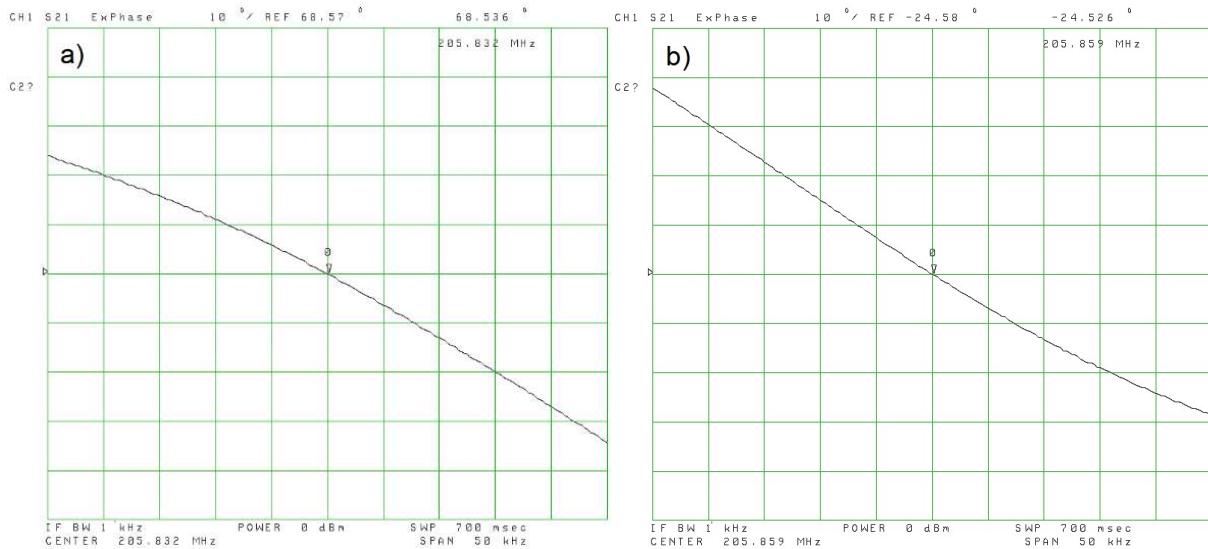
Podgrzanie układu aktywnego umożliwiło sprawdzenie, jak zmienia się częstotliwość w funkcji temperatury układu aktywnego generatora oraz pozwoliło sprawdzić, na ile trafny jest przyjęty uproszczony model opisujący te zmiany.

Efekty grzania układu aktywnego przedstawione są na trzech rysunkach rys. 5.15-17, z czego rys. 5.15 i rys. 5.16 przedstawiają wartości bezwzględne zmiany częstotliwości spowodowane ogrzaniem generatora o 25 °C i wynoszą dla obu kanałów A (L1) i B (L2) ok. 4 kHz, co powoduje przyrost zmiany częstotliwości wynoszący ok. 0,78 ppm / °C. Dla różnicy częstotliwości dwóch generatorów zmiany Δf wynoszą ok. 390 Hz, co odpowiada ok. 0,076 ppm / °C rys. 5.17.

W efekcie zaproponowane rozwiązanie polegające na zastosowaniu wspólnej części aktywnej daje właściwy efekt (układ aktywny wprowadza kompensację). Względna zmiana różnicy częstotliwości proponowanego układu jest mniejsza o ok. 10 razy od względnych zmian częstotliwości oddzielnych dwóch generatorów.

Aby dodatkowo zweryfikować model, zbadano, jak zmienia się charakterystyka fazowa linii opóźniających modułu SAW pod wpływem zmian temperatury. W tym celu określono

wartości k_1 i k_2 , które odczytano na podstawie charakterystyk argumentu współczynnika transmisji modułu SAW zmierzonych jako modelowe dla przyrostu $f = \pm 1$ kHz wokół częstotliwości generacji, w zakresie zmiany tej częstotliwości o 1 kHz rys. 5.18.



Rys. 5.18. Charakterystyki argumentu współczynnika transmisji modułu SAW zmierzone wokół częstotliwości generacji: a) dla kanału A (L1), b) dla kanału B (L2).

Na rys. 5.18 przedstawiono charakterystykę argumentu współczynnika transmisji linii opóźniającej SAW zmierzoną wokół częstotliwości generacji (a) dla kanału A (linia L1), (b) dla kanału B (linia L2). Na przedstawionych zależnościach można zauważyć, że zmiany przesunięcia fazowego są nieliniową zmianą przesunięcia funkcji częstotliwości. W pobliżu częstotliwości rezonansowej w zakresie zmiany częstotliwości o ok. 1 kHz wartości k_1 i k_2 wynoszą:

$$k_1 = \frac{2,449}{2} \cong 1,2^\circ / \text{Hz} \quad (5.21)$$

$$k_2 = \frac{2,886}{2} \cong 1,4^\circ / \text{Hz} \quad (5.22)$$

Wykorzystując wzory (5.17) i (5.19) wyznaczono stosunek zmiany częstotliwości dla generatora pojedynczego w odniesieniu do proponowanego układu.

$$\Delta f_1 = \frac{\frac{1}{k_2}}{\frac{k_2 - k_1}{k_2 \cdot k_1}} = 5,6 \quad (5.23)$$

$$\Delta f_2 = \frac{-\frac{1}{k_1}}{\frac{k_2 - k_1}{k_2 \cdot k_1}} = 7 \quad (5.24)$$

W rezultacie teoretyczna średnia wartość wrażliwości na temperaturę, jaką określono na podstawie przedstawionego uproszczonego modelu, jest sześciokrotnie mniejsza niż uzyskane wartości praktyczne (~ 10 razy mniej) w odniesieniu do wersji z zastosowaniem dwóch odrębnych generatorów. Różnicę wyników teoretycznych i praktycznych można wytłumaczyć nieliniowym przebiegiem charakterystyk fazowych widocznych na rys. 5.18. Przy formowaniu omawianego modelu teoretycznego założono, że przesunięcie fazowe jest liniową funkcją temperatury. W rzeczywistości jak widać na przedstawionym rysunku rys. 5.18, jest to jedynie pewne przybliżenie (gdyż linie te są ledwie zbliżone do funkcji liniowej) a przedstawiony wynik teoretyczny jest efektem tej nieliniowości.

5.6. Podsumowanie

Stosowanie układów generacyjnych w technice sensorowej z wykorzystaniem modułów SAW jest tanim i efektywnym sposobem wykrywania zmian przesunięć fazowych. Autor przedstawił dedykowane do celów sensorowych rozwiązanie generatora SAW opracowane w ramach prac „BK” (*Badania Kierunkowe*), w którym zaprojektowano i wykonano generator SAW 205 MHz z przełączanymi liniami opóźniającymi. Rozwiązanie to wpłynęło na poprawę otrzymanych wyników pomiarowych, a względem rozwiązań obecnie stosowanych jest projektem unikatowym, niespotykanym w literaturze badawczej. Zawarte w tym projekcie rozwiązania techniczne pozwalają na pominięcie szeregu niedogodności występujących w dotychczasowych rozwiązaniach stosowanych obecnie, gdzie dwa układy generatorów posiadają dwie części aktywne wykonane z odrębnych zestawów elementów, które różnią się parametrami i temperaturą oraz dzięki którym pod wpływem zmian temperatury następują zmiany parametrów elektrycznych układu aktywnego spowodowane zmianą punktu pracy elementów aktywnych, co wywołuje zmianę ich parametrów rozproszenia zarówno modułów, jak i przesunięć fazowych. Ponadto zastosowanie pojedynczego przełączanego układu pomiarowego wyeliminowało możliwe wzajemne zakłócanie się linii akustycznych w przypadku równoczesnej pracy obu torów pomiarowych. Opracowany na potrzeby niniejszej pracy autorski generator 205 MHz eliminuje powyższe utrudnienia.

6. Badania eksperymentalne z wykorzystaniem aktywacji dodatkowych

6.1. Wprowadzenie

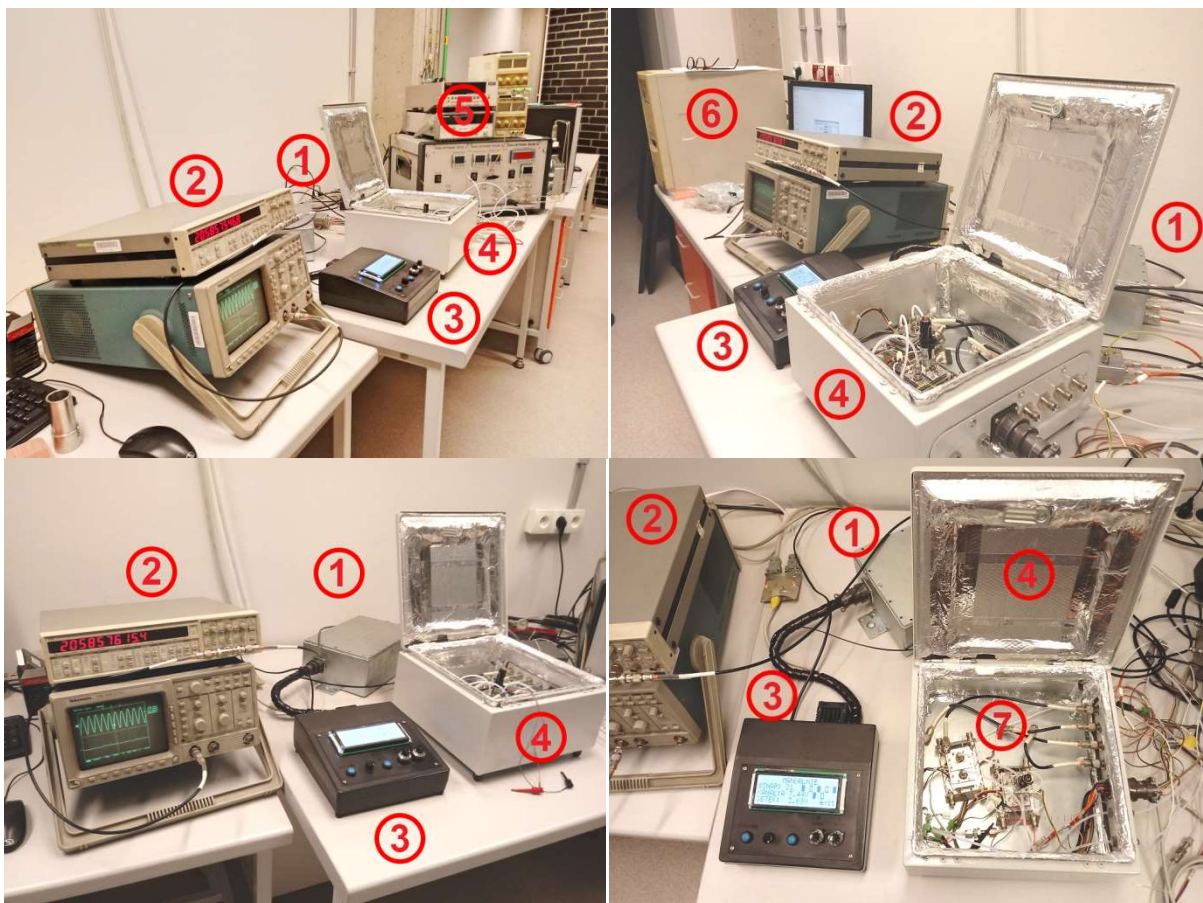
Na podstawie przeprowadzonych analiz literaturowych odnośnie do możliwości zwiększania odpowiedzi struktur sensorowych z AFP, przeprowadzono serię eksperymentów dla dodatkowych aktywacji cienkich warstw sensorowych polimerów fotoprzewodzących typu Poli(3-hexyltiofen)(RR)-P3HT oraz Polisiloxan SilPEG 1.4,- (kopolimer powstały z polimeru P3HT domieszkowanego łańcuchami PEG (rozdział 4.4)) w badaniach nad wykrywaniem DMMP w powietrzu. W badaniach tych zastosowano dodatkowe aktywacje optyczne w postaci oświetlania warstwy światłem białym (żarówka), światłem diod LED o różnych długościach fal oraz światłem diod laserowych LED o różnych długościach fal. Obserwowano odpowiedzi sensorowe utworzonych warstw polimerowych na trzy śladowe stężenia DMMP w powietrzu. Badania zostały przedstawione w następującej kolejności:

- wyniki badań odpowiedzi warstw (RR)-P3HT na stężenia 1,5 ppm, 2 ppm i 3 ppm DMMP w powietrzu, przy zastosowaniu dodatkowej aktywacji optycznej i termicznej światłem białym żarówki dla czterech poziomów napięcia zasilania: 2,3,4 i 5 V (czterech poziomów natężenia światła),
- wyniki badań odpowiedzi warstw (RR)-P3HT i SilPEG 1.4 na stężenia 1,5 ppm, 2 ppm i 3 ppm DMMP w powietrzu, przy zastosowaniu dodatkowej aktywacji optycznej światłem diod LED o różnych długościach fal dla trzech wartości prądu 100 mA, 200 mA i 300 mA (trzech poziomów natężenia),
- wyniki badań odpowiedzi warstw (RR)-P3HT i SilPEG 1.4 na stężenia 1,5 ppm, 2 ppm i 3 ppm DMMP w powietrzu, przy zastosowaniu dodatkowej aktywacji optycznej światłem trzech diod laserowych LED (czerwonym, zielonym i niebieskim) o mocy $\sim 0,5$ mW.
- wyniki badań odpowiedzi warstw (RR)-P3HT i SilPEG 1.4 na stężenia 1,5 ppm, 2 ppm i 3 ppm DMMP w powietrzu, przy zastosowaniu dodatkowej aktywacji optycznej światłem białym żarówki soczewkowej typ E10; 2,5 V; 0,3 A dla trzech wartości prądu 100 mA, 200 mA i 300 mA (trzech poziomów natężenia),

Badania wykonano przy zastosowaniu podwójnej linii opóźniającej 205 MHz wzbudzonej autorskim przełączalnym generatorem sinusoidalnym opisanym w rozdziale 5.

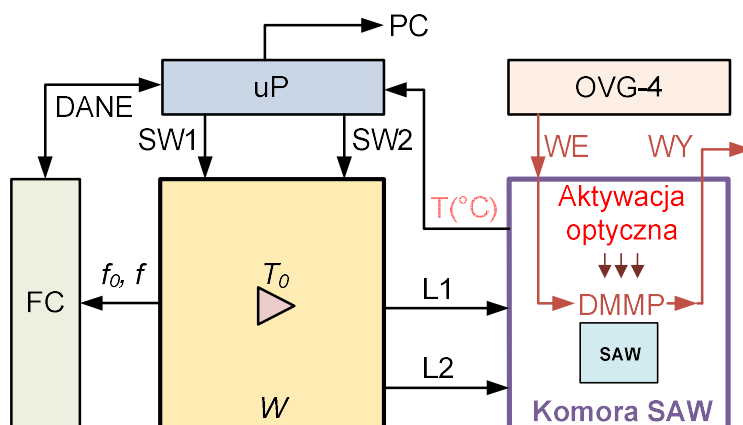
6.2. Stanowisko pomiarowe

Widok stanowiska badawczego przedstawia rysunek rys. 6.1. Stanowisko to zestawiono z autorskiego generatora W z przełączanymi liniami L1 i L2 **(1)** testowanego modułu SAW. Do precyzyjnego pomiaru częstotliwości wzbudzenia każdego z przełączanych kanałów wykorzystano miernik **FC** częstotliwości f firmy Stanford SR620 **(2)** z certyfikowanym wzorcem. Natomiast do generowania mieszaniny gazu w suchym powietrzu syntetycznym o wilgotności względnej $\sim 5\%$, które zastosowano jako gaz nośny dla DMMP, użyto certyfikowanego generatora par OWLSTONE **OVG-4 (5)**. Wilgotność przepływającego powietrza była stabilizowana na poziomie 2% RH i mierzona za pomocą specjalnych funkcji OVG-4. Układ mikrokontrolera **uP (3)** z odpowiednim oprogramowaniem wykorzystano do nadzorowania i zarządzania całym procesem pomiarowym. Sterowanie obejmowało przełączanie kanałów pomiarowych generatora W (Rys.6.1), pobieranie danych z miernika częstotliwości f oraz wartości temperatury $T^{\circ}\text{C}$ modułu SAW umieszczonego w komorze **(7)**. W mikrokontrolerze zrealizowano również obliczanie rezultatu testu oraz transmisję tych wartości do pamięci komputera **PC (6)** z możliwością wizualizacji wyników pomiarowych w czasie rzeczywistym. Komorę **(7)** umieszczono w specjalnie przygotowanym inkubatorze **(4)** umożliwiającym przeprowadzanie eksperymentów w ustalonych warunkach temperaturowych oraz ograniczonych pod względem zakłóceń elektrostatycznych.



Rys. 6.1. Widok stanowiska badawczego testowanego modułu SAW, (1) generator z przełączanymi liniami L1 i L2, (2) miernik częstotliwości firmy Stanford SR620 z certyfikowanym wzorcem, (3) układ sterujący procesem pomiarowym i generatorem, (4) inkubator umożliwiający przeprowadzanie eksperymentów w ustalonych warunkach temperaturowych, (5) certyfikowany generator par OWLSTONE, (6) komputer PC do archiwizacji danych pomiarowych.

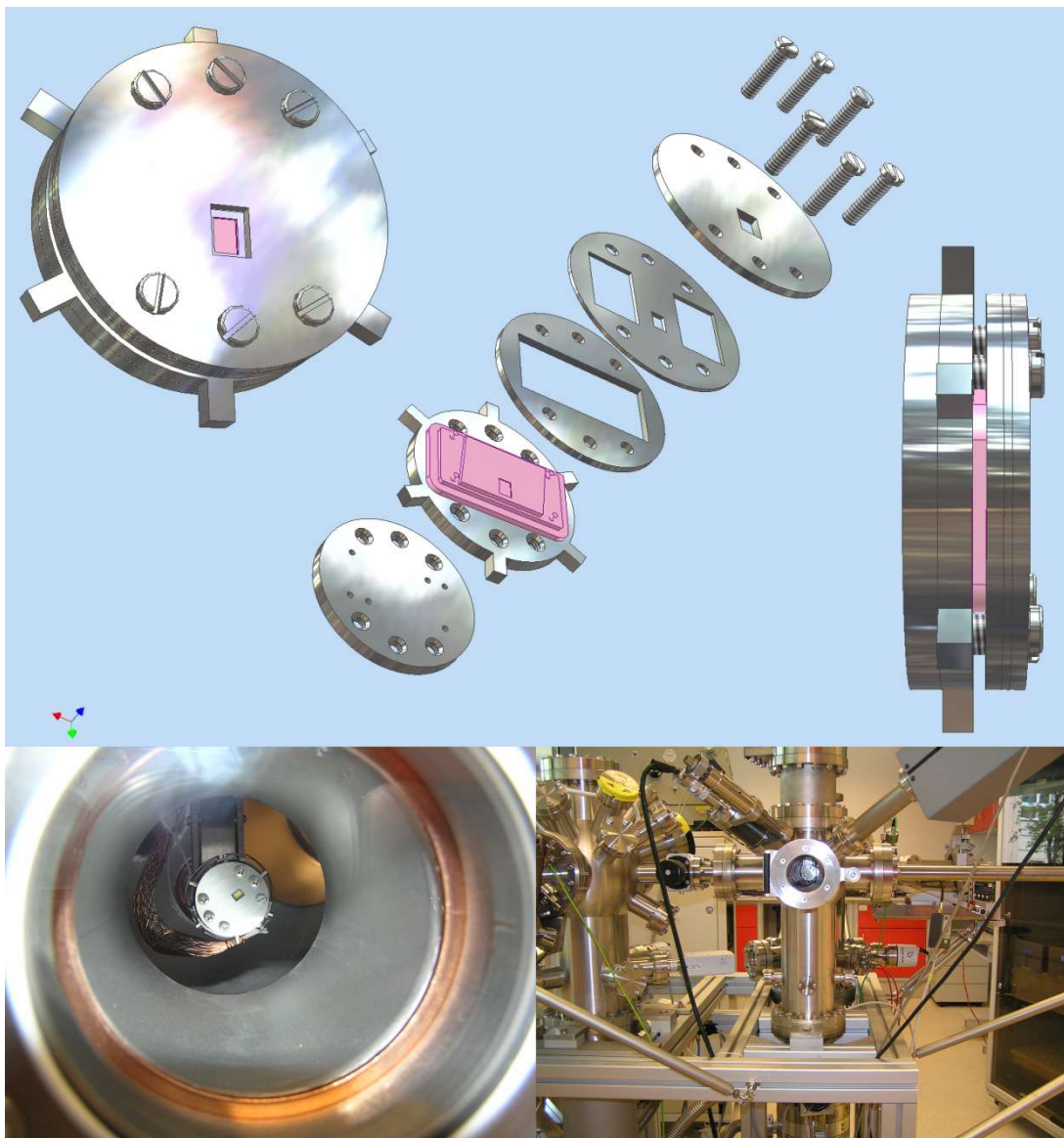
Schemat blokowy stanowiska badawczego oraz sposób połączenia wszystkich urządzeń przedstawiono na rys. 6.2.



Rys. 6.2. Schemat blokowy stanowiska badawczego SAW.

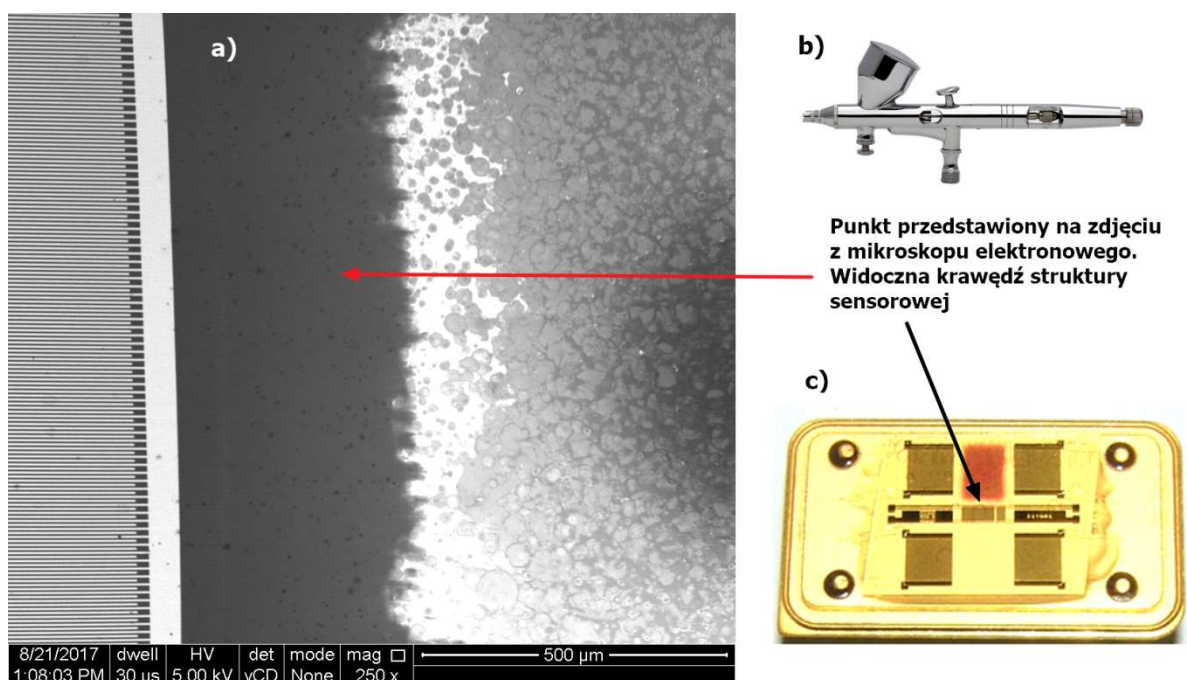
6.3. Technologia nanoszenia cienkich warstw polimerowych

Cienkie warstwy sensorowe polimeru (RR)-P3HT oraz SilPEG 1.4 wytworzono na swobodnej powierzchni jednej z linii opóźniającej kwarcowego modułu AFP (SAW). Do utworzenia cienkiej struktury sensorowej posłużono się odpowiednio opracowaną i przygotowaną maską składającą się z kilku warstw specjalnych przesłon umożliwiających bezpieczne odsłonięcie właściwej powierzchni kryształu przeznaczonej do naniesienia oraz skuteczne zabezpieczenie innych wrażliwych obszarów modułu AFP (SAW) rys. 6.3. W wyniku czego uzyskano wymagane okno o wymiarach 1,5 mm na 2 mm.



Rys. 6.3. Maska składająca się z kilku warstw specjalnych przesłon umożliwiających bezpieczne odsłonięcie właściwej powierzchni kryształu przeznaczonej do naniesienia struktur sensorowych opracowana w programie Autodesk Inventor. Kształt maski odpowiada chwytakowi agregatu do naparowania struktur metodą próżniową (Centrum Nowych Technologii PŚ.)

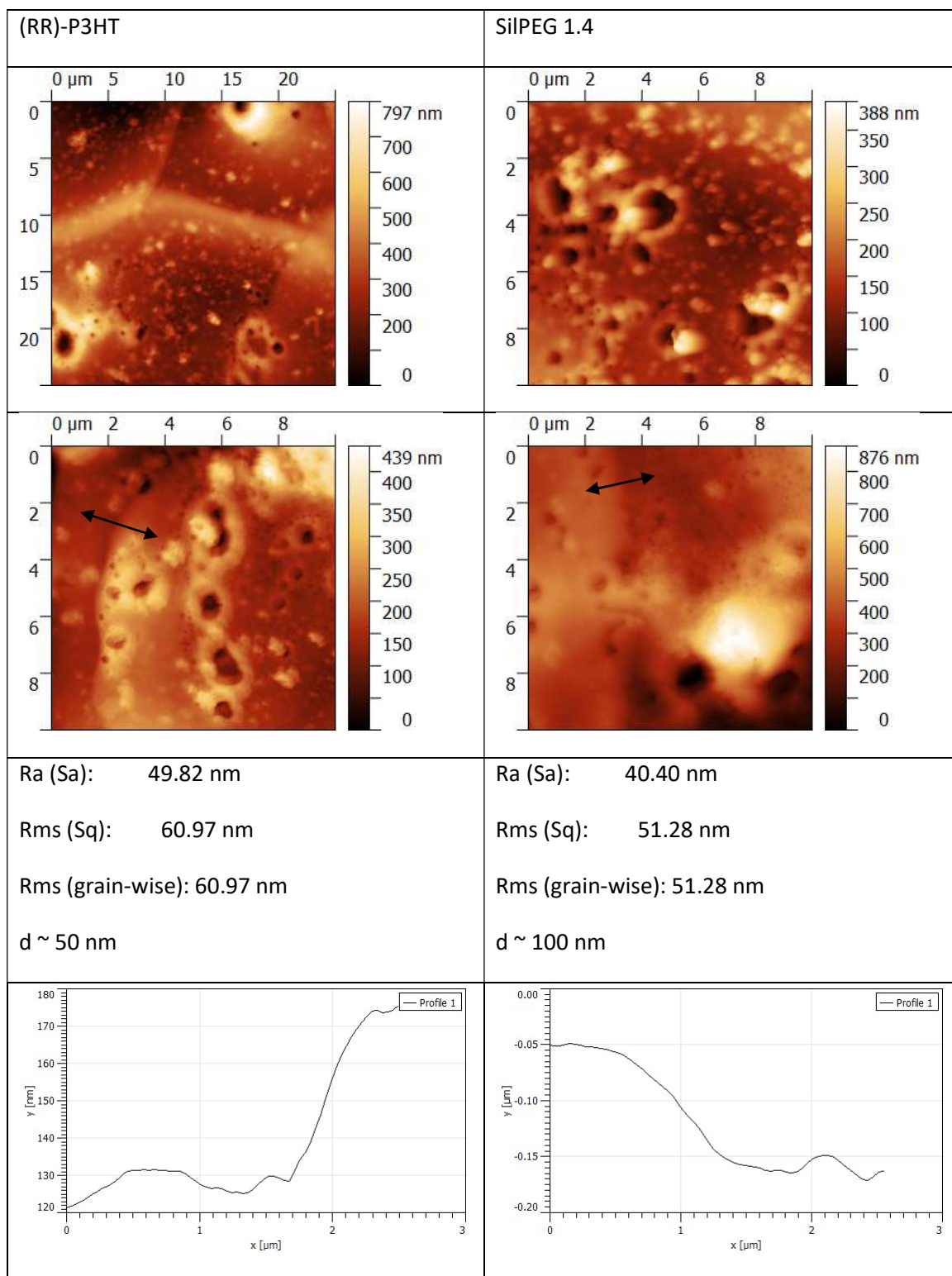
Warstwy polimerowe nanoszono z przygotowanego wcześniej roztworu, rozpuszczając ~ 1 mg polimeru w 1 ml chloroformu metodą rozpylania pistoletowego przy pomocy aerografu rys. 6.4 (b). Dla każdego roztworu polimeru użyto osobnego urządzenia. Warstwy nakładano poprzez odkryte okno metodą rozpylania o grubości dyszy 0,4 mm i przy użyciu sprężonego syntetycznego powietrza o ciśnieniu ~ 15 psi. Odległość dyszy od podłoża w trakcie procesu wynosiła ~ 40 mm, a czas osadzania ~ 3 s. Widok nałożonej struktury sensorowej polimeru (RR)-P3HT oraz jej krawędzi przedstawiono na rys. 6.4 (a) i (c).



Rys. 6.4. (a) Widok krawędzi struktury sensorowej na podłożu kryształu, (b) wykorzystany aerograf, (c) moduł AFP (SAW) z naniesioną strukturą sensorową.

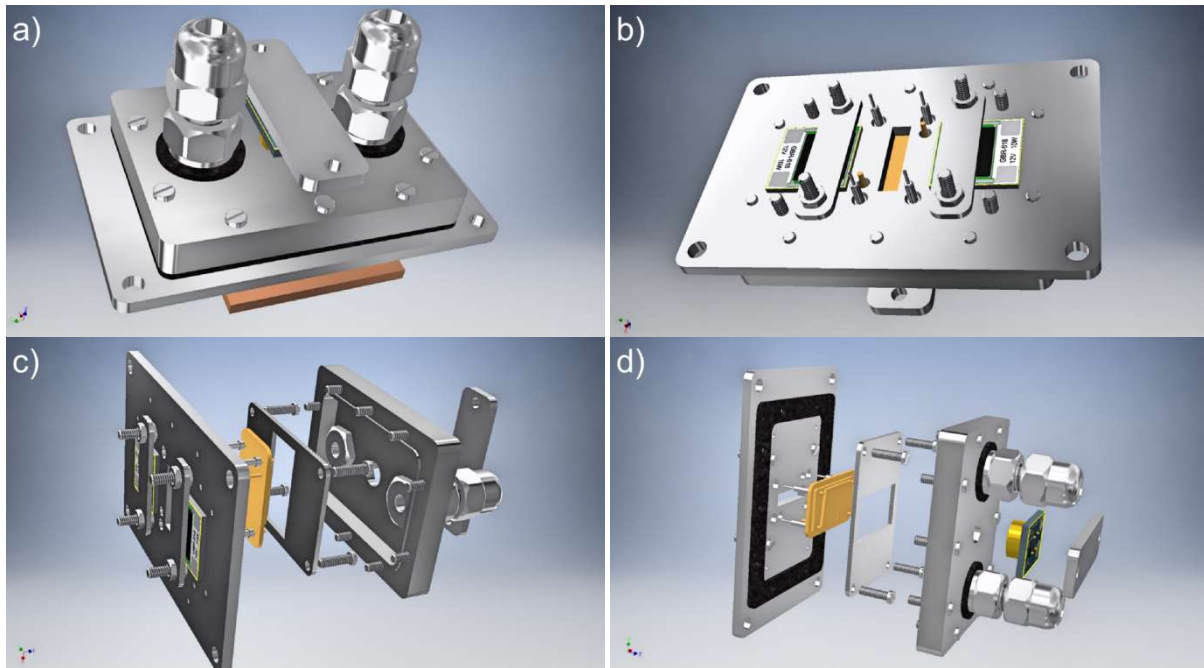
Grubość otrzymanych struktur sensorowych zmierzono za pomocą mikroskopu sił atomowych AFM w Instytucie Fizyki Centrum Naukowo Dydaktycznym PŚ. Tabela 6.1. Z pomiarów odczytano następujące grubości struktur: Dla (RR)-P3HT ~ 50 nm, dla SilPEG 1.4 otrzymana grubość wynosi ~ 100 nm.

Tabela 6.1. Topografia i grubość nałożonej struktury sensorowej polimeru (RR)-P3HT oraz SilPEG 1.4 zmierzonej za pomocą mikroskopu sił atomowych AFM w Instytucie Fizyki – Centrum Naukowo Dydaktyczne PŚ.



6.4. Budowa komory pomiarowej

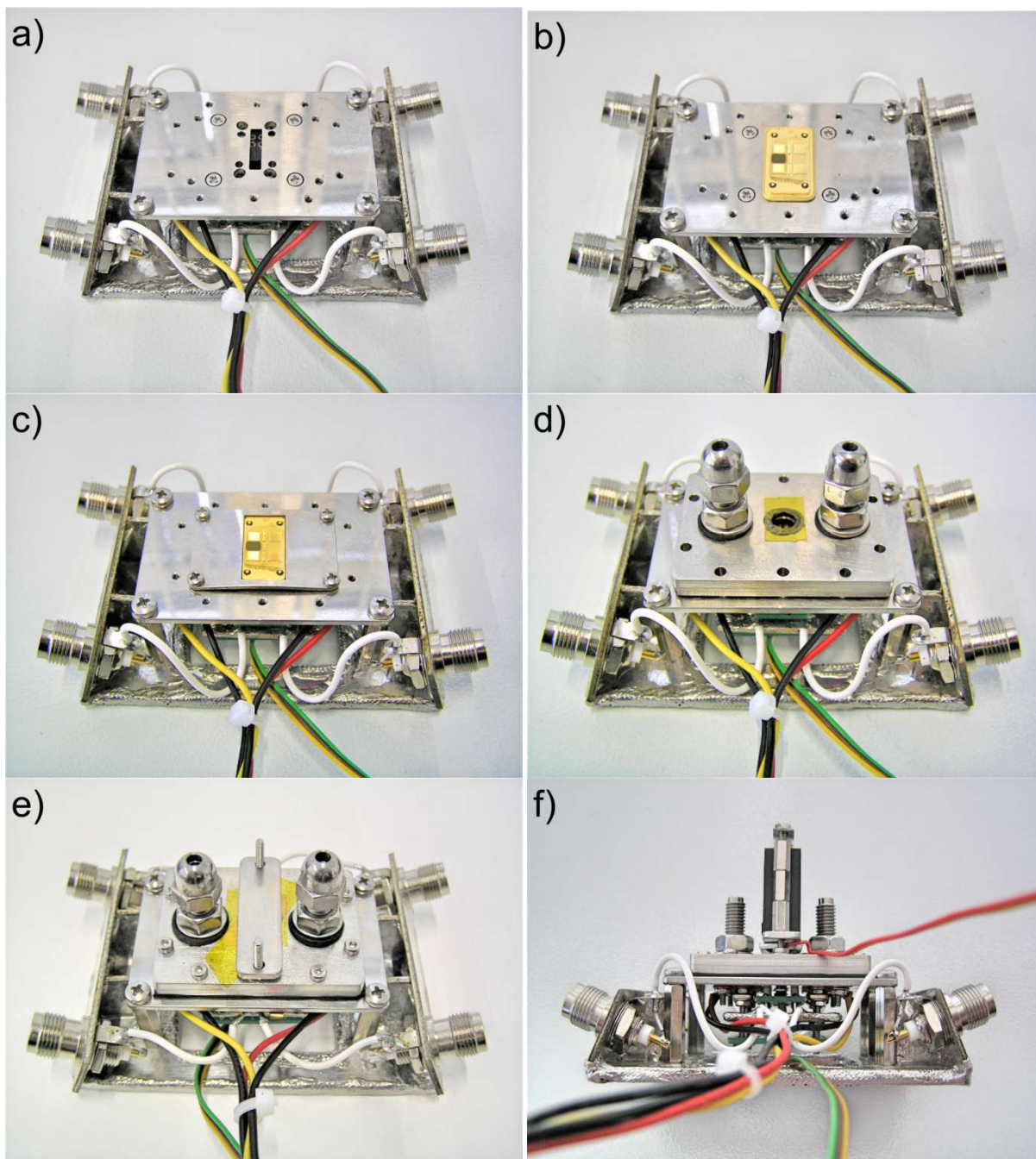
W celu przeprowadzania badań sensorowych przy użyciu cienkich struktur sensorowych AFP (SAW) zaprojektowano i wykonano odpowiednią komorę pomiarową. Na rysunku rys. 6.5 (a, b, c, d) przedstawiono zdjęcia koncepcyjne zaprojektowanego modułu zwanego dalej rdzeniem pomiarowym, stanowiącego główną część zespołu komory pomiarowej. Do realizacji projektu zastosowano oprogramowanie firmy Autodesk Inventor.



Rys. 6.5. (a), (b) koncepcyjne przedstawienie projektu rdzenia pomiarowego zaprojektowanego w Autodesk Inventor, (c), (d) widok rozwinięty zespołu części w dowolnych rzutach.

Podjęte rozwiązanie projektowe umożliwiło i ułatwiło wykonanie kilku takich samych komór pomiarowych w sposób powtarzalny. Rdzeń pomiarowy wykonano ze stali chromoniklowej z blach o różnych grubościach, stosując technologię wycinania laserowego w Instytucie Techniki i Aparatury Medycznej ITAM Zabrze. Pozostałe prace (frezowanie, wiercenie, gwintowanie, drażnienie zacisków dla przewodów PVC-P itp.) zostały zrealizowane przez autora we własnym zakresie. Rzeczywiste zdjęcia komory z rdzeniem pomiarowym przedstawiono na rysunkach: rys. 6.6 (a) do rys. 6.6 (f) ukazując poszczególne fazy montażu rdzenia pomiarowego wraz z modułem AFP (SAW). Rysunek rys. 6.6 (a) przedstawia widok stołu rdzenia pomiarowego z otworami dla modułu AFP (SAW) umożliwiającymi podłączenie do niego od spodu przewodów W.CZ. Rysunek rys. 6.6 (b) prezentuje założony na stół rdzenia pomiarowego moduł AFP (SAW) z naniesioną strukturą sensorową. Na rysunku rys. 6.6 (c) pokazano sposób centrowania i mocowania modułu AFP (SAW) do stołu rdzenia pomiarowego za pomocą odpowiedniego docisku. Rysunek rys. 6.6 (d) przedstawia

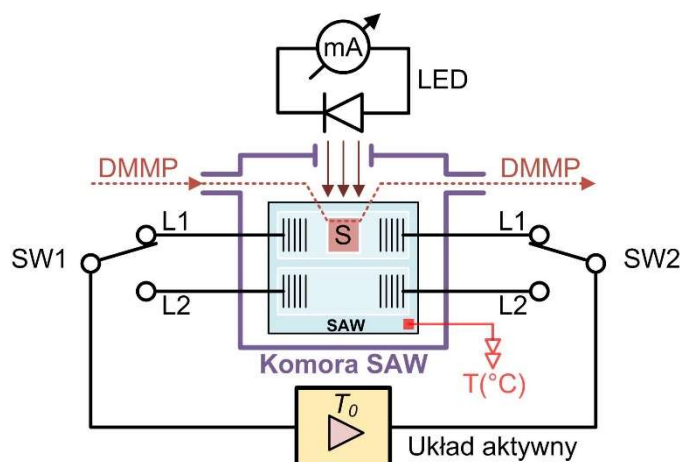
nałożoną pokrywę rdzenia pomiarowego oraz zamontowane drażone zaciski przewodów PVC-P. Zaciski przewodów PVC-P zostały wymyślone i wdrożone do projektu przez autora. W środkowej części pokrywy można zaobserwować przygotowane uszczelnione okno przeznaczone do montażu aktywatorów optycznych. Rysunek rys. 6.6 (e) przedstawia zastosowany docisk przeznaczony dla aktywatorów ledowych oraz przykręcone szczelnie wieko rdzenia pomiarowego komory. Powstała przestrzeń nad modulem AFP (SAW) wewnątrz rdzenia wynosi ok. 3 ml pojemności dla mieszanin gazowych (np. DMMP), odległość przezroczystej kopułki emitera światła diody LED nad strukturą sensorową SAW wynosi 2 mm. Rysunek rys. 6.6 (f) przedstawia rzut boczny, prezentując zespolenie rdzenia pomiarowego wraz ze specjalnie zaprojektowanym wspornikiem złącz TNC sygnałów pomiarowych AFP (SAW). W spodniej części do rdzenia zostały zamontowane symetrycznie dwie grzałki GBR-618, 12 V, 10 W firmy TELPOD – rys. 6.6 (b) oraz czujnik temperatury typu DS1820, który w specjalnym wykonaniu przytwierdzono do modułu SAW. Na omawianym zdjęciu pokazano zamontowany aktywator LED wraz z radiatorem, umieszczony pomiędzy zaciskami przewodów PVC-P. W dodatku B zamieszczono inne rozwiązania autora dotyczące komór pomiarowych dla użytych modułów AFP (SAW), przykładowo rozszerzone do 2 modułów SAW w jednym rdzeniu pomiarowym oraz wersję rdzenia pomiarowego zawierającą 5 modułów AFP (SAW). Rozwiązania te pozwolą na dalsze eksperymenty z zastosowaniem modułów AFP (SAW) oraz nowych pomysłów badawczych w przyszłości.



Rys. 6.6. Zdjęcia rzeczywistej komory pomiarowej AFP (SAW) stosowanej w eksperymentach przedstawiają: (a) widok stołu rdzenia pomiarowego z otworami dla modułu AFP (SAW), (b) założony na stół rdzenia pomiarowego moduł AFP (SAW) z naniesioną strukturą sensorową, (c) sposób centrowania i mocowania modułu AFP (SAW) do stołu rdzenia pomiarowego za pomocą odpowiedniego docisku, (d) nałożona pokrywa rdzenia pomiarowego oraz zamontowane drążone zaciski przewodów PVC-P, (e) zamontowany docisk przeznaczony dla aktywatorów ledowych, oraz przykręcone szczelnie wieko rdzenia pomiarowego komory, (f) rzut boczny prezentujący zespolenie rdzenia pomiarowego wraz ze specjalnie zaprojektowanym wspornikiem złącz TNC sygnałów pomiarowych AFP (SAW).

Schemat komory pomiarowej i podłączenia układu pomiarowego przedstawiono na rysunku rys. 6.7, gdzie schematycznie przedstawiono ruch mieszaniny DMMP, moment aktywacji

optycznej struktury sensorowej **S** za pomocą odpowiedniego układu oraz prace przełączników **S1** i **S2** linii pomiarowych **L1** i **L2**.

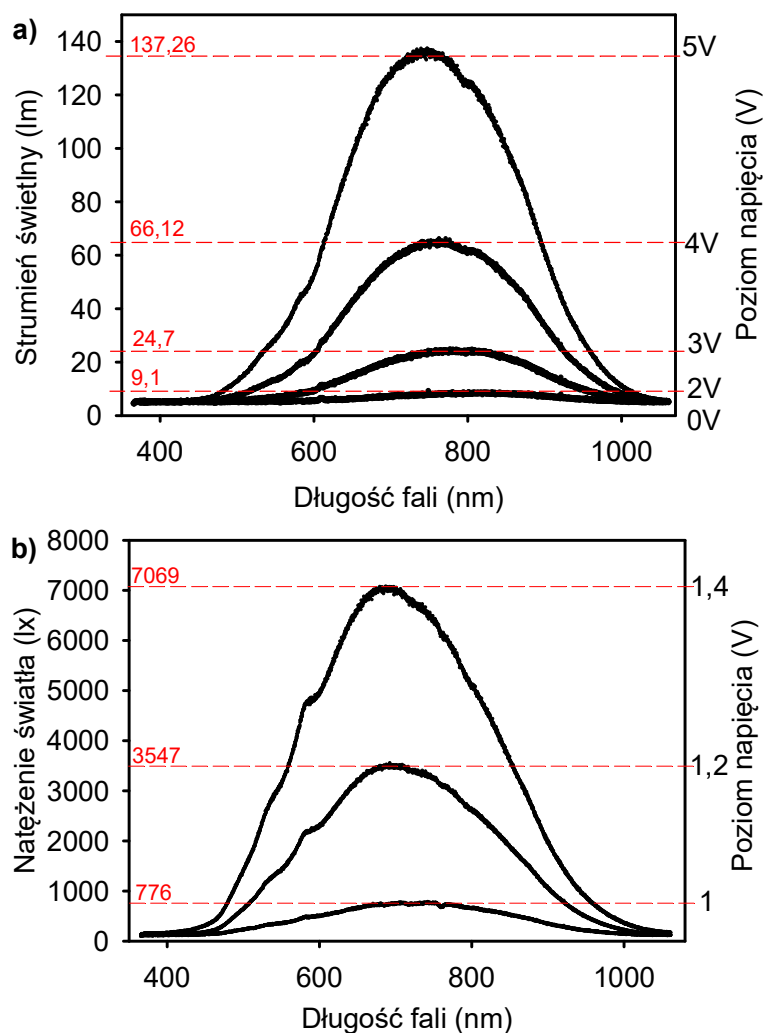


Rys. 6.7. Schemat działania komory pomiarowej podłączonej do układu generatora.

6.5. Charakterystyki stosowanych aktywatorów optycznych

W eksperymentach, w celach aktywacji wybranych struktur polimerowych zastosowano kilka źródeł światła takich jak: światło białe żarówki typu GY6.35 o napięciu znamionowym 6 V i mocy 12,5 W, diod LED o różnych długościach fal świetlnych o mocy 1 W firmy *ProLight Opto*, diod laserowych LED o trzech długościach fal świetlnych o mocy ~ 0,5 mW oraz światło białe żarówki soczewkowej typu E10 2,5 V; 0,3 A. Natężenie światła poszczególnych diod LED i żarówki soczewkowej dla trzech wartości prądu zasilania zmierzono kompaktowym miernikiem DT3808 przeznaczonym do precyzyjnych pomiarów natężenia oświetlenia. Zmierzone wartości natężenia oświetlenia w luksach (lx) zamieszczono w tabelach od nr 6.6 do nr 6.14 w podrozdziale 6.6 „Wyniki badań własnych”. Wszystkie charakterystyki widmowe zmierzono z wykorzystaniem spektrometru *USB4000* firmy *Ocean Optics*.

Rysunki rys. 6.8 (a) i (b) przedstawiają zmierzone charakterystyki widmowe żarówki GY6.35 i E10 dla kilku poziomów napięcia zasilania.

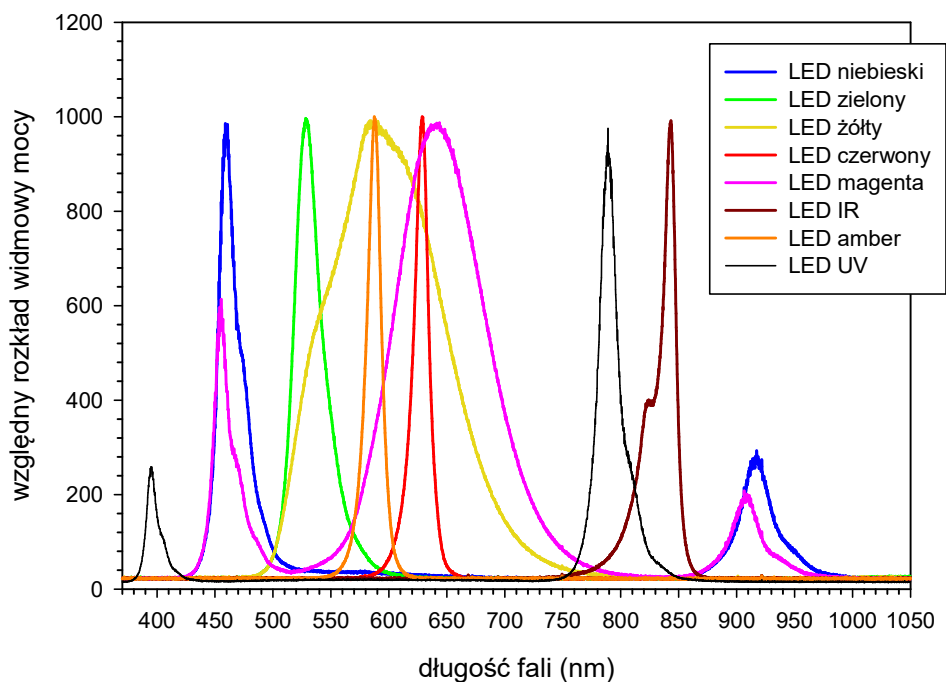


Rys. 6.8. Charakterystyki widmowe zastosowanego źródła światła białego (a) żarówki typu GY6.35 dla czterech poziomów napięcia zasilania 2,3,4 i 5 V, (b) żarówki soczewkowej typu E10 dla trzech poziomów napięcia zasilania 1; 1,2; 1,4 V.

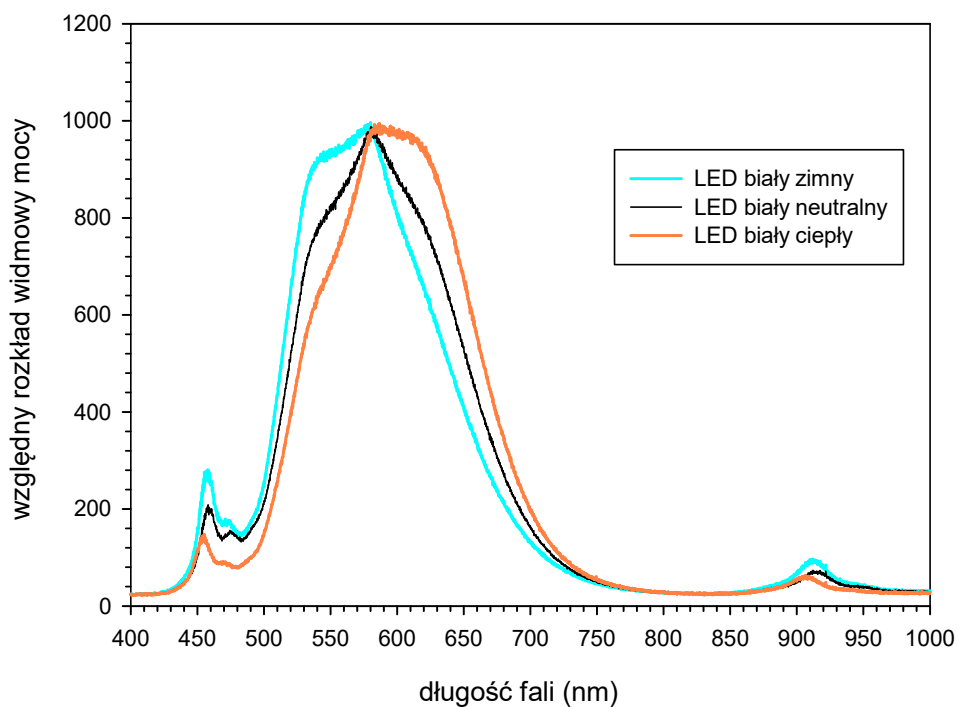
Na charakterystykach zaznaczono zmierzone wartości strumienia świetlnego żarówki GY6.35 i natężenia światła żarówki soczewkowej E10 oraz odpowiadające im poziomy napięcia zasilania zastosowane w eksperymencie do aktywacji optyczno-termicznej struktur sensorowych z (RR)–P3HT i SilPEG 1.4.

Na rysunku rys. 6.9 przedstawiono zmierzone charakterystyki diod LED, jakie zastosowano do aktywacji optycznej struktur sensorowych polimerów (RR)–P3HT i SilPEG 1.4. Jest to względny rozkład mocy podany przez producenta odniesiony do długości fali danej diody.

Na rysunku rys. 6.10 przedstawiono charakterystyki 3 diod LED o długości fali światła białego określanego jako biały zimny, biały ciepły i biały neutralny.














Rys. 6.9. Rzeczywiste zmierzone charakterystyki diod LED w zakresie długości fali 420 – 1000 nm



Rys. 6.10. Rzeczywiste zmierzone charakterystyki diod LED światła białego w zakresie długości fali 420 – 950 nm.

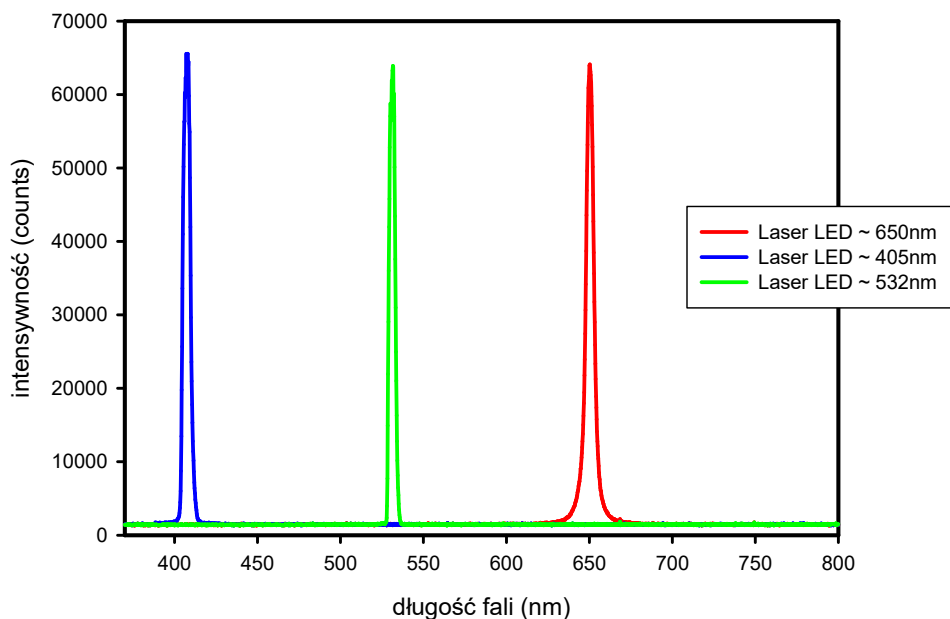
W tabeli 6.2 zamieszczono odczytane szacunkowe wartości długości fali dla poszczególnych kolorów.

Tabela 6.2 Szacunkowe wartości długości fal diod LED odczytane z rys. 6.9 i rys. 6.10 oraz odpowiadające im w badaniach zmierzone poziomy natężenia światła w luksach. Kolejność umieszczonych kolorów odpowiada rozmieszczeniu w legendzie przywołanych rysunków.

Kolor diody LED											
~ długość fali (nm)	460	530	585	630	640	850	590	395	560	580	600

W eksperymentach wykorzystano światła diod LED zestawionych w tabeli 6.2. W czasie przeprowadzania badań zauważono, że długości fal świetlnych w zakresie ok. 850 nm (dioda IR) nie wykazują istotnej aktywacji badanych struktur polimerowych. Natomiast długości fal odnoszące się do diody LED UV bardzo silnie aktywują polimerowe struktury sensorowe, skutkiem czego jest szybka degradacja warstw osadzanych na modułach SAW, co uniemożliwia poprawne przeprowadzanie eksperymentów. Efekt degradacji skutkuje w tym przypadku całkowitym usunięciem warstwy z modułu SAW uniemożliwiając tym samym ukończenie eksperymentu trwającego 210 minut dla każdej z diod LED. Możliwe mechanizmy takiej degradacji warstw omówiono w rozdziale 4.4.2. W przypadku diod LED o długości fal 560 – 580 – 600 nm określanych jako biały zimny, biały neutralny i biały ciepły, w eksperymentach aktywacji wykorzystano diodę o nazwie biały neutralny (580 nm), która w swym szerokim zakresie widmowym obejmuje długości fal dwóch skrajnych diod rys. 6.10.

Na rysunku rys. 6.11 przedstawiono charakterystyki trzech powszechnie dostępnych diod laserowych LED w zakresie długości fali 405 nm, 532 nm i 750 nm.



Rys. 6.11. Rzeczywiste zmierzone charakterystyki laserowych diod LED w zakresie długości fali 405 nm, 532 nm i 650 nm.

6.6. Wyniki badań własnych

Badania detekcyjnych aktywacji optycznych cienkich warstw struktur polimerowych wytworzonych na modułach SAW realizowano w temperaturze pokojowej ($\sim 23,2^{\circ}\text{C}$). Czasy odpowiedzi i regeneracji zostały zwyczajowo oszacowane na podstawie 90% wartości stanów ustalonych odpowiednio wzrostu i zmniejszenia sygnału Δf . Natomiast stężenie par DMMP ustalano według następującego wzoru:

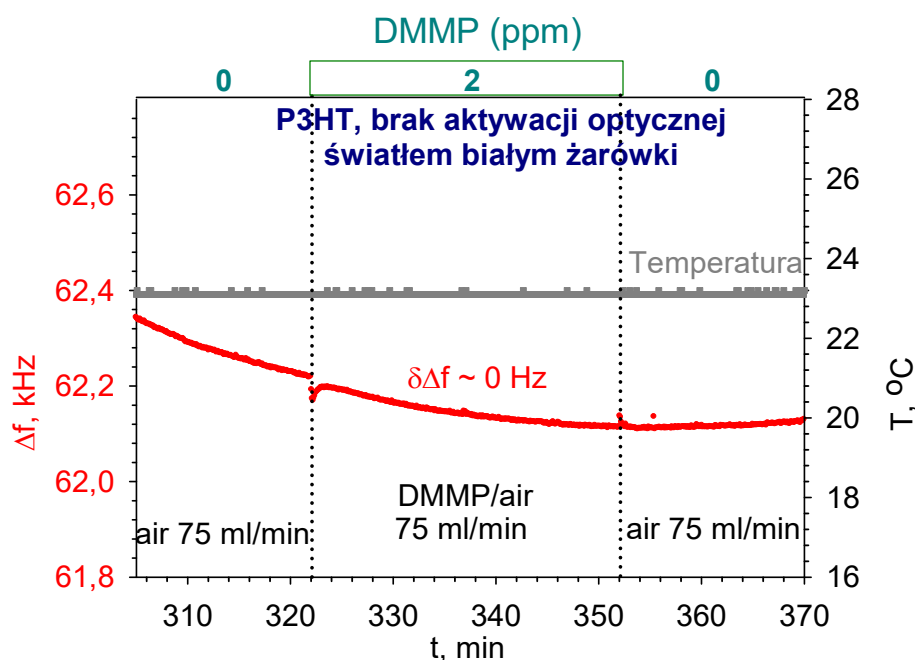
$$c = \frac{22,4q_D}{MQ} \quad (6.1)$$

gdzie c oznacza stężenie DMMP (ppm), q_D – certyfikowana szybkość przenikania (747 ng / min) ampule z DMMP, masa molowa M – dla DMMP ($M = 124,08$ g / mol), a Q oznacza szybkość przepływu (ml/min). Natężenie przepływu powietrza w cyklach dozowania i regeneracji było stałe ($Q = 75$ ml/min).

6.6.1. Aktywacja optyczno-termiczna

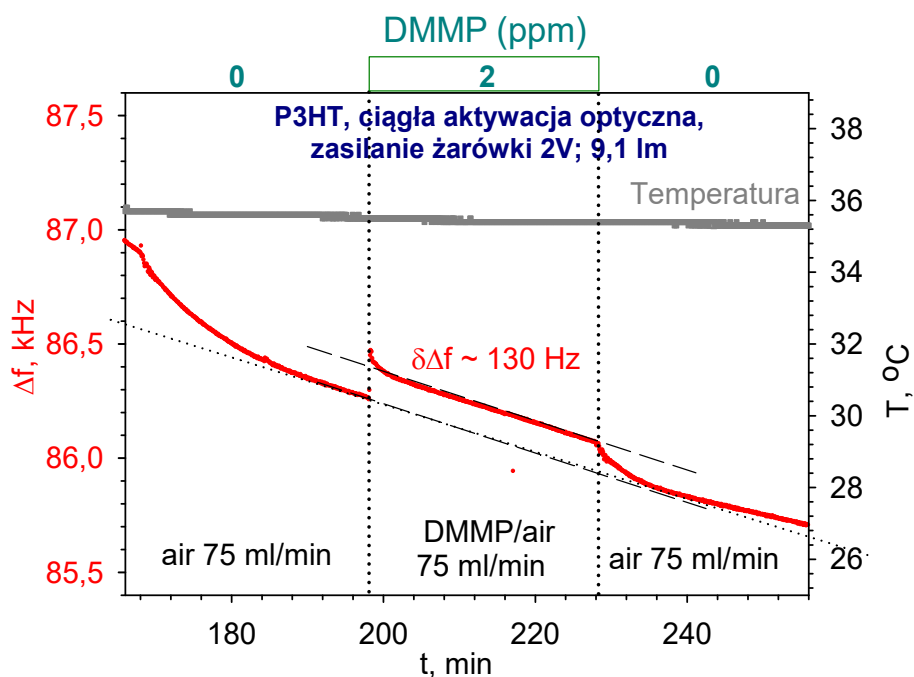
W eksperymencie dotyczącym zastosowania żarówki jako aktywatora (optyczno-termicznego) pomiary realizowano od temperatury pokojowej ($\sim 23,2^{\circ}\text{C}$ – bez oświetlenia (0 V)) do $\sim 73,9$ °C dla pięciu poziomów napięcia zasilania źródła światła 2 – 6 V (rys. 6.8 (a)) oraz jednakowych koncentracji DMMP 2 ppm w powietrzu. Źródło światła

w przeprowadzonym eksperymencie miało podwójną rolę – jako aktywacja optyczna struktury sensorowej oraz równoczesnego podwyższania jej temperatury (aktywacja termiczna). Na rysunku rys. 6.12 przedstawiono wynik eksperymentu przepływu mieszaniny 2 ppm DMMP w temperaturze $\sim 23,2$ °C bez aktywacji optycznej warstwy źródłem światła żarówki. Podczas tego badania nie zarejestrowano mierzalnej odpowiedzi czujnika na koncentrację DMMP.

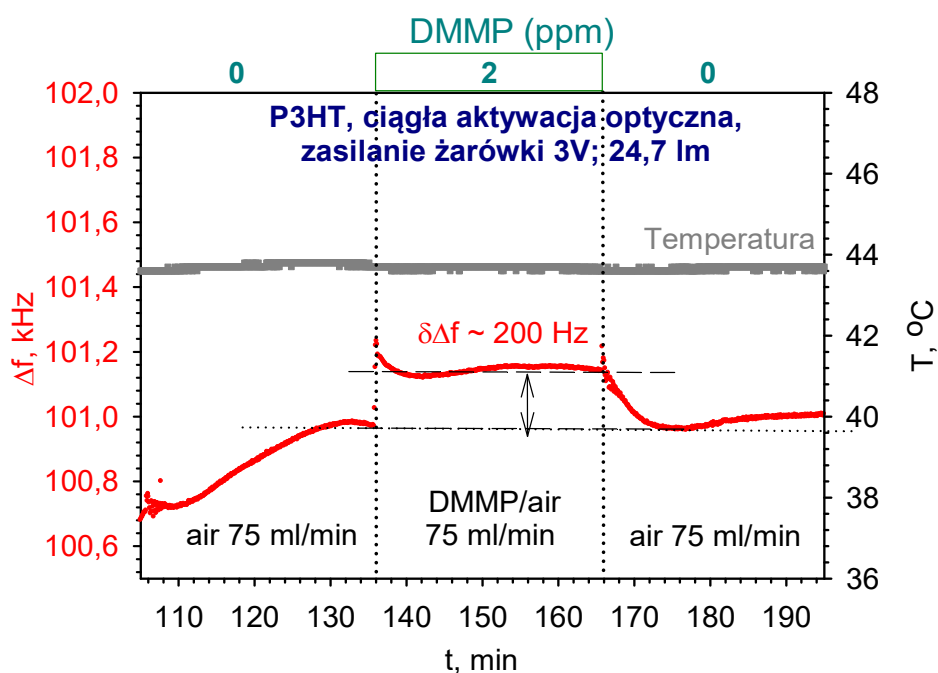


Rys. 6.12. Brak odpowiedzi akustycznej struktury sensorowej polimeru (RR)-P3HT na koncentrację 2 ppm DMMP w temp. $\sim 23,2$ °C - brak aktywacji tej struktury za pomocą źródła światła białego [190].

Na rysunku rys. 6.13 przedstawiono wynik oddziaływania tej samej warstwy polimeru w temperaturze podwyższonej do $\sim 35,5$ °C w rezultacie oświetlenia źródłem światła białego żarówki o napięciu 2 V oraz dla tego samego stężenia 2 ppm DMMP w powietrzu. Stwierdzono zwiększenie częstotliwości różnicowej na poziomie ok. 130 Hz z bardzo krótkim czasem odpowiedzi ~ 10 s oraz czasem regeneracji warstwy polimeru wynoszącym ok. 7 min. Widoczny długoczasowy dryf częstotliwości jest związany z nieznacznym zmniejszaniem się temperatury próbki.

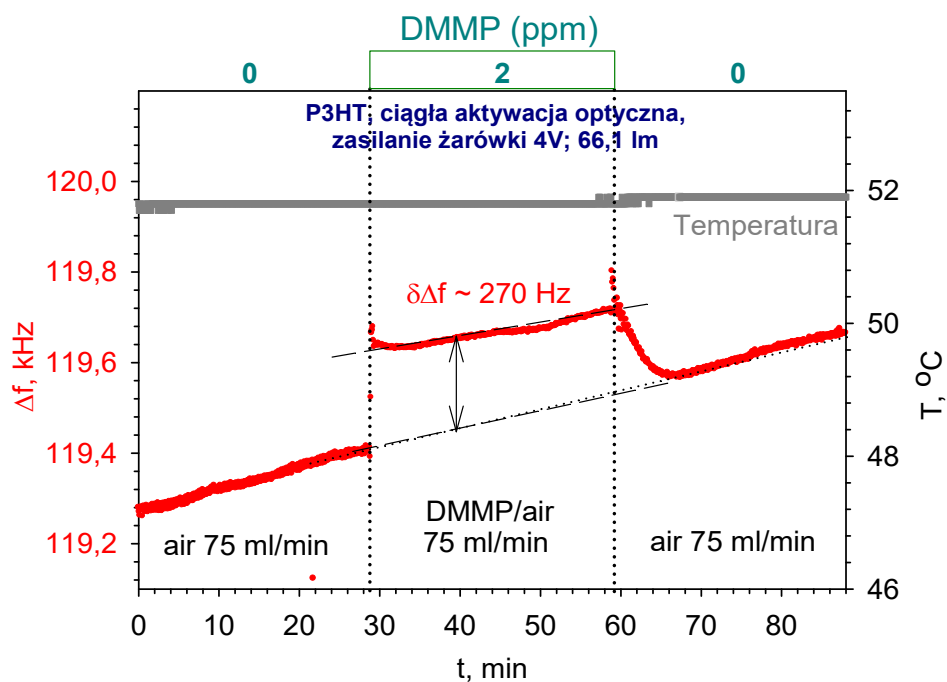


Rys. 6.13. Odpowiedź akustyczna struktury sensorowej polimeru (RR)-P3HT dla koncentracji 2 ppm DMMP w powietrzu w temperaturze $\sim 35,5^\circ\text{C}$ w rezultacie ciągłej jej aktywacji przy zasilaniu źródła światła białego 2 V [190].

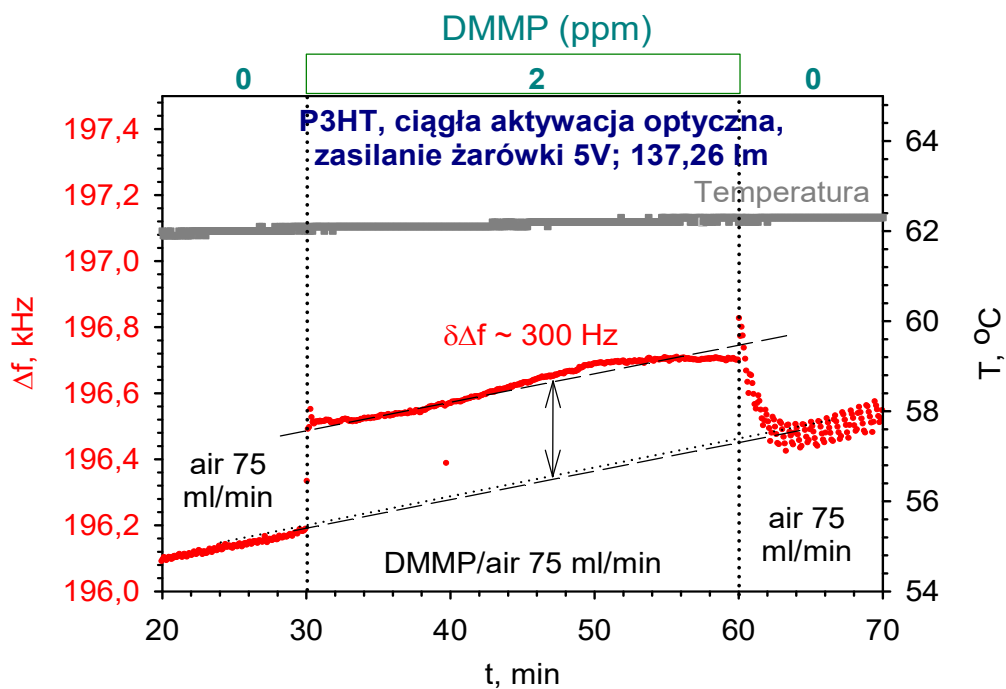


Rys. 6.14. Odpowiedź akustyczna struktury sensorowej polimeru (RR) - P3HT na koncentrację 2 ppm DMMP w powietrzu w temp $\sim 43,6^\circ\text{C}$ przy zasilaniu źródła światła białego 3 V [190].

Podobne rezultaty otrzymano dla zwiększonego napięcia zasilania źródła światła żarówki do 3 V, co spowodowało wzrost temperatury do $\sim 43,6^\circ\text{C}$ – rys. 6.14. W tym przypadku zwiększenie częstotliwości wyniosło $\sim 200\text{ Hz}$. Czas regeneracji jak poprzednio wynosił ~ 7 minut, natomiast niezwykle mały czas odpowiedzi był tylko nieznacznie większy $\sim 20\text{ s}$.



Rys. 6.15. Odpowiedź akustyczna struktury sensorowej polimeru (RR) – P3HT na koncentrację 2 ppm DMMP w powietrzu w temperaturze $\sim 52\text{ }^{\circ}\text{C}$ przy zasilaniu źródła światła białego 4 V [190].



Rys. 6.16. Odpowiedź akustyczna struktury sensorowej polimeru (RR) – P3HT dla 2 ppm DMMP w powietrzu w temperaturze ok. $\sim 62,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ przy zasilaniu źródła światła białego 5 V [190].

Rysunek rys. 6.15 przedstawia odpowiedź akustyczną badanej warstwy polimerowej (RR)-P3HT przy oświetlaniu żarówką o napięciu 4 V, co spowodowało stabilną temperaturę próbki na poziomie $\sim 52\text{ }^{\circ}\text{C}$. Widoczne średnie zwiększenie częstotliwości wynosiło obecnie około 270 Hz dla koncentracji 2 ppm mieszaniny DMMP w powietrzu i dla czasu dozowania

30 minut. Regeneracja badanej struktury polimerowej w temperaturze $\sim 52\text{ }^{\circ}\text{C}$ wyniosła około 7 minut, natomiast czas odpowiedzi był również bardzo mały na poziomie $\sim 20\text{ s}$.

Na rysunku rys. 6.16 przedstawiono wyniki badań z aktywacją warstwy polimeru w temperaturze $\sim 62,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ w wyniku oświetlenia źródłem światła białego żarówki na poziomie 5 V i dla koncentracji DMMP 2 ppm w powietrzu. Widoczny wzrost zmiany częstotliwości różnicowej wynosi $\sim 300\text{ Hz}$ z krótkim czasem odpowiedzi około 15 sekund oraz czasem regeneracji ~ 7 minut.

Podsumowując, wykonano wstępne badania sensorowe polimeru fotoprzewodzącego typu (RR)-P3HT (regioregularny polimetakrylan poli(3-heksylofenu)), jako potencjalnego materiału do wykrywania śladowych ilości par związku DMMP (2 ppm) w powietrzu za pomocą metody z AFP. Badania wykazały, że polimer (RR)-P3HT posiada istotną wrażliwość na śladowe ilości DMMP, jednakże tylko przy zastosowaniu dodatkowego oświetlenia warstwy polimeru światłem białym. Zwiększenie strumienia światła powoduje również podwyższenie temperatury próbki oraz uzyskanie większych zmian częstotliwości (130 – 300 Hz (Tabela 6.3)) dla tej samej koncentracji 2 ppm DMMP w powietrzu. Oszacowane czasy odpowiedzi i regeneracji dla tego stężenia DMMP są odpowiednio rzędu 10-20 s oraz ~ 7 min. Dalszym etapem prac dotyczących wykorzystania dodatkowych aktywacji dla zwiększenia czułości będzie poddawanie aktywacji warstw polimeru poprzez oświetlenie światłem LED o różnych długościach fal oraz różnej energii świetlnej.

Tabela 6.3. Zestawienie wyników pomiarów zwiększania wrażliwości warstwy polimeru (RR)-P3HT na koncentrację 2 ppm DMMP w powietrzu przy różnym poziomie oświetlenia źródłem światła białego (aktywacja optyczno-termiczna) [190].

Lp.	Zasilanie	Strumień światła	temperatura	Zwiększenie częstotliwości Δf
	(V)	(lm)	($^{\circ}\text{C}$)	(Hz)
1	0	0	$\sim 23,2$	0
2	2	9,1	$\sim 35,5$	~ 130
3	3	24,7	$\sim 43,6$	~ 200
4	4	66,12	~ 52	~ 270
5	5	137,26	$\sim 62,4$	~ 300

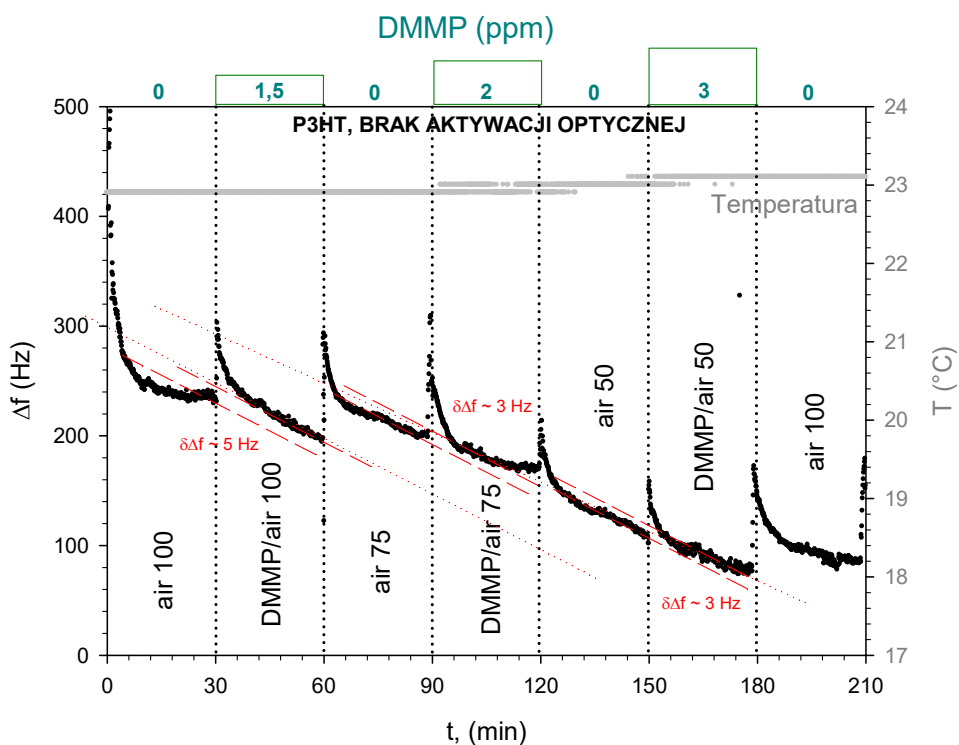
6.6.2. Aktywacja optyczna diodami LED

W eksperymentach dotyczących dodatkowej aktywacji optycznej polimerów (RR)-P3HT i SilPEG 1.4 z zastosowaniem światła diod LED o różnych długościach fal, w pierwszej kolejności zbadano ich wrażliwość na śladowe ilości DMMP w powietrzu w warunkach bez oświetlenia (tzw. pomiar ciemny). Wyniki badania wrażliwości przedstawiono na rysunku rys. 6.17 dla polimeru (RR)-P3HT oraz na rysunku rys. 6.18 dla polimeru SilPEG 1.4. Widoczne charakterystyczne „piki” pomiędzy kolejnymi etapami pomiarów spowodowane są przełączaniem się urządzenia dozującego pomiędzy kanałem doprowadzającym koncentrację par DMMP i czystego powietrza do komory pomiarowej. Zachowanie to wpływa na odpowiedź akustyczną struktury SAW w postaci widocznego zakłócenia (krótkotrwałego skoku częstotliwości).

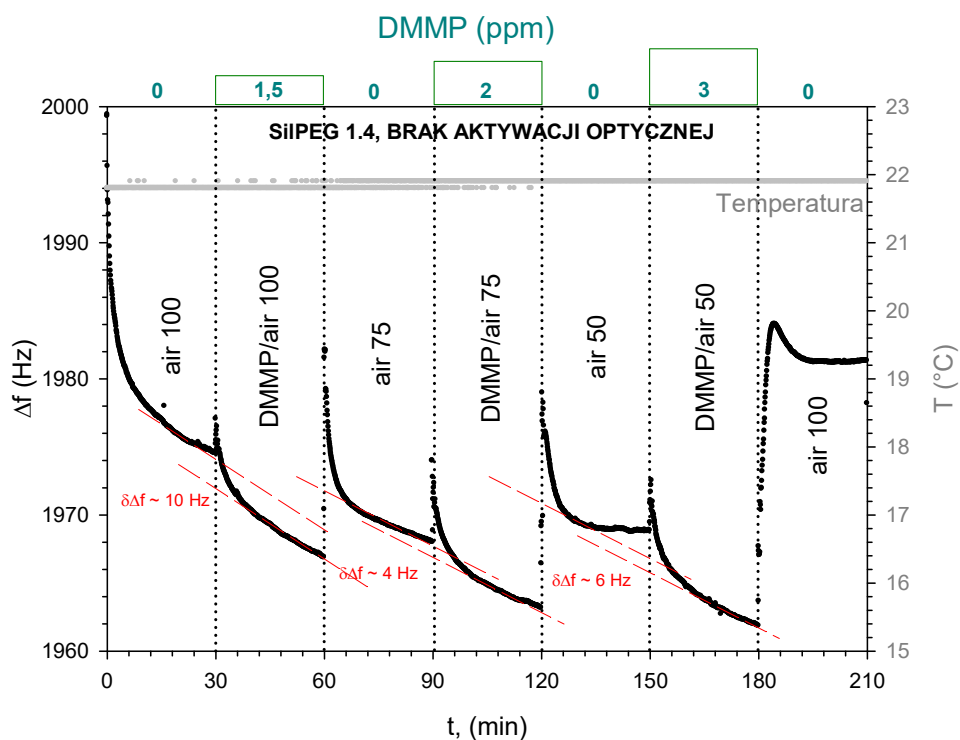
W przypadku polimeru (RR)-P3HT dla koncentracji 1,5, 2 i 3 ppm DMMP w powietrzu oszacowano uzyskaną wrażliwość na poziomie odpowiednio: ~ 5Hz, ~ 3Hz i ~ 3Hz przy średniej temperaturze badania 23°C. W przypadku polimeru SilPEG 1.4 oszacowana uzyskana wrażliwość wynosi odpowiednio ~ 10Hz, ~ 4Hz i ~ 6Hz przy średniej temperaturze badania 22°C. W tabeli Tabela 6.4 przedstawiono zmierzone wartości temperatur w przeprowadzonych eksperymentach przy zerowym natężeniu oświetlenia. W następnym etapie rozpoczęto cykl eksperymentów z zastosowaniem dodatkowych aktywacji optycznych światłem diod LED o różnych długościach fal. Wyznaczone wrażliwości cienkich warstw polimerowych przedstawione na rysunkach rys. 6.17 i rys. 6.18 traktowano jako punkt odniesienia w dalszej części badań, stosując dodatkową aktywację optyczną cienkich warstw polimerowych (RR)-P3HT, oraz SilPEG 1.4

Tabela 6.4. Zestawienie zmierzonych i wyliczonych (minimalna średnia i maksymalna) poziomów temperatur oraz oszacowane czasy reakcji i regeneracji otrzymanych w wyniku badania wrażliwości $\delta\Delta f$ (Hz) cienkich warstw polimerowych (RR)-P3HT i SilPEG 1.4 na śladowe ilości DMMP w powietrzu bez aktywacji optycznej (pomiar ciemny).

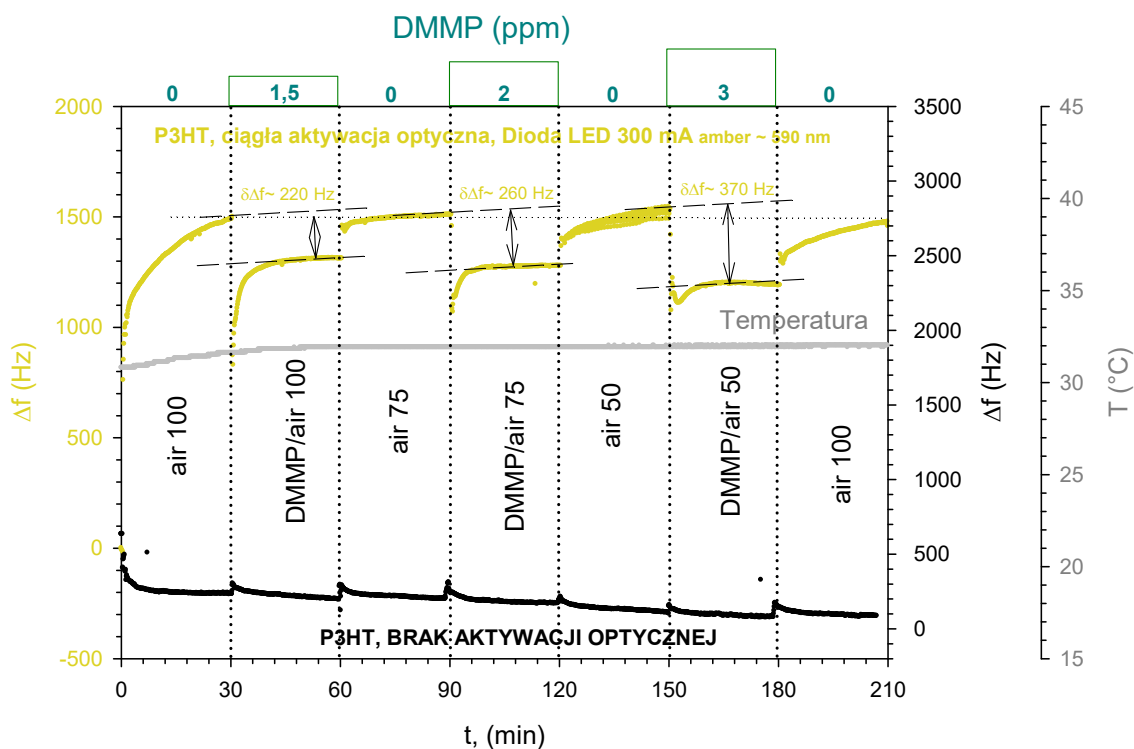
Brak aktywacji optycznej							
warstwa	Natężenie ośw. (lx)	Temp. badania (°C)			$\delta\Delta f$ (Hz)		
		min.	śr.	maks.	1,5ppm	2ppm	3ppm
(RR)-P3HT	0	22,9	23,1	23,4	5	3	3
SilPEG 1.4	0	21,8	21,86	21,9	10	4	6
(RR)-P3HT	Czas reakcji (min)				14	8	7
	Czas regeneracji (min)				5	9	8
SilPEG 1.4	Czas reakcji (min)				6	7	8
	Czas regeneracji (min)				5	6	10



Rys. 6.17. Brak aktywacji optycznej, bardzo mała wrażliwość polimeru (RR)P3HT na obecność śladowych koncentracji DMMP w powietrzu na poziomie $\sim 3 - 5$ Hz.



Rys. 6.18. Brak aktywacji optycznej, bardzo mała wrażliwość polimeru SiIPEG 1.4 na obecność śladowych koncentracji DMMP w powietrzu na poziomie $\sim 4 - 10$ Hz



Rys. 6.19. Zwiększanie wrażliwości polimeru (RR)-P3HT na obecność śladowych koncentracji DMMP w powietrzu w wyniku aktywacji optycznej światłem diody LED 300 mA (amber ~ 590 nm).

Na rysunku rys. 6.19 przedstawiono wybraną odpowiedź akustyczną warstwy sensorowej (RR)-P3HT na obecność śladowych ilości DMMP w powietrzu przy zastosowaniu dodatkowej aktywacji optycznej światłem diody LED (amber ~ 590 nm) zasilanej prądem 300 mA co odpowiadało wartości natężenia oświetlenia $57,1 \cdot 10^3$ lx. Z przedstawionego wykresu odczytano szacunkowe wartości zmian częstotliwości, które umieszczono w tabeli 6.5. W tabeli tej zamieszczono wyniki oszacowanych wartości dotyczących trzech poziomów aktywacji LED odpowiednio dla (a) diody amber ~ 590 nm i (b) diody niebieskiej ~ 460 nm. Z oszacowanych danych wynika, że dla ~ 590 nm widoczne najlepsze zmiany częstotliwości wynoszą ~ 370 Hz przy zasilaniu diody prądem 100 i 300 mA dla koncentracji 3 ppm DMMP. Czas reakcji warstwy wynosi odpowiednio 6 i 7 min. a czas regeneracji 7 i 24 min przy średniej temperaturze $28,4^{\circ}\text{C}$. W przypadku aktywacji diodą niebieską ~ 460 nm otrzymane widoczne duże zmiany częstotliwości różnicowej wynoszą ~ 2100 Hz dla natężenia światła $26,3 \cdot 10^3$ lx przy koncentracji 1,5 ppm DMMP w powietrzu i średniej temperaturze $29,1^{\circ}\text{C}$. Czas reakcji i regeneracji jest długi i wynosi ~ 24 min. Na rysunkach rys. 6.20 i rys. 6.21 przedstawiono dwa wykresy zbiorcze oddziaływania warstwy polimeru (RR)-P3HT z trzema koncentracjami DMMP 1,5; 2, 3 ppm w powietrzu przy aktywacji optycznej (trzy poziomy oświetlenia) LED, w części (a): (~ 590 nm dioda amber i ~ 460 nm dioda niebieska) w odniesieniu do jej braku, w części (b): na rysunkach porównano względne

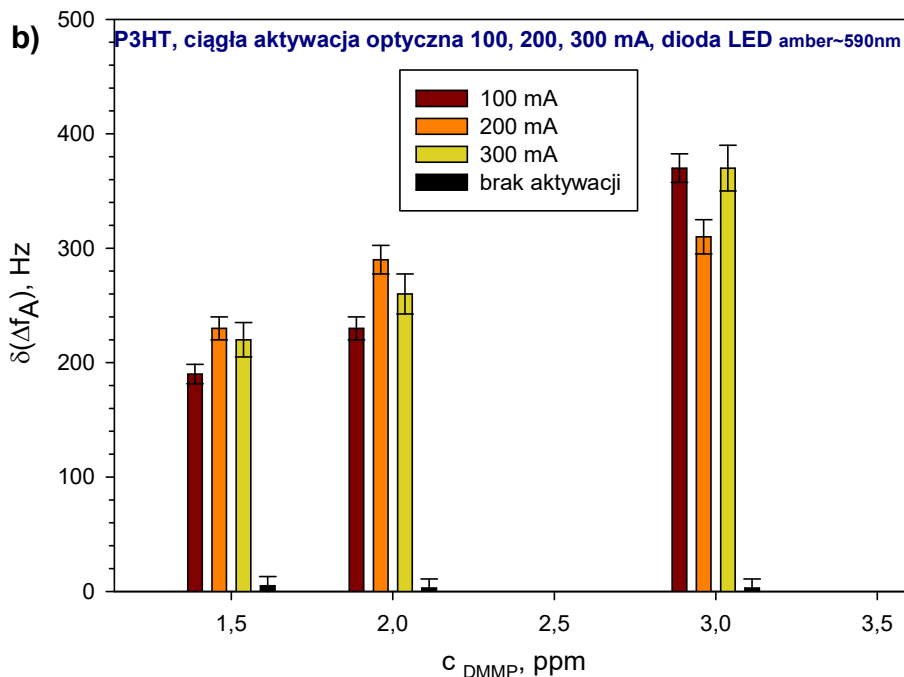
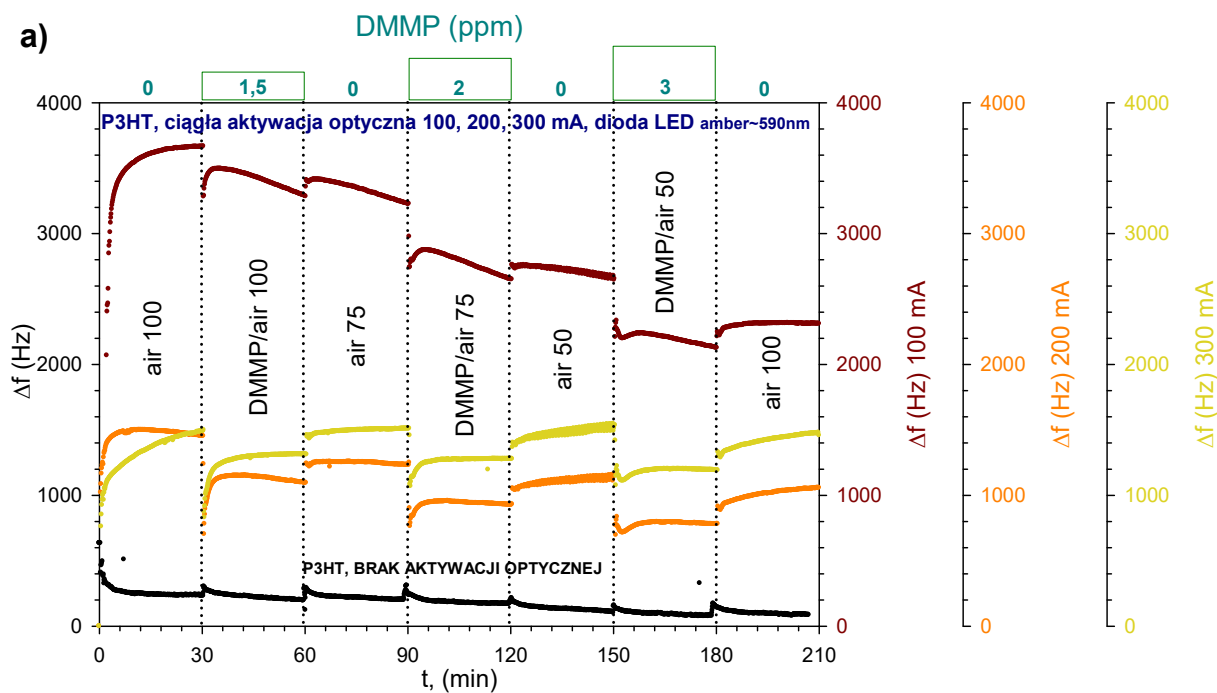
zmiany częstotliwości różnicowej. W dodatku A zamieszczono szczegółowe wykresy badań własnych dotyczące aktywacji diodą amber: Dodatek A.1 - A.3 oraz dla aktywacji diodą niebieską: Dodatek A.4 - A.6.

Tabela 6.5. Zestawienie wyników badań własnych dla warstwy (RR)-P3HT aktywowanej optycznie światłem diod LED (a) amber ~ 590 nm, (b) niebieska ~ 460 nm.

a) P3HT, dioda LED amber ~ 590 nm		0 mA	100 mA	200 mA	300 mA	
Natężenie oświetlenia (lx) · 10 ³		0	21,8	41,7	57,1	
Temperatura badania (°C)	min.	22,9	27,9	28,8	30,8	
	średnia	23,1	28,4	30,4	31,8	
	maks.	23,4	28,8	30,8	32	
Oszacowana zmiana częstotliwości $\delta\Delta f$ (Hz)	Koncentracja DMMP (ppm)	1,5	5	190	230	220
		2	3	230	290	260
		3	3	370	310	370
Względne zwiększenie czułości $\delta\Delta f(\text{przy aktywacji}) / \delta\Delta f(\text{bez aktywacji})$	Koncentracja DMMP (ppm)	1,5	0	38	46	44
		2	0	76,7	96,7	86,7
		3	0	123,3	103,3	123,3
Oszacowany czas (min) reakcji.	Koncentracja DMMP (ppm)	1,5	14	4	10	9
		2	8	5	6	5
		3	7	6	9	7
Oszacowany czas (min) regeneracji	Koncentracja DMMP (ppm)	1,5	5	3	3	10
		2	9	2	14	17
		3	8	7	20	24

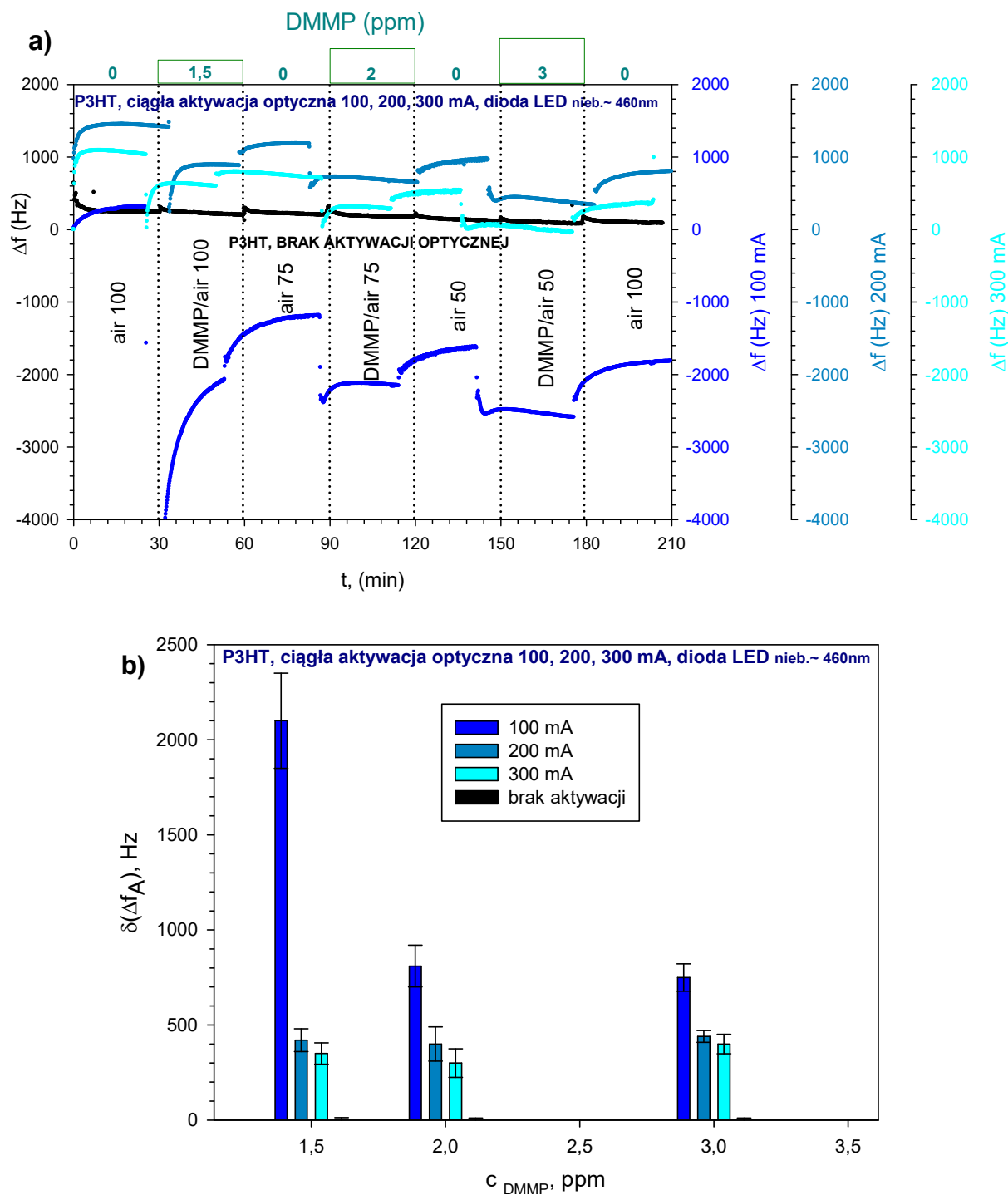
b) P3HT, dioda LED niebieska ~ 460 nm		0 mA	100 mA	200 mA	300 mA	
Natężenie oświetlenia (lx) · 10 ³		0	26,3	51,7	74	
Temperatura badania (°C)	min.	22,9	28,7	29,6	32,6	
	średnia	23,1	29,1	31,8	34,3	
	maks.	23,4	29,4	32,4	34,7	
Oszacowana zmiana częstotliwości $\delta\Delta f$ (Hz)	Koncentracja DMMP (ppm)	1,5	5	2100	420	350
		2	3	810	400	300
		3	3	750	440	400
Względne zwiększenie czułości $\delta\Delta f(\text{przy aktywacji}) / \delta\Delta f(\text{bez aktywacji})$	Koncentracja DMMP (ppm)	1,5	0	420	84	70
		2	0	270	133,3	100
		3	0	250	146,7	133,3
Oszacowany czas (min) reakcji.	Koncentracja DMMP (ppm)	1,5	14	24	20	8
		2	8	7	12	10
		3	7	8	8	11
Oszacowany czas (min) regeneracji	Koncentracja DMMP (ppm)	1,5	5	24	15	9
		2	9	18	17	14
		3	8	20	18	18

Dla diody długości fali ~ 590 nm (LED amber) maksymalne zwiększenie czułości dla (RR)-P3HT wynosi 123,3 razy, które osiągnięto dla aktywacji o natężeniu 21,8·10³ lx oraz 57,1·10³ lx co odpowiada prądowi zasilania diody 100 i 300 mA. Średnia temperatura badania to odpowiednio 28,4 i 31,8 °C. Średni czas reakcji struktury sensorowej dla tego przypadku to 5 i 7 min a średni czas regeneracji to odpowiednio 4 i 17 minut.



Rys. 6.20. (a) oddziaływania warstwy polimeru (RR)P3HT z trzema koncentracjami DMMP 1,5; 2, 3 ppm w powietrzu przy aktywacji optycznej (trzy poziomy oświetlenia) LED (~ 590 nm) w odniesieniu do jej braku, (b) porównanie względnych zmian częstotliwości różnicowej.

Dla diody długości fali ~ 460 nm (LED niebieska) największe uśrednione zwiększenie czułości dla (RR)-P3HT wynosi 420 razy, które osiągnięto dla aktywacji o natężeniu $26,1 \cdot 10^3$ lx, co odpowiada prądowi zasilania diody 100 mA. Średnia temperatura badania to 28,4 °C. Średni czas reakcji struktury sensorowej dla tego przypadku to 13 min a średni czas regeneracji to ~ 21 minut.



Rys. 6.21. (a) oddziaływania warstwy polimeru (RR)P3HT z trzema koncentracjami DMMP 1,5; 2, 3 ppm w powietrzu przy aktywacji optycznej (trzy poziomy oświetlenia) LED (~ 460 nm) w odniesieniu do jej braku, (b) porównanie względnych zmian częstotliwości różnicowej.

Na rysunkach zbiorczych rys. 6.22 i rys. 6.23 przedstawiono odpowiedź akustyczną struktury sensorowej (RR)-P3HT aktywowanej optycznie diodami LED: zieloną ~ 530 nm i magenta ~ 640 nm dla trzech poziomów natężenia oświetlenia oraz trzech koncentracji DMMP w powietrzu. W tabeli 6.6 ujęto najistotniejsze zmierzone wartości odpowiedzi

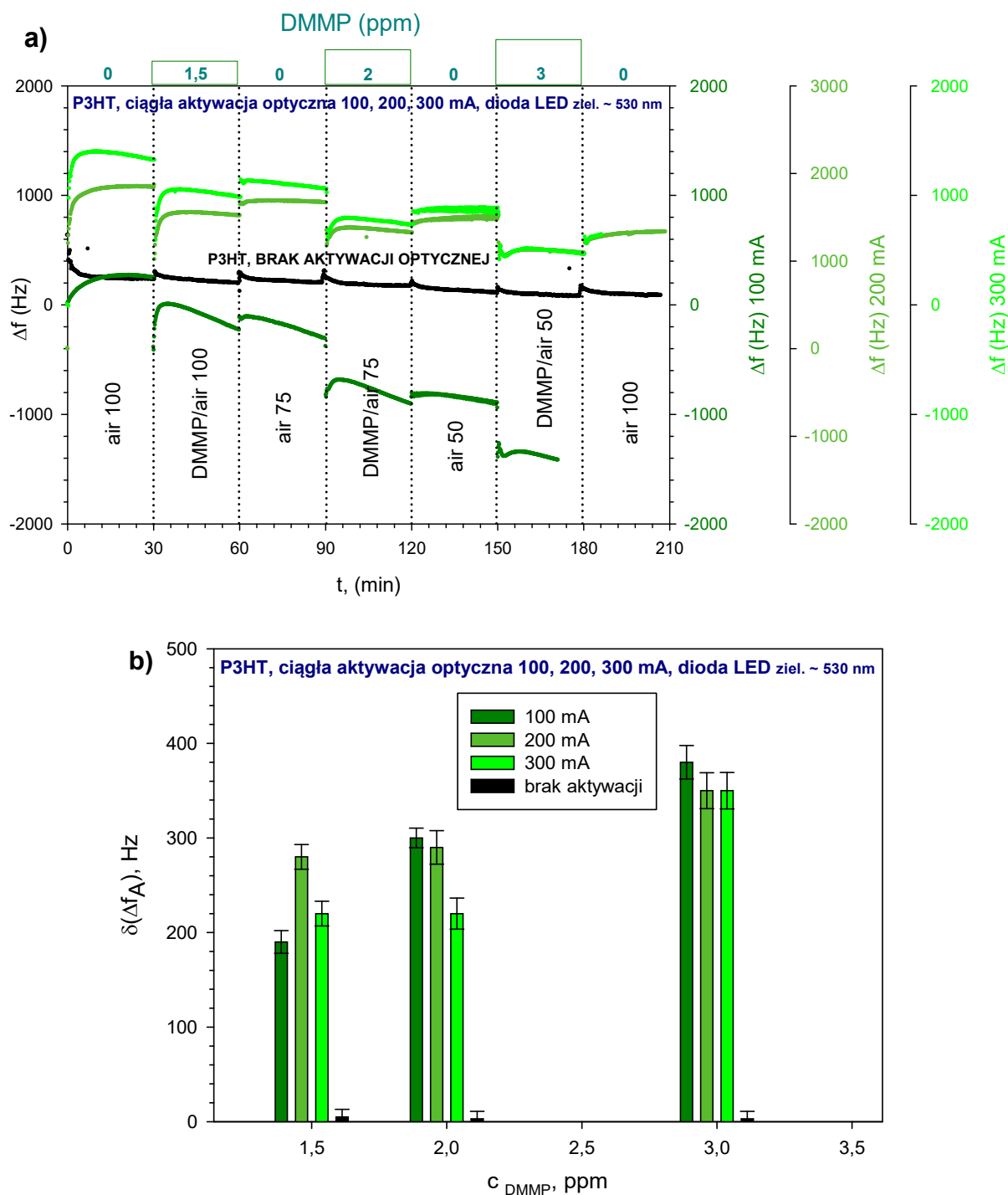
struktury (RR)-P3HT. W dodatku A.7 - A.12 zamieszczono szczegółowe wykresy badań własnych dotyczących aktywacji diodą zieloną i magenta.

Tabela 6.6. Zestawienie wyników badań własnych dla warstwy (RR)-P3HT aktywowanej optycznie światłem diod LED (a) zielona ~ 530 nm, (b) magenta ~ 640 nm.

a) P3HT, dioda LED zielona ~ 530 nm		0 mA	100 mA	200 mA	300 mA	
Natężenie oświetlenia (lx) · 10 ³		0	37,5	67,3	90,4	
Temperatura badania (°C)	min.	22,9	28	28,9	31,2	
	średnia	23,1	32,9	30,8	32,9	
	maks.	23,4	28,9	31,2	33,3	
Oszacowana zmiana częstotliwości $\delta\Delta f$ (Hz)	Koncentracja DMMP (ppm)	1,5	5	190	280	220
		2	3	300	290	220
		3	3	380	350	350
Względne zwiększenie czułości $\delta\Delta f(\text{przy aktywacji}) / \delta\Delta f(\text{bez aktywacji})$	Koncentracja DMMP (ppm)	1,5	0	38	56	44
		2	0	100	96,7	73,3
		3	0	126,7	116,7	116,7
Oszacowany czas (min) reakcji.	Koncentracja DMMP (ppm)	1,5	14	4	8	8
		2	8	5	5	6
		3	7	7	9	7
Oszacowany czas (min) regeneracji	Koncentracja DMMP (ppm)	1,5	5	6	16	12
		2	9	12	19	9
		3	8	0	22	24

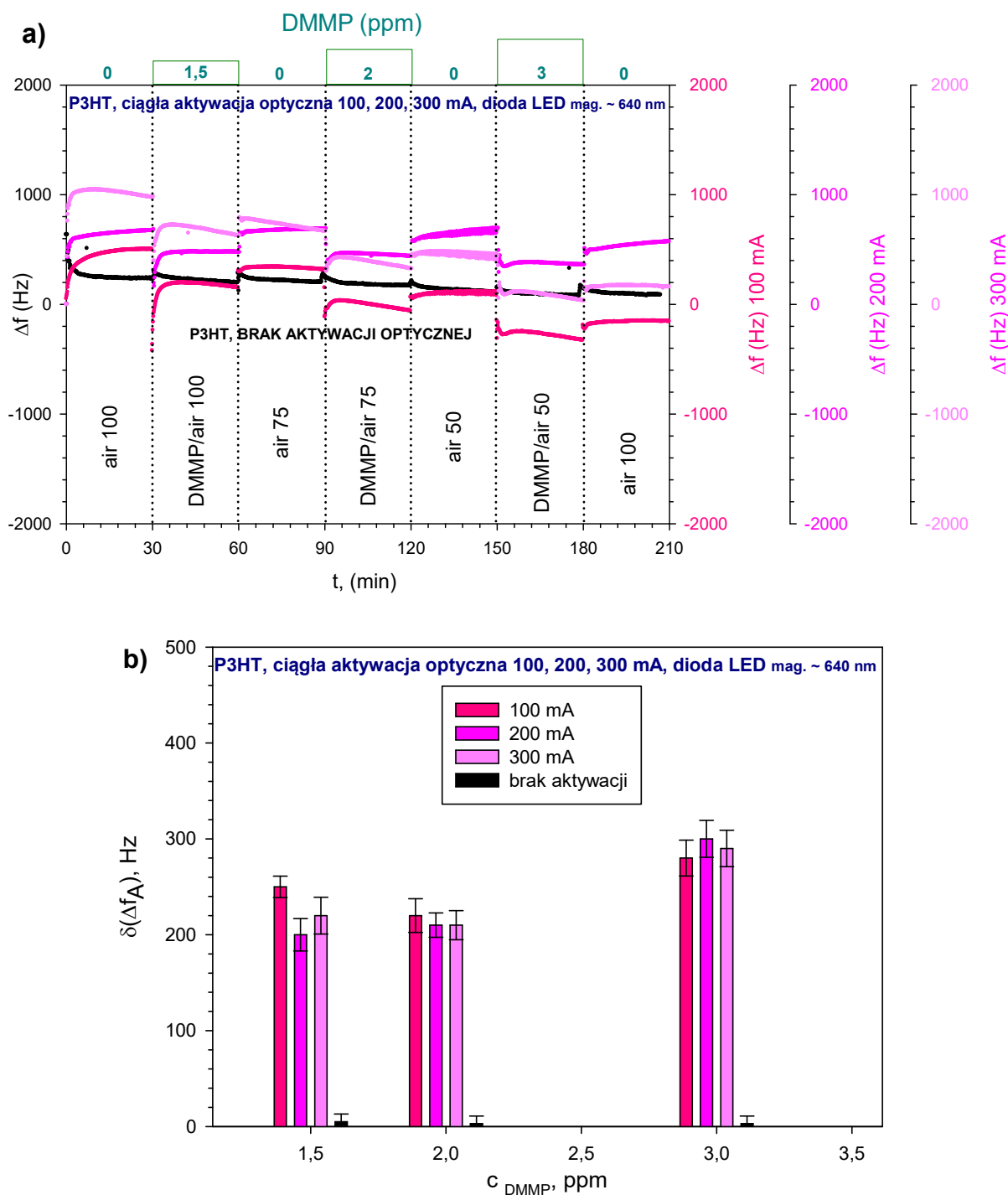
b) P3HT, dioda LED magenta ~ 640 nm		0 mA	100 mA	200 mA	300 mA	
Natężenie oświetlenia (lx) · 10 ³		0	28,1	54,8	77,8	
Temperatura badania (°C)	min.	22,9	23,6	28,4	30,2	
	średnia	23,1	27	29,6	32,4	
	maks.	23,4	27,9	29,8	33	
Oszacowana zmiana częstotliwości $\delta\Delta f$ (Hz)	Koncentracja DMMP (ppm)	1,5	5	250	200	220
		2	3	220	210	210
		3	3	280	300	290
Względne zwiększenie czułości $\delta\Delta f(\text{przy aktywacji}) / \delta\Delta f(\text{bez aktywacji})$	Koncentracja DMMP (ppm)	1,5	0	50	40	44
		2	0	73,3	70	70
		3	0	93,3	100	96,7
Oszacowany czas (min) reakcji.	Koncentracja DMMP (ppm)	1,5	14	9	7	5
		2	8	4	4	4
		3	7	8	8	6
Oszacowany czas (min) regeneracji	Koncentracja DMMP (ppm)	1,5	5	10	18	2
		2	9	14	21	11
		3	8	19	26	23

Dla diody długości fali ~ 530 nm (LED zielona) maksymalne zwiększenie czułości dla (RR)-P3HT wynosi 126,7 razy, które osiągnięto przy aktywacji o natężeniu $37,5 \cdot 10^3$ lx, co odpowiada prądowi zasilania diody 100 mA. Średnia temperatura badania to 32,9 °C. Średni czas reakcji struktury sensorowej dla tego przypadku to 5,3 min a średni czas regeneracji to 6 minut.



Rys. 6.22. (a) oddziaływania warstwy polimeru (RR)P3HT z trzema koncentracjami DMMP 1,5; 2, 3 ppm w powietrzu przy aktywacji optycznej (trzy poziomy oświetlenia) LED (~ 530 nm) w odniesieniu do jej braku, (b) porównanie względnych zmian częstotliwości różnicowej.

Dla diody długości fali ~ 640 nm (LED magenta) maksymalne zwiększenie czułości dla (RR)-P3HT wynosi 100 razy, które osiągnięto dla aktywacji o natężeniu $54,8 \cdot 10^3$ lx, co odpowiada prądowi zasilania diody 200 mA. Średnia temperatura badania to 29,6 °C. Średni czas reakcji struktury sensorowej dla tego przypadku to 6,3 min. a średni czas regeneracji to 21,7 minut.



Rys. 6.23. (a) oddziaływania warstwy polimeru (RR)P3HT z trzema koncentracjami DMMP 1,5; 2, 3 ppm w powietrzu przy aktywacji optycznej (trzy poziomy oświetlenia) LED (~ 640 nm) w odniesieniu do jej braku, (b) porównanie względnych zmian częstotliwości różnicowej.

Na rysunkach zbiorczych rys. 6.24 i rys. 6.25 przedstawiono odpowiedź akustyczną struktury sensorowej (RR)-P3HT aktywowanej optycznie diodami LED: czerwoną ~ 630 nm i białą neutralny ~ 640 nm dla trzech poziomów natężenia oświetlenia oraz trzech koncentracji DMMP w powietrzu. W tabeli 6.7 ujęto najistotniejsze zmierzone wartości

odpowiedzi struktury (RR)-P3HT. W dodatku A.13 - A.18 zamieszczono szczegółowe wykresy badań własnych dotyczących aktywacji diodą w kolorze czerwonym i białym neutralnym.

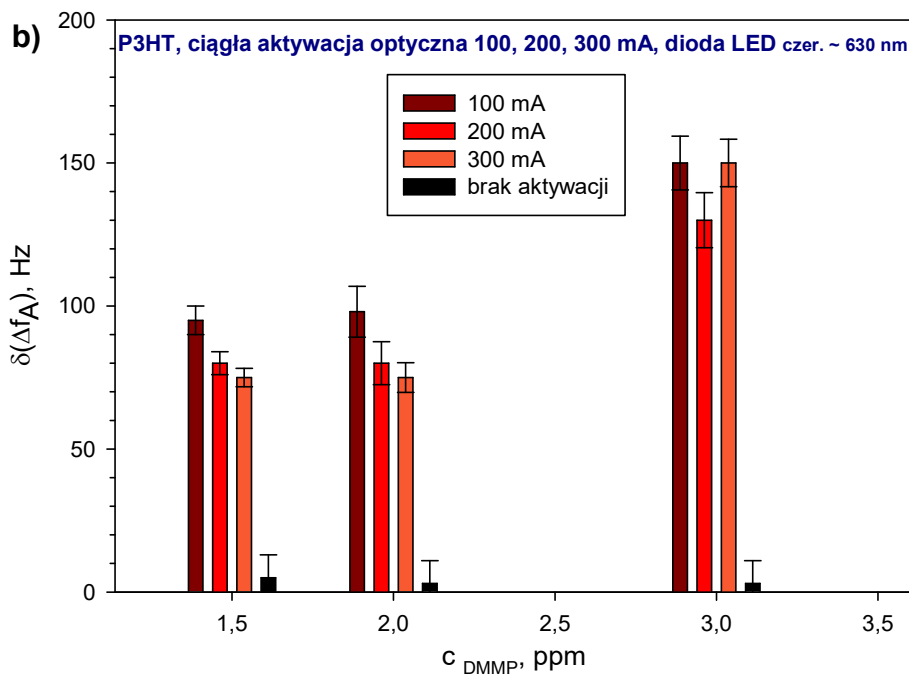
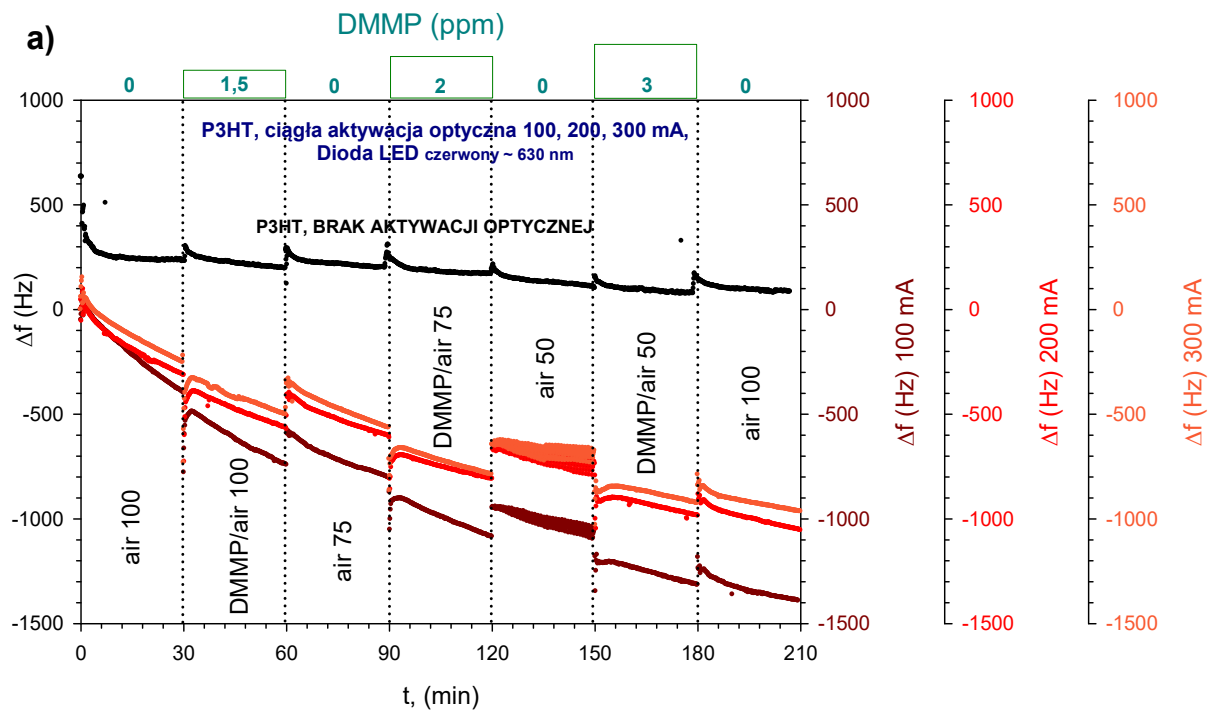
Tabela 6.7. Zestawienie wyników badań własnych dla warstwy (RR)-P3HT aktywowanej optycznie światłem diod LED (a) czerwona ~ 630 nm, (b) biały neutralny ~ 580 nm.

a) P3HT, dioda LED czerwona ~ 630 nm		0 mA	100 mA	200 mA	300 mA	
Natężenie oświetlenia (lx) · 10 ³		0	58,4	60,3	162	
Temperatura badania (°C)	min.	22,9	25,4	28	30,5	
	średnia	23,1	26,6	29,1	31,3	
	maks.	23,4	27,1	29,3	31,5	
Oszacowana zmiana częstotliwości $\delta\Delta f$ (Hz)	Koncentracja DMMP (ppm)	1,5	5	95	80	75
		2	3	98	80	75
		3	3	150	130	150
Względne zwiększenie czułości $\delta\Delta f(\text{przy aktywacji}) / \delta\Delta f(\text{bez aktywacji})$	Koncentracja DMMP (ppm)	1,5	0	19	16	15
		2	0	32,7	26,7	25
		3	0	50	43,3	50
Oszacowany czas (min) reakcji.	Koncentracja DMMP (ppm)	1,5	14	2	2	2
		2	8	2	3	2
		3	7	3	4	4
Oszacowany czas (min) regeneracji	Koncentracja DMMP (ppm)	1,5	5	1	4	3
		2	9	2	5	4
		3	8	1	6	5

b) P3HT, dioda LED biały neutralny ~ 580 nm		0 mA	100 mA	200 mA	300 mA	
Natężenie oświetlenia (lx) · 10 ³		0	41,3	81,1	111,4	
Temperatura badania (°C)	min.	22,9	27,9	28,3	31,3	
	średnia	23,1	28,	30,5	33,1	
	maks.	23,4	30,7	31,2	33,4	
Oszacowana zmiana częstotliwości $\delta\Delta f$ (Hz)	Koncentracja DMMP (ppm)	1,5	5	220	220	175
		2	3	210	200	180
		3	3	320	310	280
Względne zwiększenie czułości $\delta\Delta f(\text{przy aktywacji}) / \delta\Delta f(\text{bez aktywacji})$	Koncentracja DMMP (ppm)	1,5	0	44	44	35
		2	0	70	66,7	60
		3	0	106,7	103,3	93,3
Oszacowany czas (min) reakcji.	Koncentracja DMMP (ppm)	1,5	14	6	5	7
		2	8	4	4	4
		3	7	6	6	7
Oszacowany czas (min) regeneracji	Koncentracja DMMP (ppm)	1,5	5	3	2	3
		2	9	3	5	7
		3	8	2	2	2

Dla diody o długości fali ~ 630 nm (LED czerwona) maksymalne zwiększenie czułości dla (RR)-P3HT wynosi tylko 50 razy, które osiągnięto dla aktywacji o natężeniu 58,4·10³ i 162·10³ lx co odpowiada prądowi zasilania diody 100 i 300 mA. Średnia temperatura badania wynosi odpowiednio 26,6 i 31,3 °C. Średni czas reakcji struktury

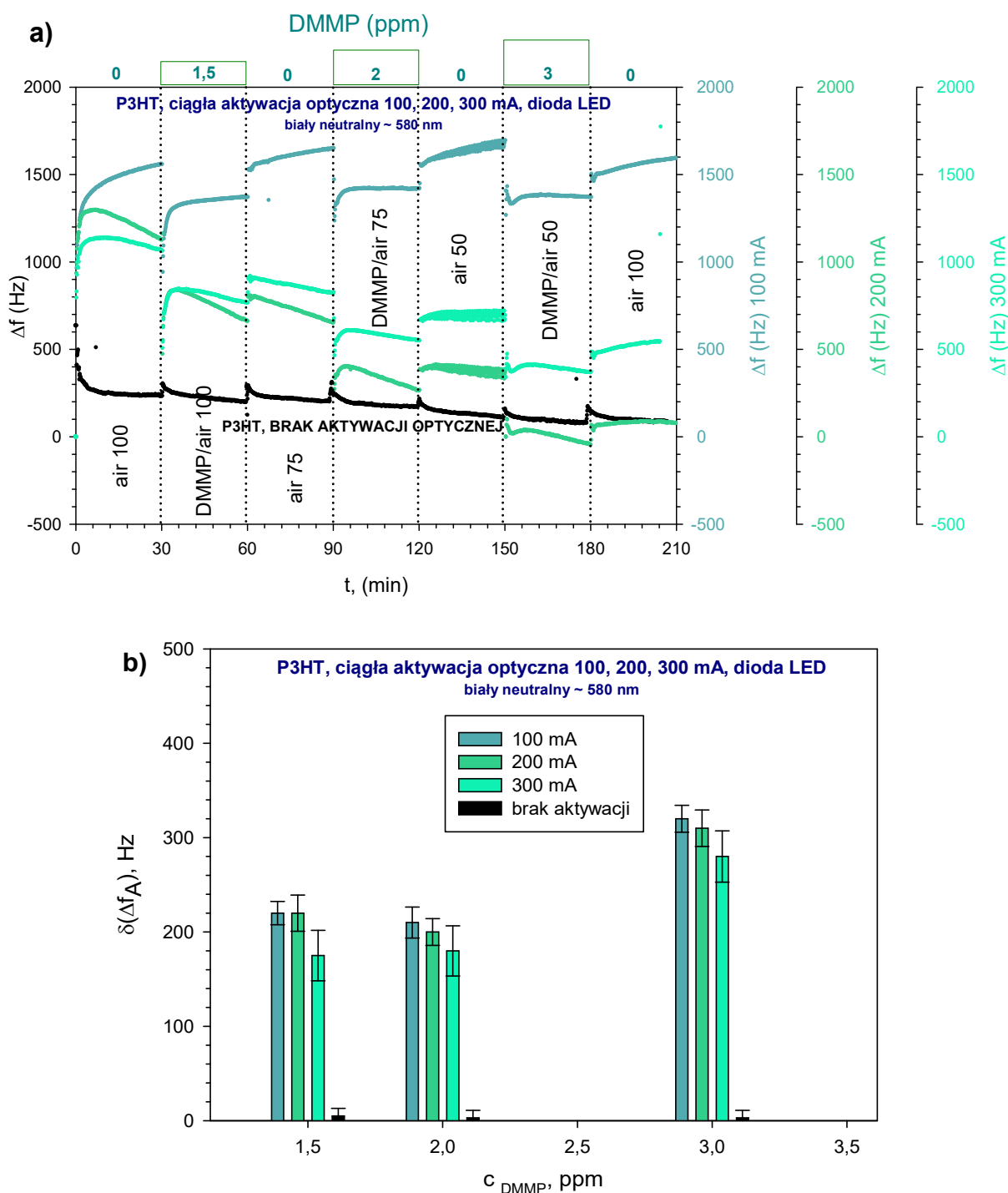
sensorowej dla tych przypadków to 5,3 i 6 min a średni czas regeneracji wynosi 1,3 i 4 minuty.



Rys. 6.24. (a) oddziaływania warstwy polimeru (RR)P3HT z trzema koncentracjami DMMP 1,5; 2, 3 ppm w powietrzu przy aktywacji optycznej (trzy poziomy oświetlenia) LED (~ 630 nm) w odniesieniu do jej braku, (b) porównanie względnych zmian częstotliwości różnicowej.

Dla diody długości fali ~ 580 nm (LED biały neutralny) maksymalne zwiększenie czułości wynosi 106,3 razy, które osiągnięto dla aktywacji o natężeniu $41,3 \cdot 10^3$ lx,

co odpowiada prądowi zasilania diody 100 mA. Średnia temperatura badania to 28,3 °C. Średni czas reakcji struktury sensorowej dla tego przypadku to 5,3 min. a średni czas regeneracji to 2,7 minuty.



Rys. 6.25. (a) oddziaływania warstwy polimeru (RR)P3HT z trzema koncentracjami DMMP 1,5; 2, 3 ppm w powietrzu przy aktywacji optycznej (trzy poziomy oświetlenia) LED (~ 580 nm) w odniesieniu do jej braku, (b) porównanie względnych zmian częstotliwości różnicowej.

Na rysunkach zbiorczych rys. 6.26 i rys. 6.27 przedstawiono odpowiedź akustyczną struktury sensorowej (RR)-P3HT aktywowanej optycznie diodą LED: żółtą ~ 585 nm

i SilPEG 1.4 aktywowanej optycznie diodą LED amber ~ 590 nm dla trzech poziomów natężenia oświetlenia oraz trzech koncentracji DMMP w powietrzu. W tabeli 6.8 ujęto najistotniejsze zmierzone wartości odpowiedzi struktury (RR)-P3HT i SilPEG 1.4. W dodatku A.19 - A.24 zamieszczono szczegółowe wykresy badań własnych dotyczących aktywacji warstw diodami w kolorze żółtym dla (RR)-P3HT i amber dla SilPEG 1.4.

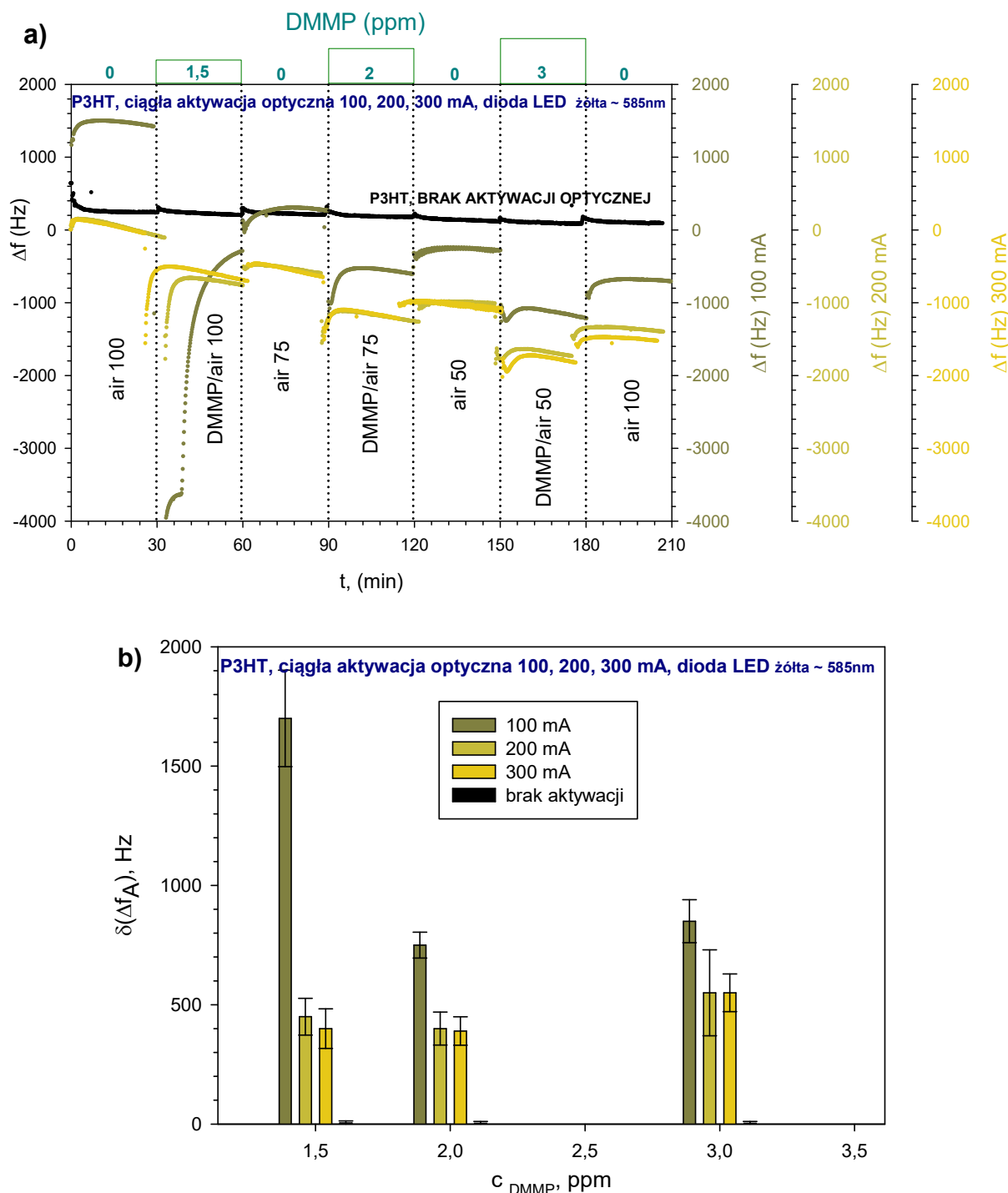
Tabela 6.8. Zestawienie wyników badań własnych dla warstwy (RR)-P3HT aktywowanej optycznie światłem diod LED (a) żółta ~ 585 nm, i SilPEG 1.4 (b) amber ~ 590 nm

a) P3HT, dioda LED żółta ~ 585 nm		0 mA	100 mA	200 mA	300 mA	
Natężenie oświetlenia (lx) · 10 ³		0	36,2	70,4	98,2	
Temperatura badania (°C)	min.	22,9	27,3	28,2	30,6	
	średnia	23,1	27,7	30,15	32,3	
	maks.	23,4	28,1	30,6	32,6	
Oszacowana zmiana częstotliwości $\delta\Delta f$ (Hz)	Koncentracja DMMP (ppm)	1,5	5	1700	750	850
		2	3	450	400	550
		3	3	400	390	550
Względne zwiększenie czułości $\delta\Delta f(\text{przy aktywacji}) / \delta\Delta f(\text{bez aktywacji})$	Koncentracja DMMP (ppm)	1,5	0	340	150	170
		2	0	150	133,3	183,3
		3	0	133,3	130	183,3
Oszacowany czas (min) reakcji.	Koncentracja DMMP (ppm)	1,5	14	30	12	8
		2	8	8	12	6
		3	7	7	8	8
Oszacowany czas (min) regeneracji	Koncentracja DMMP (ppm)	1,5	5	13	7	3
		2	9	12	9	8
		3	8	9	6	12

b) SilPEG 1.4, dioda LED amber ~ 590 nm		0 mA	100 mA	200 mA	300 mA	
Natężenie oświetlenia (lx) · 10 ³		0	21,7	41,7	57,1	
Temperatura badania (°C)	min.	21,8	23	24,9	23,8	
	średnia	21,8	23,4	25,1	23,8	
	maks.	21,9	23,7	25,3	23,9	
Oszacowana zmiana częstotliwości $\delta\Delta f$ (Hz)	Koncentracja DMMP (ppm)	1,5	10	200	260	120
		2	4	260	260	250
		3	6	220	260	280
Względne zwiększenie czułości $\delta\Delta f(\text{przy aktywacji}) / \delta\Delta f(\text{bez aktywacji})$	Koncentracja DMMP (ppm)	1,5	0	20	26	12
		2	0	65	65	62,5
		3	0	36,7	41,7	46,7
Oszacowany czas (min) reakcji.	Koncentracja DMMP (ppm)	1,5	6	15	15	15
		2	7	15	15	11
		3	8	11	12	12
Oszacowany czas (min) regeneracji	Koncentracja DMMP (ppm)	1,5	5	6	9	5
		2	6	5	4	5
		3	10	3	3	3

W przypadku diody o długości fali ~ 585 nm (LED żółta) maksymalne zwiększenie czułości dla (RR)-P3HT wynosi 340 razy, które osiągnięto przy aktywacji o natężeniu światła $36,2 \cdot 10^3$ lx, co odpowiada prądowi zasilania diody 100 mA. Średnia temperatura badania

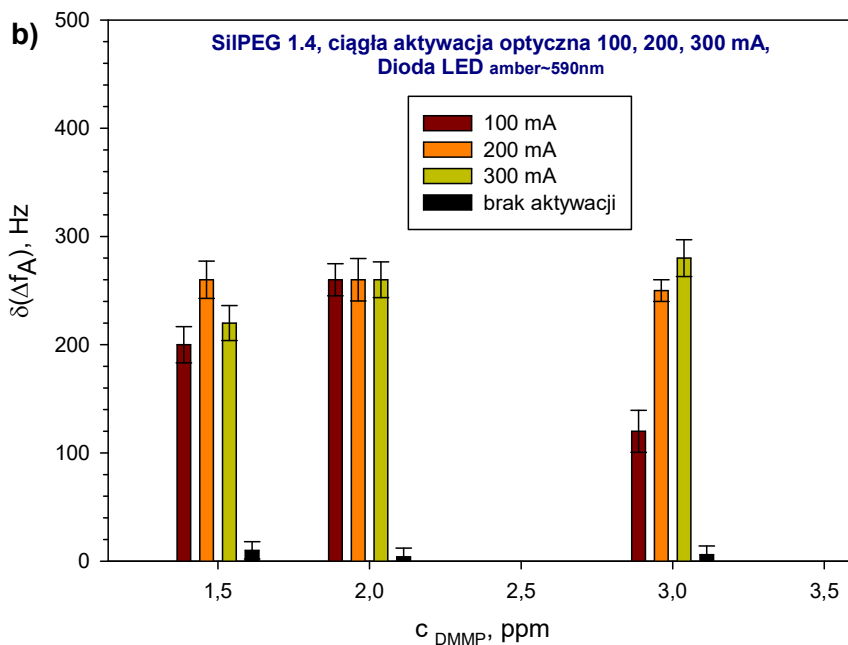
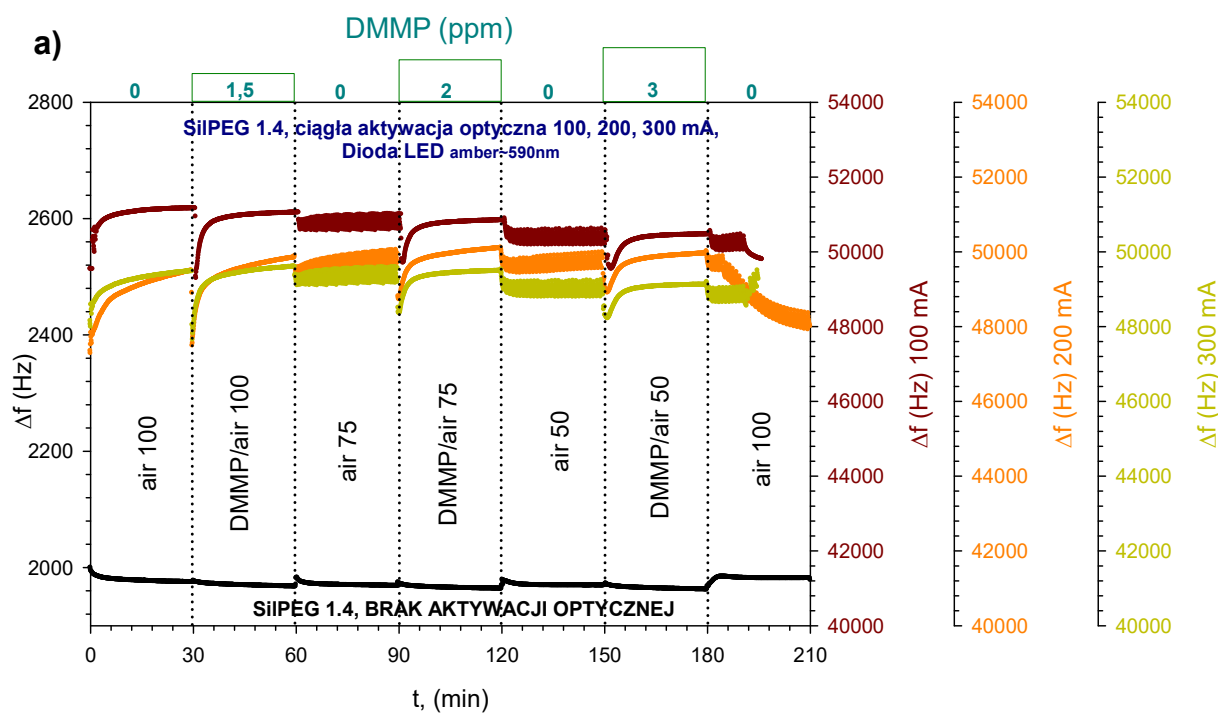
to 27,7 °C. Średni czas reakcji struktury sensorowej dla tego przypadku to 15 min a średni czas regeneracji to 11,3 minuty.



Rys. 6.26. (a) oddziaływania warstwy polimeru (RR)P3HT z trzema koncentracjami DMMP 1,5; 2, 3 ppm w powietrzu przy aktywacji optycznej (trzy poziomy oświetlenia) LED (~ 585 nm) w odniesieniu do jej braku, (b) porównanie względnych zmian częstotliwości różnicowej.

W przypadku diody o długości fali ~ 590 nm (LED amber) maksymalne zwiększenie czułości dla SilPEG 1.4 wynosi 290 razy, które osiągnięto dla aktywacji o natężeniu światła

$41,7 \cdot 10^3$ lx, co odpowiada prądowi zasilania diody 200 mA. Średnia temperatura badania to $25,1$ °C. Średni czas reakcji struktury sensorowej dla tego przypadku to 14 min. a średni czas regeneracji to 5,3 minuty.



Rys. 6.27. (a) oddziaływania warstwy polimeru SiIPEG 1.4 z trzema koncentracjami DMMP 1,5; 2, 3 ppm w powietrzu przy aktywacji optycznej (trzy poziomy oświetlenia) LED (~ 590 nm) w odniesieniu do jej braku, (b) porównanie względnych zmian częstotliwości różnicowej.

Na rysunkach zbiorczych rys. 6.28 i rys. 6.29 przedstawiono odpowiedź akustyczną struktury sensorowej SilPEG 1.4 aktywowanej optycznie diodą LED: niebieską ~ 460 nm i zieloną ~ 530 nm dla trzech poziomów natężenia oświetlenia oraz trzech koncentracji DMMP w powietrzu. W tabeli 6.9 ujęto najistotniejsze zmierzone wartości odpowiedzi struktury SilPEG 1.4. W dodatku A.25 - A.31 zamieszczono szczegółowe wykresy badań własnych dotyczących aktywacji warstw diodami w kolorze niebieskim i zielonym.

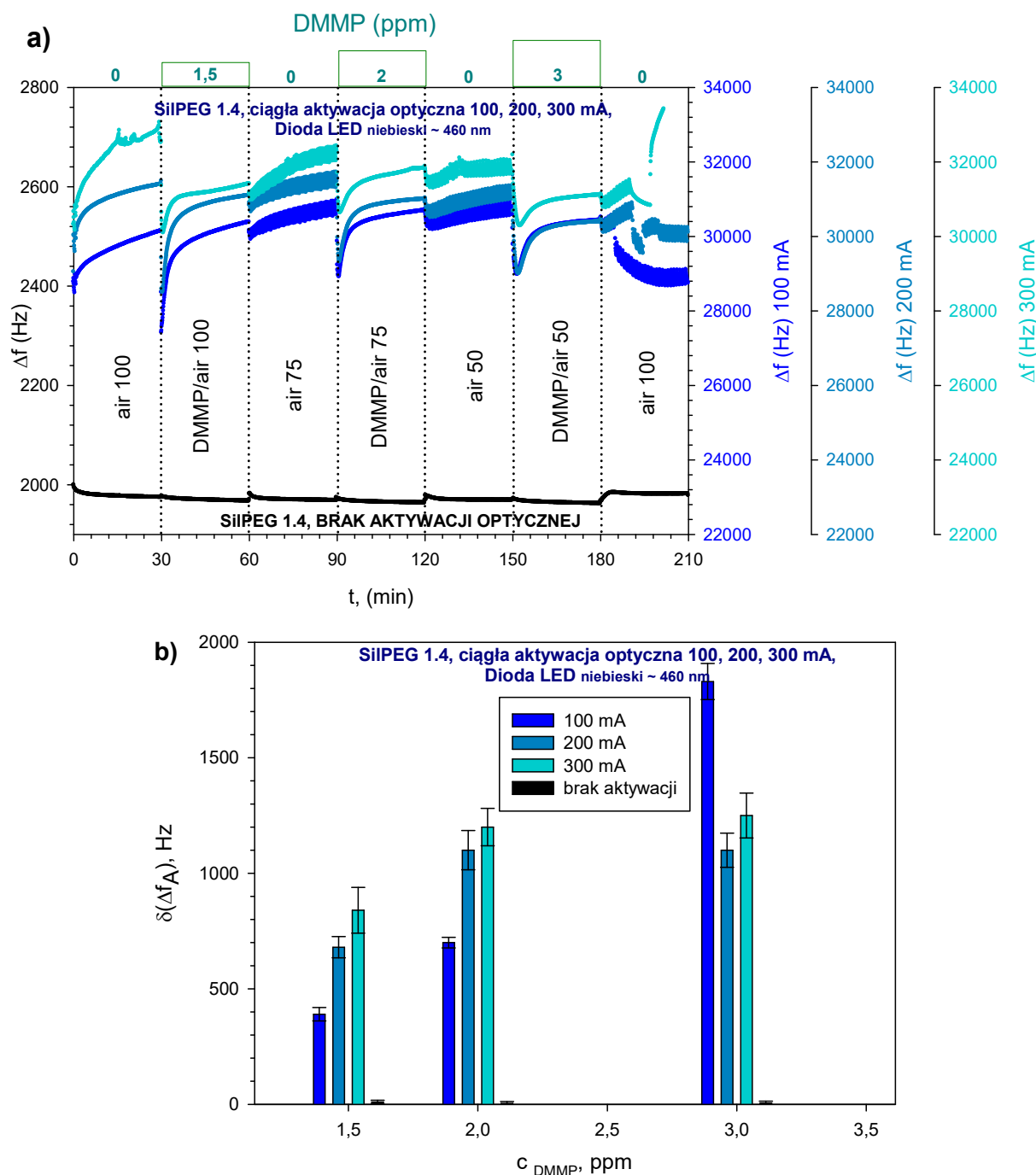
Tabela 6.9. Zestawienie wyników badań własnych dla warstwy SiLPEG 1.4 aktywowanej optycznie światłem diod LED (a) niebieska ~ 460 nm, (b) zielona ~ 530 nm.

a) SilPEG 1.4, dioda LED niebieska ~ 460 nm		0 mA	100 mA	200 mA	300 mA	
Natężenie oświetlenia (lx) · 10 ³		0	26,3	51,7	74	
Temperatura badania (°C)	min.	21,8	21,5	24,2	26	
	średnia	21,8	21,91	24,36	26,7	
	maks.	21,9	22,1	24,4	26,9	
Oszacowana zmiana częstotliwości $\delta\Delta f$ (Hz)	Koncentracja DMMP (ppm)	1,5	10	390	700	1830
		2	4	680	1100	1100
		3	6	840	1200	1250
Względne zwiększenie czułości						
$\delta\Delta f(\text{przy aktywacji}) / \delta\Delta f(\text{bez aktywacji})$						
Oszacowany czas (min) reakcji.	Koncentracja DMMP (ppm)	1,5	6	14	15	5
		2	7	8	10	9
		3	8	11	13	10
Oszacowany czas (min) regeneracji	Koncentracja DMMP (ppm)	1,5	5	5	8	12
		2	6	2	3	2
		3	10	1	2	1
0 mA		100 mA	200 mA	300 mA		
1,5		0	39	70	183	
2		0	170	275	275	
3		0	140	200	208,3	

b) SilPEG 1.4, dioda LED zielona ~ 530 nm		0 mA	100 mA	200 mA	300 mA	
Natężenie oświetlenia (lx) · 10 ³		0	37,4	67,3	90,4	
Temperatura badania (°C)	min.	21,8	24,1	26,5	27,5	
	średnia	21,8	24,1	26,5	27,5	
	maks.	21,9	24,9	26,6	27,7	
Oszacowana zmiana częstotliwości $\delta\Delta f$ (Hz)	Koncentracja DMMP (ppm)	1,5	10	100	80	250
		2	4	180	140	300
		3	6	160	180	390
Względne zwiększenie czułości						
$\delta\Delta f(\text{przy aktywacji}) / \delta\Delta f(\text{bez aktywacji})$						
Oszacowany czas (min) reakcji.	Koncentracja DMMP (ppm)	1,5	6	7	8	5
		2	7	5	5	10
		3	8	6	7	7
Oszacowany czas (min) regeneracji	Koncentracja DMMP (ppm)	1,5	5	5	4	20
		2	6	8	7	3
		3	10	4	3	1
0 mA		100 mA	200 mA	300 mA		
1,5		0	10	8	25	
2		0	45	35	75	
3		0	26,7	30	65	

Dla diody o długości fali ~ 460 nm (LED niebieska) największe uśrednione zwiększenie czułości dla SilPEG 1.4 wynosi 275 razy, które osiągnięto dla aktywacji

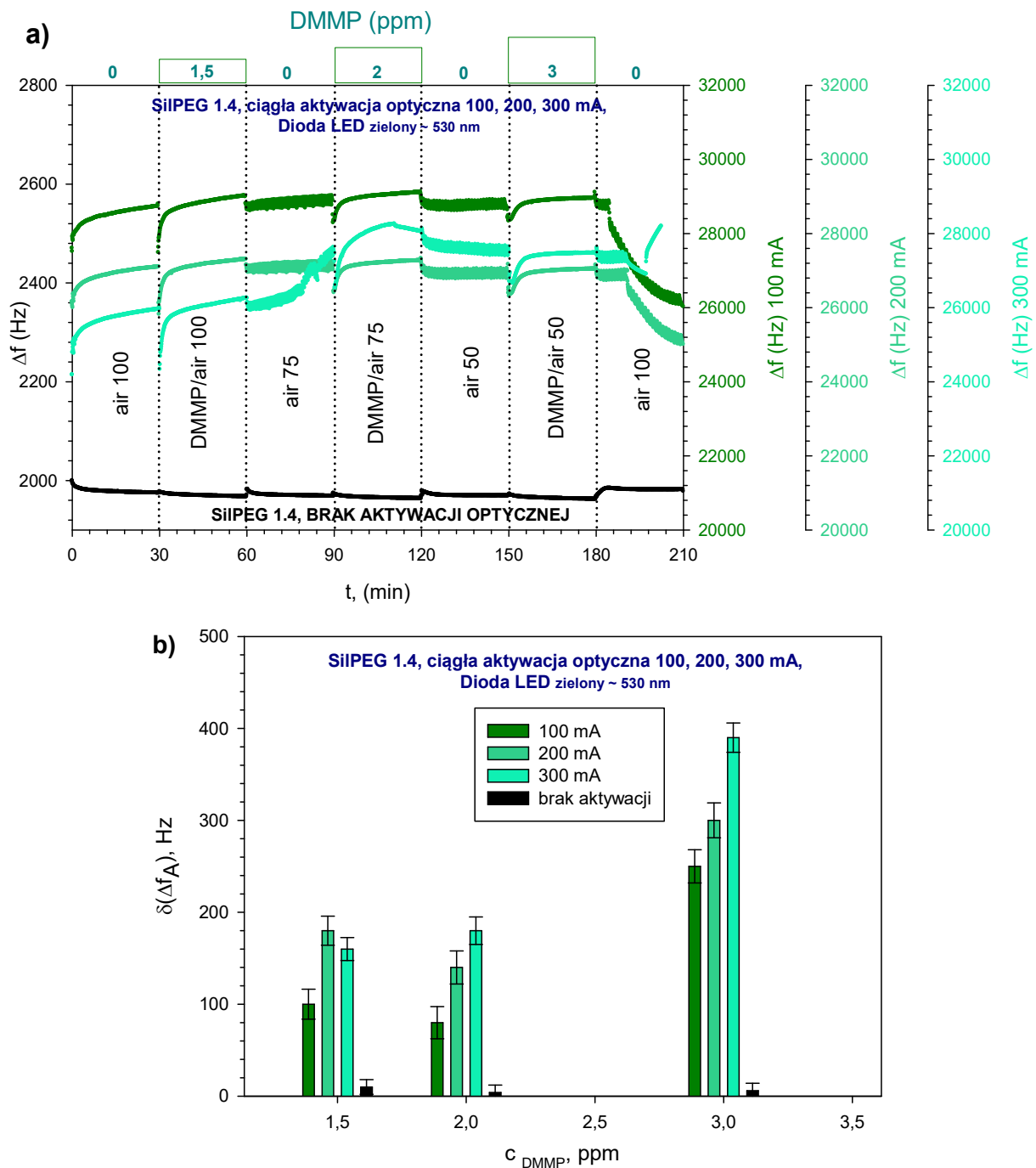
o natężeniu $51,7 \cdot 10^3$ i $74 \cdot 10^3$ lx co odpowiada prądowi zasilania diody 200 i 300 mA. Średnia temperatura badania to 24,4 i 26,7 °C. Średni czas reakcji struktury sensorowej dla tego przypadku to odpowiednio 12,6 i 8 min a średni czas regeneracji to 4,3 i 5 minut.



Rys. 6.28. (a) oddziaływania warstwy polimeru SilPEG 1.4 z trzema koncentracjami DMMP 1,5; 2, 3 ppm w powietrzu przy aktywacji optycznej (trzy poziomy oświetlenia) LED (~ 460 nm) w odniesieniu do jej braku, (b) porównanie względnych zmian częstotliwości różnicowej.

Dla diody o długości fali ~ 530 nm (LED zielona) maksymalne zwiększenie czułości dla SilPEG 1.4 wynosi 390 razy, które osiągnięto dla aktywacji o natężeniu $90,4 \cdot 10^3$ lx,

co odpowiada prądowi zasilania diody 300 mA. Średnia temperatura badania to 27,5 °C. Średni czas reakcji struktury sensorowej dla tego przypadku to 7,3 min a średni czas regeneracji to 8 minut.



Rys. 6.29. (a) oddziaływania warstwy polimeru SiIPEG 1.4 z trzema koncentracjami DMMP 1,5; 2, 3 ppm w powietrzu przy aktywacji optycznej (trzy poziomy oświetlenia) LED (~ 530 nm) w odniesieniu do jej braku, (b) porównanie względnych zmian częstotliwości różnicowej.

Na rysunkach zbiorczych rys. 6.30 i rys. 6.31 przedstawiono odpowiedź akustyczną struktury sensorowej SiIPEG 1.4 aktywowanej optycznie diodą LED: magenta ~ 640 nm

i biały neutralny ~580 nm dla trzech poziomów natężenia oświetlenia oraz trzech koncentracji DMMP w powietrzu. W tabeli 6.10 ujęto najistotniejsze zmierzone wartości odpowiedzi struktury SiLPEG 1.4. W dodatku A.32 - A.37 zamieszczono szczegółowe wykresy badań własnych dotyczących aktywacji warstw diodami w kolorze magenta i biały neutralny.

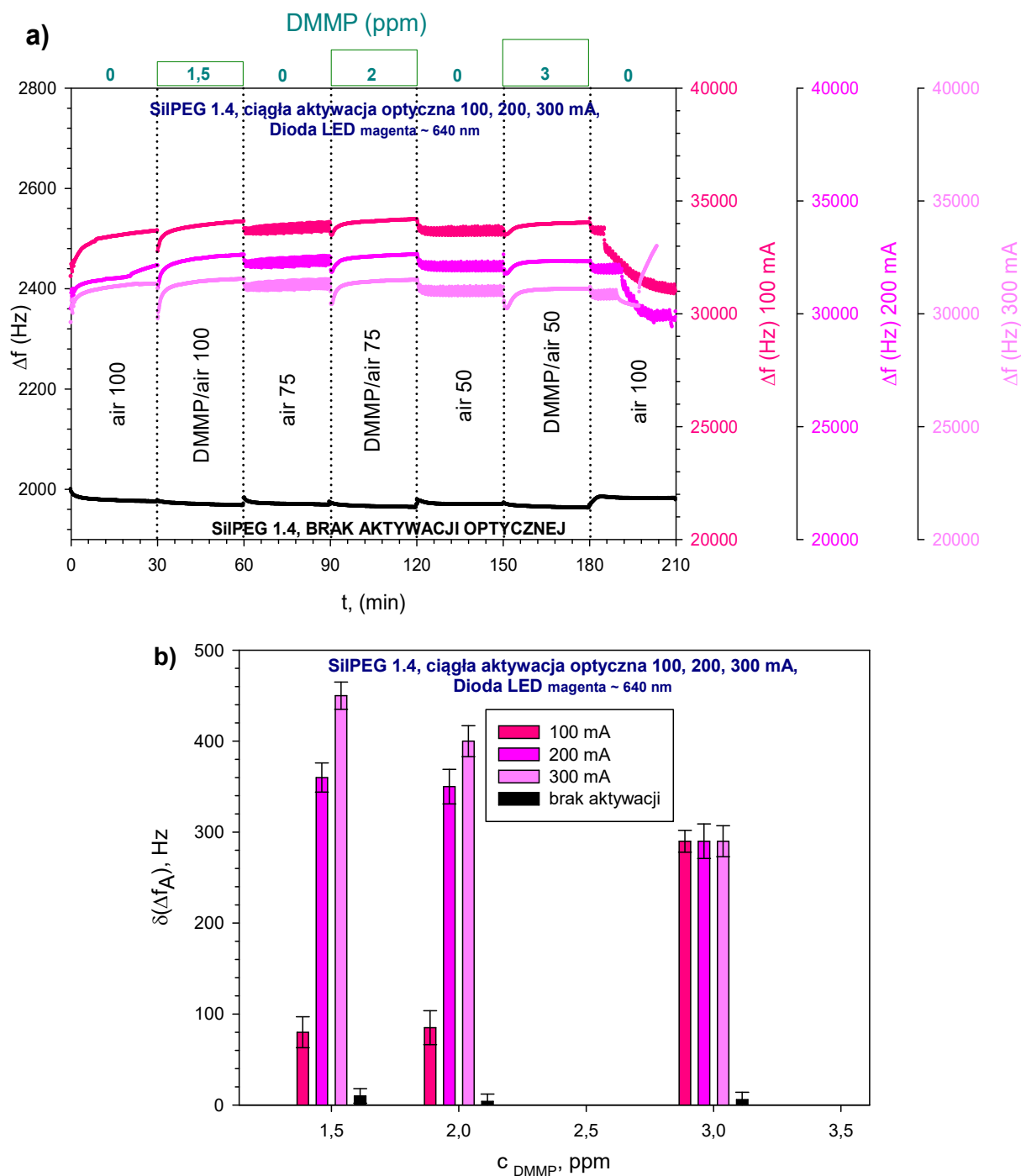
Tabela 6.10. Zestawienie wyników badań własnych dla warstwy SiLPEG 1.4 aktywowanej optycznie światłem diod LED (a) magenta ~ 640 nm, (b) biały neutralny ~580 nm.

a) SiLPEG 1.4, dioda LED magenta ~ 640 nm		0 mA	100 mA	200 mA	300 mA	
Natężenie oświetlenia (lx) · 10 ³		0	28,1	54,8	77,9	
Temperatura badania (°C)	min.	21,8	24,3	26,2	26,6	
	średnia	21,8	24,6	26,4	27,4	
	maks.	21,9	24,7	26,6	27,5	
Oszacowana zmiana częstotliwości $\delta\Delta f$ (Hz)	Koncentracja DMMP (ppm)	1,5	10	80	85	290
		2	4	360	350	290
		3	6	450	400	290
Względne zwiększenie czułości $\delta\Delta f(\text{przy aktywacji}) / \delta\Delta f(\text{bez aktywacji})$	Koncentracja DMMP (ppm)	1,5	0	8	8,5	6
		2	0	90	87,5	72,5
		3	0	75	66,7	46,7
Oszacowany czas (min) reakcji.	Koncentracja DMMP (ppm)	1,5	6	11	6	14
		2	7	4	10	13
		3	8	8	11	10
Oszacowany czas (min) regeneracji	Koncentracja DMMP (ppm)	1,5	5	5	7	5
		2	6	6	7	10
		3	10	6	7	4

b) SiLPEG 1.4, dioda LED b. neutralny ~580 nm		0 mA	100 mA	200 mA	300 mA	
Natężenie oświetlenia (lx) · 10 ³		0	41,3	81,2	111,5	
Temperatura badania (°C)	min.	21,8	24,1	24,7	28,2	
	średnia	21,8	24,3	24,8	28,7	
	maks.	21,9	24,4	24,9	28,9	
Oszacowana zmiana częstotliwości $\delta\Delta f$ (Hz)	Koncentracja DMMP (ppm)	1,5	10	100	200	150
		2	4	360	240	230
		3	6	410	390	370
Względne zwiększenie czułości $\delta\Delta f(\text{przy aktywacji}) / \delta\Delta f(\text{bez aktywacji})$	Koncentracja DMMP (ppm)	1,5	0	10	20	15
		2	0	90	60	57,5
		3	0	68,3	65	61,7
Oszacowany czas (min) reakcji.	Koncentracja DMMP (ppm)	1,5	6	10	9	15
		2	7	6	7	10
		3	8	7	9	13
Oszacowany czas (min) regeneracji	Koncentracja DMMP (ppm)	1,5	5	4	16	7
		2	6	4	5	4
		3	10	5	4	3

Dla diody o długości fali ~ 640 nm (LED magenta) maksymalne zwiększenie czułości dla SiLPEG 1.4 wynosi 90 razy, które osiągnięto dla aktywacji o natężeniu $28,1 \cdot 10^3$ lx, co odpowiada prądowi zasilania diody 100 mA. Średnia temperatura badania to 24,5 °C.

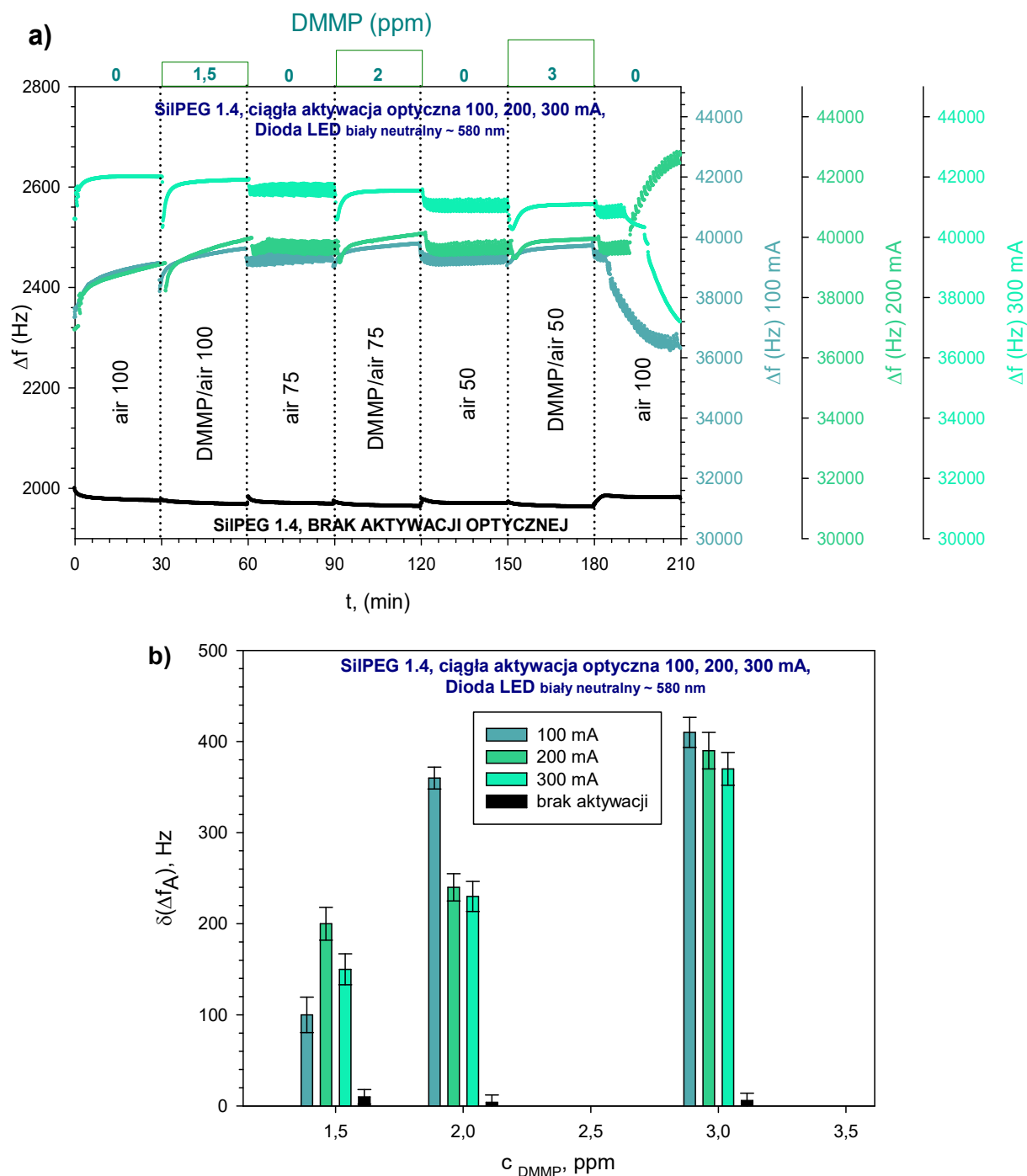
Średni czas reakcji struktury sensorowej dla tego przypadku to 7,7 min a średni czas regeneracji to 5,7 minut.



Rys. 6.30. (a) oddziaływania warstwy polimeru SilPEG 1.4 z trzema koncentracjami DMMP 1,5; 2, 3 ppm w powietrzu przy aktywacji optycznej (trzy poziomy oświetlenia) LED (~ 640 nm) w odniesieniu do jej braku, (b) porównanie względnych zmian częstotliwości różnicowej.

Dla diody o długości fali ~ 580 nm (LED biały neutralny) maksymalne zwiększenie czułości dla SilPEG 1.4 wynosi 410 razy, które osiągnięto dla aktywacji o natężeniu

$41,3 \cdot 10^3$ lx, co odpowiada prądowi zasilania diody 100 mA. Średnia temperatura badania to $24,3$ °C. Średni czas reakcji struktury sensorowej dla tego przypadku to 7,7 min. a średni czas regeneracji to 4,3 minuty.



Rys. 6.31. (a) oddziaływania warstwy polimeru SiIPEG 1.4 z trzema koncentracjami DMMP 1,5; 2, 3 ppm w powietrzu przy aktywacji optycznej (trzy poziomy oświetlenia) LED (~ 580 nm) w odniesieniu do jej braku, (b) porównanie względnych zmian częstotliwości różnicowej.

Na rysunkach zbiorczych rys. 6.32 i rys. 6.33 przedstawiono odpowiedź akustyczną struktury sensorowej SiIPEG 1.4 aktywowanej optycznie diodą LED: żółta ~ 585 nm

i czerwona ~ 630 nm dla trzech poziomów natężenia oświetlenia oraz trzech koncentracji DMMP w powietrzu. W tabeli 6.11 ujęto najistotniejsze zmierzone wartości odpowiedzi struktury SiLPEG 1.4. W dodatku A.38 - A.43 zamieszczono szczegółowe wykresy badań własnych dotyczących aktywacji warstw diodami w kolorze żółtym i czerwonym.

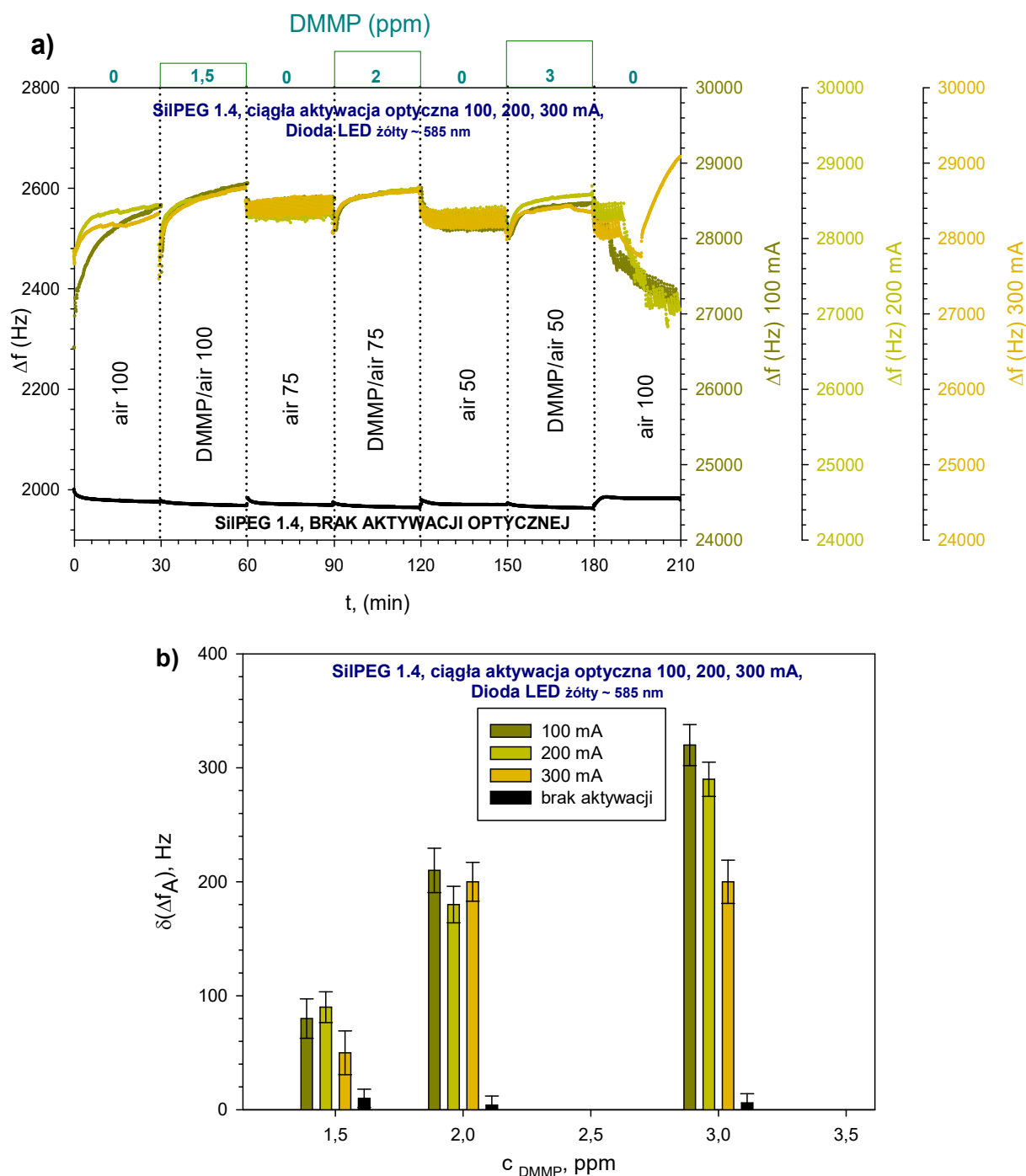
Tabela 6.11. Zestawienie wyników badań własnych dla warstwy SiLPEG 1.4 aktywowanej optycznie światłem diod LED (a) żółta ~ 585 nm, (b) czerwona ~ 630 nm.

a) SiLPEG 1.4, dioda LED żółta ~ 585 nm		0 mA	100 mA	200 mA	300 mA	
Natężenie oświetlenia (lx) · 10 ³		0	36,2	70,4	98,2	
Temperatura badania (°C)	min.	21,8	25,3	25,7	26,1	
	średnia	21,8	25,4	25,8	26,1	
	maks.	21,9	25,4	25,9	26,3	
Oszacowana zmiana częstotliwości $\delta\Delta f$ (Hz)	Koncentracja DMMP (ppm)	1,5	10	80	90	50
		2	4	210	180	200
		3	6	320	290	200
Względne zwiększenie czułości $\delta\Delta f(\text{przy aktywacji}) / \delta\Delta f(\text{bez aktywacji})$	Koncentracja DMMP (ppm)	1,5	0	8	9	5
		2	0	52,5	45	50
		3	0	53,3	48,3	33,3
Oszacowany czas (min) reakcji.	Koncentracja DMMP (ppm)	1,5	6	8	6	7
		2	7	5	5	7
		3	8	5	7	5
Oszacowany czas (min) regeneracji	Koncentracja DMMP (ppm)	1,5	5	9	10	9
		2	6	9	4	5
		3	10	4	4	4

b) SiLPEG 1.4, dioda LED czerwona ~ 630 nm		0 mA	100 mA	200 mA	300 mA	
Natężenie oświetlenia (lx) · 10 ³		0	58,4	60,3	162	
Temperatura badania (°C)	min.	21,8	25,3	25,6	25,4	
	średnia	21,8	25,5	25,7	26,1	
	maks.	21,9	25,4	25,9	26,3	
Oszacowana zmiana częstotliwości $\delta\Delta f$ (Hz)	Koncentracja DMMP (ppm)	1,5	10	40	40	40
		2	4	230	200	160
		3	6	220	290	180
Względne zwiększenie czułości $\delta\Delta f(\text{przy aktywacji}) / \delta\Delta f(\text{bez aktywacji})$	Koncentracja DMMP (ppm)	1,5	0	4	4	4
		2	0	57,5	50	40
		3	0	36,7	48,3	30
Oszacowany czas (min) reakcji.	Koncentracja DMMP (ppm)	1,5	6	7	6	7
		2	7	6	6	6
		3	8	5	8	5
Oszacowany czas (min) regeneracji	Koncentracja DMMP (ppm)	1,5	5	10	10	5
		2	6	7	5	4
		3	10	5	4	3

W przypadku diody o długości fali ~ 585 nm (LED żółta) maksymalne zwiększenie czułości dla SiLPEG 1.4 wynosi 52,5 razy, które osiągnięto dla aktywacji o natężeniu 36,2·10³ lx, co odpowiada prądowi zasilania diody 100 mA. Średnia temperatura badania

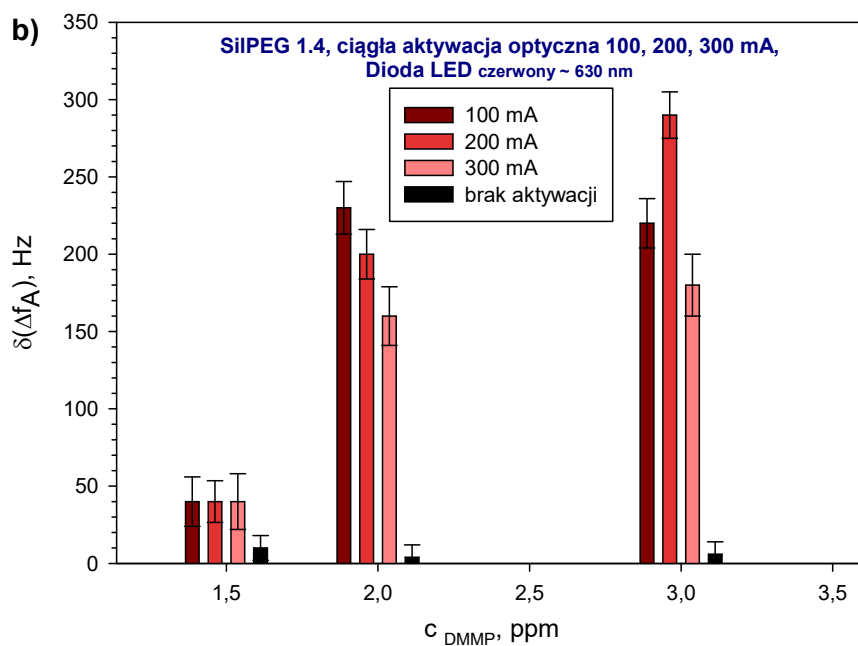
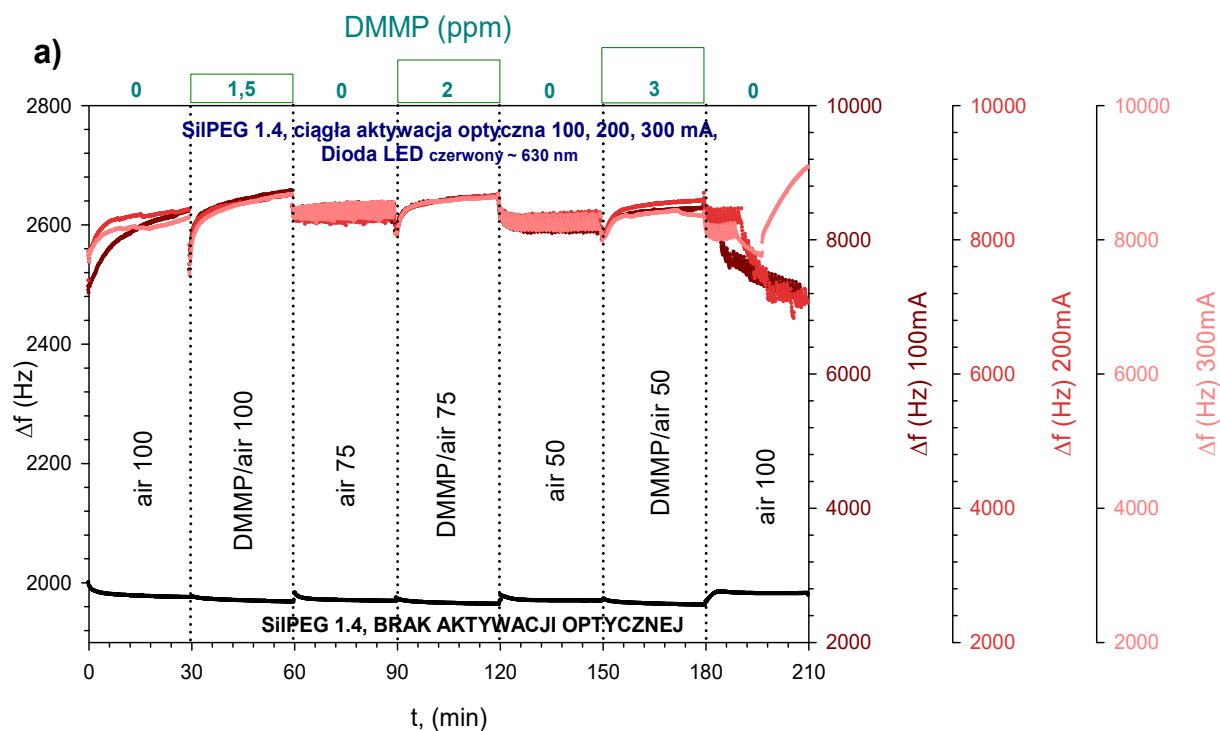
to 25,4 °C. Średni czas reakcji struktury sensorowej dla tego przypadku to 6 min a średni czas regeneracji to 7,3 minuty.



Rys. 6.32. (a) oddziaływania warstwy polimeru SilPEG 1.4 z trzema koncentracjami DMMP 1,5; 2, 3 ppm w powietrzu przy aktywacji optycznej (trzy poziomy oświetlenia) LED (~ 585 nm) w odniesieniu do jej braku, (b) porównanie względnych zmian częstotliwości różnicowej.

W przypadku diody o długości fali ~ 630 nm (LED czerwona) maksymalne zwiększenie czułości dla SilPEG 1.4 wynosi 57,5 razy, które osiągnięto dla aktywacji o natężeniu $58,4 \cdot 10^3$ lx, co odpowiada prądowi zasilania diody 100 mA. Średnia temperatura

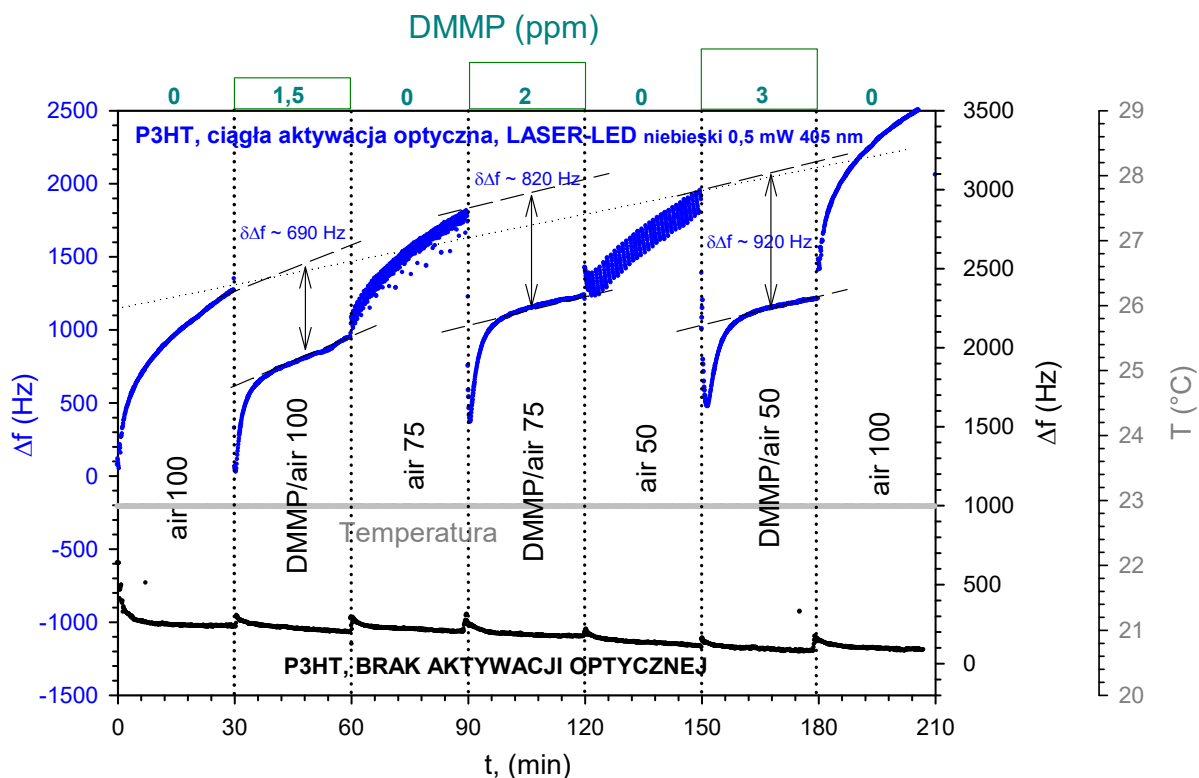
badania to 25,5 °C. Średni czas reakcji struktury sensorowej dla tego przypadku to 6 min a średni czas regeneracji to 7,3 minuty.



Rys. 6.33. (a) oddziaływania warstwy polimeru SiIPEG 1.4 z trzema koncentracjami DMMP 1,5; 2, 3 ppm w powietrzu przy aktywacji optycznej (trzy poziomy oświetlenia) LED (~ 630 nm) w odniesieniu do jej braku, (b) porównanie względnych zmian częstotliwości różnicowej.

6.6.3. Aktywacja optyczna laserami LED

Na rysunku rys. 6.34 przedstawiono wybraną odpowiedź akustyczną warstwy sensorowej (RR)-P3HT na obecność śladowych ilości DMMP w powietrzu przy zastosowaniu dodatkowej aktywacji optycznej światłem diody laserowej LED niebieskiej (~ 405 nm) o mocy wyjściowej $\sim 0,5$ mW.



Rys. 6.34. Zwiększanie wrażliwości polimeru (RR)P3HT na obecność śladowych koncentracji DMMP w powietrzu w wyniku aktywacji optycznej światłem diody laserowej LED $\sim 0,5$ mW (niebieski ~ 405 nm).

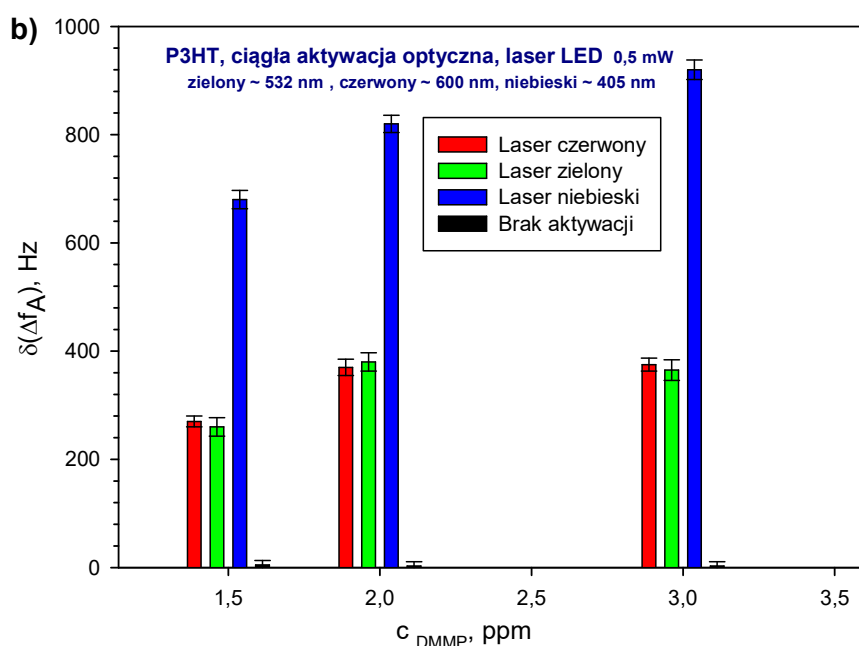
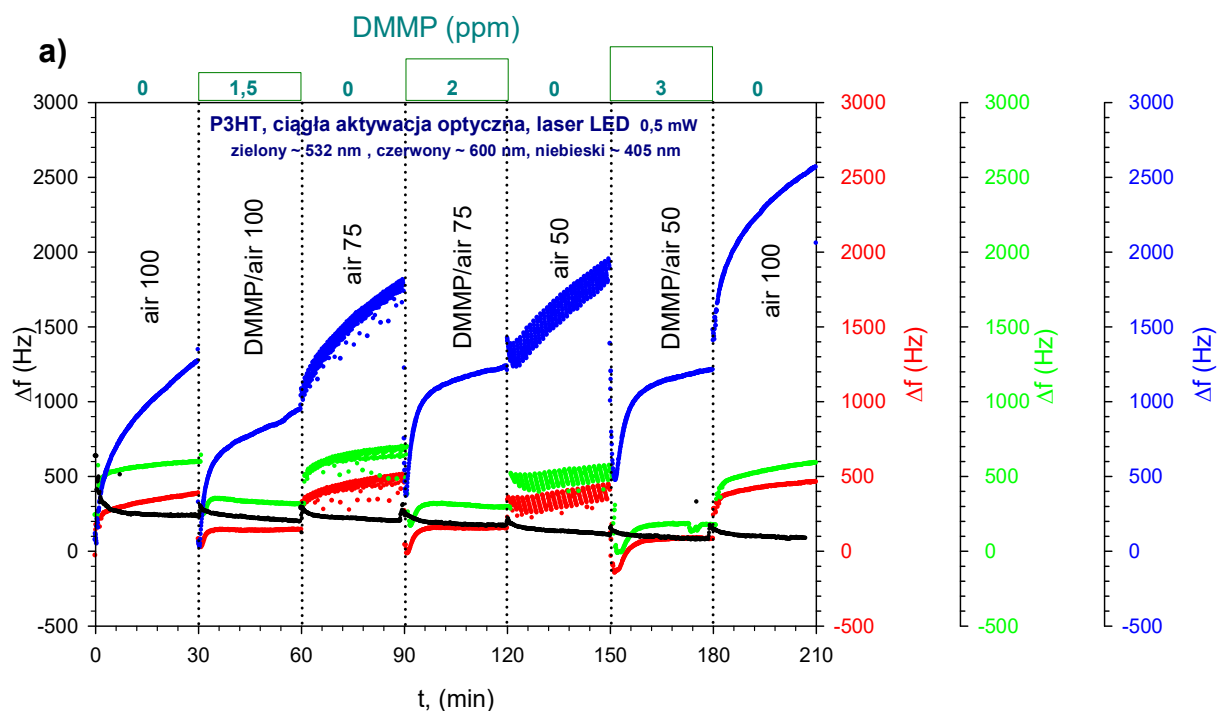
Z przedstawionego wykresu odczytano szacunkowe wartości zmian częstotliwości, które umieszczono w tabeli 6.12 wraz z innymi istotnymi wartościami otrzymanymi w badaniu warstw (RR)-P3HT (a) i SilPEG 1.4 (b). Z oszacowanych danych wynika, iż widoczne najlepsze zmiany częstotliwości $\delta\Delta f$ wynoszą ~ 920 Hz dla koncentracji 3 ppm DMMP w powietrzu dla długości fali ~ 405 nm, co spowodowało maksymalne zwiększenie czułości na poziomie 306,7 razy. Pozostałe duże zwiększenia częstotliwości $\delta\Delta f$ dla tej długości fali to ~ 690 Hz dla 1,5 ppm i ~ 820 Hz dla 2 ppm DMMP w powietrzu. Średnia temperatura osiągnięta w tym badaniu wyniosła $22,9$ °C. Średni czas reakcji struktury sensorowej dla tej długości fali to 6,3 min a średni czas regeneracji to 5,3 minuty. Na rysunkach rys. 6.35 i rys. 6.36 przedstawiono po dwa wykresy zbiorcze oddziaływania warstwy polimeru (RR)-P3HT i SilPEG 1.4 z trzema koncentracjami DMMP 1,5 2, 3 ppm w powietrzu przy aktywacji

optycznej diodą laserową LED (a) (~ 650 nm czerwony, ~ 532 nm zielony, oraz niebieski ~ 405 nm) w odniesieniu do jej braku, w części (b) na rysunkach porównano względne zmiany częstotliwości różnicowej. W dodatku A zamieszczono szczegółowe wykresy badań własnych dotyczące aktywacji diodami laserowymi LED o różnych długościach fal, gdzie Dodatek A.43 - A.45 dotyczy warstw (RR)-P3HT, a Dodatek A.46 – A.48 warstwy SiLPEG 1.4.

Tabela 6.12. Zestawienie wyników badań własnych dla warstw (RR)-P3HT (a) SiLPEG 1.4 (b) aktywowanych optycznie diodami laserowymi LED (~ 650 nm, ~ 532 nm, ~ 405 nm)

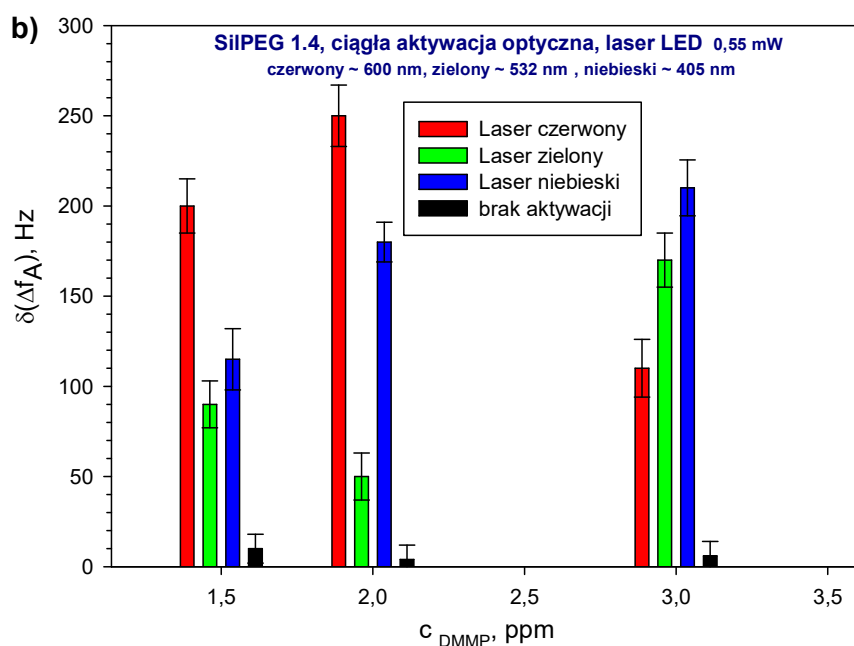
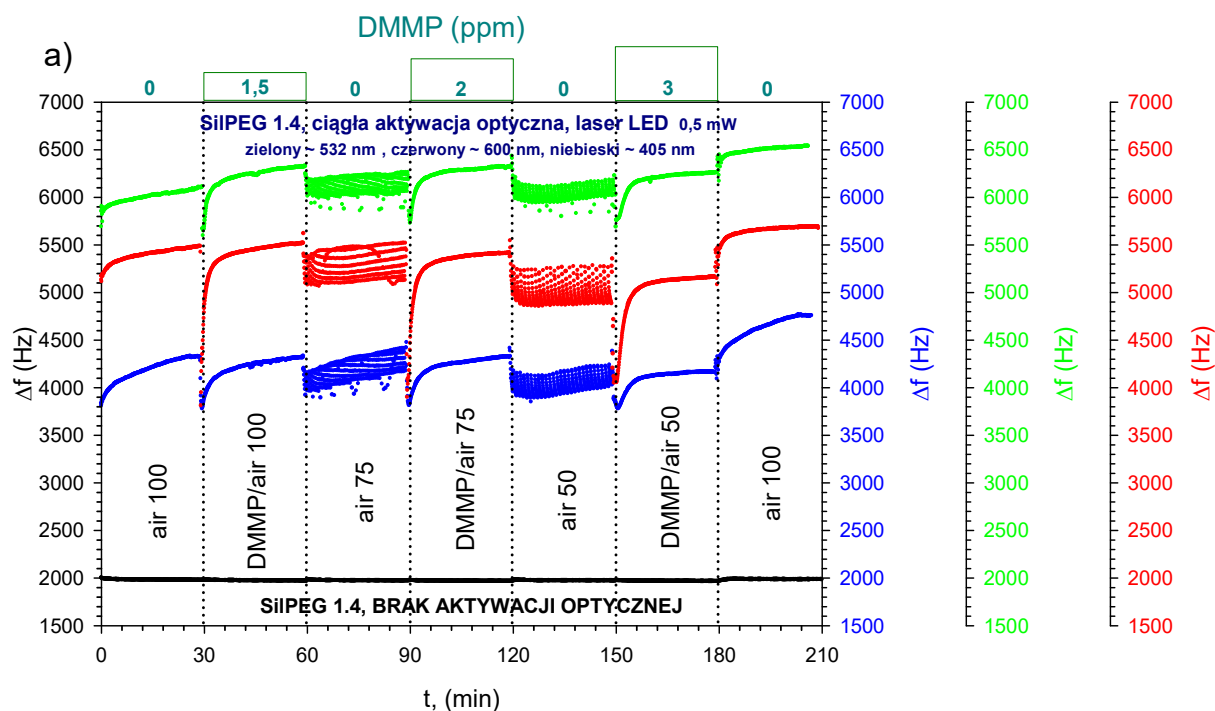
a) P3HT, diody laserowe LED		0 nm	650 nm	532 nm	405 nm	
Moc wyjściowa wiązki lasera (mW)		0	~ 0,5			
Temperatura badania (°C)	min.	22,9	22,3	22,3	22,9	
	średnia	23,1	22,3	22,4	22,9	
	maks.	23,4	22,4	22,5	23	
Oszacowana zmiana częstotliwości $\delta\Delta f$ (Hz)	Koncentracja DMMP (ppm)	1,5	5	270	260	690
		2	3	370	380	820
		3	3	375	365	920
Względne zwiększenie czułości $\delta\Delta f(\text{przy aktywacji}) / \delta\Delta f(\text{bez aktywacji})$	Koncentracja DMMP (ppm)	1,5	0	54	52	138
		2	0	123,3	126,7	273,3
		3	0	125	121,7	306,7
Oszacowany czas (min) reakcji.	Koncentracja DMMP (ppm)	1,5	14	4	3	6
		2	8	6	5	6
		3	7	9	9	8
Oszacowany czas (min) regeneracji	Koncentracja DMMP (ppm)	1,5	5	5	8	5
		2	9	7	6	2
		3	8	9	4	9

b) SiLPEG 1.4, diody laserowe LED		0 nm	650 nm	532 nm	405 nm	
Moc wyjściowa wiązki lasera (mW)		0	~ 0,5			
Temperatura badania (°C)	min.	21,8	22,7	21,5	22,1	
	średnia	21,9	22,8	22,2	22,2	
	maks.	21,9	22,8	21,7	22,3	
Oszacowana zmiana częstotliwości $\delta\Delta f$ (Hz)	Koncentracja DMMP (ppm)	1,5	10	115	90	200
		2	4	210	50	250
		3	6	180	170	110
Względne zwiększenie czułości $\delta\Delta f(\text{przy aktywacji}) / \delta\Delta f(\text{bez aktywacji})$	Koncentracja DMMP (ppm)	1,5	0	11,5	9	20
		2	0	52,5	12,5	62,5
		3	0	30	28,3	18,3
Oszacowany czas (min) reakcji.	Koncentracja DMMP (ppm)	1,5	6	7	9	8
		2	7	8	9	6
		3	8	10	7	7
Oszacowany czas (min) regeneracji	Koncentracja DMMP (ppm)	1,5	5	3	2	10
		2	6	5	7	6
		3	10	10	11	8



Rys. 6.35. (a) oddziaływania warstwy polimeru (RR)-P3HT z trzema koncentracjami DMMP 1,5; 2, 3 ppm w powietrzu przy aktywacji optycznej diodami laserowymi LED (trzy poziomy oświetlenia ~ 532, 650 i 405 nm) w odniesieniu do jej braku, (b) porównanie względnych zmian częstotliwości różnicowej.

W przypadku aktywacji warstwy SilPEG 1.4 maksymalne zwiększenie czułości wyniosł 62,5 razy, które osiągnięto przy aktywacji diodą laserową niebieską ~ 405 nm. Średnia temperatura badania to 22,2 °C. Średni czas reakcji struktury sensorowej dla tego przypadku to 7 min a średni czas regeneracji to 8 minut.



Rys. 6.36. (a) oddziaływania warstwy polimeru SiIPEG 1.4 z trzema koncentracjami DMMP 1,5; 2, 3 ppm w powietrzu przy aktywacji optycznej diodami laserowymi LED (trzy poziomy oświetlenia ~ 532, 650 i 405 nm) w odniesieniu do jej braku, (b) porównanie względnych zmian częstotliwości różnicowej.

6.6.4. Aktywacja optyczna żarówką soczewkową typ E10; 1,2 V; 0,22 A

Na rysunkach rys. 6.37 i rys. 6.38 przedstawiono dwa wykresy zbiorcze oddziaływania warstwy polimeru (RR)-P3HT i SiIPEG 1.4 z trzema koncentracjami DMMP 1,5 2, 3 ppm

w powietrzu przy aktywacji optycznej żarówką soczewkową typ E10; 1,2 V; 0,22 A w odniesieniu do jej braku, w części (b) na rysunkach porównano względne zmiany częstotliwości różnicowej. Odczytane szacunkowe wartości zmian częstotliwości $\delta\Delta f$ umieszczono w tabeli 6.13.

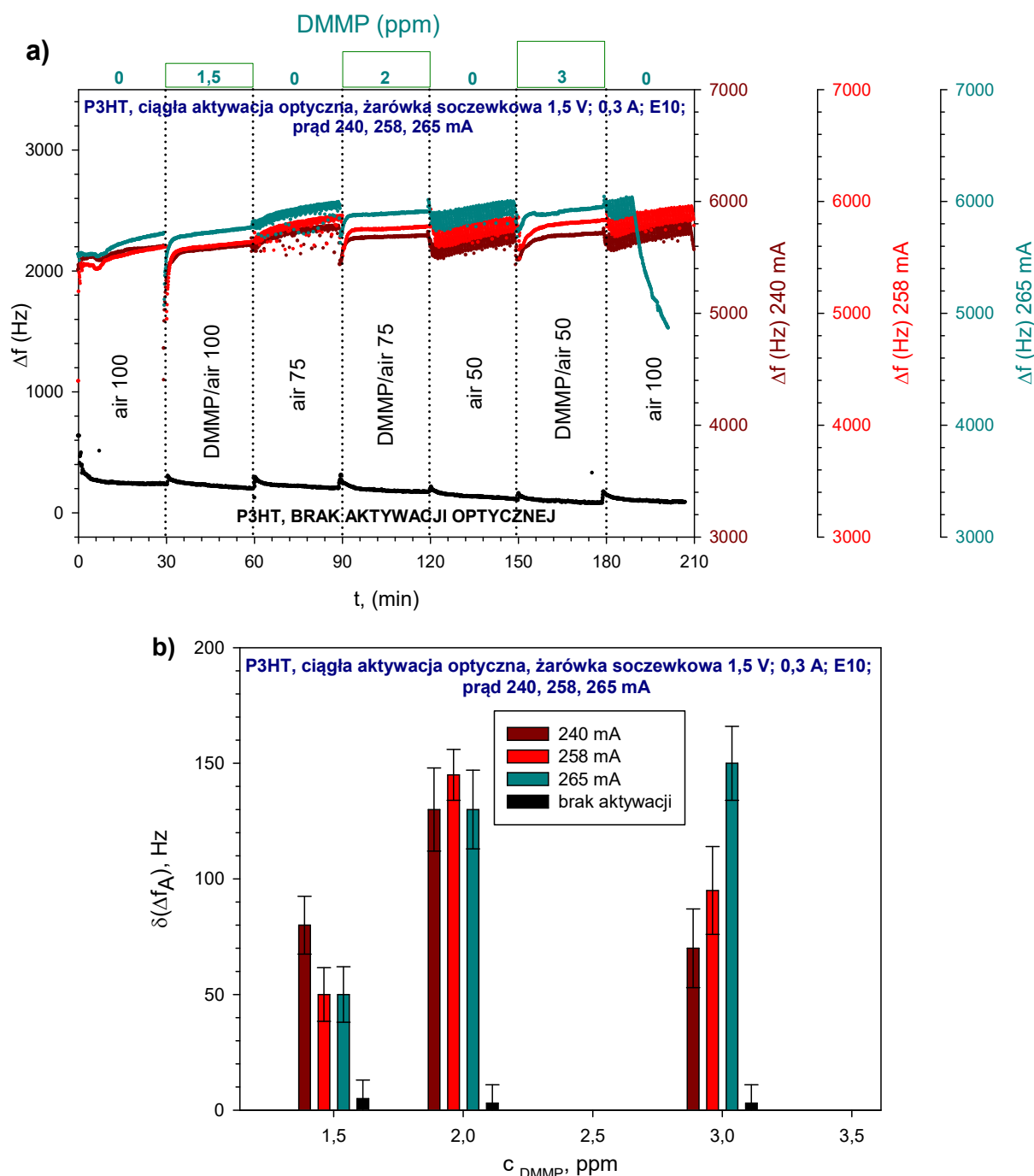
Tabela 6.13. Zestawienie wyników badań własnych dla warstw (RR)-P3HT (a) SiLPEG 1.4 (b) aktywowanych optycznie żarówką soczewkową typ E10; 1,2 V; 0,22 A (240 mA, 258 mA, 265 mA)

a) P3HT, żarówka soczewkowa typ E10		0 mA	240 mA	258 mA	265 mA	
Natężenie oświetlenia (lx) · 10 ³		0	0,78	3,5	7,1	
Temperatura badania (°C)	min.	22,9	21,9	22	22,2	
	średnia	23,1	22	22,1	22,3	
	maks.	23,4	22,1	22,3	22,4	
Oszacowana zmiana częstotliwości $\delta\Delta f$ (Hz)	Koncentracja DMMP (ppm)	1,5	5	80	50	50
		2	3	130	145	130
		3	3	70	95	150
Względne zwiększenie czułości $\delta\Delta f(\text{przy aktywacji}) / \delta\Delta f(\text{bez aktywacji})$	Koncentracja DMMP (ppm)	1,5	0	16	10	10
		2	0	43,3	48,3	43,3
		3	0	23,3	31,7	50
Oszacowany czas (min) reakcji.	Koncentracja DMMP (ppm)	1,5	14	4	4	3
		2	8	3	3	2
		3	7	7	7	4
Oszacowany czas (min) regeneracji	Koncentracja DMMP (ppm)	1,5	5	5	4	5
		2	9	2	3	1
		3	8	1	2	3

b) SiLPEG 1.4, żarówka soczewkowa typ E10		0 mA	240 mA	258 mA	265 mA	
Natężenie oświetlenia (lx) · 10 ³		0	0,78	3,5	7,1	
Temperatura badania (°C)	min.	21,8	20,9	21,6	21,3	
	średnia	21,9	21,2	21,7	21,5	
	maks.	21,9	21,4	21,8	21,6	
Oszacowana zmiana częstotliwości $\delta\Delta f$ (Hz)	Koncentracja DMMP (ppm)	1,5	10	30	40	50
		2	4	60	120	110
		3	6	210	220	270
Względne zwiększenie czułości $\delta\Delta f(\text{przy aktywacji}) / \delta\Delta f(\text{bez aktywacji})$	Koncentracja DMMP (ppm)	1,5	0	3	4	5
		2	0	15	30	27,5
		3	0	35	36,7	45
Oszacowany czas (min) reakcji.	Koncentracja DMMP (ppm)	1,5	6	15	10	3
		2	7	13	5	2
		3	8	10	7	5
Oszacowany czas (min) regeneracji	Koncentracja DMMP (ppm)	1,5	5	7	7	7
		2	6	18	16	7
		3	10	7	6	4

W dodatku A zamieszczono szczegółowe wykresy badań własnych dotyczące aktywacji żarówką soczewkową o trzech poziomach zasilania, gdzie Dodatek A.49 - A.51 dotyczy warstw (RR)-P3HT, a Dodatek A.52 - A.54 warstwy SiLPEG 1.4. Podczas aktywacji warstwy (RR)-P3HT maksymalne zwiększenie czułości wyniosło 50 razy, które uzyskano przy

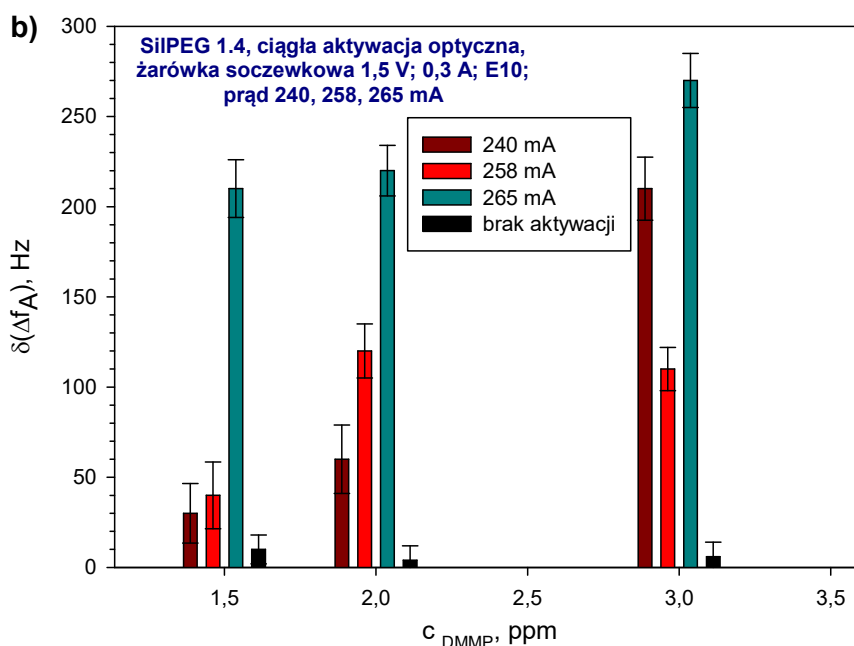
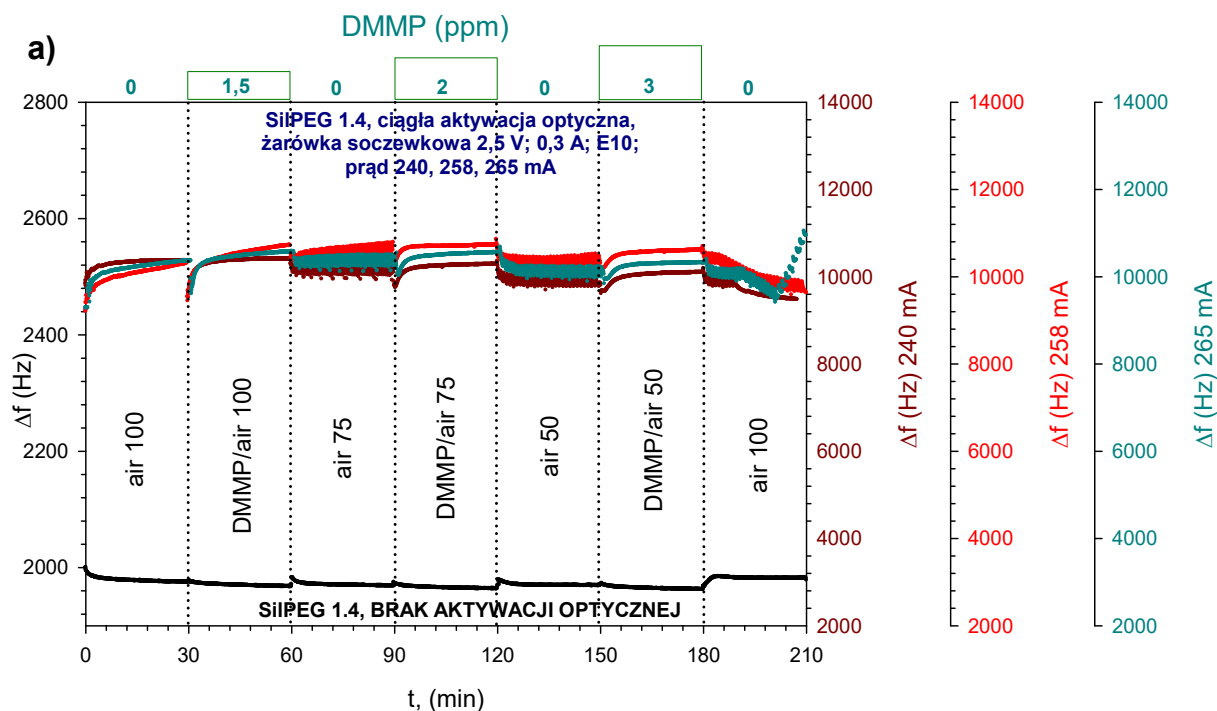
aktywacji warstwy światłem białym o natężeniu $7,1 \cdot 10^3$ lx, co odpowiada zasilaniu żarówki prądem o wartości 265 mA. Średnia temperatura badania to $22,3$ °C. Średni czas reakcji struktury sensorowej dla tego przypadku to 3 min a średni czas regeneracji to także 3 min.



Rys. 6.37. (a) oddziaływania warstwy polimeru (RR)-P3HT z trzema koncentracjami DMMP 1,5; 2, 3 ppm w powietrzu przy aktywacji optycznej światłem żarówki soczewkowej E10 (trzy poziomy oświetlenia) w odniesieniu do jej braku, (b) porównanie względnych zmian częstotliwości różnicowej.

W przypadku aktywacji warstwy SilPEG 1.4 maksymalne zwiększenie czułości wyniosło 45 razy, które uzyskano przy aktywacji warstwy światłem białym o natężeniu $71 \cdot 10^3$ lx, co odpowiada zasilaniu żarówki prądem o wartości 265 mA. Średnia temperatura

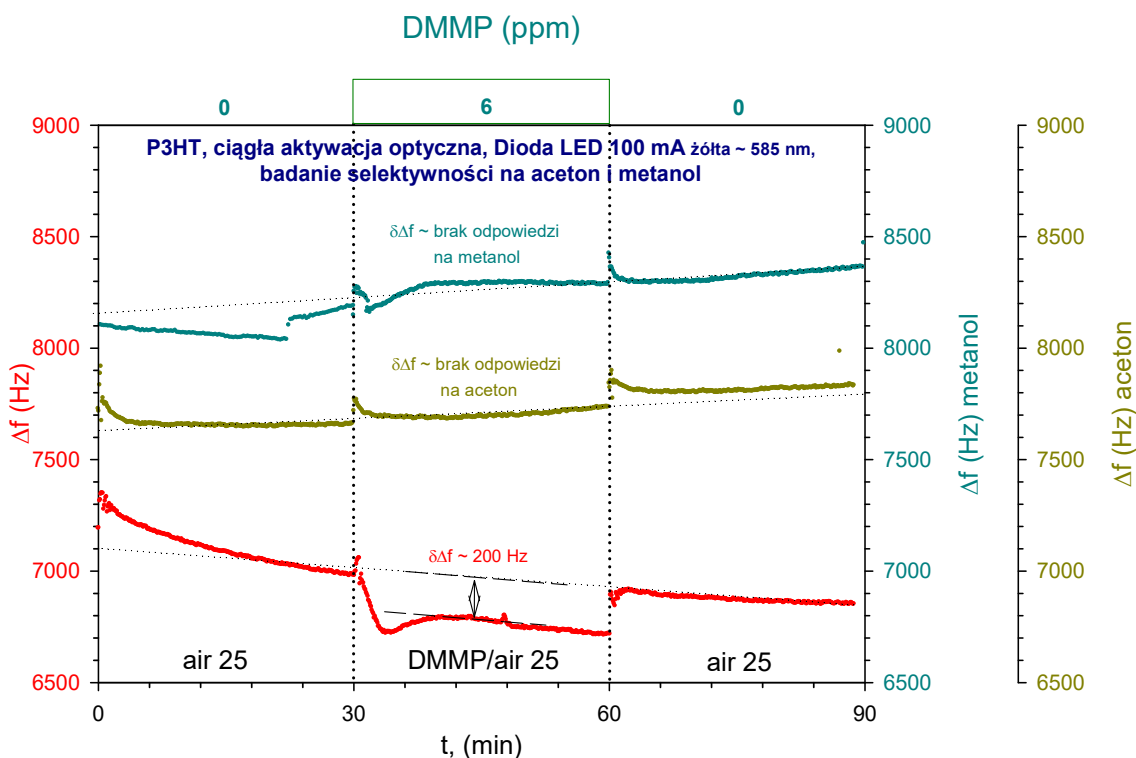
badania to 21,5 °C. Średni czas reakcji struktury sensorowej dla tego przypadku to 3,3 min a średni czas regeneracji to 6 minut.



Rys. 6.38. (a) oddziaływania warstwy polimeru SiIPEG 1.4 z trzema koncentracjami DMMP 1,5; 2, 3 ppm w powietrzu przy aktywacji optycznej światłem żarówki soczewkowej E10 (trzy poziomy oświetlania) w odniesieniu do jej braku, (b) porównanie względnych zmian częstotliwości różnicowej.

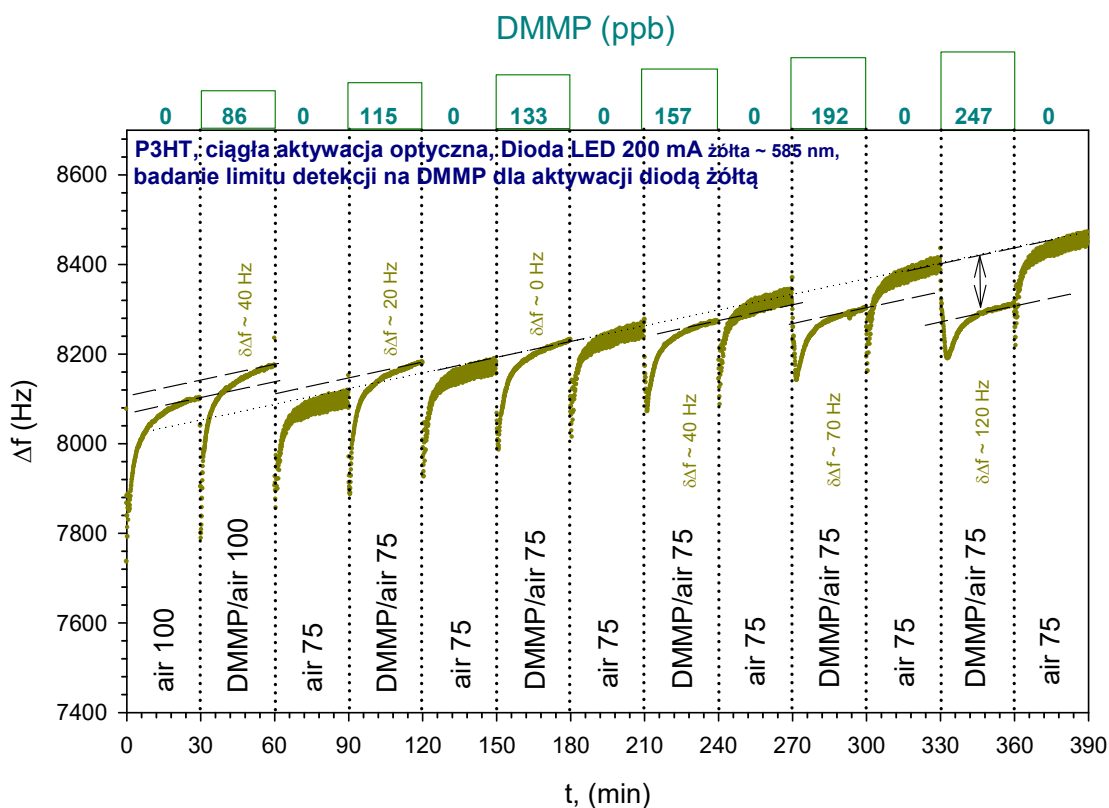
Ze względu na silne odpowiedzi polimeru (RR)-P3HT na śladowe ilości DMMP w powietrzu podczas aktywacji optycznej diodą żółtą postanowiono dodatkowo zbadać selektywność warstwy polimeru (RR)-P3HT na inne związki organiczne (alifatyczne) takie jak metanol i aceton. Na rysunku rys. 6.39 przedstawiono odpowiedź akustyczną warstwy

polimeru (RR)-P3HT na koncentrację 6 ppm metanolu i acetonu względem 6 ppm DMMP w powietrzu. W wyniku tego eksperymentu nie stwierdzono reakcji warstwy na koncentrację 6 ppm badanych związków acetonu i metanolu. Jedyna widoczna odpowiedź to reakcja warstwy na koncentrację 6 ppm DMMP w powietrzu na poziomie $\delta\Delta f \sim 200$ Hz dla natężenia światła $36,2 \cdot 10^3$ lx.



Rys. 6.39. Odpowiedź akustyczną warstwy polimeru (RR)-P3HT na koncentrację 6 ppm metanolu i acetonu względem 6 ppm DMMP w powietrzu (badanie selektywności).

Na rysunku rys. 6.40 przedstawiono wynik eksperymentu dotyczącego wyznaczenia limitu detekcji warstwy dla związku polimeru (RR)-P3HT. Eksperyment przeprowadzono dla sześciu niskich koncentracji DMMP (od 86 do 247 ppb) przy aktywacji diodą żółtą oraz przepływach 75 ml/min. Najwyższą wrażliwość warstwy otrzymano dla koncentracji 247 ppb DMMP na poziomie $\delta\Delta f \sim 120$ Hz. Dla 192 ppb otrzymano wrażliwość na poziomie $\delta\Delta f \sim 70$ Hz, z kolei przy koncentracji 157 ppb DMMP już tylko $\delta\Delta f \sim 40$ Hz. Koncentracją graniczną, przy której warstwa polimeru (RR)-P3HT nie wykazuje wrażliwości ($\delta\Delta f = 0$ Hz) jest to 133 ppm DMMP. Dalsze zmniejszania koncentracji powodują niepewne zaburzone odpowiedzi warstwy, które należy uznawać za niemiernodajne.



Rys. 6.40. Wynik eksperymentu dotyczącego wyznaczania limitu detekcji (LOD) warstwy dla związku polimeru (RR)-P3HT przy ciągłej aktywacji optycznej diodą żółtą.

6.7. Podsumowanie badań eksperymentalnych

W rozdziale 6 przedstawiono wyniki badań własnych z zastosowaniem aktywacji optycznej i optyczno termicznej cienkich warstw sensorowych wybranych polimerów (RR)-P3HT (regioregularny – poli(3-heksylotiofen)) i polisiloksan SilPEG 1.4 wytworzonych na strukturach SAW metodą rozpylania w powietrzu. Wykorzystane polimery traktowano jako potencjalne materiały do wykrywania śladowych ilości par związku DMMP (1,5 2 i 3 ppm) w atmosferze powietrza. W pierwszej części rozdziału omówiono zbudowane stanowisko pomiarowe oraz technologię nanoszenia cienkich warstw sensorowych. Przedstawiono topografię i grubości naniesionych struktur sensorowych na moduły SAW. Omówiono budowę komory pomiarowej, a następnie scharakteryzowano zastosowane w eksperymentach aktywatory optyczne i optyczno termiczne. Przeprowadzone badania własne za pomocą akustycznej metody SAW wykazały, że związki polimerowe (RR)-P3HT i SilPEG 1.4 posiadają istotną wrażliwość na śladowe ilości DMMP i skutkują znacznym zwiększeniem zmiany częstotliwości $\delta\Delta f$ (Hz).

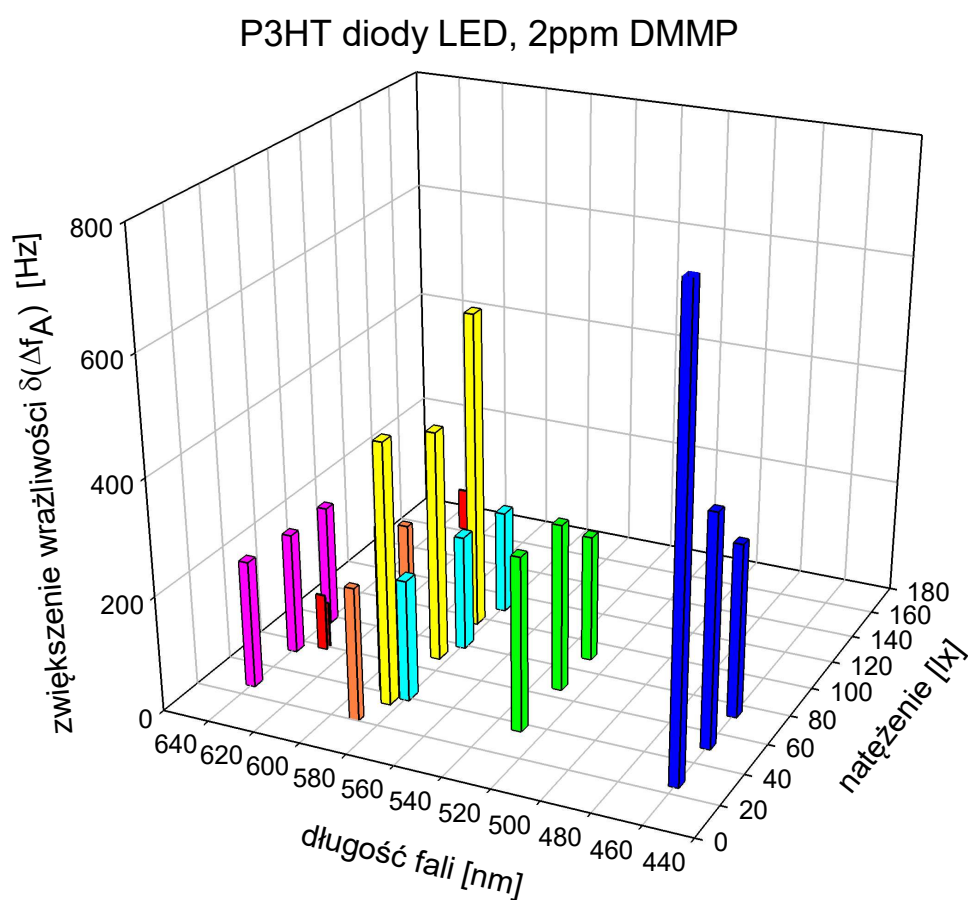
Pierwszym etapem były badania wstępne aktywacji warstwy polimeru (RR)-P3HT światłem białym żarówki halogenowej G4, 12 V, 25W celem weryfikacji jego wrażliwości na śladowe ilości DMMP w powietrzu. Badania wykazały, że struktury sensorowe wytworzone z polimeru (RR)-P3HT zwiększają swoją wrażliwość na koncentrację 2 ppm DMMP w powietrzu, co skutkuje zmianą częstotliwości $\delta\Delta f$ na poziomie ~ 130 do ~ 300 Hz, jednakże przy zastosowaniu aktywacji optyczno termicznej polegającej na oświetlaniu warstwy polimeru (RR)-P3HT światłem białym żarówki. W eksperymencie tym zastosowana aktywacja optyczna w postaci niewielkiego źródła światła białego w efekcie wywołuje również aktywację termiczną, czyli zwiększenie temperatury próbki w zależności od poziomu zasilania żarówki (2,3,4 i 5 V), co prowadzi do zwiększenia temperatury od 35,5 do 62,4 °C. W przypadku braku oświetlenia nie stwierdzono mierzalnej zmiany częstotliwości struktury SAW dla temperatury pokojowej. Szczegółowe dane dla tego eksperymentu przedstawiono w tabeli 6.4.

Następnym krokiem w badaniach eksperymentalnych było zbadanie wrażliwości dwóch polimerów (RR)-P3HT i SilPEG 1.4 na śladowe ilości DMMP w powietrzu aktywując wytworzone z nich struktury sensorowe światłem diod LED o różnych długościach fal. Dodatkowym celem eksperymentu było poszukiwanie takiego źródła światła, które spowoduje zwiększenie wrażliwości warstwy sensorowej już w temperaturze pokojowej, co w obecnych czasach jest cenną zaletą czujnika gazu. Wyniki otrzymanych znaczących parametrów tych struktur przedstawiono w tabelach od nr. 6.6 do 6.9 dla (RR)-P3HT oraz w tabeli od nr. 6.9 do 6.12 dla SilPEG 1.4. W tabelach tych ujęto najważniejsze parametry, odnoście poziomu temperatury badania, zwiększenia wrażliwości warstwy a w efekcie zmiany częstotliwości $\delta\Delta f$. Zwiększenie czułości dla danej koncentracji DMMP oraz średnie zwiększenie czułości dla danego poziomu oświetlenia. W końcowej części tabel umieszczono oszacowane czasy reakcji i regeneracji warstw polimerowych dla trzech wartości prądu zasilania diod LED oraz podano odpowiadające im wartości natężenia oświetlenia w luksach.

Dla polimeru (RR)-P3HT najlepsze odpowiedzi akustyczne warstwy otrzymano przy oświetlaniu jej światłem diody LED żółtej o długości fali ~ 585 nm i natężeniu oświetlenia $\sim 36,2 \cdot 10^3$ lx. Osiągnięto maksymalne zwiększenie czułości na poziomie 340 razy, przy prądzie zasilania diody 100 mA. Średnia temperatura badania to $\sim 27,7$ °C. Średni czas reakcji struktury sensorowej to 15 min a średni czas jej regeneracji to 11,3 minuty. Natomiast najslabsze odpowiedzi akustyczne zarejestrowano dla diody o długości fali ~ 630 nm (LED czerwona) maksymalne zwiększenie czułości dla (RR)-P3HT wynosi tylko 50 razy, które

osiągnięto dla aktywacji o natężeniu $\sim 58,4 \cdot 10^3$ i $\sim 162 \cdot 10^3$ lx co odpowiada prądowi zasilania diody 100 i 300 mA. Średnia temperatura badania wynosi odpowiednio 26,6 i 31,3 °C. Średni czas reakcji struktury sensorowej dla tych przypadków to 5,3 i 6 min, a średni czas regeneracji wynosi 1,3 i 4 minuty. Uzyskane wyniki przedstawiono na rysunku zbiorczym Rys. 6.41.

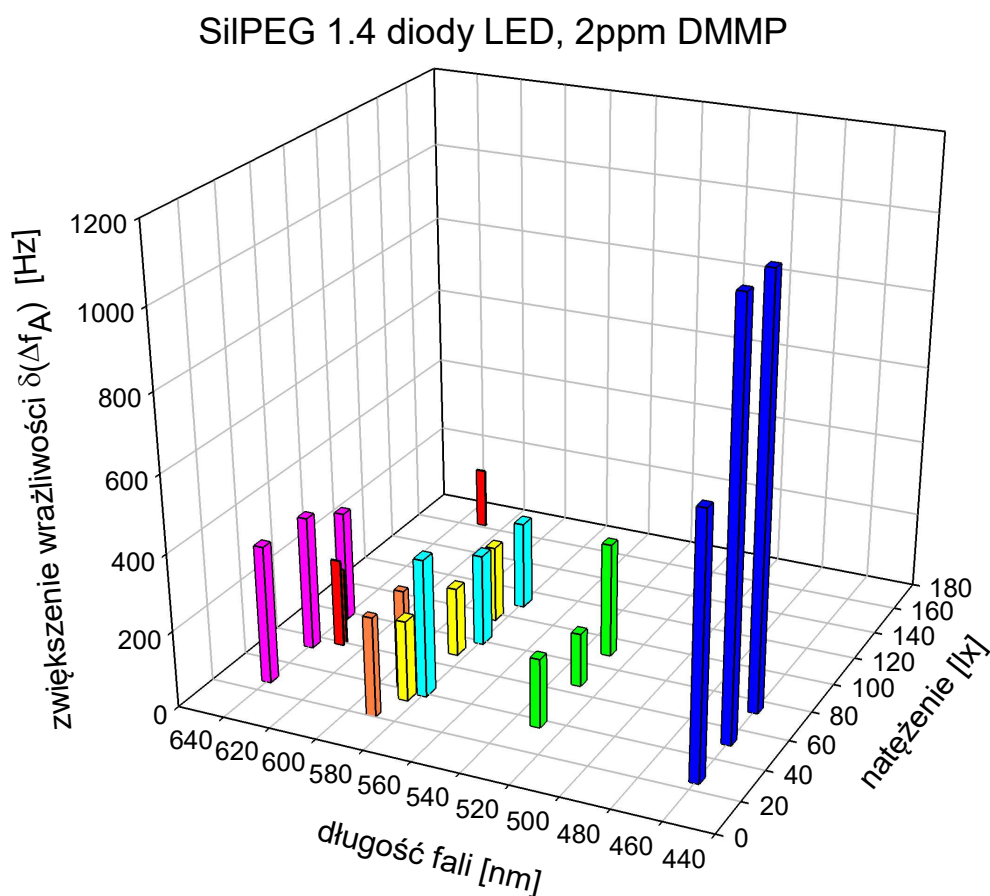
Natomiast czasy odpowiedzi i regeneracji ulegają zmniejszeniu odpowiednio $\sim (3x$ i $2x)$ w przypadku aktywacji diodą LED czerwoną w porównaniu do aktywacji diodą LED żółtą, jednak wtedy występuje najmniejsze zwiększenie czułości warstwy polimeru (RR)-P3HT.



Rys. 6.41. Trójwymiarowe przedstawienie wyników pomiarów odpowiedzi akustycznej struktury sensorowej wytworzonej z polimeru (RR)-P3HT przy zastosowaniu dodatkowej aktywacji diodami LED.

W przypadku polimeru SilPEG 1.4 najlepsze odpowiedzi akustyczne warstwy otrzymano przy oświetlaniu jej światłem diody LED niebieskiej o długości fali ~ 460 nm. Maksymalne zwiększenie czułości dla SilPEG 1.4 wynosi 275 razy, które osiągnięto przy aktywacji o natężeniu $\sim 51,7 \cdot 10^3$ i $\sim 74 \cdot 10^3$ lx co odpowiada prądowi zasilania diody 200 i 300 mA. Średnia temperatura badania to 24,4 i 26,7 °C. Średni czas reakcji struktury

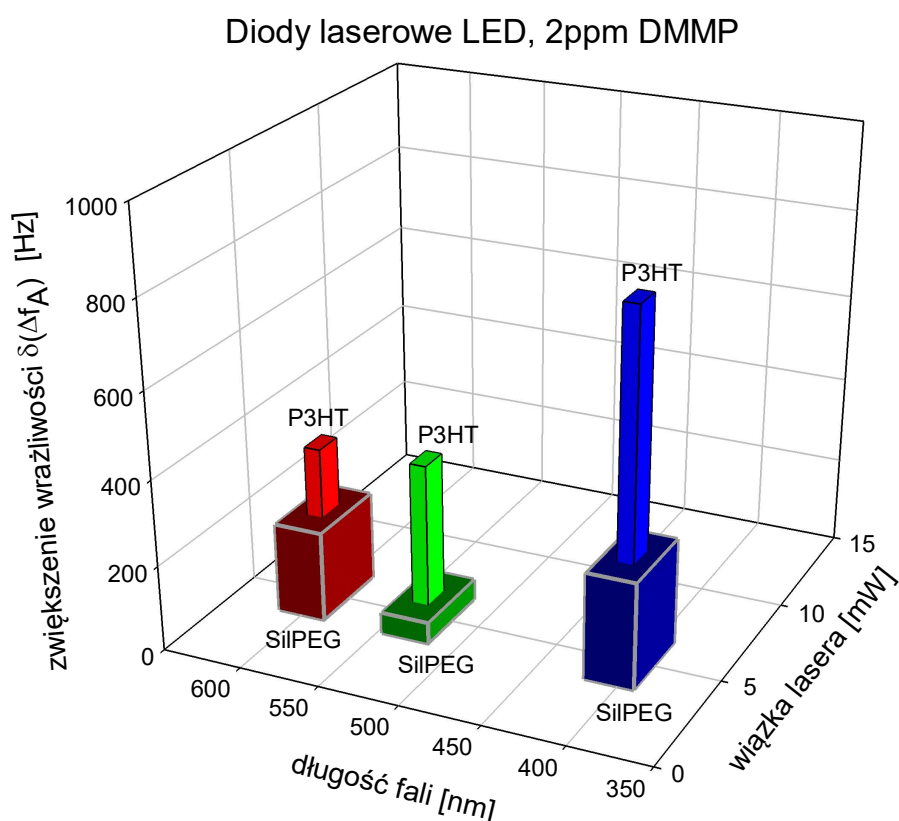
sensorowej dla tego przypadku to odpowiednio 12,6 i 8 min a średni czas regeneracji to 4,3 i 5 minut. Najlepsze odpowiedzi akustyczne zarejestrowano dla diody o długości fali ~ 630 nm (LED czerwona) gdzie maksymalne zwiększenie czułości dla SilPEG 1.4 wynosi zaledwie 57,5 razy, które osiągnięto dla aktywacji o natężeniu $58,4 \cdot 10^3$ lx, co odpowiada prądowi zasilania diody 100 mA. Średnia temperatura badania to 25,5 °C. Średni czas reakcji struktury sensorowej dla tego przypadku to 6 min a średni czas regeneracji to 7,3 minuty. Uzyskane wyniki dla diody czerwonej są porównywalne z wynikami dla diody żółtej. Uzyskane wyniki przedstawiono na rysunku zbiorczym Rys. 6.42.



Rys. 6.42. Trójwymiarowe przedstawienie wyników pomiarów odpowiedzi akustycznej struktury sensorowej wytworzonej z polimeru SilPEG 1.4 przy zastosowaniu dodatkowej aktywacji diodami LED.

W dalszej części eksperymentalnej zbadano odpowiedź akustyczną badanych polimerów na śladowe ilości DMMP w powietrzu przy zastosowaniu dodatkowej aktywacji optycznej trzema laserami LED o mocy ~0,5 mW dla trzech rodzajów oświetlenia długościami fal ~ 405 nm ~ 532 nm, i ~ 650 nm. W przypadku polimeru (RR)-P3HT z oszacowanych danych wynika, iż widoczne największe zmiany częstotliwości $\delta\Delta f$ wynoszą

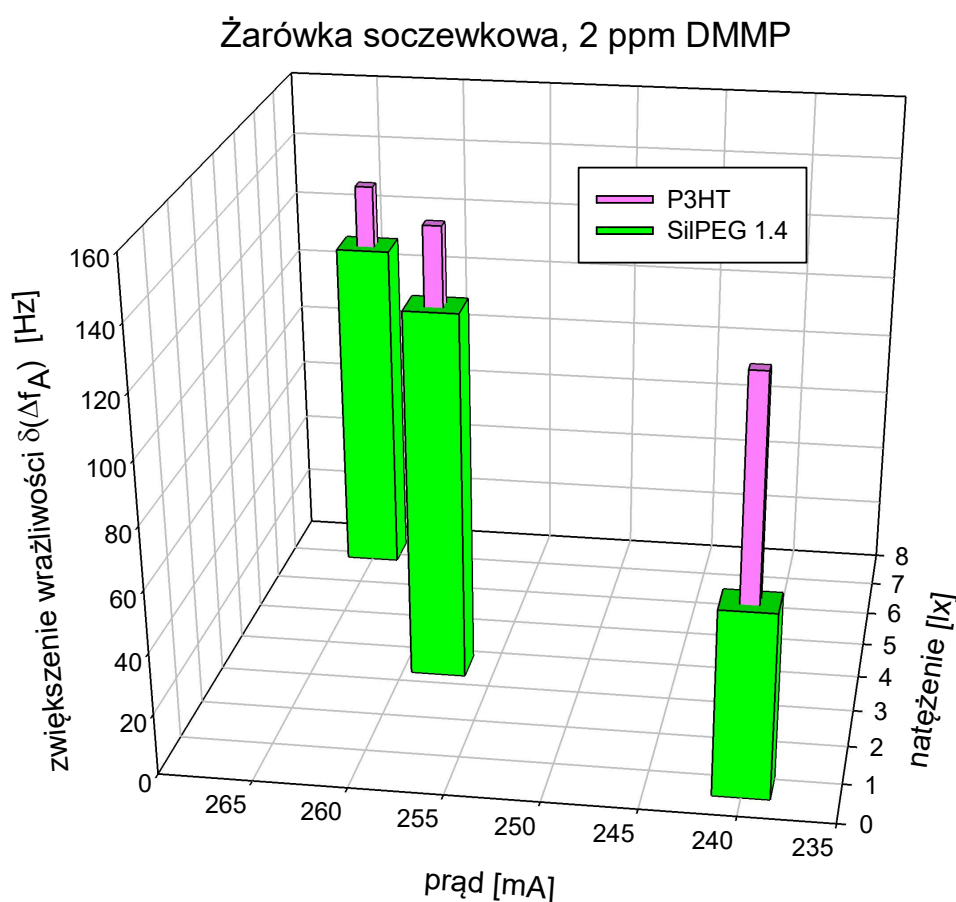
~ 920 Hz dla długości fali 405 nm i koncentracji 3 ppm DMMP w powietrzu. Pozostałe duże zwiększenia częstotliwości $\delta\Delta f$ dla tej długości fali to ~ 690 Hz dla 1,5 ppm i ~ 820 Hz dla 2 ppm DMMP w powietrzu. Średnia temperatura osiągnięta w tym badaniu wyniosła 22,9 °C. Średni czas reakcji struktury sensorowej dla tej długości fali to 6,3 min a średni czas regeneracji to 5,3 minuty. W przypadku aktywacji warstwy SilPEG 1.4 maksymalne zwiększenie czułości wynosi 62,5 razy, które osiągnięto przy aktywacji diodą laserową niebieską ~ 405 nm. Średnia temperatura badania to 22,2 °C. Średni czas reakcji struktury sensorowej SilPEG 1.4 to 7 min a średni czas regeneracji to 8 minut. Uzyskane wyniki przedstawiono na rysunku zbiorczym Rys. 6.43.



Rys. 6.43. Trójwymiarowe przedstawienie wyników pomiarów odpowiedzi akustycznej struktury sensorowej wytworzonej z polimeru (RR)-P3HT i SilPEG 1.4 przy zastosowaniu dodatkowej aktywacji diodami laserowymi LED.

Ostatnim eksperymentem obejmującym cykl badań z dodatkową aktywacją było zastosowanie żarówki soczewkowej typ E10; 1,2 V; 0,22 A. Celem takiego rozwiązania było sprawdzenie odpowiedzi akustycznej badanych warstw polimerowych na światło białe żarówki z pominięciem nagrzewania warstwy sensorowej. Efekt ten osiągnięto, stosując żarówkę soczewkową małej mocy o niskiej emisji promieniowania cieplnego. Dla polimeru

(RR)-P3HT osiągnięte maksymalne zwiększenie czułości wyniosło 50 razy, które uzyskano przy aktywacji warstwy światłem białym o natężeniu $\sim 7,1 \cdot 10^3$ lx, co odpowiada zasilaniu żarówki prądem o wartości 265 mA. Średnia temperatura badania to 22,3 °C. Średni czas reakcji, jak i regeneracji struktury sensorowej wyniósł 3 min. W przypadku aktywacji warstwy SilPEG 1.4 maksymalne zwiększenie czułości wyniosło 45 razy, które uzyskano przy aktywacji warstwy światłem białym o natężeniu $\sim 71 \cdot 10^3$ lx, co odpowiada zasilaniu żarówki prądem o wartości 265 mA. Średnia temperatura badania to 21,5 °C. Średni czas reakcji struktury sensorowej dla tego przypadku to 3,3 min a średni czas regeneracji to 6 minut. Uzyskane wyniki przedstawiono na rysunku zbiorczym Rys. 6.44.



Rys. 6.44. Trójwymiarowe przedstawienie wyników pomiarów odpowiedzi akustycznej struktury sensorowej wytworzonej z polimeru (RR)-P3HT i SilPEG 1.4 przy zastosowaniu dodatkowej aktywacji żarówką soczewkową typ E10; 1,2 V; 0,22 A.

Ze względu na dobre właściwości sensorowe polimeru (RR)-P3HT oraz ze względu na fakt, iż występuje on jako bazowy związek stanowiący polisiloksan SilPEG 1.4, postanowiono dodatkowo zbadać selektywność warstwy polimeru (RR)-P3HT na inne związki organiczne (alifatyczne) takie jak metanol i aceton oraz wyznaczyć limit detekcji

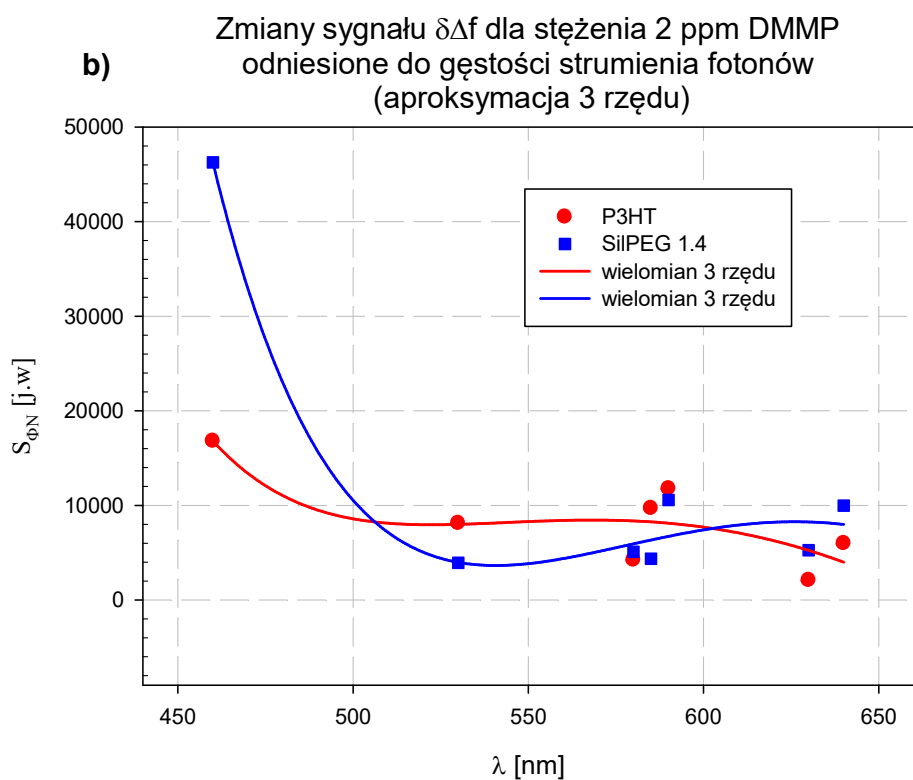
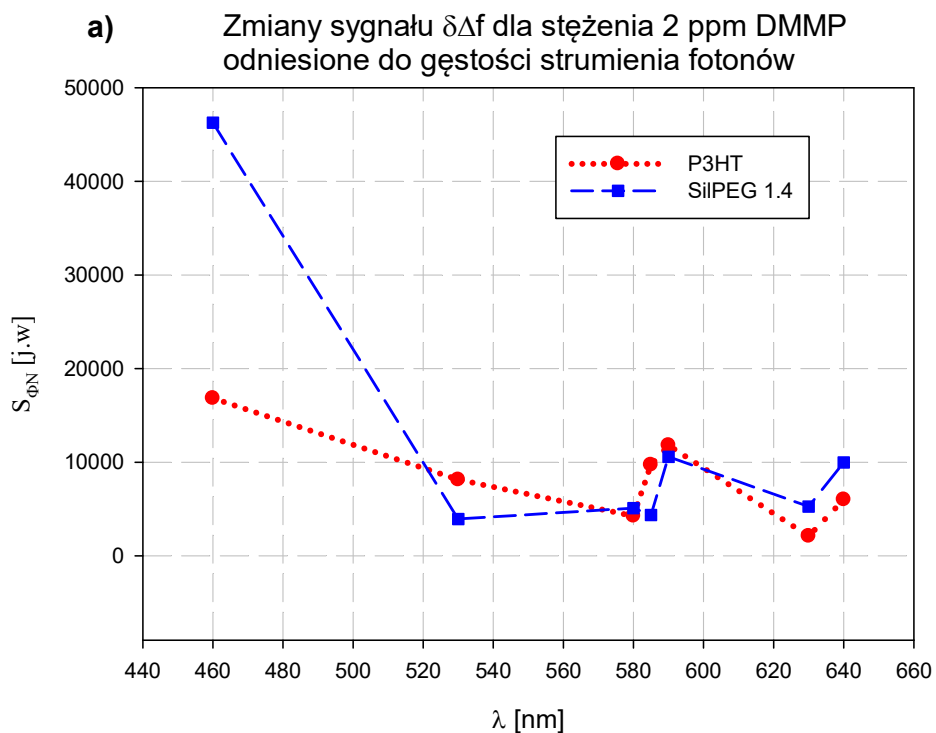
warstwy sensorowej przy zastosowaniu dodatkowej aktywacji diodą żółtą (~ 585 nm). Zrealizowano badanie, w którym uzyskano odpowiedź akustyczną warstwy polimeru (RR)-P3HT na koncentrację 6 ppm metanolu i acetonu względem 6 ppm DMMP w powietrzu. W wyniku tego eksperymentu nie stwierdzono reakcji warstwy na koncentrację 6 ppm badanych związków acetonu i metanolu. Jedyną widoczną odpowiedź to reakcja warstwy na koncentrację 6 ppm DMMP w powietrzu na poziomie $\delta\Delta f \sim 200$ Hz dla natężenia światła $36,2 \cdot 10^3$ lx i przepływu wynoszącego 25 ml/min. W przypadku eksperymentu dotyczącego wyznaczania limitu detekcji warstwy dla związku polimeru (RR)-P3HT badanie przeprowadzono dla siedmiu niskich koncentracji DMMP (od 75 do 247 ppb) przy aktywacji także diodą żółtą (~ 585 nm) o natężeniu światła ~ 36253 lx oraz przepływach 75 ml/min. Najwyższą wrażliwość warstwy otrzymano dla koncentracji 247 ppb DMMP na poziomie $\delta\Delta f \sim 120$ Hz. Dla 192 ppb otrzymano wrażliwość na poziomie $\delta\Delta f \sim 120$ Hz, z kolei przy koncentracji 157 ppb DMMP już tylko $\delta\Delta f \sim 40$ Hz. Koncentracją graniczną, przy której warstwa polimeru (RR)-P3HT nie wykazuje wrażliwości, jest ~ 133 ppm DMMP. Dalsze zmniejszania koncentracji powodują niepewne zaburzone odpowiedzi warstwy, które należy uznawać za niemiernodajne.

Na rysunku Rys. 6.45 (a) przedstawiono porównanie własności sensorowych polimerów P3HT oraz SilPEG 1.4 odniesione do gęstości strumienia fotonów siedmiu diod LED wykorzystanych w badaniu aktywacji warstw polimerowych. Z otrzymanych wykresów można zaobserwować różnice czułości odniesione do gęstości fotonów S_{ϕ_N} badanych warstw polimerowych dla stężenia 2 ppm DMMP. Gęstość fotonów S_{ϕ_N} wyznaczono wzorem:

$$S_{\phi_N} \approx \frac{\delta(\Delta f)}{I \cdot \lambda} \quad (6.2)$$

gdzie : I – jest natężeniem oświetlenia, λ - długość fali

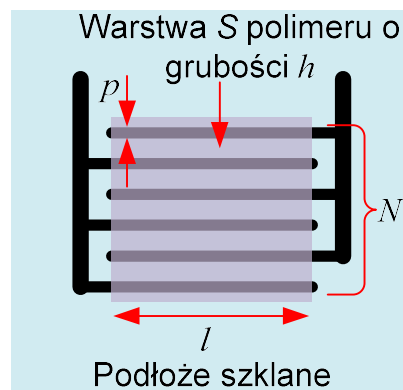
Z przeprowadzonego porównania wynika, że dla polimeru SilPEG 1.4 czułość S_{ϕ_N} jest większa przy mniejszych długościach fali względem bazowego polimeru P3HT, co ma uzasadnienie w przeznaczeniu tego materiału do budowy modułów baterii słonecznych. Wykres z Rys. 6.45 (b) przedstawia to samo porównanie, lecz z zastosowaniem aproksymacji 3 rzędu.



Rys. 6.45. Porównanie własności sensorowych polimerów P3HT oraz SilPEG 1.4 odniesione do gęstości strumienia fotonów a), z zastosowaniem aproksymacji 3 rzędu b).

6.8. Interpretacja wyników z wykorzystaniem przetwornika rezystancyjnego

W celu wytłumaczenia zaistniałych mechanizmów wykonano i przebadano rezystancyjny przetwornik elektryczny pokryty warstwą polimerową (RR)-P3HT przedstawiony na Rys. 6.46. Przetwornik wytworzono w tym samym procesie jak dla modułów SAW w technologii opisanej w rozdziale 6.3.



Rys. 6.46. Prototypowy rezystancyjny przetwornik elektryczny z warstwą polimeru P3HT.

Parametry przetwornika to: N – liczba elektrod przetwornika = (23), p – szerokość elektrody i odległość pomiędzy elektrodami ($\sim 0,5$ mm), l – szerokość pokrycia układu elektrod ($\sim 12,4$ mm).

Na podstawie tego przetwornika można wyznaczyć parametr akustoelektryczny (AE) warstwy polimerowej (zagadnienia te omówione są w części rozdziału 4.33, str. 65 i 66):

$$\xi_{P3HT} = \frac{\sigma_p}{v_0 \cdot C_S} \quad (6.3)$$

Gdzie: $v_0 = 3158$ m/s (dla kwarcu), $C_S = 0,5$ pF/cm, σ_p - przewodność elektryczna (powierzchniowa) warstwy.

Przewodność σ_p wyznaczono na podstawie rezystancji próbki R_p , która dla warstwy polimeru P3HT w temperaturze pokojowej bezpośrednio po jej nałożeniu wyniosła $R_{p0} \sim 19,2$ M Ω .

Natomiast rezystancja warstwy P3HT w temperaturze pokojowej po długotrwałym oświetleniu ~ 20 h światłem białym świetlówki T8-36W o charakterystyce widmowej przedstawionej w „Dodatek A 1” uległa zmniejszeniu do wartości $R_{p0sw} \sim 3,35$ M Ω .

Stąd obliczona elektryczna przewodność powierzchniowa warstwy P3HT bezpośrednio po jej wytworzeniu wyniosła:

$$\sigma_{p0} = \frac{1}{R_p} \cdot \frac{p}{(N-1)l} \cong 0,095 \cdot 10^{-9} \Omega^{-1} \quad (6.4)$$

Parametr AE bezpośrednio po wytworzeniu warstwy P3HT można oszacować jako:

$$\xi_0 = \frac{\sigma_{p0}}{v_0 \cdot C_S} \cong 0,6 \cdot 10^{-3} \quad (6.5)$$

Natomiast obliczona przewodność powierzchniowa warstwy P3HT po oświetleniu światłem białym świetlówki T8-36W wyniosła:

$$\sigma_{posw} = \frac{1}{R_{posw}} \cdot \frac{p}{(N-1)l} \cong 0,54 \cdot 10^{-9} \Omega^{-1} \quad (6.6)$$

Stąd parametr AE po oświetleniu warstwy P3HT światłem białym świetlówki T8-36W ulega zwiększeniu do wartości:

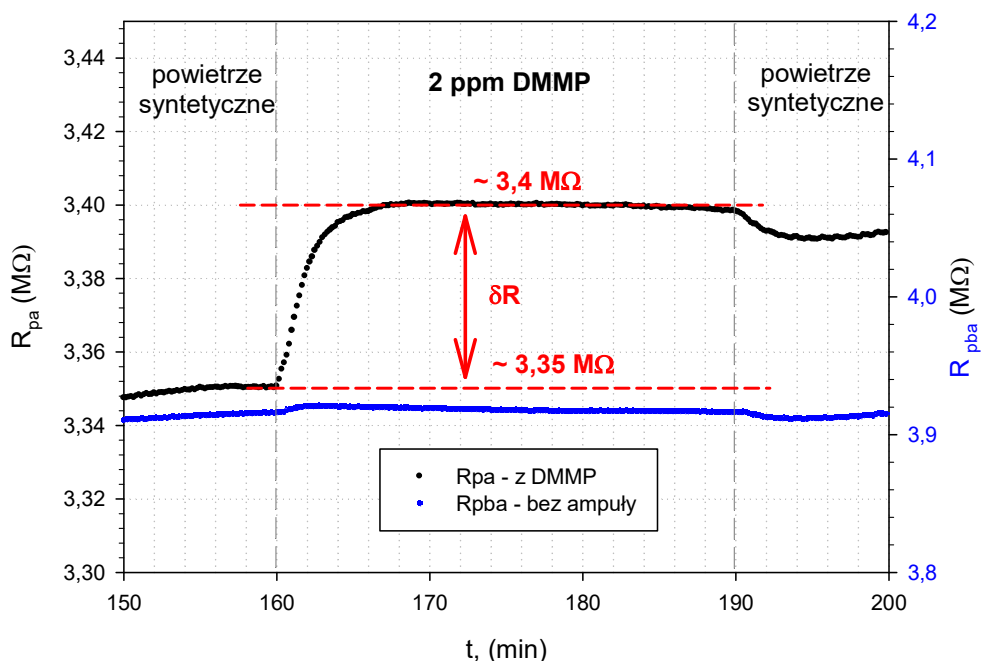
$$\xi_{osw} = \frac{\sigma_{posw}}{v_0 \cdot C_S} \cong 3,4 \cdot 10^{-3} \quad (6.7)$$

Uzyskany wzrost wyniósł ok. 5,7 razy:

$$\frac{\xi_{osw}}{\xi_0} \cong \frac{3,4 \cdot 10^{-3}}{0,6 \cdot 10^{-3}} \cong 5,7 \quad (6.8)$$

Po ustaleniu się rezystancji warstwy w warunkach stałego oświetlenia poddano próbkę działaniu związku mieszaniny powietrza z DMMP. Wyniki eksperymentu po reakcji na 2 ppm mieszaniny DMMP w atmosferze powietrza przedstawiono na Rys. 6.47.

warstwa polimeru P3HT
 R_{pba} - powietrze syntetyczne, R_{pa} - DMMP 100 °C,
 porównanie z ampulą i bez ampuly w tych samych warunkach



Rys. 6.47. Reakcja warstwy P3HT na śladowe ilości DMMP o koncentracji 2 ppm w mieszaninie syntetycznego powietrza po ustaleniu rezystancji w warunkach stałego oświetlenia (światło świetlówki).

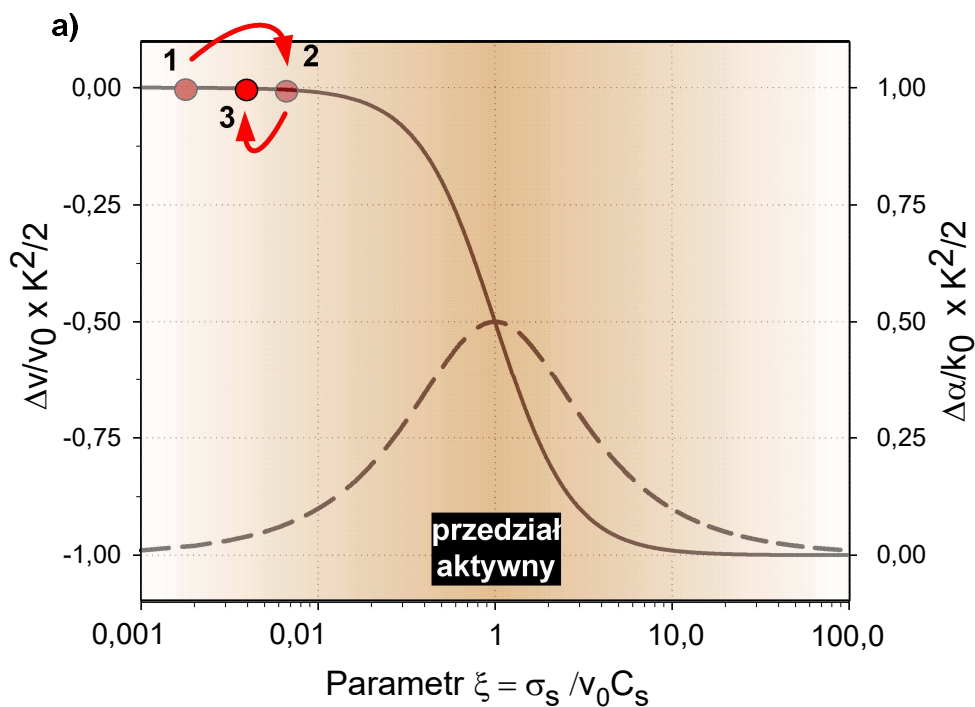
W wyniku eksperymentu zaobserwowano zwiększenie rezystancji polimeru P3HT pod wpływem DMMP. Rezystancja R_p próbki polimerowej typu P3HT zawsze wzrasta w wyniku działania DMMP. Wartości te oszacowano na podstawie wykresu z Rys. 6.47 dla koncentracji 2 ppm DMMP, gdzie rezystancja warstwy polimeru $R_{pośw}$ (po oświetleniu) wynosi: $R_{pośw} \sim 3,35 \text{ M}\Omega$. Natomiast rezystancja warstwy polimeru $R_{pośw + DMMP}$ po oświetleniu i działaniu 2 ppm DMMP wynosi: $R_{pośw + DMMP} \sim 3,40 \text{ M}\Omega$.

W efekcie występuje dodatni wzrost rezystancji warstwy polimeru P3HT (δR), który dla testowanego przykładu wynosi: $\delta R \sim +0,05 \text{ M}\Omega$.

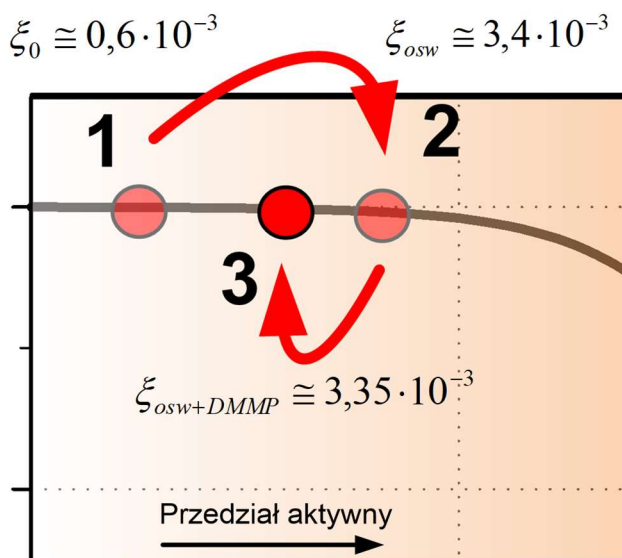
Powoduje to zmniejszenie się wartości parametru akustoelektrycznego ξ o ok. 1,015 razy. Wartość parametru AE ($\xi_{osw + DMMP}$) po oświetleniu i działaniu par DMMP wynosi zatem:

$$\xi_{osw + DMMP} = \frac{\xi_{osw}}{1,015} \cong 3,35 \cdot 10^{-3} \quad (6.9)$$

Kierunki przesuwania się „punktu pracy” dla warstwy polimeru P3HT zobrazowano na Rys. 6.48 bazując na omówionych zagadnieniach zawartych w rozdziale 4.33 rys. 4.8.



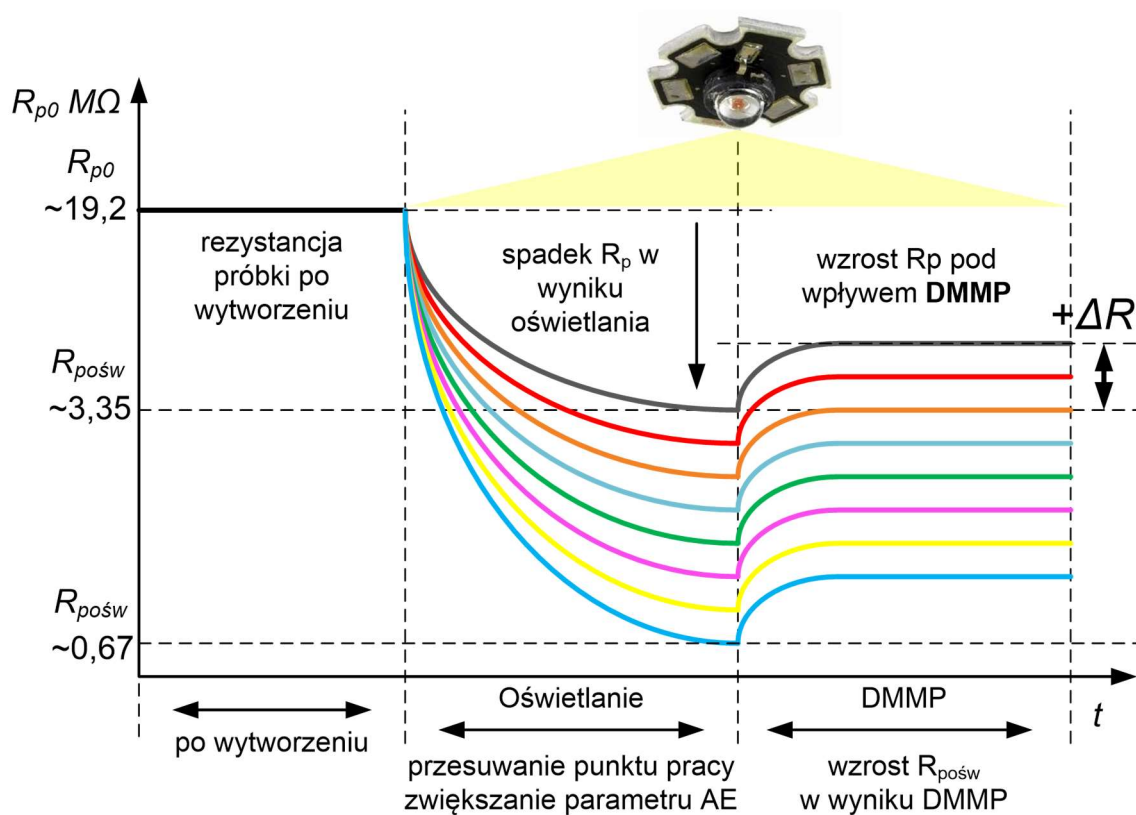
b)



Rys. 6.48. Względne zmiany prędkości propagacji AFP w funkcji parametru AE struktury sensorowej P3HT (a), mechanizm aktywacji optycznej polimeru P3HT i jego reakcja na związek DMMP dla efektu akustoelektrycznego (b).

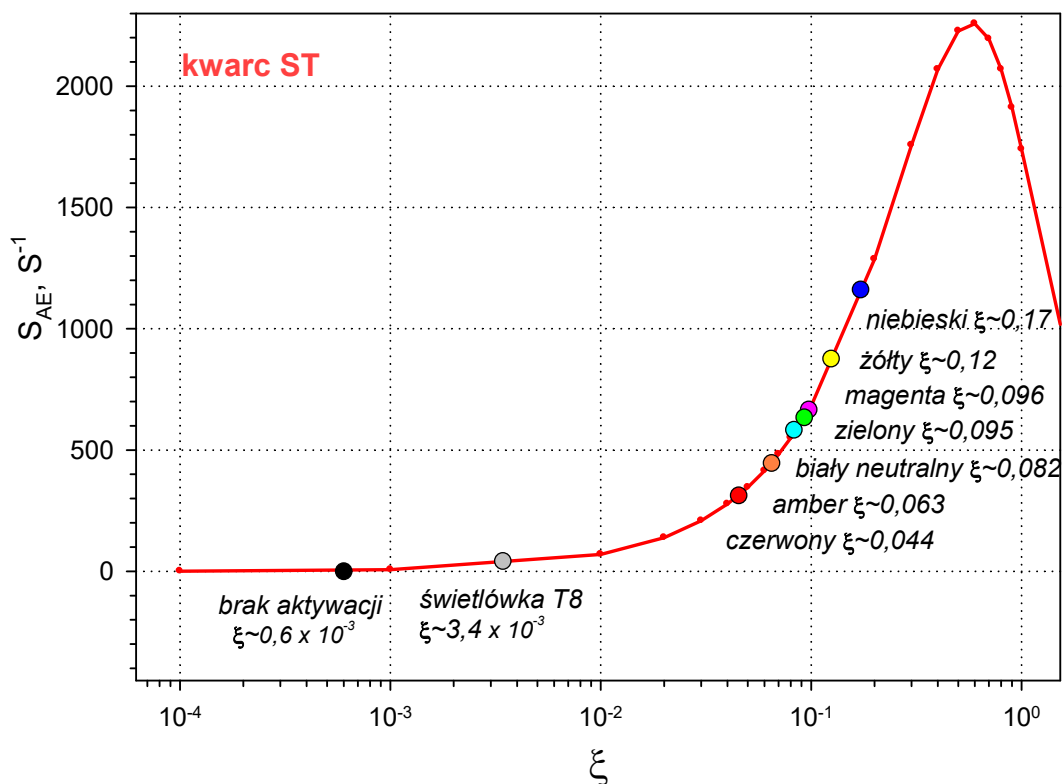
Przesunięcie punktu pracy (po naświetleniu struktury sensorowej) w wyniku zwiększenia parametru AE z pozycji 1 w kierunku przedziału aktywnego do pozycji 2 jest wynikiem stosowania aktywacji optycznej. Natomiast przemieszczanie się punktu pracy z pozycji 2 w kierunku przeciwnym na pozycję 3, jest spowodowane działaniem związku DMMP na polimerową strukturę sensorową. W efekcie udział związku DMMP w procesie

aktywacji wpływa na pogorszenie odpowiedzi akustoelektrycznej struktury, czym można wyjaśniać uzyskiwanie niejednoznacznych rezultatów badań akustycznych (zmiany częstotliwości w funkcji koncentracji DMMP). Natomiast stosowanie dodatkowych aktywacji optycznych korzystnie wpływa na przesuwanie punktu pracy warstw polimerowych do obszaru o zwiększonej czułości AE poprzez zmniejszanie rezystancji próbek w wyniku ich oświetlania Rys. 6.49. W rezultacie powoduje to istotne wielokrotne zwiększenie wrażliwości tego rodzaju polimerowych warstw fotoprzewodzących na obecność śladowych ilości substancji takich jak DMMP.



Rys. 6.49. Schematyczne przedstawienie zmian rezystancji badanych próbek polimerowych typu P3HT (na podstawie wyników eksperymentalnych) dla różnych aktywacji optycznych.

Potwierdzeniem tego faktu są oszacowane czułości akustoelektryczne dla badanych warstw polimerowych typu P3HT przedstawione na Rys. 6.50 (na podstawie rozdziału 4.33 rys. 4.7).



Rys. 6.50. Czułość akustoelektryczna S_{AE} wybranej warstwy polimerowej typu P3HT w funkcji parametru akustoelektrycznego (szacowanego na podstawie przetwornika rezystancyjnego) dla różnych aktywacji optycznych wykorzystanych w badaniach. Największą czułość widoczna dla aktywacji światłem żółtym i niebieskim, co jest zgodne z uzyskanymi wynikami metodą AFP.

Czułość AE jest zależna od zastosowanej dodatkowej aktywacji optycznej. Jej wartość wzrasta od prawie zerowych wartości ($0,0006 S^{-1}$) przy braku aktywacji, do ok. $1200 S^{-1}$ przy aktywacji światłem niebieskim. Udowadnia to zasadność stosowania uzupełniającego oświetlenia o odpowiedniej długości fali w przypadku wykrywania śladowych ilości DMMP w powietrzu poprzez cienkie warstwy związków polimerowych typu P3HT. Dodatkowo przeprowadzone systematyczne badania eksperymentalne z wykorzystaniem AFP również wykazały, że największe oddziaływania z DMMP (największe zmiany częstotliwości) badanych związków polimerowych uzyskano dla zastosowanych aktywacji światłem niebieskim i żółtym.

7. Podsumowanie

W rozprawie przedstawiono wyniki badań nad poprawą wrażliwości cienkich warstw sensorowych wytworzonych z polimerów fotoprzewodzących takich jak Poli(3-heksylotiofen) (RR)-(P3HT) oraz Polisiloksan SilPEG 1.4 (kopolimer powstały z polimeru P3HT domieszkowanego łańcuchami PEG) osadzonych na modułach SAW 205 MHz, stosując w czasie ich ekspozycji na śladowe ilości DMMP (symulanta bojowego środka trującego sarinu) w powietrzu, dodatkowe metody aktywacji (optyczną lub optyczno-termiczną) w postaci oświetlania ich źródłami światła o różnych długościach fal. Główny nacisk położono na aktywację optyczną, ze względu na chęć wypracowania fundamentalnej wiedzy na temat możliwości realizacji energooszczędnego czujnika gazu w przyszłości.

Zaprojektowano i wykonano dedykowany specjalizowany generator SAW 205 MHz z przełączanymi liniami opóźniającymi struktury SAW. Rozwiązanie to wpłynęło na poprawę otrzymanych wyników pomiarowych, a względem rozwiązań obecnie stosowanych jest projektem unikatowym, niespotykanym w literaturze badawczej (od 20.06.2018 na podstawie zgłoszenia P.419823 z dn. 15.12.2016 układ ten objęty jest ochroną patentową o nr PL 230526 B1 [188]). Zawarte w tym projekcie rozwiązania techniczne pozwalają na pominięcie szeregu niedogodności występujących w dotychczasowych rozwiązaniach stosowanych obecnie, gdzie dwa układy generatorów posiadają dwie części aktywne wykonane z odrębnych zestawów elementów, które różnią się parametrami i temperaturą oraz dzięki którym pod wpływem zmian temperatury następują zmiany parametrów elektrycznych układu aktywnego spowodowane zmianą punktu pracy elementów aktywnych, co wywołuje zmianę ich parametrów rozproszenia zarówno ich modułów, jak i przesunięć fazowych. Ponadto wykorzystywane w pracy sensory SAW posiadają dwie linie opóźniające: odniesienia i pomiarową (z naniesioną strukturą sensorową) wykonane na jednym podłożu, co w rozwiązaniach z dwoma pracującymi oscylatorami może wprowadzać dodatkowe wzajemne zakłócenia w przypadku równoczesnej pracy obu torów. Opracowany na potrzeby niniejszej pracy autorski generator 205 MHz eliminuje powyższe utrudnienia.

W rozdziale 6 przedstawiono budowę autorskiego automatycznego stanowiska pomiarowego, dzięki któremu przeprowadzono serię obszernych eksperymentów dodatkowych aktywacji cienkich warstw sensorowych polimerów fotoprzewodzących typu Poli(3-hexylotiofen)(RR)-P3HT oraz Polisiloxan SilPEG 1.4, w badaniach nad wykrywaniem śladowych ilości DMMP w powietrzu. W badaniach tych zastosowano dodatkowe aktywacje

optyczne w postaci oświetlenia warstwy światłem białym (żarówka – dwa rodzaje), światłem diod LED o różnych długościach fal oraz światłem diod laserowych LED o różnych długościach fal, otrzymując odpowiedzi sensorowe wytworzonych warstw polimerowych na trzy śladowe stężenia DMMP w powietrzu.

Stosując dodatkowe aktywacje optyczne, uzyskano znaczną poprawę wrażliwości cienkich warstw sensorowych, które szczegółowo przedstawiono w podrozdziale 6.6 rozprawy, gdzie:

1. Dla struktur sensorowych wytworzonych z polimeru (RR)-P3HT podczas zastosowania dodatkowej aktywacji diodami LED, zwiększenie czułości dla odpowiednich koncentracji DMMP wyniosło od 116 do 420 razy. Dla aktywacji diodami laserowymi otrzymano zwiększenie czułości w przedziale od 121 do 306 razy. Podczas aktywacji żarówką soczewkową (typ E10) otrzymano zwiększenie czułości warstwy w przedziale od 23 do 50 razy. W przypadku zastosowania aktywacji optyczno termicznej żarówką halogenową typ G4 największe uzyskane zwiększenie czułości wyniosło ~ 30 razy.
2. Dla struktur sensorowych wytworzonych z polimeru SilPEG 1.4 przy zastosowaniu dodatkowej aktywacji diodami LED, zwiększenie czułości dla odpowiednich koncentracji DMMP wyniosło od ~ 46 do ~ 208 razy. Dla aktywacji diodami laserowymi otrzymano zwiększenie czułości w przedziale od ~ 18 do 30 razy. Podczas aktywacji żarówką soczewkową (typ E10) otrzymano zwiększenie czułości warstwy w przedziale od 35 do 30 razy.
3. Porównując uzyskane wzajemne zwiększenia wrażliwości na podstawie zmian częstotliwości AFP struktur sensorowych dwóch wybranych związków polimerów (RR)-P3HT i SilPEG 1.4 można stwierdzić, że polimer (RR)-P3HT ma lepsze właściwości sensorowe od modyfikowanego łańcuchami PEG polimeru SilPEG 1.4. Różnica czułości na DMMP jest większa dla (RR)-P3HT o ok. + 50% dla diod LED, do + 90% dla aktywacji diodami laserowymi LED oraz ok. + 40% od SilPEG 1.4 przy aktywacji żarówką soczewkową (typ E10).
4. Przeprowadzając jednakże porównanie z wykorzystaniem zmian sygnału $\delta\Delta f$ odniesionych do gęstości strumienia fotonów $S_{\phi N}$, można zauważyć, że zwiększoną czułością charakteryzuje się SilPEG 1.4 dla krótszych długości fal.

Uzyskane wyniki badań eksperymentalnych dotyczących zwiększenia wrażliwości, poprzez stosowanie dodatkowych metod aktywacji optycznych, cienkich warstw sensorowych polimerów fotoprzewodzących typu Poli(3-hexylotiofen)(RR)-P3HT oraz Polisiloxan SilPEG

1.4, w badaniach nad wykrywaniem śladowych ilości DMMP w powietrzu zostały przedstawione w rozdziale 6.

W rezultacie realizacji rozprawy doktorskiej:

1. Zbudowano oryginalne stanowisko badawcze z odpowiednio zaprojektowanymi komorami pomiarowymi do badań własności sensorowych wykorzystujących moduły SAW 205 MHz.
2. Zaprojektowano i wykonano w oparciu o rozwiązania patentowe autora rozprawy dedykowany generator dla modułów SAW 205 MHz, który eliminuje niepożądane efekty w rozwiązaniach klasycznych, gdzie dwa układy generatorów posiadają dwie części aktywne wykonane z odrębnych zestawów elementów, które różnią się parametrami i temperaturą oraz dzięki którym pod wpływem zmian temperatury następują zmiany parametrów elektrycznych układu aktywnego spowodowane zmianą punktu pracy elementów aktywnych, co wywołuje zmianę ich parametrów rozproszenia zarówno modułów, jak i przesunięć fazowych. Zmiany te wpływają na amplitudę i częstotliwość oscylacji, co w skrajnych wypadkach mogło prowadzić do ich zerwania (zaniku). Wymuszało to konieczność dokonywania strojenia układu, które trzeba było powtarzać każdorazowo po zmianie struktury SAW, a często także i w trakcie pomiaru, jeżeli spowodowana oddziaływaniem zewnętrznym zmiana częstotliwości bądź tłumienia była zbyt duża.
3. Opracowano prostą technologię wytwarzania cienkich warstw polimerowych takich jak (RR)-P3HT oraz SilPEG 1.4, za pomocą rozpylania w powietrzu (spray-coating) na odpowiednio przygotowane moduły SAW.
4. Zaprojektowano i wykonano specjalne zestawy przesłon maskujących do wytwarzania polimerowych warstw badawczych metodą „spray-coating”.
5. Przeprowadzono szczegółowe badania własności sensorowych wybranych warstw polimerowych względem śladowych ilości DMMP w powietrzu na modułach SAW 205 MHz z wykorzystaniem dodatkowych aktywacji optyczno-termicznych i optycznych w czasie oddziaływania polimer-DMMP.
6. Uzyskano wielokrotne zwiększenia czułości badanych warstw polimerów fotoprzewodzących w temperaturze pokojowej w rezultacie stosowania dodatkowych aktywacji optycznych diodami i laserami LED.

7. Wyznaczono limit detekcji DMMP dla polimeru (RR)-P3HT i aktywacji optycznej diody LED żółtej o długości fali 585 nm i natężeniu oświetlenia $70,4 \times 10^6$ lx, który można oszacować na ~ 133 - 157 ppb DMMP w atmosferze powietrza w temperaturze pokojowej.
8. Wykonano dodatkowe badania polimeru (RR)-P3HT w układzie rezystancyjnym, które wykazały, że zawsze w wyniku oddziaływania z DMMP występuje zwiększenie rezystancji próbki, co prowadzi do zmniejszenia odpowiedzi akustoelektrycznej.
9. Przeprowadzono interpretację wyników z wykorzystaniem rezultatów badań rezystancyjnych, która wykazała, że stosowanie dodatkowych aktywacji optycznych dla cienkich warstw polimerowych związków typu P3HT w istotny sposób zwiększa ich czułość akustoelektryczną – największe zwiększenia dla aktywacji światłem żółtym i niebieskim, co jest zgodne z wynikami metodą AFP.

Przeprowadzone prace projektowe, konstrukcyjne i doświadczalne pozwoliły na udowodnienie sformułowanej tezy rozprawy:

Układy sensorowe akustycznych fal powierzchniowych z cienkimi warstwami polimerów fotoprzewodzących (typu RR-P3HT lub Polisiloxanu SilPEG 1.4) wraz z odpowiednio dopasowanymi dodatkowymi aktywacjami optycznymi (polegającymi na zastosowaniu odpowiednio dopasowanej długości fali lub światła białego), charakteryzują się istotnymi wielokrotnymi zwiększeniami czułości w temperaturach pokojowych, względem śladowych koncentracji w powietrzu badanego związku chemicznego takiego jak DMMP.

W czujnikach z AFP możliwe jest uzyskiwanie wielokrotnych zwiększeń czułości dla cienkich warstw związków polimerowych typu (RR)-P3HT oraz SilPEG 1.4 względem śladowych ilości symulanta BŚT (DMMP) po zastosowaniu dodatkowych aktywacji optycznych. Własności sensorowe tego typu polimerów fotoprzewodzących zostają w istotny sposób zwiększane, co umożliwia rozwiązanie problemu małych czułości w zakresie niskich koncentracji par i gazów w temperaturze pokojowej. Aktywacje tego rodzaju mogą zostać również wykorzystane w konstrukcji biosensorów z AFP w zakresie detekcji różnego rodzaju jonów, bakterii i wirusów, gdzie rozwiązanie problemu niskiej czułości ma kluczowe znaczenie dla prawidłowego wykrywania tego rodzaju substancji. Zaproponowane w rozprawie sposoby optycznej aktywacji cienkich warstw można określić jako aktywne struktury sensorowe, co w czujnikach z AFP jest nowym rozwiązaniem zwiększania czułości związków polimerowych o właściwościach fotoprzewodzących.

8. Bibliografia

- [1] Daniel, L.A.F.; Tony, A.R. *A new analytical system, based on an acoustic wave sensor for halitosis evaluation*. Sens. Actuators B 2009, 136, 73–79.
- [2] Chi, Y.S.; Shih, Y.L. *Surface acoustic wave gas monitor for ppm ammonia detection*. Sens. Actuators B 2008, 131, 673–679.
- [3] Byung, S.J.; Jeung, S.H. *Fabrication of polymer SAW sensor array to classify chemical warfare agents*. Sens. Actuators B 2007, 121, 47–53.
- [4] Alizadeh, T.; Zeynali, S. *Electronic nose based on the polymer coated SAW sensors array for the warfare agent simulants classification*. Sens. Actuators B 2008, 129, 412–423.
- [5] Jurs, P.C.; Bakken, G.A. *Computational methods for the analysis of chemical sensor array data from volatile analytes*. Chem. Rev. 2000, 100, 2649–2678.
- [6] Drafts, B. *Acoustic wave technology sensors*. IEEE Trans. Microw. Theory 2001, 49, 795–802.
- [7] Shao, Y.; Wang, J.; Wu, H.; Liu, J.; Aksay, I.A.; Lin, Y. *Graphene based electrochemical sensors and biosensors: A review*. Electroanalysis 2010, 22, 1027–1036.
- [8] Lee, B. *Review of the present status of optical fiber sensors*. Opt. Fiber Technol. 2003, 9, 57–79.
- [9] Caruso, M.J. *Applications of magnetic sensors for low cost compass systems*. In Proceedings of the Position Location and Navigation Symposium, San Diego, CA, USA, 13–16 March 2000; pp. 177–184.
- [10] Lenz, J.; Edelstein, S. *Magnetic sensors and their applications*. IEEE Sens. J. 2006, 6, 631–649. [CrossRef]
- [11] Ryu, S.; Yoo, I.; Song, S.; Yoon, B.; Kim, J.-M. *A thermoresponsive fluorogenic conjugated polymer for a temperature sensor in microfluidic devices*. J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 3800–3801.
- [12] Yin, J.; Li, C.; Wang, D.; Liu, S. *FRET-derived ratiometric fluorescent K⁺ sensors fabricated from thermoresponsive poly (n-isopropylacrylamide) microgels labeled with crown ether moieties*. J. Phys. Chem. B 2010, 114, 12213–12220.
- [13] Casalnuovo, I.; Pierro, D.; Bruno, E.; Francesco, P.; Coletta, M. *Experimental use of a new surface acoustic wave sensor for the rapid identification of bacteria and yeasts*. Lett. App. Microbiol. 2006, 42, 24–29.
- [14] Curie, J.; Curie, P. *Development by pressure of polar electricity in hemihedral crystals with inclined faces*. Bull. Soc. Min. Fr. 1880, 3, 90–102.
- [15] Curie, J.; Curie, P. *Contractions et dilatations produites par des tensions électriques dans les cristaux hémihédres à faces inclinées*. Compt. Rend. 1881, 93, 1137–1140. (In French)

- [16] Lippmann, G. *Principe de la conservation de l'électricité, ou second principe de la théorie des phénomènes électriques*. J. Phys. Théor. Appl. 1881, 10, 381–394. (In French)
- [17] White, R.; Voltmer, F. *Direct piezoelectric coupling to surface elastic waves*. Appl. Phys. Lett. 1965, 7, 314–316.
- [18] Ash, E. *Surface wave grating reflectors and resonators*. In Proceedings of the G-MTT 1970 International Microwave Symposium, Newport Beach, CA, USA, 11–14 May 1970; pp. 385–386.
- [19] Staples, E.; Schoenwald, J.; Rosenfeld, R.; Hartmann, C. *Uhf surface acoustic wave resonators*. In Proceedings of the Ultrasonics Symposium, Milwaukee, WI, USA, 11–14 November 1974; pp. 245–252.
- [20] Lieberzeit, P.; Greibl, W.; Jenik, M.; Dickert, F.L.; Fischerauer, G.; Bulst, W.-E. *Cavities generated by self-organised monolayers as sensitive coatings for surface acoustic wave resonators*. Anal. Bioanal. Chem. 2007, 387, 561–566.
- [21] Fine, G.F.; Cavanagh, L.M.; Afonja, A.; Binions, R. *Metal oxide semi-conductor gas sensors in environmental monitoring*. Sensors 2010, 10, 5469–5502.
- [22] Li, J.; Lu, Y.; Ye, Q.; Cinke, M.; Han, J.; Meyyappan, M. *Carbon nanotube sensors for gas and organic vapor detection*. Nano Lett. 2003, 3, 929–933.
- [23] Wei, C.; Dai, L.; Roy, A.; Tolle, T.B. *Multifunctional chemical vapor sensors of aligned carbon nanotube and polymer composites*. J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 1412–1413.
- [24] Ulman, A. *Formation and structure of self-assembled monolayers*. Chem. Rev. 1996, 96, 1533–1554.
- [25] Haupt, K.; Mosbach, K. *Molecularly imprinted polymers and their use in biomimetic sensors*. Chem. Rev. 2000, 100, 2495–2504.
- [26] Subrahmanyam, S.; Piletsky, S.A.; Turner, A.P. *Application of natural receptors in sensors and assays*. Anal. Chem. 2002, 74, 3942–3951.
- [27] Caliendo, C.; Verardi, P.; Verona, E.; D'Amico, A.; Di Natale, C.; Saggio, G.; Serafini, M.; Paolesse, R.; Huq, S. *Advances in SAW-based gas sensors*. Smart Mater. Struct. 1997, 6, 689.
- [28] Ballantine Jr. D. S., Martin S. J., Ricco A. J., Frye G. C., Wohltjen H., White R. M., Zellers E. T., *Acoustic wave sensors*. Theory, design, and physico-chemical applications, San Diego, Academic Press 1997.
- [29] Mitzner K., Berkenpas E., Sternhagen J., Karlgaard M., Wold C., Galipeau D., *A direct digital synthesis system for surface acoustic wave sensors*, Proceedings of the 2001 IEEE International Frequency Control Symposium and PDA Exhibition, 6-8.06.2001, Seattle, USA, 449-453, DOI: 10.1109/FREQ.2001.956271.
- [30] Rapp M., Reibel J., Voight A., Balzer M., Bülow O., *New miniaturized SAW-sensor array for organic gas detection driven by multiplexed oscillators*, Sens. Act. B 64 (2000) 169-172.

- [31] Wen W., Shitang H., Shunzhou L., Minghua L., Yong P., *Enhanced sensitivity of SAW gas sensor coated molecularly imprinted polymer incorporating high frequency stability oscillator*, Sens. Act. B 125 (2007), 422-427.
- [32] Matatagui D., Martí J., Fernández M. J., Fontecha J. L., Gutiérrez J., Gràcia I., Cané C., Horrillo M. C., *Chemical warfare agents simulants detection with an optimized SAW sensor array*, Sens. Act. B 154 (2011), 199-205.
- [33] A. Bielanski, J. Deren, J. Haber, *Electric Conductivity And Catalytic Activity Of Semiconduction Oxide Catalysts*, Nature. 179 (1957) 668–669. doi:10.1038/179668a0.
- [34] T. Naoyoshi, *Gas detecting device* US 3695848 A, (1972). <https://www.google.com/patents/US3695848>.
- [35] J. Saura, *Gas-sensing properties of SnO₂ pyrolytic film subjected to ultraviolet radiation*, Sensors and Actuators B: Chemical 17 (2001) 211–214.
- [36] P. Camagni, G. Faglia, P. Galinetto, C. Perego, G. Samoggia, G. Sberveglieri, *Photosensitivity activation of SnO₂ thin film gas sensors at room temperature*, Sensors and Actuators B: Chemical 31 (1996) 99–103.
- [37] E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, *UV light activation of tin oxide thin films for NO₂ sensing at low temperatures*, Sensors and Actuators B: Chemical 78 (2001) 73–77.
- [38] S. Mishra, C. Ghanshyam, N. Ram, R.P. Bajpai, R.K. Bedi, *Detection mechanism of metal oxide gas sensor under UV radiation*, Sensors and Actuators B: Chemical 97 (2004) 387–390.
- [39] B.P.J. de Lacy Costello, R.J. Ewen, N.M. Ratcliffe, M. Richards, *Highly sensitive room temperature sensors based on the UV-LED activation of zinc oxide nanoparticles*, Sensors and Actuators B: Chemical 134 (2008) 945–952.
- [40] K. Anothainart, M. Burgmair, A. Karthigeyan, M. Zimmer, I. Eisele, *Light enhanced NO₂ gas sensing with tin oxide at room temperature: conductance and work function measurements*, Sensors and Actuators B: Chemical 93 (2003) 580–584.
- [41] J.D. Prades, R. Jimenez-Diaz, F. Hernandez-Ramirez, S. Barth, A. Cirera, A. Romano-Rodriguez, et al., *Equivalence between thermal and room temperature UV light-modulated responses of gas sensors based on individual SnO₂ nanowires*, Sensors and Actuators B: Chemical 140 (2009) 337–341.
- [42] E. Comini, A. Cristalli, G. Faglia, G. Sberveglieri: *Light enhanced gas sensing properties of indium oxide and tin dioxide sensors*, INFIM, Gas Sensor Laboratory, Department of Chemistry and Physics for Materials, University of Brescia, Via Valotti 9, 25133 Brescia, Italy Accepted 30 July 1999.
- [43] E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, *UV light activation of tin oxide thin films for NO₂ sensing at low temperatures*, INFIM and Dip. di Chimica Fisica per l'Ingegneria e per i Materiali, Via Valotti 9, 25133 Brescia, Italy
- [44] Fan, S.-W.; Srivastava, A.K.; Dravid, V.P. *UV-activated room-temperature gas sensing mechanism of polycrystalline ZnO*. Appl. Phys. Lett. 2009, 95, 142106:1–142106:3.

- [45] Handbook of Machine Olfaction: Electronic Nose Technology; Pearce, T.C., Schiffman, S.S., Nagle, H.T., Gardner, J.W., Eds.; John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, USA, 2003.
- [46] Li, Q.H.; Gao, T.; Wang, Y.G.; Wang, T.H. *Adsorption and desorption of oxygen probed from ZnO nanowire films by photocurrent measurements*. Appl. Phys. Lett. 2005, 86, 123117:1–123117:3.
- [47] Dobrokhotov, V.V.; McIlroy, D.N.; Norton, G.M.; Abdelrahman, R.; Safir, A.; Berven, C.A. *Interaction of hybrid nanowire–Nanoparticle structures with carbon monoxide*. Nanotechnology 2009, 20, doi:10.1088/0957-4484/20/13/135504.
- [48] V. Dobrokhotov, L. Oakes, D. Sowell, A. Larin, J. Hall, A. Barzilov, A. Kengne, P. Bakharev, G. Corti, T. Cantrell, T. Prakash, J. Williams, L. Bergman, J. Huso and D. McIlroy.: *Thermal and Optical Activation Mechanisms of Nanospring-Based Chemiresistors*. Article in Sensors · December 2012 DOI: 10.3390/s120505608 · Source: PubMed
- [49] Elam, J.W.; Groner, M.D.; George, S.M. *Viscous flow reactor with quartz crystal microbalance for thin film growth by atomic layer deposition*. Rev. Sci. Instrum. 2002, 73, 2981–2987.
- [50] George, S.M.; Ott, A.W.; Klaus, J.W. *Surface chemistry for atomic layer growth*. J. Phys. Chem. 1996, 100, 13121–13131.
- [51] Cuenya, B.R. *Synthesis and catalytic properties of metal nanoparticles: Size, shape, support, composition, and oxidation state effects*. Thin Solid Films 2010, 518, 3127–3150.
- [52] Wang, L.; Major, D.; Paga, P.; Zhang, D.; Norton, M.G.; McIlroy, D.N. *High yield synthesis and lithography of silica-based nanospring mats*. Nanotechnology 2006, 17, S298–S303.
- [53] S. Bianchi, E. Comini, M. Ferroni, G. Faglia, A. Vomiero, G. Sberveglieri, *Indium oxide quasi- monodimensional low temperature gas sensor*, Sensors and Actuators B: Chemical 118, 204 207 (2006); doi: 10.1016/j.snb.2006.04.023
- [54] D. Klaus, D. Klawinski, S. Amrehn, M. Tiemann, T. Wagner, *Light-activated resistive ozone sensing at room temperature utilizing nanoporous In₂O₃ particles: Influence of particle size*, Sensors and Actuators B: Chemical 217, 181-185 (2015); doi: 10.1016/j.snb.2014.09.021
- [55] T. Wagner, C.-D. Kohl, C. Malagù, N. Donato, M. Latino, G. Neri, M. Tiemann, *UV light-enhanced NO₂ sensing by mesoporous In₂O₃: Interpretation of results by a new sensing model*, Sensors and Actuators B: Chemical 187, 488 494 (2013); doi: 10.1016/j.snb.2013.02.025
- [56] T. Wagner, J. Hennemann, C.-D. Kohl, M. Tiemann, *Photocatalytic ozone sensor based on mesoporous indium oxide: Influence of the relative humidity on the sensing*, Thin Solid Films 520, 918 921 (2011);
- [57] D. Meixner, C. Kohl, T. Wagner, *Photonic metal oxide gas sensors: low temperature ozone sensing by cyclic optical excitation of In₂O₃*, Proceedings SENSOR 2015, AMA Conferences, 708 711, (2015); doi: 10.5162/sensor2015/E7.3

- [58] A. Gramm, A. Schütze, *High performance solvent vapor identification with a two sensor array using temperature cycling and pattern classification*, Selected Papers from Eurosensors XVI, Sensors and Actuators B: Chemical 95 58 65 (2003); doi: 10.1016/S0925-4005(03)00404-0
- [59] D. Klawinski, D. Meixner, C.-D. Kohl, T. Wagner, *Cyclic optical activation of semiconducting gas sensors: influence of cycling frequency*. AMA Conferences 2017 – SENSOR 2017 and IRS2 2017, DOI 10.5162/sensor2017/P5.11
- [60] V.E. Henrich, P.A. Cox, *The Surface Science of Metal Oxides*, Cambridge University, Cambridge, 1994.
- [61] I. Kocemba, J. Rynkowski, *The influence of catalytic activity on the response of Pt/SnO₂ gas sensors to carbon monoxide and hydrogen*, Sensors and Actuators B 155 (2011) 659–666.
- [62] G.N. Chaudhari, A.M. Bende, A.B. Bodade, S.S. Patil, V.S. Sapkal, *Structural and gas sensing properties of nanocrystalline TiO₂:WO₃-based hydrogen sensors*, Sensors and Actuators B 115 (2006) 297–302.
- [63] M. Ivanovskaya, D. Kotsikau, G. Faglia, P. Nelli, S. Irkaev, *Gas-sensitive properties of thin film heterojunction structures based on Fe₂O₃-In₂O₃ nanocomposites*, Sensors and Actuators B 93 (2003) 422–430.
- [64] L.B. Deng, X.H. Ding, D.W. Zeng, S.Q. Tian, H.Y. Li, C.S. Xie, *Visible-light activate mesoporous WO₃ sensors with enhanced formaldehyde-sensing property at room temperature*, Sensors and Actuators B 163 (2012) 260–266.
- [65] B.P.J. de Lacy Costello, R.J. Ewen, N.M. Ratcliffe, M. Richards, *Highly sensitive room temperature sensors on the UV-LED activation of zinc oxide nanoparticles*, Sensors and Actuators B 134 (2008) 945–952.
- [66] S.W. Fan, A.K. Srivastava, V.P. Dravid, *UV-activated room-temperature gas sensing mechanism of polycrystalline ZnO*, Applied Physics Letters 95 (2009) 142106–142108.
- [67] C.H. Han, D.W. Hong, S.D. Han, J. Gwak, K.C. Singh, *Catalytic combustion type hydrogen gas sensor using TiO₂ and UV-LED*, Sensors and Actuators B 125 (2007) 224–228.
- [68] J.B. Sun, J. Xu, Y.S. Yu, P. Sun, F.M. Liu, G.Y. Lu, *UV-activated room temperature metal oxide based gas sensor attached with reflector*, Sensors and Actuators B 169 (2012) 291–296.
- [69] Q. Geng, Z. He, X. Chen, W. Dai, X. Wang, *Gas sensing property of ZnO under visible light irradiation at room temperature*, Sensors and Actuators B 188 (2013) 293–297.
- [70] Ch. Zhang,*, A. Boudiba, P. D. Marco, R. Snyders, M. G. Olivier, M. Debliquy. *Room temperature responses of visible-light illuminated WO₃ sensors to NO₂ in sub-ppm range*. Sensors and Actuators B 181 (2013) 395–401
- [71] C. Zhang, A. Boudiba, C. Navio, M.-G. Olivier, R. Snyders, M. Debliquy, *Study of selectivity of NO₂ sensors composed of WO₃ and MnO₂ thin films grown by radio frequency sputtering*, Sensors and Actuators B: Chemical 161 (2012) 914–922.

- [72] C. Zhang, M. Debliqy, A. Boudiba, H. Liao, C. Coddet, *Sensing properties of atmospheric plasma-sprayed WO₃ coating for sub-ppm NO₂ detection*, Sensors and Actuators B: Chemical 144 (2010) 280–288.
- [73] R. Ionescu, *Dealing with humidity in the qualitative analysis of CO and NO₂ using a WO₃ sensor and dynamic signal processing*, Sensors and Actuators B: Chemical 95 (2003) 177–182.
- [74] E. Espid, *UV-LED Photo-Activated Metal Oxide Semiconductors for Gas Sensing Application: Fabrication and Performance Evaluation*, THE UNIVERSITY OF BRITISH COLUMBIA (Vancouver) October 2015 © Ehsan Espid, 2015.
- [75] W. Jakubik, *Zastosownie akustycznych fal powierzchniowych w czujnikach gazowych*, Monografia, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2012, ISBN 978-83-7880-044-6.
- [76] L. Rayleigh, *On waves propagated along the plane surface of an elastic solid*, Proc. Lond. Math. Soc. 1 (1885) 4–11.
- [77] C. Campbell, *Surface Acoustic Wave Devices for mobile and Wireless Communications*, Academic Press, 1998.
- [78] A. Müller, G. Konstantinidis, V. Buiculescu, A. Dinescu, A. Stavriniadis, A. Stefanescu, et al., *GaN/Si based single SAW resonator temperature sensor operating in the GHz frequency range*, Sens. Actuators A Phys. 209 (2014) 115–123.
- [79] A. Binder, G. Bruckner, N. Schobernig, D. Schmitt, *Wireless surface acoustic wave pressure and temperature sensor with unique identification based on LiNbO₃*, IEEE Sens. J. 13 (2013) 1801–1805.
- [80] W. Xuan, M. He, N. Meng, X. He, W. Wang, J. Chen, et al., *Fast response and high sensitivity ZnO/glass surface acoustic wave humidity sensors using graphene oxide sensing layer*, Sci. Rep. 4 (2014) 7206.
- [81] R. Stoney, D. Geraghty, G.E. O'Donnell, *Characterization of differentially measured strain using passive wireless surface acoustic wave (SAW) strain sensors*, IEEE Sens. J. 14 (2014) 722–728.
- [82] Y. Wang, M.K. Chyu, Q.-M. Wang, *Passive wireless surface acoustic wave CO₂ sensor with carbon nanotube nanocomposite as an interface layer*, Sens. Actuators A Phys. 220 (2014) 34–44.
- [83] Y. Dong, W. Cheng, S. Wang, Y. Li, G. Feng, *A multi-resolution passive SAW chemical sensor*, Sens. Actuators B Chem. 76 (2001) 130–133.
- [84] K. Lange, B.E. Rapp, M. Rapp, *Surface acoustic wave biosensors: a review*, Anal. Bioanal. Chem. 391 (2008) 1509–1519.
- [85] D. Ciplys, R. Rimeika, M.S. Shur, S. Rumyantsev, R. Gaska, A. Sereika, et al., *Visible-blind photoresponse of GaN-based surface acoustic wave oscillator*, Appl. Phys. Lett. 80 (2002) 2020.
- [86] P. Sharma, K. Sreenivas, *Highly sensitive ultraviolet detector based on ZnO/LiNbO₃ hybrid surface acoustic wave filter*, Appl. Phys. Lett. 83 (2003) 3617.

- [87] D.-T. Phan, G.-S. Chung, *Characteristics of SAW UV sensors based on a ZnO/Sistructure using third harmonic mode*, Curr. Appl. Phys. 12 (2012) 210–213.
- [88] W. Peng, Y. He, C. Wen, K. Ma, *Surface acoustic wave ultraviolet detector based on zinc oxide nanowire sensing layer*, Sens. Actuators A Phys. 184(2012) 34–40.
- [89] Z. Zeng, Z. Yin, X. Huang, H. Li, Q. He, G. Lu, et al., *Single-Layer semiconducting nanosheets: high-yield preparation and device fabrication*, Angew. Chem. Int.Ed. 50 (2011) 11093–11097.
- [90] P. Zhoua, Ch. Chena, X. Wanga, B. Hua, H. San, *2-Dimensional photoconductive MoS₂ nanosheets using in surfaceacoustic wave resonators for ultraviolet light sensing*, Sensors and Actuators A 271 (2018) 389–397
- [91] Z. Yin, H. Li, H. Li, L. Jiang, Y. Shi, Y. Sun, et al., *Single-layer MoS₂ phototransistors*, ACS Nano 6 (2011) 74–80.
- [92] O. Lopez-Sanchez, D. Lembke, M. Kayci, A. Radenovic, A. Kis, *Ultrasensitive photodetectors based on monolayer MoS₂*, Nat. Nanotechnol. 8 (2013)497–501.
- [93] D.D. Dominguez, R. Chung, V. Nguyen, D. Tevault and R.A. McGill, *Evaluation of SAW chemical sensors for air filter lifetime and performance monitoring*. Sens. Actuators B, 53 (1998), pp. 186–190.
- [94] H. Wohltjen, *Mechanism of operation and design considerations for surface acoustic wave device vapour sensors*. Sens. Actuators, 5 (1984), pp. 307–325.
- [95] S.J. Martin, A.J. Ricco, T.M. Niemczyk and G.C. Frye, *Acoustic wave devices for chemical sensing*. Sens. Actuators, 20 (1989), pp. 253–268.
- [96] T. Islam, U. Mittal, A. T. Nimal, and M. U. Sharma. *Surface Acoustic Wave (SAW) Vapour Sensor using 70 MHz SAW Oscillator*. 2012 Sixth International Conference on Sensing Technology (ICST) 978-1-4673-2248-5/12/\$31.00 ©2012 IEEE.
- [97] E.W.J. Hooijschuur, C.E. Kientz, U.A.Th. Brinkman, *Analytical separation techniques for the determination of chemical warfare agents*, J. Chromatogr. A 982 (2002) 177–200.
- [98] M.D. Krebs, A.M. Zapata, E.G.Nazarov, R.A.Miller, I.S. Costa, A.L. Sonenshein, C.E. Davis, *Detection of biological and chemical agents using differential mobility spectrometry (DMS) technology*, IEEE Sens. J. 5 (4) (2005) 696–703.
- [99] W.E. Steiner, S.J. Klopsch, W.A. English, B.H. Glowers, H. Hill, *Detection of a chemical warfare agent simulant in various aerosol matrixes by ion mobility time-of-flight mass spectrometry*, Anal. Chem. 77 (15) (2005) 4792–4799.
- [100] I. Voiculescu, M.E. Zaghoul, R.A. McGill, E.J. Houser, K. Gary, *Electrostatically actuated resonant microcantilever beam in CMOS technology for the detection of chemical weapons*, IEEE Sens. J. 5 (4) (2005) 641–647.
- [101] C. Karnati, H.W. Du, H.F. Ji, X.H. Xu, Y. Lvov, A. Mulchandani, P. Mulchandani, W. Chen, *Organophosphorus hydrolase multilayer modified microcantilevers for organophosphorus detection*, Biosens. Bioelectron. 22 (2007) 2636–2642.

- [102] L. Viveros, S. Paliwal, D. McCrae, J. Wild, A. Simonian, *A fluorescence-based biosensor for the detection of organophosphate pesticides and chemical warfare agents*, Sens. Actuators B 115 (2006) 150–157.
- [103] T.J. Dale, J. Rebek Jr., *Fluorescent sensors for organophosphorus nerve agent mimics*, J. Am. Chem. Soc. 128 (2006) 4500–4501.
- [104] A.A. Tomchenko, G.P. Harmer, B.T. Marquis, *Detection of chemical warfare agents using nanostructured metal oxide sensors*, Sens. Actuators B 108 (2005) 41–55.
- [105] D.C. Meier, C.J. Taylor, R.E. Cavicchi, E. White, V.M.W. Ellzy, K.B. Sumpter, S. Semancik, *Chemical warfare agent detection using MEMS-compatible microsensor arrays*, IEEE Sens. J. 5 (4) (2005) 712–724.
- [106] R.A. McGill, V.K. Nguyen, R. Chung, R.E. Shaffer, D. DiLella, J.L. Stepnowski, T.E. Mlsna, D.L. Venezky, D. Dominguez, *The “NRL-SAWRHINO”: a nose for toxic gases*, Sens. Actuators B 65 (2000) 10–13.
- [107] G.M. Milner, *Detection/classification/quantification of chemical agents using an array of surface acoustic wave (SAW) devices*, Proc. SPIE 5778 (2005) 305–316.
- [108] C. Zimmermann, P. Mazein, D. Rebière, C. Dejous, J. Pistre, R. Planade, *Detection of GB and DMMP vapors by Love wave acoustic sensors using strong acidic fluoride polymers*, IEEE Sens. J. 4 (4) (2004) 479–488.
- [109] B. Adhikari, S. Majumdar, *Polymers in sensor applications*, Prog. Polym. Sci. 29 (2004) 699–766.
- [110] C. Hartmann-Thompson, J. Hu, S.N. Kaganove, S.E. Keinath, D.L. Keeley, P.R. Dvornic, *Hydrogen-bond acidic hyperbranched polymers for surface acoustic wave (SAW) sensors*, Chem. Mater. 16 (25) (2004) 5357–5364.
- [111] R.A. McGill, E.J. Houser, T. Mlsna, *Linear and branched chemoselective siloxane polymers and methods for use in analytical and purification applications*. US Patent 6,630,560 B2, 2003.
- [112] E. Houser, R.A. McGill, *Chemoselective dendrimetic compounds for use in chemical sensors*. US Patent Appl. 20030135005 A1, 2003.
- [113] R.A. McGill, M.H. Abraham, J.W. Grate, *Choosing polymer coatings for chemical sensors*, Chemtech 24 (9) (1994) 27–37.
- [114] J.W. Grate, M. Klusty, R.A. McGill, M.H. Abraham, G. Whiting, J. Andonian-Haftvan, *The predominant role of swelling-induced modulus changes of the sorbent phase in determining the responses of polymer-coated surface acoustic wave vapor sensors*, Anal. Chem. 64 (6) (1992) 610–624,
- [115] D. Rebière, C. Dejous, J. Pistre, J.F. Lipskier, R. Planade, *Synthesis and evaluation of fluoropolyol isomers as sawmicrosensor coatings: role of humidity and temperature*, Sens. Actuators B 49 (1998) 139–145,
- [116] J.W. Grate, S.J. Patrash, S.N. Kaganove, B.M. Wise, *Hydrogen bond acidic polymers for surface acoustic wave vapor sensors and arrays*, Anal. Chem. 71 (5) (1999) 1033–1040,

- [117] Xiaosong Du*, Zhihua Ying, Yadong Jiang*, Zhongxiang Liu, Taojun Yang, Guangzhong Xie: *Synthesis and evaluation of a new polysiloxane as SAW sensor coatings for DMMP detection*. Sensors and Actuators B 134 (2008) 409–413,
- [118] <https://hylostet.pl/igm/artykul/paralicyczno-drgawkowe-srodki-trujace-fosforoorganiczne-srodki-trujace-fost/>,
- [119] E. Raber, A. Jin, K. Noonan, R. McGuire, R. D. Kirvel: *Decontamination issues for chemical and biological warfare agents: How clean is clean enough?* International Journal of Environmental Health Research 2001, Vol. 11, No. 128, pp. 128–148,
- [120] H. Wohltien, R. Dessy: *Surface acoustic wave probe for chemical analysis. I. Introduction and instrument description*. Analytical Chemistry 1979, Vol. 51, No. 9, pp. 1458–1464,
- [121] A. Afzal, N. Iqbal, A. Mujahid, R. Schirhagl: *Advanced vapor recognition materials for selective and fast responsive surface acoustic wave sensors: A review*. Analytica Chimica Acta 2013, Vol. 787, pp. 36–49,
- [122] J. P. Santos, M. J. Fernandez, J. L. Fontecha, J. Lozano, M. Aleixandre, M. Garcia, J. Gutierrez, M.C. Horrillo: *SAW sensor array for wine discrimination*. Sensors and Actuators B 2005, Vol. 107, pp. 291–295,
- [123] P. Verma, R. D. S. Yadava: *Polymer selection for SAW sensor array based electronic noses by fuzzy c-means clustering of partition coefficients: Model studies on detection of freshness and spoilage of milk and fish*. Sensors and Actuators B 2015, Vol. 209, pp. 751–769,
- [124] M. Peris, L. Escuder-Gilabert: *A 21st century technique for food control: Electronic noses*. Analytica Chimica Acta 2009, Vol. 638, pp. 1–15,
- [125] M. Hussain, F. Rupp, H. P. Wendel, F. K. Gehring: *Bioapplications of acoustic crystals, a review*. Trends in Analytical Chemistry 2018, Vol. 102, pp. 194–209,
- [126] M. J. Vellekoop: *Acoustic wave sensors and their technology*. Ultrasonics 1998, Vol. 36, pp. 7–14,
- [127] J. D. N. Cheeke, Z. Wang: *Acoustic wave gas sensors*. Sensors and Actuators B 1999, Vol. 59, pp. 146–153.
- [128] M. Grabka, K. Jasek, J. Choma: *Application of Poly(biscyanopropylsiloxane) in Surface Acoustic Wave Sensors to Organophosphorus Chemical Warfare Agent Detection*. Ochrona Srodowiska 2018, Vol. 40, No. 2, pp. 9–16,
- [129] W. Tian, D. S. Ballantine Jr.: *Characterization of cyano-functionalized stationary gas chromatographic phases by linear solvation energy relationships*. Journal of Chromatography A 1995, Vol. 718, pp. 357–369,
- [130] J. LI, D. A. Whitman: *Characterization and selectivity optimization on diol, amino, and cyano normal phase columns based on linear solvation energy relationships*. Analytica Chimica Acta 1998, Vol. 368, pp. 141–154,

- [131] I. W. Kim, H. S. Lee, Y. K. Lee, M. D. Jang, J. H. Park: *Selectivity of amino-, cyano- and diol-bonded silica in reversed- phase liquid chromatography*. Journal of Chromatography A 2001, Vol. 915, pp. 35–42,
- [132] M. H. Abraham, J. Andonian-Haftvan, C. M. DU, V. Diart, G. S. Whiting, J. W. Grateb, R. A. McGill: *Hydrogen bonding. Part 29. Characterization of 14 sorbent coatings for chemical microsensors using a new solvation equation*. Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2 1995, pp. 369–378,
- [133] J. W. Grate, S. J. Patrash: *Method for estimating polymer coated wave vapor sensor responses*. Analytical Chemistry 1995, Vol. 67, pp. 2162–2169,
- [134] J. W. Grate: *Hydrogen-bond acidic polymers for chemical vapor sensing*. Chemical Reviews 2008, Vol. 108, No. 2, pp. 726–745,
- [135] Q. Zheng, Y. C. Fu, J. Q. Xu: *Advances in the chemical sensors for the detection of DMMP – a simulant for nerve agent Sarin*. Procedia Engineering 2010, Vol. 7, pp. 179–184,
- [136] L. Yang, Q. Han, S. Cao, F. Huang, M. Qin, C. Guo, M. Ding: *Research on the interaction of hydrogen-bond acidic polymer sensitive sensor materials with chemical warfare agents simulants by inverse gas chromatography*. Sensors 2015, Vol. 15, pp. 12884–12890.
- [137] S. L. Rose-Pehrsson, J. W. Grate, D. S. Ballantine Jr., P.C. Jurs: *Detection of hazardous vapors including mixtures using pattern recognition analysis of responses surface acoustic wave devices*. Analytical Chemistry 1988, Vol. 60, pp. 2801–2811,
- [138] Rezonator z AFP RS197. Karta katalogowa. Instytut Technologii i Materiałów Elektronicznych,
- [139] R. M. White. *Surface elastic waves*. Proc. IEEE 58:1238-76, 1970. [Dept. Electrical Engineering and Computer Sciences, Univ. California, Berkeley, CA],
- [140] S.J. Martin, G.C. Frye, S.D. Senturia. (1994) *Dynamics and response of polymer-coated surface acoustic wave devices: Effect of viscoelastic properties and film resonance*, Anal. Chem. 66, 2201–2219,
- [141] W. Jakubik, *Zastosowanie akustycznych fal powierzchniowych w czujnikach gazowych*. Monografia. Wydawnictwo PŚ, Gliwice 2012,
- [142] M. Pasternak *Sensory akustyczne*. Laboratorium teledetekcji, <https://docplayer.pl/48743148-Laboratorium-teledetekcji-sensory-akustyczne-plk-dr-hab-inz-mateusz-pasternak.html>,
- [143] M. Thomson, D. C. Stone, *Surface-Launched Acoustic Wave Sensors* (Chemical Sensing and Thin Film Characterization), John Wiley & Sons, New York, 1997,
- [144] D. S. Ballantine Jr., Robert M. White, S. J. Martin, Antonio J. Ricco, E. T. Zellers, G. C. Frye, H. Wohltjen, *Acoustic Wave Sensors: Theory, Design and Physico-Chemical Applications* Academic Press; 1st Edition (October 24, 1996),
- [145] A. W. Adamson, A. P. Gast, *Physical Chemistry of Surfaces*, Sixth Edition, A WILEY-INTERSCIENCE PUBLICATION, NEW YORK,

- [146] B. A. Auld, *Acoustic Fields and Waves in Solids*, Tom 2, Uniwersytet Michigan, Wiley, 1973,
- [147] K. M. Lakin, H. J. Shaw, *Surface Wave Delay Line Amplifiers*, Microwave Laboratory, W. W. Hansen Laboratories of Physics, Stanford University, 1969,
- [148] K. A. Ingebrigtsen, *Linear and Nonlinear Attenuation of Acoustic Surface Waves in a Piezoelectric Coated with a Semiconducting Film*, Journal of Applied Physics 41, 454 (1970),
- [149] K. M. Lakin, *Perturbation Theory for Electromagnetic Coupling to Elastic Surface Waves on Piezoelectric Substrates*, Journal of Applied Physics 42, 899 (1971),
- [150] H. Wohltjen, *Mechanism of operation and design considerations for surface acoustic wave device vapour sensors*. Sensors and Actuators, Volume 5, Issue 4, July 1984, Pages 307-325,
- [151] H. F. Tiersten B. K. Sinha, *A perturbation analysis of the attenuation and dispersion of surface waves*, Journal of Applied Physics 49, 87 (1978),
- [152] W. Jakubik, M. Urbańczyk, *The electrical and mass effect in gas sensors of the SAW type*. Journal of Technical Physics. 1997, Vol 38, Num 3, pp 589-595; ref: 10 ref,
- [153] S.J. Martin, G.C. Frye, A.J. Ricco, T.E. Zipperian: *Measuring Thin Film Properties Using SAW Devices: Diffusivity and Surface Area*. IEEE 1987 Ultrasonics Symposium, Denver, Colorado, USA, 14-16 Oct. 1987,
- [154] W. Jakubik, *Propagacja akustycznej fali powierzchniowej w cienkich warstwach wybranych ftalocyjanin*. Praca doktorska, Wyd. Mat-Fiz P.Śl. Gliwice 1997,
- [155] A.J. Ricco, S.J.Martin, T.E.Zipperian, *Surface acoustic wave gas sensor based on film conductivity changes*. Sensors and Actuators, Volume 8, Issue 4, December 1985, Pages 319-333,
- [156] S. Datta, *Surface Acoustic Wave Devices*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ 1986 ch.7, 179 – 186,
- [157] R.S. Sethi, M. T. Goosey, *Conductive polymers*. Special Polymers for Electronics and Optoelectronics, 1995 Springer Science+Business Media Dordrecht Originally published by Chapman & Hall in 1995 Softcover reprint of the hardcover 1st edition 1995,
- [158] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Brédas, M. Lögdlund & W. R. Salaneck. *Electroluminescence in conjugated polymers*. Nature 397, 121-128 (1999).
- [159] C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen. *Plastic Solar Cells*, Adv. Funct. Mater. 11, 15-26 (2001).
- [160] C.D. Dimitrakopoulos, P.R.L. Malenfant, *Organic thin film transistors for large area electronics*. Adv. Mater. 14, 99-117 (2002).
- [161] Laib, J.P.; Zhan, H.; Deibel, J.A.; Mittleman, D.M.; Worne, J.; Natelson, D. *Photoconductive properties of regioregular Poly(3-hexylthiophene)*. In Proceedings of the Conference on Lasers and Electro-Optics/Quantum Electronics and Laser Science

Conference and Photonic Applications Systems Technologies, CLEO 2007, Baltimore, MD, USA, 6–11 May 2007,

- [162] P. Kałużyński, M. Procek, A. Stolarczyk, *Impact of UV radiation on sensing properties of conductive polymer and ZnO blend for NO₂ gas sensing at room temperature*. *Photonics Lett. Pol.* **2019**, 11, 69–71.
- [163] J. Dou, Z. Chen, Ch. Ma, *Regioregularity and properties of the poly(3-hexylthiophene) synthesized by palladium catalyzed direct C–H arylation polycondensation under different reaction conditions*. *Synth Met* (2014) 196:117–124,
- [164] R. D. McCullough, R. D. Lowe, *Enhanced electrical conductivity in regioselectively synthesized poly(3-alkylthiophenes)*. *J Chem Soc Chem Commun* (1992) 1:70–72,
- [165] R. S. Loewe, S. M. Kheronsky, R. D. McCullough, *A simple method to prepare head-to-tail coupled, regioregular poly(3-alkylthiophenes) using Grignard metathesis*. *Adv Mater* (1999) 11:250–253,
- [166] I. Osaka, R. D. McCullough, *Advances in molecular design and synthesis of regioregular polythiophenes*. *Acc Chem Res* (2008) 41:1202–1214,
- [167] K. Seung-Hoi, R. D. Rieke, *Thienylmanganese halides for the preparation of regioregular poly(3-hexylthiophene)*. *Synth Met* (2009) 159:1900–1902,
- [168] T. Jarosz, P. Data, W. Domagala, W. Kuznik, K. Kotwica, M. Lapkowski, *Solubility controlled electropolymerisation and study of the impact of regioregularity on the spectroelectrochemical properties of thin films of poly(3-octylthiophenes)*. *Electrochim Acta*, (2014), 122:66–71.
- [169] M. Zagorska, B. Krische, *Chemical synthesis and characterization of soluble poly(4,4'-dialkyl-2,2'-bithiophenes)*. *Polymer*, (1990), 31:1379–1383,
- [170] R.M. Souto Maior, K. Hinkelmann, H. Eckert, F. Wudl, *Synthesis and characterization of two regiochemically defined poly(dialkylbithiophenes): a comparative study*. *Macromolecules* (1990) 23:1268–1279,
- [171] H. Hintz, C. Sessler, H. Peisert, H.-J. Egelhaaf, T. Chasse, *Wavelength-Dependent Pathways of Poly-3-hexylthiophene Photo-Oxidation*, *Chem. Mater.* 2012, 24, 2739–2743,
- [172] P. Powroznik, W. Jakubik, A. Stolarczyk, A. Kazmierczak-Balata, J. Wrotniak, T. Jarosz, *Study of Light-Activated Regioregular Poly(3-Hexylthiophene) Photoconductive Polymer Sensing Properties in Nerve Agent Simulant (DMMP) Detection*. *Sensors* 2020, 20(2), 491,
- [173] T. Jarosz, K. Gebka, K. Kepska, M. Lapkowski, P. Ledwon, P. Nitschke, A. Stolarczyk, *Investigation of the Effects of Non-Conjugated Co-Grafts on the Spectroelectrochemical and Photovoltaic Properties of Novel Conjugated Graft Copolymers Based on Poly(3-hexylthiophene)*. *Polymers* 2018, 10(10), 1064,
- [174] L. Maier, *Organic phosphorus compounds 90.1 a convenient, one - step synthesis of ALKYL - and arylphosphonyl dichorides*. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*. (1990) 47 (3–4): 465–470,

- [175] Fahim, Mainuddin, U. Mittal, J. Kumar, A.T.Nimal. *Development of FPGA based Single Chip Readout Electronics and Processing Techniques for Detection of Low Concentration Vapours using SAW Sensors*. IEEE Sensors Journal, Sensors-21814-2018; 21-Apr-2018,
- [176] Y. Zhu; Y. Zheng; Y. Gao; I. Darmayuda; Ch. Sun; M. Je; and A. Y. Gu. *An Energy Autonomous 400 MHz Active Wireless SAW Temperature Sensor Powered by Vibration Energy Harvesting* IEEE TRANSACTIONS ON CIRCUITS AND SYSTEMS—I: REGULAR PAPERS, VOL. 62, NO. 4, APRIL 2015,
- [177] N.Y. Kozlovski, D. C. Malocha, A. R. Weeks, *A 915 MHz SAW Sensor Correlator System*, IEEE SENSORS JOURNAL, VOL. 11, NO. 12, DECEMBER 2011,
- [178] M. Rapp; J. Reibel; A. Voight; M. Balzer; O. Bülow, *New miniaturized SAW-sensor array for organic gas detection driven by multiplexed oscillators*, Sens. Act. B 64 (2000) 169-172.
- [179] W. Wen; H. Shitang; L. Shunzhou; L. Minghua; P. Yong, *Enhanced sensitivity of SAW gas sensor coated molecularly imprinted polymer incorporating high frequency stability oscillator*, Sens. Act. B 125 (2007), 422-427.
- [180] H.-C. Ou; M. Zaghoul. *The SAW Resonators on LiNbO3 for Mass-Sensing Applications*. Proceedings of 2010 IEEE International Symposium on Circuits and Systems, 30 May-2 June 2010. Paris, France.
- [181] W. Soluch; E. Danicki *Filtry z akustycznymi falami powierzchniowymi*, Praca zbiorowa "Filtry piezoelektryczne" pod kierunkiem W. Soluch: WKŁ Warszawa 1982
- [182] B. Galwas, *Mikrofalowe generatory i wzmacniacze tranzystorowe*. Warszawa, W.K. i Ł, 1991.
- [183] Hartwig W. Thim, *Temperature Effects in Bulk GaAs Amplifiers*, IEEE TRANSACTIONS ON ELECTRON DEVICES, VOL. ED-14, NO. 2, FEBRUARY 1967
- [184] Plesca A. *Thermal Analysis of Power Semiconductor Converters*. Gheorghe Asachi Technical University of Iasi. Romania November 2011 DOI: 10.5772/16407 Source: InTech
- [185] Y. Avenas, L. Dupont, Z. Khatir. *Temperature Measurement of Power Semiconductor Devices by Thermo-Sensitive Electrical Parameters - A Review*. IEEE Transactions on Power Electronics, Institute of Electrical and Electronics Engineers, 2012, p.3081-3092.
- [186] K. Górecki, J. Zarębski, P. Górecki and P.Ptak. *Compact Thermal Models of Semiconductor Devices – a Review*. INTL JOURNAL OF ELECTRONICS AND TELECOMMUNICATIONS, 2019, VOL. 65, NO.2 , PP. 151-158
- [187] TOSHIBA *Bipolar Transistors*. Application Note Toshiba Electronic Devices & Storage Corporation 2018.
- [188] Patent no. PL 230526 B1 udz. dn. 20.06.2018 na podstawie zgłoszenia P.419823 z dn. 15.12.2016 Twórcy: MIROŚLAW MAGNUSKI, JAROSŁAW WROTONIAK Tytuł:

"Układ do wykrywania związków chemicznych w atmosferach gazowych z czujnikiem wykorzystującym akustyczne fale powierzchniowe (AFP)".

- [189] J. Groszkowski, *Wytwarzanie drgań elektrycznych*. Państwowe Wydawnictwa Techniczne, wyd. 1, Warszawa 1957.
- [190] J. Wrotniak, W. Jakubik, P. Powroźnik, A. Stolarczyk, M. Magnuski: *Akustyczne badania polimeru typu RR -P3HT do wykrywania DMMP w powietrzu*. Przegląd Elektrotechniczny doi:10.15199/48.2018.06.12
- [191] T. Hejczyk, J. Wrotniak, M. Magnuski, W. Jakubik: *Experimental and Numerical Acoustoelectric Investigation of the New SAW Structure with (RR)-P3HT Polymer in DMMP Detection*. ARCHIVES OF ACOUSTICS Vol. 46, No. 2, pp. 313–322 (2021).

9. Załącznik - Spis rysunków, tabel

9.1. Spis rysunków

Rys. 1.1. Dwukanałowa akustyczna linia opóźniająca AFP (SAW) na podłożu kwarcowym.....	11
Rys. 2.1. Budowa rezystancyjnego czujnika gazu [33].	15
Rys. 2.2. a) Odpowiedź warstwy SnO ₂ na 3 ppm NO ₂ w temperaturze pokojowej przy braku aktywacji optycznej UV, b) szybka reakcja kinetyczna na zmniejszone stężenie 1 ppm NO ₂ w temperaturze pokojowej oraz aktywacja optyczna UV tej samej warstwy SnO ₂ [42].	19
Rys. 2.3. Reakcja kinetyczna warstwy SnO ₂ na 3 ppm NO ₂ w temperaturze 200 °C z dodatkową aktywacją optyczną UV ($\lambda_{max} = 350 \text{ nm}$) oraz bez dodatkowej aktywacji optycznej w przedziale od 140 do 300 min trwania eksperymentu [43].....	20
Rys. 2.4. Reakcja kinetyczna SnO ₂ na 3 ppm NO ₂ dla aktywacji termicznej 300 °C z dodatkową aktywacją optyczną UV ($\lambda_{max} = 350 \text{ nm}$) [43].....	21
Rys. 2.5. Względna zmiana przewodnictwa elektrycznego Pd/ZnO po ekspozycji na krótki impuls mieszaniny 5 ppb TNT w powietrzu przy aktywacji termicznej oraz przy dodatkowej aktywacji optycznej UV (325 nm ~ 3,8 eV) [48].	22
Rys. 2.6. Względna zmiana przewodnictwa struktury Pd/ZnO aktywowanej optycznie światłem UV (325 nm ~ 3,8 eV) podczas 1 s ekspozycji na 100 ppm acetonu oraz braku aktywacji termicznej (temperatura pokojowa) [48].	23
Rys. 2.7. Względna zmiana przewodnictwa struktury Pd/ZnO aktywowanej optycznie światłem UV (325 nm ~ 3,8 eV) podczas ekspozycji na 100 ppm etanolu w czasie jednej sekundy [48].	24
Rys. 2.8. Schemat oddziaływania prostokątnego impulsu aktywacji optycznej LED na warstwę In ₂ O ₃ [59].	25
Rys. 2.9. Zmiana wartości rezystancji warstwy In ₂ O ₃ w odpowiedzi na działanie 500 ppb O ₃ dla trzech interwałów czasowych 2, 5, i 10 s, dodatkowej impulsowej aktywacji optycznej LED 466 nm [59].	26
Rys. 2.10. Przebiegi odpowiedzi warstwy In ₂ O ₃ na działanie 500 ppb O ₃ dla trzech interwałów 2 s, 5 s, i 10 s. dodatkowej impulsowej aktywacji optycznej LED 466 nm, przy uśrednionych wartościach rezystancji [59].....	27
Rys. 2.11. Reakcja warstwy ZnO na różne koncentracje etylenu w powietrzu w temperaturze pokojowej przy zastosowaniu aktywacji optycznej LED światłem białym oraz 4 różnych zakresów długości fali [69].	28

Rys. 2.12. Reakcja warstwy ZnO na różne koncentracje acetonu w powietrzu w temperaturze pokojowej przy zastosowaniu aktywacji optycznej LED oraz przy braku aktywacji [69].....	29
Rys. 2.13. Zestawienie oszacowanych uśrednionych (M) wartości odpowiedzi warstwy ZnO na zastosowanie aktywacji optycznej o różnych długościach fal na podstawie tabeli 2.1.	30
Rys. 2.14. Wpływ aktywacji optycznej o różnym natężeniu światła na reakcję warstwy WO ₃ dla koncentracji 160 ppb i 320 ppb NO ₂ w suchym powietrzu [70].	31
Rys. 2.15. Wpływ aktywacji optycznej LED 480 nm na warstwę WO ₃ podczas reakcji na mieszaninę 320 ppb NO ₂ w suchym powietrzu [70].	32
Rys. 2.16. Wpływ wilgotności powietrza na rezystancje warstwy WO ₃ podczas aktywacji optycznej LED 480 nm, 0,37 W/cm ² i impulsową (interwał ok. 40 min) ekspozycję na 160 ppb NO ₂ w powietrzu [70].	33
Rys. 2.17. Wpływ aktywacji termicznej na warstwę WO ₃ przy 100, 200 i 300 °C dla koncentracji 160 i 320 ppb NO ₂ w powietrzu [70].	34
Rys. 2.18. Wpływ aktywacji optycznej światłem LED pomarańczowym 590 nm i zielonym 510 nm na warstwę WO ₃ dla koncentracji 160 ppb i 320 ppb NO ₂ w powietrzu [70].	35
Rys. 2.19. Wpływ aktywacji optycznej światłem LED niebieskim 480 nm, fioletowym 400 nm i UV 380 nm na warstwę WO ₃ dla koncentracji 160 ppb i 320 ppb NO ₂ w powietrzu [70].	35
Rys. 2.20. Zestawienie oszacowanych wartości odpowiedzi warstwy WO ₃ na zastosowanie aktywacji optycznej o różnych długościach fal na podstawie danych z tabeli 2.2.	36
Rys. 2.21. (a) Reakcja odpowiedzi rezonatora SAW 1 GHz z warstwą MoS ₂ na podłożu ZnO pod wpływem UV o długości fali 365 nm i gęstości mocy 1,2 mW/cm ² ; (b) odpowiedź rezonatora SAW bez warstwy MoS ₂ na podłożu ZnO po oświetleniu jego struktury światłem UV o długości fali 365 nm i 254 nm i gęstości mocy 1,2 mW/cm ² [90].	38
Rys. 2.22. (a): Reakcja rezonatora SAW 1 GHz z warstwą MoS ₂ na podłożu ZnO po aktywowaniu jej światłem UV o długości fali $\lambda = 365$ nm, (b): po aktywowaniu jej światłem UV o długości fali $\lambda = 254$ nm oraz różnych gęstościach mocy strumienia świetlnego [90].....	39
Rys. 2.23. (a): Układ oscylatora SAW wykorzystany w eksperymencie; (b): reakcja warstwy polimeru C ₁₅ H ₁₆ O ₂ (bisfenol) na koncentrację 0,5 ppm DMMP w powietrzu [96].....	41
Rys. 2.24. (a) Reakcja warstwy polimeru (PMPS) na zadane koncentracje DMMP w azocie; (b) wynik selektywności polimeru (PMPS) na dozowanie mieszanin gazowych innych związków [117].	43
Rys. 2.25. (a). Zmiana częstotliwości środkowej czujnika SAW podczas zmian stężenia DMF; (b) Przykładowa charakterystyka par DMMP w odpowiedzi częstotliwościowej czujnika SAW z warstwą (PCNPS) [128].....	46
Rys. 4.1 Graficzne przedstawienie akustycznej fali powierzchniowej AFP (SAW). Zanikanie przemieszczeń fali na głębokości $\sim \lambda$	51
Rys. 4.2. Trzy podstawowe sprzężenia z dodatkowymi aktywacjami struktury SAW.....	52
Rys. 4.3. Schematyczne przedstawienie przemieszczania się cząsteczki gazu w strukturze sensorowej – sprzężenie I [142].	53
Rys. 4.4. Geometria układu w przyjętym układzie współrzędnych: warstwa sensorowa i podłoże piezoelektryczne [141].	56
Rys. 4.5. Zaburzenie propagacji wskutek rozdzielenia nośników ładunków w cienkiej warstwie polimerowej wskutek wzbudzenia AFP wraz z potencjałem elektrycznym [140].	62
Rys. 4.6. Względne zmiany prędkości propagacji i tłumienia akustoelektrycznego w funkcji znormalizowanej przewodności powierzchniowej cienkiej warstwy sensorowej [141].	65

Rys. 4.7. Zależność bezwzględnej wartości czułości akustoelektrycznej (AE) od parametru $\xi = \sigma_s / v_0 C_s$ cienkiej warstwy sensorowej i kwarcowego podłoża piezoelektrycznego [141].	66
Rys. 4.8. Zastosowanie dodatkowej aktywacji (termicznej, optycznej lub termiczno-optycznej) powoduje przesunięcie punktu pracy w przedział aktywny, co umożliwia uzyskanie większych oddziaływań akustoelektrycznych.	67
Rys. 4.9. Przykładowe zestawienie przewodnictwa różnych pierwiastków chemicznych i związków polimerowych [157].	69
Rys. 4.10. Widmo ¹ H-NMR zsyntezowanej próbki P3HT i jego wzór strukturalny [172].	71
Rys. 4.11. Widmo FT-IR zsyntezowanej próbki P3HT [172].	71
Rys. 4.12. Widmo ¹ H-NMR syntezowanej próbki SilPEG 1.4 i jego wzór strukturalny [173].	72
Rys. 4.13. Charakterystyka cyklowoltamperyczna cienkich warstw stałych P3HT i SilPEG 1.4 [173].	73
Rys. 4.14. Widma UV-Vis-NIR cienkich warstw zsyntezowanych próbek polimeru i kopolimeru P3HT oraz SilPEG 1.4. [173].	73
Rys. 4.15 Charakterystyki przewodności zsyntezowanych próbek polimeru P3HT oraz SilPEG 1.4 [173].	74
Rys. 4.16. (a) Generator par OWLSTONE, (b) ampuła zawierająca związek DMMP.	75
Rys. 4.17. Modele strukturalne cząsteczek i ich wzory chemiczne: (a) sarinu, (b) DMMP [172].	76
Rys. 4.18. Mechanizm interakcji DMMP z (RR)-P3HT [172].	76
Rys. 5.1 Dwie linie opóźniające L ₁ i L ₂ umieszczone na jednym podłożu z dwoma podłączonymi oscylatorami W ₁ i W ₂ .	78
Rys. 5.2. Zwymiarowany kryształ kwarcu modułu AFP (SAW) z przetwornikami IDT i ścieżkami połączeniowymi (wg SAW Components). W prawym dolnym rogu rysunku oryginalne zdjęcie gotowego modułu.	80
Rys. 5.3 Gotowy moduł AFP dostarczany przez firmę SAW Components a), wraz z pokrywą b).	80
Rys. 5.4. Zdjęcie z mikroskopu elektronowego przedstawiające podłączenie elektrody przetwornika IDT (bonding ultradźwiękowy). Widoczne są również drobne zanieczyszczenia na powierzchni przetwornika.	81
Rys. 5.5. Współczynnik fali stojącej modułu AFP (SAW) 205 MHz.	81
Rys. 5.6. Charakterystyki modułu SAW 205 MHz producenta SAW Components: a) transmitancja, b) faza, c) moduł współczynnika odbicia (S ₁₁), d) impedancja wejściowa.	82
Rys. 5.7. Transmisyjna linia akustyczna wraz z przetwornikami IDT zamodelowana przy pomocy odcinków linii transmisyjnych o impedancjach Z _A , Z _B , Z _L , Z _X , Z _Y [181].	83
Rys. 5.8. Przykładowa (model idealny) charakterystyka amplitudowo fazowa współczynnika transmisji S ₂₁ . [182].	84
Rys. 5.9. Przykładowa struktura generatora, w którym częstotliwość stabilizuje się przy pomocy linii opóźniającej SAW.	84
Rys. 5.10. Podział obwodu generatora na część aktywną A i liniową S zwaną obwodem przestrajania SAW.	85
Rys. 5.11. Zastosowanie przesuwnika fazowego w strukturze generatora, w którym częstotliwość stabilizuje się przy pomocy linii opóźniającej SAW.	86
Rys. 5.12. a): często stosowana metoda pomiarowa wykorzystująca dwa generatory do wzbudzania oscylacji odpowiednio w torze referencyjnym i selektywnym, b): rozwiązanie polegające na zastosowaniu pojedynczego generatora z przelączanymi liniami SAW; SW1 i SW2 – schematyczne przedstawienie sekcji przelącznika elektronicznego linii pomiarowych SAW; S – warstwa sensorowa; SAW 205 MHz SAW Components.	88
Rys. 5.13. Dedykowany układ generatora AFP SAW 205 MHz z przelączanymi liniami L1 i L2.	91

<i>Rys. 5.14. Stanowisko pomiarowe wykorzystane do badań wrażliwości na zmiany temperatury części aktywnej generatora.....</i>	<i>94</i>
<i>Rys. 5.15. Charakterystyka wartości bezwzględnej zmiany częstotliwości spowodowana ogrzaniem układu aktywnego. Odpowiedź akustyczna kanału B (L2) modułu SAW 205 MHz.....</i>	<i>95</i>
<i>Rys. 5.16. Charakterystyka wartości bezwzględnej zmiany częstotliwości spowodowana ogrzaniem układu aktywnego. Odpowiedź akustyczna kanału A (L1) modułu SAW 205 MHz.....</i>	<i>95</i>
<i>Rys. 5.17. Charakterystyka różnicy częstotliwości (Δf) kanałów A (L1) i B (L2) modułu SAW 205 MHz podczas nagrzewania układu aktywnego.....</i>	<i>96</i>
<i>Rys. 5.18. Charakterystyki argumentu współczynnika transmisji modułu SAW zmierzone wokół częstotliwości generacji: a) dla kanału A (L1), b) dla kanału B (L2).</i>	<i>97</i>
<i>Rys. 6.1. Widok stanowiska badawczego testowanego modułu SAW, (1) generator z przełączanymi liniami L1 i L2, (2) miernik częstotliwości firmy Stanford SR620 z certyfikowanym wzorcem, (3) układ sterujący procesem pomiarowym i generatorem, (4) inkubator umożliwiający przeprowadzanie eksperymentów w ustalonych warunkach temperaturowych, (5) certyfikowany generator par OWLSTONE, (6) komputer PC do archiwizacji danych pomiarowych.....</i>	<i>101</i>
<i>Rys. 6.2. Schemat blokowy stanowiska badawczego SAW.....</i>	<i>101</i>
<i>Rys. 6.3. Maska składająca się z kilku warstw specjalnych przesłon umożliwiających bezpieczne odślonienie właściwej powierzchni kryształu przeznaczonych do naniesienia struktur sensorowych opracowana w programie Autodesk Inventor. Kształt maski odpowiada chwytakowi agregatu do naparowania struktur metodą próżniową (Centrum Nowych Technologii PŚ).....</i>	<i>102</i>
<i>Rys. 6.4. (a) Widok krawędzi struktury sensorowej na podłożu kryształu, (b) wykorzystany aerograf, (c) moduł AFP (SAW) z naniesioną strukturą sensorową.....</i>	<i>103</i>
<i>Rys. 6.5. (a), (b) koncepcyjne przedstawienie projektu rdzenia pomiarowego zaprojektowanego w Autodesk Inventor, (c), (d) widok rozwinięty zespołu części w dowolnych rzutach.....</i>	<i>105</i>
<i>Rys. 6.6. Zdjęcia rzeczywistej komory pomiarowej AFP (SAW) stosowanej w eksperymentach przedstawiają: (a) widok stołu rdzenia pomiarowego z otworami dla modułu AFP (SAW), (b) założony na stół rdzenia pomiarowego moduł AFP (SAW) z naniesioną strukturą sensorową, (c) sposób centrowania i mocowania modułu AFP (SAW) do stołu rdzenia pomiarowego za pomocą odpowiedniego docisku, (d) nałożona pokrywa rdzenia pomiarowego oraz zamontowane drążone zaciski przewodów PVC-P, (e) zamontowany docisk przeznaczony dla aktywatorów ledowych, oraz przykręcone szczelnie wieko rdzenia pomiarowego komory, (f) rzut boczny prezentujący zespolenie rdzenia pomiarowego wraz ze specjalnie zaprojektowanym wspornikiem złącz TNC sygnałów pomiarowych AFP (SAW).....</i>	<i>107</i>
<i>Rys. 6.7. Schemat działania komory pomiarowej podłączonej do układu generatora.....</i>	<i>108</i>
<i>Rys. 6.8. Charakterystyki widmowe zastosowanego źródła światła białego (a) żarówki typu GY6.35 dla czterech poziomów napięcia zasilania 2,3,4 i 5 V, (b) żarówki soczewkowej typu E10 dla trzech poziomów napięcia zasilania 1; 1,2; 1,4 V.....</i>	<i>109</i>
<i>Rys. 6.9. Rzeczywiste zmierzone charakterystyki diod LED w zakresie długości fali 420 – 1000 nm.....</i>	<i>110</i>
<i>Rys. 6.10. Rzeczywiste zmierzone charakterystyki diod LED światła białego w zakresie długości fali 420 – 950 nm.....</i>	<i>110</i>
<i>Rys. 6.11. Rzeczywiste zmierzone charakterystyki laserowych diod LED w zakresie długości fali 405 nm, 532 nm i 650 nm.....</i>	<i>112</i>
<i>Rys. 6.12. Brak odpowiedzi akustycznej struktury sensorowej polimeru (RR)-P3HT na koncentrację 2 ppm DMMP w temp. ~23,2 °C - brak aktywacji tej struktury za pomocą źródła światła białego [190].....</i>	<i>113</i>

Rys. 6.13. Odpowiedź akustyczna struktury sensorowej polimeru (RR)-P3HT dla koncentracji 2 ppm DMMP w powietrzu w temperaturze ~ 35,5 °C w rezultacie ciągłej jej aktywacji przy zasilaniu źródła światła białego 2 V [190].	114
Rys. 6.14. Odpowiedź akustyczna struktury sensorowej polimeru (RR) - P3HT na koncentrację 2 ppm DMMP w powietrzu w temp ~ 43,6 °C przy zasilaniu źródła światła białego 3 V [190].	114
Rys. 6.15. Odpowiedź akustyczna struktury sensorowej polimeru (RR) – P3HT na koncentrację 2 ppm DMMP w powietrzu w temperaturze ~ 52 °C przy zasilaniu źródła światła białego 4 V [190].	115
Rys. 6.16. Odpowiedź akustyczna struktury sensorowej polimeru (RR) – P3HT dla 2 ppm DMMP w powietrzu w temperaturze ok. ~ 62,4 °C przy zasilaniu źródła światła białego 5 V [190].	115
Rys. 6.17. Brak aktywacji optycznej, bardzo mała wrażliwość polimeru (RR)P3HT na obecność śladowych koncentracji DMMP w powietrzu na poziomie ~ 3 – 5 Hz.	118
Rys. 6.18. Brak aktywacji optycznej, bardzo mała wrażliwość polimeru SilPEG 1.4 na obecność śladowych koncentracji DMMP w powietrzu na poziomie ~ 4 – 10 Hz.	118
Rys. 6.19. Zwiększanie wrażliwości polimeru (RR)-P3HT na obecność śladowych koncentracji DMMP w powietrzu w wyniku aktywacji optycznej światłem diody LED 300 mA (amber ~ 590 nm).	119
Rys. 6.20. (a) oddziaływania warstwy polimeru (RR)P3HT z trzema koncentracjami DMMP 1,5; 2, 3 ppm w powietrzu przy aktywacji optycznej (trzy poziomy oświetlenia) LED (~ 590 nm) w odniesieniu do jej braku, (b) porównanie względnych zmian częstotliwości różnicowej.	121
Rys. 6.21. (a) oddziaływania warstwy polimeru (RR)P3HT z trzema koncentracjami DMMP 1,5; 2, 3 ppm w powietrzu przy aktywacji optycznej (trzy poziomy oświetlenia) LED (~ 460 nm) w odniesieniu do jej braku, (b) porównanie względnych zmian częstotliwości różnicowej.	122
Rys. 6.22. (a) oddziaływania warstwy polimeru (RR)P3HT z trzema koncentracjami DMMP 1,5; 2, 3 ppm w powietrzu przy aktywacji optycznej (trzy poziomy oświetlenia) LED (~ 530 nm) w odniesieniu do jej braku, (b) porównanie względnych zmian częstotliwości różnicowej.	124
Rys. 6.23. (a) oddziaływania warstwy polimeru (RR)P3HT z trzema koncentracjami DMMP 1,5; 2, 3 ppm w powietrzu przy aktywacji optycznej (trzy poziomy oświetlenia) LED (~ 640 nm) w odniesieniu do jej braku, (b) porównanie względnych zmian częstotliwości różnicowej.	125
Rys. 6.24. (a) oddziaływania warstwy polimeru (RR)P3HT z trzema koncentracjami DMMP 1,5; 2, 3 ppm w powietrzu przy aktywacji optycznej (trzy poziomy oświetlenia) LED (~ 630 nm) w odniesieniu do jej braku, (b) porównanie względnych zmian częstotliwości różnicowej.	127
Rys. 6.25. (a) oddziaływania warstwy polimeru (RR)P3HT z trzema koncentracjami DMMP 1,5; 2, 3 ppm w powietrzu przy aktywacji optycznej (trzy poziomy oświetlenia) LED (~ 580 nm) w odniesieniu do jej braku, (b) porównanie względnych zmian częstotliwości różnicowej.	128
Rys. 6.26. (a) oddziaływania warstwy polimeru (RR)P3HT z trzema koncentracjami DMMP 1,5; 2, 3 ppm w powietrzu przy aktywacji optycznej (trzy poziomy oświetlenia) LED (~ 585 nm) w odniesieniu do jej braku, (b) porównanie względnych zmian częstotliwości różnicowej.	130
Rys. 6.27. (a) oddziaływania warstwy polimeru SilPEG 1.4 z trzema koncentracjami DMMP 1,5; 2, 3 ppm w powietrzu przy aktywacji optycznej (trzy poziomy oświetlenia) LED (~ 590 nm) w odniesieniu do jej braku, (b) porównanie względnych zmian częstotliwości różnicowej.	131
Rys. 6.28. (a) oddziaływania warstwy polimeru SilPEG 1.4 z trzema koncentracjami DMMP 1,5; 2, 3 ppm w powietrzu przy aktywacji optycznej (trzy poziomy oświetlenia) LED (~ 460 nm) w odniesieniu do jej braku, (b) porównanie względnych zmian częstotliwości różnicowej.	133
Rys. 6.29. (a) oddziaływania warstwy polimeru SilPEG 1.4 z trzema koncentracjami DMMP 1,5; 2, 3 ppm w powietrzu przy aktywacji optycznej (trzy poziomy oświetlenia) LED (~ 530 nm) w odniesieniu do jej braku, (b) porównanie względnych zmian częstotliwości różnicowej.	134

Rys. 6.30. (a) oddziaływania warstwy polimeru SilPEG 1.4 z trzema koncentracjami DMMP 1,5; 2, 3 ppm w powietrzu przy aktywacji optycznej (trzy poziomy oświetlenia) LED (~ 640 nm) w odniesieniu do jej braku, (b) porównanie względnych zmian częstotliwości różnicowej.	136
Rys. 6.31. (a) oddziaływania warstwy polimeru SilPEG 1.4 z trzema koncentracjami DMMP 1,5; 2, 3 ppm w powietrzu przy aktywacji optycznej (trzy poziomy oświetlenia) LED (~ 580 nm) w odniesieniu do jej braku, (b) porównanie względnych zmian częstotliwości różnicowej.	137
Rys. 6.32. (a) oddziaływania warstwy polimeru SilPEG 1.4 z trzema koncentracjami DMMP 1,5; 2, 3 ppm w powietrzu przy aktywacji optycznej (trzy poziomy oświetlenia) LED (~ 585 nm) w odniesieniu do jej braku, (b) porównanie względnych zmian częstotliwości różnicowej.	139
Rys. 6.33. (a) oddziaływania warstwy polimeru SilPEG 1.4 z trzema koncentracjami DMMP 1,5; 2, 3 ppm w powietrzu przy aktywacji optycznej (trzy poziomy oświetlenia) LED (~ 630 nm) w odniesieniu do jej braku, (b) porównanie względnych zmian częstotliwości różnicowej.	140
Rys. 6.34. Zwiększanie wrażliwości polimeru (RR)P3HT na obecność śladowych koncentracji DMMP w powietrzu w wyniku aktywacji optycznej światłem diody laserowej LED ~ 0,5 mW (niebieski ~ 405 nm).	141
Rys. 6.35. (a) oddziaływania warstwy polimeru (RR)-P3HT z trzema koncentracjami DMMP 1,5; 2, 3 ppm w powietrzu przy aktywacji optycznej diodami laserowymi LED (trzy poziomy oświetlenia ~ 532, 650 i 405 nm) w odniesieniu do jej braku, (b) porównanie względnych zmian częstotliwości różnicowej.	143
Rys. 6.36. (a) oddziaływania warstwy polimeru SilPEG 1.4 z trzema koncentracjami DMMP 1,5; 2, 3 ppm w powietrzu przy aktywacji optycznej diodami laserowymi LED (trzy poziomy oświetlenia ~ 532, 650 i 405 nm) w odniesieniu do jej braku, (b) porównanie względnych zmian częstotliwości różnicowej.	144
Rys. 6.37. (a) oddziaływania warstwy polimeru (RR)-P3HT z trzema koncentracjami DMMP 1,5; 2, 3 ppm w powietrzu przy aktywacji optycznej światłem żarówki soczewkowej E10 (trzy poziomy oświetlenia) w odniesieniu do jej braku, (b) porównanie względnych zmian częstotliwości różnicowej.	146
Rys. 6.38. (a) oddziaływania warstwy polimeru SilPEG 1.4 z trzema koncentracjami DMMP 1,5; 2, 3 ppm w powietrzu przy aktywacji optycznej światłem żarówki soczewkowej E10 (trzy poziomy oświetlenia) w odniesieniu do jej braku, (b) porównanie względnych zmian częstotliwości różnicowej.	147
Rys. 6.39. Odpowiedź akustyczną warstwy polimeru (RR)-P3HT na koncentrację 6 ppm metanolu i acetonu względem 6 ppm DMMP w powietrzu (badanie selektywności).	148
Rys. 6.40. Wynik eksperymentu dotyczącego wyznaczenia limitu detekcji (LOD) warstwy dla związku polimeru (RR)-P3HT przy ciągłej aktywacji optycznej diodą żółtą.	149
Rys. 6.41. Trójwymiarowe przedstawienie wyników pomiarów odpowiedzi akustycznej struktury sensorowej wytworzonej z polimeru (RR)-P3HT przy zastosowaniu dodatkowej aktywacji diodami LED.	151
Rys. 6.42. Trójwymiarowe przedstawienie wyników pomiarów odpowiedzi akustycznej struktury sensorowej wytworzonej z polimeru SilPEG 1.4 przy zastosowaniu dodatkowej aktywacji diodami LED.	152
Rys. 6.43. Trójwymiarowe przedstawienie wyników pomiarów odpowiedzi akustycznej struktury sensorowej wytworzonej z polimeru (RR)-P3HT i SilPEG 1.4 przy zastosowaniu dodatkowej aktywacji diodami laserowymi LED.	153
Rys. 6.44. Trójwymiarowe przedstawienie wyników pomiarów odpowiedzi akustycznej struktury sensorowej wytworzonej z polimeru (RR)-P3HT i SilPEG 1.4 przy zastosowaniu dodatkowej aktywacji żarówką soczewkową typ E10; 1,2 V; 0,22 A.	154
Rys. 6.45. Porównanie własności sensorowych polimerów P3HT oraz SilPEG 1.4 odniesione do gęstości strumienia fotonów a), z zastosowaniem aproksymacji 3 rzędu b).	156
Rys. 6.46. Prototypowy rezystancyjny przetwornik elektryczny z warstwą polimeru P3HT.	157
Rys. 6.47. Reakcja warstwy P3HT na śladowe ilości DMMP o koncentracji 2 ppm w mieszaninie syntetycznego powietrza po ustaleniu rezystancji w warunkach stałego oświetlenia (światło świetlówki).	159

Rys. 6.48. Względne zmiany prędkości propagacji AFP w funkcji parametru AE struktury sensorowej P3HT (a), mechanizm aktywacji optycznej polimeru P3HT i jego reakcja na związek DMMP dla efektu akustoelektrycznego (b).....	160
Rys. 6.49. Schematyczne przedstawienie zmian rezystancji badanych próbek polimerowych typu P3HT (na podstawie wyników eksperymentalnych) dla różnych aktywacji optycznych.	161
Rys. 6.50. Czulość akustoelektryczna S_{AE} wybranej warstwy polimerowej typu P3HT w funkcji parametru akustoelektrycznego (szacowanego na podstawie przetwornika rezystancyjnego) dla różnych aktywacji optycznych wykorzystanych w badaniach. Największą czulość widoczna dla aktywacji światłem żółtym i niebieskim, co jest zgodne z uzyskanymi wynikami metodą AFP.	162

9.2. Spis tabel

Tabela 2.1 Zestawienie oszacowanych i uśrednionych (M) wartości odpowiedzi warstwy ZnO na zastosowanie aktywacji optycznej o różnych długościach fal na podstawie wykresów z rysunków rys. 2.11 i rys. 2.12.	29
Tabela 2.2. Zestawienie oszacowanych wartości odpowiedzi warstwy WO_3 na zastosowanie aktywacji optycznej o różnych długościach fal na podstawie danych z rys. 2.18 i rys. 2.19.....	36
Tabela 2.3. Zestawienie oszacowanych wartości częstotliwości i czulości odpowiedzi rezonatora SAW 1 GHz z warstwą MoS_2 na podłożu ZnO po aktywowaniu jej światłem UV o różnych długościach fal na podstawie wykresów z rysunków rys. 2.22 (a) i rys. 2.22 (b).	40
Tabela 2.4. Uzyskane wartości przesunięcia częstotliwości dla warstwy polimeru (PMPS) względem DMMP w azocie na podstawie wykresu z rysunku rys. 2.24 (a).	44
Tabela 2.5. Średnia szacowana wartość śmiertelna iloczynu ($C \cdot t$) stężenia i czasu ekspozycji podczas narażenia inhalacyjnego na wybrane związki grupy FOST [118], [119].	45
Tabela 2.6. Wyznaczone za pomocą czujnika SAW wartości czulości badanych związków testowych [128].....	47
Tabela 4.1. Kluczowe parametry spektralne dla badanych cienkich warstw zsyntezowanych próbek P3HT i kopolimeru SilPEG 1.4 [173].	73
Tabela 4.2. Przewodności elektryczne polimerowych cienkich warstw zsyntezowanych próbek P3HT i kopolimeru SilPEG 1.4 [173].	74
Tabela 6.1. Topografia i grubość nałożonej struktury sensorowej polimeru (RR)-P3HT oraz SilPEG 1.4 zmierzonej za pomocą mikroskopu sił atomowych AFM w Instytucie Fizyki – Centrum Naukowo Dydaktyczne PŚ.	104
Tabela 6.2 Szacunkowe wartości długości fal diod LED odczytane z rys. 6.9 i rys. 6.10 oraz odpowiadające im w badaniach zmierzone poziomy natężenia światła w luksach. Kolejność umieszczonych kolorów odpowiada rozmieszczeniu w legendzie przywołanych rysunków.	111
Tabela 6.3. Zestawienie wyników pomiarów zwiększania wrażliwości warstwy polimeru (RR)-P3HT na koncentrację 2 ppm DMMP w powietrzu przy różnym poziomie oświetlenia źródłem światła białego (aktywacja optyczno-termiczna) [190].	116
Tabela 6.4. Zestawienie zmierzonych i wyliczonych (minimalna średnia i maksymalna) poziomów temperatur oraz oszacowane czasy reakcji i regeneracji otrzymanych w wyniku badania wrażliwości $\delta\Delta f$ (Hz) cienkich warstw polimerowych (RR)-P3HT i SilPEG 1.4 na śladowe ilości DMMP w powietrzu bez aktywacji optycznej (pomiar ciemny).	117
Tabela 6.5. Zestawienie wyników badań własnych dla warstwy (RR)-P3HT aktywowanej optycznie światłem diod LED (a) amber ~ 590 nm, (b) niebieska ~ 460 nm.	120

<i>Tabela 6.6. Zestawienie wyników badań własnych dla warstwy (RR)-P3HT aktywowanej optycznie światłem diod LED (a) zielona ~ 530 nm, (b) magenta ~ 640 nm.....</i>	<i>123</i>
<i>Tabela 6.7. Zestawienie wyników badań własnych dla warstwy (RR)-P3HT aktywowanej optycznie światłem diod LED (a) czerwona ~ 630 nm, (b) biały neutralny ~ 580 nm.</i>	<i>126</i>
<i>Tabela 6.8. Zestawienie wyników badań własnych dla warstwy (RR)-P3HT aktywowanej optycznie światłem diod LED (a) żółta ~ 585 nm, i SiLPEG 1.4 (b) amber ~ 590 nm.....</i>	<i>129</i>
<i>Tabela 6.9. Zestawienie wyników badań własnych dla warstwy SiLPEG 1.4 aktywowanej optycznie światłem diod LED (a) niebieska ~ 460 nm, (b) zielona ~ 530 nm.</i>	<i>132</i>
<i>Tabela 6.10. Zestawienie wyników badań własnych dla warstwy SiLPEG 1.4 aktywowanej optycznie światłem diod LED (a) magenta ~ 640 nm, (b) biały neutralny ~580 nm.</i>	<i>135</i>
<i>Tabela 6.11. Zestawienie wyników badań własnych dla warstwy SiLPEG 1.4 aktywowanej optycznie światłem diod LED (a) żółta ~ 585 nm, (b) czerwona ~ 630 nm.....</i>	<i>138</i>
<i>Tabela 6.12. Zestawienie wyników badań własnych dla warstw (RR)-P3HT (a) SiLPEG 1.4 (b) aktywowanych optycznie diodami laserowymi LED (~ 650 nm, ~ 532 nm, ~ 405 nm)</i>	<i>142</i>
<i>Tabela 6.13. Zestawienie wyników badań własnych dla warstw (RR)-P3HT (a) SiLPEG 1.4 (b) aktywowanych optycznie żarówką soczewkową typ E10; 1,2 V; 0,22 A (240 mA, 258 mA, 265 mA)</i>	<i>145</i>

10. Wykaz dorobku naukowego

10.1. Publikacje:

1. T. Hejczyk, J. Wrotniak, M. Magnuski, W. Jakubik: *Experimental and Numerical Acoustoelectric Investigation of the New SAW Structure with (RR)-P3HT Polymer in DMMP Detection*. ARCHIVES OF ACOUSTICS Vol. 46, No. 2, pp. 313–322 (2021).
2. Powroźnik P., Jakubik W., Stolarczyk A., Kaźmierczak-Bałata A., Wrotniak J., Jarosz T.: "Study of light-activated regioregular poly(3-hexylthiophene) photoconductive polymer sensing properties in nerve agent simulant (DMMP) detection." *Sensors* 2020 vol. 20 iss. 2 s. 1-11 (art. no. 491), bibliogr. 30 poz.
3. J. Wrotniak, W. Jakubik, P. Powroźnik, A. Stolarczyk, M. Magnuski: "Akustyczne badania polimeru typu RR-P3HT do wykrywania DMMP w powietrzu". DOI:10.15199/48.2018.06.12, Przegląd Elektrotechniczny, 2018/6.
4. Jakubik W., Wrotniak J. and Powroźnik P.: "Theoretical analysis of a surface acoustic wave gas sensor mechanism using electrical conductive bi-layer nanostructures", 2018. *SENSORS AND ACTUATORS B-CHEMICAL*, vol. 1 June 2018, no. Volume 262, pp. 947-952
5. Powroźnik P., Stolarczyk A., Wrotniak J. and Jakubik W.: *Study of Poly(3-hexylthiophene) Polymer Sensing Properties in Nerve Agent Simulant (DMMP) Detection*, 2017. Conference on EUROSENSORS (Eurosensors), 06/09/2015-09/09/2015, Freiberg, GERMANY, pp. 448-451
6. P. Powroźnik, M. Krzywiecki, L. Grządziel, J. Wrotniak, M. Pietrzyk and W. Jakubik: "Detection of nerve agents and organic vapours using thin semiconductor films". InterNanoPoland 2016, Katowice, Polska, 14-15 czerwca 2016
7. W. Jakubik, P. Powroźnik, J. Wrotniak, M. Krzywiecki: "Theoretical analysis of acoustoelectrical sensitivity in SAW gas sensors with single and bi-layer structures" *Sensors and Actuators B: Chemical*, DOI:10.1016/j.snb.2016.05.157, in press.
8. W. Jakubik, P. Powroźnik, J. Wrotniak, M. Krzywiecki, T. Hejczyk: "Theoretical Analysis of Acoustoelectrical Sensitivity in SAW Gas Sensors". *Procedia Engineering* 120 (2015) 1261–1264.
9. W. Jakubik, P. Powroźnik, J. Wrotniak, M. Krzywiecki, T. Hejczyk: "Theoretical Analysis of Acoustoelectrical Sensitivity in SAW Gas Sensors". *Eurosensors 2015*, Freiburg, Niemcy, 6-9 września 2015
10. W. Jakubik, P. Powroźnik, J. Wrotniak: "Theoretical analysis of the acoustoelectrical sensitivity in SAW gas sensors with bi-layer sensor structures". *Surface Acoustic Wave Sensor Symposium*, Wiedeń, Austria, 30-31 października 2014.
11. J. Wrotniak, K. Pucher, D. Polok: "Analysis of implementation opportunities for selected conventional counter-based circuits in selected FPGA structures in terms of time performance" - ICATE 2014 conference of University of Craiova, Faculty of Electrical Engineering. 23.10-24.10 2014.

10.2. Konferencje

1. Hejczyk T., Wrotniak J., Powroźnik P., Jakubik W.” *Experimental and numerical analysis of the steady stage of a new SAW structure with RR-P3HT in detection DMMP with morphological model*”. 49th Winter School on Wave and Quantum Acoustics. 16th Winter Workshop on Acoustoelectronics (AE), 25-27 February 2020, Szczyrk, Poland. 2020
2. Jarosław Wrotniak, Wiesław Jakubik, Paulina Powroźnik, Agnieszka Stolarczyk, Mirosław Magnuski: "*Acoustical Studies of Polymer (RR)-P3HT Type For the Determination of DMMP in Air*". 15TH WINTER WORKSHOP ON ACOUSTOELECTRONICS Szczyrk, 25-28 February 2019.

10.3. Patenty i zgłoszenia patentowe

Patent nr.: 230526 udz. dn. 20.06.2018 na podstawie zgłoszenia **P.419823** z dn. 15.12.2016

Twórcy: MIROSŁAW MAGNUSKI, JAROSŁAW WROTNIAK

Tytuł: *Układ do wykrywania związków chemicznych w atmosferach gazowych czujnikiem wykorzystującym akustyczne fale powierzchniowe (AFP).*

Patent nr.: 235756 udz. dn. 17.11.2020 na podstawie zgłoszenia **P.427767** z dn. 14.11.2018

Twórcy: MIROSŁAW MAGNUSKI, JAROSŁAW WROTNIAK

Tytuł: *Układ do wykrywania związków chemicznych w atmosferach gazowych z sensorem piezoelektrycznym.*

Zgłoszenie P.430599 z dn. 15.07.2019

Twórcy: MIROSŁAW MAGNUSKI, JAROSŁAW WROTNIAK

Tytuł: *Układ do wykrywania związków chemicznych w atmosferach gazowych z czujnikiem o zmiennej impedancji.*

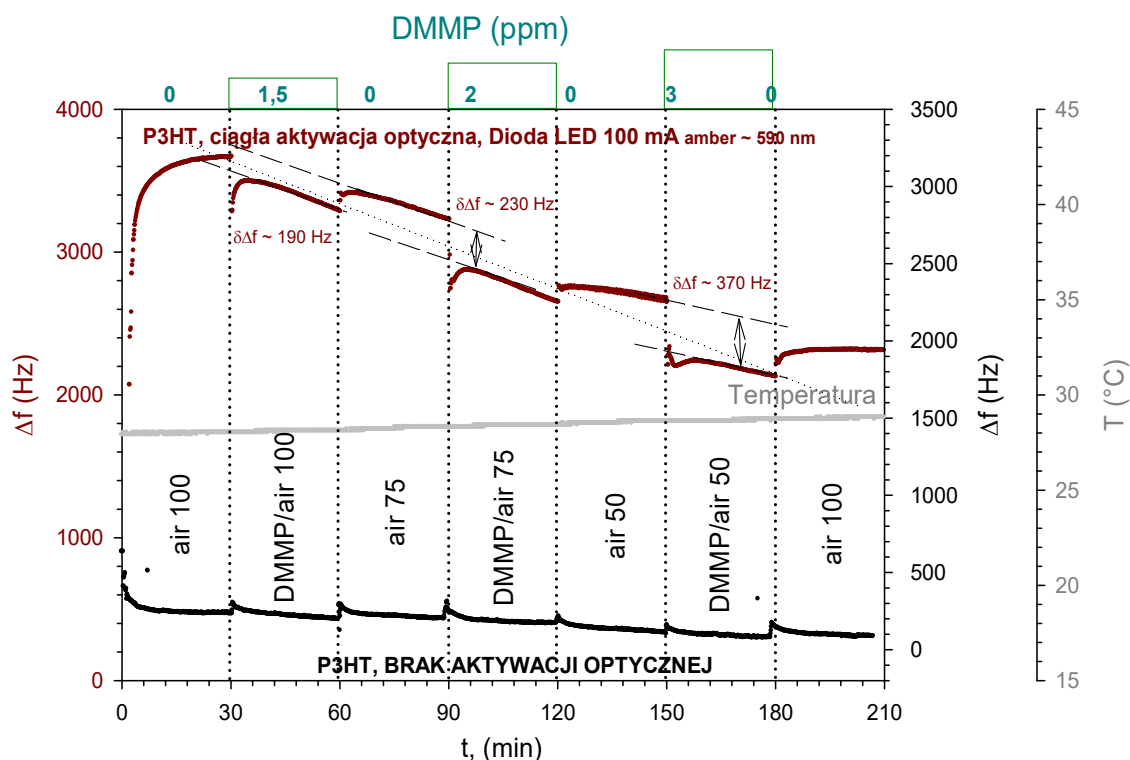
Zgłoszenie P.430600 z dn. 15.07.2019

Twórcy: MIROSŁAW MAGNUSKI, JAROSŁAW WROTNIAK

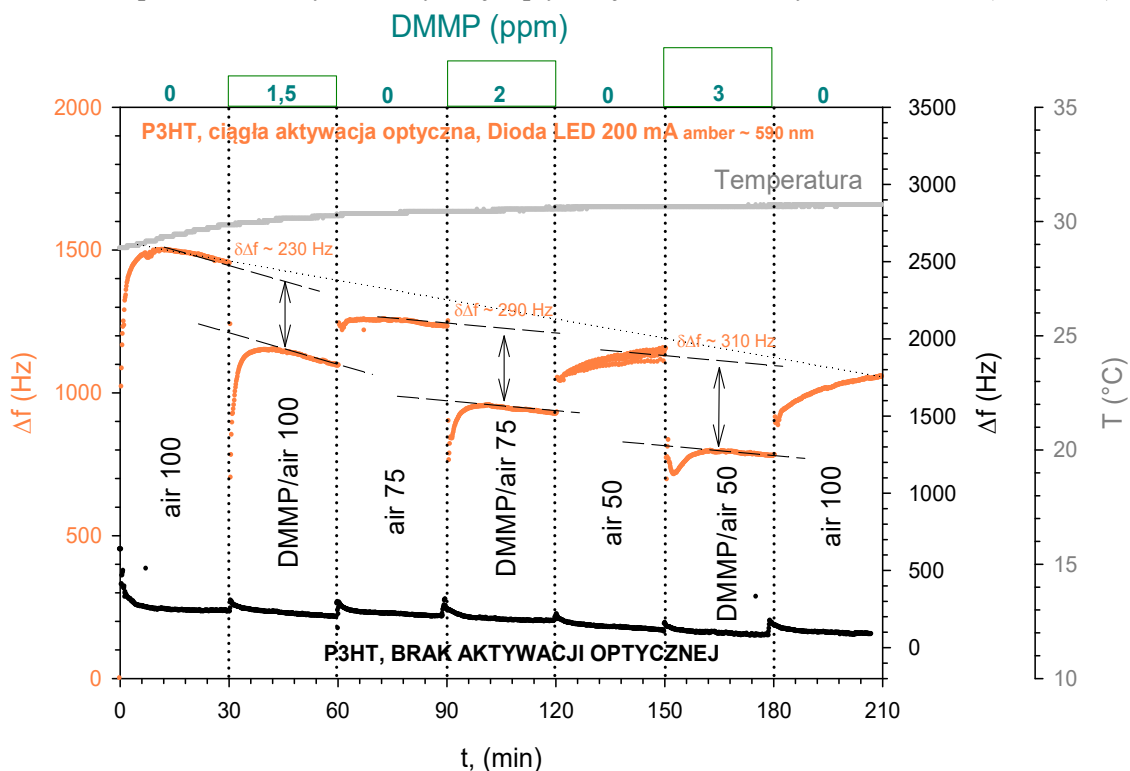
Tytuł: *Różnicowy układ do wykrywania związków chemicznych w atmosferach gazowych z czujnikami o zmiennej impedancji.*

11. Dodatek A

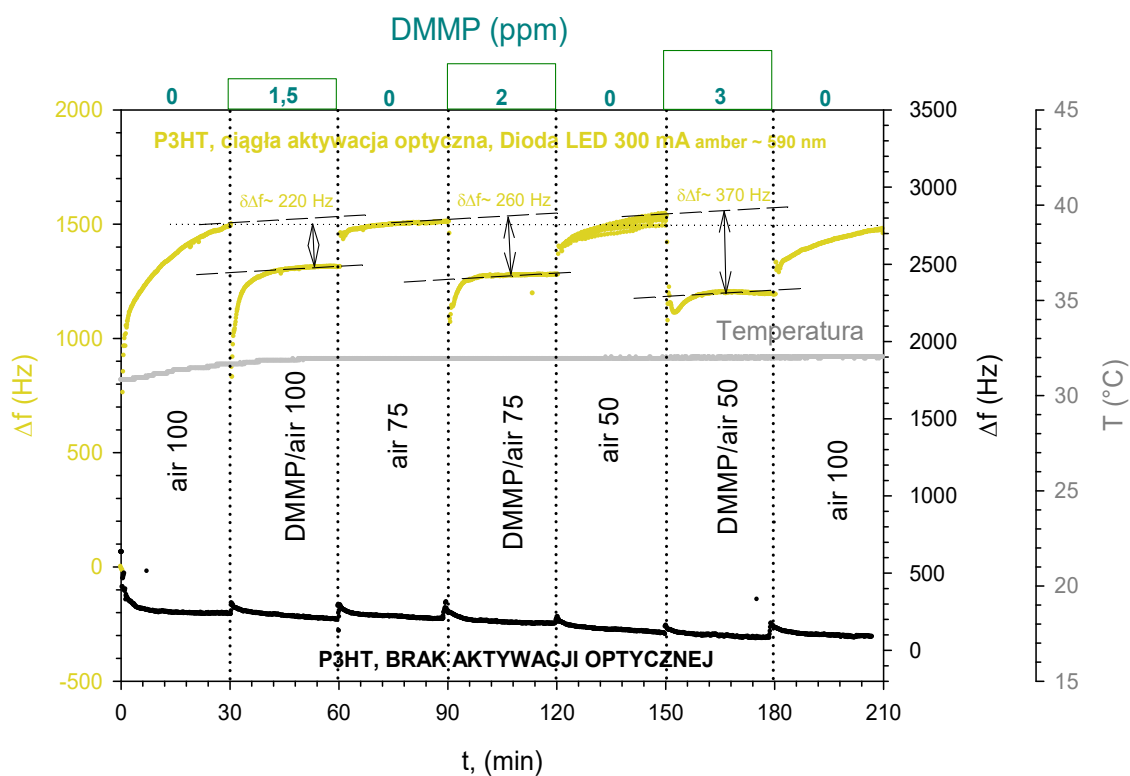
Zbiór opracowanych wyników badań własnych nie ujętych bezpośrednio w tekście pracy.



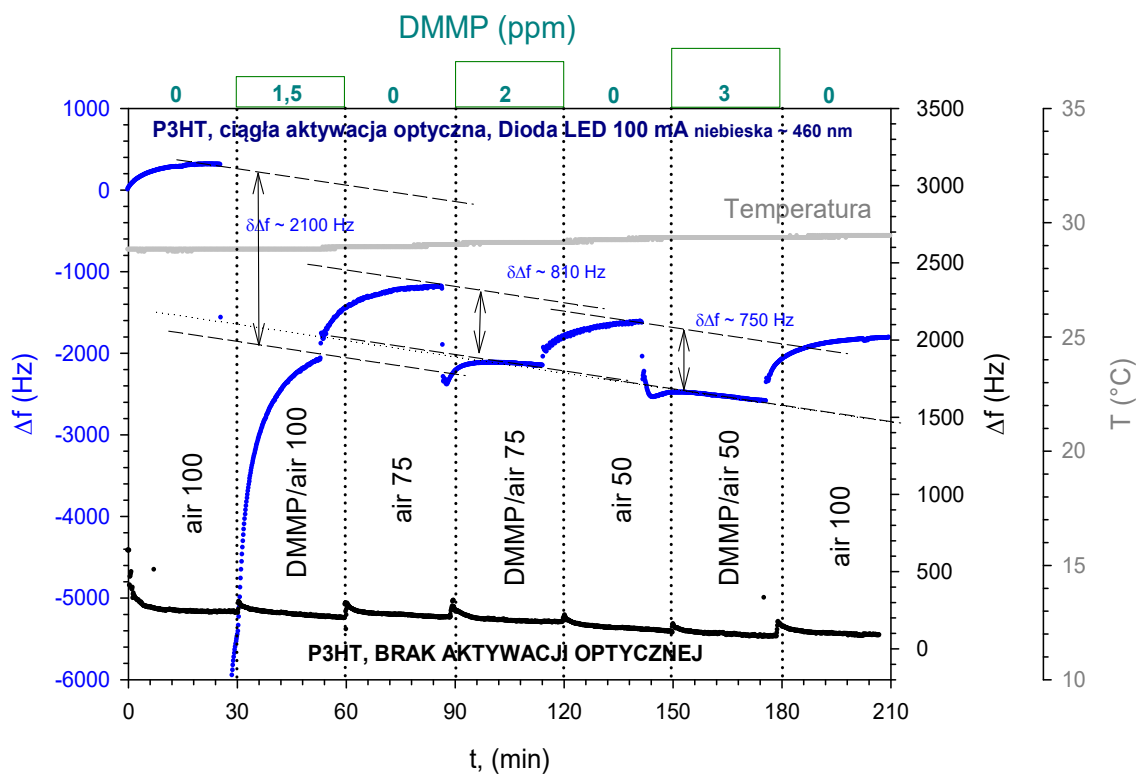
Dodatek A 2. Zwiększanie wrażliwości polimeru (RR)P3HT na obecność śladowych koncentracji DMMP w powietrzu w wyniku aktywacji optycznej światłem diody LED 100 mA (~ 590 nm).



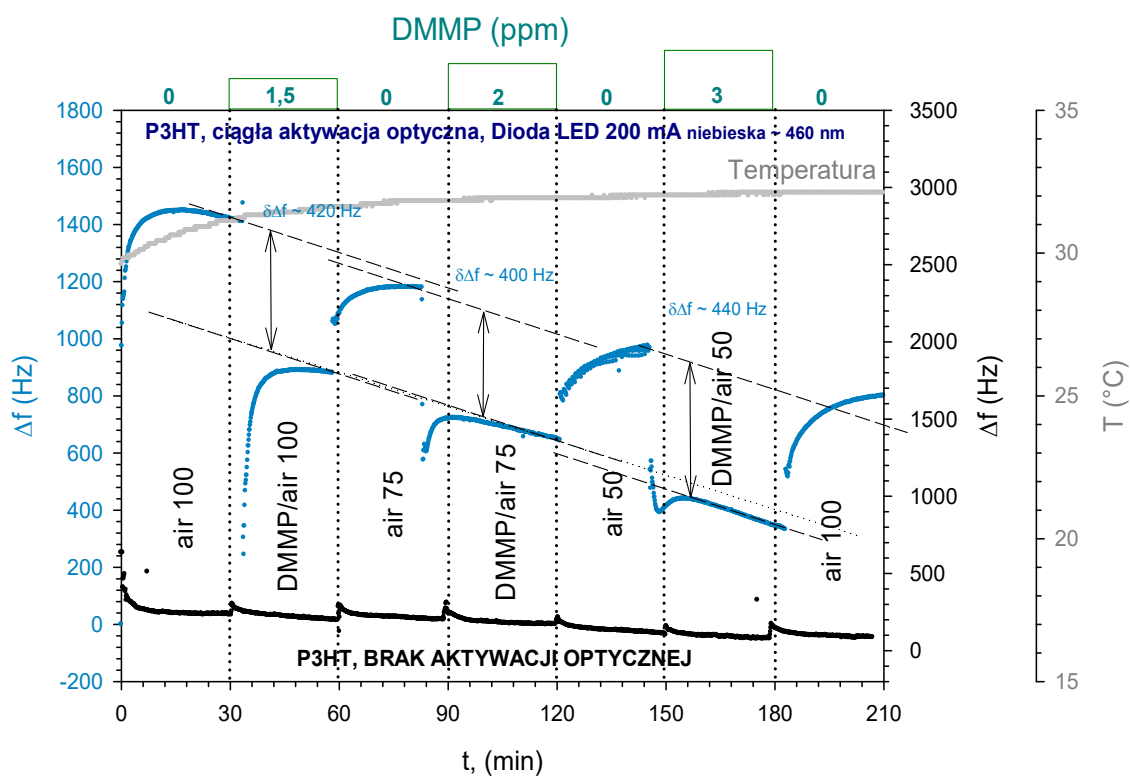
Dodatek A 3. Zwiększanie wrażliwości polimeru (RR)P3HT na obecność śladowych koncentracji DMMP w powietrzu w wyniku aktywacji optycznej światłem diody LED 200 mA (~ 590 nm).



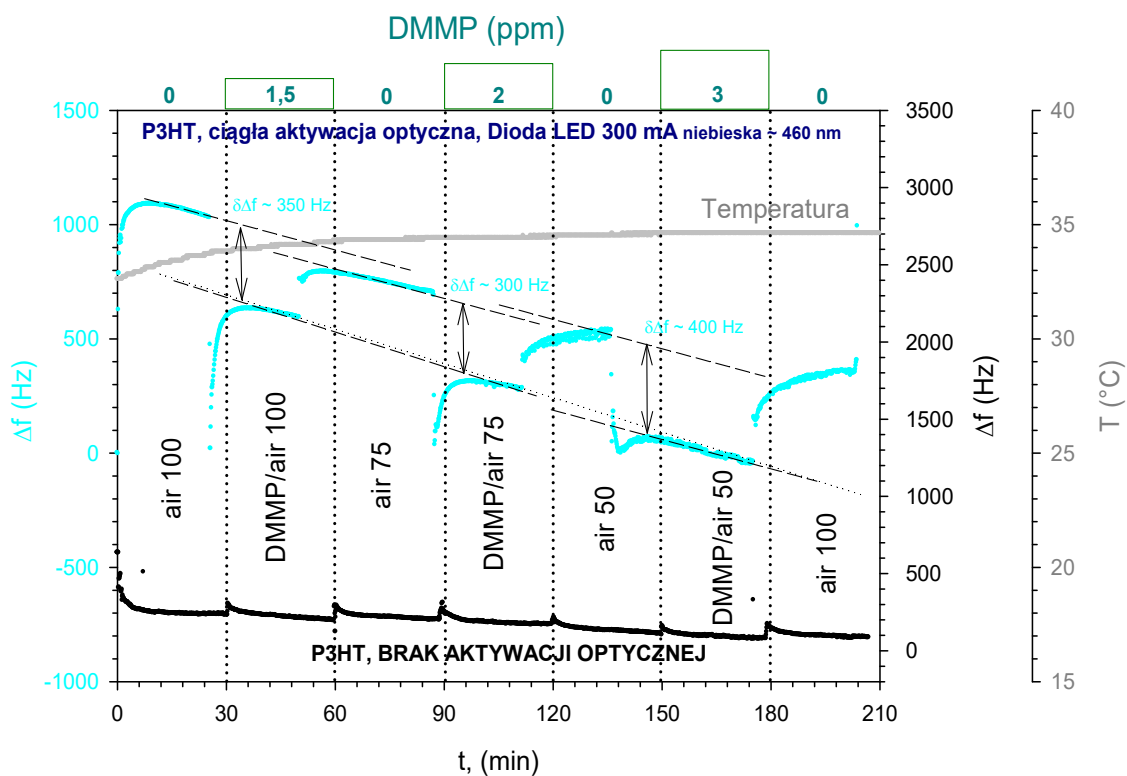
Dodatek A 4. Zwiększanie wrażliwości polimeru (RR)P3HT na obecność śladowych koncentracji DMMP w powietrzu w wyniku aktywacji optycznej światłem diody LED 300 mA (~ 590 nm).



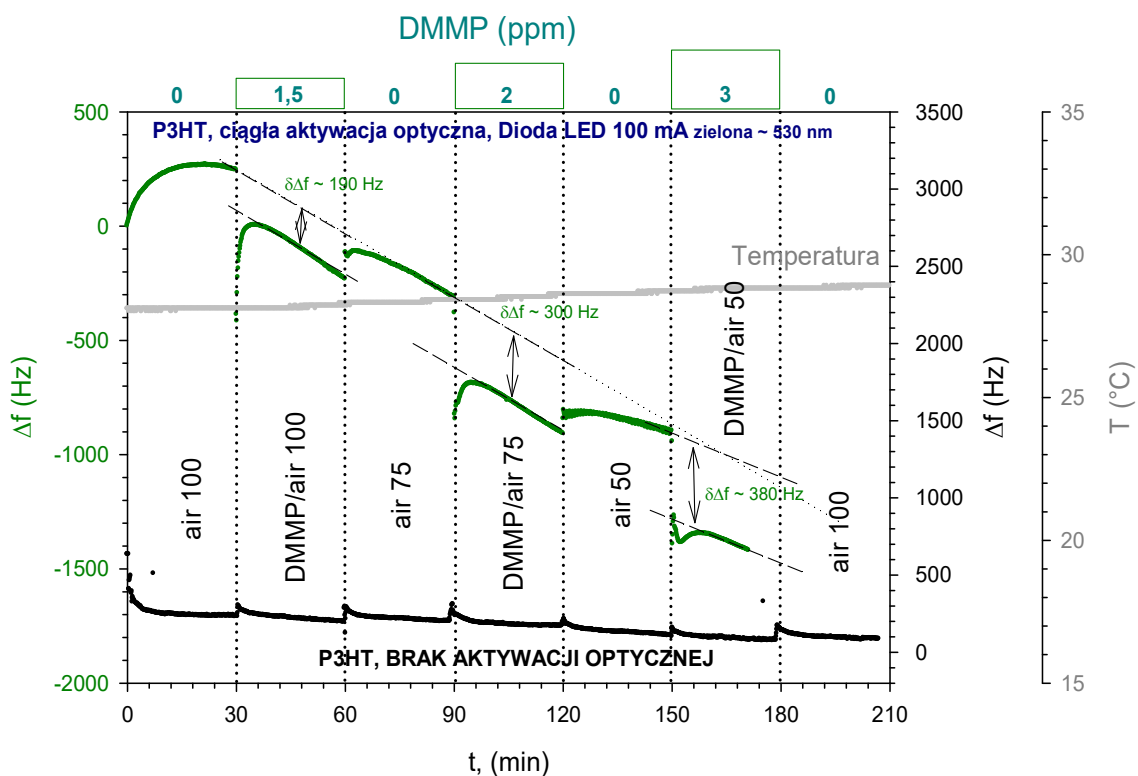
Dodatek A 5. Zwiększanie wrażliwości polimeru (RR)P3HT na obecność śladowych koncentracji DMMP w powietrzu w wyniku aktywacji optycznej światłem diody LED 100 mA (~ 460 nm).



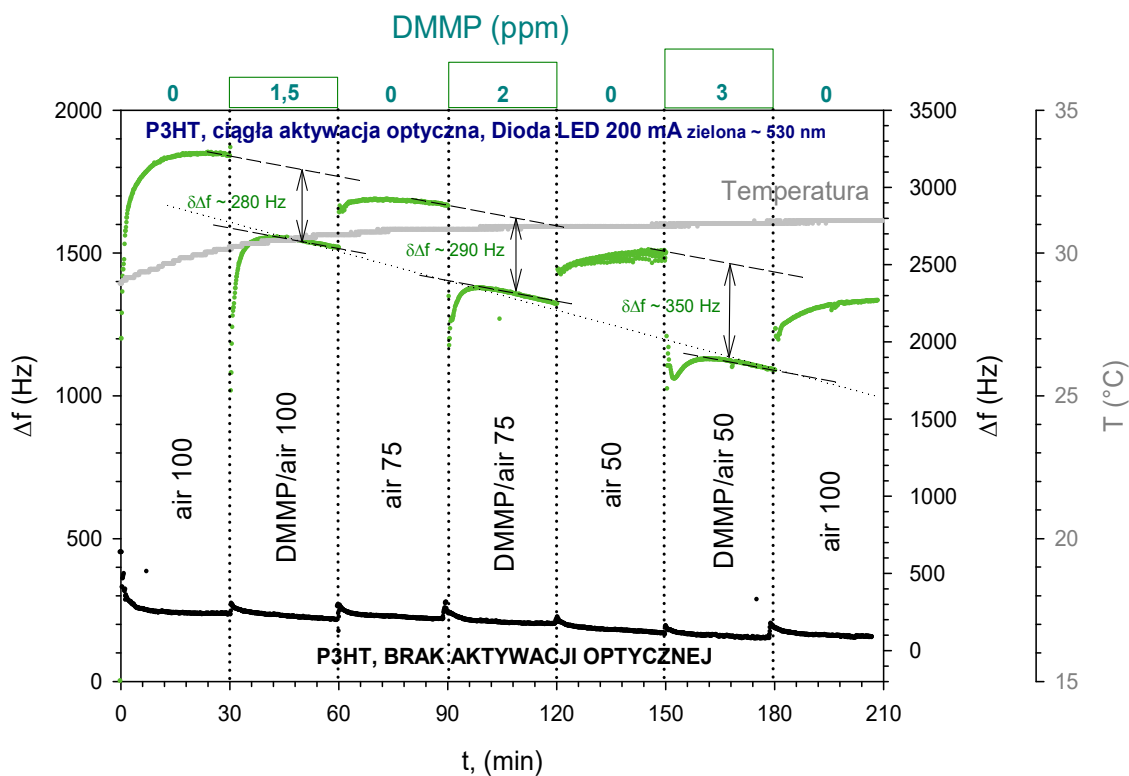
Dodatek A 6. Zwiększanie wrażliwości polimeru (RR)P3HT na obecność śladowych koncentracji DMMP w powietrzu w wyniku aktywacji optycznej światłem diody LED 200 mA (~ 460 nm).



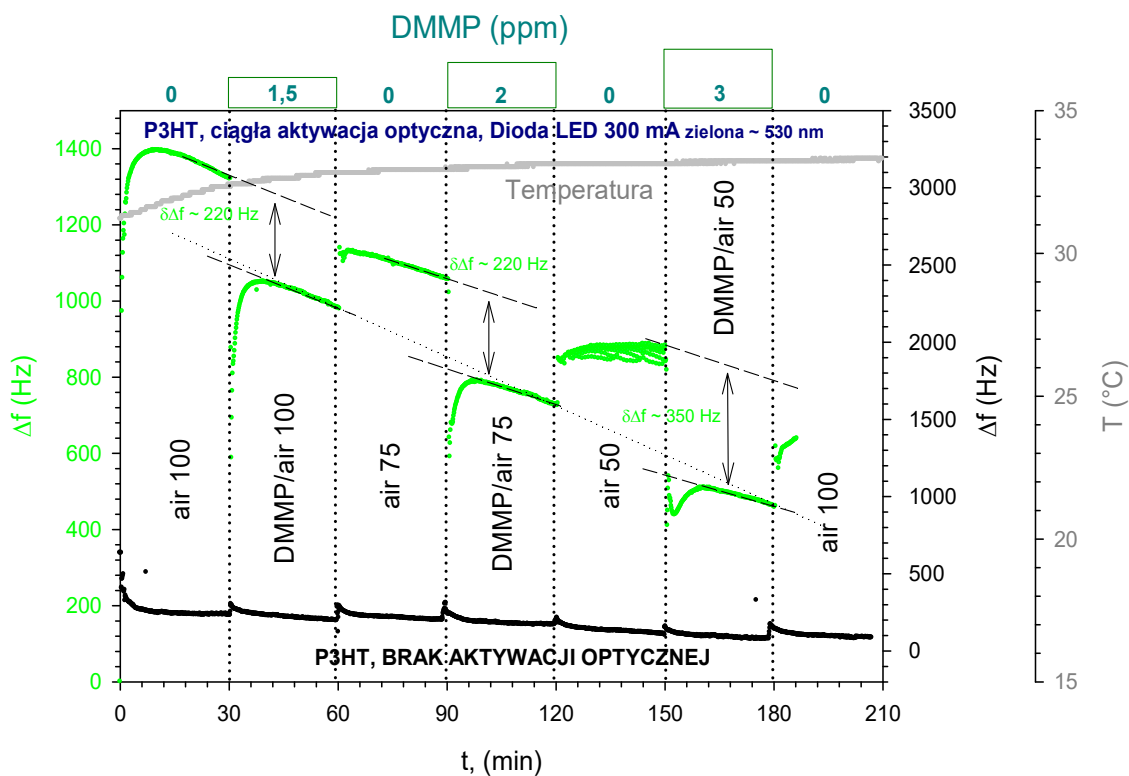
Dodatek A 7. Zwiększanie wrażliwości polimeru (RR)P3HT na obecność śladowych koncentracji DMMP w powietrzu w wyniku aktywacji optycznej światłem diody LED 300 mA (~ 460 nm).



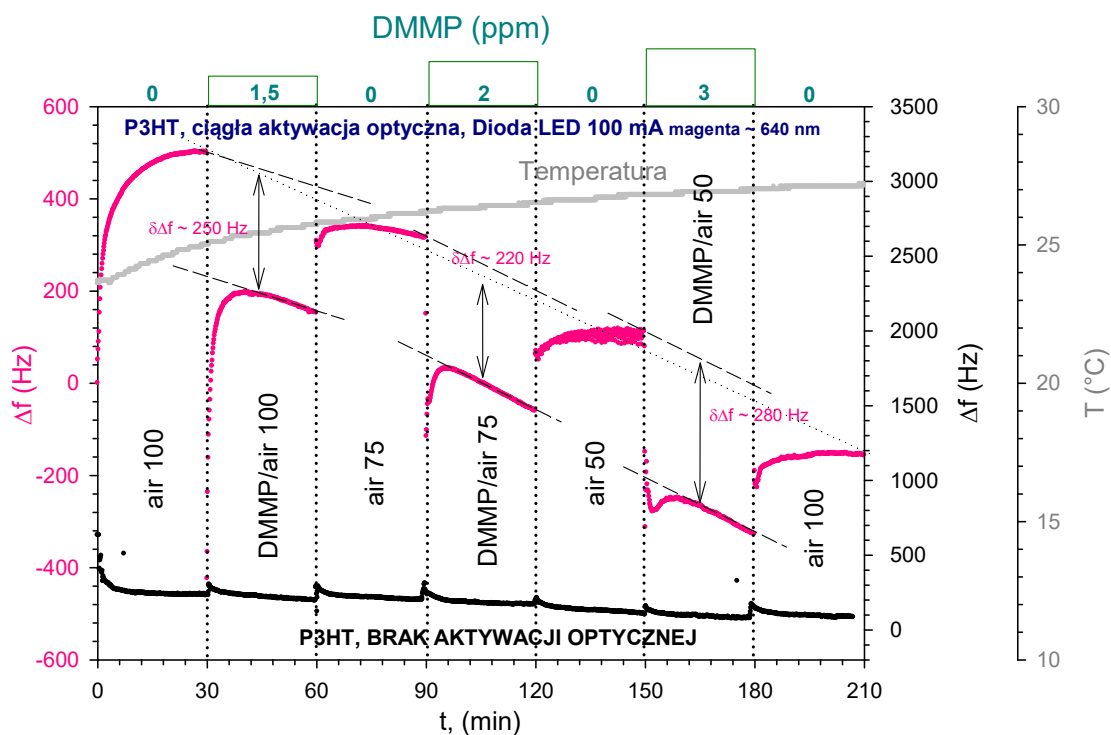
Dodatek A 8. Zwiększanie wrażliwości polimeru (RR)P3HT na obecność śladowych koncentracji DMMP w powietrzu w wyniku aktywacji optycznej światłem diody LED 100 mA (~ 530 nm).



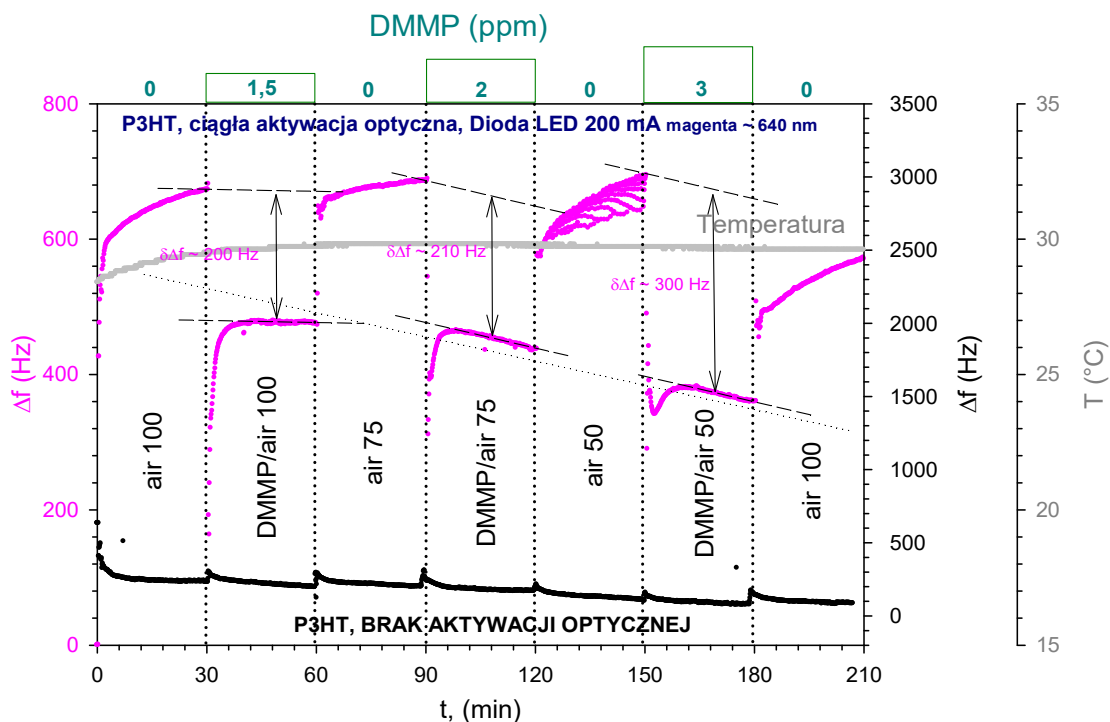
Dodatek A 9. Zwiększanie wrażliwości polimeru (RR)P3HT na obecność śladowych koncentracji DMMP w powietrzu w wyniku aktywacji optycznej światłem diody LED 200 mA (~ 530 nm).



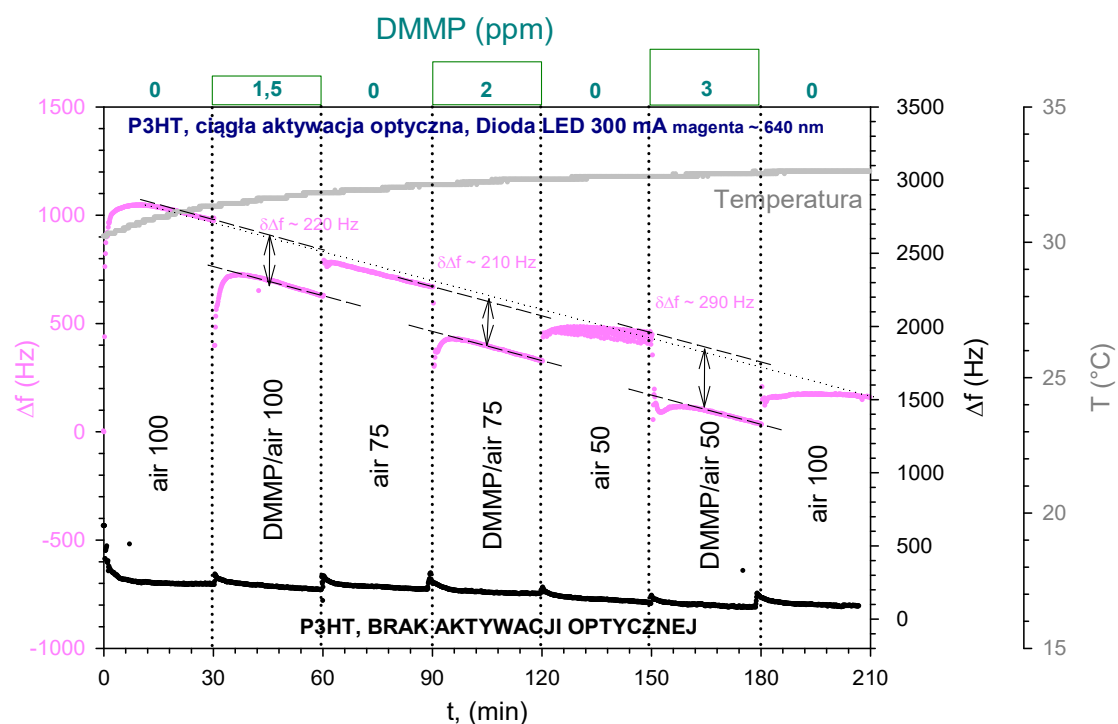
Dodatek A 10. Zwiększanie wrażliwości polimeru (RR)P3HT na obecność śladowych koncentracji DMMP w powietrzu w wyniku aktywacji optycznej światłem diody LED 300 mA (~ 530 nm).



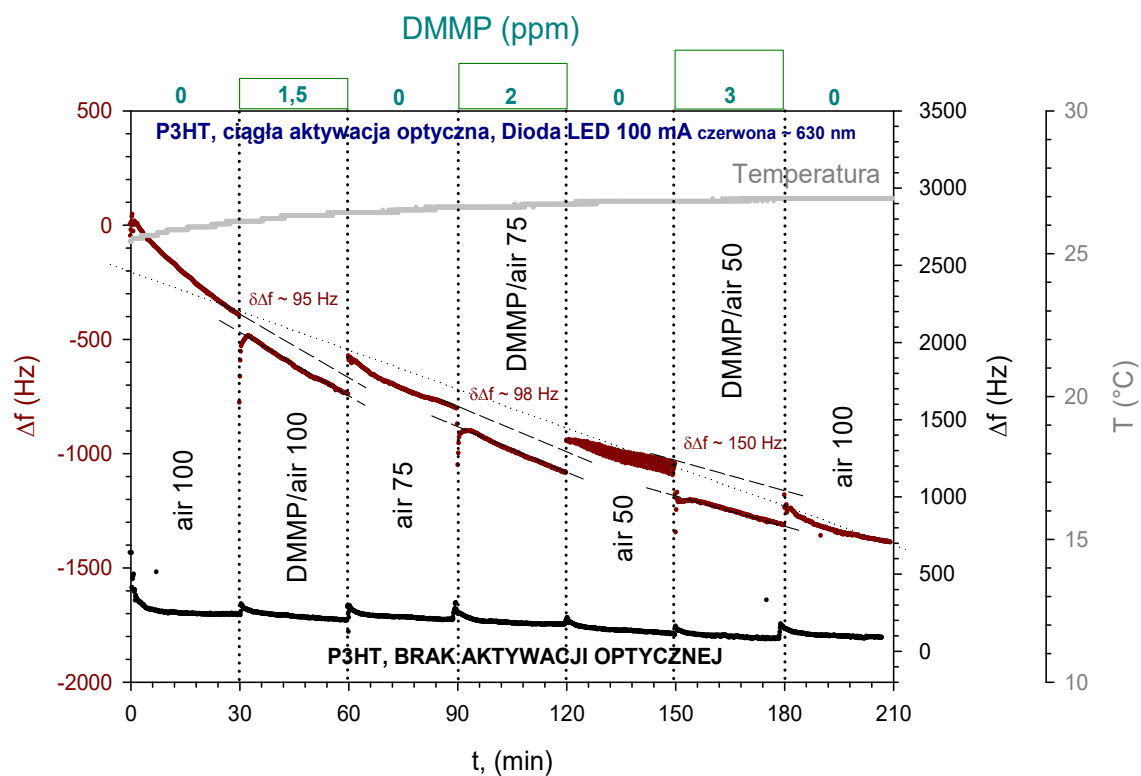
Dodatek A 11. Zwiększanie wrażliwości polimeru (RR)P3HT na obecność śladowych koncentracji DMMP w powietrzu w wyniku aktywacji optycznej światłem diody LED 100 mA (~ 640 nm).



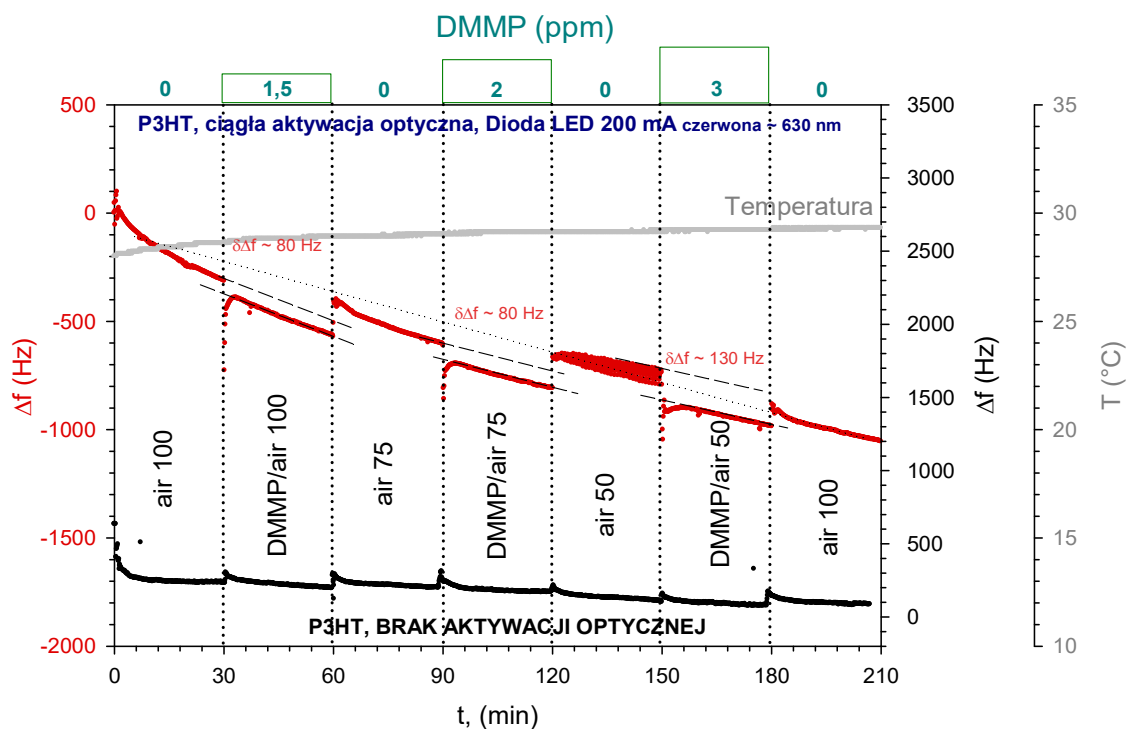
Dodatek A 12. Zwiększanie wrażliwości polimeru (RR)P3HT na obecność śladowych koncentracji DMMP w powietrzu w wyniku aktywacji optycznej światłem diody LED 200 mA (~ 640 nm).



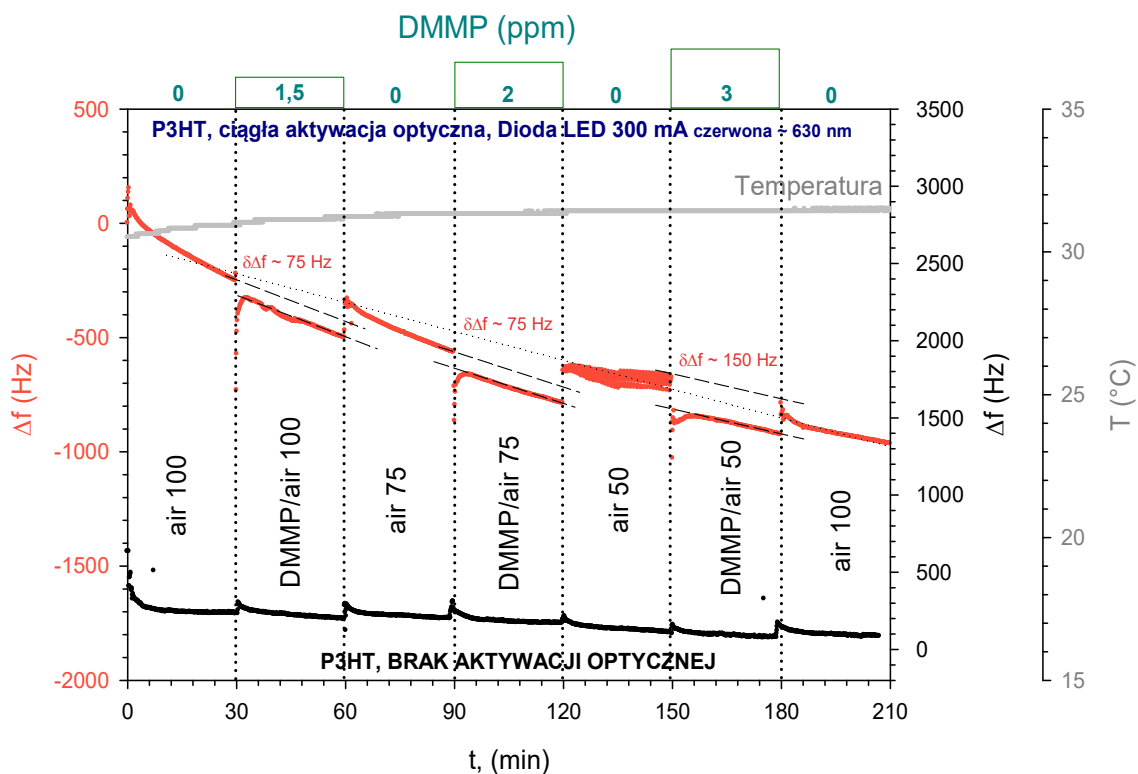
Dodatek A 13. Zwiększanie wrażliwości polimeru (RR)P3HT na obecność śladowych koncentracji DMMP w powietrzu w wyniku aktywacji optycznej światłem diody LED 300 mA (~ 640 nm).



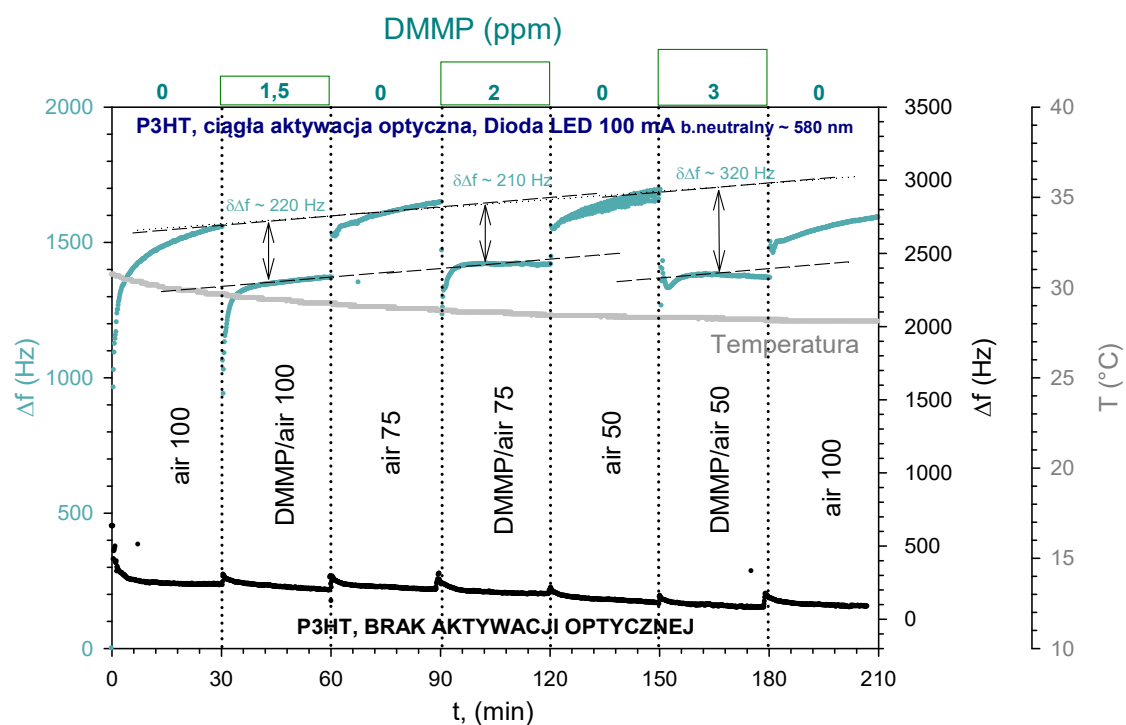
Dodatek A 14. Zwiększanie wrażliwości polimeru (RR)P3HT na obecność śladowych koncentracji DMMP w powietrzu w wyniku aktywacji optycznej światłem diody LED 100 mA (~ 630 nm).



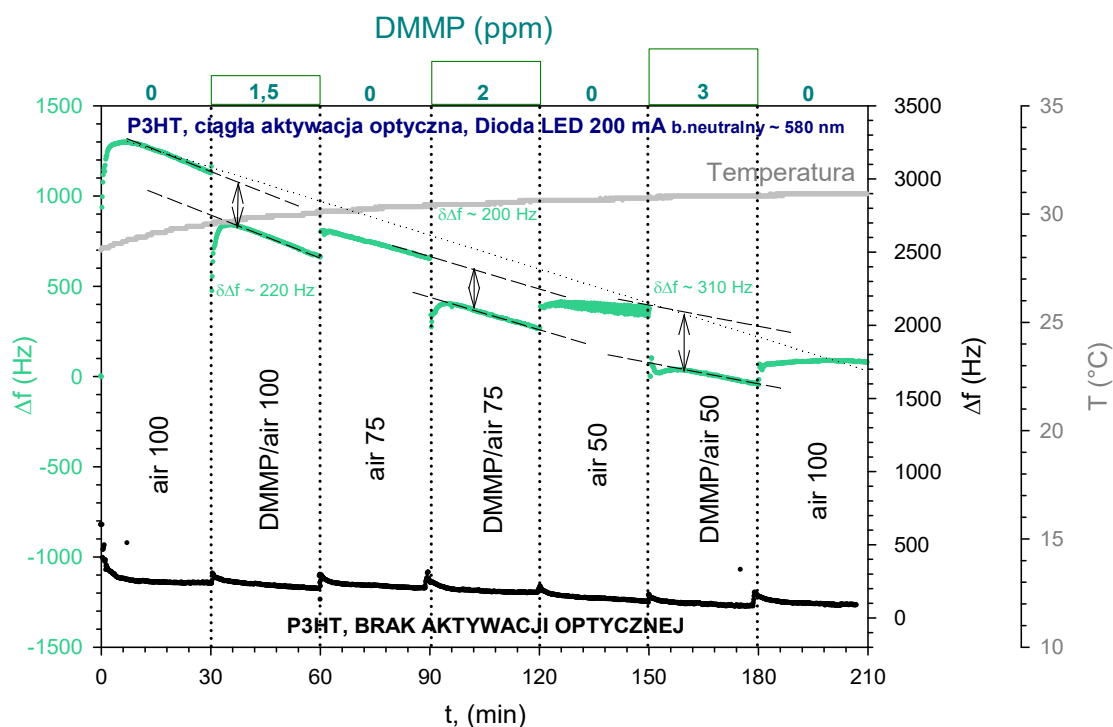
Dodatek A 15. Zwiększanie wrażliwości polimeru (RR)P3HT na obecność śladowych koncentracji DMMP w powietrzu w wyniku aktywacji optycznej światłem diody LED 200 mA (~ 630 nm).



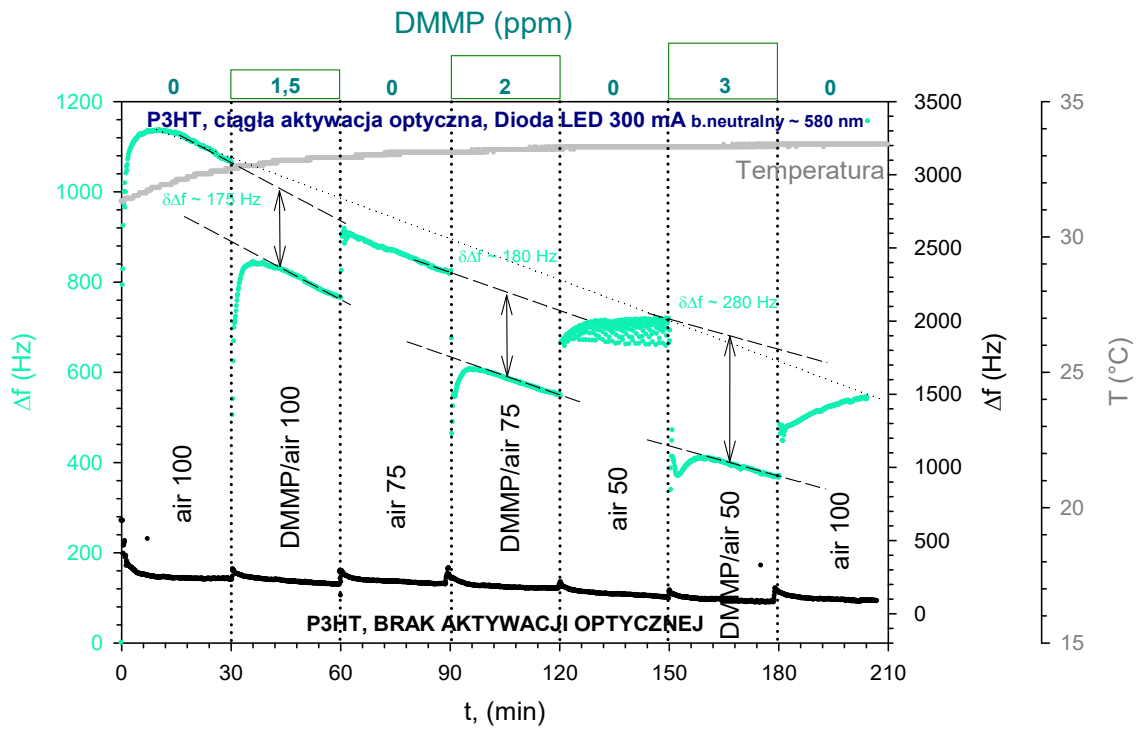
Dodatek A 16. Zwiększanie wrażliwości polimeru (RR)P3HT na obecność śladowych koncentracji DMMP w powietrzu w wyniku aktywacji optycznej światłem diody LED 300 mA (~ 630 nm).



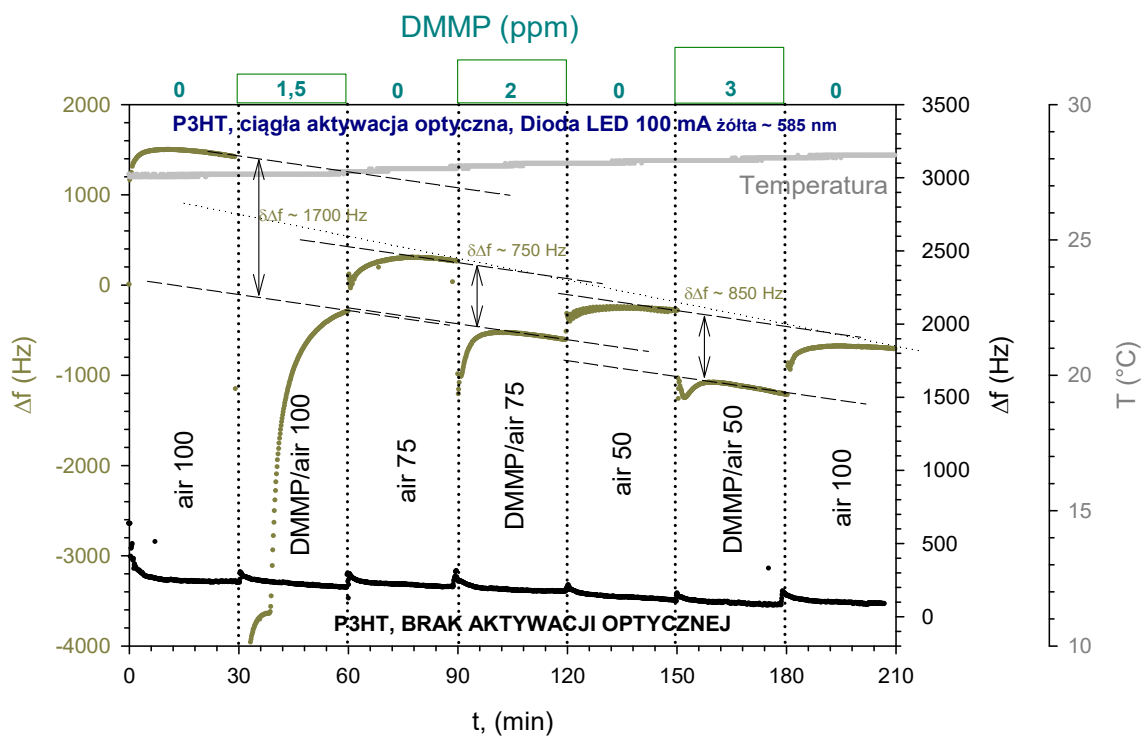
Dodatek A 17. Zwiększanie wrażliwości polimeru (RR)P3HT na obecność śladowych koncentracji DMMP w powietrzu w wyniku aktywacji optycznej światłem diody LED 100 mA (~ 580 nm).



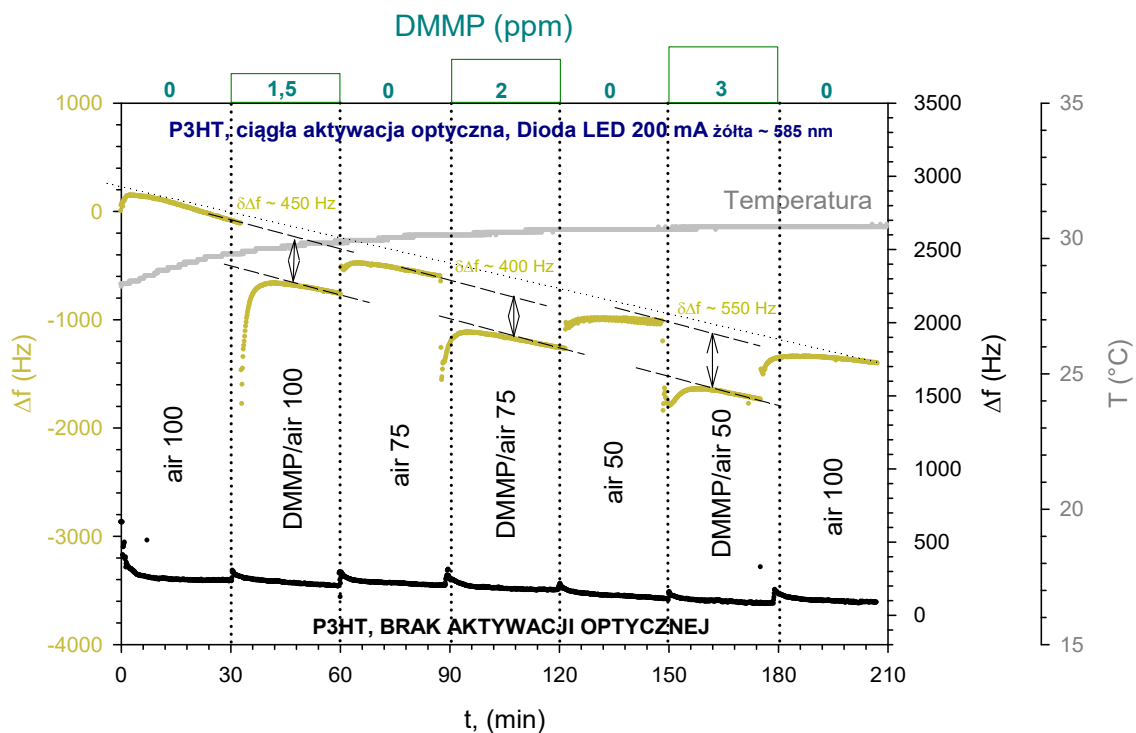
Dodatek A 18. Zwiększanie wrażliwości polimeru (RR)P3HT na obecność śladowych koncentracji DMMP w powietrzu w wyniku aktywacji optycznej światłem diody LED 200 mA (~ 580 nm).



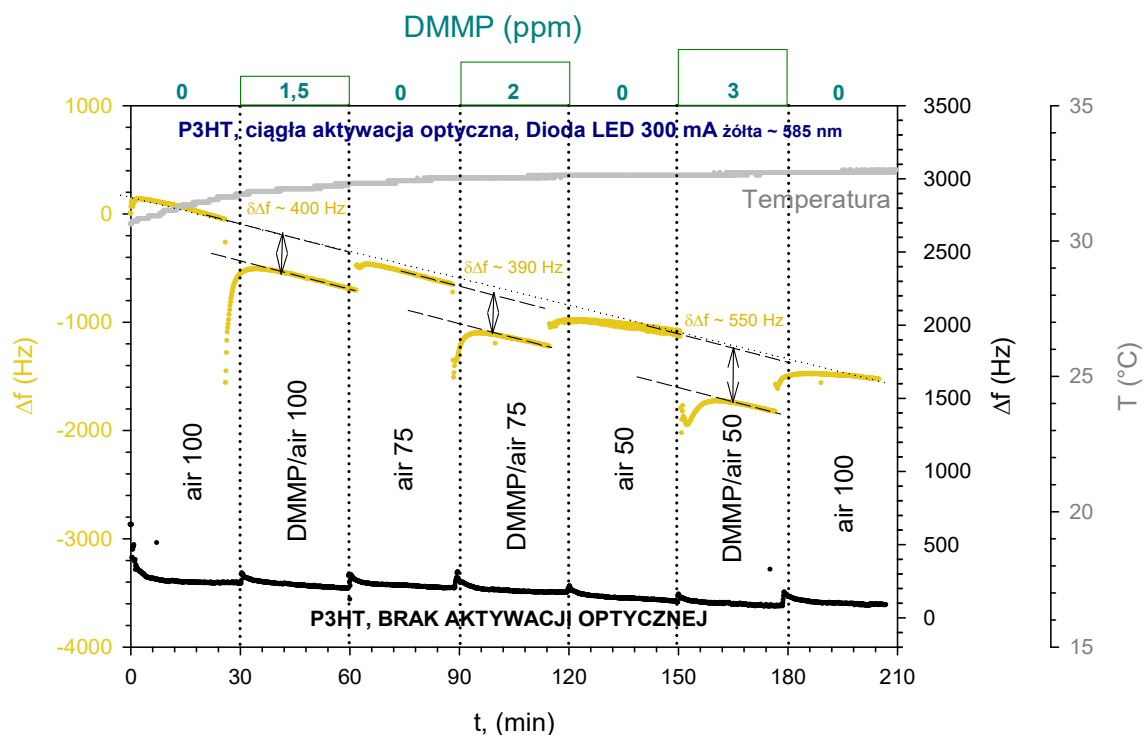
Dodatek A 19. Zwiększanie wrażliwości polimeru (RR)P3HT na obecność śladowych koncentracji DMMP w powietrzu w wyniku aktywacji optycznej światłem diody LED 300 mA (~ 580 nm).



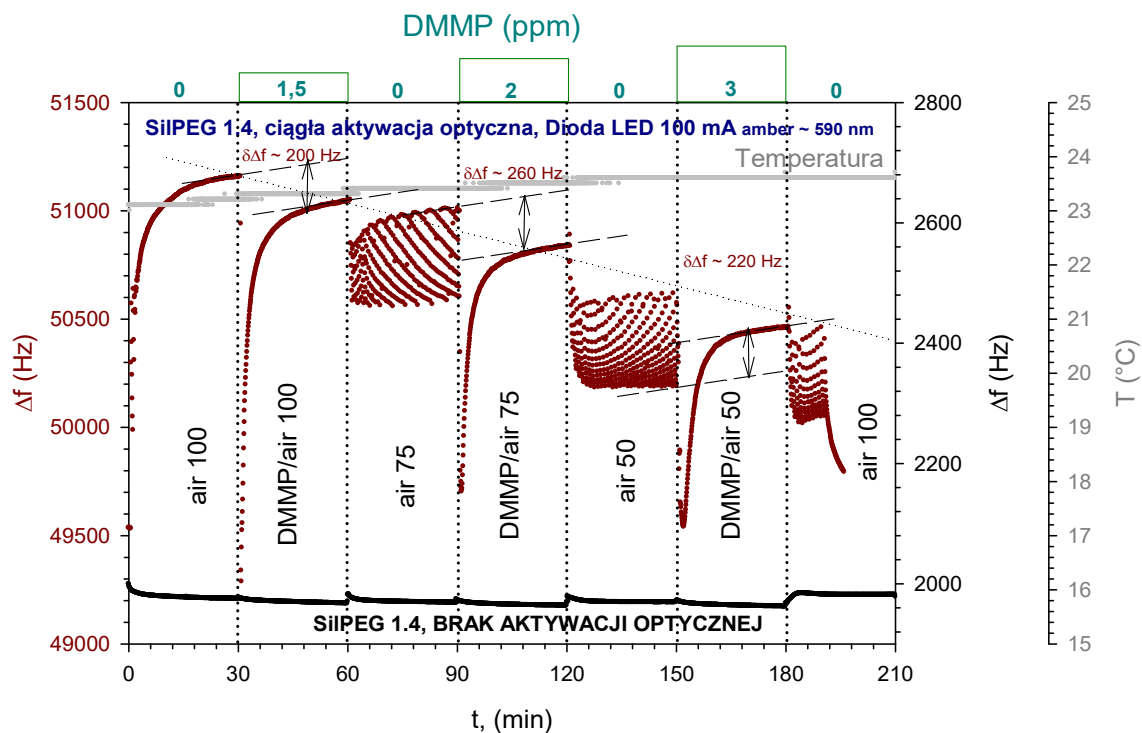
Dodatek A 20. Zwiększanie wrażliwości polimeru (RR)P3HT na obecność śladowych koncentracji DMMP w powietrzu w wyniku aktywacji optycznej światłem diody LED 100 mA (~ 585 nm).



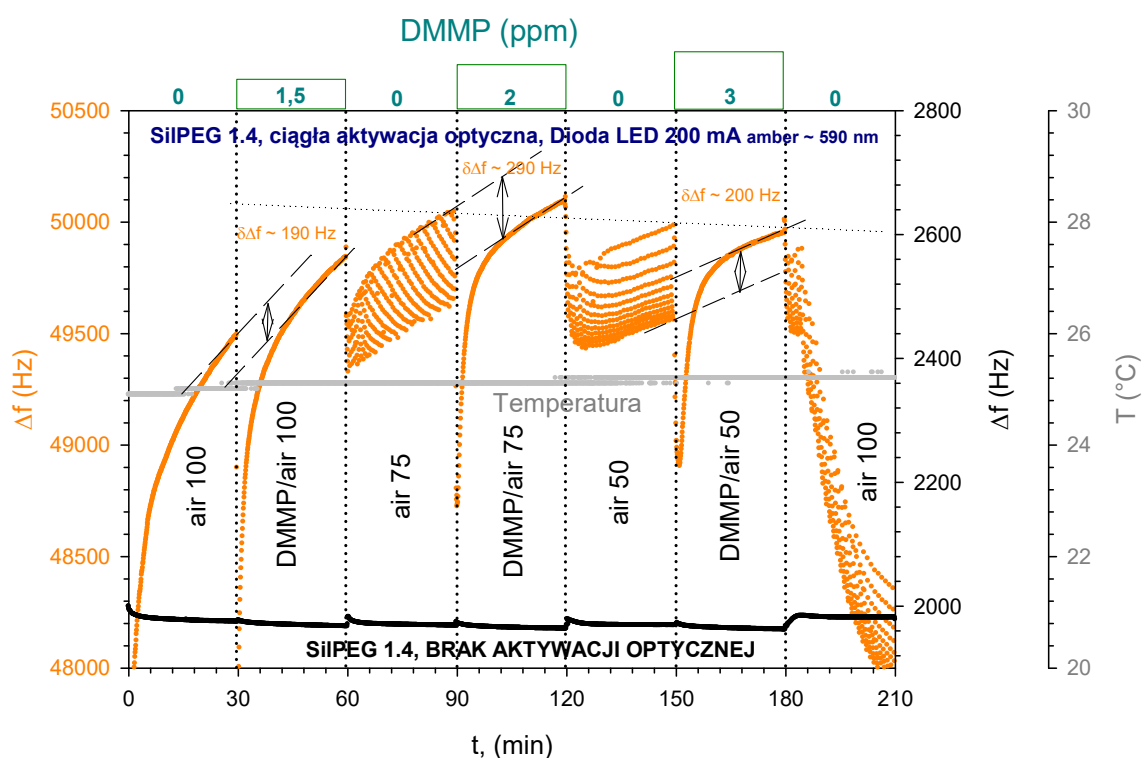
Dodatek A 21. Zwiększanie wrażliwości polimeru (RR)P3HT na obecność śladowych koncentracji DMMP w powietrzu w wyniku aktywacji optycznej światłem diody LED 200 mA (~ 585 nm).



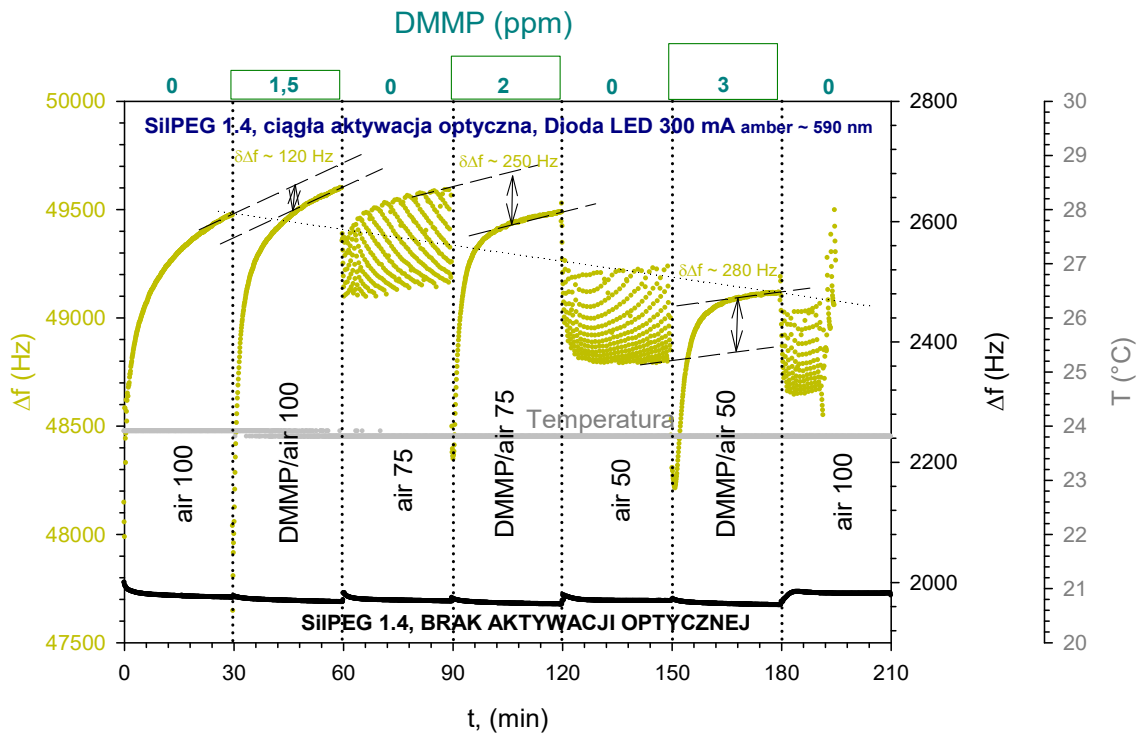
Dodatek A 22. Zwiększanie wrażliwości polimeru (RR)P3HT na obecność śladowych koncentracji DMMP w powietrzu w wyniku aktywacji optycznej światłem diody LED 300 mA (~ 585 nm).



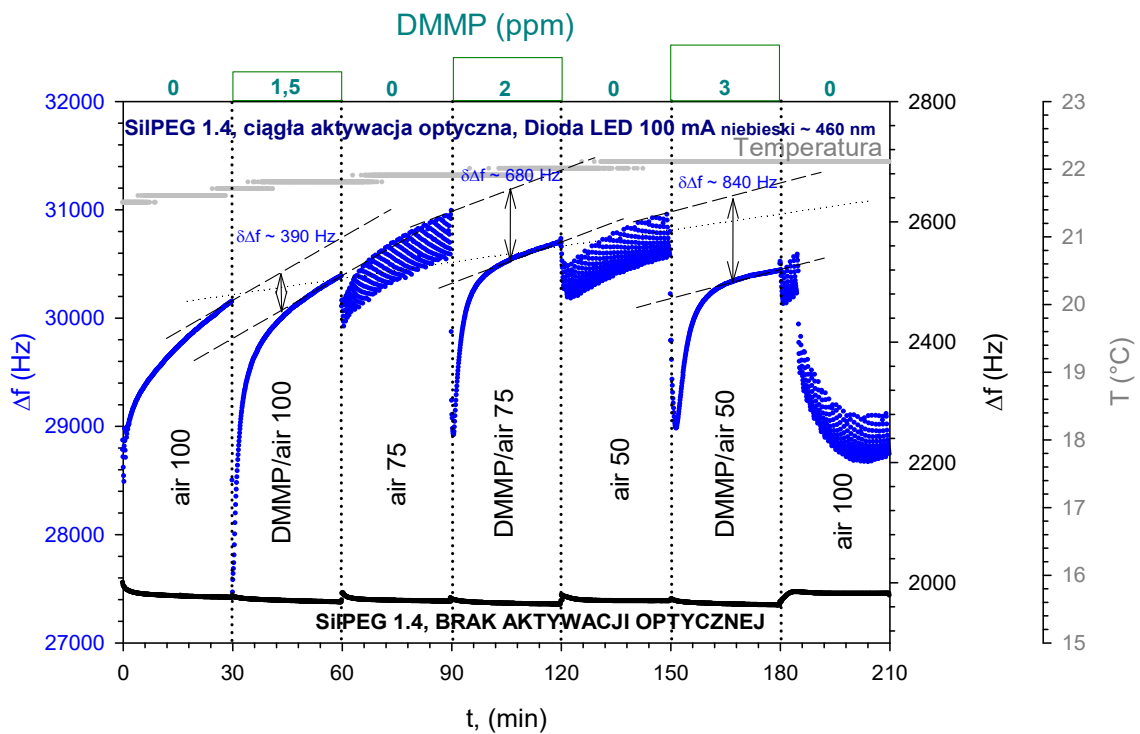
Dodatek A 23. Zwiększanie wrażliwości polimeru SiIPEG 1.4 na obecność śladowych koncentracji DMMP w powietrzu w wyniku aktywacji optycznej światłem diody LED 100 mA (~ 590 nm).



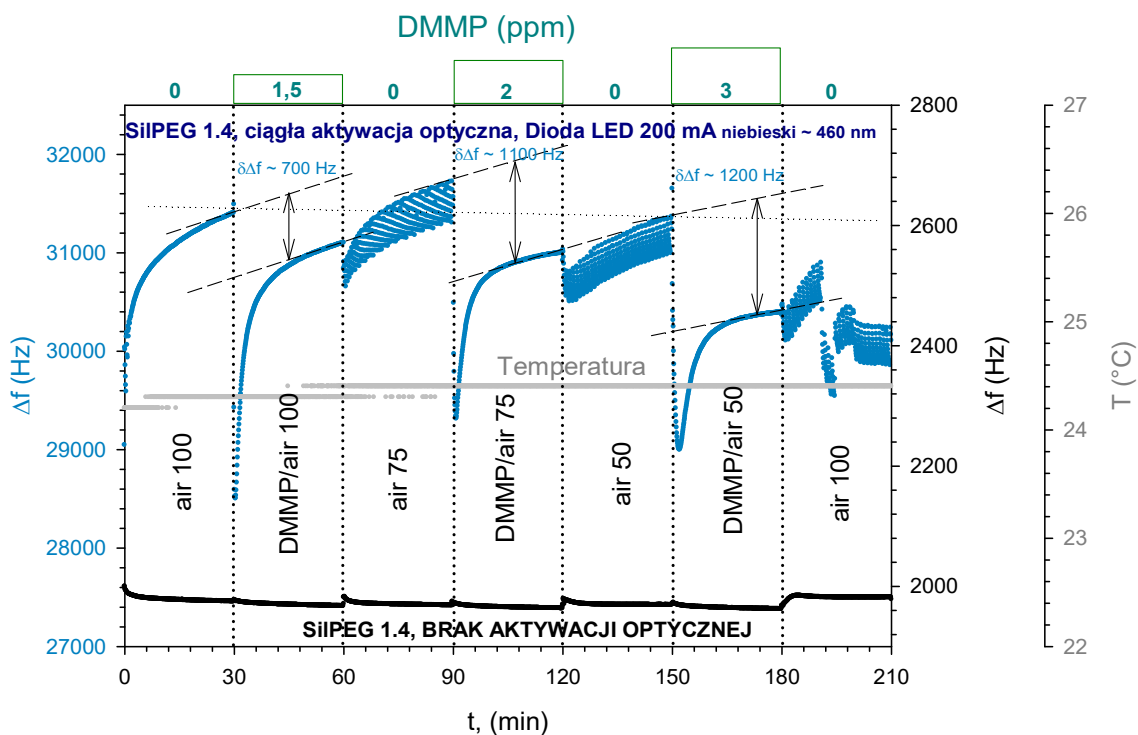
Dodatek A 24. Zwiększanie wrażliwości polimeru SiIPEG 1.4 na obecność śladowych koncentracji DMMP w powietrzu w wyniku aktywacji optycznej światłem diody LED 200 mA (~ 590 nm).



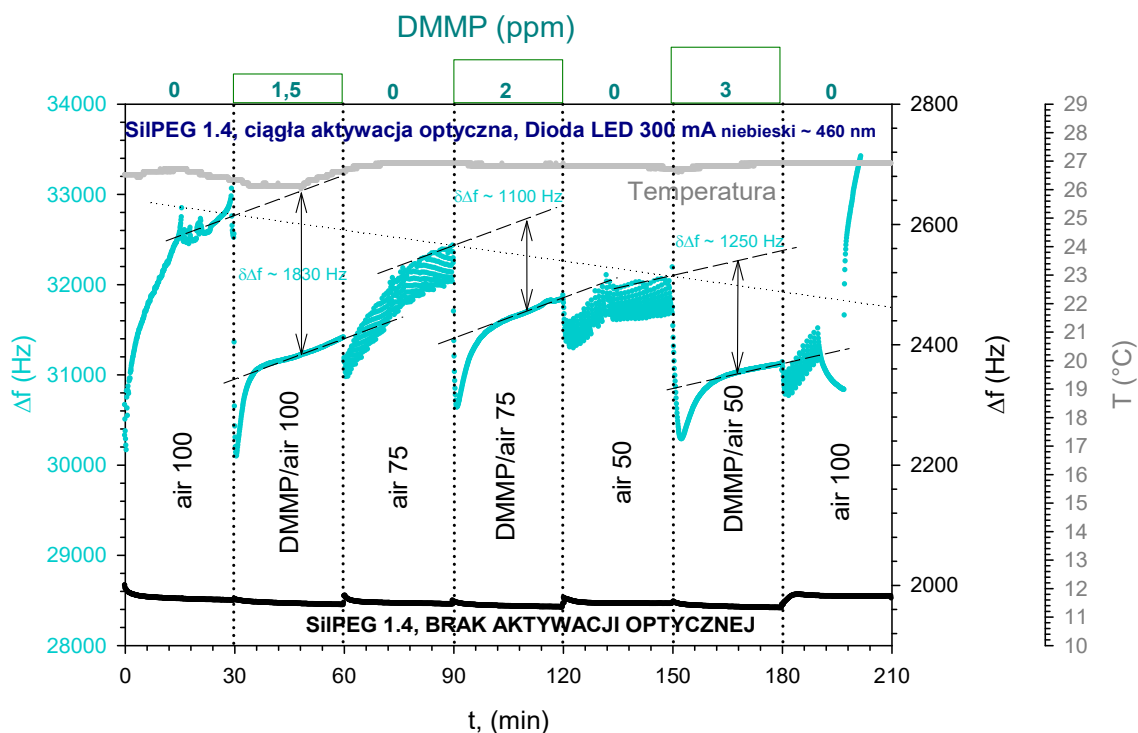
Dodatek A 25. Zwiększanie wrażliwości polimeru SilPEG 1.4 na obecność śladowych koncentracji DMMP w powietrzu w wyniku aktywacji optycznej światłem diody LED 300 mA (~ 590 nm).



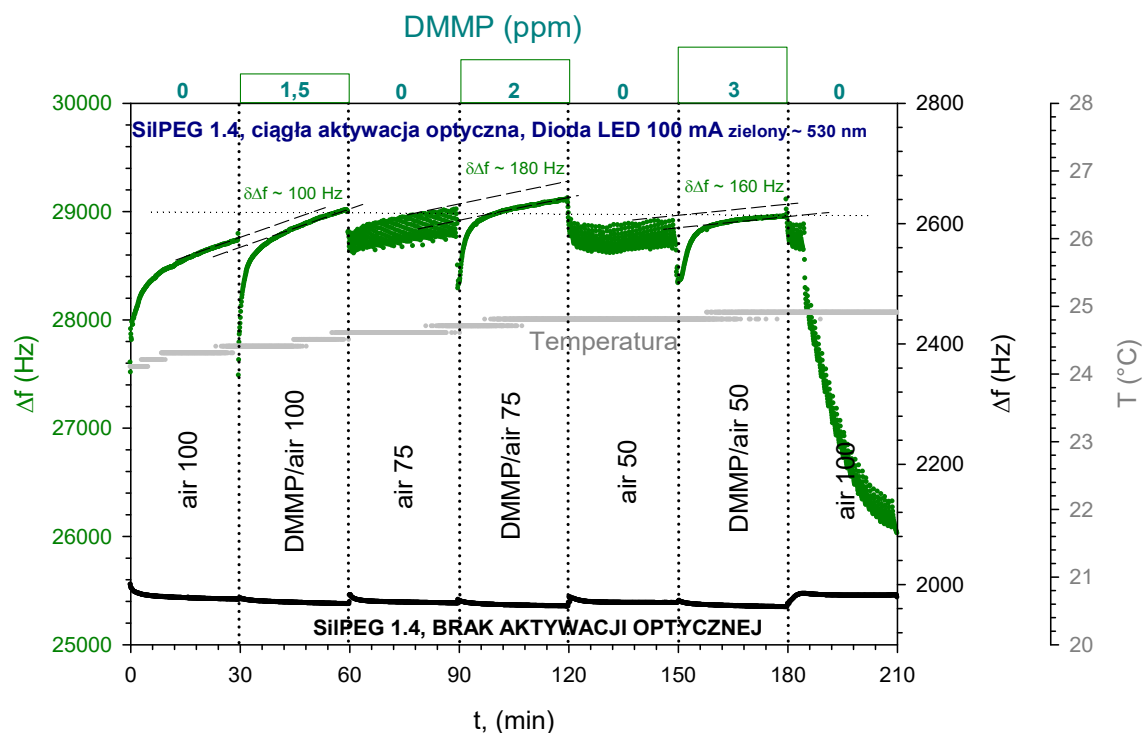
Dodatek A 26. Zwiększanie wrażliwości polimeru SilPEG 1.4 na obecność śladowych koncentracji DMMP w powietrzu w wyniku aktywacji optycznej światłem diody LED 100 mA (~ 460 nm).



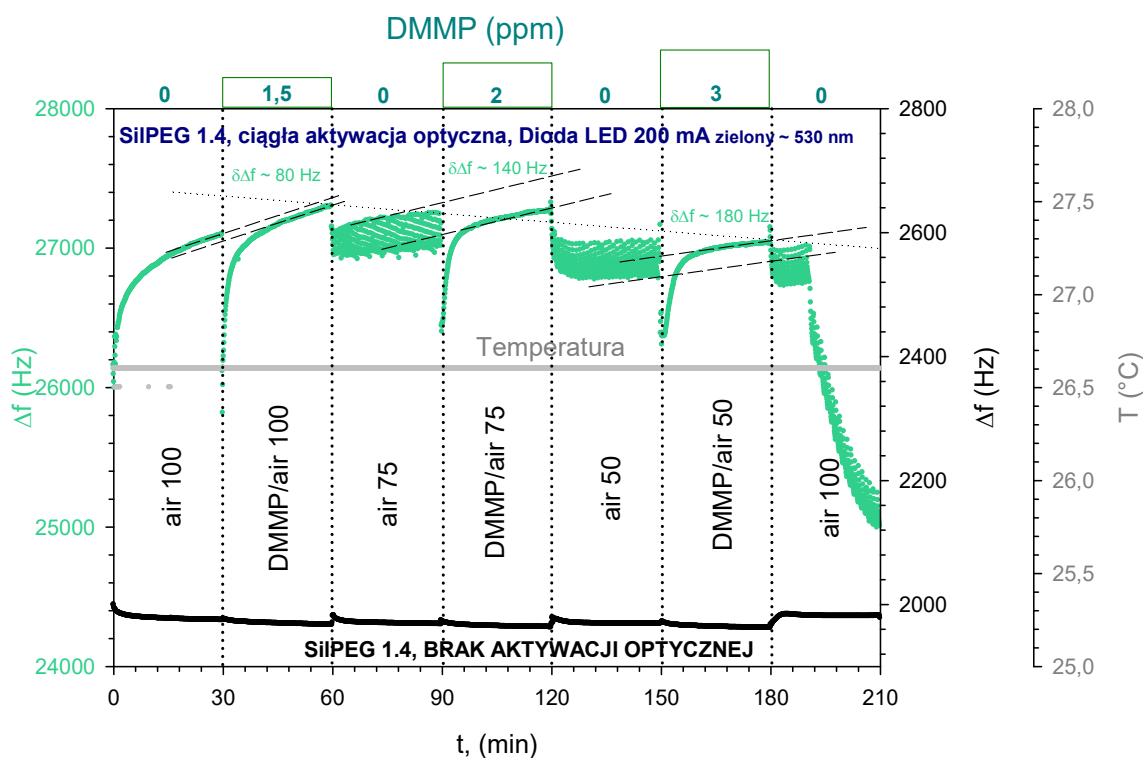
Dodatek A 27. Zwiększanie wrażliwości polimeru SilPEG 1.4 na obecność śladowych koncentracji DMMP w powietrzu w wyniku aktywacji optycznej światłem diody LED 200 mA (~ 460 nm).



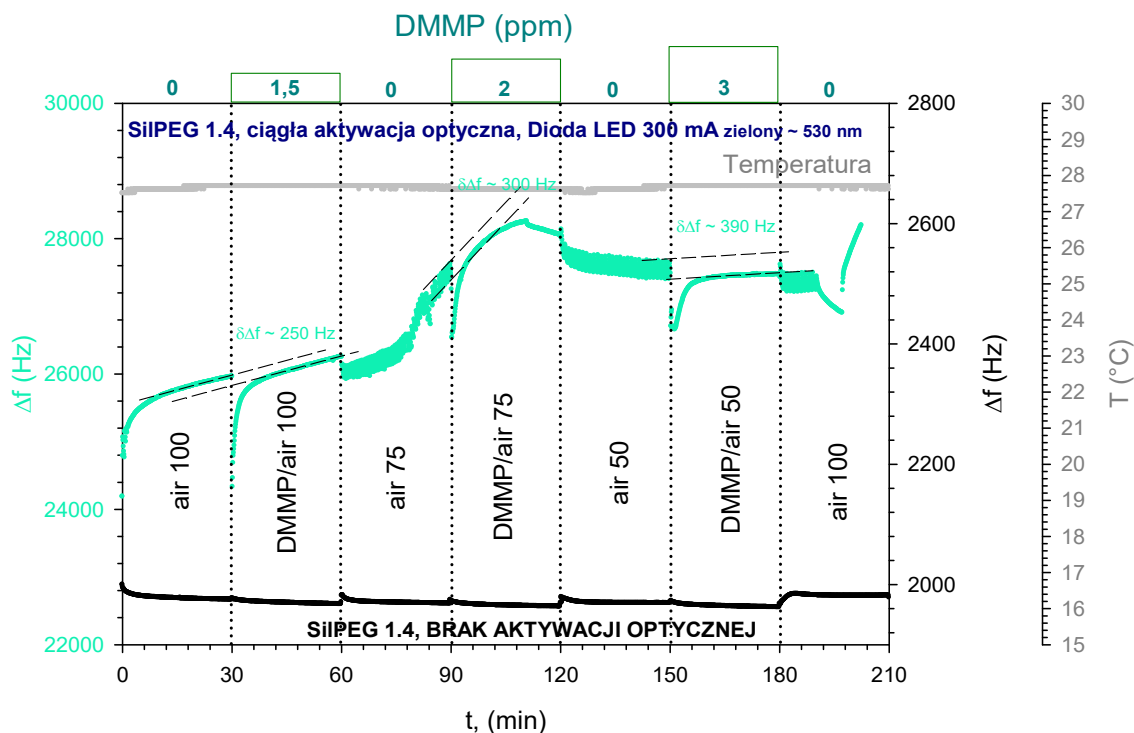
Dodatek A 28. Zwiększanie wrażliwości polimeru SilPEG 1.4 na obecność śladowych koncentracji DMMP w powietrzu w wyniku aktywacji optycznej światłem diody LED 300 mA (~ 460 nm).



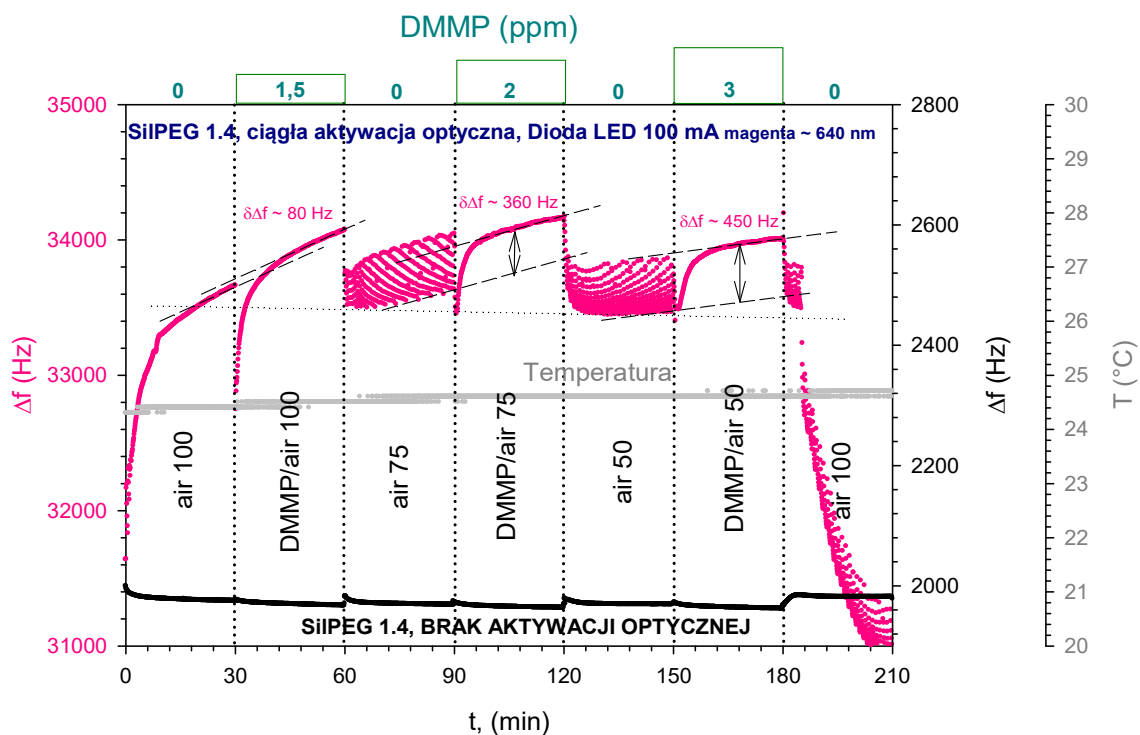
Dodatek A 29. Zwiększanie wrażliwości polimeru SilPEG 1.4 na obecność śladowych koncentracji DMMP w powietrzu w wyniku aktywacji optycznej światłem diody LED 100 mA (~ 530 nm).



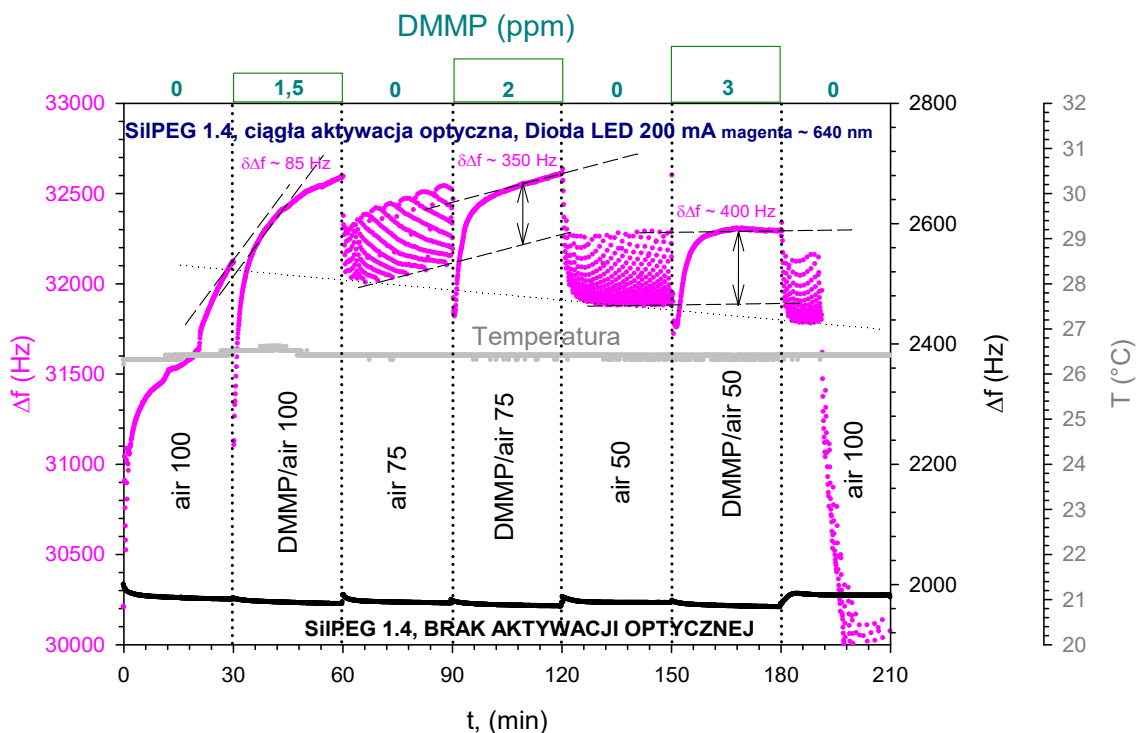
Dodatek A 30. Zwiększanie wrażliwości polimeru SilPEG 1.4 na obecność śladowych koncentracji DMMP w powietrzu w wyniku aktywacji optycznej światłem diody LED 200 mA (~ 530 nm).



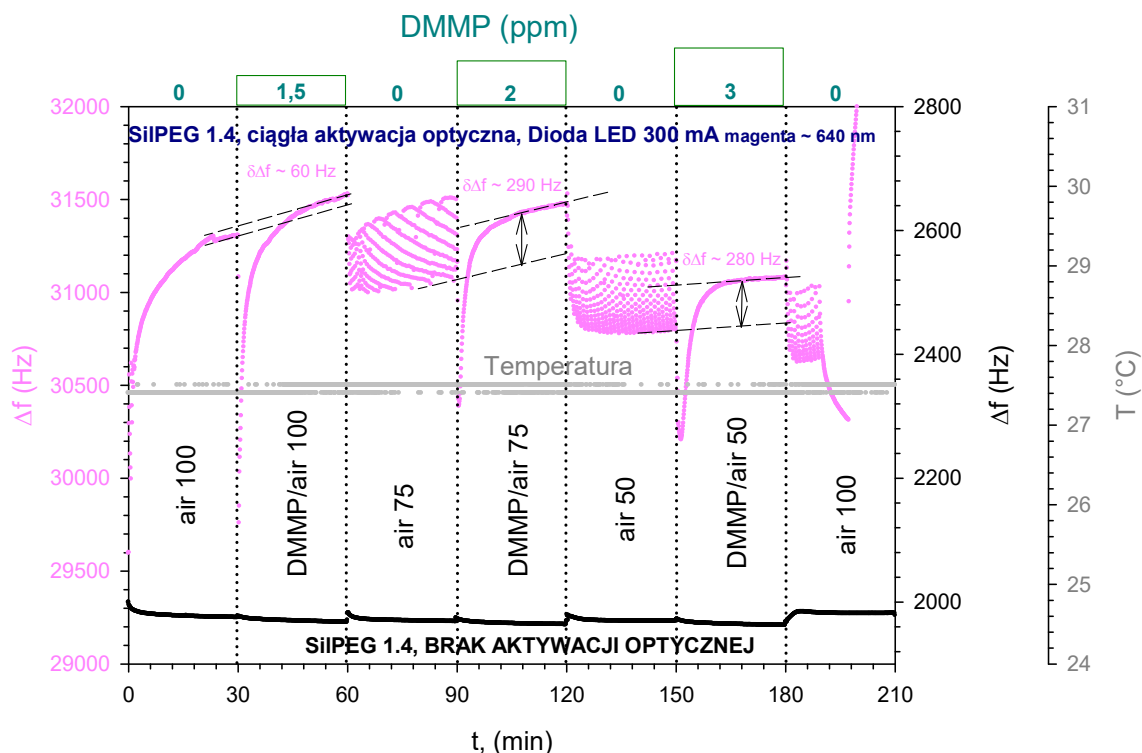
Dodatek A 31. Zwiększanie wrażliwości polimeru SilPEG 1.4 na obecność śladowych koncentracji DMMP w powietrzu w wyniku aktywacji optycznej światłem diody LED 300 mA (~ 530 nm).



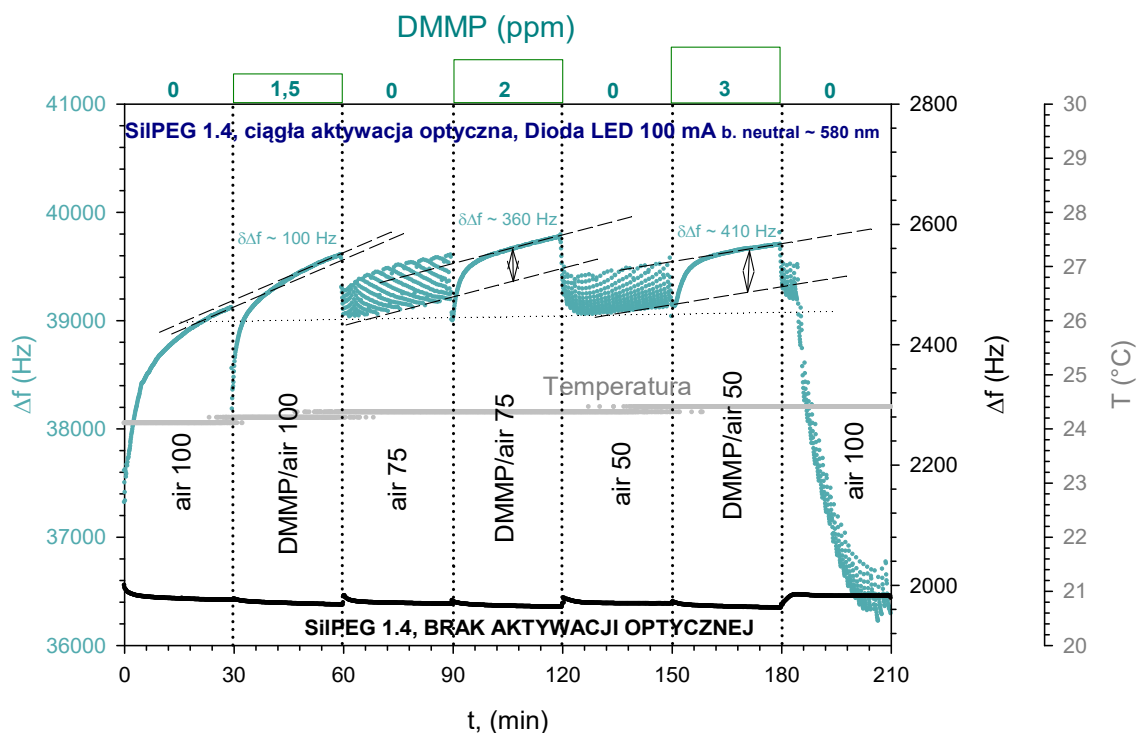
Dodatek A 32. Zwiększanie wrażliwości polimeru SilPEG 1.4 na obecność śladowych koncentracji DMMP w powietrzu w wyniku aktywacji optycznej światłem diody LED 100 mA (~ 640 nm).



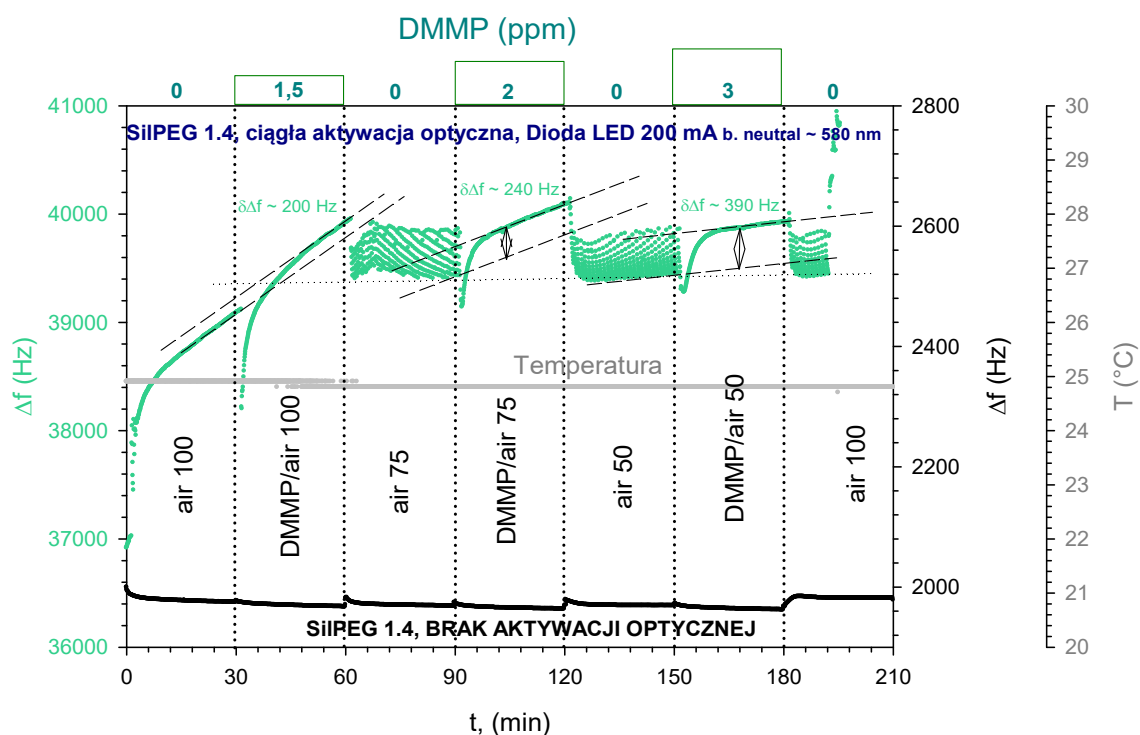
Dodatek A 33. Zwiększanie wrażliwości polimeru SilPEG 1.4 na obecność śladowych koncentracji DMMP w powietrzu w wyniku aktywacji optycznej światłem diody LED 200 mA (~ 640 nm).



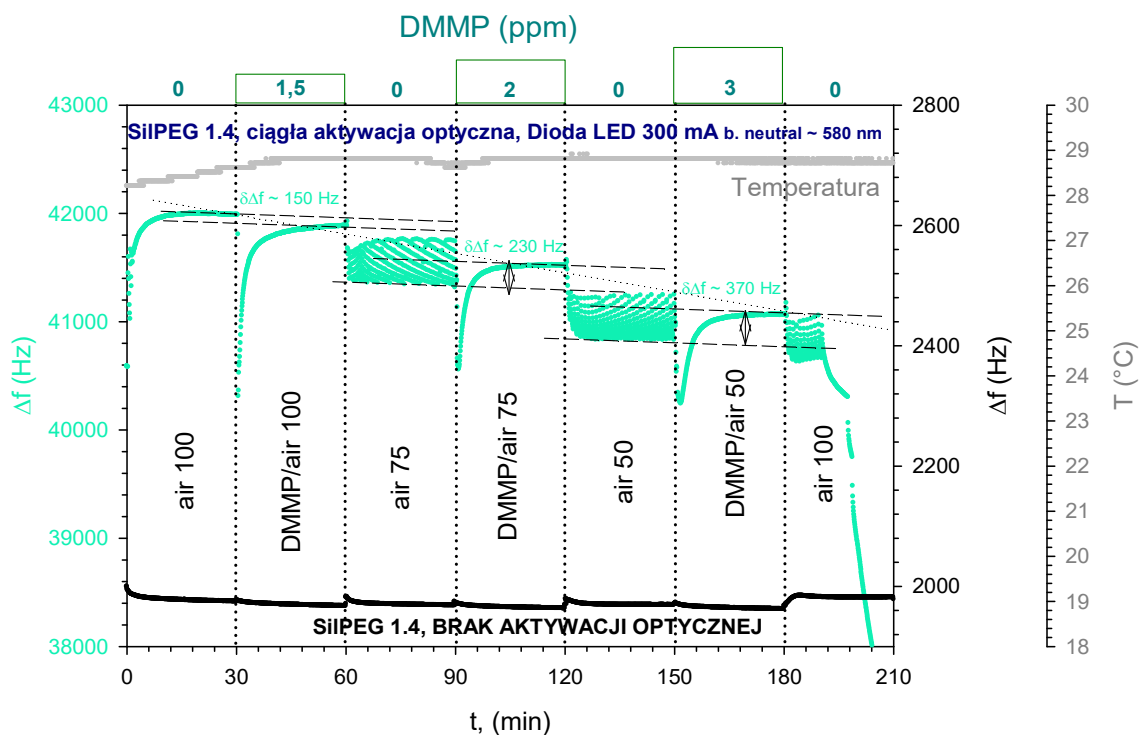
Dodatek A 34. Zwiększanie wrażliwości polimeru SilPEG 1.4 na obecność śladowych koncentracji DMMP w powietrzu w wyniku aktywacji optycznej światłem diody LED 300 mA (~ 640 nm).



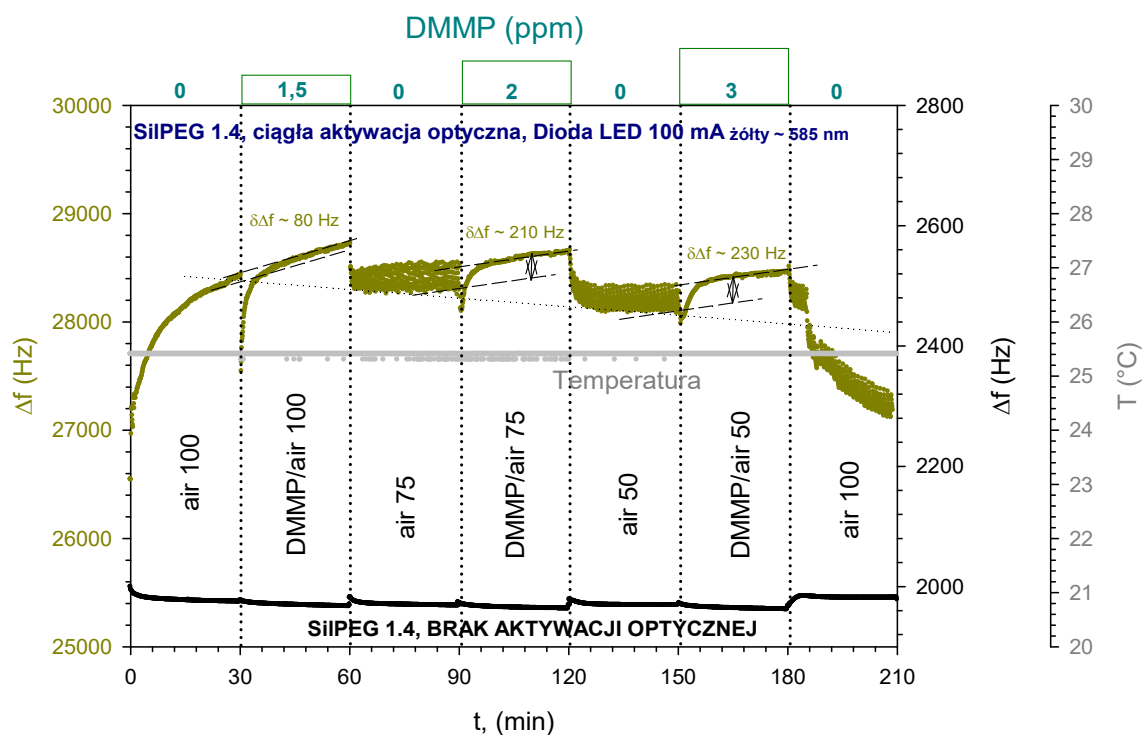
Dodatek A 35. Zwiększanie wrażliwości polimeru SilPEG 1.4 na obecność śladowych koncentracji DMMP w powietrzu w wyniku aktywacji optycznej światłem diody LED 100 mA (~ 580 nm).



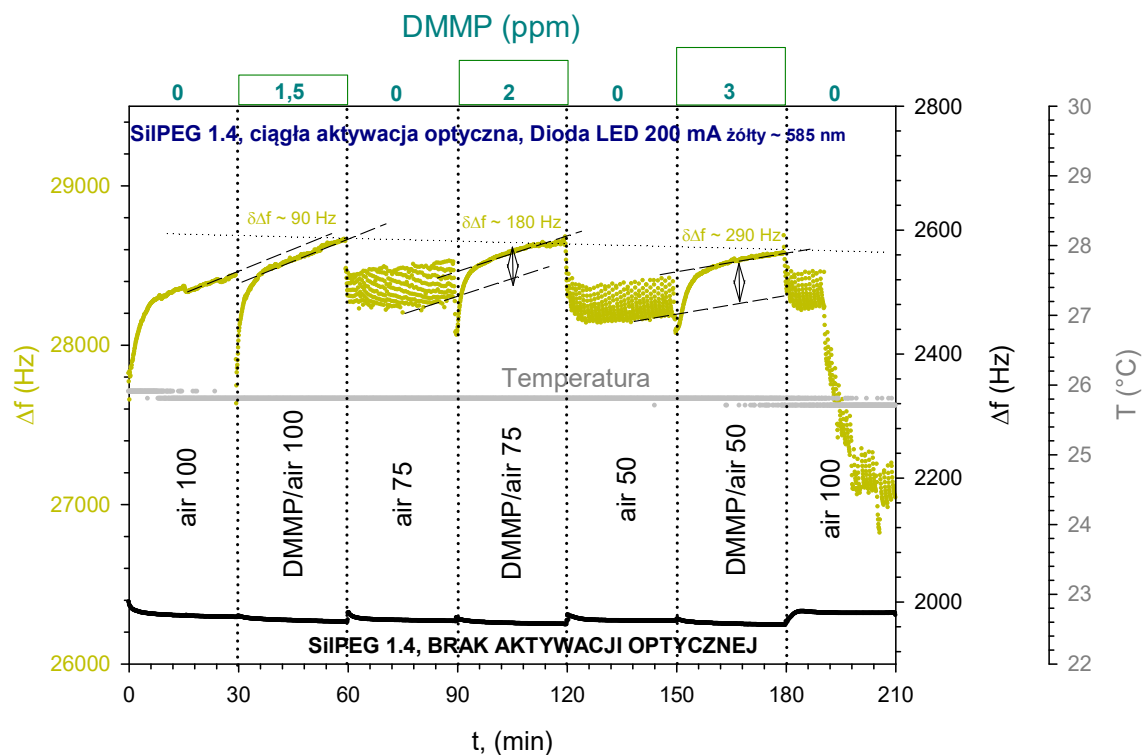
Dodatek A 36. Zwiększanie wrażliwości polimeru SilPEG 1.4 na obecność śladowych koncentracji DMMP w powietrzu w wyniku aktywacji optycznej światłem diody LED 200 mA (~ 580 nm).



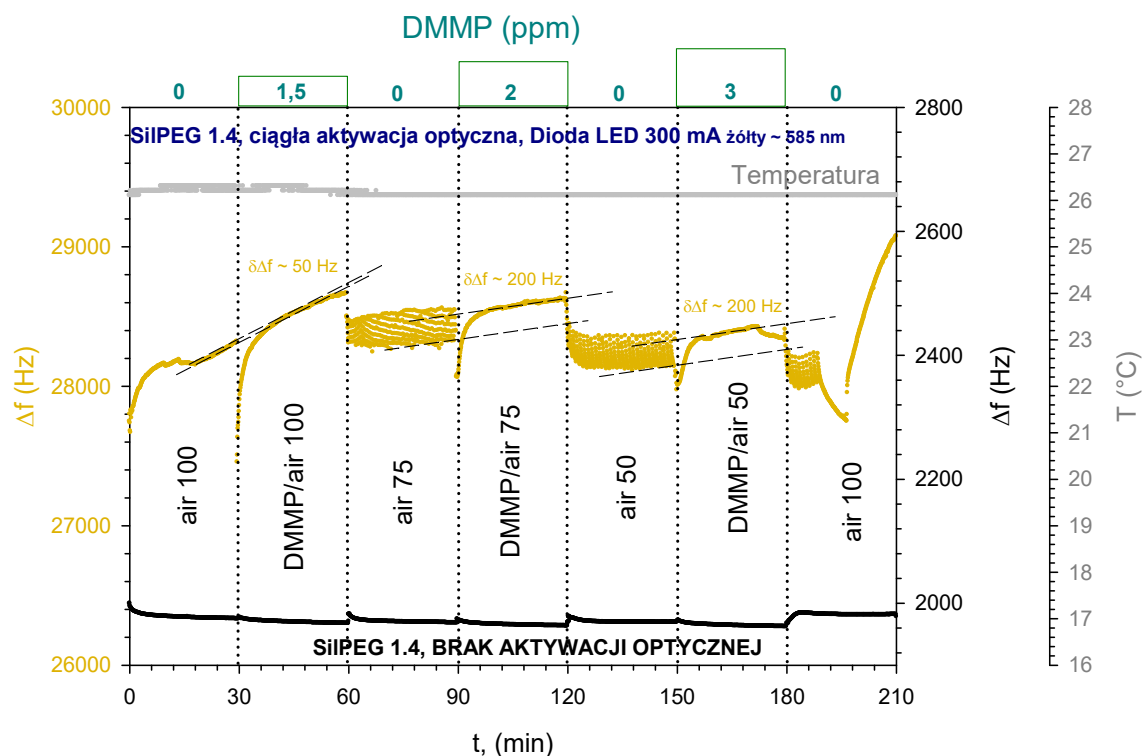
Dodatek A 37. Zwiększanie wrażliwości polimeru SilPEG 1.4 na obecność śladowych koncentracji DMMP w powietrzu w wyniku aktywacji optycznej światłem diody LED 300 mA (~ 580 nm).



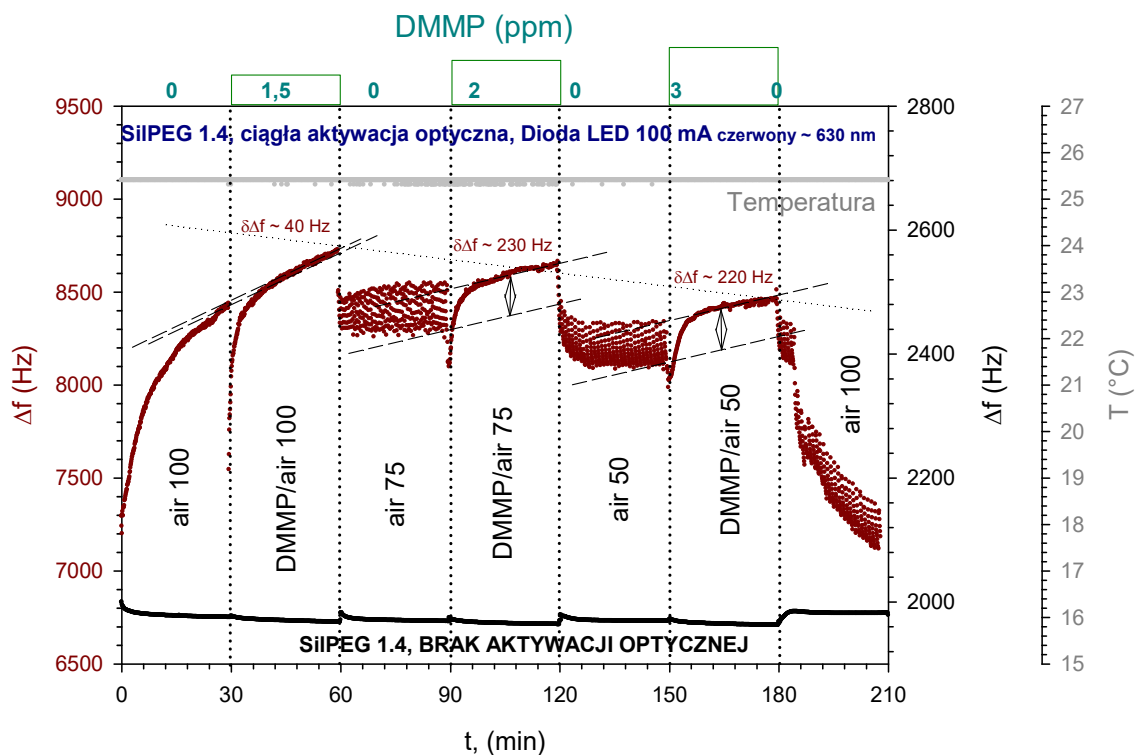
Dodatek A 38. Zwiększanie wrażliwości polimeru SilPEG 1.4 na obecność śladowych koncentracji DMMP w powietrzu w wyniku aktywacji optycznej światłem diody LED 100 mA (~ 585 nm).



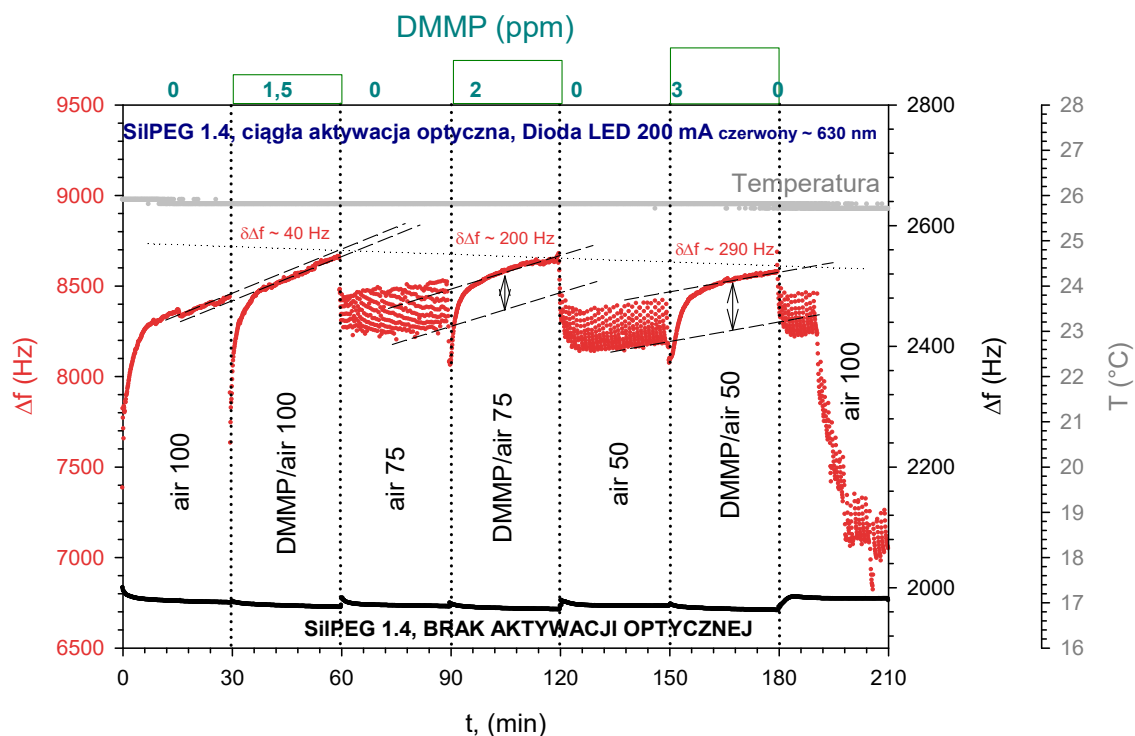
Dodatek A 39. Zwiększanie wrażliwości polimeru SilPEG 1.4 na obecność śladowych koncentracji DMMP w powietrzu w wyniku aktywacji optycznej światłem diody LED 200 mA (~ 585 nm).



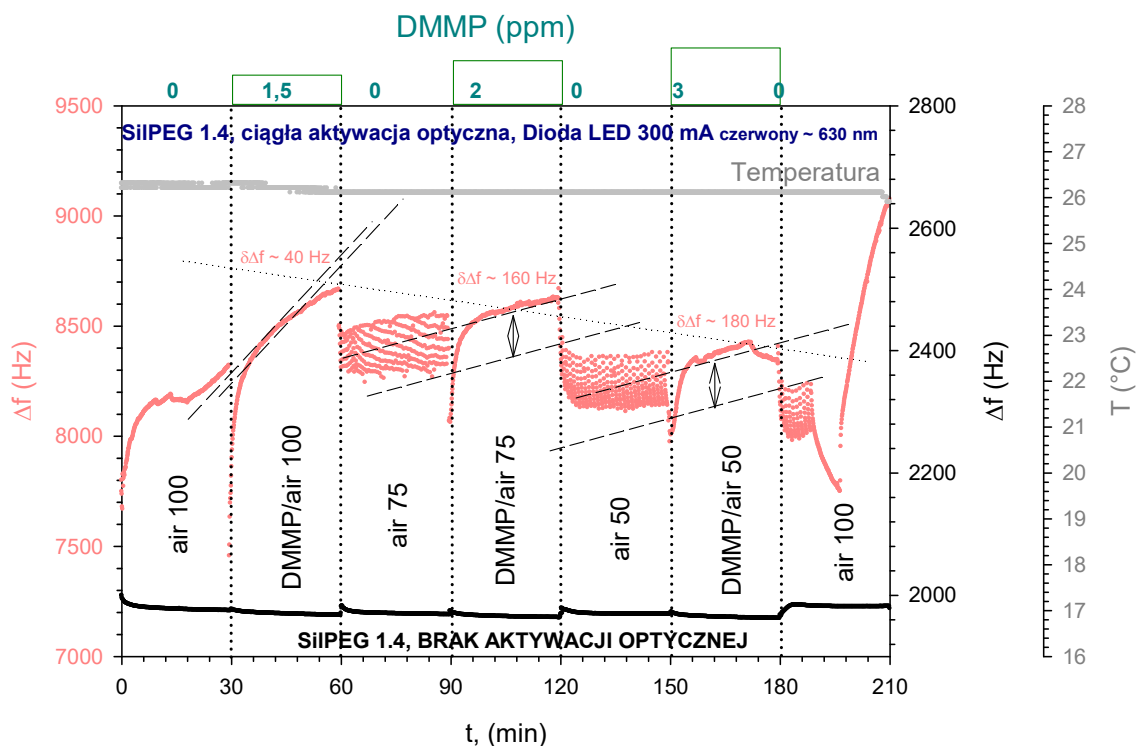
Dodatek A 40. Zwiększanie wrażliwości polimeru SilPEG 1.4 na obecność śladowych koncentracji DMMP w powietrzu w wyniku aktywacji optycznej światłem diody LED 300 mA (~ 585 nm).



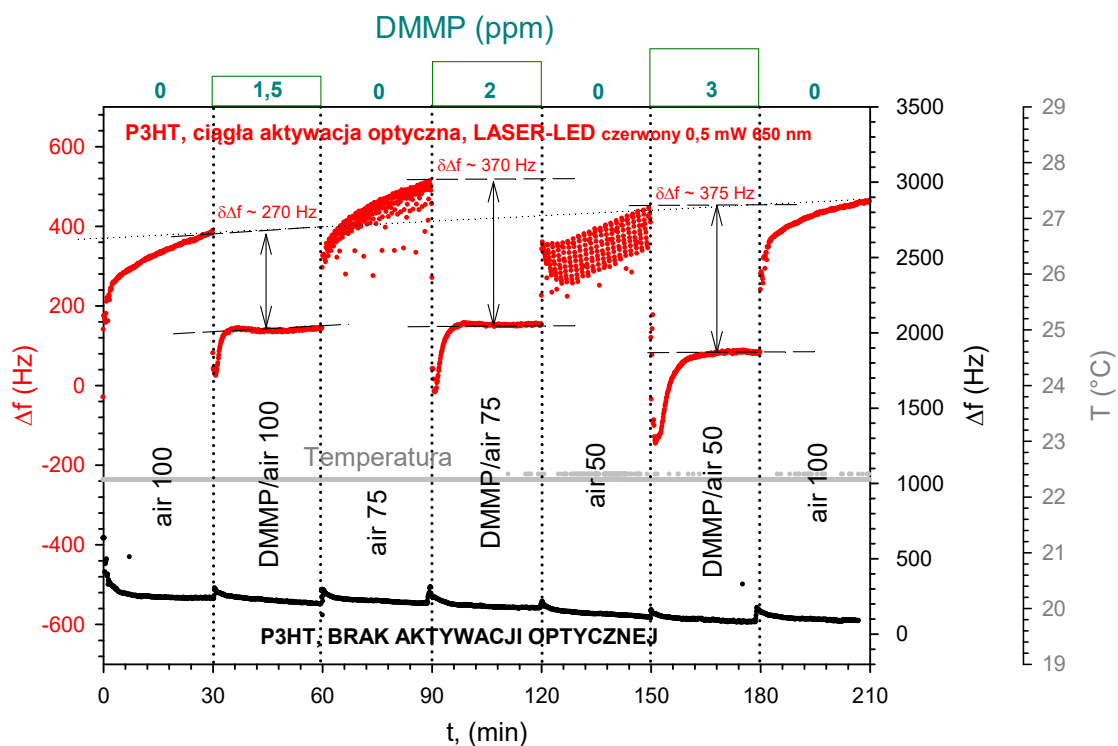
Dodatek A 41. Zwiększanie wrażliwości polimeru SilPEG 1.4 na obecność śladowych koncentracji DMMP w powietrzu w wyniku aktywacji optycznej światłem diody LED 100 mA (~ 630 nm).



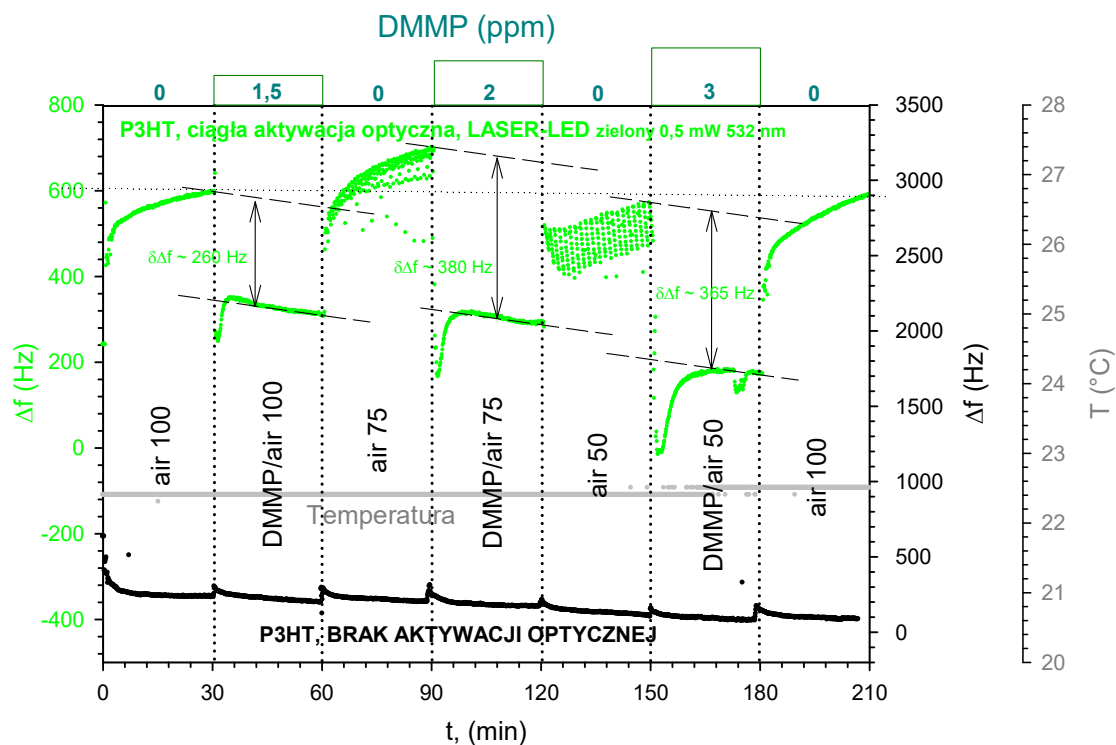
Dodatek A 42. Zwiększanie wrażliwości polimeru SilPEG 1.4 na obecność śladowych koncentracji DMMP w powietrzu w wyniku aktywacji optycznej światłem diody LED 200 mA (~ 630 nm).



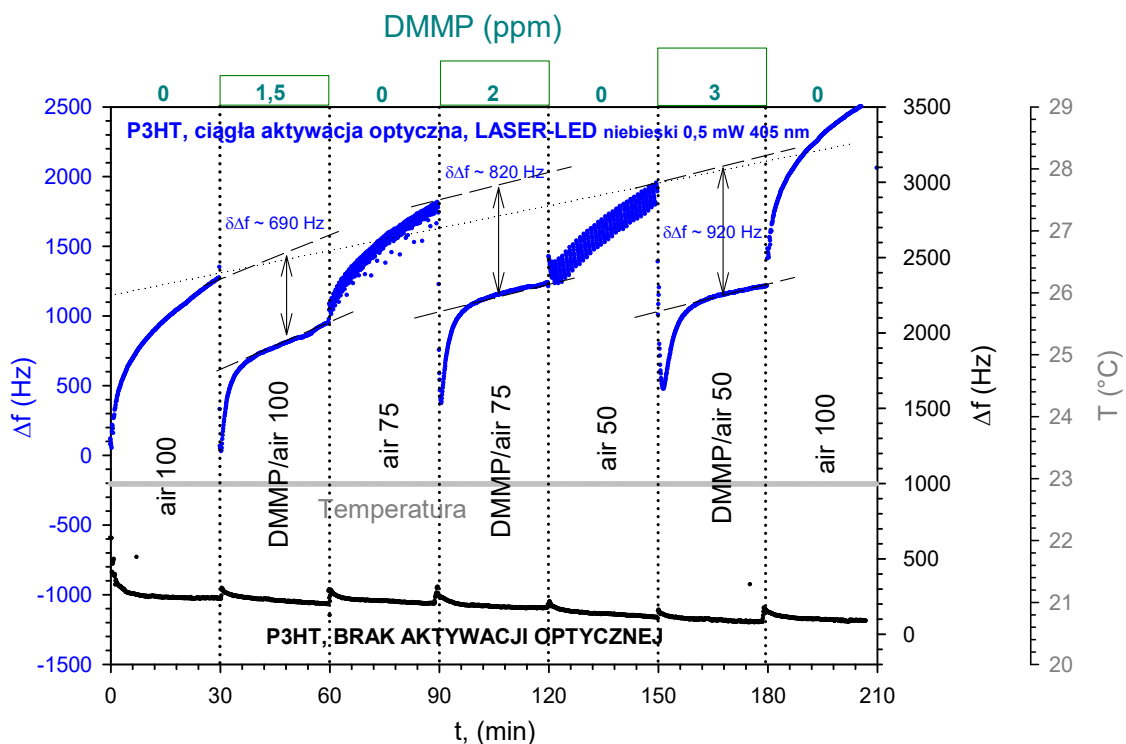
Dodatek A 43. Zwiększanie wrażliwości polimeru SiIPEG 1.4 na obecność śladowych koncentracji DMMP w powietrzu w wyniku aktywacji optycznej światłem diody LED 300 mA (~ 630 nm).



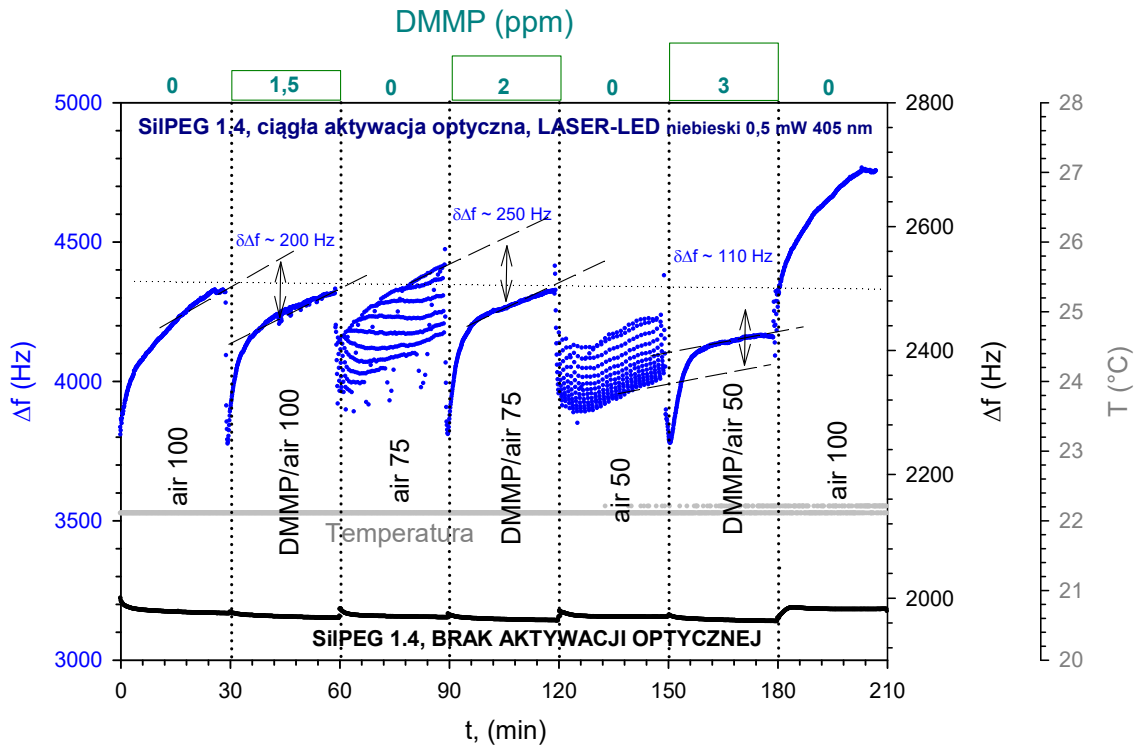
Dodatek A 44. Zwiększanie wrażliwości polimeru (RR)P3HT na obecność śladowych koncentracji DMMP w powietrzu w wyniku aktywacji optycznej światłem diody laserowej LED 5 mW (~ 650 nm).



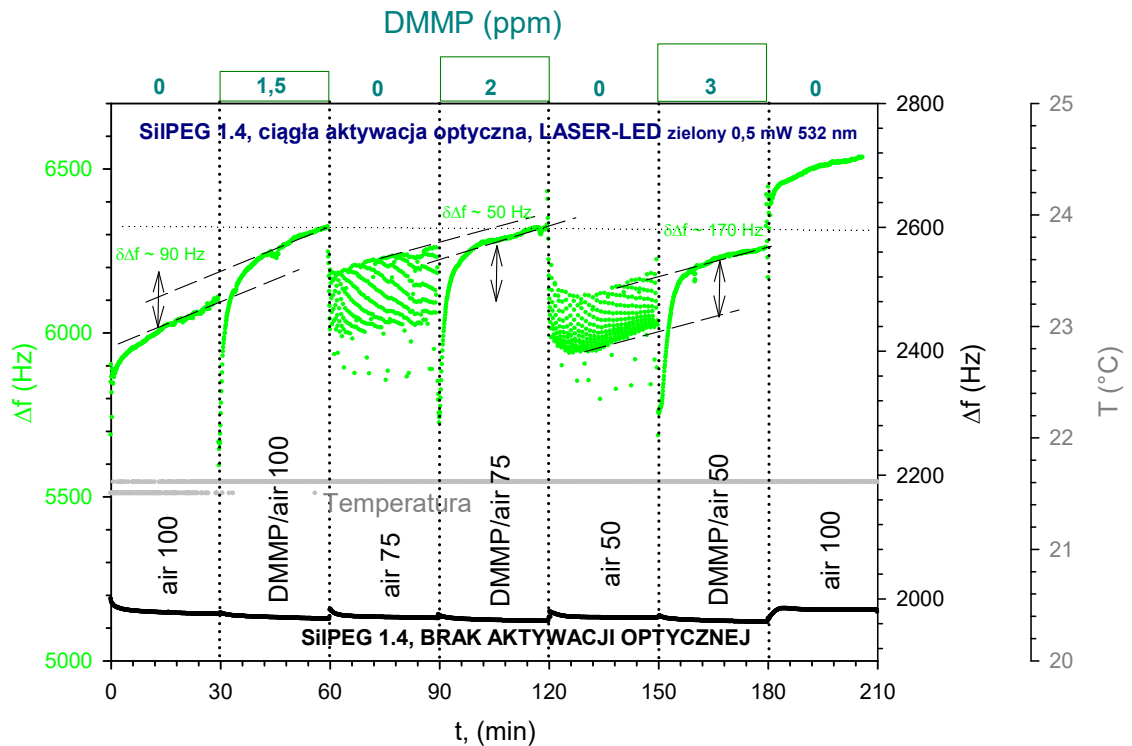
Dodatek A 45. Zwiększanie wrażliwości polimeru (RR)P3HT na obecność śladowych koncentracji DMMP w powietrzu w wyniku aktywacji optycznej światłem diody laserowej LED 5 mW (~ 532 nm).



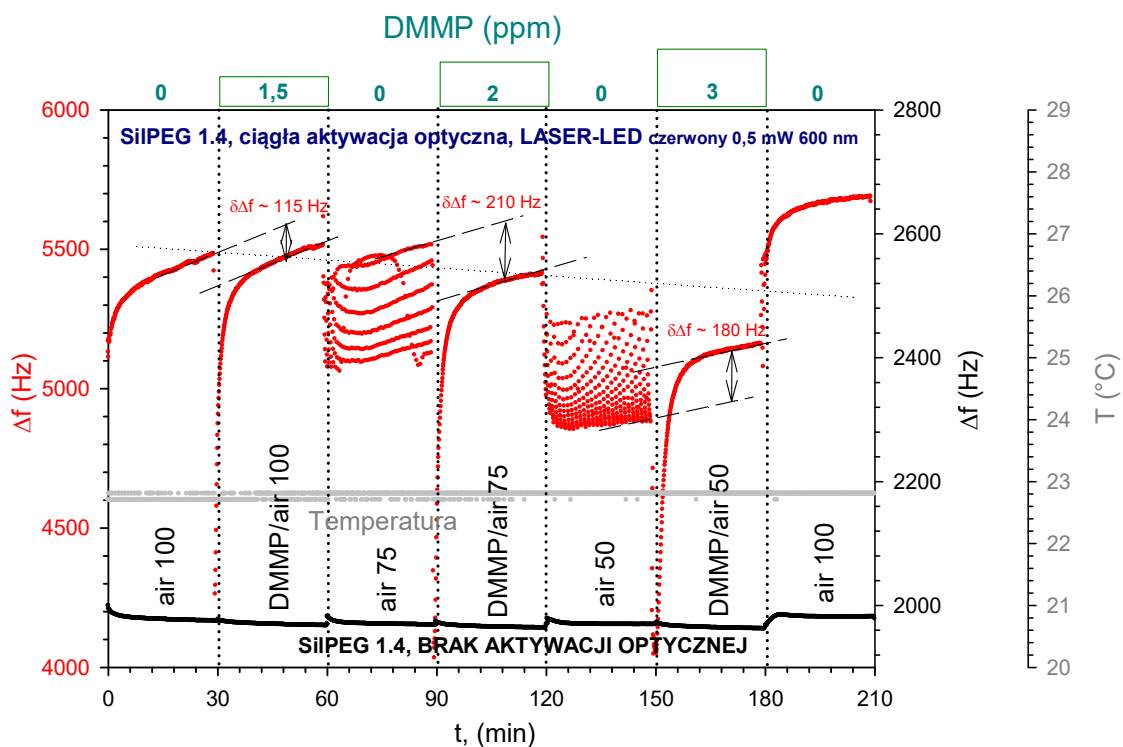
Dodatek A 46. Zwiększanie wrażliwości polimeru (RR)P3HT na obecność śladowych koncentracji DMMP w powietrzu w wyniku aktywacji optycznej światłem diody laserowej LED 5 mW (~ 405 nm).



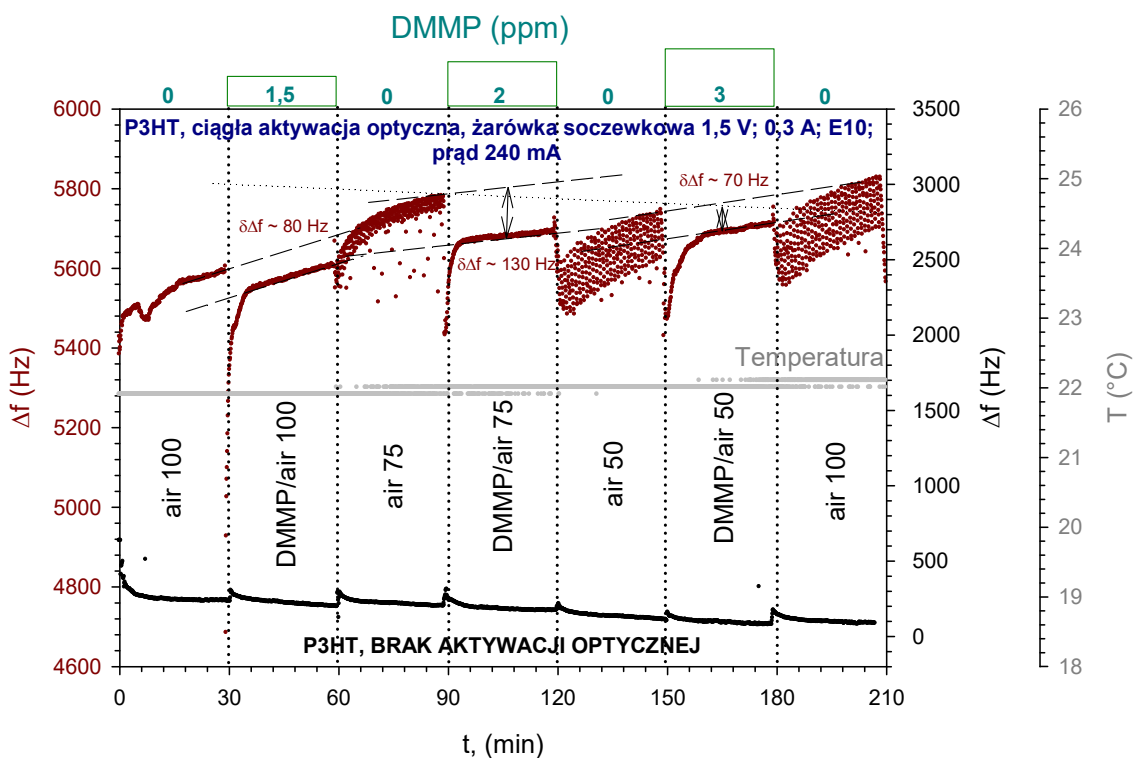
Dodatek A 47. Zwiększanie wrażliwości polimeru SiIPEG 1.4 na obecność śladowych koncentracji DMMP w powietrzu w wyniku aktywacji optycznej światłem diody laserowej LED 5 mW (~ 405 nm).



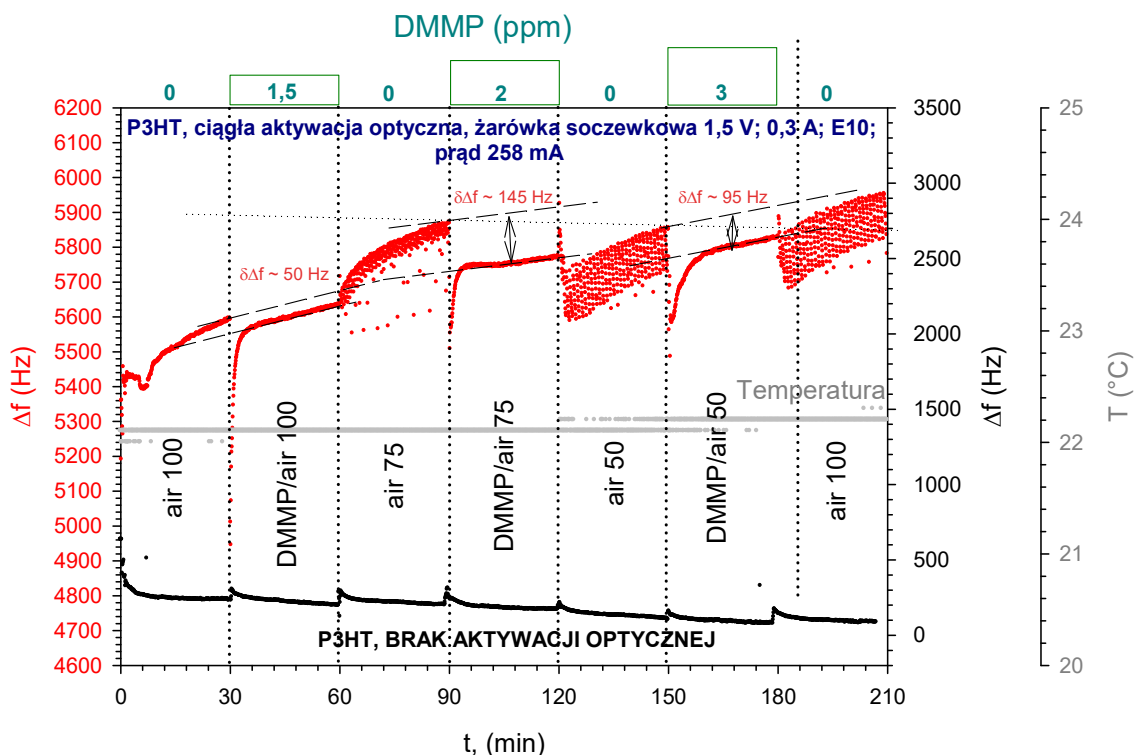
Dodatek A 48. Zwiększanie wrażliwości polimeru SiIPEG 1.4 na obecność śladowych koncentracji DMMP w powietrzu w wyniku aktywacji optycznej światłem diody laserowej LED 5 mW (~ 532 nm).



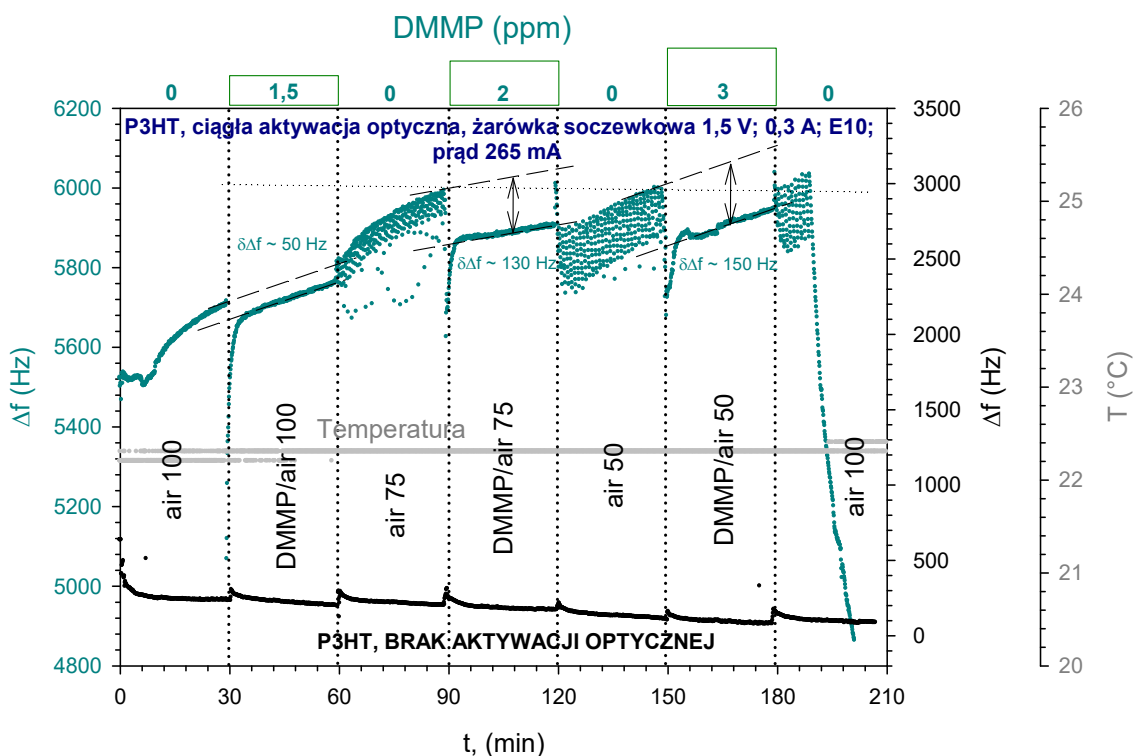
Dodatek A 49. Zwiększanie wrażliwości polimeru SiIPEG 1.4 na obecność śladowych koncentracji DMMP w powietrzu w wyniku aktywacji optycznej światłem diody laserowej LED 5 mW (~ 600 nm).



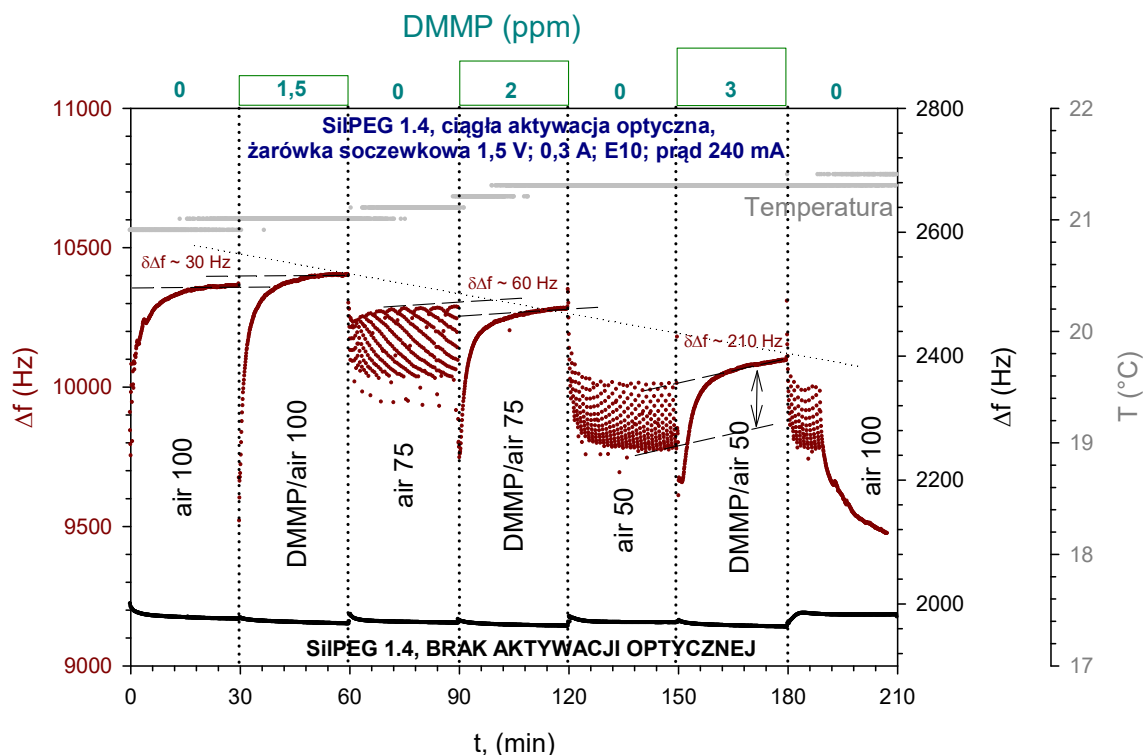
Dodatek A 50. Zwiększanie wrażliwości polimeru (RR)-P3HT na obecność śladowych koncentracji DMMP w powietrzu w wyniku aktywacji optycznej światłem żarówki soczewkowej E10; prąd 240 mA.



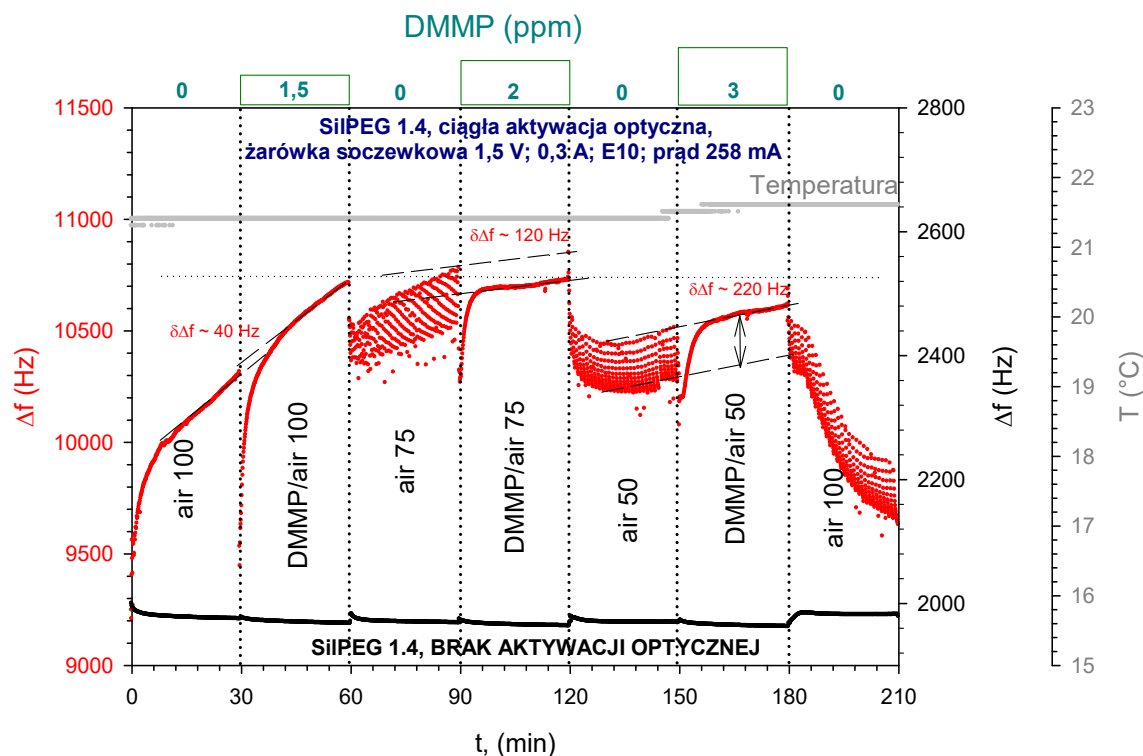
Dodatek A 51. Zwiększanie wrażliwości polimeru (RR)-P3HT na obecność śladowych koncentracji DMMP w powietrzu w wyniku aktywacji optycznej światłem żarówki soczewkowej E10; prąd 258 mA.



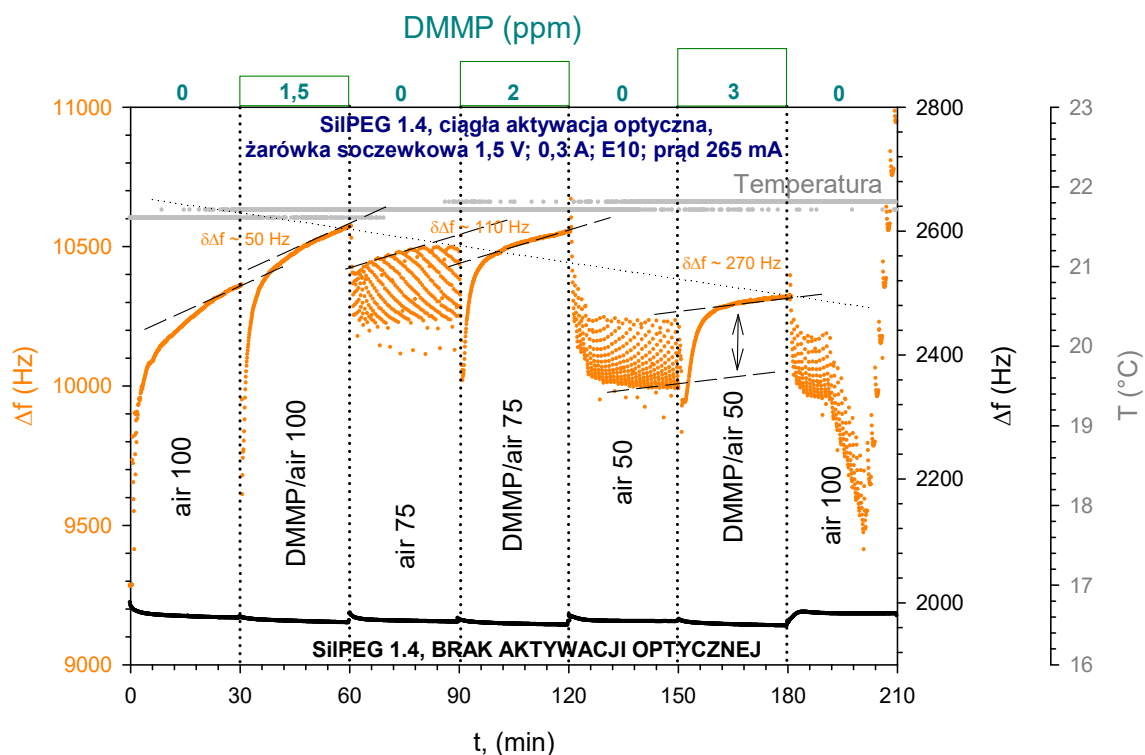
Dodatek A 52. Zwiększanie wrażliwości polimeru (RR)-P3HT na obecność śladowych koncentracji DMMP w powietrzu w wyniku aktywacji optycznej światłem żarówki soczewkowej E10; prąd 265 mA.



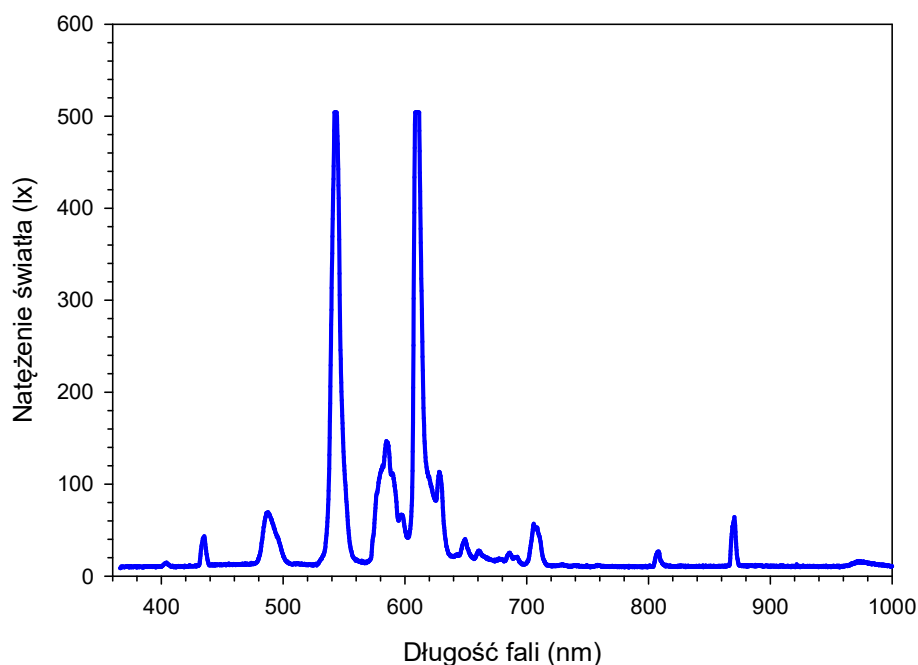
Dodatek A 53. Zwiększanie wrażliwości polimeru SilPEG 1.4 na obecność śladowych koncentracji DMMP w powietrzu w wyniku aktywacji optycznej światłem żarówki soczewkowej E10; prąd 240 mA.



Dodatek A 54. Zwiększanie wrażliwości polimeru SilPEG 1.4 na obecność śladowych koncentracji DMMP w powietrzu w wyniku aktywacji optycznej światłem żarówki soczewkowej E10; prąd 258 mA.



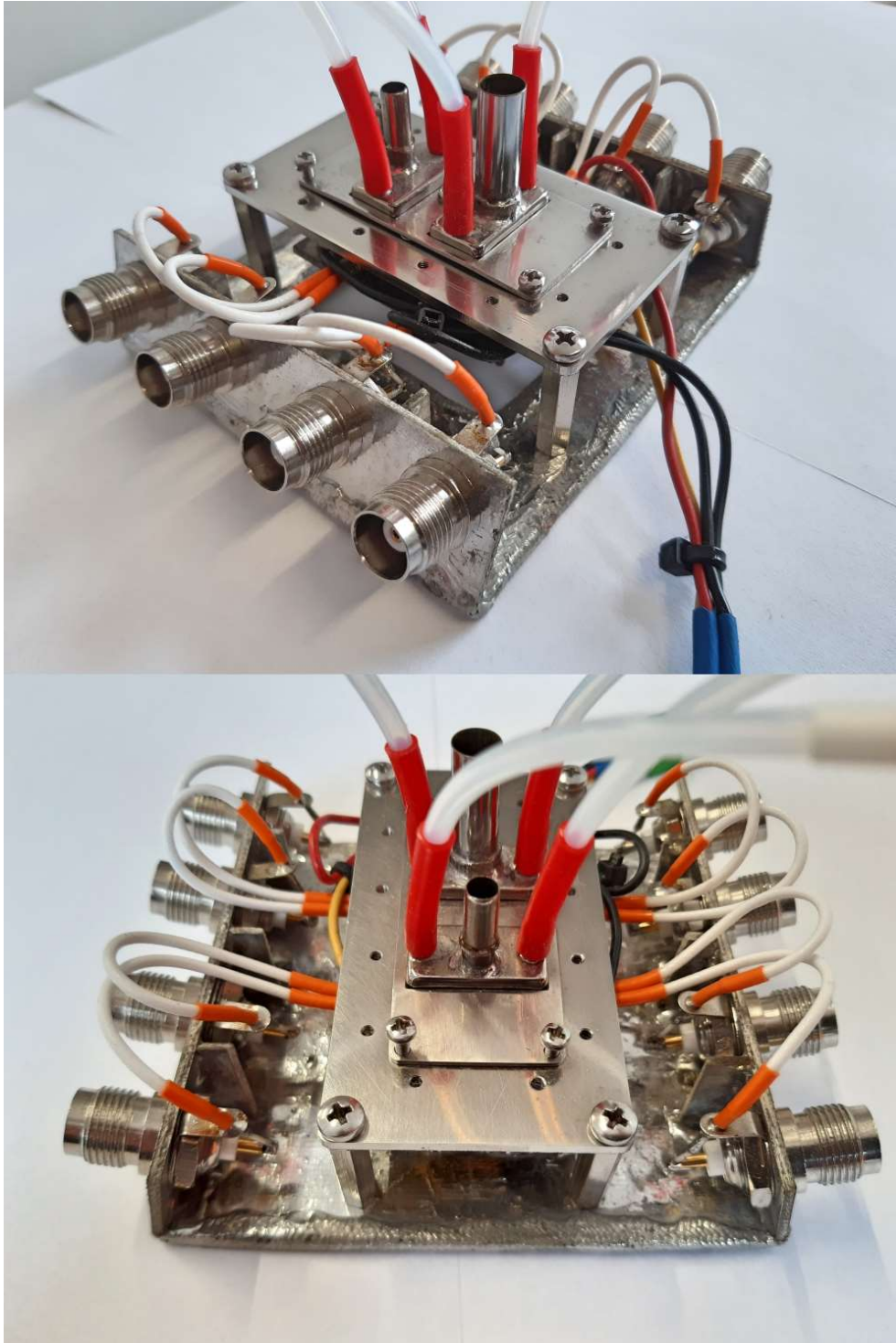
Dodatek A 55. Zwiększanie wrażliwości polimeru SilPEG 1.4 na obecność śladowych koncentracji DMMP w powietrzu w wyniku aktywacji optycznej światłem żarówki soczewkowej E10; prąd 265 mA.



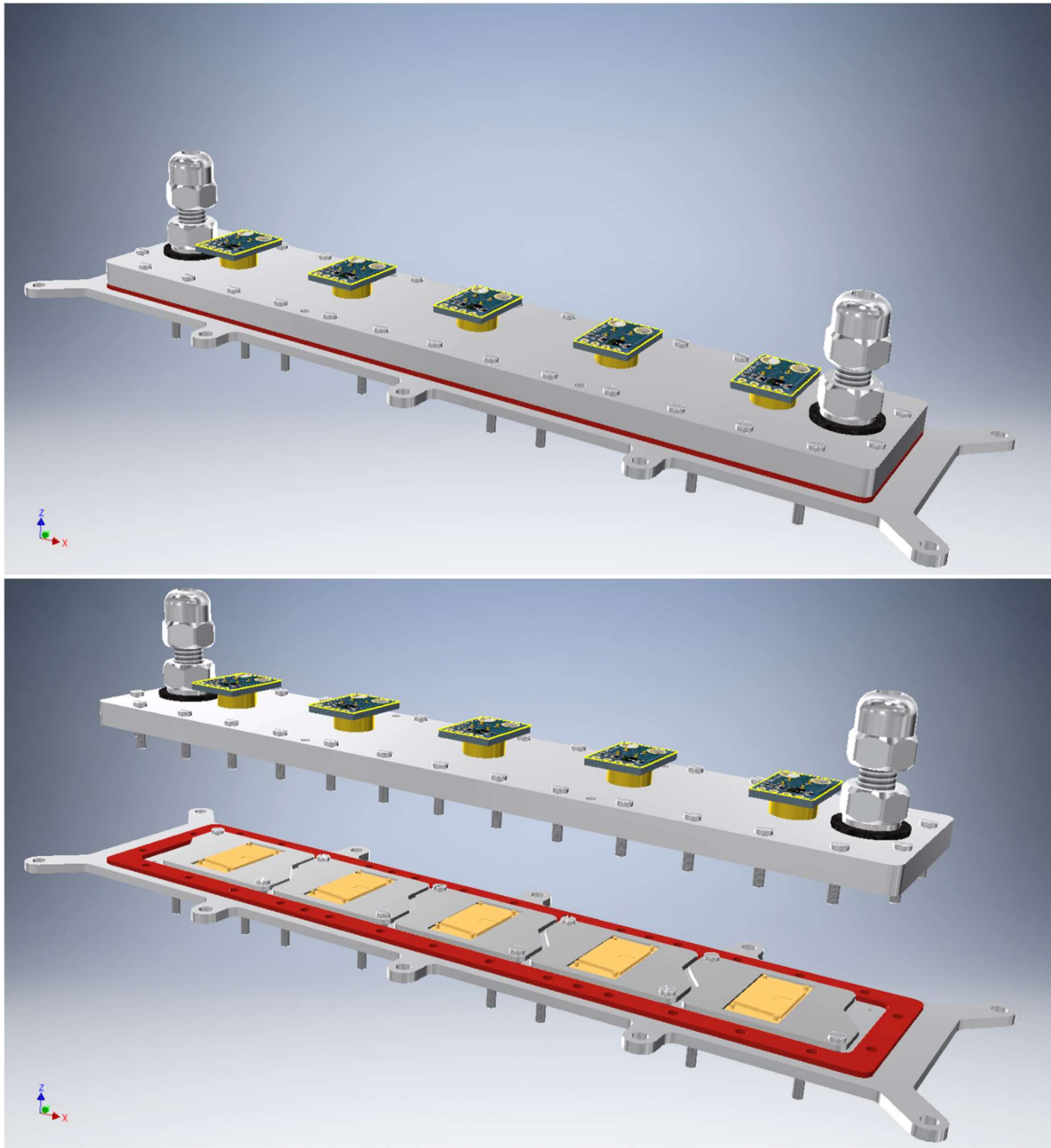
Dodatek A 56. Charakterystyka widmowa światła świetlówki T8 36W.

11.1. Dodatek B

Inne przykładowe rozwiązania komór pomiarowych opracowanych przez autora w czasie prowadzenia badań.



Dodatek B 1. Rdzeń pomiarowy zawierający dwa moduły SAW 205 MHz wykorzystywany do badań nad wykrywaniem śladowych ilości (ppb) DMMP w powietrzu.



Dodatek B 2. Rdzeń pomiarowy zawierający 5 modułów SAW 205 MHz umożliwiający przeprowadzanie eksperymentów nad wykrywaniem śladowych ilości DMMP w powietrzu np.: dla 5 grubości warstw sensorowych.