



---

BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM  
VEGYÉSZMÉRNÖKI ÉS BIOMÉRNÖKI KAR  
OLÁH GYÖRGY DOKTORI ISKOLA

# Nanoszerkezetű $WO_3$ alapú gázérzékelők

Tézisfüzet

Készítette: Takács Máté

Témavezető: Csikósné Dr. Pap Andrea Edit

Konzulens: Dr. Hórvölgyi Zoltán

MTA Energiatudományi Kutatóközpont  
Műszaki Fizikai és Anyagtudományi intézet



2018

## 1. Bevezetés és célkitűzés

---

A levegő minőségének ellenőrzése és a szennyezők koncentrációjának folyamatos nyomon követése fontos szempont és egyben kihívás is a kutatók számára. Az elmúlt évtizedek technológiai fejlődése számos környezeti és egészségügyi biztonsággal kapcsolatos problémát tárt fel. A környezetszennyező anyagok, az emberi szervezet számára mérgező vegyületek, az éghető és robbanásveszélyes gázok kibocsátásának csökkentése egészségügyi, biztonságtechnikai, és környezetvédelmi szempontból is elengedhetetlen. Ezért a gyártási műveleteknél, a termékfejlesztésnél és a környezetellenőrzésnél is elkerülhetetlen a légkör gázösszetételének, a kritikus szennyezők koncentrációjának pontos mérése és folyamatos nyomon követése.

A gázérzékelők a mérendő gáz valamilyen fizikai tulajdonságát vagy kémiai reakcióival járó jelenségeket mérik és alakítják át elektronikus jellé és közvetlenül számszerűsítve vagy számítógépes rendszerhez csatlakoztatva teszik a megfigyelő, illetve a folyamatvezérlő rendszer számára értelmezhetővé. Az elmúlt évtizedek kutatásai során kifejlesztett érzékelők szinte az összes veszélyes és éghető gáz kimutatására alkalmasak, de működési elveiktől függően különböző bonyolultságúak, ami a műszerek méretében, energiafogyasztásában és előállítási költségeiben is meghatározó. A szilárdtest érzékelők kimagaslóan előnyös tulajdonsága, hogy a félvezető technológiák adaptálásával nagy tömegben, kis méretben, kis energiafogyasztású, akár hordozható rendszerek is előállíthatók, amelyek tömeges alkalmazásával személyi védőeszközök és nagy területet lefedő érzékelő hálózatok alakíthatók ki. Megfelelő kommunikációs rendszerekbe beépítve (IoT, Internet of Things) minden eddiginél gyorsabb és pontosabb képet kaphatunk a környezet állapotáról. A mikroérzékelők jelentőségét kiválóan mutató példa a 60-as években a szenzorok fejlesztésében élenjáró Japánban a vékonyréteg  $\text{SnO}_2$  alapú szénhidrogén érzékelő család piaci bevezetése<sup>1</sup>, amely drámai mértékben csökkentette a lakástűzek, robbanások számát.

Dolgozatomban a vezetőképesség megváltozásának alapján működő vékonyréteg félvezető fémoxidok egy új anyagának, a nanostruktúrált  $\text{WO}_3$  előállítási technikáinak kidolgozásával és gázérzékelő tulajdonságaival foglalkozom, elsősorban az  $\text{NH}_3$  és a  $\text{H}_2\text{S}$  ppb-ppm szintű mérését célozva.

A hagyományos gázérzékelőket - különösen a kereskedelemben kapható érzékelőket<sup>2</sup> - általában alumínium-oxid hordozókon alakítják ki, és 1 W körüli fűtőtéljesítmény szükséges ahhoz, hogy az érzékelő réteget a megfelelő működési hőmérsékletre emeljék<sup>3</sup>. Ez az energiafogyasztás túl nagy a hordozható, akkumulátorral működtetett rendszerekhez. Az energiafogyasztás csökkentésének legegyszerűbb módja a fűtendő érzékelő réteg területének csökkentése és az érzékelő terület hőszigetelésének javítása. A jó hőszigetelés nemcsak a teljes energiafogyasztás minimalizálása miatt fontos, hanem a jelfeldolgozó elektronika és a különböző érzékelők ugyanazon a chipen történő integrálása miatt is<sup>4</sup>. Az érzékelés szelektivitása és/vagy mennyiségi meghatározása egy sok-elemes rendszerben különböző matematikai modellek segítségével javítható<sup>5</sup>. Ezért a

---

(1) T. Seiyama, A. Kato, K. Fujisishi and M. Nagatoni, A New Detector for Gaseous Components Using Semiconductive Thin Films, *Analytical Chemistry* (1962) 34, 1502-1503

(2) Inc., F. E., <http://www.figarosensor.com/>, In JAPAN, (2005)

(3) FIS, [www.fisinc.co.jp/](http://www.fisinc.co.jp/), In Kitazono, Itami, Hyogo 664-0891, JAPAN, (2010)

(4) M. Stankova, P. Ivanov, E. Llobet, J. Brezmes, X. Vilanova, I. Gracia, C. Cane, J. Hubalek, K. Malysz, X. Correig, Sputtered and screen-printed metal oxide-based integrated microsensor arrays for the quantitative analysis of gas mixtures, *Sens. Actuator B-Chem.*, (2004) 103, 23

(5) E. Llobet, J. Brezmes, R. Ionescu, X. Vilanova, S. Al-Khalifa, J. Gardner, N. Barsan, X. Correig, Wavelet transform and fuzzy ARTMAP-based pattern recognition for fast gas identification using a micro-hotplate gas sensor, *Sens. Actuator B-Chem.*, (2002) 83, 238.

gázérzékelők fejlesztésének egy fontos eleme a kis teljesítménnyel fűthető, magas hőmérsékletet biztosító mikrofűtőtestek (micro-hotplate) fejlesztése. Munkám során az MFA MEMS laboratóriumában kifejlesztett mikrofűtőtesteket használtam, melynek termo-mechanikai tulajdonságait és optimális szerkezetét Bíró Ferenc vizsgálta és dolgozta ki<sup>6</sup>. A feladatom a különböző módon nanostrukturált WO<sub>3</sub> érzékelő rétegek, ill. a mérőelektródok előállításának lépéseinek gyártástechnológiai integrálása volt.

A volfrám-oxid egy *n*-típusú félvezető, 2,6-3,6 eV tiltottsáv energiával<sup>7</sup>, amelyet nemcsak katalitikus/fotokatalitikus, elektrokróm rendszerekben, hanem szilárdtest gázérzékelők aktív rétegeként is alkalmaznak. A WO<sub>3</sub> intenzíven vizsgált gázérzékelő anyag, mivel sokféleképpen elő lehet állítani, ami sokfajta szerkezetű és struktúrájú volfrám-oxidot eredményez.

A nanotechnológia fejlődésével jól kontrollálható szerkezetű nanostrukturált anyagokat lehet létrehozni (pl. WO<sub>3</sub>), s ez új lendületet adott a szilárdtest gázérzékelők kutatásának. A félvezető fénoxid alapú szilárdtest gázérzékelők fejlesztésében egyaránt fontos a megfelelő szerkezetű fénoxid kialakítása, és a tömegtermelésre is alkalmas Si mikrotechnológiai megmunkálásokkal való kompatibilitás.

Doktori munkám fő motivációja olyan WO<sub>3</sub> alapú gázszenzorok kifejlesztése, melyek új nanoszerkezetüknek köszönhetően egyes gázok gyors, stabil és szelektív detektálására alkalmasak. Ennek elősegítésére alternatív technológiákkal nanostrukturált WO<sub>3</sub> szerkezeteket és vékonyrétegeket állítok elő és összehasonlítom gázérzékelési tulajdonságaikat. Különböző technikák segítségével adalékolom nemesfémekkel (Au, Pt), hogy megvizsgáljam az érzékenyítés hatását a válaszjel karakterisztikájára. A nanoszerkezetű WO<sub>3</sub> rétegek előállítása nedveskémiai eljárásokkal történik, szem előtt tartva az előállítási technikák illeszthetőségét a későbbi gázérzékelő gyártástechnológiájához. Így a kutatásom egyik fő része volt a szenzor teljes technológia gyártásának a megtervezése és kivitelezése is.

---

(6) F. Bíró, Metán-érzékelés mikro-pellisztorral című doktori értekezés, (2017) Vegyészmérnöki- és Anyagtudományi Doktori Iskola, Veszprém

(7) P. P. González-Borrero, F. Sato, A. N. Medina, M. L. Baesso, A. C. Bento, G. Baldissera, C. Persson, G. A. Niklasson, C. G. Granqvist, and A. Ferreira da Silva, Optical band-gap determination of nanostructured WO<sub>3</sub> film, Applied Physics letters, (2010) 96, 061909

(8) Z. Gu, H. Li, T. Zhai, W. Yang, Y. Xia, Y. Ma, J. Yao, Large-scale synthesis of single-crystal hexagonal tungsten trioxide nanowires and electrochemical lithium intercalation into the nanocrystals. Journal of Solid State Chemistry (2007) 180, 98-105

(9) T. Vilica, E. Llobet, Nickel doped WO<sub>3</sub> nanoneedles deposited by a single step AACVD for gas sensing applications, Procedia Engineering (2016) 168, 206 –210

(10) A. Nikfarjam, S. Fardindoost and A. I. Zad, Fabrication of Pd doped WO<sub>3</sub> nanofiber as hydrogen sensor, Polymers, (2013) 5, 45-55

(11) Y. Chai, C. W. Tam, K. P. Beh, F. K. Yam, Z. Hassan, Porous WO<sub>3</sub> formed by anodization in oxalic acid, J. Porous Mat., (2013) 20, 997-1002

## 2. Kísérleti módszerek

---

A munkám során előállított különböző morfológiájú hexagonális  $\text{WO}_3$  mintákat nedveskémiai eljárásokkal szintetizáltam. Az irodalomban már ismert savkatalizált hidrolízissel előállítható tiszta  $\text{WO}_3$  nanokristályok szobahőmérsékleten<sup>8</sup> monoklin kristályszerkezetben fordulnak elő, de egyes „szennyezők” hozzáadásával kialakulhatnak más kristályszerkezetű nanorészecskék is. Minden szintézis során az alkalmazott prekursor vegyület ( $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )  $\text{Na}^+$  tartalma elősegíti a stabil, hexagonális kristályszerkezetű  $\text{WO}_3$  nanokristályok kialakulását. A prekursor vegyület mellett a hozzáadott sók kationjai hozzájárulnak a különböző morfológia kialakulásához. A különböző adalékanyagok jelenlétén túl az egyes tisztítási lépések is befolyásolják az eltérő morfológia kialakulását. Az előállítás mindegyik esetben egy nyomástartó edényben (autoklávban) történt 120-180 °C-on. Az ideális paraméterek mellett bekövetkezett nukleáció eredményeként hexagonális kristályszerkezetű  $\text{WO}_3$  nanorudak, nanoháló és nanoszegfü morfológiájú szerkezeteket szintetizáltam.

A méretcsökkentést a CMOS technológia mikroelektro-mechanikai (MEMS) célra történő alkalmazásával érhetjük el. A MEMS technológiák segítségével minimális méretben, nagy tömegben, gazdaságosan állíthatók elő a kívánt eszközök. A technika magába foglalja a CMOS technológiában is jól ismert maszkolási, adalékolási, marási és rétegleválasztási eljárásokat, de kiegészülhet unikálisan alkalmazott lépésekkel is. A szilícium szelet hátoldalról indított tömbi megmunkálással hozható létre a kívánt membrán-szerkezet, természetesen a megfelelő rétegleválasztási és marási eljárások segítségével. A Taguchi típusú gázszenzorok jellemzője a megemelt működési hőmérséklet, amely biztosítja az érzékelő réteg ellenállás változását okozó gázok (oxigén, vízgőz, mérendő gázok) ad- és kemiszorpcióját. Az eszköz teljesítmény felvételének csökkentése a méretek csökkentésével és a jó termikus szigeteléssel érhető el, ezért az érzékelők egy membránon kialakított magasabb hőmérsékleten (< 600 °C) is stabilan működő mikrofűtőtestből áll, melynek felszínén alakítjuk ki az érzékenyítő réteget és a mérő-elektrodákat. A megvalósított mikrofűtőtest 20 mW teljesítmény-disszipáció mellett képes a 400 – 500 °C működési hőmérséklet elérésére. Munkám során az előállított különböző morfológiájú  $\text{WO}_3$  mintákat szuszpendálva cseppentéssel hoztam létre az MFA MEMS laboratóriumában kifejlesztett mikrofűtőtest membránjának közepére, így kialakítva a végső gázérzékelő struktúrát. A mintákat (10-100 ppm)  $\text{NH}_3$  gázra teszteltem.

A 70 nm rúdátmérővel rendelkező  $\text{WO}_3$  alapú gázérzékelő előnyös tulajdonságai miatt további kísérleteket és méréseket végeztem a szenzoron. A fémoxid alapú érzékelők érzékenységeinek növeléséhez, illetve a jobb szelektivitás eléréséhez alkalmazott technika a vékonyréteg valamilyen más fémmel (v. félfémmel) történő adalékolása<sup>9</sup>. Erre a leg-hatékonyabb megoldás a katalitikus tulajdonságú nemesfémekkel való érzékenyítés<sup>10</sup>. Doktori munkám során platina és arany nanoszemcséket preparáltam, majd a  $\text{WO}_3$  nanorúd minták szuszpendálása során adagolva cseppentettem fel a mikrofűtőtest membránjának felületére, kialakítva a nemesfémrészecskékkel érzékenyített  $\text{WO}_3$  nanorúd alapú gázérzékelőt. A mintákat ammónia és kén-hidrogén gázra teszteltem a ppb-ppm koncentráció tartományban.

Munkám másik fő célja volt egy olyan érzékelő rétegelőállítási technológiának a kidolgozása, ami a funkcionális követelmények mellett könnyen illeszthető a mikroelektro-mechanika megmunkálási folyamatokba és szeletszintű eljárással gyártható. Ezeket a követelményeket figyelembe véve két módon (szol-gél és elektrokémiai marás) állítottam elő pórúsos  $\text{WO}_3$  vékonyréteget, és optimalizáltam az eljárást a lehető legnagyobb pórústérfogat elérésére a réteg kémiai és fizikai stabilitásának megőrzése mellett.

A szol-gél eljárással jól kontrollálható vékonyréteg állítható elő. Ezt kihasználva különböző tenzid koncentrációk mellett mezopórusos  $\text{WO}_3$  vékonyfilmeket választottam le oxidált szilícium hordozóra. Kísérletsorozatomban célja az volt, hogy a lehető legnagyobb pórustérfogattal rendelkező réteget hozzam létre, figyelve annak kompakt rétegtulajdonságára és folytonosságára is. A használt nem-ionos Pluronic F127 tenzid gömbmicellákat képez a rétegben, majd annak kiégetése után hátrahagyott üregek révén jön létre a végső rendezett pórusos szerkezet. Az előállított szolokat „spin coater” segítségével vittem fel a mikrofűtőtest felületére, ügyelve annak optimális rétegvastagságára. Ennek a folyamatnak a gyártási technológiába történő beilleszthetősége érdekében kisebb módosításokat kellett végrehajtanom az alap szenzorstruktúrán.

Egy másik széles körben alkalmazott eljárás a pórusos vékonyréteg fémoxidok kontrollált előállítására a fém elektrokémiai marása, vagy más néven anodizálása. Az így kialakított oxidok szerkezete bizonyos határok közt jól szabályozható, egyfelől függ a kiinduló fém, jelen esetben a volfrám elektromos tulajdonságaitól, adalékoltságtól, orientációjától, másfelől az anodizálás során alkalmazott kísérleti paraméterektől, úgymint az elektrolit anyagi minőségétől és koncentrációjától, a hőmérséklettől és az alkalmazott áramsűrűségtől. Az irodalomban leírt<sup>11</sup> és a legjobb marási tulajdonságot eredményező 0,3 M-os oxálsav elektrolitot használtam szobahőmérsékleten, és csak az áramsűrűséget variáltam az optimalizálási kísérleteimben. A kísérlet során konstans feszültség mellett addig hagytam a folyamatot lejátszódni, míg az átfolyó áram le nem esett a néhány tized mA-es tartományba. A szenzor működőképességének feltétele a volfrám fém teljes átmaródása és oxidálódása, lehetőleg a felületre merőleges pórusrendszert képezve. Feladatomban volt ennek az előállítási folyamatnak a chip gyártástechnológiájába történő beillesztése, mely során kisebb változásokat kellett alkalmaznom az alap szenzorstruktúrán. A két módon előállított pórusos  $\text{WO}_3$  vékonyrétegeket is érzékenyítettem nemesfémekkel, mellyel akár a réteg szerkezetében vagy a réteg felületén tudunk olyan változást létrehozni, ami gázérzékenység növeléséhez vezethet.

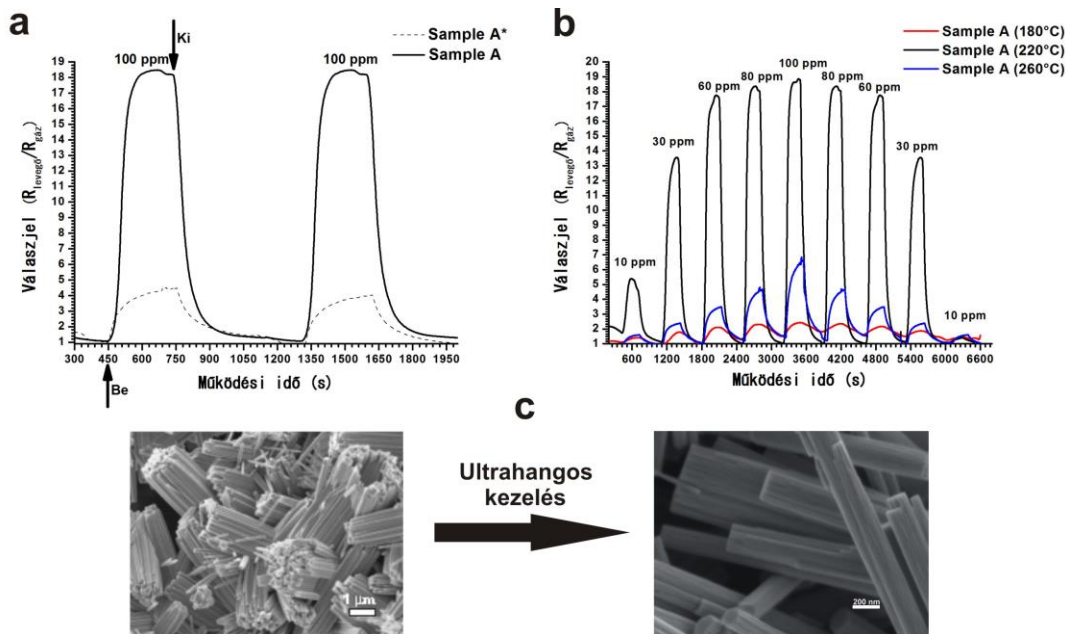
Az egyik módszer során nemesfémekkel „szennyezem” a  $\text{WO}_3$  érzékelőréteg felületét (pórusos  $\text{WO}_3$  esetében a pórusok belsejét), ezáltal nagyobb gázérzékenységet tudok elérni. A nemesfém anyagi minőségével pedig a gázszelektivitást tudom befolyásolni. A cseppentéssel felvitt nemesfém nanoszemcsék különállóak, esetleg kisebb aggregátumokat képeznek a réteg felületén.

A másik eljárás során a szol-gél módszerrel és elektrokémiai marással előállított mezopórusos  $\text{WO}_3$  vékonyrétegeket érzékenyítettem ALD-vel (atomi rétegleválasztás) létrehozott Pt réteggel is, hogy összehasonlítsam nemesfém részecskék leválasztási technikáinak hatását a gázszenzorok érzékenységére. Mivel pórusos felületre választottuk le a Pt réteget, ezért szükséges volt az egyes prekursor pulzusokat és a köztes öblítési lépéseket is meghosszabbítani, hogy a terméknek legyen ideje bediffundálni a pórusok belsejébe, illetve hogy az el nem reagált prekuzort ki tudjuk öblíteni a reakcióteréből. Ezen változtatások elősegítik a pórusos  $\text{WO}_3$  vékonyrétegek teljes felületének az ideális érzékenyítését.

### 3. Eredmények

#### 3.1 Különböző WO<sub>3</sub> nanokristályok előállítása és összehasonlítása

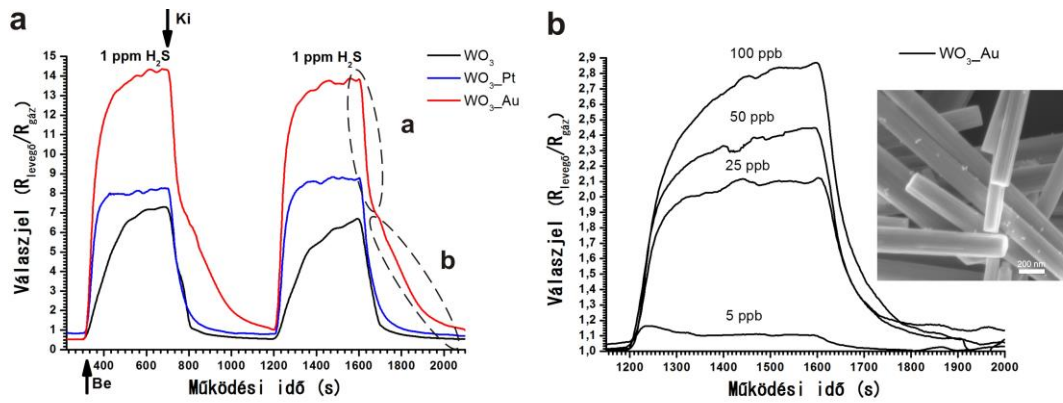
Munkám első részében különböző nanomorfológiával rendelkező hexagonális kristályszerkezetű WO<sub>3</sub> mintákat preparáltam. Az adalékanyagok és az előállítás során alkalmazott tisztítási folyamatok egyaránt szerepet játszanak a megfelelő kristályszerkezet és morfológia kialakításában. A hidrotermális eljárással, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> adalékolással előállított minták 50–70 nm-es rudak kötegeiből épülnek fel, melyek ultrahangos kezeléssel szétválaszthatóak. Összehasonlítva a kötegelt és a szétválasztott rudakból álló szerkezeteket, azt az eredményt kaptam, hogy a kisebb rúdátmérő többszörös (5x) gázérzékenységet eredményez, melyet az átmérő és a rétegvastagság összemérhetősége okoz. A preparált mintákat szuszpendált formában cseppentéssel vittem fel a mikrofűtőtest membránjára. A mintákat 10-100 ppm ammónia gázzal teszteltem és megállapítottam, hogy a minták morfológiája, illetve a végső szerkezetben maradt „szennyezők” nagymértékben befolyásolják a gázérzékenységet. Az 50-70 nm-es nanorúd szerkezetű WO<sub>3</sub> minták kiváló gázérzékelő tulajdonságokat mutattak. Az így kialakított szenzor gyors válasz-és regenerálási idő mellett stabil válaszjelet adott 100 ppm alatti NH<sub>3</sub> koncentrációra is (1. ábra).



1. ábra (a) Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-tal katalizált ultrahanggal és nélküle kezelt WO<sub>3</sub> rétegek válaszjelei 100 ppm NH<sub>3</sub>-ra, illetve (b) az ultrahanggal kezelt WO<sub>3</sub> rétegek válaszjelei NH<sub>3</sub>-ra különböző hőmérsékleten. (c) A két fajta WO<sub>3</sub> minta SEM képe.

#### 3.2 Nemesfémekkel adalékolt nanokristály rendszerek és érzékenységek

A gázszelktivitás és érzékenység növelése érdekében a WO<sub>3</sub> nanorúd mintákat arany és platina nanorészecskékkel érzékenyítettem. A preparált gázérzékelőket ammónia és kén-hidrogén gázzal teszteltem és kísérletileg megállapítottam, hogy az arany nanorészecskék jelenléte egyaránt növeli a H<sub>2</sub>S érzékenységet és a szelektivitást is (5x nagyobb érzékenység a nem adalékolt mintához képest). A szenzorok alacsony (ppb) koncentráció tartományban is megbízhatóan mérik a kén-hidrogént. A szenzorok jele 30–60 s válaszadási idővel és lassú (300 s) regenerálódási idővel jellemezhető. A deszorpciós karakterisztika két sebesség meghatározó folyamattal írható le, melyet a kezdeti gyors lefutás (O<sup>-</sup> kemiszorpció) és az arany nanorészecskék környezetében egy lassú kén deszorpció jellemez. (2. ábra).

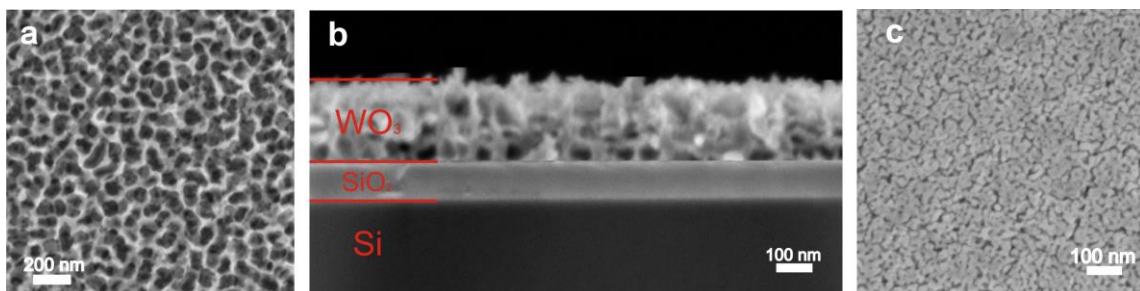


2. ábra A nem adalékolt és a fém aktivált hexagonális  $WO_3$  nanorúd alapú szenzorok jelalakja 1 ppm  $H_2S$  gázkoncentrációnál 260 °C-on. (b) Az arany nanorészecskékkel aktivált  $WO_3$  rétegek SEM képe és válaszjel alakja 1 ppm alatti  $H_2S$  gázkoncentrációknál, 260 °C-on mérve.

### 3.3 Mezopórusos $WO_3$ vékonyrétegek

Az érzékelő chip membránján cseppentéssel kialakított érzékenyítő réteg reprodukálhatóság szempontjából nem ideális, ezért munkám második felében a chipgyártásba szelvényben integrálható szol-gél és elektrokémiai eljárásokkal alakítottam ki a nanoszerkezetű  $WO_3$  vékonyrétegeket a mikrofűtőtestek felületén. A szol-gél eljárással előállított vékonyfilmek esetében a pórustérfogat növelésére Pluronic F127 tenzidet használtam. A 0,8 mM tenzid koncentráció mellett és 300 °C-os levegőn történő hőkezelést alkalmazva értem el 5-20 nm pórusátmérővel jellemezhető kompakt mezopórusos réteget (3. ábra).

Emellett porlasztott volfrám-fém oxálsavas elektrokémiai marásával hoztam létre a felületre merőleges pórusokból álló, teljes vastagságban átmart pórusos  $WO_3$  szerkezetet. Munkám során optimalizáltam a két mezopórusos szerkezet előállítási paramétereit. A korrektebb összehasonlíthatóság miatt, úgy határoztam meg a végső  $WO_3$  rétegek vastagságát, hogy az mindkét technológiával ~200 nm vastagságú legyen.

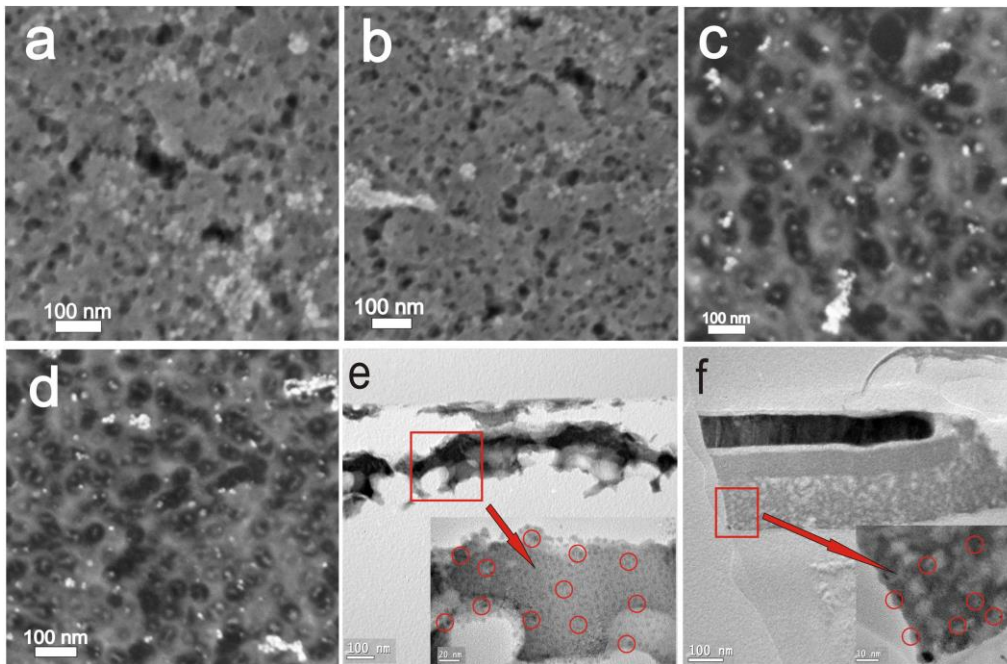


3. ábra (a) Az elektrokémiai marással kialakított (55V) 400 °C-on hőkezelt mezopórusos  $WO_3$  vékonyréteg SEM képe. (b) 200 nm volfrám fémről 55 V állandó feszültséggel anodizált pórusos  $WO_3$  réteg (~250 nm) keresztmetszeti SEM képe. (c) A szol-gél eljárással előállított pórusos  $WO_3$  vékonyréteg SEM képe.

### 3.4 Mezopórusos $WO_3$ vékonyrétegek adalékolása nemesfémrel

Nemesfémrel „szennyeztem” a  $WO_3$  érzékelőréteg felületét (pórusos  $WO_3$  esetében a pórusok belsejét), ezáltal nagyobb gázérzékenységet értem el. A nemesfém anyagi minőségével pedig a gázszelktivitást tudtam befolyásolni. A cseppentéses technikával felvitt nemesfém nanoszemcsék különállóak, esetleg kisebb aggregátumokat képeznek a réteg felületén. A nemesfém nanoszemcsékkel történő érzékenyítés esetében a ~150  $\mu m$  átmérőjű mezopórusos  $WO_3$  és 1 nM nanoszemcsét tartalmazó cseppből kiszámítható, hogy a laterálisan 1  $\mu m^2$   $WO_3$  felületen 50 – 70 db önálló nemesfém nanorészecske van jelen.

Az ALD érzékenyítés esetén a prekursorok pulzus-idejének és a köztes öblítési idők növelésével a szol-gél eljárással és elektrokémiai marással előállított mezopórusos rétegek teljes felülete a pórusok 200 nm-es mélységéig egyenletesen borítható platinával. A leválasztott, nominálisan 8 nm vastagságú Pt nem képez összefüggő réteget, hanem az érzékelés szempontjából ideális, a teljes felületen egyenletes eloszlású, 2–5 nm átmérőjű, szemcsék halmaza alakul ki (4. ábra).

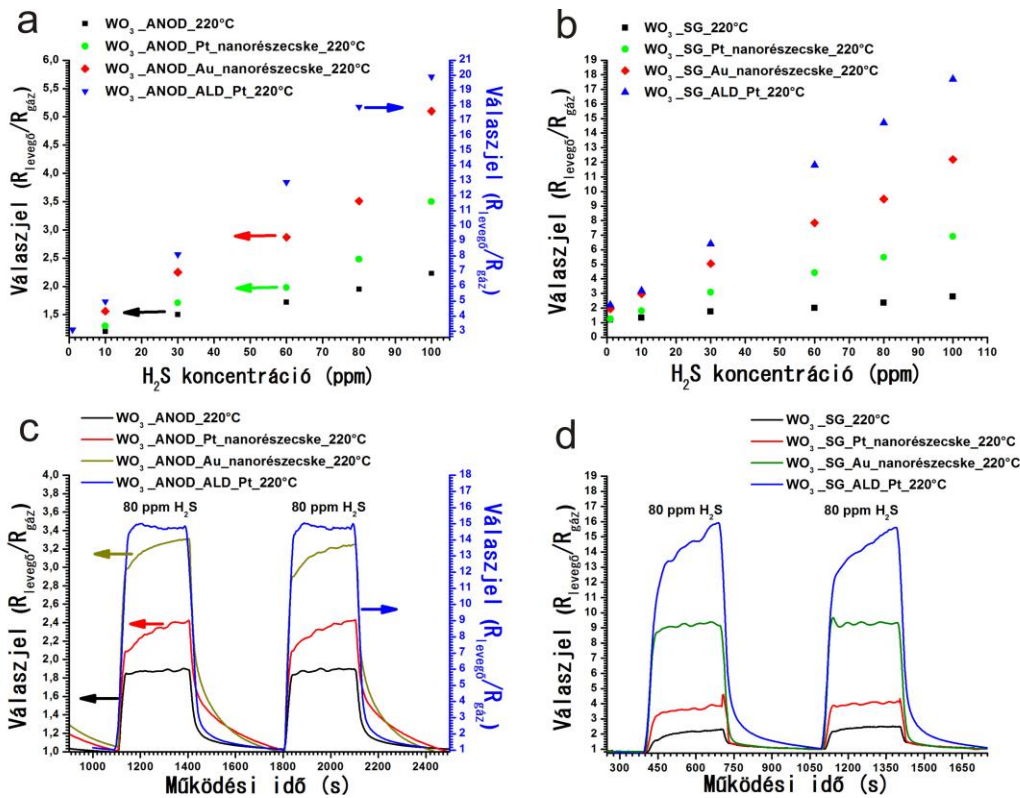


4. ábra (a) Arany nanoszemcsékkel érzékenyített szol-gél alapú  $WO_3$ , (b) platina nanoszemcsékkel érzékenyített szol-gél alapú  $WO_3$ , (c) arany nanoszemcsékkel érzékenyített anodizált  $WO_3$ , és (d) platina nanoszemcsékkel érzékenyített anodizált  $WO_3$  vékonyrétegek SEM képei. (e) ALD Pt-val érzékenyített  $WO_3$  anodizált (f) és szol-gél rétegek TEM képei.

### 3.5 Mezopórusos $WO_3$ érzékelő vékonyrétegek

A vékonyrétegek előnye a nanokristályok halmazával szemben az, hogy stabil és reprodukálható szerkezetet lehet létrehozni, ellenben jellemzően kisebb érzékenységet mutatnak. Kísérleteimben a platina és arany nanoszemcsékkel, illetve az ALD platínával adalékolt szerkezetek érzékenységét és dinamikáját is vizsgáltam  $NH_3$ -ra és  $H_2S$ -re. Az elektrokémiai marással, illetve a szol-gél módszerrel kialakított pórusos  $WO_3$  rétegek kén-hidrogén gázra kapott válaszjelein egyértelműen látható, hogy a nemesfémmel adalékolt minták nagyobb érzékenységet mutatnak minden hőmérsékleten és minden gázkoncentráción, mint a nem adalékolt  $WO_3$  filmek.  $H_2S$  gázra egyrészt az ALD platínával adalékolt rétegek több mint egy nagyságrenddel megnövelik az érzékenységet, másrészt pedig az arany nanoszemcsékkel adalékolt minta válaszjelei nagyobbak a platina nanorészecskékkel adalékolt mintakénál. A gázszenzorok vizsgált paraméterei tehát erősen függenek a  $WO_3$  réteg nanoszerkezetétől, továbbá a működési hőmérséklettől is.  $H_2S$ -re a stabil, reprodukálható karakterisztikát  $\sim 220$  °C-on,  $NH_3$ -ra  $\sim 260$  °C-on kaptam (5. ábra). Az elektrokémiai marással előállított  $WO_3$  réteg a gyakorlatban is elfogadható ( $t_{90} < 45$  s) válaszadási és regenerálási időt mutat. Egy másik jellemző különbség, hogy a nemesfém aktivált érzékelők sokkal érzékenyebbek  $H_2S$ -re, mint  $NH_3$ -ra. A tipikus válasz 5-7-szer nagyobb  $H_2S$  esetében, ami lehetővé teszi a hidrogén-szulfid szelektív érzékelését. A kétféle szerkezet különböző működési hőmérsékleten történő alkalmazásával szelektív gázérzékelés érhető el. Az érzékenység és szelektivitás jelenségeit a kémia reakciók aktiválási energiáinak kiszámításával is igazoltam.



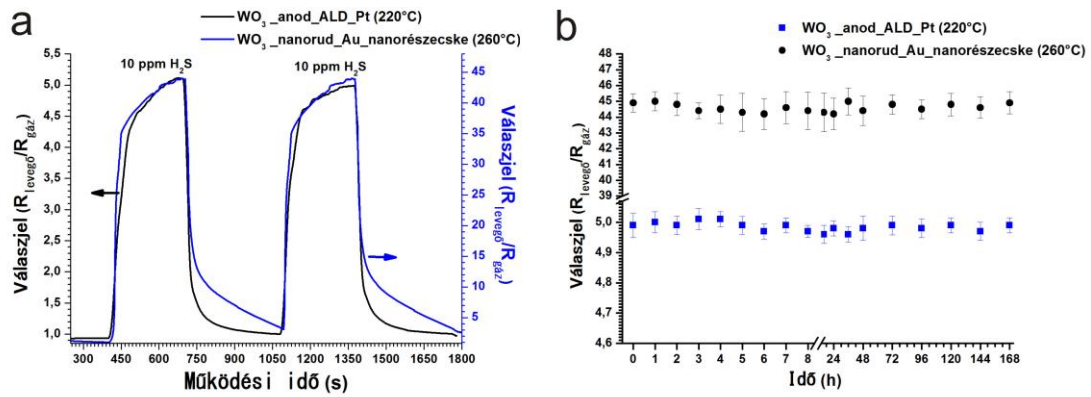


5. ábra Nem adalékolt anodizált (a) és szol-gél (b) alapú WO<sub>3</sub> rétegek és nemesfémekkel érzékenyített minták válasza különböző gázkoncentrációk mellett 220 °C-on tesztelve. Az elektrokémiai marással (c) és a szol-géllal (d) kialakított rétegek válaszzelei 80 ppm H<sub>2</sub>S gázra

### 3.6 H<sub>2</sub>S gáz mérése adalékolt WO<sub>3</sub> nanorúd alapú és elektrokémiai marással kialakított szenzorokkal

Az arany nanorészecskékkel érzékenyített WO<sub>3</sub> nanorúd illetve az elektrokémiai marással szintetizált és ALD platnával érzékenyített pórusos WO<sub>3</sub> vékonyrétegek mutatták a legnagyobb érzékenységet és szelektivitást (stabil és gyors válaszjel mellett) H<sub>2</sub>S gázra. Az arany nanoszemcsékkel érzékenyített WO<sub>3</sub> nanorúd alapú szenzor 9-szer nagyobb érzékenységet mutat az optimális működési hőmérsékleten, mint az ALD platnával érzékenyített pórusos (anodizált) WO<sub>3</sub> vékonyréteg. A különbség az arany nagyobb érzékenyítő hatásával és a WO<sub>3</sub> szerkezeti különbségével együttesen magyarázható. Az arany nanoszemcsékkel érzékenyített WO<sub>3</sub> nanorúd (~30 s) és az ALD platnával érzékenyített mezopórusos WO<sub>3</sub> vékonyréteg alapú (~45 s) szenzorok kénhidrogénre kapott válaszideje ( $t_{90}$ ) között kis különbség van, azonban a regenerálási idejükben és karakterisztájukban nagymértékben eltérnek egymástól. Míg az anodizált WO<sub>3</sub> alapú szenzor egy elsőrendű deszorpciós kinetikával (~100 s), addig az arannyal adalékolt WO<sub>3</sub> nanorúd alapú minta két elkülöníthető kinetikájú reakcióból tevődik össze és jóval hosszabb (~300 s) regenerálási időt mutat (6. ábra).

Egy érzékelő a gyakorlatban akkor alkalmazható, ha a szenzor válaszjele reprodukálható és stabil a hosszú távú tesztelése során. A két szerkezet érzékenységének időbeli stabilitását 1 hetes folyamatos üzemű méréssel vizsgáltam 10 ppm H<sub>2</sub>S gázra. Egyik minta esetében sem tapasztaltam érzékenység csökkenést a mérés során. Az esetleges válaszjel csökkenését/növekedését az alapvonal fluktuációja is okozhatja. A két minta stabilitás vizsgálatában a különbség ott tapasztalható, – ami a szenzor előállításából fakad – hogy míg a szelektív technológiával kialakított, ALD Pt-val érzékenyített pórusos minták érzékenysége között kicsi a szórás (<1 %), míg a cseppentéssel felvitt arany nanorészecskékkel adalékolt WO<sub>3</sub> nanorúd alapú minták érzékenysége között ~8 % (6. ábra).



6. ábra 10 ppm  $H_2S$  gázra tesztelt arannyal érzékenyített  $WO_3$  nanorúd alapú és ALD platinával érzékenyített mezopórusos  $WO_3$  vékonyréteg alapú szenzorok válaszjelei. (a) és stabilitásvizsgálata (b)

#### 4. Tézispontok

1. Hidrotermális eljárással  $Na_2SO_4$ ,  $K_2SO_4$ ,  $NaCl$ , és elsőként alkalmazva  $ZnSO_4$  adalékanyagok jelenléte mellett alakítottam ki hexagonális kristályszerkezetű, de különböző morfológiájú  $WO_3$  nanokristályokat tartalmazó szuszpenziókat, melyeket cseppentéssel vittem fel a mikrofüttőtest felületére. Gázérzékelési tulajdonságaik összehasonlítására reaktív porlasztással, szol-gél eljárással és volfrám vékonyréteg elektrokémia marásával állítottam elő nanoszerkezetű  $WO_3$  rétegeket [1][2].
2. Kísérletileg meghatároztam, hogy a jellemző geometriai méretek milyen módon befolyásolják a nanostrukturált  $WO_3$  réteg alapú gázszenzorok érzékenységét. A hidrotermális eljárással,  $Na_2SO_4$  adalékolással előállított rétegek 50 – 70 nm-es rudak kötegeiből épülnek fel, melyek ultrahangos kezeléssel szétválaszthatóak. A két szerkezetet összehasonlítva megállapítottam, hogy a kisebb rúdátmérő többszörös (5x) érzékenységet eredményez, melyet az átmérő és a tértöltési rétegvastagság összemerthetősége okoz. A jelenség analóg a vékonyrétegeknél ismert effektussal, azzal a különbséggel, hogy a térbeli hatás miatt annál sokkal intenzívebb [2].
3. Arany és platina nanorészecskékkel érzékenyített,  $Na_2SO_4$  adalékolással előállított nanorudas szerkezetek esetén megállapítottam, hogy az arany adalékolással  $H_2S$ -re szelektív, > 25 ppb érzékenységű gázszenzorok készíthetők. A szenzorok jele 30 – 60 s válaszadási idővel és lassú (300 s) regenerálódási idővel jellemezhető. A deszorpció karakterisztikáját vizsgálva két sebességmeghatározó folyamatot azonosítottam, melyet egyrészt a kezdeti gyors lefutás ( $O^-$  kemiszorpció) és az arany nanoszemcsék környezetében a kén lassú deszorpciója eredményez [3][4].
4. A Si alapú mikroelektronikai technológiákkal teljes mértékben kompatibilis szol-gél és elektrokémiai eljárásokat dolgoztam ki nanoszerkezetű  $WO_3$  vékonyrétegek laterálisan szelektív előállítására a mikrofüttőtestek felületén. A szol-gél eljárással előállított, MEMS (lift-off, fotolitográfia, stb.) technológiákkal kialakított rétegek előállításában elsőként alkalmaztam a pórustérfogat növelését elősegítő Pluronic F127 tenzidet. Kísérletsorozatban meghatároztam, hogy 0,014 : 0,0046 : 1 ( $WCl_6$  : F127 : etanol) molarány és 0,8 mM tenzidkoncentráció mellett 300 °C-os

levegőn történő hőkezelést alkalmazva érhető el 5 - 20 nm pórusátmérővel jellemezhető kompakt mezopórusos réteg. Magasabb hőmérsékleten töredezetté válik a réteg, míg nagyobb tenzid koncentrációnál a szol rétegeképzésre nem alkalmas [5][6].

5. Elsőként integráltam az érzékelő gyártástechnológiájába elektrokémiailag előállított pórusos  $\text{WO}_3$  réteget. A volfrám vékonyréteg oxálsavas (0,3M) elektrokémia marásával állandó, 55 V-os feszültség mellett 50 - 70 nm átmérőjű, a felületre merőleges orientációjú pórusos  $\text{WO}_3$  vékonyréteget alakítottam ki a mikrofüttőtest felületén. Kísérletileg megállapítottam, hogy a teljesen átmart pórusos 220 – 250 nm vastag  $\text{WO}_3$  szerkezet kialakításához 200 nm volfrám réteg és kb. 20 perc marási idő szükséges [6].
6. Elsőként alkalmaztam atomi rétegleválasztási technológiát (ALD) nanostrukturált réteget tartalmazó vezetőképesség változás mérésén alapuló gázszenzor érzékenyítésére. A prekursorok pulzus-idejének (0,4 és 4 s) és a köztes öblítési idők (15 s) növelésének hatására a szol-gél eljárással és elektrokémiai marással előállított mezopórusos rétegek teljes felülete a pórusok 200 nm-es mélységéig, egyenletesen beborítható Pt-val. Megállapítottam, hogy a rétegnövekedés nukleációs szakaszában az elméletileg 8 nm vastagságú Pt nem képez összefüggő réteget, hanem az érzékelés szempontjából ideális, 2–5 nm átmérőjű, a teljes felületen egyenletes eloszlású szemcsék halmaza [6].
7. Megállapítottam, hogy a gázszenzorok érzékenysége és dinamikája erősen függ a  $\text{WO}_3$  réteg nanoszerkezetétől, továbbá a működési hőmérséklettől.  $\text{H}_2\text{S}$ -re a stabil, reprodukálható karakterisztikát (érzékenység-idő)  $\sim 220^\circ\text{C}$ -on,  $\text{NH}_3$ -ra  $\sim 260^\circ\text{C}$ -on kaptam. Az elektrokémiai marással előállított  $\text{WO}_3$  réteg a gyakorlatban is elfogadható ( $t_{90} < 45\text{s}$ ) válaszadási és regenerálási időt mutat. A kétféle szerkezet különböző működési hőmérsékleten történő alkalmazásával szelektív gázérzékelés érhető el. A fenti érzékenység és szelektivitás jelenségeit a kémiai reakciók aktiválási energiáinak kiszámításával bizonyítottam [6].

## 5. Publikációk listája

---

### 5.1 Doktori értekezéshez kapcsolódó közlemények:

[1] M. Takács, Cs. Dücső, Z. Lábadi and A. E. Pap, Effect of hexagonal  $\text{WO}_3$  morphology on  $\text{NH}_3$  sensing, *Procedia Engineering* 87 (2014) 1011–1014

[2] M. Takács, Cs. Dücső, A. E. Pap, Fine-tuning of gas sensitivity by modification of nano-crystalline  $\text{WO}_3$  layer morphology, *Sensors and Actuators B* 221 (2015) 281–289, **IF:4,758**

[3] M. Takács, D. Zámbó, A. Deák, A.E. Pap, I. Bársony, Gas sensitivity enhancement of  $\text{WO}_3$  nano-rods by gold nanoparticles, *Procedia Engineering* 120 (2015) 1128–1131

[4] M. Takács, D. Zámbó, A. Deák, A. E. Pap, Cs. Dücső,  $\text{WO}_3$  nano-rods sensitized with noble metal nano-particles for  $\text{H}_2\text{S}$  sensing in the ppb range, *Materials Research Bulletin* 84 (2016) 480-485, **IF: 2,435**

[5] M. Takács and A. E. Pap, Gas sensitivity of sol-gel prepared mesoporous WO<sub>3</sub> thin film, *Procedia Engineering*, 168 (2016) 289–292

[6] M. Takács, Cs. Dücső and A. E. Pap, Nano-structured WO<sub>3</sub> layers sensitized with ALD Pt for quick detection of H<sub>2</sub>S, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 28 (2017) 17148-17155, **IF: 2,019**

### **5.2 A dolgozathoz csak áttételesen kapcsolódó közlemények:**

[7] F. Bíró, Gy. Z. Radnóczy, Zs. Baji, M. Takács, I. Bársony, Pt deposition techniques for catalytic activation of nano-structured materials, *Procedia Engineering* 168 (2016) 1148-1151

[8] F. Bíró, Cs. Dücső, Gy. Z. Radnóczy, Zs. Baji, M. Takács, I. Bársony, ALD nano-catalyst for micro-calorimetric detection of hydrocarbons, *Sensors and Actuators B* 247 (2017) 617-625, **IF: 5,401**

[9] S. I. Boyadjiev, O. Kéri, P. Bárdos, T. Firkala, F. Gáber, Zs. K. Nagy, Zs. Baji, M. Takács, and I. M. Szilágyi, TiO<sub>2</sub>/ZnO and ZnO/TiO<sub>2</sub> core/shell nanofibers prepared by electrospinning and atomic layer deposition for photocatalysis and gas sensing, *Applied Surface Sciences* 424 (2) (2017) 190-197, **IF: 3,387**

### **5.3 Prezentációk:**

[1] M. Takács, Cs. Dücső, Z. Lábadi and A. E. Pap, Effect of hexagonal WO<sub>3</sub> morphology on NH<sub>3</sub> sensing, Conference of EUROSENSORS, Brescia, Italy (2014) poszter előadás

[2] M. Takács, D. Zámbó, A. Deák, A. E. Pap, I. Bársony, Gas sensitivity enhancement of WO<sub>3</sub> nano-rods by gold nanoparticles, Conference of EUROSENSORS, Freiburg, Germany (2015) poszter előadás

[3] Takács Máté, Dücső Csaba, Pap Andrea Edit, Nanoszerkezetű WO<sub>3</sub> vékonyfilmek előállítására gázérzékelők mikrostruktúrák részére, Innováció a természettudományban 2015- Doktorandusz Konferencia, Szeged, (2015) előadás

[4] M. Takács and A. E. Pap, Gas sensitivity of sol-gel prepared mesoporous WO<sub>3</sub> thin film, Conference of EUROSENSORS, Budapest, Hungary (2016) poszter előadás

[5] Takács Máté, Pap Andrea Edit, Nanoszerkezetű WO<sub>3</sub> vékonyrétegek előállítása és alkalmazása gázérzékelő mikrostruktúrákban, Oláh György Doktori Iskola XIV. Konferenciája, Budapest, (2017) előadás

[6] Volentiru Emőke, Kerekes Nóra, Takács Máté, Hórvölgyi Zoltán, Pórusos SnO<sub>2</sub> és TiO<sub>2</sub> bevonatok előállítása szol-gél technikával, Proceeding of the "Műszaki Kémiai Napok 2014" Conference of Chemical Engineering, Veszprém, Hungary, (2011) előadás

[7] M. Takács, J. Kawakita, T. Chikiyow, Detection of dew condensation by micro galvanic-coupled arrays, SFJ meeting conference, Kanazawa, Japan, (2017) előadás