



Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék

Nanoméretű WO_3 gázszenzorok: a WO_3 összetételének és kristályszerkezetének hatása a gázérzékelésre

Országos Tudományos Diákköri Dolgozat

Készítette:

Fórizs Balázs

Témavezető:

Dr. Szilágyi Imre Miklós^{1,2}

¹Tudományos munkatárs

MTA-BME Anyagszerkezeti és Modellezési Kutatócsoport

BME Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék

²Experienced reseacher

Laboratory of Inorganic Chemistry, University of Helsinki, Finland

Budapest

2011

1 Tartalomjegyzék

2	Rövidítések jegyzéke	4
3	Bevezetés.....	5
4	Félvezető gázszenzorok	7
4.1.1	Félvezető fém-oxid alapú gázszenzorok	7
4.1.2	Az érzékelés mechanizmusa	8
4.1.3	A gázérzékelést befolyásoló tényezők	11
4.2	Volfrám-oxid alapú gázszenzorok.....	13
4.3	A hexagonális és monoklin WO₃ előállítása	14
5	Kísérleti rész.....	19
5.1	Kísérleti terv	19
5.2	A hallgató által önállóan és mások segítségével elvégzett mérések	20
5.3	A különböző összetételű és szerkezetű WO₃-ok előállítása	21
5.3.1	A WO ₃ minták kialakulásának vizsgálata termikus analízissel (TG/DTA)	21
5.3.2	A WO ₃ minták előállítási paraméterei	23
5.4	Alkalmazott analitikai módszerek	25
5.4.1	Röntgen-pordiffrakció (XRD).....	25
5.4.2	Raman spektroszkópia	26
5.4.3	Diffúz reflektancia UV-VIS spektroszkópia.....	27
5.4.4	Röntgen-fotoelektron spektroszkópiái (XPS).....	28
5.4.5	N ₂ -BET fajlagos felület mérés.....	29
5.4.6	Transzmissziós elektronmikroszkópia és elektron diffrakció (TEM-ED)	29
5.4.7	Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM)	30
5.4.8	Gázszenzor mérések	31
6	Eredmények és értékelésük	34
6.1	A WO₃ minták szerkezete, összetétele, morfológiája és optikai tulajdonságai ...	35
6.1.1	Röntgen-pordiffrakció (XRD).....	35
6.1.2	Raman spektroszkópia	36
6.1.3	Diffúz reflektancia UV-VIS spektroszkópia.....	39

6.1.4	Röntgen-fotoelektron spektroszkópia (XPS).....	42
6.1.5	N ₂ -BET fajlagos felület mérés.....	46
6.1.6	Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM)	47
6.1.7	Transzmissziós elektronmikroszkópia és elektron diffrakció (TEM-ED)	49
6.2	WO₃ gázszenzorok	52
6.2.1	Gázérzékelés 120 °C-on.....	54
6.2.2	Gázérzékelés 200 °C-on.....	59
6.2.3	Gázérzékelés 300 °C-on.....	63
6.2.4	A gázszenzor görbék kiértékelése	67
7	Összefoglalás.....	85
8	Köszönetnyilvánítás.....	87
9	A hallgató eddigi publikációi, konferencia prezentációi	88
10	Irodalomjegyzék.....	90

2 Rövidítések jegyzéke

<u>Rövidítés</u>	<u>Rövidített kifejezés</u>	<u>Magyar megfelelő, ha szükséges</u>
BET	Brunnauer-Emmett-Teller	
BME	Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem	
DTA	Differential thermal analysis	Differenciál termikus analízis
DTG	Derivative TG	Derivatív TG
ED	Electron diffraction	Elektron diffrakció
HATB	Hexagonal ammonium tungsten bronze	Hexagonális ammónium-volfrám-oxidbronz
h-WO ₃	Hexagonális volfrám-oxid	
ICDD	International Centre for Diffraction Data	Diffrakciós Adatok Nemzetközi Központja
mon	monoklin	
MS	Mass spectrometry	Tömegspektrometria
m-WO ₃	Monoklin volfrám-oxid	
red	redukált	
SEM	Scanning electron microscopy	Pásztázó elektronmikroszkópia
TDK	Tudományos diákkör	
TG	Thermogravimetry	Termogravimetria
TEM	Transmission electron microscopy	Transzmissziós elektron mikroszkópia
UV	Ultraviolet	ultraibolya
VBK	Vegyészmérnöki és Biomérnöki Kar	
VIS	visible	látható
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy	Röntgen-fotoelektron spektroszkópia
BuH	bután	
tBuOH	terc-butilalkohol	
MeOH	metilalkohol	
EtOH	etilalkohol	

3 Bevezetés

A nanotechnológia napjaink egyik legdinamikusabban fejlődő interdiszciplináris tudományterülete, amely a modern biológia, fizika, kémia, elektronika határán fekszik. A nanotechnológia lényegében különféle anyagok, eszközök nanoméretű előállításával, jellemzésével, ebben a mérettartományban jelentkező új tulajdonságok felfedezésével, tervezésével, módosításával foglalkozik. Számos anyag felhasználása nem csupán egy területre korlátozódik, hanem módosításokkal, vagy akár anélkül is más területen is lehetséges. Ahhoz, hogy minél hatékonyabb nanoméretű funkcionális anyagokat tudjunk tervezni, ismernünk kell a többek között a kristályszerkezet, a pontos összetétel, az előállítási körülmények, a morfológia, stb. hatásait az előállított anyag tulajdonságaira.

A félvezető anyagok kiemelt szerepet töltenek be életünkben (pl. érzékelő/aktív rétegeként, chipként, detektorként, LED-ként, tranzisztorként, a mobiltelefonokban, fényképezőgépekben, számítógépekben, órákban, napelemekben stb.). A megfelelő módon előállított fém-oxid félvezetők szuperhidrofil tulajdonsággal bírnak (fény hatására vagy anélkül), így alkalmasak lehetnek öntisztító vagy párasodásmentes felületek készítésére is (pl. visszapillantó tükrök). Számos félvezető fém-oxid alkalmas zöld módon napenergia felhasználásával elbontani a levegőben, vagy vízben lévő szennyezőket; ezeket hívjuk fotokatalizátoroknak.

A félvezető fém-oxidok például gázszenzorok érzékelő anyagai is lehetnek. A konduktometriás gázszenzorok nagy figyelmet kaptak, a gázérzékelés tudományán belül az elmúlt évtizedekben, ugyanis számos előnyös tulajdonsággal rendelkeznek [1-9]. Ezen szenzorok olcsók, egyszerűen és reprodukálhatóan előállíthatók, atmoszférikus körülmények között használhatók, és sok fajta gáz detektálására is alkalmasak lehetnek, továbbá praktikusán végtelen lehetőség van a módosításukra, működésük befolyásolására, továbbá a vezetőképesség változásuk számos módon detektálható.

A gázszenzorok általában nem szobahőmérsékleten üzemelnek, hanem 200-400 °C-on [1-9], ugyanis a relatív magasabb hőmérsékleten megfelelően aktívak. Viszont ez a hőmérséklettartomány nem elég magas ahhoz, hogy a legtöbb fém-oxid egyik polimorfból a másikba gyorsan átalakuljon. A gázszenzorokat hosszú távú (több éves, évtizedes) működésre tervezik, viszont nehéz ilyen időtávú stabilitás vizsgálatok tucatjait végezni, ami

szükséges lenne ahhoz, hogy meg tudjunk győződni egy szenzor időbeli megbízhatóságáról. Ilyen időtávon és az alkalmazott magasabb hőmérsékleteken akár olyan események is bekövetkezhetnek, amelyeknek csekély a valószínűsége, ill. a kisszámú események hatása hosszabb időtávon összeadódhat. Vagyis akár át is alakulhat a kristály felülethez közeli része részben vagy egészben egy másik szerkezetté (amorf vagy másik polimorf). Továbbá mivel a gázérzékelés folyamata is egy redox reakció, lehetőség van a felületi összetétel kis mértékű megváltozására is, főleg hosszabb távon. Ráadásul ezen hatások akár erősíthetik is egymást. A hőmérséklet rendkívül fontos tényező a kémiában, ezért kíváncsiak voltuk ennek hatására is a gázszenzorok esetén, már csak azért is, mert valós működési körülmények között nehéz a szenzor állandó hőmérsékletét biztosítani (pl.: ha télen kinyitják az ablakot a szenzor mellett); és kérdés, hogy falsul bejelezhet-e a gázérzékelő, vagy ami még rosszabb, nem jelez annak ellenére sem, hogy a helyiségben életveszélyes az adott gáz koncentrációja.

A félvezető-oxid gázérzékelő anyagok közül az egyik leginkább kutatott a WO_3 . Azonban eddig szinte csak a monoklin módosulatát vizsgálták korábban gázszenzorként, míg a második legfontosabb módosulattal, a hexagonális WO_3 -mal eddig csak kutatócsoportunk végzett a közelmúltban néhány előzetes vizsgálatot [8]. A csoport kidolgozott egy eljárást is, mellyel hexagonális-ammónium-oxid bronz, $(\text{NH}_4)_x\text{WO}_{3-y}$ hevítésével hasonló szemcseméretű és szabályozható összetételű hexagonális WO_3 mintákat tudnak előállítani [8].

Jelen munka során a korábban említetteknek megfelelően arra kérdésre kerestük a választ, hogy vajon a kristályszerkezet, az összetétel és a hőmérséklet megváltozása hogyan hat a WO_3 gázszenzorok működésére. Ehhez az előbb említett eljárást kiterjesztettük a monoklin WO_3 szabályozott morfológiájú és összetételű előállítására is.

Így a hexagonális-ammónium-oxid bronz, $(\text{NH}_4)_x\text{WO}_{3-y}$ hevítésével monoklin és hexagonális szerkezetű, enyhén redukált (kék színű) és teljesen oxidált (sárga színű) összetételű volfrám-trioxidokat állítottunk elő. A WO_3 minták kristályszerkezetét a hevítés hőmérsékletével, az összetételét pedig a hevítés atmoszférájával szabályoztuk. A minták előállítását termikus analízissel (TG/DTA-MS) követtük nyomon. A minták szerkezetét, összetételét, optikai tulajdonságait és morfológiáját por-röntgendiffrakciós (XRD), Raman, röntgen-fotoelektron (XPS), diffúz reflektancia (DR) UV-VIS spektroszkópiával, pásztázó elektronmikroszkópiával (SEM) és végül elektrondiffrakcióval kombinált transzmissziós elektronmikroszkópiával (TEM-ED) derítettük fel. A minták gázérzékelési tulajdonságait három különböző hőmérsékleten (120 °C, 200 °C, 300 °C) NH_3 tesztgáz alkalmazásával, hét

különböző koncentráción (250 ppm, 500 ppm, 1000 ppm, 2000 ppm, 3000 ppm, 4000 ppm, 5000 ppm) vizsgáltuk. Mértük a szenzorok ellenállását az idő függvényében, tanulmányoztuk válasz- és visszatérési idejüket, valamint érzékenységüket a hőmérséklet és a gázkoncentráció függvényében.

4 Félvezető gázszenzorok

4.1.1 Félvezető fém-oxid alapú gázszenzorok

A különböző fém-oxid gázérzékelők alkalmasak különböző gázfázisban lévő anyagok detektálására [1-9]. Az n-típusú oxidok előnyösebben alkalmazhatók, mivel az oxigén adszorpció növeli az ellenállást, míg a redukáló hatású gázok csökkentik azt (lásd 4.1.2 Az érzékelés mechanizmusa). Ekkor egyszerűbb a mérőáramkör, és maga a szenzor is jobban reprodukálható [1-9]. A p-típusú oxidok levegőn instabilak [7,8]. A fém-oxidok esetén két fajta áramvezetést különböztetünk meg. Az egyik a tömbi, a másik a felületi [4,7]. A tömbi vezetés magasabb hőmérsékleten történik, mivel nagy aktivációs energiára van szüksége. A felületi vezetés alacsonyabb hőmérsékleten meghatározó [4,7].

Számos oxid alkalmas különböző gázok érzékelésére, azáltal, hogy az oxid-gáz interakció során megváltozik a félvezető ellenállása, pl.: Cr_2O_3 , Mn_2O_3 , Co_3O_4 , NiO , CuO , SrO , In_2O_3 , WO_3 , TiO_2 , V_2O_3 , Fe_2O_3 , GeO_2 , Nb_2O_5 , MoO_3 , Ta_2O_5 , La_2O_3 , CeO_2 , Nd_2O_3 , SnO_2 [1-9]. Az oxidok használhatósága gázszenzorként függ az adott fém-ion elektronszerkezetétől, ugyanis ez határozza meg többek között a reaktivitást és összefüggésben van a félértékszélességgel is [4]. Ezek alapján a következő kategóriákra oszthatjuk a fém-oxidokat [4]:

1. átmenetifém-oxidok (pl.: Cr_2O_3 , NiO , Fe_2O_3)
2. nem átmenetifém-oxidok
 - 2.1. átmenetifém „előtti” oxidok (pl.: MgO , de az Al_2O_3 is ide tartozik)
 - 2.2. átmenetifém „utáni” oxidok (pl.: ZnO , SnO_2)

A 2.1-es kategóriába tartozó oxidok meglehetősen inaktív szenzor anyagok, ugyanis széles a tiltott sávjuk, és nehezen gerjesztődnek, vagyis szigetelőként viselkednek. Az átmenetifém-oxidok már sokkal reaktívabbak, ugyanis az energiakülönbség a $d^{n\pm 1}$ és d^n konfigurációjú állapotaik között meglehetősen kicsi, továbbá ezek többféle oxidot is

képezhetnek. A szerkezeti instabilitásuk és egyéb okok miatt viszont praktikusán kevésbé alkalmasak gázszenzornak. Összességében azt mondhatjuk, hogy azoknak a fém-oxidoknak lett létjogosultsága, amik elektron konfigurációja d^0 , ill. d^{10} . Főleg a TiO_2 , V_2O_5 , WO_3 , ZnO , SnO_2 [3,4].

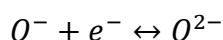
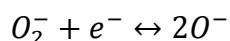
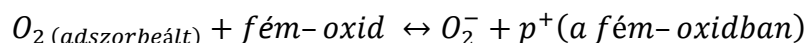
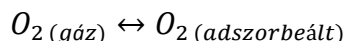
4.1.2 Az érzékelés mechanizmusa

A pontos mechanizmus még mindig vita tárgya, de egyre-másra születnek újabb és újabb elméletek, jobb modelleken alapuló számítások [1-6].

Mindenesetre elmondhatjuk, hogy gázszenzorok működésének alapjai a következők:

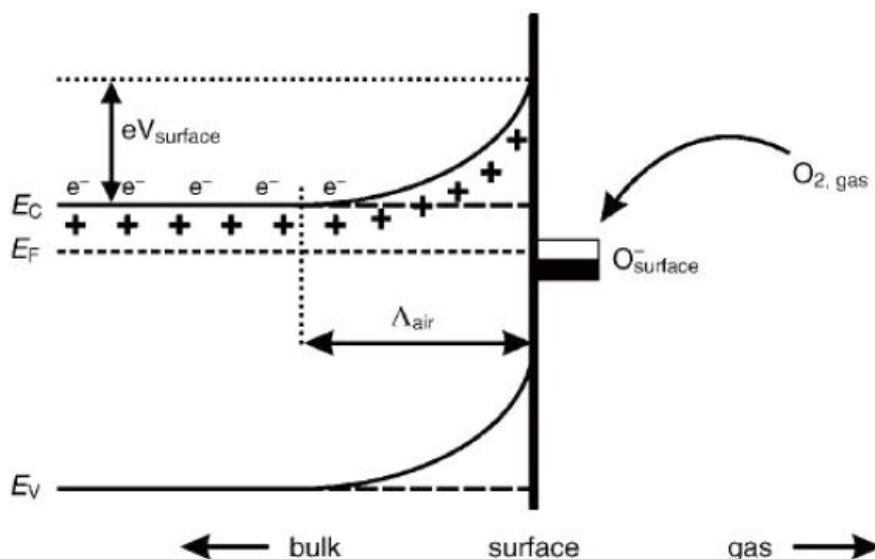
A gáz kölcsönhatásba lép az érzékelő anyag felületével ami megváltoztatja a töltéshordozók sűrűségét, és eloszlását, ill. az érzékelő anyag elektronikus szerkezetét és ezáltal megváltozik a vezetőképessége az anyagnak. Ezt detektáljuk valamilyen módon (kapacitás változáson keresztül, a kilépési munkán keresztül, optikai úton, a reakcióhőt mérjük, ellenálláson keresztül stb.) [1-9].

A gázszenzor mérések szinte mindig oxigént tartalmazó atmoszférában történnek, ugyanis a legtöbb szenzort levegőn való működésre tervezik. Mivel a szenzorok általában $200-450\text{ }^\circ\text{C}$ hőmérséklettartományban működnek, a rendszernek van elég energiája a kemisorpció aktiválási energia gátját átlépni. A következő egyensúlyi reakciók játszódnak le [1-4]:



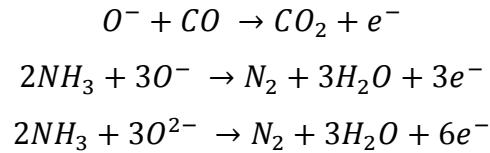
Egyes irodalmak szerint a fenti hőmérséklettartományban főleg O^- formájában van jelen a kemisorbeált oxigén, még más szerzők szerint mindhárom formában számottevő a mennyisége [1-5,8,].

Vagyis az oxigén adszorbeálódik a felületen valahol (ált. hibahelyen [30]), és elektront vesz fel. Mivel a felületen megkötött oxidion kevésbé mobilis, kvázi csapdáz egy elektront [4]. A helyhez kötött töltés megváltoztatja a félvezető elektronikus állapotát a felülethez közeli rétegben, egy ún. kiürített réteg jön létre, és ez elhajlítja a vezetési és vegyértéksávokat, ill. így csökken az elektron koncentráció a félvezetőben, vagy nő a pozitív lyukaké. A kiürített réteg vastagsága a sávehajlás hossza [4].



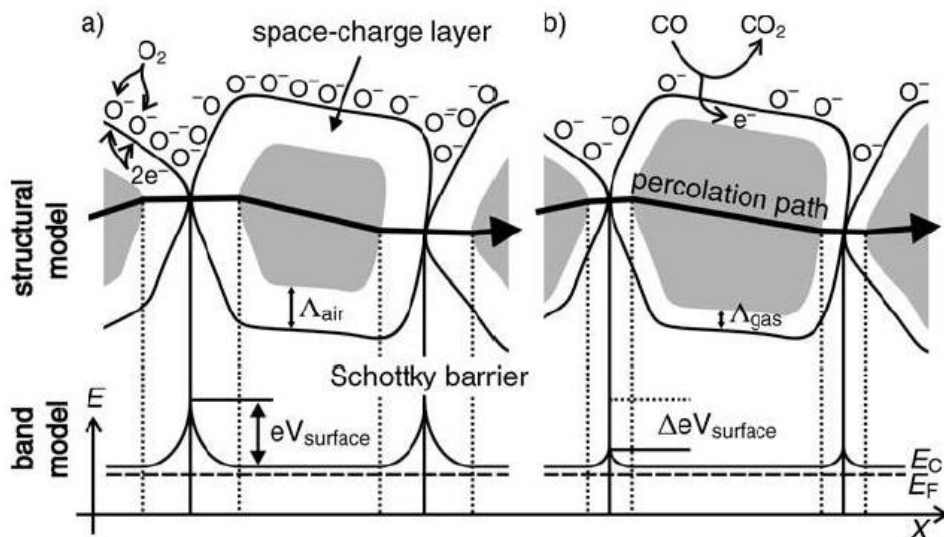
1. ábra Sematikus ábrázolása a sávehajlásnak, oxigén kemisorpció után, n-típusú félvezető esetén, ahol E_C a vezetési sáv legalsó energiaszintjét jelenti, E_V a vegyértéksáv maximális energiaszintjét, míg E_F a Fermi energiát, ill. Λ_{air} pedig az ún. tértöltés réteget /space charge layer/, és $eV_{surface}$ jelenti a sávehajlás miatti potenciálgátat (Schottky gát) [4]

Az n-típusú félvezetőkben a többségi töltéshordozó az elektron, és ebben az esetben a vezetési sávban lévő elektronok megkötése történik az oxigén által a felületen [1-9]. A redukáló gáz elreagál a felületi oxigénnel és elektron szabadul fel a reakcióban, ami visszakerül a félvezetőbe, így növelve a többségi töltéshordozó koncentrációját, és mivel csökken a különböző negatív töltésű oxigén ionok sűrűsége a felületen, csökkentve a sávehajlás mértéke is. Például:



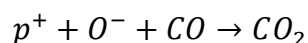
Ekkor csökkenni fog a Schottky gát (potenciálgát) két szemcsé között, vagyis csökken a szemcsékből álló rendszer ellenállása.

Ha olyan gáz találkozik a felülettel, amely adott körülmények között erősebb oxidálószer, mint az oxigén, vagy nagyobb affinitással rendelkezik az oxidréteg felületéhez, és képes abból elektront felvenni, tehát az oxidgénél erősebben tud végeredményben kemisorbeálódni, akkor kompetitív adszorpcióban leszorítja az adszorbeált oxigént. Ekkor n-típusú félvezető esetén csökken a töltéshordozók koncentrációja az anyagban, így megnő a sávehajlás mértéke és az ellenállás is.



2. ábra A vezetés mechanizmusa szemcsék esetén, n-típusú félvezetőben a) csak a kemisorbeált oxigén b) redukáló gáz (CO) is jelen van és ennek hatására csökken a tértöltés réteg vastagsága, ezáltal a Schottky potenciálgát nagysága a szemcsék között, és nő a vezetőképesség [4]

A p-típusú vezetőknél a fő töltéshordozó a pozitív lyuk, ami lényegében egy elektron hiány valójában. A p-típusú félvezető esetén pont fordított a helyzet, mint az n-típusunál, ugyanis, ha redukáló gáz elektront ad le a félvezetőbe, akkor az pozitív lyukkal rekombinálódik, és ez által csökken a töltéshordozók koncentrációja és a vezetőképesség[1,4]. Például:



Ha oxidáló gáz lép reakcióba a szenzor anyagával, ami elektron akceptorként viselkedik, akkor megnöveli a lyukak koncentrációját, csökkentve az ellenállást.

Összefoglalva az alábbi táblázatban:

Félvezető típusa	Redukáló gáz	Oxidáló gáz
n-típusú	csökken az ellenállás	nő az ellenállás
p-típusú	nő az ellenállás	csökken az ellenállás

1. táblázat Az ellenállásváltozás iránya az érzékelendő gáz redox karakterétől függően, félvezető típusonként

4.1.3 A gázérzékelést befolyásoló tényezők

Mint azt az előzőekben láttuk az „alacsony” hőmérsékltű gázérzékelés elsősorban a felületen lejátszódó reakciók következménye. Tehát minden hatás, ami befolyásolja a felületet, befolyásolja a gázérzékelést. A következőkben ezeket tekintjük át.

Kémiai összetétel

A gázszenzoroknak számos tulajdonságnak kell megfelelni (pl.: megfelelő adszorpciós készség, szelektivitás, katalitikus aktivitás, termikus stabilitás, érzékenység stb.). Kevés olyan oxid van amely minden kritériumnak megfelel [1-4]. Ezért különböző módokon próbálnak javítani ezeken. Például kompozitok alkalmazásával. Megfigyelték, hogy a kompozitok sokkal nagyobb érzékenységgel rendelkeznek, mint az összetevőik külön-külön [1-6,36]. Léteznek nem csak biner, hanem terner, kvaterner stb. kompozitok is [1-6]. Mivel félvezetőkről van szó kitalálták a kutatók, hogy a diódákhoz hasonlóan miért ne lehetne p-n átmenettel rendelkező gázérzékelőket csinálni. Így ez is egy irány a gázérzékelők javítására [1-9]. Az utóbbi időben nagy népszerűsége tett szert az az elgondolás, hogy szén nanocsővel érdemes kombinálni a különböző oxidokat [1-6, 32].

Felületmódosítás nemesfém részecskékkel

Talán a nanoszemcsékkel történő módosítás volt ez egyik legnépszerűbb gázszenzor kutatási irány az elmúlt időkben, miután kitört a „nanoláz” [1-6,11,18,22,24].

A nemesfémekkel történő felületmódosítás azért lehet előnyös, mert sokszor a gázszenzor anyagok nem elég aktív katalizátorok ahhoz, hogy például krakkolni, dehidrogénezzni, oxidálni stb. legyenek képesek az adott szerves molekulát (pl.: EtOH), hogy azután keletkező termékeket (pl.: H_2) gyorsan tudják detektálni. Így azt csak kis mértékben érzékelik. Ezért dópolják a szenzorokat nemesfémekkel, hogy mint ko-katalizátor tudjanak működni. Ezen kívül azzal is magyarázzák a nemesfém nanoszemcsék pozitív hatását, hogy előnyösen változtatja meg a fém-oxid szemcse elektronikus szerkezetét [4]. Számos módszer létezik ezen anyagok felvitelére (szol-gél, termikus párologtatás stb. [1-6,11,18,22,24]). Továbbá katalizálni tudják a fizisorbeált oxigén disszociációját az adott felületen, ami elősegítheti a gázérzékelést [4]. Természetesen fontos a nemesfém szemcsék megfelelő homogén eloszlása a felületen [4].

Morfológia, szemcseméret, kristályszerkezet

Számos tanulmányban azt mutatták ki, hogy az igen kis szemcsék (anyagonként változó, de általában kisebb, mint 20 nm) jóval aktívabb gázszenzorok, mint az ennél nagyobbak [1-4,9]. Ennek egyrészt elektronikus okai vannak (valójában kvantumhatás), másrészt pedig az esetleges fajlagos felület növekedésének is köszönhető. Ugyanis hiába van nanorendszerünk, ha az egész agglomerálódik és kicsi lesz a fajlagos felület [4,9]. Hosszútávon a nagyon kis szemcseméret csökkenti a szenzor termikus stabilitását is.

Az anyagtudomány mai állása szerint nagyon sok fajta alakú, formájú mikro, nano méretű anyagot lehet előállítani [1-45]. Ezen lehetőséget megpróbálják a gázszenzor kutatás terén is gyümölcsöztetni. Előállították már üreges, oktaéderes, nanocső, nanopötty, nanoszál, nanoöv stb. alakú érzékelő anyagokat tartalmazó gázszenzorokat [1-45].

A különböző kristálytani irányú felületeknek különböző felületi szabadenergiájuk van, ami hatással lehet a gázérzékelésre, ugyanis ez befolyásolja a kemisorpció mértékét, sebességét is. Számos tanulmány foglalkozik a kérdéskörrel, de szisztematikus kutatások, amelyek széles körben körülölelnék a kérdéskört, még nem történtek [4,9].

Hőmérséklet, páratartalom

A hőmérséklet természetesen a gáz szenzorokat is befolyásolja, mint mindent ami kémián alapszik. Első megközelítésben azt mondhatjuk, hogy a magasabb hőmérsékleten gyorsabban zajlanak a reakciók, jobb az érzékelés. Ez így első megközelítésnek jó, és igaz is, de azt is figyelembe kell venni, hogy a magasabb hőmérséklettel a negatív hatások is felerősödhetnek. Ezért a legtöbb vizsgált gázszenzornak van egy optimum hőmérséklete, amin a leggyorsabb, legszelektívebb stb. a működése [1-6, 11,12,16,22,23]. Általában 300-450 °C-on működnek a szenzorok [1-45].

A páratartalom azért kiemelendő, mert ez egy olyan faktor, ami földi körülmények között mindig jelen van, hasonlóan az oxigénhez, de azzal a nagy különbséggel, hogy a páratartalom meglehetősen széles határok között tud változni. A víz adszorpciója általában csökkenti az érzékenységet azáltal, hogy elfoglalja az adszorpciós helyek egy részét az érzékelendő gáz elől, továbbá a kemisorbeált oxigénnel kölcsönhatva csökkenti a kezdeti ellenállást, és csökkenti az érzékenységet n-típusú félvezető fém-oxid és redukáló gáz esetén ezen túlmenően stabil kemisorbeált OH^- keletkezik belőle, ami szintén csökkenti az érzékenységet. Végül fizikailag akadályozza az adszorbeált gázmolekulák felületi diffúzióját, és ezáltal növeli a visszatérési időt is [4].

4.2 Volfrám-oxid alapú gázszenzorok

Mivel gázszenzornak a d^0 és d^{10} elektronkonfigurációjú fémiont tartalmazó oxidok a legalkalmasabbak (lásd 4.1.1 fejezet), és a WO_3 ilyen, így ez az egyik legtöbbet vizsgált érzékelő anyag gázszenzorokban.

A WO_3 -nak több krisályos módosulata létezik (triklin, monoklin, ortorombos, tetragonális, hexagonális, köbös). Azonban az triklin/monoklin/ortorombos/ tetragonális WO_3 fázisok valójában szinte ugyanolyan szerkezetűek (közülük szobahőmérsékleten a monoklin a stabil), közöttük mindössze annyi különbség, hogy a W atom a WO_6 oktaéderekben mennyire van kimozdulva a központi helyzetéből. Lényegi szerkezeti különbség a WO_3 módosulatai között a triklin/monoklin/ortorombos/tetragonális, a hexagonális és a köbös fázisok között van [8].

Ezek közül szinte csak a monoklin WO_3 -at vizsgálták gázszenzorként [1,8,9,14,12,15,32] míg a második legfontosabb módosulatot, a hexagonális WO_3 -at eddig csak

kutatócsoportunk tanulmányozta a közelmúltban néhány előzetes vizsgálat formájában [8,23, 29-33].

Számos módszerrel állítottak elő gázszenzor érzékelő anyagnak a WO_3 -ot, többek között nyomtatásos (screen printing) eljárással, katódporlasztással, hidrotermális reakcióval, ioncserélő gyanta segítségével, kémiai réteg leválasztással, volframátok vagy volfrám-oxidbronzok hevítésével, reaktív atmoszférában elektromos ívkisüléssel elpárolgatott W atomokon keresztül, savas kicsapással, elektrospinnéssel (electrospinning) stb. [1-45].

Különböző morfológiájú volfrám-trioxid mintát teszteltek gázszenzorként pl.: WO_3 szemcsés porokat [11,20-22], nanorudakat [17], filmben lévő részecskéket [12,22,23,25] nanopórusos anyagokat [18], belül üreges gömböket [17,24], lamellás szerkezeteket [15], dobócsillag alakú szemcséket [15] stb.

Számos gázt/gőzt tudtak kimutatni volfrám-trioxiddal pl.: ***EtOH*** [10,13,15,16,19,20,24,27,29,30], ***NO*** [11,18], ***NO₂*** [10,15,18,22,24,25,32], ***Cl₂*** [12], ***NH₃*** [24,45,27,30,33,34,37-43], ***NEt₃*** [45], ***BuH*** [13], ***CH₄*** [8,13,18,41], ***benzin*** [13], ***O₃*** [14,28,30], ***H₂S*** [15,18,21,22,27,31,41], ***MeOH*** [17], ***CH₂O*** [21], ***CO*** [8,22,24,30,33,41], ***CS₂*** [27], ***acetone*** [19,27], ***H₂O*** [29], ***H₂*** [8,33,36,41] ***tBuOH*** [17] ***SO₂*** [18] ***toluol*** [19], ***xilol*** [19], ***benzol***, [19] stb.

Az érzékelési határ jellemzően a ppm-es tartományban volt, de előfordult kisebb koncentráció kimutatása is [1-45].

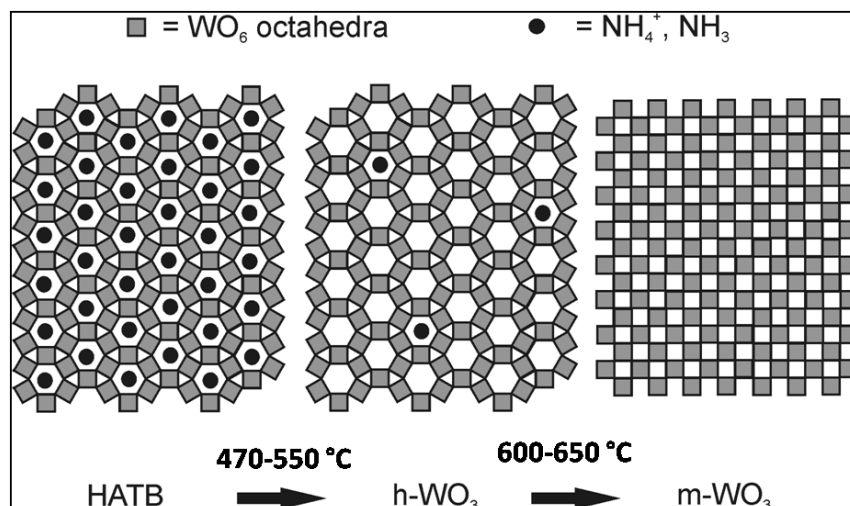
A jobb gázérzékelő tulajdonságok elérése céljából különböző fémekkel, oxidokkal stb. dópolták, ill. társították már a WO_3 -ot; pl.: ***Au*** [18,22,24,32], ***Ag*** [11,32], ***Al*** [22], ***Pt*** [24,36], ***Pb*** [11], ***Sr*** [11], ***La*** [11], ***Cr*** [45], ***Pd*** [18,24,33], ***Bi*** [18], ***Sb*** [18], ***La₂O₃*** [19], ***Na₂O*** [20], ***MnO₂*** [20], ***MoO₃*** [24], ***Nb₂O₅*** [24], ***Bi₂O₃*** [26], ***TiO₂*** [36] stb.

4.3 A hexagonális és monoklin WO_3 előállítás

Az irodalomban a monoklin és hexagonális volfrám-oxidokat nagyon változatos morfológiával állították már elő, pl.: nanorészecskék, nanofilmek, nanoszálak, nanocsövek stb. formájában (lásd [51] és a benne lévő ide tartozó hivatkozások). A megjelent tanulmányokban a monoklin WO_3 összetételének szabályzásával eddig még nem foglalkoztak részletesen. A hexagonális WO_3 -mal kapcsolatban is mindössze egy cikk [51] jelent meg, ahol leírták, hogyan lehet az összetételét pontosan szabályozni. Emiatt mi ez utóbbi tanulmányt

vettük alapul a h-WO_3 és m-WO_3 mintáink szabályozott összetételű előállításához, és ezért az alábbiakban részletesen is foglalkozunk ezzel a cikkel.

Az említett cikkben leírt eljárás lényege, hogy a prekursor hexagonális ammónium-volfrám-oxidbronz (HATB), $(\text{NH}_4)_x\text{WO}_{3-y}$, termikus oxidációjával hexagonális volfrám-oxid állítható elő. Az $(\text{NH}_4)_x\text{WO}_{3-y}$ szerkezetét csúcsaik mentén érintkező WO_6 oktaéderek építik fel, amelyek három- és hatoldalú csatornákat hoznak létre a szerkezetben (3. ábra). Az NH_4^+ ionok a hatoldalú csatornák üregeiben helyezkednek el. A h-WO_3 abban különbözik, hogy a hexagonális csatornái szinte teljesen üresek (3. ábra). A monoklin WO_3 esetében pedig a WO_6 oktaéderek négyoldalú csatornákat, egy sakktáblaszerű elrendeződést hoznak létre (3. ábra) [51].

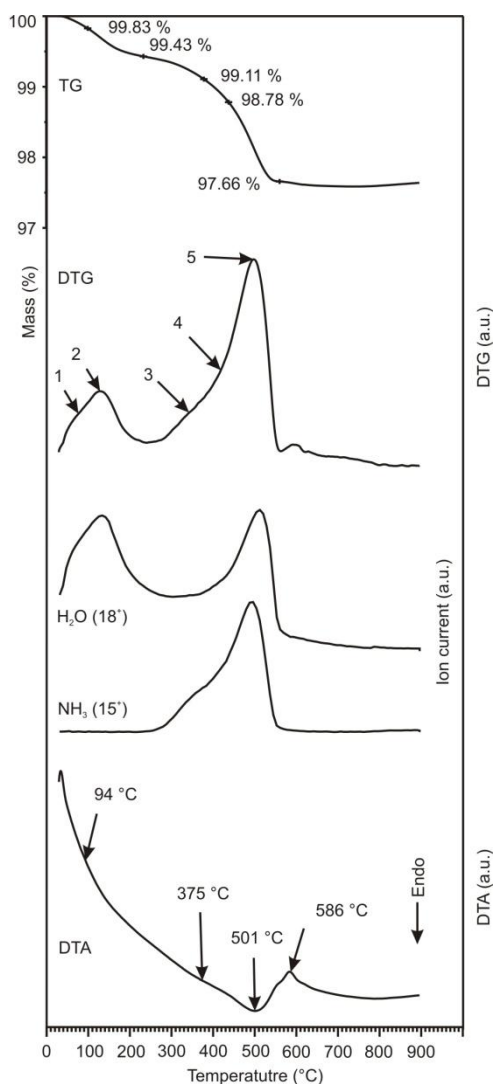


3. ábra Szabályozott összetételű hexagonális és monoklin WO_3 -ok előállítása a prekursor hexagonális ammónium-volfrám-oxidbronz, $(\text{NH}_4)_x\text{WO}_{3-y}$, hevítése során [51]

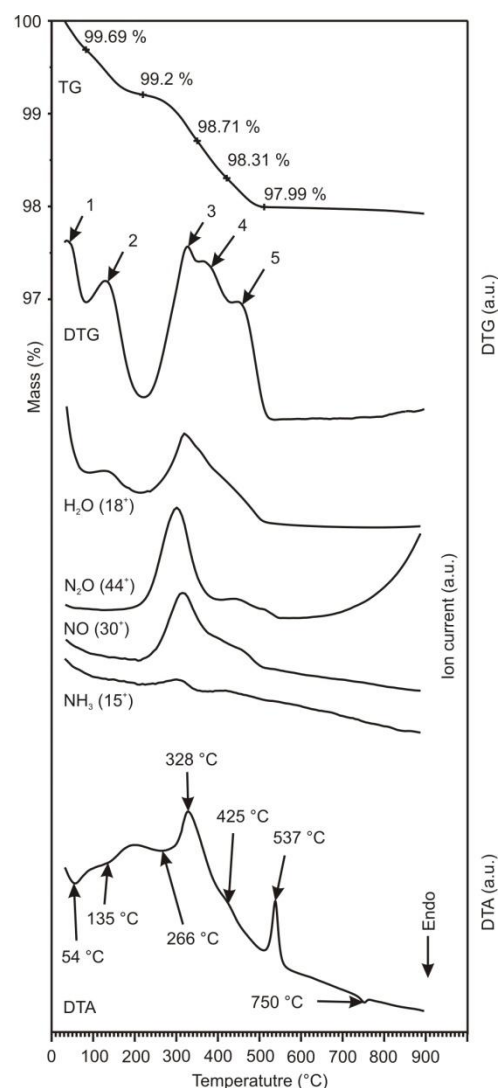
Az $(\text{NH}_4)_x\text{WO}_{3-y}$ bomlását most nem tárgyaljuk részletesen, mivel már korábban leírták [51]. Csak azokra a jellemzőkre hívjuk fel a figyelmet, amik a minták előállítása szempontjából lényegesek (4. ábra-5. ábra). Inert atmoszférában (He , N_2) és levegőben a bomlás első fő tömegvesztési lépcsőben $200\text{ }^\circ\text{C}$ -ig adszorptív és kemisorptív víz távozik el. A második fő lépcsőben 200 és $500-550\text{ }^\circ\text{C}$ között pedig ammónia- és víztávozás történik. A korábbi eredmények [51] alapján az ammónia három átlapoló lépcsőben szabadul fel. Utoljára, $400-550\text{ }^\circ\text{C}$ között a $(\text{NH}_4)_x\text{WO}_{3-y}$ hexagonális csatornáiban lévő NH_4^+ és NH_3 távozik el. Így a hevítés folyamán a hexagonális csatornák egyre jobban kiürülnek, folyamatosan

távoznak el belőlük az ammónia molekulák és ammónium ionok (az ammónium ionok és ammónia molekulák termikus felszabadulásáról részletesen a [51]-es hivatkozásban lehet olvasni). Ezzel párhuzamosan az $(\text{NH}_4)_x\text{WO}_3$ szerkezete folyamatosan változik a h- WO_3 szerkezetévé. Számunkra az a leglényegesebb, hogy amikor az ammóniaeltávozás lezárult, akkor egy exoterm reakcióban a hexagonális WO_3 szerkezet átalakul a monoklin WO_3 -má.

Az említett cikkben [51] az ammóniaeltávozás és a szerkezet-átalakulás folyamatát számos analitikai módszer (SDT-MS, XRD, Raman, XPS, ^1H -MAS NMR, SEM) segítségével tanulmányozták. Irodalmi adatok és saját kutatási eredményeik alapján Szilágyi és munkatársai szerint a maradék ammónium ionoknak és ammónia molekuláknak a hexagonális volfrám-oxidban szerkezetstabilizáló hatásuk van, mert megnövelik a hexagonális $\rightarrow$ monoklin fázisátmenet aktiválási energiáját. Így a szobahőmérsékleten stabilabb monoklin/ortorombos WO_3 csak magasabb hőmérsékleten, 400-550 °C között, a stabilizáló ionok és molekulák teljes eltávozása után keletkezik a metastabil hexagonális WO_3 -ból (3. ábra). A reakció exoterm hőszínezetű, ami jól mutatja, hogy a monoklin fázis a termodinamikailag stabilabb.



4. ábra A $(\text{NH}_4)_x\text{WO}_{3-y}$ termikus bomlása inert (He) atmoszférában (TG, DTG, DTA, fejlődött H_2O és NH_3 görbék) [51]



5. ábra A $(\text{NH}_4)_x\text{WO}_{3-y}$ termikus bomlása levegőben (TG, DTG, DTA, fejlődött H_2O és NH_3 görbék) [51]

Az alkalmazott kísérleti gázatmoszféra és a hevítési hőmérséklet szabályzásával a termék h-WO_3 összetételét széles tartomány tudták szabályozni. Szilági és munkatársai levegőben, nitrogénben és 10% hidrogént tartalmazó argonban hevítették a mintákat eltérő hőmérsékleteken. A W atomok oxidációs állapotát XPS módszer segítségével derítették fel. Azt találták hogy a prekursor HATB-ben 81 atom% a W^{6+} tartalom. Az atmoszféra szabályozásával oxidálni, sőt redukálni is tudták a mintákat, úgy hogy közben még mindig hexagonális volfrám-oxid szerkezetű maradt a termék. 77 atom% (erősen redukált, kék

színű), 88 atom% (közepesen redukált, kék színű) és 96 atom% (szinte teljesen oxidált, sárga színű) W^{6+} -ot tartalmazó hexagonális volfrám-oxidok mintákat állítottak elő [51].

Bár ezzel az eljárással csak a hexagonális WO_3 szabályozott összetételű előállítását vizsgálták, de feltételezésünk szerint a módszer alkalmas szabályozott összetételű monoklin WO_3 előállításra is úgy, hogy az $(NH_4)_xWO_{3-y}$ -mat 550 °C-nál magasabb hőmérsékletekre hevítjük eltérő atmoszférában.

5 Kísérleti rész

5.1 Kísérleti terv

A bevezetőben leírtak szerint miután megtaláltuk a megfelelő receptet azt adaptáltuk a mi körülményeinkre: a minták előállításának fő paramétereit az irodalmi ismeretekből [51] kiindulva termikus analízis segítségével (TG/DTA-MS) optimalizáltuk az adott kísérleti körülményekre. Ezután először előállítottuk a h-WO₃ és m-WO₃ mintákat oxidált (sárga színű) és redukált (kék színű) összetétellel. Az 50-100 nm-es szemcsékből álló WO₃ mintákat a hexagonális ammónium-volfrám-oxidbronz, (NH₄)_xWO_{3-y} hevítésével állítottuk elő. A WO₃ minták kristályszerkezetét a hevítés hőmérsékletével, az összetételét pedig a hevítés atmoszférájával szabályoztuk.

A minták szerkezetét, kristályos fázisösszetételét, kristályosságának mértékét, kötéseit por-röntgen-pordiffrakciós (XRD) és Raman spektroszkópia segítségével kívántuk meghatározni. Ezt követően röntgen-fotoelektron spektroszkópiával (XPS) megmértük a mintáink felületi összetételét és a volfrám atomok oxidációs állapotát. Ezzel ellenőrizni tudtuk, hogy valóban sikerült-e szabályozni a WO₃ minták összetételét, és elő tudtuk-e állítani a WO₃ mintákat részlegesen redukált és oxidált összetétellel. Az optikai tulajdonságokat diffúz reflektancia (DR) UV-VIS spektroszkópiával vizsgáltuk, és meghatároztuk a félvezető-oxid WO₃ minták tiltott sáv szélességét. A szemcsék jellemzése céljából megvizsgáltuk a minták morfológiáját, szemcseméretét, fajlagos felületét. A volfrám-trioxid minták morfológiai tulajdonságait, szemcseméretét pásztázó elektronmikroszkópiával (SEM), és elektrondiffrakcióval kombinált transzmissziós elektronmikroszkópiával (TEM-ED) derítettük fel. Az utóbbi módszerrel további bizonyosságot nyerhettünk a minták kristályosságát és kristályos fázisát illetően, mind a nagyfelbontású (HR-TEM) képek által, mind az elektron diffrakció (ED) segítségével. A minták fajlagos felületét pedig a széleskörűen használt N₂-BET módszerrel mértük meg.

A négy fajta mintából (m-WO₃ ox, m-WO₃ red, h-WO₃ ox, h-WO₃ red) gázszenzorokat készítettünk, és három különböző hőmérsékleten (120 °C, 200 °C, 300 °C) NH₃ tesztgáz alkalmazásával, hét különböző koncentráción (250ppm, 500 ppm, 1000 ppm, 2000 ppm, 3000

ppm, 4000 ppm, 5000 ppm) mértük az ellenállásukat az idő függvényében. Tanulmányoztuk a szenzorok válasz- és visszatérési idejét, valamint érzékenységét a hőmérséklet és gázkoncentráció függvényében.

5.2 A hallgató által önállóan és mások segítségével elvégzett mérések

A kutatómunka kísérleti tervét témavezetőmmel, Dr. Szilágyi Imre Miklóssal együtt dolgoztuk ki. A mérések kiértékelését minden esetben vele beszéltem meg, ezért az alábbiakban az ő szerepét külön nem emelem ki, az magától értetődő. Emiatt ha külső személy nem vett részt a mérések kiértékelésében, és csak ketten a témavezetőm segítségével végeztük el, akkor a könnyebb érthetőség miatt egyes szám első személyben beszélek a mérések kiértékeléséről.

Mivel számos mérési módszert alkalmaztunk és több nagy műszert használunk, melyek közül egyesek nem álltak rendelkezésünkre a BME Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszéken, ezért csak a mérések egy részét tudtam személyesen elvégezni, másik részét pedig együttműködő partnerek segítségével hajtottuk végre. De sok esetben a más kutatóhelyen lévő készülékeket is személyesen én kezeltem a készülékfelelős felügyelete mellett. A mérések eredményének kiértékelését döntő többségében én végeztem el (témavezetőm aktív segítségével).

A mintáim elkészítésének kiindulási anyagából, a prekursor $(\text{NH}_4)_x\text{WO}_{3-y}$ -ból a szükséges mennyiség rendelkezésemre állt készen. Az $(\text{NH}_4)_x\text{WO}_{3-y}$ -ból a hexagonális és monoklin WO_3 mintákat oxidált és redukált összetétellel én készítettem el. A WO_3 minták előállítását megelőzően az előállítási paraméterek meghatározását célzó termoanalitikai előkísérleteket (TG/DTA) én hajtottam végre és értékeltem ki.

Az XRD mérést és kiértékelését én végeztem el. A Raman spektrumokat Vajna Balázs (BME Szerves Kémia és Technológia Tanszék) segítségével én vettem fel és értékeltem ki. Az XPS méréseket Vargáné Dr. Josepovits Katalin (BME Atomfizika Tanszék) készítette, a méréseket én értékeltem ki. A diffúz reflektancia UV-VIS spektrumokat Olivier Rosseler (LMSPC, Strasbourg, Franciaország) mérte meg, és együtt értékeltük ki őket. A SEM képeket Dr. Tóth Attila (MTA-MFA) vette fel, és én értékeltem ki. A TEM-ED méréseket Dr. Németh Péter (MTA-KK) végezte el, míg a kiértékelést közösen hajtottuk

vége. Az N_2 -BET fajlagosfelület mérést Dr. László Krisztina (BME Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék) végezte el és értékelte ki. A gázszenzorokat magam készítettem, és a méréseket Dr. Paweł Pasierb bel közösen hajtottuk végre, egy erre a célra kialakított készüléken a krakkói (Lengyelország) AGH University of Science and Technology egyetemen, Anyagtudomány és Kerámia Kara, Gázszenzor és Félvezető laboratóriumában. A görbéket magam értékeltem ki.

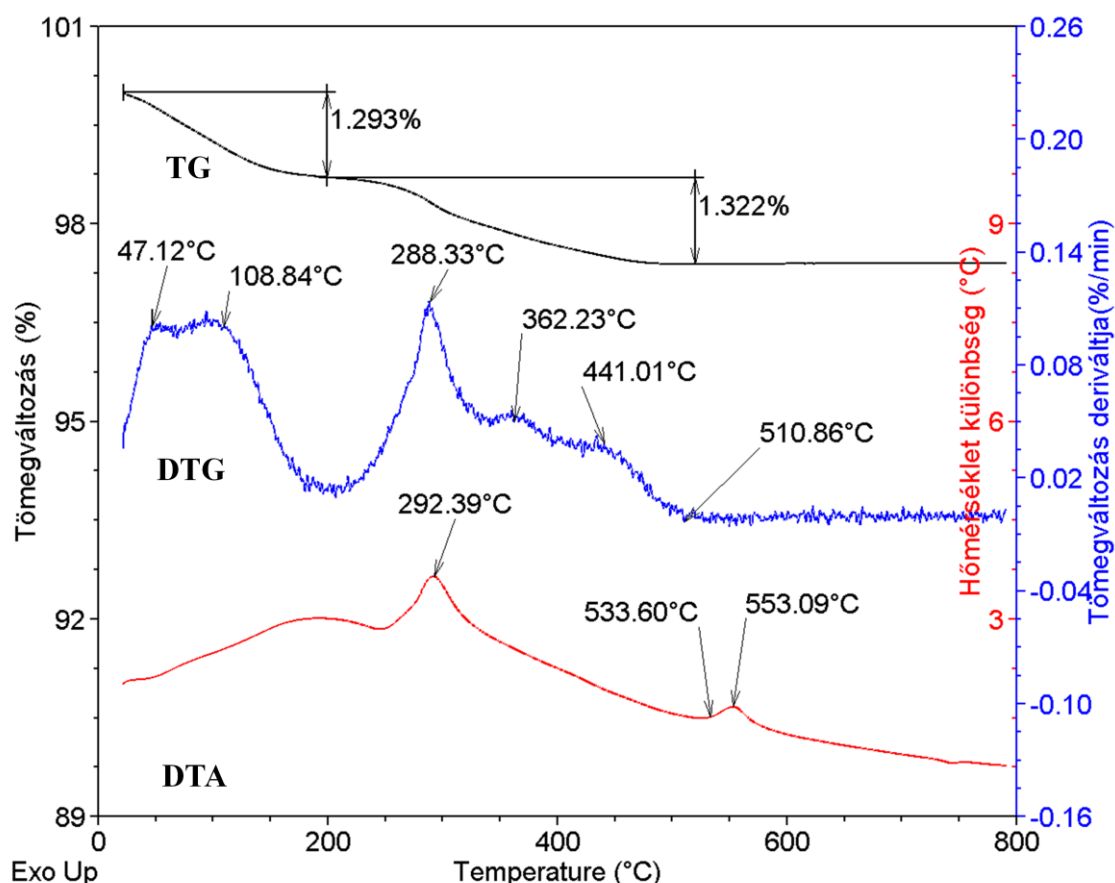
5.3 A különböző összetételű és szerkezetű WO_3 -ok előállítása

5.3.1 A WO_3 minták kialakulásának vizsgálata termikus analízissel (TG/DTA)

Az $(NH_4)_xWO_{3-y}$ szabályozott atmoszférájú és hőmérsékletű hevítésével kívántuk előállítani a h- WO_3 és m- WO_3 mintákat. Az előállítás pontos paramétereinek meghatározásához szükség volt a prekursor $(NH_4)_xWO_{3-y}$ mintánk termikus bomlási tulajdonságainak ellenőrzésére. Mivel a mi módszerünk az irodalmi eljárás alapul [51], hasonló termikus görbéket vártunk, eltérést csak az $(NH_4)_xWO_{3-y}$ más szemcseméret eloszlása, és eltérő NH_4^+ tartalma okozhatott. A h- WO_3 és m- WO_3 minták előállítása szempontjából az volt lényeges, hogy milyen hőmérsékleten zárul le az ammónia felszabadulás az $(NH_4)_xWO_{3-y}$ -ből, továbbá hol kezdődik, és hol ér véget a h- WO_3 exoterm átalakulása az m- WO_3 -má.

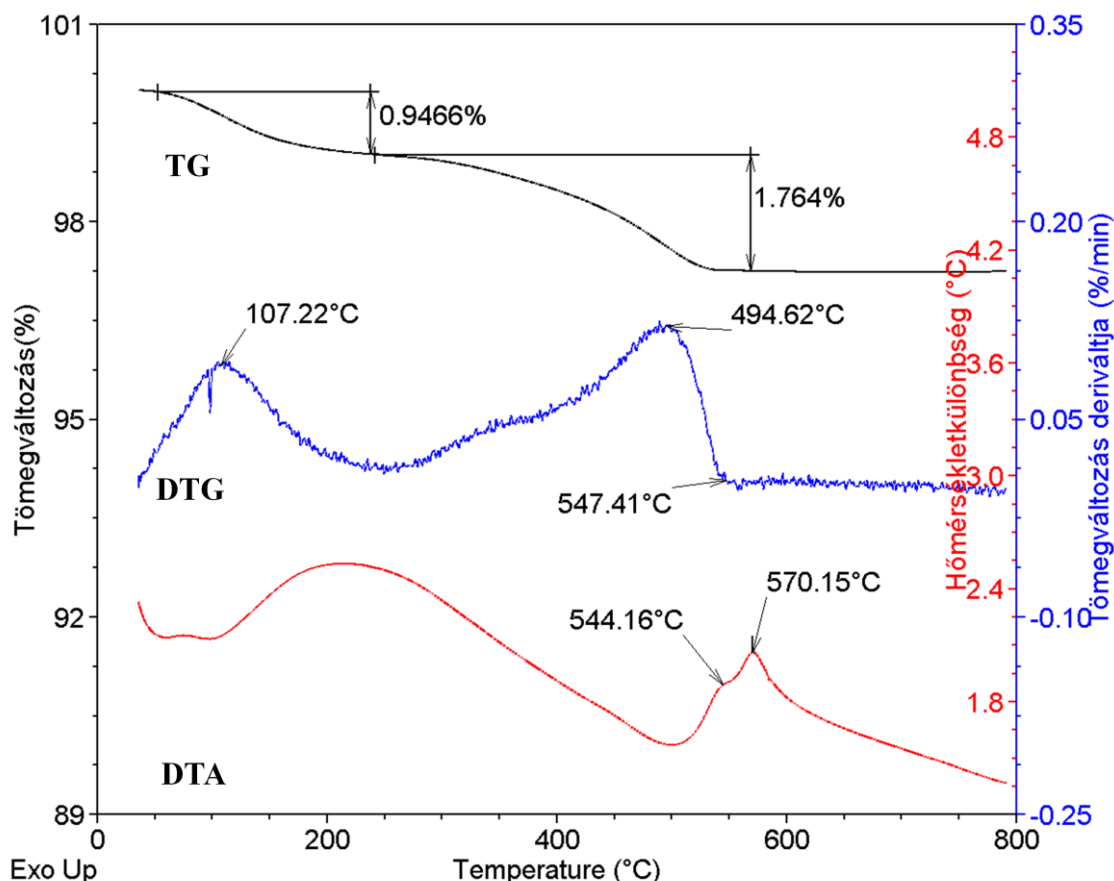
A prekursor $(NH_4)_xWO_{3-y}$ 50-100 nm méretű nanoszemcsékből állt, de ezek 20-100 mikrométeres blokkokká voltak aggregálódva. A gázérzékeléshez előnyösebb, ha kisebb az aggregátumok mérete. Ezért a prekursor $(NH_4)_xWO_{3-y}$ -ot a termikus mérések, és később a hevítések előtt mozsárban elporítottuk.

A termikus tulajdonságok felderítését egy TA Instruments STD 2960 szimultán TG/DTA készülékben végeztük, Pt tégelyben, $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ fűtési sebesség mellett N_2 és levegő atmoszférákban. Az alábbiakban az általunk mért eredményeket az irodalmi eredményekkel [51] vetjük össze.



6. ábra Az $(\text{NH}_4)_x\text{WO}_{3-y}$ minta hevítése levegőben (TG, DTG, DTA görbék)

Az $(\text{NH}_4)_x\text{WO}_{3-y}$ levegőben (5. ábra) mért DTG görbéjén a 200-510 °C közötti hőmérséklet tartományban található a három átlapoló, de jól azonosítható csúcs (NH_3 és H_2O eltávozás), ami nagyban hasonlít az irodalmi görbéhez. A teljes tömegváltozás kb. 510 °C-nál ér véget. A hexagonális→monoklin fázisátalakulás DTA csúcsa 17 °C-kal magasabb hőmérsékletre tolódott (~18 °C) az irodalmi értékhez képest (537 °C). A teljes tömegváltozás 2,62%, ami több mint az irodalmi 2,01 %. Ez azzal van összefüggésben, hogy az elporított nagyobb fajlagos felületű $(\text{NH}_4)_x\text{WO}_{3-y}$ mintánk több vizet adszorbeált a levegőből. Ezt alátámasztja az, hogy a TG görbén 200-510 °C között mért 1,32 %, tömegváltozás már igen hasonló, mint az irodalomban (1,21%), hiszen itt már nem a felületen lévő víz távozik el. A TG, DTG és DTA görbék alapján az $(\text{NH}_4)_x\text{WO}_{3-y}$ minta termikus bomlása levegőben 600 °C-ra érve biztosan lezárult.



7. ábra Előporított $(\text{NH}_4)_x\text{WO}_{3-y}$ minta hevítése N_2 -ben (TG, DTG, DTA görbék)

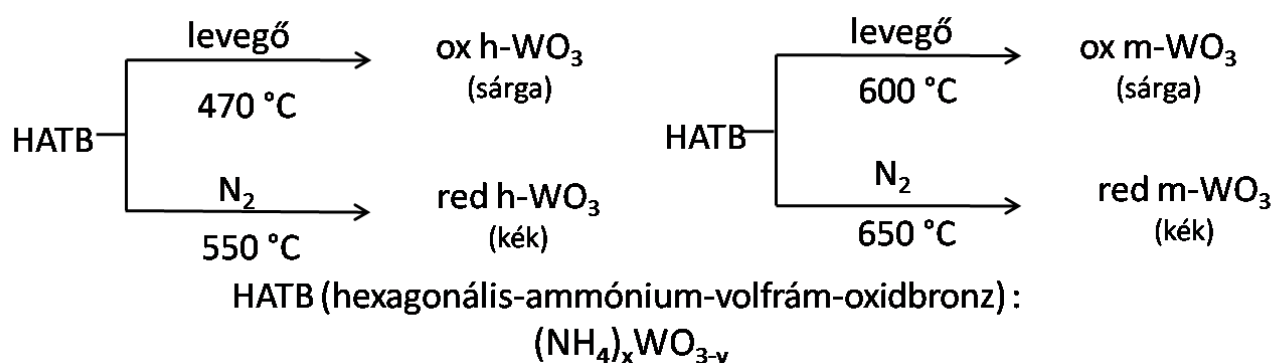
A nitrogénben mért termikus görbék (7. ábra) jellege eltér a levegőben mértekhez képest. A legszembetűnőbb különbség a levegő atmoszférájú hevítés termikus görbéihez képest a DTA görbe jellegében van. Levegőben ugyanis a fejlődött NH_3 exoterm reakcióban elégett, míg inert atmoszférában nem [51]. A hexagonális→monoklin fázisátalakulás kb. 550 °C –on kezdődik. Az ehhez tartozó DTA csúcs hőmérséklete (~570 °C) jóval magasabb hőmérséklete, mint oxidatív atmoszférában, az irodalmi értéknél viszont alacsonyabb (586 °C). A teljes tömegcsökkenés 2,71 %, ami ismét valamivel több az irodalmi értéknél (2,34 %). A TG, DTG és DTA görbék alapján az $(\text{NH}_4)_x\text{WO}_{3-y}$ minta termikus bomlása nitrogénben 650 °C-ra érve biztosan lezárult.

5.3.2 A WO_3 minták előállítási paraméterei

A WO_3 minták kristályszerkezetét a hevítés hőmérsékletével, az összetételét pedig hevítés atmoszférájával szabályoztuk (8. ábra).

A TG/DTA méréseink (5.3.1 fejezet) és a korábbi tanulmányok [51] alapján a hexagonális krisztályszerkezetű, sárga színű oxidált volfrám-oxidot (h- WO_3 ox) úgy lehetett a legjobb minőségben előállítani, ha az $(\text{NH}_4)_x\text{WO}_{3-y}$ -at levegőben 470°C -ig hevítettük, és ott 3 percig hőn tartottuk. A monoklin szerkezetű, sárga színű oxidált volfrám-oxidot (m- WO_3 ox) pedig úgy kaptuk meg, hogy az $(\text{NH}_4)_x\text{WO}_{3-y}$ -at 600°C -ig hevítettük levegő atmoszférában, hiszen ekkor már a h- WO_3 átalakulásához és az m- WO_3 kialakulásához kapcsolódó exoterm reakció teljesen lezárult (5.3.1 fejezet).

A részlegesen redukált, kék színű hexagonális volfrám-oxidot (red h- WO_3) a TG/DTA méréseink (5.3.1 fejezet) és a korábbi irodalmi eredmények [51] alapján úgy állítottuk elő, hogy az $(\text{NH}_4)_x\text{WO}_{3-y}$ -at N_2 -ben 550°C -ig hevítettük. A részlegesen redukált, kék színű monoklin volfrám-oxidot (red m- WO_3) pedig úgy kaptuk meg, hogy az $(\text{NH}_4)_x\text{WO}_{3-y}$ -at N_2 -ben 650°C -ig hevítettük.



8. ábra A szabályozott összetételű, és szerkezetű WO_3 minták előállítása

5.4 Alkalmazott analitikai módszerek

5.4.1 Röntgen-pordiffrakció (XRD)

A röntgendiffrakció a kristályos anyagok szerkezetének vizsgálatára alkalmas módszer. Alapja a röntgensugarak elhajlása (diffrakciója) a kristállysíkokon, pontosabban rugalmas szóródása a kristályrácsokon. A diffrakciós jelenségek, azért következhetnek be, mert a röntgensugarak hullámhossza (λ) és a kristály rácstávolsága (d) azonos nagyságrendbe esik. A periodikus, hosszú távú rendet mutató kristályrácsra erősítés (elhajlás) csak kitüntetett (ún. reflexiók) irányokban jelentkezik, egyéb más irányokban teljes kioltás tapasztalható (azaz nincs elhajlás). Az elhajlás/erősítés geometriai feltételét a Bragg-egyenlet adja meg (az interferáló hullámok útkülönbsége egyezzen meg azok hullámhosszának egészszámú többszörösével (n)):

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

ahol $n = 1, 2, 3, \dots$ kis egész szám (ált. 1-nek vehető), θ a diffraktáló sík és a beeső röntgensugárzás szöge.

Egy adott kristályról diffraktált sugarak eltérülésének térbeli irányai (2θ) csak a kristály ismétlődő egységének, vagyis az elemi cellájának méretétől, alakjától, valamint a beeső röntgensugárzás hullámhosszától függenek. Az eltérült sugarak intenzitása jellemzően függ a szórócentrumok (rácsbeli atomok) típusától (elektronok száma), és ezen atomoknak az elemi cellán belüli térbeli elhelyezkedésétől [46].

Vizsgálataim során por-röntgen-diffrakciós méréseket végeztem, melyekkel fázis azonosítás, és egyéb szerkezeti információ kinyerés volt a célom. A kapott diffraktogramon a 2θ szög függvényében olvashatjuk le a szórt röntgensugárzás intenzitását, amelyből a Bragg-egyenlet segítségével kiszámíthatjuk a d rácstávolságokat.

A diffraktogramokat egy PANalytical X'Pert Pro MPD röntgen-pordiffraktométerrel mértem meg. A mérések során $\text{Cu K}_{\alpha 1, 2}$ sugárzást ($\lambda = 0,15418 \text{ nm}$) alkalmaztam. A fázisazonosításhoz az ICDD röntgen adatbázist használtam [54].

5.4.2 Raman spektroszkópia

A Raman-spektroszkópia a Raman szórás jelenségén alapul. Ha nagy intenzitású (ált. UV, VIS, vagy közeli infravörös tartományba eső) monokromatikus sugárzást bocsátunk a molekulára, akkor a visszavert, változatlan frekvenciájú sugárzás (Rayleigh-szórás) mellett kisebb és nagyobb frekvenciájú (sokkal kisebb intenzitású) komponenseket is detektálhatunk. Ezt a rugalmatlan fényszórást nevezzük Raman-szórásnak. Ha a foton ad át energiát az molekulának, akkor csökken a frekvenciája a Rayleigh sávhoz képest, és ezt Stokes sugárzásnak/átmenetnek nevezzük. Ha a foton kap energiát, akkor nő a frekvenciája, és ezt anti-Stokes sugárzásnak/átmenetnek hívjuk. Utóbbinak kisebb az intenzitása, mivel kisebb a bekövetkezés valószínűsége. A frekvencia eltolódás mértéke megegyezik a vizsgált anyagra jellemző rezgési frekvenciákkal [47].

Az atomok molekulán belüli mozgása az ún. normálrezgések szuperpozíciója [47]. A normálfrekvenciák összessége adja a molekula rezgési spektrumát. Az ezt alkotó frekvenciák függenek a molekulát felépítő atomok tömegétől, geometriai elrendeződésétől, és kötések erősségétől. Molekulák esetén a Raman spektrum általában élesebb mint ionrácsos kristályok esetén [47].

Kristályokban minden előforduló rezgés virtuálisan végtelenbe tartó síkhullámok szuperpozíciójának tekinthető. Ezek a síkhullámok, az ún. normálrezgések, modellezhetők mint egy kvázi-részecske: a fonon. Ez a szilárd testek rezgési átmeneteinek energia kvantumjait jelenti. A normálrezgés koordinátája a kötэшossz és a kötэшszög lineáris kombinációja [47]:

$$Q = Q_0 \cdot \cos 2\pi\nu_{vib}t.$$

Ha kristály rezonanciába kerül ν_{vib} frekvenciájú fénnel abszorbeálni tudja. A fonon és a ν_0 frekvenciájú gerjesztő fény kölcsönhatása által okozott dipólusmomentum ($\vec{P}$) változás függ a polarizálhatósági tenzortól ($\vec{\alpha}$):

$$\vec{P} = \vec{\alpha} \times \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$$

, ahol E_0 a gerjesztő fény amplitúdója. A $\vec{\alpha}$ leírható mint a normálkoordináták függvénye:

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ij}^0 + \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q} \right)_{Q=Q_0} \times Q, \text{ ahol } i, j = x, y \text{ vagy } z.$$

$$P_i = \sum_j \alpha_{ij} \times E_j = \sum_j \left[\alpha_{ij}^0 E_{0j} \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{E_{0j} Q_0}{2} \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q} \right)_{Q=Q_0} \times [\cos(2\pi(\nu_0 - \nu_{vib})t) + \cos(2\pi(\nu_0 + \nu_{vib})t)] \right]$$

Tehát a visszavert sugárzás arányos az indukált dipólusmomentum változással ($\vec{P}$). A fenti összefüggés megjósolja mind a rugalmas, Rayleigh-szórás ($\nu \sim \nu_0$), mind a rugalmatlan Raman-szórás ($\nu = \nu_0 \pm \nu_{vib}$). A fenti egyenletet befolyásolják a vizsgált anyag elektromos ($\bar{\alpha}$), és atomi-mechanikai tulajdonságai is (ν_{vib}), így Raman spektrumra is hatással vannak. A „mechanikai” paraméterek mint az atomtömeg, kötéserősség, atomtávolságok és geometria a csúcsok helyét határozza meg. A töltéssűrűséget befolyásoló paraméterek (kötés típusa (kovalens, ionos stb.), kötésszerkezet stb.) a normálrezgés befolyásolásán keresztül a Raman csúcsok intenzitását befolyásolják [47].

A Raman spektrumokat egy Olympus BX41 mikroszkóppal csatolt Jobin Yvon Labram típusú mikrospektroszkóppal vettük fel 130-900 cm⁻¹ hullámszám tartományban. Gerjesztő forrásként frekvencia-kettőzött Nd-YAG lézert (532 nm) használtunk 1mW teljesítmény mellett. A mintát 50× objektívval vizsgáltuk, és így különálló egyedi kristályszemcséket tudtunk tanulmányozni (a lézer nyaláb átmérője kb. 1,2 μm volt). A visszaszórt fotonokat 1800 g/mm osztású rácson felbontva 1024 × 256 pixel méretű CCD detektorral detektáltuk. A mérési idő a minták Raman aktivitásától függően változott.

5.4.3 Diffúz reflektancia UV-VIS spektroszkópia

Diffúz reflektancia (DR) UV-VIS spektroszkópia esetén a beeső fénysugár a felszínre merőlegesen éri a mintát. A fény egy része elnyelődik, másik része a felszínről szabályosan visszaverődik, és a maradék hányada behatol a minta felületi rétegébe, ahonnan különböző irányokba reflektálódik. Az utóbbi módon minden irányba szóródó fényt egy ún. integráló gömb gyűjti a detektorba. A reflektancián (R), azaz a mintáról diffúz módon visszaverődött fény intenzitásának (I) és a referenciafelületről visszaverődött fény intenzitásának (I_r) hányadosát értjük:

$$R = \frac{I}{I_r}$$

A nem abszorbeáló standard felület általában valamilyen fehér kerámia (BaSO_4 , Al_2O_3 , MgO) vagy műanyag. A diffúz reflexiós spektrumokat általában az $\lg\left(\frac{1}{R}\right)$ kiszámításával, és az így kapott értékeket a hullámhossz vagy a hullámszám függvényében ábrázolva kaphatjuk meg. A reflektancia mérések során, ahol a fény nem halad át a „végtelen vastag” mintán, a Lambert-Beer törvény alábbi alakja igaz [48,49]:

$$A = -\lg(R) = \lg \frac{1}{R}$$

A DR-UV-VIS spektrumokat egy Varian Cary 100 UV-Vis spektrofotométerrel vettük fel, amihez egy Varian DRA-CA-30I integráló gömb tartozott. A nem abszorbeáló referencia Spektralon volt (hőre keményedő fluor tartalmú gyanta, az ismert anyagok közül a legnagyobb reflektanciával rendelkezik a 250-2500 nm-es hullámhossz tartományban).

5.4.4 Röntgen-fotoelektron spektroszkópiai (XPS)

A röntgen-fotoelektron spektroszkópia (XPS) a fotoionizációs hatáson alapul: egy röntgenfotonnal olyan mértékben gerjesztünk egy elektront (fotoelektron), hogy az leszakad az atomról. A röntgen-fotoelektron spektroszkópiai mérések célja a fotoelektron kötési energiájának meghatározása. A fotoelektron kötési energiája függ az anyagi minőségtől (az atom periódusos rendszerbeli helyétől), az illető atom oxidációs állapotától és az atom kémiai környezetétől. Energiaveszteség nélkül csupán a minta legfelső néhány atomrétegéből tudnak távozni az elektronok. Ebből következően az XPS felületérzékeny vizsgálati módszer. Ráadásul az adott fajtájú atomból származó fotoelektronok száma arányos a minta felszínén (pontosabban a felszín közeli rétegben) lévő megfelelő típusú atomok számával. Összefoglalóan tehát elmondható, hogy az XPS nagy hatékonyságú, felületérzékeny, minőségi és mennyiségi ismereteket egyaránt nyújtó analitikai módszer [50].

Az XPS spektrumokat egy VG Microtech XR3E2 röntgensugárforrásból, egy Mg K α és Al K α sugárzás kibocsátására alkalmas ikeranódból és egy VG Microtech CLAM 2 félgömbös elektron energia analizátorból álló készülékkel vettük fel. A mérések során Mg K α (E = 1253,6 eV) sugárzást alkalmaztunk. Az áttekintő spektrumoknál 0,4 eV lépésközt használtunk, egy pontban 0,1 másodpercig egyszer mértünk. A részletes spektrumoknál 0,05 eV lépésközt használtunk, egy pontban 1,5 másodpercig háromszor mértünk.

5.4.5 N₂-BET fajlagos felület mérés

A BET (Brunauer-Emmett-Teller) izotermaegyenlet – a legelterjedtebben használt gázadszorpciós modell – aból a feltételezésből indul ki, hogy a felületen többréteges az adszorbeált gáz borítottsága (ami 0,05 relatív nyomás fölött szinte mindig igaz), és a felületi réteg energetikailag homogén. Továbbá a modell azt feltételezi, hogy az első réteg adszorpciójakor adszorpciós hő szabadul fel. A BET egyenlet:

$$n_s = n_m \frac{p/p_0}{1 - p/p_0} \cdot \frac{C}{1 + (C - 1) \cdot p/p_0}$$

,ahol n_s a felületi borítottság, n_m az egymolekulás kapacitás, p/p_0 a relatív nyomás, C a kölcsönhatási paraméter. A BET egyenlet a IUPAC szerinti II., IV., VI típusú izotermákat adó rendszerek esetén helyes [52].

A mérést egy Quantachrome NOVA 2000E készülékkel N₂-vel 77 K-en végeztük. A fajlagos felületet többpontos illesztéssel határoztuk meg.

5.4.6 Transzmissziós elektronmikroszkópia és elektron diffrakció (TEM-ED)

A transzmissziós elektronmikroszkóp (TEM) működése sok szempontból analóg az áteső fényt alkalmazó (alsó megvilágítású) optikai mikroszkópéval. TEM esetén fény helyett elektronágyúkat alkalmaznak. Üveglencsék helyett elektromágneses lencsét használnak, melyek inhomogén forgásszimmetrikus mágneses teret hoznak létre. Ezek egyrészt a tárgypontról kilépő elektronokat fókuszálják, így valódi nagyított képet hoznak létre, másrészt az objektív képoldali gyújtósíkjában az azonos irányban elhajlított/diffraktált

elektronokat egy pontban egyesítik. Az elektronsugár és a rendezett kristályrács közötti kölcsönhatás folyamán a leképezésben résztvevő elektronok a Bragg-egyenletben megfogalmazott törvényszerűségnek megfelelően meghatározott irányokba diffraktálódnak. Az objektív hátsó fókusz síkjában kialakuló elhajlási diagram, az elektron diffrakciós (ED) ábra a vizsgált anyag nagyon kis részleteinek kristályszerkezeti elemzését is lehetővé teszi. A diffraktogram egykristályoknál pontreflexiókból áll, míg polikristályok esetében gyűrűkből. A képeket általában CCD kamerákkal rögzítik. A fénytől eltérően az elektronok csak vákuumban tudnak szóródás és elnyelődés nélkül haladni, ezért az elektronmikroszkópokat vákuumban működtetik. A TEM-ben leggyakrabban alkalmazott elektron energia a 100-400 keV tartományba esik. Tipikus vizsgálható mintavastagság $\leq 200 \text{ nm}$, nagyfelbontású vizsgálatoknál $\leq 10 \text{ nm}$. Az elektronnyaláb egy pontra fókuszálható, így lokális összetételmérés is végezhető. A minta vastagságának növekedtével (a mintán belüli elektronszórások miatt) az analízis térbeli felbontása rohamosan romlik (növekszik). Képi üzemmódban a legjobb minőségű TEM lényegében atomi felbontású, azaz az úgynevezett pontfeloldás 0,14-0,4 nm. Az ilyen TEM neve HR-TEM (high resolution electron microscope). HR-TEM esetén legalább két diffraktált sugár segítségével képezzük le a mintát. Ebben az esetben a mintából kilépő elektronhullám az elhajló és szórás nélkül áthaladó elektronok interferenciája lévén jön létre [53].

A TEM mérés során a mintaelőkészítésnél az összetört mintákból alkoholos szuszpenziót készítettünk, amit Lacey carbon rézrostélyokra helyeztünk és szárítottunk. A transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálatokhoz egy FEI Morgagni 268D készüléket használtunk (elektronforrás: 100 kV; W katód. Az adatokat ITEM (Olympus Soft Imaging Solutions) szoftverrel elemeztük.

5.4.7 Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM)

A pásztázó elektronmikroszkóp olyan berendezés, amelyben jól fókuszált elektronnyalábbal végigpásztázzuk a vákuumban lévő minta felületét, és a mintából kilépő szekunder elektronokkal (vagy a mintából származó egyéb jelekkel, mint pl. visszaszórt elektronokkal, fluoreszcens röntgensugárzással stb.) leképezzük a minta felszínét oly módon, hogy a mintáról kapott jellel moduláljuk egy, a mikroszkóp elektronnyalábjával szinkron

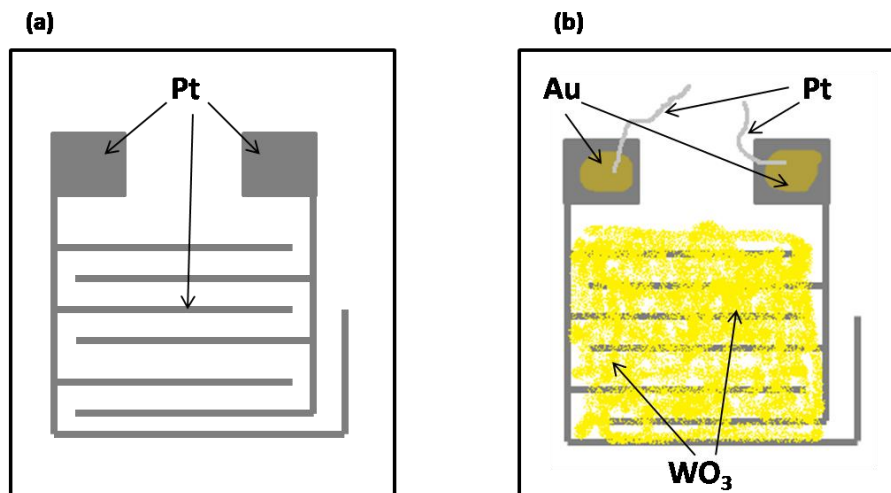
működő, képernyő fényintenzitását. A SEM-nek nagy a mélységélessége; olyan plasztikus képek nyerhetők pásztázó elektronmikroszkóppal, amelyekhez hasonlóan sem fénymikroszkóppal, sem transzmissziós elektronmikroszkóppal nem lehet előállítani. A pásztázó elektronmikroszkóp lencségei nem leképezésre szolgálnak, hanem csak a jól fókuszált elektronnyaláb előállítására. Különböző detektorokkal a mintáról kapott jelek térbeli egymásutánosságát alakítjuk át időbeli egymásutánissággá, és jelenítjük meg egy képernyőn. Ezért mondjuk, hogy a pásztázó elektronmikroszkópiában hiányzik a klasszikus értelemben vett leképező rendszer [53].

A SEM képek felvételére egy LEO-1550 FEG SEM téremissziós katóddal rendelkező készüléket használtunk.

5.4.8 Gázszenzor mérések

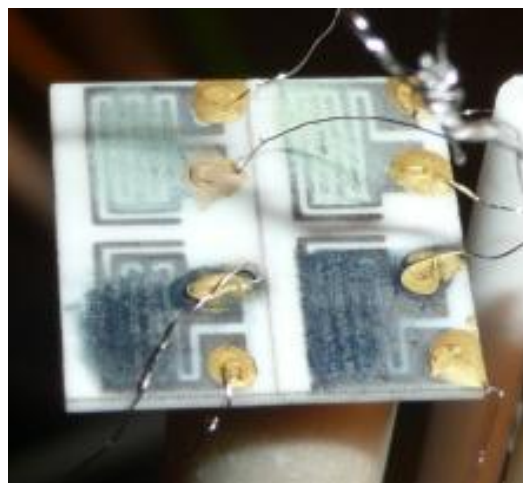
A gázszenzor méréseket egy erre a célra összeállított készüléken a krakkói (Lengyelország) AGH University of Science and Technology egyetemen, az Anyagtudomány és Kerámia Kar, Gázszenzor és Félvezető Laboratóriumában.

A gázszenzorok készítéséhez interdigitális platina elektródokkal ellátott szenzorlapokat használtunk. A szenzorlapok anyaga, amire a platina elektródokat nyomtatták, dielektrikum, Al_2O_3 , volt. A nyomtatott platina elektródokhoz szintén platinából készült drótot forrasztottunk, még hozzá arany segítségével úgy, hogy arany szuszpenziót csöppentettünk a nyomtatott interdigitális elektródok megfelelő helyére (lásd 9. ábra), és odaillesztettük a platina drótok végét, majd a szárítószekrényben hagytuk megszáradni őket. Ezt követően kemencében az arany olvadáspontja fölé ($T_{\text{olvadáspont, arany}} = 1064,18^\circ\text{C}$) hevítettük a szenzorlapokat, így az arany szemcsék egybeolvadtak egy csöppé, magába foglalva a platina drótot, és összekötve azt az elektróddal, majd hagytuk kihűlni és megszilárdulni az aranyat. Az érzékelő anyag (WO_3) felvitele csöppentéssel (drop coating) történt, ami azt jelenti, hogy megfelelő oldószer segítségével szuszpenziót készítettünk, melyből rácseppentettünk egy cseppet a szenzor felületére, majd rászárítottuk. Először etilalkohollal próbálkoztunk, de annak túl kicsi a viszkozitása és lefolyt a felületről. A terpentint megfelelő viszkozitásúnak találtuk, és ennek segítségével csöppentettük fel a volfrám-trioxidokat. A szárítás szárítószekrényben történt 120°C -on 30 perc alatt.



9. ábra A gázszenzorok sematikus ábrája

a) Az interdigitális elektród (a) az érzékelőanyag nélkül; (b) a WO₃ érzékelőanyaggal és az arannyal ráforrasztott Pt elektródokkal

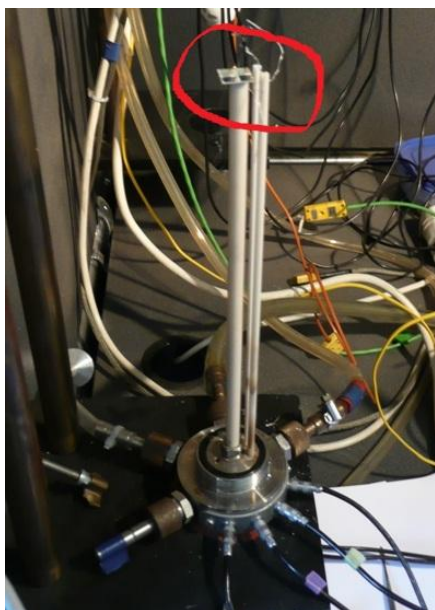


10. ábra A 4 gázszenzor fényképe

(jól megfigyelhető a két oxidált/sárga, és a két redukált/sötétkék minta a szenzorokon)

A 4 db gázszenzorlap fényképe a 10. ábra látható. A négy gázszenzort egy kerámiacső végére illesztettük (10. ábra), ami tartóként funkcionált, majd a platina drótokat bekötöttük egy áramkörbe, amihez egy számítógéppel vezérelhető ellenállásmérő készülék volt csatlakoztatva. Erre a gázszenzor-cső együttesre húztuk rá az on-line vezérelhető, szabályozható hőmérsékletű és légterű, hengeres kemencét (11. ábra). A hőmérő, mely a

kemence hőmérsékletét mérte, a szenzorok magasságában volt található egy másik kerámiacső végén, így biztosítva azt, hogy a mért hőmérséklet a szenzorok hőmérsékletével megegyezzen.



11. ábra A gázszenzorok (bekarikázva) a kerámiacső tetején, bekötve az áramkörbe



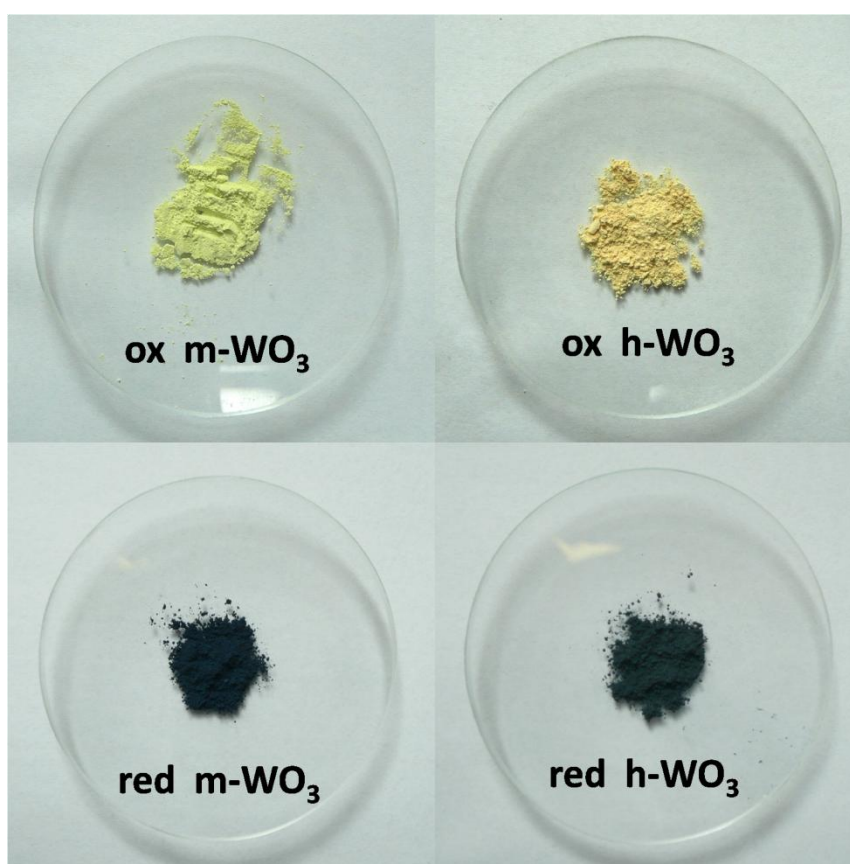
12. ábra A gázszenzorokra ráhúzott on-line vezérelhető, szabályozható hőmérsékletű és légterű kemence

A minták gázérzékelési tulajdonságait három különböző hőmérsékleten ($120\text{ }^{\circ}\text{C}$, $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, $300\text{ }^{\circ}\text{C}$), NH_3 (gázérzékelés szempontjából redukáló) tesztgáz alkalmazásával, hét különböző koncentráción (250ppm, 500 ppm, 1000 ppm, 2000 ppm, 3000 ppm, 4000 ppm, 5000 ppm) vizsgáltuk. Mértük a szenzorok ellenállását az idő függvényében, tanulmányoztuk válasz- és visszatérési idejüket, valamint érzékenységüket a hőmérséklet és gázkoncentráció függvényében.

A gázmérő rendszert egy számítógépről vezéreltük a TestPoint v. 3.0 software (CEC - Capital Equipment Corporation) nevű programmal. Az adott koncentrációjú ammónia levegő keveréket in-situ állítottuk elő ammónia tartalmú levegő és mesterséges levegő keverésével. Ezt egy on-line vezérelhető MKS Instruments 1179A áramlásszabályzó végezte. Az ellenáras mérésre egy Hewlett-Packard HP 34401A multimétert használtunk. Az NH_3 tartalmú levegőt egyéni rendelésre készítették (Air Products Sa, Belgium) a következő paraméterekkel: $0.499\text{ \% NH}_3$ ($\pm 0,5\text{ \% rel.}$) $20,9\text{ \% O}_2$ és a maradék N_2 volt. A mesterséges levegő Air Liquide gyártmányú volt.

6 Eredmények és értékelésük

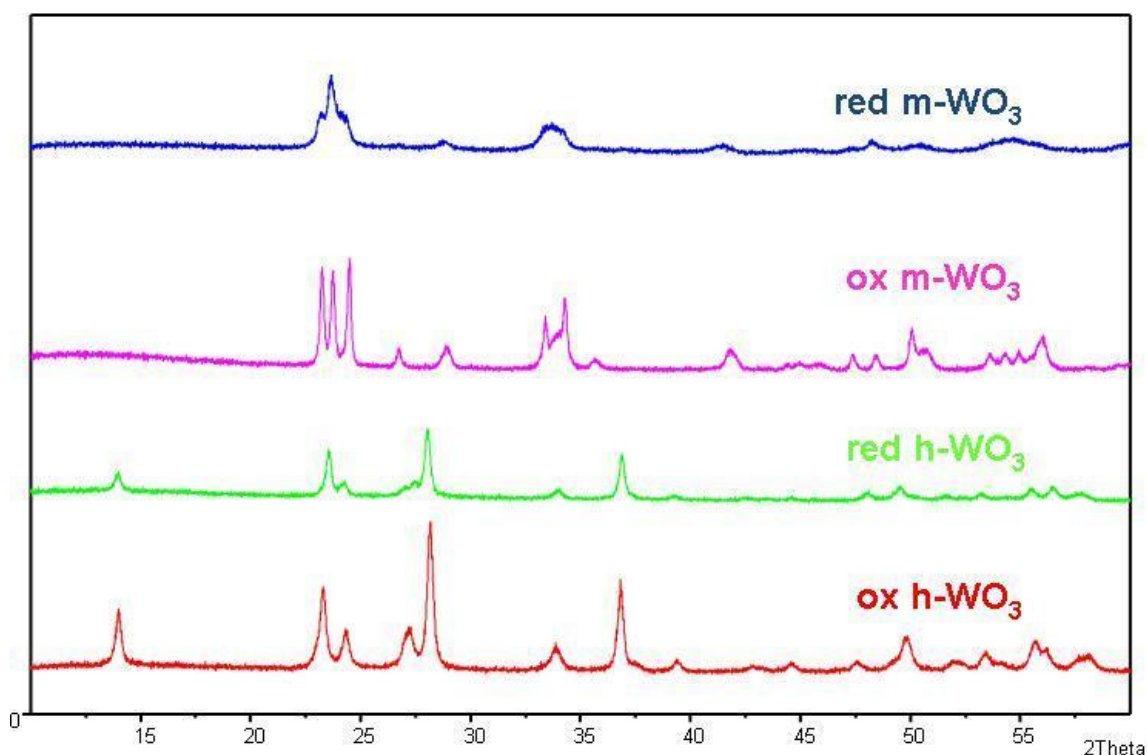
Az alábbi képen látható a négy WO_3 mintánk fényképe (13. ábra). Az oxidált WO_3 minták sárga színűek, a redukált minták pedig sötétkék színűek. A valóságban m- WO_3 ox élénk, csillogóbb sárga, szemben a matt, barnás sárga ox h- WO_3 -mal. A redukált minták sötétkék színe nagyon hasonlít a prekursor hexagonális ammónium-volfrám-oxidbronzéra, $(\text{NH}_4)_x\text{WO}_{3-y}$; a h- WO_3 red kicsit világosabb tónusú a m- WO_3 red -nél.



13. ábra A szabályozott összetételű és szerkezetű WO_3 minták fényképe

6.1 A WO_3 minták szerkezete, összetétele, morfológiája és optikai tulajdonságai

6.1.1 Röntgen-pordiffrakció (XRD)



14. ábra A WO_3 minták por-röntgen diffraktogramjai

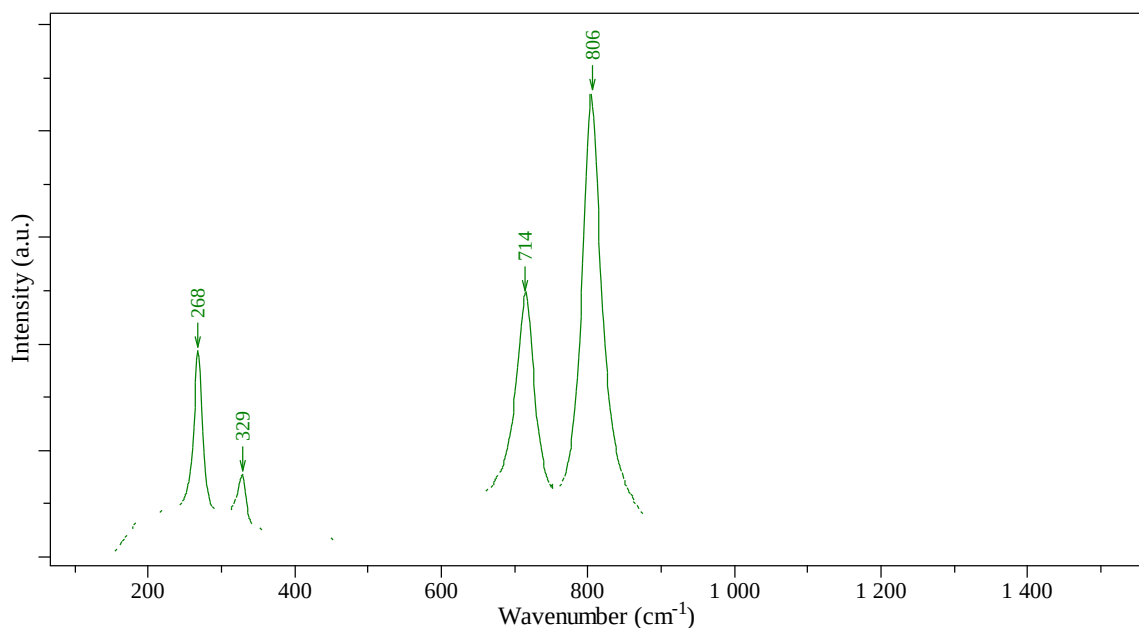
Az XRD mérések (14. ábra) azt mutatták, hogy a minták tiszták, egy fázisból álltak: az ox és red h- WO_3 minták valóban csak hexagonális WO_3 -at tartalmaztak, míg az ox és red m- WO_3 minták csak monoklin WO_3 -at. Az XRD azonosító kártyák számai: h- WO_3 - ICDD 85-2460, m- WO_3 - ICDD 43-1035 [54]. A monoklin mintáknál a 23° -nál található csúcshármas a WO_3 monoklin fázisára jellemző „ujjlenyomat” [55], míg a hexagonális WO_3 jellemzője a 14° -nál lévő csúcs. A sárga színű oxidált minták (ox m- WO_3 , ox h- WO_3) por-röntgen-diffraktogramjain a csúcsok élesebbek voltak, valamint az intenzitásuk is nagyobb volt, mint a részlegesen redukált minták esetén (red m- WO_3 , red h- WO_3). Ebből arra következtetünk, hogy a redukált WO_3 minták rácsa kevésbé rendezett. Meglepő, hogy a red m- WO_3 diffraktogramján gyakorlatilag alig látunk éles csúcsot, ill. egyáltalán csúcsot, ugyanis

ez is kristályos anyag, és a HR-TEM felvételeken (6.1.7 fejezet) jól látszanak a rácssíkok. A magyarázat az lehet, hogy a jelentősebb oxigénhiány miatt ennek a mintának a legjobban torzult a rácsa. Nagyon rövid távon (néhány tíz nm) még előfordul rendezettség (ezt mutatja a HR-TEM) a red m-WO₃ mintában, de ahhoz hogy jobb XRD felvételeket kapjunk, az kellene, hogy nagyobb régiókban is legyen kellő rendezettség, de ez valószínűleg már nem áll fenn.

6.1.2 Raman spektroszkópia

A Raman spektrumok információt adnak a minták atomjai között lévő kötésekről, de a Raman spektrum egyben a minta kristályos fázisáról is nyújt információt, így kiegészíti az XRD mérés eredményét. A Raman spektrumokra is igaz (az XRD-hez hasonlóan), hogy annál élesebbek a csúcsok, minél kristályosabb, rendezettebb a minta szerkezete.

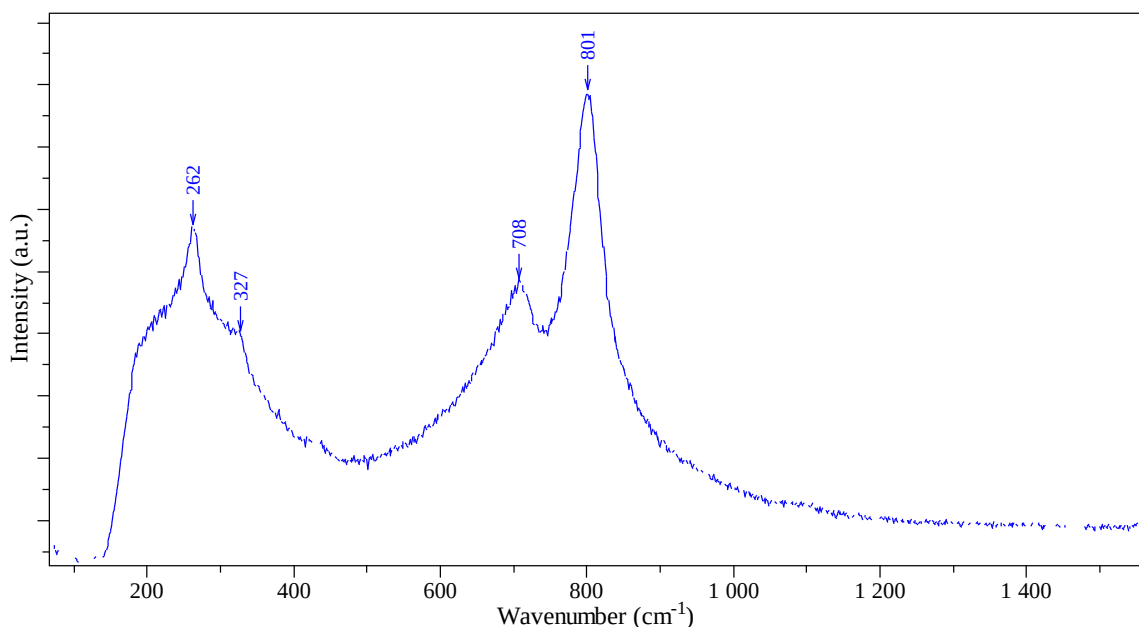
A WO₃ mintáknál a minden spektrumban megfigyelhető 270 és 330 körüli csúcsok a O-W-O hídkötésű oxigének hajlító alaprezgéséhez tartoznak [56]. A legintenzívebb csúcsok (600-810 cm⁻¹ között) ezen kötés nyújtási alaprezgéséhez tartoznak [56]. 200 cm⁻¹ alatt a kristályrács rezgések jelennek meg [51].



15. ábra Az ox m-WO₃ minta Raman spektruma

Az ox m-WO₃ minta Raman spektruma a 15. ábra látható. Az irodalomban találhatunk példát, nagyon éles csúcsokat tartalmazó monoklin volfrám-oxid Raman spektrumra, ahol az igen magas kristályossági fokú m-WO₃ mintát volfrám fém 900°C-on, O₂ befúvatás melletti, 8 órán át tartó oxidációjával készítették [44]. A tanulmányban az m-WO₃ legintenzívebb Raman csúcsai 717 cm⁻¹-nél és 808 cm⁻¹-nél jelentkeztek, és további kisebb csúcsokat találtak a 100-350 cm⁻¹ közötti intervallumban (134 cm⁻¹, 184 cm⁻¹, 274 cm⁻¹, 328 cm⁻¹).

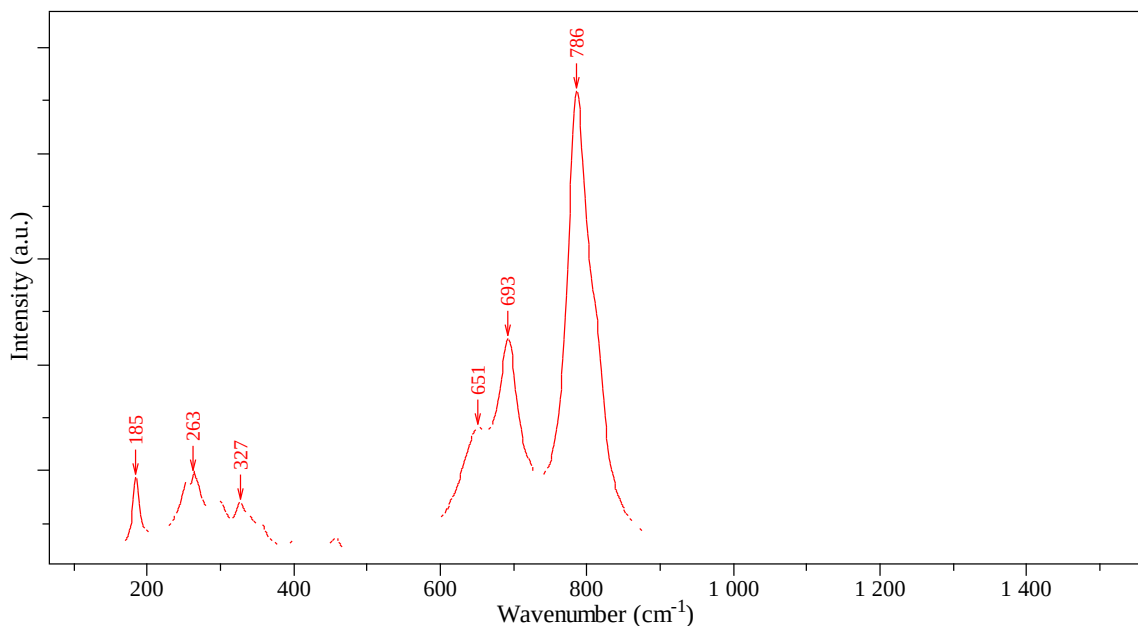
A mi ox m-WO₃ mintánk Raman spektrumában a 100-350 cm⁻¹ közötti tartományban 2 jól elkülöníthető, éles csúcs van 329 cm⁻¹ és 268 cm⁻¹-nél, amiknek a pozíciója jól egyezik az irodalmival [44]. A 700-800 cm⁻¹ környékén található monoklin volfrám-oxidra jellemző csúcsok is szinte majdnem teljesen egyeznek az irodalmival, az eltérés csak 3 cm⁻¹ ill. 2 cm⁻¹ (714 cm⁻¹, 806 cm⁻¹). A mi ox m-WO₃ mintánk Raman spektrumában a csúcsok viszonylag élesek, a legkeskenyebbek a négy WO₃ minta közül. Ez amiatt van, mert a minta rendezett, kristályos, továbbá teljesen oxidált volt. Összefoglalva megállapíthatjuk, hogy a ox m-WO₃ mintánk egyfázisú monoklin WO₃-ból áll, mely jól struktúrált formában van jelen.



16. ábra A red m-WO₃ minta Raman spektruma

A red m-WO₃ spektrumában (16. ábra) a 150-350 cm⁻¹ közötti tartományban ugyanaz a 2 csúcs asszignálható (327 cm⁻¹, 262 cm⁻¹), mint az ox m-WO₃ minta esetén, és

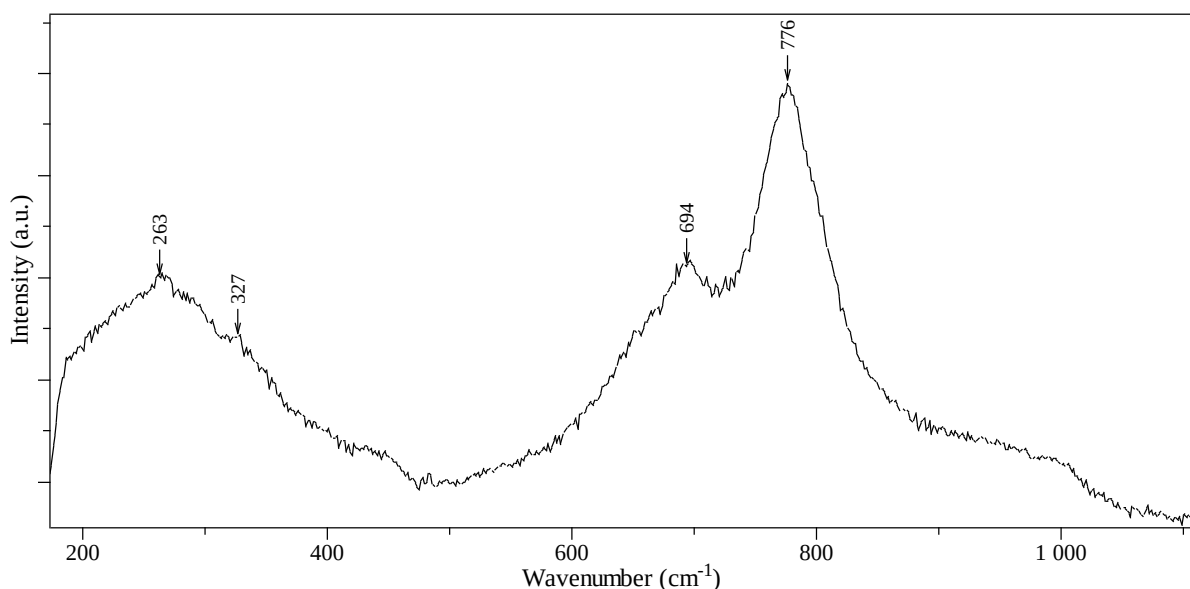
helyük alig tér el az irodalmitól. A 700-800 cm^{-1} környéki csúcsok (801 cm^{-1} , 708 cm^{-1}) szintén alig különböznek a fentitől, és egységesen a kisebb hullámszám értékek felé vannak eltolódva. Az ox m-WO₃ mintához képest a legjelentősebb változás az, hogy a red m-WO₃ mintánál a Raman csúcsok sokkal szélesebbek, diffúzabbak. Ennek az az oka, hogy a részleges oxigénhiány miatt a szerkezet torzult, sokkal kevésbé rendezett.



17. ábra Az ox h-WO₃ minta Raman spektruma

Az ox h-WO₃ Raman spektrumában (17. ábra) a legnagyobb különbség az ox m-WO₃ mintához képest az, hogy a legnagyobb intenzitású csúcsok (786 cm^{-1} , 693 cm^{-1}) jól láthatóan kisebb hullámszám értékek felé vannak tolódva, és megjelenik egy válszerű, harmadik csúcs 651 cm^{-1} -nél. Ez a csúcshármas (a két legnagyobb csúcs balra tolódása, és a megjelenő váll) nagyon jellemző a h-WO₃-ra, és ezzel jól meg lehet különböztetni, hogy egy WO₃ minta monoklin vagy hexagonális módosulatú-e. Az ox h-WO₃ minta Raman spektrumában (hasonlóan ox h-WO₃-hoz) a csúcsok élesek voltak, bár kevésbé, mint az ox m-WO₃ mintánál. Ennek az az oka, hogy a ox h-WO₃ mintában mindig vannak stabilizáló pozitív ionok (és semleges molekulák) a hexagonális csatornáknál, és emiatt a minta enyhén redukált (hogy fennmaradjon az elektroneutralitás), míg az ox m-WO₃ minta teljesen oxidált volt. Mindenesetre az ox h-WO₃ minta is rendezett, kristályos anyag volt, és tiszta, egyfázisú hexagonális WO₃-ból állt.

A red h-WO_3 Raman spektrumában (17. ábra) is széles diffúz csúcsok jelentkeztek, hasonlóan az ugyancsak redukált red m-WO_3 minta spektrumához. Ennél a mintánál is a részleges oxigénhiány miatt a szerkezet torzult, sokkal kevésbé rendezett volt, mint az oxidált párja (ox h-WO_3) esetén.



18. ábra A red h-WO_3 minta Raman spektruma

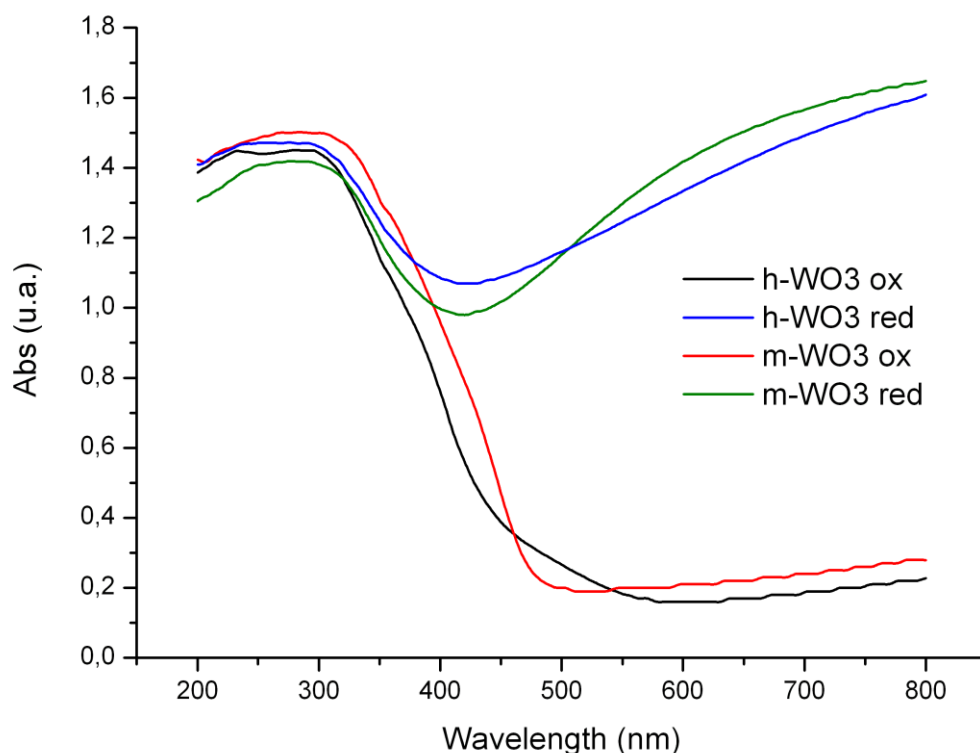
Összeségében megállapíthatjuk, hogy a Raman spektrumok alátámasztották az XRD mérés eredményeit. A h-WO_3 minták valóban tiszta hexagonális volfrám-oxidból álltak, míg az m-WO_3 minták tiszta monoklin volfrám-oxidból. Továbbá a redukált minták (red m-WO_3 , red h-WO_3) szerkezete lényegesen kevésbé rendezett volt, mint az oxidáltaké (ox m-WO_3 , ox h-WO_3).

6.1.3 Diffúz reflektancia UV-VIS spektroszkópia

A diffúz reflektancia UV-VIS spektrumok (19. ábra) azt mutatták, hogy az oxidált minták ~ 500 nm-ig folyamatosan abszorbeálnak, és ott elnyelési élük van, vagyis „letörik” a spektrum; míg a redukált minták mindenhol elnyelik a fényt (bár 350-550 nm között kisebb intenzitással).

A diffúz reflektancia UV-VIS spektrumból megbecsülhető egy adott félvezető tiltott sávjának szélessége (E_{ts}). Ennek az a fizikai tartalma, hogy félvezetőkben az elektronok

gerjesztéséhez létezik egy minimum energia, ami alatt nem gerjesztődnek. Ez úgy jelentkezik a fenti spektrumban, mint az a maximális hullámhossz (λ_{max}) - vagyis minimális energia -, ahol még van abszorpciója a mintának [66]. Az ox m-WO₃-nál ez jól leolvasható ($\lambda_{\text{max}} \approx 490$ nm), míg ox h-WO₃ esetén nehezebb meghatározni. Jól láthatóan mindenhol az ox m-WO₃ görbéje alatt megy az ox h-WO₃ spektruma, kivéve 460 nm felett. Itt bár továbbra is exponenciálisan kellene csökkennie az ox h-WO₃ elnyelésének, de 400-560 nm között egy váll jelentkezik a spektrumban. Ez annak köszönhető, hogy ox h-WO₃-ban a pár százalék redukált volfrám atom miatt egy új energiaszint jelenik meg a tiltott sávban. Ha ezt nem vesszük figyelembe, akkor látható, hogy ox m-WO₃-nál szélesebb az ox h-WO₃ tiltott sávja. Ha azzal kalkulálunk, hogy a spektrum távolsága nagyjából állandó az ox m-WO₃-hoz képest, akkor ~460 nm-nek becsülhető a elnyelés határa ox h-WO₃ esetén.



19. ábra A WO₃ minták diffúz reflektancia UV-VIS spektrumai

A tiltott sáv szélességét, vagyis a vezetési sáv legkisebb energiájú állapota, és a vegyértéksáv legnagyobb energiájú állapota közötti különbséget, eV-ban adjuk meg, és nem joule-ban.

$$1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$E_{ts}(\text{eV}) = h \frac{c}{\lambda_{max} \cdot 10^{-9} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}}$$

ahol, c a fény vákuumbeli sebessége, h a Planck állandó, és λ_{max} a fényelnyelés hullámhossz maximuma, a 10^{-9} -tag azért kell mert a hullámhosszt nm-ben írjuk be a képletbe [66].

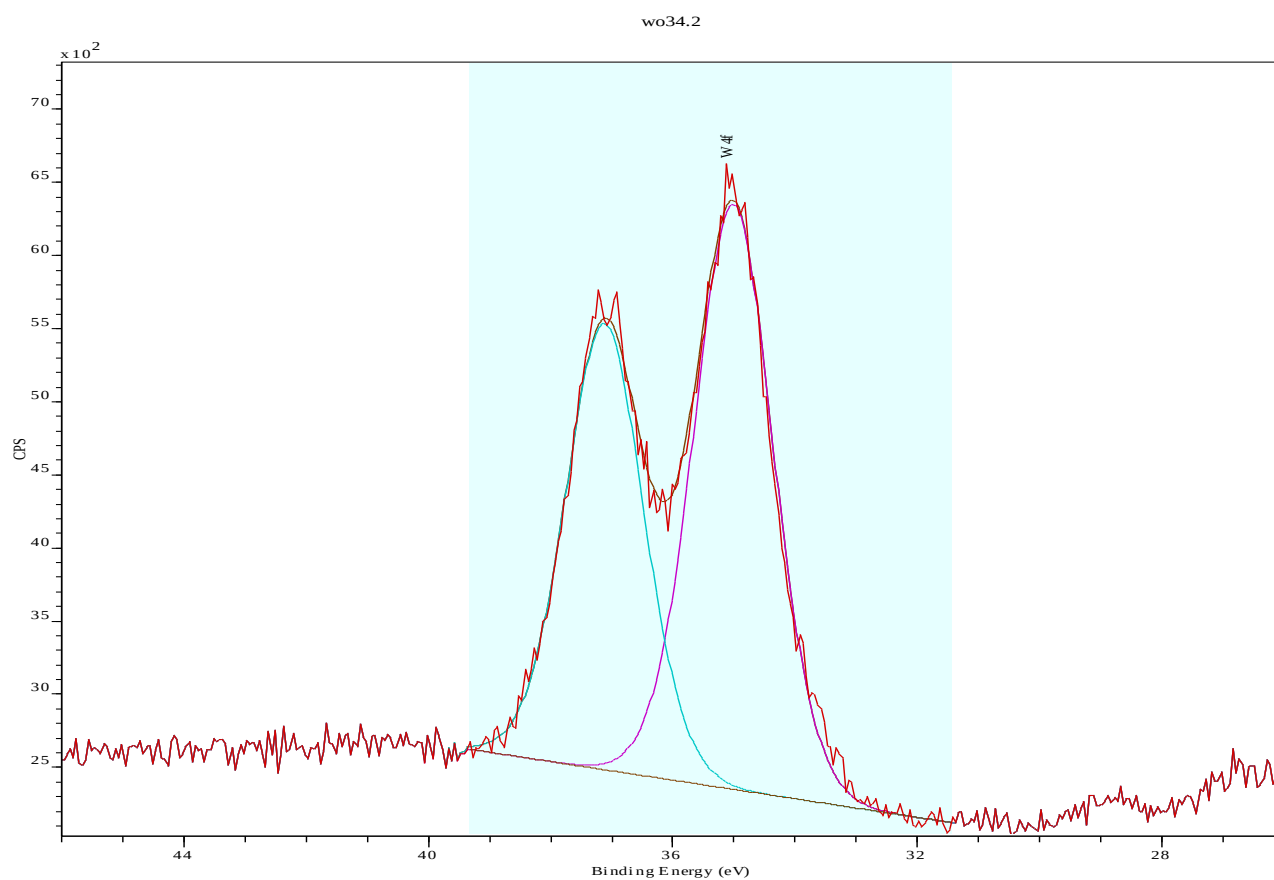
A fentiek alapján kiszámítható az oxidált WO_3 minták tiltott sávjának a szélessége (a redukált minták esetén nem lehet kiszámítani, hiszen a teljes UV-VIS tartományban elnyelnek). A számítás eredménye:

$$E_{ts} (\text{ox m-WO}_3) = 2,55 \text{ eV},$$

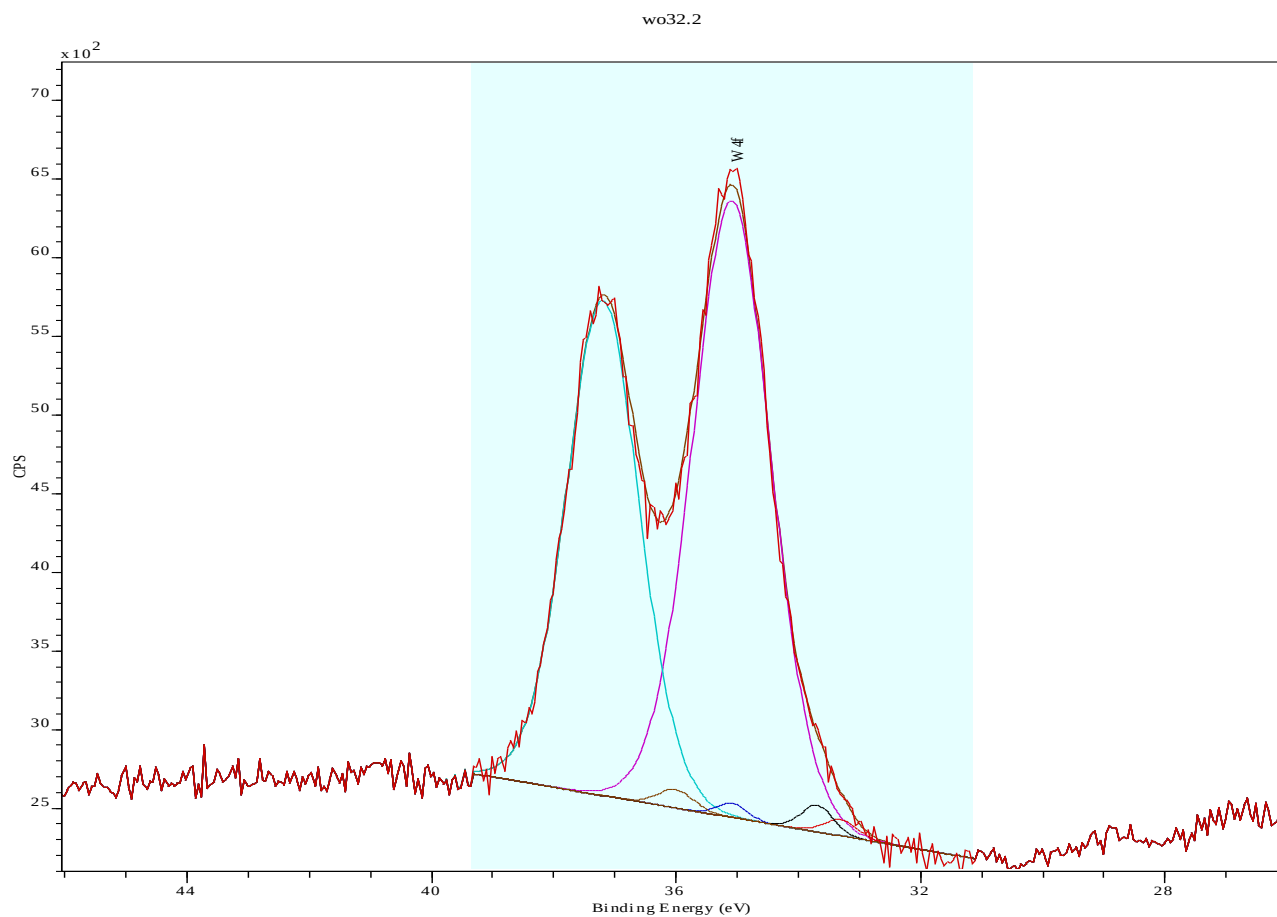
$$E_{ts} (\text{ox h-WO}_3) = 2,72 \text{ eV},$$

Látható, hogy nem nagy a különbség a két minta tiltott sávjának a szélessége között. Ez az is alátámasztja, hogy mindkét oxidált WO_3 minta sárga színű volt, csak eltérő árnyalatú.

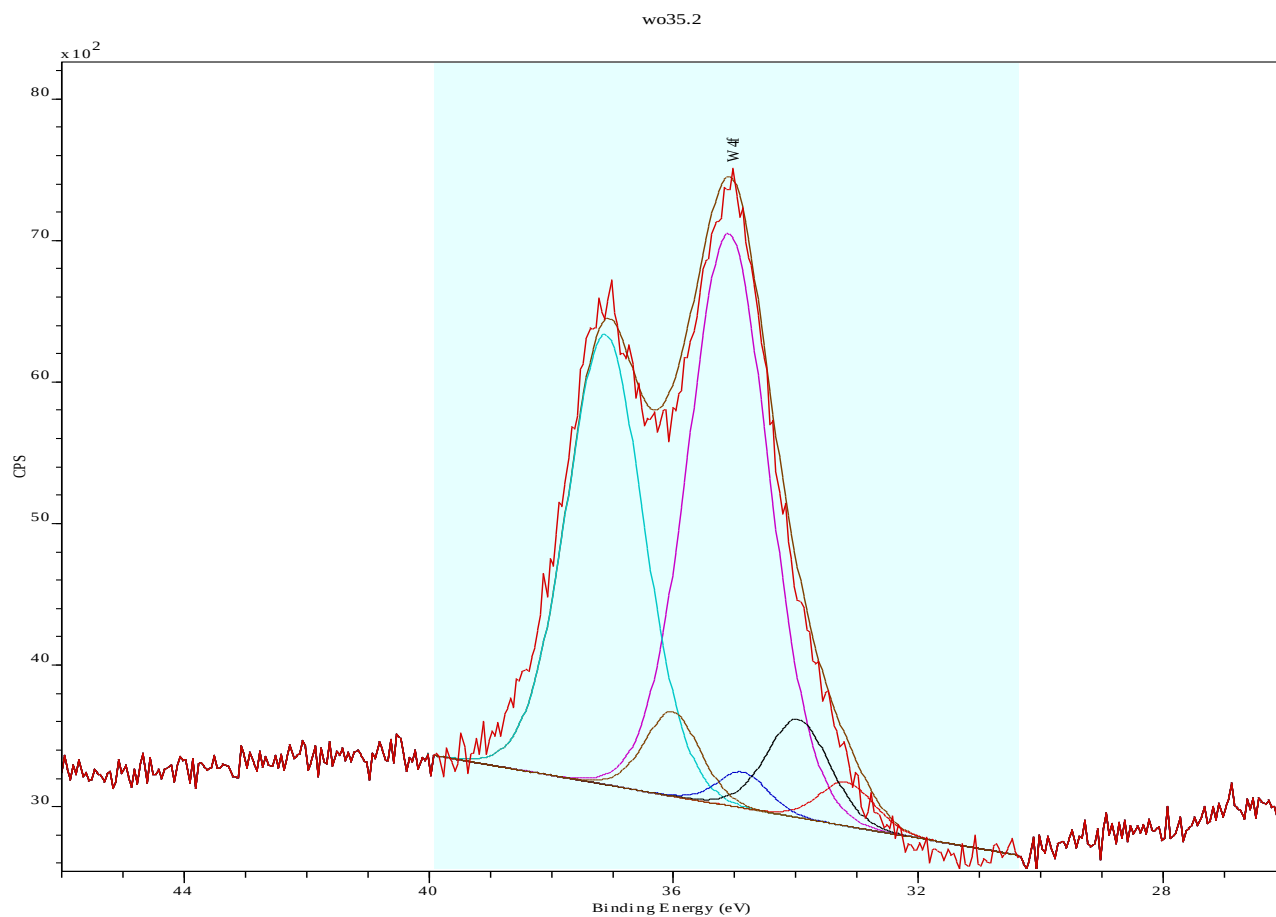
6.1.4 Röntgen-fotoelektron spektroszkópia (XPS)



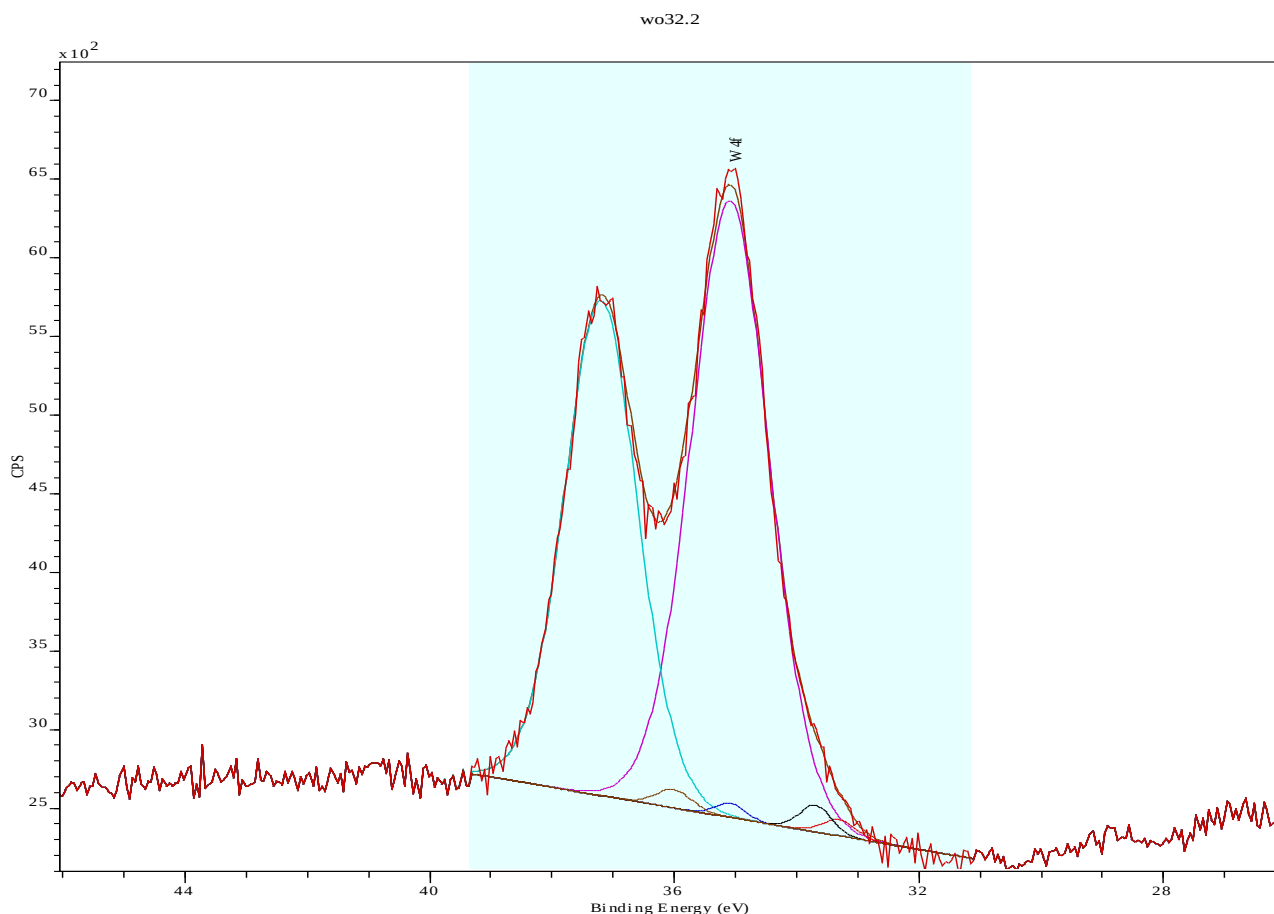
20. ábra Az ox m-WO₃ XPS spektruma a W4f régióról



21. ábra Az ox h-WO₃ XPS spektruma a W4f régióról



22. ábra Az red m-WO₃ XPS spektruma a W4f régióról



23. ábra Az red h-WO₃ XPS spektruma a W4f régióról

Az XPS mérések eredményeiből a WO₃ minták W4f régióit mutatjuk be a fenti ábrákon 20. ábra-23. ábra. A volfrám atomoknál a W4f csúcsok dublettként jelentkeznek (W4f_{5/2} a kisebb energiájú, és a W4f_{7/2} a nagyobb energiájú). A csúcsok dekonvolúcióját Sherley féle alapvonal illesztéssel végeztük úgy, hogy a W⁶⁺, W⁵⁺ és W⁴⁺ atomokhoz tartozó W4f csúcspárok helyeit egy szűkebb intervallumban fixáltuk. Erre azért volt szükség, mert a kényszefeltételek nélküli dekonvolúció több matematikailag helyes, de elméletileg helytelen eredményre vezethetett volna. Volfrám atomok XPS mérése esetén a második (W⁵⁺), ill. harmadik (W⁴⁺) csúcspár illesztése gyakran csak akkor tehető meg nagy biztonsággal, ha előre tudjuk, hogy keresni kell őket. A mi esetünkben egyrészt az irodalmi előzmények alapján [51], másrészt az XRD, Raman és DR UV-VIS mérések eredményeiből tudjuk, ill. sejthetjük, hogy mely mintákban található redukált volfrám atomok.

	ox h-WO ₃	red h-WO ₃	ox hm-WO ₃	red m-WO ₃
	<i>atom %</i>	<i>atom %</i>	<i>atom %</i>	<i>atom %</i>
W ⁶⁺	97,3	93,1	100	84,5
W ⁵⁺	1,7	4,6	0	11,1
W ⁴⁺	1,1	2,3	0	4,3

2. táblázat A különböző WO₃ minták felületén mért volfrám atomok oxidációs állapot szerinti megoszlása (ami feléltezés szerint megegyezik a tömbi összetétellel)

A görbeillesztések után a W⁶⁺, W⁵⁺ és W⁴⁺ atomok (2. táblázat) arányát a csúcsok alatti területek aránya mutatja. Az ox m-WO₃ minta teljesen oxidált volt, csak W⁶⁺ atomokat tartalmazott. Az ox h-WO₃ minta is szinte teljesen oxidált volt, de valamivel szélesebbek voltak a csúcsai, amit az okozott, hogy a W⁶⁺ atomok csúcsára a nagyon kis koncentrációban jelenlévő W⁵⁺ és W⁴⁺ atomok csúcsai szuperponálódtak. A redukált minták (red h-WO₃ és red m-WO₃) lényegesen nagyobb mennyiségű redukált volfrám-atomot tartalmaztak.

6.1.5 N₂-BET fajlagos felület mérés

A WO₃ általában kis fajlagos felülettel rendelkező anyag, míg a nanoméretű szemcsékből felépülő rendszerek esetén is. A mi mintáink fajlagos felülete (3. táblázat) szépen illeszkedik az irodalmi átlagba, ami nagyjából 0,1-50 m²/g között van [58,59].

Minta neve	S _{BET} [m ² /g]	d [nm]
1. ox m-WO ₃	6,5	129
2. ox h-WO ₃	11	76
3. red h-WO ₃	13	64
4. red m-WO ₃	12	70

3. táblázat. A WO₃ minták fajlagos felülete és szemcseátmérője N₂-BET módszerrel mérve

Gömb részecskéket feltételezve megbecsülhető a szemcsék átmérője a fajlagos felületből. A SEM ábrák alapján (6.1.6 fejezet) jó közelítéssel számolhatunk gömb részecskékkal. Ezek alapján kiszámolható az átlagos részecskeátmérő:

$$V(\text{gömb}) = \frac{d^3 \pi}{6} \qquad A(\text{gömb}) = d^2 \pi$$

$$m = \rho \cdot V$$

$$S_{BET} = \frac{n \cdot A}{n \cdot m} = \frac{d^2 \pi}{\rho \cdot \frac{d^3 \pi}{6}} = \frac{6}{d \cdot \rho}$$

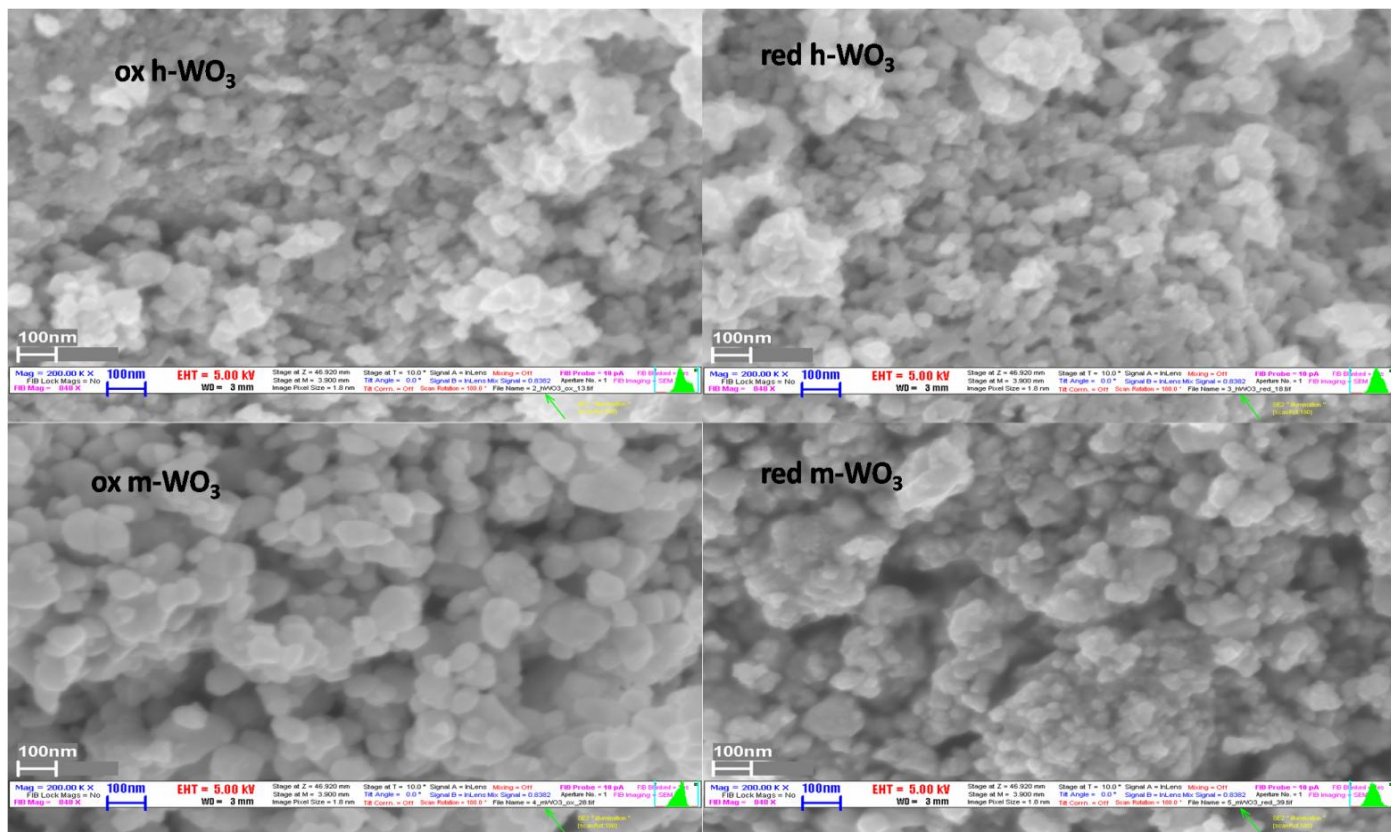
$$d = \frac{6}{S_{BET} \cdot \rho}$$

ahol V a térfogat, m a tömeg, ρ a sűrűség, n a részecskék darabszámát jelöli, d a részecskék átmérőjét, A az egy darab részecske felületét, S_{BET} a fajlagos felületet.

A mintáink sűrűségét az irodalmi jellemző értékkel becsültük: $\rho(WO_3) = 7,16 \text{ g/cm}^3$ [57].

Ezek alapján a WO_3 mintáink jellemző szemcseméretei a 3. táblázat. A WO_3 minták fajlagos felülete és szemcseátmérője N_2 -BET módszerrel mérve található.

6.1.6 Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM)

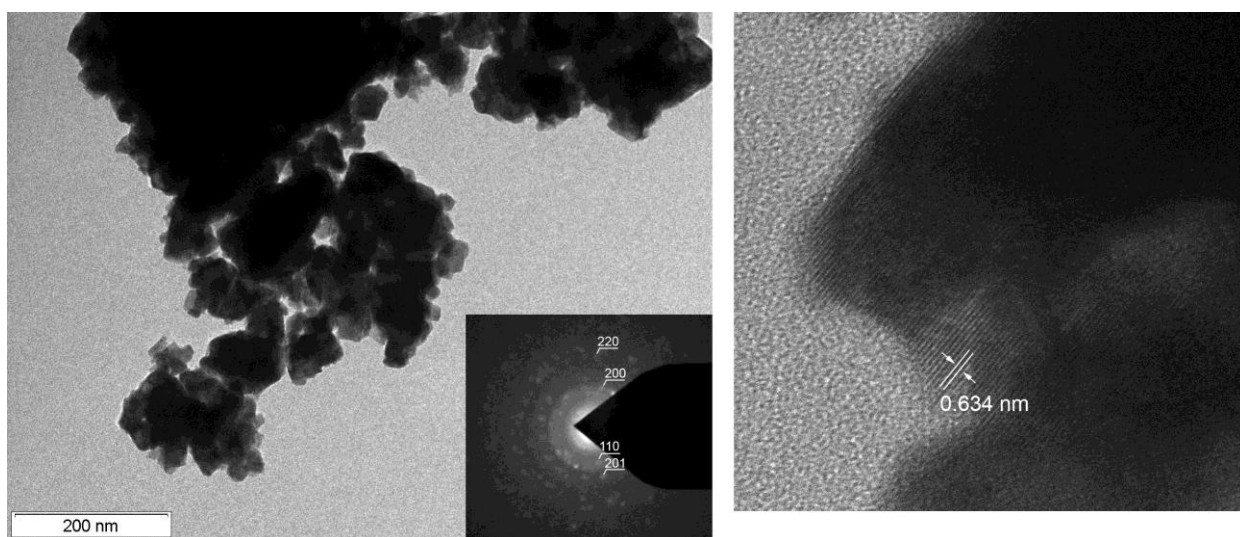


24. ábra A WO_3 minták nanoszemcséinek SEM felvételei

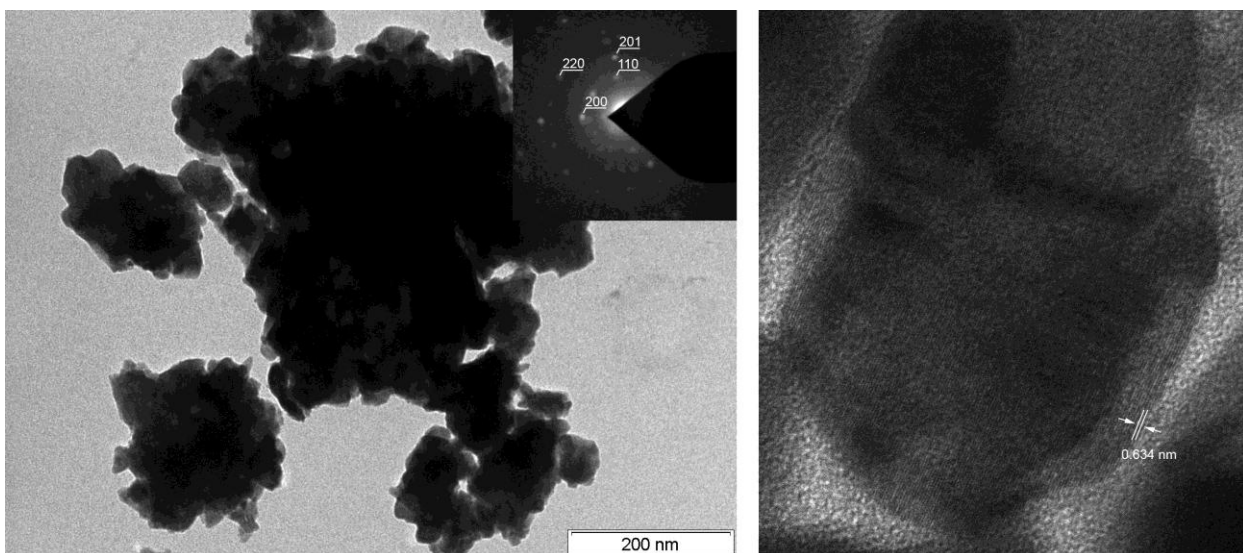
A pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) felvételen (24. ábra, 23. ábra) jól látszik, hogy nagyjából homogén méreteloszlású mind a négy WO_3 minta. A 24. ábra minden mintáról ugyanakkora nagyítással készült felvételek láthatók, hogy összehasonlíthatóak legyenek a SEM képek. Az ox m- WO_3 minta szemcséi nagyobbak (60-90 nm), mint a többi volfrám-oxid minta szemcséi (50-70 nm). Nagy valószínűséggel azért nagyobbak az ox m- WO_3 szemcsék, mert magasabb hőmérsékleten oxidatív környezetben (levegőben) a szemcsék mérete nőhetett kissé a hevítés során. A fajlagos felület alapján számolt szemcseméretetek nagyobbak, mint amit a SEM képeken látunk, aminek az lehet az oka, hogy a szemcsék erősen aggregálódtak, esetenként összenőttek, így a minták fajlagos felület csökkenhetett, az ebből számolt szemcseméret pedig nőhetett.

6.1.7 Transzmissziós elektronmikroszkópia és elektron diffrakció (TEM-ED)

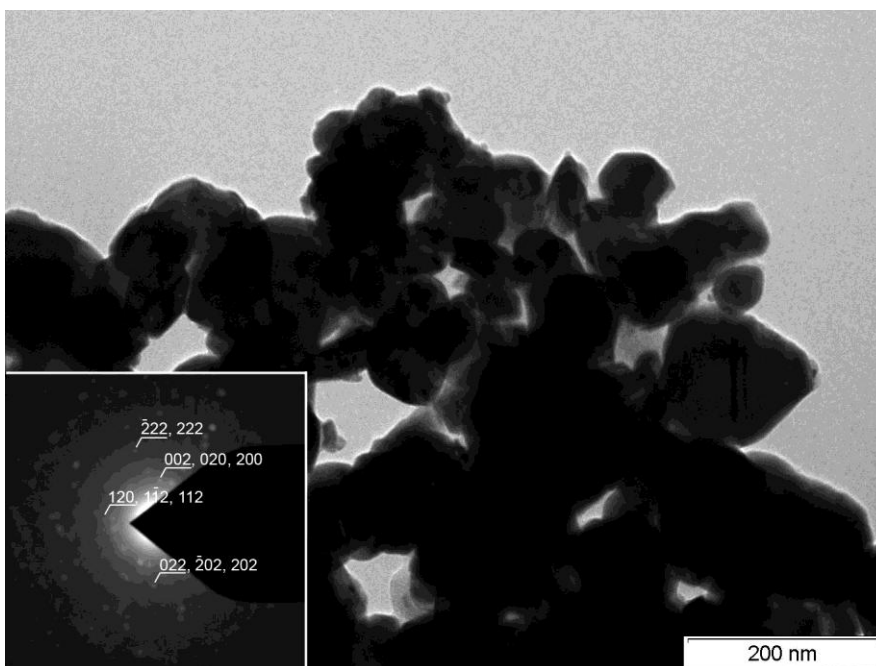
A TEM 24. ábra - 26. ábra egybevágtak a SEM felvételekkel, hasonló szemcseméreteket mutattak. A nagyfelbontású képeken (HR-TEM) láthatjuk az egyes minták kristályrács síkjait is. A HR-TEM felvételeken a bejelölt rácssíktávolságok megfelelnek az (100) reflexiónak a hexagonális WO_3 szerkezet esetén, míg a (020) reflexiónak a monoklin WO_3 esetén. (Az XRD felvételek kiértékelésénél – 6.1.1 Röntgen-pordiffrakció (XRD) - tárgyaltuk, hogy néhány tíz nm-es tartományban a red h- WO_3 minta rendezett volt a HR-TEM felvételek alapján, de rendezettsége nagyobb tartományban már csökkent a röntgen-pordiffraktogramja alapján). Egyedül az ox m- WO_3 minta esetén nem sikerült HR-TEM felvételt készíteni, aminek nem tudjuk a pontos okát, talán a nagyobb szemcsemérete okozhatta. Mindenesetre a XRD és Raman mérések alapján az ox m- WO_3 minta volt a legrendezettebb szerkezetű. Az elektron diffrakciós (ED) felvételeken pedig bejelöltük az egyes mintákat alkotó fázisok (hexagonális vagy monoklin WO_3) legerősebb reflexióit. Összefoglalva a HR-TEM és az ED felvételek is alátámasztották az XRD és Raman mérések eredményeit, hogy az ox h- WO_3 és red h- WO_3 minták tisztán hexagonális WO_3 -ból álltak, míg az ox m- WO_3 és red m- WO_3 mintákat tisztán monoklin WO_3 alkotta.



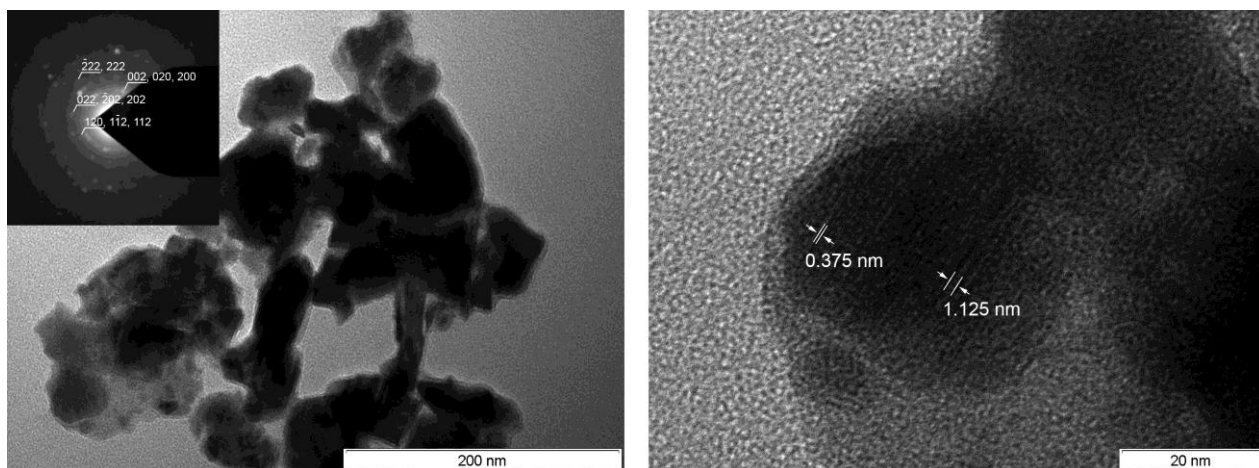
25. ábra Az ox h- WO_3 minta TEM, HRTEM és ED felvételei



26. ábra A red h-WO_3 minta TEM, HRTEM és ED felvételei



27. ábra Az ox m-WO_3 minta TEM és ED felvételei



28. ábra A red m-WO₃ minta TEM, HRTEM és ED felvételei

6.2 WO₃ gázszenzorok

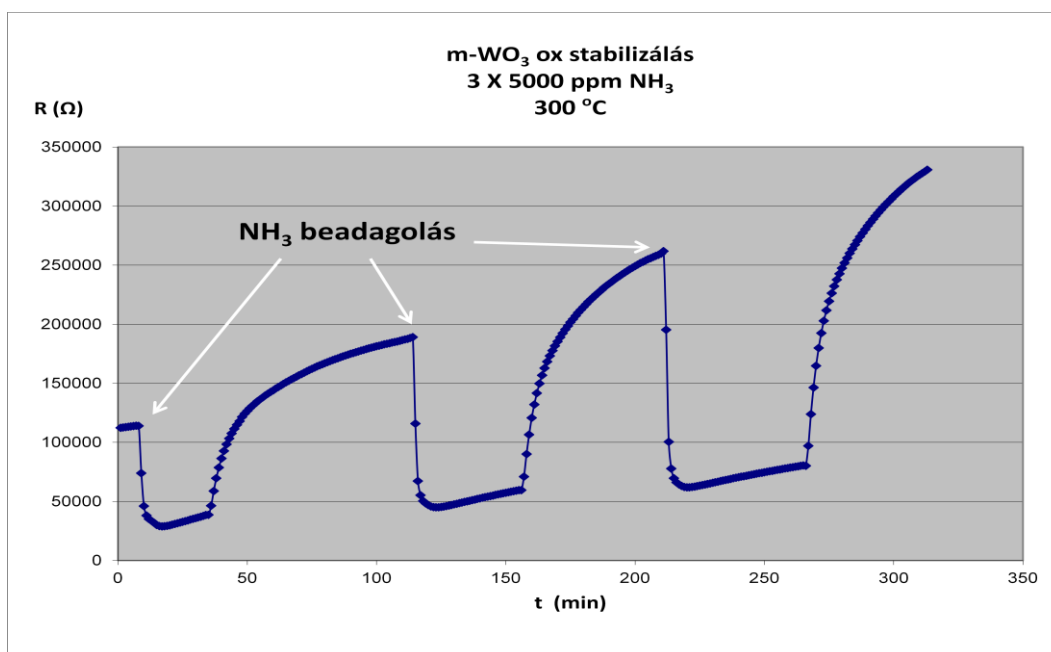
A mérések előtt a gázszenzorok stabilizálása érdekében 6h-an keresztül 300 °C-on tartottuk a mintákat, és közben 3X60 percig a maximális 5000 ppm-nyi NH₃ gázt adagoltuk be. A mérések ezután kezdődtek, úgy hogy a stabilizálás után nem hagytuk lehűlni a kemencét, hanem rögtön indultak a 300 °C-on történt mérések. Mindhárom hőmérsékleten a 4. táblázatban 4. táblázat A gázszenzor mérések közbeni gázbeadagolás szekvenciája az idő függvényében, látható gáz-levegő szekvenciát alkalmaztunk. Ettől a szekvenciától csak a következő esetekben tértünk el: 300 °C-on az m-WO₃ ox, m-WO₃ red és a h-WO₃ ox mintánál, ahol a szekvencia elején lévő 180 perces levegős fázis csak 60 perc volt. Ennek méréstechnikai okai voltak.

t (min)	180	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
NH₃ koncentráció (ppm)	0	250	0	500	0	1000	0	2000	0	3000	0	4000	0	5000
t (min)	0- 180	180- 240	240- 300	300- 360	360- 420	420- 480	480- 540	540- 600	600- 660	660- 720	720- 780	780- 840	840- 900	900- 960

4. táblázat A gázszenzor mérések közbeni gázbeadagolás szekvenciája az idő függvényében,

ahol levegőt és az ammóniával kevert levegőt felváltva adagoltuk.

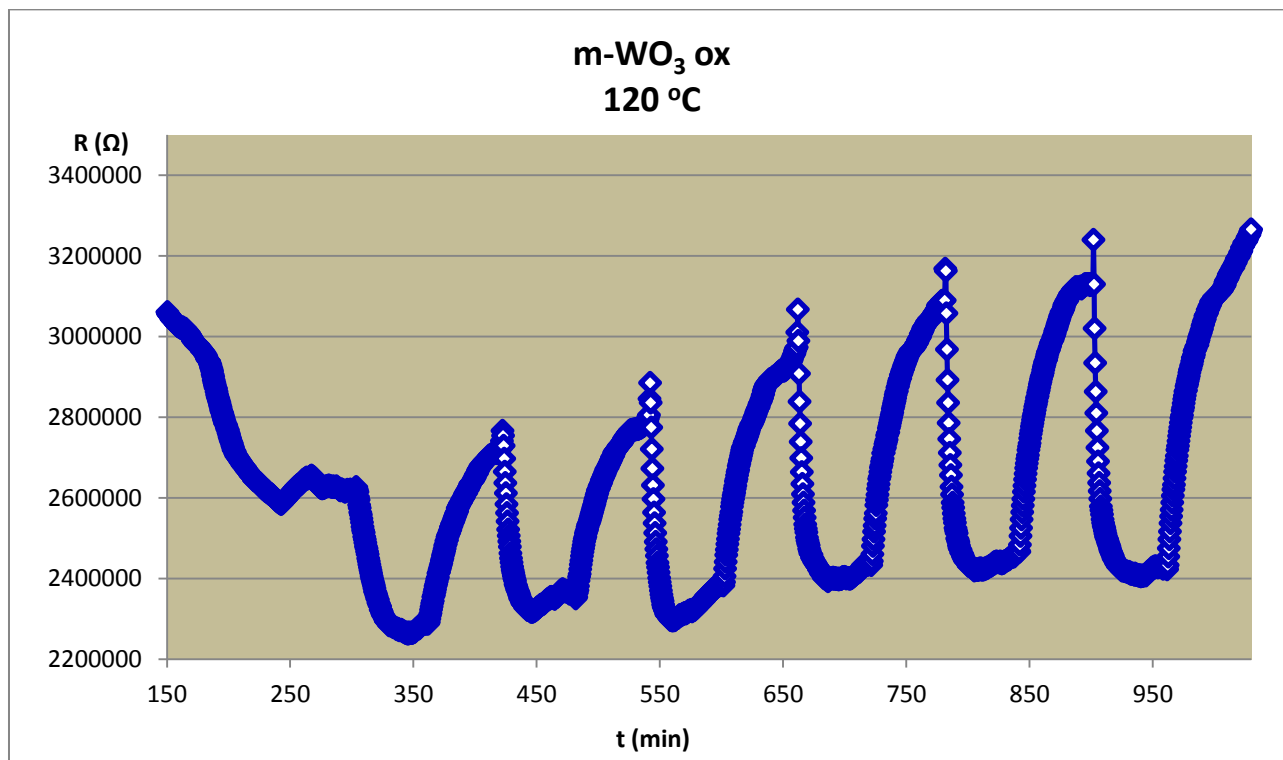
Ezt a gázszenzor mérési technikát hívják statikusnak, ugyanis ebben az esetben minden gáz beadagolás után, levegő bevezetés történik, ahol elméletileg az ellenállás visszatér a kiindulási szintre. Ezzel szemben dinamikus módban a mérés elején lépésről-lépésre növelik a mérendő gáz koncentrációját, míg minden esetben be nem áll az egyensúly, és közben nincs levegőztetés; a mérés második felében pedig ugyanolyan ütemben csökkentik a gáz koncentrációt, amilyen ütemben növelték. Ideális esetben ezen technikákkal mért adatok között nincs lényegi különbség. Nem ideális esetben pl. olyan esetben amikor a mérés ideje alatt nem áll be a teljes egyensúly, csúszik az alapvonal, vagy nem tudjuk hogy milyen viselkedést várhatunk a mintánktól érdemes a statikus módot választani.



29. ábra m-WO₃ ox minta ellenállása a 300 °C-on történő stabilizálás közben

Mint a fenti ábrán is látszik, hogy az alapvonal végig csúszott a stabilizálás ideje alatt. Ezért is döntöttünk a statikus mérési technika mellett.

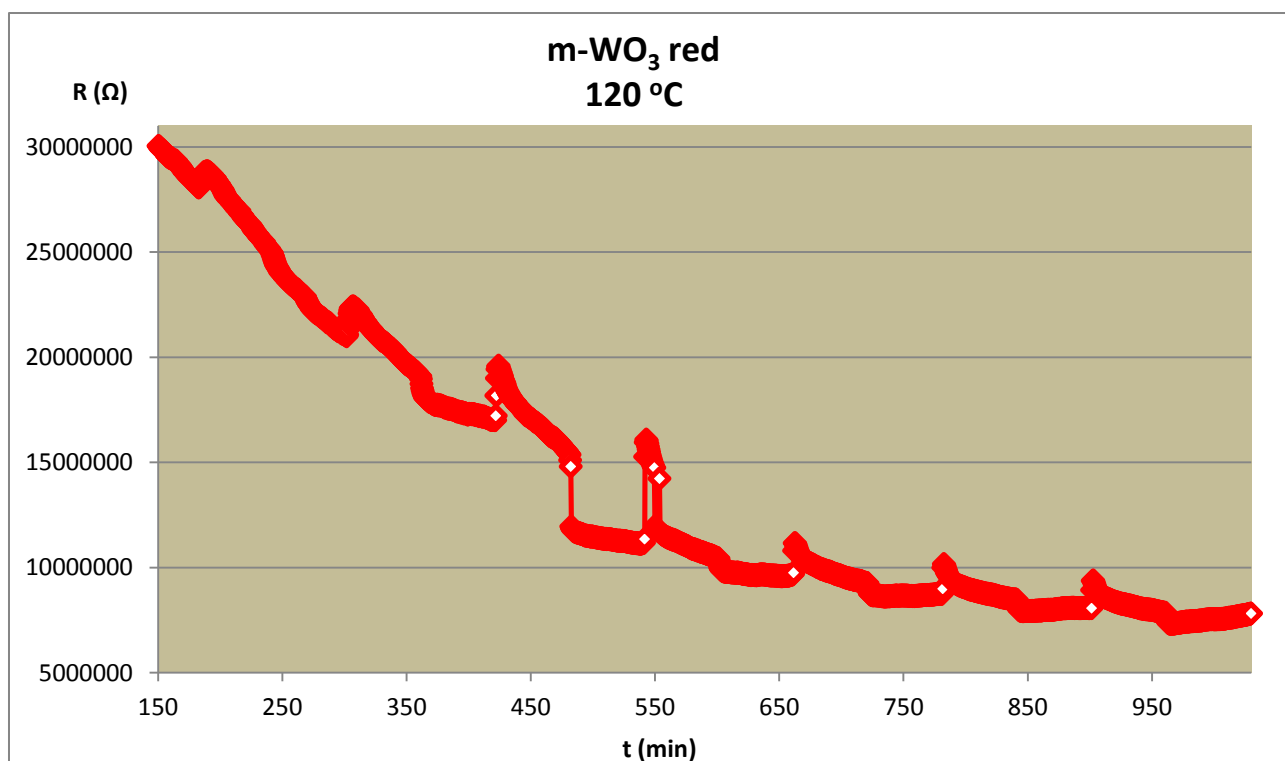
6.2.1 Gázérzékelés 120 °C-on



30. ábra A m-WO₃ ox alapú gázszenzor ellenállása az idő függvényében, 250, 500, 1000, 2000, 3000, 4000, 5000 ppm koncentrációjú NH₃ beadagolás esetén

A m-WO₃ ox gázszenzor görbéje a 30. ábra látható. A 250 ppm ammóniára adott válasz nehezen kivehető. A gázérzékelés szempontjából redukáló típusú NH₃ gáz hatására csökkent az ellenállás, vagyis n-típusú félvezetőként viselkedik a mintánk (ahogy ez az irodalom alapján elvárható volt [1-45]). A görbék alján, ideális esetben egy egyenes szakasz lenne tapasztalható mivel ott állandó az ammónia koncentrációja. Látható, hogy esetünkben meglehetősen nagy a jelzaj.

Továbbá szignifikáns, és a koncentrációval arányosan növekvő az az anomália, amit a tesztgáz beadagolásakor tapasztalhatunk. Vagyis az, hogy az ammónia beadagolása után közvetlenül hirtelen megnő az ellenállás, és erről a megnövekedett ellenállás értékről csökken le. Erről részletesebben a 6.2.4.5 Az egyes szenzorok anomáliás viselkedése c. fejezetben tárgyaljuk.

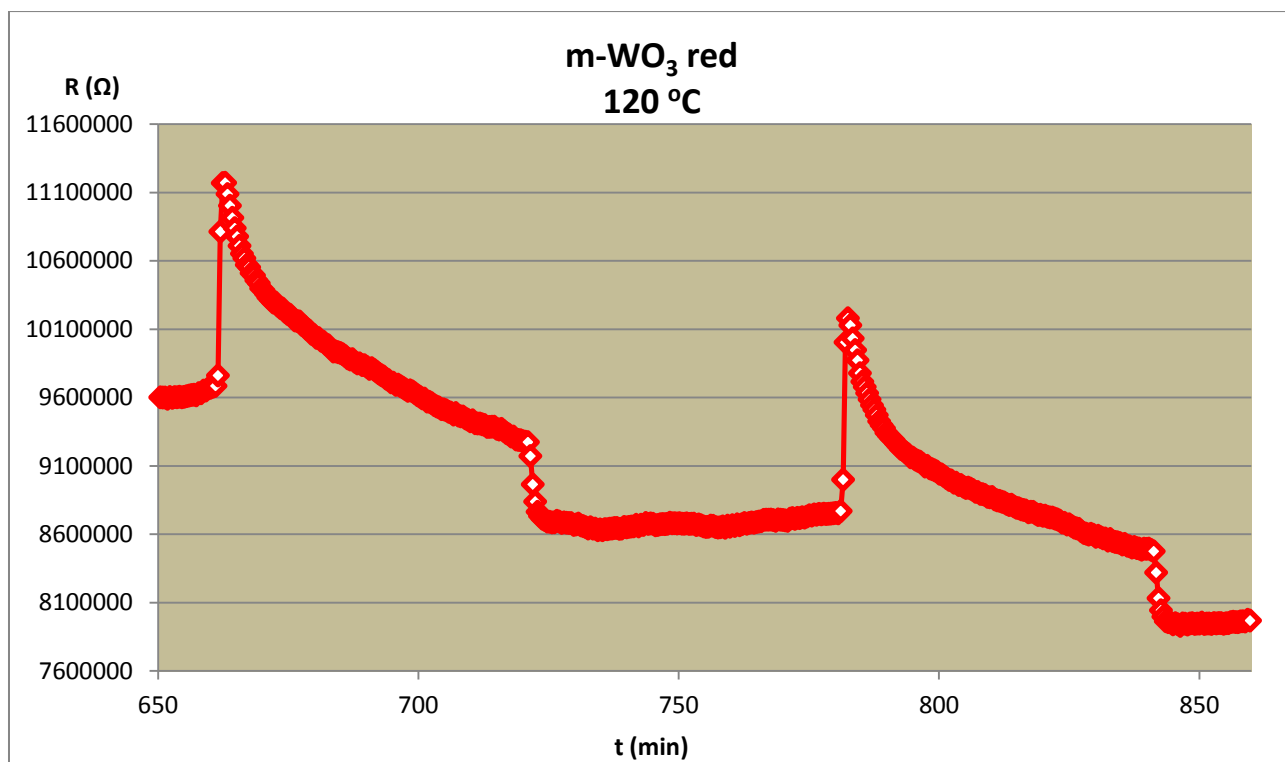


31. ábra A m-WO₃ red alapú gázszenzor ellenállása 120 °C-on az idő függvényében, 250, 500, 1000, 2000, 3000, 4000, 5000 ppm koncentrációjú NH₃ beadagolás esetén

A m-WO₃ red alapú érzékelő, 120 °C-on mért gázszenzor görbájén (30. ábra) az a legszembetűnőbb, hogy az alapvonal folyamatosan és nagyságrendeken keresztül csúszik. Ez a folyamatos alapvonal változás olyan mértékű, hogy nagy részben eltakarja a jeleket. Az előzőek okán, az ezen mérésből számolt eredményeket, csak fenntartásokkal, és nagy körültekintéssel szabad elfogadni.

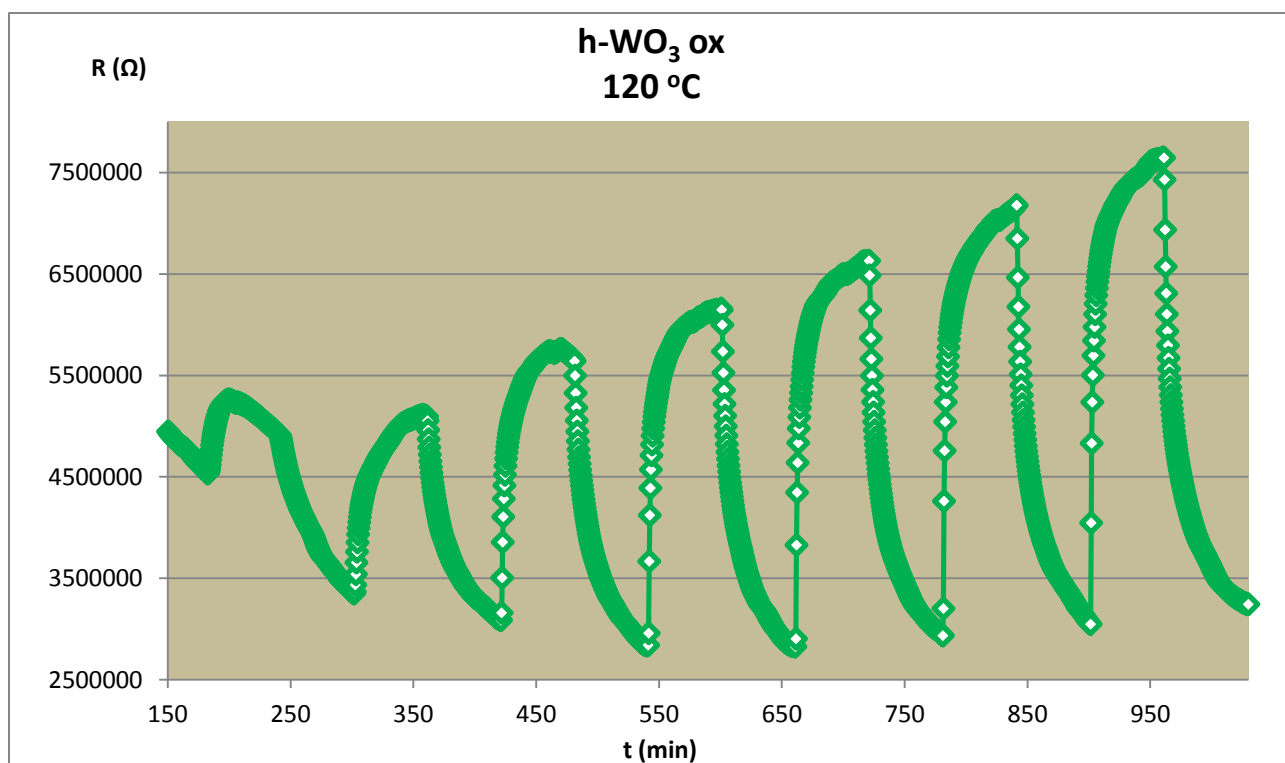
Az 31. ábra közepén, 460 min-nél egy, ~550 min-nél kettő hirtelen ugrás látható a görbén (a 10-15 MΩ intervallumban). Ezek a nagy ugrások annak köszönhetőek, hogy a félvezető mintánk, nem ohmikus ellenállású. Az ellenállásmérés úgy történt, hogy a mérőeszköz állandó nagyságú áramárósság mellett mérte a feszültséget, bizonyos intervallumon belül, de ahogy ez a mérési tartományon kívülre esett volna, a műszer megváltoztatta az áramerősséget, annak érdekében, hogy a mérési határon belül maradjon a feszültség [65]. És mivel félvezetőről van szó az U-I görbéje nem egy egyenes szakasz, tehát az áramerősség megváltozásával nem egyenes arányban változik a detektált feszültség. Persze nem ilyen egyszerűen működik a készülék, de a tapasztalt jelenségnek ez a magyarázata. Ezt azért fontos figyelembe vennünk, mert az 550 min körüli ugrás pont

egybeesik egy érzékeléssel is, így ebben a pontban mért érzékenység nem jellemző a mintára, hanem a mérési körülményekre. Természetesen az ugyanilyen körülmények között mért hasonló mérés esetén, hasonló tapasztalhatnánk. A fenti gázszenzor görbén nem figyelhető meg jól az érzékeléskor bekövetkező változás. Ezért készítettük a 32. ábra, amin ez jól látszik.



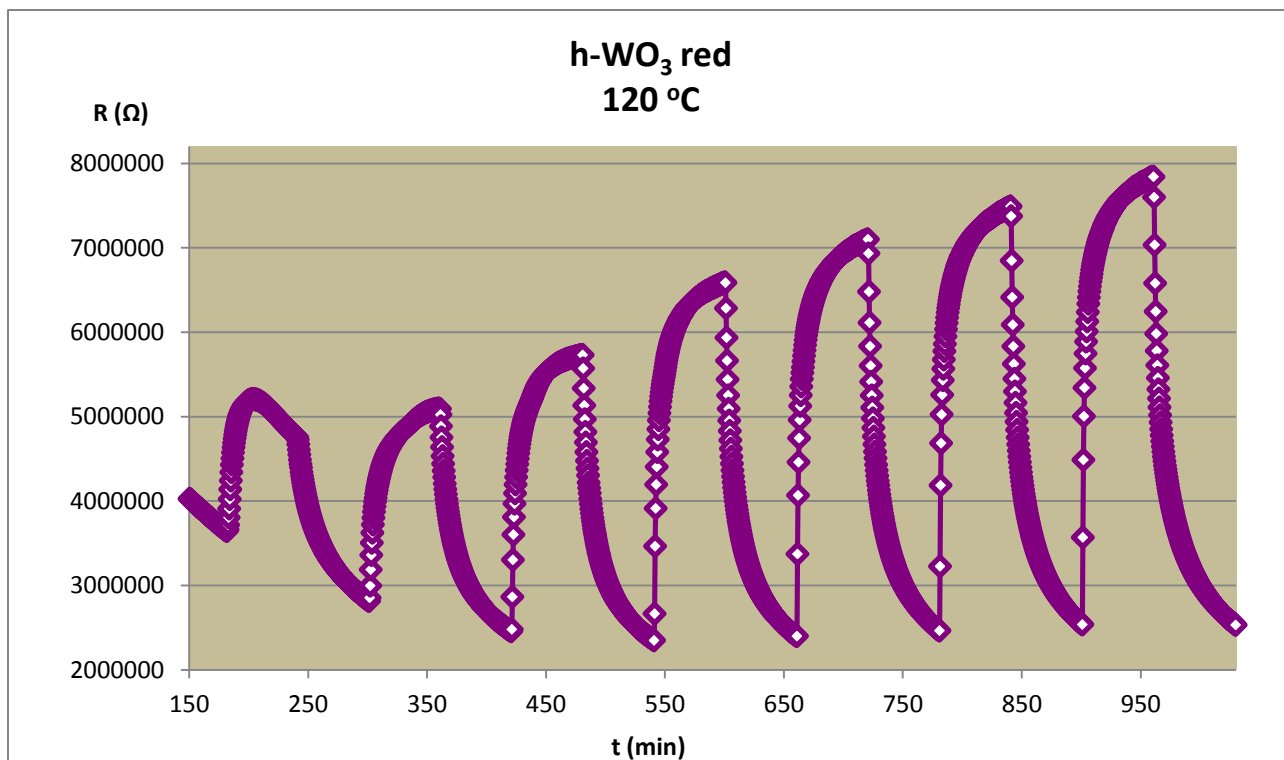
32. ábra A m-WO₃ red alapú gázszenzor ellenállása az idő függvényében, 3000, 4000 ppm koncentrációjú NH₃ beadagolás esetén

A fenti ábrán láthatjuk, hogy a 660 min és 780 min-kor beadagolt, gázérzékelés szempontjából redukáló tulajdonságú NH₃ a m-WO₃ red alapú gázszenzorban ellenállásnövekedést okozott, amiből az következik, hogy a szenzor p-típusú félvezetőként viselkedett. Továbbá az a tény is ezt a megfigyelést erősíti meg, hogy amikor megszüntettük az ammónia beadagolását (a fenti ábrán 720 min és 840 min), akkor az ellenállás, elkezdett hirtelen csökken. Így visszatekintve a 31. ábrára, már egyértelmű, hogy minden ammónia koncentráción ezt a fajta viselkedést láthatjuk.



33. ábra A h-WO_3 ox alapú gázszenzor ellenállása az idő függvényében, 250, 500, 1000, 2000, 3000, 4000, 5000 ppm koncentrációjú NH_3 beadagolás esetén

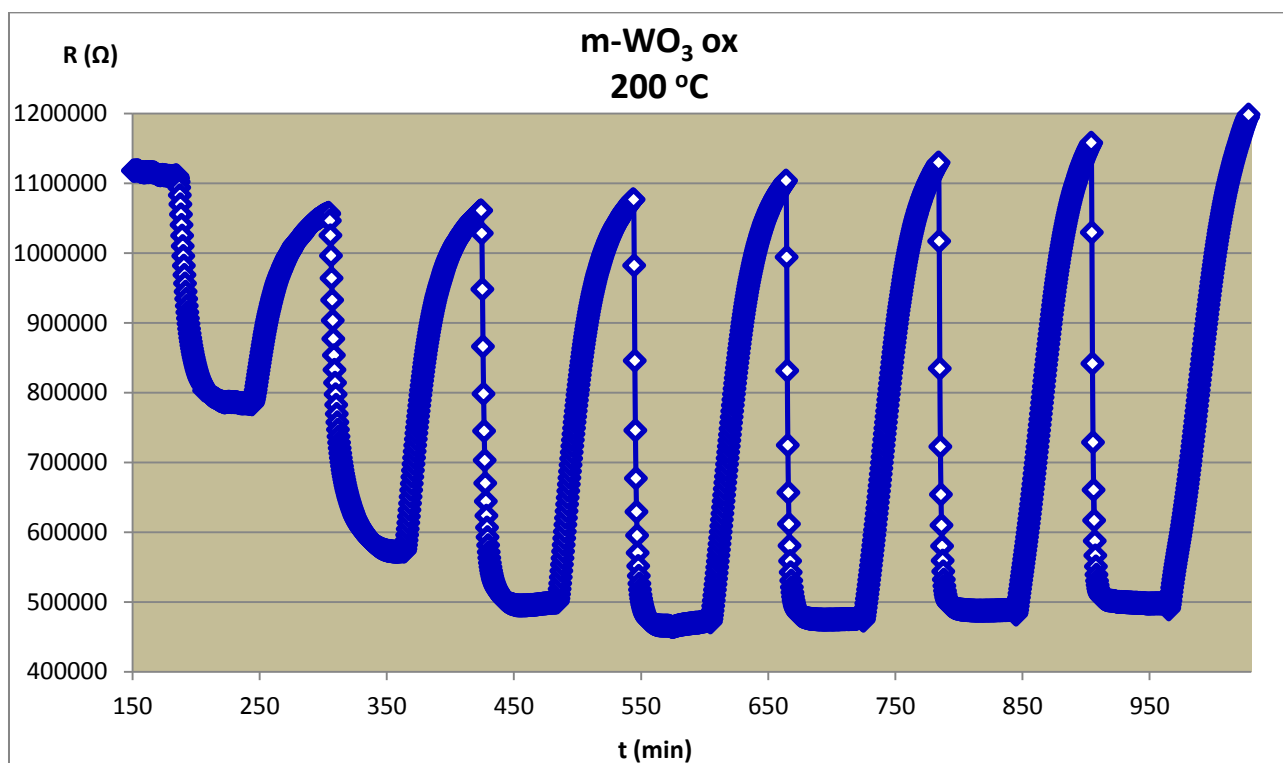
A h-WO_3 ox 120°C -on mért gázszenzor görbéje (33. ábra) kitűnő példája a p-típusú érzékelésnek, redukáló gáz esetén, ugyanis ebben az esetben nő a mért ellenállás a tesztgáz hatására. Továbbá megállapítható, hogy hét darab válaszjelet tapasztalhatunk, a beadagolt hét különböző NH_3 koncentrációra.



34. ábra A h-WO₃ red alapú gázszenzor ellenállása 120 °C-on az idő függvényében, 250, 500, 1000, 2000, 3000, 4000, 5000 ppm koncentrációjú NH₃ beadagolás esetén

A h-WO₃ red 120 °C-on mért gázszenzor görbéje (34. ábra) nagyon hasonló az oxidált párjához (33. ábra) több tekintetben is. Nagyon jól látszik, hogy ebben az esetben is p-típusú érzékelésről van szó, továbbá itt is hét válaszjelet láthatunk. A hasonlóság olyan nagy mértékű, hogy a mért ellenállások is alig különböznek.

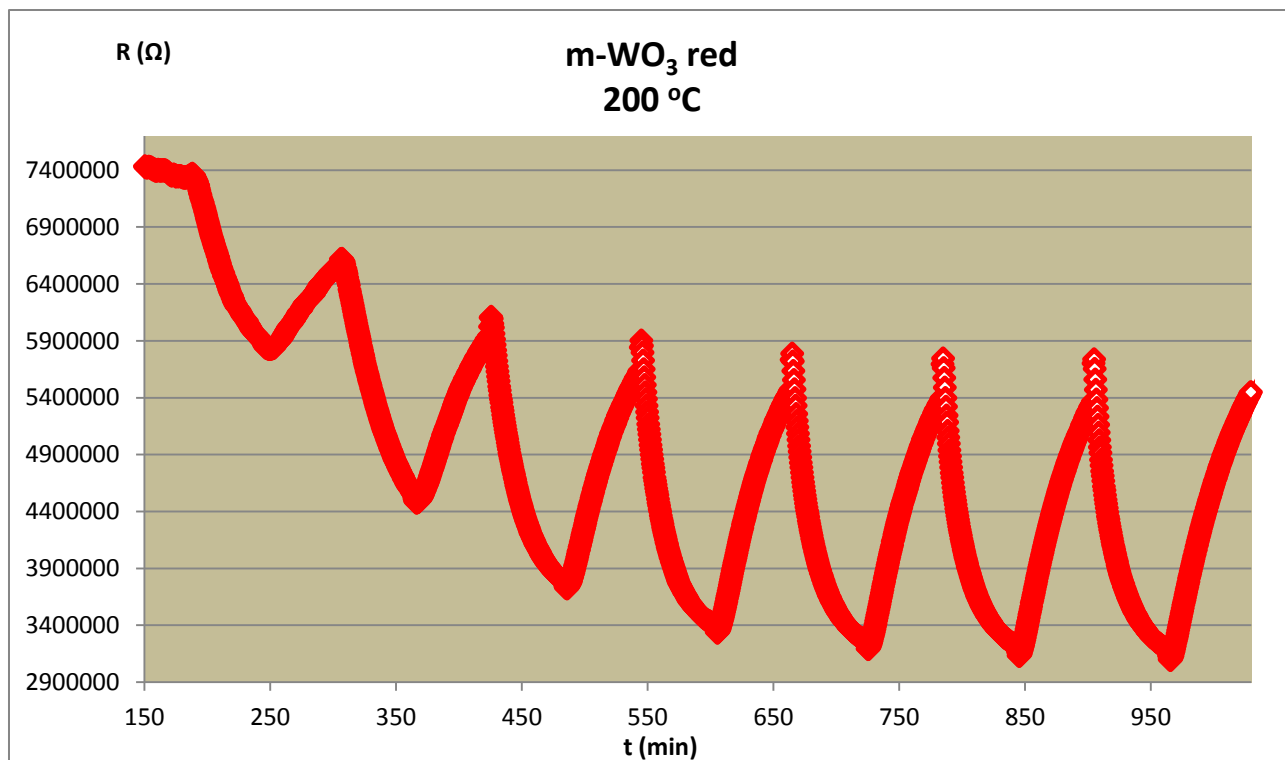
6.2.2 Gázérzékelés 200 °C-on



35. ábra A $m\text{-WO}_3 \text{ ox}$ alapú gázszenzor ellenállása $200\text{ }^\circ\text{C}$ -on az idő függvényében, 250, 500, 1000, 2000, 3000, 4000, 5000 ppm koncentrációjú NH_3 beadagolás esetén

A $m\text{-WO}_3 \text{ ox}$ alapú gázszenzor $200\text{ }^\circ\text{C}$ -on mért gázszenzorgörbéje (35. ábra) n-típusú érzékelést mutat, hasonlóan a $120\text{ }^\circ\text{C}$ -on tapasztaltakhoz (30. ábra). A beadagolt ammónia hatására minden koncentráción csökken az ellenállás. Továbbá itt is hét darab válaszjelet figyelhetünk meg.

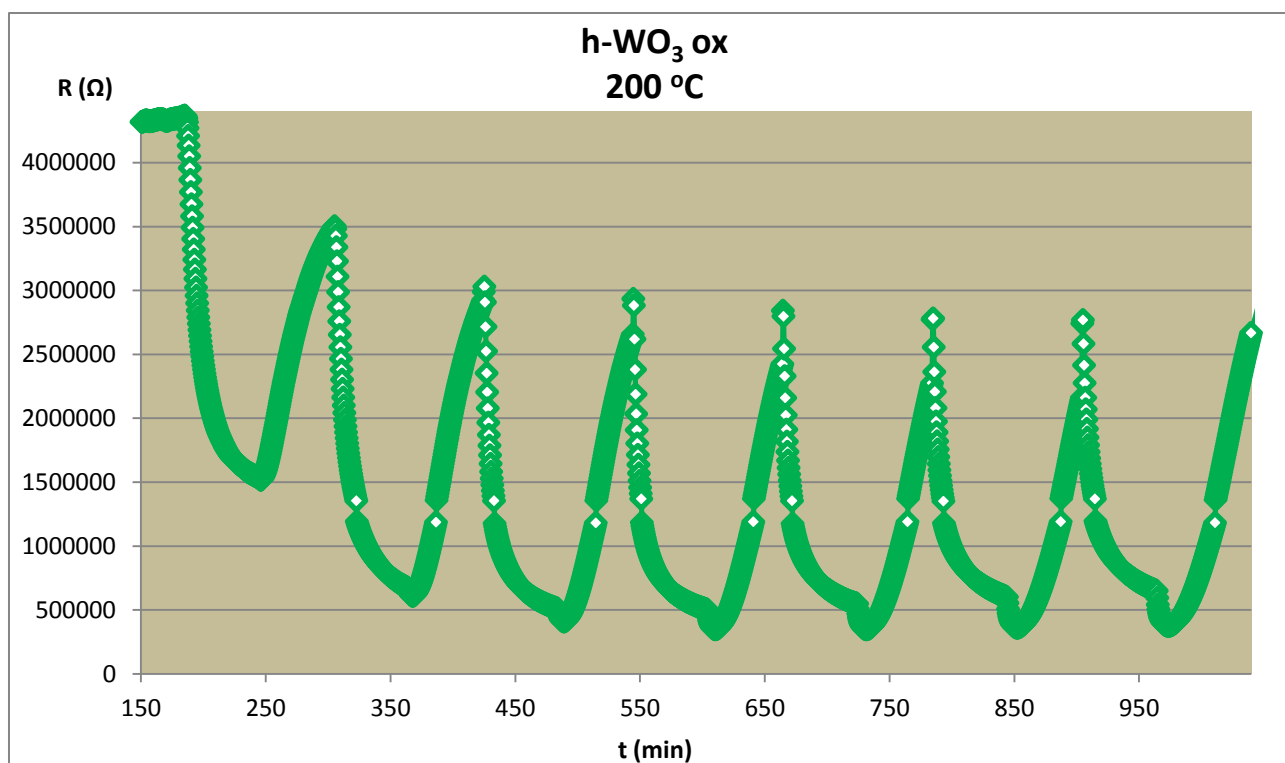
A fenti görbén megfigyelhetjük (igaz alig látszik ilyen felbontásban) azt az anomáliát amikor a tesztgáz beadagolás megszüntetése után az ellenállás egy rövid ideig tovább csökken majd újra elkezd nőni.



36. ábra A m-WO₃ red alapú gázszenzor ellenállása 200 °C-on az idő függvényében, 250, 500, 1000, 2000, 3000, 4000, 5000 ppm koncentrációjú NH₃ beadagolás esetén

A m-WO₃ red alapú gázszenzor 200 °C-on mért gázszenzorgörbéje (36. ábra) n-típusú érzékelést mutat, a beadagolt ammónia hatására minden koncentráción csökken az ellenállás, szemben a 120 °C-on tapasztaltakkal. Felhívjuk a figyelmet arra, hogy a szenzor a tesztgáz beadagolása végére sem áll be az egyensúly.

Két fajta érdekes anomáliát láthatunk a görbén. Nevezetesen azt, hogy a tesztgáz beadagolásakor, és a beadagolás megszüntetésekor, egy rövid ideig a fő trendtől eltérő irányba változik az ellenállás.

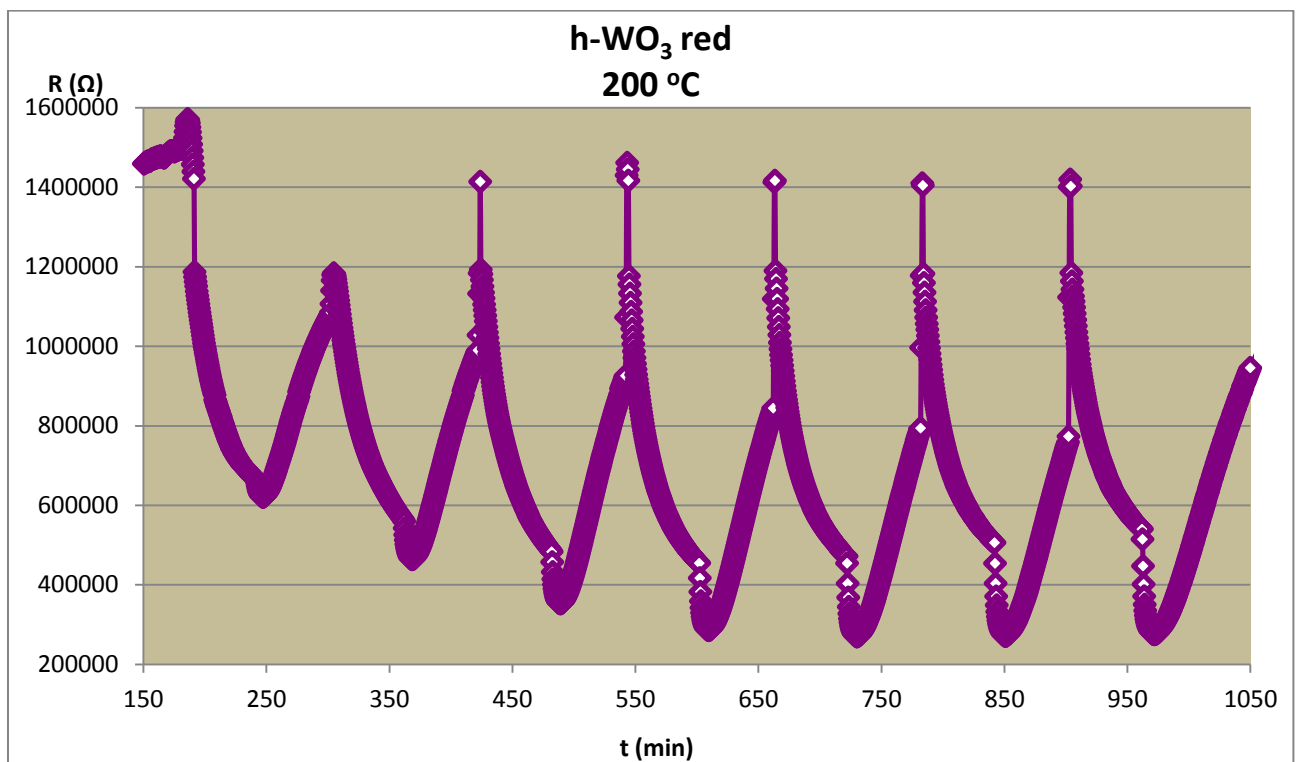


37. ábra A h-WO_3 ox alapú gázszenzor ellenállása $200\text{ }^\circ\text{C}$ -on az idő függvényében 250, 500, 1000, 2000, 3000, 4000, 5000 ppm koncentrációjú NH_3 beadagolás esetén

A h-WO_3 ox alapú gázszenzor $200\text{ }^\circ\text{C}$ -on mért gázszenzorgörbéje n-típusú érzékelést mutat, ellentétben a $120\text{ }^\circ\text{C}$ -on tapasztaltal (30. ábra). A beadagolt ammónia hatására minden koncentráción csökken az ellenállás. Továbbá itt is hét darab válaszjelet figyelhetünk meg.

Itt is láthatjuk azt a két fajta anomáliát, amit az m-WO_3 red minta esetén $200\text{ }^\circ\text{C}$ -on, vagyis azt, hogy a tesztgáz beadagolásakor és a beadagolás megszüntetésekor egy rövid ideig a fő trendtől eltérő irányba változik az ellenállás. Jól látszik ez a jelenség a görbének az időtengelyhez közeli részén, ahol a gázbeadagolás végén kis csúcsokat látunk.

Továbbá a fenti ábrán is megfigyelhetünk ugrásokat a görbében, az $1\text{--}1,5\text{ M}\Omega$ közötti tartományban, amelyek nem érzékelésből származnak, hanem a minta nem ohmikus jellegéből (bővebben lásd m-WO_3 red minta $120\text{ }^\circ\text{C}$ -os gázérezékelésénél), és a mérési körülményekből. Ezek az ugrások oly kis mértékűek a gáz hatására bekövetkező változásokhoz képest, hogy figyelmen kívül hagyhatók.



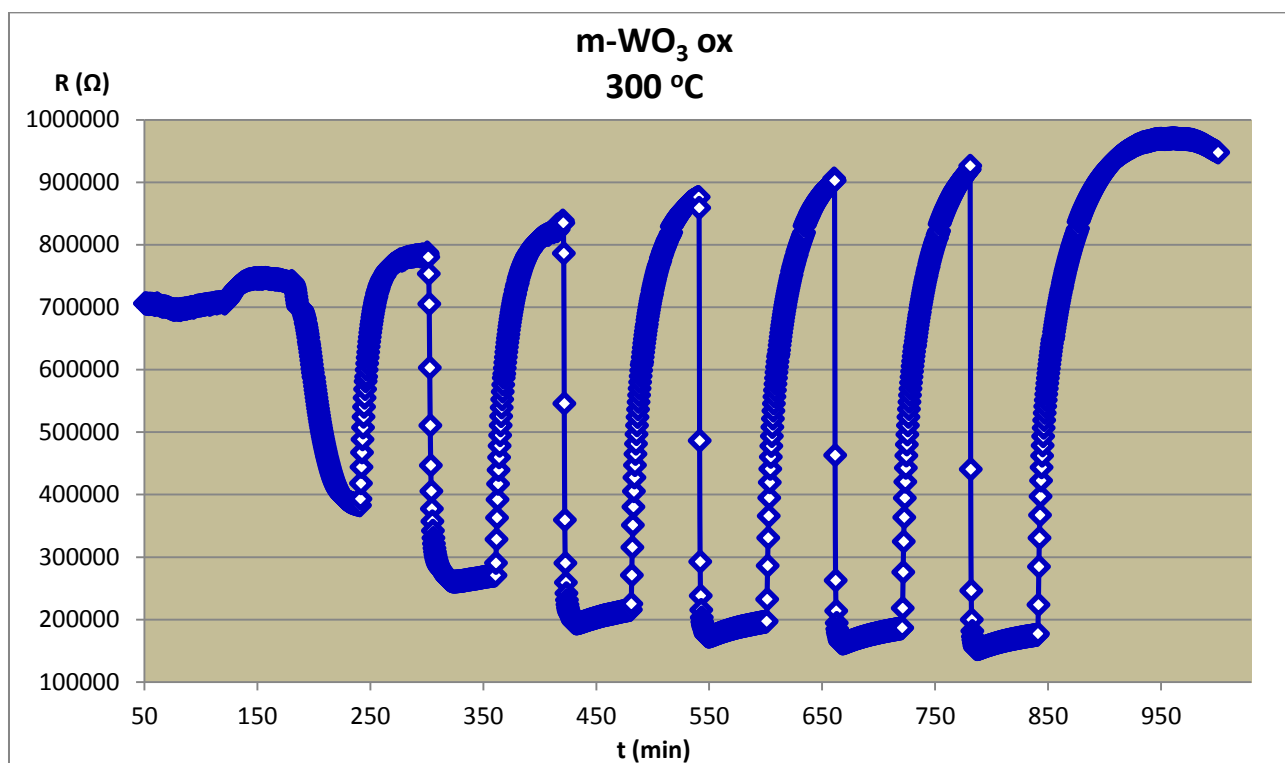
38. ábra A h-WO₃ red alapú gázszenzor ellenállása 200 °C-on az idő függvényében, 250, 500, 1000, 2000, 3000, 4000, 5000 ppm koncentrációjú NH₃ beadagolás esetén

A h-WO₃ red gázszenzor görbéje ezen a hőmérsékleten is nagyon hasonló oxidált párjához, mint 120 °C-on (33. ábra és 34. ábra). Itt is azt láthatjuk, hogy n-típusú érzékelést mutat a szenzor, továbbá mind a hét érzékelést megfigyelhetjük.

További egyezés a h-WO₃ ox alapú gázszenzorral, hogy az annál említett két anomália itt is jól látható, ráadásul még intenzívebben.

A nem ohmikus jellegből fakadó ellenállás ugrások itt is megfigyelhetők az 1,2 – 1,4 MΩ tartományban. A görbék részletes kiértékelésekor, ezek azért nem okoznak problémát, mert az érzékelés kezdő ellenállásának az előző, levegőztetési szakasz utolsó ellenállásértékét vesszük figyelembe, ugyanis egy valóságban használt szenzor nem görbéket mér, hanem bizonyos ellenállásértékeknél jelez, vagyis az ilyen anomáliákat nem „látja”.

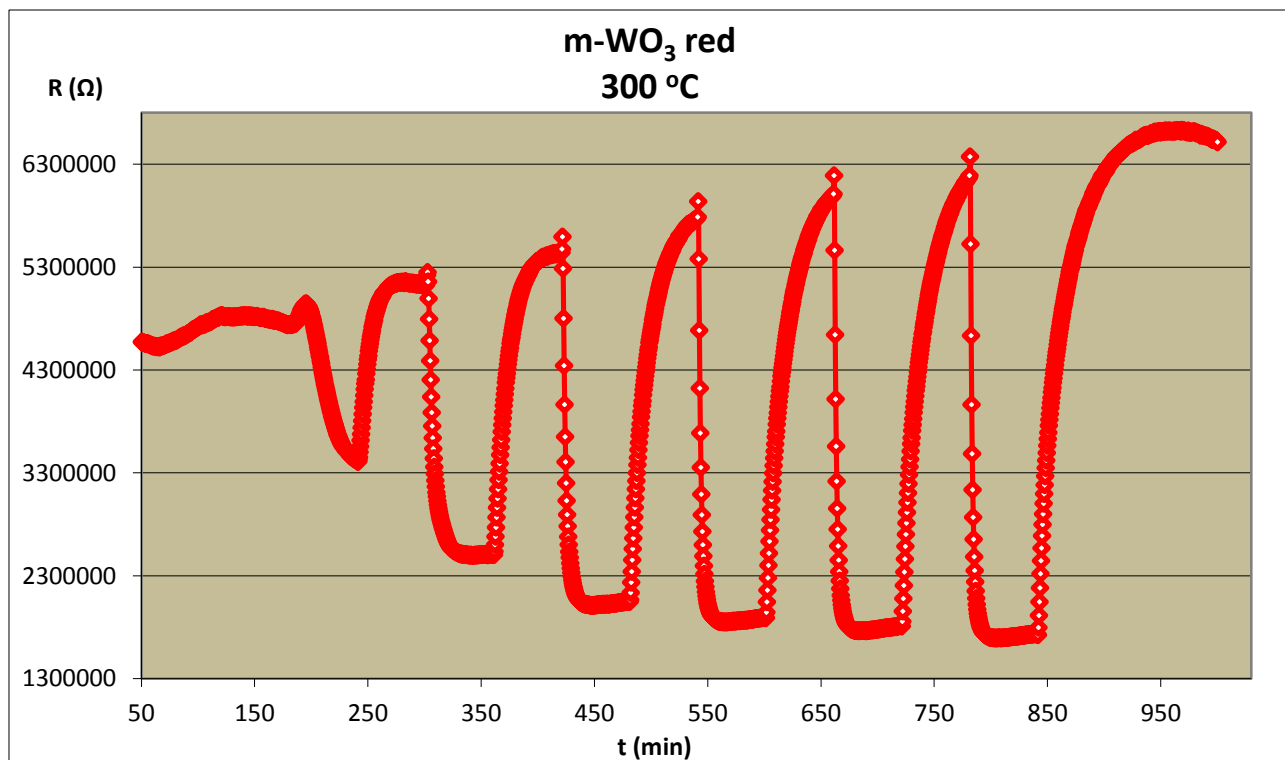
6.2.3 Gázérzékelés 300 °C-on



39. ábra A $m\text{-WO}_3$ ox alapú gázszenzor ellenállása 300 °C-on az idő függvényében, 250, 500, 1000, 2000, 3000, 4000, 5000 ppm koncentrációjú NH_3 beadagolás esetén

A $m\text{-WO}_3$ ox alapú gázszenzor 300 °C-on mért gázszenzor görbéje (39. ábra) n-típusú érzékelést mutat, hasonlóan a 120 °C, 200 °C -on tapasztaltakhoz (30. ábra és 35. ábra), ugyanis a beadagolt ammónia hatására minden koncentráción csökken az ellenállás.

Itt csupán hat válaszjelet figyelhetünk meg (a 120 °C-os méréshez hasonlóan 30. ábra), ami azért meglepő, mert 500 ppm ammónia koncentráció felett jól érzékel a szenzor. Feltételezzük, hogy itt mérési hiba lehet a háttérben.

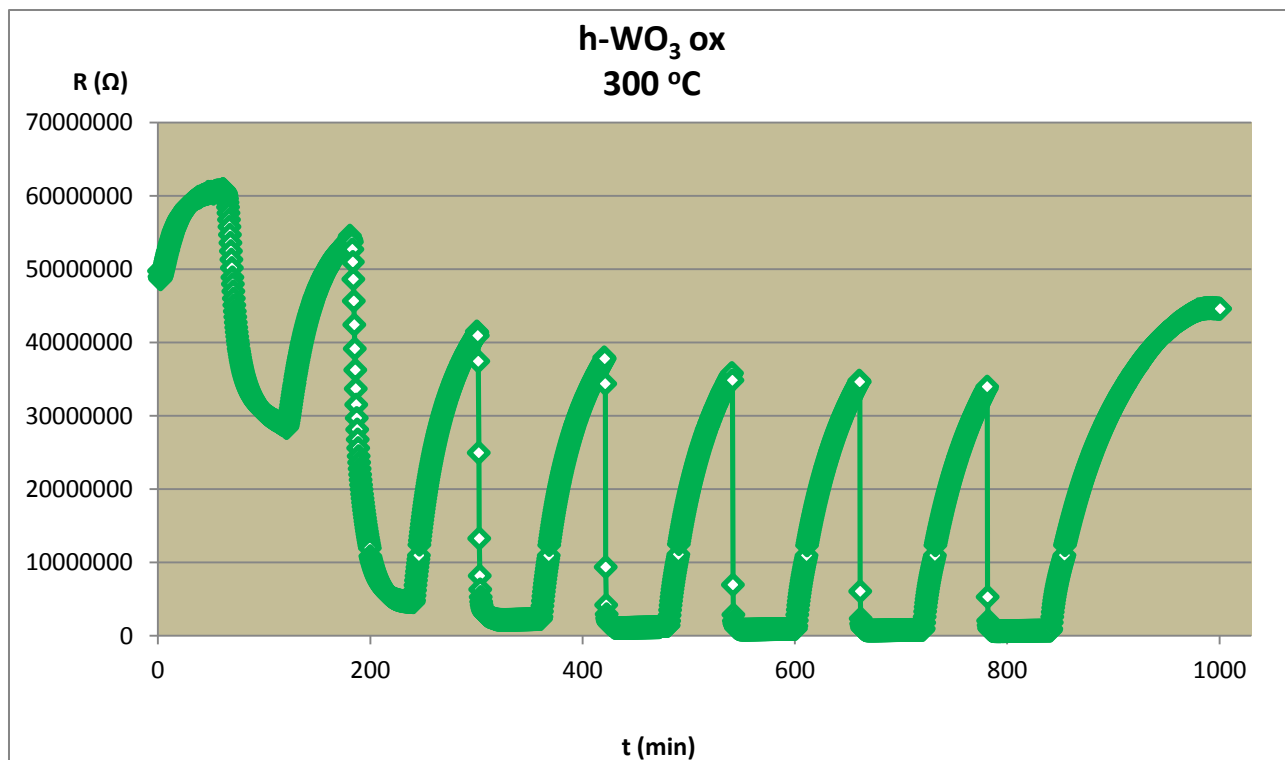


40. ábra A $m\text{-WO}_3$ red alapú gázszenzor ellenállása $300\text{ }^\circ\text{C}$ -on az idő függvényében, 250, 500, 1000, 2000, 3000, 4000, 5000 ppm koncentrációjú NH_3 beadagolás esetén

A $m\text{-WO}_3$ red alapú gázszenzor $300\text{ }^\circ\text{C}$ -on mért gázszenzor görbéje n-típusú érzékelést mutat, hasonlóan a $200\text{ }^\circ\text{C}$ -on tapasztaltakhoz (36. ábra), ugyanis a beadagolt ammónia hatására minden koncentráción csökken az ellenállás.

Itt is csupán hat válaszjelet figyelhetünk meg, csak 500 ppm ammónia koncentráció felett kaptunk jó válaszjeleket. Feltételezzük, hogy itt is mérési hiba lehet a háttérben.

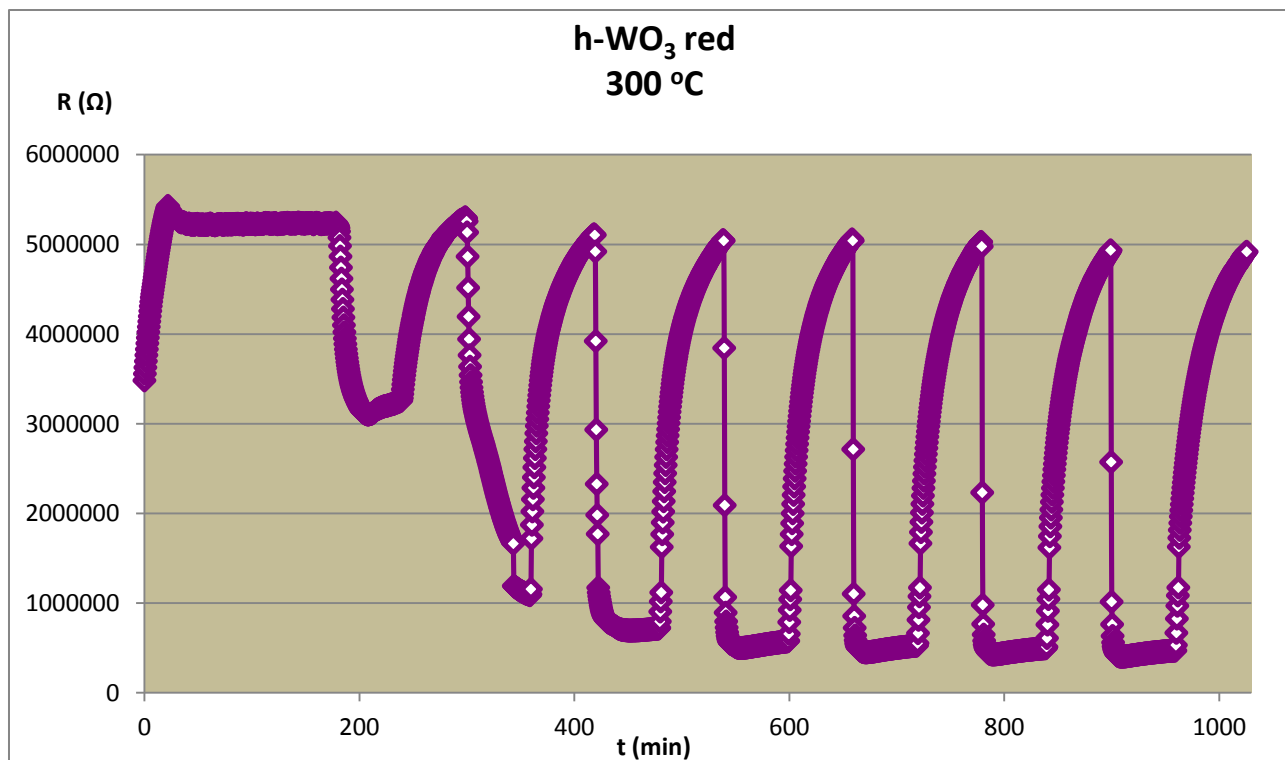
Megállapíthatjuk, hogy 1000 ppm NH_3 koncentrációtól kezdve minden csúcsnál beáll az egyensúly, vagyis nagyjából lapos a görbe alja az NH_3 beadagolásoknál. Ez nagy különbség a $200\text{ }^\circ\text{C}$ -on tapasztaltakkal szemben (36. ábra).



41. ábra A h-WO_3 ox alapú gázszenzor ellenállása 300 °C-on az idő függvényében, 250, 500, 1000, 2000, 3000, 4000, 5000 ppm koncentrációjú NH_3 beadagolás esetén

A h-WO_3 ox alapú gázszenzor görbén (41. ábra) jól láthatjuk a hét darab érzékelésnek megfelelő ellenállásváltozást. Szintén n-típusú érzékelést tapasztaltunk.

Itt is 1000 ppm NH_3 koncentrációtól kezdve minden csúcsnál beáll az egyensúly, vagyis nagyjából lapos a görbe alja.



42. ábra A h-WO_3 red alapú gázszenzor ellenállása $300\text{ }^\circ\text{C}$ -on az idő függvényében, 250, 500, 1000, 2000, 3000, 4000, 5000 ppm koncentrációjú NH_3 beadagolás esetén

A 42. ábra látható h-WO_3 red minta gázszenzorgörbéjén szintén hét érzékelést láthatunk, valamint n-típusú gázszenzor viselkedést tapasztaltunk.

Megállapíthatjuk, hogy 1000 ppm NH_3 koncentráció felett, jelen esetben is minden csúcsnál beáll az egyensúly, vagyis nagyjából lapos a görbe alja.

Az 500 ppm ammóniára adott válaszgörbén, és az ehhez tartozó visszatérési görbén látható, hirtelen ugrás, vagy szakadás a már említett nem ohmikus tulajdonságból fakad (31. ábra alatt). Természetesen a következő csúcsokban is jelen van ez az ugrás, csupán az érzékelési görbék olyan gyorsan változnak, hogy azokban nem feltétlenül vehetők észre, míg a visszatérési szakaszokban jól látható a szakadás.

6.2.4 A gázszenzor görbék kiértékelése

6.2.4.1 Az érzékenység

A gázszenzorok egyik meghatározó paramétere az érzékenység, vagy latinból átvéve szenzitivitás.

A gázszenzorokkal foglalkozó irodalom a mai napig nem egységes abban a kérdésben, hogy hogyan definiálja a szenzorok érzékenységét. A szenzitivitás (S) egyik értelmezése az [1-5], hogy n-típusú félvezető és redukáló gáz esetén a levegőn mért ellenállás ($R_{lev.}$) és a gáz hatására beállt ellenállás hányadosa, oxidáló gáz esetén ennek reciproka. Az előzőek reciproka érvényes p-típusú félvezető esetén, vagyis:

	redukáló gáz:	oxidáló gáz:
n-típusú félvezető	$S = \frac{R_{lev.}}{R_{gáz}}$	$S = \frac{R_{gáz}}{R_{lev.}}$
p-típusú félvezető	$S = \frac{R_{gáz}}{R_{lev.}}$	$S = \frac{R_{lev.}}{R_{gáz}}$

Ezen kívül szokták az érzékenységet, mint a relatív ellenállásváltozást is definiálni [12,28,36]:

$$S = \frac{|\Delta R|}{R_{lev.}}$$

, ahol ΔR a gáz hatására bekövetkező ellenállásváltozás nagysága.

Mindkét fajta definíciónak vannak előnyei és hátrányai. Az első fajta megközelítésnek például az a nagy hibája, hogy nem teszi összehasonlíthatóvá a különböző típusú félvezetők érzékenységét egy adott gáz esetén, mert más irányba változik az ellenállás a levegőn mért értékhez képest. Gondoljuk végig például azt az esetet, amikor egy n- és p-típusú félvezető szenzorral is mérünk pl. redukáló gázt, adott koncentráción és hőmérsékleten. Tegyük fel,

hogy mindkét szenzor levegőn mért ellenállása 10 MΩ és a gáz hatására 8 MΩ-nyi változás következik be. Az n-típusú félvezető esetén ekkor 2 MΩ lesz a mért ellenállás, míg a p-típusú esetén 18 MΩ. Az első fajta definíció szerinti szenzitivitások a következők lesznek:

	n-típusú félvezető:	p-típusú félvezető:
redukáló gáz:	$S = \frac{R_{lev.}}{R_{gáz}} = \frac{10}{2} = 5$	$S = \frac{R_{gáz}}{R_{lev.}} = \frac{18}{10} = 1,8$

Tehát ugyanakkora ellenállásváltozásra, vagyis jelre eltérő szenzitivitást kapunk, ami ebben a formában ellentmondásos. Ennek ellenére azért elterjedt ez a definíció, mert szenzor fejlesztéseknél, ahol általában egy adott típusú gázra egy adott típusú félvezetőt igyekeznek tökéletesíteni praktikus ily módon számolni, ugyanis azt mondják, hogy a $S=100-200$ az alsó határa a megfelelőségnek, és nem kényelmes nagy százalékokat összehasonlítani (pl.: 9900% $S=100$ esetén).

A relatív ellenállásváltozás mint az érzékenység definíciója, viszont alkalmas a különböző típusú félvezetők, adott típusú gáz esetén történő összehasonlítására. A fenti példát továbbgondolva, a második fajta definíció alapján:

$$S = \frac{|\Delta R|}{R_{lev.}} = \frac{|18 - 10|}{10} = \frac{|2 - 10|}{10} = 0,8 = 80\%$$

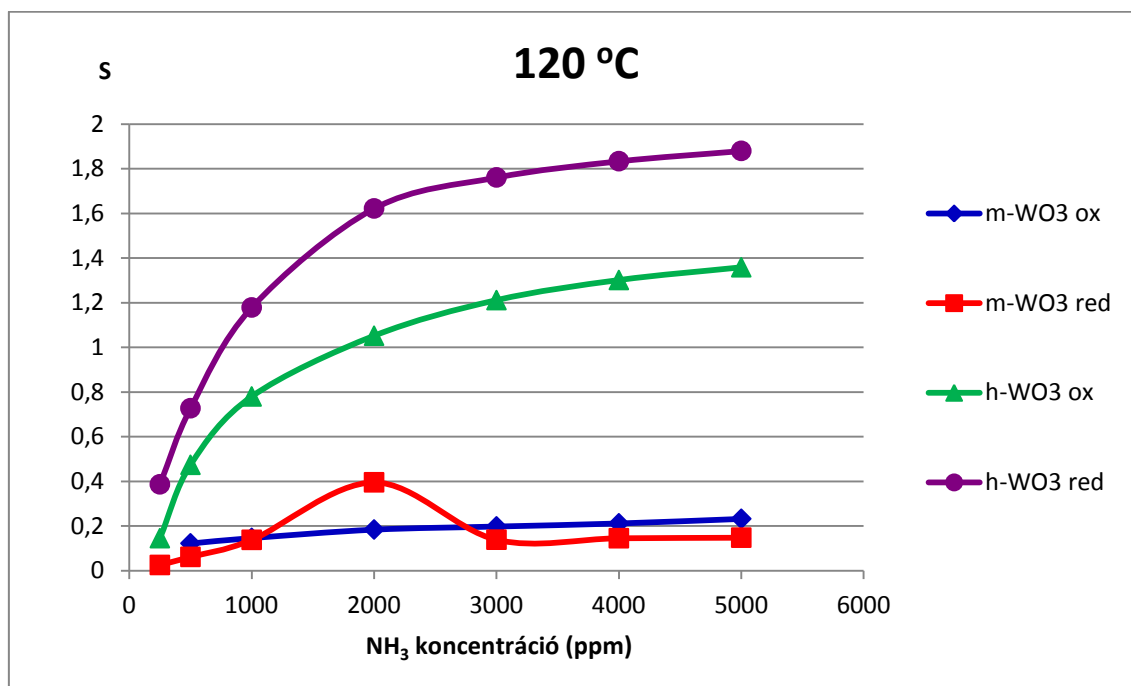
Mivel mind n-típusú, mind p-típusú gázérzékelést tapasztaltunk (lásd 6.2.1-6.2.3 fejezetek), így a második fajta definíciót használtuk a gázszenzor görbék kiértékelésekor.

Elméletileg a gáz hatására történő ellenállásváltozás az idő függvényében egy telítésbe hajló görbéhez (vagy annak $R=R_{lev.}$ egyenesre vetített tükörképéhez) hasonlít. Vagyis a maximális eltérést nagyon lassan éri el. Ezért úgy szokták becsülni a $R_{gáz}$ fogalmát, mint a mért maximális eltérés 90%-át [1-45]:

$$R_{gáz} = 90\% \cdot R_{gáz\ max}$$

Mi is ennek szellemében értékeltük ki a görbéket. Minden esetben ezt a definíciót követtük, vagyis akkor is amikor az érzékelési görbe nem teljesen telítésbe hajló görbéhez hasonlított, ott is a legnagyobb eltérésből számoltuk a $R_{gáz}$ értéket.

Mivel sok esetben kisebb-nagyobb mértékben, de csúszott az alapvonal, így az R_{lev} értékét (a levegőn mért ellenállást, vagyis az aktuális alapvonalat) érzékelésenként, vagyis minden gázbeadagolás előtti leolvastuk.



43. ábra A szenzorok érzékenysége az ammónia koncentráció függvényében, 120 °C-on

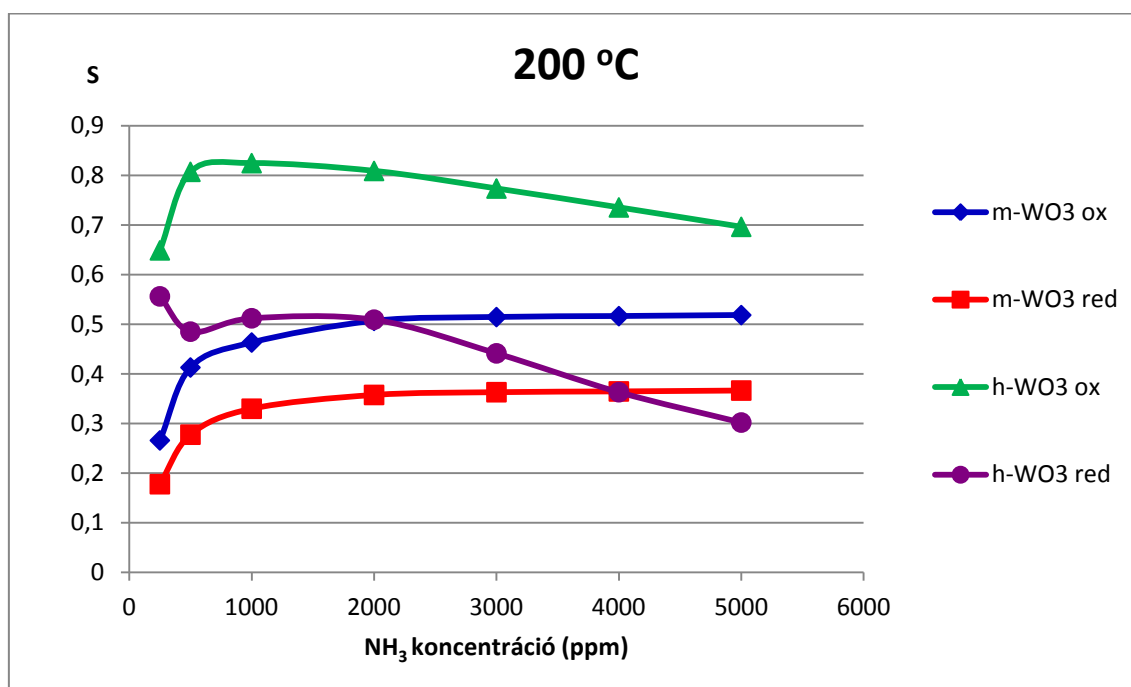
A 120 °C-on történt mérések esetén (43. ábra) azt láthatjuk, hogy az adott ammónia koncentrációkban a hexagonális szerkezetű volfrám-oxidok érzékenysége jóval nagyobb volt, mint a monoklin szerkezetűeké. Pl. 5000 ppm NH₃ esetén az érzékenységek aránya:

$$\frac{S_{h-WO_3red}}{S_{m-WO_3ox}} = 8 \quad \text{ill.} \quad \frac{S_{h-WO_3red}}{S_{m-WO_3ox}} = 6$$

Továbbá csak a hexagonális volfrám-oxidok érzékenysége változott arányosan a koncentrációval, míg a monoklin minták érzékenysége szinte állandó volt (közel vízszintes egyenes: $\Delta R/R_{lev} \cong \text{áll.}$).

Ez azt jelenti, hogy ezen a hőmérsékleten a monoklin mintákkal gyakorlatilag alig, vagy nem lehetne különbséget tenni megbízhatóan a különböző ammónia koncentrációk között, míg a hexagonális oxidokkal igen. A hexagonális volfrám-oxidok esetén azt látjuk az ábrán, hogy egy telítésbe hajló görbét mutat az érzékenységük a koncentráció függvényében. Természetesen ilyen görbe esetén is különbséget lehet tenni minden koncentráció között, de általában azt tartják jó érzékelésnek, ha az analitikai jel (ami jelen esetben lehet az ellenállás) egyenesen arányos koncentrációval. Ez kb. 2000 ppm NH_3 koncentrációig teljesül a h- WO_3 red esetén, és kb. 1000 ppm-ig a h- WO_3 ox szenzornál. Továbbá az összetétel hatását vizsgálva a redukált minta érzékenyebb a hexagonális volfrám-oxid alapú szenzornál. Ezzel szemben a monoklin szerkezetű volfrám-oxid szenzorok esetén pedig az oxidált minta a jobb, bár alig észrevehetően. Fontosnak tartjuk megjegyezni, hogy a m- WO_3 red alapú szenzor, ezen hőmérsékleten mért adataiból levont következtetéseket, csak fenntartásokkal kell elfogadni, ugyanis az alapvonal annyira csökken folyamatosan a mérés során, hogy részben elnyomja a csúcsokat is (lásd 6.2.1 fejezet).

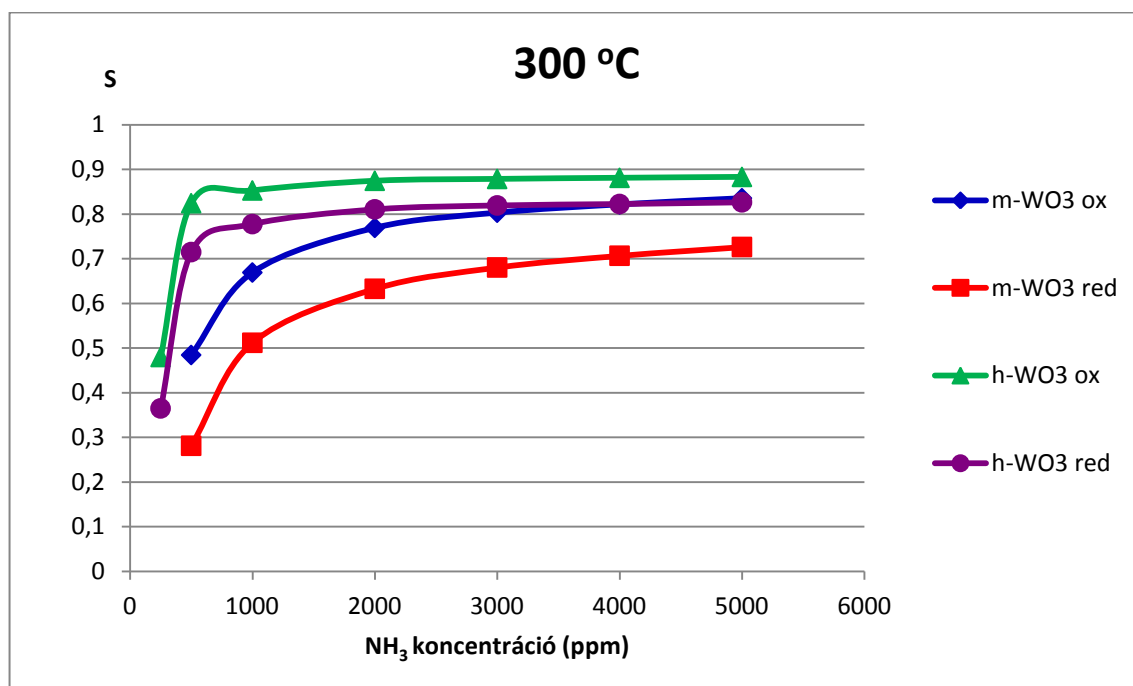
Összefoglalva azt mondhatjuk, hogy 120 °C-on a hexagonális volfrám-oxidok a jobb szenzor anyagok, mind az érzékenységet, mind pedig annak változását tekintve is.



44. ábra A szenzorok érzékenysége az ammónia koncentráció függvényében, 200 °C-on

A szenzorok 200 °C-on tapasztalt érzékenység változásáról (44. ábra) az első észrevételünk az, hogy a különböző kristályszerkezetű volfrám-oxidoké másképp változik, vagyis kristályszerkezetenként eltérő, de azonos szerkezet esetén hasonló lefutású. Ebben az esetben a h-WO₃ ox érzékenysége minden ammónia koncentráció esetén nagyobb a monoklin oxidokénál, ill. a h-WO₃ red mintáénál is. A hexagonális volfrám-oxidok érzékenységének csökkenése a növekvő ammónia koncentráció függvényében mindenképpen anomáliás viselkedés. Az összetételt vizsgálva azt mondhatjuk, hogy adott szerkezet esetén az oxidált minták mindenképpen érzékenyebbek, így jobbak.

Összefoglalva azt mondhatjuk, hogy 200 °C-on a szerkezetnek elsődleges, míg az összetételnek másodlagos szerepe van, de ezek prioritása alig különbözik (a görbék keresztezik egymást).

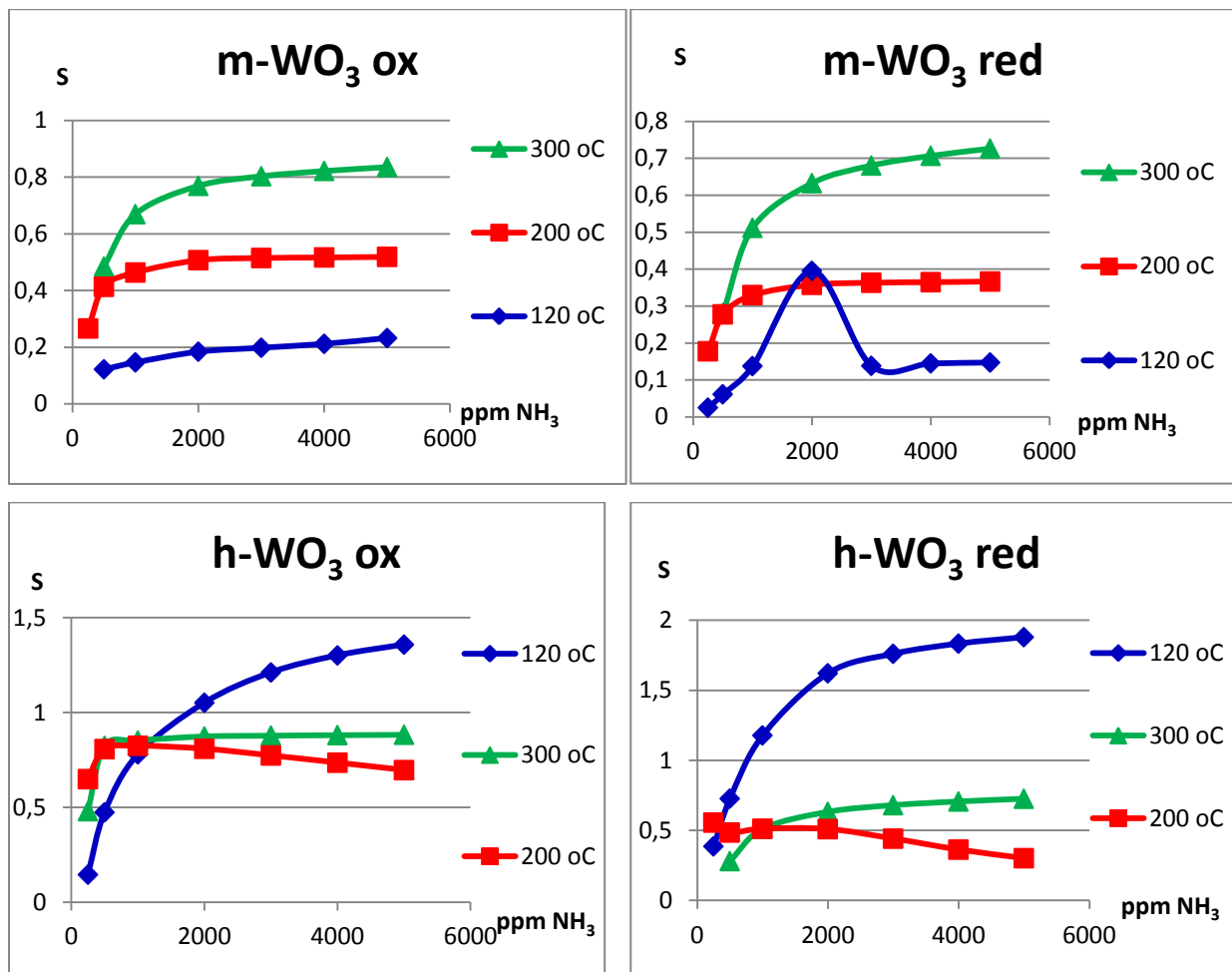


45. ábra A szenzorok érzékenysége az ammónia koncentráció függvényében 300 °C-on

A 300 °C-on mért értékek alapján számolt érzékenységi görbék (45. ábra) azt mutatják, hogy a megegyező kristályszerkezetű volfrám-oxidok görbéinek lefutása hasonló, viszont szerkezetenként eltérőek. A hexagonális minták érzékenysége lényegében minden koncentráción magasabb. Az előző két hőmérsékleten tapasztalt érzékenységi eredmények alapján ez nem meglepő. Viszont jól megfigyelhető az a tény is, hogy 300 °C-on már alig

különbözik a görbék lefutása. Továbbá alaposabban szemügyre véve azt láthatjuk, hogy a hexagonális minták érzékenysége, nagyobb NH_3 koncentráció esetén alig változik, míg a monoklin mintáké nagyjából arányosan nő a koncentrációval. Az összetétel szempontjából jól látható, hogy kristályszerkezeteként az oxidált minták a nagyobb érzékenységűek.

Tehát 300 °C-on a hexagonális volfrám-oxidok, annak ellenére, hogy kicsit nagyobb érzékenységgel rendelkeznek, kevésbé alkalmasak szenzornak a monoklin oxidokhoz képest; ill. oxidált minták ezen hőmérsékleten is (hasonlóan, mint 200 °C-on) jobban teljesítenek redukált párjaiknál. Mindezekkel együtt jól megfigyelhető, hogy a hőmérséklet emelése egyre inkább elmosza a különbségeket a négy fajta volfrám-oxid között.



46. ábra A három különböző hőmérsékleten tapasztalt érzékenység az ammónia koncentráció függvényében, mintánként csoportosítva

A 46. ábra ugyanazokat a görbéket láthatjuk, mint a 43. ábra - 45. ábra azzal a különbséggel, hogy itt mintánként lettek az érzékenységek csoportosítva.

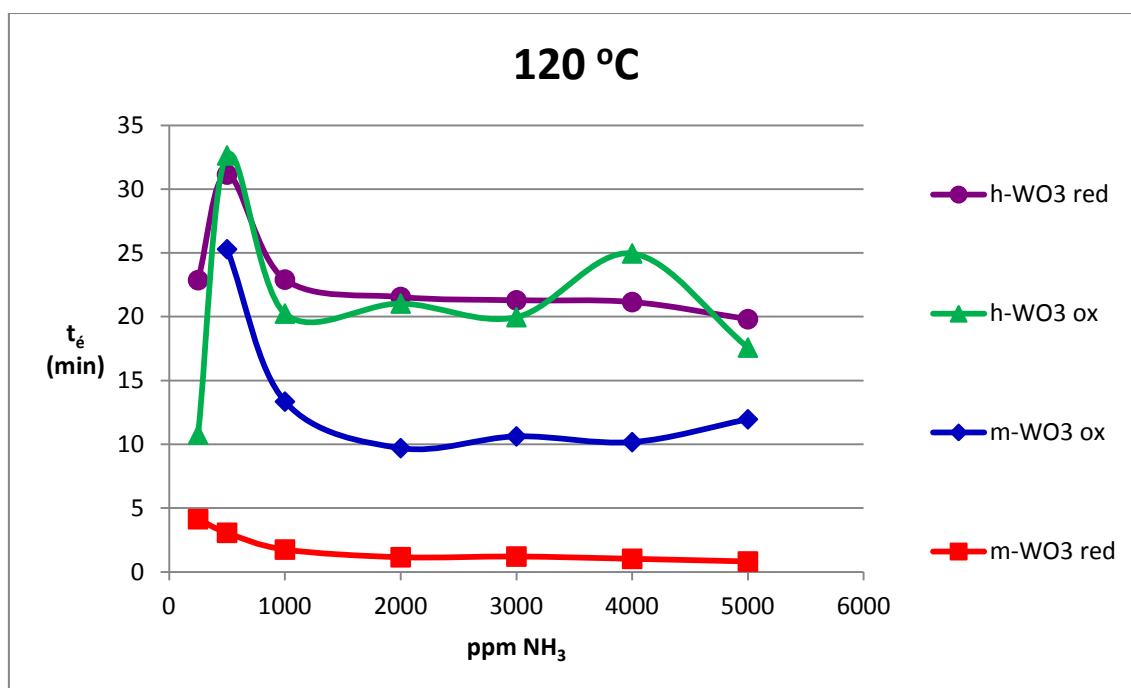
Ebből a fajta csoportosításból nagyon jól kitűnik, hogy egy adott minta, egy hőmérsékleten megfelelő szenzor, az érzékenység alapján vizsgálva. Megállapítható, hogy a monoklin volfrám-oxidok 300 °C-on, míg a hexagonálisak 120 °C-on rendelkeznek a legnagyobb érzékenységgel, ill. a leginkább megfelelő lefutású érzékenységváltozás görbével.

6.2.4.2 Az érzékelés ideje

A gázszenzorok egy másik nagyon fontos paramétere az érzékelési idő, a válaszidő.

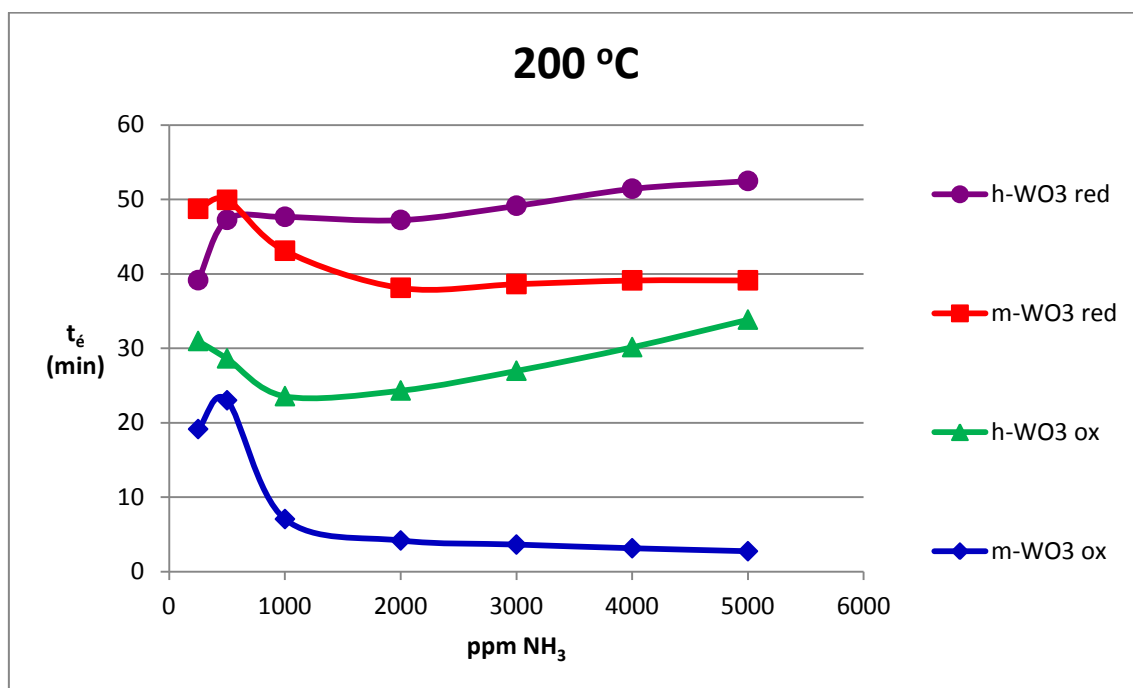
Ez alatt azt az időt értjük (t_e), ami a között telik el, hogy beadagoljuk a gázt és az ellenállás eléri a korábban definiált $R_{gáz}$ értéket [1-45].

Az ebben a fejezetben számszerűleg megemlített érzékelési idők minden esetben a 3000 ppm NH_3 koncentrációhoz tartozó értékek, kivéve ha odaírjuk az adott koncentrációt. Ezért a következőkben az NH_3 koncentrációkat külön nem írjuk ki, csak az érzékelési időket.



47. ábra A gázszenzorok válaszideje 120 °C-on

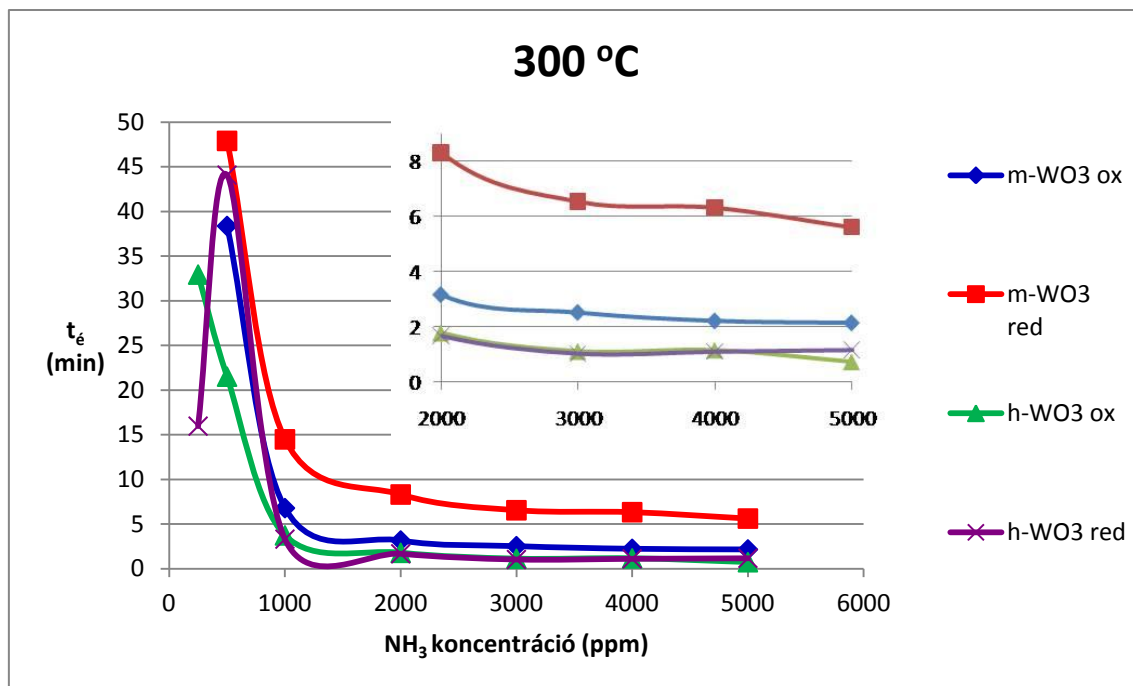
A szenzorok 120 °C-on tapasztalható válaszidejét (47. ábra) vizsgálva azt láthatjuk, hogy az $m-WO_3$ red minta válaszideje messze a legkisebb (~1,2 min). Azonban ezt valószínűleg mérési hiba okozta, ugyanis az $m-WO_3$ red minta gázszenzor görbéjének az alapvonala annyira csúszott, hogy gyakorlatilag elnyomta szinte teljesen az érzékelés csúcsait (31. ábra), így eltorzítva az érzékelés idejét is. Ezen kívül a hexagonális minták válaszideje nagyjából megegyezik (~20 min), míg a $m-WO_3$ ox alapú gázszenzoré ennél kisebb minden ammónia koncentráción (~10 min).



48. ábra A gázszenzorok válaszideje 200 °C-on

A 200 °C-on mért válaszidők (48. ábra) azt mutatják, hogy ezen a hőmérsékleten a m-WO₃ ox alapú szenzor a leggyorsabb érzékelő (~3,6 min), minden ammónia koncentráción, míg azután a h-WO₃ ox következik (~27 min). Ha a görbék alakját, vagyis az érzékelés idejének változását vesszük figyelembe, akkor láthatjuk, hogy az ugyanolyan szerkezetű (monoklin, ill. hexagonális) mintáké igen hasonló lefutású.

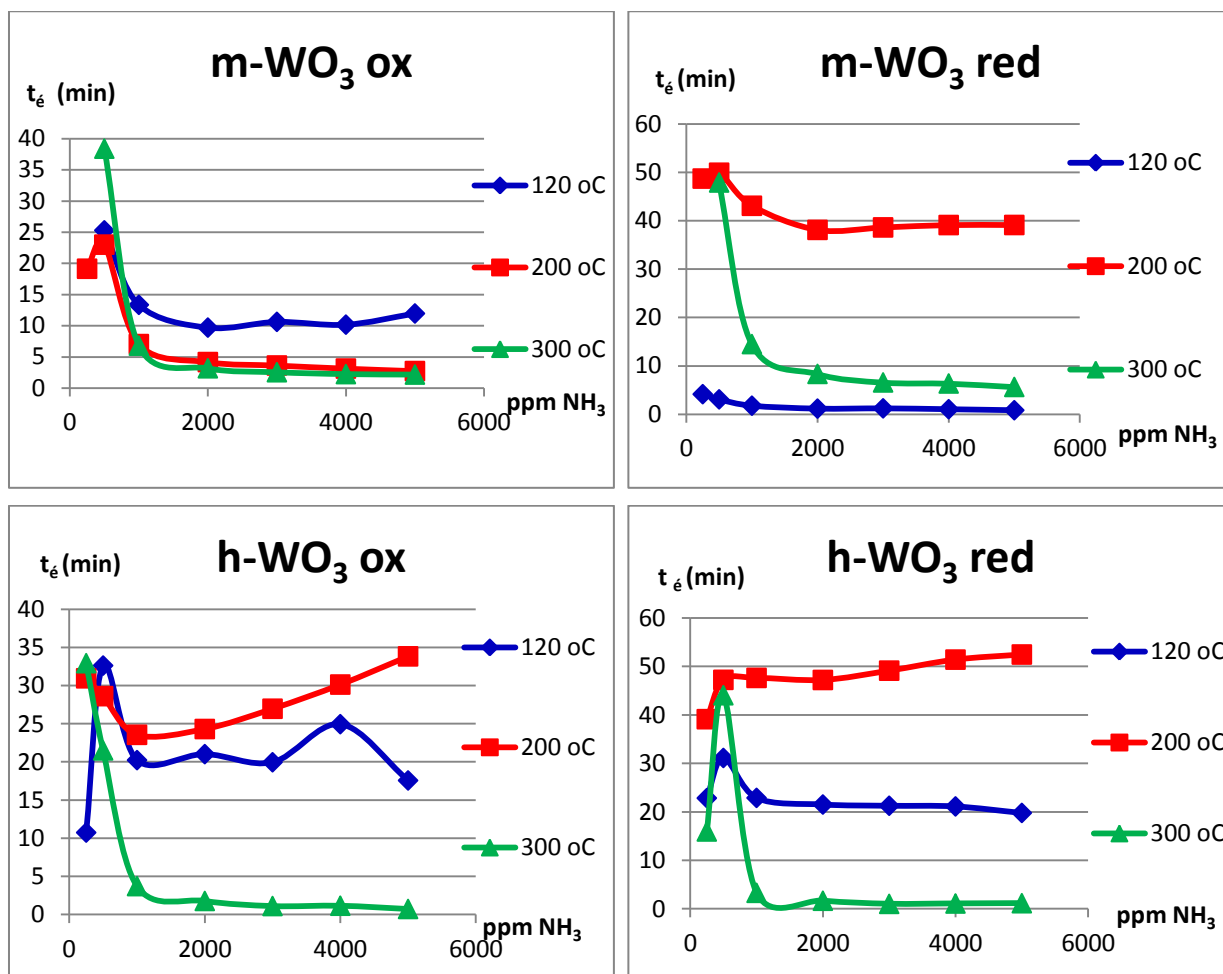
Tehát ezen a hőmérsékleten a válaszidők koncentrációfüggését a szerkezet határozza meg inkább, míg a nagyságát az összetétel.



49. ábra A gá szenzorok válaszideje 300 °C-on

A 300 °C-os mérési eredményekből azt érdemes észrevenni, hogy a legkisebb érzékelési ideje a hexagonális szerkezetű volfrám-oxidoknak volt (~ 1 min), Ezen a hőmérsékleten és nem kisebb, mint 1000 ppm ammónia koncentráción a redukált és oxidált hexagonális minták válaszideje gyakorlatilag megegyezett. A m-WO₃ ox érzékelési ideje, ezeknél kicsivel több volt (~ 2,5 min), az m-WO₃ red mintáé pedig nagyjából hatszorosa (~ 6,5 min) a hexagonális mintákénak. Itt is megfigyelhetjük a gá szenzorok mérési görbéinél (6.2.4.1 Az érzékenység) már tapasztalt, jelenséget, hogy a hőmérséklet emelésével egyre inkább elmosódnak a különbségek a különböző gá szenzorok tulajdonságai (itt konkrétan a válaszidejei) között.

Összegezve azt mondhatjuk, hogy 300 °C-on - az egyre kisebb különbségek mellett - ismét inkább a szerkezet az elsődlegesen meghatározó, míg az összetétel másodlagos szerepet kap.



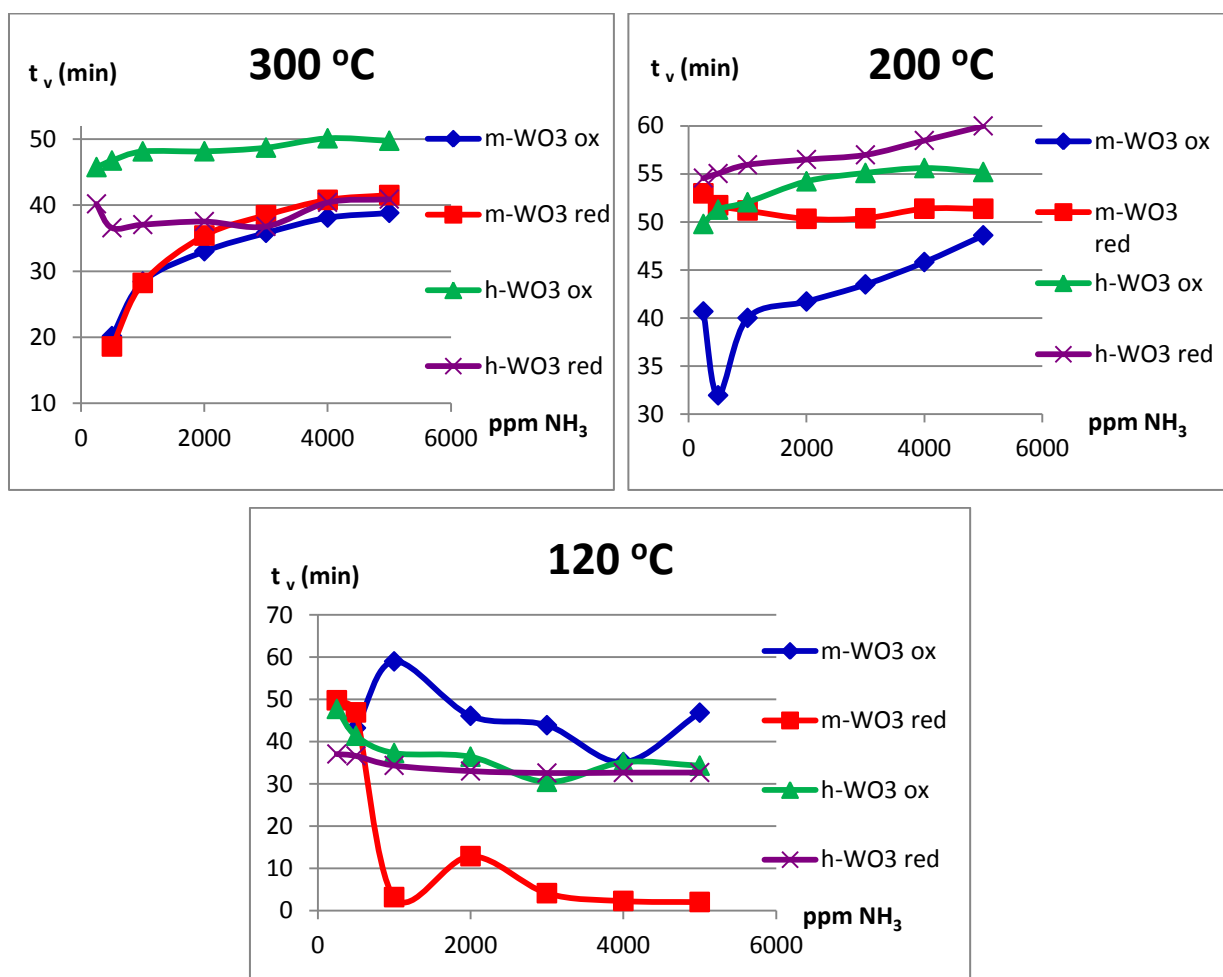
50. ábra A három különböző hőmérsékleten mért érzékelési idő az ammónia koncentráció függvényében, mintánként csoportosítva

Az 50. ábra ugyanazokat a görbéket láthatjuk, mint a 47. ábra - 49. ábra azzal a különbséggel, hogy itt mintánként lettek csoportosítva a válaszidők.

Ebből a fajta csoportosításból nagyon jól kitűnik, hogy az érzékelés idejére leginkább a hőmérséklet van hatással. Azt mondhatjuk, hogy minden szenzor 300 °C-on működött a legkisebb válaszidővel, ha figyelmen kívül hagyjuk a m-WO₃ red alapú szenzor eredményét 120 °C-on.

6.2.4.3 A visszatérési idők

A visszatérési idő is fontos paramétere a gázszenzoroknak. A visszatérési idő (t_v) alatt azt az időt értjük, ami a tesztgáz beadagolásának megszüntetése és a között telik el, hogy az ellenállás a tesztgáz beadagolásának utolsó pillanatában mért ellenállásról indulva 10 %-os eltéréssel megközelíti az R_{lev} értéket. Az így számolt értékek találhatóak az 51. ábra



51. ábra A visszatérési idők hőmérsékletenként csoportosítva

120 °C és 200 °C-on a visszatérési idők közel sem mutatnak olyan tendenciózus képet, mint az érzékelési idők vagy az érzékenység. Viszont ha alaposabban szemügyre vesszük a 300 °C-on mért visszatérési időket, akkor láthatjuk, hogy a megegyező kristályszerkezetű minták görbéi igen hasonló lefutásúak, sőt a két monoklin minta visszatérési ideje szinte pontról-pontra megegyezik.

6.2.4.4 A p-n érzékelési karakterisztika megváltozása

A szakirodalomban nem ismeretlen a jelenség, hogy valami külső tényező, vagy beavatkozás hatására megváltozik a félvezető típusa, ill. legalábbis az érzékelés karakterisztikája változik úgy, mintha maga a félvezető változott volna. Ennek számos és különböző oka lehet az irodalom alapján: egy p-típusú $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ félvezető, redukzív atmoszférikus hevítés után n-típusú érzékelőként viselkedik [61], n-típusú SnO_2 Ni^+ besugárzás hatására válik p-típusú érzékelővé [62], míg más vas-oxid a hőmérséklet- és gázkoncentráció változás hatására válik ellenkező típusú érzékelővé [63], más kutatók is arról számoltak be, hogy n-típusú $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ vált p-típusú érzékelővé [64], de olvashatunk olyan gázszenzorról is amely a relatív páratartalom miatt változik [63].

Szerintünk a p-n érzékelési karakterisztika megváltozása témakörébe elsősorban azok a megfigyelések tartoznak, ahol ez a változás reverzibilis, esetleg redukció játszódik le. A többi eset szerintünk dőpolás okozta változás (pl.: [62]), és az a tény közismert, hogy dőpolással megváltoztatható a többségi töltéshordozó fajtája a félvezetőben, így a félvezető típusa.

A [63]-ban található eset azért különösen érdekes, mert alacsony hőmérsékleten (250 °C) minden H_2S koncentráción n-típusú a Fe_2O_3 , míg 400 °C-on bizonyos koncentráció tartományban (0-30 ppm) p-típusú, de a felett ismét n-típusú félvezetőként viselkedik. 30 ppm NH_3 koncentrációnál gyakorlatilag alig van ellenállásváltozás, ez a határkoncentráció a p-n típusú érzékelések között. Továbbá megjegyzik a szerzők, hogy tömbi vas-oxid esetén nem tapasztaltak hasonló változást, de egyéb redukáló gázoknál (EtOH, MeOH, acetone) szintén megfigyeltek hasonlót, mint a H_2S -nél.

Az általuk vázolt magyarázat a jelenségre a következő (n-típusú félvezetőből indulnak ki) [63]: az alap kiindulási helyzet ugyanaz, mint amit már leírtunk a 4.1.2 Az érzékelés mechanizmusa c. fejezetben, vagyis a kemisorbeálódó oxigén a vezetési sávból vonja el az elektront, csapdázza azt, meghajlítja a sávokat. A szerzők szerint alacsonyabb hőmérsékleten (150-300 °C) az oxigén O_2^- formájában van jelen döntően a felületen, míg magasabb hőmérsékleten (300-350 °C) O^- és O^{2-} formában, ugyanis a kemisorpciónak van aktiválási energiája, így magasabb hőmérsékleten több elektront tudnak felvenni a felületen kötött oxigének. És emiatt nem a szokásos kiürített réteg jön létre, hanem egy ún. inverziós réteg a felszín alatt, amiben a fő töltéshordozók már a pozitív lukak, és ezért az n-típusú félvezető

felszíne úgy fog viselkedni, mint egy p-típusú félvezető. Mert már tudjuk, hogy ilyen hőmérséklettartományban a felszíni vezetés a domináns, szóval a felszínhez közeli elektronikus állapotok fogják meghatározni a félvezető viselkedését. Ha kis koncentrációban redukáló gázzal találkozik az ilyen inverziós réteggel rendelkező félvezető, akkor a redukáló gáz elektronokat ad le a O^- és O^{2-} -nal történő reakciója közben, mely elektronok visszasikerülnek a félvezető vezetési sávjába, de mivel arányait tekintve ez még nem sok (ui. kis gáz koncentráció volt), ezért nem szűnik meg az inverziós réteg, csak vékonyabb lesz, és marad a p-típusú érzékelés. Viszont ugyanezen a gondolatmeneten tovább menve, ha elég nagy a redukáló gáz koncentrációja, akkor teljesen megszűnik az inverziós réteg, és a szokásos kiürített réteg lesz belőle n-típusú félvezetővel.

Ez az elmélet igen tetszetős és logikus is, továbbá magyarázatot ad az általuk megfigyeltekre. Valószínűleg sok igazság van benne, de sajnos a mi esetünket nem magyarázza meg, ugyanis nálunk (legalábbis a mérési körülmények között), csak a hőmérséklettől függött az érzékelés típusa, a beadagolt NH_3 koncentrációtól független volt. Továbbá, mi nem magas, hanem pont alacsony hőmérsékleten figyeltük meg ezt a jelenséget, amire már nem jó az elméletük.

Esetünkben 120 °C-on csak az m- WO_3 ox minta viselkedett n-típusú félvezetőként. Mivel egy monoklin és két hexagonális oxid is p-típusúként érzékelt, valószínű, hogy nem a kristály szerkezettel összefüggő a jelenség kulcsa. Most nézzünk vissza egy pillanatra a 6.1.4 Röntgen-fotoelektron spektroszkópia (XPS) c. fejezetre, ott is a 2. táblázat eredményeire. Azt láthatjuk, hogy a m- WO_3 ox mintán kívül egyik sem teljesen oxidált, azaz W^{5+} és W^{4+} ionok vannak az oxidok felületén.

Tehát akkor azt mondhatjuk, hogy a mi esetünkben alacsony hőmérsékleten az enyhén redukált WO_3 -ok viselkedtek p-típusúként. Miért is fontos az, hogy részben redukált ionok vannak a felületen? Mert a keletkező oxigén vakanciákkal együtt ezek hozzák létre a hibahelyeket, ahol az oxigén adszorpciója is megtörténik. Y.M. Zhao és mtsi. $W_{18}O_{49}$ összetételű nanorudakat vizsgáltak gázszenzorként ammónia tesztgázzal, és p-típusú érzékelést tapasztaltak szobahőmérsékleten [66].

Ezek alapján mi is feltételezzük, hogy a részlegesen redukált volfrám ionok meghatározó szerepet játszanak a p-n karakterisztika megváltozásában. A hőmérséklet inverz hatását egyelőre nem értjük. Vannak kutatók, akik nem a félvezetők elektronikus szerkezetének megváltozásával magyarázzák a fenti jelenséget, hanem a katalizátorok

hőmérséklettől függő aktivitásától [64]. Első ránézésre ez is egy logikus magyarázat lenne, de nem valószínű, hogy a WO_3 alacsonyabb hőmérsékleten jobban katalizálja az ammónia nitrogén-oxidokra történő oxidációját, mely mint oxidáló gáz úgy léphetne kölcsönhatásba az n-típusú félvezetővel, mintha az ammónia reagálna a p-típusú félvezetővel.

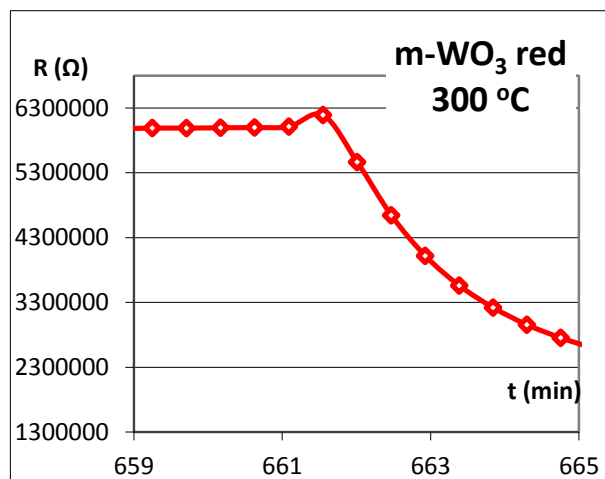
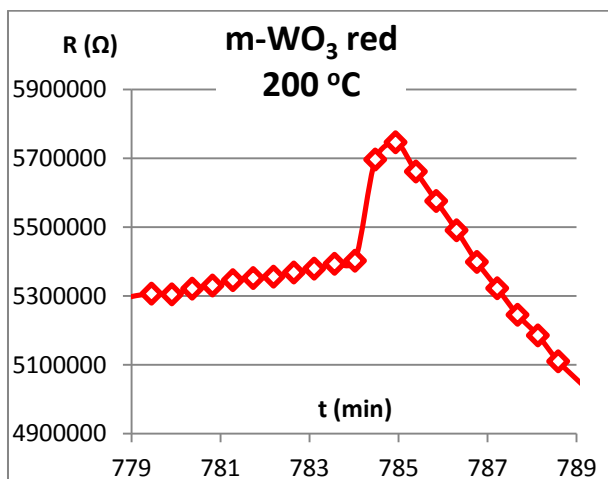
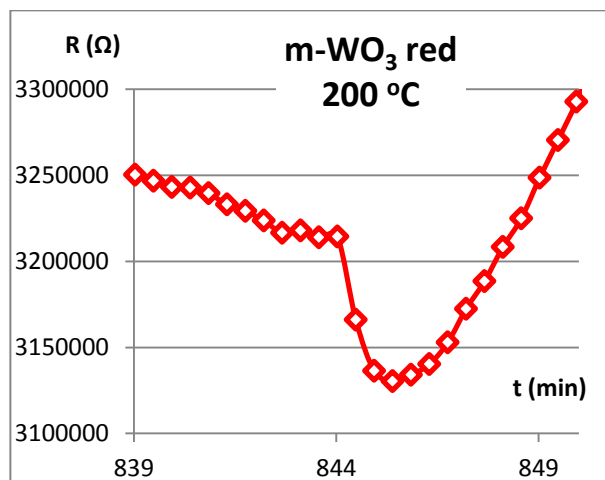
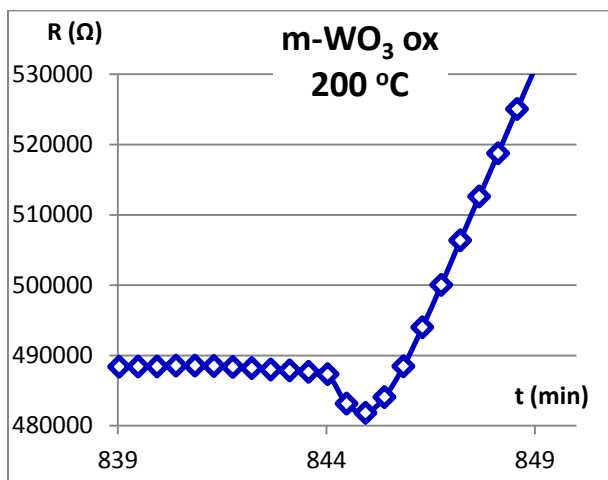
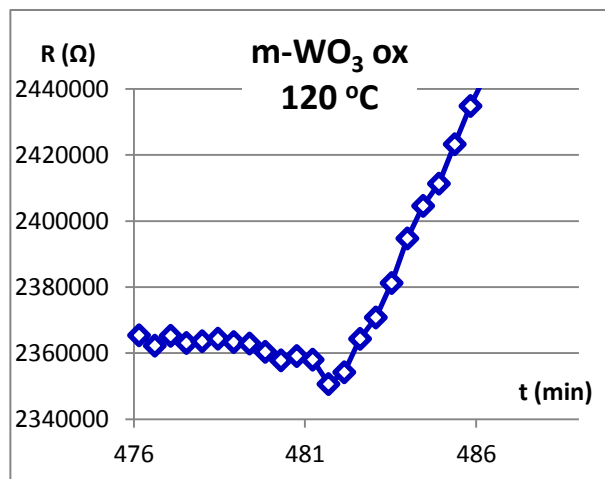
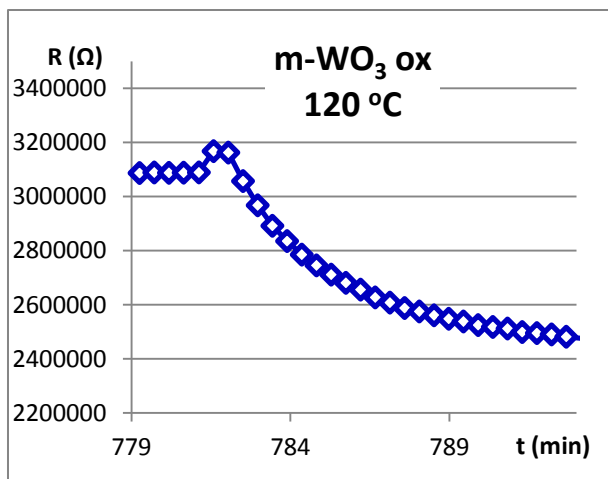
A pontos magyarázat még további kutatásokat igényel, önmagában már a jelenség megfigyelése is ritkaságszámba megy.

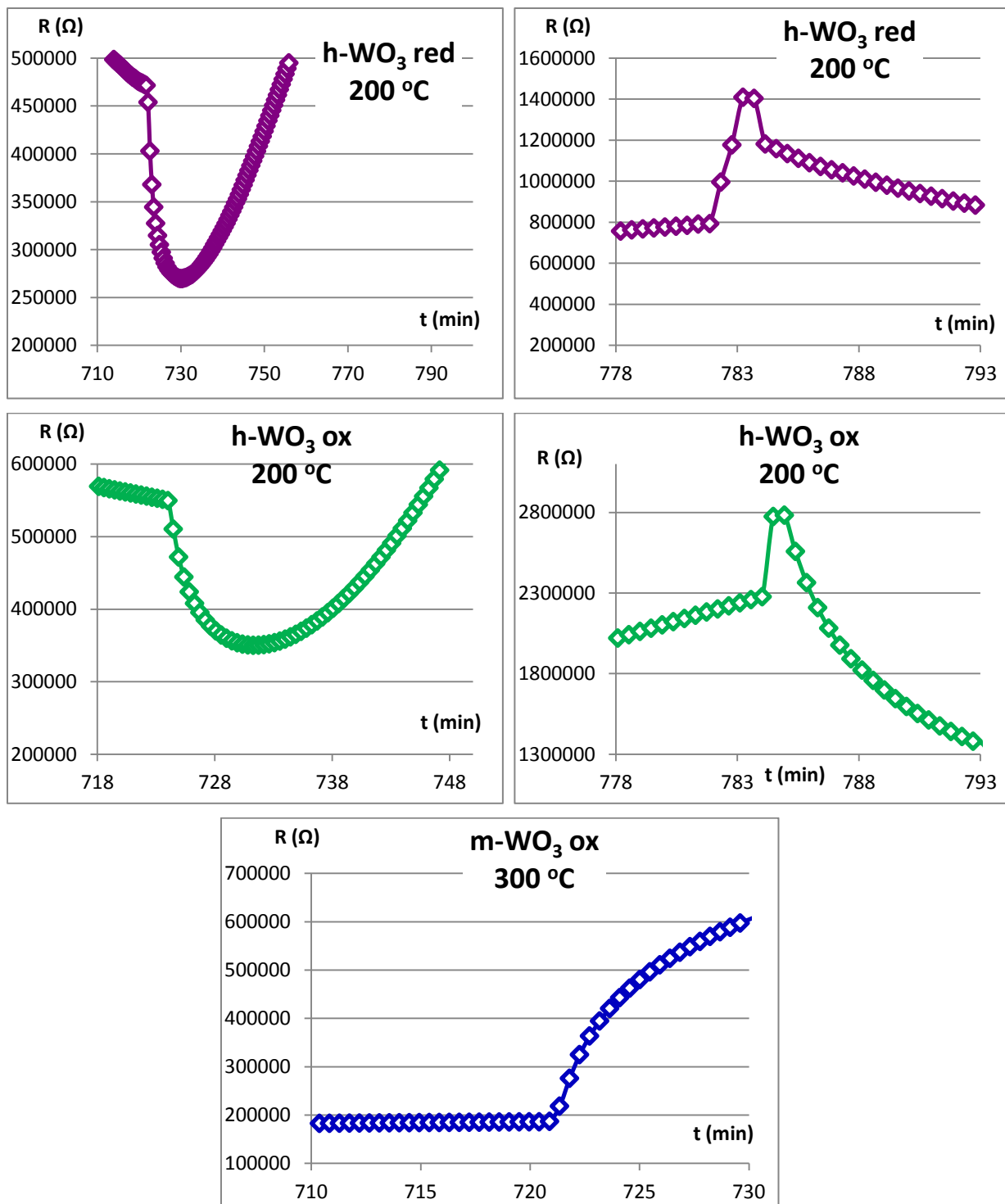
6.2.4.5 Az egyes szenzorok anomáliás viselkedése

Az ammónia adagolás megváltozása után megfigyelhető anomáliák nem módosítják sem a számolt érzékenységet, sem pedig az érzékelés idejét, mivel az érzékelés kezdetének azt az időpontot és ellenállásértéket vettük figyelembe, amikor az ammónia beadagolás megtörténik.

Azért döntöttünk e mellett a kiértékelés mellett, mert azt a helyzetet szeretnénk volna modellezni, ahol egy riasztó szenzor (pl. CO érzékelő szenzor) valódi körülmények között működik, és az anomáliákról nem tudunk előre. Egy ilyen helyzetben, egy n-típusú szenzor akkor jelez, redukáló gázra (tételezzük fel hogy a szenzor szelektív is), ha az ellenállás lecsökken egy bizonyos értékre. Azt, hogy „beadagolás” után meddig, és mennyire nő az ellenállás nem látja a szenzor. Az csupán, mint plusz érzékelési idő jelenik meg. A tesztgáz beadagolása utáni anomália, annyiban jelenik meg egy „valós”, riasztó szenzor működésében, hogy egy darabig nagyobb ammóniakoncentrációt jelez, mint a valódi csökkenő koncentráció, és így némi időkéssel jelzi a tiszta levegőt.

Ez egy igen érdekes és szokatlan megfigyelés, alapkutatási szempontból, mindenképpen figyelemre méltó.





52. ábra A különböző szenzorok, különböző anomáliái, és referenciaként a m-WO_3 ox 300°C szenzor 3000 ppm NH_3 beadagolásának megszűntetése körüli változás

Az 52. ábra ábrázoltuk az összes minta olyan gázszenzor görbéjének egy szakaszát, ahol valamilyen anomáliát tapasztaltunk. Referenciának az ábrán az utolsó diagramban

bemutatjuk az $m\text{-WO}_3$ ox alapú szenzor $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on 3000 ppm NH_3 beadagolásának megszüntetése körüli anomália nélküli változást. Az 52. ábra utolsó diagramján ($m\text{-WO}_3$ ox $300\text{ }^{\circ}\text{C}$) jól látszik, hogy ott semmilyen anomália sincs az ammónia beadagolás megszüntetésekor (vízszintes szakasz vége nem hajlik le mielőtt felfele menne).

Egyelőre nem látunk összefüggést az anomáliák típusa, mértéke, a hőmérséklet, az NH_3 koncentráció és a szenzor érzékelő anyaga között. Ugyanis például a $m\text{-WO}_3$ ox $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on mért görbéin alig két NH_3 koncentrációt érint a jelenség, míg $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on már három-négy NH_3 koncentrációt, tehát nem mondhatjuk, hogy a hőmérséklet emelésével csökken az anomália mértéke vagy időtartama. Az előző esettel ellentétesen például a hexagonális minták anomáliás ellenálláscsökkenése jelentős mértékű, és időtartamú $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on, viszont nyoma sincs az anomáliának $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on.

Az irodalomban a gázbevezetés megindításakor megfigyelhető anomáliára egy példát találtunk [40], amelyben az ok a p-n érzékelési karakterisztika változás kapcsán már említett inverziós réteg (A p-n érzékelési karakterisztika megváltozása 6.2.4.4 fejezet) kialakulásával magyarázzák. Azonban szerintünk ez nem magyarázat egyik fajta anomáliás viselkedésre sem.

Az anomáliás ellenálláscsökkenésre nem találtunk irodalmi hivatkozást.

A jelenség pontos okának felderítése céljából további kutatások szükségesek.

7 Összefoglalás

A félvezető-oxid gázérzékelő anyagok közül az egyik leginkább kutatott a WO_3 . Azonban eddig szinte csak a monoklin módosulatát vizsgálták korábban gázszenzorként, míg a második legfontosabb módosulattal, a hexagonális WO_3 -mal eddig csak kutatócsoportunk végzett a közelmúltban néhány előzetes vizsgálatot [8,51]. A csoport kidolgozott egy eljárást is, mellyel hexagonális-ammónium-oxid bronz, $(\text{NH}_4)_x\text{WO}_{3-y}$ hevítésével hasonló szemcseméretű és szabályozható összetételű hexagonális WO_3 mintákat tudnak előállítani [8,51].

A gázszenzorok, hosszú távú működése alatt lehetőség van a felület megváltozására mind összetételét, mind szerkezetét tekintve. A fenti módszer segítségével összehasonlítható modell WO_3 érzékelő anyagokat tudunk alkotni a fenti kérdés körüljárása céljából

Kutatómunkánk során a hexagonális-ammónium-oxid bronz, $(\text{NH}_4)_x\text{WO}_{3-y}$ hevítésével monoklin és hexagonális szerkezetű, enyhén redukált (kék színű) és teljesen oxidált (sárga színű) összetételű volfrám-trioxidokat állítottunk elő. A WO_3 minták kristályszerkezetét a hevítés hőmérsékletével, az összetételét pedig a hevítés atmoszférájával szabályoztuk. A minták előállítását termikus analízissel (TG/DTA-MS) követtük nyomon.

Ábrázoltuk a relatív ellenállás változást, vagyis az érzékenységet a koncentrációk függvényében, egy adott hőmérséklet esetén úgy, hogy mind a négy minta adatai egy táblázatban összehasonlíthatók, ill. mintánként külön-külön, ahol a változó a hőmérséklet.

A minták szerkezetét, összetételét, optikai tulajdonságait és morfológiáját por-röntgendiffrakciós (XRD), Raman, röntgen-fotoelektron (XPS), diffúz reflektancia (DR) UV-VIS spektroszkópiával, pásztázó elektronmikroszkópiával (SEM) és végül elektrondiffrakcióval kombinált transzmissziós elektronmikroszkópiával (TEM-ED) derítettük fel. A minták gázérzékelési tulajdonságait három különböző hőmérsékleten (120 °C, 200 °C, 300 °C) NH_3 tesztgáz alkalmazásával hét különböző koncentráción (250ppm, 500 ppm, 1000 ppm, 2000 ppm, 3000 ppm, 4000 ppm, 5000 ppm) vizsgáltuk. Mértük a szenzorok ellenállását az idő függvényében, tanulmányoztuk válasz- és visszatérési idejüket, valamint érzékenységüket a hőmérséklet és a gázkoncentráció függvényében.

Ezek alapján azt találtuk, hogy a mintáink fázistiszták, de a redukált minták kevésbé rendezettek (XRD, Raman). Az általunk becsült sávszélesség, 2,55 eV lett a m- WO_3 ox, és 2,72

eV a h-WO_3 ox esetén, ami a nanoméretű volfrám-oxidokra jellemző (DR UV-VIS). A különböző mikroszkópiás technikák (SEM, TEM-ED) segítségével megállapítottuk, hogy gömbszerű, 50-100 nm-es szemcsékből álló rendszerünk volt, amely nagy mértékben aggregálódott. Az elektrondiffrakció további fázisazonosítást tett lehetővé.

A különböző hőmérsékleteken mért NH_3 érzékenységi adatok alapján azt találtuk, hogy 120 °C-on a hexagonális minták rendelkeznek jobb gázérzékelési karakterisztikával, míg 300 °C-on a monoklin minták a jobbak összességében, amellett, hogy 200 °C-on semelyik minta sem volt kiemelkedő. A válaszidőket is tanulmányozva azt találtuk, hogy az csökken a hőmérséklet emelésével, ill. válaszidő változás görbék alapján is a kristályszerkezetnek van elsődleges meghatározó szerepe.

Továbbá tapasztaltunk egy ritka, és még nem teljesen megfejtett jelenséget, hogy a szenzorok egy része (m-WO_3 red, h-WO_3 ox, h-WO_3 red), 120 °C-on p-típusú érzékelőként viselkedett, míg 200 °C-tól kezdve n-típusúként (a WO_3 alapesetben n-típusú félvezető). A p-n váltás az összetétellel függött össze, csak azoknál a mintáknál jelentkezett, melyek enyhén redukált volfrám atomokat tartalmaztak

Ezenfelül két fajta anomáliát tapasztaltunk a gázszenzor görbéken, amik szignifikánsan nem függenek össze a hőmérséklettel, a kristályszerkezettel és az összetétellel sem.

Tehát arra a kérdésre a válasz, hogy a kristályszerkezet és az összetétel, hogyan befolyásolja a gázérzékelést, igen komplex választ kaptunk.

Az üzenete az eredményeknek, hogy valós gázszenzor tervezéskor nagyon körültekintően kell eljárni, mind az előállítás módszerét illetően, mind az anyag megválasztásakor.

8 Köszönetnyilvánítás

Köszönetet szeretnék mondani mindazoknak, akik valamilyen módon segítettek az OTDK munkámban közvetlenül, vagy közvetetten.

Elsősorban a legnagyobb köszönetet témavezetőmnek, Dr. Szilágyi Imre Miklósnak, szeretném mondani a témavezetéséért, azért a sok mindenért, amit kaptam tőle. Nagyon hálás vagyok neki azért a rengeteg lehetőségért, amit biztosított az együttes munka során, gondolok elsősorban a konferencia részvételekre. Igen szerencsésnek mondhatom magam, hogy ilyen nagylelkű témavezetőm volt. Továbbá nagyon köszönöm a rengeteg türelmét, és belém vetett bizalmát. Köszönöm neki, hogy hagyott önállóan is dolgozni, és partnerként is kezelt, noha ő jóval nagyobb tudású, és tapasztalatú szakember! Nagyon köszönöm neki, hogy nagyvonalúan állt a kutatási feladatokhoz, és biztosított minden szükséges eszközt, és annál is többet, továbbá mindig feladatorientált volt! Így személyével teljes értékű példát állított elém!

Ezen kívül köszönöm a családomnak, hogy háttérrel biztosítottak nekem, és megértőek voltak. Köszönetet szeretnék mondani középiskolás kémia tanárainknak, akik nagyban hozzájárultak pályaválasztásomhoz, segítettek, tanítottak. Nagyon hálás vagyok nekik, név szerint: Czuppon Györgyné, és Czírók Ede!

Továbbá köszönet illeti mindazokat, akik közvetlenül a kutatásokban segítettek:

- Dr. Paweł Pasierbnak a lehetőségért, a segítségért és a közreműködésért a gázszenzor mérésekkel kapcsolatban,
- Vargáné Dr. Josepovits Katalinnak az XPS mérések elvégzéséért,
- Dr. Dobos Gábornak a CasaXPS nevű programba az alapszintű bevezetésért,
- Dr. Tóth Attilának a SEM felvételek elkészítéséért,
- Dr. Németh Péternek a TEM-ED mérések elvégzéséért, és a segítségért a kiértékelésben,
- Vajna Balázsnak a Raman spektrumok felvételében történt közreműködéséért,
- Dr. László Krisztinának a fajlagos felület méréséért.

Ezenkívül köszönöm Tóth Máriának az általános motivációt.

9 A hallgató eddigi publikációi, konferencia prezentációi

Konferenci cikkek

1. Fórizs Balázs, Szilágyi Imre Miklós, Olivier Rossler, Németh Péter, Josepovits Katalin, Király Péter, Tárkányi Gábor, Tóth Attila, Vajna Balázs, Szegedi Ágnes: Nanoméretű WO_3 szemcsék alkalmazása fotokatalizátorként: a WO_3 kristályszerkezetének és összetételének hatása a fotokatalízisre. *XXXII. Kémiai Előadói Napok előadás összefoglalók*, Szeged, **2010.** október 25-27. p. 268-272.

Konferencia prezentációk

1. I.M. Szilágyi, M. Leskelä, B. Fórizs, J. Madarász, G. Pokol, J. Mizsei, P. Pasierb, M. Rekas, O. Rossler, Á. Szegedi: How do the crystal structure and composition of nanosize WO_3 influence its photocatalytic and gas sensing properties? *European Materials Research Society Fall Meeting*, 2011. szeptember 18-23. Varsó, Lengyelország (előadás)
2. I.M. Szilágyi, M. Leskelä, B. Fórizs, J. Madarász, G. Pokol, J. Mizsei, P. Pasierb, M. Rekas: WO_3 nanoszemcsék összetételének és kristályszerkezetének hatása a gázszenzor tulajdonságokra. *Magyar Kémikusok Egyesülete 1. Nemzeti Konferencia*, 2011. május 22-25. Sopron (poszter)
3. I.M. Szilágyi, M. Leskelä, B. Fórizs, J. Madarász, G. Pokol, J. Mizsei, P. Pasierb, M. Rekas: Effect of composition, crystal structure and preparation route of nanosize WO_3 on gas sensing properties. *European Materials Research Society Spring Meeting*, 2011. május 09-13. Nizza, Franciaország (előadás)
4. Fórizs Balázs: Nanoméretű WO_3 szemcsék alkalmazása fotokatalizátorként: a WO_3 kristályszerkezetének és összetételének hatása a fotokatalízisre. BME-VBK TDK konferencia, Polimerkémia és anyagtudományi szekció, II. helyezés, 2010. november 17.

5. B. Fórizs, I.M. Szilágyi, O. Rossler, P. Németh, K. Josepovits, P. Király, G. Tárányi, A.L. Tóth, B. Vajna, Á. Szegedi: Nanoméretű WO_3 szemcsék alkalmazása fotokatalizátorként: a WO_3 kristályszerkezetének és összetételének hatása a fotokatalízisre. *XXXIII. Kémiai Előadói Napok*, 2010. október 25-27., Szeged, (előadás)
6. Imre Miklós Szilágyi, Markku Leskelä, Balázs Fórizs, János Madarász, György Pokol, János Mizsei, Pawel Pasierb, Mięczysław Rekas: Effect of composition, crystal structure and preparation route of nanosize WO_3 on its gas sensing properties. *VII International Workshop on Semiconductor Gas Sensors - SGS 2010*, 12-16 September 2010, Kraków, Poland (előadás)
7. B. Fórizs, I.M. Szilágyi, M. Leskelä, J. Mizsei, B. Koczka, G. Pokol: Gas sensing properties of WO_3 nanowires prepared by electrospinning. *VII International Workshop on Semiconductor Gas Sensors - SGS 2010*, 12-16 September 2010, Krakow, Poland (poszter)
8. I.M. Szilágyi, M. Leskelä, B. Fórizs, J. Madarász, G. Pokol, J. Mizsei, P. Pasierb, M. Rekas: Effect of composition, crystal structure and preparation route of nanosize WO_3 on its gas sensing properties. *VII International Workshop on Semiconductor Gas Sensors - SGS 2010*, 12-16 September 2010, Krakow, Poland (előadás)
9. B. Fórizs, I.M. Szilágyi, O. Rosseler, J. Mizsei: WO_3 nanoszemcsék alkalmazása gázézekelesre és fotokatalízisben. *Fiatal Analitikusok Fóruma*, 2010. február 25. Budapest (előadás)
10. I.M. Szilágyi, O. Rosseler, B. Fórizs, Á. Szegedi, J. Mizsei, J. Madarász, G. Pokol: A termikus analízis szerepe nanoméretű WO_3 gázszenzorok és fotokatalizátorok előállításában. *MKE Analitikai Napok*, 2010. január 28-29., Budapest (előadás)
11. B. Fórizs, I.M. Szilágyi: Nanosize WO_3 for gas sensing and photocatalysis. *Seventh Students' Meeting - Processing and Application of Ceramics*, 03-05 December 2009, Újvidék, (Novi Sad), Szerbia (előadás)
12. B. Fórizs: Oszcilláló reakciók. *Szt. Margit Napok – ITDK előadások*, 2005, Budapest (előadás)

10 Irodalomjegyzék

1. George F. Fine et al.: Metal Oxide Semi-Conductor Gas Sensors in Environmental Monitoring *Sensors* 2010, 10, 5469-5502
2. N. Barsan et al.: Metal oxide-based gas sensor research: How to? *Sensors and Actuators B* 121 (2007) 18–35
3. G. Korotcenkov: Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice? *Materials Science and Engineering B* 139 (2007) 1–23
4. Chengxiang Wang et al.: Metal Oxide Gas Sensors: Sensitivity and Influencing Factors *Sensors* 2010, 10, 2088-2106
5. Sofian M. Kanan et al.: Semiconducting Metal Oxide Based Sensors for Selective Gas Pollutant Detection *Sensors* 2009, 9, 8158-8196
6. K. Wetchakun et al.: Semiconducting metal oxides as sensors for environmentally hazardous gases *Sensors and Actuators B* (2011) in press, doi:10.1016/j.snb.2011.08.032
7. Dr. Pődör Bálint: Mikroelektronikai érzékelők II előadás anyaga http://mti.kvk.bmf.hu/sites/mti.kvk.bmf.hu/files/2sensor_3.pdf
8. Szilágyi Imre Miklós : Nanoméretű volfrám-oxidok előállítása, szerkezete és alkalmazása a fényforrásiparban és gázszenzorokban Ph. D. értekezés
9. G. Korotcenkov: The role of morphology and crystallographic structure of metal oxides in response of conductometric-type gas sensors *Materials Science and Engineering R* 61 (2008) 1–39
10. S. Ashraf et.al: Aerosol-assisted chemical vapour deposition of WO₃ thin films using polyoxometallate precursors and their gas sensing properties *J. Mater. Chem.*, 2007, 17, 1063–1070
11. L. Chen et.al: Ag doped WO₃-based power sensor for the detection of NO gas in air in *Sensors and Actuators B* 89 (2003) 68-75
12. F. Bender et al.: Characterisation of a thin film WO₃ chlorine sensor in *Sensors and Actuators B* 77 (2001) 281-286
13. Wanf Yu-De et al.: Electrical and gas sensing properties of WO₃ semiconductor material in *Solid-State Electronics* 45 (2001) 639-644

14. K. Aguir: Electrical properties of reactively sputtered WO₃ thin films as ozone gas sensor in *Sensors and Actuators B* 84 (2002) 1–5
15. R. Ionescu: Ethanol and H₂S gas detection in air and in reducing and oxidising ambience: application of pattern recognition to analyse the output from temperature-modulated nanoparticulate WO₃ gas sensors *Sensors and Actuators B* 104 (2005) 124–131
16. Yani Li: Ethanol sensing properties of tungsten oxide nanorods prepared by microwave hydrothermal method *Ceramics International* 36 (2010) 1917–1920
17. Sofian M. Kanan et al.: Synthesis, FTIR studies and sensor properties of WO₃ powders *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 11 (2007) 19–27
18. M. Penza et al.: Gas recognition by activated WO₃ thin-film sensors array *Sensors and Actuators B* 81 (2001) 115–121
19. Shijun Luo et al.: Gas sensing properties and complex impedance analysis of La₂O₃-added WO₃ nanoparticles to VOC gases *Materials Chemistry and Physics* 109 (2008) 541–546
20. A.Yu. Lyashkov et al.: Gas sensing properties of WO₃-based ceramics to ethanol vapors *Sensors and Actuators B* 148 (2010) 1–5
21. Hoel et al.: Gas sensing with films of nanocrystalline WO₃ and Pd made by advanced reactive gas deposition *Sensors and Actuators B* 105 (2005) 283–289
22. L.F. Reyes et al.: Gas sensor response of pure and activated WO₃ nanoparticle films made by advanced reactive gas deposition *Sensors and Actuators B* 117 (2006) 128–134
23. Jong-Heun Lee: Gas sensors using hierarchical and hollow oxide nanostructures: Overview *Sensors and Actuators B* 140 (2009) 319–336
24. Vibha Srivastava et al.: Highly sensitive NH₃ sensor using Pt catalyzed silica coating over WO₃ thick films *Sensors and Actuators B* 133 (2008) 46–52
25. Tetsuya Kida et al.: Highly sensitive NO₂ sensors using lamellar-structured WO₃ particles prepared by an acidification method *Sensors and Actuators B* 135 (2009) 568–574
26. A. A. Tomchenko et al.: WO₃ thick-film gas sensors *Sensors and Actuators B* 46 (1998) 8–14

27. Xiao-Lin Li et al.: Highly Sensitive WO₃ Hollow-Sphere Gas Sensors Inorg. Chem., 2004, 43 (17), 5442-5449
28. A. Labidi et al.: Impedance spectroscopy on WO₃ gas sensor Sensors and Actuators B 106 (2005) 713–718
29. Layered WO₃/ZnO/36° LiTaO₃ SAW gas sensor sensitive towards ethanol vapour and humidity Sensors and Actuators B 117 (2006) 442–450
30. S. Vallejos et al.: Micro-machined WO₃-based sensors selective to oxidizing gases Sensors and Actuators B 132 (2008) 209–215
31. J. L. Solis et al.: Nanocrystalline tungsten-oxide thick-films with high sensitivity to H₂S at room temperature
32. Csaba Balázs et al.: Novel hexagonal WO₃ nanopowder with metal decorated carbon nanotubes as NO₂ gas sensor Sensors and Actuators B 133 (2008) 151–155
33. A. Boudiba et al.: Preparation of highly selective, sensitive and stable hydrogen sensors based on Pd-doped tungsten trioxide Proc. Eurosensors XXIV, September 5-8, 2010, Linz, Austria
34. Nguyen Van Hieu et al.: Preparing large-scale WO₃ nanowire-like structure for high sensitivity NH₃ gas sensor through a simple route Current Applied Physics 11 (2011) 657e661
35. Tae Song Kim et al.: Sensing characteristics of dc reactive sputtered WO₃ thin films as an NO_x gas sensor Sensors and Actuators B 62 _2000. 102–108
36. G.N. Chaudhari: Structural and gas sensing properties of nanocrystalline TiO₂:WO₃-based hydrogen sensors Sensors and Actuators B 115 (2006) 297–302
37. Tuan-Anh Nguyen et al.: Polycrystalline tungsten oxide nanofibers for gas-sensing applications Sensors and Actuators B (2011) in press, doi:10.1016/j.snb.2011.08.028
38. C. Balázs, L. Wang, E.O. Zayim, I.M. Szilágyi, K. Sedlackova, J. Pfeifer, A.L. Tóth, P.I. Gouma: Nanosize hexagonal tungsten oxide for gas sensing applications Journal of the European Ceramic Society 28 (2008) 913–917
39. Imre Miklós Szilágyi et al.: Preparation of hexagonal WO₃ from hexagonal ammonium tungsten bronze for sensing NH₃ Materials Research Bulletin 44 (2009) 505–508
40. L. Wang, J. Pfeifer, C. Balázs, I.M. Szilágyi, P.I. Gouma: Nanostructured hexagonal tungsten oxides for ammonia sensing. 2007 Proceedings of SPIE - The International

Society for Optical Engineering "Nanosensing: Materials, Devices, and Systems III", Boston, MA, USA, 2007. szeptember 9-12. Vol. 6769, p. 67690E.

41. Imre Miklós Szilágyi et al.: Gas sensing selectivity of hexagonal and monoclinic WO_3 to H_2S Solid State Sciences 12 (2010) 1857–1860
42. Imre Miklós Szilágyi et al.: Controlling the composition of nanosize hexagonal WO_3 for gas sensing Materials Science Forum Vol. 589 (2008) pp 161-166
43. Jun Tamaki et al.: Ultrahigh-sensitive WO_3 nanosensor with interdigitated Au nano-electrode for NO_2 detection Sensors and Actuators B 132 (2008) 234–238
44. T. Siciliano, A. Tepore, G. Micocci, A. Serra, D. Manno, E. Filippo: WO_3 gas sensors prepared by thermal oxidization of tungsten, Sensors and Actuators B 133 (2008) 321–326
45. Cyrus Zamani et al.: Detection of amines with chromium-doped WO_3 mesoporous material in Sensors and Actuators B 140 (2009) 557–562
46. Gubicza Jenő és Zsoldos Lehel: Röntgendiffrakció
<http://szft.elte.hu/~gubicza/szilfizjegyzet/rontgendiffrakcio.pdf>
47. Gwénaél GOUADEC et al.: Raman Spectroscopy of Nanomaterials: How Spectra Relate to Disorder, Particle Size and Mechanical Properties Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials 53, 1 (2007) 1-56
48. Pike Technologies: Diffuse Reflectance – Theory and Applications Application Note, www.piketech.com
49. A. Escobedo Morales et al.: Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures REVISTA MEXICANA DE FISICA S 53 (5) 18–22
50. Szegedi Tudományegyetem, Szerkezetvizsgálati laboratórium jegyzet, http://www.sci.u-szeged.hu/radio_rekin/radio/pdf_file/ESCA_gyak_ismerteto.pdf
51. I.M. Szilágyi, J. Madarász, G. Pokol, P. Király, G. Tárkányi, S.Saukko, J. Mizsei, A.L. Tóth, A. Szabó, K. Varga-Josepovits: Stability and Controlled Composition of Hexagonal WO_3 , Chem. Mater. 20 (2008) 4116–4125
52. Determination of the surface area by the BET method
http://zumbuhllab.unibas.ch/pdf/talks/080425_Tobias_BET.pdf
53. Pozsgai Imre: A pásztázó elektronmikroszkópia és elektronsugaras mikroanalízis alapjai (ELTE) Eötvös Kiadó Budapest

54. ICDD (International Centre for Diffraction Data) Powder Diffraction File, Release 2008
55. Gang Xin , Wei Guo, Tingli Ma: Effect of annealing temperature on the photocatalytic activity of WO₃ for O₂ evolution, Applied Surface Science xxx (2009) xxx–xxx
56. Kranthi K. Akurati, Andri Vital, Jean-Philippe Dellemann, Katarzyna Michalow, Thomas Graule, Davide Ferri, Alfons Baiker: Flame-made WO₃/TiO₂ nanoparticles: Relation between surface acidity, structure and photocatalytic activity, Applied Catalysis B: Environmental 79 (2008) 53–62
57. Peikang Shen, Ning Chi and Kwong-Yu Chan: Morphology of electrodeposited WO₃ studied by atomic force microscopy, Journal of Materials Chemistry, 10 (2000) 697-700
58. Walter M., Michael C., Olawunmi A., Norma R. de T., Krishnan R.: Combustion Synthesis and Characterization of Nanocrystalline WO₃: J. Am. Chem. Soc. 130 (2008) 6318–6319
59. Efrat Ohayon et al.: The application of ultrasound radiation to the synthesis of nanocrystalline metal oxide in a non-aqueous solvent Ultrasonics Sonochemistry 17 (2010) 173–178
60. Főrizs Balázs: Nanoméretű WO₃ szemcsék alkalmazása fotokatalizátorként: a WO₃ kristályszerkezetének és összetételének hatása a fotokatalízisre, Szakdolgozat BME Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék, 2010, Szakdolgozat
61. Y.C. Lee et al.: p-Type α-Fe₂O₃ Nanowires and their n-Type Transition in a Reductive Ambient Small 3 (2007) 1356–1361
62. Sanju Rani et al.: p-Type gas-sensing behaviour of undoped SnO₂ thin films irradiated with a high-energy ion beam Sensors and Actuators B 135 (2008) 35–39
63. Quanyi Hao et al.: Anomalous conductivity-type transition sensing behaviors of n-type porous α-Fe₂O₃ nanostructures toward H₂S Materials Science and Engineering B 176 (2011) 600–605
64. Gurlo et al.: An n- to p-type conductivity transition induced by oxygen adsorption on α-Fe₂O₃ Applied Physics Letters 85 (2004) 2280
65. AGILENT 34401A MULTIMETER Tutorial
66. Y.M. Zhao et al.: Room temperature ammonia sensing properties of W₁₈O₄₉ nanowires Sensors and Actuators B 137 (2009) 27–31