

ISSN 1561-8331 (Print)

ISSN 2524-2342 (Online)

УДК 544.22+544.08

<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-2-146-153>

Поступила в редакцию 18.08.2017

Received 18.08.2017

Ю. С. Гайдук¹, А. А. Савицкий¹, В. А. Ломоносов²¹Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь²Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению,
Минск, Беларусь

ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ ДАТЧИКИ ДИОКСИДА АЗОТА НА ОСНОВЕ КОМПОЗИЦИИ $\text{In}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--WO}_3$

Аннотация. Изучены газочувствительные свойства оксидной композиции $\text{In}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--WO}_3$, приготовленной золь-гель методом, с содержанием оксидов вольфрама 5 и галлия 4 мас.%. Установлено, что добавление оксида вольфрама приводит к существенному возрастанию чувствительности композиции $\text{In}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$ (4 мас. %) к диоксиду азота. Методами рентгенофазового анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния изучены структурные особенности исследованной композиции. Установлено, что совместная термическая обработка золь-гелей In_2O_3 , Ga_2O_3 , WO_3 приводит к формированию гетерогенного двухфазного материала, содержащего фазы твердого раствора $(\text{In}, \text{Ga})_2\text{O}_3$ и моноклинного WO_3 . По данным РФА, рост размера зерен WO_3 и In_2O_3 при термической обработке в смешанной композиции $\text{In}_2\text{O}_3\text{--WO}_3$ замедляется по сравнению с индивидуальными оксидами. Предполагается, что существенное увеличение чувствительности к низким концентрациям диоксида азота композиции, содержащей добавку WO_3 , может быть связано с наличием многозарядных адсорбционных центров (W^{4+} , W^{5+} , W^{6+}), а также с усложнением (по данным ЭПР) дефектной структуры двойной $\text{In}_2\text{O}_3\text{--WO}_3$ и тройной $\text{In}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--WO}_3$ композиции по сравнению с исходными оксидами. Изготовлены одноэлектродные полупроводниковые датчики диоксида азота с низким порогом детектирования ($\ll 1$ ppm) и низким энергопотреблением. Сенсорный отклик газовых датчиков на основе композиции $\text{In}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$ (4 мас. %) – WO_3 (5 мас. %) к газовым смесям, содержащим 10 ppm NO_2 в воздухе, имеет выраженный максимум при мощностях 80–90 мВт.

Ключевые слова: газовый сенсор, золь-гель метод, вольфрама оксид, индия оксид, оксиды азота

Для цитирования. Гайдук, Ю. С. Полупроводниковые датчики диоксида азота на основе композиции $\text{In}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--WO}_3$ / Ю. С. Гайдук, А. А. Савицкий, В. А. Ломоносов // Вестн. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2018. – Т. 54, № 2. – С. 146–153. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-2-146-153>

Y. S. Haiduk¹, A. A. Savitsky¹, V. A. Lomonosov²¹Belarusian State University, Minsk, Belarus²Scientific-Practical Materials research Center of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

NITROGEN DIOXIDE SEMICONDUCTOR SENSORS BASED ON $\text{In}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--WO}_3$ COMPOSITION

Abstract. The properties of oxide gas sensitive compositions $\text{In}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--WO}_3$ prepared by sol-gel method, with tungsten oxide 5 % wt., gallium oxide 4 % wt., have been investigated. Tungsten oxide addition was established to lead to significant increase in nitrogen dioxide sensitivity. The composition structural features were studied by X-ray diffraction analysis and Raman spectroscopy. It was found that thermal treatment of mixed sols In_2O_3 , Ga_2O_3 , WO_3 leads to the formation of heterogeneous two-phase material containing $(\text{In}, \text{Ga})_2\text{O}_3$ solid solution and monoclinic WO_3 phases. According to X-ray diffraction data, the growth in size of WO_3 and In_2O_3 grains during heat treatment in the mixed $\text{In}_2\text{O}_3\text{--WO}_3$ composition decelerates as compared to individual oxides. It is assumed that significant increase in the sensitivity to low concentrations of nitrogen dioxide of the composition containing WO_3 additive, as compared to the initial one, may be due to the presence of multiply charged adsorption centers (W^{4+} , W^{5+} , W^{6+}), as well as due to the complication (according to EPR) of the defect structure of the double $\text{In}_2\text{O}_3\text{--WO}_3$ and a triple $\text{In}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--WO}_3$ composition as compared to the initial oxides. Single-electrode semiconductor nitrogen dioxide sensors with a low threshold of detection ($\ll 1$ ppm) and low power consumption are fabricated. The response of gas sensors based on the $\text{In}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$ (4 % wt.)– WO_3 (5 % wt.) composition to gas mixtures containing 10 ppm of NO_2 in air has a pronounced maximum at powers of 80–90 mW.

Keywords: gas sensor, a sol-gel method, tungsten oxide, indium oxide, nitrogen oxides

For citation. Haiduk Y. S., Savitsky A. A., Lomonosov V. A. Nitrogen dioxide semiconductor sensors based on $\text{In}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--WO}_3$ composition. *Vestsi Natsyynal'най akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk=Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2018, vol. 54, no. 2, pp. 146–153 (In Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-2-146-153>

Введение. Полупроводниковые датчики широко используются в различных областях газового анализа. Как правило, последние имеют двухэлектродную конструкцию, при которой газочувствительный материал наносится между парой металлических электродов (Pt, Au, Ni и т. д.), а третий металлический электрод (обычно Pt) используется для нагрева подложки. Широкое распространение получили также датчики, имеющие в своей конструкции лишь один электрод [1]. На тонкой Pt-проволоке (20÷50 мкм) таких датчиков формируется спираль (обычно 7–13 витков), на которую при нагревании постоянным током, наносят коллоидный раствор гидроксидов определенных металлов или их композиций. После отжига при повышенной температуре вокруг спирали формируется цилиндрическая или шаровидная капсула оксидной композиции, обладающая чувствительностью к соответствующим газам.

Принцип действия полупроводниковых газовых датчиков заключается в химической адсорбции на поверхности полупроводникового материала молекул детектируемого газа, что изменяет концентрацию электронов в зоне проводимости полупроводника, вызывая изменение его электрической проводимости.

При этом относительный отклик одноэлектродного газового датчика определяется по уравнению

$$\Delta U_{\text{воздух}} = \frac{\Delta R_{\text{MeO}}}{R_{\text{MeO(воздух)}}} \frac{R_{\text{Pt}}}{R_{\text{Pt}} + R_{\text{MeO(газ)}}}, \quad (1)$$

где R_{Pt} и R_{MeO} – сопротивление платиновой спирали и полупроводниковой металлоксидной капсулы соответственно, а $R_{\text{MeO(воздух)}}$ и $R_{\text{MeO(газ)}}$ – сопротивления оксида металла на воздухе, и в атмосфере, содержащей определяемый газ соответственно [1].

В качестве материала для изготовления датчиков диоксида азота обычно используют оксиды олова, индия, вольфрама, цинка и их композиции с другими оксидами и (или) добавками переходных и благородных металлов, а также углеродных нанотрубок [2–4]. Оксид индия имеет сравнительно низкую газовую чувствительность и селективность. Тем не менее датчики на его основе имеют низкую потребляемую мощность, малые времена срабатывания и восстановления и хорошую долговременную стабильность. Для изготовления одноэлектродных датчиков обычно используют оксид индия с добавкой 1–10 мас. % оксида галлия, что существенно увеличивает чувствительность оксида индия к большинству газов окислительной и восстановительной природы, а также повышает электропроводность материала [5].

Ранее нами были исследованы физико-химические свойства наногетерогенной оксидной композиции $\text{WO}_3\text{--In}_2\text{O}_3$ в температурном интервале 200–900 °С и установлено существенное повышение чувствительности данной композиции к CO и NO₂ по сравнению с исходными оксидами [6].

Цель настоящей работы – исследование полупроводниковых датчиков на основе композиции оксидов индия, галлия и вольфрама, обладающих повышенной чувствительностью к диоксиду азота и предназначенных для работы в составе газоанализаторов воздуха, в том числе для целей экологического мониторинга.

Специфическими требованиями, предъявляемыми к датчикам для экологического мониторинга, являются возможность длительного режима работы, малая потребляемая мощность (менее 200 мВт), а также высокий уровень чувствительности, соответствующий действующим нормативам предельно допустимой концентрации (ПДК) и ниже. В настоящее время максимальная разовая концентрация диоксида азота составляет 250 мкг/м³ (0,12 ppm), среднесуточная – 100 мкг/м³ (49 ppb), а среднегодовая – 40 мкг/м³ (20 ppb).

Методика эксперимента. Золь вольфрамовой кислоты получали из водного раствора вольфрамата натрия $\text{Na}_2\text{WO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ с концентрацией 1,23 моль/л путем капельного вливания в раствор азотной кислоты (12 моль/л) при интенсивном перемешивании. Гидроксид индия $\text{In}(\text{OH})_3$ был приготовлен из 0,39 моль/л водного раствора $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \times 4,5\text{H}_2\text{O}$ осаждением 9,24 моль/л водным раствором аммиака. Гидроксид галлия $\text{Ga}(\text{OH})_3$ был приготовлен из 0,66 моль/л водного раствора $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \times 8\text{H}_2\text{O}$ осаждением 9,24 моль/л водным раствором аммиака. Полученные

золи очищали декантацией от примесей электролитов, затем смешивали в необходимых массовых соотношениях (в пересчете на оксиды индия, галлия, вольфрама). С целью получения образцов для рентгенофазовых исследований полученный после сушки при комнатной температуре ксерогель тщательно измельчали и прокаливали при 400–600 °С.

Фазовый состав полученных порошков определяли при помощи дифрактометра ДРОН-3 (Co-K $_{\alpha}$ -излучение). Спектры КРС исследовали при комнатной температуре на конфокальном спектрометре Nanofinder High End (LOTIS ТП, Беларусь–Япония). Для возбуждения сигнала использовали твердотельный лазер (излучение 532 нм, мощность – 20 мВт). Излучение фокусировалось на поверхности образца объективом 50 \times (числовая апертура 0,8), что определяло размер области возбуждения $d \sim 1$ мкм. Мощность лазерного излучения ослаблялась до 200–600 мкВт. Обратнорассеянное излучение диспергировалось дифракционной решеткой 600 мм $^{-1}$. Время накопления сигнала составляло 30 с. В качестве фотоприемника использовали глубокоохлаждаемую кремниевую CCD-матрицу.

Спектры ЭПР образцов регистрировались на спектрометре RadioPan SE/X-2543 с резонатором Н $_{102}$ в X-диапазоне при комнатной температуре на частоте СВЧ-излучения в резонаторе $\sim 9,3$ ГГц. Частота модуляции магнитного поля составляла 100 кГц, амплитуда – 0,1 мТл.

Одноэлектродные датчики изготавливали по стандартной технологии, предусматривающей нанесение капельным методом на разогретую постоянным током спираль из платиновой проволоки (диаметр 20 мкм) зольей композиций In $_2$ O $_3$ –Ga $_2$ O $_3$ (4 мас. %), In $_2$ O $_3$ –Ga $_2$ O $_3$ (4 мас. %) – WO $_3$ (2 мас. %) и In $_2$ O $_3$ –Ga $_2$ O $_3$ (4 мас. %) – WO $_3$ (5 мас. %) и последующим нагревом сформированной керамической капсулы током 140 мА в течение 2 ч.

Для исследования газочувствительных свойств датчиков использовали поверочные газовые смеси в баллонах, содержащие 3000 ppm CO в азоте, и синтетическом воздухе, содержащем 79 об.% азота и 21 об.% кислорода. Калибровочные смеси, содержащие диоксид азота и водород в воздухе, готовили согласно [7].

Сенсорный отклик ΔU определяли по формуле $S = \Delta U = U_0 - U_g$ при воздействии газовой смеси CO с азотом и воздухом, и по формуле $S = \Delta U = U_g - U_0$ при воздействии газовой смеси NO $_2$ с воздухом, где U_g и U_0 – напряжения на сенсорах в газовой смеси и на воздухе при неизменном значении тока нагревателя. Потребляемая мощность последнего определялась как $P = I \times U_0$.

Относительное стандартное отклонение чувствительности сенсора s_r , %, рассчитанное по формуле: s_r , % = s/x_{cp} , где x_{cp} – среднее значение чувствительности, полученное по данным трех измерений, не превышало 20 %.

Результаты и их обсуждение. Чувствительные элементы (ЧЭ) из чистых In $_2$ O $_3$ и WO $_3$ в составе одноэлектродных газовых датчиков показали определенную чувствительность к газам окислительной и восстановительной природы, в том числе к CH $_4$, C $_3$ H $_8$, CO, NO $_2$. Однако такие датчики не обладали селективностью между указанными газами и имели сравнительно высокую мощность (200–300 мВт). При этом ЧЭ одноэлектродных датчиков на основе чистого WO $_3$ обладали очень малой чувствительностью ко всем исследованным газоздушным смесям (сигналы не превышали 10–12 мВ), в то время как ЧЭ на основе оксида индия показывали более высокие отклики. Введение в состав газочувствительного слоя на основе In $_2$ O $_3$ добавки оксида вольфрама WO $_3$ привело к увеличению чувствительности последнего к метану и оксиду углерода, причем к CH $_4$ в наибольшей степени (к CO – в 2 раза, к CH $_4$ – в 4 раза) [8].

Добавка оксида галлия к оксиду индия позволила повысить электропроводность и снизить мощность одноэлектродных датчиков на основе In $_2$ O $_3$. Ранее нами было установлено, что в системе In $_2$ O $_3$ –Ga $_2$ O $_3$ наибольшей чувствительностью к диоксиду азота обладают датчики, содержащие 1–8 мас. % Ga $_2$ O $_3$ [5]. Дальнейшее увеличение содержания оксида галлия в композиции (до 30 мас.%) приводило к незначительному повышению электрического сопротивления датчиков и снижению чувствительности к диоксиду азота в интервале концентраций 2–11 ppm.

Методом рентгенофазового анализа установлено образование в процессе отжига образцов In $_2$ O $_3$ –Ga $_2$ O $_3$ –WO $_3$ в интервале температур 400–600 °С твердого раствора (In,Ga) $_2$ O $_3$ на основе кристаллической структуры C–In $_2$ O $_3$. Совместная термическая обработка зольей In $_2$ O $_3$, Ga $_2$ O $_3$, WO $_3$ приводит к формированию гетерогенного двухфазного материала, содержащего фазы твердого

раствора $(\text{In, Ga})_2\text{O}_3$ и моноклинного WO_3 (PDF 87–2404) (рис. 1). Наличие фазы WO_3 подтверждается присутствием на рентгенограмме тройной композиции характеристических пиков WO_3 при $2\theta = 27\text{--}28^\circ$, отсутствующих на рентгенограммах образцов In_2O_3 и $(\text{In,Ga})_2\text{O}_3$.

Изменение фазового состава и морфологии частиц с ростом температуры отжига прослеживается на спектрах КРС соответствующих порошков WO_3 . Согласно литературным данным [9], три интенсивные линии, соответствующие рамановским сдвигам при $270, 715$ и 805 см^{-1} , характерны для кристаллического образца WO_3 . При этом с увеличением температуры отжига, что по данным РФА сопровождается ростом областей когерентного рассеяния (ОКР), соответствующих размерам микрокристаллитов [6], снижается интенсивность линий 270 и 715 см^{-1} по отношению к интенсивности линии 805 см^{-1} . Изменение соотношения интенсивностей линий наблюдается также для образцов In_2O_3 с различной температурой отжига. В образце In_2O_3 , отожженном при 600°C (ОКР $\sim 35\text{ нм}$), отчетливо проявляются линии при $78, 131, 307, 367, 414, 494\text{ см}^{-1}$, что соответствует литературным данным [10]. В спектре слабоакристаллизованного образца In_2O_3 , полученного ультразвуковым синтезом и отожженного при 300°C (ОКР $\sim 8\text{ нм}$), проявляются лишь две первые линии. На рис. 2, а представлены спектры КРС образца WO_3 , отожженного при 600°C (2 ч), а на рис. 2, б – спектры КРС оксида индия, композиции $\text{In}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$ (4 мас. % Ga_2O_3) и композиции $\text{In}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$ (4 мас. %)– WO_3 (5 мас. %). Сравнение спектров In_2O_3 и композиции $\text{In}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$ (4 мас. % Ga_2O_3) показывает отсутствие значимых различий в положении и интенсивности пиков, что соответствует идентичности структуры (кубическая) и близости параметров решеток оксида индия и твердого раствора $(\text{In,Ga})_2\text{O}_3$. Спектр КРС тройной композиции $\text{In}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$ (4 мас. %) – WO_3 (5 мас. %) содержит также пик при 805 см^{-1} , что может подтверждать наличие в образце некоторого количества фазы WO_3 .

На рис. 3. представлена зависимость сенсорного отклика к ряду газовых смесей от мощности для одноэлектродных датчиков на основе In_2O_3 и композиции $\text{In}_2\text{O}_3\text{--WO}_3$ (5 мас. %)– Ga_2O_3 (4 мас. %).

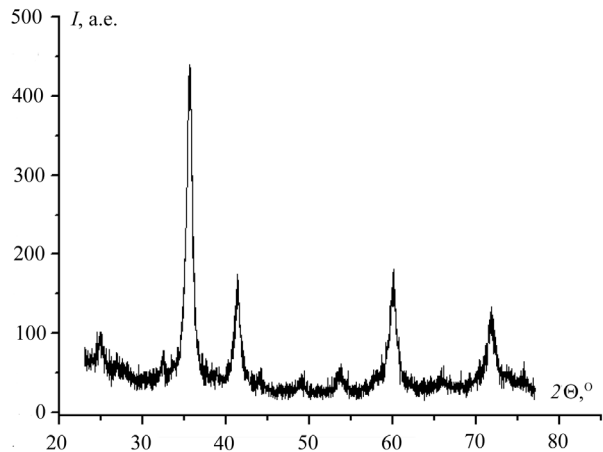


Рис. 1. Спектр РФА композиции $\text{In}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$ (4 мас. %) – WO_3 (5 мас. %)

Fig. 1. XRD spectrum of the $\text{In}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$ (4 wt. %) – WO_3 (5 wt. %) composition

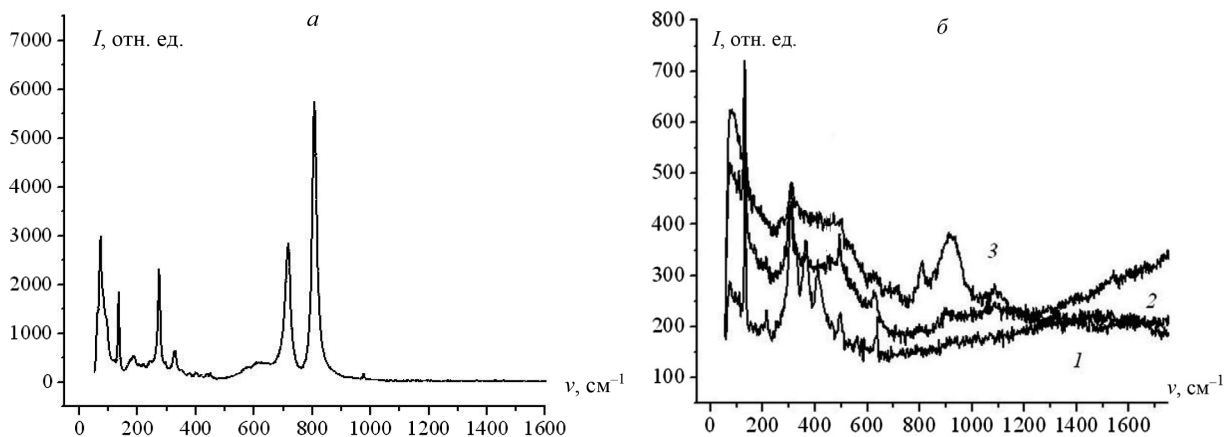


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния света порошкообразных образцов, отожженных при 600°C в течение 2 ч. Длительность импульса лазерного излучения – 30 с при мощности 6 мВт: а – WO_3 ; б – 1 – In_2O_3 , 2 – $\text{In}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$ (4 мас. %), 3 $\text{In}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$ (4 мас. %)– WO_3 (5 мас. %)

Fig. 2. Raman scattering spectra of the powder samples annealed at 600°C for 2 h. The laser pulse duration is 30 s at a power of 6 mW: а – WO_3 ; б – In_2O_3 , 2 – $\text{In}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$ (4 wt. %), 3 – $\text{In}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$ (4 wt. %)– WO_3 (5 wt. %)

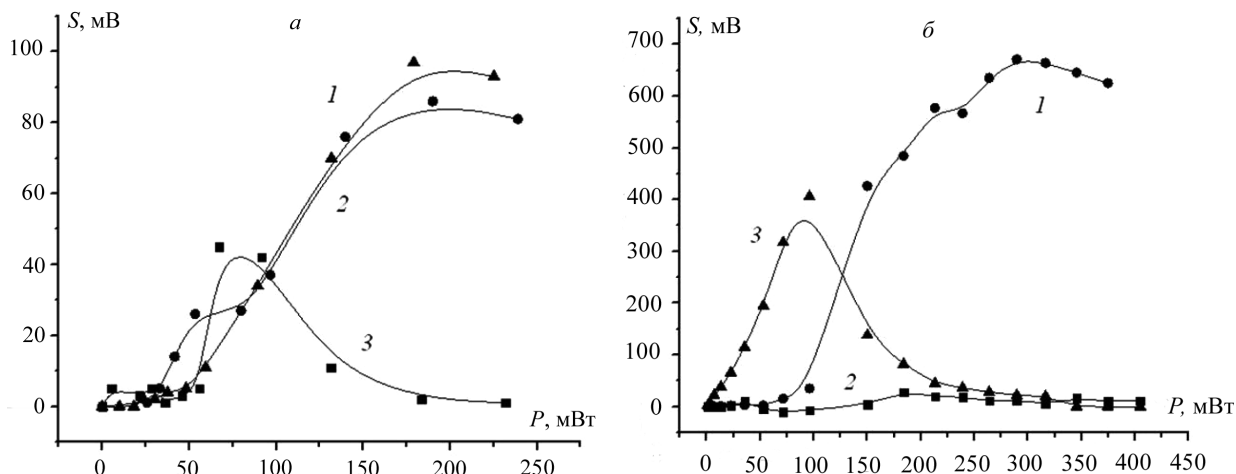


Рис. 3. Зависимость сенсорного отклика от мощности для одноэлектродных датчиков: *a* – In_2O_3 ; 1 – 0,1 об. % CH_4/N_2 , 2 – 0,1 об. % CO/N_2 ; 3 – In_2O_3 , 10 ppm NO_2 /воздух; *b* – $\text{In}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ (5 мас. %) – Ga_2O_3 (4 мас. %): 1 – 0,3 об. % CO/N_2 ; 2 – 0,3 об. % $\text{CO}/\text{воздух}$; 3 – 10 ppm NO_2 /воздух

Fig. 3. Sensory response dependence on power for single-electrode sensors: *a* – In_2O_3 ; 1 – 0.1 vol. % CH_4/N_2 , 2 – 0.1 vol. % CO/N_2 ; 3 – In_2O_3 , 10 ppm NO_2 /air; *b* – $\text{In}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ (5 wt. %) – Ga_2O_3 (4 wt. %): 1 – 0.3 vol. % CO/N_2 ; 2 – 0.3 vol. % CO/air ; 3 – 10 ppm NO_2 /air

Видно, что отклик к 10 ppm NO_2 при наличии добавок оксидов галлия и вольфрама возрастает почти в 10 раз, а потребляемая мощность датчиков при обнаружении диоксида азота не превышает 100 мВт.

На рис. 4 представлены зависимости отклика датчиков на основе композиции $\text{WO}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (4 мас. %)– In_2O_3 (5 мас. %) к различным концентрациям диоксида азота в воздухе от времени подачи газовой смеси. Сопоставление величины сигнала к 10 ppm NO_2 в воздухе, достигающее 400 мВ, с аналогичными величинами для чувствительных элементов на основе композиции $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$, в том числе содержащей добавку Fe_3O_4 или ZnO , позволяет обнаружить существенно большую эффективность добавки оксида вольфрама (отклик выше в 5–10 раз по сравнению с ранее изученными композициями).

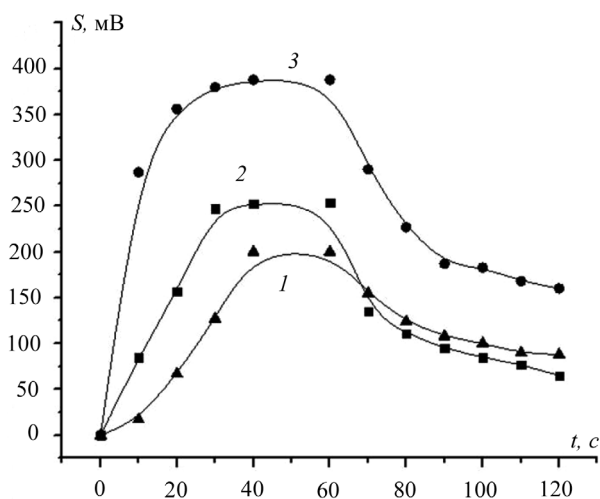


Рис. 4. Зависимость сенсорного отклика датчиков на основе композиции $\text{WO}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (4 мас. %)– In_2O_3 (5 мас. %). Время подачи газовой смеси 60 с, ток нагрева 90 мА: 1 – 2 ppm NO_2 ; 2 – 3,4 ppm NO_2 ; 3 – 10 ppm NO_2

Fig. 4. Sensory response dependence of the sensors based on $\text{WO}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (4 wt. %) – In_2O_3 (5 wt. %) composition. Gas-air mixture delivery time 60 s, heating current 90 mA: 1 – 2 ppm NO_2 ; 2 – 3.4 ppm NO_2 ; 3 – 10 ppm NO_2

Таким образом, чувствительность исследованных в настоящей работе датчиков к 1–10 ppm NO_2 оказывается заметно выше, чем для исследованных ранее и рекомендованных для практического применения одноэлектродных датчиков на основе композиций $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ [5], $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ [11, 12]. Предел обнаружения NO_2 , рассчитанный методом экстраполяции для датчиков на основе композиции $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ (4 мас. % Ga_2O_3 , 5 мас. % WO_3), составляет ~ 10 – 20 ppb (соответствует значению ПДК диоксида азота в воздухе населенных пунктов и ниже).

Кроме того, в отличие от ранее исследованных нами композиций, содержащих добавки Fe_3O_4 и ZnO , введение равной по массе добавки WO_3 в $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ не привело к заметному снижению чувствительности образцов к содержанию 3000 ppm CO в азоте и в воздухе [11, 12].

В случае детектирования диоксида азота можно предположить в качестве определяющих

факторов увеличения чувствительности наличие в композиции многовалентных зарядных состояний вольфрама и F-центров оксида вольфрама, вероятно, проявляющих специфическую адсорбцию к оксидам азота [13]. Анализ полученных нами экспериментальных данных (состав и величина удельной поверхности) позволяет заключить, что чувствительность композиций $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ к диоксиду азота снижается с увеличением содержания In_2O_3 , (т. е. по мере снижения удельной поверхности композиции и уменьшения концентрации дефектов, специфических для WO_3). Однако сопоставление полученных нами результатов с литературными данными не позволяет однозначно установить, какой из перечисленных факторов играет определяющую роль в увеличении отклика ЧЭ, поскольку литературные данные противоречивы. Показано, что высокая удельная поверхность может оказывать на газовую чувствительность ЧЭ более существенное воздействие, чем, например, наличие примесей в высокоокисленном состоянии (W^{4+} , W^{5+} , W^{6+}) [13]. Утверждается также, что удельная поверхность при определении с помощью сенсора на основе WO_3 диоксида азота может не являться определяющим фактором величины газовой чувствительности [14].

Диоксид азота может адсорбироваться на поверхности оксидов металлов как на кислотных центрах Льюиса (связь образуется через азот или кислород), так и на основных центрах Льюиса, катионах металла, находящихся на поверхности, или центрах с повышенной электронной плотностью (связь образуется через терминальные атомы кислорода) [15]. В таких поверхностных комплексах происходит перенос заряда с ионов металла на σ_{al} орбиталь NO_2 . Кроме того, следует отметить роль ионов W^{5+} , которые связывают молекулы NO_2 и облегчают их диссоциацию. Наличие многозарядных адсорбционных центров может объяснять, по крайней мере частично, более высокую чувствительность оксида вольфрама к NO_2 по сравнению с оксидами индия, олова и цинка.

По данным РФА увеличение ОКР оксидов вольфрама и индия при термической обработке в смешанной композиции замедляется по сравнению с индивидуальными оксидами WO_3 и In_2O_3 .

Усложнение дефектной структуры бинарной ($\text{WO}_3 - \text{In}_2\text{O}_3$) и тройной нанокристаллических композиций ($\text{In}_2\text{O}_3 - \text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$) полученных золь-гель методом по сравнению с исходными оксидами при сравнительно низких температурах отжига (450–600 °С, 2 ч) фиксируется данными ЭПР. Результаты исследований показывают, что в отличие от индивидуальных оксидов WO_3 и In_2O_3 , композиция, содержащая 25 мас. % In_2O_3 , дает хорошо выраженный сигнал ЭПР с $g = 2,0495$ уже при 298 К.

Несмотря на значительно более высокий отклик к NO_2 , одноэлектродные датчики на основе $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{Ga}_2\text{O}_3$ (4 мас. %), содержащие в составе ЧЭ добавку 5 мас. % WO_3 , обладают заметно более высокими временами восстановления работоспособности (рис. 4). Вероятно, оптимизация состава композиции по содержанию оксидов галлия и вольфрама способна улучшить значения данного показателя. Однако более целесообразным может оказаться применение специальных режимов работы газоанализаторов, в частности, использование импульсного режима работы сенсора. Данный режим обеспечивает восстановление исходных показаний прибора (освобождение поверхности полупроводника от адсорбированных газов) путем периодического переключения мощности, подаваемой на нагреватель, из рабочего режима в режим отжига и обратно ($P_{\text{отж}} \gg P_{\text{раб}}$).

Таким образом, введение в состав оксида индия добавки WO_3 (5 мас. %), и особенно совместное введение добавок оксида вольфрама (5 мас. %) и Ga_2O_3 (4 мас. %), позволяет получать датчики, обладающие высокой чувствительностью к низким концентрациям диоксида азота. Чувствительность таких датчиков к 10 ppm NO_2 оказывается заметно выше, чем для исследованных ранее и рекомендованных для практического применения в целях обнаружения диоксида азота в атмосфере на уровне ПДК и ниже одноэлектродных датчиков на основе композиций $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$ [11, 12].

Заключение. Газочувствительная композиция $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{Ga}_2\text{O}_3$ (4 мас. %), содержащая добавку 5 мас. % WO_3 , в составе одноэлектродных керамических датчиков демонстрирует на порядок более высокий по сравнению с композицией $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{Ga}_2\text{O}_3$ (4 мас. %), сенсорный отклик к 1–10 ppm диоксида азота в газовых смесях и может быть использована в составе газоанализаторов атмосферного воздуха (потребляемая мощность менее 200 мВт). Сенсорный отклик полупроводниковых газовых датчиков к газовым смесям, содержащим 10 ppm NO_2 в воздухе, имеет выраженный максимум при мощностях 80–90 мВт.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Korotchenkov, G. Practical aspects in design of one-electrode semiconductor gas sensors: Status report / G. Korotchenkov // *Sens. and Actuators B: Chem.* – 2007. – Vol. 121, N. 2. – P. 664–678. DOI: 10.1016/j.snb.2006.04.092
2. Williams, D. E. Semiconducting oxides as gas-sensitive resistors / D. E. Williams // *Sens. Actuators B: Chem.* – 1999. – Vol. 57. – P. 1–16. DOI: 10.1016/S0925-4005(99)00133-1
3. Исаев, Л. Газоанализаторы для контроля атмосферного воздуха и промышленных выбросов / Л. Исаев, В. Челибанов // *Электроника: наука, технология, бизнес.* – 2008. – № 1. – С. 34–39.
4. Обвинцева, Л. А. Полупроводниковые металлооксидные сенсоры для определения химически активных газовых примесей в воздушной среде / Л. А. Обвинцева // *Рос. хим. журн.* – 2008. – Т. LII, № 2. – С. 118–121. DOI: 10.1134/S1070363208120347
5. Датчик диоксида азота: пат. 1054 Респ. Беларусь, МПК G01N 27/407 / И. А. Таратын, Ю. С. Гайдук, В. Г. Крайко, М. С. Кременевская; дата публ. 30.10.2014.
6. Гайдук, Ю. С. Физико-химические свойства газочувствительной оксидной композиции $WO_3-In_2O_3$, полученной золь-гель методом / Ю. С. Гайдук, В. А. Ломоносов, А. А. Савицкий // *Вестник БГУ. Сер. 2.* – 2016. – № 3 – С. 36–44.
7. Кричмар, С. И. Простой способ получения калибровочных газовых смесей / С. И. Кричмар, В. М. Безпальченко, А. А. Мишекин // *Зав. лаб. Диагностика материалов.* – 2008. – Т. 74, № 1. – С. 21–22.
8. Одноэлектродные газовые датчики на основе композиции $WO_3-In_2O_3$ / Ю. С. Гайдук [и др.] // *Приборостроение–2016: материалы 9-й Междунар. конф., Минск, 23–25 ноября 2016 г. / Белорус. нац. техн. ун-т; под ред. О. К. Гусева [и др.].* – Минск, 2016. – Т. 1. – С. 44–45.
9. Ross-Medgaarden, E. I. Structural Determination of Bulk and Surface Tungsten Oxides with UV-vis Diffuse Reflectance Spectroscopy and Raman Spectroscopy / E. I. Ross-Medgaarden, I. E. Wachs // *J. Phys. Chem. C.* – 2007. – Vol. 111, N. 41. – P. 15089–15099. DOI: 10.1021/jp074219c
10. Structure deformation of indium oxide from nanoparticles into nanostructured polycrystalline films by in situ thermal radiation treatment / S. K. Chong [at al.] // *Nanoscale Res. Lett.* – 2013. – Vol. 8, № 1. – P. 428. DOI:10.1186/1556-276X-8-428
11. Влияние добавки Fe_2O_3 на газочувствительные свойства оксидной композиции $In_2O_3-Ga_2O_3$ / Ю. С. Гайдук [и др.] // *Вес. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук.* – 2014. – № 2. – С. 10–14.
12. Химические сенсоры на основе смешанной композиции оксидов индия, галлия и цинка, чувствительные к диоксиду азота / Ю. С. Гайдук [и др.] // *Вестник БГУ. Сер. 2.* – 2015. – № 3. – С. 8–12.
13. Influence of the annealing and operating temperatures on the gas-sensing properties of rf sputtered WO_3 thin-film sensors / M. Stankova [at al.] // *Sens. Actuators B: Chem.* – 2005. – Vol. 105, N. 2. – P. 271–277. DOI: 10.1016/j.snb.2004.06.009
14. Highly sensitive NO_2 sensor based on square-like tungsten oxide prepared with hydrothermal treatment / L. You [at al.] // *Sens. Actuators B: Chem.* – 2011. – Vol. 157, N. 2. – P. 401–407. DOI: 10.1016/j.snb.2011.04.071
15. Rodriguez, J. A. Chemical properties of bimetallic surfaces: the reaction of O_2 and NO_2 with Zn on Ru (001) / J. A. Rodriguez // *J. Phys. Chem.* – 1993. – Vol. 97, № 24. – P. 6509–6517. DOI: 10.1021/j100126a029

References

1. Korotchenkov G. *Practical aspects in design of one-electrode semiconductor gas sensors: Status report. Sensors and Actuators B: Chemical*, 2007, vol. 121, no. 2, pp. 664–678. DOI: 10.1016/j.snb.2006.04.092
2. Williams D. E. Semiconducting oxides as gas-sensitive resistors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1999, vol. 57, no. 1-3, pp. 1–16. DOI: 10.1016/S0925-4005(99)00133-1
3. Isaev L., Chelibanov V. Gas Analyzers for Monitoring Ambient Air and Industrial Emission. *Elektronika: nauka, tehnologiya, biznes = Electronics: Science, Technology, Business*, 2008, no 1, pp. 34–39 (in Russian).
4. Obvintseva L. A. Metal oxide semiconductor sensors to detect chemically active gaseous impurities in air. *Russian Journal of General Chemistry*, 2008, vol. 78, no 12, pp. 2545–2555. DOI: 10.1134/S1070363208120347
5. Taratyn I. A., Haiduk Yu. S., Krayko V. G., Kremenevskaya M. S. *Sensor of nitrogen dioxide*. Patent BY no 1054 (in Russian).
6. Haiduk Yu.S., Lomonosov V.A., Savitskiy A.A. Physico-chemical properties of oxide composition $WO_3-In_2O_3$ prepared by the sol-gel method. *Vestnik BGU. Seriya 2, Khimiya. Biologiya. Geografiya = Vestnik BSU. Series 2: Chemistry. Biology. Geography*, 2016, no 3, pp. 36–44 (in Russian).
7. Krichmar S. I., Bezpalchenko V. M., Mishekin A. A. A simple method of preparation of the calibration gas mixtures. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov = Industrial laboratory. Diagnostics of materials*, 2008, vol. 74, no 1, pp. 21–22 (in Russian).
8. Haiduk Yu. S., Gulyaeva N. M., Savitskiy A. A., Sokolov A. V. Single-electrode gas sensors based on $WO_3-In_2O_3$ composition. *Priboorostroenie–2016: materialy 9-i Mezhdunar. konf., Minsk, 23–25 noyabrya 2016 g.* [Instrumentation 2016. Materials IX International Scientific and Technical Conference, Minsk, 23–25 november 2016]. Minsk, Belarusian National Technical University, 2016, pp. 44–45 (in Russian).
9. Ross-Medgaarden E. I., Wachs I. E. Structural Determination of Bulk and Surface Tungsten Oxides with UV-vis Diffuse Reflectance Spectroscopy and Raman Spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, vol. 111, no. 41, pp. 15089–15099. DOI: 10.1021/jp074219c

10. Chong S. K., Azizan S. N., Chan K. W., Nguyen H. Q., Chiu W. S., Aspanut Z., Dee Ch. F., Rachman S. A. Structure deformation of indium oxide from nanoparticles into nanostructured polycrystalline films by in situ thermal radiation treatment. *Nanoscale Research Letters*, 2013, vol. 8, no. 1, pp. 428. DOI:10.1186/1556-276X-8-428
11. Haiduk Yu. S., Kremenevskaya M. S., Savitskiy A. A., Taratyin I. A. The effect of Fe₂O₃ doping on the gas sensitive properties of In₂O₃–Ga₂O₃ composition. *Vesci Nacyanal'naj akademii navuk Belarusi. Seriya himichnyh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2014, no 2, pp. 10–14 (in Russian).
12. Haiduk Yu. S., Kremenevskaya M. S., Savitskiy A. A., Taratyin I. A. Sensitive toward nitrogen dioxide chemical sensors based on mixed composition of indium, gallium and zinc oxides. *Vestnik BGU. Seriya 2, Khimiya. Biologiya. Geografiya = Vestnik BSU. Series 2: Chemistry. Biology. Geography*, 2015, no 3, pp. 8–12 (in Russian).
13. Stankova M., Vilanova X., Llobet E., Correig X. Influence of the annealing and operating temperatures on the gas-sensing properties of rf sputtered WO₃ thin-film sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2005, vol. 105, no. 2, pp. 271–277. DOI: 10.1016/j.snb.2004.06.009
14. You L., Sun I. F., Ma J., Guan I., Sun J. M., Du I., Lu G. I. Highly sensitive NO₂ sensor based on square-like tungsten oxide prepared with hydrothermal treatment. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2011, vol. 157, no. 2, pp. 401–407. DOI: 10.1016/j.snb.2011.04.071
15. Rodriguez J. A. Chemical properties of bimetallic surfaces: the reaction of oxygen and nitrogen dioxide with zinc on ruthenium (001). *Journal of Physical Chemistry*, 1993, vol. 97, no. 24, pp. 6509–6517. DOI: 10.1021/j100126a029

Информация об авторах

Гайдук Юлиан Станиславович – аспирант кафедры физической химии, Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: j_hajduk@bk.ru

Савицкий Александр Александрович – канд. хим. наук, доцент кафедры физической химии, Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: aasavitsky@yandex.ru

Ломоносов Владимир Александрович – канд. хим. наук, зав. лаб. химии конденсированного состояния, Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: lva_minsk@tut.by

Information about the authors

Yulian S. Haiduk – Postgraduate student, Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: j_hajduk@bk.ru

Alexander A. Savitsky – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: aasavitsky@yandex.ru

Vladimir A. Lomonosov – Ph. D. (Chemistry), Head of the Laboratory, Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: lva_minsk@tut.by