



**POLITECHNIKA
GDAŃSKA**

WYDZIAŁ CHEMICZNY



Imię i nazwisko autora rozprawy: mgr inż. Kacper Jurak
Dyscyplina naukowa: Technologia Chemiczna

ROZPRAWA DOKTORSKA

Tytuł rozprawy w języku polskim: Charakterystyka impedancyjna tlenku cyny

Tytuł rozprawy w języku angielskim: Impedance characteristic of tin oxide

Promotor	Drugi promotor
<i>podpis</i>	<i>podpis</i>
Prof. dr hab. inż. Kazimierz Darowicki	-- nie dotyczy --
Promotor pomocniczy	Kopromotor
<i>podpis</i>	<i>podpis</i>
-- nie dotyczy --	-- nie dotyczy --

Gdańsk, rok 2015

Składam serdeczne podziękowania

*Prof. dr. hab. inż. Kazimierzowi Darowickiemu
za opiekę naukową, życzliwość i wyrozumiałość*

*Koleżankom i Kolegom z Katedry
za pomoc i życzliwość*

*Rodzinie oraz Przyjaciołom
za wszystko*

STRESZCZENIE

Ostatnimi laty obserwuje się wzmożone zainteresowanie tlenkiem cyny(IV). Ten niedrogi i łatwo dostępny związek znajduje bardzo szerokie zastosowanie. Najważniejsze z nich to transparentne powłoki przewodzące (TCO) i sensory gazowe. Transparentne powłoki przewodzące stosowane są w wielu dziedzinach nowoczesnej elektroniki takich jak ogniwa słoneczne, wyświetlacze dotykowe, organiczne diody *OLED*, przezroczyste tranzystory i wielu innych. Jest to także materiał na niedrogie i sprawne czujniki do wykrywania wielu różnych gazowych związków chemicznych. Czujniki takie zwane czujnikami rezystancyjnymi są powszechnie używane od lat 60-tych XX-wieku. Tlenek cyny(IV) może być także wykorzystany w ochronie środowiska jako materiał na anody do elektrochemicznego utleniania zanieczyszczeń organicznych. Prowadzi się też badania nad zastosowaniem tlenku cyny jako materiał na anody w ogniwach litowo-jonowych.

Przedmiotem pracy było określenie wpływu zmian potencjału elektrodowego na transport nośników prądu i pojemność space-charge w tlenku cyny. Jest to istotne, ponieważ użyteczność tego związku wynika z jego właściwości półprzewodnikowych. Wykorzystano techniki elektrochemiczne, głównie Dynamiczną Elektrochemiczną Spektroskopię Impedancyjną (*DEIS*). Powyższa metoda została wsparta badaniami elipsometrycznymi. Dzięki temu udało się obserwować zmiany właściwości optycznych warstwy w funkcji zmieniającego się potencjału i skorelować je z charakterystyką stała jak i zmiennoprądową. Uzupełnieniem badań były pomiary warstewek przy użyciu spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania X (*XPS*).

„Charakterystyka impedancyjna tlenku cyny”

SPIS TREŚCI

1.	PÓŁPRZEWODNIKI	9
1.1.	POZIOMY I PASMA ENERGETYCZNE	9
1.2.	PRZEWODNICTWO W PÓŁPRZEWODNIKACH	13
2.	TLENEK CYNY	19
2.1.	STRUKTURA I WŁAŚCIWOŚCI TLENKU CYNY	19
2.2.	PRZEWODNICTWO TLENKU CYNY	22
2.3.	ZASTOSOWANIE TLENKU CYNY	28
2.3.1.	DETEKTORY GAZOWE	28
2.3.2.	TRANSPARENTNE TLENKI PRZEWODZĄCE	31
2.3.3.	KATALIZATORY UTLENIANIA	34
3.	ELEKTROCHEMIA PÓŁPRZEWODNIKÓW	37
3.1.	OBSZAR ŁADUNKU PRZESTRZENNEGO	38
3.2.	PODWÓJNA WARSTWA ELEKTRYCZNA	43
3.3.	POJEMNOŚĆ ZŁĄCZA PÓŁPRZEWODNIK/ELEKTROLIT	46
3.4.	STANY POWIERZCHNIOWE	48
3.5.	WPŁYW ZEWNĘTRZNEGO POTENCJAŁU	51
3.6.	ELEKTROCHEMICZNE BADANIA TLENKU CYNY	53
4.	TECHNIKI EKSPERYMENTALNE	57
4.1.	DYNAMICZNA ELEKTROCHEMICZNA SPEKTROSKOPIA IMPEDANCYJNA	57
4.1.1.	SYGNAŁ POBUDZENIA	59
4.1.2.	SYGNAŁ ODPOWIEDZI	63
4.2.	ELIPSOMETRIA	67
5.	WYNIKI BADAŃ	75
5.1.	POMIARY STAŁOPRĄDOWE	76
5.2.	POMIARY IMPEDANCYJNE	85
5.2.1.	ELEKTRYCZNY OBWÓD ZASTĘPCZY	88

„Charakterystyka impedancyjna tlenku cyny”

5.2.2.	ANALIZA MOTTA-SCHOTTKY’EGO	96
5.2.3.	ZAKRES I	98
5.2.4.	ZAKRES II	100
5.2.5.	ZAKRES III	103
5.2.6.	OMÓWIENIE ANALIZY	105
5.3.	POMIARY IMPEDANCYJNE Z POSZERZONYM ZAKRESEM CZĘSTOTLIWOŚCIOWYM	115
5.4.	POMIARY ELIPSOMETRYCZNE	118
5.5.	BADANIA SPEKTROSKOPOWE	124
6.	PODSUMOWANIE I WNIOSKI Z KOŃCOWE.....	131
7.	LITERATURA	137
8.	SPIS RYSUNKÓW.....	149

1. PÓŁPRZEWODNIKI

Praktycznie wszystkie użyteczne zastosowania tlenku cyny(IV) wynikają z jego półprzewodnikowej natury. Uznałem więc, że dobrze będzie omówić sam związek w kolejnym rozdziale, a pracę zacząć od bardzo podstawowego opisu teorii półprzewodników. Taka kolejność pozwoli w dalszej części swobodnie opisywać zastosowania tlenku cyny operując pojęciami z zakresu fizyki półprzewodników. W rozdziale trzecim opisane są zjawiska zachodzące po zetknięciu się powierzchni półprzewodnika z inną fazą m.in. powstawanie obszaru ładunku przestrzennego (space-charge). W tym samym rozdziale skupiono się też konkretnie na interakcji tlenku cyny z elektrolitem.

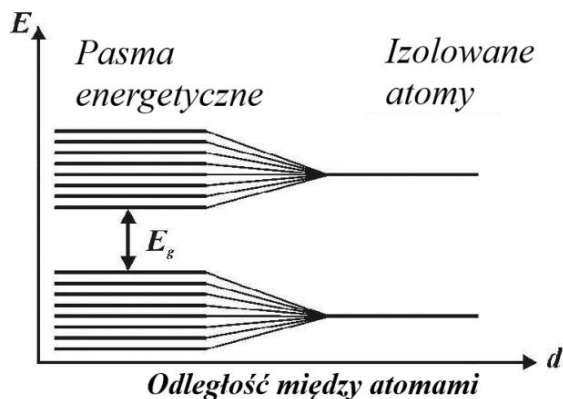
Przewodnictwo elektryczne, jak też inne właściwości ciał stałych wyjaśnia się na podstawie teorii pasmowej, opartej o mechanikę kwantową (1).

1.1. POZIOMY I PASMA ENERGETYCZNE

Makroskopowe ciało stałe jest układem wielu atomów położonych relatywnie blisko siebie. W przypadku opisywanego w pracy tlenku cyny, który ma budowę krystaliczną atomy są rozłożone w określonej, trójwymiarowej strukturze, tworząc siatkę krystaliczną metalu. Orbitale tych wielu poszczególnych atomów nakładają się na siebie tworząc układy rozciągające się na wiele atomów. W takim układzie obowiązuje zakaz Pauliego, czyli każdy elektron wchodzący w skład takiego układu musi zajmować inny stan kwantowy. To wymusza rozszczepienie poziomów energetycznych izolowanego atomu na N poziomów, gdzie N jest ilością atomów w układzie. Poziomy te tworzą pasma energetyczne. Energię elektronów w ciałach stałych wyraża się w elek-

tronowoltach, a odniesieniem jest energia elektronu w spoczynku w próżni ($E_V = 0 \text{ eV}$). Pasma energetyczne mają zazwyczaj szerokość około kilku elektronowoltów. Liczba poziomów w takim paśmie sięga wartości 10^{24} , widać więc jak blisko siebie leżą poszczególne poziomy. Generalnie pasma o niższej energii są węższe od tych o wyższej, ponieważ elektrony powłok wewnętrznych oddziałują na siebie słabiej.

Są takie zakresy energii których nie może mieć żaden elektron. Nazywa się je przerwami energetycznymi. Przerwy oddzielają poszczególne pasma od siebie. Z punktu widzenia dalszych rozważań, w półprzewodnikach jak i izolatorach najistotniejsza jest przerwa pomiędzy ostatnim zapełnionym pasmem, a kolejnym pustym, na którym mogą się znaleźć elektrony jeśli podwyższy się odpowiednio ich energię. Przerwa ta nazywa się przerwą wzbronioną (*BG – Band Gap*).



Rys. 1. Powstawanie pasm energetycznych wraz ze zbliżaniem się do siebie atomów.

Ostatnie zapełnione elektronami pasmo nazywa się pasmem walencyjnym (*VB – Valence Band*), a pierwsze puste pa-

smem przewodnictwa (*CB – Conduction Band*). Istnieją jeszcze pojęcia opisujące energię elektronu położonego w najwyższym punkcie pasma walencyjnego, tj. wierzchołek pasma walencyjnego (*VBM – Valence Band Maximum*) i energię elektronu położonego w najniższym punkcie pasma przewodnictwa czyli dno pasma przewodnictwa (*CBM – Conduction Band Maximum*). Różnica energii pomiędzy tymi dwoma punktami to przerwa wzbroniona.

Cechą charakterystyczną metali jest posiadanie tylko częściowo zapełnionych pasm walencyjnych i położenie najwyżej obsadzonego poziomu mniej więcej w połowie tego pasma. Dzięki temu elektrony zyskujące nawet minimalnie wyższe energie (np. na skutek działania temperatury wyższej niż $0K$) mogą zajmować nieobsadzone wyższe poziomy dając efekt przewodnictwa elektrycznego. Najwyżej obsadzony poziom w temperaturze $0K$ nazywa się poziomem Fermiego.

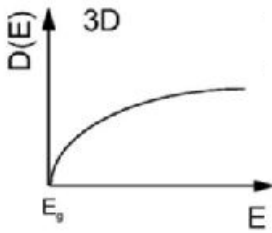
Ważnym pojęciem jest gęstość stanów. Jest to liczba poziomów energetycznych które jest w stanie obsadzić elektron o określonej energii. Jednostką gęstości stanów $N(E)$ jest liczba stanów na metr sześcienny na elektronowolt ($m^{-3} \cdot eV^{-1}$).

Wzór na gęstość stanów to:

$$N(E) = \frac{8\sqrt{2}\pi m^{3/2}}{h^3} \cdot E^{1/2} \quad (1)$$

gdzie: m - masa elektronu, E - energia dla której oblicza się gęstość stanów.

Wykres dla tej funkcji przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Wykres funkcji opisującej gęstość stanów dla danej energii E .

Zdolność metali do przewodzenia prądu elektrycznego zależy od prawdopodobieństwa, że nieobsadzone poziomy o danej energii zostaną obsadzone. Zgodnie ze statystyką Fermiego-Diraca można wyprowadzić wyrażenie na to prawdopodobieństwo:

$$P(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/kT} + 1} \quad (2)$$

gdzie: E_F - energia Fermiego,

Widać więc, że dla temperatury $0K$ stany z energią niższą od energii Fermiego są obsadzone z prawdopodobieństwem równym 1, a te z energią wyższą z prawdopodobieństwem równym 0. Można też dostrzec, że dla dowolnej temperatury, gdy energia elektronu równa się energii Fermiego to prawdopodobieństwo wynosi 0,5. Dla danego materiału energię Fermiego często definiuje się jako energię stanu kwantowego który jest obsadzony przez elektron z prawdopodobieństwem równym 0,5.

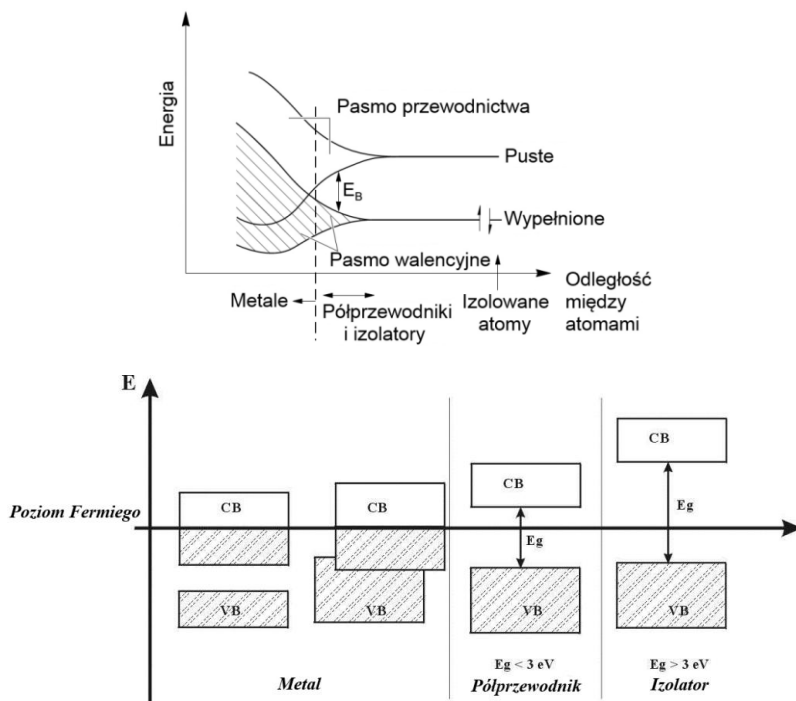
1.2. PRZEWODNICTWO W PÓŁPRZEWODNIKACH

Jak wspomniano, w metalach pasmo walencyjne jest częściowo puste, przez co elektrony z niższych poziomów tego pasma mogą stosunkowo łatwo obsadzić poziomy wyższe, dając efekt przewodzenia. Można to sobie wyobrazić jako nakładanie się na siebie pasma walencyjnego i pasma przewodnictwa. W przypadku izolatorów i półprzewodników sytuacja jest inna.

W ich przypadku pasma walencyjne są całkowicie zajęte i aby uzyskać efekt przewodzenia prądu należy obsadzić puste stany w paśmie przewodnictwa.

Przejście elektronu z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa wymaga przeskoczenia przerwy wzbronionej. W niektórych przypadkach wartość tej przerwy jest tak wysoka (np. $5,5 \text{ eV}$ dla diamentu), że prawdopodobieństwo przejścia elektronu między pasmami jest znikome (w temperaturze 300K wynosi około $3 \cdot 10^{-93}$). Właśnie dlatego substancje o dużej wartości przerwy wzbronionej nie przewodzą prądu elektrycznego, są izolatorami. Umownie przyjmuje się, że izolatory mają przerwę wzbronioną wyższą niż 3 eV (2).

Gdy wartość tej przerwy nie jest zbyt duża, istnieje spore prawdopodobieństwo opuszczenia przez elektron pasma walencyjnego przy pobudzeniu go relatywnie niewielką energią. Elektron udający się do pasma przewodnictwa, aby tam stać się elektronem swobodnym pozostawia po sobie w paśmie walencyjnym puste miejsce - dziurę, która także jest uznawana za nośnik ładunku. Takie zjawiska zachodzą w półprzewodnikach.



Rys. 3. Pasma energetyczne w metalach, półprzewodnikach i izolatorach.

Ruch elektronu można spowodować na kilka sposobów. Są nimi: pobudzenie termalne, fotoekscytacja i domieszkowanie. Jeśli przerwa wzbroniona jest relatywnie mała, to pobudzenie cieplne może spowodować przedsięwzięcie elektronu z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa. W temperaturze pokojowej średnia energia termalna elektronu jest dosyć niska ($kT/e = 0,026 \text{ eV}$), dlatego też ten mechanizm jest istotny tylko dla substancji o niskiej wartości przerwy wzbronionej ($E_{BG} < 0,5 \text{ eV}$). Znaczne podniesienie temperatury także nie wpływa mocno na energię elektronu – dla temperatury 1000K $kT/e = 0,086 \text{ eV}$. Drgania termiczne powodują ruch tylko znikomej ilości elektronów położonych blisko poziomu Fermiego.

Przeskoczenie elektronu do pasma przewodnictwa może być wywołane przez absorpcję kwantu światła (fotonu). Warunkiem koniecznym zaistnienia takiego przeniesienia jest posiadanie przez foton energii większej od przerwy energetycznej ($h\nu > E_{BA}$). Zjawisko to ma szczególne znaczenie w przypadku konwersji światła słonecznego w energię elektryczną. Z ciekawostek można dodać, iż największa sprawność przetwarzania energii słonecznej w prąd elektryczny uzyskuje się przy półprzewodnikach z przerwą energetyczną $E_{BA} = 1,5 \pm 0,5 \text{ eV}$ co odpowiada długości fali $600 \text{ nm} < \lambda_{BG} < 1100 \text{ nm}$ (2).

Sytuacje takie jak opisane w powyższych akapitach, czyli utworzenie się pary elektron-dziura odpowiednio w paśmie przewodnictwa i walencyjnym zachodzi w tzw. półprzewodnikach samoistnych. Większe znaczenie praktyczne mają półprzewodniki domieszkowane.

Domieszkowanie polega na umyślnym wprowadzeniu w strukturę krystaliczną półprzewodnika innych, odpowiednio dobranych atomów. Dzięki temu zabiegowi w obszarze przerwy wzbronionej tworzą się nowe zapełnione poziomy energetyczne zdolne do oddania lub przyjęcia elektronu.

Pierwszy przypadek występuje gdy do sieci wprowadzi się atom zdolny oddać elektron, nazywany donorem. Powstały w ten sposób nowy poziom energetyczny znajduje się blisko dna pasma przewodnictwa. Nazywany jest poziomem donorowym. Przejście elektronów z niego do pasma przewodnictwa jest o wiele łatwiejsze niż przeskok przez nie przerwy wzbronionej na drodze z pasma walencyjnego. Klasycznym przypadkiem jest domieszkowanie struktury krzemu (zawierającego cztery elektrony walencyjne) atomami fosforu (pięć elektronów walencyjnych).

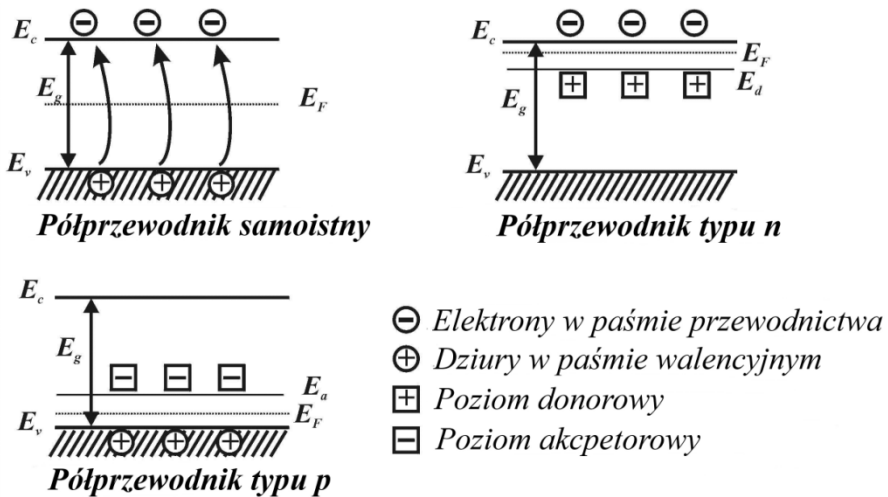
W drugim przypadku domieszkuje się atomami z mniejszą ilością elektronów walencyjnych (np. krzem, glin – trzy elektrony walencyjne). Określa się je mianem akceptorów. Wtedy blisko wierzchołka pasma walencyjnego tworzy się w obrębie przerwy wzbronionej nowy poziom, nazywany akceptorowym. Elektrony z pasma walencyjnego nie muszą pokonywać przerwy wzbronionej aby opuścić to pasmo. Dzięki temu w obrębie pasma walencyjnego tworzą się puste miejsca – dziury i to one odpowiadają za przewodnictwo elektryczne.

W przypadku półprzewodników domieszkowanych donorami mówi się o przewodnictwie elektronowym. To głównie one, obsadzając stany w paśmie przewodnictwa są odpowiedzialne za przewodzenie prądu. Elektrony są w nich nośnikami większościowymi. Tak domieszkowane półprzewodniki nazywają się półprzewodnikami typu *n*.

W przypadku półprzewodników domieszkowanych akceptorami mówi się o przewodnictwie dziurowym. To tzw. dziury pozostałe po elektronach, które przeszły z pasma walencyjnego na poziom akceptorowy pozwalają na mobilność pozostałych tam elektronów. Dziury są tworem myślowym posiadającym dodatni ładunek elektryczny i są w tym przypadku nośnikami większościowymi. Tak domieszkowane półprzewodniki nazywają się półprzewodnikami typu *p*.

W obydwu przypadkach, praktycznie w temperaturze pokojowej elektrony łatwo poruszają się pomiędzy nowymi poziomami energetycznymi powstałymi z domieszek, a odpowiednimi pasmami. Domieszkowanie więc jest łatwym sposobem na zwiększenie przewodnictwa półprzewodnika.

Warto też wspomnieć, że wiele substancji mimo posiadania przerwy wzbronionej o dość wysokiej wartości zaskakująco dobrze przewodzi prąd i bliżej im do półprzewodników niż izolatorów. Wynika to z tego, że defekty w sieci krystalicznej tworzą poziomy donorowe lub akceptorowe, a jak wiadomo większość kryształów zawiera w sobie ogromną liczbę defektów. Omawiany w pracy tlenek cyny(IV) jest doskonałym przykładem takiego związku.



Rys. 4. Nośniki ładunku w półprzewodnikach.

Na koniec należy dodać, że o ile w przypadku metali poziom Fermiego leży w okolicy środka pasma walencyjnego, tak dla półprzewodników poziom Fermiego znajduje się w zakresie przerwy wzbronionej. Dla półprzewodników samoistnych mniej więcej w połowie przerwy wzbronionej. W przypadku półprzewodników typu n poziom Fermiego przesunął się w okolicę dna pasma przewodnictwa, ponieważ tam zwiększa się prawdopodobieństwo zapewnienia pustych stanów elektronowych. Analogicznie dla półprzewodników typu p poziom Fermiego przesunął się

w dół, w okolice wierzchołka pasma walencyjnego. W przypadku izolatorów poziom Fermiego leży blisko wierzchołka pasma walencyjnego, stąd małe jest prawdopodobieństwo przeniesienia się elektronu do pasma przewodnictwa.

2. TLENEK CYNY

Przedmiotem zainteresowania w tej pracy jest tlenek cyny(IV). Łączy on w sobie niską rezystancję elektryczną z wysoką transparentnością dla światła. Na jego rezystancję wpływają zaadsorbowane na jego powierzchni cząsteczki. Powyższe cechy wpływają na to, że ma on duży potencjał technologiczny.

W przyrodzie tlenek cyny(IV) występuje jako minerał kasyteryt (3). Przeważnie jest on zanieczyszczony żelazem, przez co jego odcień może przyjmować barwy czarną, brązową lub żółtą. Samą cynę znano od czasów starożytnych i nie jest wiadome kto pierwszy ją odkrył. Około 3500 lat przed naszą erą w różnych częściach świata zaczęła się epoka brązu. W tym czasie zauważono, że dodatek cyny do brązu polepsza wiele jego właściwości. W starożytnej Grecji do wytwarzania cyny służył kasyteryt. Grecy sprowadzali go z zachodniej Europy, z wysp które nazywali Kassiteros. Nazwa ta oznaczała „cynowe wyspy”. Chodziło prawdopodobnie o wyspy u wybrzeży Kornwalii i północnowschodniej części Półwyspu Iberyjskiego (4). Obecnie prawie połowa wydobycia tego minerału odbywa się w południowo-wschodniej Azji. Badaniami utleniania cyny zajmował się w 1673 roku Robert Boyle. Sto lat później jego badania powtarzał jeden z ojców współczesnej nauki, stracony na gilotynie podczas rewolucji francuskiej Antoine Laurent de Lavoisier (5). On też ustalił, że cyna jest jednym z pierwiastków chemicznych.

2.1. STRUKTURA I WŁAŚCIWOŚCI TLENKU CYNY

Istnieją dwa główne tlenki cyny – tlenek cyny(II) i tlenek cyny(IV). Obydwa są substancjami o charakterze półprzewodnikowym. SnO_2 jest o wiele lepiej zbadany niż SnO . Po części wyni-

ka to z tego, że ciężko otrzymać kryształy tlenku cyny(II) nadające się do badań. Przykładowo, nie jest znana dokładna wartość pasma wzbronionego w SnO . Wiadomo tylko, że jest niższa niż w SnO_2 , ($3,6 eV$) (6) i zawiera się w przedziale $2,5 - 3 eV$ (7). SnO przyjmuje strukturę litargitu, analogiczną do PbO . Jego grupa przestrzenna to $P4/mnm$, a stałe sieciowe mają wartości: $a, b = 3,803 \text{ \AA}$, $c = 4,838 \text{ \AA}$.

Ostatnimi latami trwają prace zmierzające do praktycznego wykorzystania tlenku cyny(II). Mimo, że jest niestabilny można w nim wytworzyć półprzewodnictwo typu p (8). Takie półprzewodniki o dużej wartości pasma wzbronionego są wymagane w nowoczesnej elektronice np. do produkcji cienkowarstwowych tranzystorów (9, 10). Można spotkać też prace opisujące możliwość wykonania złącza typu $p - SnO/n - SnO_2$ podobnie jak jest to możliwe dla układu SnS/SnS_2 (11, 12).

O wiele częściej wykorzystywanym i mającym dużo większe znaczenie techniczne jest jednak SnO_2 .

Tlenek cyny(IV) krystalizuje w często spotykanej strukturze rutyłu. Krystalizuje niej dużo innych popularnych tlenków takich jak TiO_2 , CrO_2 , MnO_2 , VO_2 , RuO_2 , GeO_2 , IrO_2 . Komórka elementarna w tej strukturze jest tetraedryczna. Grupa przestrzenna $P4_2/mnm$. Stałe sieciowe mają wartości: $a, b = 4,747 \text{ \AA}$, $c = 3,186 \text{ \AA}$. Pozycje atomów w komórce elementarnej typu RX_2 to:

$$R: (2a) 000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$$

$$X: (4f) \pm (uu0; u + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - u, \frac{1}{2})$$

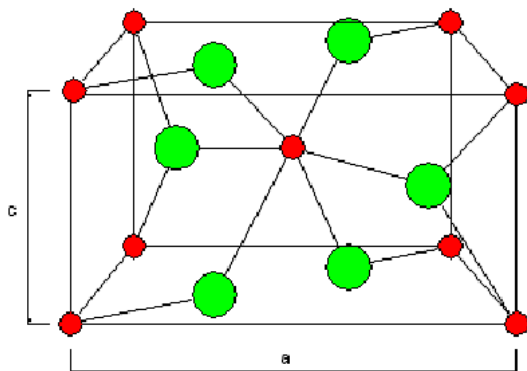
Parametr u wynosi dla SnO_2 około 0,307 (13). Pierwszy raz laboratoryjnie otrzymano kryształy tego związku na początku lat 60-tych XX wieku (14).

Jak już zostało wspomniane tlenek cyny(IV) ma charakter półprzewodnikowy. Wykazuje przewodnictwo typu n , czyli o charakterze elektronowym. Szerokość przerwy wzbronionej wynosi 3,6 eV, a jej zmienność temperaturowa $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$ w zakresie temperatur 300 K – 1300 K (15). W literaturze można też spotkać inne wartości przerwy wzbronionej w zakresie 3,02 do 3,9 eV (16, 17). Zależą one od struktury tlenku (krystaliczny, amorficzny) i sposobu otrzymania tlenku.

Jedną z najważniejszych cech tego tlenku oprócz przewodnictwa elektrycznego jest jego wysoka transparentność dla światła. Warstwy o grubości 0,1 – 1 μm wykazują do 97% transparentności w zakresie światła widzialnego (18). Optyczna przerwa wzbroniona dla warstewek tlenku cyny powstałych na metalicznej cynie wynosi 2,2 eV. Taka niska wartość wynika tego, że odpowiedzi w badaniach fotoelektrochemicznych nie daje tlenek cyny krystaliczny czy amorficzny, tylko układ złożony z tlenków i wodorotlenków cyny $Sn_{(2-x)}OH_{2x}$. (19).

Tlenek cyny jest nierozpuszczalny w wodzie, oraz odporny na działanie kwasów i słabych zasad. Ulega jedynie gorącym, stężonym alkaliom. Wykazuje się wysoką stabilnością chemiczną jak i wytrzymałością mechaniczną. Wykonane z niego cienkie warstwy wykazują wysoką stabilność do temperatury 800°C w powietrzu i atmosferach obojętnych (20). Nie wykazano szkodliwego działania na zdrowie ludzkie (21). Roczna produkcja tego związku wynosi około 10 tysięcy ton (22). Przyporządkowano mu numer CAS 18282 – 10 – 5.

Inne właściwości tlenku cyny to: gęstość $6,85 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ w temperaturze 300K , temperatura topnienia 1630°C , twardość 6,5 w skali Mohsa, stała dielektryczna 9,6, współczynnik załamania światła 2,006, ciepło tworzenia $\Delta H = 1,9 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, Pojemność cieplna $C_p = 52,59 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Przenikalność elektryczna tlenku cyny ε wynosi 14 ± 2 (23).



Rys. 5. Komórka elementarna SnO_2 . Mniejsze okręgi reprezentują atomy cyny, większe okręgi atomy tlenu.

Poza wymienionymi SnO i SnO_2 , tlenek cyny w odpowiednich warunkach może występować w postaci innych faz. Możliwa jest gęstsza struktura ortorombowa (24). Sugeruje się że istnieją fazy pośrednie pomiędzy SnO a SnO_2 . Ich skład określa się sumarycznie jako Sn_3O_4 i Sn_2O_3 (25, 26).

2.2. PRZEWODNICTWO TLENKU CYNY

Wykazano, że SnO_2 o dokładnie stechiometrycznym składzie jest bardzo dobrym izolatorem (27). W stechiometrycznym tlenku mogą oczywiście występować defekty punktowe (28). Niektórzy badacze sugerują, że są to głównie defekty Schottky'ego

(29), inni, że Frenkla (30). Defekty stechiometryczne w przypadku tlenku cyny nie odgrywają jednak pierwszoplanowej roli w procesie przewodnictwa prądu elektrycznego (31).

Wywołanie i zwiększenie przewodnictwa tlenku cyny umożliwia domieszkowanie. Jest to standardowe postępowanie w przypadku półprzewodników. Jak zostało wyjaśnione w pierwszym rozdziale, domieszkowanie powoduje powstawanie nowych poziomów donorowych blisko dna pasma przewodnictwa (dla półprzewodników typu n). Najczęściej domieszkuje się tlenek cyny podstawiając jony cyny(IV) przez jony antymonu(V) lub jony tlenu(II) przez jony fluorkowe (32, 33). Innymi mniej popularnymi domieszkami są molibden, tantal i chlor (33–35). W zależności od ilości i rodzaju domieszek można uzyskać przewodnictwa tlenku cyny(IV) w zakresie od $\sim 10^{-6} S/cm$ (36) do $\sim 10^4 S/cm$ (37). Jest to znacząco więcej niż dla większości półprzewodników ($\sim 10^{-9} S/cm - \sim 10^3 S/cm$) (18). Nadmiarowe domieszkowanie może spowodować wytworzenie się nowego pasma domieszek, na skutek bliskiego oddziaływania ze sobą elektronów z domieszek. Takie pasmo nakłada się na pasmo przewodnictwa i powoduje przesunięcie w jego granicę poziomu Fermiego. Taki półprzewodnik nazywa się zdegenerowanym. Teoretycznie elektron z wierzchołka pasma walencyjnego, może zająć poziom powyżej poziomu Fermiego, który teraz leży w paśmie przewodnictwa. Można więc powiedzieć, że przy nadmiarowym domieszkowaniu zwiększa się szerokość pasma wzbronionego. Ten efekt nazywa się przesunięciem Burstein-Moss'a od nazwisk uczonych którzy odkryli go niezależnie w tym samym czasie (38, 39).

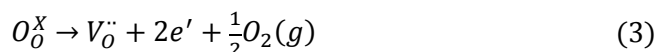
Duża dawka domieszek może też spowodować przewodnictwo typu p w SnO_2 . Te domieszki to żelazo, ind, gal lub glin

(40–45). W literaturze dotychczas nie odnotowano opisów domieszkowania tlenku cyny(II) (13).

Najciekawszą kwestią jest samoistne przewodnictwo niedomieszkowanego tlenku cyny(IV). Jest ono zaskakujące dobre. Przyczyny jego pochodzenia nie są do końca wyjaśnione do dnia dzisiejszego.

Ogólnie uznaje się, że w przypadku SnO_2 przewodnictwo prądu powstaje na skutek mocno niestechiometrycznego składu tego związku. Niestechiometryczność tlenku cyny(IV) jest zadziwiająca i nie obserwowana w innych tlenkach pierwiastków grup głównych (CaO , MgO , SiO_2). Bierze się z bardzo dużej ilości defektów w sieci krystalicznej, które to wprowadzają do struktury elektronicznej płytkie poziomy donorowe leżące blisko dna pasma przewodnictwa. Dzięki temu dostępna jest duża liczba elektronów dających przewodnictwo typu n .

Już dawno stwierdzono zależność przewodnictwa tlenku cyny od ciśnienia parcjalnego tlenu panującego podczas powstawania tlenku, dlatego klasycznie uważa się, że głównymi defektami odpowiadającymi za przewodnictwo są wakansje tlenowe. Dostarczają one elektrony zgodnie z poniższą formułą zapisaną w notacji Kröger-Vink'a (46):



Obecność wakansji tlenowych zostało potwierdzone w badaniach rentgenografii strukturalnej (47) i miareczkowania kulometrycznego (48). Zgodnie z tą ostatnią pracą niestechiometryczność w objętości SnO_{2-x} wynosi $x = 0,02 - 0,034$ w zakresie temperatur $700 - 990 K$, a koncentracja defektów $5 \times 10^{20} cm^{-3}$. Taka kon-

centracja nośników jest w zakresie wartości dla półmetali ($10^{17} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$). Wakansje występują w całej objętości tlenku (49). Eksperymentalnie ustalono, że wakansje tlenowe tworzą nowe poziomy donorowe blisko dna pasma przewodnictwa (około 30 meV i 150 meV pod tym pasmem) (50, 51). Aby zrównoważyć ubytek jonów ujemnych i zachować neutralność elektryczną układu, jony Sn^{4+} oddają elektrony przechodząc w Sn^{2+} . Obecność tych ostatnich została potwierdzona eksperymentalnie (52–55). Powyższa teoria przewodnictwa na skutek wakansji tlenowych jest powszechna w literaturze.

Do ustalania struktury pasmowej niestechiometrycznego tlenku cyny przeważnie służą symulacje komputerowe (56–60). Często cytowani w różnych pracach Kilić i Zunger (18) zasugerowali, że za większość przewodnictwa w tlenku cyny(IV) odpowiadają międzywęzłowe atomy cyny Sn_i . Według przeprowadzonych przez nich obliczeń numerycznych defekty tego typu w przeciwieństwie do wakansji tlenowych tworzą nowe poziomy donorowe w samym paśmie przewodnictwa, przez co elektrony dostępne są „od razu”. Międzywęzłowe atomy cyny mają bardzo niską energię tworzenia, dlatego występują w dużej ilości. Dodatkowo obecność Sn_i obniża energię tworzenia wakansji tlenowych. Za powyższą teorią ma także przemawiać fakt, iż generalnie wakansje tlenowe w izolatorach (dwutlenek krzemu, sole halogenkowe metali alkalicznych) czy innych półprzewodnikach (krzem, arsenek galu) tworzą w paśmie wzbronionym głębokie poziomy nie dające przewodnictwa, a tylko w tlenku cyny(IV) przyjmuje się, że są one płytkie. Powyższe rozważania mają wyjaśnić koegzystencję wysokiego przewodnictwa i transparentności optycznej SnO_2 .

W ostatnich latach teorie przewodnictwa tlenku cyny są ponownie weryfikowane.

Grupa Van de Walle'a uznała, że mimo iż ogólnie uznaje się wpływ zawartości tlenu podczas syntezy na przewodnictwo tego tlenku to nie istnieją dowody eksperymentalne wiążące bezpośrednio przewodnictwo z ilością wakansji tlenowych (61). Uznali że teorie zawarte w pracy Kílic'a i Zunger'a (18) opierają się na algorytmie dającym niedokładne wyniki dla półprzewodników o dużej przerwie wzbronionej. Według ich obliczeń powstawanie defektów takich jak międzywęzłowe atomy cyny jest bardzo niekorzystne energetycznie. Z kolei wakansje tlenowe tworzą poziomy energetyczne głęboko w przerwie wzbronionej. W związku z powyższym, wymienione defekty nie mogą dać efektu przewodnictwa. Opierając się na fakcie, że zamierzone domieszki takie jak antymon, czy fluor wprowadzają płytkie donorowe poziomy energetyczne blisko dna pasma przewodnictwa, zaproponowali że podobnie działa obecność wodoru. Obliczyli to też wcześniej Kílic i Zunger w innej pracy (62).

Wodór jest zanieczyszczeniem, które może wnikać do tworzącego się tlenku nawet podczas otrzymywania go z użyciem metod wymagających bardzo wysokiej próżni. Grupa ta obliczyła, że pierwiastek ten może występować w tlenku jako wodór międzywęzłowy H_i , lub jako wodór zajmujący wakansje tlenowe H_o . Ilość tej drugiej formy jest przez to zależna od ciśnienia parcjalnego tlenu, co zgadza się z wynikami eksperymentalnymi. Wodór ma tworzyć centra do którego łączą się koordynacyjnie atomy cyny (63).

Autorzy powyższej pracy przedstawili jeszcze inne badania sugerujące że za przewodnictwo niestechiometrycznego tlenku

cyny(IV) odpowiadają zanieczyszczenia pod postacią domieszek wodorowych (64–67). Teorie tą potwierdzili doświadczalnie (68). Wcześniej, przy okazji ustalania poziomów wakansji tlenowych w SnO_2 przebadano ten tlenek w obecności wodoru i ustalono, że tworzy on płytkie poziomy donorowe 50 meV poniżej dna pasma przewodnictwa (50). Więcej badań przeprowadzono dla ZnO , który jest podobnym do SnO_2 tlenkiem półprzewodzącym typu n i ustalono, że wodór wprowadza więcej płytkich poziomów donorowych (69–72).

Z kolei autorzy pracy (31) zweryfikowali pracę Kilić'a i Zunger'a (18), ale także pracę Van de Walle'a z tego samego roku opisaną w poprzednim akapicie (61). Podstawowym ich zarzutem było to, że poprzednicy skupiali się na energetyce defektów bez dokładnej analizy geometrii i struktury elektronowej. Z przeprowadzonych przez nich bardziej dokładnych obliczeń wynika, że międzywęzłowe atomy cyny mogą występować w pewnych ilościach, lecz nie mogą odpowiadać za przewodnictwo tlenku cyny, ponieważ ich energia tworzenia jest bardzo wysoka, co pokrywa się z pracą Van de Walle'a (61). Jednak z ich obliczeń wynika, że wakansje tlenowe V_O tworzą płytkie poziomy donorowe i to one odpowiadają za przewodnictwo. Są one kompensowane przez redukcję jonów cyny do Sn^{2+} , czyli w zapisie Kröger-Vink'a - Sn''_{Sn} . Pokrywa się to z klasyczną teorią.

Podsumowując, do dnia dzisiejszego nie została dokładnie ustalona przyczyna przewodnictwa elektrycznego niedomieszkowanego tlenku cyny(IV). Obecne rozważania sugerują, że odbywa się to dzięki wakansjom tlenowym, albo dzięki domieszkom pochodzącym z zanieczyszczeń, głównie wodorowi. Te defekty tworzą blisko dna pasma przewodnictwa nowe płytkie poziomy energetyczne. Obydwie te teorie są zgodne z doświadcze-

niami ukazującymi zmianę przewodnictwa w funkcji ciśnienia parcjalnego tlenu podczas wytwarzania tlenku. W literaturze dostępnych jest o wiele więcej obliczeń numerycznych niż pewnych danych doświadczalnych dla tlenku cyny. Pewną słabą stroną teorii wodorowej wydaje się fakt, że za większością opublikowanych prac teoretycznych i doświadczalnych w tym temacie odpowiada jeden zespół Van de Walle'a (73), chociaż opublikowane one zostały w renomowanych czasopismach recenzowanych, w tym dwie w „Nature”. Doświadczalne potwierdzenia dostępne są głównie dla tlenku cynku, który jest jednak strukturą elektryczną podobny do tlenku cyny (69–71).

2.3. ZASTOSOWANIE TLENKU CYNY

Tlenek cyny(IV) znajduje zastosowanie głównie na trzech polach. Są to detektory gazowe, transparentne tlenki przewodzące (TCO) i katalizatory utleniania. Ostatnimi latami trwają też prace nad zastosowaniem tlenku cyny w anodach ogniwo litowo-jonowych. Ogniwa te są obecnie podstawowym źródłem energii w przenośnych urządzeniach elektronicznych. Anody zawierające tlenek cyny charakteryzują się większą pojemnością oraz wydłużeniem cyklu pracy ogniwa (74–78).

2.3.1. DETEKTORY GAZOWE

Historia czujników chemicznych sięga początku XX-wieku. W 1909 roku wynaleziona została elektroda szklana służąca do selektywnego oznaczania jonów wodorowych (79). Odkrycie to jest zasługą polskiego chemika i fizyka, profesora chemii fizycznej i elektroniki Politechniki Lwowskiej Zygmunta Aleksandra Klemensiewicza oraz Fritza Habera, niemieckiego chemika, laureata Nagrody Nobla z 1918 roku. Jeśli chodzi o czujniki gazo-

we to rozwój ich wiąże się z próbami ograniczania sytuacji niebezpiecznych w górnictwie. Co ciekawe, pierwotnie do wykrywania zagrożeń używano żywe zwierzęta np. kanarki czy koty. Ich zachowanie wskazywało na zmianę stężenia metanu lub tlenu w powietrzu.

Pierwszym mechanicznym detektorem zagrożeń górniczych była Lampa Davy'ego skonstruowana przez Humphry Davy'ego w 1915 roku (80). De facto był to czujnik optyczny. Jej działanie polegało na obserwacji wysokości płomienia na podstawie czego można było określić stężenie procentowe palnych gazów w powietrzu bądź nagromadzenie dwutlenku węgla. Lamy Davy'ego były tak użyteczne, że stosowano je jeszcze do końca XX wieku. Przykładem jest instrukcja prowadzenia prac kanalizacyjnych wydana przez Ministra Gospodarki Przestrzennej i Budownictwa w Polsce w roku 1993 (81).

Obecnie stosowane systemy kontroli gazów opierają się na elektronicznych czujnikach gazowych, a ich pierwowzorem był czujnik termokatalityczny opracowany w 1923 roku. Jego działanie polegało na pomiarze temperatury platyny, która jest katalizatorem spalania palnych gazów takich jak tlenek węgla, czy wodór. Temperatura ta jest proporcjonalna do stężenia tych gazów w powietrzu. W przypadku metanu liniowość wskazań jest stała praktycznie w całej skali – od 0 do 100% dolnej granicy wybuchowości (DGW).

Początki nowoczesnych czujników sięgają lat 60-tych XX-wieku. Wtedy to powstały czujniki oparte najpierw o ZnO (82), a następnie o SnO_2 zbudowane przez japończyka Taguchi. Opatentował on swój wynalazek (83–85). Impulsem do tych prac był

wypadek polegający na eksplozji palnych gazów mający miejsce w jednym z zakładów petrochemicznych w Japonii w 1962 roku.

Mechanizm detekcji przy użyciu tlenków półprzewodnikowych opiera się na zjawisku zmiany rezystancji tych związków pod wpływem działania atmosfery pewnych gazów. Rezystancja zależy od składu jakościowego i ilościowego atmosfery.

Zjawisko zmiany rezystancji zaobserwowano już w latach 50-tych XX wieku (86) i jest ono związane z transportem elektronów między półprzewodnikiem a zaadsorbowaną substancją. W tamtych czasach zaczęły też powstawać teorie opisujące to zjawisko (87). Dokładny pomiar przewodnictwa półprzewodnika może być trudny, lecz w przypadku detekcji gazów nie ma to aż takiego znaczenia, ponieważ bardziej istotny jest pomiar jego zmiany.

Kocemba podał zestawienie tlenków półprzewodnikowych i wykrywanych przez nie gazów (49). Za pomocą SnO_2 możliwe jest wykrywanie takich gazów jak amoniak, siarkowodór, wodór, metan, etan, tlenek węgla(II), arsenowodór (88, 89). Ogromna większość tego typu urządzeń opiera się właśnie na tym związku. Często półprzewodnik jest dodatkowo domieszkowany aby zmieniać parametry pracy czujników. Można np. zwiększać selektywność. Domieszki mogą być metaliczne lub tlenkowe. Do pierwszej grupy można zaliczyć takie domieszki jak np.: *Pt*, *Pd*, *Ag*, *Au*, *Ru*. Do drugiej *CuO*, *FeO*, Nb_2O_5 , *NiO*, Bi_2O_3 , *RuO_2*, Mn_2O_3 (49).

Obecnie ten typ czujników nazywany też *TGS* (*Taguchi Gas Sensors*) jest najbardziej popularny i produkowany w milionach egzemplarzy przez japońską firmę Figaro od 1969 roku (90).

Gazowe czujniki rezystancyjne charakteryzują się dosyć prostą konstrukcją, co wpływa na ich niską cenę. Inną zaletą jest wysoka czułość. Do wad należy zaliczyć niską selektywność i stabilność działania.

Ich zastosowanie jest bardzo szerokie: w przemyśle chemicznym, spożywczym, motoryzacyjnym, w ochronie środowiska, w medycynie. Czujniki takie służą do oceny czystości powietrza w środowiskach zanieczyszczonych w których panuje zagrożenie wybuchem np. w kopalniach, instalacjach naftowych i gazowniczych, akumulatorowniach itp. Buduje się z nich także detektory pożaru. Zastosowanie znajdują także w gospodarstwach domowych do wykrywania gazów toksycznych lub łatwopalnych takich jak tlenek węgla, siarkowodór, metan, LPG.

2.3.2. TRANSPARENTNE TLENKI PRZEWODZĄCE

SnO_2 należy do ważnej rodziny tlenków które łączą ze sobą niską rezystancję elektryczną z wysoką optyczną transparentnością w zakresie światła widzialnego (91, 92). Nazywa się ją transparentnymi tlenkami przewodzącymi (*TCO – Transparent Conducting Oxides*). Kombinacja tych właściwości jest kluczowa w wielu nowoczesnych zastosowaniach.

Pierwszy raz doniesienie o przewodzącym, przezroczystym tlenku CdO pojawiło się w 1907 roku (93). Pierwsze wzmianki o takich właściwościach tlenku cyny datuje się na połowę XX wieku (94–96). Gwałtowny wzrost zainteresowania tego typu związkami nastąpił po roku 1995 (97).

Oprócz tlenku cyny największe znaczenie mają jeszcze ZnO i In_2O_3 , a także domieszkowany cyną tlenek indu zwany *ITO*

(*Indium-Tin Oxide*). Mniej popularne są Ga_2O_3 i CdO (97, 98). Najpowszechniej stosowany jest *ITO*, aczkolwiek ind jest drogi, dlatego tlenek cyny stanowi atrakcyjną alternatywę. Dominującymi *TCO* są tlenki posiadające przewodnictwo typu *n*, chociaż są czynione starania aby otrzymać przezroczyste, przewodzące tlenki z przewodnictwem typu *p* o konduktywności na poziomie przynajmniej $10^3 S \cdot cm^{-1}$ (99). Dotychczas jednak nie odnotowano praktycznego zastosowania takiego tlenku (100).

Rozważania nad istotą współistnienia wysokiego przewodnictwa i transparentności optycznej wciąż trwają (18). Takie właściwości mają związki z relatywnie szeroką przerwą wzbronioną, powyżej $3,1 eV$ (13). Generalnie uznaje się, że efekt ten bierze się z powodu istnienia poziomów donorowych względnie wysoko w przerwie wzbronionej. Dzięki temu, nie są pochłaniane fotony o energiach niższych niż wartość przerwy wzbronionej, a jednocześnie zapewnione jest przewodnictwo elektryczne. Jak już zostało wielokrotnie wspomniane, w niedomieszkowanym tlenku cyny(IV) poziomy donorowe wynikają z niestechiometrycznego składu tego związku. Należy zaznaczyć, że transparentne przewodniki to dosyć rzadkie zjawisko, ponieważ większość przewodników jest nieprzezroczystych, a większość materiałów dobrze przepuszczających światło widzialne jest izolatorami.

TCO nadające się do praktycznego zastosowania powinny wykazywać rezystywność na poziomie $10^{-3} \Omega \cdot cm$ lub mniejsze i zapewniać transparentność dla światła widzialnego na poziomie 80% (100). Z tego powodu koncentracja nośników ładunków powinna być rzędu wielkości $10^{20} cm^{-3}$. Taka koncentracja nośników ładunków występuje w SnO_2 , a jego transparentność dla światła widzialnego może sięgać nawet 97% dla warstw w zakresie grubości $0,1 - 1 \mu m$ (18).

Tlenek cyny przepuszcza światło widzialne (zakres $400 < \lambda < 800 \text{ nm}$) (33, 101, 102), ale odbija światło podczerwone. Ultrafiolet jest przez niego pochłaniany (103). Niedomieszkowany, niestechiometryczny tlenek cyny wykazuje za niskie przewodnictwo jak na zastosowania *TCO*, dlatego większe znaczenie ma on w formie domieszkowanej.

Z tlenku cyny(IV) można wytwarzać przezroczyste tranzystory *FET* (104, 105), warystory (106), detektory dalekiej podczerwieni (107). Ważnym zastosowaniem jest fotowoltaika (103, 108, 109). Transparentne, przewodzące warstwy potrzebne są do wszelkich płaskich ekranów takich jak *LCD* czy giętkich ekranów (110). Ponieważ SnO_2 przepuszcza światło widzialne, ale odbija światło podczerwone to stosuje się go do wytwarzania okien zatrzymujących ciepło tylko po jednej stronie (103). Istnieją *TCO* które wykazują efekt fotochromowy, czyli potrafią zmieniać swój kolor w zależności od przyłożonego napięcia (111, 112). Łatwo jest wytworzyć warstwy tlenku cyny o relatywnie wysokiej rezystancji rzędu. Takie warstwy wykorzystuje się jako warstwy grzewcze, np. do odszroniania szyb (97). W samochodach daje to możliwość zrezygnowania z klasycznych drutów oporowych na tylnych szybach, albo wbudowanych w szybę, które to powodują załamania światła. Dzięki takim przezroczystym warstwom rezystancyjnym możliwe jest także usuwanie szronu lub skondensowanej wody z lusterek czy szyb bocznych. Ciekawymi zastosowaniami są warstwy antystatyczne i zabezpieczające przed promieniowaniem elektromagnetycznym (113).

W 2007 roku w Europie zapotrzebowanie na szkła przewodzące wyniosło 60 milionów metrów kwadratowych (114). Produkcja tego typu wyrobów zwiększyła się z poziomu trzech milionów metrów kwadratowych w roku 2004 do 50 milionów me-

trów kwadratowych w roku 2010 (115). Jeśli chodzi o płaskie wyświetlacze, a co za tym idzie potrzebne przy ich produkcji transparentne powłoki przewodzące, to firma Frost & Sullivan szacowała przychód z ich produkcji na poziomie 65,25 miliardów dolarów w 2005 roku, a przewidywany w 2012 roku na 125,32 miliardów dolarów (116).

2.3.3. KATALIZATORY UTLENIANIA

Wiele tlenków służy głównie jako dodatek wspomagający działanie rozproszonych katalizatorów metalicznych. Tlenek cyny natomiast jest pełnoprawnym katalizatorem. Kataliza z jego udziałem zachodzi wg mechanizmu Mars-van Krevelena (117). Polega on na tym, że cząsteczki są utleniane tlenem pochodzącym z siatki krystalicznej tlenku, który to jest potem uzupełniany z fazy gazowej. Możliwe jest to dzięki temu, że tlenek cyny jest multiwalencyjny. Jego powierzchnia może zawierać jony Sn^{4+} lub Sn^{2+} w zależności od potencjału chemicznego tlenu (7).

Tlenek cyny wykazuje dobre działanie w reakcjach takich jak utlenianie tlenku węgla(II) do dwutlenku węgla (118) czy redukcja tlenku azotu(II) przez tlenek węgla(II) (119). Można nim utleniać węglowodory np. metan (120), etan (121), propan (122), metanol (123, 124), etanol (125). Badano zastosowanie katalizatorów opartych o tlenek cyny do kontroli emisji spalin w przemyśle samochodowym (126). Związek też może katalizować reakcję utleniającego odwodornienia alkenów np. 1-butenu do butadienu (127–129)

Tlenek cyny charakteryzuje się bardzo wysokim nadpotencjałem rozkładu wody do tlenu, o 600 mV wyższym niż platyna (130). Dzięki tej właściwości możliwe jest zastosowanie tego

związku do budowy anod wykorzystywanych do oczyszczania ścieków (131). Większość szkodliwych związków organicznych na większości elektrod utlenia się przy potencjałach wyższych niż potencjał utleniania wody do gazowego tlenu (1,23 V) nawet uwzględniając dodatkowe nadpotencjały przesuwające tą granicę wyżej. Tlenek cyny umożliwia zbudowanie anod na których te szkodliwe związki zawarte w ściekach utlenią się i rozłożą, zanim zacznie się rozkład wody. Związków organicznych możliwych do usuwania przy pomocy tlenku cyny jest bardzo dużo, to m.in. zasady pirydynowe (132, 133), toluen (134), benzochinon (135), fenol (136–139), bisfenol (140), 2-chlorofenol (141), 4-chlorofenol (142), pentachlorofenol (143), 2-nitrofenol, 3-nitrofenol, 4-nitrofenol (144).

Należy zaznaczyć, że przemysłowe anody do utleniania szkodliwych związków w ściekach wykonywane są głównie z tytanu powlekanego tlenkiem ołowiu. Anody z tlenkiem cyny wykorzystywane są rzadziej, ponieważ charakteryzują się niższą stabilnością. Tlenek cyny jest jednak bez dwóch zdań mniej toksyczny od tlenku ołowiu (141, 145). Jest też o wiele tańszy niż elektrody wykonane z platyny.

Katalizatory oparte o tlenek cyny mogą być dodatkowo modyfikowane. Dzięki temu można polepszać aktywność i selektywność ich działania. Możliwe dodatki to miedź (119, 126), pallad (120), chrom (126, 146), nikiel, antymon (127–129, 138, 142, 143, 147), molibden (123–125, 148), wanad (132, 133, 147), czy nawet metale ziem rzadkich (122, 136). W przypadku tych ostatnich zaobserwowano przyspieszenie utleniania fenolu (137). W wielu przypadkach działanie dodatków nie zostało w pełni wyjaśnione. W większość przypadków dodatki tworzą rodzaj klastrów na podłożu SnO_2 , chociaż np. w przypadku tlenków antymonu wytwarza

się roztwór stały z tlenkiem cyny (7). Ogólnie dodatki wpływają na charakterystykę półprzewodnikową i to dzięki temu zmieniają się (na lepsze) właściwości katalizujące tlenku cyny (87, 149).

3. ELEKTROCHEMIA PÓŁPRZEWODNIKÓW

W pierwszym rozdziale omówiono pokrótce teorię półprzewodników. W tym rozdziale zostaną omówione zjawiska zachodzące na powierzchni półprzewodnika po zetknięciu się z inną fazą. Zainteresowanie skupi się tu na interakcji tlenu cyny z elektrolitem.

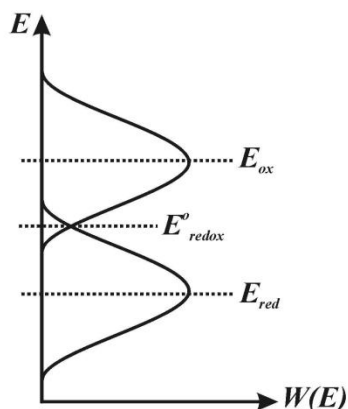
Początki badań nad elektrodami półprzewodnikowymi datuje się na połowę lat 50-tych XX-wieku. Prace chociażby W.H. Brattaina (86) były mocno zainspirowane koncepcjami elektrochemicznymi. Elektrochemia półprzewodników jest nauką interdyscyplinarną łączącą zainteresowanie jednocześnie fizyków ciała stałego jak i elektrochemików zainteresowanych badaniami metali. Główną różnicą w stosunku do klasycznej elektrochemii jest to, że przebieg reakcji nie zależy tylko od przyłożonego potencjału, lecz także od dostępności nośników ładunku.

Opisywane zagadnienia są powszechnie znane i daleko zbadane (150, 151). Polskojęzyczni autorzy w większości publikują swoje prace w czasopiśmie anglojęzycznych posługując się angielskimi nazwami znanych zjawisk. Skutkuje to małą ilością polskojęzycznych publikacji w zakresie niektórych poruszanych dalej tematów. W związku z tym w pracy przyjęto posługiwanie się powszechniejszymi nazwami angielskimi kiedy zachodzi taka potrzeba. Przykładem może być tu flat-band potential (potencjał pasma płaskiego) i obszar space-charge (obszar ładunku przestrzennego).

3.1. OBSZAR ŁADUNKU PRZESTRZENNEGO

Kiedy półprzewodnik zetknie się z elektrolitem ich potencjały muszą się szybko wyrównać. Potencjał elektrolitu jest potencjałem chemicznym, podczas gdy potencjał fazy półprzewodnikowej ma potencjał równy energii Fermiego. W dalszych rozważaniach wygodniej jest operować na tych samych jednostkach energii, dlatego też lepiej jest rozważać poziomy energetyczne elektrolitu niż jego potencjał chemiczny.

Poziom energetyczny jonu lub cząsteczki w roztworze odpowiada jej tendencji do oddawania lub przyjmowania elektronu w momencie gdy zetknie się z powierzchnią elektrody lub z inną cząsteczką czy jonom. Z powodu polarności rozpuszczalnika (wody) i ogólnego skomplikowania solwatowanych układów w roztworze, znacznie trudniej niż w przypadku ciała stałego mówić o konkretnych poziomach energetycznych jonów. Z powyższych powodów rozważa się raczej prawdopodobieństwo rozkładu energii.



Rys. 6. Fluktuacje energii cząsteczek w rozpuszczalnikach polarnych.

Jak widać na rysunku 6, w roztworze istnieją stany utleniające, czyli takie które przyjmują elektrony, jak i stany redukujące, czyli oddające elektrony. Ich wypadkową energią jest potencjał redox elektrolitu, który to rozważa się jak poziom Fermiego dla roztworu.

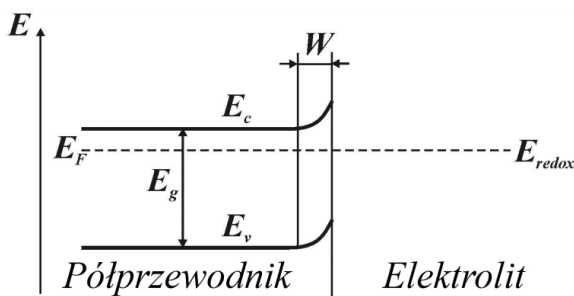
W pierwszym rozdziale wspomniano, że w fizyce ciała stałego energie odnosi się do energii elektronu w próżni (0 eV). W elektrochemii potencjały odnosi się do potencjału standardowej elektrody wodorowej (*SHE – Standard Hydrogen electrode*), który przyjmuje się za 0 V . Różnica pomiędzy tymi energiami ma wartość $-4,5\text{ eV}$, aczkolwiek w literaturze spotykane są też wartości w zakresie $-4,5\text{ eV}$ do $-4,7\text{ eV}$ (152–154).

Jeśli poziom Fermiego półprzewodnika i potencjał redox stykającego się z nim elektrolitu nie są równe, to musi nastąpić transfer ładunków pomiędzy nimi w celu wyrównania potencjałów. Pomiedzy fazami wytworzy się pewna granica – złącze półprzewodnik-elektrolit (*SEI – Semiconductor Electrolyte Interface*).

Dla przykładu można zacząć od rozważenia półprzewodnika typu n którego poziom Fermiego ma niższą wartość niż potencjał redox elektrolitu. Oznacza to, że przy kontakcie obu faz elektrony popłyną poprzez *SEI* z półprzewodnika do elektrolitu. Elektrolit przyjmuje elektrony, ma więc charakter utleniający. Transfer ten będzie trwał do momentu aż poziom Fermiego półprzewodnika nie zrówna się z potencjałem redox roztworu $E_F = E_{redox}$. Poziom Fermiego podniesie się, ale zostanie w granicach przerwy wzbronionej. Odpowiednio podniosą się także wierzchołek pasma walencyjnego i dno pasma przewodnictwa. Taka sytuacja wytworzy się pewnej długości w głąb półprzewodnika. Im bliżej powierzchni elektrody tym poziom Fermiego bę-

dzie leżał wyżej. Doprowadzi to do sytuacji przedstawionej na rysunku 7. Pasma walencyjne i przewodnictwa zagną się w tym obszarze W ku górze.

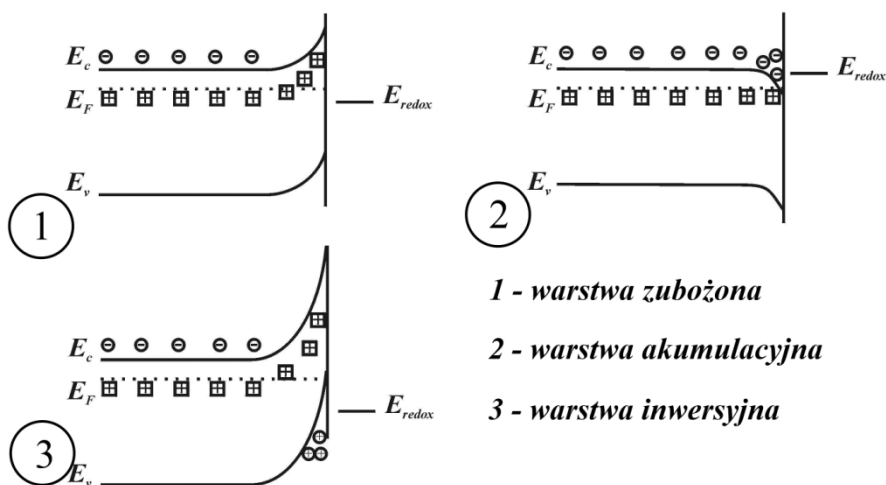
Powyższy obszar nazywa się obszarem ładunku przestrzennego (*SCR – Space-Charge Region*). Jest on analogiczny do bariery Schottky'ego powstałej na styku metalu z półprzewodnikiem, czy złącza półprzewodnikowego $p-n$ (155). Wytworzenie się go jest efektem wytworzenia się równowagi elektrycznej, ponieważ ten obszar blokuje dalszy przepływ ładunku. Warstwa space-charge może rozciągać się znaczne dystanse w głąb półprzewodnika (10 – 1000 nm) (156).



Rys. 7. Zaginanie pasm energetycznych na styku powierzchni półprzewodnika i elektrolitu.

Powyższy przykład jest jednym z możliwych rodzajów obszarów space-charge. Taką warstwę jak powyższa nazywa się warstwą zubożoną (depletion layer). W zależności od rodzaju i ilości nadmiarowych nośników ładunku mogą istnieć jeszcze warstwy akumulacyjna i inwersyjna. Przedstawiono to schematycznie na rysunku 8.

Warstwa akumulacyjna powstaje gdy elektrony przechodzą z elektrolitu do półprzewodnika. Powoduje to zagięcie pasm walencyjnego i przewodnictwa w dół. Kiedy liczba elektronów w półprzewodniku zmniejszy się do poziomu mniejszego niż w półprzewodniku samoistnym, to pasma zagną się tak mocno, że poziom Fermiego zbliży się do wierzchołka pasma walencyjnego, lub nawet wejdzie w jego zakres. Oznacza to zmianę charakteru przewodnictwa w tym obszarze na typ *p*. Obszar taki nazywa się warstwą inwersyjną. W takiej sytuacji półprzewodnik charakterem przewodnictwa zaczyna przypominać metal.



Rys. 8. Porównanie typów obszarów space-charge.

Dane literaturowe wskazują, że czysty SnO_2 nie tworzy warstw inwersyjnych i zachowuje zawsze charakter półprzewodnika typu *n*. Mogą się one tworzyć w domieszkowanym tlenku (157, 158).

W związku z rozkładem ładunków w obszarze SC, ma on charakter kondensatora – posiada pewną pojemność elektryczną.

Na tej pojemności następuje spadek potencjału, nazywany potencjałem powierzchniowym o wartości:

$$\chi = \frac{q \cdot N_D}{\varepsilon} \quad (4)$$

gdzie: χ – potencjał powierzchniowy SC, q – ładunek elementarny elektronu, N_D – koncentracja nośników ładunku, ε – przenikalność elektryczna półprzewodnika.

Szerokość obszaru space-charge związana jest z wartością potencjału powierzchniowego:

$$W = \sqrt{\frac{2 \cdot \chi \cdot \varepsilon}{q \cdot N_D}} \quad (5)$$

gdzie: W – szerokość obszaru SC, χ – potencjał powierzchniowy.

Rozważania na temat przewodnictwa w obszarze space-charge dostępne są w literaturze (159, 160). Wang rozważał wpływ chropowatości elektrody używając modelu fraktali oraz wpływ doboru częstotliwości na pomiar pojemności SC przy kontakcie z elektrolitem podczas pomiaru impedancyjnego (161). Macdonald podał opis teoretyczny wpływu obszaru SC na impedancję (162). Tymi zagadnieniami zajmowali się także Jamnik i Maier (163–166). Wiele prac dotyczy tworzenia się obszaru space-charge przy kontakcie tlenku cyny(IV) z gazami (167–169).

3.2. PODWÓJNA WARSTWA ELEKTRYCZNA

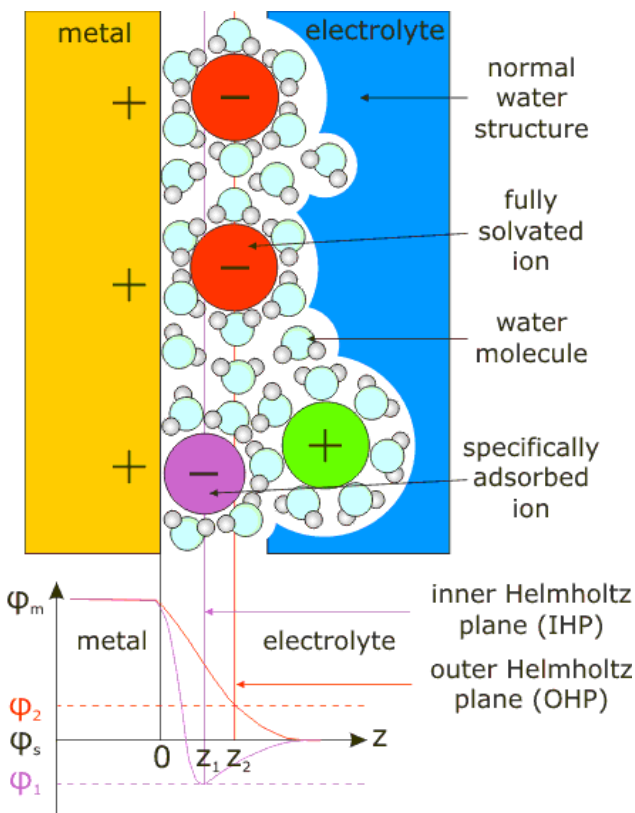
Oprócz obszaru space-charge, podczas kontaktu elektrody półprzewodnikowej (i nie tylko) z elektrolitem wytwarza się tzw. podwójna warstwa elektryczna (*EDL – Electrical Double Layer*). Jest to zagadnienie doskonale znane w elektrochemii.

Ta naładowana warstwa istnieje po stronie elektrolitu i po raz pierwszy została opisana przez Helmholtza w połowie XIX wieku (170). Teoria zakładała, że warstwa ta składa się z dwóch równoległych warstw o przeciwnych znakach. W uproszczeniu odległość między warstwami miała wynikać ze średnicy naładowanych cząstek, a ładunek rozłożony równomiernie. W teorii Helmholtza taką warstwę należy traktować jako przykład zwykłego kondensatora.

Teoria ta nie wyjaśniała wpływu temperatury, stężenia elektrolitu, modyfikacji elektrolitu na pojemność i gęstość ładunku. Rozszerzeniem tego modelu zajmowali się niezależnie dwaj naukowcy – Gouy w 1910 roku (171) i Chapman w 1913 (172). Powstała na podstawie ich badań teoria Gouya-Chapmana nie brała pod uwagę oddziaływania na siebie naładowanych jonów i była stosowalna tylko w rozcieńczonych elektrolitach z powodu pomijania wpływu rozmiaru jonów.

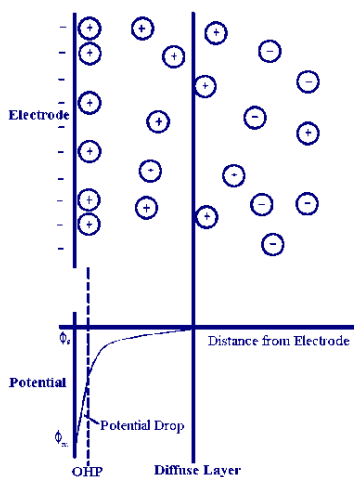
W 1924 roku Stern zintegrował teorie Helmholtza i Gouya-Chapmana (173). Podzielił on podwójną warstwę elektryczną na dwa obszary – warstwę Helmholtza i warstwę dyfuzyjną. Powyższe teorie były dalej rozwijane przez Fumkina i Grahame'a (174–176). Grahame podzielił warstwę Helmholtza na wewnętrzną (*IHP – Inner Helmholtz Plane*) i zewnętrzną (*OHP – Outer Helmholtz Plane*).

Płaszczyzna warstwy wewnętrznej Helmholtza przechodzi przez centra specyficznie zaadsorbowanych jonów. Przeważnie jony są solwatowane, czyli otoczone molekułami wody. Te cząsteczki wody stanowią pierwszą warstwę stykającą się z powierzchnią elektrody. Jony które są specyficznie zaadsorbowane nie są odgraniczone od elektrody przez cząsteczki wody. Płaszczyzna która przechodzi przez centra jonów całkowicie zsolwatawanych to warstwa zewnętrzna Helmholtza. Region pomiędzy *IHP* a *OHP* nazywa się też warstwą Sterna.



Rys. 9. Schemat powstawania podwójnej warstwy elektrycznej (177).

Za warstwą Sterna znajduje się warstwa dyfuzyjna, w której to jony mogą poruszać się na skutek temperatury. W tej warstwie liczba ładunków jeszcze nie jest zrównoważona. Zsumowany ładunek warstw Sterna i dyfuzyjnej jest równy odwrotnemu ładunkowi powierzchni elektrody. Przy dalszym oddalaniu się od powierzchni elektrody ładunki jonów o przeciwnych znakach zaczynają się równoważyć.



Rys. 10. Rozkład potencjału w podwójnej warstwie elektrycznej (178).

Podobnie jak w przypadku obszaru space-charge, podwójna warstwa elektryczna ma swoją pojemność. Rozkład potencjału wewnątrz podwójnej warstwy elektrycznej został przedstawiony na rysunku 10. W warstwie Sterna jest to zależność liniowa. Dalej od elektrody, w warstwie dyfuzyjnej istnieje jeszcze pewien brak kompensacji ładunku, przez co następuje tam spadek potencjału, aczkolwiek maleje on wykładniczo z oddalaniem się od powierzchni elektrody.

3.3. POJEMNOŚĆ ZŁĄCZA PÓŁPRZEWODNIK/ELEKTROLIT

W przypadku złącza półprzewodnik/elektrolit rozważać należy szeregowe połączenie zjawisk zachodzących w obszarze space-charge i w podwójnej warstwie elektrycznej. Rozkład ładunków w tych obszarach prowadzi do powstania szeregowo połączonych pojemności.

Ze względu na małe odległości między warstwami (0,5 – 1 nm), pojemność podwójnej warstwy elektrycznej jest relatywnie duża, co wynika ze znanego wzoru na pojemność kondensatora:

$$C = \frac{\epsilon\epsilon_0}{d} \quad (6)$$

Gdzie: C - pojemność, ϵ - przenikalność elektryczna dielektryka, ϵ_0 - przenikalność elektryczna próżni, d - odległość między okładkami kondensatora.

Pojemności tej warstwy sięgają wartości 10 – 100 $\mu F \cdot cm^{-2}$. Z podobnych powodów pojemność obszary space-charge jest niska. Te pojemności mieszczą się w zakresie 0,001 – 1 $\mu F \cdot cm^{-2}$ (179).

Dodatkowo na pojemności tych obszarów wpływ ma liczba nośników ładunku - w warstwie Helmholtza jest ona rzędu $10^{15} cm^{-2}$, natomiast w obszarze space-charge o kilka rzędów wielkości mniejsza – około $10^{12} cm^{-2}$.

Wartość połączonych pojemności wyraża się wzorem:

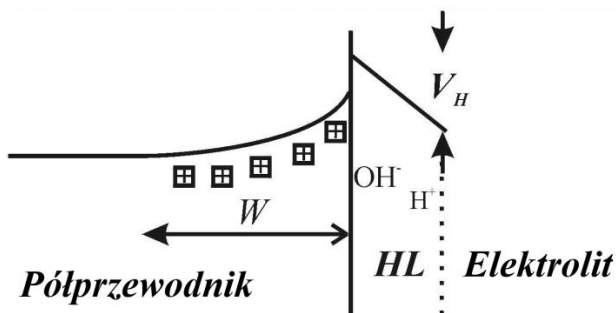
$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{SC}} + \frac{1}{C_{EDL}} \quad (7)$$

A więc:

$$C = \frac{C_{SC} \cdot C_{EDL}}{C_{SC} + C_{EDL}} = C_{SC} \text{ jeśli } C_{EDL} \gg C_{SC} \quad (8)$$

Przybliżając, za ogólną pojemność złącza półprzewodnik/elektrolit odpowiada pojemność obszaru space-charge.

Na pojemnościach powstaje spadek potencjału. Pokazano to schematycznie na rysunku 11. Z powodów opisanych powyżej największy spadek nastąpi na obszarze space-charge pod warunkiem, że jest on typu zubożonego. Przy bardzo wysokich lub bardzo niskich zewnętrznych potencjałach może wytworzyć się warstwa akumulacyjna SC, lub nawet inwersyjna. W takim przypadku półprzewodnik zaczyna się zachowywać jak metal i cały spadek potencjału będzie zachodził na warstwie Helmholtza. Na pojemność warstwy Helmholtza wpływa też pH, ponieważ w większości składa się ona z jonów wodorowych i hydroksylo- wych. Zmiana pH narusza równowagę kwasowo-zasadową. W elektrolicie opartym o wodę zmiana wynosi 0,059 V na jednostkę pH (180).



Rys. 11. Rozkład potencjałów na warstwie SC i EDL.

Opisane powyżej zagadnienia udowadnia w swojej pracy Wang. Pokazuje, że pojemności mogą być porównywalne, albo pojemność podwójnej warstwy elektrycznej może być niższa od pojemności space-charge w przypadku niskiej mobilności jonów w elektrolicie lub wysokiej chropowatości elektrody (161). W przypadku niskiej mobilności jonów na pojemność może zacząć wpływać warstwa dyfuzyjna elektrolitu.

3.4. STANY POWIERZCHNIOWE

Obecność jakiegokolwiek zaburzenia sieci krystalicznej półprzewodnika i nie tylko skutkuje powstaniem dyskretnych poziomów energetycznych które mogą znaleźć się w obrębie przerwy wzbronionej. Nazywa się je stanami powierzchniowymi (*surface states*) (181, 182). W fizyce ciała stałego powierzchnia jest traktowana właśnie jako zaburzenie ciągłości kryształu.

Pierwszy raz istnienie stanów powierzchniowych zasugerował w 1932 roku rosyjski fizyk Igor Tamm (183). Inni badacze szybko zaczęli rozwijać ten pogląd (184–187). Duży wkład w tą teorię włożył znany amerykański fizyk William Shockley (188).

Obecnie rozważa się stany powierzchniowe Shockley'a i Tamm'a. Często przyjmuje się, że fizycznie są nierozróżnialne, a różnią się one tylko opisem matematycznym. Faktycznie jest między nimi spora różnica. Stany Shockley'a powstają na powierzchni kiedy istnieje różnica potencjału wynikająca z zakrzywienia pasm energetycznych na skutek zakończenia kryształu. Są one zlokalizowane tylko w kierunku prostopadłym do powierzchni i znikają kiedy znika różnica potencjału. Stany Tamm'a wynikają z „wiszących” wiązań na powierzchni. Orbitale atomowe od strony powierzchni nie mają partnerów do nakładania się. Takie stany powierzchniowe są zlokalizowane i niezależne od zagnania się pasm energetycznych.

Stany powierzchniowe odgrywają na powierzchni kryształu tą samą rolę co poziomy domieszkowe w objętości kryształu. Mogą one spełniać rolę donorów lub akceptorów elektronów. Oddziaływanie między atomami powierzchniowymi powoduje rozmycie tych poziomów w pasmo powierzchniowe.

Istnieje problem w rozróżnieniu które stany powierzchniowe są stanami Shockley'a, a które Tamm'a. W literaturze można znaleźć prace opisujące sposoby ich rozróżniania (189). Dodatkowo stany te mogą występować jednocześnie w nadstrukturach półprzewodnikowych (190, 191).

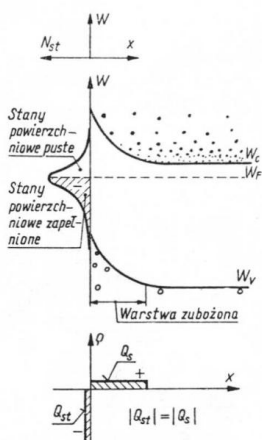
Stany powierzchniowe wynikające z idealnej, czystej powierzchni nazywa się wewnętrznymi. O wiele częściej spotyka się jednak przypadek stanów zewnętrznych. W skali mikroskopowej żadna powierzchnia nie jest idealnie gładka. Zaburzenia jej ciągłości wprowadzają stany powierzchniowe. Stany powierzchniowe mogą też pochodzić od zaadsorbowanych na tej powierzchni substancji obcych. W przypadku procesów na elektro-

dach półprzewodnikowych w roztworach, na granicy faz powstają stany powierzchniowe na skutek chemisorpcji reagentów bądź produktów przejściowych reakcji. Samo istnienie granicy *półprzewodnik/elektrolit* powoduje powstawanie stanów powierzchniowych.

Ze stanami powierzchniowymi wiąże się jeszcze zjawisko po angielsku nazwane „*Fermi level pinning*” (192, 193), a po polsku nie mające swojego przyjętego tłumaczenia. Poziomy powierzchniowe mogą być typu donorowego lub akceptorowego, mogą być puste, całkowicie lub częściowo wypełnione w zależności od warunków. Elektrony z pasma przewodnictwa półprzewodnika typu *n* mogą wypełniać nieobsadzone poziomy powierzchniowe. Powoduje to zagięcie pasm energetycznych przy powierzchni półprzewodnika. Tworzy się w nim warstwa rozproszonego ładunku podobna do *space-charge* niezależna od fazy która jest w kontakcie z tym półprzewodnikiem (elektrolit, metal). Poziom Fermiego przesuwają się i lokują się na poziomie stanów powierzchniowych, przeważnie w okolicy środka przerwy wzbronionej. Jest to właśnie „*Fermi level pinning*”, czyli tłumacząc wprost – przypięcie poziomu Fermiego.

Dzięki temu, że część ładunku w półprzewodniku absorbują stany powierzchniowe, to na wytworzonym złączu półprzewodnika z elektrolitem nawet duża różnica energii Fermiego tych dwóch faz może nie spowodować wytworzenia się związanego z nią odpowiednio dużego obszaru *space-charge*.

Pierwszy raz to zjawisko przewidział Bardeen w 1947 roku (194). Badania tego zjawiska dla złącz półprzewodnik/elektrolit można znaleźć w literaturze (195–200).



Rys. 12. Model pasmowy półprzewodnika typu n z akceptorowymi stanami powierzchniowymi.

W czasopiśmiennictwie dostępne są prace omawiające stany powierzchniowe w półprzewodnikach (201–206), w tym tlenku cyny (207, 208). Zrozumienie istoty stanów powierzchniowych jest niezbędne do badania powierzchni półprzewodników. Wolfgang Pauli miał kiedyś powiedzieć: „*God made the bulk; surfaces were invented by the devil*” (209).

3.5. WPLYW ZEWNĘTRZNEGO POTENCJAŁU

Poziom Fermiego elektrod można zmieniać poprzez przyłożenie zewnętrznego potencjału. Potencjał przy którym zakrzywione uprzednio pasma energetyczne stają się proste, a więc w półprzewodniku nie występuje pole elektryczne nazywa się potencjałem pasma płaskiego (*FB – Flat Band*).

Tak jak już zostało opisane w poprzednich podrozdziałach, przyłożony potencjał odkłada się w półprzewodniku tworząc ob-

szar ładunku przestrzennego. W sprzyjających warunkach tworzy się obszar zubożony na którym odkłada się większość potencjału. W przypadkach opisanych wcześniej, przyłożony potencjał może się odłożyć na podwójnej warstwie elektrycznej, albo na poziomach powierzchniowych półprzewodnika.

Istnieje zależność zwana zależnością Mott-Schottky'ego, która wiąże pojemność space-charge (C_{SC}) i spadek potencjału w półprzewodniku ($\Delta\phi_{sc}$) (156, 210). W obszarze zubożonym i przy nieobecności ładunku uwięzionego na powierzchni elektrody ($\Delta\phi_{el} = 0$), $\Delta\phi_{sc}$ może być wyrażone jako funkcja potencjału elektrody $\Delta\phi_{sc} = U - U_{FB}$. Wtedy zależność Mott-Schottky'ego można przedstawić w postaci:

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 e N_{SC}} \cdot \left(\Delta\phi_{sc} - \frac{k_B T}{e} \right) = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 e N_{SC}} \cdot \left(U - U_{FB} - \frac{k_B T}{e} \right) \quad (9)$$

gdzie: ϵ - przenikalność elektryczna półprzewodnika, ϵ_0 - przenikalność elektryczna próżni, N_{SC} - liczba domieszek, U - przyłożony potencjał, U_{FB} - potencjał pasma płaskiego.

Wykres tej zależności pojemności w funkcji potencjału przyjmuje postać linii prostej. Nachylenie świadczy o ilości domieszek, natomiast punkt przecięcia się osią odciętych wyznacza potencjał pasma płaskiego półprzewodnika. Nachylenie linii jest dodatnie dla półprzewodników typu n i ujemne dla półprzewodników typu p . Interpretację wykresów Mott-Schottky'ego dla elektrochemicznych układów półprzewodnik/elektrolit można znaleźć w literaturze (198, 211, 212).

Znając potencjał pasma płaskiego możliwe jest wyznaczenie poziomu pasm energetycznych (179). Dla półprzewodnika ty-

pu n można wyznaczyć poziom pasma przewodnictwa wykorzystując równanie:

$$E_C = U_{FB} + kT \ln \frac{N_D}{N_C} \quad (10)$$

gdzie N_D – liczba domieszek, N_C – gęstość stanów w paśmie przewodnictwa.

Poziom pasma walencyjnego można w prosty sposób wyznaczyć znając wartość przerwy wzbronionej:

$$E_{BG} = E_C - E_V \quad (11)$$

Badając zachowanie się półprzewodnika przy różnych potencjałach, można uzyskać cenne informacje na temat jego właściwości.

3.6. ELEKTROCHEMICZNE BADANIA TLENKU CYNY

Do przeprowadzania badań elektrochemicznych potrzebna jest obecność elektrolitu. Dogodnym sposobem badania tlenku cyny jest badanie warstw wytworzonych w sposób elektrochemiczny na powierzchni metalicznej cyny. Powstaje układ *cyna/tlenek cyny/elektrolit*. Przy zastosowaniu odpowiedniego elektrolitu jest to układ nieniszczący dla tlenku, bardzo powtarzalny i wygodny w pomiarze. Kontrolując potencjał elektrody można cyklicznie przeprowadzać procesy utleniania i redukcji mierząc jednocześnie jej właściwości elektryczne. Podobne procesy zachodzą przy pracy np. czujników gazowych opartych o ten tlenek, tylko że w przypadku atmosfery gazowej nie ma możliwości przeprowadzania badań elektrochemicznych.

Dogodnym elektrolitem do powyższych badań jest bufor boranowy, często używany w badaniach elektrochemicznych SnO_2 (15, 213–226). Innym stosowanym elektrolitem jest bufor cytrynianowy (199, 227–233), czasami też fosforanowy (230, 234–236). Elektrolity te łączy neutralność dla tlenku cyny i możliwość przeprowadzenia szeregu pomiarów właściwości elektrycznych tego związku.

Prowadząc prace nad półprzewodnikami można badać ich pojedyncze kryształy lub nanostruktury (7, 15, 18, 36, 50, 169, 198, 214, 237–249). Pojedyncze kryształy nieraz wykazują się anizotropią i mają odmienne właściwości w zależności od ich płaszczyzny badania (7). Wykazano, że TiO_2 o strukturze rutylu, pięć do dziesięciu razy lepiej przewodzi prąd elektryczny w kierunku osi c kryształu niż w kierunku pozostałych osi. Wynika to z mniejszych odległości atomów tytanu na tej osi, a co za tym idzie głębsze nakładanie się orbitali elektronowych typu "d" (250). Jednakże badania przewodnictwa przeprowadzone dla tlenku cyny(IV) wykazały raczej niską anizotropię tego związku w związku z brakiem wpływu orbitali typu "d" (249).

Drugą możliwością jest badanie polikryształów. Wytwarzająca się warstewka tlenku na metalicznej cynie ma właśnie taki charakter. Dostępna jest bardzo duża liczba prac opisujących badania polikrystalicznej postaci tlenku cyny (7, 11, 15, 19, 45, 89, 100, 101, 167, 169, 199, 202, 207, 213–230, 234–237, 242, 245, 251–261).

Należy zdawać sobie sprawę, że właściwości elektryczne polikryształów mogą odbiegać od właściwości dobrze zdefiniowanych pojedynczych kryształów. W literaturze dostępne jest porównanie zmiany przewodnictwa monokryształu TiO_2 i polikryształu tego związku na skutek adsorpcji tlenu przeprowadzo-

ne w identycznych warunkach (262). Stwierdzono, że w przypadku monokryształu przewodnictwo zmniejszyło się tylko o 0,9%, a w przypadku polikryształu aż o 98,8%. Różnice te związane są ze zmianą barier potencjałów pomiędzy ziarnami tlenku wynikającą z tworzenia się warstwy space-charge (202, 207, 241). Ten fakt był powodem odrzucenia pomiaru przewodnictwa elektrycznego jako metody do badania katalizatorów półprzewodnikowych (49). Tworzy się specjalne, cienkowarstwowe warstwy tlenku cyny (49), a ostatnimi laty dobrze zdefiniowane struktury w rozmiarach nanometrycznych (263–265). Czujniki gazowe wykonane z takich struktur wykazują wysokie czułości, są też jednocześnie trudne do otrzymania. Właściwości te wynikają z tego, że obszar space-charge obejmuje całe ziarna półprzewodnika, przez co nie powstaje bariera potencjału.

Polikrystaliczny tlenek cyny jest nadal szeroko stosowany do produkcji czujników gazowych, transparentnych powłok przewodzących czy katalizatorów co zostało już omówione w rozdziale drugim. Istnieje więc potrzeba badania właściwości tego związku nowoczesnymi metodami elektrochemicznymi.

4. TECHNIKI EKSPERYMENTALNE

Dwie główne techniki eksperymentalne stosowane w niniejszej pracy to Dynamiczna Elektrochemiczna Spektroskopia Impedancyjna, czyli metoda elektrochemiczna i Elipsometria, metoda optyczna. Metody te zostały pokrótce opisane w kolejnych podrozdziałach.

4.1. DYNAMICZNA ELEKTROCHEMICZNA SPEKTROSKOPIA IMPEDANCYJNA

Elektrochemiczna Spektroskopia Impedancyjna (*EIS* - *Electrochemical Impedance Spectroscopy*) od lat jest uznaną i szeroko stosowaną techniką badawczą w elektrochemii i nie tylko (266–270). Jej odmianą jest np. spektroskopia dielektryczna stosowana w fizyce do badania izolatorów. W *EIS* mierzy się impedancję badanego układu przy różnych częstotliwościach przepływającego przez niego prądu zmiennego. W praktyce najczęściej pobudza się układ napięciowym sygnałem zmiennym o określonej częstotliwości i mierzy odpowiedź prądową przy tej częstotliwości. Otrzymuje się wynik w postaci modułu impedancji oraz przesunięcia fazowego pomiędzy pobudzeniem, a odpowiedzią. Zestaw tych danych przy różnych częstotliwościach pozwala scharakteryzować badany układ.

Są trzy warunki poprawnego stosowania tej techniki: liniowość, przyczynowość i stacjonarność. Pomiar musi być liniowy, tj. zależność prądu od przyłożonego potencjału musi być liniowa. W elektrochemii te zależności często mają charakter wykładniczy, lecz liniowość dobrym skutkiem można uzyskać stosując odpowiednio niską amplitudę przyłożonego pobudzenia. W przypadku badań elektrochemicznych w dobrze przewodzących roztworach wynosi ona od kilku do około 30 mV. Przyczynowość

oznacza, że odpowiedź układu musi być wymuszona przez pobudzenie, należy więc mieć pewność, że dana odpowiedź prądowa powstała na skutek danego pobudzenia napięciowego, a nie jest np. sygnałem harmonicznym. Pod pojęciem stacjonarności rozumie się pozostawanie układu w tym samym stanie przez cały okres trwania pomiaru. Należy mieć na uwadze fakt, że klasyczny pomiar impedancyjny potrafi trwać nawet kilkadziesiąt minut, a w skrajnych przypadkach godziny. Czas trwania pomiaru zależy od zakresu częstotliwości pobudzeń. Kolejne pobudzenia przykładane są sekwencyjnie, przeważnie w kolejności od częstotliwości najwyższej do częstotliwości najniższej. To właśnie przeprowadzenie pomiaru w tych najniższych częstotliwościach wymaga długiego czasu. Utrzymanie układu w jednakowym stanie przez cały ten okres jest w zasadzie niewykonalne, przez co pod koniec pomiaru często nieświadomie można mierzyć już układ inny niż na starcie pomiaru.

Jasnym staje się, że za pomocą klasycznej techniki *EIS* nie jest możliwe badanie układów które nie są stabilne. W badaniach elektrochemicznych często specjalnie wprowadza się układ w stan niestacjonarny, chociażby polaryzując go w funkcji czasu. Najbardziej rozpowszechnioną techniką jest tu cykliczna chronowoltamperometria (*CV – Cyclic Voltammetry*). Niestety jest to technika stałoprądowa (*DC*) z której można uzyskać o wiele mniej informacji niż z technik zmiennoprądowych (*AC*). Rozwiązaniem problemu niestacjonarności w badaniach elektrochemicznych jest technika Dynamicznej Elektrochemicznej Spektroskopii Impedancyjnej (*DEIS – Dynamic Electrochemical Impedance Spectroscopy*). Jest ona rozwinięciem techniki *EIS* i pozwala zmiennoprądowo mierzyć układy z natury niestacjonarne (271, 272). Technika *DEIS* wielokrotnie potwierdziła swoją skuteczność (273–293).

4.1.1. SYGNAŁ POBUDZENIA

Jak już zostało napisane powyżej, w klasycznej *EIS* pobudzenie jest sekwencyjne. Oznacza to iż po kolei przykładane są pobudzenia najczęściej od częstotliwości najwyższej do najniższej. Pomiar *FRA* (*Frequency Response Analysis*) o jakim tu mowa posiada zasadniczą wadę w postaci długiego czasu trwania. Czas ten jest sumą okresów wszystkich ponudzeń:

$$t = \sum_{i=1}^k \frac{n}{f_i} \quad (12)$$

gdzie: t – czas trwania pobudzenia, f_i – kolejne częstotliwości sygnału pobudzającego, n – liczba okresów pojedynczego sygnału pobudzającego.

W celu przyśpieszenia można zastosować pobudzenie w którym sygnały o różnych częstotliwościach pobudzają układ w tym samym momencie czasowym:

$$P_{ac} = \begin{bmatrix} p_1 \exp\{-j(\omega_1\tau + \varphi_1)\} \\ p_2 \exp\{-j(\omega_2\tau + \varphi_2)\} \\ \dots \\ p_{k-1} \exp\{-j(\omega_{k-1}\tau + \varphi_{k-1})\} \\ p_k \exp\{-j(\omega_k\tau + \varphi_k)\} \end{bmatrix} \quad (13)$$

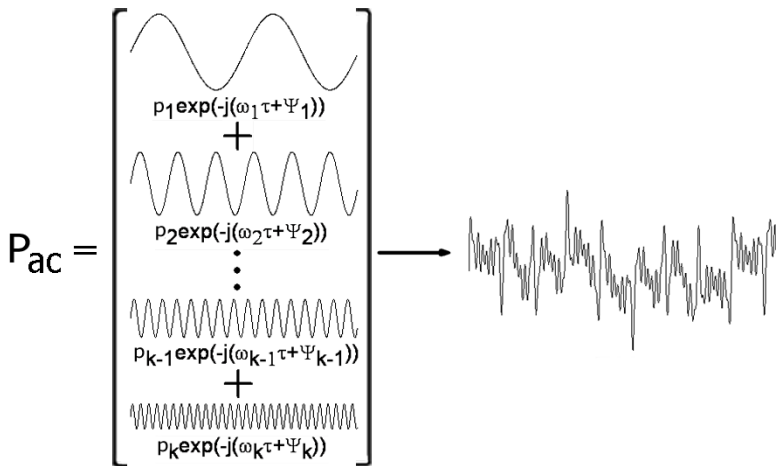
gdzie: P_{ac} – amplituda elementarnego sinusoidalnego sygnału pobudzającego, ω_i – częstotliwość i -tego elementarnego sinusoidalnego sygnału pobudzającego, φ_i – kąt fazowy i -tego elementarnego sinusoidalnego sygnału pobudzającego.

W takim przypadku czas zaburzenia, niezbędnego do wyznaczenia charakterystyki impedancyjnej układu skraca się i jest ograniczony tylko najniższą częstotliwością. Dany jest zależnością:

$$t = \frac{n}{f_k} \quad (14)$$

gdzie: f_k – najniższa częstotliwość sygnału pobudzającego.

Sygnał taki nazywany jest multiczęstotliwościowym lub multisinusoidalny. Często określa się go też mianem paczki częstotliwościowej. Sposób w jaki budowany jest ten sygnał graficznie przedstawiono na rysunku 13.



Rys. 13. Powstawanie multiczęstotliwościowego sygnału pobudzenia (294).

Przy założeniu że zasada przyczynowości jest spełniona to w odpowiedzi dostaje się sygnał zawierający takie same komponenty częstotliwościowe. Po dekompozycji polegającej na analizie

fourierowskiej otrzymuje się informacje na temat modułów impedancji i przesunięć fazowych dla wszystkich częstotliwości użytych w pobudzeniu. Wynik uśredniony jest na cały okres trwania paczki. W ten sposób unika się także niejednoznaczności związanych ze stanem układu na początku i na końcu pomiaru. Okres trwania paczki uznaje się za stan stacjonarny. Dokładniej należy stwierdzić że jest to tzw. stan pseudostacjonarny.

Trzeba zwrócić uwagę na fakt, że sygnał pobudzenia złożony z wielu elementarnych sygnałów sinusoidalnych będzie miał wysoką wypadkową amplitudę. Mógłby on więc zaburzyć liniową odpowiedź sygnału na pobudzenie. W tym celu należy ten sygnał zoptymalizować.

W tym celu stosuje się różnicowanie amplitud elementarnych sygnałów sinusoidalnych jak i przesuwają je odpowiednio w fazie. Różnicowanie amplitud polega na stopniowym obniżaniu wartości amplitud sygnałów napięciowych wraz ze wzrostem ich częstotliwości. Możliwe jest to dzięki temu, że zdecydowana większość układów elektrochemicznych wykazuje spadek impedancji wraz ze wzrostem częstotliwości. Przekłada się to na mierzoną dość dużą wartość prądu mimo niskiej wartości pobudzenia napięciowego. Przyczyną tego jest najczęściej obecność elementów mających charakter pojemnościowy np. podwójnej warstwy elektrycznej. Dodatkowo liczba okresów pobudzeń wysokoczęstotliwościowych w paczce jest relatywnie dużo większa w porównaniu do pobudzeń niskoczęstotliwościowych. Dzięki temu zyskuje się uśrednienie nawet z kilku tysięcy okresów co poprawia dokładność pomiaru. Sinusoidalne sygnały elementarne z dobranymi amplitudami przesuwają się w fazie między sobą, aby otrzymać jak najniższą amplitudę wypadkową sygnału P_{ac} . Stosując niskie wartości pobudzenia i używając cyfrowych generato-

rów sygnałowych trzeba też dysponować dość wysokiej klasy sprzętem posiadającym przetworniki cyfrowo-analogowe o dużej rozdzielczości.

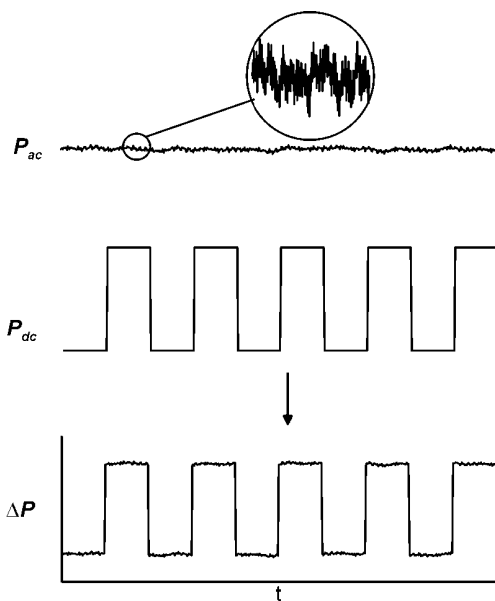
Duże znaczenie ma dobór odpowiednich częstotliwości elementarnych w multisinusoidalnym sygnale pobudzenia. Znaczenie ma zarówno zakres jak i liczba elementarnych pobudzeń. Najwyższą częstotliwość dobiera się w ten sposób aby można było uchwycić szybkie zmiany układu elektrochemicznego. Ograniczeniem częstotliwości są tutaj możliwości sprzętu, a dokładniej wzmacniaczy operacyjnych zastosowanych w używanym potencjostacie. Należy też unikać stosowania zbyt dużej ilości pobudzeń elementarnych, ponieważ ich liczba wpływa na wypadkową amplitudę sygnału P_{ac} . Najniższa częstotliwość ma wpływ na długość pojedynczej paczki sygnałów. Jej długość powinna się przynajmniej równać długości okresu tej częstotliwości. Wskazane jest aby długość paczki była pewną wielokrotnością okresu najniższej częstotliwości elementarnej ze względu na potrzebę uśrednienia wyników z kilku okresów, co znacząco poprawia wynik pomiaru.

Bardzo istotny jest rozkład częstotliwości elementarnych. Dobiera się je tak, że są one liczbami pierwszymi. Zabieg ten ma na celu wykluczenie możliwości analizy odpowiedzi harmonicznych, które zawsze pojawiają się w sygnałach.

Pobudzający sygnał przemienny może zostać zsumowany z sygnałem stałym.

$$\Delta P = P_{dc} + P_{ac} \quad (15)$$

Przy klasycznym pomiarze *EIS* pobudzenie stałe utrzymuje się raczej na stałym, niezmiennym poziomie. Stosując *DEIS* można sobie pozwolić na zmiany tej wartości, pamiętając o tym, że w obrębie okna czasowego analizy przyjmuje się ją za stałą. Jest to sygnał pseudostacjonarny. Sygnał stały w obrębie całego pomiaru może przyjmować np. charakter trójkątny. Pozwala to zrealizować pomiar *CV* wraz z jednoczesnym pomiarem *EIS*. Sygnał stały nie może się jednak zmieniać zbyt szybko w stosunku do długości okna analizy.



Rys. 14. Suma sygnału zmiennego i stałego - przebieg prostokątny (294).

4.1.2. SYGNAŁ ODPOWIEDZI

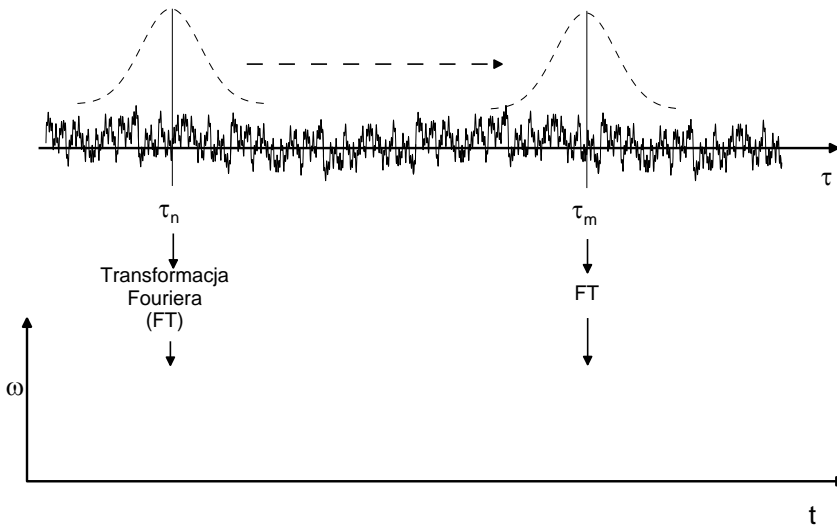
Aby uzyskać zespolone widmo impedancyjne należy zdekomponować sygnał odpowiedzi poprzez poddanie go analizie

cyfrowej tj. przekształceniu go z widma w domenę czasu do widma w domenę częstotliwości aby uzyskać informacje o amplitudach i przesunięciach fazowych przy odpowiednich częstotliwościach. W tym celu stosuje się doskonale znane i popularne transformacje Laplace'a lub Fouriera. Sygnał poddany takiej transformacji nie zawiera jednak informacji o czasie, jej wynik uśrednia się na całą długość sygnału.

Obejściem tego problemu jest łączona analiza czasowo-częstotliwościowa. Praktyka pokazuje że najlepiej sprawdza się tu KrótkoCzasowa Transformacja Fouriera (*STFT – Short Time Fourier Transform*). *STFT* jest modyfikacją klasycznego przekształcenia Fouriera (295). Wyznaczana jest funkcja okna, która przemnażana jest przez sygnał, a na wyniku przeprowadza się transformację Fouriera. W przypadku zastosowania okna w postaci funkcji Gaussa w jego środku sygnał ma wartość maksymalną, a poza nim zerową. W ten sposób przesuwając okno w kolejnych iteracjach *STFT* uzyskuje się kolejne widma tylko z zakresu okna. Sygnał w oknie traktowany jest jako pseudostacjonarny.

$$STFT(t, \omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} s(\tau)\gamma(\tau - t)\exp(-j\omega\tau)d\tau \quad (16)$$

gdzie: $STFT(t, \omega)$ – transformata *STFT* sygnału $s(\tau)$, t – czas lokalizacji okna, $\gamma(\tau - t)$ – okno analizujące.



Rys. 15. Schemat powstawania charakterystyki STFT (294).

Selektywność czasowa oraz częstotliwościowa uzyskiwanych wyników są ze sobą w ścisłej zależności. Wzrost rozdzielczości częstotliwościowej pociąga za sobą spadek rozdzielczości czasowej i odwrotnie. Najlepszą korelację pomiędzy tymi wielkościami uzyskuje się w przypadku zastosowania okna w postaci funkcji Gaussa. W takim przypadku związek rozdzielczości częstotliwościowej i czasowej i można przedstawić za pomocą wyrażenia:

$$\Delta f \cdot \Delta t = \frac{1}{4\pi} \quad (17)$$

Z tej zależności można określić wartość najniższej częstotliwości w multisinusoidalnym sygnale pobudzenia f_{min} . Zakładając że może ona być obciążona błędem względnym równym:

$$k = \frac{\Delta f}{f_{min}} \quad (18)$$

to minimalna częstotliwość składowej sygnału pobudzenia wynosi:

$$f_{min} = \frac{1}{4\pi k \Delta t} \quad (19)$$

Z powyższego wyrażenia wynika wniosek, że uzyskanie charakterystyki impedancyjnej z krótszych przedziałów czasowych Δt odbywać się będzie kosztem f_{min} . W przypadku układów o dużej dynamice zmian, gdzie zależy nam na krótkich przedziałach czasowych należy ograniczyć najniższe pasmo częstotliwościowe. Dodatkowo długość okna musi zostać skorelowana z częstotliwościami sygnałów w paczce, aby uniknąć zjawiska tzw. wycieku widmowego. W praktyce *DEIS* najczęściej używa się okna prostokątnego, w które jest całkowicie „nieodporne” na wyciek widmowy.

Oczywiście obecnie używa się głównie techniki cyfrowej, co za tym idzie wszelkie transformacje sygnałów wykonywane są przez układy elektroniczne wykorzystując dyskretne odpowiedniki tych transformacji (*STDFT* – *Short Time Discrete Fourier Transform*, *DFT* – *Discrete Fourier Transform*).

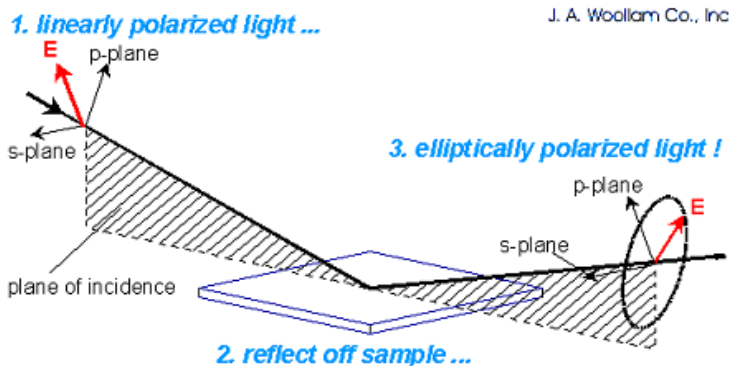
Jak zostało wspomniane, dobór najniższej częstotliwości zależy od charakterystyki badanego układu i oczekiwanej rozdzielczości czasowej. Wybór składowej o częstotliwości najwyższej wymaga zastosowania odpowiednio szybkiego próbkowania sygnału analogowego. Zgodnie z twierdzeniem Nyquista-Shannona częstotliwość próbkowania sygnału analogowego mu-

si być przynajmniej dwukrotnie większa od częstotliwości najwyższej składowej sygnału, aby móc cyfrowo odtworzyć próbkowany sygnał (296). Przy obecnej technice szybkie próbkowanie nie jest bardzo dużym wyzwaniem sprzętowym. Nie należy jednak umieszczać w multisinusoidalnej paczce sygnałów pobudzających zbyt wielu składowych, ponieważ podwyższa to wypadkową amplitudę sygnału takiej paczki.

4.2. ELIPSOMETRIA

Kiedy wiązka światła odbija się lub przechodzi przez powierzchnię materiału, następuje zmiana polaryzacji jej fali. Mierząc tę zmianę możliwe jest wyznaczenie parametrów fizykochemicznych powierzchni. Technika pomiarowa wykorzystująca to zjawisko nazywa się elipsometrią (297, 298).

Elipsometria ta ma szerokie zastosowanie. Wykorzystuje się ją do badania półprzewodników i urządzeń elektronicznych (299–302), bada się cienkie warstwy (303–305), procesy adsorpcji i desorpcji zachodzące na powierzchni (306–308), czy w badaniach biologicznych (309, 310). Elipsometrię oprócz w laboratorium można stosować w przemyśle na liniach produkcyjnych. Jest to technika optyczna, dlatego też jest bezkontaktowa i niedestrukcyjna.

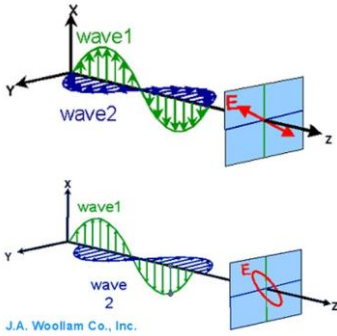


Rys. 16. Zmiana polaryzacji światła podczas odbicia światła od powierzchni (311).

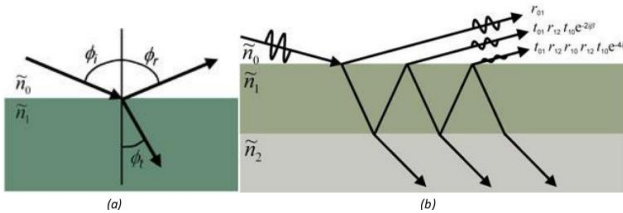
Światło jest falą elektromagnetyczną którą można rozdzielić na składowe ortogonalne - elektryczną (E_x) i magnetyczną (E_y). Pomiedzy tymi składowymi może występować przesunięcie fazowe. Rzutując składowe na płaszczyznę zespoloną wektor fali elektromagnetycznej będzie na niej wyznaczał pewne kształty. W przypadkach granicznych tj. gdy składowe są przesunięte względem siebie o 0 lub 90 stopni będą to odpowiednio linia i okrąg. W przypadku przesunięcia w przedziale tych kątów wektor fali zakreśli kształt elipsy. Od takiego rodzaju polaryzacji wywodzi się nazwa tej techniki pomiarowej. Zostało to przedstawione na rysunku 17.

U podstaw elipsometrii leży prawo Snelliusa (312). Wyznacza ono zależność opisująca kierunek propagacji fali świetlnej po odbiciu od granicy dwóch faz, co pokazano na rysunku 18a. Kąt transmisji przez granicę tych dwóch faz zależy od współczynnika załamania światła ośrodków, czyli od właściwości fizycznych faz. Kąt odbicia równy jest natomiast kątowi padania.

Prawo to opisuje również sposób rozchodzenia się fali świetlnej w układach wielowarstwowych (rysunek 18b).



Rys. 17. Polaryzacja fali elektromagnetycznej na podstawie obszaru wytyczanego przez jej wektor. Składowa elektryczna (E_x) oraz magnetyczna (E_y) (311).



Rys. 18. Droga propagacji wiązki lasera przez granicę dwóch faz (a) oraz w układzie warstwowym (b) (311).

gdzie: n_{0-2} - zespolone współczynniki załamania światła ośrodków, $\phi_{i,r,t}$ - kąty: padania, odbicia i transmisji, r, t - składowe współczynników Fresnela po odbiciu lub transmisji przez kolejne fazy.

Współczynnik załamania światła jest liczbą zespoloną:

$$\tilde{n} = n - jk \quad (20)$$

w jego skład wchodzi: współczynnik załamania (n) oraz współczynnik ekstynkcji (k). Ten ostatnio związany jest z adsorpcją światła przez ośrodek. Współczynnik załamania światła powiązany jest natomiast ze stałą dielektryczną:

$$\varepsilon = \tilde{n}^2 \quad (21)$$

gdzie: ε - stała dielektryczna ośrodka.

Elipsometria więc jest techniką refraktometryczną, opierającą się na pomiarze zmiany stanu polaryzacji po odbiciu od granicy dwóch faz. Wiązka światła używana do badania musi mieć określoną i znaną polaryzację. Zazwyczaj wykorzystuje się polaryzację liniową. Na skutek odbicia od badanego materiału polaryzacja fali świetlnej ulega zmianie, przyjmując charakter eliptyczny.

W 1900 roku Paul Drude wyznaczył zależność pomiędzy zmianą stanu polaryzacji światła a właściwościami materiału, (313, 314). Wyznaczył także grubość cienkiej warstwy na powierzchni, wykorzystując współczynniki wyznaczone w 1823 roku przez Augustin-Jean Fresnela (315). Poniższe równania opisują współczynniki Fresnela związane z odbiciem wiązki światła na granicy dwóch faz:

$$R^P = \frac{r_{12}^p + r_{23}^p \exp(-j2\beta)}{1 + r_{12}^p r_{23}^p \exp(-j2\beta)} \quad (22)$$

$$r_{12}^p = \frac{\tilde{n}_2 \cos \varnothing_1 - \tilde{n}_1 \cos \varnothing_2}{\tilde{n}_2 \cos \varnothing_1 + \tilde{n}_1 \cos \varnothing_2} \quad (23)$$

$$R^S = \frac{r_{12}^s + r_{23}^s \exp(-j2\beta)}{1 + r_{12}^s r_{23}^s \exp(-j2\beta)} \quad (24)$$

$$r_{12}^s = \frac{\tilde{n}_1 \cos \varnothing_1 - \tilde{n}_2 \cos \varnothing_2}{\tilde{n}_1 \cos \varnothing_1 + \tilde{n}_2 \cos \varnothing_2} \quad (25)$$

$$\beta = 2\pi \left(\frac{d}{\lambda} \right) \tilde{n}_2 \cos \varnothing_2 \quad (26)$$

gdzie: R^P i R^S - współczynniki refrakcji składowych równoległej i prostopadłej do płaszczyzny odbicia, R^P i r - składowe współczynników Fresnela dla poszczególnych faz, λ - długość fali, d - grubość warstwy.

Najważniejszym wykorzystywanym do analizy danych w tej technice pomiarowej jest równanie elipsometryczne. Łączy ono ze sobą zależność pomiędzy zmianą parametrów fali elektromagnetycznej po odbiciu, a własnościami materiału badanego:

$$\frac{R^P}{R^S} = \rho_{(N,d,\lambda,\theta)} = \tan \Psi e^{j\Delta} \quad (27)$$

$$\tan \Psi = \frac{|R^P|}{|R^S|} \quad (28)$$

$$\Delta = \delta_1 - \delta_2 \quad (29)$$

gdzie: R^P, R^S - tzw. kąty elipsometryczne opisujące różnice pomiędzy falą elektromagnetyczną przed i po odbiciu od granicy ośrodków, Δ - przesunięcie fazowe pomiędzy składowymi fali elektromagnetycznej, $\tan\Psi$ - bezwzględna zmiana stosunku amplitud składowych fali po odbiciu jej od badanego układu.

Wielkości kątów elipsometrycznych zależą od kąta padania wiązki światła. Pomiaru powinno się przeprowadzać dla kąta padania o wartości możliwie blisko wartości tzw. kąta Brewster'a, $\theta_B = \arctan(n_2/n_1)$, w celu uzyskania jak największej dokładności pomiarowej (316).

Elipsometria umożliwia określenie między innymi współczynników załamania światła oraz grubości układów warstwowych. Istnieje limit grubości cienkich warstw możliwy do wyznaczenia tą techniką. Limit ten wyznaczony jest przez absorpcję warstw. Można ją wyznaczyć stosując poniższą zależność:

$$D_{max} = \frac{\lambda}{4\pi k} \quad (30)$$

Określenie powyższych parametrów dla każdego z elementów układu badanego umożliwia ponadto dostarczenie informacji o składzie chemicznym, morfologii, chropowatości czy też anizotropii badanej powierzchni.

Wyznaczenie współczynnika załamania światła układów stanowiących mieszaninę dwóch lub więcej substancji przeważnie przeprowadzane jest w oparciu o funkcję aproksymującą EMA (*Effective Medium Approximation*). Najczęściej stosowaną funkcją

EMA jest aproksymacja Bruggemana (317). Dzięki zastosowaniu funkcji EMA możliwe staje się wprowadzenie do modelu chropowatości, przy założeniu że jedną z mieszanych faz jest otoczenie.

$$f_A \cdot \frac{\tilde{\varepsilon}_A - \tilde{\varepsilon}}{\tilde{\varepsilon}_A + 2\tilde{\varepsilon}} + f_B \cdot \frac{\tilde{\varepsilon}_B - \tilde{\varepsilon}}{\tilde{\varepsilon}_B + 2\tilde{\varepsilon}} = 0 \quad (31)$$

gdzie: ε_A i ε_B - zespolone stałe dielektryczne poszczególnych składników mieszaniny.

Elipsometria, podobnie jak *EIS* nie jest techniką bezpośrednią. Oznacza to, że określenie wspomnianych własności badanego materiału możliwe jest jedynie poprzez wyznaczenie i aplikację tzw. modelu elipsometrycznego. Model ten uwzględnia współczynniki załamania światła środowisk które składają się na układ. Dzięki równaniom Fresnela oblicza się modelowe wartości delty i psi. Skalkulowane w ten sposób modelowe wartości kątów elipsometrycznych przyrównuje się do wartości wyznaczonych eksperymentalnie.

Model weryfikuje się aż do osiągnięcia wysokiej korelacji wyników modelowych z eksperymentalnymi. Powyższy sposób nie uwzględnia chropowatości podłoża oraz obecności powierzchniowych zanieczyszczeń. Wpływ ten można jednak wprowadzić do modelu elipsometrycznego korzystając z funkcji *EMA*.

5. WYNIKI BADAŃ

Głównym celem niniejszej pracy było określenie wpływu zmian potencjału elektrodowego na transport nośników prądu i pojemność space-charge w warstwie tlenkowej o charakterze półprzewodnikowym powstałej na czystej metalicznej cynie. Jest to istotne, ponieważ użyteczność tego związku wynika z jego właściwości półprzewodnikowych.

W ramach pracy zbudowano stanowisko i zestaw pomiarowy do badań metodą Dynamicznej Elektrochemicznej Spektroskopii Impedancyjnej w połączeniu z metodą Elipsometrii Monochromatycznej. Opracowano także metodologię przygotowania próbki cyny do badań. Powyższe badania zostały wspomóżone poprzez zastosowanie techniki analizy powierzchni - spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania X (*XPS – X-Ray Photoelectron Spectroscopy*). Dla tych technik wykonano próbki i odpowiednie naczynia laboratoryjne, dzięki którym możliwe były wcześniejsze pomiary elektrochemiczne. Praca była realizowana etapowo.

W celu dokonania pomiarów tlenku cyny wytworzonego na metalicznej cynie w elektrolicie pierwszą w kolejności rzeczą było ustalenie zakresu potencjałów przy których warstwa tlenku występuje. W tym celu wykorzystano rejestr stałoprądowy wyekstrahowany i z pomiarów impedancyjnych. W następnej kolejności takie same pomiary przeprowadzono w połączeniu z pomiarem elipsometrycznym.

5.1. POMIARY STAŁOPRĄDOWE

Elektroda badana została wykonana z pręta polikrystalicznej cyny (Johnson Matthey, 99,999% czystości) o średnicy 8 mm. Pręt ten został umocowany w rurce PCV i zatopiony w żywicy epoksydowej, dzięki czemu został wyeksponowany obszar o powierzchni 0,50 cm². Przed każdym eksperymentem powierzchnia elektrody była szlifowana przy pomocy papieru ściernego o rosnącej gradacji, aż do wartości 2500, a następnie polerowana mechanicznie. Tak przygotowana elektroda była wielokrotnie płukana wodą demineralizowaną, potem czyszczona acetonem w myjce ultradźwiękowej.

Roztworem stosowanym do badań był bufor boranowy o składzie 0,05 M Na₂B₄O₇ i 0,5 M H₃BO₃. Jego pH wynosiło 7.4. Podobne roztwory stosowano przy badaniach właściwości cyny (15, 213–226). Pomiary odbywały się w stałej temperaturze równej 25°C.

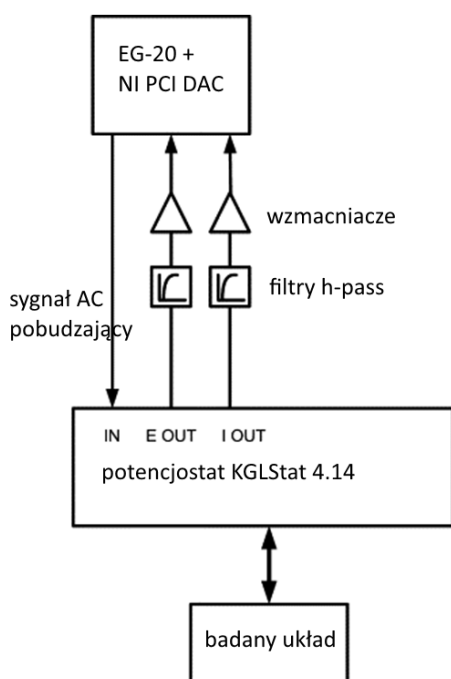
Pomiary elektrochemiczne przeprowadzone były w klasycznym układzie trójelektrodowym. Elektroda odniesienia była elektroda tlenkowo-srebrowa. Wszystkie potencjały w tym artykule odnoszą się do potencjału elektrody odniesienia. Jako elektrodę pomocniczą użyto siatkę platynową.

Zestaw sprzętowy składał się z potencjostatu KGLStat 4.14, do którego podawany był sygnał pobudzenia będący sumą stałoprądowego sygnału trójkątnego generowanego przez generator sygnałowy EG-20 i sygnału multisinusoidalnego generowanego przez kartę pomiarową produkcji National Instruments. Ta sama karta służyła do akwizycji rejestrów prądowych i napięciowych. Autorskie oprogramowanie posłużyło do akwizycji, analizy cza-

sowo-częstotliwościowej i wyekstrahowania dynamicznych widm impedancyjnych z otrzymanych rejestrów.

Multisinusoidalna napięciowa paczka pobudzająca złożona była z dwudziestu pojedynczych sinusoid. Najwyższą zastosowaną częstotliwością równa była 19889 Hz , a najniższa 7 Hz .

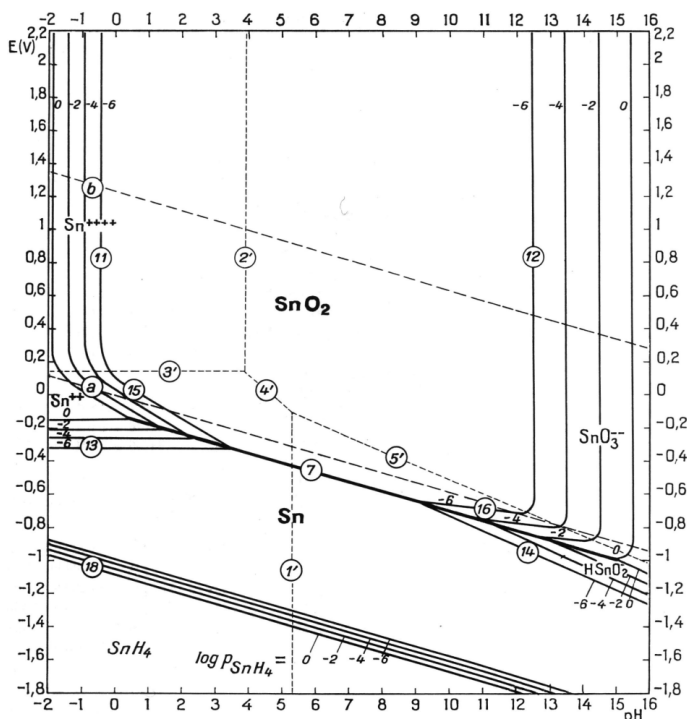
Próbkę polaryzowano cyklicznie w zakresie potencjałów $-1,4\text{ V}$ do $1,4\text{ V}$. Do analizy został wybrany dziesiąty cykl, poprzednie traktowane były jako cykle formujące. Już po drugim cyklu nie było między cyklami znaczących różnic. Układ był bardzo dobrze odtwarzalny.



Rys. 19. Schemat układu do pomiaru impedancji metodą DEIS.

Elektrochemiczne utlenianie cyny w różnych elektrolitach było już przedmiotem badań (199, 231, 232, 318–324). Pasywacja cyny w lekko zasadowym środowisku, takim jak bufor boranowy jest procesem wieloetapowym. Interpretacja przebiegu tego procesu nie jest spójna pomiędzy różnymi badaczami.

Punktem wyjściowym do rozważań może być diagram Pourbaix (325), dla cyny przedstawiony na rysunku 20. Wynika z niego, że cyna w lekko alkalicznych roztworach, nawet przy wysokich potencjałach powinna występować w postaci tlenku. Wczesne badania pokazywały, że w takich warunkach metal ulega rozтворzeniu, po czym wytrąca się SnO lub $Sn(OH)_2$ (326, 327). Na podstawie badań w stężonych alkaliach wysunięto wniosek, że formowanie się tlenku przebiega w dwóch równoległych procesach (327). Pierwszym jest tworzenie się SnO lub $Sn(OH)_2$, następnie powstała warstwa utlenia się do $Sn(OH)_4$. Możliwe jest też bezpośrednie utlenianie od metalu do $Sn(IV)$, a przy wyższych potencjałach dehydratacja wodorotlenku do tlenku. SnO_2 miałyby być ciągłą warstwą, pomiędzy metalem, a nieciągłą warstwą SnO lub $Sn(OH)_2$. Badania XPS wykluczyły jednak istnienie cyny na drugim stopniu utlenienia w tej warstwie (328).



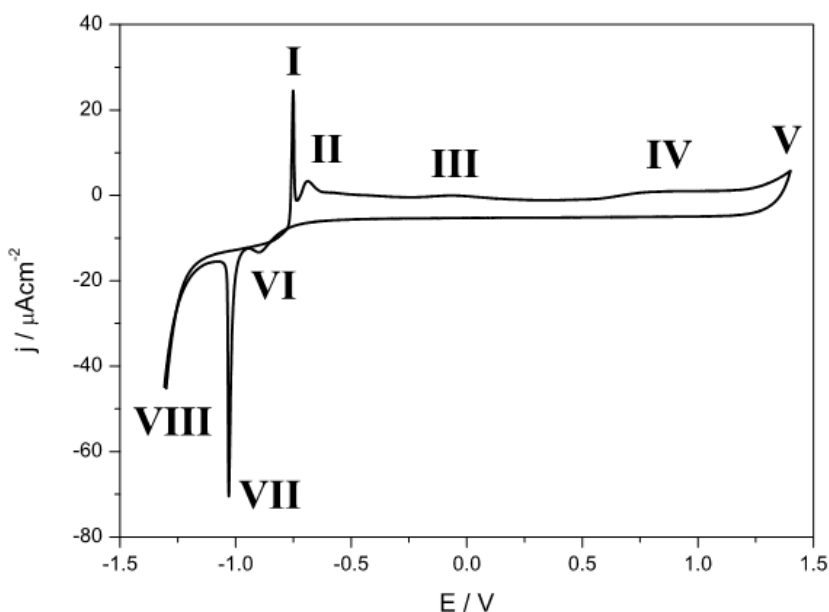
Rys. 20. Wykres Pourbaix dla układu cyna-woda w temperaturze 25°C.

Na podstawie nowocześniejszych ustalono, że warstwa tlenkowa początkowo składa się z SnO lub $Sn(OH)_2$, które przy zwiększaniu potencjału utleniania przechodzi w SnO_2 lub $Sn(OH)_4$ (226). Przy anodowej polaryzacji najbardziej stabilną formą jest $SnO_2 \cdot H_2O$ (329). Można się spodziewać dehydratacji powyższego uwodnionego tlenku, ponieważ jest to silnie nieodwracalna reakcja. Istnieją też badania udowadniające, że warstwa na metalicznej cynie składa się z amorficznej, słabo przylegającej warstwy $5SnO \cdot 2H_2O$, na której nabudowuje się nanokryształowa warstwa $SnO_2 \cdot H_2O$ (330, 331).

Ostatnimi czasu zastosowano szereg nowoczesnych technik takich jak Spektroskopia Ramana, Spektroskopia Odbiciowa (*PMRS - Potential Modulated Reflectance Spectroscopy*) i Elektrochemiczna Skaningowa Mikroskopia Tunelowa (*EC-STM - Electrochemical Scanning Tunneling Microscopy*) do wyjaśnienia utleniania się cyny w lekko alkalicznych środowiskach (214, 215). Zinterpretowano wszystkie piki prądowe pojawiające się podczas kontrolowanej zmiany potencjału elektrody cynowej oraz uwzględniono ich zmiany i przesunięcia podczas skanów przy różnych potencjałach zawracania.

Chronowoltamperogram otrzymany w podobnych warunkach w niniejszej pracy przedstawiony na rysunku 21. całkowicie zgadza się z literaturowym, mimo iż są one otrzymane innymi metodami. Wszystkie wyniki literaturowe otrzymano za pomocą klasycznych pomiarów stałoprądowych, natomiast te w niniejszej pracy są składową stałą serii widm impedancyjnych otrzymanych w funkcji potencjału metodą *DEIS*. Chronowoltamperogram otrzymano filtrując wszystkie częstotliwości pomiarowe $f > 0$.

Na chronowoltamperogramie można wyróżnić siedem charakterystycznych pików prądowych, których opis znajduje się w dalszej części pracy. Na bazie ostatnich badań można rozróżnić trzy warstwy na polikrystalicznej cynie, zależne od potencjału elektrodowego (214).



Rys. 21. Cykliczny chronowoltamperogram powstały ze składowej DC w pomiarze DEIS.

Pierwsza warstwa zaczyna się wraz z wystąpieniem pików numer *I*, i tej formie istnieje aż do momentu wykształcenia pików numer *III*. Zakłada się, że w tym zakresie potencjałów nie istnieje jeszcze cyna na czwartym stopniu utlenienia (213). Dwa pierwsze piki anodowe związane są z powstawaniem $Sn(II)$. Pik *I* związany jest z utlenianiem metalicznej cyny, natomiast pik *II* z przyłączaniem jonów hydroksylowych zgodnie z mechanizmem roztwarzania-wytrącania, ponieważ iloczyn rozpuszczalności wodorotlenku cyny(*II*) wynosi $I_r = 5,45 \times 10^{-27}$. Ustalono, że preferowaną formą występowania związków cyny(*II*) są hydroksytlenki o wzorze sumarycznym $Sn_6O_8H_4$ (332).

Jeśli polaryzację zawróci się przed osiągnięciem tego potencjału, to cały układ jest bardzo dobrze powtarzalny. Pik *VII*

wiązany jest z redukcją cyny(II) do cyny metalicznej. Pik VIII wiązany jest z redukcją elektrolitu i wydzielaniem gazowego wodoru. Piku numer VI nie obserwuje się przy nie przekraczaniu potencjału polaryzacji w omawianym zakresie.

Druga warstwa istnieje od obszaru plateau za pikiem III, do momentu wykształcania się piku numer IV, czyli w zakresie potencjałów od ok. 0,3 V do ok. 0,8 V. Badanie za pomocą spektroskopii Ramana wykluczają istnienie w tym zakresie SnO (215). Na podstawie tych pomiarów zakłada się istnienie tlenku cyny(IV), w którym znajdują się dodatkowe poziomy energetyczne w obszarze przerwy wzbronionej, ulokowane jednak w objętości tlenku, a nie na powierzchni. Prawdopodobnie związane ze stechiometrycznymi defektami sieci krystalicznej. Nie wyklucza się jednak także istnienia stanów powierzchniowych powodujących zjawisko przypinania poziomu Fermiego (*Fermi level pinning* - rozdział 3.4).

Jednym z dowodów istnienia w tym zakresie SnO_2 jest to, że im głębiej polaryzuje się elektrodę w zakresie pików III, a IV, tym bardziej w stronę negatywnych potencjałów przesuwa się pik VII wiązany z redukcją SnO_2 . Wolne elektrony istniejące w paśmie przewodnictwa muszą pokonać większą barierę energetyczną. Wraz ze wzrostem potencjału anodowego tlenek rozrasta się, i musi mieć grubość przynajmniej kilku nanometrów, aby zminimalizować zjawisko tunelowania elektronów. Na zjawisko przesuwania się piku VII w stronę negatywnych potencjałów może dodatkowo wpływać efekt odsuwania się poziomu Fermiego od dna pasma przewodnictwa na skutek stopniowego utleniania się cyny(II) do cyny(IV). Podczas tego procesu zmniejsza się niestechiometria tlenku, ubywa wakansji tlenowych, które to

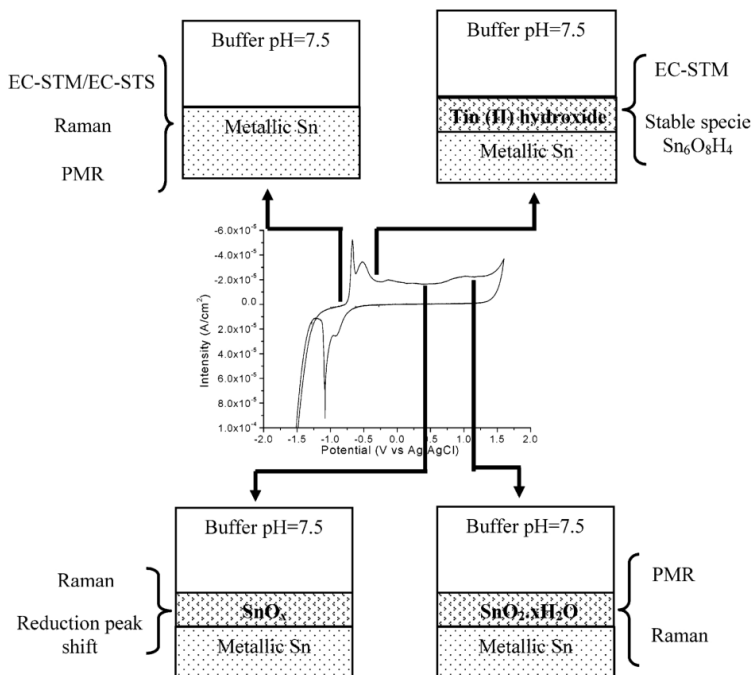
wprowadzają do tlenku płytkie poziome donory. Tworzy się uwodniony SnO_x ($1 < x < 2$), gdzie $x \rightarrow 2$.

W tym zakresie polaryzacji zaczyna się także ujawniać pik numer *VI* wiązany z redukcją cyny(IV) do cyny(II). Jest on dość szeroki, dlatego przekrywa go pik numer *VII*.

Innym dowodem istnienia w tym zakresie SnO_2 jest zmniejszenie się prądu związanego z wydzielaniem wodoru (pik *VIII*) zależne od głębokości anodowej polaryzacji. Nie całkowicie zredukowany tlenek inhibuje wydzielanie się tego gazu (214). Zmiany w tlenku są procesami powolnymi, dlatego też związane są także z szybkością zmian potencjałów. Przy jej niskiej wartości są nieznaczne.

Trzeci rodzaj warstwy ma istnieć od pików *IV* w górę, czyli powyżej potencjału 0,8 V. Tu sugeruje się już istnienie dobrze zdefiniowanego uwodnionego tlenku cyny(IV). Za tym faktem przemawia coraz wyraźniejsze ukazywanie się pików *VI* wiązanych z redukcją cyny(IV) do cyny(II). Dodatkowo zakłada się, że nie cały powstały w tym zakresie tlenek cyny(IV) ulega redukcji i przy kolejnych cyklach polaryzacyjnych do tego zakresu potencjałów grubość tlenku narasta. Z istnieniem nie zredukowanego SnO_2 wiąże się też prąd wydzielania wodoru kilkakrotnie niższy niż ten na metalicznej cynie. Badania przeprowadzone za pomocą spektroskopii Ramana i *PMRS* potwierdzają istnienie dobrze zdefiniowanego SnO_2 jak i sugerują zmiany fazowe w samym tlenku. Zakres potencjału kończy się w momencie rozpoczęcia utleniania elektrolitu do gazowego tlenu (pik *V*). Przy kolejnych polaryzacjach wartość prądu związanego z wydzielaniem tlenu maleje, co także świadczy o dobudowywaniu się warstwy tlenkowej.

Graficzna charakterystyka potencjałowa polikrystalicznej cyny w boranowym roztworze buforowym będąca podsumowaniem kompleksowych badań dostępnych w literaturze została przedstawiona na rysunku 22.



Rys. 22. Zakres występowania tlenku cyny (214).

Opierając się na powyższych rozważaniach literaturowych, można wstępnie wytypować zakres potencjałów w jakim istnieje tlenek cyny(IV) mający właściwości półprzewodnikowe. Przy pełnym cyklu polaryzacyjnym są to obszary za pikami numer III (0,3 V), przez pik numer IV (0,8 V), aż do końca zakresu, czyli pik nr V (1,4 V), przy którym zaczyna wydzielać się tlen. Przy polaryzacji odwrotnej istnienie cyny(IV) zakańcza (nie całkowicie, przy zastosowanej prędkości polaryzacji wynoszącej 1 mV/s) pojawienie się pik numer VI (−0,7 V) związanego z re-

dukcją jej do $Sn(II)$. Za pikami numer *I* i *II* ($-0,2 V$) zaczyna się tworzyć tlenek cyny na drugim stopniu utlenienia. Według danych literaturowych może on występować w postaci stabilnej formy $Sn_6O_8H_4$.

Podsumowując:

$-0,2 V < E < 0,3 V$	$Sn_6O_8H_4$ (cyna +II)
$0,3 V < E < 0,8 V$	SnO_{2-x} ; $\lim_{E \rightarrow 0,8} x = 2$ (cyna +IV; tlenek z wakansjami)
$0,8 V < E$	$SnO_2 \cdot xH_2O$ (cyna +IV)

5.2. POMIARY IMPEDANCYJNE

Główną częścią pracy były pomiary impedancyjne z zastosowaniem techniki Dynamicznej Elektrochemicznej Spektroskopii Impedancyjnej. W ten sposób cyna nie była jeszcze badana. Metoda ta idealnie nadaje się do pomiarów charakterystyki elektrycznej w funkcji zmiennego potencjału.

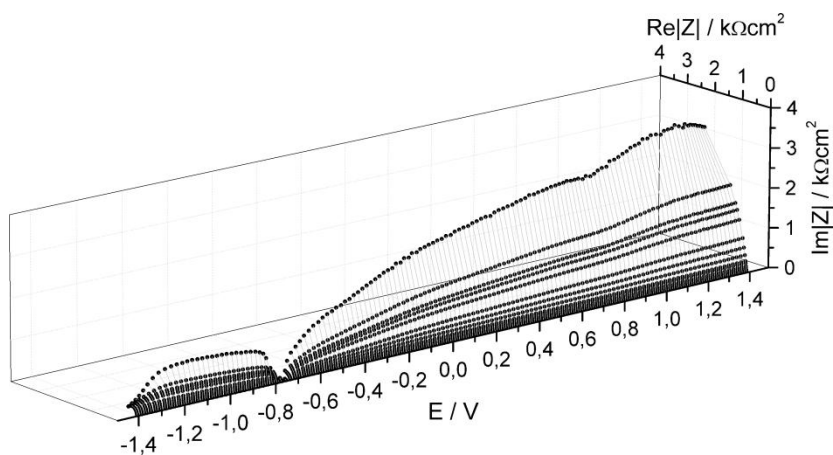
W poprzednim rozdziale została omówiona charakterystyka stałoprądowa. Można ją otrzymać podczas klasycznego elektrochemicznego pomiaru stałoprądowego, jak również z pomiaru *DEIS*, tak jak w tej pracy. Sygnał stałoprądowy to sygnał o częstotliwości $f = 0 Hz$.

Badania stałoprądowe pozwoliły wytypować zakresy potencjałów elektrodowych w których spodziewane jest powstawa-

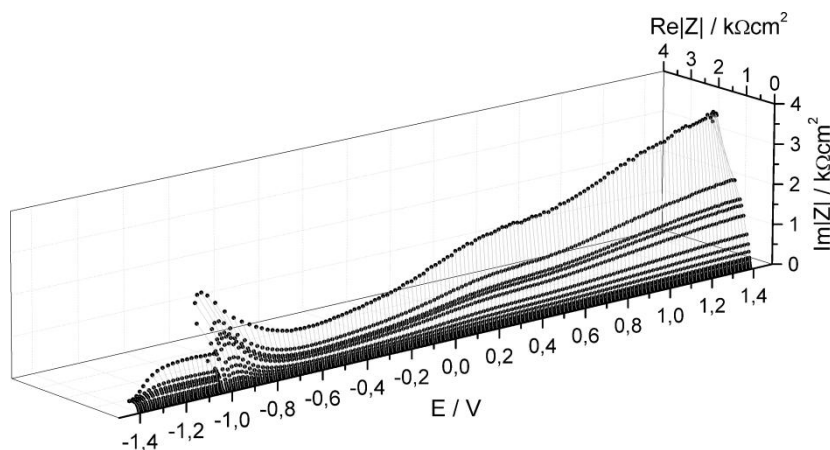
nie i przekształcenie się tlenku cyny na powierzchni metalu. Podsumowanie znalazło się w poprzedniej tabeli.

W obecnym rozdziale zinterpretowano wyniki impedancyjne. Rozważono możliwe elektryczne modele zastępcze oraz wyliczono wartości elementów obwodów. Przedstawiono je w funkcji potencjału elektrodowego. Porównano także pomiary wykonane w podwyższonych temperaturach.

Na rysunku 21 przedstawiono cykliczny chronowoltamperogram powstały podczas eksperymentu z użyciem techniki *DEIS* w temperaturze 25°C. Odpowiadające mu zmiany widm impedancyjnych odpowiednio w kierunku anodowym i katodowym zostały pokazane na rysunkach 23 i 24.



Rys. 23. Zmiany impedancji podczas polaryzacji anodowej w temperaturze 25°C.



Rys. 24. Zmiany impedancji podczas polaryzacji katodowej w temperaturze 25°C.

Impedancjogramy te przedstawiają zmianę widm w pełnym zakresie potencjałów elektrodowych. Najniższe wartości impedancji występują w miejscach pików prądowych DC , a więc w miejscach gdzie zachodzi przemiana fizyko-chemiczna. Układ ma niską impedancję także w zakresie wydzielania wodoru, oraz w zakresie wydzielania tlenu. W tym drugim przypadku impedancja nie jest tak niska jak w pierwszym, ale zaczyna być obserwowalny trend spadkowy. Impedancja wyraźnie rośnie w zakresach potencjałów spodziewanego występowania tlenku cyny.

Dalsze rozważania będą dotyczyły trzech zakresów potencjałowych określonych w rozdziale 5.1. Pierwszy zakres to obszar za II pikiem prądowym DC w którym spodziewane jest występowanie cyny(II) w postaci hydroksytlenków. W drugim obszarze spodziewana jest obecność cyny(IV) w postaci tlenku jednak z dużą ilością wakansji tlenowych. Dalsze utlenianie ma prowadzić do zmniejszenia się ilości wakansji tlenowych. W trzecim obszarze spodziewane jest istnienie dobrze uformowanego tlenku

cyny(IV) prawdopodobnie w postaci zhydratowanej. Przy wyższych potencjałach następuje wzrost prądu *DC* związany z reakcją utleniania wody do gazowego tlenu.

Analizę wpływu potencjału elektrodowego przeprowadzono podczas polaryzacji katodowej, a więc po zawróceniu polaryzacji przy granicznym potencjale anodowym (1,4V). Stosując takie podejście można badać tlenek już wykształcony, który jest trwały aż do momentu jego redukcji przy niskim potencjale. Zmiana potencjału ma wtedy wpływ na nośniki ładunku w już stabilnym tlenku. Zmiany w kierunku anodowym są dodatkowo związane z samym powstawaniem warstwy tlenkowej. Stosujące klasyczny *EIS* i stabilizując potencjał co 100 mV w analogiczny sposób badania obszaru space-charge prowadziła Metikoš-Huković (199).

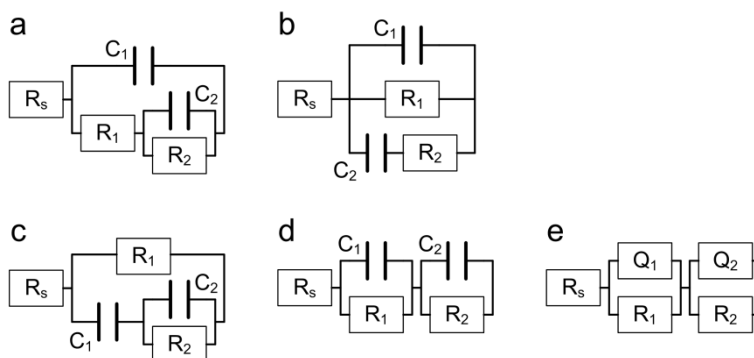
5.2.1. ELEKTRYCZNY OBWÓD ZASTĘPCZY

Długość okna *STFT* przy analizie wyników była równa jednej sekundzie. Podczas jednego cyklu pomiarowego w stosowanym zakresie potencjałów uzyskano około 5600 oddzielnych widm impedancyjnych ($2800 \text{ mV} \cdot 2$). Każde z nich zostało przeanalizowane odpowiednio dobranym obwodem zastępczym.

Widma impedancyjne miały zarysowane dwie stałe czasowe i były analogiczne z tymi spotykanymi w literaturze. Podobnie, sugerując się literaturą, do analizy wytypowano cztery modele zastępcze zaprezentowane na rysunku 25a-d.

Pierwszy model (25a) wykorzystany został w pracy Moiny (19) w której badane były właściwości półprzewodnikowe warstw powstałych na czystej cynie i stopach cyny z indem. Drugi model

25b) jest często stosowany w badaniach impedancyjnych półprzewodników (197, 198, 205, 333, 334). Czwararty model (25d) pochodzi z pracy Metikoš-Huković (199). Jednak w praktyce zastosowała ona model pokazany na rysunku (25e). Jest to model analogiczny, w którym czyste pojemności zostały zastąpione elementami stałofazowymi (*CPE – Constant Phase Element*) na rysunku 25e oznaczonymi jako Q . W źródłach literaturowych nie odnaleziono zastosowania modelu z rysunku 25c.



Rys. 25. Elektryczne obwody zastępcze.

Powyższe cztery modele (25a-d) są wszystkimi możliwymi z użyciem czystych pojemności i rezystancji, które opisują układ w którym zarysowują się dwie stałe czasowe. Należy rozważyć który z modeli najlepiej nadaje się do opisanie układu *cyna/tlenek cyny/elektrolit*. W opisach modeli zastosowano uniwersalny schemat kodowania obwodów zastępczych wprowadzony przez Boukampa (335).

Moina przeprowadził klasyczne badania *EIS* cyny w 0,2M roztworze wodorotlenku sodu (19). Pomiar przeprowadzony został w zakresie częstotliwościowym kończącym się na 1 mHz. Otrzymał cztery stałe czasowe i wyprowadził wyrażenie matematycz-

ne opisujące elektryczny obwód zastępczy. W celu wyeliminowania wpływu zmian w warstwach na wynik doświadczenia przeprowadził też badania w węższym zakresie częstotliwościowym kończącym się na 1 Hz, czyli porównywalnym do zakresu użytym w tej pracy. W tym przypadku otrzymał dwie stałe czasowe, co jest zgodne z tym w niniejszej pracy. Dwie niskoczęstotliwościowe stałe czasowe które nie ujawniły się przy takim pomiarze wg Moiny odpowiadają za zjawiska relaksacji i za uwodnienie warstw tlenkowych. W związku z tym jego wzór z czterema stałymi czasowymi upraszcza się do prostego schematu $R(R(C(CR)))$ przedstawionego na rysunku 25a. W tym modelu tym C_1 jest pojemnością podwójnej warstwy elektrycznej, R_1 to rezystancja przeniesienia ładunku. C_2 i R_2 autorzy powiązali z pojemnością tlenku i jej rezystancją.

Model $R(CR(CR))$ (rysunek 25b) jest często stosowany przy badaniu półprzewodników. Został zastosowany w przypadku badania zarówno w elektrolitach wodnych (197, 334) jak i niewodnych (198, 205, 333). C_1 i R_1 związane jest z pojemnością space-charge. C_2 i R_2 to odpowiednio pojemność i rezystancja związana ze stanami powierzchniowymi. Niektórzy autorzy opisują rezystancję R_2 jako rezystancję faradajowską (197, 334). W dostępnej literaturze brak jest jednak pozycji w których wyniki badań impedancyjnych tlenku cyny analizowane są za pomocą tego modelu.

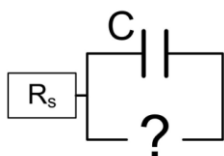
Metikoš-Huković zaproponowała impedancyjną analizę układu $cyna/SnO_2$ o charakterze półprzewodnika typu n/elektrolit (199). Pomiary prowadziła przy zmiennych potencjałach otrzymując widma impedancyjne co 100 mV cofając się od najwyższego potencjału. Do opisu zjawiska zaproponowała obwód zastępczy zaprezentowany na rysunku 25c, czyli połączone

ze sobą szeregowo dwie stałe czasowe. W tym modelu powiązała wysokoczęstotliwościową stałą czasową odpowiednio z rezystancją faradajowską i pojemnością space-charge. Niskoczęstotliwościową stałą czasową powiązała z właściwościami warstwy tlenkowej. Na podstawie charakteru zmian C_2 uznała, że jest to część pojemności space-charge. Mocną zależność R_1 od potencjału uznała za wskaźnik obecności głębokich stanów powierzchniowych w tlenku. Aby dopasowanie wyników eksperymentalnych do modelowych było lepsze zasugerowała zastąpienie obydwu pojemności elementami stałofazowymi. Praktycznie więc, do analizy numerycznej został więc wykorzystany obwód zastępczy widoczny na rysunku 25d. Dalej jako pojemność przedstawiane były współczynniki Y_0 . Parametry n elementów stałofazowych uzyskane w pracy Metikoš-Huković wahały się w granicach 0,86-0,99 co wg autorki oznaczało wysoką jednorodność powierzchni tlenku cyny i uzasadniało ich użycie. Uznaje się, że należy unikać użycia elementów stałofazowych w analizie impedancyjnej. Lepsze dopasowanie do wyników eksperymentalnych wynika wyłącznie z tego, że wprowadzony jest dodatkowy parametr (n). Znajduje się on w potęgze zgodnie ze wzorem $Z_{CPE} = [Y_0(j\omega)^n]^{-1}$, dzięki czemu z matematycznego punktu widzenia dopasowanie zawsze będzie dobre. Niestety w większości przypadków nie przekłada się to na sens fizyczny badanego układu. Użycie CPE uzasadnione jest jedynie wtedy gdy związany z nim parametr n zachowuje stałą wartość w dziedzinie zmiennej niezależnej (w tym przypadku potencjału elektrodowego). Metikoš-Huković podała jednak, że parametr n był zależny od potencjału.

Model przedstawiony na rysunku 25c nie występuje w literaturze w kontekście używania go do analizy danych impedancyjnych pochodzących z pomiarów potencjałowych tlenku cyny w środowiskach wodnych.

Wszystkie modele są sobie równoważne matematycznie. Zawierają tyle samo elementów elektrycznych. Należy jednak także rozważyć sens fizyczny danego modelu.

Realny układ jest złożony. Składają się na niego powierzchnia metalu, elektrolit oraz tlenek cyny który może występować w różnych postaciach elektronowych i strukturalnych. Tlenek zmienia się wraz z potencjałem. Trudne jest opisanie takiego układu za pomocą prostego modelu. Pewną informacją jest jednak pomiar pojemności. Pozostałe parametry impedancyjne obwodu zastępczego nie są w tej pracy brane pod uwagę.



Rys. 26. Pojemność w modelu impedancyjnym.

Na tą pojemność składają się szeregowo połączone pojemności warstwy Helmholtza, warstwy space-charge, oraz pojemności granic faz tlenków. Z tych wszystkich pojemności najmniejszą wartość będzie miała pojemność space-charge i to ona będzie wpływała na wartość ogólnej pojemności.

$$\sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{C_n} = \frac{1}{C_{sc}} \quad (32)$$

W przypadku analizy układów półprzewodnikowych gdy częstotliwość pobudzenia dąży do nieskończoności to układ powinien mieć tylko odpowiedź pojemnościową. Analiza sensu fi-

zycznego powyższych modeli pozwala na stwierdzenie, że ten warunek spełniają tylko modele 25a i 25b. Po wykonaniu dopasowań w przypadku właśnie tych modeli wartości pojemności są sobie zbieżne, co potwierdza trafność doboru. W przypadku obydwu modeli pojemność C_1 jest więc pojemnością space-charge. Wyniki z pomiarów zostały poddane analizie i wyznaczono elementy zastępcze wspomnianych obwodów 25a i 25b. Obwody te ukazują takie same zmiany obydwu pojemności.

Na podstawie powyższej analizy przyjęto zatem, że pojemność space-charge tlenku cyny podczas zmian potencjału elektrodowego to pojemność C_1 wyliczona z użyciem obwodów zastępczych 25a i 25b. Przybliżenie takie jest usprawiedliwione, ponieważ jak to opisano wcześniej, pojemność space-charge ma wartość dużo niższą niż pozostałe pojemności powstające na granicach faz i to ona ma decydujący wpływ na szeregowo połączone pojemności.

Dodatkowo aby zweryfikować czy element obwodu zastępczego można wiązać z przewodnictwem tlenku należy wprowadzić dodatkowy czynnik fizyczny od którego zależne jest przewodnictwo. Takim czynnikiem jest temperatura, dlatego analogiczne pomiary przeprowadzono w podwyższonych temperaturach. Wybrano zwiększanie temperatury o 35°C aby zachować równomierną różnicę i jednocześnie nie przekroczyć temperatury wrzenia elektrolitu opartego o roztwór wodny. Temperatury wykonania pomiarów wyniosły więc kolejno: 25°C , 60°C i 95°C .

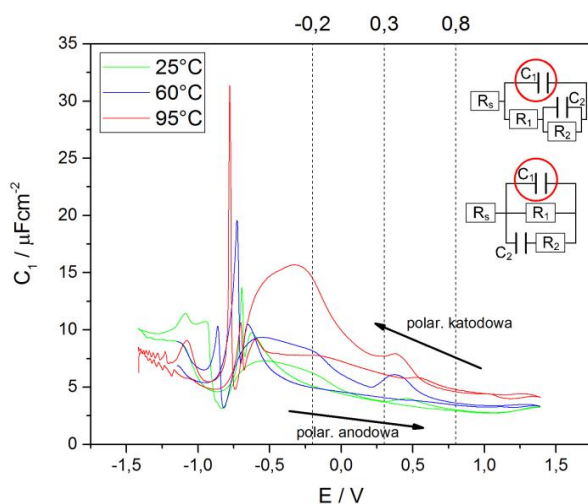
Na rysunku 27 pokazano zmiany pojemności C_1 w funkcji potencjału elektrodowego wyliczone z użyciem obwodów zastępczych 25a i 25b (są one analogiczne) dodatkowo w zależności od

temperatury. Strzałki wskazują kierunek polaryzacji. Generalnie przy polaryzacji anodowej ($-1,4V \rightarrow 1,4V$) wartości pojemności są niższe niż przy polaryzacji katodowej ($1,4V \rightarrow -1,4V$).

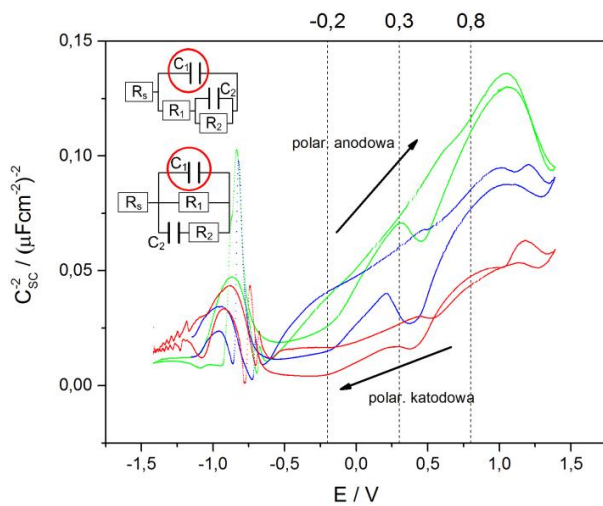
Wykresy przedstawiają zależność dla całego zakresu potencjałowego. W kolejnej części pracy uwaga zostanie skupiona na wyznaczonych wcześniej przedziałach potencjałowych, w których spodziewane są zmiany tlenku cyny. Wartości granic tych przedziałów uwidocznione są nad pionowymi liniami.

Pojemność C_1 , w kierunku anodowym, przez cały zakres gdzie zaczyna tworzyć się tlenek lekko maleje. Dla temperatury $95^\circ C$ maksymalna wartość to około $7 \mu F$, minimalna około $4 \mu F$. Dla niższych temperatur maksimum to około $5 \mu F$, a minimum $3 \mu F$. W zakresie między $0,3 V$ a $0,8 V$, czyli tam gdzie istnieje SnO_{2-x} można zauważyć płaski pik. Zarysowuje się on wyraźniej dla przebiegu w temperaturze $95^\circ C$, dla niższych nie jest tak wyraźny. Ogólnie większe różnice wartości wszystkich pojemności obserwuje się dla najwyższej temperatury, natomiast dla dwóch niższych przebiegi wizualnie nieraz nawet nakładają na siebie – ich wartości są zbliżone. Znacznie większe wartości fluktuacji obserwuje się podczas polaryzacji katodowej (powrotnej). Tu wyraźniej zarysowuje się pik, lecz jest on bardziej przesunięty w kierunku niższych potencjałów. Występuje mniej więcej w okolicy potencjału w którym cyna(II) ma przechodzić w cynę(IV). Przy polaryzacji katodowej pojemność rośnie.

Z powyższych pojemności można wyznaczyć zależność Motta-Schottky'ego. Odpowiednie przebiegi znajdują się na rysunku 28 analogicznym do poprzedniego.



Rys. 27. Zmiana pojemności C_1 w funkcji potencjału dla obwodów $R(C(R(CR)))$ i $R(CR(CR))$.



Rys. 28. Wykres zależności Motta-Schottky'ego pojemności C_1 w funkcji potencjału dla obwodów $R(C(R(CR)))$ i $R(CR(CR))$.

Zauważalne jest, że spełniona jest zależność dla półprzewodnika typu n dla potencjałów wyższych niż $-0,2 V$. Pewne zaburzenie obserwuje się w okolicy obszaru potencjału gdzie podczas skanu anodowego zaczyna pojawiać się SnO_{2-x} , czyli zawierający wakansje tlenowe. Zależność Motta-Schottky'ego obliczona na podstawie wartości pojemności C_2 nie wydaje się odzwierciedlać charakteru półprzewodników, dlatego pojemność C_1 zdaje się być pojemnością podwójnej warstwy elektrycznej.

Taka wstępna analiza dodatkowo potwierdza poprawność wyboru pojemności C_1 do dalszych rozważań. Dokładniejsza analiza zależności Motta-Schottky'ego w zakresach potencjałowych przedstawiona jest w dalszej części pracy.

5.2.2. ANALIZA MOTTA-SCHOTTKY'EGO

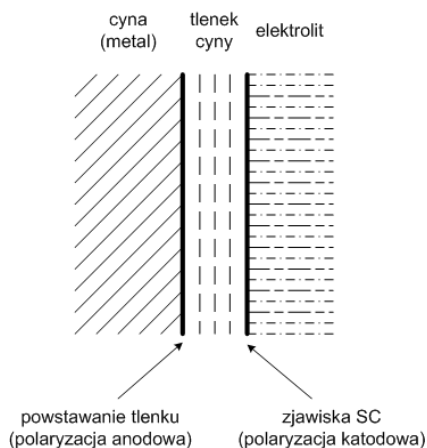
W niniejszym podrozdziale zostanie zaprezentowana analiza Motta-Schottky'ego na podstawie badań pojemności space-charge.

Otrzymana zmiana pojemności znajduje w całym zakresie potencjałowym. Z punktu widzenia tej pracy należy skupić się na obszarze w którym występuje tlenek cyny. Z poczynionych rozważań wynika, że zaczyna on istnieć podczas polaryzacji anodowej za pikami DC numer I i II, które występują blisko siebie, początkowo na drugim stopniu utlenienia, następnie przechodząc w tlenek cyny(IV). Po odwróceniu polaryzacji tlenek cały czas istnieje, aż do momentu pikę prądowego numer VI, kiedy to zaczyna się redukować.

Należy rozdzielić od siebie charakter pojemności podczas skanu anodowego i katodowego. W pierwszym przypadku zmia-

na pojemności związana jest z powstawaniem tlenku. Proces zachodzi na granicy faz *metal/tlenek*. Dopiero po odwróceniu kierunku polaryzacji, mierzona pojemność związana jest ze zjawiskami zachodzącymi na granicy *tlenek/elektrolit*. Schematycznie zostało to przedstawione na rysunku 29. W związku z powyższym do analizy należy wybrać część katodową skanu. Podobne podejście można znaleźć w literaturze (199).

Analizując skan katodowy zaczyna się więc od potencjałów najwyższych obserwując zmiany pojemności space-charge związane ze zmniejszaniem się potencjału elektrodowego. Do analizy wybrano wcześniej oszacowane zakresy potencjałowe (powyżej $0,8\text{ V}$ i $0,8\text{ V} - 0,3\text{ V}$), a także zakres potencjału gdzie podczas polaryzacji anodowej tworzy się tlenek cyny na drugim stopniu utlenienia ($0,3\text{ V} - -0,2\text{ V}$). W tym ostatnim zakresie w przypadku polaryzacji katodowej dalej będzie występowała cyna(IV), ponieważ jej redukcja następuje dopiero przy niższym potencjale (ok. $-0,7\text{ V}$).



Rys. 29. Granice faz na których zachodzą zjawiska.

Poniżej znajduje się analiza w poszczególnych zakresach potencjałowych. Ułożone są one od potencjałów najwyższych do najniższych.

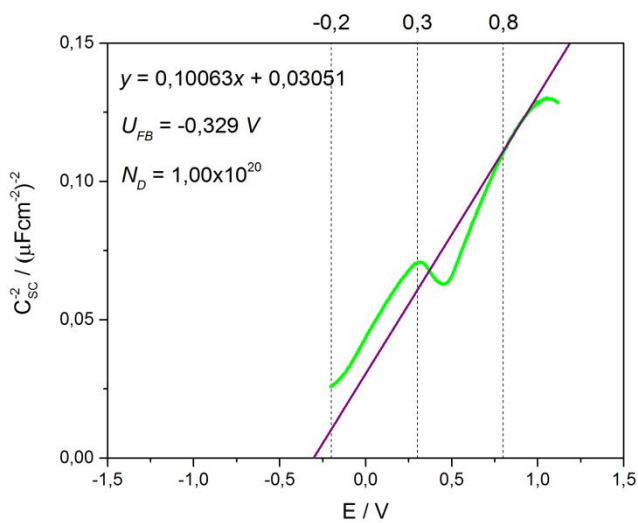
5.2.3. ZAKRES I

W zakresie potencjału powyżej $0,8\text{ V}$ występuje dobrze zdefiniowany uwodniony tlenek cyny(IV). Zmiana potencjału ma powodować zmiany fazowe w samym tlenku.

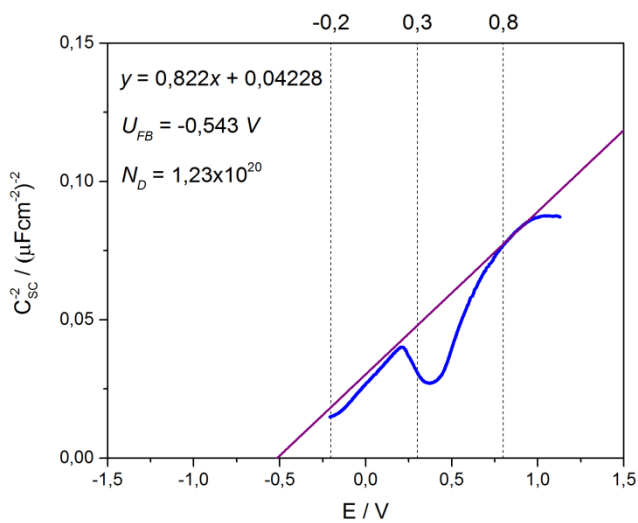
Na rysunkach 30-32 przedstawiono analizę Motta-Schottky'ego dla kolejnych temperatur w zakresie potencjałowym I. Wszystkie nachylenia odpowiadają charakterowi półprzewodników typu n . Wraz ze wzrostem temperatury nachylenie maleje co oznacza że rośnie koncentracja domieszek. Potencjał pasma płaskiego wyraźnie obniża się wraz ze wzrostem temperatury.

Zakres ten nie jest długi, co może utrudniać poprawne wyznaczenie nachylenia. W stronę bardziej dodatnich potencjałów następuje wyraźne załamanie charakteru liniowego. Przy tych potencjałach zaczyna już wydzielać się tlen, dlatego analiza Motta-Schottky'ego traci sens. Część zakrzywiona jest też coraz bardziej płaska wraz ze wzrostem temperatury.

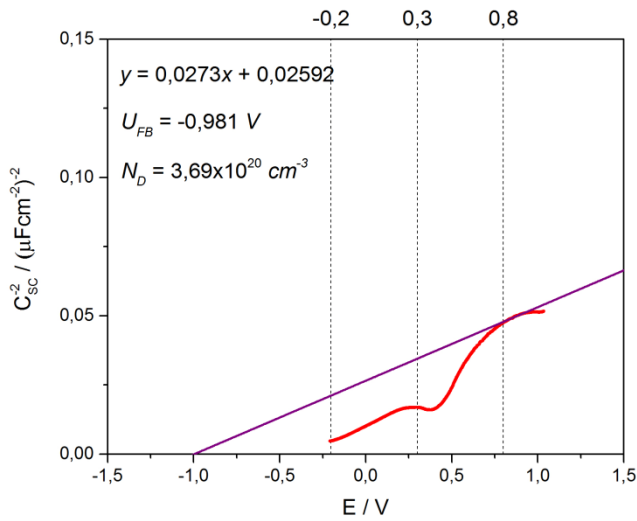
Zestawienie wyznaczonych parametrów znajduje się w tabeli za wykresami.



Rys. 30. Analiza MS - zakres I, temperatura 25°C.



Rys. 31. Analiza MS - zakres I, temperatura 60°C.



Rys. 32. Analiza MS - zakres I, temperatura 95°C.

Tab. 1. Zakres I - U_{FB} i N_D .

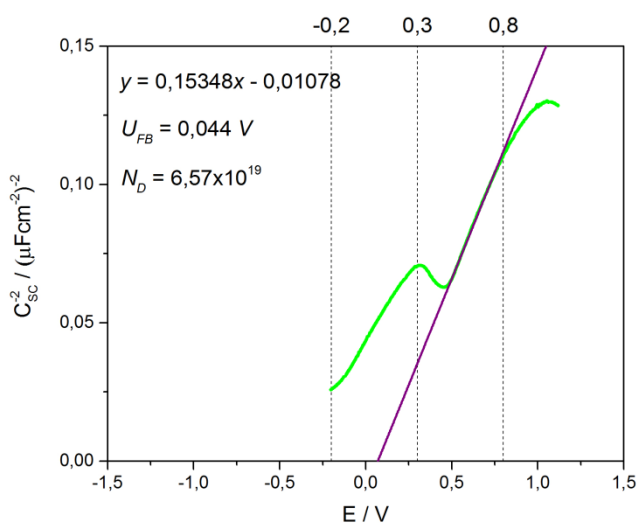
	U_{FB} (V)	N_D (cm^{-3})
25°C	-0,329	$1,00 \times 10^{20}$
60°C	-0,543	$1,23 \times 10^{20}$
95°C	-0,981	$3,69 \times 10^{20}$

5.2.4. ZAKRES II

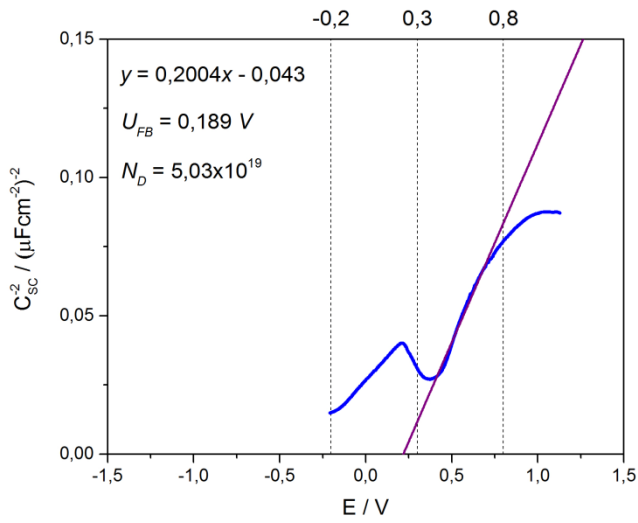
W drugim zakresie potencjałowym pomiędzy, potencjałami 0,3 V a 0,8 V charakter półprzewodnikowy dalej wykazuje charakter typu n .

W tym zakresie daje się z dużą dokładnością określić część prostoliniową wykresu Motta-Schottky'ego. Przy granicy z zakresem III prostoliniowa zależność Motta-Schottky'ego całkowicie się zaburza, lecz efekt ten jest tylko tymczasowy. Przy dalszej zmianie potencjału elektrodowego wraca do charakteru prostoliniowego.

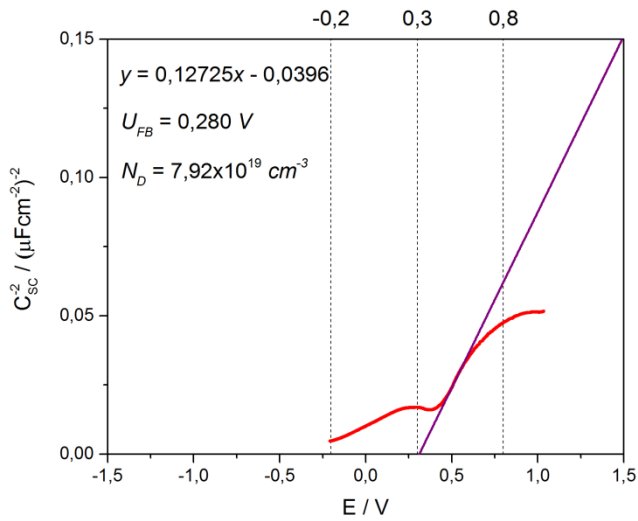
Wyznaczony potencjał pasma płaskiego zwiększa się wraz ze wzrostem temperatury, lecz nie jest to taka wyraźna zmiana jak w przypadku zakresu I. Nachylenia części prostoliniowych są podobne, co oznacza, że koncentracja ilości domieszek pozostaje na podobnym poziomie w każdej temperaturze.



Rys. 33. Analiza MS - zakres II, temperatura 25°C.



Rys. 34. Analiza MS - zakres II, temperatura 60°C.



Rys. 35. Analiza MS - zakres II, temperatura 95°C.

Tab. 2. Zakres II - U_{FB} i N_D .

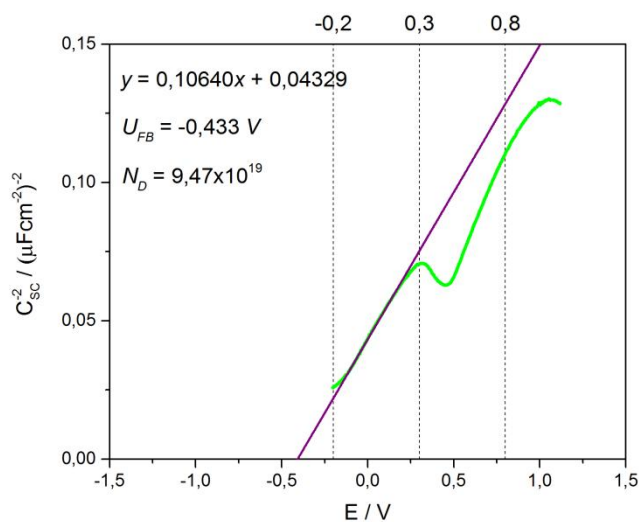
	U_{FB} (V)	N_D (cm^{-3})
25°C	0,044	$6,57 \times 10^{19}$
60°C	0,189	$5,03 \times 10^{19}$
95°C	0,280	$7,92 \times 10^{19}$

5.2.5. ZAKRES III

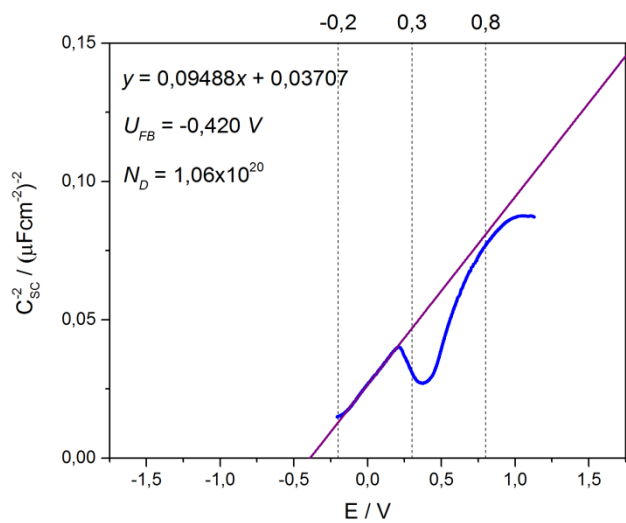
W tym zakresie podczas polaryzacji anodowej dopiero zaczyna się tworzyć warstwa tlenkowa i cyna występuje tu jako $Sn(II)$, a wraz ze wzrostem potencjału przekształca się przyłączając jony hydroksylowe. Podczas polaryzacji katodowej w tym zakresie występuje jednak $Sn(IV)$, ponieważ tlenek redukować zaczyna się dopiero później, przy niższym potencjale. Fakt ten potwierdza istnienie zależności Motta-Schottky'ego dla półprzewodnika typu n w tym zakresie.

Podobnie jak przy zakresie II, łatwo da się określić nachylenie części prostej wykresu.

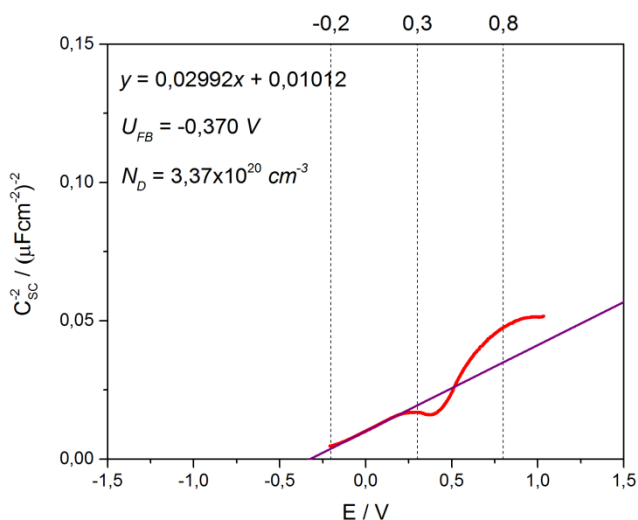
Potencjał płaskiego pasma tylko nieznacznie rośnie z temperaturą natomiast ilość domieszek rośnie wraz z temperaturą wyraźnie, podobnie jak w zakresie I.



Rys. 36. Analiza MS - zakres III, temperatura 25°C.



Rys. 37. Analiza MS - zakres III, temperatura 60°C.



Rys. 38. Analiza MS - zakres III, temperatura 95°C.

Tab. 3. Zakres III - U_{FB} i N_D .

	U_{FB} (V)	N_D (cm^{-3})
25°C	-0,433	$9,47 \times 10^{19}$
60°C	-0,420	$1,06 \times 10^{20}$
95°C	-0,370	$3,37 \times 10^{20}$

5.2.6. OMÓWIENIE ANALIZY

Ogólnie dla każdej temperatury zależności Motta-Schottky'ego wyliczone z pojemności space-charge mają dość analogiczny przebieg, czyli w całym zakresie wykazują charakter półprzewodnika typu n , zmienia się natomiast nachylenie linii czyli ilość domieszek. Analizę tą można więc podsumować wykresami przedstawionymi na rysunkach 39 i 40. Przedstawiają

one zbiorczo wszystkie wyniki potencjału pasma płaskiego i koncentracji domieszek w funkcji temperatury z podziałem na zakresy potencjałowe.

W zakresie I temperatura ma istotny wpływ na potencjał pasma płaskiego, który wraz z nią maleje. Taki sam wpływ ma koncentracja domieszek, która razem z nią rośnie. Tlenek w tym zakresie ma mieć najniższą niestechiometrię i występować jako uwodniony SnO_x ($1 < x < 2$), gdzie $x \rightarrow 2$. Powinien więc wykazywać cechy dobrego półprzewodnika typu n .

Przy przechodzeniu w zakres II koncentracja domieszek zaczyna być bardzo słabo zależna od temperatury, natomiast potencjał pasma płaskiego zaczyna wraz nią rosnać, lecz zmiana nie jest tak wyraźna jak w przypadku zakresu I.

W tym zakresie istotnym, zauważalnym zjawiskiem jest zaburzenie charakteru półprzewodnikowego typu n w rejonie przejścia zakresu II w zakres III. Analiza Motta-Schottky'ego ma sens jedynie wtedy, gdy obszar badany jest tylko w lekkim zubożeniu i nie występują żadne stany powierzchniowe. Tak wyraźne zaburzenia świadczą o zachodzeniu w tym zakresie potencjałów istotnych zmian w warstwie tlenkowej, które objawiają się powstawaniem dużej ilości stanów powierzchniowych o energiach równych temu zakresowi potencjałowemu. Przy dalszym obniżaniu potencjału zależność na powrót staje się prostoliniowa, co świadczy o stabilizowaniu się powierzchni tlenku. Jak zostało już wcześniej wspomniane, w tym zakresie potencjałów mogą znajdować się defekty sieci krystalicznej. Nagła przemiana formy tlenku powoduje chwilowe wytworzenie się alternatywnej pojemności space-charge. W efekcie obserwuje się rozważane zaburzenie. Stany powierzchniowe mogą być także związane z ad-

sorbcją cząsteczek, lecz w przypadku tych badań nie jest to spodziewane. Rozważa się także, że stany powierzchniowe powodują zjawisko przypinania poziomu Fermiego. Fakty eksperymentalne zdają się potwierdzać tą tezę.

W zakresie III linie wykresów Motta-Schottky'ego znowu stają się wyraźnie prostoliniowe. Analiza wykazuje, że zmiany koncentracji domieszek są analogiczne jak w przypadku obszaru I, czyli rosną wyraźnie wraz z temperaturą. Charakter zmian potencjału pasma płaskiego nie jest już analogiczny i bardziej przypomina ten z zakresu II. Potencjały pasma płaskiego w tym zakresie rosną nieznacznie wraz z temperaturą.

Zauważalny jest fakt, że poniżej wyznaczonych zakresów, a więc potencjału około $-0,2 V$ zależność Motta-Schottky'ego przestaje istnieć. W przypadku polaryzacji anodowej przy tej energii tworzyłby się dopiero tlenek cyny, lecz w przypadku polaryzacji katodowej zakłada się, że tlenek istnieje aż do momentu redukcji. Objawia się ona pikami prądowymi DC nr VI i VII, a więc w okolicy potencjału $-0,8 V$. Analiza Motta-Schottky'ego ukazuje, że zmiany w tlenku zaczynają się już kilkaset miliwoltów wcześniej.

Przyjęto, że dominującymi domieszkami z punktu widzenia analizy Motta-Schottky'ego w warunkach badania są wakanse tlenowe. To ich ilość jest zależna od potencjału i temperatury i to one odpowiadają za przewodnictwo.

Przy zakresach temperatur użytych w tej pracy, energia termalna praktycznie nie ma wpływu na ruch nośników ładunku i przez to zmianę przewodnictwa, ponieważ $\Delta kT/e = 0,005 eV$. Temperatura ma wpływ na reakcje fizyko-chemiczne zachodzące

w samym tlenku, czego efektem jest zmiana ilości defektów w tlenku prowadząca do zmiany przewodnictwa. Wraz z jej wzrostem ujawniają się coraz bardziej wyraźne różnice pomiędzy zakresami potencjałowymi.

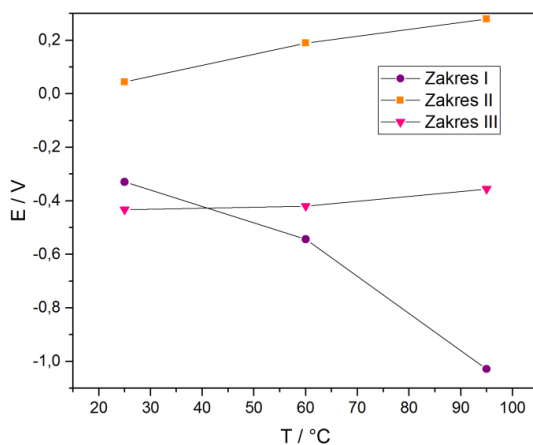
Analiza koncentracji defektów ukazuje, że w temperaturze 25°C ich ilość jest na zbliżonym poziomie. Wraz ze wzrostem temperatury ich ilość rośnie, szczególnie dla zakresów I i III. Dla zakresu II pozostaje na względnie stałym poziomie. Prawdopodobnie w zakresie potencjałowym II przy polaryzacji katodowej tlenek cyny jest dobrze uformowany i stabilny. Występują w nim wakansje tlenowe o czym świadczy analiza i fakt przewodnictwa, ale w tej formie tlenku ich ilość nie jest mocno zależna od temperatury, przynajmniej w badanym zakresie. Przy dalszym obniżaniu potencjału forma tlenku zmienia się. W zakresie I temperatura ma wpływ na ilość wakansji tlenowych. Przy skanie katodowym to w tym zakresie zaczyna się tworzyć forma SnO_{2-x} , a więc ta bardziej niestechiometryczna.

Właśnie w tym zakresie ilość domieszek rośnie i staje się bardziej zależna od temperatury. Także w tym zakresie potencjał pasma płaskiego tylko lekko rośnie w funkcji temperatury, co może świadczyć o Nielimitowanej dostępności domieszek, które tworzą płytkie poziomy donorowe blisko pasma przewodzenia.

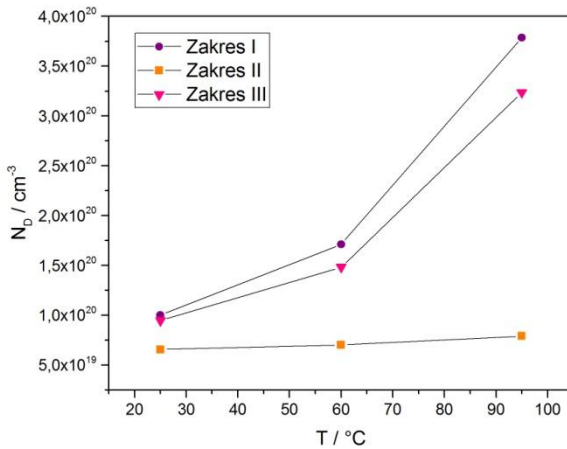
Dowodem na zmiany fazowe tlenku jest obszar załamania, który wiązany jest z występowaniem stanów powierzchniowych. Przy tym potencjale zachodzi wyraźna zmiana w tlenku.

Nie tak wyraźna zmiana zachodzi pomiędzy zakresem potencjałowym I i II. Analiza stałoprądowa doprowadziła do wyznaczenia trzech zakresów potencjałowych, lecz po analizie impe-

dancyjnej należy się zastanowić czy zakres potencjałowy I i II są od siebie rozróżnialne. W zakresie I ciężko jest wyznaczyć linię prostą wykresu i zachodzi podejrzenie, że z punktu widzenia pomiarów pojemnościowych te dwa zakresy łączą się ze sobą. Potwierdzeniem tego faktu może być analiza wartości liczby domieszek i potencjału pasma płaskiego w funkcji temperatury. Trudno je wytłumaczyć w odniesieniu do pozostałych zakresów potencjałowych. Potencjał pasma płaskiego jest mocno zależny od temperatury, a ilość domieszek, chociaż podobnie zależna od temperatura jak przy zakresie I, nie powinna nagle maleć (przechodząc do zakresu II). Przy przejściu między powyższymi zakresami nie obserwuje się także istotnej zmian impedancji, tak jak przy zmianie między zakresami II a III.



Rys. 39. Potencjał pasma płaskiego w funkcji temperatury dla wszystkich zakresów.

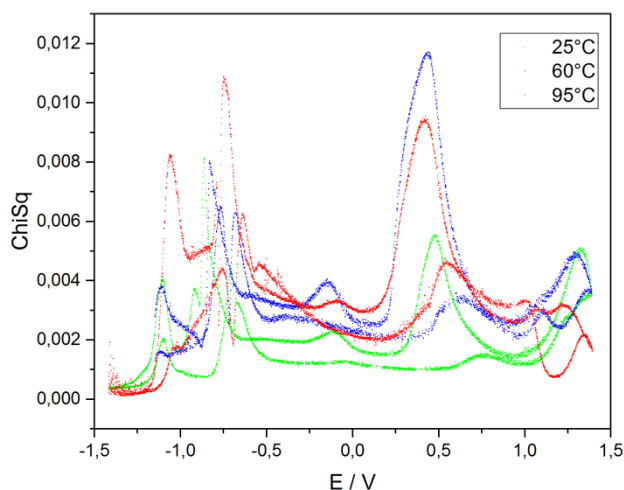


Rys. 40. Ilość domieszek w funkcji temperatury dla wszystkich zakresów.

Omawiając analizę pojemności, którą wyznaczono z pomiarów impedancyjnych należy także przedyskutować ich słuszność. Często za wyznacznik poprawności użytego obwodu zastępczego uważa się współczynnik dopasowania *ChiSq*. Na rysunku poniższym przedstawiono zmiany wartości *ChiSq* w funkcji potencjału dla trzech użytych obwodów. W przypadku wszystkich obwodów charakter zmian wartości *ChiSq* jest taki sam - wykresy nakładają się na siebie. Świadczy to o tym, że z matematycznego punktu widzenia każdy z tych obwodów zastępczych jest równocenny. Obserwuje się także relatywnie wysoką wartość współczynnika *ChiSq*, co może sugerować złe dopasowanie do danych eksperymentalnych. Należy jednak mieć na uwadze, że w analizie dynamicznych widm w funkcji potencjału bardziej istotny jest charakter zmian *ChiSq* niż jej wartość. Niższą wartość *ChiSq* zawsze uzyska się stosując więcej zmiennych w obwodzie zastępczym (tyczy się to szczególnie stosowania elementów sta-

łofazowych które to wprowadzają dwie zmienne). O poprawności użytego obwodu zastępczego świadczyć będzie niedeterministyczny charakter zmian wartości $ChiSq$. W przypadku wszystkich analizowanych obwodów zmiany nie mają takiego charakteru, co świadczy o tym, że wszystkie modele należało by jeszcze bardziej uogólnić.

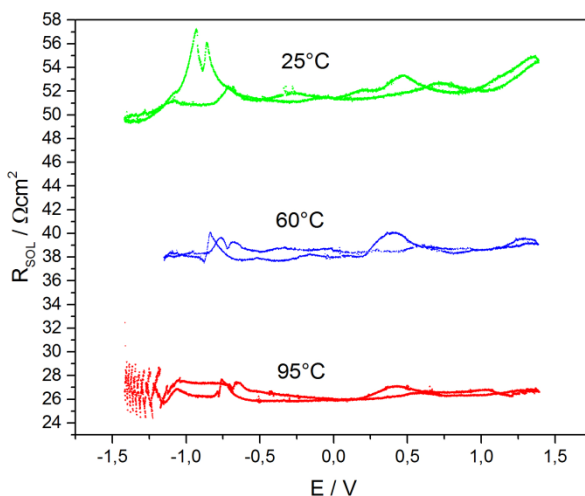
Pewnym zaskoczeniem może wydawać się zależność ogólnego poziomu $ChiSq$ od temperatury. Z poniższego wykresu wynika, że najniższy ogólny poziom ten parametr ma dla temperatury $25^{\circ}C$. Wrażenie takie sprawia pik przy potencjale około $0,5 V$. Najwyższą wartość ma jednak pik przy temperaturze $60^{\circ}C$, a nie jak można by się spodziewać $95^{\circ}C$. Efekt zależności $ChiSq$ od temperatury jest raczej pozorny i wynika z jakości otrzymanych widm w danym eksperymencie. Ogólnie wartości $ChiSq$ są relatywnie niskie w kontekście typu badań i poza wspomnianym pikiem są na podobnym poziomie rzędu 10^{-3} . Efekt zależności temperaturowej potęguje też monotoniczność zmian parametru $ChiSq$.



Rys. 41. Zmiany $ChiSq$ w funkcji potencjału dla wszystkich obwodów zastępczych.

Wartym rozważenia jest także zmiana wartości rezystancji elektrolitu w funkcji potencjału. Zaprezentowano ją na rysunku 42. Podobnie jak w przypadku $ChiSq$, jest ona analogiczna - wykresy nakładają się na siebie. Należy też zwrócić uwagę, że zmiany tej rezystancji mimo iż mają dość niską rozbieżność ($\pm 5 \Omega$), to mają charakter deterministyczny. Rezystancja elektrolitu powinna utrzymywać się na stałym poziomie w całej dziedzinie potencjału. Wynika to z wykonania pomiarów przy ograniczonej górnej granicy częstotliwości. W takim przypadku na całkowitą impedancję mają też niewielki wpływ elementy pojemnościowe, co w efekcie daje monotoniczną zmianę wartości rezystancji elektrolitu.

Jak można się spodziewać, wraz ze wzrostem temperatury rezystancja elektrolitu spada. Wyraźnie odzwierciedlają to wyniki. Zmiana temperaturowa ma charakter liniowy.



Rys. 42. Zmiany rezystancji elektrolitu w funkcji potencjału dla wszystkich obwodów zastępczych.

Wartość parametru $ChiSq$ nie jest zbyt niska, ale ma to mniejsze znaczenie, ponieważ przy analizie w funkcji potencjału liczy się charakter jego zmian. W tej pracy, przy dopasowywaniu obwodów zastępczych przyjęto zasadę nie używania elementów stałofazowych (CPE). Zastąpienie w dowolnym z obwodów nawet jednej czystej pojemności przez CPE od razu powoduje obniżenie $ChiSq$ do poziomu 10^{-4} i dobre dopasowanie do modelu. Wyniki eksperymentalne nie mają kształtu idealnych półokręgów, co jest bardzo częste przy realnych pomiarach. Koncepcja CPE upowszechniła się wśród badaczy, ponieważ łatwo eliminuje ten efekt. Do dziś jednak są spory co do sensu fizycznego elementy

stałofazowego. Istnieje pokusa stosowania go, ale potem powstaje problem odniesienia wartości Q do rzeczywistej pojemności gdy $n < 1$. Dopasowywanie spłaszczonych widm impedancyjnych jest faktycznie kłopotliwe przy pojedynczym wyniku, gdy dąży się do dokładnego określenia wartości elementów obwodu zastępczego. W pracy tej istotny jest charakter zmian parametrów, a mniej ich bezwzględna wartość. W związku z tym można przyjąć pewną niedokładność wyznaczania pojemności, szczególnie stałej czasowej wysokoczęstotliwościowej. Zakłada się, że ta niedokładność jest równa, przez co nie wpływa na obserwowany charakter zmian.

Mimo że na przebiegach DC oraz na impedancjogramach w funkcji czasu jest to trudno obserwowalne, to wyliczenie parametrów obwodów zastępczych wyraźnie pokazuje zmiany w zakresach gdzie ma powstawać a potem przekształcać się tlenek cyny. Podział na trzy zakresy potencjałowe wydaje się właściwy, ponieważ zmiany parametrów występują tam gdzie w literaturze na podstawie samych pomiarów DC w połączeniu z innymi technikami wytypowano występowanie kolejnych form tlenku cyny. Dynamiczne pomiary impedancyjne pozytywnie weryfikują założenia wzięte z literatury i jednocześnie potwierdzają swoją poprawność. Można więc uznać, że na podstawie zmian parametrów obwodów zastępczych możliwe jest wnioskowanie na temat charakterystyki tlenku cyny w funkcji potencjału elektrodowego.

W wielu pozycjach literaturowych wymienianych we wstępie zakłada się, że pik I DC odpowiada ze utlenianie cyny na $+II$ stopień utlenienia, a pik II na stopień $+IV$. W tej pracy zakłada się, posiłkując się nowocześniejszymi badaniami, że jakiegokolwiek utlenianie zaczyna się dopiero za pikiem numer II . Pomiary DEIS zdają się potwierdzać tą tezę. Gdyby tuż za pikiem II istniał

już dobrze zdefiniowany tlenek cyny(IV), to parametry impedancyjne nie zmieniałyby się w czasie. Zakładając nawet, że tlenek ten zawierałby dużo wakansji tlenowych, które wraz ze wzrostem potencjału ulegałyby zanikowi, to parametry zmieniałyby się monotonicznie. Obserwowane zmiany mające charakter niemonotoniczny wyraźnie wskazują na zachodzenie procesów w zakresie potencjałów za pikiem II, o którym to zakresie większość autorów albo w ogólnie wspomina, albo wspomina dosyć pobieżnie bez rozważań o zachodzących tam procesach.

5.3. POMIARY IMPEDANCYJNE Z POSZERZONYM ZAKRESEM CZĘSTOTLIWOŚCIOWYM

Wszystkie powyższe pomiary zostały przeprowadzone z założeniem wykorzystania okna o długości jednej sekundy. Jak zostało opisane w rozdziale o DEIS jest to czas w którym uznaje się układ za stacjonarny – mówi się o stanie pseudostacjonarnym. Tak krótkie okno czasowe ogranicza zakres dolnych częstotliwości przy pomiarze impedancyjnym. W przypadku powyższych badań najniższą stosowaną częstotliwością w multisinusoidalnej paczce było 7 Hz.

Zdecydowano się więc przeprowadzić analogiczne pomiary stosując niższe częstotliwości i sprawdzić czy dodają one istotne informacje do już posiadanych. Wydłużając okno czasowe do 100 sekund możliwe stało się obniżenie najniższej częstotliwości do wartości 70 mHz czyli o dwa rzędy wielkości. Jednocześnie trzeba było także obniżyć prędkość polaryzacji aby okno czasowe obejmowało możliwie najkrótszy zakres potencjałów. W tym celu trzeba było zmienić generator sygnałowy z analogowego na cyfrowy. Do wytworzenia rampy potencjałowej wykorzystano kartę NI PXI-7283 o rozdzielczości 24 bity. Udało się uzyskać prędkość

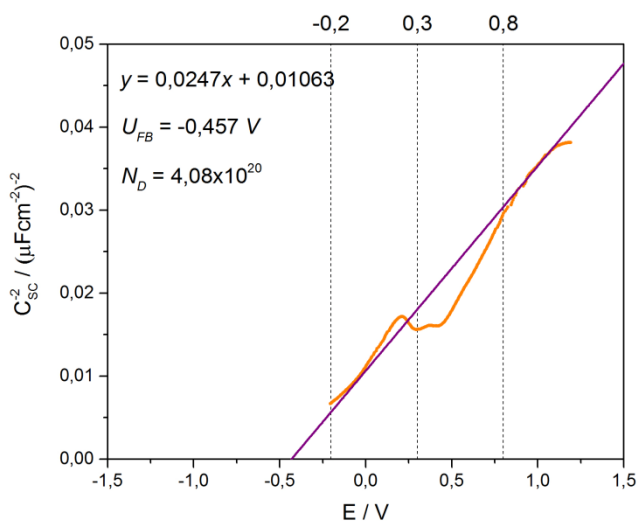
polaryzacji na poziomie $0,05 \text{ mV/s}$, a więc 20-krotnie niższą. Tak powolna zmiana potencjału umożliwiła umiejscowienie kolejnych 100-sekundowych okien czasowych co 5 mV zmian potencjału DC. Pomiary przeprowadzono w temperaturze 25°C .

Na rysunkach 43-45 przedstawiono analizę Motta-Schottky'ego, wyniki zaprezentowano na wykresach 43-45, a podsumowanie znajduje się w tabeli 4. Charakter zmian jest zbliżony ze zmianami dla temperatury 25°C dla szybkości 1 mV/s , dlatego też potencjał pasma płaskiego jak i koncentracja defektów zmienia się podobnie w funkcji zakresu potencjału (I-III).

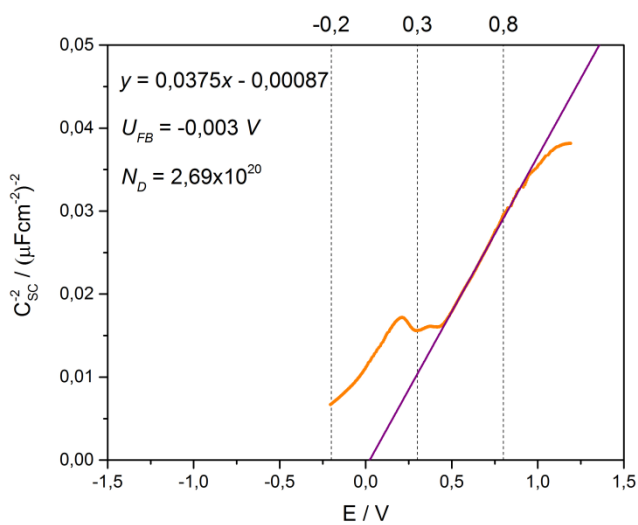
Wielkość koncentracji defektów jest w każdym zakresie większa niż dla wolnego skanu w tej samej temperaturze, ale jest to wartość mieszcząca się w tym samym rzędzie wielkości.

Należy pamiętać, że w tym przypadku okno rozciąga się na 5 mV zmian potencjału, a czasowo jest to aż 100 sekund. Taki pomiar *DEIS* zaczyna już przypominać pomiar, gdzie sekwencyjnie ustala się potencjał i wykonuje klasyczny *EIS*. Tak długi czas pseudostacjonarny musi wpływać na stan tlenku. Fakt, że wyniki nie różnią się charakterem zmian utwierdza w przekonaniu, iż metodyka badań została dobrana poprawnie.

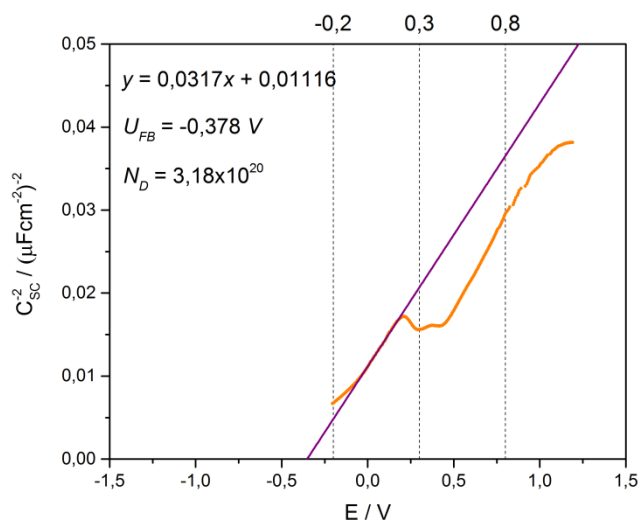
Poszerzenie dolnego spektrum częstotliwości do wartości 70 mHz w porównaniu do 7 Hz przy wolniejszej polaryzacji, a więc stukrotnie nie ujawnia żadnych nowych dodatkowych danych. Proces elektrodowy jest szybki i nie ma żadnego czynnika limitującego go w tych warunkach. Pierwotnie wybrany zakres częstotliwościowy jest odpowiedni do badań charakteru tlenku cyny.



Rys. 43. Analiza MS - wolniejszy skan - zakres I.



Rys. 44. Analiza MS - wolniejszy skan - zakres II.



Rys. 45. Analiza MS - wolniejszy skan - zakres III.

Tab. 4. Wolny skan - U_{FB} i N_D .

	U_{FB} (V)	N_D (cm^{-3})
Zakres I	-0,457	$4,08 \times 10^{20}$
Zakres II	-0,003	$2,69 \times 10^{20}$
Zakres III	-0,378	$3,18 \times 10^{20}$

5.4. POMIARY ELIPSOMETRYCZNE

Głównym narzędziem do pomiarów elipsometrycznych był elipsometr monochromatyczny EL X-02C firmy DRE GmbH. Elipsometr ten jako źródło światła wykorzystuje laser *He-Ne* o długości fali 632,8 nm. Za źródłem światła umieszczony jest polaryzator. Spolaryzowana liniowo wiązka światła trafia bezpośrednio

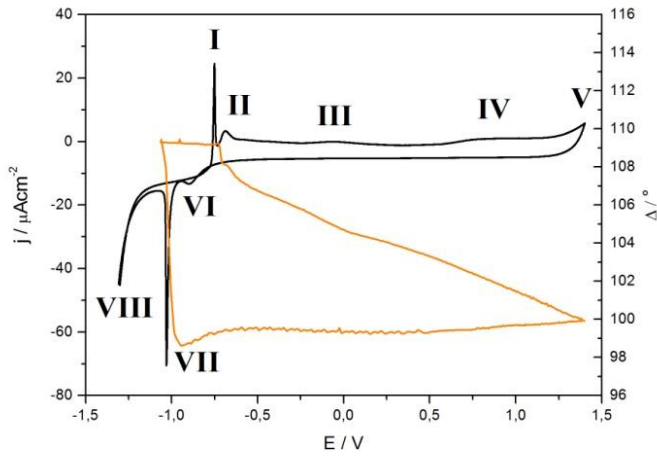
nio na próbkę, a następnie po odbiciu od niej trafia poprzez analizator na detektor w postaci matrycy *CCD*, składającej się z czterech fotodiod.

Pomiary elipsometryczne przeprowadzano równoległe z pomiarami elektrochemicznymi. W tym celu skonstruowano specjalną celkę. Celka posiadała dwa symetrycznie rozmieszczone szkiełka wykonane ze specjalnego rodzaju szkła. Przez jedno z nich wpadał promień lasera i po odbiciu się od powierzchni próbki cyny trafiał do detektora przez drugie szkiełko. Sama próbka cały czas zanurzona była w elektrolicie i podłączona elektrycznie do potencjostatu. W elektrolicie znajdowały się także tlenkowo-srebrowa elektroda odniesienia jak i siatka z platynowanego tytanu będąca elektrodą pomocniczą.

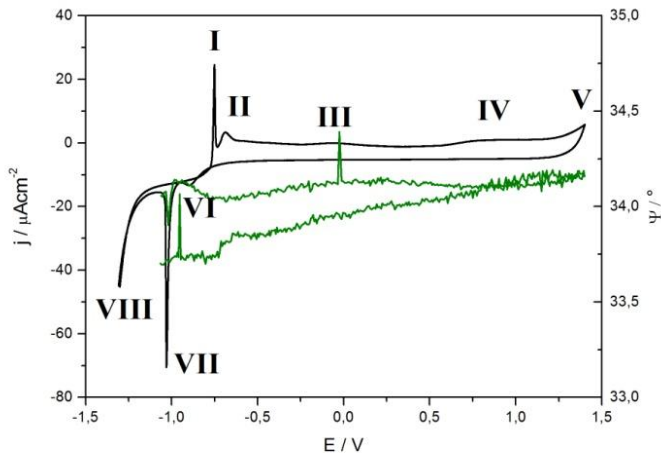
Podczas badań elipsometrycznych wyznacza się dwa parametry, które bezpośrednio wynikają ze stanu powierzchni badanego obiektu. Są to współczynniki nazwane delta i psi.

Wg aproksymacji Drude'a (336) dla bardzo cienkich warstw istnieje liniowa zależność współczynnika delta od grubości. Jednocześnie współczynnik psi ma odpowiadać za zmiany fazowe w warstwie. Dla grubszych warstw zależność ta traci na dokładności wraz ze zwiększaniem się grubości warstwy.

Na poniższych rysunkach kolejno przedstawiono zmiany odpowiednio delta i psi zestawione ze zmianami parametrów z analizowanych obwodów impedancyjnych. Ukazano również korelację zmiany parametrów optycznych ze zmianą rejestru stałoprądowego. Współczynniki załamania (n) i refrakcji (k) zostały znalezione w literaturze (337).



Rys. 46. Zmiana parametru delta.



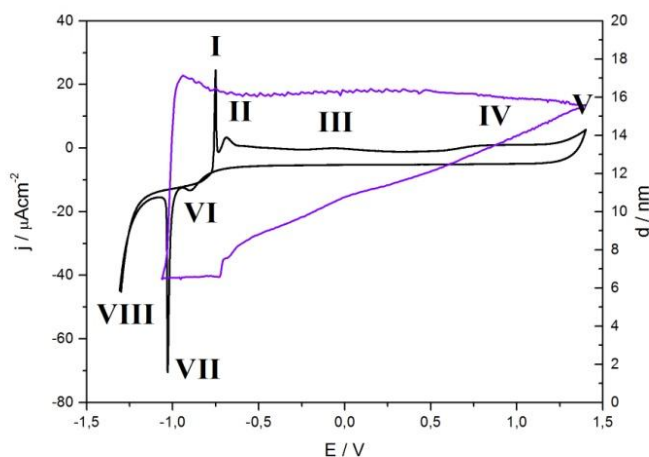
Rys. 47. Zmiana parametru psi.

Elipsometria pozwala wyznaczyć grubość badanych warstw na podstawie zmierzonych parametrów oraz przy zna-

jomości współczynników odbicia i załamania światła dla ośrodków przez które przechodzi wiązka światła w czasie badania. W ten sposób została wyznaczona grubość warstewki tlenku cyny.

Korelacja z polaryzacją stałoprądową ukazuje liniowy wzrost grubości od pików I do pików V i gwałtowny spadek grubości przy pikach VII, gdzie ma zachodzić redukcja tlenku. Grubość warstwy tlenkowej dochodzi do 16 nm. Rzuca się w oczy idealna korelacja z przedstawionymi zmianami parametru delta, które wg aproksymacji Drude'a dla cienkich warstw są wprost proporcjonalne właśnie z grubością.

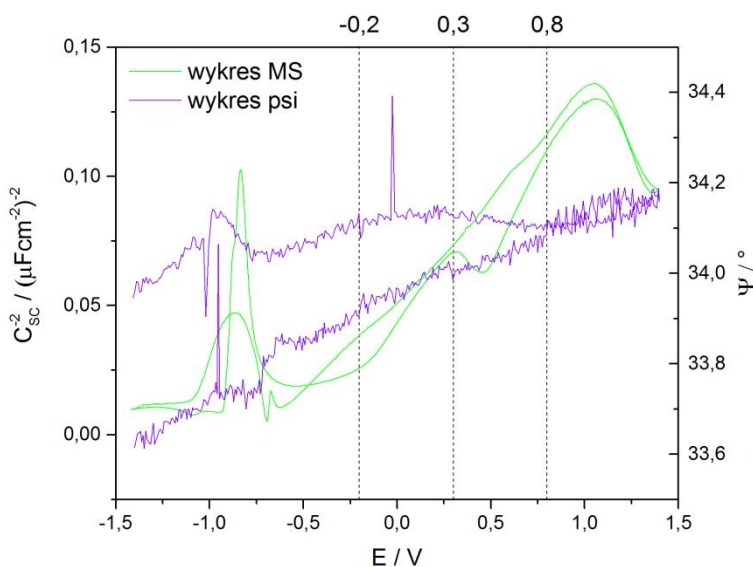
Parametr psi wiąże się ze zmianami fazowym badanego układu. Jest on także skorelowany ze zmianami parametru delta jak i chronowolamperogramu.



Rys. 48. Obliczona zmiana grubości warstwy.

Pomiary elipsometryczne ukazują, że warstwa zaczyna narastać zaraz za pikiem stałoprądowym *II*, czyli tak jak wyznaczono to metodami impedancyjnymi i proces ten trwa aż do zawrócenia polaryzacji. Liniowy wzrost świadczy o braku ograniczeń dyfuzyjnych związanych z narastaniem warstwy. Parametr delta wiązany z grubością gwałtownie załamuje się w pikie *VII* wiązany z redukcją tlenku. Analiza Motta-Schottky'ego ukazuje jednak załamanie zależności prostoliniowych już w okolicy potencjału $-0,2 V$ co oznacza że już tam zaczynają się zmiany w tlenku. Elipsometria pokazuje jednak, że nie jest to ubytek w grubości.

Parametr psi także ma różny przebieg w zależności od kierunku polaryzacji. W kierunku anodowym rośnie prawie liniowo, a największe zaburzenie znajduje się w miejscu powstawania pierwszych tlenków. W kierunku katodowym przebieg tego parametru nie jest wyraźnie liniowy. Świadczy to o zachodzeniu przemian w cienkiej warstwie wraz ze zmianą potencjału elektrodowego. Kierunek zmian elipso metrycznych zmienia się mniej więcej w miejscach granic wytypowanych zakresów potencjałowych co uwidoczniono na rysunku 49. Zmiany te nie są bardzo wyraźne, są lekko monotoniczne i w zakresie dziesiętnych części kąta, jednak potwierdzają poprawność wytypowania zakresów potencjałowych i analizę pojemności. Parametry optyczne wykazują histerezę, tak samo jak parametry impedancyjne.



Rys. 49. Korelacja analizy MS i zmiany parametru psi.

Należy także zwrócić uwagę na charakterystyczną zmianę parametru psi jak i delta w okolicy pików prądowych VI i VII. Potencjał ten jest poza zakresem analizy Motta-Schottkyego, lecz zmiana ta pokazuje reakcję pomiaru elipsometrycznego na zmiany fazowe. Tego typu zmiana, czyli podwyższenie grubości i kąta psi w miejscu gdzie tlenek powinien się redukować zostało zaobserwowane dla warstewek tlenku miedzi i wiązane jest z rekombinacją strukturalną jej tlenków (338). Rząd wielkości tej zmiany dla kąta psi porównywalny jest do zmiany podczas powstawania tlenku za pikiem II oraz do całkowitej, lecz powolnej zmiany podczas polaryzacji katodowej w zakresie badań Motta-Schottkyego. Jednocześnie jest to potwierdzenie analizy przebiegu stałoprądowego, ponieważ przed całkowitą redukcją tlenku cyny zachodzi redukcja cyny(IV) do cyny(II) a związany z tym pik

prądowy *VI* czasami może być przykryty pikiem *VII*. Legitymuje to wybór zakresów potencjałowych do analizy pojemnościowej.

Podsumowując, zmiany elipsometryczne nie uwidaczniają się bardzo wyraźnie w zakresach potencjałowych oszacowanych dla analizy Motta-Schottky'ego. W analizie pojemności można wyróżnić wyraźne zmiany, szczególnie tą związaną ze stanami powierzchniowymi, których nie odzwierciedla elipsometria. Technikę tą stosuje się do pomiaru powierzchni i cienkich warstw, a więc zmiany impedancyjne aczkolwiek wyraźne, to nie mają mocnego związku ze stanem powierzchni tlenku.

Na podstawie zmiany parametrów elipsometrycznych i zmiany parametrów impedancyjnych można wysunąć wniosek, że efekt przewodnictwa tlenku cyny ma charakter głównie objętościowy, aczkolwiek obserwuje się delikatne, monotoniczne zmiany przy katodowej zmianie potencjału. Wskazuje to na pewne zmiany fazowe w samym tlenku w obszarze analizy pojemności Motta-Schottky'ego.

5.5. BADANIA SPEKTROSKOPOWE

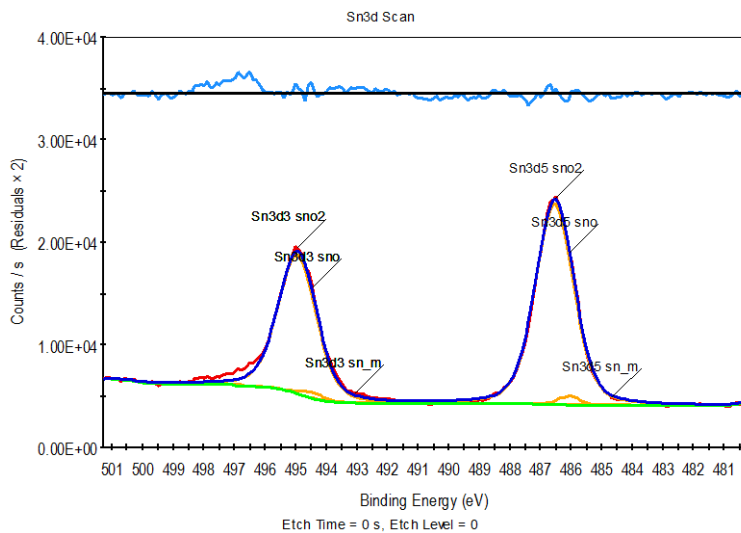
Jako badania uzupełniające wykonano pomiary spektroskopowe. Skład powierzchni cyny analizowano za pomocą spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania X (*XPS – X-Ray Photoelectron Spectroscopy*). Metoda ta pozwala określić skład powierzchni badanego materiału, a także wytrafiać kolejne warstwy w powierzchni w ten sposób otrzymując profil głębokościowy składu atomowego (339). W literaturze dostępne są badania tlenków cyny za pomocą tej metody, także tych wytworzonych elektrochemicznie (228, 232, 328, 340). Pomi-

rom podlegały próbki po polaryzacji anodowej, przed odwróceniem kierunku polaryzacji.

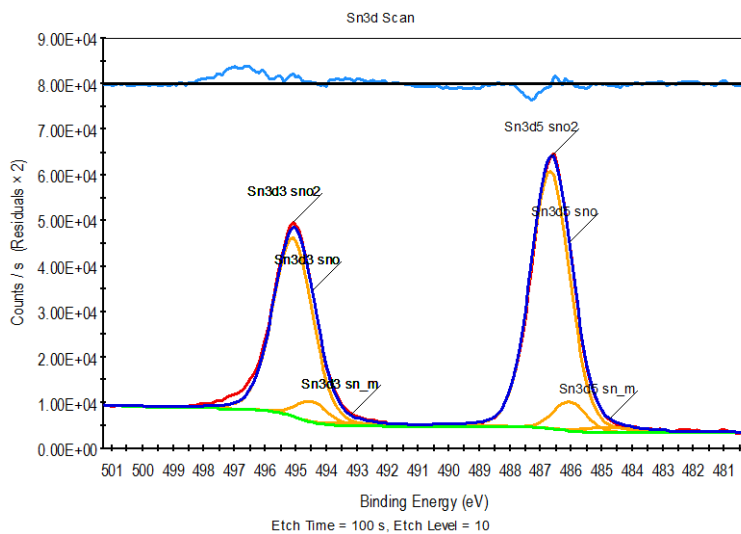
Badania prowadzono na spektroskopie Escalab 250Xi, firmy ThermoFisher Scientific. Ten model spektroskopu wyposażony jest w monochromatyczne źródło promienowania $Al K\alpha$ o średnicy plamki 650 nm . W badaniach użyto neutralizacji ładunku z wykorzystaniem działa „flood gun”.

Widma wysokorozdzielcze wykonano przy energii przejścia równej 10 eV , z próbkowaniem co $0,1\text{ eV}$. Profilowanie głębokościowe wykonano w oparciu o analizę po zderciu warstw wierzchnich działem jonowym (Ar^+). Analiza wyników została wykonana za pomocą programu Avantage, dostarczonego przez producenta spektroskopu.

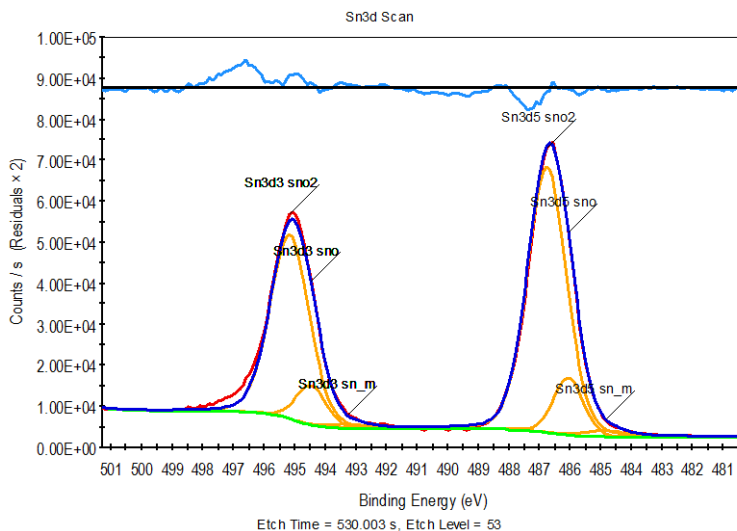
Widma (50-52) wskazują położenie dubletu pików $Sn3d$, wykonane bezpośrednio na powierzchni próbki, oraz po okresie 100 sekund i 500 sekund trawienia z wykorzystaniem działa jonowego (energia 1000 eV).



Rys. 50. Widmo przed trawieniem.



Rys. 51. Widmo po 100 sekundach trawienia.

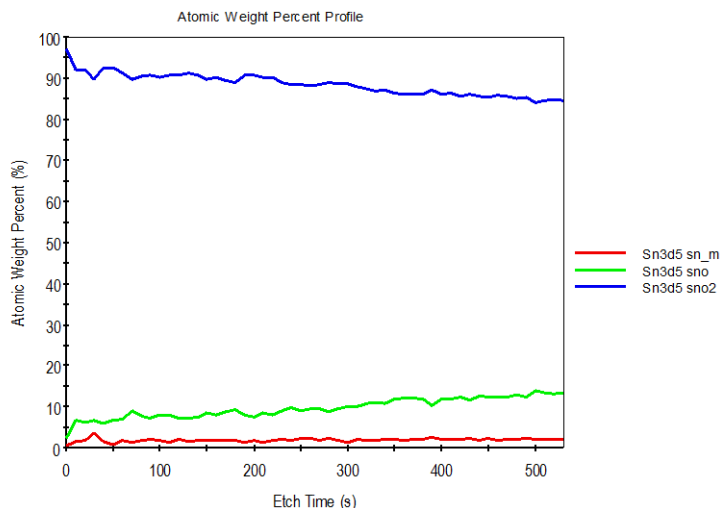


Rys. 52. Widmo po 500 sekundach trawienia.

Zdjęcie bez usuwania warstwy wierzchniej wskazuje na obecność trzech dubletów pików Sn. Główny z nich ulokowany jest dla energii $484 \text{ eV} \pm 0,1 \text{ eV}$. Jest to typowe dla cyny w postaci metalicznej (341).

Dekonwolucja ujawniła obecność dwóch dodatkowych kompletów pików, pierwszy przesunięty względem metalicznego o $+1,2 \text{ eV}$, drugi o $2,1 \text{ eV}$. Są to tlenki cyny odpowiednio na II oraz IV stopniu utlenienia. Osiągnięty rezultat jest zgodny z danymi literaturowymi. Do dekonwolucji użyto asymetrycznego pików dla cyny metalicznej.

Na podstawie założonego modelu wykonano profil głębokościowy, który przedstawiono na rysunku 53.



Rys. 53. Profil głębokościowy tlenków cyny.

Dominującym tlenkiem, pokrywającym niemodyfikowaną elektrodę jest tlenek cyny(IV). Występuje on w warstwie wierzchniej. Analiza widm wysokorozdzielczych dowodzi, że cyna występuje na elektrodzie w postaci SnO_2 , z niewielkim udziałem SnO . Warstwa jest na tyle gruba, że pik cyny metalicznej jest przykryty, nawet po 500 sekundach oddziaływania działem jonowym. Warstwa jest jednorodna, podobnie jak w przypadku naturalnie formowanego tlenku, również tutaj SnO znajduje się w głębszych rejonach filmu.

Podsumowując, badania przy pomocy spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania X Potwierdziły obecność dobrze zdefiniowanej warstwy tlenku cyny(IV) na powierzchni elektrody. Obecność tlenku cyny(II) jest także wykrywalna, lecz z racji istnienia pod dużo lepiej wykształconą warstwą tlenku cyny(IV) nie ma on wpływu na pomiary elektryczne.

Chciałbym złożyć serdeczne podziękowania Panu dr. inż. Jackowi Ryłowi z Katedry Elektrochemii, Korozji i Inżynierii Materiałowej Politechniki Gdańskiej za pomoc w przeprowadzeniu oraz analizie wyników powyższych badań spektroskopowych.

6. PODSUMOWANIE I WNIOSKI Z KOŃCOWE

Przedmiotem pracy było określenie wpływu zmian potencjału elektrodowego na transport nośników prądu i pojemność space-charge w tlenku cyny. Jest to istotne, ponieważ użyteczność tego związku wynika z jego właściwości półprzewodnikowych. Wykorzystano techniki elektrochemiczne, głównie Dynamiczną Elektrochemiczną Spektroskopię Impedancyjną (*DEIS*). Powyższa metoda została wsparta badaniami elipsometrycznymi. Badania zostały uzupełnione poprzez pomiary warstewek przy użyciu spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania X (*XPS*).

Tlenek cyny nie był dotychczas badany w przedstawiony sposób. Istniejące badania zmiennoprądowe ograniczały się do zastosowania klasycznej elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej, ewentualnie przy ustabilizowanych potencjałach różnych od stacjonarnego. Takie podejście może być dyskusyjne z powodu brak stabilności badanego układu. *DEIS*, umożliwiającą uzyskać chwilowe widma impedancyjne pozwala rzucić nowe światło na badania impedancyjne tlenku cyny. Możliwe stały się pomiary przy dynamicznie zmieniającym się potencjale elektrodowym.

Pomiary prowadzono w kierunku katodowym, po wcześniejszym wytworzeniu warstwy tlenku na elektrodzie w kierunku anodowym. Zakres polaryzacji wynosił $-1,4 V < E < 1,4 V$ względem elektrody odniesienia tlenkowo-srebrowej. Są to zakresy od redukcji wody do gazowego wodoru, po utlenianie wody do gazowego tlenu. Istnienie tlenku zostało założone na podstawie badań literaturowych, własnych badań stałoprądowych oraz analizy powierzchni elektrody przy pomocy badań spektrosko-

powych. Badania XPS pokazały obecność tlenku cyny(IV) po polaryzacji anodowej.

Szybkość zmian potencjału DC wynosiła 1 mV/s , a okno w analizie sygnału DEIS miało długość 1 sekundy, co oznacza, że jedno widmo impedancyjne było uśrednieniem stanu układu z tego czasu (stan pseudostacjonarny). Najniższą częstotliwością w widmie impedancyjnym było 7 Hz .

Impedancja podczas pomiarów tlenku cyny wykazuje histerezę. Jest ona inna w zależności od kierunku polaryzacji. W kierunku anodowym nie opisuje ona granicy faz *tlenek/elektrolit*. Z tego powodu badania prowadzono w kierunku katodowym

Ustalono, że wytworzony na elektrodzie metalicznej tlenek cyny wykazuje półprzewodnictwo typu n niezależnie od potencjału jak i temperatury przynajmniej do 100°C . Doniesienia literaturowe na temat tlenku cyny o półprzewodnictwie typu p są bardzo rzadkie, dlatego sam fakt istnienia półprzewodnictwa objawiającego się odpowiednim nachyleniem wykresu Mott-Schottky'ego świadczy o istnieniu tlenku cyny(IV) w danych zakresach potencjału.

Zakładając nieznaczący wpływ innych pojemności, można powiedzieć, że pojemność space-charge na styku półprzewodnikowego tlenku cyny(IV) z elektrolitem zależy od potencjału. Można wyróżnić pewne zakresy potencjałowe w których ta pojemność się zmienia.

Pojemność charge-space jest zależna od potencjału elektrodowego i związana jest z formą tlenku, który może być bardzo

niestechiometryczny. Wstępnie na podstawie analizy stałoprądowej wyznaczono trzy zakresy potencjałowe zmienności tlenku. Analiza Motta-Schottky'ego ukazała, że dwa pierwsze zakresy mogą być nierozróżnialne, natomiast granica pomiędzy drugim i trzecim zakresem jest wyraźna i objawia się powstaniem zaburzenia związanego ze zmianą strukturalną tlenku. Przemiana ta powoduje powstanie stanów powierzchniowych i efekcie zakłócenie charakterystyki Motta-Schottky'ego. Pomiar impedancyjny daje informacje o strukturze warstwy tlenkowej.

Jednocześnie ze zmianą pojemności space-charge w funkcji potencjału zmieniają się także koncentracje nośników. Nośniki w badanym tlenku to głównie wakansje tlenowe, a więc defekty. Ich ilość jest więc zależna od potencjału elektrodowego, przy czym nie jest to zależność monotoniczna – zmienia się ona wraz z wyznaczonymi zakresami potencjałowymi.

Przedstawiona analiza pozwala także wyznaczyć potencjał pasma płaskiego dla różnych form tlenku. Znajomość wartości tego potencjału pozwala przewidywać stopień zachodzenia pasm walencyjnych i przewodzenia oraz poziom donorów i akceptorów w elektrolicie, a także poziom ładunków dostępnych do ewentualnej reakcji. Jest potrzebny przy porównywaniu krawędzi pasm półprzewodnika do skali elektrochemicznej wyrażonej w woltach. Wyznaczenie tego potencjału pozwala od razu ocenić się czy materiał będzie nadawał się np. na potencjalną fotoelektrodę czy do zastosowań w fotokatalizie.

Pomiary z wykorzystaniem stukrotnie poszerzonego dolnego spektrum częstotliwościowego do wartości 70 mHz są analogiczne do tych wolniejszych i nie ujawnia żadnych nowych procesów elektrodowych. Badane są więc tylko zjawiska związa-

ne z pojemnością space-charge tlenku. Nie ma potrzeby wykonywania badań impedancyjnych z wykorzystaniem niskich częstotliwości pobudzenia, dzięki czemu w pełni można wykorzystać możliwości technik *DEIS* do wyznaczania chwilowych wartości parametrów impedancyjnych dynamicznie zmieniającego się układu. Pierwotnie dobrana prędkość skanowania wydaje się optymalna w połączeniu ze stosowanym zakresem częstotliwościowym. Zmniejszenie jest dwudziestokrotnie ma niewielki wpływ na wyniki związane z pojemnością space-charge, aczkolwiek jest to wpływ zauważalny. Ma to związek ze stosowaniem długiego okna czasowego analizy *DEIS* i taki pomiar przypomina już bardziej badanie klasyczne *EIS*.

Wyznaczone z badań impedancyjnych koncentracje domieszek są bardzo dobrze porównywalne z tymi spotykanymi w literaturze dla SnO_2 dla każdej prędkości zmiany potencjału.

Badania elipsometryczne wykazały, że zmiany impedancyjne nie są istotnie związane ze stanem powierzchni tlenku. Podobnie do zmian impedancji, tak samo zmiany parametrów optycznych wykazują histerezę. Zmiana parametrów optycznych związanych z przemianami fazowymi są dosyć niskie, aczkolwiek obserwowalne. Nie dotyczy to obszarów gdzie tlenek powstaje lub się redukuje. Przewodnictwo tlenku cyny ma związek z wakanjami tlenowym, które znajdują się w objętości tlenku. Elipsometria dobrze pokazuje wzrost grubości warstewki i przez odpowiednie modelowanie pozwala ocenić jej grubość. Jednocześnie obserwuje się, że zmiany strukturalne tlenku wyznaczone impedancyjnie nie powodują zmian grubości tlenku. Dodatkowo dzięki zastosowaniu elipsometrii potwierdzone zostały przypuszczenia co do znaczenia kolejnych pików prądowych.

Technika *DEIS* oprócz tego, że sama w sobie pozwala rozszerzyć klasyczne pomiary impedancyjne i mierzyć chwilową impedancję w funkcji zmiennej niezależnej np. potencjału, to umożliwia także sprzężenie jej z inną techniką pomiarową i korelowanie z nią zmian impedancji. W ten sposób został przebadany w tej pracy tlenek cyny.

7. LITERATURA

- HALLIDAY, David, RESNICK, Robert & WALKER, Jearl. *Podstawy Fizyki, Część 5*. 1. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN SA, 2009. ISBN 978-83-01-13994-0.
- FINKLEA, Harry O. Photoelectrochemistry: Introductory concepts. *Journal of Chemical Education*. kwiecień 1983, T. 60, nr 4, s. 325. DOI 10.1021/ed060p325.
- GREENWOOD, Norman Neill & EARNSHAW, Alan. *Chemistry of the elements*. 2. S.l.: Oxford: Pergamon Press, 1997. ISBN 978-0750633659.
- SMITH, George. *The Cassiterides: An Inquiry Into the Commercial Operations of the Phoenicians in Western Europe*. S.l.: s.n., 1860.
- LAVOISIER, Antoine. Memoir on the calcination of tin in closed vessels and on the cause of the gain in weight which this metal acquires in the operation. *Mémoires de l'Académie Royale des Sciences*. 1777, s. 351–67.
- MADELUNG, O, RÖSSLER, U i SCHULZ, M (red.). Tin dioxide (SnO₂) band structure, band parameters. W: Red. O. Madelung, U. Rössler & M. Schulz, *SpringerMaterials - The Landolt-Börnstein Database*. S.l.: s.n., brak daty. Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter. Pobrano: <http://www.springermaterials.com>.
- BATZILL, Matthias & DIEBOLD, Ulrike. The surface and materials science of tin oxide. *Progress in Surface Science*. 2005, T. 79, nr 2-4, s. 47–154. DOI 10.1016/j.progsurf.2005.09.002.
- PAN, XQ & FU, L. Tin Oxide Thin Films Grown on the (1012) Sapphire Substrate. *Journal of Electroceramics*. 2001, T. 7, nr 1, s. 35–46. DOI 10.1023/A:1012270927642.
- OGO, Yoichi, HIRAMATSU, Hidenori, NOMURA, Kenji, YANAGI, Hiroshi, KAMIYA, Toshio, HIRANO, Masahiro & HOSONO, Hideo. p-channel thin-film transistor using p-type oxide semiconductor, SnO. *Applied Physics Letters*. 2008, T. 93, nr 3, s. 3213. DOI 10.1063/1.2964197.
- OKAMURA, Koshi, NASR, Babak, BRAND, Richard A. & HAHN, Horst. Solution-processed oxide semiconductor SnO in p-channel thin-film transistors. *Journal of Materials Chemistry*. 2012, T. 22, nr 11, s. 4607. DOI 10.1039/c2jm16426d.
- BECKER, Martin, POLITY, Angelika, FEILL, Davar & MEYER, Bruno K. Deposition of tin oxides by Ion-Beam-Sputtering. *MRS Proceedings*. 18 grudnia 2012, T. 1494, s. mrsf12-1494-206-01. DOI 10.1557/opl.2012.1650.
- SÁNCHEZ-JUÁREZ, A., TIBURCIO-SILVER, A. & ORTIZ, A. Fabrication of SnS₂/SnS heterojunction thin film diodes by plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*. czerwiec 2005, T. 480-481, s. 452–456. DOI 10.1016/j.tsf.2004.11.012.
- KYKYNESHI, Robert, ZENG, Jim & CANN, David P. Transparent Conducting Oxides Based on Tin Oxide. W: Red. D.S. Ginley, H. Hosono & D.C. Paine, *Handbook of Transparent Conductors*. Boston, MA: Springer US, 2011. s. 534. ISBN 978-1-4419-1637-2. Pobrano: <http://www.springerlink.com/index/10.1007/978-1-4419-1638-9>.
- MARLEY, J. A. & MACAVOY, T. C. Growth of Stannic Oxide Crystals from the Vapor Phase. *Journal of Applied Physics*. 11 czerwiec 1961, T. 32, nr 12, s. 2504. DOI 10.1063/1.1728340.
- DÍAZ, Raül. *Tin Oxide Gas Sensors: An Electrochemical Approach*. S.l.: Universitat de Barcelona, 2002.
- MELSHEIMER, J. & ZIEGLER, D. Band gap energy and Urbach tail studies of amorphous, partially crystalline and polycrystalline tin dioxide. *Thin Solid Films*. lipiec 1985, T. 129, nr 1-2, s. 35–47. DOI 10.1016/0040-6090(85)90092-6.
- SANON, Geeta, RUP, Raj & MANSINGH, Abhai. Band-gap narrowing and band structure in degenerate tin oxide (SnO₂) films. *Physical Review B*. wrzesień 1991, T. 44, nr 11, s. 5672–5680. DOI 10.1103/PhysRevB.44.5672.
- KILIĆ, Cetin & ZUNGER, Alex. Origins of coexistence of conductivity and transparency in SnO(2). *Physical review letters*. 4 marzec 2002, T. 88, nr 9, s. 095501. DOI 10.1103/PhysRevLett.88.095501.
- MOINA, Carlos A., VARELA, Francisco E., FERIA HERNÁNDEZ, Leticia, YBARRA, Gabriel O. & VILCHE, Jorge R. Semiconductor properties of passive oxide layers on binary tin + indium alloys. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 30 kwiecień 1997, T. 427, nr 1-2, s. 189–197. DOI 10.1016/S0022-0728(96)05003-6.
- MINAMI, Tadatsugu, MIYATA, Toshihiro & YAMAMOTO, Takashi. Stability of transparent conducting oxide films for use at high temperatures. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. 1999, T. 17, nr 4, s. 1822. DOI 10.1116/1.581897.
- European Commission Employment, Social Affairs and Inclusion Recommendation from the Scientific Committee on Occupational Exposure Limits for tin and inorganic tin compounds*. S.l. 2003.
- HOLLEMAN, Arnold F., WIBERG, Nils & WIBERG, Egon. *Inorganic Chemistry*. 1. S.l.: Academic Press, 2001. ISBN 978-0123526519.
- LIDE, David R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 84th Edition, 2003-2004*. 84. S.l.: Taylor & Francis, 2003. ISBN 0849304849.
- SUITO, K., KAWAI, N. & MASUDA, Y. High pressure synthesis of orthorhombic SnO₂. *Materials Research Bulletin*. 1975, T. 10, nr 7, s. 677–680.
- LAWSON, F. Tin Oxide—Sn₃O₄. *Nature*. 26 sierpień 1967, T. 215, nr 5104, s. 955–956. DOI 10.1038/215955a0.
- MURKEN, G. & TRÖMEL, M. Über das bei der Disproportionierung von SnO entstehende Zinnoxid, Sn₂O₃. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. marzec 1973, T. 397, nr 2, s. 117–126. DOI 10.1002/zaac.19733970204.
- TERRIER, C., CHATELON, J.P., BERJOAN, R. & ROGER, J.A. Sb-doped SnO₂ transparent conducting oxide from the sol-gel dip-coating technique. *Thin Solid Films*. lipiec 1995, T. 263, nr 1, s. 37–41. DOI 10.1016/0040-6090(95)06543-1.
- SMART, Lesley E. & MOORE, Elaine A. *Solid State Chemistry: An Introduction*. 4. S.l.: CRC Press, 2012. ISBN 1439847908. Pobrano: <http://www.amazon.com/Solid-State-Chemistry-Introduction-Edition/dp/1439847908>.
- FREEMAN, C.M. & CATLOW, C.R.A. A computer modeling study of defect and dopant states in SnO₂. *Journal of Solid State Chemistry*. marzec 1990, T. 85, nr 1, s. 65–75. DOI 10.1016/S0022-4596(05)80061-1.
- HINES, Robert I., ALLAN, Neil L. & FLAVELL, Wendy R. Oxidation catalysts: a comparative simulation study of the lattice, defect and surface structure of the stannates AsnO₃(A = Ca, Sr and Ba) and SnO₂. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. 1 stycznia 1996, T. 92, nr 12, s. 2057. DOI 10.1039/ft9969202057.

31. GODINHO, Kate G., WALSH, Aron & WATSON, Graeme W. Energetic and Electronic Structure Analysis of Intrinsic Defects in SnO₂. *The Journal of Physical Chemistry C*. 8 styczeń 2009, T. 113, nr 1, s. 439–448. DOI 10.1021/jp807753t.
32. JAIN, Garima & KUMAR, R. Electrical and optical properties of tin oxide and antimony doped tin oxide films. *Optical Materials*. czerwiec 2004, T. 26, nr 1, s. 27–31. DOI 10.1016/j.optmat.2003.12.006.
33. STJERNA, B, OLSSON, E & GRANQVIST, C G. Optical and electrical properties of radio frequency sputtered tin oxide films doped with oxygen vacancies, F, Sb, or Mo. *Journal of Applied Physics*. 1994, T. 76, nr 6, s. 3797. DOI 10.1063/1.357383.
34. LEE, Sang Woo, KIM, Young-Woon & CHEN, Haydn. Electrical properties of Ta-doped SnO₂ thin films prepared by the metal-organic chemical-vapor deposition method. *Applied Physics Letters*. 2001, T. 78, nr 3, s. 350. DOI 10.1063/1.1337640.
35. AGASHE, C & MAJOR, S. S. Effect of F, Cl and Br doping on electrical properties of sprayed SnO₂ films. *Journal of Materials Science Letters*. 1996, T. 15, nr 6, s. 497–499.
36. SONG, Seok-Kyun, CHO, Jun-Sik, CHOI, Won-Kook, JUNG, Hyung-Jin, CHOI, Dongsoo, LEE, Jeong-Yong, BAIK, Hong-Koo & KOH, Seok-Keun. Structure and gas-sensing characteristics of undoped tin oxide thin films fabricated by ion-assisted deposition. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 1998, T. 46, nr 1, s. 42–49. DOI 10.1016/S0925-4005(97)00326-2.
37. RANDHAWA, H.S., MATTHEWS, M.D. & BUNSHAH, R.F. SnO₂ films prepared by activated reactive evaporation. *Thin Solid Films*. 1981, T. 83, nr 2, s. 267–271.
38. BURSTEIN, Elias. Anomalous Optical Absorption Limit in InSb. *Physical Review*. 1 lutego 1954, T. 93, nr 3, s. 632–633. DOI 10.1103/PhysRev.93.632.
39. MOSS, T. S. The Interpretation of the Properties of Indium Antimonide. *Proceedings of the Physical Society. Section B*. 1 październik 1954, T. 67, nr 10, s. 775–782. DOI 10.1088/0370-1301/67/10/306.
40. BATAL, M.A. & JNEED, Fares Haj. Tin Oxide n-type Semiconductor Inverted to p-type Semiconductor Prepared by Sol-gel Method. *Energy Procedia*. styczeń 2011, T. 6, s. 1–10. DOI 10.1016/j.egypro.2011.05.001.
41. GALATSIS, K., CUKROV, L., WLODARSKI, W., MCCORMICK, P., KALANTAR-ZADEH, K., COMINI, E. & SBERVEGLIERI, G. p- and n-type Fe-doped SnO₂ gas sensors fabricated by the mechanochemical processing technique. *Sensors and Actuators B: Chemical*. sierpień 2003, T. 93, nr 1-3, s. 562–565. DOI 10.1016/S0925-4005(03)00233-8.
42. Ji, Zhenguang, HE, Zhenjie, SONG, Yongliang, LIU, Kun & YE, Zhizhen. Fabrication and characterization of indium-doped p-type SnO₂ thin films. *Journal of Crystal Growth*. grudzień 2003, T. 259, nr 3, s. 282–285. DOI 10.1016/j.jcrysgro.2003.07.003.
43. Ji, Zhenguang, HE, Zhenjie, SONG, Yongliang, LIU, Kun & XIANG, Yin. A novel transparent pn+ junction based on indium tin oxides. *Thin Solid Films*. lipiec 2004, T. 460, nr 1-2, s. 324–326. DOI 10.1016/j.tsf.2004.02.021.
44. HUANG, Yixian, Ji, Zhenguang & CHEN, Chen. Preparation and characterization of p-type transparent conducting tin-gallium oxide films. *Applied Surface Science*. 2007, T. 253, nr 11, s. 4819–4822.
45. BAGHERI-MOHAGHEGHI, Mohammad-Mehdi & SHOKOOH-SAREMI, Mehrdad. The influence of Al doping on the electrical, optical and structural properties of SnO₂ transparent conducting films deposited by the spray pyrolysis technique. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 21 kwiecień 2004, T. 37, nr 8, s. 1248–1253. DOI 10.1088/0022-3727/37/8/014.
46. KRÖGER, F.A. & VINK, H.J. Relations between the concentrations of imperfections in solids. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. maj 1958, T. 5, nr 3, s. 208–223. DOI 10.1016/0022-3697(58)90069-6.
47. KOFSTAD, P.K. *Nonstoichiometry, Diffusion and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides (Science & Technology of Materials)*. S.l.: John Wiley & Sons Inc, 1972. ISBN 0471497762. Pobrano: <http://www.amazon.com/Nonstoichiometry-Diffusion-Electrical-Conductivity-Technology/dp/0471497762>.
48. LI-ZI, Yang, ZHI-TONG, Sui & CHAN-ZHENG, Wang. A study on the nonstoichiometry of tin oxides by coulometric titration. *Solid State Ionics*. 1992, T. 50, nr 3, s. 203–208.
49. KOCEMBA, Ireneusz. *Rola Adsorbpcji i Katalizy w Detekcji Gazów z Użyciem Półprzewodnikowych Czujników Gazowych*. Łódź: Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, 2011. ISBN 978-83-7283-442-3.
50. SAMSON, S. & FONSTAD, C. G. Defect structure and electronic donor levels in stannic oxide crystals. *Journal of Applied Physics*. 9 październik 1973, T. 44, nr 10, s. 4618. DOI 10.1063/1.1662011.
51. PRADES, J, ARBIOL, J, CIRERA, A, MORANTE, J, AVELLA, M, ZANOTTI, L, COMINI, E, FAGLIA, G & SBERVEGLIERI, G. Defect study of SnO₂ nanostructures by cathodoluminescence analysis: Application to nanowires. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 20 września 2007, T. 126, nr 1, s. 6–12. DOI 10.1016/j.snb.2006.10.014.
52. VINCENT, Colin A. The Nature of Semiconductivity in Polycrystalline Tin Oxide. *Journal of The Electrochemical Society*. 1 kwiecień 1972, T. 119, nr 4, s. 515. DOI 10.1149/1.2404241.
53. ALTERKOP, B, PARKANSKY, N, GOLDSMITH, S & BOXMAN, R L. Effect of air annealing on opto-electrical properties of amorphous tin oxide films. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 7 marzec 2003, T. 36, nr 5, s. 552–558. DOI 10.1088/0022-3727/36/5/320.
54. FANG, Ming, TAN, Xiaoli, CAO, Xueli, ZHANG, Lide, LIU, Peisheng & JIANG, Zhi. Impurity induced formation of Sn²⁺ ions in SnO₂ and the photoluminescence property. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 21 grudzień 2007, T. 40, nr 24, s. 7648–7651. DOI 10.1088/0022-3727/40/24/008.
55. MAESTRE, David, RAMÍREZ-CASTELLANOS, Julio, HIDALGO, Pedro, CREMADES, Ana, GONZÁLEZ-CALBET, José M. & PIQUERAS, Javier. Study of the Defects in Sintered SnO₂ by High-Resolution Transmission Electron Microscopy and Cathodoluminescence. *European Journal of Inorganic Chemistry*. kwiecień 2007, T. 2007, nr 11, s. 1544–1548. DOI 10.1002/ejic.200600990.
56. BARBARAT, Ph., MATAR, S. F. & LE BLEVENNEC, G. First-principles investigations of the electronic, optical and chemical bonding properties of SnO₂. *Journal of Materials Chemistry*. 1 styczeń 1997, T. 7, nr 12, s. 2547–2550. DOI 10.1039/a703813e.
57. CALATAYUD, M, ANDRÉS, J & BELTRÁN, A. A theoretical analysis of adsorption and dissociation of CH₃OH on the stoichiometric SnO₂(110) surface. *Surface Science*. czerwiec 1999, T. 430, nr 1-3, s. 213–222. DOI 10.1016/S0039-6028(99)00507-5.
58. MÁKI-JASKARI, Matti & RANTALA, Tapio. Band structure and optical parameters of the SnO₂(110) surface. *Physical Review B*. 23 lipiec 2001, T. 64, nr 7, s. 075407. DOI 10.1103/PhysRevB.64.075407.
59. ROBERTSON, J., XIONG, K. & CLARK, S.J. Band gaps and defect levels in functional oxides. *Thin Solid Films*. luty 2006, T. 496, nr 1, s. 1–7. DOI 10.1016/j.tsf.2005.08.175.
60. ERRICO, Leonardo A. Ab initio FP-LAPW study of the semiconductors SnO and SnO₂. *Physica B: Condensed Matter*. luty 2007, T. 389, nr 1, s. 140–144. DOI 10.1016/j.physb.2006.07.041.

61. SINGH, Abhishek Kumar, JANOTTI, Anderson, SCHEFFLER, Matthias & VAN DE WALLE, Chris G. Sources of Electrical Conductivity in SnO₂. *Physical Review Letters*. 31 lipiec 2008, T. 101, nr 5, s. 055502. DOI 10.1103/PhysRevLett.101.055502.
62. KILIÇ, Çetin & ZUNGER, Alex. n-type doping of oxides by hydrogen. *Applied Physics Letters*. 25 czerwiec 2002, T. 81, nr 1, s. 73. DOI 10.1063/1.1482783.
63. JANOTTI, Anderson & VAN DE WALLE, Chris G. Hydrogen multicentre bonds. *Nature materials*. styczeń 2007, T. 6, nr 1, s. 44–7. DOI 10.1038/nmat1795.
64. VAN DE WALLE, Chris G. Hydrogen as a shallow center in semiconductors and oxides. *physica status solidi (b)*. styczeń 2003, T. 235, nr 1, s. 89–95. DOI 10.1002/pssb.200301539.
65. VAN DE WALLE, Chris G. & NEUGEBAUER, J. Universal alignment of hydrogen levels in semiconductors, insulators and solutions. *Nature*. 5 czerwiec 2003, T. 423, nr 6940, s. 626–8. DOI 10.1038/nature01665.
66. VARLEY, J., JANOTTI, A., SINGH, A. & VAN DE WALLE, Chris G. Hydrogen interactions with acceptor impurities in SnO₂: First-principles calculations. *Physical Review B*. 22 czerwiec 2009, T. 79, nr 24, s. 245206. DOI 10.1103/PhysRevB.79.245206.
67. JANOTTI, Anderson, VARLEY, J. B., LYONS, J. L. & VAN DE WALLE, Chris G. Controlling the Conductivity in Oxide Semiconductors. W: Red. J. Wu, J. Cao, W.-Q. Han, A. Janotti & H.-C. Kim, *Functional Metal Oxide Nanostructures*. New York, NY: Springer New York, 2012. Springer Series in Materials Science. s. 152. ISBN 978-1-4419-9930-6. Pobrano: <http://www.springerlink.com/index/10.1007/978-1-4419-9931-3>.
68. HLAING OO, W. M., TABATABAEI, S., MCCLUSKEY, M D, VARLEY, J B, JANOTTI, A & VAN DE WALLE, C G. Hydrogen donors in SnO₂ studied by infrared spectroscopy and first-principles calculations. *Physical Review B*. listopad 2010, T. 82, nr 19, s. 193201. DOI 10.1103/PhysRevB.82.193201.
69. LAVROV, E., BÖRRNERT, F. & WEBER, J. Photoconductivity and infrared absorption study of hydrogen-related shallow donors in ZnO. *Physical Review B*. sierpień 2005, T. 72, nr 8, s. 085212. DOI 10.1103/PhysRevB.72.085212.
70. LAVROV, E.V., BÖRRNERT, F. & WEBER, J. On the nature of hydrogen-related shallow donors in ZnO. *Physica B: Condensed Matter*. kwiecień 2006, T. 376-377, s. 694–698. DOI 10.1016/j.physb.2005.12.174.
71. LAVROV, E., HERKLOTZ, F. & WEBER, J. Identification of two hydrogen donors in ZnO. *Physical Review B*. kwiecień 2009, T. 79, nr 16, s. 165210. DOI 10.1103/PhysRevB.79.165210.
72. DU, Mao-Hua & BISWAS, Koushik. Anionic and Hidden Hydrogen in ZnO. *Physical Review Letters*. 18 marzec 2011, T. 106, nr 11, s. 115502. DOI 10.1103/PhysRevLett.106.115502.
73. Van de Walle Computational Materials Group. Pobrano: <http://www.mrl.ucsb.edu/~vandewalle/>.
74. SONG, Huawei, LI, Na, CUI, Hao, WEN, Xun, WEI, Xiaolin & WANG, Chengxin. Significantly improved high-rate Li-ion batteries anode by encapsulating tin dioxide nanocrystals into mesotunnels. *CrystEngComm*. 8 października 2013, T. 15, nr 42, s. 8537. DOI 10.1039/c3ce41410h.
75. CHEN, Jiajun & YANO, Kazuhisa. Highly monodispersed tin oxide/mesoporous starburst carbon composite as high-performance Li-ion battery anode. *ACS applied materials & interfaces*. 28 sierpień 2013, T. 5, nr 16, s. 7682–7. DOI 10.1021/am4021846.
76. LIN, Jian, PENG, Zhiwei, XIANG, Changsheng, RUAN, Gedeng, YAN, Zheng, NATELSON, Douglas & TOUR, James M. Graphene nanoribbon and nanostructured SnO₂ composite anodes for lithium ion batteries. *ACS nano*. 23 lipiec 2013, T. 7, nr 7, s. 6001–6. DOI 10.1021/nn4016899.
77. WANG, Hui-Juan, WANG, Jian-Ming, FANG, Wen-Bin, WAN, Hui, LIU, Liang, LIAN, Hui-Qin, SHAO, Hai-Bo, CHEN, Wei-Xiang, ZHANG, Jian-Qing & CAO, Chu-Nan. *Structural and electrochemical properties of a porous nanostructured SnO₂ film electrode for lithium-ion batteries*. S.l. 2010. Pobrano: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138824810900575X>.
78. WANG, LiFen, XU, Zhi, YANG, ShiZe, TIAN, XueZeng, WEI, JiaKe, WANG, WenLong & BAI, XueDong. Real-time in situ TEM studying the fading mechanism of tin dioxide nanowire electrodes in lithium ion batteries. *Science China Technological Sciences*. 4 wrzesień 2013, DOI 10.1007/s11431-013-5328-9.
79. MINCZEWSKI, Jerzy & MARCZENKO, Zygmunt. *Chemia Analityczna*. Warszawa: PWN, 1976.
80. DAVY, Humphry. On the Fire-Damp of Coal Mines, and on Methods of Lighting the Mines So as to Prevent Its Explosion. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*. 1916, T. 106, nr 1, s. 1–22.
81. *Rozporządzenie Ministra Gospodarki Przestrzennej i Budownictwa z dnia 1.10.1993 r. w Sprawie Bezpieczeństwa i Higieny Pracy w Oczyszczalniach Ścieków (Dz. U. Nr 96, poz. 438)*. S.l.: s.n.
82. SEIYAMA, Tetsuro, KATO, Akio, FUJISHI, Kiyoshi & NAGATANI, Masanori. A New Detector for Gaseous Components Using Semiconductive Thin Films. *Analytical Chemistry*. październik 1962, T. 34, nr 11, s. 1502–1503. DOI 10.1021/ac60191a001.
83. TAGUCHI, Naoyoshi. Gas detection semiconductor element. S45-38200. 1962. Japan Patent.
84. TAGUCHI, Naoyoshi. Gas detecting element and method of making same. 1280809. 1972. U.K. Patent.
85. TAGUCHI, Naoyoshi. Gas-detecting device. 3631436. 1971. U.S. Patent.
86. BRATTAIN, Walter H. & BARDEEN, John. Surface Properties of Germanium. *Bell System Technical Journal*. 29 styczeń 1953, T. 32, nr 1, s. 1–41. DOI 10.1002/j.1538-7305.1953.tb01420.x.
87. HAUFFE, K. The Application of the Theory of Semiconductors to Problems of Heterogeneous Catalysis. W: Red. W.G. Frankenburg, V.I. Komarewsky & E.K. Rideal, *Advances in Catalysis*. S.l.: s.n., 1955. s. 213–257. ISBN 978-0-12-007807-3. Pobrano: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360056408605283>.
88. ANSARI, S. G., GOSAVI, S. W., GANGAL, S. A., KAREKAR, R. N & AIYER, R. C. Characterization of SnO₂-based H₂ gas sensors fabricated by different deposition techniques. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 1 luty 1997, T. 8, nr 1, s. 23–27. DOI 10.1023/A:1018544702391.
89. MOKWA, W., KOHL, D. & HEILAND, G. An SnO₂ thin film for sensing arsine. *Sensors and Actuators*. 1985, T. 8, nr 2, s. 101–108.
90. Gas Sensors [FIGARO ENGINEERING INC.]. Pobrano: <http://www.figaro.co.jp/>.
91. BACH, Hans & KRAUSE, Dieter. *Thin Films on Glass*. S.l.: Springer, 1997. ISBN 3-540-58597-4.
92. PULKER, Hans K. *Coatings on Glass*. S.l.: Elsevier, 1999. ISBN 978-0-444-50103-5.
93. BÄDEKER, K. Über die elektrische Leitfähigkeit und die thermoelektrische Kraft einiger Schwermetallverbindungen. *Annalen der Physik*. 1907, T. 327, nr 4, s. 749–766. DOI 10.1002/andp.19073270409.

94. MCMMASTER, Harold A. Conductive coating for glass and method of application. 2,429,420. 1947. U.S. Patent.
95. MOCHEL, John M. Coated resistance. 2,564,706. 1951. U.S. Patent.
96. DATES, Harold F. & DAVIS, James K. Iridizing method. 3,331,702. 1967. U.S. Patent.
97. GINLEY, David S., HOSONO, Hideo & PAINE, David C. *Handbook of Transparent Conductors*. New York, NY: Springer US, 2011. ISBN 978-1-4419-1637-2. Pobrano: <http://www.amazon.com/Handbook-Transparent-Conductors-David-Ginley/dp/1441916377>.
98. CHOPRA, K.L., MAJOR, S. & PANDYA, D.K. Transparent conductors—A status review. *Thin Solid Films*. kwiecień 1983, T. 102, nr 1, s. 1–46. DOI 10.1177/0885328211408946.
99. KAWAZOE, Hiroshi, YANAGI, Hiroshi, UEDA, Kazushige & HOSONO, Hideo. Transparent p-Type Conducting Oxides: Design and Fabrication of p-n Heterojunctions. *MRS Bulletin*. 31 stycznia 2011, T. 25, nr 08, s. 28–36. DOI 10.1557/mrs2000.148.
100. MINAMI, Tadatsugu. Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes. *Semiconductor Science and Technology*. 1 kwietnia 2005, T. 20, nr 4, s. S35–S44. DOI 10.1088/0268-1242/20/4/004.
101. SHANTHI, E., DUTTA, V., BANERJEE, A. & CHOPRA, K. L. Electrical and optical properties of undoped and antimony-doped tin oxide films. *Journal of Applied Physics*. 1 grudnia 1980, T. 51, nr 12, s. 6243. DOI 10.1063/1.327610.
102. SHANTHI, E., BANERJEE, A., DUTTA, V. & CHOPRA, K. L. Electrical and optical properties of tin oxide films doped with F and (Sb+F). *Journal of Applied Physics*. 1982, T. 53, nr 3, s. 1615. DOI 10.1063/1.330619.
103. GRANQVIST, Claes G. Transparent conductors as solar energy materials: A panoramic review. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. październik 2007, T. 91, nr 17, s. 1529–1598. DOI 10.1016/j.solmat.2007.04.031.
104. WAGER, John F. Applied physics. Transparent electronics. *Science (New York, N.Y.)*. 23 maj 2003, T. 300, nr 5623, s. 1245–6. DOI 10.1126/science.1085276.
105. PRESLEY, R E, MUNSEE, C L, PARK, C-H, HONG, D, WAGER, J F & KESZLER, D A. Tin oxide transparent thin-film transistors. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 21 października 2004, T. 37, nr 20, s. 2810–2813. DOI 10.1088/0022-3727/37/20/006.
106. CASTRO, M. S. & ALDAO, C. M. Prebreakdown conduction in zinc oxide varistors: Thermionic or tunnel currents and one-step or two-step conduction processes. *Applied Physics Letters*. 23 sierpień 1993, T. 63, nr 8, s. 1077. DOI 10.1063/1.109838.
107. VON ORTENBERG, Michael, LINK, Josef & HELBIG, Reinhard. Stannic oxide, a new FIR detector material? *Journal of the Optical Society of America*. 1 lipiec 1977, T. 67, nr 7, s. 968. DOI 10.1364/JOSA.67.000968.
108. MIYAZAKI, Hidetoshi, OTA, Toshitaka & YASUI, Itaru. Design of ITO/transparent resin optically selective transparent composite. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. sierpień 2003, T. 79, nr 1, s. 51–55. DOI 10.1016/S0927-0248(02)00365-3.
109. ARMSTRONG, Neal R, CARTER, Chet, DONLEY, Carrie, SIMMONDS, Adam, LEE, Paul, BRUMBACH, Michael, KIPPELEN, Bernard, DOMERCQ, Benoit & YOO, Seunghyup. Interface modification of ITO thin films: organic photovoltaic cells. *Thin Solid Films*. grudzień 2003, T. 445, nr 2, s. 342–352. DOI 10.1016/j.tsf.2003.08.067.
110. CRAWFORD, Gregory. *Flexible Flat Panel Displays (Wiley Series in Display Technology)*. 1. S.L.: Wiley, 2005. ISBN 0470870486. Pobrano: <http://www.amazon.com/Flexible-Displays-Series-Display-Technology/dp/0470870486>.
111. HAMBERG, I. & GRANQVIST, C. G. Evaporated Sn-doped In₂O₃ films: Basic optical properties and applications to energy-efficient windows. *Journal of Applied Physics*. 1986, T. 60, nr 11, s. R123. DOI 10.1063/1.337534.
112. GRANQVIST, C.G. & HULTÁKER, A. Transparent and conducting ITO films: new developments and applications. *Thin Solid Films*. maj 2002, T. 411, nr 1, s. 1–5. DOI 10.1016/S0040-6090(02)00163-3.
113. TEXTER, John & LELENTAL, Mark. Network Formation in Nanoparticulate Tin Oxide–Gelatin Thin Films. *Langmuir*. 12 luty 1999, T. 15, nr 3, s. 654–661. DOI 10.1021/la980526l.
114. GRANQVIST, C.G., AZENS, A., HESZLER, P., KISH, L.B. & ÖSTERLUND, L. Nanomaterials for benign indoor environments: Electrochromics for “smart windows”, sensors for air quality, and photo-catalysts for air cleaning. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. luty 2007, T. 91, nr 4, s. 355–365. DOI 10.1016/j.solmat.2006.10.011.
115. *China Low-E Glass Market Report, 2007-2008 - Research and Markets*. S.l. 2008. Pobrano: http://www.researchandmarkets.com/reports/598364/china_lowe_glass_market_report_20072008.
116. Electronic Devices Research and Consulting from Frost & Sullivan. Pobrano: <http://www.frost.com/prod/servlet/svcg.pag/AEED>.
117. DOORNKAMP, C & PONEC, V. The universal character of the Mars and Van Krevelen mechanism. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. listopad 2000, T. 162, nr 1-2, s. 19–32. DOI 10.1016/S1381-1169(00)00319-8.
118. BOND, Geoffrey C., MOLLOY, Leslie R. & FULLER, Martin J. Oxidation of carbon monoxide over palladium/tin(IV) oxide catalysts: an example of spillover catalysis. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. 1975, nr 19, s. 796. DOI 10.1039/c39750000796.
119. FULLER, Martin J. & WARWICK, M. E. The catalytic reduction of nitric oxide by carbon monoxide over SnO₂-CuO gels. *Journal of Catalysis*. czerwiec 1976, T. 42, nr 3, s. 418–424. DOI 10.1016/0021-9517(76)90117-2.
120. SEKIZAWA, Koshi, WIDJAJA, Hardiyanto, MAEDA, Shingo, OZAWA, Yasushi & EGUCHI, Koichi. Low temperature oxidation of methane over Pd/SnO₂ catalyst. *Applied Catalysis A: General*. 2000, T. 200, nr 1-2, s. 211–217. DOI [http://dx.doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00634-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00634-7).
121. BORDONI, S., CASTELLANI, F., CAVANI, F., TRIFIRÒ, F. & GAZZANO, M. Nature of vanadium species in SnO₂/V₂O₅-based catalysts. Chemistry of preparation, characterization, thermal stability and reactivity in ethane oxidative dehydrogenation over V⁵⁺ mixed oxides. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. 1 stycznia 1994, T. 90, nr 19, s. 2981. DOI 10.1039/ft9949002981.
122. HARRISON, Philip G., BAILEY, Craig & AZELEE, Wan. Modified Tin(IV) Oxide (M/SnO₂M=Cr, La, Pr, Nd, Sm, Gd) Catalysts for the Oxidation of Carbon Monoxide and Propane. *Journal of Catalysis*. 1999, T. 186, nr 1, s. 147–159.
123. NIWA, Miki, YAMADA, Hidenori & MURAKAMI, Yuichi. Activity for the oxidation of methanol of a molybdena monolayer supported on tin oxide. *Journal of Catalysis*. 1992, T. 134, nr 1, s. 331–339.
124. VALENTE, N.G., CADÚS, L.E., GORRIZ, O.F., ARRÚA, L.A. & RIVAROLA, J.B. Synergy in the Sn-Mo-O catalysts: The selective oxidation of methanol. *Applied Catalysis A: General*. 1997, T. 153, nr 1, s. 119–132.
125. LAKSHMI, L. Jhansi & ALYEA, Elmer C. ESR, FT-Raman spectroscopic and ethanol partial oxidation studies on MoO₃/SnO₂ catalysts made by metal oxide vapor synthesis. *Catalysis Letters*. 1 maj 1999, T. 59, nr 1, s. 73–77. DOI 10.1023/A:1019099900418.

126. HARRISON, Philip G., AZELEE, Wan, MUBARAK, Ahmed T., BAILEY, Craig, DANIELL, Wayne & LLOYD, Nicholas C. Structure and activity of Cu/Cr/SnO₂ environmental control catalysts. W: Red. N. Kruse, A. Frennet & J.M. Bastin, *Studies in Surface Science and Catalysis. Catalysis and Automotive Pollution Control IV, Proceedings of the Fourth International Symposium (CAPOC4)*. Brussels, Belgium. 9–11 April 1997. S.l.: s.n., 1998. s. 495–505. ISBN 978-0-444-82795-1. Pobrano: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167299198809051>.
127. HERNIMAN, H.J., PYKE, D.R. & REID, R. An investigation of the relationship between the bulk and surface composition of tin and antimony mixed oxide catalysts and the oxidative dehydrogenation of 1-butene to butadiene. *Journal of Catalysis*. 1979, T. 58, nr 1, s. 68–73.
128. CENTI, Gabriele & TRIFIRO, Ferruccio. Oxidation Catalysts Based on Antimony Mixed Oxides with Rutile-Type Structures. *Catalysis Reviews*. czerwiec 1986, T. 28, nr 2-3, s. 165–184. DOI 10.1080/01614948608082250.
129. HERNÁDI, K., HALÁSZ, J., VARGA, K. & FEJES, P. Oxidative dehydrogenation of n-butenes: Product effect in the reactions over tin-antimony mixed oxides. *Reaction Kinetics & Catalysis Letters*. lipiec 1992, T. 47, nr 2, s. 221–226. DOI 10.1007/BF02137653.
130. KÖTZ, R., STUCKI, S. & CARCER, B. Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes. Part I: Physical and electrochemical properties of SnO₂ anodes. *Journal of Applied Electrochemistry*. styczeń 1991, T. 21, nr 1, s. 14–20. DOI 10.1007/BF01103823.
131. STUCKI, S., KÖTZ, R., CARCER, B. & SUTER, W. Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes Part II: Anode performance and applications. *Journal of Applied Electrochemistry*. luty 1991, T. 21, nr 2, s. 99–104. DOI 10.1007/BF01464288.
132. SKOLMEISTERE, R., LEITIS, L., SHYMANSKA, M. & STOCH, J. ChemInform Abstract: Influence of Preparation Conditions on Activity and Physical Properties of V2O5-SnO₂ Catalyst for Oxidative Destruction of Residual Pyridine Bases. *ChemInform*. 20 sierpień 2010, T. 24, nr 39, s. no-no. DOI 10.1002/chin.199339022.
133. LARS, S., ANDERSON, T. & JÄRÅS, Sven. Activity measurements and ESCA investigations of a V2O5/SnO₂ catalyst for the vapor-phase oxidation of alkylpyridines. *Journal of Catalysis*. 1980, T. 64, nr 1, s. 51–67.
134. KAMIUCHI, Naoto, MITSUI, Tomohiro, YAMAGUCHI, Nobutada, MUROYAMA, Hiroki, MATSUI, Toshiaki, KIKUCHI, Ryuji & EGUCHI, Koichi. Activation of Pt/SnO₂ catalyst for catalytic oxidation of volatile organic compounds. *Catalysis Today*. 17 listopad 2010, T. 157, nr 1-4, s. 415–419. DOI 10.1016/j.cattod.2010.02.063.
135. HOUK, L. L., JOHNSON, S. K., FENG, J., HOUK, R. S. & JOHNSON, D. C. Electrochemical incineration of benzoquinone in aqueous media using a quaternary metal oxide electrode in the absence of a soluble supporting electrolyte. *Journal of Applied Electrochemistry*. 1 listopad 1998, T. 28, nr 11, s. 1167–1177. DOI 10.1023/A:1003439727317.
136. FENG, Yujie, CUI, Yuhong, LOGAN, Bruce & LIU, Zhengqian. Performance of Gd-doped Ti-based Sb-SnO₂ anodes for electrochemical destruction of phenol. *Chemosphere*. 2008, T. 70, nr 9, s. 1629–1636. DOI 10.1016/j.chemosphere.2007.07.083.
137. CUI, Yu-Hong, FENG, Yu-Jie & LIU, Zheng-Qian. Influence of rare earths doping on the structure and electro-catalytic performance of Ti/Sb-SnO₂ electrodes. *Electrochimica Acta*. 2009, T. 54, nr 21, s. 4903–4909.
138. CHEN, Qing-Yun, SHI, Dong-Dong, ZHANG, Yuan-Jun & WANG, Yun-Hai. Phenol degradation on novel nickel-antimony doped tin dioxide electrode. *Water science and technology: a journal of the International Association on Water Pollution Research*. 2010, T. 62, nr 9, s. 2090–2095. DOI 10.2166/wst.2010.401.
139. COMNINELLIS, C. & PULGARIN, C. Electrochemical oxidation of phenol for wastewater treatment using SnO₂ anodes. *Journal of Applied Electrochemistry*. 1993, T. 23, s. 108–112.
140. CUI, Yu-hong, LI, Xiao-yan & CHEN, Guohua. Electrochemical degradation of bisphenol A on different anodes. *Water research*. 2009, T. 43, nr 7, s. 1968–1976. DOI 10.1016/j.watres.2009.01.026.
141. POLCARO, A. M., PALMAS, S., RENOLDI, F. & MASCIÀ, M. On the performance of Ti/SnO₂ and Ti/PbO₂ anodes in electrochemical degradation of 2-chlorophenol for wastewater treatment. *Journal of Applied Electrochemistry*. 1 luty 1999, T. 29, nr 2, s. 147–151. DOI 10.1023/A:100341906212.
142. WANG, Yun-Hai, CHAN, Kwong-Yu, LI, Xiao Yan & SO, S. Electrochemical degradation of 4-chlorophenol at nickel-antimony doped tin oxide electrode. *Chemosphere*. listopad 2006, T. 65, nr 7, s. 1087–93. DOI 10.1016/j.chemosphere.2006.04.061.
143. WANG, Yun-Hai, ZHE, Zhou, QING-YUN, Chen & JING-LIAN, Zhao. Electrochemical treatment of pentachlorophenol on Ni-Sb-SnO₂/Ti electrodes. *2011 International Symposium on Water Resource and Environmental Protection*. 2011, T. 2, s. 1379–1381. DOI 10.1109/ISWREP.2011.5893277.
144. ADAMS, Brian, TIAN, Min & CHEN, Aicheng. Design and electrochemical study of SnO₂-based mixed oxide electrodes. *Electrochimica Acta*. luty 2009, T. 54, nr 5, s. 1491–1498. DOI 10.1016/j.electacta.2008.09.034.
145. COMNINELLIS, C. Electrochemical Treatment of Waste-Water Containing Phenol. *Process Safety and Environmental Protection*. 1992, T. 70, nr B4, s. 219–224.
146. HARRISON, Philip G., LLOYD, Nicholas C., DANIELL, Wayne, BAILEY, Craig & AZELEE, Wan. Evolution of Microstructure during the Thermal Activation of Chromium-Promoted Tin(IV) Oxide Catalysts: An FT-IR, FT-Raman, XRD, TEM, and XANES/EXAFS Study. *Chemistry of Materials*. kwiecień 1999, T. 11, nr 4, s. 896–909. DOI 10.1021/cm980347p.
147. ALBONETTI, S., BLANCHARD, G., BURATTIN, P., MASETTI, S., TAGLIANI, A. & TRIFIRÒ, F. A new ternary mixed oxide catalyst for ammoxidation of propane: Sn/V/Sb. *Catalysis Letters*. 1 luty 1998, T. 50, nr 1-2, s. 17–23. DOI 10.1023/A:1019046430749.
148. DATURI, M. & APPEL, L.G. *Infrared Spectroscopic Studies of Surface Properties of Mo/SnO₂* xmlns=http://pub2web.metastore.ingenta.com/ns/2</sub> Catalyt. S.l.: Academic Press. Pobrano: <http://www.ingentaconnect.com/search/article?option1=tka&value1=infrared+spectroscopic+studies+of+surface+properties+of+Mo%2FSnO2+catalyst%2c&pageSize=10&index=1>.
149. HABER, J & WITKO, M. Oxidation catalysis—electronic theory revisited. *Journal of Catalysis*. czerwiec 2003, T. 216, nr 1-2, s. 416–424. DOI 10.1016/S0021-9517(02)00037-4.
150. VIJH, Ashok K. *Electrochemistry of metals and semiconductors: the application of solid state science to electrochemical phenomena*. S.l.: Marcel Dekker, Incorporated, 1973. ISBN 0824760646. Pobrano: http://books.google.pl/books/about/Electrochemistry_of_metals_and_semicondu.html?id=rxJDAQAIAAJ&pgis=1.
151. SATO, Norio. *Electrochemistry at Metal and Semiconductor Electrodes*. 1. S.l.: Elsevier B.V., 1998. ISBN 0444828060. Pobrano: <http://www.amazon.com/Electrochemistry-at-Metal-Semiconductor-Electrodes/dp/0444828060>.

152. LOHMAN, P. Fermi-niveau and flachband potential von molekülkristallen aromatischer kohlenwasserstoffe. *Zeitschrift für Naturforschung A*. 1967, T. 22, s. 843–844.
153. TRASATTI, S. The work function in electrochemistry. *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*. 1977, T. 10, s. 213–321.
154. GOMER, R. & TRYSON, G. An experimental determination of absolute half-cell emf's and single ion free energies of solvation. *The Journal of Chemical Physics*. 26 sierpień 1977, T. 66, nr 10, s. 4413. DOI 10.1063/1.433746.
155. BÖER, Karl W. *Introduction to Space Charge Effects in Semiconductors*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010. Springer Series in Solid-State Sciences. ISBN 978-3-642-02237-1. Pobrańo: <http://www.springerlink.com/index/10.1007/978-3-642-02236-4>.
156. BOTT, Adrian W. Electrochemistry of semiconductors. *Current Separations*. 1998, T. 3, nr 17, s. 87–91.
157. LICZNEŃSKI, Benedykt. Thick-film gas microsensors based on tin dioxide. *Bulletin of the Polish Academy of Sciences. Technical Sciences*. 2004, T. 52, nr 1, s. 37–42.
158. TETERYCZ, Helena, LICZNEŃSKI, Benedykt W., NITSCH, Karol, WIŚNIEWSKI, Kamil & GOLONKA, Leszek J. Anomalous behaviour of new thick film gas sensitive composition. *Sensors and Actuators B: Chemical*. kwiecień 1998, T. 47, nr 1–3, s. 153–157. DOI 10.1016/S0925-4005(98)00017-3.
159. MAIER, Joachim. Ionic conduction in space charge regions. *Progress in Solid State Chemistry*. 1995, T. 23, nr 3, s. 171–263.
160. JIANG, Shusheng & WAGNER, JR., J. Bruce. A theoretical model for composite electrolytes—I. Space charge layer as a cause for charge-carrier enhancement. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. sierpień 1995, T. 56, nr 8, s. 1101–1111. DOI 10.1016/0022-3697(95)00025-9.
161. WANG, Y.-B., YUAN, R.-K. & WILLANDER, M. Capacitance of semiconductor–electrolyte junction and its frequency dependence. *Applied Physics A Materials Science & Processing*. listopad 1996, T. 63, nr 5, s. 481–486. DOI 10.1007/BF01571678.
162. MACDONALD, James Ross. Theory of ac Space-Charge Polarization Effects in Photoconductors, Semiconductors, and Electrolytes. *Physical Review*. 1 październik 1953, T. 92, nr 1, s. 4–17. DOI 10.1103/PhysRev.92.4.
163. JAMNIK, Janko, MAIER, Joachim & PEJOVNIK, Stane. Interfaces in solid ion conductors: Equilibrium and small signal picture. *Solid State Ionics*. styczeń 1995, T. 75, s. 51–58. DOI 10.1016/0167-2738(94)00184-T.
164. JAMNIK, Janko & MAIER, Joachim. Charge transport and chemical diffusion involving boundaries. *Solid State Ionics*. 1 luty 1997, T. 94, nr 1–4, s. 189–198. DOI 10.1016/S0167-2738(96)00600-5.
165. JAMNIK, Janko & MAIER, Joachim. Defect chemistry and chemical transport involving interfaces. *Solid State Ionics*. 1 kwiecień 1999, T. 119, nr 1–4, s. 191–198. DOI 10.1016/S0167-2738(98)00502-5.
166. JAMNIK, Janko, KAMP, B., MERKLE, R. & MAIER, Joachim. Space charge influenced oxygen incorporation in oxides: in how far does it contribute to the drift of Taguchi sensors? *Solid State Ionics*. 1 wrzesień 2002, T. 150, nr 1–2, s. 157–166. DOI 10.1016/S0167-2738(02)00272-2.
167. KOHL, Dieter. Surface processes in the detection of reducing gases with SnO₂-based devices. *Sensors and Actuators*. czerwiec 1989, T. 18, nr 1, s. 71–113. DOI 10.1016/0250-6874(89)87026-X.
168. HEILAND, G. Homogeneous semiconducting gas sensors. *Sensors and Actuators*. styczeń 1981, T. 2, s. 343–361. DOI 10.1016/0250-6874(81)80055-8.
169. GÖPEL, Wolfgang & SCHIERBAUM, Klaus Dieter. SnO₂ sensors: current status and future prospects. *Sensors and Actuators B: Chemical*. styczeń 1995, T. 26, nr 1–3, s. 1–12. DOI 10.1016/0925-4005(94)01546-T.
170. HELMHOLTZ, Hermann von. Ueber einige Gesetze der Vertheilung elektrischer Ströme in körperlichen Leitern mit Anwendung auf die thierisch-elektrischen Versuche. *Annalen der Physik und Chemie*. 1853, T. 165, nr 6, s. 211–233. DOI 10.1002/andp.18531650603.
171. GOUY, Louis Georges. Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte. *Journal de Physique*. 1910, T. 9, nr 1, s. 457–468.
172. CHAPMAN, David Leonard. LI. A contribution to the theory of electrocapillarity. *Philosophical Magazine Series 6*. kwiecień 1913, T. 25, nr 148, s. 475–481. DOI 10.1080/14786440408634187.
173. STERN, Otto. Zur Theorie der Elektrolytischen Doppelschicht. *Zeitschrift für Elektrochemie*. 1924, T. 30, s. 508–516.
174. GRAHAME, David C. The Electrical Double Layer and the Theory of Electrocapillarity. *Chemical Reviews*. grudzień 1947, T. 41, nr 3, s. 441–501. DOI 10.1021/cr60130a002.
175. GRAHAME, David C. Differential Capacity of Mercury in Aqueous Sodium Fluoride Solutions. I. Effect of Concentration at 25°. *Journal of the American Chemical Society*. październik 1954, T. 76, nr 19, s. 4819–4823. DOI 10.1021/ja01648a014.
176. FRUMKIN, Alexander Naumovich. Potentsialy nulewogo zaryada (The Potentials of Zero Charge). W: *Potentsialy nulewogo zaryada (The Potentials of Zero Charge)*. S.I.: Moscow: Nauka, 1979.
177. Electrochemical NanoScience Group | Research | Electrochemical double layer. Pobrańo: <http://wandlowski.dcb.unibe.ch/research/edl.html>.
178. The Electrical Double Layer — Department of Chemical Engineering and Biotechnology. Pobrańo: <http://www.ceb.cam.ac.uk/research/groups/rg-eme/teaching-notes/the-electrical-double-layer>.
179. TURNER, John A. Energetics of the semiconductor–electrolyte interface. *Journal of Chemical Education*. kwiecień 1983, T. 60, nr 4, s. 327. DOI 10.1021/ed060p327.
180. GERISCHER, Heinz. Solar photoelectrolysis with semiconductor electrodes. W: Red. B.O. Seraphin, *Solar Energy Conversion*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1979. Topics in Applied Physics. ISBN 978-3-540-09224-7. Pobrańo: <http://www.springerlink.com/index/10.1007/3-540-09224-2>.
181. DAVISON, Sydney G. & STĘŚLIĆKA, Maria. *Basic Theory of Surface States*. S.I.: Oxford University Press, 1996. ISBN 019851896X. Pobrańo: <http://books.google.com/books?id=r-R-PUXTHXIk&pgis=1>.
182. FORSTMANN, F. The concepts of surface states. *Progress in Surface Science*. 1993, T. 42, nr 1, s. 21–31.
183. TAMM, Igor. On the possible bound states of electrons on a crystal surface. *Phys. Z. Soviet Union*. 1932, T. 1, s. 733.
184. FOWLER, R. H. Notes on Some Electronic Properties of Conductors and Insulators. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 3 lipiec 1933, T. 141, nr 843, s. 56–71. DOI 10.1098/rspa.1933.0103.

185. RIJANOW, S. Zur Frage nach der „Elektronenbewegung“ im beschränkten Kristallgitter. *Zeitschrift für Physik*. listopad 1934, T. 89, nr 11-12, s. 806–819. DOI 10.1007/BF01341394.
186. MAUE, A.-W. Die Oberflächenwellen in der Elektronentheorie der Metalle. *Zeitschrift für Physik*. listopad 1935, T. 94, nr 11-12, s. 717–741. DOI 10.1007/BF01330080.
187. GOODWIN, E. T. Electronic states at the surfaces of crystals. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. 24 października 1939, T. 35, nr 02, s. 232. DOI 10.1017/S0305004100020934.
188. SHOCKLEY, William. On the Surface States Associated with a Periodic Potential. *Physical Review*. sierpień 1939, T. 56, nr 4, s. 317–323. DOI 10.1103/PhysRev.56.317.
189. ZAK, J. Symmetry criterion for surface states in solids. *Physical Review B*. 15 sierpień 1985, T. 32, nr 4, s. 2218–2226. DOI 10.1103/PhysRevB.32.2218.
190. KŁOS, Jarosław & PUSZKARSKI, Henryk. Conditions of coexistence of Tamm and Shockley states in a superlattice with a perturbed surface. *Physical Review B*. 25 lipiec 2003, T. 68, nr 4, s. 045316. DOI 10.1103/PhysRevB.68.045316.
191. KŁOS, Jarosław. Tamm and Shockley states in two superlattices coupled by a perturbed interface. *physica status solidi (b)*. czerwiec 2005, T. 242, nr 7, s. 1399–1405. DOI 10.1002/pssb.200440017.
192. SCHRODER, Dieter K. *Semiconductor Material and Device Characterization*. 3. S.l.: Wiley-IEEE Press, 2006. ISBN 0471739065. Pobrano: <http://www.amazon.com/Semiconductor-Material-Device-Characterization-Schroder/dp/0471739065>.
193. MOISON, J.M. & BENSOUSSAN, M. Surface recombination, surface states and Fermi level pinning. *Revue de Physique Appliquée*. 1 maj 1987, T. 22, nr 5, s. 293–297. DOI 10.1051/rphysap:01987002205029300.
194. BARDEEN, John. Surface States and Rectification at a Metal Semi-Conductor Contact. *Physical Review*. 15 maj 1947, T. 71, nr 10, s. 717–727. DOI 10.1103/PhysRev.71.717.
195. BARD, Allen J., BOCARSLY, Andrew B., FAN, Fu Ren F., WALTON, Erick G. & WRIGHTON, Mark S. The concept of Fermi level pinning at semiconductor/liquid junctions. Consequences for energy conversion efficiency and selection of useful solution redox couples in solar devices. *Journal of the American Chemical Society*. maj 1980, T. 102, nr 11, s. 3671–3677. DOI 10.1021/ja00531a001.
196. SAVADOGO, O. Fermi level pinning or semiconductor electrodes in aqueous and non aqueous electrolytes: influence of the modification of the electrode surface. *Canadian Journal of Chemistry*. marzec 1989, T. 67, nr 3, s. 382–388. DOI 10.1139/v89-061.
197. SIRIPALA, Withana & TOMKIEWICZ, Michał. Direct Observation of Surface States at the TiO₂/Electrolyte Interface. *Journal of The Electrochemical Society*. listopad 1981, T. 128, nr 11, s. 2491. DOI 10.1149/1.1212728.
198. NAGASUBRAMANIAN, Ganesan, WHEELER, Bob L. & BARD, Allen J. Semiconductor Electrodes - XLIX. Evidence for Fermi Level Pinning and Surface-State Distributions from Impedance Measurements in Acetonitrile Solutions with Various Redox Couples. *Journal of The Electrochemical Society*. 1 sierpień 1983, T. 130, nr 8, s. 1680. DOI 10.1149/1.12120062.
199. METIKOŠ-HUKOVIĆ, Mirjana, OMANOVIĆ, Sasha & JUKIĆ, Ante. Impedance spectroscopy of semiconducting films on tin electrodes. *Electrochimica Acta*. grudzień 1999, T. 45, nr 6, s. 977–986. DOI 10.1016/S0013-4686(99)00298-4.
200. LEWERENZ, H.J. Surface states and Fermi level pinning at semiconductor/electrolyte junctions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. wrzesień 1993, T. 356, nr 1-2, s. 121–143. DOI 10.1016/0022-0728(93)80515-1.
201. GARCIA-MOLINER, F & FLORES, F. Theory of electronic surface states in semiconductors. *Journal of Physics C: Solid State Physics*. 14 maj 1976, T. 9, nr 9, s. 1609–1634. DOI 10.1088/0022-3719/9/9/005.
202. MALAGŪ, C., GUIDI, V, STEFANCICH, M, CAROTTA, M C & MARTINELLI, G. Model for Schottky barrier and surface states in nanostructured n-type semiconductors. *Journal of Applied Physics*. 2002, T. 91, nr 2, s. 808. DOI 10.1063/1.1425434.
203. MORA-SERÓ, Ivan & BISQUERT, Juan. Fermi Level of Surface States in TiO₂ Nanoparticles. *Nano Letters*. lipiec 2003, T. 3, nr 7, s. 945–949. DOI 10.1021/nl0342390.
204. GASSENBAUER, Y, SCHAFRANEK, R, KLEIN, A & ZAFEIRATOS, S. Surface states, surface potentials, and segregation at surfaces of tin-doped In₂O₃. *Physical Review B*. 2006, T. 73, s. 1–11. DOI 10.1103/PhysRevB.73.245312.
205. NAGASUBRAMANIAN, Ganesan, WHEELER, Bob L., HOPE, Gregory A. & BARD, Allen J. Semiconductor Electrodes - XLVII. A-C Impedance Technique for Evaluating Surface State Properties of n-MoTe₂ in Acetonitrile Solutions Containing Various Redox Couples. *Journal of The Electrochemical Society*. luty 1983, T. 130, nr 2, s. 385–391. DOI 10.1149/1.2119716.
206. VIŠČOR, Petr & VEDDE, Jan. Electrical impedance spectroscopy of silicon surface states. *Surface Science*. maj 1993, T. 287–288, s. 510–513. DOI 10.1016/0039-6028(93)90832-5.
207. MALAGŪ, C., CAROTTA, M.C., GALLIERA, S., GUIDI, V., MAFFEIS, T.G.G., MARTINELLI, G., OWEN, G.T. & WILKS, S.P. Evidence of bandbending flattening in 10nm polycrystalline SnO₂. *Sensors and Actuators B: Chemical*. wrzesień 2004, T. 103, nr 1-2, s. 50–54. DOI 10.1016/j.snb.2004.04.036.
208. CABOT, A. Surface states in template synthesized tin oxide nanoparticles. *Journal of Applied Physics*. 30 styczeń 2004, T. 95, nr 4, s. 2178. DOI 10.1063/1.1639946.
209. JAMTVEIT, Bjørn & MEAKIN, Paul. *Growth, Dissolution and Pattern Formation in Geosystems*. S.l.: Springer, 1999. ISBN 0412832402. Pobrano: <http://www.amazon.com/Growth-Dissolution-Pattern-Formation-Geosystems/dp/0412832402>.
210. DEWALD, J. F. The Charge and Potential Distributions at the Zinc Oxide Electrode. *Bell System Technical Journal*. 29 maj 1960, T. 39, nr 3, s. 615–639. DOI 10.1002/j.1538-7305.1960.tb03935.x.
211. DE GRYSSE, R., GOMES, W.P., CARDON, F. & VENNIK, J. On the Interpretation of Mott-Schottky Plots Determined at Semiconductor/Electrolyte Systems. *Journal of The Electrochemical Society*. maj 1975, T. 122, nr 5, s. 711. DOI 10.1149/1.2134298.
212. MCCANN, J. F. & BADWAL, S. P. S. Equivalent Circuit Analysis of the Impedance Response of Semiconductor/Electrolyte/Counter Electrode Cells. *Journal of The Electrochemical Society*. marzec 1982, T. 129, nr 3, s. 551. DOI 10.1149/1.2123907.
213. DÍAZ, Raúl, DÍEZ-PÉREZ, Ismael, GOROSTIZA, Pau, SANZ, Fausto & MORANTE, Joan R. An electrochemical study of tin oxide thin film in borate buffer solutions. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. sierpień 2003, T. 14, nr 4, s. 523–529. DOI 10.1590/S0103-50532003000400006.
214. DÍAZ, Raúl, JOIRET, Suzanne, CUESTA, Ángel, DÍEZ-PÉREZ, Ismael, ALLONGUE, Philippe, GUTIÉRREZ, Claudio, GOROSTIZA, Pau & SANZ, Fausto. Electrochemically Grown Tin Oxide Thin Films: In Situ Characterization of Electronic Properties and Growth Mechanism. *The Journal of Physical Chemistry B*. 1 czerwiec 2004, T. 108, nr 24, s. 8173–8181. DOI 10.1021/jp037530c.

215. DÍAZ, Raúl, DÍEZ-PÉREZ, Ismael, GROSSTIZA, Pau, SANZ, Fausto, JOIRET, Susanne & ALLONGUE, Philippe. Electrochemistry of Tin in Borate Buffer Solutions: An in-situ Raman study. *MRS Proceedings*. 1 stycznia 2003, T. 781, s. Z1.3. DOI 10.1557/PROC-781-Z1.3.
216. BRUNETTI, V. & LÓPEZ TEJJELO, M. Oxide/hydroxide films on tin. Part I: Kinetic aspects of the electroformation and electroreduction of the films. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. luty 2008, T. 613, nr 1, s. 9–15. DOI 10.1016/j.jelechem.2007.10.002.
217. BRUNETTI, V. & LÓPEZ TEJJELO, M. Oxide/hydroxide films on tin. II: Characterization of the anodic growth in alkaline solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. luty 2008, T. 613, nr 1, s. 16–22. DOI 10.1016/j.jelechem.2007.10.001.
218. METIKOŠ-HUKOVIĆ, Mirjana, REŠETIĆ, A. & GVOZDIĆ, V. Behaviour of tin as a valve metal. *Electrochimica Acta*. sierpień 1995, T. 40, nr 11, s. 1777–1779. DOI 10.1016/0013-4686(95)00243-8.
219. AMMAR, I.A., DARWISH, S.A., KHALIL, M.W. & EL-TAHER, S. Kinetics of the ferro–ferricyanide electron transfer reaction on anodically formed tin oxide. *Electrochimica Acta*. luty 1988, T. 33, nr 2, s. 231–238. DOI 10.1016/0013-4686(88)80008-2.
220. AMMAR, I.A., DARWISH, S., KHALIL, M.W. & EL-TAHER, S. A review on the electrochemistry of tin. *Materials Chemistry and Physics*. styczeń 1989, T. 21, nr 1, s. 1–47. DOI 10.1016/0254-0584(89)90100-4.
221. AZUMI, Kazuhisa, WATANABE, Shigeyo, SEO, Masahiro, SAEKI, Isao, INOKUCHI, Yukio, JAMES, Patrick & SMYRL, William H. Characterization of anodic oxide film formed on tin coating in neutral borate buffer solution. *Corrosion Science*. 1998, T. 40, nr 8, s. 1363–1377.
222. KAPUSTA, Sergio D. & HACKERMAN, Norman. Anodic passivation of tin in slightly alkaline solutions. *Electrochimica Acta*. grudzień 1980, T. 25, nr 12, s. 1625–1639. DOI 10.1016/0013-4686(80)80016-8.
223. KAPUSTA, Sergio D. & HACKERMAN, Norman. Photoelectrochemical studies of passivating films on tin in slightly alkaline solutions. *Electrochimica Acta*. sierpień 1980, T. 25, nr 8, s. 1001–1006. DOI 10.1016/0013-4686(80)87004-6.
224. KAPUSTA, Sergio D. & HACKERMAN, Norman. Capacitive studies of the semiconducting properties of passive tin electrodes. *Electrochimica Acta*. lipiec 1980, T. 25, nr 7, s. 949–955. DOI 10.1016/0013-4686(80)87099-X.
225. KAPUSTA, Sergio D. Optical Studies of the Anodic Passivation of Tin. *Journal of The Electrochemical Society*. wrzesień 1982, T. 129, nr 9, s. 1886. DOI 10.1149/1.2124320.
226. VARSÁNYI, M.L., JAÉN, J., VÉRTES, A. & KISS, L. Electrochemical and in situ mössbauer studies of tin passivation. *Electrochimica Acta*. kwiecień 1985, T. 30, nr 4, s. 529–533. DOI 10.1016/0013-4686(85)80043-8.
227. FOLQUER, M.E., ALVAREZ, P.E., GERVASI, C.A. & FIORI BIMBI, M.V. *Comparative cyclic voltammetry and SEM analysis of tin electrodes in citrate buffer solutions*. 2007. S.l.: s.n.
228. TSELESH, A.S. *Anodic behaviour of tin in citrate solutions: The IR and XPS study on the composition of the passive layer*. 2008. S.l.: s.n.
229. FIORI BIMBI, M.V., GERVASI, C.A. & ALVAREZ, P.E. *Characterization of anodic tin passive films formed in citrate buffer solutions*. 2009. S.l.: s.n.
230. AMMAR, I. A., DARWISH, S., KHALIL, M. W. & EL-TAHER, S. Anodic Oxide Film Formation on Tin. *Corrosion*. marzec 1990, T. 46, nr 3, s. 197–202. DOI 10.5006/1.3585091.
231. ŠERUGA, M. & METIKOŠ-HUKOVIĆ, Mirjana. Passivation of tin in citrate buffer solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. wrzesień 1992, T. 334, nr 1–2, s. 223–240. DOI 10.1016/0022-0728(92)80574-N.
232. ŠERUGA, M., METIKOŠ-HUKOVIĆ, Mirjana, VALLA, T., MILUN, M., HOFFSCHULTZ, H. & WANDEL, K. Electrochemical and X-ray photoelectron spectroscopy studies of passive film on tin in citrate buffer solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. maj 1996, T. 407, nr 1–2, s. 83–89. DOI 10.1016/0022-0728(95)04502-3.
233. BICHARA, Laura Cecilia, FIORI BIMBI, María Victoria, GERVASI, Claudio Alfredo, ALVAREZ, Patricia Eugenia & BRANDÁN, Silvia Antonia. Evidences of the formation of a tin(IV) complex in citric–citrate buffer solution: A study based on voltammetric, FTIR and ab initio calculations. *Journal of Molecular Structure*. styczeń 2012, T. 1008, s. 95–101. DOI 10.1016/j.molstruc.2011.11.032.
234. STIRRUP, B.N. & HAMPSON, N.A. Anodic passivation of tin in buffered phosphate electrolyte. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. październik 1976, T. 73, nr 2, s. 189–206. DOI 10.1016/S0022-0728(76)80223-9.
235. DO DUC, H. & TISSOT, P. On the dissolution of tin in alkaline phosphate solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. wrzesień 1979, T. 102, nr 1, s. 59–64. DOI 10.1016/S0022-0728(79)80029-7.
236. HUANG, Bill X, TORNATORE, Pete & LI, Ying-Sing. IR and Raman spectroelectrochemical studies of corrosion films on tin. *Electrochimica Acta*. styczeń 2001, T. 46, nr 5, s. 671–679. DOI 10.1016/S0013-4686(00)00660-5.
237. BEVOLO, A.J., VERHOEVEN, J.D. & NOACK, M. A LEELS and auger study of the oxidation of liquid and solid tin. *Surface Science*. listopad 1983, T. 134, nr 2, s. 499–528. DOI 10.1016/0039-6028(83)90438-7.
238. IONITA, M., CAPPELLETTI, G., MINGUZZI, A., ARDIZZONE, S., BIANCHI, C., RONDININI, S. & VERTOVA, A. Bulk, Surface and Morphological Features of Nanostructured Tin Oxide by a Controlled Alkoxide-Gel Path. *Journal of Nanoparticle Research*. 13 lipiec 2006, T. 8, nr 5, s. 653–660. DOI 10.1007/s11051-005-8383-8.
239. BAIRD, T., FRYER, J.R. & RIDDELL, Elspeth V. Oxidation of thin tin films. *Surface Science*. grudzień 1971, T. 28, nr 2, s. 525–540. DOI 10.1016/0039-6028(71)90060-4.
240. KOROTCENKOV, G. Gas response control through structural and chemical modification of metal oxide films: state of the art and approaches. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 27 maj 2005, T. 107, nr 1, s. 209–232. DOI 10.1016/j.snb.2004.10.006.
241. BARSAN, N., SCHWEIZER-BERBERICH, Markus & GÖPELT, Wolfgang. Fundamental and practical aspects in the design of nanoscaled SnO₂ gas sensors: a status report. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*. 6 październik 1999, T. 365, nr 4, s. 287–304. DOI 10.1007/s002160051490.
242. SBERVEGLIERI, G. Recent developments in semiconducting thin-film gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*. luty 1995, T. 23, nr 2–3, s. 103–109. DOI 10.1016/0925-4005(94)01278-P.
243. COMINI, E., FAGLIA, G., SBERVEGLIERI, G., CALESTANI, D., ZANOTTI, L. & ZHA, M. Tin oxide nanobelts electrical and sensing properties. *Sensors and Actuators B: Chemical*. listopad 2005, T. 111–112, s. 2–6. DOI 10.1016/j.snb.2005.06.031.
244. VARGHESE, Oomman K & MALHOTRA, L.K. Electrode-sample capacitance effect on Ethanol sensitivity of nano-grained SnO₂ thin films. *Sensors and Actuators B: Chemical*. listopad 1998, T. 53, nr 1–2, s. 19–23. DOI 10.1016/S0925-4005(98)00288-3.

245. KOHL, Dieter. Function and applications of gas sensors. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 7 październik 2001, T. 34, nr 19, s. R125–R149. DOI 10.1088/0022-3727/34/19/201.
246. MONTMEAT, Pierre, MARCHAND, Jean-Claude, LALAUZE, René, VIRICELLE, Jean-Paul, TOURNIER, Guy & PIJOLAT, Christophe. Physico-chemical contribution of gold metallic particles to the action of oxygen on tin dioxide sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2003, T. 95, nr 1, s. 83–89. DOI [http://dx.doi.org/10.1016/S0925-4005\(03\)00410-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0925-4005(03)00410-6).
247. BATZILL, Matthias. Surface Science Studies of Gas Sensing Materials: SnO₂. *Sensors*. 17 październik 2006, T. 6, nr 10, s. 1345–1366. DOI 10.3390/s6101345.
248. KENNEDY, Marcus. *Investigation of tin oxide (SnO_x) gas sensors based on monodisperse nanoparticle films - Untersuchung von Zinnoxid (SnO_x) Gassensoren aufgebaut aus Nanopartikelschichten*. S.l.: s.n., 2004. Pobrano: <http://duepublico.uni-duisburg-essen.de/go/duett-02252004-142845?lang=en>.
249. FONSTAD, C. G. & REDIKER, R. H. Electrical Properties of High-Quality Stannic Oxide Crystals. *Journal of Applied Physics*. 15 grudzień 1971, T. 42, nr 7, s. 2911. DOI 10.1063/1.1660648.
250. BYL, Oleg & YATES, John T. Anisotropy in the electrical conductivity of rutile TiO₂(2) in the (110) plane. *The journal of physical chemistry. B*. 23 listopad 2006, T. 110, nr 46, s. 22966–7. DOI 10.1021/jp064974a.
251. ELLIOTT, D., ZELLMER, D. L. & LATTINEN, H. A. Electrochemical Properties of Polycrystalline Tin Oxide. *Journal of The Electrochemical Society*. listopad 1970, T. 117, nr 11, s. 1343. DOI 10.1149/1.2407316.
252. WEIMAR, Udo & GÖPEL, Wolfgang. A.c. measurements on tin oxide sensors to improve selectivities and sensitivities. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 1995, T. 26, nr 1-3, s. 13–18. DOI 10.1016/0925-4005(94)01547-U.
253. BECKER, Th, AHLERS, S, BOSCH-V.BRAUNMÜHL, Chr, MÜLLER, G & KIESEWETTER, O. Gas sensing properties of thin- and thick-film tin-oxide materials. *Sensors and Actuators B: Chemical*. czerwiec 2001, T. 77, nr 1-2, s. 55–61. DOI 10.1016/S0925-4005(01)00672-4.
254. SHIGESATO, Yuzo, TAKAKI, Satoru & HARANO, Takeshi. Electrical and structural properties of low resistivity tin-doped indium oxide films. *Journal of Applied Physics*. 1 kwiecień 1992, T. 71, nr 7, s. 3356. DOI 10.1063/1.350931.
255. CHEN, Guohua. Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*. lipiec 2004, T. 38, nr 1, s. 11–41. DOI 10.1016/j.seppur.2003.10.006.
256. BEL HADJ TAHAR, Radhouane, BAN, Takayuki, OHYA, Yutaka & TAKAHASHI, Yasutaka. Tin doped indium oxide thin films: Electrical properties. *Journal of Applied Physics*. 1 marzec 1998, T. 83, nr 5, s. 2631. DOI 10.1063/1.367025.
257. GAGGIOTTI, G., GALDIKAS, A., KAČIULIS, S., MATTOGNO, G. & SETKUS, A. Surface chemistry of tin oxide based gas sensors. *Journal of Applied Physics*. 15 październik 1994, T. 76, nr 8, s. 4467. DOI 10.1063/1.357277.
258. OGAWA, Hisahito. Electrical Properties of Tin Oxide Ultrafine Particle Films. *Journal of The Electrochemical Society*. wrzesień 1981, T. 128, nr 9, s. 2020. DOI 10.1149/1.1212778.
259. OGAWA, Hisahito. Hall measurement studies and an electrical conduction model of tin oxide ultrafine particle films. *Journal of Applied Physics*. 1 czerwiec 1982, T. 53, nr 6, s. 4448. DOI 10.1063/1.331230.
260. YAMAZOE, Noboru, SAKAI, Go & SHIMANO, Kengo. Oxide Semiconductor Gas Sensors. *Catalysis Surveys from Asia*. 1 kwiecień 2003, T. 7, nr 1, s. 63–75. DOI 10.1023/A:1023436725457.
261. SHIN, H.-C., DONG, J. & LIU, M. Porous Tin Oxides Prepared Using an Anodic Oxidation Process. *Advanced Materials*. 3 luty 2004, T. 16, nr 3, s. 237–240. DOI 10.1002/adma.200305660.
262. BURNULYAVICHUS, L. L., ZARIFYANTS, Ya. A., KISIELEV, V. F. & KHRUSTALEVA, S. V. *Kinetika i Kataliz*. 1971, T. 12, s. 922.
263. HUANG, Jin & WAN, Qing. Gas sensors based on semiconducting metal oxide one-dimensional nanostructures. *Sensors (Basel, Switzerland)*. styczeń 2009, T. 9, nr 12, s. 9903–24. DOI 10.3390/s91209903.
264. GAS, A M & RUMYANTSEVA, M N. Nature of Gas Sensitivity in Nanocrystalline Metal Oxides. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2001, T. 74, nr 3, s. 440–444. DOI 10.1023/A:101746411270.
265. DURAIA, El-Shazly M.A., MANSUROV, Z.A., TOKMOLDIN, S.Zh., KLIMENOV, V.V., NEVMERZHITSKY, I.S. & DOCHSHANOV, A.M. Synthesis and characterization of tin oxide nanoribbons and nanowires. W: *2009 International Siberian Conference on Control and Communications*. S.l.: IEEE, marzec 2009, s. 211–215. Pobrano: <http://ieeexplore.ieee.org/lpdocs/epic03/wrapper.htm?arnumber=5044858>.
266. BOUKAMP, Bernard A. Impedance Spectroscopy, Strength and Limitations (Impedanzspektroskopie, Stärken und Grenzen). *tm - Technisches Messen*. wrzesień 2004, T. 71, nr 9–2004, s. 454–459. DOI 10.1524/teme.71.9.454.42758.
267. RAMMELT, Ursula & REINHARD, Georg. Application of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) for characterizing the corrosion-protective performance of organic coatings on metals. *Progress in organic coatings*. T. 21, nr 2-3, s. 205–226.
268. MANSFELD, Florian. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) as a new tool for investigating methods of corrosion protection. *Electrochimica Acta*. październik 1990, T. 35, nr 10, s. 1533–1544. DOI 10.1016/0013-4686(90)80007-B.
269. PEJČIĆ, Bobby & DE MARCO, Roland. Impedance spectroscopy: Over 35 years of electrochemical sensor optimization. *Electrochimica Acta*. wrzesień 2006, T. 51, nr 28, s. 6217–6229. DOI 10.1016/j.electacta.2006.04.025.
270. YUAN, Xiaozhi, WANG, Haijiang, COLINSUN, Jian & ZHANG, Jiujun. AC impedance technique in PEM fuel cell diagnosis—A review. *International Journal of Hydrogen Energy*. grudzień 2007, T. 32, nr 17, s. 4365–4380. DOI 10.1016/j.ijhydene.2007.05.036.
271. DAROWICKI, Kazimierz. Theoretical description of the measuring method of instantaneous impedance spectra. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. maj 2000, T. 486, nr 2, s. 101–105. DOI 10.1016/S0022-0728(00)00110-8.
272. DAROWICKI, Kazimierz, ORLIKOWSKI, Juliusz & LENTKA, Grzegorz. Instantaneous impedance spectra of a non-stationary model electrical system. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. maj 2000, T. 486, nr 2, s. 106–110. DOI 10.1016/S0022-0728(00)00111-X.
273. ARUTUNOW, Anna & DAROWICKI, Kazimierz. DEIS assessment of AISI 304 stainless steel dissolution process in conditions of intergranular corrosion. *Electrochimica Acta*. maj 2008, T. 53, nr 13, s. 4387–4395. DOI 10.1016/j.electacta.2008.01.063.
274. DAROWICKI, Kazimierz, ORLIKOWSKI, Juliusz, ARUTUNOW, Anna & JURCZAK, Wojciech. Passive Layer Cracking Studies Performed on A95056 Aluminum Alloy by DEIS and Acoustic Emission. *Electrochemical and Solid-State Letters*. 2005, T. 8, nr 10, s. B55. DOI 10.1149/1.2030468.

275. ORLIKOWSKI, Juliusz, DAROWICKI, Kazimierz, ARUTUNOW, Anna & JURCZAK, Wojciech. The effect of strain rate on the passive layer cracking of 304L stainless steel in chloride solutions based on the differential analysis of electrochemical parameters obtained by means of DEIS. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, marzec 2005, T. 576, nr 2, s. 277–285. DOI 10.1016/j.jelechem.2004.10.025.
276. ARUTUNOW, Anna & DAROWICKI, Kazimierz. Impact of sensitization on dissolution process of AISI 304 stainless steel during intergranular corrosion evaluated using DEIS technique. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 22 sierpień 2008, T. 13, nr 11, s. 1687–1694. DOI 10.1007/s10008-008-0642-z.
277. ARUTUNOW, Anna & DAROWICKI, Kazimierz. DEIS evaluation of the relative effective surface area of AISI 304 stainless steel dissolution process in conditions of intergranular corrosion. *Electrochimica Acta*, styczeń 2009, T. 54, nr 3, s. 1034–1041. DOI 10.1016/j.electacta.2008.08.045.
278. DAROWICKI, Kazimierz, ŚLEPSKI, Paweł & SZOCIŃSKI, Michał. Application of the dynamic EIS to investigation of transport within organic coatings. *Progress in Organic Coatings*, kwiecień 2005, T. 52, nr 4, s. 306–310. DOI 10.1016/j.porgcoat.2004.06.007.
279. DAROWICKI, Kazimierz & KAWULA, Jarosław. Validity of impedance spectra obtained by dynamic electrochemical impedance spectroscopy verified by Kramers-Kronig transformation. *Polish Journal of Chemistry*, 2004, T. 78, nr 9, s. 1255–1260.
280. KRAKOWIAK, Stefan & DAROWICKI, Kazimierz. Corrosion resistance evaluation of Al-based alloys by means of dynamic electrochemical impedance spectroscopy. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 2010, T. 57, nr 1, s. 28–32. DOI 10.1108/00035591011009718.
281. GERENGI, Husnu, DAROWICKI, Kazimierz, BEREKET, Gozen & ŚLEPSKI, Paweł. Evaluation of corrosion inhibition of brass-118 in artificial seawater by benzotriazole using Dynamic EIS. *Corrosion Science*, listopad 2009, T. 51, nr 11, s. 2573–2579. DOI 10.1016/j.corsci.2009.06.040.
282. DAROWICKI, Kazimierz, ORLIKOWSKI, Juliusz & ARUTUNOW, Anna. Analysis of electrochemical parameters in time domain during the passive layer cracking occurring on the 304L stainless steel in chlorides solution under tensile stresses. *Electrochimica Acta*, listopad 2004, T. 49, nr 28, s. 5069–5078. DOI 10.1016/j.electacta.2004.05.045.
283. DAROWICKI, Kazimierz & ANDREARCZYK, Karolina. Determination of occurrence of anodic excursion peaks by dynamic electrochemical impedance spectroscopy, atomic force microscopy and cyclic voltammetry. *Journal of Power Sources*, kwiecień 2009, T. 189, nr 2, s. 988–993. DOI 10.1016/j.jpowsour.2009.01.039.
284. DAROWICKI, Kazimierz, ORLIKOWSKI, Juliusz, ARUTUNOW, Anna & JURCZAK, Wojciech. Comparative Electrochemical Analysis of the Passive Layer Cracking Process on Aluminium Alloys Performed by Means of DC and AC Techniques. *Journal of The Electrochemical Society*, 2007, T. 154, nr 2, s. C74. DOI 10.1149/1.2398880.
285. GERENGI, Husnu, DAROWICKI, Kazimierz, ŚLEPSKI, Paweł, BEREKET, Gozen & RYL, Jacek. Investigation effect of benzotriazole on the corrosion of brass-MM55 alloy in artificial seawater by dynamic EIS. *Journal of Solid State Electrochemistry*, wrzesień 2009, T. 14, nr 5, s. 897–902. DOI 10.1007/s10008-009-0923-1.
286. DAROWICKI, Kazimierz, ORLIKOWSKI, Juliusz, ARUTUNOW, Anna & JURCZAK, Wojciech. The effect of tensile stresses on aluminium passive layer durability. *Electrochimica Acta*, sierpień 2006, T. 51, nr 27, s. 6091–6096. DOI 10.1016/j.electacta.2005.12.054.
287. ORLIKOWSKI, Juliusz & DAROWICKI, Kazimierz. Electrochemical investigations of Al–Mg alloy subjected to tensile test. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 23 wrzesień 2008, T. 13, nr 11, s. 1659–1667. DOI 10.1007/s10008-008-0672-6.
288. DAROWICKI, Kazimierz, ORLIKOWSKI, Juliusz & ARUTUNOW, Anna. Detection of stress corrosion cracking dynamics by dynamic electrochemical impedance spectroscopy. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 1 wrzesień 2004, T. 39, nr 3, s. 255–260. DOI 10.1179/147842204X2844.
289. KRAKOWIAK, Stefan, DAROWICKI, Kazimierz & ŚLEPSKI, Paweł. Impedance investigation of passive 304 stainless steel in the pit re-initiation state. *Electrochimica Acta*, kwiecień 2005, T. 50, nr 13, s. 2699–2704. DOI 10.1016/j.electacta.2004.11.015.
290. DAROWICKI, Kazimierz & ORLIKOWSKI, Juliusz. Impedance analysis of Portevin-Le Chatelier effect on aluminium alloy. *Electrochimica Acta*, marzec 2007, T. 52, nr 12, s. 4043–4052. DOI 10.1016/j.electacta.2006.11.022.
291. BOGDANOWICZ, Robert & RYL, Jacek. Ellipsometric data analysis used in on-line metal passivation monitoring. *The European Physical Journal Special Topics*, maj 2007, T. 144, nr 1, s. 215–220. DOI 10.1140/epjst/e2007-00130-y.
292. DAROWICKI, Kazimierz, KRAKOWIAK, Stefan & ŚLEPSKI, Paweł. The time dependence of pit creation impedance spectra. *Electrochemistry Communications*, sierpień 2004, T. 6, nr 8, s. 860–866. DOI 10.1016/j.elecom.2004.06.010.
293. DAROWICKI, Kazimierz, KRAKOWIAK, Stefan & JURAK, Kacper. Cyclic analysis of thermal impedance of a passive layer of aluminium in a neutral borate buffer solution. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 11 luty 2012, T. 59, nr 6, s. 285–290. DOI 10.1108/00035591211274398.
294. ŚLEPSKI, Paweł. *Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna niestacjonarnych procesów elektrodowych*. S.I.: Ploitechnika Gdańska, 2005.
295. ALLEN, J.B. & RABINER, L. A Unified Approach to Short-Time Fourier Analysis and Synthesis. *Proceedings of the IEEE*, 1977, T. 65, nr 11, s. 1558–1564. DOI 10.1109/PROC.1977.10770.
296. ENGINEERING, Robert J Marks II Distinguished Professor of Engineering in the Department of. *Handbook of Fourier Analysis & Its Applications*. S.I.: Oxford University Press, 2008. ISBN 0198044305. Pobrano: <http://books.google.com/books?id=Sp704bocjPAC&pgis=1>.
297. TOMPKINS, Harland G. & MCGAHAN, William A. *Spectroscopic Ellipsometry and Reflectometry: A User's Guide*. 1 edition. S.I.: Wiley-Interscience, 1999. ISBN 0471181722. Pobrano: <http://www.amazon.com/Spectroscopic-Ellipsometry-Reflectometry-Users-Guide/dp/0471181722>.
298. VEDAM, K. Spectroscopic ellipsometry: a historical overview. *Thin Solid Films*, luty 1998, T. 313–314, s. 1–9. DOI 10.1016/S0040-6090(97)00762-1.
299. RAKIC, Aleksandar D., DJURIŠIĆ, Aleksandra B., ELAZAR, Jovan M. & MAJEWSKI, Marian L. Optical Properties of Metallic Films for Vertical-Cavity Optoelectronic Devices. *Applied Optics*, 1 sierpień 1998, T. 37, nr 22, s. 5271. DOI 10.1364/AO.37.005271.
300. JELLISON, G. E. & MODINE, F. A. Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region. *Applied Physics Letters*, lipiec 1996, T. 69, nr 3, s. 371. DOI 10.1063/1.118064.
301. ADACHI, Sadao & TAGUCHI, Tsunemasa. Optical properties of ZnSe. *Physical Review B*, kwiecień 1991, T. 43, nr 12, s. 9569–9577. DOI 10.1103/PhysRevB.43.9569.

302. KIM, Charles, GARLAND, J., ABAD, H. & RACCAH, P. Modeling the optical dielectric function of semiconductors: Extension of the critical-point parabolic-band approximation. *Physical Review B*. maj 1992, T. 45, nr 20, s. 11749–11767. DOI 10.1103/PhysRevB.45.11749.
303. KEDDIE, Joseph L., JONES, Richard A. L. & CORY, Rachel A. Interface and surface effects on the glass-transition temperature in thin polymer films. *Faraday Discussions*. 1994, T. 98, s. 219. DOI 10.1039/fd9949800219.
304. FORREST, J. A., DALNOKI-VERESS, K. & DUTCHER, J. R. Interface and chain confinement effects on the glass transition temperature of thin polymer films. *Physical Review E*. 1 listopad 1997, T. 56, nr 5, s. 5705–5716. DOI 10.1103/PhysRevE.56.5705.
305. MCCRACKIN, Frank L., PASSAGLIA, Elio, STROMBERG, Robert R. & STEINBERG, Harold L. Measurement of the thickness and refractive index of very thin films and the optical properties of surfaces by ellipsometry. *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A: Physics and Chemistry*. lipiec 1963, T. 67A, nr 4, s. 363. DOI 10.6028/jres.067A.040.
306. PRIME, K. & WHITESIDES, G. Self-assembled organic monolayers: model systems for studying adsorption of proteins at surfaces. *Science*. 24 maj 1991, T. 252, nr 5009, s. 1164–1167. DOI 10.1126/science.252.5009.1164.
307. HÖÖK, Fredrik, KASEMO, Bengt, NYLANDER, Tommy, FANT, Camilla, SOTT, Kristin & ELWING, Hans. Variations in Coupled Water, Viscoelastic Properties, and Film Thickness of a Mefp-1 Protein Film during Adsorption and Cross-Linking: A Quartz Crystal Microbalance with Dissipation Monitoring, Ellipsometry, and Surface Plasmon Resonance Study. *Analytical Chemistry*. grudzień 2001, T. 73, nr 24, s. 5796–5804. DOI 10.1021/ac0106501.
308. WIDRIG, Cindra A., CHUNG, Chinkap & PORTER, Marc D. The electrochemical desorption of n-alkanethiol monolayers from polycrystalline Au and Ag electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. lipiec 1991, T. 310, nr 1-2, s. 335–359. DOI 10.1016/0022-0728(91)85271-P.
309. HERNE, Tonya M. & TARLOV, Michael J. Characterization of DNA Probes Immobilized on Gold Surfaces. *Journal of the American Chemical Society*. wrzesień 1997, T. 119, nr 38, s. 8916–8920. DOI 10.1021/ja9719586.
310. ALTANKOV, G., THOM, V., GROTH, T., JANKOVA, K., JONSSON, G. & ULBRICHT, M. Modulating the biocompatibility of polymer surfaces with poly(ethylene glycol): Effect of fibronectin. *JOURNAL OF BIOMEDICAL MATERIALS RESEARCH*. październik 2000, T. 52, nr 1, s. 219–230. DOI 10.1002/1097-4636(200010)52:13.O.CO;2-F.
311. Spectroscopic Ellipsometry Tutorial Introduction - J.A. Woollam Co. Pobrano: http://www.jawoollam.com/tutorial_1.html.
312. WOLF, K B & KRÖTZSCH, G. Geometry and dynamics in refracting systems. *European Journal of Physics*. 1999, T. 16, nr 1, s. 14–20. DOI 10.1088/0143-0807/16/1/003.
313. DRUDE, P. Zur Elektronentheorie der Metalle. *Annalen der Physik*. 1900, T. 306, nr 3, s. 566–613. DOI 10.1002/andp.19003060312.
314. DRUDE, P. Zur Elektronentheorie der Metalle; II. Teil. Galvanomagnetische und thermomagnetische Effecte. *Annalen der Physik*. 1900, T. 308, nr 11, s. 369–402. DOI 10.1002/andp.19003081102.
315. HECHT, Eugene. *Optics*. S.l.: Addison-Wesley, 2002. ISBN 0321188780. Pobrano: <http://books.google.ca/books/about/Optics.html?id=T3ofAQAMAAJ&pgis=1>.
316. BREWSTER, David. On the Laws Which Regulate the Polarisation of Light by Reflexion from Transparent Bodies. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*. 1815, T. 105, s. 125–159.
317. CHOY, Tgouck C. *Effective Medium Theory: Principles and Applications*. 15 July 19. S.l.: s.n., 1999. ISBN 0198518927. Pobrano: http://books.google.pl/books/about/Effective_Medium_Theory.html?id=SK_Jn3Ywau4C&pgis=1.
318. METIKOŠ-HUKOVIĆ, Mirjana, ŠERUGA, M. & FERINA, S. INSITU INVESTIGATION OF DUPLEX SEMICONDUCTING-FILMS ON TIN. *BERICHT DER BUNSEN-GESELLSCHAFT-PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS*. 1992, T. 96, nr 6, s. 799–805.
319. BURLEIGH, T. D. & GERISCHER, H. Photoelectrochemical Study of Oxide Layers on Tin in 1N KOH. *Journal of The Electrochemical Society*. 1 grudzień 1988, T. 135, nr 12, s. 2938. DOI 10.1149/1.2095466.
320. GIANNETTI, B. F., SUMODJO, P. T. A. & RABOCKAI, T. Electrochemical studies with tin electrodes in citric acid solutions. *Journal of Applied Electrochemistry*. lipiec 1990, T. 20, nr 4, s. 672–676. DOI 10.1007/BF01008881.
321. GIANNETTI, B.F., SUMODJO, P.T.A., RABOCKAI, T., SOUZA, A.M. & BARBOZA, J. Electrochemical dissolution and passivation of tin in citric acid solution using electron microscopy techniques. *Electrochimica Acta*. styczeń 1992, T. 37, nr 1, s. 143–148. DOI 10.1016/0013-4686(92)80023-F.
322. BOJINOV, M., SALMI, K. & SUNDHOLM, G. Impedance measurements of a tin electrode in H2SO4 solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. kwiecień 1993, T. 347, nr 1-2, s. 207–221. DOI 10.1016/0022-0728(93)80089-Z.
323. BOJINOV, M., SALMI, K. & SUNDHOLM, G. Electrochemical behaviour of the passive tin electrode in H2SO4 solutions at very positive potentials. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. listopad 1993, T. 358, nr 1-2, s. 177–191. DOI 10.1016/0022-0728(93)80437-M.
324. DROGOWSKA, M., MÉNARD, H. & BROSSARD, L. Electrochemical behaviour of tin in bicarbonate solution at pH 8. *Journal of Applied Electrochemistry*. styczeń 1991, T. 21, nr 1, s. 84–90. DOI 10.1007/BF01103835.
325. POURBAIX, Marcel. *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*. Second Eng. S.l.: Natl Assn of Corrosion, 1974. ISBN 0915567989. Pobrano: <http://www.amazon.com/Atlas-Electrochemical-Equilibria-Aqueous-Solutions/dp/0915567989>.
326. GOLDSCHMIDT, H. & ECKARDT, M. Reductions of nitro-compounds by alkaline solutions of stannous oxide. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. 1906, T. 56, s. 385–452.
327. STIRRUP, B.N. & HAMPSON, N.A. Anodic passivation of tin in sodium hydroxide solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. styczeń 1976, T. 67, nr 1, s. 45–56. DOI 10.1016/S0022-0728(76)80063-0.
328. ANSELL, R. O., DICKINSON, T., POVEY, A. F. & SHERWOOD, P. M. A. X-Ray Photoelectron Spectroscopic Studies of Tin Electrodes after Polarization in Sodium Hydroxide Solution. *Journal of The Electrochemical Society*. 1 wrzesień 1977, T. 124, nr 9, s. 1360. DOI 10.1149/1.2133654.
329. SILLEN, Lars Gunnar. Redox diagrams. *Journal of Chemical Education*. grudzień 1952, T. 29, nr 12, s. 600. DOI 10.1021/ed029p600.
330. HAMPSON, N. A. & SPENCER, N. E. Anodic Behaviour of Tin in Potassium Hydroxide Solution. *British Corrosion Journal*. 1 styczeń 1968, T. 3, nr 1, s. 1–6. DOI 10.1179/000705968798326523.
331. PUGH, M., WARNER, L.M. & GABE, D.R. Some passivation studies on tin electrodes in alkaline solutions. *Corrosion Science*. styczeń 1967, T. 7, nr 12, s. 807–820. DOI 10.1016/S0010-938X(67)80114-8.
332. HOWIE, R. A. & MOSER, W. Structure of Tin(II) "Hydroxide" and Lead(II) "Hydroxide". *Nature*. 27 lipiec 1968, T. 219, nr 5152, s. 372–373. DOI 10.1038/219372a0.

333. JANSEN, Andrew N., WOJCIK, Paul T., AGARWAL, Pankaj & ORAZEM, Mark E. Thermally Stimulated Deep-Level Impedance Spectroscopy. *Journal of The Electrochemical Society*. grudzień 1996, T. 143, nr 12, s. 4066–4074. DOI 10.1149/1.1837337.
334. TOMKIEWICZ, Michał. Relaxation Spectrum Analysis of Semiconductor-Electrolyte Interface-TiO₂. *Journal of The Electrochemical Society*. grudzień 1979, T. 126, nr 12, s. 2220–2225. DOI 10.1149/1.2128931.
335. BOUKAMP, Bernard A. A package for impedance/admittance data analysis. *Solid State Ionics*. styczeń 1986, T. 18–19, s. 136–140. DOI 10.1016/0167-2738(86)90100-1.
336. DRUDE, Paul. Ueber Oberflächenschichten. I. Theil. *Annalen der Physik*. 1889, T. 272, nr 2, s. 532–560. DOI 10.1002/andp.18892720214.
337. BACO, Satri, CHIK, Abdullah & MD. YASSIN, Fouziah. Study on Optical Properties of Tin Oxide Thin Film at Different Annealing Temperature. S.I.: s.n. Pobrano: <http://penerbit.uthm.edu.my/ojs/index.php/JST/article/view/468>.
338. BOGDANOWICZ, R, RYL, J, DAROWICKI, K & KOSMOWSKI, B B. Ellipsometric study of oxide formation on Cu electrode in 0.1 M NaOH. *JOURNAL OF SOLID STATE ELECTROCHEMISTRY*. 2009, T. 13, nr 11, s. 1639–1644. DOI 10.1007/s10008-008-0650-z.
339. WATTS, John F. & WOLSTENHOLME, John. *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*. S.I.: s.n., 2003. ISBN 0470847123. Pobrano: https://books.google.pl/books/about/An_Introduction_to_Surface_Analysis_by_X.html?id=og8XfjucDnEC&pgis=1.
340. LAU, C. L. Oxidation of tin: An ESCA study. *Journal of Vacuum Science and Technology*. 1 marzec 1978, T. 15, nr 2, s. 622. DOI 10.1116/1.569642.
341. X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Reference Pages: Tin. Pobrano: <http://www.xpsfitting.com/2012/02/tin.html>.

8. SPIS RYSUNKÓW

Rys. 1. Powstawanie pasm energetycznych wraz ze zbliżaniem się do siebie atomów.....	10
Rys. 2. Wykres funkcji opisującej gęstość stanów dla danej energii E.....	12
Rys. 3. Pasma energetyczne w metalach, półprzewodnikach i izolatorach.	14
Rys. 4. Nośniki ładunku w półprzewodnikach.	17
Rys. 5. Komórka elementarna SnO_2 . Mniejsze okręgi reprezentują atomy cyny, większe okręgi atomy tlenu.	22
Rys. 6. Fluktuacje energii cząsteczek w rozpuszczalnikach polarnych.	38
Rys. 7. Zaginanie pasm energetycznych na styku powierzchni półprzewodnika i elektrolitu.	40
Rys. 8. Porównanie typów obszarów space-charge.....	41
Rys. 9. Schemat powstawania podwójnej warstwy elektrycznej (177).	44
Rys. 10. Rozkład potencjału w podwójnej warstwie elektrycznej (178).	45
Rys. 11. Rozkład potencjałów na warstwie SC i EDL.....	48
Rys. 12. Model pasmowy półprzewodnika typu n z akceptorowymi stanami powierzchniowymi.	51
Rys. 13. Powstawanie multiczęstotliwościowego sygnału pobudzenia (294).....	60
Rys. 14. Suma sygnału zmiennego i stałego - przebieg prostokątny (294).	63
Rys. 15. Schemat powstawania charakterystyki STFT (294).	65
Rys. 16. Zmiana polaryzacji światła podczas odbicia światła od powierzchni (311).....	68
Rys. 17. Polaryzacja fali elektromagnetycznej na podstawie obszaru wytyczonego przez jej wektor. Składowa elektryczna (E_x) oraz magnetyczna (E_y) (311).	69
Rys. 18. Droga propagacji wiązki lasera przez granicę dwóch faz (a) oraz w układzie warstwowym (b) (311).	69
Rys. 19. Schemat układu do pomiaru impedancji metodą DEIS.	77
Rys. 20. Wykres Pourbaix dla układu cyna-woda w temperaturze 25°C.	79
Rys. 21. Cykliczny chronowoltamperogram powstały ze składowej DC w pomiarze DEIS....	81
Rys. 22. Zakres występowania tlenku cyny (214).	84
Rys. 23. Zmiany impedancji podczas polaryzacji anodowej w temperaturze 25°C.	86
Rys. 24. Zmiany impedancji podczas polaryzacji katodowej w temperaturze 25°C.	87
Rys. 25. Elektryczne obwody zastępcze.....	89

Rys. 26. Pojemność w modelu impedancyjnym.	92
Rys. 27. Zmiana pojemności C_1 w funkcji potencjału dla obwodów $R(C(R(CR)))$ i $R(CR(CR))$..	95
Rys. 28. Wykres zależności Motta-Schottky'ego pojemności C_1 w funkcji potencjału dla obwodów $R(C(R(CR)))$ i $R(CR(CR))$	95
Rys. 29. Granice faz na których zachodzą zjawiska.	97
Rys. 30. Analiza MS - zakres I, temperatura 25°C.	99
Rys. 31. Analiza MS - zakres I, temperatura 60°C.	99
Rys. 32. Analiza MS - zakres I, temperatura 95°C.	100
Rys. 33. Analiza MS - zakres II, temperatura 25°C.	101
Rys. 34. Analiza MS - zakres II, temperatura 60°C.	102
Rys. 35. Analiza MS - zakres II, temperatura 95°C.	102
Rys. 36. Analiza MS - zakres III, temperatura 25°C.	104
Rys. 37. Analiza MS - zakres III, temperatura 60°C.	104
Rys. 38. Analiza MS - zakres III, temperatura 95°C.	105
Rys. 39. Potencjał pasma płaskiego w funkcji temperatury dla wszystkich zakresów.	109
Rys. 40. Ilość domieszek w funkcji temperatury dla wszystkich zakresów.	110
Rys. 41. Zmiany χ_{iSq} w funkcji potencjału dla wszystkich obwodów zastępczych.	112
Rys. 42. Zmiany rezystancji elektrolitu w funkcji potencjału dla wszystkich obwodów zastępczych.....	113
Rys. 43. Analiza MS - wolniejszy skan - zakres I.	117
Rys. 44. Analiza MS - wolniejszy skan - zakres II.	117
Rys. 45. Analiza MS - wolniejszy skan - zakres III.	118
Rys. 46. Zmiana parametru delta.	120
Rys. 47. Zmiana parametru psi.	120
Rys. 48. Obliczona zmiana grubości warstwy.	121
Rys. 49. Korelacja analizy MS i zmiany parametru psi.	123
Rys. 50. Widmo przed trawieniem.	126
Rys. 51. Widmo po 100 sekundach trawienia.	126
Rys. 52. Widmo po 500 sekundach trawienia.	127
Rys. 53. Profil głębokościowy tlenków cyny.	128

PROJEKT BYŁ WSPÓŁFINANSOWANY PRZEZ POMORSKĄ SPECJALNĄ STREFĘ EKONOMICZNĄ
SP. Z O. O. ORAZ PARK NAUKOWO-TECHNOLOGICZNY IM. HILAREGO KOPROWSKIEGO.

